



## รายงานผลการวิจัย

การเตรียมเซลลูโลสดัดแปรที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพจากวัสดุเหลือทิ้ง  
ทางการเกษตรภายใต้พลังงานไมโครเวฟ

**Preparation of Biodegradable Modified Cellulose Films from  
Agricultural Waste under Microwave Energy**

โดย  
อูษารัตน์ รัตนคำนวน

มหาวิทยาลัยแม่โจ้

2557

รหัสโครงการวิจัย มจ.1-56-007



## รายงานผลการวิจัย

เรื่อง การเตรียมเซลลูโลสดัดแปรที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพจากวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร  
ภายใต้พลังงานไมโครเวฟ  
Preparation of Biodegradable Modified Cellulose Films from Agricultural Waste  
under Microwave Energy

ได้รับการจัดสรรงบประมาณวิจัย ประจำปี 2556  
จำนวน 150,000 บาท

หัวหน้าโครงการ

นางสาวอุษารัตน์ รัตนคำนวน

งานวิจัยเสร็จสิ้นสมบูรณ์

..22../..ธันวาคม../2557..

## กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยเรื่อง การเตรียมเซลลูโลสดัดแปรที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพจากวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรภายใต้พลังงานไมโครเวฟ (Preparation of Biodegradable Modified Cellulose Films from Agricultural Waste under Microwave Energy) ได้สำเร็จลุล่วง โดยได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากสำนักวิจัยและส่งเสริมวิชาการการเกษตร มหาวิทยาลัยแม่โจ้ ประจำปีงบประมาณ 2556 ผู้วิจัยขอขอบคุณ สาขาวิชาเคมี และสาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรมและเทคโนโลยีสิ่งทอ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้ ที่อนุเคราะห์เรื่องสถานที่ และอุปกรณ์บางอย่างที่ใช้ในการดำเนินการวิจัยให้เสร็จสิ้นสมบูรณ์

ผู้วิจัย



## สารบัญ

|                                | หน้า |
|--------------------------------|------|
| สารบัญตาราง                    | ข    |
| สารบัญภาพ                      | ค    |
| บทคัดย่อ                       | 1    |
| Abstract                       | 2    |
| คำนำ                           | 3    |
| วัตถุประสงค์ของการวิจัย        | 4    |
| ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ      | 4    |
| การตรวจเอกสาร                  | 5    |
| อุปกรณ์และวิธีการ              | 27   |
| ผลการวิจัยและวิจารณ์ผลการวิจัย | 35   |
| สรุปผลการวิจัย                 | 54   |
| เอกสารอ้างอิง                  | 59   |



(ข)

### สารบัญตาราง

|             |                                                                                                                                                                                                                | หน้า |
|-------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| ตารางที่ 1  | แสดงส่วนประกอบเชื้อใยส่วนต่างๆ ของฟางต่างชนิด (% ของสิ่งแห้ง)                                                                                                                                                  | 22   |
| ตารางที่ 2  | สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง                                                                                                                                                                                        | 27   |
| ตารางที่ 3  | สภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน                                                                                                                                                                     | 29   |
| ตารางที่ 4  | น้ำหนักเซลลูโลสที่สกัดได้จากเปลือกข้าวโพด                                                                                                                                                                      | 36   |
| ตารางที่ 5  | ร้อยละน้ำหนักของเซลลูโลสดัดแปรที่เพิ่มขึ้น (% Weight Increase)                                                                                                                                                 | 38   |
| ตารางที่ 6  | แสดงค่าการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของหมู่ฟังก์ชันต่างๆ ของเซลลูโลส และเซลลูโลสที่ดัดแปรจากเปลือกข้าวโพด                                                                                                           | 41   |
| ตารางที่ 7  | ค่าระดับการแทนที่ (DS) ของเซลลูโลสดัดแปรโดยการตรวจสอบด้วย เทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี                                                                                                        | 43   |
| ตารางที่ 8  | ความสามารถในการละลายของผงเซลลูโลสจากเปลือกข้าวโพดก่อนและ หลังการดัดแปร โดยใช้ตัวทำละลาย 5 ชนิด คือ คลอโรฟอร์ม (chloroform) ไดเมทิลอะเซตาไมด์ (DMAc) โทลูอิน (toluene) อะซีโตน (acetone) และ ไดคลอโรมีเทน (DCM) | 45   |
| ตารางที่ 9  | ค่าพื้นที่หน้าตัด ระยะยืด และค่าแรงดึงแผ่นฟิล์มเซลลูโลส                                                                                                                                                        | 51   |
| ตารางที่ 10 | ค่าความทนแรงดึง (Tensile Strength) ค่าร้อยละการยืดที่จุดขาด (% Elongation at break) และค่ามอดูลัสยัง (Young's Modulus) ของฟิล์มเซลลูโลสดัดแปร                                                                  | 52   |

(ค)

### สารบัญภาพ

|           |                                                                                                               | หน้า |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| ภาพที่ 1  | โมเลกุลของกลูโคสซึ่งเป็นหน่วยที่ซ้ำกันในเซลลูโลส                                                              | 10   |
| ภาพที่ 2  | โครงสร้างทางเคมีของเซลลูโลส                                                                                   | 10   |
| ภาพที่ 3  | โมเลกุลเซลลูโลสซึ่งแสดงพันธะไฮโดรเจนภายในและระหว่างโมเลกุล                                                    | 11   |
| ภาพที่ 4  | โมเลกุลของเซลลูโลสที่ประกอบด้วยปลายสองข้างที่มีลักษณะแตกต่างกัน                                               | 12   |
| ภาพที่ 5  | ปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันโดยทั่วไป                                                                             | 13   |
| ภาพที่ 6  | ปฏิกิริยาระหว่างกรดอะซิติกกับเอทานอล                                                                          | 13   |
| ภาพที่ 7  | ปฏิกิริยาการสังเคราะห์เซลลูโลสในเดรท                                                                          | 14   |
| ภาพที่ 8  | ปฏิกิริยาการสังเคราะห์เซลลูโลสฟอสเฟต                                                                          | 15   |
| ภาพที่ 9  | ปฏิกิริยาการสังเคราะห์เซลลูโลสอะซิเตท                                                                         | 15   |
| ภาพที่ 10 | ปฏิกิริยาการสังเคราะห์เซลลูโลสโพพรีไอออน                                                                      | 16   |
| ภาพที่ 11 | ปฏิกิริยาการสังเคราะห์เซลลูโลสบิวทิเรต                                                                        | 16   |
| ภาพที่ 12 | สเปกตรัมของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า                                                                                 | 17   |
| ภาพที่ 13 | เปรียบเทียบการกระจายความร้อนระหว่างการให้ความร้อนด้วยวิธีการปกติกับการใช้ไมโครเวฟในการให้ความร้อน             | 18   |
| ภาพที่ 14 | ขั้นตอนการทดลองโดยรวมของการเตรียมฟิล์มเซลลูโลสดัดแปรจากฟางข้าว                                                | 31   |
| ภาพที่ 15 | เซลลูโลสที่สกัดได้จากเปลือกข้าวโพด                                                                            | 36   |
| ภาพที่ 16 | ปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของเซลลูโลส                                                                           | 37   |
| ภาพที่ 17 | ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละน้ำหนักของเซลลูโลสดัดแปรที่เพิ่มขึ้นกับระยะเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่พลังงานต่างๆ | 39   |
| ภาพที่ 18 | อินฟราเรดสเปกตรัมของเซลลูโลสก่อนการดัดแปรและเซลลูโลสภายหลังการดัดแปร                                          | 40   |
| ภาพที่ 19 | ความสัมพันธ์ระหว่างระยะเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยากับค่าระดับการแทนที่ของเซลลูโลสดัดแปร                        | 44   |
| ภาพที่ 20 | ลักษณะทางกายภาพเมื่อมองด้วยตาเปล่าของผงเซลลูโลสจากเปลือกข้าวโพดก่อนการดัดแปรและภายหลังการดัดแปร               | 48   |
| ภาพที่ 21 | ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของ เซลลูโลสจากเปลือกข้าวโพดก่อนดัดแปรและเซลลูโลสดัดแปร                                   | 48   |

### สารบัญภาพ (ต่อ)

|                                                                                               | หน้า |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| ภาพที่ 22 DSC เทอร์โมแกรมของเซลล์โอสจากเปลือกข้าวโพดและเซลล์โอสตัดแปร                         | 49   |
| ภาพที่ 23 TGA เทอร์โมแกรมของเซลล์โอสจากเปลือกข้าวโพดก่อนการตัดแปร<br>และเซลล์โอสหลังการตัดแปร | 50   |



การเตรียมเซลลูโลสดัดแปรที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพจากวัสดุเหลือทิ้ง

ทางการเกษตรภายใต้พลังงานไมโครเวฟ

Preparation of Biodegradable Modified Cellulose Films from

Agricultural Waste under Microwave Energy

อุษารัตน์ รัตนกำนวน

Usarat Ratanakamnuan

คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้ จ.เชียงใหม่ 50290

### บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการเตรียมฟิล์มพลาสติกชีวภาพจากเปลือกข้าวโพด หลังจากทำการกำจัดลิกนินออกจากเปลือกข้าวโพดด้วยสารละลายด่าง เยื่อเปลือกข้าวโพดจะถูกฟอกขาวด้วยสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และถูกย่อยด้วยกรดไฮโดรคลอริกเพื่อให้ได้ผงเซลลูโลส หลังจากนั้นนำผงเซลลูโลสจากเปลือกข้าวโพดมาดัดแปรโครงสร้างทางเคมีด้วยลอโรอิลคลอไรด์ โดยทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน ใช้ไพรีดินเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและใช้โทลูอินเป็นตัวทำละลาย โดยใช้พลังงานไมโครเวฟในการให้ความร้อน ทำการหาสภาวะที่เหมาะสมในการดัดแปรเซลลูโลสในเชิงของพลังงานและระยะเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาของไมโครเวฟ ทำการตรวจสอบโครงสร้างทางเคมีและสมบัติต่างๆ ของเซลลูโลสดัดแปร เช่น ความสามารถในการละลาย ค่าระดับการแทนที่ ลักษณะทางสัณฐานวิทยาและสมบัติทางความร้อน จากผลการทดลองพบว่าสภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของเซลลูโลสจากเปลือกข้าวโพดกับลอโรอิลคลอไรด์ คือ ใช้พลังงานความร้อนจากไมโครเวฟ 100 วัตต์ ใช้เวลาทำปฏิกิริยา 20 นาที เป็นสภาวะที่มีร้อยละน้ำหนักที่เพิ่มขึ้นของเซลลูโลสดัดแปรมากที่สุดคือ 118.44 และมีค่าระดับการแทนที่เท่ากับ 0.67 การยืนยันการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของเซลลูโลสดัดแปรด้วยการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค FTIR แสดงพีกสำคัญที่ตำแหน่ง  $1745\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นตำแหน่งหมู่คาร์บอนิล ( $\text{C=O}$ ) ในหมู่ฟังก์ชันเอสเทอร์ของเซลลูโลสดัดแปร การทดสอบการละลายพบว่าเซลลูโลสดัดแปรที่เตรียมได้สามารถละลายได้ดีในตัวทำละลายคลอโรฟอร์ม จากนั้นทำการเตรียมฟิล์มเซลลูโลสเอสเทอร์ด้วยวิธีการหล่อขึ้นรูปด้วยตัวทำละลายคลอโรฟอร์ม และทดสอบความแข็งแรงของฟิล์มเซลลูโลสดัดแปรจากเปลือกข้าวโพดที่เตรียมได้

คำสำคัญ : เอสเทอร์ริฟิเคชัน ไมโครเวฟ เซลลูโลส เปลือกข้าวโพด ฟิล์มพลาสติกชีวภาพ



### Abstract

The purpose of this research is the preparation of bioplastic film from corn husk. After delignification and pulping corn husk by alkali solution, the corn husk pulp was bleached with hydrogen peroxide and then hydrolyzed by hydrochloric acid in order to obtain cellulose powder. After that, esterification of corn husk cellulose was carried out by using lauroyl chloride as an esterifying agent, pyridine as a catalyst and toluene as a solvent. The cellulose was esterified under microwave activation. The optimum condition for esterification was investigated in terms of microwave power and reaction time. Chemical structure and properties of modified cellulose such as solubility, degree of substitution, morphology and thermal properties were characterized. The bioplastic film was prepared by casting method in chloroform solution and mechanical properties of cellulose film were tested. The result show that, The optimum condition for corn hurk cellulose esterification was 100 W of microwave power for 20 min of reaction time. The highest percentage of weight increase and degree of substitution were 118.44% and 0.67, respectively. The chemical structure of modified cellulose was characterized by FTIR technique. The result from FTIR spectra provide an evidences of cellulose esterification by the showing the important band of carbonyl group at  $1745\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$  ester). Modified cellulose can be dissolved in organic solvent such as chloroform dichlorometane and toluene. After that, modified cellulose film was prepared by film casting method. Tensile strength, Young's modulus and % elongation at break of cellulose ester film were 6.61 MPa 2.95 MPa and 2.39%, respectively.

Keywords: Esterification, Microwave, Cellulose Corn husk, Bioplastic Film

## คำนำ

ปัจจุบันพลาสติกได้เข้ามามีบทบาทและเป็นส่วนหนึ่งในชีวิตประจำวันของมนุษย์เรา เนื่องจากคุณสมบัติของพลาสติกที่เป็นประโยชน์ต่อการใช้งาน เช่น สามารถแปรรูปและขึ้นรูปเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีรูปร่างแบบซับซ้อน มีน้ำหนักเบา และมีความแข็งแรง อีกทั้งพลาสติกยังมีราคาถูก ทำให้พลาสติกเป็นที่นิยมมากทั้งในงานที่ต้องการความทนทาน งานบรรจุภัณฑ์หรือผลิตวัสดุสำหรับใช้ครั้งเดียวแล้วทิ้ง ในทางตรงกันข้ามก็ก่อให้เกิดปัญหาต่อสิ่งแวดล้อมในปัจจุบันและรวมถึงอนาคต เนื่องจากพลาสติกที่ใช้อยู่ในปัจจุบันส่วนใหญ่ย่อยสลายได้ยากหรือแทบจะไม่ย่อยสลายได้เลยตามธรรมชาติ สถานที่ฝังกลบขยะมูลฝอยอาจไม่สามารถรองรับปริมาณขยะพลาสติกที่เพิ่มขึ้นอย่างมากมาย นอกจากนี้การผลิตพลาสติกส่วนใหญ่จะใช้แหล่งวัตถุดิบจากปิโตรเลียมเป็นหลัก ซึ่งปิโตรเลียมเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนเกิดจากการทับถมของซากพืชซากสัตว์เป็นเวลานานภายใต้อุณหภูมิและความดันสูง ปิโตรเลียมนับเป็นทรัพยากรธรรมชาติที่ใช้แล้วหมดไป ไม่สามารถเกิดขึ้นทดแทนได้ หรือถ้าจะเกิดมาทดแทนได้ก็ต้องใช้เวลานานมาก ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้ทำการพัฒนาฟิล์มพลาสติกจากพอลิเมอร์ที่มีในธรรมชาติ เช่น เซลลูโลส เพื่อทดแทนการใช้พลาสติกสังเคราะห์จากปิโตรเลียม โดยทำการสกัดเซลลูโลสจากวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรคือ ฟางข้าว โดยทำการหาสภาวะที่เหมาะสมเพื่อคัดแปรโครงสร้างทางเคมีของเซลลูโลสด้วยปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันโดยการใช้พลังงานความร้อนแบบปกติและการใช้พลังงานไมโครเวฟในการให้ความร้อน จากนั้นจึงทำการตรวจสอบโครงสร้างทางเคมีและศึกษาสมบัติต่างๆเช่น สมบัติการละลาย สมบัติทางความร้อน ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของผงเซลลูโลสคัดแปรและศึกษาสมบัติเชิงกลและความสามารถในการย่อยสลายทางชีวภาพของฟิล์มเซลลูโลสคัดแปรที่เตรียมได้

### วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. ศึกษาความเป็นไปได้และหาวิธีการ รวมทั้งสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตฟิล์มพลาสติกที่ย่อยสลายได้จากฟางข้าว
2. ศึกษาและเปรียบเทียบวิธีการดัดแปรเซลลูโลสโดยการให้ความร้อนด้วยวิธีปกติ (conventional heating) และด้วยพลังงานไมโครเวฟ (microwave heating)
3. ศึกษาสมบัติต่างๆของเซลลูโลสดัดแปรที่เตรียมได้ เช่น ความสามารถในการละลาย ระดับการแทนที่ ลักษณะทางสัณฐานวิทยาและสมบัติทางความร้อน
4. ศึกษาสมบัติเชิงกลและความสามารถในการสลายตัวทางชีวภาพของฟิล์มเซลลูโลสดัดแปรที่เตรียมได้

### ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ได้วิธีการและสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมและผลิตฟิล์มพลาสติกที่ย่อยสลายได้จากฟางข้าว
2. ได้ฟิล์มเซลลูโลสดัดแปรจากฟางข้าวที่มีความสามารถในการสลายตัวทางชีวภาพเพื่อทดแทนการใช้ฟิล์มจากพอลิเมอร์สังเคราะห์

## การตรวจเอกสาร

### ความสำคัญของปัญหา

ปัจจุบันพลาสติกได้เข้ามามีบทบาทและเป็นส่วนหนึ่งในชีวิตประจำวันของมนุษย์เรา เนื่องจากคุณสมบัติของพลาสติกที่เป็นประโยชน์ต่อการใช้งาน เช่น ด้านทนต่อการเสียดสีและแสงอุลตราไวโอเลต ทำให้พลาสติกเป็นที่นิยมมากทั้งในงานที่ต้องการความทนทาน งานบรรจุภัณฑ์หรือผลิตภัณฑ์สำหรับใช้ครั้งเดียวแล้วทิ้ง ในทางตรงกันข้ามก็ก่อให้เกิดปัญหาต่อสิ่งแวดล้อมในปัจจุบันและรวมถึงอนาคต เนื่องจากพลาสติกที่ใช้อยู่ในปัจจุบันส่วนใหญ่ย่อยสลายได้ยากหรือแทบจะไม่สามารถย่อยสลายได้เลยตามธรรมชาติ สถานที่ฝังกลบขยะมูลฝอยอาจไม่สามารถรองรับปริมาณขยะพลาสติกที่เพิ่มขึ้นอย่างมากมาย นอกจากนี้การผลิตพลาสติกส่วนใหญ่จะใช้แหล่งวัตถุดิบจากปิโตรเลียมเป็นหลัก ซึ่งปิโตรเลียมเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนเกิดจากการทับถมของซากพืชซากสัตว์เป็นเวลานาน ภายใต้อุณหภูมิและความดันสูง ปิโตรเลียมเป็นทรัพยากรธรรมชาติที่ใช้แล้วหมดไป ไม่สามารถเกิดขึ้นทดแทนได้ หรือถ้าจะเกิดมาทดแทนได้ก็ต้องใช้ระยะเวลานานมาก

ในงานวิจัยนี้จึงทำการพัฒนาฟิล์มพลาสติกจากพอลิเมอร์ที่มีในธรรมชาติ เช่น เซลลูโลส เพื่อทดแทนการใช้พลาสติกสังเคราะห์จากปิโตรเลียม ปัจจุบันการนำเซลลูโลสมาใช้ประโยชน์อย่างแพร่หลาย โดยทำการสกัดจากวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร เช่น ฟางข้าว เนื่องจากสามารถทำการตัดแปรรูปได้ง่าย และเป็นพอลิเมอร์ธรรมชาติที่สามารถย่อยสลายได้ตามธรรมชาติ เซลลูโลสมีหมู่ไฮดรอกซิล (hydroxyl group) ในโครงสร้างเป็นจำนวนมาก และเนื่องจากหมู่ไฮดรอกซิลที่มีจำนวนมากนี้เองทำให้เซลลูโลสสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนทั้งภายในและระหว่างโมเลกุล ทำให้เซลลูโลสมีความเป็นผลึกสูง และส่งผลให้เซลลูโลสมีคุณสมบัติไม่ละลายในตัวทำละลายทั่วไปได้ และนอกจากนั้นความเป็นผลึกของเซลลูโลส ยังส่งผลให้เซลลูโลสมีจุดหลอมเหลวที่สูงมากใกล้เคียงกับอุณหภูมิการสลายตัว จึงไม่สามารถนำเซลลูโลสไปขึ้นรูปเป็นผลิตภัณฑ์ด้วยกระบวนการทางความร้อนได้ ดังนั้นการจะนำเซลลูโลสไปใช้ประโยชน์ได้ จึงต้องมีการดัดแปรโครงสร้างทางเคมีของเซลลูโลสก่อน

และจากงานวิจัยที่ผ่านมาการสังเคราะห์พลาสติกโดยนำเซลลูโลสมาดัดแปรสามารถทำได้ โดยการให้พลังงานความร้อนโดยใช้วิธีการดั้งเดิม เช่น การให้ความร้อนโดยใช้เตาให้ความร้อน (hot plate) ซึ่งพบว่าใช้เวลาในการสังเคราะห์เป็นเวลานาน (Feng *et al.*, 2008) ดังนั้นในงานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์เซลลูโลสดัดแปรโดยใช้พลังงานความร้อนจากคลื่นไมโครเวฟ ซึ่งจะทำให้ใช้เวลาในการสังเคราะห์น้อยลงกว่าการให้ความร้อนโดยวิธีการดั้งเดิม ซึ่งไมโครเวฟเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าชนิดหนึ่ง มีลักษณะเหมือนแสงที่เคลื่อนที่เป็นเส้นตรง และสามารถทะลุผ่านสารที่มีความโปร่งใสได้ โดยกลไกการเกิดความร้อนของคลื่นไมโครเวฟจะประกอบด้วยกลไกการ

เหนี่ยวนำเชิงไอออน (ionic conduction) และกลไกชนิดการหมุนของขั้ว (dipolar rotation) (Taylor *et al.*, 2005:1-50)

จากที่กล่าวมาในขั้นต้นงานวิจัยนี้จึงต้องการสังเคราะห์พลาสติกที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพ โดยมีแหล่งวัตถุดิบจากวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรคือฟางข้าว โดยนำฟางข้าวมาสกัดเซลลูโลส จากนั้นหาสภาวะที่เหมาะสมเพื่อคัดแปรโครงสร้างทางเคมีของเซลลูโลสด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน โดยการใช้พลังงานความร้อนแบบปกติและการใช้พลังงานไมโครเวฟในการให้ความร้อน ทำการตรวจสอบโครงสร้างทางเคมีและศึกษาสมบัติต่างๆ เช่น สมบัติการละลาย สมบัติทางความร้อน ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของผงเซลลูโลสคัดแปรและศึกษาสมบัติเชิงกลและความสามารถในการย่อยสลายทางชีวภาพของฟิล์มเซลลูโลสคัดแปรที่เตรียมได้

### ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

#### พลาสติก (Plastic)

พลาสติก เป็นวัสดุสังเคราะห์ที่มนุษย์รู้จักมานาน และนำมาใช้ประโยชน์ แทนโลหะ ไม้ หรือวัสดุธรรมชาติอื่นๆ เช่น ทำเส้นใยสำหรับผลิตสิ่งทอ หล่อเป็นลำเรือ และชิ้นส่วนของยานยนต์ ภาชนะ และวัสดุบรรจุภัณฑ์ต่างๆ รวมทั้งอุปกรณ์ และเครื่องใช้อื่นๆ อีกมาก มนุษย์รู้จักใช้ประโยชน์จากปฏิกิริยาเคมี และทำพลาสติกขึ้นมาใช้เป็นครั้งแรก เมื่อ ค.ศ. 1868 โดย จอห์น เวสลีย์ ไฮแอท (John Wesley Hyatt) นักวิทยาศาสตร์ ชาวอเมริกัน ได้ทำการทดลองผลิตวัสดุชนิดหนึ่ง จากปฏิกิริยาของเซลลูโลสไนเตรต ด้วยการบด ผลิตภัณฑ์ดังกล่าว สามารถทำเป็นแผ่นแบนบาง มีความใสคล้ายกระจก แต่ม้วนหรืองอได้ และได้เรียกชื่อตามวัตถุดิบที่ใช่ว่า “เซลลูโลสไนเตรต” ต่อมา พลาสติกชนิดนี้ ได้เป็นที่รู้จักแพร่หลาย และเป็นที่นิยม เรียกว่า “เซลลูลอยด์” (celluloid) การพัฒนาผลิตภัณฑ์พลาสติกเชิงอุตสาหกรรมได้ดำเนินไปอย่างรวดเร็ว ทำให้มีพลาสติกชนิดอื่นๆ เกิดขึ้นตามมาอีกมากมาย

อุตสาหกรรมพลาสติกในประเทศไทย เริ่มมีมาตั้งแต่ประมาณ พ.ศ. 2500 ในระยะแรกมีการนำเข้าพลาสติกเรซินจากต่างประเทศ มาผลิตเป็นผลิตภัณฑ์พลาสติกกันประปราย ต่อมาใน พ.ศ. 2506 ได้มีการก่อตั้งโรงงานอุตสาหกรรมผลิตผลิตภัณฑ์พลาสติกขนาดใหญ่ขึ้น แต่ยังคงต้องนำเข้า เรซินจากต่างประเทศเช่นกัน จนกระทั่งใน พ.ศ. 2514 ประเทศไทยจึงสามารถผลิตพลาสติกเรซินคือ พีวีซี ได้เองเป็นชนิดแรก ปัจจุบันประเทศไทยสามารถผลิตพลาสติกได้อีกหลายชนิด เช่น พอลิเอทิลีน พอลิโพรไพลีน พอลิสไตรีน และพอลิเอสเตอร์ อย่างไรก็ตามในทุกๆ ช่วงจังหวะของชีวิตพลาสติกมีบทบาทสำคัญ พลาสติกก็มีทั้งประโยชน์และโทษ ดังที่กล่าวมาในขั้นต้น

### พลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพ (Biodegradable Plastic)

พลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพ (biodegradable plastic) เป็นพลาสติกย่อยสลายได้ชนิดหนึ่งที่มีกลไกการย่อยสลายด้วยเอนไซม์ และแบคทีเรียในธรรมชาติ เมื่อย่อยสลายหมดแล้วจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นน้ำ มวลชีวภาพ ก๊าซมีเทน และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งเป็นสิ่งจำเป็นในการเจริญเติบโตและดำรงชีวิตของพืช ดังนั้นวงจรของพลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพจึงมีรูปแบบคือมีสมบัติในการใช้งานเช่นเดียวกับพลาสติกโดยทั่วไป แต่จะมีความแตกต่างกันตรงที่เมื่อทิ้งพลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพนี้ไปเป็นขยะและอยู่ในสภาวะที่เหมาะสม คือ มีแบคทีเรียและเอนไซม์ พลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพนั้นก็จะเกิดการย่อยสลายได้ ซึ่งผู้ใช้พลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพบางราย มีความเข้าใจว่า พลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพนั้นมียาอายุการใช้งานสั้น ทำให้ใช้ประโยชน์ได้น้อยกว่าพลาสติกทั่วไป ซึ่งเป็นความคิดที่ผิดเพราะพลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพนั้น จะย่อยสลายได้เมื่อมีแบคทีเรียและเอนไซม์ที่เหมาะสมเท่านั้น จึงจะเกิดกระบวนการย่อยสลายได้ เช่น เมื่อถูกฝังกลบ

ปัจจุบันจึงมีหลายองค์กรทั่วโลกได้ดำเนินการจัดทำมาตรฐานผลิตภัณฑ์ย่อยสลายได้ทางชีวภาพ (biodegradable plastics) ขึ้น และให้คำจำกัดความของพลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพซึ่งมีความแตกต่างกันเล็กน้อยไว้ ดังนี้

- ASTM D6400-99 – biodegradable plastic is a degradable plastic in which the degradation results from the action of naturally occurring microorganisms such as bacteria, fungi and algae.

พลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพคือ พลาสติกที่ย่อยสลายได้เนื่องมาจากการทำงานของจุลินทรีย์ที่มีอยู่ในธรรมชาติ เช่น แบคทีเรีย รา และสาหร่าย

- ISO 472:1998 – Biodegradable plastics are plastic designed to undergo a significant change in its chemical structure under specific environmental conditions resulting in a loss of some properties that may vary as measured by standard test methods appropriate to the plastics and application in a period of time that determines its classification. The change in chemical structure results from the action of naturally occurring microorganisms.

พลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพ คือ พลาสติกที่ถูกออกแบบมาให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางเคมีภายใต้สภาวะแวดล้อมที่กำหนดไว้โดยเฉพาะ เป็นสาเหตุทำให้สมบัติต่างๆ ของพลาสติกลดลงภายในช่วงเวลาหนึ่งซึ่งสามารถวัดได้โดยใช้วิธีทดสอบมาตรฐานที่เหมาะสมกับชนิดของพลาสติกและการใช้งาน ผลการทดสอบสามารถนำมาใช้เป็นเกณฑ์ในการจำแนกประเภท

ของพลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพ โดยการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางเคมีดังกล่าวต้องเกิดจากการทำงานของจุลินทรีย์ในธรรมชาติเท่านั้น

- BPS Japan (1994) – Biodegradable plastics are polymeric materials which are changed into lower molecular weight compounds where at least one step in the degradation process is through metabolism in the presence of naturally occurring organism.

พลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพ คือ วัสดุพอลิเมอร์ ที่สามารถเกิดการเปลี่ยนแปลงเป็นสารประกอบที่มีน้ำหนักโมเลกุลลดต่ำลงได้ โดยมีอย่างน้อย 1 ขั้นตอนในกระบวนการย่อยสลายนี้ เกิดผ่านกระบวนการเมแทบอลิซึมของจุลินทรีย์ที่มีอยู่ในธรรมชาติ

- DIN FNK103.2 (1993) – A plastic materials is called biodegradable if all its organic compounds undergo a complete biodegradation process environmental condition and rates of biodegradation are to be determined by standardized test methods.

วัสดุพลาสติกจะได้อีกชื่อว่าเป็นพลาสติกที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพ ก็ต่อเมื่อสารประกอบอินทรีย์ทั้งหมดถูกย่อยสลายอย่างสมบูรณ์โดยจุลินทรีย์ ที่มีอยู่ในสภาพแวดล้อม และมีอัตราการย่อยสลายอยู่ภายใต้ข้อกำหนดในการทดสอบตามมาตรฐาน

- CEN (1993) – A degradable material in which the degradation results from the action of microorganisms and ultimately materials is converted to water, carbon dioxide and/or methane and a new cell biomass.

วัสดุย่อยสลายได้ คือ วัสดุที่การย่อยสลายเป็นผลมาจากการทำงานของจุลินทรีย์ทำให้วัสดุเกิดการเปลี่ยนแปลงเป็นน้ำ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ หรือ แก๊สมีเทน และมวลชีวภาพใหม่เป็นผลิตภัณฑ์ในขั้นตอนสุดท้าย

สำหรับคำว่า biodegradation (หรือการย่อยสลายได้ทางชีวภาพ) ย่อมาจาก biotic degradation ในมาตรฐานต่างๆ มีคำจำกัดความที่ใช้พื้นฐานแนวคิดเดียวกัน คือ เป็นการทำงานของจุลินทรีย์ที่มีต่อชิ้นวัสดุ เป็นผลให้วัสดุเกิดการเปลี่ยนแปลงไปเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์หรือแก๊สมีเทนและน้ำ

พลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพเป็นผลิตภัณฑ์พลาสติกที่สามารถย่อยสลายได้ด้วยกระบวนการทางชีวภาพ ซึ่งสามารถแบ่งตามวัตถุดิบที่ใช้ได้ดังนี้

(1) พลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพที่ผลิตจากผลิตภัณฑ์ปิโตรเคมี (petroleum based biodegradable plastics) คือพลาสติกย่อยสลายได้ โดยผลิตจากปิโตรเคมี ซึ่งปิโตรเคมีคือสารประกอบไฮโดรคาร์บอนเกิดจากการทับถมของซากพืชซากสัตว์เป็นเวลานาน ภายใต้อุณหภูมิและความดันสูง สารเคมีที่ผลิตจากผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียมโดยผ่านกระบวนการทางเคมีต่างๆ ที่สำคัญ

2 กระบวนการ คือ กระบวนการทำให้บริสุทธิ์ (refinery process) และกระบวนการทางฟิสิกส์ (physical process) ตัวอย่างเช่น พอลิไวนิล แอลกอฮอล์ (poly (vinyl alcohol) ) และ poly (butylene adipate-co-terephthalate) ซึ่งข้อเสียของพลาสติกประเภทนี้คือไม่สามารถสร้างชิ้นทดแทนใหม่ได้ เป็นผลิตภัณฑ์ที่ใช้แล้วหมดไป

(2) พลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพที่ผลิตจากวัตถุดิบที่เป็นมวลชีวภาพ (bio-based biodegradable plastics) หรือวัตถุดิบที่สามารถสร้างขึ้นมาใหม่ได้ (renewable resource) เป็น พลาสติกชีวภาพ (bioplastic) สามารถย่อยสลายได้เป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำได้ด้วย จุลินทรีย์ในธรรมชาติภายหลังจากการใช้งาน ผลผลิตมาจากวัตถุดิบที่สามารถผลิตทดแทนขึ้นใหม่ได้ ในธรรมชาติ (renewable resource) คือ ผลผลิตจากพืช เช่น ข้าวโพด มันสำปะหลัง และอ้อย เป็นต้น ซึ่งพลาสติกชนิดนี้มีแนวโน้มทางการตลาดที่ดีและมีการผลิตเพื่อใช้เป็นผลิตภัณฑ์ เช่น polylactic Acid (PLA) และ polyhydroxyalkanoates (PHAs) ซึ่งใช้กระบวนการทางเคมีในการเปลี่ยนสภาพจาก แป้งที่ได้จากมันสำปะหลังและข้าวโพดให้เป็นพลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพ

การย่อยสลายทางชีวภาพ (biodegradation) การย่อยสลายของพอลิเมอร์จากการทำงานของ จุลินทรีย์โดยทั่วไปมีกระบวนการ 2 ขั้นตอน เนื่องจากขนาดของสายพอลิเมอร์ยังมีขนาดใหญ่และ ไม่ละลายน้ำ ในขั้นตอนแรกของการย่อยสลายจึงเกิดขึ้นภายนอกเซลล์โดยการปลดปล่อยเอนไซม์ ของจุลินทรีย์ซึ่งเกิดได้จากการใช้เอนไซม์ที่ทำให้เกิดการแตกตัวของพันธะภายในสายโซ่พอลิเมอร์ อย่างไม่เป็นระเบียบ (endo-enzyme) และจากเอนไซม์ที่ทำให้เกิดการแตกหักของพันธะที่ละหน่วย จากหน่วยที่ซ้ำที่เล็กที่สุดที่อยู่ด้านปลายของสายโซ่พอลิเมอร์ (exo-enzyme) เมื่อพอลิเมอร์แตกตัว จนมีขนาดเล็กพอจะแพร่ผ่านผนังเซลล์เข้าไปในเซลล์ และเกิดการย่อยสลายต่อในขั้นที่ 2 ได้ ผลิตภัณฑ์ในขั้นตอนสุดท้าย (ultimate biodegradation) คือ พลังงาน และ สารประกอบขนาดเล็กที่ เสถียรในธรรมชาติ (mineralization) เช่น แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ แก๊สมีเทน น้ำ กลีโกล แร่ธาตุ ต่างๆ และมวลชีวภาพ (biomass) ซึ่งก็คือ มวลรวมของสารที่เกิดขึ้นจากกระบวนการในการ ดำรงชีวิตและเติบโตของสิ่งมีชีวิต ซึ่งรวมถึงพืช สัตว์ และจุลินทรีย์ (ธนาวัต, 2549)

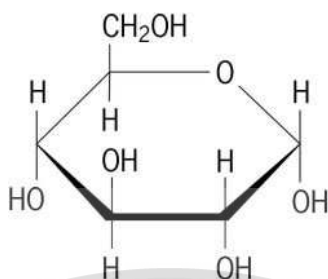
### เซลลูโลส

#### โครงสร้างทางเคมีของเซลลูโลส

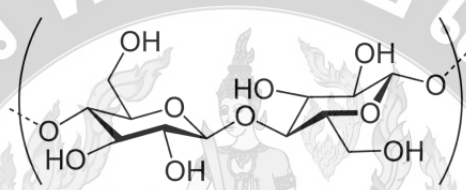
เซลลูโลสเป็นพอลิแซ็กคาไรด์ชนิดหนึ่งโดยโครงสร้างของเซลลูโลสประกอบด้วยโมเลกุล ของกลูโคส (D-glucose) ตั้งแต่ 15-40,000 หน่วย ต่อกันเป็นเส้นตรง (linear homopolymer) ด้วย พันธะเบต้า-ไกลโคซิดิก ที่คาร์บอนอะตอมตำแหน่งที่ 1 และ 4 มีสูตรโมเลกุลเป็น  $(C_6H_{10}O_5)_n$  มีชื่อ ทางเคมีว่า  $\beta$ -1,4-glucan มีน้ำหนักโมเลกุลอยู่ระหว่าง 300,000-500,000 คาลตัน โมเลกุลของ



กลูโคสซึ่งเป็นหน่วยที่ซ้ำกันในเซลลูโลส แสดงดังภาพที่ 1 และโครงสร้างทางเคมีของเซลลูโลส แสดงดังภาพที่ 2



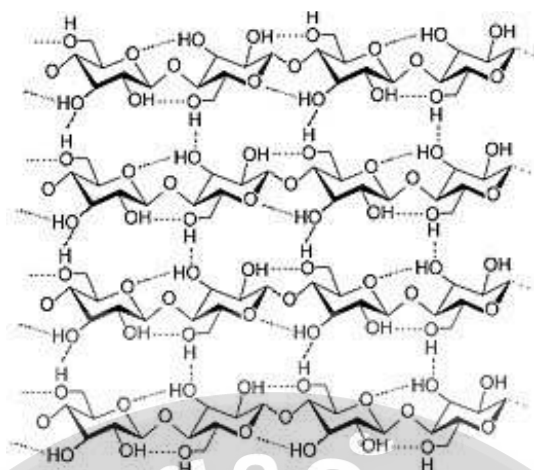
ภาพที่ 1 โมเลกุลของกลูโคสซึ่งเป็นหน่วยที่ซ้ำกันในเซลลูโลส



ภาพที่ 2 โครงสร้างทางเคมีของเซลลูโลส

เซลลูโลส เป็นสารประกอบอินทรีย์ที่พบมากที่สุดประมาณ 45% ของสารอินทรีย์ทั้งหมดในธรรมชาติ ส่วนใหญ่สะสมอยู่ที่ผนังเซลล์ในพืชชั้นสูงทุกชนิด ซึ่งมีส่วนประกอบของเซลลูโลสมากกว่า 97-99% จัดว่าเป็นเซลลูโลสบริสุทธิ์ และภายในโมเลกุลเซลลูโลสจึงยึดติดกันแน่น ทำให้เซลลูโลสทำปฏิกิริยากับสารต่างๆ ได้ช้า เซลลูโลสในผนังเซลล์ชั้นแรก ประกอบด้วยกลูโคสยาวประมาณ 2,000 โมเลกุล และ ไม่ต่ำกว่า 14,000 โมเลกุล ในผนังเซลล์ชั้นที่สอง โดยโมเลกุลของเซลลูโลสจะเกาะกันเป็นคู่ตามยาวและเรียงขนานกันเป็นกลุ่ม 40 คู่ เรียกว่า ไมโครไฟบริล (microfibril) เพื่อให้ความแข็งแรงกับผนังเซลล์ของพืช

เซลลูโลสมีหมู่ไฮดรอกซิล (hydroxyl group) เป็นจำนวนมากประกอบด้วยสายโซ่พอลิเมอร์ (polymer chain) เรียงขนานกันยึดกันด้วยแรงระหว่างโมเลกุล (dispersion force) และพันธะไฮโดรเจน (hydrogen bond) ดังแสดงในภาพที่ 3 และเนื่องจากหมู่ไฮดรอกซิลที่มีจำนวนมากนี้เองทำให้เซลลูโลสสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนทั้งภายในและระหว่างโมเลกุล ทำให้เซลลูโลสมีความเป็นผลึกสูง และส่งผลให้เซลลูโลสมีคุณสมบัติไม่ละลายในตัวทำละลายทั่วไปและนอกจากนั้นความเปราะบางของเซลลูโลส ยังส่งผลให้เซลลูโลสมีจุดหลอมเหลวที่สูงมากใกล้เคียงกับอุณหภูมิการสลายตัว



ภาพที่ 3 โมเลกุลเซลลูโลสซึ่งแสดงพันธะไฮโดรเจนภายในและระหว่างโมเลกุล

### การตัดแปรรูปโครงสร้างทางเคมีของเซลลูโลส

การตัดแปรรูปโครงสร้างของเซลลูโลสจะแบ่งเป็น 2 วิธี คือการตัดแปรรูปโครงสร้างทางกายภาพที่ไม่ใช้สารเคมีเข้ามาเกี่ยวข้อง เพื่อไปเปลี่ยนแปลงสมบัติและโครงสร้างทางพื้นผิวของวัสดุ เช่นการใช้กระแสไฟฟ้าในการปรับปรุงในกระบวนการทางกายภาพ และการตัดแปรรูปโครงสร้างของเซลลูโลสอีกวิธีหนึ่งคือการตัดแปรรูปโครงสร้างทางเคมีซึ่งมีการใช้สารเคมีเพื่อปรับปรุงโครงสร้างพันธะทางเคมีของเซลลูโลส

เซลลูโลสเป็นพอลิเมอร์ธรรมชาติที่มีมากที่สุดเป็นอันดับหนึ่ง เซลลูโลสเป็นพอลิแซ็กคาไรด์ (polysaccharide) เกิดจากมอนอเมอร์ที่เรียกว่าแอนไฮโดรกลูโคไพราโนส (anhydroglucopyranose) มาต่อดัวยพันธะ  $\beta$ -1,4-glycosidic linkage ดังภาพที่ 4 ซึ่งโมเลกุลของเซลลูโลสประกอบด้วยปลายสองข้างที่มีลักษณะแตกต่างกัน หมู่ปลายด้านหนึ่งคือ reducing end หมายถึงปลายโมเลกุลข้างที่มี free  $\alpha$ - หรือ  $\beta$ -hydroxyl group เป็น reducing group (C1) และ non-reducing end หมายถึงปลายอีกข้างหนึ่งของ polysaccharide ที่ไม่มี reducing end group

จากโครงสร้างดังกล่าว จะเห็นว่าเซลลูโลสมีหมู่ไฮดรอกซิล (hydroxyl group) เป็นจำนวนมาก เนื่องจากหมู่ไฮดรอกซิลที่มีจำนวนมากนี้เองทำให้เซลลูโลสสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนทั้งภายในและระหว่างโมเลกุล (intra- and intermolecular hydrogen bonding) ประกอบกับโครงสร้างของเซลลูโลสสามารถเรียงตัวได้อย่างเป็นระเบียบทำให้มีความเป็นผลึกสูง (high crystallinity) ประมาณ 60-80% ซึ่งปัจจัยเหล่านี้ทำให้

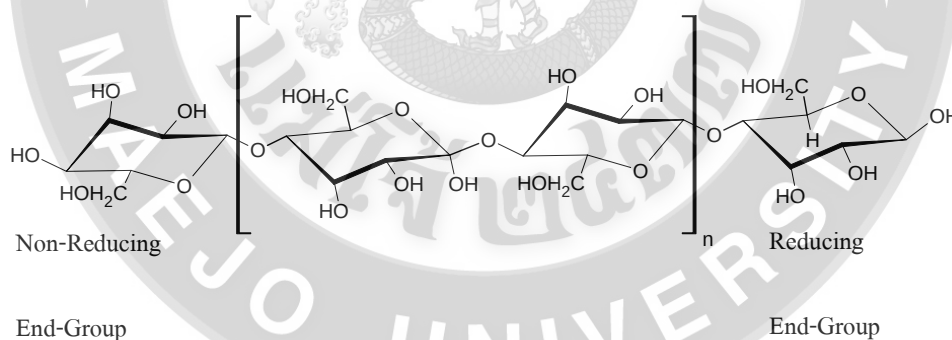
- เซลลูโลสไม่สามารถละลายได้ในตัวทำละลายมีขั้วทั่วไป ต่อมาจึงมีการค้นพบตัวทำละลายซึ่งสามารถละลายเซลลูโลสได้ ได้แก่ N-methyl-morpholine-N-oxide, LiCl/DMAc, liquid

$\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{SCN}$ , Trifluoroacetic acid/chlorinated alkanes สำหรับสารละลายที่ได้จะเป็น liquid crystalline solution

■ เกิดการขัดขวางการเกิดปฏิกิริยาระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลกับสารเคมีอื่นๆ ดังนั้นการเข้าทำปฏิกิริยาจึงเป็นไปได้ยาก โดยทั่วไปจะเกิดปฏิกิริยาในส่วนที่เป็น amorphous ก่อน สำหรับส่วนที่เป็นผลึกจะเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวของผลึกเท่านั้น

เนื่องจากโครงสร้างทางกายภาพและทางเคมีของเซลลูโลสค่อนข้างที่จะควบคุมการใช้งานได้ลำบาก ทำให้เซลลูโลสไม่สามารถเปลี่ยนแปลงรูปร่างได้ หรือไหลได้ เมื่อต้องการนำไปขึ้นรูปด้วยวิธีการการฉีด (injection molding) หรือวิธีการหลอมเหลว (melt extrusion) เนื่องจากเซลลูโลสมี จุดหลอมเหลว (melting point) ที่สูงมาก จะเกิดการสลายตัวก่อนที่จะหลอมเหลวและเนื่องจากเซลลูโลสไม่สามารถละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ทั่วไปจึงทำให้ยากที่จะนำมาแปดฟิล์ม หรือปั่นเป็นเส้นใย ดังนั้นวัตถุประสงค์ของการดัดแปรคือ

- (1) เพื่อให้เซลลูโลสสามารถละลายและนำไปผลิตเป็นเส้นใยและฟิล์มได้
- (2) เพื่อให้สมบัติเป็นเทอร์โมพลาสติกและเหมาะสมที่จะนำไปขึ้นรูป
- (3) เพื่อปรับปรุง bulk properties โดยไม่มีการเปลี่ยนแปลงรูปลักษณะทางกายภาพ
- (4) เพื่อปรับปรุงสมบัติทางเคมี



ภาพที่ 4 โมเลกุลของเซลลูโลสที่ประกอบด้วยปลายสองข้างที่มีลักษณะแตกต่างกัน

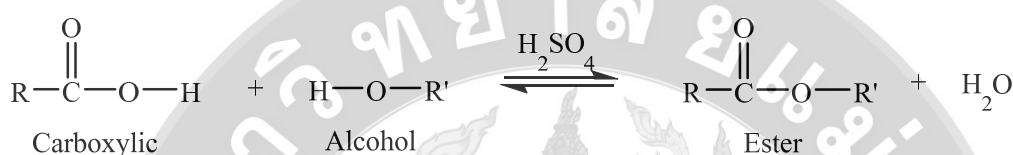
โดยปฏิกิริยาการดัดแปรโครงสร้างทางเคมีที่สำคัญของเซลลูโลสคือ ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน และปฏิกิริยาอีเทอร์ฟิเคชัน โดยปฏิกิริยาทั้ง 2 แบบ จะเกิดการแทนที่อะตอมไฮโดรเจนในหมู่ไฮดรอกซิลของเซลลูโลสด้วยหมู่แอลคิล (R) และเอซิล (CO-R) ตามลำดับ ทำให้เกิดโดยทั่วไปแล้ว กลูโคสซึ่งเป็นหน่วยย่อยของโมเลกุลเซลลูโลสจะมีหมู่ไฮดรอกซิลที่สามารถถูกแทนที่ได้ 3 ตำแหน่ง คือที่คาร์บอนตำแหน่งที่ 2, 3 และ 6 ดังนั้นระดับการแทนที่สูงที่สุดที่จะเกิดได้ต่อหนึ่งหน่วยกลูโคสจึงมีค่าเท่ากับ 3 ซึ่งอาจจะเรียกค่าดังกล่าวว่า degree of substitution (DS)

### ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

เอสเทอร์เป็นสารประกอบอินทรีย์ที่มีหมู่แอลคอกซีคาร์บอนิลเป็นหมู่ฟังก์ชัน มีสูตรทั่วไป

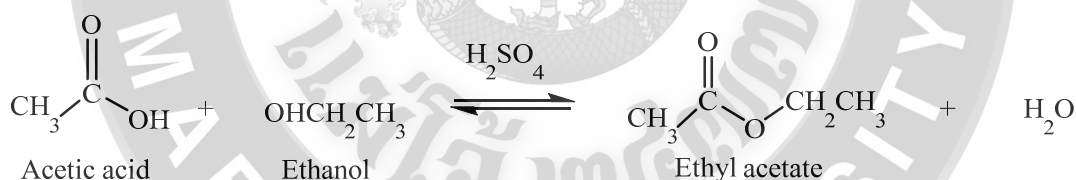
เป็น  $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{R}'$  หรือ  $\text{R}'\text{COOR}$  หรือ  $\text{R}'\text{CO}_2\text{R}$  เมื่อ R แทนหมู่แอลคิลหรือหมู่แอริลของกรดคาร์บอกซิลิก

เอสเทอร์ เป็นผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาระหว่างกรดคาร์บอกซิลิกกับแอลกอฮอล์ เรียกปฏิกิริยาการเตรียมเอสเทอร์ว่า “เอสเทอร์ฟิเคชัน” (Esterification) โดยมีปฏิกิริยาทั่วไปดังภาพที่ 5



ภาพที่ 5 ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันโดยทั่วไป

ยกตัวอย่าง เช่น ปฏิกิริยาระหว่างกรดอะซิติกกับเอทานอล ที่อุณหภูมิสูง โดยมีกรดซัลฟูริก ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดังแสดงในภาพที่ 6



ภาพที่ 6 ปฏิกิริยาระหว่างกรดอะซิติกกับเอทานอล

ปฏิกิริยาการเกิดเอสเทอร์นี้เป็นปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ ดังนั้น ถ้าต้องการให้ได้ผลผลิตของเอสเทอร์สูงจะต้องพยายามให้สมดุลของปฏิกิริยาเกิดมากเกินไปทางด้านเอสเทอร์ ซึ่งอาจทำได้โดยใช้ปริมาณของสารตั้งต้นสารใดสารหนึ่งให้มากเกินไป (สารตัวที่มีราคาถูก) หรือแยกผลผลิตตัวใดตัวหนึ่งออกไปจากระบบ

### ปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟเคชันของเซลลูโลส

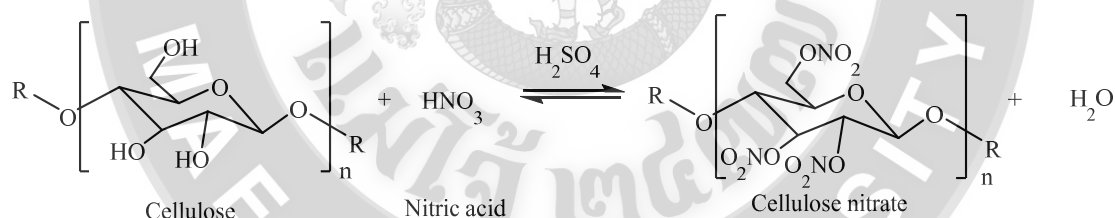
โดยทั่วไปปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟเคชันคือปฏิกิริยาเตรียมเอสเทอร์จากกรดคาร์บอกซิลิกกับแอลกอฮอล์ ซึ่งจากโครงสร้างของเซลลูโลสที่มีหมู่ไฮดรอกซิลในหน่วยของแอนไฮโดรกลูโคสถึงสามตำแหน่ง เซลลูโลสจึงเปรียบเสมือน trihydric alcohol ดังนั้นเซลลูโลสจึงสามารถเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟเคชันกับกรดคาร์บอกซิลิก หรืออนุพันธ์ของกรดคาร์บอกซิลิก โดยเกิดการแทนที่หมู่ไฮดรอกซิลในโครงสร้างของเซลลูโลสด้วยหมู่ทางเคมีอื่นๆ ณ ตำแหน่งนี้ได้ แล้วเกิดเป็นเซลลูโลสเอสเทอร์ (cellulose ester) ขึ้น

การตัดแปรโครงสร้างของเซลลูโลสด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟเคชัน สามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ประเภทได้แก่ เอสเทอร์อนินทรีย์ (inorganic ester) และ เอสเทอร์อินทรีย์ (organic ester)

**เอสเทอร์อนินทรีย์ (inorganic ester)** ยกตัวอย่าง เช่น เซลลูโลสไนเตรต (cellulose nitrate) และเซลลูโลสฟอสเฟต (cellulose phosphate)

#### เซลลูโลสไนเตรต (cellulose nitrate)

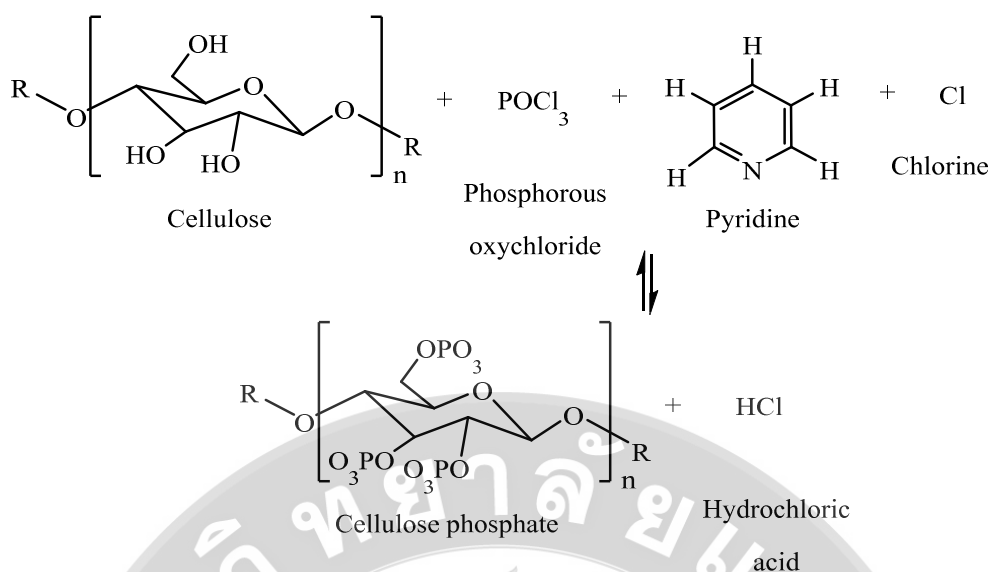
เซลลูโลสไนเตรต นับได้ว่าเป็นเซลลูโลสที่เก่าแก่ที่สุดพบโดยความบังเอิญจากการนำผ้าไปเช็ดกรดไนตริกและกรดซัลฟริกที่หกเลอะเทอะจากนั้นนำไปซักน้ำ ปรากฏว่าสมบัติของผ้าเปลี่ยนไป คือสามารถจุดติดไฟได้ง่ายขึ้น เซลลูโลสไนเตรตสามารถเตรียมได้ดังภาพที่ 7



ภาพที่ 7 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์เซลลูโลสไนเตรต

#### เซลลูโลสฟอสเฟต (cellulose phosphate)

เซลลูโลสฟอสเฟต สามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาระหว่างเซลลูโลสกับ phosphorous oxychloride ( $\text{POCl}_3$ ) ในไพรีดีน และไสโคลอรีน หรือได้จากปฏิกิริยาระหว่างเซลลูโลสกับกรดฟอสฟอริกและยูเรียดังภาพที่ 8 ที่อุณหภูมิ  $150^\circ\text{C}$  ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะมีสมบัติความทนไฟที่ดีมาก (flame resistant) และมีความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchange capability)

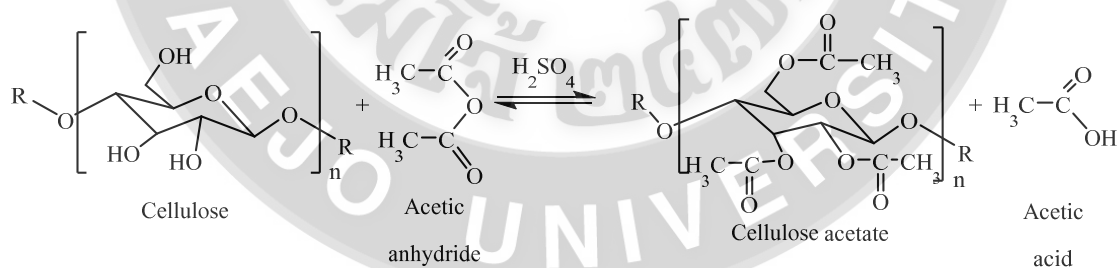


ภาพที่ 8 ปฏิกริยาการสังเคราะห์เซลลูโลสฟอสเฟต

**เอสเตอร์อินทรีย์ (organic ester)** ยกตัวอย่าง เช่น เซลลูโลสอะซีเตต (cellulose acetate) เซลลูโลสโพรพิรไอโอเนต (cellulose propionate) เซลลูโลสบิวทีเรต (cellulose butyrate) เป็นต้น

#### เซลลูโลสอะซีเตต (cellulose acetate)

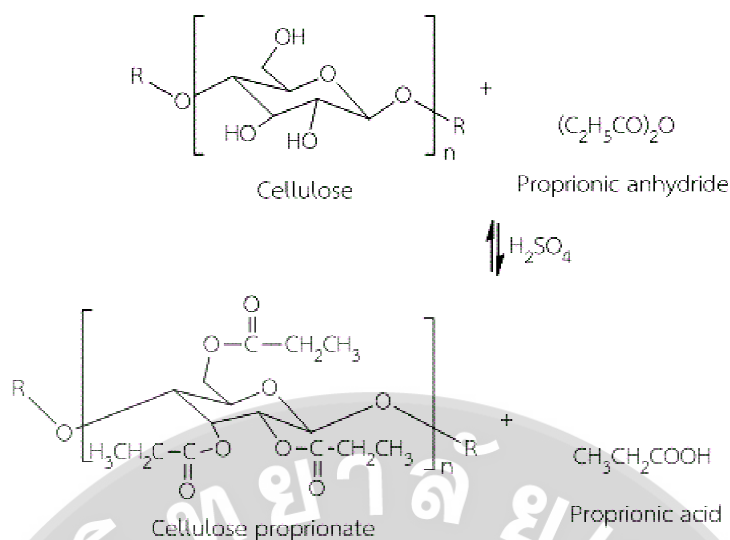
เซลลูโลสอะซีเตตสามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลของเซลลูโลสกับอะซิติก แอนไฮไดรด์ (acetic anhydride) โดยมีกรดซัลฟูริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังภาพที่ 9



ภาพที่ 9 ปฏิกริยาการสังเคราะห์เซลลูโลสอะซีเตต

#### เซลลูโลสโพรพิรไอโอเนต (cellulose propionate)

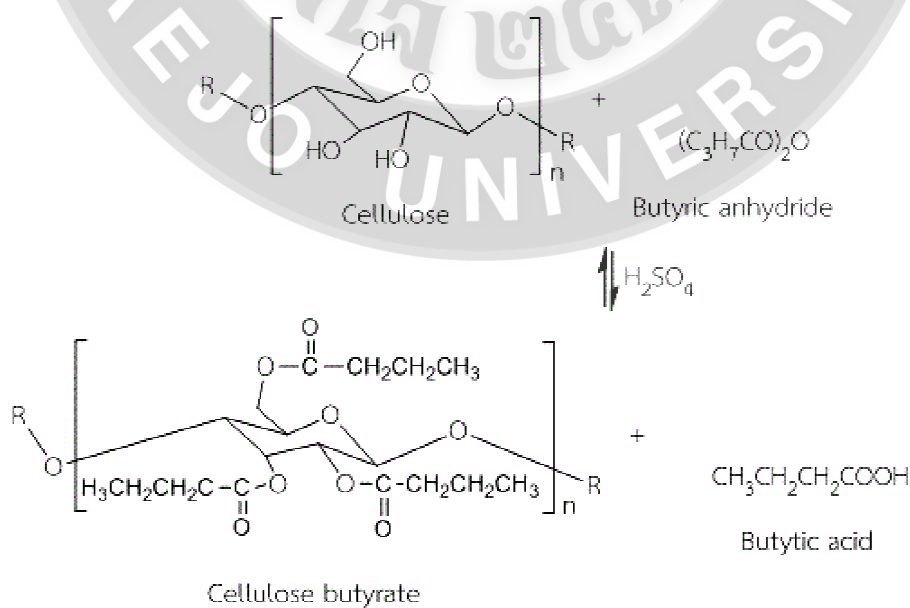
เซลลูโลสโพรพิรไอโอเนตสามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาระหว่างเซลลูโลสกับ โพรพิรไออนิก แอนไฮไดรด์ (propionic anhydride) ดังภาพที่ 10 โดยมีกรดซัลฟูริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ภายใต้สภาวะที่ใกล้เคียงกับการเตรียมเซลลูโลสอะซีเตตแต่เนื่องจากโพรพิรไออนิก แอนไฮไดรด์มีความว่องไวน้อยกว่า อะซิติก แอนไฮไดรด์ จึงจำเป็นต้องเพิ่มความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาให้มากขึ้น



ภาพที่ 10 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์เซลลูโลสโพรพิโอเนต

#### เซลลูโลสบิวทิเรต (cellulose butyrate)

เซลลูโลสบิวทิเรตสามารถเตรียมได้ระหว่างปฏิกิริยาระหว่างเซลลูโลสกับบิวทิริกแอนไฮไดรด์ (butyric anhydride) โดยมีกรดซัลฟูริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทั้งนี้ควรทำเตรียมวัสดุก่อนเปลี่ยนโครงสร้าง (pretreatment) ด้วยน้ำกับกรดบิวทิริกก่อน เพื่อเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาและประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยา ภาพที่ 11 แสดงปฏิกิริยาการสังเคราะห์เซลลูโลสบิวทิเรต



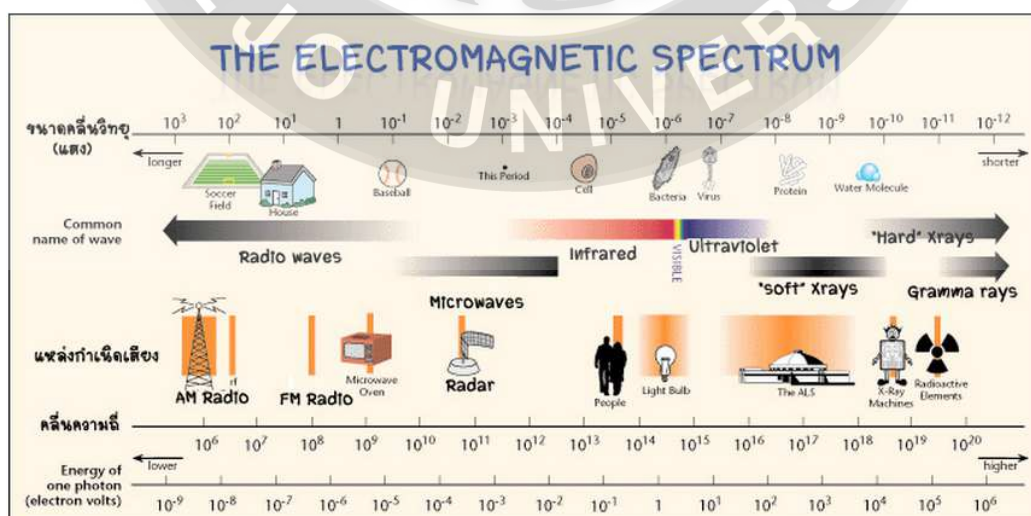
ภาพที่ 11 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์เซลลูโลสบิวทิเรต

## ไมโครเวฟ

ในงานวิจัยนี้ต้องการหาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์เซลล์โอสเอสเทอร์โดยการใช้ความร้อนด้วยวิธีแบบปกติเปรียบเทียบกับการใช้พลังงานไมโครเวฟในการให้ความร้อน ซึ่งการใช้คลื่นไมโครเวฟเป็นแหล่งกำเนิดในการให้ความร้อนนับเป็นเทคโนโลยีที่มีประสิทธิภาพสูง ประโยชน์ที่ได้รับจากการสังเคราะห์ด้วยคลื่นไมโครเวฟมีหลายประการได้แก่ ให้ความร้อนเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว และความร้อนเกิดขึ้นภายในอย่างสม่ำเสมอ จึงเป็นวิธีการให้ความร้อนที่ใช้เวลาน้อยกว่าการให้ความร้อนวิธีอื่นๆ ทำให้ประหยัดเวลาและพลังงานที่ใช้ในการสังเคราะห์สาร นอกจากนี้ยังเป็นพลังงานสะอาด ระบบการทำงานเงียบ ไม่รบกวนสิ่งแวดล้อม

คลื่นไมโครเวฟ เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าชนิดหนึ่ง ที่มีความถี่คลื่นอยู่ระหว่าง 300 ถึง 300,000 เมกะเฮิร์ต เดินทางด้วยความเร็วเท่ากับความเร็วแสงคือ  $3 \times 10^8$  เมตร/วินาที ดังภาพที่ 12 แสดงถึงสเปกตรัมของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า คลื่นไมโครเวฟมีความยาวคลื่นอยู่ในช่วง  $10^{-1} - 10^{-3}$  เมตร จะอยู่ระหว่างคลื่นวิทยุกับรังสีอินฟราเรด ไมโครเวฟเป็นคลื่นที่มีความถี่กว้าง (300 ถึง 30 จิกะเฮิร์ต) ซึ่งสามารถนำคลื่นไมโครเวฟมาใช้ประโยชน์ได้ทั้งในระบบสื่อสารโทรคมนาคมและการให้ความร้อน

ความถี่ของคลื่นไมโครเวฟที่นิยมใช้ในการให้ความร้อนในอุตสาหกรรม จะอยู่ที่ 915 และ 2,450 เมกะเฮิร์ต การใช้คลื่นไมโครเวฟกับวัสดุพอลิเมอร์นั้น ได้เริ่มขึ้นในช่วงปลาย ค.ศ. 1980 โดยเน้นการใช้ประโยชน์ในการวัลคาไนซยาง และการบ่มอ็อกซีเรซิน การใช้คลื่นไมโครเวฟแทนการให้ความร้อนโดยเตาอบธรรมดาช่วยให้ระยะเวลาในการวัลคาไนซยาง และบ่มเรซินลดลง



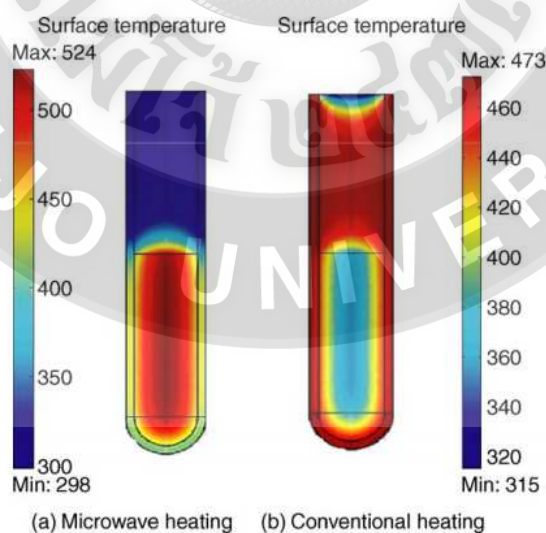
ภาพที่ 12 สเปกตรัมของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า



### กลไกการเกิดความร้อนโดยคลื่นไมโครเวฟ

การเกิดความร้อนโดยคลื่นไมโครเวฟจะแตกต่างจากการเกิดความร้อนในระบบปกติทั่วไป โดยการเกิดความร้อนในระบบปกตินั้นจะเกิดจากการที่ความร้อนถ่ายเทจากแหล่งกำเนิดความร้อนภายนอก เช่น ขดลวดความร้อน แท่งความร้อน เข้าไปสู่ภายในวัสดุ โดยความร้อนจะค่อยๆ ส่งผ่านจากผิววัสดุภายนอกเข้าไปสู่ภายในเนื้อวัสดุ ความเร็วในการส่งผ่านความร้อนขึ้นกับความสามารถในการนำความร้อนของวัสดุนั้นๆ ในขณะที่ความร้อนที่เกิดขึ้นในวัสดุโดยคลื่นไมโครเวฟนั้น จะเป็นการเกิดขึ้นภายในทั่วถึงทั้งชิ้นวัสดุ การเกิดความร้อนโดยคลื่นไมโครเวฟจึงเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วตลอดทั้งชิ้นของวัสดุ ความแตกต่างของอุณหภูมิและการถ่ายเทความร้อนของวัสดุที่ได้รับความร้อนจากคลื่นไมโครเวฟจะแตกต่างจากวัสดุที่ได้รับความร้อนในระบบปกติทั่วไป กล่าวคือ อุณหภูมิที่เกิดขึ้นภายในเนื้อวัสดุที่ได้รับความร้อนโดยคลื่นไมโครเวฟจะสูงกว่าอุณหภูมิที่ผิวภายนอกของวัสดุ ดังนั้นความร้อนจะถ่ายเทจากเนื้อวัสดุภายในออกมาสู่ผิวภายนอก ซึ่งตรงข้ามกับวัสดุที่ได้รับความร้อนในระบบปกติทั่วไป ที่ความร้อนจะถ่ายเทจากผิวนอกเข้าไปสู่ภายในเนื้อวัสดุ

ภาพที่ 13 แสดงการเปรียบเทียบการกระจายความร้อนระหว่างการใช้วิธีการปกติกับการใช้พลังงานจากไมโครเวฟในการให้ความร้อน จากภาพที่ 13 (a) ซึ่งเป็นการให้ความร้อนด้วยพลังงานไมโครเวฟ จะเห็นว่าการกระจายความร้อนอย่างทั่วถึงทั้งตัวอย่าง ตัวอย่างที่อุณหภูมิสูงเท่ากันทั้งชิ้น ต่างจากภาพที่ 13 (b) ซึ่งเป็นการให้ความร้อนด้วยวิธีปกติ จะเห็นว่า ตัวอย่างจะมีอุณหภูมิสูงจากภายนอกเข้าไปภายในชิ้นงาน ซึ่งแตกต่างจากการใช้ไมโครเวฟในการให้ความร้อนอย่างชัดเจน



ภาพที่ 13 เปรียบเทียบการกระจายความร้อนระหว่างการให้ความร้อนด้วยวิธีการปกติกับการใช้ไมโครเวฟในการให้ความร้อน

จากการศึกษาหลักการเกิดความร้อนด้วยคลื่นไมโครเวฟของวัสดุ อธิบายกลไกการเกิดความร้อน (heating mechanism) ในกระบวนการทำความร้อนด้วยคลื่นไมโครเวฟนั้นจะต้องอาศัยกลไกการเปลี่ยนแปลงพลังงาน 2 กลไก คือ การเหนี่ยวนำเชิงไอออน (ionic conduction) และกลไกการหมุนของขั้ว (dipolar rotation) โดยมีรายละเอียดดังนี้

กลไกชนิดการเหนี่ยวนำเชิงไอออน (ionic conduction) กลไกการให้ความร้อนแบบนี้จะเกิดขึ้นก็ต่อเมื่อสสารที่ถูกให้ความร้อนนั้นเป็นตัวนำไฟฟ้า ตัวนำประจุเช่น ไอออนหรืออิเล็กตรอน จะเกิดการเคลื่อนที่ภายใต้อิทธิพลของสนามไฟฟ้าเกิดเป็นกระแสไฟฟ้าขึ้นมา ความร้อนที่เกิดขึ้นจึงเกิดจากความต้านทานของกระแสไฟฟ้า กลไกนี้เริ่มเมื่อประจุไอออนของสารละลายในโมเลกุลของน้ำในวัสดุ เกิดการแตกตัวจากการถูกเร่งด้วยแรงของสนามไฟฟ้าและเคลื่อนที่โดยสนามไฟฟ้าในทิศทางตรงข้ามกับประจุที่มีอยู่แต่ละไอออนการเคลื่อนที่ดังกล่าวทำให้ไอออนชนกับโมเลกุลของน้ำที่ยังไม่แตกตัว อย่างต่อเนื่องส่งผลให้พลังงานจลน์เพิ่มขึ้นเป็นเหตุให้ไอออนเกิดความเร่งและส่งผลเป็นลูกโซ่ต่อการชนของโมเลกุลอื่นคล้ายกับการชนของลูกบิลเลียด เมื่อค่าประจุเปลี่ยนแปลงไอออนจึงมีความเร่งเพิ่มขึ้นในทิศทางตรงกันข้าม โดยเหตุการณ์ดังกล่าวเกิดด้วยอัตราความถี่สูงนับล้านครั้งต่อวินาที ทำให้มีการชนและถ่ายเทพลังงานเกิดขึ้นในระดับโมเลกุลอย่างมหาศาล ดังนั้นจึงมีขั้นตอนการเปลี่ยนแปลงของพลังงาน 2 ขั้นตอน คือ พลังงานของสนามไฟฟ้าถูกเปลี่ยนแปลงไปตามพลังงานจลน์ โดยการเหนี่ยวนำแบบบังคับทิศทาง (ordered kinetic energy) ซึ่งถูกเปลี่ยนกลับมาเป็นพลังงานจลน์ โดยการเหนี่ยวนำแบบไร้ทิศทาง (disordered kinetic energy) ณ จุดซึ่งมีการเปลี่ยนแปลงเป็นพลังงานความร้อนและพลังงานความร้อนที่เกิดขึ้นด้วยกลไกนี้จะไม่ขึ้นอยู่กักระดับของอุณหภูมิหรือความถี่

กลไกชนิดการหมุนของขั้ว (dipolar rotation) กลไกการให้ความร้อนแบบนี้เป็นกลไกการให้ความร้อนจากไมโครเวฟซึ่งเกิดกับสสารที่มีโมเลกุลมีขั้วหรือโมเลกุลที่สามารถชักนำให้เกิดขั้วได้ เมื่อนำโมเลกุลเหล่านั้นไปวางไว้ในสนามแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีการแกว่งด้วยความถี่ที่เหมาะสม โมเลกุลที่มีขั้วนั้นจะถูกเหนี่ยวนำให้เกิดการเคลื่อนที่และจัดเรียงตัวตามสนามแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีการเคลื่อนที่เปลี่ยนทิศทางกลับไปมา จึงทำให้เกิดแรงเสียดทานระหว่างโมเลกุลและส่งผลให้เกิดความร้อนขึ้นในที่สุด สำหรับโมเลกุลหลายๆ ชนิด เช่น โมเลกุลน้ำซึ่งมีคุณสมบัติเป็นขั้ว (dipole) โดยธรรมชาติหมายถึงโมเลกุลมีสมบัติของการกระจายความจุที่ไม่สมมาตรเมื่อเทียบกับจุดศูนย์กลาง ส่วนโมเลกุลของสารชนิดอื่นจะเกิดความไม่สมมาตรได้หากเกิดการเหนี่ยวนำโดยสนามไฟฟ้าที่ป้อนเข้าไป ทั้งนี้เพราะสนามไฟฟ้าทำให้เกิดหน่วยแรงดันภายในโมเลกุลโดยขั้วได้รับอิทธิพลจากกลไกดังกล่าวทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงเชิงขั้วอย่างรวดเร็วตามสนามไฟฟ้าที่มากระทำ ตัวอย่างเช่น คลื่นไมโครเวฟที่ความถี่ 2450 MHz สามารถทำให้มีการเปลี่ยนแปลงของขั้วประจุถึง 4900 ล้านครั้งต่อหนึ่งรอบคลื่น แม้ว่าในตอนแรกที่เริ่มประจุในโมเลกุลจะมีการกระจายตัวอย่างไม่เป็น

ระเบียบหรืออย่างสุ่มก็จะได้รับผลให้มีการจัดเรียงประจุตามทิศทางหรือขั้วของสนามไฟฟ้าที่มากระทำอย่างไรก็ตามเมื่อสนามไฟฟ้าที่มากระทำมีค่าลดลงจนมีค่าเป็นศูนย์ทำให้ขั้วที่เกิดจากการเหนี่ยวนำของสนามไฟฟ้าดังกล่าวเปลี่ยนกลับมามีการกระจายตัวอย่างไม่เป็นระเบียบเช่นเดิม คือการคลายสนาม (relaxes) เช่นกัน เมื่อสนามไฟฟ้ามากระทำในทิศทางตรงกันข้ามดังนั้นการสร้างหรือการจัดเรียง (alignment) และการคลายสนามที่ความถี่หนึ่งจะเกิดขึ้นนับล้านครั้งในหนึ่งวินาที เป็นการแปลงพลังงานสนามไฟฟ้าเป็นศักย์เก็บไว้ในวัสดุแล้วเปลี่ยนเป็นพลังงานจลน์ หรือพลังงานความร้อนนั่นเอง นอกจากนั้นขนาดของโมเลกุลที่ขึ้นอยู่กับเวลาและอุณหภูมิในขณะที่มีการสร้าง หรือการจัดเรียงและการคลายสนามไฟฟ้านั้นจะถูกนิยามเป็นความถี่ของการคลายสนาม โดยโมเลกุลที่มีขนาดเล็ก เช่น น้ำและมอนอเมอร์จะมีค่าความถี่ของการคลายสนามมากกว่าความถี่ของคลื่นไมโครเวฟและมีค่าเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นจึงเป็นเหตุให้การเปลี่ยนพลังงานไปเป็นความร้อนได้ช้าลงในทางตรงกันข้ามกับโมเลกุลที่มีขนาดใหญ่ เช่น พอลิเมอร์จะมีค่าความถี่ของการคลายสนามน้อยกว่าความถี่ของคลื่นไมโครเวฟมีผลทำให้อุณหภูมิสูงขึ้นได้ในบางสภาวะซึ่งนั่นก็ถือมีการแปลงพลังงานไปเป็นความร้อนได้สูงและนำไปสู่การเกิดปรากฏการณ์เทอร์มอลรันอะเวย์ (thermal runaway) ในวัสดุได้ง่าย มีข้อสนับสนุนถึงความจริงอย่างหนึ่งที่ว่าของเหลว เช่น น้ำและมอนอเมอร์จะเป็นตัวดูดซับพลังงานไมโครเวฟได้ดีกว่าพอลิเมอร์เหตุนี้จึงสามารถนำไมโครเวฟไปประยุกต์ใช้ในกระบวนการอบแห้งที่มีองค์ประกอบเป็นของเหลวและมอนอเมอร์ได้

### พฤติกรรมของการตอบสนองต่อคลื่นไมโครเวฟของวัสดุ

คลื่นไมโครเวฟนั้นจะมีลักษณะ 3 ประการคือ มีการสะท้อน (reflection) การทะลุผ่าน (transmission) และการดูดกลืน (absorption) ซึ่งลักษณะของคลื่นไมโครเวฟ จะขึ้นกับชนิดและสมบัติทางไดอิเล็กทริกของวัสดุที่คลื่นไปกระทบ โดยแบ่งพฤติกรรมของการตอบสนองของคลื่นไมโครเวฟจากวัสดุพบว่ามี 3 ชนิดดังนี้

วัสดุที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าสูง (conductor) เช่น โลหะ จะสะท้อนคลื่นไมโครเวฟ ทำให้คลื่นไมโครเวฟไม่สามารถทะลุผ่านวัสดุเหล่านั้นไปได้ ดังนั้นโครงสร้างของเตาไมโครเวฟควรจะทำจากวัสดุที่เป็นโลหะ ซึ่งจะทำหน้าที่ในการป้องกันไม่ให้คลื่นไมโครเวฟผ่านผนังโลหะดังกล่าวออกมาสู่สิ่งแวดล้อม ในขณะที่เดียวกันผนังโลหะดังกล่าวจะทำหน้าที่ในการสะท้อนคลื่นไมโครเวฟและช่วยในการกระจายตัวของคลื่นภายในเตาได้

วัสดุที่มีความเป็นฉนวน (insulator) ซึ่งเป็นวัสดุที่มีค่าการนำไฟฟ้าที่ต่ำ จะยอมให้คลื่นไมโครเวฟทะลุผ่านได้ ตัวอย่างของวัสดุเหล่านี้มักจะอยู่ในกลุ่มของวัสดุเซรามิกส์และพอลิเมอร์

เช่น อลูมินา แก้ว (ยกเว้นแก้วเจียรนัยที่มีส่วนผสมของตะกั่วซึ่งเป็นโลหะ) เครื่องกระเบื้องเคลือบ พลาสติกบางชนิดที่มีโครงสร้างโมเลกุลที่ไม่มีขั้ว (non-polar plastic) เช่น พอลิเอทิลีน พอลิโพรพิลีน โพลีเตตระฟลูออโรเอทิลีน หรือที่รู้จักกันในชื่อทางการค้าว่า เทฟลอน (TEFLON) บางบางชนิดที่มีโครงสร้างโมเลกุลที่ไม่มีขั้ว (non-polar rubber) เช่น ยางธรรมชาติ ยางสไตรีนบิวตาไดอิน หรือยางเอสปาร์ (SBR) เมื่อวัสดุเหล่านี้ได้รับคลื่นไมโครเวฟ จะยอมให้คลื่นไมโครเวฟทะลุผ่านไป ดังนั้นวัสดุเหล่านี้จึงไม่สามารถถูกทำให้ร้อนขึ้นได้เมื่อได้รับคลื่นไมโครเวฟ ด้วยเหตุนี้เราจึงสามารถใช้ภาชนะที่ทำจากแก้วกระเบื้องเคลือบ พอลิเอทิลีน หรือ พอลิโพรพิลีน ในการทำเป็นภาชนะสำหรับใส่อาหารในเตาไมโครเวฟได้ โดยที่ภาชนะเหล่านี้จะยอมให้คลื่นไมโครเวฟทะลุผ่านไปเพื่อให้ความร้อนกับอาหารที่บรรจุอยู่ภายในได้

วัสดุไดอิเล็กตริก (dielectric) ซึ่งเป็นวัสดุที่ไม่มีความเป็นกลางทางไฟฟ้า มีความเป็นฉนวนที่ต่ำ เช่น คาร์บอน ซิลิกอนคาร์ไบด์ พลาสติกบางชนิดที่มีโครงสร้างโมเลกุลที่มีขั้ว (polar plastic) เช่น อีพอกซีเรซิน พอลิเอสเตอร์เรซิน บางบางชนิดที่มีโครงสร้างโมเลกุลที่มีขั้ว (polar rubber) เช่น ยางไนไตรล์ ยางคลอโรพรีน วัสดุเหล่านี้จะสามารถดูดกลืนคลื่นไมโครเวฟ ทำให้พลังงานของคลื่นลดลง และพลังงานที่ถูกดูดกลืนไว้จะเปลี่ยนเป็นพลังงานความร้อนตามกลไกที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น ทำให้วัสดุร้อนขึ้นได้ในที่สุด

### ฟางข้าว

ในการสังเคราะห์เซลล์โลสเพื่อใช้ในการเป็นวัตถุดิบตั้งต้นในการเตรียมฟิล์มเซลล์โลส เอสเทอร์ในงานวิจัยนี้ ได้ทำการสังเคราะห์เซลล์โลสจากฟางข้าว เนื่องจากฟางข้าวจัดเป็นวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรที่เหลือจากการเก็บเกี่ยวข้าวซึ่งจะมีปริมาณมากในทุกๆปี

ข้าวจัดเป็นสินค้าเกษตรส่งออกที่สำคัญของประเทศไทย จากข้อมูลของสำนักงานเศรษฐกิจการเกษตร ปี 2554 พบว่าประเทศไทยมีการส่งออกข้าวประมาณ 6.50 ล้านตัน คิดเป็นมูลค่า 135,000 ล้านบาท จากข้อมูลการส่งออกข้าวดังกล่าวทำให้สามารถประเมินได้ว่าปริมาณฟางข้าวภายหลังการเก็บเกี่ยวข้าวของเกษตรกรมีปริมาณมากและแปรผันตรงกับการเพาะปลูกข้าว ในการเก็บเกี่ยวผลผลิตในแต่ละปีจึงจะมีเศษวัสดุจากพืชเหล่านี้เหลือทิ้งเป็นจำนวนมาก จากรายงานของสถาบันวิจัยและพัฒนาแห่งมหาวิทยาลัย เกษตรศาสตร์พบว่าในแต่ละปีมีปริมาณฟางข้าวประมาณ 6.3 ล้านตัน ถึงแม้ว่าการจัดการกับฟางข้าวเหลือทิ้งมีหลายวิธี เช่น เกษตรกรสามารถใช้ประโยชน์จากฟางข้าว โดยนำมาเป็นอาหารเลี้ยงโคกระบือในยามขาดแคลนอาหารหยาบในช่วงฤดูแล้ง อย่างไรก็ตามฟางข้าวเป็นอาหารหยาบที่มีคุณภาพต่ำ หรือการใช้ฟางข้าวคลุมหน้าดินเพื่อป้องกันการสูญเสียความชื้น หรือ ใช้ในการเพาะเห็ด หากแต่เกษตรกรในพื้นที่นาปรังส่วนใหญ่มักใช้

วิธีการเผาฟางข้าว เนื่องจากเป็นวิธีเตรียมพื้นที่สำหรับการทำนาครั้งต่อไป ซึ่งก่อให้เกิดมลพิษทางอากาศ และส่งผลต่อการเกิดภาวะโลกร้อน จากปัญหาการจัดการฟางข้าวเหลือทิ้งข้างต้น จึงเป็นที่มาของงานวิจัยที่ทำการเพิ่มมูลค่าจากการใช้ประโยชน์ฟางข้าวในรูปแบบงานวิจัยสำหรับผลิตฟิล์มเซลลูโลสคัดแปรที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพจากเชื้อฟางข้าว

### ส่วนประกอบทางเคมีของฟางข้าว

ฟางข้าวมีส่วนประกอบทางเคมีที่สำคัญคือ เซลลูโลส (cellulose) เฮมิเซลลูโลส (hemicellulose) ลิกนิน (lignin) ซิลิกา (silica) โดยพบว่าในฟางข้าวมีเซลลูโลสในปริมาณที่สูง คือ 33 – 44% ขึ้นอยู่กับชนิดของฟางข้าว ดังตารางที่ 1

ตารางที่ 1 แสดงส่วนประกอบเชื้อใยส่วนต่างๆ ของฟางต่างชนิด (% ของสิ่งแห้ง)

| ชนิดของฟาง      | ปริมาณสาร (%)           |                                 |                    |                    |
|-----------------|-------------------------|---------------------------------|--------------------|--------------------|
|                 | เซลลูโลส<br>(cellulose) | เฮมิเซลลูโลส<br>(hemicellulose) | ลิกนิน<br>(lignin) | ซิลิกา<br>(silica) |
| ฟางข้าว         | 33                      | 26                              | 7                  | 13                 |
| แกลบ            | 39                      | 14                              | 11                 | 22                 |
| ฟางข้าวบาร์เลย์ | 44                      | 27                              | 7                  | 3                  |
| ฟางข้าวสาลี     | 39                      | 36                              | 10                 | 6                  |
| ฟางข้าวโอ๊ต     | 41                      | 16                              | 11                 | 3                  |
| ตอซังข้าวฟาง    | 31                      | 30                              | 11                 | 3                  |
| ชานอ้อย         | 40                      | 29                              | 13                 | 2                  |

### งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

จากการศึกษางานวิจัยที่ผ่านมาพบว่า มีงานวิจัยหลายงานด้วยกันที่ศึกษาเกี่ยวกับการคัดแปรเซลลูโลสด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟเคชันโดยวิธีการให้ความร้อนแก่ปฏิกิริยาแบบปกติ (Conventional Heating) ยกตัวอย่างเช่น

งานวิจัยของ Zhang และ McCormick (1997) ซึ่งเป็นงานวิจัยที่ทำไว้ในปี ค.ศ. 1997 โดยได้ทำการศึกษาเกี่ยวกับการเกิดปฏิกิริยาการเติมหมู่เอซิล (acyl) ลงในหมู่ไฮดรอกซิลของไมโครคริสเตอไลน์เซลลูโลส โดยใช้กรดคาร์บอกซิลิกที่ไม่อิ่มตัวชนิดต่างๆ คือ กรดโครโทนิค

(crotonic acid) กรดเมทาครีลิก (methacrylic acid) กรดไวนิลอะซีติก (vinylacetic acid) และกรดซินนามิก (cinamic acid) เป็นสารคัดแปร ในระบบที่ใช้ตัวทำละลายร่วมของลิเทียมคลอไรด์ (Lithium chloride) และ ไดเมทิลอะซีตาไมด์ (N,N-Dimethylacetamide) จากรายงานผลการวิจัยพบว่า อนุพันธ์ของเซลลูโลสที่สังเคราะห์ได้จากกรดโครโทนิค และกรดเมทาครีลิกมีความสามารถในการละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ได้ไม่ดี แต่อนุพันธ์ของเซลลูโลสที่สังเคราะห์ได้จากกรดไวนิลอะซีติกและกรดซินนามิก สามารถละลายได้ในตัวทำละลายไดเมทิลซัลฟอกไซด์ (Dimethyl sulfoxide)

สามปีหลังจากนั้นในปี ค.ศ. 2000 Fang *et al.* (2000) ได้ทำการศึกษาการคัดแปรเฮมิเซลลูโลสที่ได้จากฟางข้าวสาลีด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน โดยให้เฮมิเซลลูโลสทำปฏิกิริยากับอะซีติกแอนไฮไดรด์ในระบบที่ใช้ตัวทำละลายเนื้อเดียวกันโดยใช้ตัวทำละลายร่วมของลิเทียมคลอไรด์และไดเมทิลฟอร์มาไมด์ และมีไดเมทิลอะมิโนไพรีดีนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ผลการทดลองที่ได้แสดงให้เห็นว่าระดับการแทนที่ (Degree of Substitution) จะมีค่าอยู่ในช่วง 0.59-1.25 ซึ่งค่าที่ได้จะแปรผันตามสภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ทีมวิจัยพบว่าภายใต้สภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา คือที่อุณหภูมิ 85 องศาเซลเซียสและใช้ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 60 ชั่วโมง การแทนที่ตรงตำแหน่งหมู่ไฮดรอกซิลของเฮมิเซลลูโลสจะมีค่าเพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 75 นอกจากนี้ยังพบว่าภายหลังการคัดแปรแล้ว เฮมิเซลลูโลสคัดแปรที่ได้จะมีเสถียรภาพทางความร้อนขึ้นอีกด้วย

ภายในปีเดียวกันนั้น Chauvelou *et al.* (2000) ได้ทำการศึกษาความเป็นไปได้ในการเตรียมวัสดุทางชีวภาพจากการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร 2 ชนิด คือ รำข้าวสาลี และรำข้าวโพด กับลอโรอิลคลอไรด์ในระบบที่ปราศจากตัวทำละลาย ก่อนการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน คณะวิจัยได้ทำการกำจัดเฮเทอโรไซด์และลิกนินที่มีอยู่ในรำข้าวสาลีและรำข้าวโพดที่ใช้เป็นแหล่งวัตถุดิบในการผลิตเซลลูโลสด้วยวิธีทางเคมี และทำการศึกษาเปรียบเทียบถึงผลของลักษณะทางเคมีและชีวภาพของเซลลูโลสจากแหล่งวัตถุดิบทั้งสอง เช่น ปริมาณเซลลูโลส องศาของการเกิดพอลิเมอร์ (Degree of Polymerization) และความเป็นผลึก (Crystallinity) ภายหลังการทดลองพบว่าเซลลูโลสเอสเทอร์ที่ได้จากรำข้าวสาลีและรำข้าวโพดมีองค์ประกอบทางเคมีที่คล้ายคลึงกัน และปริมาณเซลลูโลสที่มีอยู่ในแหล่งวัตถุดิบตั้งต้นก็ส่งผลต่อปริมาณเซลลูโลสเอสเทอร์ที่คัดแปรได้ด้วย กล่าวคือในรำข้าวโพดซึ่งมีปริมาณเซลลูโลสที่มากกว่า ก็จะสามารถเกิดปฏิกิริยาเป็นเซลลูโลสเอสเทอร์ได้มากกว่า นอกจากนี้จากการศึกษาสมบัติของเซลลูโลสภายหลังการคัดแปรยังพบว่า เซลลูโลสคัดแปรที่ได้สามารถนำมาขึ้นรูปเป็นแผ่นฟิล์มได้ง่ายขึ้นด้วย

อย่างไรก็ตาม ในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้วิธีการให้ความร้อนแบบปกติ (conventional heating) นั้นต้องอาศัยระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาก่อนข้างนาน จึงมีการนำพลังงานไมโครเวฟเข้ามาช่วยในการให้ความร้อนแก่ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน ซึ่งนอกจากจะ

สามารถเข้ามาช่วยลดเวลาในการทำปฏิกิริยาแล้วยังช่วยลดพลังงานที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาได้อีกด้วยซึ่งก็มีงานวิจัยหลายงานด้วยกันที่ได้ทำการศึกษาการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันของเซลลูโลสโดยใช้พลังงานไมโครเวฟในการให้ความร้อน ยกตัวอย่างเช่น

ในปี ค.ศ. 1999 Gourson *et al.* (1999) ได้พัฒนาการเตรียมฟิล์มพลาสติกจากปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันของไมโครคริสเตอไลน์เซลลูโลส โดยให้ความร้อนแก่ปฏิกิริยาโดยใช้พลังงานจากคลื่นไมโครเวฟในระบบที่ปราศจากตัวทำละลาย โดยใช้ลอโรอิลคลอไรด์เป็นสารตัดแปรและใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆเช่น ไคเมทิลอะมิโนไพรีดิน อลูมิเนียมออกไซด์ และโปแตสเซียมคาร์บอเนต ผลการศึกษาพบว่าภายใต้การใช้พลังงานไมโครเวฟที่พลังงาน 750 วัตต์ ปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันนี้สามารถเกิดขึ้นได้ภายในเวลา 9 นาที ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับการให้ความร้อนแบบปกติจะใช้เวลานานถึง 5 ชั่วโมง นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อใช้ไคเมทิลอะมิโนไพรีดินและอลูมิเนียมออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกันยังสามารถเพิ่มปริมาณผลผลิตขึ้นได้อีกด้วย

ต่อมาในปี ค.ศ.2002 Stage *et al.* (2002) ได้ศึกษาการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันของไมโครคริสเตอไลน์เซลลูโลสกับลอโรอิลคลอไรด์ซึ่งเป็นเอซิลคลอไรด์ที่มีสายโซ่โมเลกุลยาวในระบบตัวทำละลายเนื้อเดียวของลิเทียมคลอไรด์กับไคเมทิลอะซิทาไมด์ โดยการให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟ และใช้ไคเมทิลอะมิโนไพรีดินเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ผลการศึกษาพบว่าการใช้พลังงานความร้อนด้วยไมโครเวฟส่งผลให้เวลาในการทำปฏิกิริยาลดลงเป็นอย่างมาก โดยใช้เวลาเพียง 1 นาที เทียบกับการให้ความร้อนแบบปกติซึ่งจะใช้เวลา 30 นาที ถึง 2 วัน นอกจากนี้คณะผู้วิจัยยังได้ทำการศึกษาเกี่ยวกับระดับการแทนที่ (Degree of Substitution) น้ำหนักของเซลลูโลสตัดแปรที่เพิ่มขึ้น และปริมาณผลผลิตที่ได้จากการทดลอง พบว่าผลที่ได้จากการให้ความร้อนในทั้งสองระบบมีค่าใกล้เคียงกันดังนั้นการใช้คลื่นไมโครเวฟในการให้ความร้อนจึงเป็นวิธีที่ช่วยประหยัดในเรื่องของเวลาและพลังงานได้

สองปีต่อมา ในปี ค.ศ. 2004 Autova *et al.* (2004) ได้ศึกษาความเป็นไปได้ในการผลิตเซลลูโลสเสถียรจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์รีฟิเคชันระหว่างเมทิลเสติยเรตและไมโครคริสเตอไลน์เซลลูโลสภายใต้การให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟ โดยคณะวิจัยได้ศึกษาอิทธิพลของตัวแปรต่างๆในการทดลองที่มีต่อระดับการแทนที่ของเซลลูโลสเสติยเรต เช่น อัตราส่วนโมลของสารตั้งต้น ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา และพลังงานไมโครเวฟที่ใช้ ผลการศึกษาพบว่าสภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาคือ อัตราส่วนโมลระหว่างเซลลูโลสต่อเมทิลเสติยเรต เท่ากับ 1:3 ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้คือ  $0.25 \times 10^{-2}$  โมล ของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อเซลลูโลสหนึ่งโมล พลังงานไมโครเวฟที่ใช้คือ 600 วัตต์ เวลาในการทำปฏิกิริยา คือ 10 นาที และมีค่าระดับการแทนที่เท่ากับ 0.95

ในปีเดียวกันนั้นเอง Stage *et al.* (2004) ได้ทำการสังเคราะห์และศึกษาสมบัติของพลาสติกที่สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพ ซึ่งผลิตได้จากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของเซลลูโลสในระบบที่ใช้ตัวทำละลาย โดยนำเอาพลังงานไมโครเวฟมาใช้ในการให้ความร้อน โดยในขั้นตอนแรกนั้นจะละลายไมโครคริสตอลไลน์เซลลูโลสในตัวทำละลายร่วมของลิเทียมคลอไรด์และไดเมทิลอะซิทาไมด์ และดัดแปรไมโครคริสตอลไลน์เซลลูโลสด้วยลอโรอิลคลอไรด์โดยมีไดเมทิลอะมิโนไพรีดีนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และทำการวิเคราะห์ ระดับการแทนที่ของเซลลูโลสเอสเทอร์ที่ดัดแปรได้ จากนั้นจึงทำการศึกษาสมบัติของฟิล์มเซลลูโลสที่เตรียมได้ อาทิ สมบัติทางความร้อน สมบัติเชิงกล และความสามารถในการย่อยสลายทางชีวภาพ จากการทดลองพบว่า การใช้พลังงานไมโครเวฟจะทำให้เวลาในการทำปฏิกิริยาลดลง (1 นาที) ซึ่งน้อยกว่าการให้ความร้อนแบบปกติมาก และพบว่าพลาสติกที่มีระดับการแทนที่เท่ากับ 1.9 จะมีสมบัติเชิงกลดีที่สุด สำหรับการทดสอบความสามารถในการย่อยสลายทางชีวภาพนั้นพบว่าฟิล์มเซลลูโลสที่มีค่าระดับการแทนที่เท่ากับ 2.3 จะมีสมบัติเชิงกลลดลงมากที่สุดเมื่อทดสอบความสามารถในการย่อยสลายทางชีวภาพของฟิล์มด้วยวิธีฝังดิน

ต่อมาในปี ค.ศ. 2005 N. Joly *et al.* (2005) ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์และผลิตฟิล์มพลาสติกที่สามารถย่อยสลายทางชีวภาพจากเซลลูโลสที่ได้จากจีเลเยอร์ของต้นเกาลัด โดยการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของเซลลูโลสด้วยลอโรอิลคลอไรด์ในระบบตัวทำละลายร่วมของลิเทียมคลอไรด์และไดเมทิลอะซิทาไมด์ ในการทดลองนี้พลังงานจากคลื่นไมโครเวฟได้ถูกนำมาใช้ในการให้ความร้อนแก่ปฏิกิริยา และคณะวิจัยได้ทำการศึกษาเปรียบเทียบผลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและไม่ได้ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อสมบัติของฟิล์มที่เตรียมได้ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำการศึกษาได้แก่ ไดเมทิลอะมิโนไพรีดีน และไตรบิวทิลเอมีนซึ่งจัดเป็นสารอินทรีย์ที่มีสภาพเป็นเบส และโซเดียมคาร์บอเนต และแคลเซียมคาร์บอเนตซึ่งจัดเป็นสารอนินทรีย์ที่มีสภาพเป็นเบส ผลการศึกษาพบว่าชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาไม่มีผลต่อสมบัติทางความร้อนเช่น อุณหภูมิการสลายตัวของพลาสติก ในขณะที่เมื่อใช้แคลเซียมคาร์บอเนตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะพบว่าสมบัติเชิงกลของฟิล์มที่เตรียมได้มีสมบัติเชิงกลที่ดีที่สุด นอกจากนี้ยังพบว่าฟิล์มพลาสติกที่มีค่าระดับการแทนที่เท่ากับ 2.2 จะแสดงผลการย่อยสลายด้วยจุลินทรีย์ได้ดีที่สุด กล่าวคือเมื่อทดสอบสมบัติเชิงกลของฟิล์มดังกล่าวจะพบว่า ความแข็งแรงลดลงไปอย่างมากเนื่องจากฟิล์มมีการย่อยสลายที่เกิดขึ้นนั่นเอง

และในปี ค.ศ. 2008 Xu *et al.* (2008) ได้ศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของเฮมิเซลลูโลสจากฟางข้าวสาลีกับเอซิลคลอไรด์ชนิดต่างๆ คือ อะซิทิลคลอไรด์ โพรพิโนอิลคลอไรด์ ออกทานอิลคลอไรด์ ลอโรอิลคลอไรด์ พาลมิทอิลคลอไรด์ สเตียโรอิลคลอไรด์ และโอเลโออิลคลอไรด์ โดยใช้โบรมอแซนนิไมด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และใช้ไดเมทิลฟอร์มาไมด์และลิเทียมคลอไรด์เป็นตัวทำละลายร่วม ภายใต้การให้ความร้อนด้วยพลังงานไมโครเวฟ คณะวิจัยได้ทำการศึกษาผล



ของเอซิลคลอไรด์ชนิดต่างๆที่มีผลต่อระดับขึ้นการแทนที่ของหมู่ไฮดรอกซิลในเฮมิเซลลูโลส และพบว่าค่าระดับขึ้นการแทนที่มีค่าสูงถึง 1.34 ภายในระยะเวลาการทำปฏิกิริยาเพียง 5 นาที อย่างไรก็ตามก็พบว่าการใช้พลังงานไมโครเวฟในการให้ความร้อนจะทำให้เฮมิเซลลูโลสเกิดการสลายตัวไปบางส่วน และส่งผลให้เฮมิเซลลูโลสดัดแปรมีสมบัติทางความร้อนที่ลดลงเมื่อเทียบกับการใช้พลังงานความร้อนแบบปกติ



## อุปกรณ์และวิธีการวิจัย

### สารเคมีและเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

วัตถุดิบที่ใช้ในการทดลอง เปลือกข้าวโพด จำนวน 2,000 กรัม

สารเคมี สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง แสดงดังตารางที่ 2

ตารางที่ 2 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

| ชื่อสารเคมี       | สูตรเคมี                                   | ความบริสุทธิ์ | บริษัทผู้ผลิต       |
|-------------------|--------------------------------------------|---------------|---------------------|
| Acetone           | $\text{CH}_3\text{COCH}_3$                 | 99.5%         | RCL Labscan limited |
| Chloroform        | $\text{CHCl}_3$                            | 88.0%         | RCL Labscan limited |
| Dichloromethane   | $\text{CH}_2\text{Cl}_2$                   | 99.8%         | RCL Labscan limited |
| DMAc              | $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$            | 99.0%         | Fluca Chemic A.G.   |
| Ethanol           | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$          | 99.8%         | กรมสรรพสามิต        |
| Hydrochloric acid | $\text{HCl}$                               | 37.0%         | RCL Labscan limited |
| Hydrogen peroxide | $\text{H}_2\text{O}_2$                     | 35.0%         | QRëC™               |
| Lauroyl chloride  | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CClO}$ | 98.0%         | Merck schuchardt    |
| Pyridine          | $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$             | 99.5%         | Merck schuchardt    |
| Sodium hydroxide  | $\text{NaOH}$                              | 97.0%         | RCL Labscan limited |
| Toluene           | $\text{C}_7\text{H}_8$                     | 99.5%         | RCL Labscan limited |

### อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

1. Hot plate and Stirrer
2. บีกเกอร์ 50 100 250 2,000 และ 5,000 มิลลิลิตร
3. แท่งแก้วคนสาร
4. เทอร์โมมิเตอร์  $100^\circ\text{C}$
5. กระจกนาฬิกาขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 7 เซนติเมตร
6. ตะแกรงร่อนขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 15 เซนติเมตร
7. ตู้อบ (hotbox oven size 2) รุ่น GALLENKAMP บริษัท ไทยโพลีเมติก จำกัด
8. แท่งแม่เหล็กกวนสารขนาดความยาว 2 และ 5 เซนติเมตร
9. กระดาษกรองเบอร์ 4

10. เตาไมโครเวฟ

11. แม่พิมพ์แก้วขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 15 เซนติเมตร

### เครื่องมือที่ใช้ในการทดสอบสมบัติต่างๆของผงเซลลูโลสและเซลลูโลสดัดแปร

- **เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrometer, FT - IR)** เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทมิเตอร์ที่ใช้คือรุ่น Spectrum RX ซึ่งใช้ในการตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันและหาระดับการแทนที่ของหมู่ฟังก์ชัน (Degree of Substitution) ในเซลลูโลสดัดแปรที่เตรียมได้
- **กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM)** รุ่นที่ใช้คือ SEM:JEOL:JSM-5410LV ใช้ตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาของเซลลูโลสดัดแปรที่เตรียมได้
- **เครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกโตรมิเตอร์ (Nuclear Magnetic Resonance, NMR)** รุ่นที่ใช้คือ Inova 500 MHz บริษัท Varian ใช้ในการยืนยันหมู่ฟังก์ชันในเซลลูโลสดัดแปรที่เตรียมได้
- **เครื่องดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งคาลอริมิเตอร์ (Differential Scanning Calorimeter, DSC)** รุ่นที่ใช้คือ Mettler Toledo DSC822° ใช้วิเคราะห์อุณหภูมิกลาสรานสีชันและอุณหภูมิการหลอมเหลวของเซลลูโลสดัดแปรที่เตรียมได้
- **เทอร์โมกราวิเมตริกแอนาไลซิส (Thermogravimetric Analysis, TGA)** รุ่นที่ใช้ Mettler Toledo, TGA/SDTA 851° ใช้วิเคราะห์อุณหภูมิการสลายตัวและเสถียรภาพทางความร้อนของเซลลูโลสเทียบกับเซลลูโลสดัดแปรที่เตรียมได้

### เครื่องมือที่ใช้ในการทดสอบคุณสมบัติของฟิล์มเซลลูโลสดัดแปร

- **เครื่องทดสอบความทนแรงดึง (Universal Testing Machine, UTM)** รุ่นที่ใช้คือ MODELL LLOYD LR 10K ใช้ทดสอบความทนแรงดึงของฟิล์มเซลลูโลสดัดแปรที่เตรียมได้

### ขั้นตอนการทดลอง

#### ขั้นตอนที่ 1 การเตรียมเซลลูโลสจากเปลือกข้าวโพด

##### การกำจัดลิกนิน (Delignification) และการฟอกขาว (Bleaching)

ตัดเปลือกข้าวโพดเป็นชิ้นเล็กๆ แล้วชั่งมา 500 กรัม นำมาต้มกับน้ำเดือดเป็นเวลา 1 ชั่วโมง นำมากรองและล้างด้วยน้ำกลั่น แล้วจึงนำมาต้มด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ความ

เข้มข้น 0.5 M โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 70-80°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จากนั้นกรองแล้วล้างด้วยน้ำกลั่น เพื่อกำจัดคลินิน จะได้เปลือกข้าวโพดที่มีลักษณะเป็นเส้นใย แล้วนำเยื่อเปลือกข้าวโพดมาต้มต่อด้วยสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ( $H_2O_2$ ) ความเข้มข้น 5%W/V เตรียมในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.5 M ที่อุณหภูมิ 70-80°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เพื่อทำการฟอกขาวเส้นใยเปลือกข้าวโพด จากนั้นกรองแล้วล้างไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ออกด้วยน้ำกลั่น

#### การไฮโดรไลซิส (Hydrolysis)

ทำการย่อยเยื่อเปลือกข้าวโพดที่ได้จากขั้นตอนการฟอกขาว โดยนำมาต้มด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริก (HCl) เข้มข้น 2 M ที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นนำผงเซลลูโลสที่ย่อยได้มากรองและล้างด้วยน้ำกลั่น แล้วทดสอบด้วย pH paper ให้สารละลายที่มีฤทธิ์เป็นกลาง แล้วนำผงเซลลูโลสที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 48 ชั่วโมง ผงเซลลูโลสที่ได้จะมีลักษณะหยาบ จึงต้องนำมาบดเพื่อให้ได้ผงที่ละเอียดขึ้น จากนั้นนำไปหาปริมาณเซลลูโลสที่มีอยู่ในเปลือกข้าวโพด (%yield) คำนวณสูตรได้จากสมการที่ 1

$$\% \text{ conversion} = \frac{\text{น้ำหนักเซลลูโลสที่สกัดได้}}{\text{น้ำหนักเปลือกข้าวโพดก่อนการสกัด}} \times 100 \quad (1)$$

#### ขั้นตอนที่ 2 การดัดแปรผงเซลลูโลสจากฟางข้าวด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

นำผงเซลลูโลสจากเปลือกข้าวโพดที่ผ่านการไฮโดรไลซิสแล้วซึ่งมาจำนวน 2 กรัม นำผงเซลลูโลสมาทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันโดยกวนผงเซลลูโลส 2 กรัม ในตัวทำละลายโทลูอีน (Toluene) ปริมาณ 15 มิลลิลิตร คนสารตลอดเวลาเป็นเวลา 10 นาที จากนั้นทำการเติมไพรีดีน (Pyridine) ปริมาณ 5 มิลลิลิตร และลอโรอิลคลอไรด์ (Lauroyl Chloride) ปริมาณ 10 มิลลิลิตร ลงในสารละลายแล้วคนสารตลอดเวลา เป็นเวลา 10 นาที ต่อมานำสารละลายที่ได้มาทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน โดยใช้พลังงานไมโครเวฟในการให้ความร้อนทำการควบคุมสภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (กำลังวัตต์และระยะเวลา) ตามที่กำหนด สภาวะในการทำปฏิกิริยาแสดงดังตาราง 3

ตาราง 3 สภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

| กำลังวัตต์ (W) | ระยะเวลา (min)                       |
|----------------|--------------------------------------|
| 100            | 1, 1.5, 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 |
| 300            | 1, 1.5, 2                            |

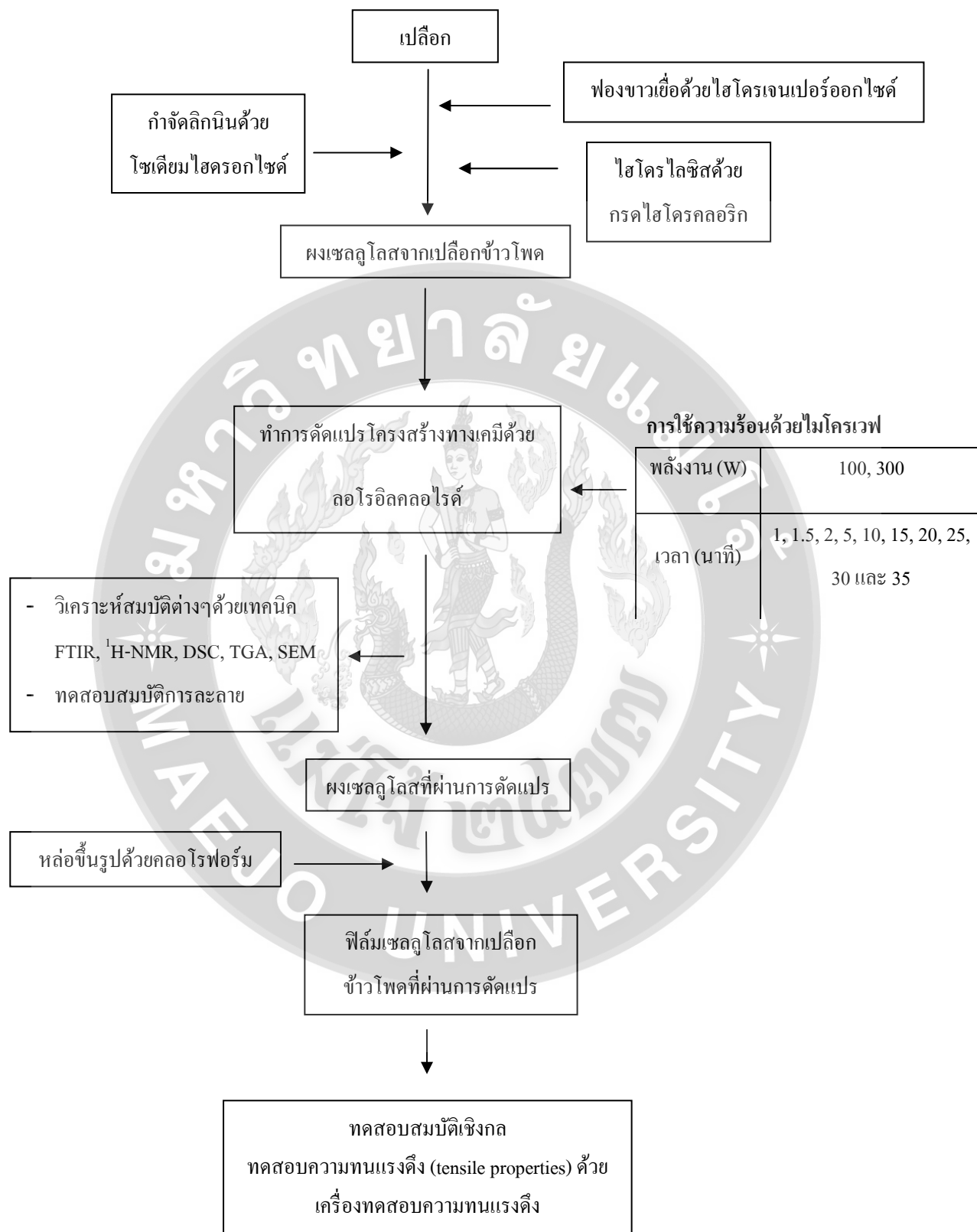
หลังจากการทำปฏิกิริยาเสร็จสิ้นลง ทำการหยุดปฏิกิริยาโดยการตกตะกอนและล้างผงเซลลูโลสตัดแปรด้วยเอทานอล หลังจากนั้นกรองผงเซลลูโลสตัดแปรและนำไปอบที่อุณหภูมิ 60°C เป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมง เก็บผงเซลลูโลสจากเปลือกข้าวโพดที่ผ่านการตัดแปรลงในโถดูดความชื้น (Desicator) ทำการชั่งน้ำหนักผงเซลลูโลสตัดแปรที่ได้ จากนั้นคำนวณหาร้อยละของน้ำหนักที่เพิ่มขึ้น (% Weight Increase) ของผงเซลลูโลสตัดแปรที่ได้ จากสมการ 2

$$\% \text{ Weight Increase} = \frac{\text{น้ำหนักเซลลูโลสหลังตัดแปร} - \text{น้ำหนักเซลลูโลสก่อนตัดแปร}}{\text{น้ำหนักเซลลูโลสก่อนตัดแปร}} \times 100 \quad (2)$$

### ขั้นตอนที่ 3 การขึ้นรูปแผ่นฟิล์มเซลลูโลสตัดแปร

นำผงเซลลูโลสจากเปลือกข้าวโพดที่ผ่านการตัดแปรแล้วซึ่งมา 1.50 กรัม ละลายในสารละลายคลอโรฟอร์ม 80 มิลลิลิตร ทำการคนให้ผงเซลลูโลสตัดแปรละลายในคลอโรฟอร์มโดยใช้แท่งแม่เหล็กกวนสารละลาย แล้วนำไปใส่ในเครื่อง Ultrasonic bath เป็นเวลา 10 นาที จากนั้นนำมาเทขึ้นรูปเป็นแผ่นฟิล์มโดยเทสารละลายเซลลูโลสลงในแม่พิมพ์แก้ว หลังจากนั้นรอให้คลอโรฟอร์มระเหยจนหมด แล้วทำการลอกแผ่นฟิล์มเซลลูโลสตัดแปร

สำหรับการทดลองโดยรวมของการเตรียมฟิล์มเซลลูโลสตัดแปรจากเปลือกข้าวโพดด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันในงานวิจัยนี้ แสดงดังภาพที่ 14



ภาพที่ 14 ขั้นตอนการทดลองโดยรวมของการเตรียมฟิล์มเซลลูโลสตัดแปรรูปจากเปลือกข้าวโพด

### การวิเคราะห์และทดสอบสมบัติของผงเซลลูโลสตัดแปรร

#### การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันและโครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FT-IR)

นำผงเซลลูโลสจากเปลือกข้าวโพดที่ผ่านการตัดแปรรแล้วและโพแทสเซียมโบรไมด์ (KBr) ที่อบแห้งในอัตราส่วน 1 มิลลิกรัมต่อ 200 มิลลิกรัม ใช้โกร่งบดให้ละเอียดเป็นเนื้อเดียวกันแล้วจึงนำไปอัด ด้วยความดันประมาณ 1500 - 2000 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว ให้กลายเป็นแผ่นฟิล์มบาง (KBr pellet) จากนั้นนำมาวางลงบนแผ่น (pellet) เอาสก็อตเทปปิดเพื่อยึดสารตัวอย่างไว้กับ sample holder แล้วนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทมิเตอร์ในช่วงความถี่ 4000 – 400  $\text{cm}^{-1}$

#### การหาค่าระดับการแทนที่ของหมู่ไฮดรอกซิลในเซลลูโลสตัดแปรร

การหาค่าระดับการแทนที่สามารถหาได้โดยการตรวจสอบด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี คำนวณได้จากสมการที่ 3

$$\text{DS (ester linkage)} = \frac{A_{1745}}{A_{1060}} \quad (3)$$

โดยที่  $A_{1745}$  เป็นค่าของพื้นที่ใต้พีคของพันธะเอสเทอร์ที่ความยาวคลื่น 1745  $\text{cm}^{-1}$

$A_{1060}$  เป็นค่าของพื้นที่ใต้พีคของ C-O ของวงน้ำตาลที่ความยาวคลื่น 1060  $\text{cm}^{-1}$

#### การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันและโครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (NMR)

นำผงเซลลูโลสที่ผ่านการตัดแปรรแล้วมาละลายในด้วย  $\text{CDCl}_3$  ใส่ลงในขวดแก้วขนาดเล็ก Stir เพื่อให้เซลลูโลสละลายใน  $\text{CDCl}_3$  เตรียมหลอด NMR โดยเติมสารละลายเซลลูโลสลงในหลอด NMR นำไปตรวจวัดด้วยเครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์

#### สมบัติการละลายของผงเซลลูโลสตัดแปรร

ทดสอบสมบัติการละลายของเซลลูโลสโดยใช้ตัวทำละลาย 5 ชนิด คือ อะซิโตน (Acetone) ไดเมทิลอะเซตาไมด์ (DMAc) โทลูอิน (Toluene) คลอโรฟอร์ม (Chloroform) และไดคลอโรมีเทน (Dichloromethane) โดยใช้ปริมาณของเซลลูโลสตัดแปรร 0.1 กรัม ละลายในตัวทำละลาย 1

มิลลิลิตร โดยทำการละลายที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 30 นาที สังเกตการละลายของเซลลูลอสดัดแปร และบันทึกผล

### การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยา

นำผงเซลลูลอสที่ผ่านการดัดแปรแล้วมาละลายในเอทานอล หยดเซลลูลอสลงบนแท่นติดสารตัวอย่าง นำไปอบเพื่อให้เอทานอลระเหยออกไปจากนั้นนำไปเคลือบด้วยทองที่มีความหนา 15 นาโนเมตร และทดสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ที่กระแส 10 กิโลโวลต์ ปรับกำลังขยายและความคมชัดของภาพที่แสดงผลบนจอคอมพิวเตอร์ บันทึกภาพที่ได้

### วิเคราะห์สมบัติทางความร้อน

#### อุณหภูมิการสลายตัว

วิเคราะห์และตรวจสอบอุณหภูมิการสลายตัวของเซลลูลอสดัดแปรด้วย เทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกแอนาไลซิส (*Thermogravimetric Analysis : TGA*) โดยการนำผงเซลลูลอสดัดแปรที่ผ่านการอบที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง มาทำการให้ความร้อนด้วยอัตราเร็ว 10°C ต่อ 1 นาที โดยให้อุณหภูมิจาก 25°C ไปจนถึง 600°C ภายใต้อากาศของไนโตรเจนและทำการวิเคราะห์เสถียรภาพทางความร้อนและช่วงอุณหภูมิการสลายตัวของเซลลูลอสโดยดูจากน้ำหนักที่หายไปของเซลลูลอส

#### อุณหภูมิกลาสทรานซิชันและอุณหภูมิการหลอมเหลว

วิเคราะห์และตรวจสอบอุณหภูมิกลาสทรานซิชันและอุณหภูมิการหลอมเหลวของเซลลูลอสดัดแปรด้วยเครื่องดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ (*Differential Scanning Calorimeter, DSC*) โดยใช้ผงเซลลูลอสปริมาณ 5-10 มิลลิกรัม มาบรรจุลงในแพนอะลูมิเนียม (*PANS*) จากนั้นทำการทดสอบเทียบกับแพนอ้างอิงโดยตั้งค่าอุณหภูมิจาก 50°C ถึง 250°C โดยอัตราในการให้ความร้อน 20°C ต่อ 1 นาที ภายใต้อากาศของไนโตรเจน

### การทดสอบสมบัติความทนแรงดึง (Tensile test) ของฟิล์มเซลลูลอสดัดแปร

ทดสอบฟิล์มเซลลูลอสดัดแปรตามมาตรฐานการทดสอบ ASTM D882 โดยใช้ฟิล์มที่มีขนาด 7.50 x 0.80 เซนติเมตร ใช้ระยะห่างระหว่างตัวจับขึ้นทดสอบ 5 เซนติเมตร และทำการดึงด้วยความเร็ว 5 มิลลิเมตรต่อนาที แล้วรายงานค่าความทนแรงดึง ค่ามอดูลัสและค่าร้อยละการยืดตัวที่จุดขาดของฟิล์มเซลลูลอส



### ขอบเขตของโครงการวิจัย

งานวิจัยนี้เกิดขึ้นเพื่อศึกษาหาแนวทางการสังเคราะห์เซลลูโลสดัดแปรจากเศษเปลือกข้าวโพด เพื่อนำไปเตรียมเป็นฟิล์มที่มีความสามารถในการย่อยสลายทางชีวภาพ โดยการดัดแปรโครงสร้างทางเคมีด้วยคลอไรด์ของกรดไขมัน (fatty acid chloride) ด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน ภายใต้ระบบที่ใช้ไทลูอินและไพรีดีนเป็นตัวทำละลายและตัวเร่งปฏิกิริยาตามลำดับ โดยใช้พลังงานไมโครเวฟในการให้ความร้อน พร้อมหาสภาวะที่เหมาะสมในการดัดแปรเซลลูโลส อาทิ พลังงานและระยะเวลาที่ใช้ในการดัดแปร รวมไปถึงทำการตรวจสอบโครงสร้างทางเคมี สมบัติทางกายภาพ และสมบัติทางความร้อน และสมบัติความทนแรงดึงของฟิล์มเซลลูโลสดัดแปรที่เตรียมได้



## ผลการวิจัยและวิจารณ์ผลการวิจัย

ในงานวิจัยนี้ทำการสังเคราะห์เซลลูโลสจากเปลือกข้าวโพด หลังจากนั้นทำการดัดแปรโครงสร้างทางเคมีของเซลลูโลสจากเปลือกข้าวโพดด้วยการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันระหว่างเซลลูโลสกับคลอไรด์ของกรดไขมัน โดยใช้พลังงานไมโครเวฟในการให้ความร้อนเพื่อให้เซลลูโลสมีสมบัติที่สามารถขึ้นรูปเป็นฟิล์มพลาสติกได้ ทำการศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของเซลลูโลส อาทิ พลังงานและระยะเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา โดยพิจารณาจากร้อยละน้ำหนักของเซลลูโลสดัดแปรที่เพิ่มขึ้น (% Weight Increase) และการหาค่าระดับการแทนที่ (Degree of Substitution) ของหมู่ OH ในโครงสร้างของเซลลูโลส ยืนยันการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างภายหลังการดัดแปรโดยการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของผงเซลลูโลสที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR) และทดสอบสมบัติการละลาย ทำการวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริก อะนาไลซิส (Thermogravimetric Analysis, TGA) และเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งคาลอริเมตรี (Differential Scanning Calorimetry, DSC) ทำการวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของผงเซลลูโลสดัดแปรด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM) จากนั้นทำการขึ้นรูปเซลลูโลสดัดแปรเป็นแผ่นฟิล์มแล้วทำการทดสอบความแข็งแรงของฟิล์มเซลลูโลสดัดแปรด้วยเครื่องทดสอบความทนแรงดึง (Universal Testing Machine, UTM) โดยผลการทดลองต่างๆ แสดงดังรายละเอียดต่อไปนี้

### 1. การหาปริมาณเซลลูโลสจากเปลือกข้าวโพด (% Conversion)

งานวิจัยนี้ได้ทำการสกัดเซลลูโลสจากเปลือกข้าวโพดสดครั้งละ 500 กรัม จำนวน 3 ครั้งโดยวิธีการกำจัดลิกนิน ทำการฟอกขาวแล้วทำการไฮโดรไลซิส การหาปริมาณเซลลูโลสที่สกัดได้จากเปลือกข้าวโพด (% conversion) ทำได้โดยชั่งน้ำหนักเซลลูโลสที่สกัดได้จากเปลือกข้าวโพดเทียบกับน้ำหนักของเปลือกข้าวโพดก่อนการสกัด แล้วคำนวณหาปริมาณเซลลูโลสที่มีอยู่ในเปลือกข้าวโพด (% conversion) ได้จากสมการ 1

$$\% \text{ conversion} = \frac{\text{น้ำหนักเซลลูโลสที่สกัดได้ (g)}}{\text{น้ำหนักเปลือกข้าวโพดก่อนการสกัด (g)}} \times 100 \quad (1)$$

น้ำหนักเซลลูโลสที่สกัดได้จากเปลือกข้าวโพด 3 ครั้ง และค่าเฉลี่ย แสดงดังตาราง 4

ตาราง 4 น้ำหนักเซลลูโลสที่สกัดได้จากเปลือกข้าวโพด

| ครั้งที่สกัด | 1     | 2     | 3     | เฉลี่ย       |
|--------------|-------|-------|-------|--------------|
| น้ำหนัก      | 11.39 | 11.67 | 11.45 | <u>11.50</u> |
| เซลลูโลส (g) |       |       |       |              |

$$\begin{aligned}
 \text{ดังนั้น \% conversion} &= \frac{\text{น้ำหนักเซลลูโลสที่สกัดได้ (g)}}{\text{น้ำหนักเปลือกข้าวโพดก่อนการสกัด (g)}} \times 100 \\
 &= \frac{11.50}{500} \times 100 \\
 &= 2.30\%
 \end{aligned}$$

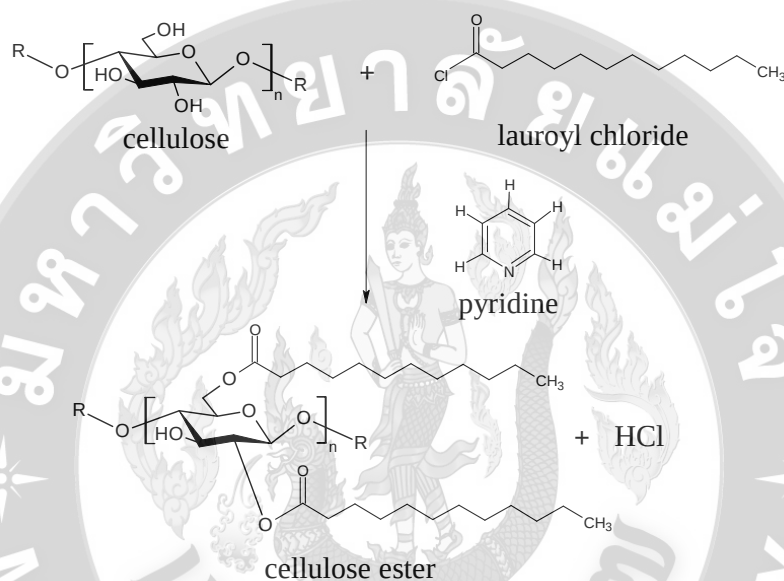
ดังนั้นจากการทดลองหาปริมาณของเซลลูโลสที่สกัดได้จากเปลือกข้าวโพด มีค่าเท่ากับ 2.30 % และผลการทดลองยังพบว่าเซลลูโลสที่สกัดได้มีลักษณะเป็นผงสีขาวละเอียด แสดงดังภาพที่ 15



ภาพที่ 15 เซลลูโลสที่สกัดได้จากเปลือกข้าวโพด

## 2. การเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของเซลลูโลส

หลังจากที่ได้ผงเซลลูโลสจากเปลือกข้าวโพดในขั้นตอนที่ 1 แล้ว จากนั้นจึงทำการสังเคราะห์เซลลูโลสเอสเทอร์ โดยการดัดแปรโครงสร้างทางเคมีของเซลลูโลสด้วยการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างเซลลูโลสกับคลอไรด์ของกรดไขมันชนิดลอโรอิลคลอไรด์ ด้วยการใช้พลังงานไมโครเวฟในการให้ความร้อน ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของเซลลูโลสจากเปลือกข้าวโพดแสดงดังภาพ 16



ภาพที่ 16 ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของเซลลูโลส

จากปฏิกิริยาจะเห็นได้ว่าผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นคือเซลลูโลสเอสเทอร์ชนิดเซลลูโลสลอเรต (cellulose laurate) ซึ่งเกิดจากการแทนที่ของสายโซ่อะลิฟาติกของลอโรอิลคลอไรด์ ณ ตำแหน่งของหมู่ไฮดรอกซิลในเซลลูโลส และจากการแทนที่ของสายโซ่ลอริกนี้เองทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีน้ำหนักที่เพิ่มขึ้น แต่เนื่องจากเซลลูโลสเป็นพอลิเมอร์ที่มีสายโซ่ยาวและใน 1 หน่วยซ้ำๆกันของเซลลูโลส (repeating unit) มีตำแหน่ง OH วางอยู่ 3 ตำแหน่ง ในการเข้าทำปฏิกิริยานั้นสายโซ่ลอริกอาจไม่ได้เข้าทำปฏิกิริยา ณ ตำแหน่ง OH ที่วางอยู่ทุกตำแหน่ง ทำให้น้ำหนักของผลิตภัณฑ์ที่ได้ย่อมแตกต่างกันไปตามสภาวะที่ใช้ในการดัดแปรเซลลูโลสแต่ละตัว ดังนั้นเพื่อศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาจึงต้องมีการหาร้อยละน้ำหนักที่เพิ่มขึ้นและหาค่าระดับการแทนที่ในเซลลูโลสดัดแปรที่เตรียมได้จากแต่ละสภาวะซึ่งแสดงดังหัวข้อถัดไป

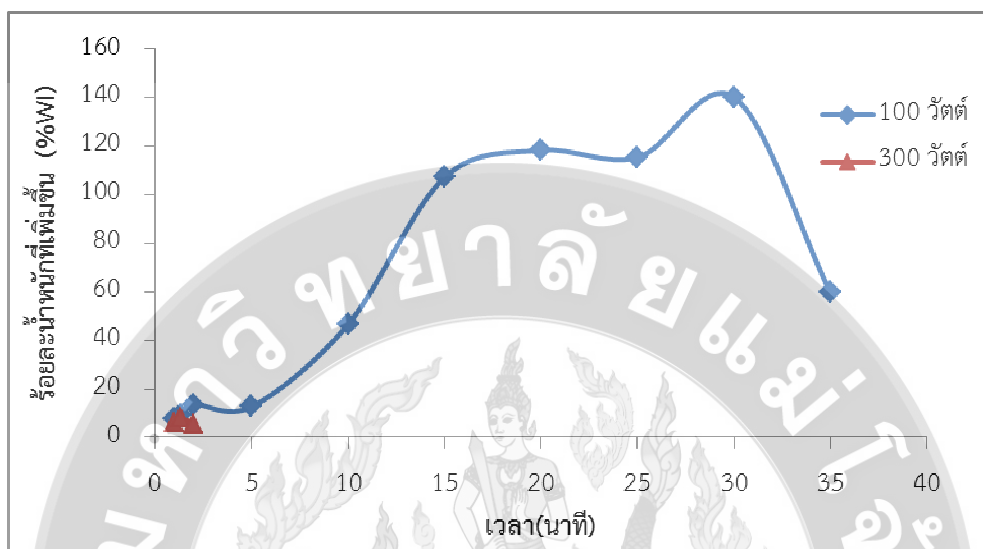
### 3. การหาค่าร้อยละน้ำหนักที่เพิ่มขึ้น (%Weight Increase)

การทดลองนี้ได้ทำการตัดแปรโครงสร้างทางเคมีของเซลล์โลสด้วยลอโรอิลคลอไรด์จากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน ได้ผลิตภัณฑ์เป็นเซลล์โลสลดเรต ส่งผลให้เซลล์โลสภายหลังการตัดแปรมีน้ำหนักที่เพิ่มขึ้นจากเดิม เนื่องจากโครงสร้างที่เปลี่ยนแปลงไป ทั้งนี้ น้ำหนักที่เพิ่มขึ้นนั้นขึ้นอยู่กับสถานะที่ใช้ในการตัดแปร เช่น พลังงานที่ใช้ในการให้ความร้อนและระยะเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา เป็นต้น การคำนวณหาค่าร้อยละของเซลล์โลสตัดแปรที่เพิ่มขึ้น (% Weight Increase) คำนวณได้จากสมการ 2 และผลร้อยละน้ำหนักของเซลล์โลสตัดแปรที่เพิ่มขึ้นที่พลังงาน (W) และระยะเวลา (min) ต่างๆ แสดงดังตาราง 5

ตาราง 5 ร้อยละน้ำหนักของเซลล์โลสตัดแปรที่เพิ่มขึ้น (% Weight Increase)

| พลังงาน<br>(W) | เวลา<br>(min) | น้ำหนัก<br>เซลล์โลสก่อน<br>ตัดแปร (g) | น้ำหนักเซลล์โลส<br>ภายหลังตัดแปร<br>(g) | ร้อยละน้ำหนักเซลล์โลสที่<br>เพิ่มขึ้น<br>(%Weight Increase) |
|----------------|---------------|---------------------------------------|-----------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| 100            | 1.00          | 2.0015                                | 2.1526                                  | 7.73                                                        |
|                | 1.30          | 2.0010                                | 2.1861                                  | 9.25                                                        |
|                | 2.00          | 2.0005                                | 2.2745                                  | 13.70                                                       |
|                | 5.00          | 2.0004                                | 2.2541                                  | 12.68                                                       |
|                | 10.00         | 2.0004                                | 2.9331                                  | 46.62                                                       |
|                | 15.00         | 2.0005                                | 4.1456                                  | 107.23                                                      |
|                | 20.00         | 2.0006                                | 4.3702                                  | 118.44                                                      |
|                | 25.00         | 2.0005                                | 4.3093                                  | 115.41                                                      |
|                | 30.00         | 2.0005                                | 4.8064                                  | 140.26                                                      |
|                | 35.00         | 2.0012                                | 3.1985                                  | 59.83                                                       |
| 300            | 1.00          | 2.0007                                | 2.1191                                  | 5.92                                                        |
|                | 1.30          | 2.0005                                | 2.1596                                  | 7.95                                                        |
|                | 2.00          | 2.0013                                | 2.1148                                  | 5.67                                                        |

จากการทดลองในตาราง 5 สามารถนำข้อมูลที่ได้มาสร้างกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละน้ำหนักของเซลลูโลสตัดแปรที่เพิ่มขึ้นกับระยะเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่พลังงานต่างๆ แสดงดังภาพที่ 17



ภาพที่ 17 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละน้ำหนักของเซลลูโลสตัดแปรที่เพิ่มขึ้นกับระยะเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่พลังงานต่างๆ

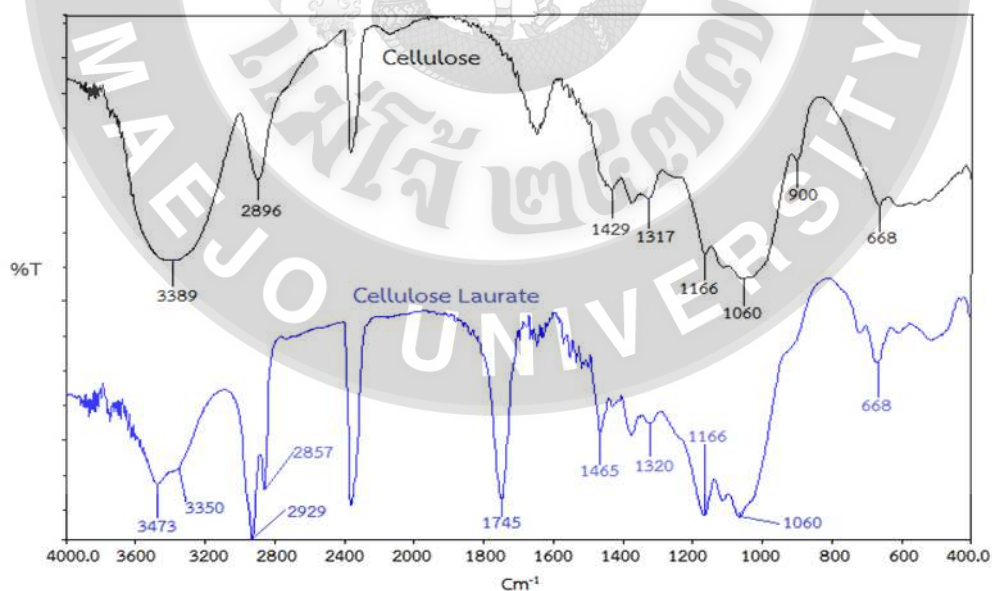
จากภาพ 17 จะพบว่าพลังงานและระยะเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยามีผลต่อน้ำหนักของเซลลูโลสตัดแปรที่เตรียมได้ กล่าวคือเมื่อพิจารณาที่พลังงานคงที่ ถ้าเพิ่มระยะเวลาที่ใช้ในการตัดแปรให้มากขึ้น ค่าร้อยละน้ำหนักที่เพิ่มขึ้นของเซลลูโลสตัดแปรก็จะมีค่าเพิ่มขึ้น แต่อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มระยะเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยามากขึ้นจนถึงจุดๆ หนึ่ง จะพบว่าค่าร้อยละน้ำหนักที่เพิ่มขึ้นของเซลลูโลสตัดแปรมีค่าลดลง เช่น เมื่อพิจารณาที่พลังงาน 100 วัตต์ ถ้าเพิ่มระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาจาก 1 นาที ไปจนถึง 30 นาที การทดลองพบว่าค่าร้อยละน้ำหนักของเซลลูโลสตัดแปรมีแนวโน้มที่มีค่าเพิ่มขึ้น โดยร้อยละน้ำหนักที่เพิ่มขึ้นของเซลลูโลสตัดแปรที่เพิ่มขึ้นมากที่สุดคือร้อยละ 140.26 แต่เมื่อเพิ่มระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาไปถึง 35 นาที ผลการทดลองพบว่าร้อยละน้ำหนักที่เพิ่มขึ้นของเซลลูโลสตัดแปรมีค่าลดลงอย่างมาก

ทั้งนี้จะพบว่าเซลลูโลสภายหลังการตัดแปรมีน้ำหนักเพิ่มขึ้นจากเดิมก็เนื่องจากหมู่ไฮดรอกซิลของเซลลูโลสถูกแทนที่ด้วยสายโซ่อะลิฟาติกของลอโรอิลคลอไรด์เกิดเป็นเซลลูโลสลอเรต (cellulose laurate) การแทนที่ของสายโซ่นี้จะส่งผลให้ความแข็งแรงของพันธะไฮโดรเจนในเซลลูโลสลดลง และส่งผลให้น้ำหนักเซลลูโลสตัดแปรที่สังเคราะห์ได้มีค่าเพิ่มขึ้นนั่นเอง

และเมื่อพิจารณาที่ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาของที่ พลังงานในการทำปฏิกิริยาจะมีผลต่อค่าร้อยละน้ำหนักที่เพิ่มขึ้นของเซลลูโลสเช่นเดียวกัน ยกตัวอย่างเช่น ที่เวลา 1 นาที เมื่อเพิ่มพลังงานในการทำปฏิกิริยาจาก 100 วัตต์ เพิ่มเป็น 300 วัตต์ พบว่าร้อยละน้ำหนักของเซลลูโลสดัดแปรที่จะมีค่าลดลงจากร้อยละ 7.73 เป็นร้อยละ 5.92 ทั้งนี้อาจเกิดจากเซลลูโลสดัดแปรที่สังเคราะห์ได้อาจเกิดการสลายตัวเนื่องมาจากการได้รับความร้อนสูงจากพลังงานไมโครเวฟที่สูงขึ้นมากนั่นเอง

#### 4. การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรด สเปกโทรสโคปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR)

ในการวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันและโครงสร้างทางเคมีของเซลลูโลสและเซลลูโลสดัดแปรจากเปลือกข้าวโพดที่สังเคราะห์ได้ จะใช้เทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี ซึ่งเป็นเทคนิคหนึ่งที่ยอมรับใช้ในการวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันและโครงสร้างทางเคมีของสารตัวอย่าง โดยใช้หลักการที่ว่าหมู่ฟังก์ชันของสารแต่ละชนิดจะมีความสามารถในการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดที่ความยาวคลื่นแตกต่างกันและมีลักษณะเฉพาะตัว ซึ่งอินฟราเรดสเปกตรัมของการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดจะอยู่ในช่วง  $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$  โดยการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของหมู่ฟังก์ชันต่างๆของเซลลูโลสจากเปลือกข้าวโพดทั้งก่อนและหลังจัดการดัดแปร แสดงดังภาพ 18 และตารางที่ 6



ภาพที่ 18 อินฟราเรดสเปกตรัมของเซลลูโลสก่อนการดัดแปรและเซลลูโลสภายหลังการดัดแปร

ตารางที่ 6 แสดงค่าการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของหมู่ฟังก์ชันต่างๆ ของเซลลูโลสและเซลลูโลสที่ดัดแปรจากเปลือกข้าวโพด

| Wavenumbers ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Band Assignments                                                                       |
|----------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Cellulose</b>                 |                                                                                        |
| 3389                             | OH stretching                                                                          |
| 2896                             | CH stretching of $\text{CH}_2$                                                         |
| 1662                             | H – O – H bending of absorbed water                                                    |
| 1429                             | CH wagging ( in – plan bending )                                                       |
| 1382                             | CH bending ( deformation stretch )                                                     |
| 1317                             | CH wagging                                                                             |
| 1166                             | Anti-symatric bridge C–O–C stretching                                                  |
| 1060                             | Anti-symatric in – plane ring stretch                                                  |
| 900                              | Anti – symatric out – of – phase ring stretch ; C1 – O – C4; $\beta$ - glucosidic bond |
| 668                              | O – H out of plane bending                                                             |
| <b>Cellulose lauate</b>          |                                                                                        |
| 3473,3350                        | OH stretching                                                                          |
| 2929, 2857                       | CH stretching of $\text{CH}_2$                                                         |
| 1745                             | C = O stretching of ester                                                              |
| 1465,1320                        | $\text{CH}_2$ bending, C – H bending                                                   |
| 1060                             | C – O stretching                                                                       |
| 668                              | O – H out of plane bending                                                             |
| 3389                             | OH stretching                                                                          |
| 2896                             | CH stretching of $\text{CH}_2$                                                         |

จากภาพที่ 17 และตารางที่ 5 จะพบว่าอินฟราเรดสเปกตรัมของเซลลูโลสจากเปลือกข้าวโพดก่อนการดัดแปร แสดงพีกที่เด่นชัดคือ ที่ตำแหน่ง  $3389 \text{ cm}^{-1}$  ของหมู่ไฮดรอกซิล (OH stretching) และ ที่ตำแหน่ง  $2896 \text{ cm}^{-1}$  พีก CH stretching ของหมู่เมทิล ( $\text{CH}_2$ )

หลังจากทำการดัดแปรเซลลูโลสแล้วจะพบว่า พีกที่ตำแหน่ง  $3473$  และ  $3350 \text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นตำแหน่งของหมู่ไฮดรอกซิลที่เหลือยู่ที่ไม่ถูกแทนที่ในโซ่ของลอโรอิลคลอไรด์ ทำให้มีความสูง



ของฟิสิกส์ต่ำลงเนื่องจากการที่หมู่ไฮดรอกซิลในโครงสร้างเซลลูโลสลดจำนวนลงเพราะถูกแทนที่ด้วยสายโซ่ของลอโรอิลคอลลอยด์นั่นเอง นอกจากนี้สเปกตรัมของเซลลูโลสลดเรตยังแสดงตำแหน่งของฟิสิกส์ที่เด่นชัดอีก 2 ฟิสิกส์คือ ที่ตำแหน่ง 2929 และ 2857  $\text{cm}^{-1}$  ซึ่งแสดงถึงหมู่เมทิล (CH stretching) ในสายโซ่อะลิฟาติกของลอโรอิลคอลลอยด์ และที่ตำแหน่ง 1745  $\text{cm}^{-1}$  ซึ่งแสดงถึงหมู่คาร์บอนิล (C=O) ในหมู่ฟังก์ชันเอสเทอร์ของลอโรอิลคอลลอยด์ จะเห็นได้อย่างชัดเจนว่าหมู่ไฮดรอกซิลในโครงสร้างของเซลลูโลสเกิดการแทนที่ด้วยสายโซ่อะลิฟาติกจากลอโรอิลคอลลอยด์ ดังนั้นจึงสามารถยืนยันได้ว่าการดัดแปรโครงสร้างของเซลลูโลสนั้นเกิดขึ้นจริง

#### 5. การหาอัตราการแทนที่ (Degree of substitution, DS) ของหมู่ไฮดรอกซิลในเซลลูโลส

ในการหาสถานะที่เหมาะสมของการดัดแปรเซลลูโลสด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน นอกจากจะพิจารณาจากร้อยละน้ำหนักที่เพิ่มขึ้นแล้ว ค่าอัตราการแทนที่ของหมู่ไฮดรอกซิลในเซลลูโลสก็เป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่สามารถบ่งบอกได้ว่าปฏิกิริยาสามารถเกิดขึ้นได้ดีหรือไม่ที่สภาวะนั้นๆ ซึ่งค่าอัตราการแทนที่ของหมู่ไฮดรอกซิลในเซลลูโลสภายหลังการดัดแปรหาได้จากการตรวจสอบด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี โดยสามารถคำนวณอัตราส่วนของพื้นที่ใต้ฟิสิกส์การดูดกลืนแสงอินฟราเรดของหมู่คาร์บอนิล (C=O) ที่ความยาวคลื่น 1745  $\text{cm}^{-1}$  และพื้นที่ใต้ฟิสิกส์การดูดกลืนแสงอินฟราเรดของ (C-O) ของวงน้ำตาลในโมเลกุลของเซลลูโลสที่ความยาวคลื่น 1060  $\text{cm}^{-1}$  จากสมการ 3 ดังนี้

$$\text{DS (ester linkage)} = \frac{A_{1745}}{A_{1060}} \quad (3)$$

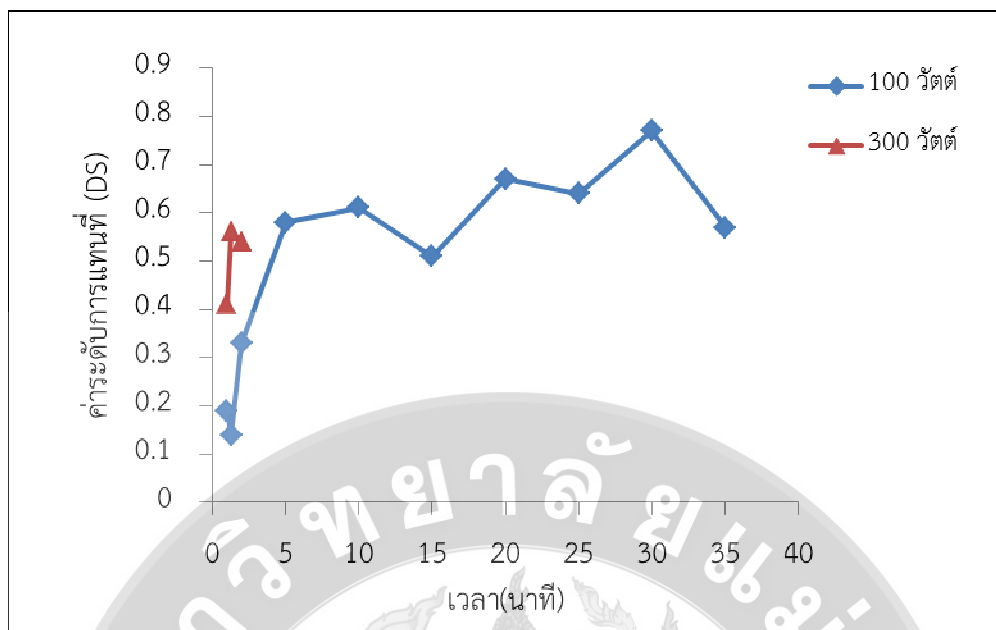
โดยที่  $A_{1745}$  เป็นค่าของพื้นที่ใต้ฟิสิกส์ของพันธะเอสเทอร์ที่ความยาวคลื่น 1745  $\text{cm}^{-1}$

$A_{1060}$  เป็นค่าของพื้นที่ใต้ฟิสิกส์ของ C-O ของวงน้ำตาลที่ความยาวคลื่น 1060  $\text{cm}^{-1}$

ค่าอัตราการแทนที่จากการคำนวณได้แสดงดังตาราง 7 และความสัมพันธ์ระหว่างระยะเวลา (นาทิจ) และพลังงาน (กำลังวัตต์ (W)) ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยากับค่าอัตราการแทนที่ของเซลลูโลสภายหลังการดัดแปรแสดงดังภาพ 19

ตาราง 7 ค่าระดับการแทนที่ (DS) ของเซลลูโลสดัดแปรโดยการตรวจสอบด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

| พลังงาน<br>(W) | เวลา<br>(min) | peak area พันธะ (C=O)<br>1745 cm <sup>-1</sup> (%T.cm <sup>-1</sup> ) | peak area พันธะ (C-O)<br>1060 cm <sup>-1</sup> (%T.cm <sup>-1</sup> ) | ค่าระดับการ<br>แทนที่ (DS) |
|----------------|---------------|-----------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|----------------------------|
| 100            | 1.00          | 4060.46                                                               | 21216.44                                                              | 0.19                       |
|                | 1.30          | 2537.09                                                               | 18412.17                                                              | 0.14                       |
|                | 2.00          | 5284.89                                                               | 15822.43                                                              | 0.33                       |
|                | 5.00          | 9741.41                                                               | 16796.61                                                              | 0.58                       |
|                | 10.00         | 15896.72                                                              | 26230.60                                                              | 0.61                       |
|                | 15.00         | 14405.14                                                              | 28211.91                                                              | 0.51                       |
|                | 20.00         | 16638.07                                                              | 24590.64                                                              | 0.67                       |
|                | 25.00         | 13786.53                                                              | 21372.46                                                              | 0.64                       |
|                | 30.00         | 12693.34                                                              | 16377.73                                                              | 0.77                       |
|                | 35.00         | 10456.91                                                              | 18255.58                                                              | 0.57                       |
| 300            | 1.00          | 7993.10                                                               | 17497.40                                                              | 0.41                       |
|                | 1.30          | 9707.45                                                               | 17222.00                                                              | 0.56                       |
|                | 2.00          | 9970.60                                                               | 18381.97                                                              | 0.54                       |



ภาพที่ 19 ความสัมพันธ์ระหว่างระยะเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยากับค่าระดับการแทนที่ของเซลลูโลสตัดแปรร

จากภาพที่ 19 ผลการทดลองจะพบว่าระยะเวลาและพลังงานที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาจะส่งผลต่อค่าระดับการแทนที่ (DS) ของเซลลูโลสตัดแปรรเช่นเดียวกันกับค่าร้อยละน้ำหนัที่เพิ่มขึ้น คือ ค่า DS ของเซลลูโลสตัดแปรรมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามระยะเวลาและพลังงานที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา แต่เมื่อถึงจุดๆหนึ่ง ค่า DS จะมีค่าลดลง เช่น เมื่อพิจารณาที่พลังงานคงที่ คือ ที่ 100 วัตต์ เมื่อเพิ่มระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาจาก 1 นาที ไปจนถึง 30 นาที ค่า DS จะเพิ่มขึ้นจาก 0.19 ไปจนถึง 0.77 แต่ถ้าเมื่อทำการเพิ่มระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาไปเป็น 35 นาที ผลการทดลองพบว่าค่า DS มีค่าลดลงเป็น 0.57 การที่ค่า DS ลดลงอาจเนื่องมาจากการได้รับความร้อนสูงจากพลังงานไมโครเวฟเมื่อเพิ่มระยะเวลานานขึ้น ทำให้เซลลูโลสเกิดการสลายตัวไปเมื่อได้รับความร้อนสูงระหว่างการตัดแปรร ซึ่งจะสังเกตได้จากผงเซลลูโลสภายหลังกการตัดแปรรจะมีสีคล้ำลงกลายเป็นสีน้ำตาลอ่อน

ถ้าพิจารณาที่ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาคงที่ เช่น ที่ระยะเวลา 1 นาที จะพบว่าที่พลังงาน 100 วัตต์ ค่า DS ของเซลลูโลสตัดแปรรจะมีค่าเท่ากับ 0.19 แต่ถ้าเมื่อทำการเพิ่มพลังงานไปเป็น 300 วัตต์ จะพบว่าค่า DS ที่ได้จะมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 0.19 ไปเป็น 0.41 ตามลำดับ

## 6. การทดสอบสมบัติการละลาย (Solubility Test)

การทดสอบสมบัติการละลายของเซลลูโลสก่อนและหลังดัดแปรเพื่อหาตัวทำละลายที่เหมาะสมในการขึ้นรูปเป็นแผ่นฟิล์ม โดยใช้ตัวทำละลาย 5 ชนิด คือ คลอโรฟอร์ม (Chloroform) ไดเมทิลอะเซตาไมด์ (DMAc) โทลูอิน (Toluene) อะซีโตน (Acetone) และไดคลอโรมีเทน (DCM) เป็นตัวทดสอบ ผลการทดสอบแสดงดังตาราง 8

ตาราง 8 ความสามารถในการละลายของผงเซลลูโลสจากเปลือกข้าวโพดก่อนและหลังการดัดแปร โดยใช้ตัวทำละลาย 5 ชนิด คือ คลอโรฟอร์ม (chloroform) ไดเมทิลอะเซตาไมด์ (DMAc) โทลูอิน (toluene) อะซีโตน (acetone) และไดคลอโรมีเทน (DCM)

| ตัวอย่าง           | พลังงาน<br>(W) | เวลา<br>(min) | ตัวทำละลาย |      |         |         |     |
|--------------------|----------------|---------------|------------|------|---------|---------|-----|
|                    |                |               | Chloroform | DMAc | Toluene | Acetone | DCM |
| เซลลูโลสก่อนดัดแปร |                |               | -          | -    | -       | -       | -   |
| เซลลูโลสหลังดัดแปร | 100            | 1             | -          | -    | -       | -       | -   |
|                    |                | 1.30          | -          | -    | -       | -       | -   |
|                    |                | 2             | -          | -    | -       | -       | -   |
|                    |                | 5             | +          | -    | -       | -       | +   |
|                    |                | 10            | ++         | -    | ++      | -       | +   |
|                    |                | 15            | ++         | -    | ++      | -       | ++  |
|                    |                | 20            | ++         | -    | ++      | -       | ++  |
|                    |                | 25            | ++         | -    | ++      | -       | ++  |
|                    |                | 30            | +          | -    | +       | -       | +   |
|                    |                | 35            | ++         | -    | +       | -       | ++  |
|                    | 300            | 1             | +          | -    | +       | -       | +   |
|                    |                | 1.30          | +          | -    | +       | -       | +   |
|                    |                | 2             | +          | -    | +       | -       | +   |

\* โดยใช้ปริมาณเซลลูโลสก่อนดัดแปรหรือเซลลูโลสดัดแปร 10 mg ละลายในตัวทำละลาย 1 ml

++ ละลายได้ดี, + ละลายบางส่วน และ - ไม่ละลาย

จากตาราง 8 ผลการทดลองพบว่าผงเซลลูโลสที่สกัดได้จากเปลือกข้าวโพดก่อนการตัดแปรไม่สามารถละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ชนิดใดๆได้ ทั้งตัวทำละลายที่มีขั้ว เช่น ไดเมทิลอะเซตาไมด์ และอะซิโตน และตัวทำละลายที่ไม่มีขั้ว เช่น คลอโรฟอร์ม โทลูอิน และไดคลอโรมีเทน เนื่องมาจากก่อนการตัดแปรเซลลูโลสมีหมู่ไฮดรอกซิลเป็นจำนวนมาก จึงทำให้เซลลูโลสเกิดพันธะไฮโดรเจนทั้งภายในและระหว่างโมเลกุล ซึ่งทำให้มีความเป็นผลึกสูง จึงไม่สามารถละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ชนิดใดๆได้ แต่เมื่อเราทำการตัดแปรโครงสร้างของเซลลูโลสกับคลอโรอิลคลอไรด์ โดยปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน ผลการทดสอบสมบัติการละลายของผงเซลลูโลสภายหลังการตัดแปรในตัวทำละลายอินทรีย์ชนิดต่างๆ พบว่าผงเซลลูโลสสามารถละลายได้เพิ่มขึ้นในตัวทำละลายอินทรีย์ชนิดไม่มีขั้วคือ คลอโรฟอร์ม โทลูอิน และไดคลอโรมีเทน โดยจะเห็นได้จากการใช้พลังงาน 100 วัตต์ ที่เวลา 15, 20 และ 25 นาที เซลลูโลสตัดแปรสามารถละลายได้ดีในคลอโรฟอร์ม ไดคลอโรมีเทนและโทลูอิน ส่วนเซลลูโลสตัดแปรที่สังเคราะห์ได้ที่พลังงาน 300 วัตต์ ที่เวลา 1, 1.30 และ 2 นาที พบว่าความสามารถในการละลาย ในคลอโรฟอร์ม ไดคลอโรมีเทนและโทลูอินสามารถละลายได้บางส่วน สำหรับในส่วนของตัวทำละลายอินทรีย์ที่มีขั้วพบว่า เซลลูโลสภายหลังการตัดแปรก็ยังคงไม่สามารถละลายได้

การที่เซลลูโลสภายหลังการตัดแปรสามารถละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ที่ไม่มีขั้วและไม่สามารถละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ที่มีขั้วได้นั้น เนื่องจากพันธะไฮโดรเจนทั้งในและระหว่างโมเลกุลของเซลลูโลสภายหลังการตัดแปรถูกทำลายไป อันเนื่องมาจากการแทนที่ของสายโซ่ลอร์ิก ส่งผลให้ความมีขั้วลดลงจึงทำให้เซลลูโลสตัดแปรสามารถละลายได้ดีในตัวทำละลายอินทรีย์ที่ไม่มีขั้วนั่นเอง

จากผลการทดสอบสมบัติการละลายจึงพบว่าตัวทำละลายที่สามารถละลายผงเซลลูโลสภายหลังการตัดแปรได้ดี คือ คลอโรฟอร์ม ไดคลอโรมีเทนและโทลูอิน ดังนั้นในการขึ้นรูปเป็นแผ่นฟิล์มพลาสติกตัวทำละลายที่เลือกใช้คือ คลอโรฟอร์ม เนื่องจากมีความเป็นพิษน้อยกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับไดคลอโรมีเทนและโทลูอิน

## 7. การหาสภาวะที่เหมาะสมในการขึ้นรูปฟิล์มเซลลูโลสตัดแปร

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อทำการหาสภาวะที่เหมาะสม ในการสังเคราะห์เซลลูโลสตัดแปรเพื่อเตรียมฟิล์มพลาสติกจากเปลือกข้าวโพด ซึ่งปัจจัยสำคัญที่ต้องพิจารณาในการเลือกสภาวะที่เหมาะสมในการตัดแปรเซลลูโลส มาทำการขึ้นรูปเป็นฟิล์มพลาสติกคือ ค่าร้อยละน้ำหนักที่เพิ่มขึ้น (% WD) ค่าระดับการแทนที่ (DS) และความสามารถในการละลายของผงเซลลูโลสตัดแปร จากผลการทดลองพบว่าสภาวะที่ให้ค่าร้อยละน้ำหนักที่เพิ่มขึ้นสูงที่สุดคือ ที่พลังงาน 100 วัตต์ ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที มีค่าร้อยละน้ำหนักที่เพิ่มขึ้นเท่ากับ ร้อยละ 140.26 ส่วนสภาวะที่ให้ค่า

ระดับการแทนที่สูงที่สุดคือ ที่สภาวะเดียวกัน โดยมีค่าระดับการแทนที่สูงที่สุดเท่ากับ 0.77 และจากการทดสอบความสามารถในการละลายพบว่า ที่พลังงาน 100 วัตต์ ใช้ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 15 20 และ 25 นาที เซลลูโลสตัดแปรที่สังเคราะห์ได้มีความสามารถในการละลายได้ดีในตัวทำละลายอินทรีย์ 3 ชนิดคือ คลอโรฟอร์ม ไดคลอโรมีเทน และโทลูอิน

หากพิจารณาจากปัจจัยค่าร้อยละน้ำหนักที่เพิ่มขึ้น และค่าระดับการแทนที่ จะพบว่าสภาวะในการทำปฏิกิริยาโดยใช้พลังงาน 100 วัตต์ ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที จะเป็นสภาวะที่ให้ค่าร้อยละน้ำหนักที่เพิ่มขึ้น และค่าระดับการแทนที่ดีที่สุด แต่อย่างไรก็ตาม เมื่อพิจารณาปัจจัยด้านความสามารถในการละลายกลับพบว่า เซลลูโลสตัดแปรที่เตรียมได้จากสภาวะนี้ มีการละลายในตัวทำละลายทั้ง 3 ชนิด เพียงบางส่วนเท่านั้น ซึ่งความสามารถในการละลายในตัวทำละลายจะถูกนำมาพิจารณาเป็นปัจจัยสำคัญ เนื่องจากความสามารถในการละลายจะส่งผลต่อสมบัติเชิงกลของฟิล์มที่เตรียมได้ กล่าวคือ พงเซลลูโลสตัดแปรที่ไม่ละลายในตัวทำละลายหรือที่ยังหลงเหลืออยู่ในสารละลายนั้น จะส่งผลให้ฟิล์มพลาสติกที่เตรียมได้ มีสมบัติความทนแรงดึงที่ลดต่ำลง

เมื่อเปรียบเทียบสภาวะที่ให้ค่าความสามารถในการละลายของพงเซลลูโลสตัดแปรได้ดีกว่าจะเป็นสภาวะที่ใช้พลังงาน 100 วัตต์ และใช้ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 20 นาที โดยที่สภาวะนี้ เซลลูโลสตัดแปรที่สังเคราะห์ได้จะมีค่าร้อยละน้ำหนักที่เพิ่มขึ้นเท่ากับ ร้อยละ 118.44 มีค่าระดับการแทนที่เท่ากับ 0.67 (ซึ่งเป็นค่าที่มากที่สุดรองลงมาจากสภาวะที่พลังงาน 100 วัตต์ ใช้ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที) ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าสภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของเซลลูโลสจากเปลือกข้าวโพด เพื่อนำพงเซลลูโลสตัดแปรที่เตรียมได้มาทำการขึ้นรูปเป็นแผ่นฟิล์มคือ ที่พลังงาน 100 วัตต์ ใช้ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 20 นาที

## 8. การศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยา (Morphology study)

ในการศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของเซลลูโลสจากเปลือกข้าวโพด ทำได้โดยการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) ในการวิเคราะห์ผลลักษณะทางกายภาพของพงเซลลูโลสจากเปลือกข้าวโพดก่อนเมื่อมองด้วยตาเปล่าจะมีลักษณะเป็นผงสีขาวละเอียด แสดงดังภาพที่ 20 (ก) และ (ข) ตามลำดับ แต่เมื่อนำตัวอย่างไปส่องด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) พบว่าลักษณะทางสัณฐานวิทยาของเซลลูโลสจากเปลือกข้าวโพดก่อนการตัดแปรมีลักษณะเป็นแผ่นหรือเกล็ดขนาดใหญ่ มีพื้นผิวเรียบ ดังรูป 21 (ก) ส่วนภายหลังการตัดแปรมีลักษณะเป็นผงหรือเกล็ดขนาดเล็ก มีพื้นผิวที่เปลี่ยนไปคือมีพื้นผิวที่มีความขรุขระและมีขนาดใหญ่ขึ้น อันเนื่องมาจากหมู่ไฮดรอกซิลของเซลลูโลสถูกแทนที่ด้วยสาย

โซอะลิฟาดิจจากคลอไรด์ของกรดไขมันหรือสารตัดแปร ซึ่งการแทนที่นี้สารตัดแปรจะมาเกาะอยู่รอบๆ ทำให้เซลล์โลสมิโครงสร้างใหญ่ขึ้น ดังภาพที่ 21 (ข)

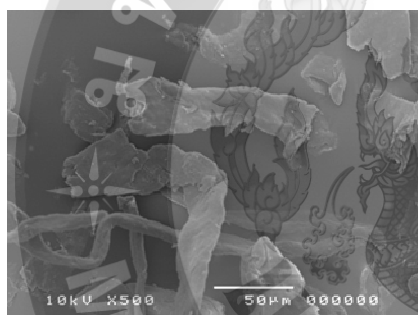


(ก)

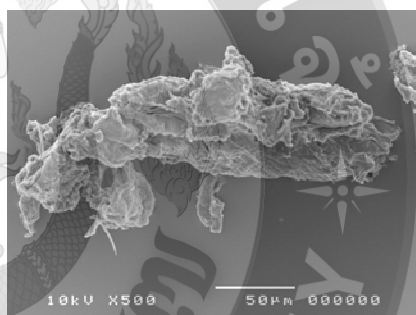


(ข)

ภาพที่ 20 ลักษณะทางกายภาพเมื่อมองด้วยตาเปล่าของผงเซลล์โลสจากเปลือกข้าวโพด (ก) ก่อนการตัดแปรและ (ข) ภายหลังการตัดแปร



(ก)



(ข)

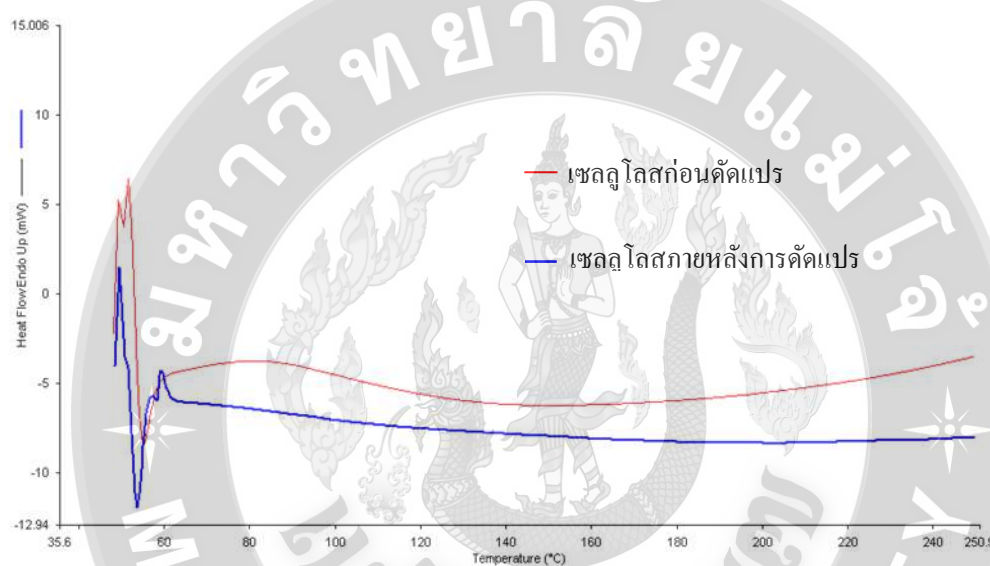
ภาพที่ 21 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของ (ก) เซลล์โลสจากเปลือกข้าวโพดก่อนตัดแปรและ (ข) เซลล์โลสตัดแปร

## 9. วิเคราะห์สมบัติทางความร้อน

### 9.1 อุณหภูมิการหลอมเหลวและอุณหภูมิกลาสทรานซิชัน (Melting Temperature, Glass Transition Temperature)

การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนของเซลล์โลสจากเปลือกข้าวโพดก่อนและหลังการตัดแปรสามารถหาได้โดยใช้เทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งคาลอริเมทรี (DSC) ซึ่งเป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์หาอุณหภูมิการหลอมเหลว (Melting Temperature :  $T_m$ ) และอุณหภูมิกลาสทรานซิชัน (Glass Transition Temperature :  $T_g$ ) โดยการวัดการเปลี่ยนแปลงพลังงาน (การดูดหรือการคายพลังงาน) ของสารตัวอย่าง เมื่อถูกเพิ่มหรือลดอุณหภูมิ

การวิเคราะห์อุณหภูมิกลาสทรานซิชัน และอุณหภูมิการหลอมเหลวของเซลลูโลสจากเปลือกข้าวโพดก่อนการตัดแปรรูปและเซลลูโลสตัดแปรรูป จะใช้อุณหภูมิในการวิเคราะห์อยู่ในช่วง 50 – 250°C DSC เทอร์โมแกรมของสารตัวอย่างทั้ง 2 ชนิด แสดงดังภาพที่ 22 ผลการทดลองพบว่าเซลลูโลสจากเปลือกข้าวโพดไม่มีการเปลี่ยนแปลงพลังงานใดๆ ตลอดช่วงอุณหภูมิที่ใช้ในการวิเคราะห์ คือไม่พบอุณหภูมิการหลอมเหลว ( $T_m$ ) อาจเนื่องจากเซลลูโลสก่อนการตัดแปรรูปจะมีความเป็นผลึกสูงมาก ส่วนเซลลูโลสหลังการตัดแปรรูปก็ไม่พบการเปลี่ยนแปลงเช่นเดียวกัน ซึ่งคาดว่าเซลลูโลสตัดแปรรูปนี้ยังคงมีอุณหภูมิการหลอมเหลวที่สูงใกล้เคียงกับอุณหภูมิการสลายตัวอยู่นั่นเอง

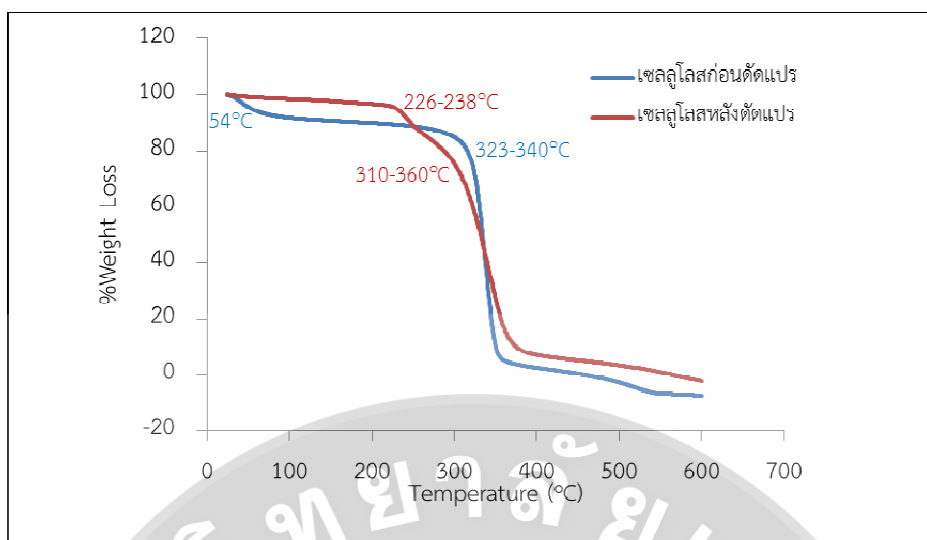


ภาพที่ 22 DSC เทอร์โมแกรมของเซลลูโลสจากเปลือกข้าวโพดและเซลลูโลสตัดแปรรูป

## 9.2 อุณหภูมิการสลายตัว (Degradation Temperature: $T_d$ )

การวิเคราะห์อุณหภูมิการสลายตัว (Degradation Temperature:  $T_d$ ) ของเซลลูโลสจากเปลือกข้าวโพดก่อนตัดแปรรูปและเซลลูโลสหลังตัดแปรรูป สามารถหาได้จากการวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนด้วยเครื่อง TGA ซึ่งเทอร์โมแกรมของเซลลูโลสจากเปลือกข้าวโพดก่อนการตัดแปรรูปและเซลลูโลสหลังการตัดแปรรูปแสดงดังภาพ 23





ภาพที่ 23 TGA เทอร์โมแกรมของเซลลูโลสจากเปลือกข้าวโพดก่อนการดัดแปรและเซลลูโลสหลังการดัดแปร

ผลการวิเคราะห์พบว่าเทอร์โมแกรมของเซลลูโลสจากเปลือกข้าวโพดก่อนการดัดแปรมีการสูญเสียน้ำหนักสองช่วง คือ ช่วงแรกที่อุณหภูมิต่ำกว่า 100 °C คือประมาณ 54 °C ซึ่งเป็นช่วงที่ความชื้นเกิดการสลายตัวพบว่าน้ำหนักหายไปร้อยละ 8.37 และช่วงที่สองที่อุณหภูมิประมาณ 323-340 °C พบว่าน้ำหนักหายไปประมาณร้อยละ 84 ซึ่งช่วงนี้เป็นอุณหภูมิการสลายตัวของเซลลูโลส

สำหรับผลการวิเคราะห์เซลลูโลสหลังการดัดแปรพบว่า มีการสูญเสียน้ำหนักสองช่วงคือ ช่วงแรกที่อุณหภูมิประมาณ 226-238 °C ซึ่งเป็นอุณหภูมิการสลายตัวของคาร์บอนในสายโซ่ลอร์ิกพบว่าน้ำหนักหายไปร้อยละ 20 และช่วงที่สองอุณหภูมิประมาณ 310-360 °C โดยช่วงนี้เองจะเป็นช่วงอุณหภูมิการสลายตัวของเซลลูโลส ยังพบว่าน้ำหนักของเซลลูโลสหายไปประมาณร้อยละ 60

ผลการทดลองพบว่าภายหลังการดัดแปรมีอุณหภูมิการสลายตัวต่ำกว่าเดิมประมาณ 97 °C อาจกล่าวได้ว่าภายหลังการดัดแปรแล้วเซลลูโลสดัดแปรมีสมบัติทางความร้อนที่ลดลงคือ เกิดการสลายตัวได้เร็วกว่าเซลลูโลสก่อนดัดแปร นอกจากนี้ยังพบว่าเซลลูโลสดัดแปรไม่มีการสูญเสียน้ำหนักในช่วงแรกของการสูญเสียความชื้นแสดงว่าไม่มีความชื้นอยู่ในเซลลูโลสดัดแปรแล้ว เนื่องจากภายหลังการดัดแปรเซลลูโลสที่ตำแหน่งหมู่ไฮดรอกซิลของเซลลูโลสถูกแทนที่ด้วยลอร์อิลคอลลไรด์ซึ่งเป็นสารดัดแปร จึงทำให้โอกาสในการดูดความชื้นของเซลลูโลสดัดแปรมีน้อยลง

#### 10. การทดสอบสมบัติความทนต่อแรงดึงของฟิล์มเซลลูโลสตัดแปร (Tensile Strength)

การทดสอบความทนต่อแรงดึงเพื่อหาความแข็งแรงของแผ่นฟิล์มที่เซลลูโลสตัดแปรจากเปลือกข้าวโพด โดยเริ่มจากการนำฟิล์มขนาด  $7.50 \times 0.80$  เซนติเมตร เข้าเครื่องทดสอบความทนต่อแรงดึง ใช้ระยะห่างระหว่างตัวจับขึ้นทดสอบ 5 เซนติเมตร และทำการดึงด้วยความเร็ว 5 มิลลิเมตร ต่อนาทีจนกระทั่งฟิล์มขาดจากกัน จะทำให้ทราบค่าความทนแรงดึง (Tensile Strength) ค่าร้อยละการยืดที่จุดขาด (% Elongation at break) และค่ามอดุลัสของยัง (Young's Modulus) ของฟิล์มเซลลูโลสตัดแปร

การคำนวณหาความทนแรงดึง (Tensile Strength) ค่าร้อยละการยืดที่จุดขาด (% Elongation at break) และค่ามอดุลัสของยัง (Young's Modulus) ต้องทำการวัดพื้นที่หน้าตัดของแผ่นฟิล์ม ระยะยืด และค่าแรงดึงแผ่นฟิล์ม โดยพื้นที่หน้าตัดของแผ่นฟิล์ม ระยะยืด และค่าแรงดึงแผ่นฟิล์มแสดงดังตาราง 9

ตาราง 9 ค่าพื้นที่หน้าตัด ระยะยืด และค่าแรงดึงแผ่นฟิล์มเซลลูโลส

| ฟิล์มเซลลูโลส | พื้นที่หน้าตัด ( $\text{m}^2$ ) | แรงดึงแผ่นฟิล์ม (N) | ระยะยืด (mm) |
|---------------|---------------------------------|---------------------|--------------|
| 1             | $9.00 \times 10^{-7}$           | 5.82                | 0.93         |
| 2             | $9.00 \times 10^{-7}$           | 4.53                | 0.79         |
| 3             | $8.00 \times 10^{-7}$           | 6.24                | 1.40         |
| 4             | $7.50 \times 10^{-7}$           | 5.23                | 0.83         |
| 5             | $10.00 \times 10^{-7}$          | 7.72                | 2.02         |
| 6             | $8.50 \times 10^{-7}$           | 5.24                | 1.26         |
| 7             | $10.00 \times 10^{-7}$          | 7.08                | 1.29         |
| 8             | $8.00 \times 10^{-7}$           | 3.43                | 0.63         |
| 9             | $10.00 \times 10^{-7}$          | 7.93                | 1.53         |
| เฉลี่ย        | $8.90 \times 10^{-7}$           | 5.91                | 1.19         |
| SD            | $9.61 \times 10^{-8}$           | 1.59                | 0.46         |

จากตาราง 9 สามารถนำมาคำนวณหาความทนแรงดึง (Tensile Strength) ค่าร้อยละการยืดที่จุดขาด (% Elongation at break) และค่ามอดูลัสของยัง (Young's Modulus) แสดงดังตาราง 10

**ตาราง 10** ค่าความทนแรงดึง (Tensile Strength) ค่าร้อยละการยืดที่จุดขาด (% Elongation at break) และค่ามอดูลัสของยัง (Young's Modulus) ของฟิล์มเซลลูโลสตัดแปร

| ฟิล์ม<br>เซลลูโลส | ความทนแรงดึง<br>(MPa) | ร้อยละการยืดที่จุดขาด | มอดูลัสของยัง<br>(MPa) |
|-------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|
| 1                 | 6.47                  | 1.86                  | 3.48                   |
| 2                 | 5.03                  | 1.58                  | 3.18                   |
| 3                 | 7.80                  | 2.81                  | 2.78                   |
| 4                 | 6.98                  | 1.66                  | 4.20                   |
| 5                 | 7.72                  | 4.04                  | 1.91                   |
| 6                 | 6.17                  | 2.52                  | 2.45                   |
| 7                 | 7.08                  | 2.75                  | 2.57                   |
| 8                 | 4.29                  | 1.26                  | 3.40                   |
| 9                 | 7.93                  | 3.07                  | 2.58                   |
| เฉลี่ย            | 6.61                  | 2.39                  | 2.95                   |
| SD                | 1.27                  | 0.88                  | 0.68                   |

จากตาราง 10 ค่าความทนแรงดึง (Tensile Strength) ของฟิล์มเซลลูโลสตัดแปรที่สังเคราะห์ได้มีค่าความทนแรงดึงเฉลี่ยเท่ากับ 6.61 MPa มีค่าร้อยละการยืดที่จุดขาด (%Elongation at break) เท่ากับ 2.39 และค่ามอดูลัสของยัง (Young's Modulus) มีค่าเท่ากับ 2.95 MPa เมื่อนำฟิล์มเซลลูโลสที่เราสังเคราะห์ได้มาเปรียบเทียบกับ เซลลูโลสอะซิเตต ซึ่งมีการนิยมนำใช้กันอย่างแพร่หลายในท้องตลาดพบว่าเซลลูโลสอะซิเตตมีค่าความทนแรงดึงอยู่ในช่วง 11-56 MPa มีค่าร้อยละการยืดที่จุดขาดเท่ากับร้อยละ 40-88 และมีค่าอีลาสติคมอดูลัส (elastic modulus) มีค่าอยู่ในช่วง 345-1380 MPa [30] จะเห็นได้ว่าฟิล์มเซลลูโลสจากเปลือกข้าวโพดที่ได้จากงานวิจัยนี้มีค่าความทนแรงดึง ค่าร้อยละการยืดที่จุดขาดและค่ามอดูลัสของยังมีค่าที่ต่ำกว่าเซลลูโลสอะซิเตตอย่างมาก

ผลการทดสอบความแข็งแรงของฟิล์มเซลล์สุไลจากเปลือกข้าวโพดพบว่าฟิล์มที่ได้มีความแข็งแรงและแตกหักง่าย ดังนั้นอาจจะต้องมีการปรับปรุงคุณสมบัติเชิงกลของฟิล์มต่อไปในอนาคต



### สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้ทำการสังเคราะห์เซลลูโลสจากเปลือกข้าวโพด ด้วยการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันระหว่างเซลลูโลสกับคลอไรด์ของกรดไขมัน โดยใช้พลังงานไมโครเวฟในการให้ความร้อนเพื่อให้เซลลูโลสมีสมบัติที่สามารถขึ้นรูปเป็นฟิล์มพลาสติกได้ โดยทำการสกัดผงเซลลูโลสจากเปลือกข้าวโพด ซึ่งเซลลูโลสที่สกัดได้มีลักษณะเป็นผงละเอียดสีขาว และมีปริมาณเซลลูโลสอยู่ในเปลือกข้าวโพดคิดเป็นร้อยละ 2.30 หลังจากนั้นทำการตัดแปรโครงสร้างทางเคมีของเซลลูโลสจากเปลือกข้าวโพด ด้วยการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันระหว่างเซลลูโลสกับลอโรอิลคลอไรด์ซึ่งเป็นคลอไรด์ของกรดไขมัน มีไพรดีนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและโทลูอินเป็นตัวทำละลาย โดยทำการศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของเซลลูโลส อาทิ พลังงานและระยะเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา โดยจะพิจารณาหาค่าร้อยละน้ำหนักของเซลลูโลสตัดแปรที่เพิ่มขึ้น (% Weight Increase) และการหาค่าระดับการแทนที่ (Degree of Substitution: DS) ของหมู่ไฮดรอกซิลในโครงสร้างของเซลลูโลส จากการทดลองพบว่าสภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของเซลลูโลสจากเปลือกข้าวโพด จะเป็นสภาวะที่มีการนำผงเซลลูโลสตัดแปรไปขึ้นรูปเป็นแผ่นฟิล์ม คือ ที่พลังงาน 100 วัตต์ ใช้ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 20 นาที สภาวะนี้ให้ค่าร้อยละน้ำหนักของเซลลูโลสตัดแปรที่เพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 118.44 และค่าระดับการแทนที่ (DS) ของหมู่ไฮดรอกซิลในเซลลูโลสมีค่าเท่ากับ 0.67 ทั้งนี้ที่เซลลูโลสภายหลังจากการตัดแปรมีน้ำหนักเพิ่มขึ้นจากเดิมก็เนื่องจากหมู่ไฮดรอกซิลของเซลลูโลสถูกแทนที่ด้วยสายโซะอะลิฟาติกของลอโรอิลคลอไรด์เกิดเป็นเซลลูโลสลอเรตลอเรต (cellulose laurate) การแทนที่ของสายโซ่นี้จะส่งผลให้ความแข็งแรงของพันธะไฮโดรเจนในเซลลูโลสลดลง และส่งผลให้น้ำหนักเซลลูโลสตัดแปรที่สังเคราะห์ได้มีค่าเพิ่มขึ้น

การวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันและโครงสร้างทางเคมีของเซลลูโลสและเซลลูโลสตัดแปรจากเปลือกข้าวโพดที่สังเคราะห์ได้ จะใช้เทคนิคฟูริเออร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี เพื่อยืนยันโครงสร้างทางเคมีหลังจากการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของเซลลูโลสและเซลลูโลสตัดแปรจากเปลือกข้าวโพด โดยการทดลองพบว่าแสดงตำแหน่งของพีคที่สำคัญ 2 พีคคือ ที่ตำแหน่ง 2929 และ 2857  $\text{cm}^{-1}$  ซึ่งแสดงถึงหมู่เมทิล (CH stretching) ในสายโซะอะลิฟาติกของลอโรอิลคลอไรด์ และที่ตำแหน่ง 1745  $\text{cm}^{-1}$  ซึ่งแสดงถึงหมู่คาร์บอนิล (C=O) ในหมู่ฟังก์ชันเอสเทอร์ของลอโรอิลคลอไรด์ จะเห็นได้อย่างชัดเจนว่าหมู่ไฮดรอกซิลในโครงสร้างของเซลลูโลสเกิดการแทนที่ด้วยสายโซะอะลิฟาติกจาก ลอโรอิลคลอไรด์ ดังนั้นจึงสามารถยืนยันได้ว่าการตัดแปรโครงสร้างของเซลลูโลสนั้นเกิดขึ้นจริง

การทดสอบสมบัติการละลายของเซลลูโลสก่อนและหลังดัดแปรเพื่อหาตัวทำละลายที่เหมาะสมในการขึ้นรูปเป็นแผ่นฟิล์ม โดยใช้ตัวทำละลาย 5 ชนิด คือ คลอโรฟอร์ม (Chloroform) ไดเมทิลอะเซตาไมด์ (DMAc) โทลูอิน (Toluene) อะซีโตน (Acetone) และไดคลอโรมีเทน (DCM) พบว่าเซลลูโลสภายหลังจากการดัดแปรจากเปลือกข้าวโพดสามารถละลายได้ดีในตัวทำละลายอินทรีย์ที่ไม่มีขั้วคือ คลอโรฟอร์ม (Chloroform) ไดคลอโรมีเทน (DCM) และโทลูอิน (Toluene) แต่ไม่สามารถละลายได้ในตัวทำละลายอินทรีย์ที่มีขั้วคือ อะซีโตน (Acetone) และไดเมทิลอะเซตาไมด์ (DMAc)

การศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของเซลลูโลสจากเปลือกข้าวโพด ในการวิเคราะห์ผลลักษณะทางกายภาพของผงเซลลูโลสจากเปลือกข้าวโพดก่อนและหลังการดัดแปรเมื่อมองด้วยตาเปล่าจะมีลักษณะเป็นผงสีขาวละเอียด แต่เมื่อทำการตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดพบว่าลักษณะทางสัณฐานวิทยาของเซลลูโลสจากเปลือกข้าวโพดก่อนการดัดแปรมีลักษณะเป็นแผ่นหรือเกล็ดขนาดใหญ่ มีพื้นผิวเรียบ ส่วนภายหลังจากดัดแปรพบว่าเซลลูโลสจากเปลือกข้าวโพดมีลักษณะพื้นผิวที่มีความขรุขระและมีขนาดใหญ่ขึ้น อันเนื่องมาจากหมู่ไฮดรอกซิลของเซลลูโลสถูกแทนที่ด้วยสายโซ่อะลิฟาติกจากคลอรีนของกรดไขมันหรือสารดัดแปร จึงทำให้มีขนาดใหญ่ขึ้น

การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนของเซลลูโลสจากเปลือกข้าวโพดก่อนและหลังการดัดแปร โดยใช้เทคนิคดีเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งคาลอริเมทรี ผลการทดลองพบว่า เซลลูโลสจากเปลือกข้าวโพดไม่มีการเปลี่ยนแปลงพลังงานใดๆ ตลอดช่วงอุณหภูมิที่ใช้ในการวิเคราะห์ คือ ไม่พบอุณหภูมิการหลอมเหลว ( $T_m$ ) อาจเนื่องจากเซลลูโลสก่อนการดัดแปรจะมีความเป็นผลึกสูงมาก ส่วนเซลลูโลสหลังการดัดแปรก็ไม่พบการเปลี่ยนแปลงเช่นเดียวกัน ซึ่งคาดว่าเซลลูโลสดัดแปรนี้ยังคงมีอุณหภูมิการหลอมเหลวที่สูงใกล้เคียงกับอุณหภูมิการสลายตัวอยู่นั่นเอง

การวิเคราะห์อุณหภูมิการสลายตัวของเซลลูโลสจากเปลือกข้าวโพดก่อนและหลังการดัดแปร โดยใช้เทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลซิส พบว่าอุณหภูมิการสลายตัวของเซลลูโลสจากเปลือกข้าวโพดก่อนดัดแปร มีการสูญเสียน้ำหนักอยู่สองช่วงคือ ช่วงแรกที่อุณหภูมิต่ำกว่า  $100^{\circ}\text{C}$  คือประมาณ  $54^{\circ}\text{C}$  เป็นช่วงที่ความชื้นที่อยู่ในเซลลูโลสเกิดการสลายตัวพบว่าน้ำหนักหายไปร้อยละ 8.37 และช่วงที่สองที่อุณหภูมิประมาณ  $323-340^{\circ}\text{C}$  เป็นช่วงการสลายตัวของเซลลูโลสพบว่าน้ำหนักหายไปประมาณร้อยละ 84 สำหรับเซลลูโลสหลังดัดแปรพบว่า มีการสูญเสียน้ำหนักสองช่วงเช่นกัน คือ ช่วงแรกที่อุณหภูมิประมาณ  $226-238^{\circ}\text{C}$  เป็นอุณหภูมิการสลายตัวของเซลลูโลสเอสเทอร์พบว่าน้ำหนักหายไปร้อยละ 20 และช่วงที่สองอุณหภูมิประมาณ  $310-360^{\circ}\text{C}$  ช่วงนี้จะเป็นช่วงอุณหภูมิการสลายตัวของเซลลูโลส พบว่าน้ำหนักของเซลลูโลสหายไปประมาณร้อยละ 60

การทดสอบความแข็งแรงของฟิล์มเซลลูโลสด้วยเครื่องทดสอบความทนแรงดึง (Universal Testing Machine, UTM) ผลการวิเคราะห์พบว่า ค่าความทนแรงดึง (Tensile Strength) มีค่าเท่ากับ 6.61 MPa ค่าร้อยละการยืดที่จุดขาด (% Elongation at break) มีค่าเท่ากับร้อยละ 2.39 และค่ามอดูลัสของยัง (Young's Modulus) มีค่าเท่ากับ 2.95 MPa ผลจากการทดลองการทดสอบความทนแรงดึงของฟิล์มเซลลูโลส อาจกล่าวได้ว่าฟิล์มที่สังเคราะห์มีลักษณะที่แข็งแรงและแตกหักได้ง่าย ดังนั้นอาจจะต้องมีการปรับปรุงคุณสมบัติเชิงกลของฟิล์มต่อไปในอนาคต



## เอกสารอ้างอิง

- ธนาวดี ถีจากภักย์. 2549. พลาสติกย่อยสลายได้เพื่อสิ่งแวดล้อม. ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติสำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีกระทรวงวิทยาศาสตร์: กรุงเทพฯ
- Taylor, M., Atri, S. S., and Minhas, S. 2005. **Developments in Microwave Chemistry.** Evalueserve: 1-50.
- Zhang, Z. B., and McCormick, C. L. 1997. Structopendant Unsaturated Cellulose Esters via Acylation in Homogeneous Lithium Chloride/*N,N*-Dimethylacetamide Solutions. **J. Appl. Polym. Sci.** 66: 293-305.
- Feng, X.; Jian-Xing, J.; Run-Cang, S.; Da,i S.; Bai, P.; Jin-Xia, S.; John, F.K. 2008. Rapid esterification of wheat straw hemicelluloses induced by microwave irradiation. **Carbohydr. Polym.** 73: 612-620.
- Fang, J. M., Sun, R. C., Tomkinson, J., and Fowler, P. 2000. Acetylation of Wheat Straw Hemicellulose B in a New Non-Aqueous Swelling System. **Carbohydr. Polym.** 41:379-387.
- Chauvelon, G., Gergaud, N., Saulnier, L., Lourdin, D., Buleon, A., Thibault, J.-F., and Krausz, P. 2000. Esterification of Cellulose-Enriched Agricultural By-Products and Characterization of Mechanical Properties of Cellulosic Films. **Carbohydr. Polym.** 42:385-392.
- Gourson, C., Benhaddou, R., Granet, R., Krausz, P., Verneuil, B., Branland, P., Chauvelon, G., Thibault, J.-F., and Saulnier, L. 1999. Valorization of Maize Bran to Obtain Biodegradable Plastic Films. **J. Appl. Polym. Sci.** 74: 3040-3045.
- Satgé, C., Verneuil, B., Branland, P., Granet, R., Krausz, P., Rozier, J., and Petit, C. 2002. Rapid Homogeneous Esterification of Cellulose Induced by Microwave Irradiation. **Carbohydr. Polym.** 49: 373-376.
- Antova, G., Vasvasova, P., Zlatanov, M. 2004. Studies upon the Synthesis of Cellulose Stearate under Microwave Heating. **Carbohydr. Polym.** 57: 131-134.
- Satgé, C., Granet, R., Verneuil, B., Branland, P. and Krausz, P. 2004. Synthesis and Properties of Biodegradable Plastic Films Obtained by Microwave-Assisted Cellulose Acylation in Homogeneous Phase. **Cr. Chim.** 7: 135-142.



- Joly, N., Granet, R., Branland, P., Verneuil, B., and Krausz, P. 2005. New Methods for Acylation of Pure and Sawdust-Extracted Cellulose by Fatty Acid Derivatives-Thermal and Mechanical Analyses of Cellulose-Based Plastic Films. **J. Appl. Polym. Sci.** 97: 1266-1278.
- Joly, N., Granet, R., and Krausz, P. 2005. Olefin Metathesis Applied to Cellulose Derivatives-Synthesis, Analysis, and Properties of New Crosslinked Cellulose Plastic Films. **J. Polym. Sci. A1.** 43: 407-418.
- Xu, F., Jiang, J-X., Sun, R-C., She, D., Peng, B., Sun, J-X., and Kennedy, J.F. 2008. Rapid esterification of wheat straw hemicelluloses induced by microwave irradiation. **Carbohydr. Polym.** 73: 612-620.

