



การเตรียมและการประยุกต์ใช้ไตรเมทิลไซลิเซลลูโลสจากเส้นใยพืช



โดย

นางสาววรรณ วงษ์ขมภู

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมี แผน ก แบบ ก 2 ปริญญามหาบัณฑิต

ภาควิชาเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

ปีการศึกษา 2564

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยศิลปากร

การเตรียมและการประยุกต์ใช้ไตรเมทิลไซลิลเซลลูโลสจากเส้นใยพืช



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเคมี แผน ก แบบ ก 2 ปริญญามหาบัณฑิต
ภาควิชาเคมี
บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร
ปีการศึกษา 2564
ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยศิลปากร

PREPARATION AND APPLICATIONS OF TRIMETHYLSILYL CELLULOSE FROM
VARIOUS PLANT FIBERS

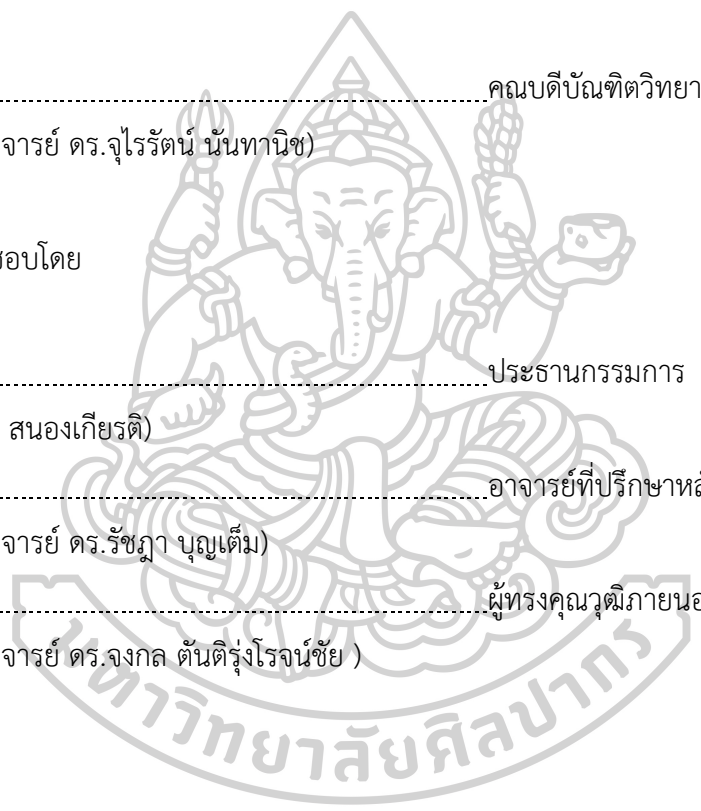


A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for Master of Science (CHEMISTRY)
Department of CHEMISTRY
Graduate School, Silpakorn University
Academic Year 2021
Copyright of Silpakorn University

หัวข้อ	การเตรียมและการประยุกต์ใช้ไตรเมทิลไซลิลเซลลูโลสจากเส้นใยพืช
โดย	วรรณ วงษ์ชมภู
สาขาวิชา	เคมี แผนก ก แบบ ก 2 ปริญญาโทบริหารธุรกิจ
อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก	รองศาสตราจารย์ ดร. รัชฎา บุญเต็ม

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร ได้รับพิจารณาอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

.....	คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย
(รองศาสตราจารย์ ดร.จุไรรัตน์ นันทานิช)	
พิจารณาเห็นชอบโดย	
.....	ประธานกรรมการ
(ดร.สุชาร์ตน์ สมองเกียรติ)	
.....	อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก
(รองศาสตราจารย์ ดร.รัชฎา บุญเต็ม)	
.....	ผู้ทรงคุณวุฒิภายนอก
(รองศาสตราจารย์ ดร.จنگล ตันติรุ่งโรจน์ชัย)	



620720018 : เคมี แผน ก แบบ ก 2 ปริญญามหาบัณฑิต

นางสาว วรณัน วงษ์ชมภู: การเตรียมและการประยุกต์ใช้ไตรเมทิลไซลิซิลเซลลูโลสจากเส้นใยพืช อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก : รองศาสตราจารย์ ดร. รัชฎา บุญเต็ม

วัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรเป็นแหล่งเซลลูโลสที่ดี ซึ่งสามารถสกัดได้ง่ายโดยใช้เบสแก่ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้นำเปลือกข้าวโพด (CH), ไหมข้าวโพด (CS), กากมะพร้าว (CMR), และแกนสับปะรด (PC) มาสกัดเซลลูโลสด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 4% (w/v) จะได้ CH_1, CS_1, CMR_1 และ PC_1 ตามลำดับ จากนั้นนำไปตรวจสอบเอกลักษณ์ที่ได้ด้วยเทคนิค FT-IR, SEM-EDX และ TGA พบว่าสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์สามารถกำจัดลิกนินและเอมิเซลลูโลสออกไปได้ จากนั้นนำเซลลูโลสที่สกัดได้มาละลายในระบบตัวทำละลาย N,N-dimethylacetamide (DMA)/LiCl และทำปฏิกิริยากับ Hexamethyldisilazane (HMDS) ได้ผลิตภัณฑ์เป็น CH_TMSC, CS_TMSC, CMR_TMSC และ PC_TMSC ตามลำดับ แล้วนำไปตรวจสอบเอกลักษณ์ที่ได้ด้วยเทคนิค FT-IR, ¹H-NMR, SEM-EDX และ TGA จากนั้นนำ TMSC ที่ได้มาเตรียมฟิล์ม TMSC ความเข้มข้น 1% (w/v) แล้วศึกษาการเปลี่ยนแปลงของ TMSC ภายใต้ความชื้น 100% RH ด้วยเทคนิค FT-IR สำหรับการทำไมโครเอนแคปซูลขึ้นเพื่อห่อหุ้มการบูรหรือพิมเสนด้วย TMSC โดยใช้วิธี oil-in-water emulsion โดยเตรียม oily phase จากการนำ TMSC และการบูร (หรือพิมเสน) มาละลายในเอทิลแอลกอฮอล์ แล้วนำไปกระจายตัวในสารละลาย SDS ความเข้มข้น 1% (w/v) ที่มีความเป็นกรด จะได้ไมโครแคปซูลที่ห่อหุ้มการบูร (TMSC_C) หรือพิมเสน (TMSC_B) ตามลำดับ จากนั้นนำทั้ง TMSC_C และ TMSC_B มาเปรียบเทียบกับไมโครแคปซูลที่ไม่ได้ใส่สารห่อหุ้ม (TMSC_MCC) โดยนำไปศึกษาด้วยเทคนิค ATR-FTIR, SEM-EDX, และ TGA การเตรียม TMSC ความเข้มข้น 2% (w/v) มาเคลือบบนกระดาษกรองเพื่อทดสอบคุณสมบัติในการกั้นน้ำ จากการคำนวณค่า %hydrophobicity พบว่า CS_TMSC มี %hydrophobicity สูงที่สุด สำหรับการทดสอบความสามารถในการเคลือบหุ้มละลายน้ำบนกระดาษกรองด้วย TMSC ภายใต้ความชื้น 100% RH พบว่าเมื่อระยะเวลาผ่านไปหุ้มมีการกระจายตัวมากขึ้น ซึ่งอาจเป็นผลมาจาก TMSC ที่เคลือบไว้เปลี่ยนกลับมาเป็นเซลลูโลส

620720018 : Major (CHEMISTRY)

MISS WORRANUN WONGCHOMPOO : PREPARATION AND APPLICATIONS OF TRIMETHYLSILYL CELLULOSE FROM VARIOUS PLANT FIBERS THESIS ADVISOR : ASSOCIATE PROFESSOR RADCHADA BUNTEM, Ph.D.

Agricultural waste is a good source of cellulose which can be easily extracted by a strong base. In this research, corn husks (CH), corn silk (CS), coconut meat residue (CMR), and pineapple core (PC) were treated with 4% (w/v) NaOH solution to yield CH_1, CS_1, CMR_1, and PC_1, respectively. Then, all samples were analyzed using FT-IR, SEM-EDX, and TGA techniques. The results revealed that both lignin and hemicellulose were removed successfully. The extracted cellulose was dissolved in N, N-dimethylacetamide (DMA)/LiCl and reacted with hexamethyldisilazane (HMDS), yielding CH_TMSC, CS_TMSC, CMR_TMSC, and PC_TMSC, respectively. After that, the samples were characterized using FT-IR, ¹H-NMR, SEM-EDX, and TGA. The 1% (w/v) TMSC films were prepared to study the hydrolysis of TMSC under 100% RH humidity using FT-IR spectroscopy. The microencapsulation of camphor (or borneol) by trimethylsilyl cellulose was carried out according to the oil-in-water emulsion method. The oily phase composed of TMSC and camphor (or borneol) dissolved in ethyl acetate was dispersed in 1% (w/v) SDS in an acidic aqueous solution to obtain TMSC microcapsule containing camphor (TMSC_C) or borneol (TMSC_B), respectively. Both TMSC_C and TMSC_B were studied against their non-encapsulated counterparts, TMSC_MCC, using ATR-FTIR, SEM-EDX, and TGA techniques. The 2% (w/v) of the TMSC solution was coated on filter paper to determine its waterproofing properties. Interestingly, CS_TMSC has proven the best hydrophobicity. Remarkably, ink on filter paper which coated with TMSC was dispersed under 100% RH humidity. It was found that over time, the ink was more dispersed in filter paper because TMSC turned back to cellulose.



กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จได้ด้วยความกรุณาของรองศาสตราจารย์ ดร.รัชฎา บุญเต็ม อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการวิจัยที่ได้สละเวลาให้คำปรึกษาและคำแนะนำ ตลอดจนให้ความช่วยเหลือแก้ไขข้อบกพร่องต่าง ๆ เพื่อให้งานวิจัยฉบับนี้สมบูรณ์ ซึ่งผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

ขอขอบพระคุณคณาจารย์ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศิลปากร ที่ได้ให้ความรู้และความช่วยเหลือผู้วิจัยตลอดระยะเวลาการศึกษานี้ และขอขอบคุณบุคลากรภาควิชาเคมีที่ให้ความอนุเคราะห์ช่วยเหลือเรื่องสารเคมี และอุปกรณ์ต่าง ๆ ที่ใช้ในการวิเคราะห์ตัวอย่างตลอดงานวิจัย

ขอขอบพระคุณ คุณกมลวรรณ สามกองงาม ที่ให้คำปรึกษา คำชี้แนะ รวมถึงให้กำลังใจข้าพเจ้าเสมอมา

สุดท้ายขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดาและเพื่อน ๆ ที่คอยให้กำลังใจจนวิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี ผู้วิจัยหวังเป็นอย่างยิ่งว่าวิทยานิพนธ์ฉบับนี้จะเป็นประโยชน์ สำหรับผู้ที่สนใจ

นางสาว วรรณ วงษ์ชมภู

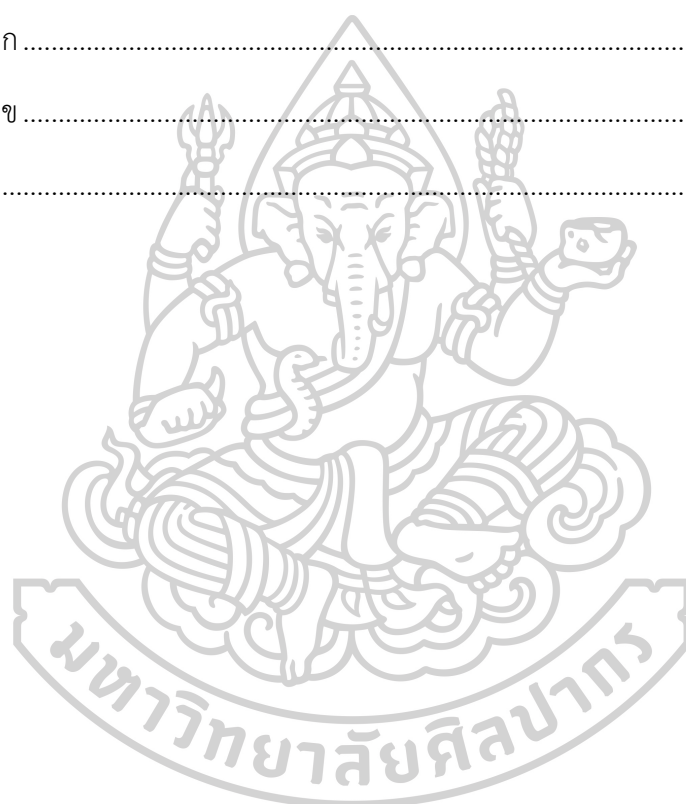


สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ช
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฉ
สารบัญภาพ.....	ฐ
บทที่ 2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	5
2.1 แหล่งที่มาของเซลลูโลส.....	5
2.2 โครงสร้างทางเคมีของเซลลูโลส.....	9
2.3 โครงสร้างผลึกของเซลลูโลส.....	11
2.4 อนุพันธ์ของเซลลูโลส.....	13
2.5 การประยุกต์ใช้เซลลูโลสที่ไม่ละลายน้ำ (Hydrophobic cellulose).....	15
2.6 ไมโครแคปซูลและเทคนิคการเอนแคปซูเลชัน (microcapsules and encapsulation techniques).....	16
2.7 การประยุกต์ใช้เซลลูโลสที่ไม่ละลายน้ำในกระบวนการห่อหุ้มในรูปแบบไมโครแคปซูลในอุตสาหกรรมต่าง ๆ.....	22
2.7.1 อุตสาหกรรมการเกษตร.....	22
2.7.2 อุตสาหกรรมยา.....	22
2.8 เทคนิคที่ใช้ในงานวิจัย.....	22
2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	27
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย.....	30
3.1 อุปกรณ์ และเครื่องมือวิเคราะห์.....	30

3.2	วัสดุ และสารเคมีที่ใช้	31
3.3	วิธีการทดลอง	31
บทที่ 4	ผลการวิจัยและการอภิปรายผลการทดลอง	36
4.1	การสกัดเซลลูโลสจากวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร เช่น เปลือกข้าวโพด ไหมข้าวโพด กาก มะพร้าว และแกนสับปะรด	36
4.1.1	การวิเคราะห์ตัวอย่างเส้นใยจากเปลือกข้าวโพด	37
4.1.2	การวิเคราะห์ตัวอย่างเส้นใยจากไหมข้าวโพด	42
4.1.3	การวิเคราะห์ตัวอย่างเส้นใยจากกากมะพร้าว	46
4.1.4	การวิเคราะห์ตัวอย่างเส้นใยจากแกนสับปะรด	50
4.2	การสังเคราะห์ TMSC	54
4.2.1	การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR	55
4.2.2	การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM-EDX	58
4.2.3	การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ¹ H-NMR	60
4.2.4	การวิเคราะห์ค่า DS จากเทคนิค FT-IR, SEM-EDX และ NMR	61
4.2.5	การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA	61
4.2.6	การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD	62
4.3	การเปลี่ยนแปลงของ TMSC ภายใต้ความชื้น	63
4.4	การเตรียมไมโครแคปซูลจาก TMSC	65
4.4.1	การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR	66
4.4.2	การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM-EDX	67
4.4.3	การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA	69
4.5	การวิเคราะห์กระดาศกรองที่เคลือบด้วย TMSC	71
4.5.1	ทดสอบสมบัติในการกั้นน้ำ	71
4.5.2	ทดสอบความสามารถในการเคลือบหมึกละลายน้ำ	75

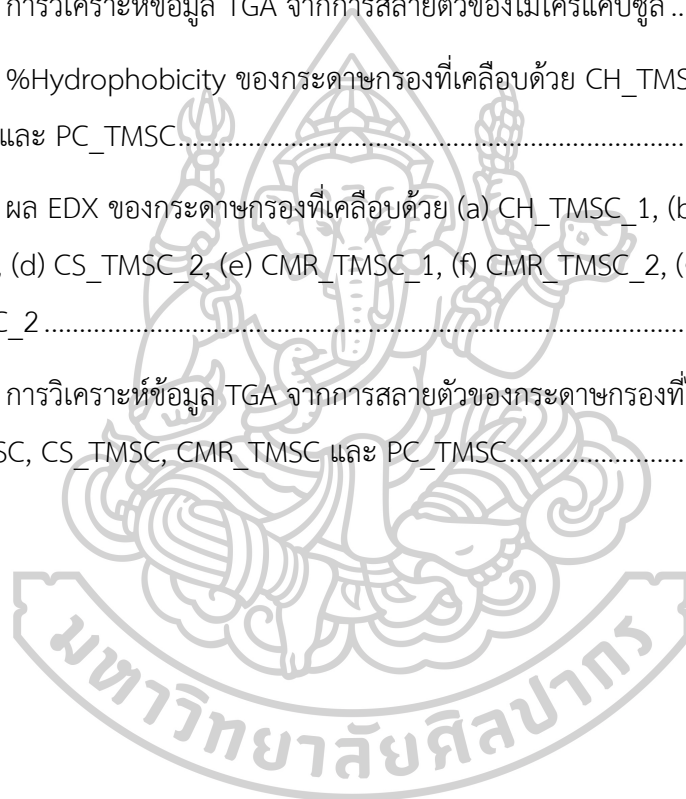
บทที่ 5 สรุปผลการดำเนินงานวิจัย.....	78
5.1 สรุปผลการดำเนินงานวิจัย.....	78
5.2 ข้อจำกัดในงานวิจัย.....	79
5.3 ข้อเสนอแนะจากงานวิจัย	80
รายการอ้างอิง	81
ภาคผนวก.....	87
ภาคผนวก ก	88
ภาคผนวก ข	100
ประวัติผู้เขียน.....	102



สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 3.1 น้ำหนักของเส้นใยพืชและปริมาตรของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์	32
ตารางที่ 3.2 น้ำหนักของ TMSC, น้ำหนักของการบูรหรือพิมเสน และปริมาตรของ ethyl acetate	33
ตารางที่ 3.3 น้ำหนักของ TMSC, น้ำหนักของการบูรหรือพิมเสน และปริมาตรของ ethyl acetate	34
ตารางที่ 4.1 น้ำหนักของเส้นใยพืชก่อนและหลังการสกัดด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์	37
ตารางที่ 4.2 ลักษณะการสั่นของพันธะ และเลขคลื่น (cm^{-1}) ของตัวอย่าง CH และ CH_1	38
ตารางที่ 4.3 การวิเคราะห์ข้อมูล TGA จากการสลายตัวของเซลลูโลส.....	40
ตารางที่ 4.4 ลักษณะการสั่นของพันธะ และเลขคลื่น (cm^{-1}) ของตัวอย่าง CS และ CS_1	42
ตารางที่ 4.5 การวิเคราะห์ข้อมูล TGA จากการสลายตัวของเซลลูโลส.....	45
ตารางที่ 4.6 ลักษณะการสั่นของพันธะ และเลขคลื่น (cm^{-1}) ของตัวอย่าง CMR และ CMR_1	46
ตารางที่ 4.7 การวิเคราะห์ข้อมูล TGA จากการสลายตัวของเซลลูโลส.....	49
ตารางที่ 4.8 ลักษณะการสั่นของพันธะ และเลขคลื่น (cm^{-1}) ของตัวอย่าง PC และ PC_1.....	50
ตารางที่ 4.9 การวิเคราะห์ข้อมูล TGA จากการสลายตัวของเซลลูโลส.....	53
ตารางที่ 4.10 แสดง %yield ของ TMSC ที่สังเคราะห์ได้จาก CH_1, CS_1, CMR_1 และ PC_1..	55
ตารางที่ 4.11 ลักษณะการสั่นของพันธะ และเลขคลื่น (cm^{-1}) ของตัวอย่าง C_TMSC, CH_TMSC, CS_TMSC, CMR_TMSC และ PC_TMSC	56
ตารางที่ 4.12 ค่า DS จากข้อมูล FT-IR ของตัวอย่าง CH_TMSC, CS_TMSC, CMR_TMSC และ PC_TMSC.....	58
ตารางที่ 4.13 ผล EDX ของ (a) C_TMSC, (b) CH_TMSC, (c) CS_TMSC, (d) CMR_TMSC และ (e) PC_TMSC.....	59
ตารางที่ 4.14 ค่า DS จากข้อมูล EDX ของตัวอย่าง C_TMSC, CH_TMSC, CS_TMSC, CMR_TMSC และ PC_TMSC	59

ตารางที่ 4.15 ค่า DS จากข้อมูล NMR ของตัวอย่าง C_TMSC, CH_TMSC, CS_TMSC, CMR_TMSC และ PC_TMSC.....	61
ตารางที่ 4.16 การวิเคราะห์ข้อมูล TGA จากการสลายตัวของ trimethylsilyl cellulose.....	62
ตารางที่ 4.17 อัตราส่วนพื้นที่ใต้พีคระหว่าง $\nu_{\text{Si-C}}$ ($785\text{-}715\text{ cm}^{-1}$)/ $\nu_{\text{C-H}}$ ($3000\text{-}2820\text{ cm}^{-1}$) ของฟิล์ม CH_TMSC, CS_TMSC, CMR_TMSC และ PC_TMSC ภายใต้ความชื้น 100% RH.....	64
ตารางที่ 4.18 ชนิด และปริมาณขององค์ประกอบธาตุบนพื้นผิวของ TMSC_MCC และ TMSC_C.....	69
ตารางที่ 4.19 การวิเคราะห์ข้อมูล TGA จากการสลายตัวของไมโครแคปซูล.....	71
ตารางที่ 4.20 %Hydrophobicity ของกระดาษกรองที่เคลือบด้วย CH_TMSC, CS_TMSC, CMR_TMSC และ PC_TMSC.....	72
ตารางที่ 4.21 ผล EDX ของกระดาษกรองที่เคลือบด้วย (a) CH_TMSC_1, (b) CH_TMSC_2, (c) CS_TMSC_1, (d) CS_TMSC_2, (e) CMR_TMSC_1, (f) CMR_TMSC_2, (g) PC_TMSC_1 และ (h) PC_TMSC_2.....	74
ตารางที่ 4.22 การวิเคราะห์ข้อมูล TGA จากการสลายตัวของกระดาษกรองที่ไม่เคลือบและเคลือบด้วย CH_TMSC, CS_TMSC, CMR_TMSC และ PC_TMSC.....	75



สารบัญภาพ

	หน้า
ภาพที่ 1.1 การเกิดปฏิกิริยา condensation ของ β -D-glucose	1
ภาพที่ 2.1 องค์ประกอบของผนังเซลล์พืชที่ประกอบไปด้วยเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน (Kuthi, Norzali, & Badri, 2016).....	5
ภาพที่ 2.2 กลไกของการทำปฏิกิริยาของ lignocellulose กับ NaOH (Soundarajan et al., 2011)	6
ภาพที่ 2.3 ลักษณะของเปลือกข้าวโพด.....	7
ภาพที่ 2.4 ลักษณะของไหมข้าวโพด	7
ภาพที่ 2.5 องค์ประกอบของผลมะพร้าว (Schmier et al., n.d.).....	8
ภาพที่ 2.6 ลักษณะของกากมะพร้าว (a) ก่อนการสกัดด้วยต่าง (b) หลังสกัดด้วยต่าง และ (c) หลังฟอกสี (Ngah et al., 2014).....	8
ภาพที่ 2.7 ลักษณะของแกนสับปะรด	9
ภาพที่ 2.8 การเกิดโครงสร้างแบบไซคลิกของน้ำตาลกลูโคส (Holtzapple, 2003).....	10
ภาพที่ 2.9 โครงสร้างของ (a) เซลลูโลสและ (b) แป้งอะไมโลส (Holtzapple, 2003).....	11
ภาพที่ 2.10 การจัดเรียงตัวของสายเซลลูโลส (a) เซลลูโลส I มีลักษณะเป็น parallel (b) เซลลูโลส II มีลักษณะเป็น antiparallel (Holtzapple, 2003)	12
ภาพที่ 2.11 การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกของเซลลูโลสในรูปแบบต่าง ๆ.....	13
ภาพที่ 2.12 โครงสร้างของคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส	14
ภาพที่ 2.13 โครงสร้างของไฮดรอกซีโพรพิลเซลลูโลส	14
ภาพที่ 2.14 โครงสร้างของเซลลูโลสแอซิเตท	14
ภาพที่ 2.15 โครงสร้างของเอทิลเซลลูโลส.....	15
ภาพที่ 2.16 กลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง cellulose และ HMDS.....	16

ภาพที่ 2.17 ลักษณะของไมโครแคปซูลแบบ (a) core-shell microcapsule และ (b) multinuclear microcapsule.....	17
ภาพที่ 2.18 ลักษณะและโครงสร้างทางเคมีของการบูร	18
ภาพที่ 2.19 ลักษณะและโครงสร้างทางเคมีของพิมเสน.....	18
ภาพที่ 2.20 กระบวนการเตรียมไมโครแคปซูลด้วยวิธี coacervation (Madene et al., 2006).....	19
ภาพที่ 2.21 โครงสร้างของโมเลกุล β -cyclodextrin (Crumling et al., 2017).....	20
ภาพที่ 2.22 แผนผังกระบวนการทำไมโครแคปซูลแห้งด้วยวิธี spray drying (Casanova & Santos, 2016)	21
ภาพที่ 2.23 กระบวนการ emulsion solvent evaporation (Abdi, 2015).....	21
ภาพที่ 2.24 ส่วนประกอบหลักของเครื่อง FTIR (Mohamed, Jaafar, Ismail, Othman, & Rahman, 2017).....	22
ภาพที่ 2.25 การเดินทางของ IR beam ระหว่างตัวอย่างกับ crystal (Mohamed et al., 2017)..	23
ภาพที่ 2.26 องค์ประกอบของเครื่อง TGA (Gotro, 2014).....	24
ภาพที่ 2.27 แผนภาพองค์ประกอบของเครื่อง SEM (Kaliva & Vamvakaki, 2020)	24
ภาพที่ 2.28 รูปแบบ XRD ของ (a) วัสดุตั้งต้น, (b) ผลึก และ (c) การสะท้อนจากระนาบที่อยู่ติดกันภายในผลึก (Kaliva & Vamvakaki, 2020).....	27
ภาพที่ 4.1 ปฏิกริยาระหว่าง lignocellulose กับ NaOH (Soundarrajan et al., 2011).....	36
ภาพที่ 4.2 ลักษณะของเยื่อก่อนและหลังสกัดด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์	36
ภาพที่ 4.3 FT-IR spectra ของ CH และ CH_1	37
ภาพที่ 4.4 บริเวณพื้นผิวที่ตรวจสอบ (a) CH และ (b) CH_1.....	39
ภาพที่ 4.5 ผล EDX ของ (a) CH และ (b) CH_1.....	39
ภาพที่ 4.6 Thermogram ของ CH และ CH_1.....	40
ภาพที่ 4.7 การจัดเรียงตัวของสายเซลลูโลส (Holtzapfel, 2003)	41
ภาพที่ 4.8 ผล XRD ของ CH_1.....	41
ภาพที่ 4.9 FT-IR spectra ของ CS และ CS_1	42

ภาพที่ 4.10 บริเวณพื้นผิวที่ตรวจสอบ (a) CS และ (b) CS_1.....	43
ภาพที่ 4.11 ผล EDX ของ (a) CS และ (b) CS_1.....	44
ภาพที่ 4.12 Thermogram ของ CS และ CS_1	44
ภาพที่ 4.13 ผล XRD ของ CS_1	45
ภาพที่ 4.14 FT-IR spectra ของ CMR และ CMR_1	46
ภาพที่ 4.15 บริเวณพื้นผิวที่ตรวจสอบของ (a) CMR และ (b) CMR_1.....	47
ภาพที่ 4.16 ผล EDX ของ (a) CMR และ (b) CMR_1.....	48
ภาพที่ 4.17 Thermogram (a) CMR และ (b) CMR_1	48
ภาพที่ 4.18 XRD ของ CMR_1.....	49
ภาพที่ 4.19 FT-IR spectra ของ PC และ PC_1.....	50
ภาพที่ 4.20 บริเวณพื้นผิวที่ตรวจสอบของ (a) PC และ (b) PC_1.....	51
ภาพที่ 4.21 ผล EDX ของ (a) PC และ (b) PC_1	52
ภาพที่ 4.22 Thermogram (a) PC และ (b) PC_1.....	52
ภาพที่ 4.23 XRD ของ PC_1.....	53
ภาพที่ 4.24 กลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง cellulose และ HMDS.....	54
ภาพที่ 4.25 ลักษณะของตัวอย่าง (a) C_TMSC, (b) CH_TMSC, (c) CS_TMSC, (d) CMR_TMSC และ (e) PC_TMSC.....	55
ภาพที่ 4.26 FT-IR spectra ของ C_TMSC, CH_TMSC, CS_TMSC, CMR_TMSC และ PC_TMSC	56
ภาพที่ 4.27 FT-IR spectra (absorbance) ของ (a) C_TMSC, (b) CH_TMSC, (c) CS_TMSC, (d) CMR_TMSC และ (e) PC_TMSC.....	57
ภาพที่ 4.28 บริเวณพื้นผิวที่ตรวจสอบของ (a) C_TMSC, (b) CH_TMSC, (c) CS_TMSC, (d) CMR_TMSC และ (e) PC_TMSC.....	58
ภาพที่ 4.29 ¹ H-NMR spectrum ของ (a) C_TMSC, (b) CH_TMSC, (c) CS_TMSC, (d) CMR_TMSC และ (e) PC_TMSC.....	60

ภาพที่ 4.30 Thermogram ของ C_TMSC, CH_TMSC, CS_TMSC, CMR_TMSC และ PC_TMSC	62
ภาพที่ 4.31 XRD ของ (a) C_TMSC, (b) CH_TMSC, (c) CS_TMSC, (d) CMR_TMSC และ	63
ภาพที่ 4.32 การไฮโดรลิซิสของ TMSC กลับมาเป็นเซลลูโลส.....	64
ภาพที่ 4.33 FT-IR spectra (absorbance) फिल्मของ (a) C_TMSC, (b) CH_TMSC, (c) CS_TMSC, (d) CMR_TMSC และ (e) PC_TMSC.....	64
ภาพที่ 4.34 กลไกการห่อหุ้มสารระเหยง่าย (การบูรหรือพิมเสน) โดยใช้ TMSC เป็นตัวห่อหุ้ม	65
ภาพที่ 4.35 FT-IR spectra พื้นผิวด้านในและด้านนอกของไมโครแคปซูล.....	66
ภาพที่ 4.36 FT-IR spectra ของไมโครแคปซูลที่ถูกห่อหุ้มด้วย (a) CH_TMSC, (b) CS_TMSC, (c) CMR_TMSC, และ (d) PC_TMSC.....	67
ภาพที่ 4.37 ภาพ SEM ของ (a) CH_TMSC_MCC, (b) CH_TMSC_C, (c) CS_TMSC_MCC, (d) CS_TMSC_C, (e) PC_TMSC_MCC และ (f) PC_TMSC_C	68
ภาพที่ 4.38 Thermogram ของไมโครแคปซูลที่มีตัวห่อหุ้มเป็น (a) CH_TMSC, (b) CS_TMSC, (c) CMR_TMSC และ (d) PC_TMSC.....	70
ภาพที่ 4.39 FT-IR spectra ของกระดาษกรองที่ไม่ได้เคลือบ และกระดาษกรองที่ถูกเคลือบด้วย CH_TMSC, CS_TMSC, CMR_TMSC และ PC_TMSC ความเข้มข้น 2% (w/v).....	73
ภาพที่ 4.40 ภาพ SEM ของกระดาษกรองที่เคลือบด้วย (a) CH_TMSC_1, (b) CH_TMSC_2, (c) CS_TMSC_1, (d) CS_TMSC_2, (e) CMR_TMSC_1, (f) CMR_TMSC_2, (g) PC_TMSC_1 และ (h) PC_TMSC_2	73
ภาพที่ 4.41 Thermogram ของกระดาษกรองที่เคลือบด้วย (a) CH_TMSC, (b) CS_TMSC, (c) CMR_TMSC และ (d) PC_TMSC.....	74
ภาพที่ 4.42 ผลการทดสอบสมบัติการดูดซับน้ำของกระดาษที่เคลือบด้วย TMSC เป็นเวลา 0, 60 และ 120 นาที.....	76
ภาพที่ 4.43 ตัวอย่างกระดาษที่เคลือบด้วย TMSC แล้วนำมาเคลือบด้วยกระดาษสาบางและกาว Methyl cellulose	77
ภาพที่ ข.1 เกียรติบัตรรับรองการนำเสนองานแบบโปสเตอร์ในงานประชุมเชิงวิชาการ Paccon 2020	100

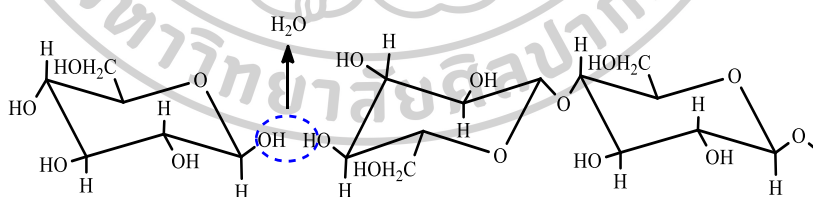
ภาพที่ ข.2 เกียรติบัตรรับรองการนำเสนอผลงานแบบบรรยายในงานประชุมเชิงวิชาการ STT46 101



บทที่ 1 บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

เซลลูโลสเป็นพอลิเมอร์ชีวภาพที่มีมากที่สุดในธรรมชาติและเป็นองค์ประกอบหลักของผนังเซลล์ของพืช มีลักษณะเป็นโฮโมพอลิเมอร์ของแอนไฮโดรกลูโคสซึ่งเกิดมาจาก β -D-glucose แต่ละหน่วยเกิดปฏิกิริยา condensation และเชื่อมต่อกันด้วยพันธะ β -1,4 glycosidic (Gupta et al., 2019) ดังภาพที่ 1.1 เซลลูโลสช่วยทำให้ผนังเซลล์ของเซลล์พืชแข็งแรง ซึ่งมีสาเหตุมาจากลักษณะเชิงโครงสร้างของเซลลูโลสที่มีพันธะไฮโดรเจนจำนวนมาก ซึ่งพันธะไฮโดรเจนเหล่านี้ทำให้เกิดโครงสร้างที่เป็นระเบียบหรือมีลักษณะเป็นผลึกขึ้น ทำให้ความแข็งแรงเชิงกลมีค่ามาก รวมทั้งทำให้เซลลูโลสไม่ละลายในน้ำและตัวทำละลายอินทรีย์โดยทั่วไป แต่สามารถดูดซับน้ำได้ดี โดยเซลลูโลสสามารถพบได้ในหลากหลายแหล่ง แต่จากการศึกษาพบว่าวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรนั้นมีเซลลูโลสอยู่เป็นจำนวนมากจึงเป็นอีกหนึ่งแหล่งของเซลลูโลสที่น่าสนใจ เนื่องจากหลังการเก็บเกี่ยวเกษตรกรมักจะทำวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรด้วยการเผาซึ่งเป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อม ดังนั้นการนำเซลลูโลสที่ได้จากวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรมาใช้ประโยชน์นั้นเป็นการช่วยเพิ่มมูลค่าของวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรรวมทั้งช่วยลดปัญหาทางสิ่งแวดล้อมอีกด้วย ซึ่งโดยส่วนใหญ่แล้วผลิตภัณฑ์ที่ทำมาจากเซลลูโลสมักจะอยู่ในรูปกระดาษและกระดาษแข็ง (Rose & Palkovits, 2011) และมีส่วนน้อยที่นำมาปรับเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันเพื่อให้เซลลูโลสสามารถละลายในน้ำหรือตัวทำละลายอินทรีย์โดยทั่วไปได้ เรียกว่าอนุพันธ์ของเซลลูโลส ทำให้เซลลูโลสถูกนำไปใช้งานได้อย่างหลากหลายมากยิ่งขึ้น



ภาพที่ 1.1 การเกิดปฏิกิริยา condensation ของ β -D-glucose

ในงานวิจัยนี้ผู้วิจัยได้สกัดเซลลูโลสด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์จากเยื่อ 4 ชนิด คือ เปลือกข้าวโพด ไหมข้าวโพด กากมะพร้าว และแกนสับปะรด แล้วนำเซลลูโลสที่ได้มาสังเคราะห์ไตรเมทิลซิลิลเซลลูโลส (Trimethylsilyl cellulose, TMSC) ซึ่งเป็นอนุพันธ์เซลลูโลสที่สามารถละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ที่ไม่มีขั้วได้ จากนั้นนำมาเตรียมไมโครแคปซูลโดยใช้ TMSC เป็นตัวห่อหุ้มสารระเหยง่าย เช่น การบูร และพิมเสน เป็นต้น รวมถึงนำมาใช้ในการเคลือบกระดาษเพื่อการอนุรักษ์

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1.2.1 ศึกษาการสกัดเซลลูโลสจากเยื่อ 4 ชนิด คือ เปลือกข้าวโพด ไหมข้าวโพด กากมะพร้าว และแกนสับปะรด

1.2.2 ศึกษาการสังเคราะห์ trimethylsilyl cellulose (TMSC) จากเซลลูโลสที่สกัดได้จากเยื่อ 4 ชนิด คือ เปลือกข้าวโพด ไหมข้าวโพด กากมะพร้าว และแกนสับปะรด

1.2.3 ศึกษาการเปลี่ยนแปลง TMSC ภายใต้ความชื้น

1.2.4 ศึกษาการเตรียมไมโครแคปซูลที่ห่อหุ้มสารระเหยง่าย เช่น การบูรและพิมเสน เป็นต้น โดยใช้ตัวห่อหุ้มเป็น TMSC

1.2.5 ศึกษาสมบัติความไม่ชอบน้ำของตัวอย่างกระดาษกรองเมื่อถูกเคลือบด้วย TMSC

1.2.6 ศึกษาความสามารถในการเคลือบหมึกละลายน้ำของตัวอย่างกระดาษกรองเมื่อถูกเคลือบด้วย TMSC ภายใต้ความชื้น

1.3 สมมติฐานของงานวิจัย

1.3.1 เซลลูโลสที่สกัดได้จากเยื่อ 4 ชนิด คือ เปลือกข้าวโพด ไหมข้าวโพด กากมะพร้าว และแกนสับปะรด มีสมบัติเชิงเคมีแตกต่างกัน

1.3.2 TMSC ที่สังเคราะห์มาจากเซลลูโลสที่สกัดได้จากเยื่อ 4 ชนิด คือ เปลือกข้าวโพด ไหมข้าวโพด กากมะพร้าว และแกนสับปะรด จะมีค่าระดับการแทนที่ (degree of substitution, DS) ด้วยหมู่ trimethylsilyl แตกต่างกัน

1.4 ขอบเขตของงานวิจัย

1.4.1 สกัดเซลลูโลสจากเยื่อ 4 ชนิด คือ เปลือกข้าวโพด ไหมข้าวโพด กากมะพร้าว และแกนสับปะรด

1.4.2 เตรียม TMSC จากเซลลูโลสที่สกัดได้จากเยื่อ 4 ชนิด คือ เปลือกข้าวโพด ไหมข้าวโพด กากมะพร้าว และแกนสับปะรด

1.4.3 ติดตามการไฮโดรลิซิสของ TMSC หลังจากได้รับความชื้น

1.4.4 เตรียมไมโครแคปซูลที่ห่อหุ้มสารระเหิดง่าย เช่น การบูร และพิมเสน โดยมีตัวห่อหุ้มเป็น TMSC

1.4.5 ทดสอบสมบัติความไม่ชอบน้ำของตัวอย่างกระดาษกรองเมื่อถูกเคลือบด้วย TMSC

1.4.6 ทดสอบความสามารถในการเคลือบหมึกละลายน้ำของตัวอย่างกระดาษกรองเมื่อถูกเคลือบด้วย TMSC ภายใต้ความชื้น

1.5 ขั้นตอนของงานวิจัย

1.5.1 สกัดเซลลูโลสจากเยื่อ 4 ชนิด คือ เปลือกข้าวโพด ไหมข้าวโพด กากมะพร้าว และแกนสับปะรด

1.5.2 ศึกษาคุณสมบัติเชิงเคมีและกายภาพของเซลลูโลสที่สกัดได้จากเยื่อ 4 ชนิด คือ เปลือกข้าวโพด ไหมข้าวโพด กากมะพร้าว และแกนสับปะรด ด้วยเทคนิค SEM-EDX, FTIR, TGA และ XRD

1.5.3 เตรียม TMSC จากเซลลูโลสที่สกัดได้จากเยื่อ 4 ชนิด คือ เปลือกข้าวโพด ไหมข้าวโพด กากมะพร้าว และแกนสับปะรด

1.5.4 ศึกษาคุณสมบัติของ TMSC ที่เตรียมได้จากเยื่อ 4 ชนิด คือ เปลือกข้าวโพด ไหมข้าวโพด กากมะพร้าว และแกนสับปะรด ด้วยเทคนิค SEM-EDX, FTIR, TGA, $^1\text{H-NMR}$ และ XRD

1.5.5 ศึกษาการไฮโดรลิซิสของ TMSC ภายใต้ความชื้น ด้วยเทคนิค FT-IR

1.5.6 เตรียมไมโครแคปซูลที่ห่อหุ้มสารระเหิดง่าย เช่น การบูรและพิมเสน เป็นต้น โดยใช้ตัวห่อหุ้มเป็น TMSC

1.5.7 วิเคราะห์ไมโครแคปซูลที่ห่อหุ้มสารระเหิดง่าย เช่น การบูร และพิมเสน โดยใช้ TMSC เป็นตัวห่อหุ้ม ด้วยเทคนิค FTIR, SEM-EDX และ TGA

1.5.8 ศึกษาสมบัติความไม่ชอบน้ำของตัวอย่างกระดาษกรองเมื่อถูกเคลือบด้วย TMSC

1.5.9 ศึกษาความสามารถในการเคลือบหมึกละลายน้ำของตัวอย่างกระดาษกรองเมื่อถูกเคลือบด้วย TMSC ภายใต้ความชื้น

1.6 นิยามศัพท์เฉพาะ

การเอนแคปซูลชัน (Encapsulation) คือ การนำเอาวัสดุหนึ่งมาห่อหุ้มสารที่ต้องเอาไว้ โดยมี ส่วนประกอบที่สำคัญ 2 ส่วน คือ เปลือก (shell) คือวัสดุที่เป็นตัวห่อหุ้ม และแกนกลาง (core) คือ สารที่ถูกห่อหุ้ม

1.7 ประโยชน์ที่จะได้รับ

1.7.1 สามารถนำเยื่อ 4 ชนิด คือ เปลือกข้าวโพด ไหมข้าวโพด กากมะพร้าว และแกน สับปะรด ซึ่งเป็นวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรมาทำให้มีมูลค่าเพิ่มขึ้นได้

1.7.2 สามารถวิเคราะห์ความแตกต่างของสมบัติเชิงเคมีและกายภาพของเซลลูโลสที่สกัดได้ จากเยื่อ 4 ชนิด คือ เปลือกข้าวโพด ไหมข้าวโพด กากมะพร้าว และแกนสับปะรด ด้วยเทคนิค SEM-EDX, FTIR, TGA และ XRD

1.7.3 สามารถหาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียม TMSC จากเซลลูโลสที่สกัดได้จากเยื่อ 4 ชนิด คือ เปลือกข้าวโพด ไหมข้าวโพด กากมะพร้าว และแกนสับปะรดได้

1.7.4 สามารถวิเคราะห์ความแตกต่างของสมบัติเชิงเคมีและกายภาพของ TMSC ของเซลลูโลส ที่สกัดได้จากเยื่อ 4 ชนิด คือ เปลือกข้าวโพด ไหมข้าวโพด กากมะพร้าว และแกนสับปะรด ด้วย เทคนิค SEM-EDX, FTIR, TGA และ XRD

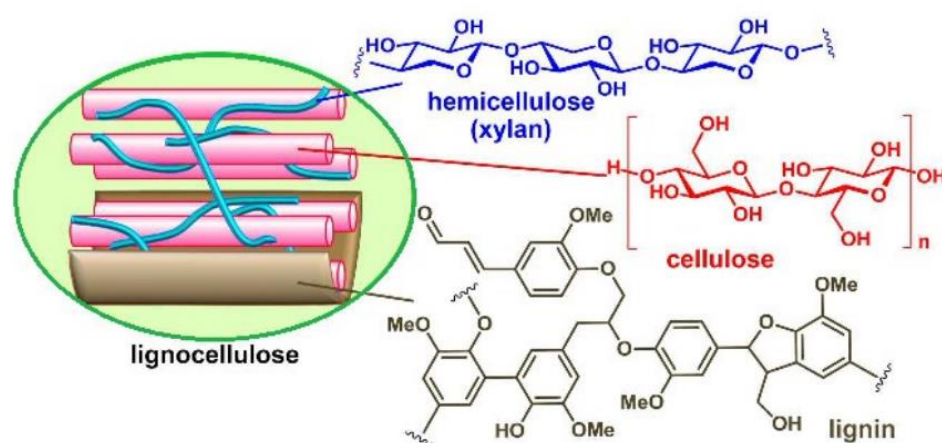
1.7.5 สามารถหาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมไมโครแคปซูลที่ห่อหุ้มสารระเหยง่าย เช่น การบูรและพิมเสนได้

1.7.6 นำ TMSC มาใช้ในการอนุรักษ์กระดาษได้

บทที่ 2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

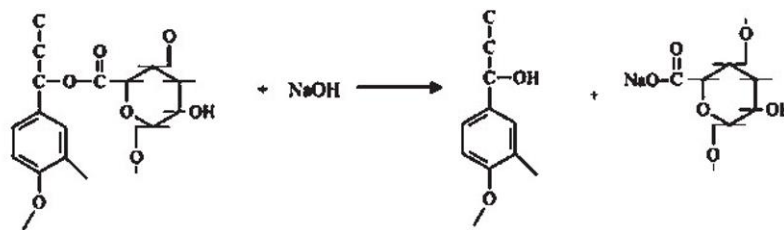
2.1 แหล่งที่มาของเซลลูโลส

เซลลูโลสเป็นพอลิเมอร์ชีวภาพที่มีมากที่สุดในธรรมชาติ ส่วนมากพบในผนังเซลล์ของพืช, สาหร่ายบางชนิด และสามารถผลิตได้จากแบคทีเรีย เช่น *Acetobacter xylinum* ซึ่งเป็นแบคทีเรียแกรมลบที่ต้องการออกซิเจนในการเจริญเติบโต เจริญได้ดีที่ pH 3-7 และอุณหภูมิ 25-30°C ใช้กลูโคสเป็นแหล่งคาร์บอนในการเจริญเติบโต โดยเซลลูโลสที่ได้จากการหมักของแบคทีเรียจะมีคุณสมบัติเฉพาะ คือมีขนาดเล็กเมื่อเทียบกับเซลลูโลสจากพืช มีความบริสุทธิ์สูง ไม่มีเฮมิเซลลูโลส ลิกนิน และเพคตินเจือปน มีความสามารถในการอุ้มน้ำได้มาก มีความเป็นผลึกสูง และทนต่อแรงดึงได้สูง (Esa, Tasirin, & Rahman, 2014) แต่มีข้อจำกัดบางประการ เช่น ต้นทุนการผลิตสูง ใช้อาหารเพาะเลี้ยงราคาแพง และได้ผลผลิตน้อย (Gupta et al., 2019) ในขณะที่เซลลูโลสที่พบพืชซึ่งมักจะอยู่ร่วมกับเฮมิเซลลูโลส และลิกนิน เรียกว่าลิกโนเซลลูโลส (Lignocellulose) ดังภาพที่ 2.1



ภาพที่ 2.2 องค์ประกอบของผนังเซลล์พืชที่ประกอบไปด้วยเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน (Kuthi, Norzali, & Badri, 2016)

จากงานวิจัยของ Soundarrajan และคณะ (Soundarrajan, Vennison, Saraswathi, & Emmanuel, 2011) พบว่าการสกัดเซลลูโลสด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์จะช่วยกำจัดลิกนิน และเฮมิเซลลูโลสออกไปโดยการไฮโดรลิซิสที่พันธะเอสเทอร์ระหว่างลิกนิน และเฮมิเซลลูโลสดังปฏิกิริยาในภาพที่ 2.2

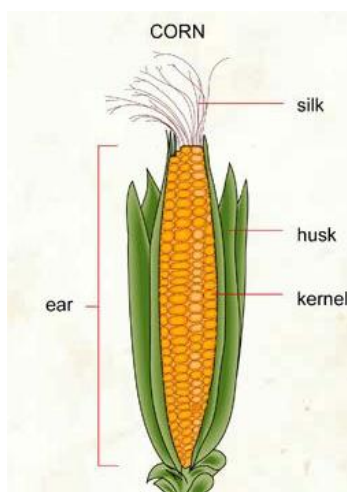


ภาพที่ 2.3 กลไกของการทำปฏิกิริยาของ lignocellulose กับ NaOH (Soundarrajan et al., 2011)

ในปัจจุบันพบว่าวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรเป็นแหล่งเซลลูโลสที่มีความน่าสนใจเป็นอย่างมาก เนื่องจากวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรที่มีจำนวนเพิ่มขึ้น ทำให้พื้นที่สำหรับฝังกลบไม่เพียงพอ และการนำไปเผาต้องใช้งบลงทุนสูง รวมถึงก่อให้เกิดมลพิษทางอากาศ การนำวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรเหล่านี้มาใช้ประโยชน์จึงเป็นการลดปัญหาเรื่องมลพิษทางอากาศและยังเป็นการเพิ่มมูลค่าของวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรอีกด้วย ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสนใจเซลลูโลสจากวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร ได้แก่ เปลือกข้าวโพด ไหมข้าวโพด กากมะพร้าว และแกนสับปะรด เป็นต้น

2.1.1 เปลือกข้าวโพด (corn husk)

ข้าวโพด มีชื่อทางวิทยาศาสตร์ว่า *Zea mays* L. เป็นไม้ล้มลุก มีลำต้นสูง 2-20 ฟุต โดยข้าวโพดเป็นหนึ่งในห้าของผลผลิตหลัก (ข้าว มันสำปะหลัง ข้าวโพด อ้อย และยาง) ในประเทศไทย โดยของเสียที่ได้จากการผลิตข้าวโพด ได้แก่ เปลือก (husk) ไหม (silk) และซัง (Cassellis, Pardo, Escobedo, & García, 2014) โดยเปลือกข้าวโพดเป็นใบที่ห่อหุ้มฝักข้าวโพด ดังภาพที่ 2.3 เมื่อฝักโตและพร้อมที่จะเก็บเกี่ยว เปลือกข้าวโพดมักจะถูกลอกทิ้งไป โดยทั่วไปมักกำจัดเปลือกข้าวโพดโดยใช้การเผา ซึ่งจะส่งผลกระทบต่อสุขภาพและต่อสิ่งแวดล้อม จากงานวิจัยของ Kampeerappun (Kampeerappun, 2015) ได้กล่าวถึงองค์ประกอบทางเคมีของเปลือกข้าวโพดก่อนสกัดและหลังสกัดด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ พบว่าเปลือกข้าวโพดก่อนสกัดประกอบด้วยเซลลูโลส 29.3% เฮมิเซลลูโลส 39.7% และลิกนิน 11.4% ในขณะที่หลังสกัดพบว่าองค์ประกอบทางเคมีของเซลลูโลสเพิ่มขึ้นเป็น 61.4% ในขณะที่เฮมิเซลลูโลสและลิกนินลดลงเป็น 8.1% และ 9.2% ตามลำดับ แสดงว่าการสกัดด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ ช่วยในการกำจัดเฮมิเซลลูโลสและลิกนิน



ภาพที่ 2.4 ลักษณะของเปลือกข้าวโพด

2.1.2 ไหมข้าวโพด (corn silk)

ไหมข้าวโพด เป็นส่วนที่ปกคลุมฝักข้าวโพดซึ่งมีลักษณะเป็นขนยาว นุ่มลื่น และมีสีเหลืองถึงแดง ดังภาพที่ 2.4 จากงานวิจัยของ Nita และคณะ (Nita, Zhang, Dentzer, & Matei Ghimbeu, 2021) ได้กล่าวถึงองค์ประกอบทางเคมีของไหมข้าวโพดว่าประกอบด้วยเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสเป็นหลัก และมีลิกนินในปริมาณต่ำ นอกจากนี้งานวิจัยของ Ail และคณะ (G. W. Ali, Ellatif, & Abdel-Fattah, 2020) ได้ให้ข้อมูลว่าในไหมข้าวโพดพบ Zein ซึ่งเป็นโปรตีนหลักที่พบในข้าวโพด ซึ่งคิดเป็น 45–50% ของโปรตีนจากข้าวโพดทั้งหมด



ภาพที่ 2.5 ลักษณะของไหมข้าวโพด

2.1.3 กากมะพร้าว (coconut meat residue)

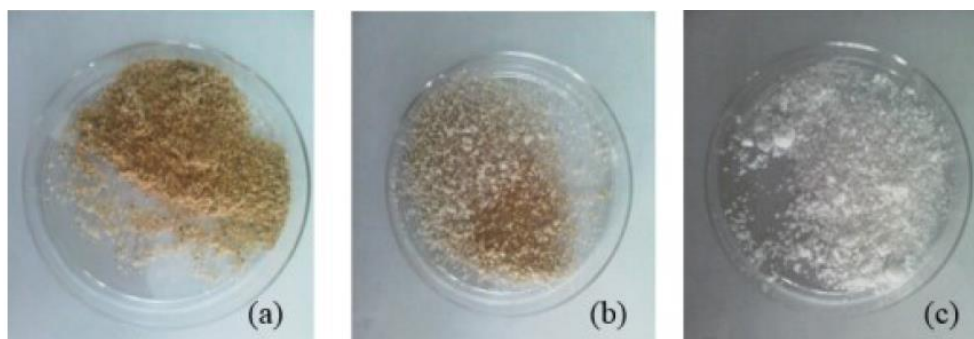
มะพร้าว มีชื่อทางวิทยาศาสตร์ว่า *Cocos nucifera* L. เป็นพืชตระกูลปาล์ม ผลสุกมีน้ำหนักถึง 3.7 กก. และผนังผลมีอยู่สามชั้นประกอบด้วยเปลือกชั้นนอก (exocarp), เปลือกชั้นกลาง (mesocarp) และเปลือกชั้นใน (endocarp) ส่วนเนื้อสีขาวด้านในสุดจะเป็นเนื้อมะพร้าว

(endosperm) (Schmier et al., n.d.) ดังภาพที่ 2.5 ในอุตสาหกรรมจากมะพร้าว เช่น มะพร้าวชูด หลังการสกัดหั่วกะทิออกไปจะได้วัสดุเหลือทิ้งที่เรียกว่ากากมะพร้าว ซึ่งสร้างปัญหาในการกำจัด สำหรับอุตสาหกรรม



ภาพที่ 2.6 องค์ประกอบของผลมะพร้าว (Schmier et al., n.d.)

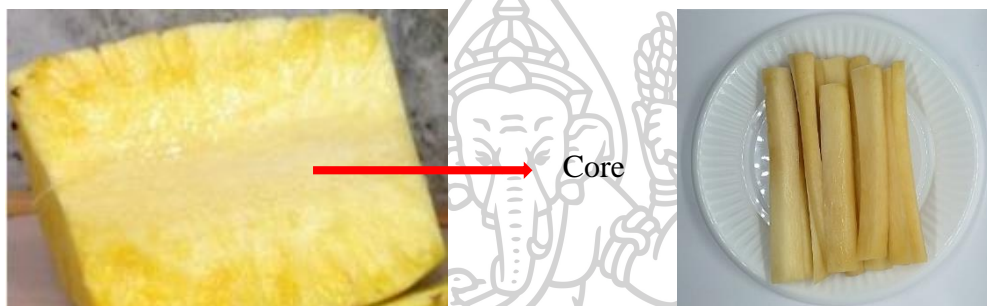
จากงานวิจัยของ Ngah และคณะ (Ngah, Azlisham, Amin, & Farhana, 2014) พบว่าใน กากมะพร้าวมีค่าเฉลี่ยของโปรตีน ไขมัน เถ้า ความชื้นและปริมาณเส้นใยดิบเท่ากับ 4.60% 19.16%, 1.73%, 49.86% และ 49.53% ตามลำดับ องค์ประกอบทางเคมีของกากมะพร้าวประกอบด้วย เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส ลิกนิน รวมถึงเพคตินและแว็กซ์อีกเล็กน้อย จากการสกัดเซลลูโลสโดยใช้ สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ รวมถึงการฟอกสี พบว่าน้ำหนักของกากมะพร้าวลดลง 80 – 90% ส่งผลให้ผลิตภัณฑ์เส้นใยเซลลูโลสลดลง 10.74-16.91% โดยการสกัดด้วยด่างจะช่วยละลายเพคติน และองค์ประกอบของเฮมิเซลลูโลส และถูกทำให้บริสุทธิ์ขึ้นด้วยโซเดียมคลอไรด์และกรดแอสติค โดย เฮมิเซลลูโลสและลิกนินจะถูกกำจัดออกอย่างสมบูรณ์ ทำให้ได้เส้นใยเซลลูโลสเกือบบริสุทธิ์ และมีสี ขาวขึ้น โดยลักษณะของกากมะพร้าวในแต่ละขั้นตอนของกระบวนการทางเคมี ดังภาพที่ 2.6



ภาพที่ 2.7 ลักษณะของกากมะพร้าว (a) ก่อนการสกัดด้วยด่าง (b) หลังสกัดด้วยด่าง และ (c) หลัง ฟอกสี (Ngah et al., 2014)

2.1.4 แกนสับปะรด (pineapple core)

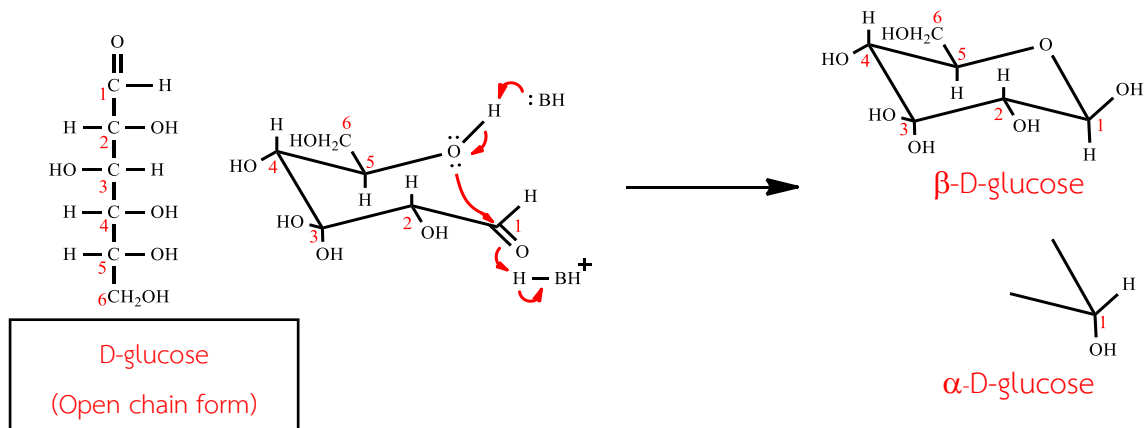
สับปะรด มีชื่อวิทยาศาสตร์ว่า *Ananas comosus* มีถิ่นกำเนิดในทวีปอเมริกาใต้ สับปะรด ประกอบไปด้วยน้ำ, คาร์โบไฮเดรต, น้ำตาล, วิตามินเอ, ซี และเบต้าแคโรทีน, โปรตีน, ไขมัน, เถ้า, ไฟเบอร์ และสารต้านอนุมูลอิสระ นอกจากนี้ยังมีกรดซิตริก และกรดแอสคอร์บิกอีกด้วย ในอุตสาหกรรมอาหาร การแปรรูปผลไม้ชนิดนี้พบว่าขั้นตอนต่าง ๆ ในระหว่างการผลิต มีวัสดุเหลือทิ้งเป็นจำนวนมาก เช่น เมล็ด เปลือก และแกน ซึ่งคิดเป็น 50% ของน้ำหนักของเสีย โดยแกนสับปะรดเป็นส่วนอยู่ตรงกลางของสับปะรด ดังภาพที่ 2.7 จากงานวิจัยของ Cassellis และคณะ พบว่าในแกนสับปะรดมีองค์ประกอบของเซลลูโลส 24.53%, เฮมิเซลลูโลส 28.53% , ลิกนิน 5.78% และเพคติน 1.58% (Cassellis et al., 2014)



ภาพที่ 2.8 ลักษณะของแกนสับปะรด

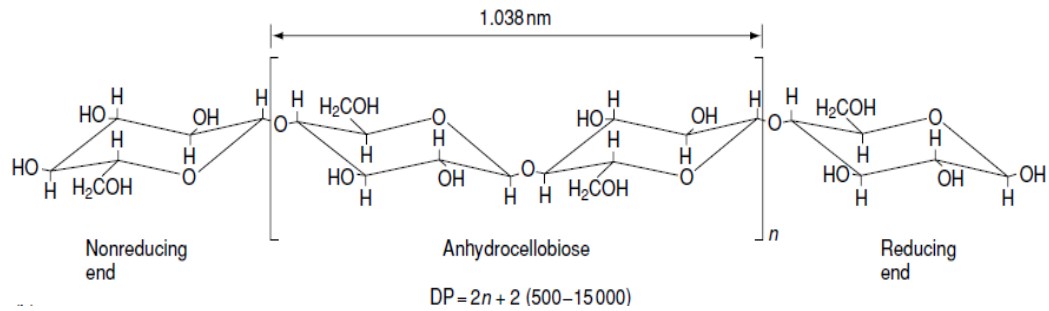
2.2 โครงสร้างทางเคมีของเซลลูโลส

กลูโคสเป็นหน่วยย่อยของเซลลูโลสและแป้ง โดยโครงสร้างของกลูโคสนั้นมีทั้งแบบโซ่เปิดและแบบวง แต่เนื่องจากโครงสร้างแบบโซ่เปิดนั้นไม่เสถียรจึงมักฟอร์มตัวเป็นวง 6 เหลี่ยม ด้วยปฏิกิริยาการเพิ่ม nucleophile (nucleophilic addition) ระหว่างหมู่แอลดีไฮด์ที่ตำแหน่ง C1 และหมู่ไฮดรอกซิลที่ตำแหน่ง C5 ในโมเลกุลเดียวกัน โดยลักษณะแบบวง 6 เหลี่ยมของกลูโคสมี 2 ฟอร์มคือ β -D-glucose และ α -D-glucose โดย β -D-glucose นั้นจะมีหมู่ไฮดรอกซิลของ C1 อยู่ในตำแหน่ง equatorial ในขณะที่ α -D-glucose หมู่ไฮดรอกซิลของ C1 จะอยู่ในตำแหน่ง axial (Holtzapple, 2003) ดังภาพที่ 2.8

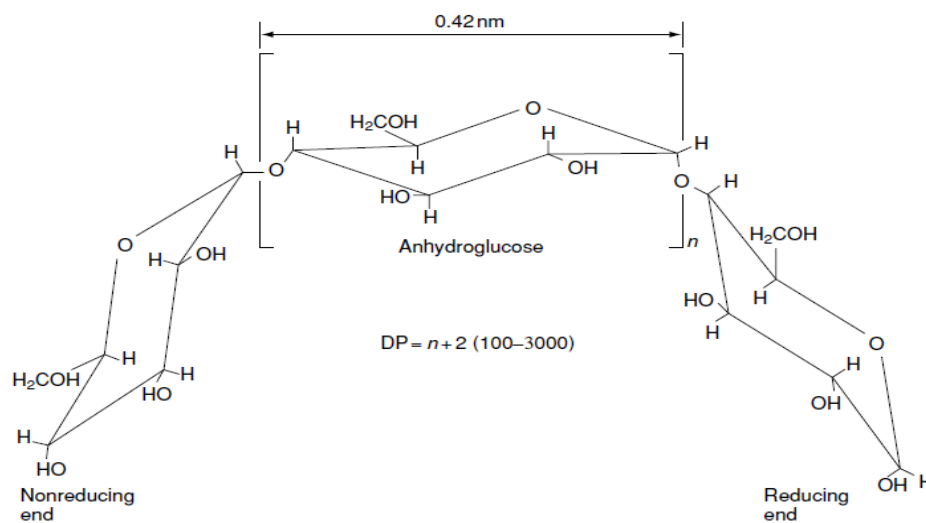


ภาพที่ 2.9 การเกิดโครงสร้างแบบไซคลิกของน้ำตาลกลูโคส (Holtzapfle, 2003)

เซลลูโลสมีสารตั้งต้นเป็นกลูโคสชนิด β -D-glucose มีค่า Degree of polymerization (DP) ประมาณ 500 – 15000 และมีหน่วยที่ซ้ำกัน (repeating unit) เป็นแอนไฮโดรเซลโลโบไอส คือแอนไฮโดรกลูโคสที่อยู่ติดกันจะถูกหมุนไป 180 องศา ทำให้มีการจัดเรียงตัวของวงที่แตกต่างกัน ดังภาพที่ 2.9(a) การหมุนนี้ทำให้เซลลูโลสมีสมมาตรสูงเพราะแต่ละด้านของสายโซ่มีจำนวนหมู่ไฮดรอกซิลเท่ากัน และทำให้เกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างสายของเซลลูโลสอย่างหนาแน่น ดังนั้นเซลลูโลสจึงมีคุณสมบัติในการดูดซับน้ำได้ดี แต่ไม่ละลายน้ำและไฮโดรไลซ์ได้ยาก ในขณะที่แป้งอะไมโลสมีสารตั้งต้นเป็นกลูโคสชนิด α -D-glucose มีค่า DP ประมาณ 100 – 3000 และมีหน่วยที่ซ้ำกันเป็นแอนไฮโดรกลูโคส มีลักษณะเป็นสายเกลียว ละลายน้ำ และไฮโดรไลซ์ได้ง่ายด้วยเอนไซม์ ดังภาพที่ 2.9(b) แต่ทั้งโมเลกุลของเซลลูโลสและแป้งอะไมโลสนั้นประกอบด้วยปลายสองข้างที่มีลักษณะแตกต่างกัน โดยปลายข้างหนึ่งในตำแหน่ง C4-OH นั้นจะเป็น non-reducing end ในขณะที่ปลายอีกด้านหนึ่งในตำแหน่ง C1-OH นั้นมีหมู่ไฮดรอกซิลที่สามารถฟอร์มเป็นแอลดีไฮด์ได้ เรียกว่า reducing end (Holtzapfle, 2003) ดังภาพที่ 2.2



(a)

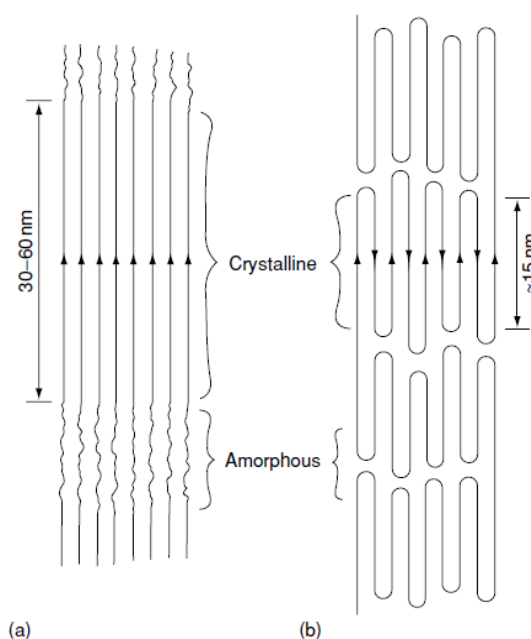


(b)

ภาพที่ 2.10 โครงสร้างของ (a) เซลลูโลสและ (b) แป้งอะไมโลส (Holtzapfle, 2003)

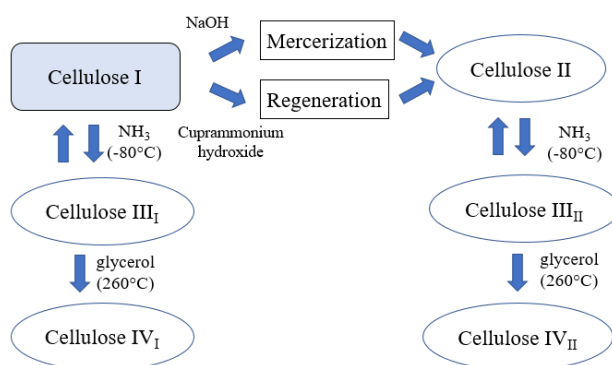
2.3 โครงสร้างผลึกของเซลลูโลส

จากโครงสร้างทางเคมีของเซลลูโลส ดังภาพที่ 2.9(a) พบว่าอะตอมไฮโดรเจนทั้งหมดจะอยู่ในตำแหน่งที่ตั้งฉากกับระนาบของวง (axial) และหมู่ไฮดรอกซิลทั้งหมดอยู่ในตำแหน่งที่ขนานกับระนาบของวง (equatorial) ซึ่งหมู่ไฮดรอกซิลเหล่านี้สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนกับเซลลูโลสที่อยู่ใกล้เคียงกัน โดยบริเวณที่เกิดพันธะไฮโดรเจนอย่างหนาแน่นจะทำให้สายเซลลูโลสมีการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบเราเรียกส่วนนี้ว่า Crystalline region ดังภาพที่ 2.10 ส่วนบริเวณที่มีการจัดเรียงตัวของสายเซลลูโลสอย่างไม่เป็นระเบียบเราเรียกส่วนนี้ว่า Amorphous region (Holtzapfle, 2003; Mittal, Katahira, Himmel, & Johnson, 2011)



ภาพที่ 2.11 การจัดเรียงตัวของสายเซลลูโลส (a) เซลลูโลส I มีลักษณะเป็น parallel (b) เซลลูโลส II มีลักษณะเป็น antiparallel (Holtzapfle, 2003)

จากการศึกษาโครงสร้างผลึกของเซลลูโลสด้วยเทคนิค X-ray diffraction (XRD) และเทคนิค Nuclear magnetic resonance (NMR) พบว่าเซลลูโลสมีโครงสร้างผลึก 4 รูปแบบที่แตกต่างกัน ได้แก่ เซลลูโลส I, II, III และ IV โดยเซลลูโลส I เป็นรูปแบบที่พบในธรรมชาติ มีการจัดเรียงตัวในลักษณะ parallel ดังภาพที่ 2.10(a) เป็นที่รู้กันว่าโครงสร้างผลึกของเซลลูโลส I ประกอบด้วยผลึกสองรูปแบบที่แตกต่างกัน คือเซลลูโลส I α (triclinic) และเซลลูโลส I β (monoclinic) เซลลูโลส I α พบในแบคทีเรียและสาหร่าย ในขณะที่เซลลูโลส I β พบในพืช (Mittal et al., 2011) ส่วนเซลลูโลส II มีการจัดเรียงตัวแบบ antiparallel ดังภาพที่ 2.10(b) ได้จากการนำเซลลูโลส I มา สกัดด้วยเบสแก่ เช่น NaOH เรียกกระบวนการนี้ว่า mercerization หรืออาจได้จากกระบวนการ regeneration โดยนำเซลลูโลส I มาละลายใน Cuprammonium hydroxide แล้วทำการตกผลึก เซลลูโลส III $_I$ และ III $_{II}$ เตรียมได้จากการนำเซลลูโลส I และ II ตามลำดับ มาแช่ในแอมโมเนียเหลวที่อุณหภูมิ -80°C และเซลลูโลส IV $_I$ และ IV $_{II}$ เตรียมได้โดยการแช่เซลลูโลส I และ II ตามลำดับ ในกลีเซอรินร้อนที่อุณหภูมิ 260°C (Jisuke, Akinori, Junji, & Sadayoshi, 1975) โดยการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกของเซลลูโลสในรูปแบบต่าง ๆ ดังภาพที่ 2.11



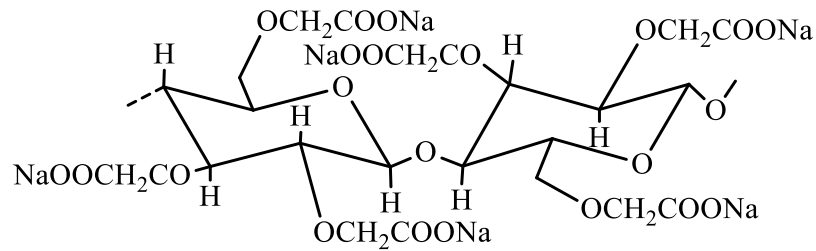
ภาพที่ 2.12 การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกของเซลลูโลสในรูปแบบต่าง ๆ

2.4 อนุพันธ์ของเซลลูโลส

จากโครงสร้างทางเคมีของเซลลูโลสพบว่าเซลลูโลสเป็นพอลิเมอร์ที่ไม่ละลายในน้ำและสารละลายอินทรีย์ทั่วไป แต่สามารถดูดซับน้ำได้เนื่องจากหมู่ไฮดรอกซิลของเซลลูโลสสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนกับน้ำได้ดี นอกจากนี้ไฮโดรเจนในหมู่ไฮดรอกซิลเหล่านี้ทำให้สามารถสร้างอนุพันธ์เซลลูโลสได้ โดยการแทนที่ไฮโดรเจนด้วยหมู่ฟังก์ชันอื่น โดยทั่วไปแล้วแอนไฮโดรกลูโคสซึ่งเป็นหน่วยย่อยของเซลลูโลสมีไฮโดรเจนในหมู่ไฮดรอกซิลที่สามารถเกิดการแทนที่ได้ 3 ตำแหน่ง ดังนั้นจึงมีค่าระดับการแทนที่ หรือ Degree of substitution (DS) สูงสุดได้เท่ากับ 3 ต่อหนึ่งหน่วยแอนไฮโดรกลูโคส ซึ่งการแทนที่ไฮโดรเจนในหมู่ไฮดรอกซิลของเซลลูโลสด้วยหมู่คาร์บอกซิเมทิล และหมู่ไฮดรอกซีโพรพิล จะทำให้เซลลูโลสสามารถละลายในน้ำ (Hydrophilic cellulose) แต่ถ้าแทนที่ด้วยหมู่แอซิเตท และหมู่เอทิล จะทำให้เซลลูโลสไม่ละลายในน้ำ แต่สามารถละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ที่ไม่มีขั้วได้ (Hydrophobic cellulose)

2.4.1 คาร์บอกซิเมทิลเซลลูโลส (Carboxymethyl Cellulose, CMC)

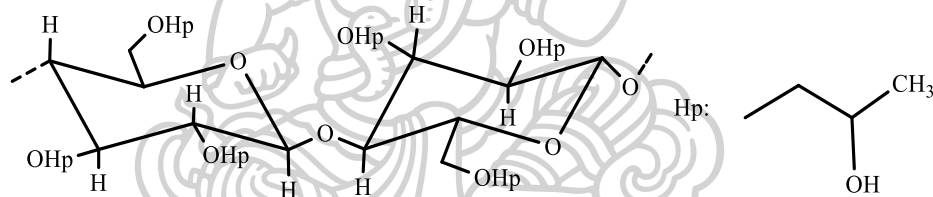
คาร์บอกซิเมทิลเซลลูโลสเป็นเซลลูโลสอีเทอร์ที่ไฮโดรเจนของหมู่ไฮดรอกซิลบนแอนไฮโดรกลูโคสถูกแทนที่ด้วยหมู่คาร์บอกซิเมทิล มีโครงสร้างดังภาพที่ 2.12 เตรียมได้จากการนำเซลลูโลสมาทำให้เป็นด่างด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ จากนั้นจึงนำมาทำปฏิกิริยากับเกลือโซเดียมของกรดคลอโรแอซิดิก โดยคาร์บอกซิเมทิลเซลลูโลสสามารถละลายในน้ำได้ (BeMiller, 2019)



ภาพที่ 2.13 โครงสร้างของคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส

2.4.2 ไฮดรอกซีโพรพิลเซลลูโลส (Hydroxypropyl cellulose, HPC)

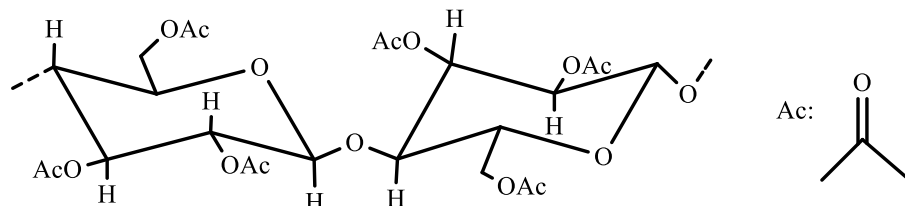
ไฮดรอกซีโพรพิลเซลลูโลสเป็นเซลลูโลสอีเทอร์ที่ไฮโดรเจนของหมู่ไฮดรอกซิลบนแอนไฮโดรกลูโคสถูกแทนที่ด้วยหมู่ไฮดรอกซีโพรพิล มีโครงสร้างดังภาพที่ 2.13 เตรียมได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่างเซลลูโลสแอลคาไลน์กับโพรพิลีนออกไซด์ที่มีความดันและอุณหภูมิสูง โดยไฮดรอกซีโพรพิลเซลลูโลสละลายได้ดีในน้ำและตัวทำละลายอินทรีย์ที่มีขั้ว เช่น เมทานอล, เอทานอล, ไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์ และแอมโมเนีย การละลายของไฮดรอกซีโพรพิลเซลลูโลสในน้ำขึ้นกับอุณหภูมิ โดยอุณหภูมิที่เหมาะสมในการละลายคือ 45°C (Dürig & Karan, 2019)



ภาพที่ 2.14 โครงสร้างของไฮดรอกซีโพรพิลเซลลูโลส

2.4.3 เซลลูโลสแอซิเตท (Cellulose acetate, CA)

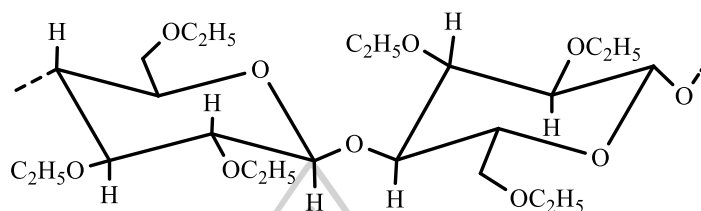
เซลลูโลสแอซิเตทเป็นเซลลูโลสเอสเทอร์โดยมีหมู่แอซิเตทแทนที่หมู่ไฮดรอกซิลบนแอนไฮโดรกลูโคส มีโครงสร้างดังภาพที่ 2.14 ได้จากปฏิกิริยาของเซลลูโลสกับแอซิติกแอนไฮไดรด์และกรดแอซิติกในกรดซัลฟิวริก โดยการละลายของเซลลูโลสแอซิเตท ขึ้นกับค่า Degree of substitution (DS) โดยเซลลูโลสแอซิเตทที่มีค่า DS ประมาณ 2 - 2.5 สามารถละลายได้ในแอมโมเนียไดออกไซด์และเมทิลแอซิเตท ถ้าค่า DS สูงกว่านี้จะละลายได้ในไดคลอโรมีเทน (Fischer et al., 2008)



ภาพที่ 2.15 โครงสร้างของเซลลูโลสแอซิเตท

2.4.4 เอทิลเซลลูโลส (Ethyl cellulose, EC)

เอทิลเซลลูโลสเป็นเซลลูโลสอีเทอร์โดยไฮโดรเจนของหมู่ไฮดรอกซิลบนแอนไฮโดรกลูโคสถูกเปลี่ยนเป็นหมู่เอทิลอีเทอร์ (Murtaza, 2012) มีโครงสร้างดังภาพที่ 2.15 เอทิลเซลลูโลสได้จากการทำปฏิกิริยาของเอทิลคลอไรด์กับเซลลูโลสแอลคาไลน์เอทิลเซลลูโลสไม่ละลายน้ำ แต่ละลายได้ในตัวทำละลายอินทรีย์หลายชนิด เช่น แอลกอฮอล์ อีเทอร์ คีโตน และเอสเทอร์ (Dürig & Karan, 2019)

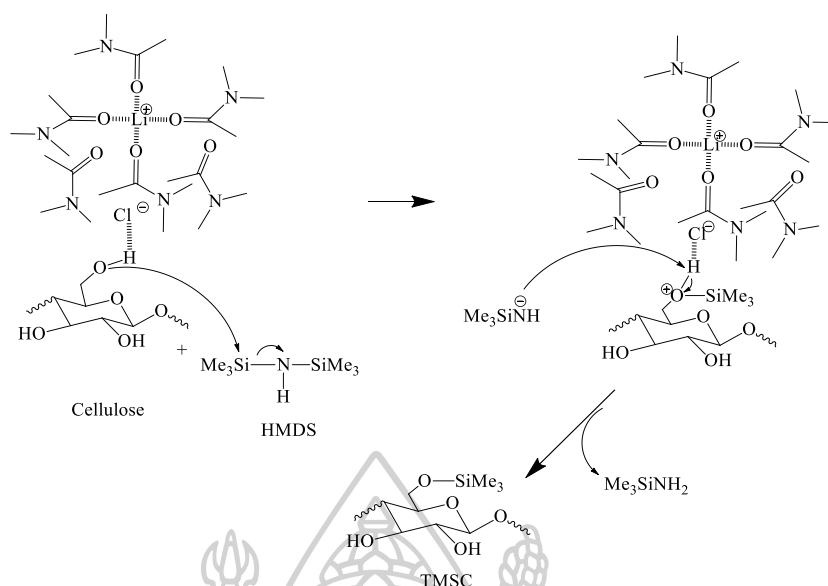


ภาพที่ 2.16 โครงสร้างของเอทิลเซลลูโลส

2.5 การประยุกต์ใช้เซลลูโลสที่ไม่ละลายน้ำ (Hydrophobic cellulose)

เซลลูโลสส่วนใหญ่มักใช้ในการผลิตกระดาษและกระดาษแข็งและมีบางส่วนที่นำเซลลูโลสมาปรับเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันเป็นอนุพันธ์ของเซลลูโลสเป็นเซลลูโลสสามารถละลายในน้ำหรือละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ที่ไม่มีขั้วได้ ดังที่เคยกล่าวไว้ในหัวข้อ 2.4 ซึ่งการปรับปรุงคุณสมบัตินี้ทำให้เซลลูโลสสามารถนำมาใช้งานได้อย่างหลากหลายมากยิ่งขึ้น

มีการเตรียมอนุพันธ์เซลลูโลสโดยการเติมหมู่ไตรเมทิลซิลิลโดยนำเซลลูโลสมาทำปฏิกิริยากับ N,N-dimethylacetamide (DMA)/LiCl ทำให้เซลลูโลสกระจายตัวในระบบของตัวทำละลาย จากนั้นนำมาทำปฏิกิริยากับ Hexamethyldisilazane (HMDS) แสดงกลไกดังภาพที่ 2.16 จะได้ไตรเมทิลซิลิลเซลลูโลส (Trimethylsilyl cellulose, TMSC) (He et al., 2014) โดย TMSC ที่ได้นี้มีความเสถียรเชิงความร้อนมากขึ้น (Petzold, Koschella, Klemm, & Heublein, 2003; Wongchompoo & Buntam, 2020) และไม่ละลายในน้ำ แต่สามารถละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ที่ไม่มีขั้ว เช่น คลอโรฟอร์ม นอกจากนี้ TMSC ยังเป็นอนุพันธ์ของเซลลูโลสที่สามารถย้อนกลับไปเป็นเซลลูโลสได้เมื่อสัมผัสกับความชื้นที่สภาวะเป็นกลาง (Cooper, Sandberg, & Hinck, 1981) หรือถูกไฮโดรลิซิสด้วยกรด (Kontturi, Thüne, Alexeev, & Niemantsverdriet, 2005)



ภาพที่ 2.17 กลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง cellulose และ HMDS

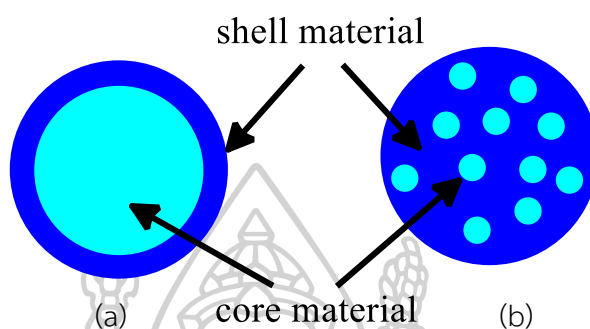
มีการนำ TMSC ไปใช้ประโยชน์โดยนำไปเคลือบกระดาษเพื่อการอนุรักษ์ เนื่องจากเมื่อระยะเวลาผ่านไปพบว่ากระดาษจะเกิดการเสื่อมสภาพมีความกรอบเปราะ และมีสีกระดาษเปลี่ยนไปจากเดิม ซึ่งมีสาเหตุหลักจากการที่กระดาษมีองค์ประกอบที่เป็นกรด จากงานวิจัยของ Amornkitbamrung และคณะ (Amornkitbamrung et al., 2018) พบว่ากระดาษที่ถูกเคลือบด้วย TMSC สามารถลดความเป็นกรดและมีความต้านทานแรงดึงมากขึ้น เนื่องจาก TMSC ถูกไฮโดรไลซ์เป็นซิลลูโลส

นอกจากนี้พบว่ามีการนำซิลลูโลสที่ไม่ชอบน้ำ เช่น เอทิลเซลลูโลส (Murtaza, 2012) มาใช้อย่างแพร่หลายทางด้านยา โดยใช้เป็นสารยึดเกาะ และสารเคลือบยาเพื่อปกปิดกลิ่นและรส รวมถึงช่วยควบคุมการปลดปล่อยยาโดยใช้เทคนิคการเอนแคปซูลชัน โดยใช้เทคนิคการเอนแคปซูลชันซึ่งจะพูดถึงในหัวข้อต่อไป

2.6 ไมโครแคปซูลและเทคนิคการเอนแคปซูลชัน (microcapsules and encapsulation techniques)

ไมโครเอนแคปซูลชัน (microencapsulation) เป็นกระบวนการห่อหุ้มวัสดุหนึ่งซึ่งที่สถานะเป็นของแข็ง ของเหลว หรือแก๊สไว้ภายในวัสดุอื่นในรูปแคปซูลขนาดเล็ก มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางระหว่าง 1-1000 ไมครอน เรียกว่าไมโครแคปซูล ซึ่งประกอบด้วย 2 ส่วนหลัก คือ แกนกลาง (core material) หรือวัสดุที่ถูกห่อหุ้ม และเปลือก (shell material) หรือวัสดุที่ห่อหุ้มเพื่อปกป้องแกนกลาง (Jyothi et al., 2010) โดยไมโครแคปซูลแบ่งออกเป็น 2 รูปแบบใหญ่ ๆ ได้แก่ แกนกลางทั้งหมดถูก-

ห่อหุ้มด้วยเปลือก (core-shell microcapsule) และแกนกลางกระจายตัวอยู่ภายในสารที่เป็นเปลือก (multinuclear microcapsule) ดังภาพที่ 2.17 วัตถุประสงค์ของการทำไมโครแคปซูลคือปกป้องแกนกลางจากสภาพแวดล้อม ควบคุมการปลดปล่อย และปกป้องคุณสมบัติทางประสาทสัมผัส เช่น สี รสชาติ และกลิ่น ซึ่งคุณสมบัติเหล่านี้ของไมโครแคปซูลจะขึ้นอยู่กับคุณสมบัติทางกายภาพของเปลือกและแกนกลางที่ใช้

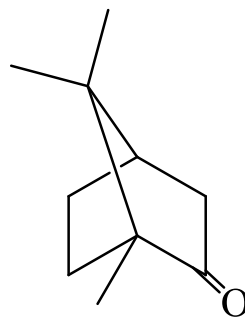


ภาพที่ 2.18 ลักษณะของไมโครแคปซูลแบบ (a) core-shell microcapsule และ (b) multinuclear microcapsule

ในงานวิจัยนี้สนใจการเอนแคปซูเลชันโดยใช้ TMSC เป็นเปลือก และมีแกนกลางเป็นสารระเหยง่าย เช่น การบูรและพิมเสน ซึ่งเป็นสารที่ได้มาจากพืช มีกลิ่นเฉพาะตัว รวมถึงเป็นแหล่งรวมของสารออกฤทธิ์ทางชีวภาพ

1) การบูร

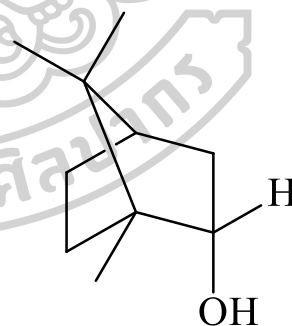
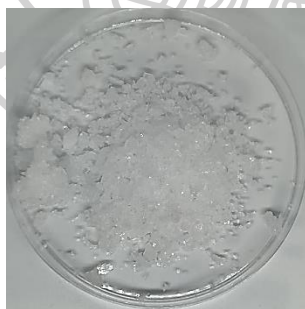
การบูรซึ่งเป็นเทอร์พีนอยด์ที่มีสูตร $C_{10}H_{16}O$ มวลโมเลกุล 152.23 g/mol พบได้ในต้นไม้ต่าง ๆ เช่น ต้นการบูร (*Cinnamomum camphora*) และ ต้น kapur (*Dryobalanops sp.*) การบูรเป็นผลึกที่แทรกตามรอยแตกของเนื้อไม้ โดยส่วนที่อยู่ใกล้โคนต้นจะมีการบูรมากกว่าส่วนที่อยู่สูงขึ้นมา ในใบและยอดอ่อนจะมีการบูรอยู่น้อยกว่าใบแก่ การบูรจะมีกลิ่นหอมฉุนเฉพาะตัว มีลักษณะเป็นผลึกเม็ดเล็ก ๆ สี โปร่งแสงหรือมีสีขาว การบูรมีลักษณะและโครงสร้างทางเคมีดังภาพที่ 2.18 เมื่อทิ้งไว้่อากาศ พบว่าการบูรบางส่วนอาจจับเป็นก้อน และมีการสลายตัวได้จากการระเหยอย่างช้า ๆ เมื่อมีการสัมผัสหรือสูดดมจะทำให้เกิดความรู้สึกเย็นสดชื่น แต่ถ้าสัมผัสกับกลิ่นของการบูรที่เข้มข้นบ่อย ๆ อาจทำให้เกิดการแพ้หรืออักเสบได้ การบูรถูกนำมาใช้ในครีม ขี้ผึ้ง และโลชั่น เพื่อบรรเทาอาการปวดระคายเคืองและอาการคัน โดยการบูรมีคุณสมบัติในการต้านแบคทีเรีย นอกจากนี้ยังมีสารต้านอนุมูลอิสระและต้านการอักเสบอีกด้วย (Kaltschmidt et al., 2020)



ภาพที่ 2.19 ลักษณะและโครงสร้างทางเคมีของการบูร

2) พิมเสน

พิมเสน ($C_{10}H_{18}O$) น้ำหนักโมเลกุล 154.25 g/mol) เป็นไบซิคลิกเทอร์พีนที่สามารถละลายในไขมันได้ดี มีกลิ่นหอมเย็นและฉุน และมีรสขม พิมเสนมีลักษณะและโครงสร้างทางเคมีดังภาพที่ 2.19 ซึ่งพิมเสนจะมีลักษณะเป็นเกล็ดที่เล็กและแบน มีสีขาวขุ่นหรือออกแดงเรื่อๆ โดยพิมเสนจะมีเนื้อแน่นกว่าการบูร ระเหิดได้ช้ากว่าการบูร โดยพิมเสนสามารถสกัดได้ *Cinnamomum camphora* (L.) Presl. และ *Blumea balsamifera* (L.) DC. หรือสังเคราะห์จากน้ำมันการบูรและน้ำมันสน (State Pharmacopoeia Committee, 2010) พิมเสนถูกใช้อย่างแพร่หลายในฐานะตัวจัดส่งยา (messenger drug) ที่นำสมุนไพรขึ้นไปถึงอวัยวะเป้าหมายโดยเฉพาะใน ส่วนบนของร่างกาย เช่น สมอ (Zheng et al., 2018)



ภาพที่ 2.20 ลักษณะและโครงสร้างทางเคมีของพิมเสน

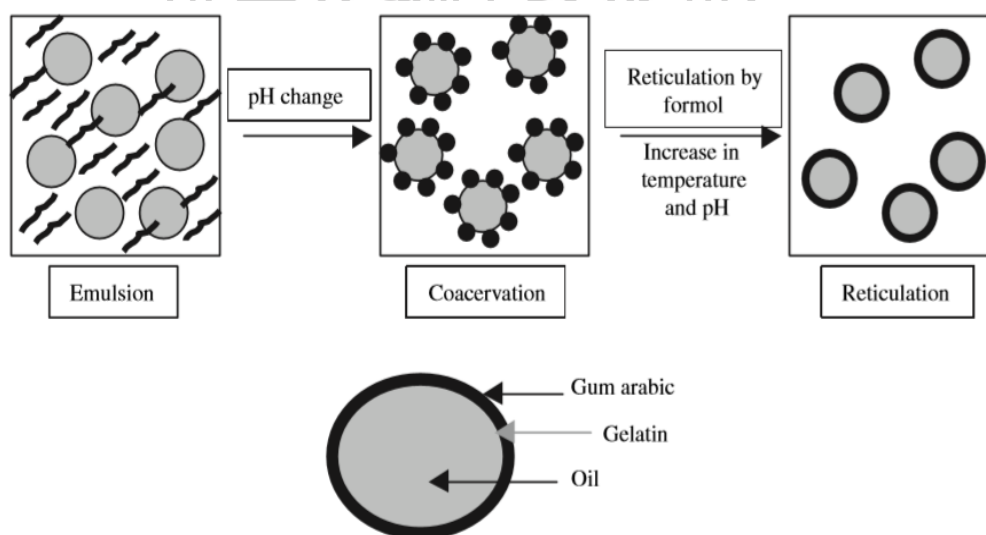
ในปัจจุบันไมโครแคปซูลถูกนำมาใช้กันอย่างแพร่หลายในทางอุตสาหกรรมต่าง ๆ เช่น เกษตร สิ่งทอ และยา (Casanova & Santos, 2016; Sato, Taguchi, & Tanaka, 2014) โดยกระบวนการเตรียมไมโครแคปซูล สามารถแบ่งได้เป็น 2 กระบวนการ (Madene, Jacquot, Scher, & Desobry, 2006) คือกระบวนการทางเคมี (Chemical processes) และกระบวนการทางกล (Mechanical processes)

2.6.1 กระบวนการทางเคมี (Chemical processes)

1) Coacervation (phase separation)

วิธี coacervation หรือ phase separation (Madene et al., 2006) เป็นปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นในสารละลายคอลลอยด์ เป็นวิธีดั้งเดิมที่ในการใช้เอนแคปซูลชัน โดยวัสดุแกนกลางจะต้องเข้ากันได้กับวัสดุที่ใช้ห่อหุ้ม แต่จะต้องไม่ละลายหรือละลายได้ยากในสารละลาย มีการศึกษาและถูกนำมาใช้ครั้งแรกโดย Green & Scheicher (1955) เพื่อผลิตไมโครแคปซูลที่มีความไวต่อแรงกดสำหรับผลิตกระดาษก๊อปปี้แบบไร้คาร์บอน (carbonless copying paper)

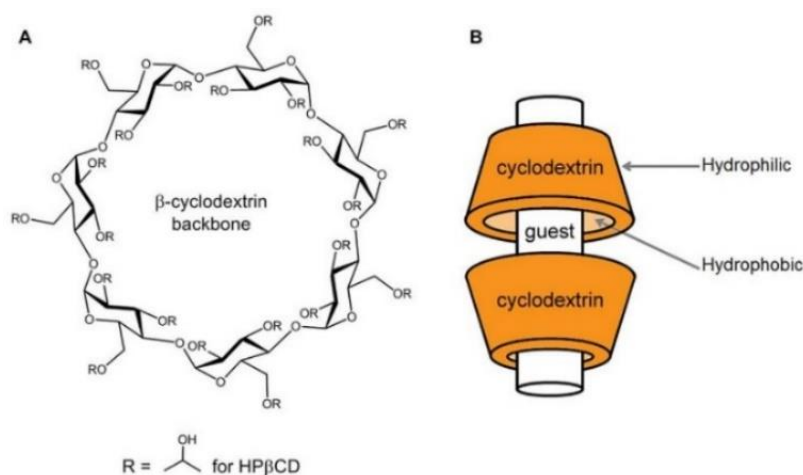
วิธี coacervation เป็นวิธีการเอนแคปซูลชันโดยอาศัยการเปลี่ยนแปลงสถานะของสารละลาย เช่น อุณหภูมิ pH และการเติมเกลือไอออนิก โดยวิธีนี้แบ่งออกเป็นสองประเภทย่อย คือ simple coacervation ซึ่งจะใช้วัสดุห่อหุ้มชนิดเดียว และ complex coacervation ซึ่งจะใช้วัสดุห่อหุ้มที่มีประจุที่ตรงข้ามกันตั้งแต่สองชนิดขึ้นไป โดยขั้นตอนในการเกิดเป็นไมโครแคปซูลมีอยู่ 3 ขั้นตอน ได้แก่ 1. การเกิดอนุภาคหรือหยดของเหลวที่มีขนาดเล็ก 2. การเกิดเปลือก และ 3. การแยกไมโครแคปซูลที่ได้ออกจากสารละลายตัวอย่างการเตรียมไมโครแคปซูลด้วยวิธี complex coacervation ดังภาพที่ 2.20 โดยนำน้ำมันผสมกับสารละลายเจลาตินร้อนเป็นอิมัลชัน จากนั้นเติมสารผสมนี้ลงในสารละลายเจลาเลน ก็มร้อนผสมให้เข้ากันช้า ๆ เมื่อปรับค่า pH ให้เป็น 4.5 จะทำให้เจลาตินมีประจุบวกและมาจับกับเจลาเลน ก็มที่มีประจุลบล้อมรอบหยดน้ำมันกลายเป็นไมโครแคปซูล



ภาพที่ 2.21 กระบวนการเตรียมไมโครแคปซูลด้วยวิธี coacervation (Madene et al., 2006)

2) Molecular inclusion

เป็นวิธีการเอนแคปซูเลชันสารที่มีโมเลกุลขนาดเล็กเข้าไปอยู่ภายในโพรงของสารที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่หรือช่องว่างภายในโครงสร้าง ตัวอย่างเช่น β -cyclodextrin ซึ่งตรงกลางโมเลกุลมีลักษณะเป็นโพรงและไม่มีขั้วในขณะที่พื้นผิวด้านนอกนั้นมีขั้ว ดังภาพที่ 2.21 ดังนั้น β -cyclodextrin จึงมีคุณสมบัติในการเป็นวัสดุที่ห่อหุ้มสารที่ไม่มีขั้ว ทำให้สารประกอบที่เกิดขึ้นละลายน้ำได้น้อยแล้วตกตะกอนแยกออกจากสารละลาย (Crumling, King, & Duncan, 2017)

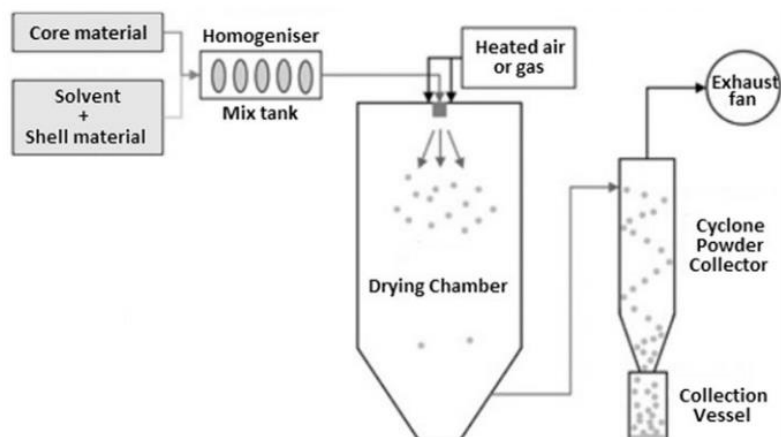


ภาพที่ 2.22 โครงสร้างของโมเลกุล β -cyclodextrin (Crumling et al., 2017)

2.6.2 กระบวนการทางกล (Mechanical processes)

1) Spray drying

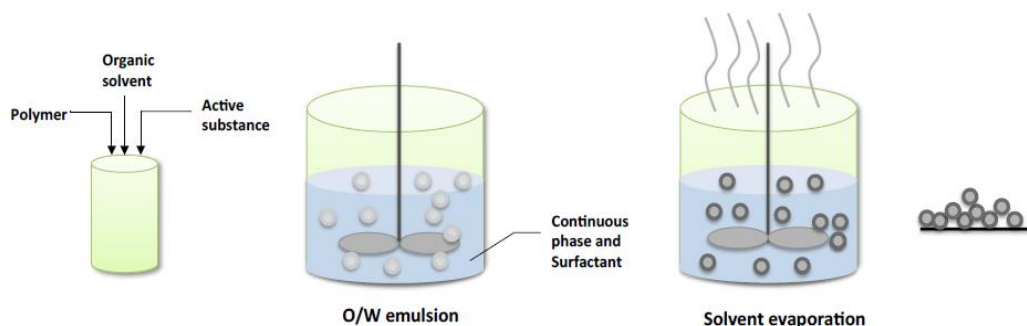
เป็นวิธีเอนแคปซูเลชันที่นำวัสดุที่ต้องการห่อหุ้มมากระจายตัวในสารละลายของวัสดุที่ห่อหุ้ม จากนั้นเตรียมสารให้เป็นอิมัลชันด้วยเครื่องโฮโมจีไนเซอร์แล้วนำไปพ่นทำให้เป็นละอองลงใน hot chamber ทำให้น้ำและตัวทำละลายระเหยออกไป จากนั้นไมโครแคปซูลที่เกิดขึ้นจะเคลื่อนย้ายไปยังไซโคลนสำหรับเก็บผลิตภัณฑ์ ดังภาพที่ 2.22 (Casanova & Santos, 2016; Madene et al., 2006)



ภาพที่ 2.23 แผนผังกระบวนการทำไมโครเอนแคปซูลชั้นด้วยวิธี spray drying (Casanova & Santos, 2016)

2) Emulsion solvent evaporation

เป็นวิธีเอนแคปซูลชั้นที่นำพอลิเมอร์ที่ใช้เป็นตัวห่อหุ้มมาละลายในตัวทำละลายที่เหมาะสม ซึ่งขึ้นอยู่กับความไม่ชอบน้ำหรือความไม่ชอบน้ำของพอลิเมอร์ โดยถ้าพอลิเมอร์ไม่ชอบน้ำ ควรเตรียมแบบ oil in water (o/w) emulsion โดย oil คือสารละลายพอลิเมอร์ที่มีสารที่ต้องการจะห่อหุ้ม ส่วน water คือเฟสต่อเนื่องซึ่งประกอบด้วยอิมัลซิไฟเออร์ โดยสารละลายพอลิเมอร์ที่มีสารที่ต้องการจะห่อหุ้มจะถูกกระจายไปในเฟสต่อเนื่องภายใต้แรงเฉือนคงที่ ในระหว่างการทำอิมัลชัน สารละลายพอลิเมอร์ที่มีสารที่ต้องการจะห่อหุ้มจะแตกออกเป็นหยดโดยใช้ความเค้นเฉือน ตัวทำละลายจะเริ่มกระจายไปยังเฟสต่อเนื่องและระเหยไปในที่สุด นำไปสู่การแข็งตัวของพอลิเมอร์โดยการตกตะกอนและเกิดการกักเก็บสาร ดังภาพที่ 2.23 (Abdi, 2015)



ภาพที่ 2.24 กระบวนการ emulsion solvent evaporation (Abdi, 2015)

2.7 การประยุกต์ใช้เซลล์โลสที่ไม่ละลายน้ำในกระบวนการห่อหุ้มในรูปไมโครแคปซูลในอุตสาหกรรมต่าง ๆ

2.7.1 อุตสาหกรรมการเกษตร

Pérez-Martínez และคณะ (2001) ได้นำ Norflurazon ซึ่งเป็นสารกำจัดศัตรูพืชมาห่อหุ้มด้วยเอทิลเซลลูโลสเป็นไมโครแคปซูลเพื่อลดการปลดปล่อยของสารกำจัดศัตรูพืชลงสู่ดิน เป็นการช่วยลดการปนเปื้อนสิ่งแวดล้อม และป้องกันการสลายตัวจากแสงทำให้ลดปริมาณรวมของสารกำจัดศัตรูพืชที่ใช้

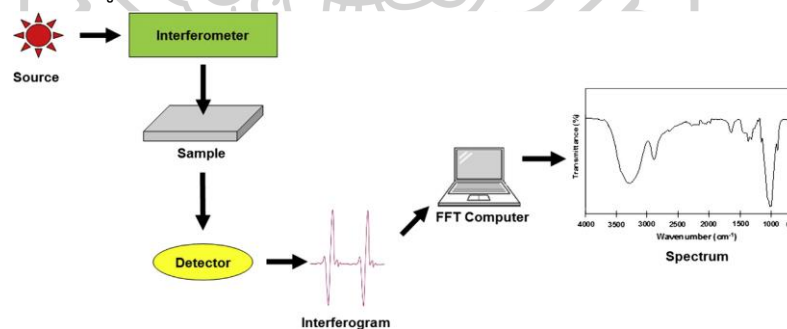
2.7.2 อุตสาหกรรมยา

Soppimath และคณะ (2001) ได้ปรับปรุงกระบวนการสำหรับห่อหุ้ม ibuprofen เป็นไมโครแคปซูลในเซลล์โลสแอซิเตท โดยใช้เทคนิค oil-in-water emulsification/solvent evaporation เพื่อลดการปลดปล่อยของ ibuprofen ในไมโครแคปซูล

2.8 เทคนิคที่ใช้ในงานวิจัย

2.8.1 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)

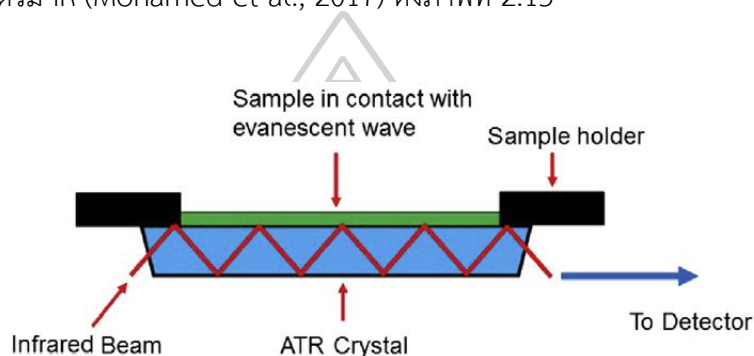
การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR สารตัวอย่างจะอยู่ภายใต้รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าในย่านอินฟราเรด และเมื่อสารตัวอย่างดูดกลืนแสงในช่วงอินฟราเรดที่เหมาะสม จะทำให้โมเลกุลหรือพันธะในโมเลกุลเกิดการสั่น (vibration) โดยความยาวคลื่นที่สารตัวอย่างดูดกลืนจะขึ้นอยู่กับหมู่ฟังก์ชันในสารตัวอย่าง เนื่องจากพันธะต่างชนิดกันจะเกิดการสั่นในช่วงความถี่ที่ต่างกัน โดยพีค IR จะแสดงความยาวคลื่นที่สารตัวอย่างดูดกลืน ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของพันธะเคมี



ภาพที่ 2.25 ส่วนประกอบหลักของเครื่อง FTIR (Mohamed, Jaafar, Ismail, Othman, & Rahman, 2017)

FTIR โหมด Attenuated Total Reflectance หรือ ATR-FTIR ใช้เพื่อวัดการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นของลำแสง IR ที่สะท้อนภายในเมื่อลำแสงสัมผัสกับตัวอย่าง โดยหลักการแล้วลำแสง IR จะถูกส่งไปยังคริสตัลที่มีความหนาแน่นสูงซึ่งจะมีดัชนีหักเหสูง (เช่น เพชร สังกะสีซีลีไนด์ และเจอร์เมเนียม)

แล้วถูกส่งไปยังตัวอย่างซึ่งมีความหนาแน่นต่ำกว่า บางส่วนของลำแสง IR ที่ตกกระทบจะถูกสะท้อน และการสะท้อนเพิ่มมากขึ้นเมื่อมุมตกกระทบเพิ่มขึ้นจนกระทั่งมุมตกกระทบเท่ากับมุมวิกฤต คลื่น IR ที่ตกกระทบจะไม่หักเหแต่จะสะท้อนกลับหมด (total reflected) ที่ตรงผิวรอยต่อระหว่างตัวกลางทั้งสอง และพบว่าลำแสงจะทะลุตรงผิวรอยต่อระหว่างตัวกลางทั้งสอง (คลื่น evanescent) โดยตัวอย่างที่สัมผัสกับคลื่น evanescent จะดูดกลืนพลังงานคลื่น ส่งผลให้คลื่น evanescent ถูกลดทอน ลำแสงที่ถูกลดทอนจะสะท้อนกลับไปที่คริสตัลจากนั้นจะออกไปที่ปลายอีกด้านของคริสตัลและถูกส่งไปยังเครื่องตรวจจับในสเปกโตรมิเตอร์ IR เครื่องตรวจจับจะบันทึกค่าแสง IR ที่ถูกลดทอน ใช้ในการสร้างสเปกตรัม IR (Mohamed et al., 2017) ดังภาพที่ 2.15



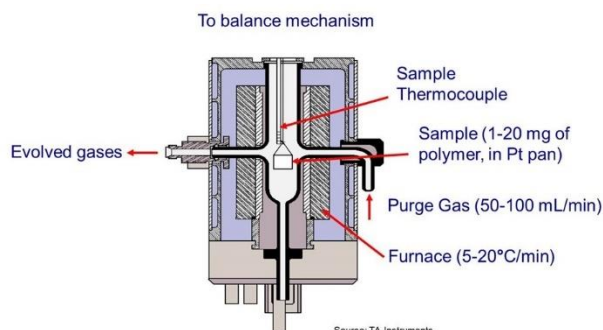
ภาพที่ 2.26 การเดินทางของ IR beam ระหว่างตัวอย่างกับ crystal (Mohamed et al., 2017)

2.8.2 Thermogravimetric Analysis (TGA)

TGA เป็นเทคนิคที่มีประสิทธิภาพสำหรับการวัดเสถียรภาพทางความร้อนของวัสดุโดยการวัดน้ำหนักของวัสดุที่เปลี่ยนแปลงในแต่ละช่วงอุณหภูมิด้วยเครื่องชั่งที่มีความไวสูง ในการวิเคราะห์ตัวอย่างนั้น เตาเผาจะถูกตั้งโปรแกรมให้เพิ่มอุณหภูมิอย่างต่อเนื่องภายใต้บรรยากาศปกติหรือแก๊สเฉื่อย แล้ววัดการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของวัสดุเมื่อได้รับความร้อน จากนั้นข้อมูลการวิเคราะห์จะถูกบันทึกเป็นเทอร์โมแกรมที่แสดงการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของตัวอย่างและอุณหภูมิการสูญเสียน้ำหนัก โดยน้ำหนักของตัวอย่างที่เปลี่ยนแปลงจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิเฉพาะของสารแต่ละชนิด ในช่วงแรกของการวิเคราะห์หรืออุณหภูมิต่ำอาจเกิดจากการระเหยของน้ำหรือตัวทำละลาย แต่ที่อุณหภูมิสูงมักเกิดจากการสลายตัวของพอลิเมอร์ เทคนิคนี้มีประโยชน์มากในการวิเคราะห์หาสารที่ระเหยหรือสารเติมแต่งที่ใส่ลงไปพอลิเมอร์ ซึ่งสามารถวัดความชื้นและสารสลายตัวของวัสดุได้

เครื่อง TGA ประกอบไปด้วยเครื่องชั่งที่มีความไวต่อการเปลี่ยนแปลงสูง (thermo balance) ในการวัดน้ำหนัก และเตาเผาที่ตั้งโปรแกรมได้เพื่อควบคุมอุณหภูมิและบรรยากาศได้ บรรยากาศภายในอาจเป็นแก๊สเฉื่อย เช่น ไนโตรเจน หรือแก๊สที่มีความว่องไว เช่น อากาศ หรือออกซิเจน โดย

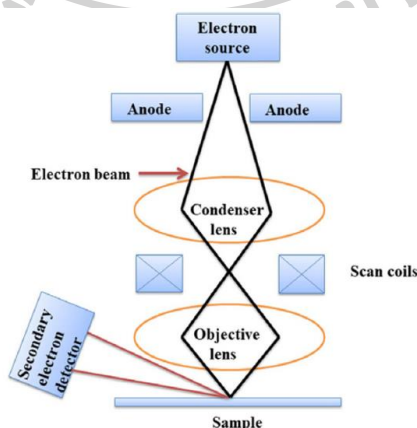
เครื่องชั่งจะตั้งอยู่บนโต๊ะเผา มีสายแขวนที่มีความแม่นยำสูงถูกแขวนจากเครื่องชั่งลงสู่โต๊ะเผา ในตอนท้ายของสายแขวนคือจาน (plate) สำหรับใส่ตัวอย่าง



ภาพที่ 2.27 องค์ประกอบของเครื่อง TGA (Gotro, 2014)

2.8.3 Scanning Electron Microscope - Energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDX)

Scanning Electron Microscope (SEM) เป็นเทคนิคที่มีประโยชน์สำหรับการวิเคราะห์พื้นผิว โดยมีหลักการคือ แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (Electron gun) ซึ่งทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนจะปล่อยอิเล็กตรอนปฐมภูมิ (Primary electron) ออกมา โดยอิเล็กตรอนเหล่านี้จะถูกเร่งด้วยศักย์ไฟฟ้าสูง จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนจะผ่านเลนส์รวบรวมรังสี (condenser lens) กลายเป็นลำอิเล็กตรอน หลังจากนั้นลำอิเล็กตรอนจะถูกปรับระยะโฟกัสด้วยเลนส์ใกล้วัตถุ (objective lens) ลงไปบนพื้นผิวของวัสดุ ปฏิสัมพันธ์ระหว่างลำแสงและวัสดุส่งผลให้เกิดการปล่อยอิเล็กตรอนและโฟตอน เมื่ออิเล็กตรอนกระทบพื้นผิว อนุภาคที่ปล่อยออกมาจะถูกรวบรวมด้วยเครื่องตรวจจับเพื่อให้ข้อมูลเกี่ยวกับพื้นผิว



ภาพที่ 2.28 แผนภาพองค์ประกอบของเครื่อง SEM (Kaliva & Vamvakaki, 2020)

เครื่อง SEM สามารถทำการวิเคราะห์ตัวอย่างได้ทั้งแบบของแข็ง แบบผง फिल्मเคลือบ รวมถึงตัวอย่างทางชีวภาพ โดยการเตรียมตัวอย่างจะเคลือบพื้นผิวด้วยทอง (Au) บาง ๆ เพื่อให้ตัวอย่างสามารถนำไฟฟ้าได้ ตัวอย่างที่นำมาวิเคราะห์จะต้องแห้ง ถ้าต้องการให้ตัวอย่างแห้งโดยไม่เสียรูปร่างสามารถทำได้โดยใช้เครื่อง Critical Point Dryer (CPD) หรือเครื่องทำแห้ง ณ จุดวิกฤต ซึ่งเป็นเครื่องมือใช้สำหรับเตรียมตัวอย่างเพื่อศึกษาด้วยกล้อง SEM โดยเตรียมตัวอย่างให้อยู่ในสารละลาย แอลกอฮอล์จากนั้นแทนที่แอลกอฮอล์โดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหลวเป็น Transitional fluid ที่อุณหภูมิประมาณ 5°C จนกว่าแอลกอฮอล์จะหมดไป แล้วจึงเปลี่ยนสภาพเป็นแก๊ส คาร์บอนไดออกไซด์ ณ จุดวิกฤต ที่อุณหภูมิประมาณ 32°C และความดันเกิน 1200 psi ทำให้ไม่มีแรงตึงผิว ตัวอย่างจึงแห้งโดยไม่เสียรูปร่าง

Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) เป็นวิธีมาตรฐานในการหาปริมาณองค์ประกอบของธาตุในตัวอย่างร่วมกับเทคนิค SEM โดยใช้สัญญาณภาพจากรังสีเอกซ์ (X-Ray Image, XRI) เมื่อรังสีเอกซ์เข้าไปยังอะตอมของธาตุ อิเล็กตรอนในระดับชั้นโคจรต่าง ๆ (K, L, M, ...) จะได้รับพลังงาน และหลุดออกจากอะตอม ทำให้อิเล็กตรอนจากชั้นที่มีพลังงานสูงกว่าเข้ามาแทนที่ และคายพลังงานออกมา ซึ่งพลังงานที่คายออกนี้จะอยู่ในช่วงของรังสีเอกซ์และมีค่าจำเพาะขึ้นอยู่กับชนิดของธาตุ โดยเรียกพลังงานที่คายออกมานี้ว่า “characteristic X-ray” โดยถ้าอิเล็กตรอนชั้นในสุดหลุด (K) ถ้าชั้น L ลงมาแทนที่จะมีการคายพลังงาน เป็น $K\alpha$ ถ้าชั้น M ลงมาแทนที่จะเรียกว่า $K\beta$ พลังงานส่วนเกินจะปลดปล่อยออกมาในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า เพื่อทำให้ตัวเองมีพลังงานเท่ากับชั้นโคจรที่ไปแทนที่ แต่ถ้าอิเล็กตรอนชั้น L หลุด แล้วชั้น M ลงมาแทนที่จะเรียกว่า $L\alpha$ เป็นต้น

2.8.4 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (NMR)

Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy NMR เป็นเทคนิคที่ศึกษาเกี่ยวกับการวัดระดับพลังงานที่แตกต่างกันของนิวเคลียสที่อยู่ภายใต้อิทธิพลของสนามแม่เหล็ก ของไอโซโทปของธาตุบางชนิด เช่น ^1H , ^{13}C , ^{19}F และ ^{31}P ตลอดจนสถานะข้างเคียงรอบนิวเคลียส เช่น ตัวทำละลาย โดยตัวทำละลายจะเป็น deuterated solvent เช่น CDCl_3 , D_2O และ DMSO เป็นต้น โดยนิวเคลียสเหล่านี้จะมีโมเมนต์แม่เหล็ก (nuclear magnetic moment) ซึ่งถ้านำไปวางในสนามแม่เหล็กจะเกิดการจัดตัวอย่างเป็นระเบียบในแนวเส้นแรงของแม่เหล็กซึ่งจะแบ่งเป็น 2 พวก คือ จัดตัวตามทิศทางเดียวกับสนามแม่เหล็กสำหรับพวกที่มีพลังงานต่ำ หรือจัดตัวในทิศทางตรงกันข้ามกับสนามแม่เหล็กสำหรับพวกที่มีพลังงานสูง โดยจำนวนของนิวเคลียสที่ระดับพลังงานต่ำจะมีมากกว่าระดับพลังงานสูง

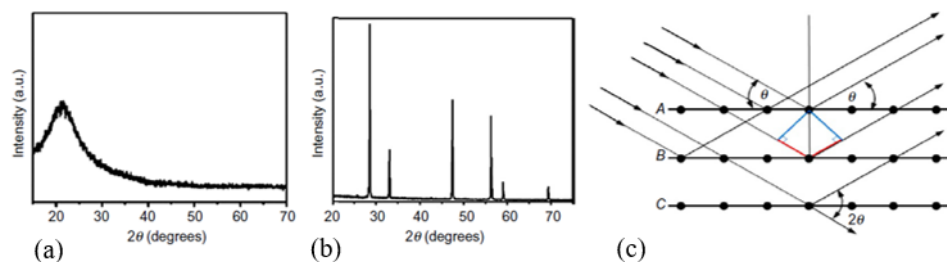
เล็กน้อยตามรูปแบบของ Boltzmann Distribution ดังนั้นค่าโมเมนต์แม่เหล็กสุทธิจะมีทิศทางไปตามทิศของระดับพลังงานต่ำซึ่งก็คือทิศทางเดียวกับของสนามแม่เหล็ก

เมื่อให้พลังงานในช่วงความถี่ของคลื่นวิทยุที่เหมาะสมนิวเคลียสจะดูดกลืนพลังงานที่ให้ แล้วเปลี่ยนระดับพลังงานไปสู่พลังงานสูงขึ้น การเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นนี้เรียกว่าการเกิดเรโซแนนซ์ (resonance) หลังจากนั้นนิวเคลียสจะคายพลังงานออกและลดไปสู่ระดับพลังงานต่ำ โดยตำแหน่งที่เกิดเส้นเรโซแนนซ์จะขึ้นอยู่กับผลจากการก้ำกับังของอิเล็กตรอนที่ล้อมรอบนิวเคลียส ตำแหน่งดังกล่าวนี้มีชื่อเรียกว่า chemical shift มีสัญลักษณ์เป็น δ มีหน่วยเป็น ppm

ค่า chemical shift ของ $^1\text{H-NMR}$ ส่วนใหญ่จะคำนวณโดยเทียบความแตกต่างระหว่างความถี่ของการดูดกลืนของตัวอย่างกับสารมาตรฐาน tetramethylsilane (TMS) โดยโปรตอนทุกตัวในโมเลกุลที่มีความเท่าเทียมกันทางเคมีจะมีค่า chemical shift ที่เดียวกัน เช่น TMS ซึ่งจะให้เรโซแนนซ์ที่เดียวกัน แต่ถ้าโมเลกุลมีโปรตอนมากกว่า 1 ชนิดที่ไม่เท่าเทียมกันทางเคมี ในสเปกตรัม NMR จะมีหลายพีค นอกจากนี้พื้นที่ใต้พีคของสเปกตรัม จะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับจำนวนไฮโดรเจนที่ทำให้เกิดพีคนั้น ๆ โดยเทคนิค NMR มีประโยชน์มากในการศึกษาเกี่ยวกับสูตรโครงสร้างของสาร เนื่องจากลักษณะของพันธะในโมเลกุลสามารถระบุได้ด้วย NMR โดยการใช้สเปกตรัมอ้างอิงและความถี่ลักษณะเฉพาะสำหรับประเภทต่าง ๆ ของพันธะเคมี

2.8.5 X-ray Diffraction (XRD)

เทคนิค X-ray Diffraction หรือเทคนิควิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ เป็นเทคนิคที่ไม่ทำลายตัวอย่าง และใช้ในการศึกษาโครงสร้างผลึกของวัสดุตั้งแต่ความยาวคลื่นรังสีเอ็กซ์ (ระหว่าง 0.2 ถึง 10 นาโนเมตร) เทียบได้กับระยะห่างระหว่างอะตอมของของแข็งที่เป็นผลึก (crystalline solids) โดยเทคนิคนี้จะวัดระยะห่างเฉลี่ยระหว่างชั้นหรือแถวของอะตอม ซึ่งวัสดุผลึกแต่ละชนิดมีโครงสร้างอะตอมที่เฉพาะตัวซึ่งเมื่อทำการฉายรังสีด้วยรังสีเอ็กซ์ไปบนตัวอย่างจะทำให้เกิดการเลี้ยวเบน และสะท้อนออกมาที่มุมต่าง ๆ กันดังภาพที่ 2.28(c) โดยมีตัววัดสัญญาณ (Detector) เป็นตัวรับข้อมูล โดยมีการนำเสนอรูปแบบการเลี้ยวเบนทั่วไปของวัสดุอสัณฐานและผลึก ดังภาพที่ 2.18(a) และ 2.18(b) ตามลำดับ โดยการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผลึกสามารถอธิบายโดยใช้กฎของแบรกก์ซึ่งเกี่ยวข้องกับความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์กับระยะห่างระหว่างอะตอม โดยสมการต่อไปนี้เป็น: $2d\sin\theta = n\lambda$ โดยที่ d คือ ระยะตั้งฉากระหว่างคู่ของระนาบที่อยู่ติดกัน, θ คือมุมของอุบัติการณ์หรือมุมแบรกก์, λ คือความยาวคลื่นของลำแสง และ n คือจำนวนเต็ม เรียกว่าลำดับของการสะท้อนและเป็นความแตกต่างของเส้นทางในแง่ของความยาวคลื่น ระหว่างคลื่นที่กระจัดกระจายโดยระนาบอะตอมที่อยู่ติดกัน (Kaliva & Vamvakaki, 2020)



ภาพที่ 2.29 รูปแบบ XRD ของ (a) วัสดุอสังฐาน, (b) ผลึก และ (c) การสะท้อนจากระนาบที่อยู่ติดกันภายในผลึก (Kaliva & Vamvakaki, 2020)

2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Kampeerapappun (2015) (Kampeerapappun, 2015) ได้ศึกษาการเตรียมเซลลูโลสนาโนคริสตัล (Cellulose nanocrystals, CNCs) จากเปลือกข้าวโพด ชั้นแรกจะสกัดเซลลูโลสจากเปลือกข้าวโพดด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) แล้วฟอกสีโดยใช้โซเดียมคลอไรต์ (NaClO₂) จากนั้นนำมาไฮโดรลิซิสด้วยกรดซัลฟิวริก (H₂SO₄) จากตรวจสอบเทคนิค FTIR แสดงให้เห็นถึงการกำจัดลิกนินและเฮมิเซลลูโลสหลังจากสกัดด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ และจากการตรวจสอบความเป็นผลึกด้วยเทคนิค XRD พบว่าเซลลูโลสนาโนคริสตัลมีค่าดัชนีความเป็นผลึกสูงสุด คือ 68.33%

Ali และคณะ (2021) (G. W. Ali et al., 2020) ได้ศึกษาการสกัดเซลลูโลสและโปรตีน zein จากไหมข้าวโพดอียิปต์โดยใช้สองวิธีที่แตกต่างคือ การกรอง (NaOH/H₂SO₄) และการละลาย (NaOH/ยูเรีย) จากนั้นนำเซลลูโลสและโปรตีน zein ที่สกัดได้จากทั้งสองวิธีไปตรวจสอบลักษณะเฉพาะ โดยใช้เทคนิค XRD, FTIR และ FESEM ร่วมกับ EDAX พบว่าสามารถสกัดเซลลูโลสและ zein ได้ทั้งสองวิธี แต่การละลายจะได้เซลลูโลสที่มีความเป็นผลึกมากกว่าเมื่อเทียบกับการกรอง

Ngah และคณะ (2014) (Ngah et al., 2014) ได้ศึกษาการกาะมะพร้าว โดยใช้กระบวนการทางเคมีต่าง ๆ เพื่อกำจัดสิ่งเจือปนอื่นที่ไม่ใช่เซลลูโลส เช่น สารเพกติก เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน โดยสกัดด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เพื่อละลายเฮมิเซลลูโลสและเพกติน และทำการฟอกสีโดยใช้กรดแอสติติกและโซเดียมคลอไรต์ พบว่ามีปริมาณเซลลูโลสในกากมะพร้าว เท่ากับ 10.74%-16.91% ผลจากเทคนิค ATR-FTIR ได้แสดงการกำจัดองค์ประกอบที่ไม่ใช่เซลลูโลสออกไป ผลจากเทคนิค TGA พบว่ามีการสลายตัวของเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสเกิดขึ้นที่อุณหภูมิประมาณ 290°C ผลจากเทคนิค SEM พบว่ากากมะพร้าวก่อนสกัดมีโครงสร้างเหมือนรังผึ้ง และดัชนีความเป็นผลึกของเส้นใยที่ได้จากเทคนิค XRD พบว่ามีค่าเพิ่มขึ้นหลังการสกัด

Buntem และคณะ (2016) (Buntem, Boonkumkrong, & Kungkapradit, 2016) นำกากมะพร้าว มาสกัดเซลลูโลสเพื่อเตรียมเป็นฟิล์ม โดยนำ CMR มาสกัดลิกนินด้วยการ reflux กับ NaOH ความเข้มข้น 4% (w/v) (CMR-1) แล้วนำมาออกซิเดชันด้วยการ reflux กับ $K_2S_2O_8$ ความเข้มข้น 0.5 M (CMR-2) ต่อมาจึงนำมาไฮโดรลิซิสด้วยน้ำด้วยการ reflux กับ H_2SO_4 ความเข้มข้น 6 M (CMR-3) จากนั้นนำเซลลูโลสที่สกัดได้มาล้างและทำให้แห้งที่อุณหภูมิ $50^{\circ}C$ แล้วนำ CMR-1 CMR-2 และ CMR-3 ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR, SEM, TGA, และ XRD สำหรับการเตรียมฟิล์มจะนำ CMR-3 ผสมกับสารละลายโซเดียมอัลจิเนต 1% ปั่นกวนให้เข้ากันเป็นเวลา 6 ชั่วโมงเพื่อให้ได้สารละลายที่เป็นเนื้อเดียวกัน เทสารละลายลงในจานเพาะเชื้อและทิ้งไว้แห้งในเตอบที่อุณหภูมิ $50^{\circ}C$ เป็นเวลา 6 ชั่วโมงเพื่อให้ได้ฟิล์ม CMR เมื่อนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM พบว่า ฟิล์ม CMR มีความเป็นเนื้อเดียวกัน และจากเทคนิค TGA พบว่าเซลลูโลสในฟิล์ม CMR มีความเสถียรภาพทางความร้อนเพิ่มขึ้น ในขณะที่ความเป็นผลึกของเซลลูโลสในฟิล์ม CMR ลดลงอย่างมีนัยสำคัญ

Kostag และคณะ (2010) (Kostag, Köhler, Liebert, & Heinze, 2010) สังเคราะห์ Trimethylsilyl cellulose (TMSC) โดยใช้ตัวทำละลายในการทำปฏิกิริยา 3 ชนิด ได้แก่ 1-butyl-3-methylimidazolium chloride (BMIMCl), 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate (EMIMAc) และ N,N-dimethyl acetamide (DMA)/LiCl เพื่อละลาย microcrystalline cellulose ให้ได้สารละลายที่เป็นเนื้อเดียวกัน แล้วนำมาทำปฏิกิริยากับ hexamethyldisilazane (HMDS) และ trimethylsilyl chloride (TMSCl) เมื่อนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค 1H -NMR spectroscopy และ FT-IR (KBr) พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ใช้ตัวทำละลายในการทำปฏิกิริยาทั้ง BMIMCl, EMIMAc และ (DMA)/LiCl มีการแทนที่ของหมู่ trimethylsilyl และเมื่อคำนวณหาค่า degree of substitution (DS) หรือระดับการแทนที่หมู่ไฮดรอกซิลของ glucose unit ด้วยหมู่ trimethylsilyl (TMS) พบว่าเมื่อใช้ตัวทำละลายในการทำปฏิกิริยาเป็น BMIMCl, EMIMAc และ (DMA)/LiCl มีค่า DS 1.85, 2.85 และ 2.9 ตามลำดับ

Badulescu และคณะ (2010) (Badulescu, Vivod, Jausovec, & Voncina, 2010) เตรียม Ethyl cellulose microcapsules ที่ห่อหุ้ม limonene และ rosemary oil ด้วยวิธี phase separation จากนั้นนำ EC microcapsules ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM พบว่าขนาดและความกลมของอนุภาคที่ได้ขึ้นอยู่กับความเร็วของการกวนสารขณะทำ encapsulation โดยพบว่าถ้าความเร็วในการกวนน้อยลงจะทำให้ขนาดของ microcapsules ใหญ่ขึ้น แต่ถ้าความเร็วในการกวนมากขึ้นจะทำให้ขนาดของ microcapsules เล็กลงและทำให้การปลดปล่อยน้ำมันช้าลงด้วย จากนั้นทำการหาปริมาณของน้ำมันโดยนำ microcapsules ที่เตรียมได้มาใส่ใน cyclohexane และนำสารละลายที่ได้ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-Raman spectroscopy หรือ FTIR spectroscopy หลังจากนั้นนำ EC microcapsules ไปเคลือบบนผ้าฝ้าย โดยใช้ 1,2,3,4-butanetetracarboxylic acid (BTCA)

เป็นตัวเชื่อม และใช้ cyanamide (CA) หรือ N,N-dicyclohexylcarbodiimide (DCC) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา นำผ้าฝ้ายที่ได้ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR พบว่ามีพันธะเอสเทอร์เกิดขึ้นระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลของผ้าฝ้ายและหมู่ไฮดรอกซิลของ EC

Yadav และคณะ (2014) (Yadav, Datta, & Gour, 2014) สกัดขี้ผึ้ง (wax) จากใบ *Alstonia scholaris* และ *Calotropis procera* โดยใช้ตัวทำละลายหลายชนิด เช่น ethanol, methanol, benzene และ acetone พบว่าปริมาณขี้ผึ้งที่สูงที่สุดคือ 0.54 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ และ 0.13 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ จาก *Alstonia scholaris* และ *Calotropis procera* ตามลำดับ จากนั้นนำมาทดสอบความไม่ชอบน้ำ โดยนำขี้ผึ้งมาละลายในตัวทำละลายแต่ละตัวที่ใช้ในการสกัดขี้ผึ้งเพื่อเตรียมสารละลายที่มีความเข้มข้น 8.0 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$ ปริมาตร 250 μL หลังจากนั้นนำกระดาษกรองจำนวน 5 แผ่นมาชั่งน้ำหนัก แล้วนำไปแช่ในสารละลายที่เตรียมไว้ และชั่งน้ำหนักอีกครั้ง ต่อมานำกระดาษที่ถูกเคลือบจุ่มลงในน้ำเป็นเวลา 5 นาทีและชั่งน้ำหนักเทียบกับปริมาณน้ำในกระดาษกรองที่ไม่ได้เคลือบ และนำไปคำนวณหา % hydrophobicity พบว่า % hydrophobicity ที่สูงที่สุด (29.57%) คือกระดาษกรองที่เคลือบด้วยขี้ผึ้งที่สกัดด้วย benzene จากใบ *Calotropis procera*

Lunjakorn Amornkitbamrung และคณะ (2019) (Amornkitbamrung et al., 2018) ศึกษาการลดความเป็นกรดและปรับปรุงคุณสมบัติเชิงกลของกระดาษ Historical wood pulp (HWP) ที่ได้มาจากหนังสือที่ผลิตในปี ค.ศ.1913 ซึ่งมีปริมาณลิกนินสูง โดยนำกระดาษ HWP มาเคลือบแบบจุ่ม (dip coating) ใน magnesium hydroxide nanoparticles ($\text{Mg}(\text{OH})_2$ NPs) ที่ถูกทำให้เสถียรด้วย trimethylsilyl cellulose (TMSC) ในตัวทำละลาย Hexamethyldisiloxane (HMDSO) จากนั้นนำกระดาษทั้งที่เคลือบและไม่เคลือบมาจำลองการเสื่อมสภาพ (aging) โดยวางไว้ในเครื่องดูดความชื้นแบบปิดที่มีน้ำ 200 mL อิมตัวด้วย NaCl และรักษาความชื้นที่ 75% RH อุณหภูมิ 90°C เป็นเวลา 14 วัน หลังจากการเร่งการ aging กระดาษจะถูกทำให้แห้งด้วยสุญญากาศ (0 บาร์) ที่อุณหภูมิ 25°C จากนั้นปรับอุณหภูมิเป็น 23°C และ 65% RH เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เมื่อตรวจสอบกระดาษ HWP ที่เคลือบด้วย $\text{Mg}(\text{OH})_2$ NPs-TMSC ด้วยเทคนิค Infrared spectroscopy (IR) พบการสั้นของพันธะ C-Si ของ TMSC เมื่อหาค่า Alkaline reserve (AR) โดยการไตเตรทย้อนกลับ พบว่ากระดาษ HWP ที่เคลือบด้วย $\text{Mg}(\text{OH})_2$ NPs-TMSC ก่อน aging มีค่า AR 47 meq[OH⁻]/100 g ของกระดาษ และหลัง aging มีค่า AR 15 meq[OH⁻]/100 g ของกระดาษ เมื่อนำไปทดสอบความต้านทานแรงดึง พบว่ากระดาษ HWP ที่ไม่เคลือบผิวมีความต้านทานแรงดึง 1.6 MPa หลังจากเคลือบด้วย $\text{Mg}(\text{OH})_2$ NPs-TMSC ก่อน aging ความต้านทานแรงดึงเพิ่มขึ้นเป็น 5.5 MPa และหลัง aging ความต้านทานแรงดึงเพิ่มขึ้นเป็น 9 MPa ในกรณีหลังพบว่า TMSC ถูกไฮโดรไลซ์เป็นเซลลูโลส

บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย

3.1 อุปกรณ์ และเครื่องมือวิเคราะห์

1. ขวดก้นกลมสามคอ (Three neck round bottom)
2. แท่งแม่เหล็กกวนสาร (Magnetic bar)
3. คอนเดนเซอร์ (Condenser)
4. ขวดรูปชมพู่มีข้อต่อ (Erlenmeyer flask with joint)
5. เทอร์โมมิเตอร์ (Thermometer)
6. ตู้อบ (Oven)
7. กระจกนาฬิกา (Watch glass)
8. ปีกเกอร์ (Beaker)
9. กระบอกตวง (Cylinder)
10. ผ้าสปันบอนด์
11. ปากกา ยี่ห้อ Dong-A Hexaplus Fineliner No.10
12. ชุดกรองสูญญากาศ
13. เครื่องกวนให้ความร้อน (Hot plate)
14. พู่กันแบบหัวแบนเบอร์ 12 ยี่ห้อ Renaissance-Artist Acrylic Brush
15. เครื่องวัด pH (pH meter)
16. เครื่องชั่งความละเอียด ทศนิยม 4 ตำแหน่ง รุ่น SI-238
17. เครื่อง Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) ยี่ห้อ Perkin Elmer รุ่น Frontier วิเคราะห์โดยวัดค่า Absorbance และ % Transmission ในช่วง $450-4000\text{ cm}^{-1}$ Scan number เท่ากับ 4 และ Resolution 4 cm^{-1}
18. เครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM) ยี่ห้อ TESCAN รุ่น MIRA 3 และ Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX) ยี่ห้อ EDAX รุ่น Element
19. เครื่อง Thermogravimetric analyzer (TGA) ยี่ห้อ Perkin Elmer รุ่น Pyris 1 วิเคราะห์อุณหภูมิในช่วง $45-800^{\circ}\text{C}$ อัตราการให้ความร้อน $20^{\circ}\text{C} / \text{นาที}$
20. เครื่อง Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (NMR) ยี่ห้อ Bruker รุ่น Avance III HD
21. เครื่อง Critical Point Drier (CPD) ยี่ห้อ Quarum Technologies รุ่น K850
22. เครื่อง X-ray diffractometer (XRD) ยี่ห้อ PANalytical รุ่น Aris

3.2 วัสดุ และสารเคมีที่ใช้

1. เปลือกข้าวโพด ไหมข้าวโพด กากมะพร้าว และแกนสับปะรด
2. กระจกทรง เบอร์ 1 ขนาด 110 mm ยี่ห้อ Wintech
3. กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid 37 %) เกรด AR ยี่ห้อ QREC
4. Calcium chloride (CaCl_2) เกรด AR ยี่ห้อ Fluka
5. Sodium hydroxide (NaOH) เกรด AR ยี่ห้อ Merck
6. Ethyl acetate
7. Hexamethyldisilazane (HMDS) เกรด AR ยี่ห้อ Sigma Aldrich
8. Lithium chloride (LiCl) เกรด AR ยี่ห้อ Fluka
9. Methanol (MeOH)
10. Nitrogen gas (N_2 (g))
11. N, N-Dimethylacetamide (DMA) เกรด AR ยี่ห้อ Fluka
12. Sodium dodecyl sulfate (SDS) ยี่ห้อ Sigma Aldrich
13. การบูร และพิมเสน
14. กระจกสาบาง
15. Methyl cellulose (MC)

3.3 วิธีการทดลอง

3.3.1 การสกัดเซลลูโลสจากเส้นใยพืชที่ได้จากวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์

นำเปลือกข้าวโพด (Corn husk, CH), ไหมข้าวโพด (Corn silk, CS), กากมะพร้าว (Coconut meat residue, CMR) และแกนสับปะรด (Pineapple core, PC) มาเติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 4% (w/v) โดยใช้น้ำหนักของเส้นใยพืช (g) และปริมาตรของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (mL) ดังตารางที่ 3.1 จากนั้นนำไป reflux เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 100°C นำมากรองโดยใช้กรวยกรองแบบบุคเนอร์แล้วล้างด้วยน้ำกลั่น จากนั้นนำเยื่อมา reflux ซ้ำจนได้สีของสารละลายเจือจางลงหรือจนกระทั่งไม่มีสี จึงมาล้างด้วยกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 1 M เพื่อปรับ pH ให้มีค่าเป็นกลาง จะได้ CH_1, CS_1, CMR_1 และ PC_1 ตามลำดับ

จากนั้นนำ CH_1, CS_1, CMR_1 และ PC_1 ส่วนหนึ่งมาชั่งน้ำหนักเปียก แล้วนำไปอบให้แห้งแล้วชั่งน้ำหนักอีกครั้ง เพื่อคำนวณหาปริมาณแห้งของเยื่อ รวมทั้งนำเส้นใยพืชก่อนและหลังสกัดด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR , SEM-EDX และ TGA ตามลำดับ

ตารางที่ 3.1 น้ำหนักของเส้นใยพืชและปริมาตรของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์

ตัวอย่าง	น้ำหนักแห้งของเส้นใยพืช (g)	ปริมาตรของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (mL)
CH	16.9533	600
CS	6.0450	300
CMR	50.1428	600
PC	11.6504	500

3.3.2 การสังเคราะห์ TMSC จากเส้นใยพืชที่ได้จากวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร

นำเซลลูโลสจากข้อ 3.3.1 (CH_1, CMR_1 และ PC_1) น้ำหนัก 1.5 g (น้ำหนักแห้ง) ในกรณี CS_1 จะใช้น้ำหนัก 0.75 g (น้ำหนักแห้ง) มาแช่ในน้ำปราศจากไอออนปริมาตร 100.0 mL ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำมากรองโดยใช้กรวยกรองแบบบุคเนอร์ แล้วนำมาแช่ใน DMA ปริมาตร 50.0 mL ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วกรองอีกครั้ง ต่อมานำสารละลาย DMA ปริมาตร 150.0 mL และแท่งแม่เหล็กกวนสารใส่ลงในขวดก้นกลมสามคอแล้วต่อกับ condenser ที่มีหลอดที่บรรจุ CaCl_2 อยู่ด้านบน จากนั้นกวนสารละลายภายใต้การ reflux และบรรยากาศของแก๊สไนโตรเจนตลอดเวลาที่อุณหภูมิ 110°C เป็นเวลา 15 นาทีเพื่อไล่ความชื้น เพิ่มอุณหภูมิของสารละลายเป็น 165°C แล้วจึงเติมเซลลูโลส (หลังจากแช่ใน DMA) จากนั้นกวนสารละลายเป็นเวลา 1 ชั่วโมง หลังจากนั้นลดอุณหภูมิเหลือ 100°C แล้วเติม LiCl 15.0 g กวนสารละลายจนกระทั่ง LiCl ละลายจนหมด ลดอุณหภูมิของสารละลายไปที่อุณหภูมิห้องจะได้สารละลายใส จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิเป็น 80°C แล้วค่อยๆหยด HMDS 20 mL ด้วยอัตรา 5 mL/ชั่วโมง จะได้ตะกอนขาว กรองตะกอนโดยใช้กรวยกรองแบบบุคเนอร์ ล้างตะกอนด้วยเมทานอล แล้วอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 60°C จะได้ CH_TMSC, CS_TMSC, CMR_TMSC และ PC_TMSC ตามลำดับ จากนั้นนำ TMSC ที่ได้จากเยื่อชนิดต่าง ๆ มาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR, SEM-EDX, $^1\text{H-NMR}$ และ TGA ตามลำดับ

3.3.3 ความเสถียรของ TMSC ภายใต้ความชื้น

เตรียมตัวอย่างฟิล์ม TMSC โดยนำ CH_TMSC, CS_TMSC, CMR_TMSC หรือ PC_TMSC มาละลายในตัวทำละลาย ethyl acetate ให้มีความเข้มข้น 1% (w/v) จากนั้นนำมาหยดลงบนแผ่น

กระจกเพื่อทำเป็นฟิล์ม จากนั้นนำฟิล์มที่ได้ไปวางไว้ในโถแก้วแบบปิด โดยควบคุมความชื้นที่ 100% RH และอุณหภูมิประมาณ $29.0 \pm 2.0^{\circ}\text{C}$

3.3.4 การเตรียมไมโครแคปซูลจาก TMSC

เตรียมไมโครแคปซูลโดยมี TMSC ที่ได้จากข้อ 3.3.2 เป็นตัวห่อหุ้มหรือ shell และสารระเหยง่าย (การบูรหรือพิมเสน) เป็นตัวที่ถูกห่อหุ้มหรือ core ดังรายละเอียดต่อไปนี้ เตรียม aqueous phase โดยชั่ง sodium dodecyl sulfate (SDS) มา 0.5000 g ละลายในน้ำกลั่น 50.0 mL แล้วทำให้อิมิตัวด้วย ethyl acetate 6 mL ปรับ pH สารละลายให้เท่ากับ 3 ส่วน organic phase เตรียมโดยใช้น้ำหนักของ TMSC (g), น้ำหนักของสารระเหยง่าย (g) และปริมาตรของ ethyl acetate (mL) ดังตารางที่ 3.2 จากนั้นนำ organic phase เทใส่ aqueous phase กวนสารละลาย แล้วเติมน้ำ 100.0 mL จากนั้นนำมากรองและล้างด้วยน้ำกลั่น ทิ้งให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง จะได้ไมโครแคปซูล โดยไมโครแคปซูลที่ห่อหุ้มการบูร จะเรียกว่า TMSC_C และไมโครแคปซูลที่ห่อหุ้มพิมเสน จะเรียกว่า TMSC_B ส่วนไมโครแคปซูลที่ไม่ใส่สารระเหยง่าย จะเรียกว่า TMSC_MCC จากนั้นนำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR, SEM-EDX และ TGA ตามลำดับ

ตารางที่ 3.2 น้ำหนักของ TMSC, น้ำหนักของการบูรหรือพิมเสน และปริมาตรของ ethyl acetate

ตัวอย่าง	น้ำหนักของ TMSC (g)	น้ำหนักของการบูร (g)	น้ำหนักของพิมเสน (g)	ปริมาตรของ ethyl acetate (mL)
CH_TMSC_MCC และ PC_TMSC_MCC	0.3	-	-	10
CH_TMSC_C และ PC_TMSC_C	0.3	0.7	-	10
CH_TMSC_B และ PC_TMSC_B	0.3	-	0.7	10

สำหรับการเตรียมไมโครแคปซูลโดยใช้ TMSC จากไหมข้าวโพด (CS_TMSC) และกากมะพร้าว (CMR_TMSC) ต้องลดปริมาณ aqueous phase และ organic phase ลงครึ่งหนึ่ง เพื่อให้ได้ไมโครแคปซูลที่มีความเสถียรและเป็นเม็ดกลม โดยการเตรียม aqueous phase จะชั่ง sodium dodecyl sulfate (SDS) มา 0.2500 g ละลายในน้ำกลั่น 25.0 mL แล้วทำให้อิมิตัวด้วย ethyl acetate 3 mL ปรับ pH สารละลายให้เท่ากับ 3 ส่วน organic phase เตรียมโดยใช้น้ำหนักของ TMSC (g), น้ำหนักของสารระเหยง่าย (g) และปริมาตรของ ethyl acetate (mL) ดังตารางที่ 3.3 จากนั้นนำ organic

phase เทใส่ aqueous phase กวนสารละลาย แล้วเติมน้ำ 50.0 mL จากนั้นนำมากรองและล้างด้วยน้ำกลั่น ทิ้งให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง จะได้ไมโครแคปซูล โดยไมโครแคปซูลที่ห่อหุ้มการบูร จะเรียกว่า TMSC_C และไมโครแคปซูลที่ห่อหุ้มพิมเสน จะเรียกว่า TMSC_B ส่วนไมโครแคปซูลที่ไม่ใส่สารระเหยง่าย จะเรียกว่า TMSC_MCC จากนั้นนำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR, SEM-EDX และ TGA ตามลำดับ

ตารางที่ 3.3 น้ำหนักของ TMSC, น้ำหนักของการบูรหรือพิมเสน และปริมาตรของ ethyl acetate

ตัวอย่าง	น้ำหนักของ TMSC (g)	น้ำหนักของการบูร (g)	น้ำหนักของพิมเสน (g)	ปริมาตรของ ethyl acetate (mL)
CS_TMSC_MCC	0.06	-	-	-
CS_TMSC_C	0.06	0.14	-	5
CS_TMSC_B	0.06	-	0.14	5
CMR_TMSC_MCC	0.15	-	-	-
CMR_TMSC_C	0.15	0.35	-	5
CMR_TMSC_B	0.15	-	0.35	5

3.3.5 กระดาษกรองที่เคลือบด้วย TMSC

1) ทดสอบสมบัติความไม่ชอบน้ำ

นำ TMSC จากเยื่อต่าง ๆ (CH_TMSC, CS_TMSC, CMR_TMSC และ PC_TMSC) มาละลายใน ethyl acetate ให้มีความเข้มข้น 2% (w/v) ปริมาตร 4 mL จากนั้นใช้พู่กันแบบหัวแบนเบอร์ 12 (Renaissance-Artist Acrylic Brush) จุ่มสารละลาย TMSC แล้วทาบนกระดาษกรองทั้งสองด้านเป็นจำนวน 3 แผ่น แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ทิ้งไว้ให้เย็นในโถดูดความชื้นแล้วนำไปชั่งน้ำหนัก จากนั้นนำกระดาษกรองที่ถูกเคลือบจุ่มลงในน้ำเป็นเวลา 5 นาที แล้วนำมาซับน้ำด้วยทิชชูเป็นเวลา 2 นาที จากนั้นนำมาเปรียบเทียบน้ำหนักของน้ำที่ได้รับกับกระดาษกรองที่ไม่ได้เคลือบ TMSC เพื่อคำนวณหา % hydrophobicity

2) ทดสอบสมบัติในการเคลือบหมึกละลายน้ำ

นำ TMSC จากเยื่อต่าง ๆ (CH_TMSC, CS_TMSC, CMR_TMSC และ PC_TMSC) มาละลายใน ethyl acetate ให้มีความเข้มข้น 2% (w/v) ปริมาตร 2 mL จากนั้นใช้พู่กันแบบหัวแบนเบอร์ 12 (Renaissance-Artist Acrylic Brush) จุ่มสารละลาย TMSC แล้วทาลงบนตัวอักษรในกระดาษที่ถูกพิมพ์ด้วยหมึกละลายน้ำทั้งด้านหน้าและด้านหลัง รอให้แห้งแล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ

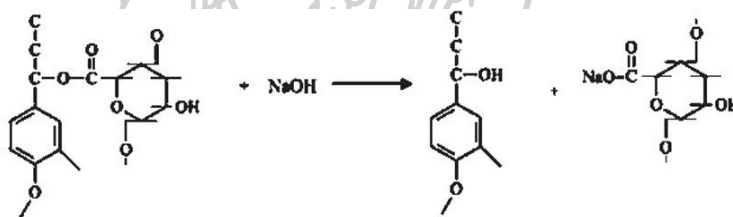
60°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ทิ้งไว้ให้เย็นในโถดูดความชื้นแล้วนำตัวอย่างมาทดสอบสมบัติการดูดซับน้ำ โดยการหยดน้ำลงบนกระดาษเป็นเวลา 120 นาที และนำกระดาษมาเคลือบด้วยกระดาษสาบางและกาว Methyl Cellulose โดยวางกระดาษคว่ำลงบนผ้าสปันบอนด์ จากนั้นใช้กระบอกล้างน้ำ ฉีดพรมน้ำลงบนกระดาษให้ทั่วทั้งแผ่น แล้วใช้แปรงขนอ่อนนุ่มกาว Methyl Cellulose ทาลงบนกระดาษ โดยเกลี่ยกาวให้เรียบทั่วทั้งแผ่น แล้ววางกระดาษสาปิดทับลงบนกระดาษโดยวางให้เรียบและตั้งระวังไม่ให้เกิดรอยย่นหรือรอยพับ



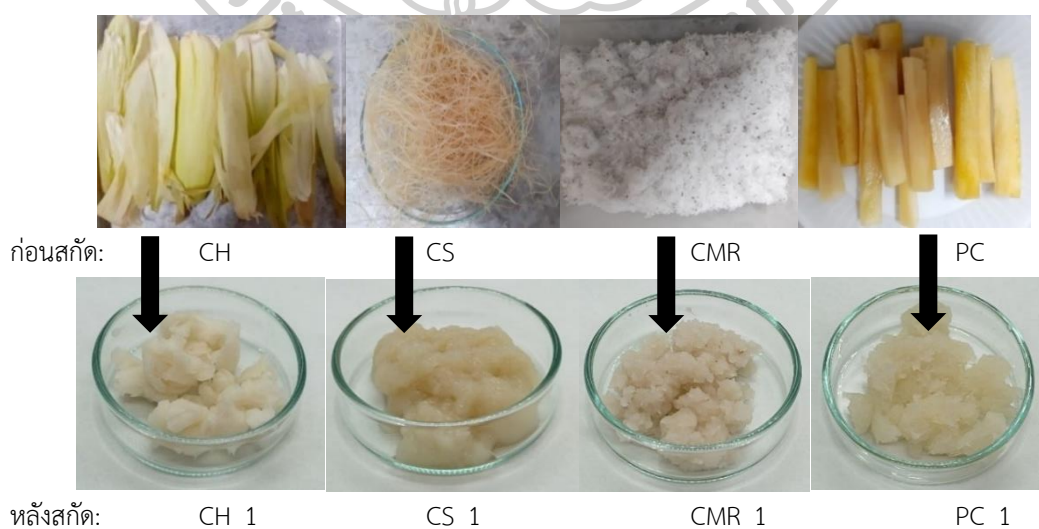
บทที่ 4 ผลการวิจัยและการอภิปรายผลการทดลอง

4.1 การสกัดเซลลูโลสจากวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร เช่น เปลือกข้าวโพด ไหมข้าวโพด กากมะพร้าว และแกนสับปะรด

นำเปลือกข้าวโพด (Corn husk, CH) ไหมข้าวโพด (Corn silk, CS) กากมะพร้าว (Coconut meat residue, CMR) และแกนสับปะรด (Pineapple core, PC) มากำจัดลิกนิน และเฮมิเซลลูโลส ออกไปด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 4% (w/v) จะได้ CH_1, CS_1, CMR_1 และ PC_1 ตามลำดับ โดยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์จะเข้าไปทำปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสที่พันธะเอสเทอร์ ระหว่างลิกนินกับเฮมิเซลลูโลส (Soundarrajan et al., 2011) ดังภาพที่ 4.1 ทำให้ทั้งลิกนินและเฮมิเซลลูโลสอยู่ในภาพที่ละลายน้ำได้ โดยเยื่อทุกชนิดที่ผ่านการสกัดด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ จะมีสีอ่อนลงเมื่อเทียบกับเยื่อก่อนการสกัดดังภาพที่ 4.2 สำหรับน้ำหนักของเส้นใยพืชก่อนและหลังการสกัดด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์แสดงในตารางที่ 4.1



ภาพที่ 4.30 ปฏิกิริยาระหว่าง lignocellulose กับ NaOH (Soundarrajan et al., 2011)



ภาพที่ 4.31 ลักษณะของเยื่อก่อนและหลังสกัดด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์

$$\text{การคำนวณ \%yield ของเซลลูโลส} = \left(\frac{\text{น้ำหนักแห้งของเซลลูโลส (g)}}{\text{น้ำหนักแห้งของเส้นใยพืช (g)}} \right) \times 100$$

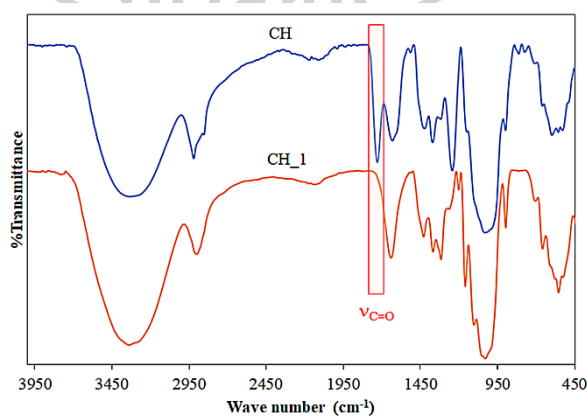
ตารางที่ 4.4 น้ำหนักของเส้นใยพืชก่อนและหลังการสกัดด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์

ตัวอย่าง	น้ำหนักของเส้นใยพืช (g)		% Yield
	ก่อนการสกัด	หลังการสกัด	
CH	16.9533	4.2906	25.31
CS	6.0450	1.001	16.56
CMR	50.1428	2.8620	5.71
PC	11.6504	0.3060	2.63

4.1.1 การวิเคราะห์ตัวอย่างเส้นใยจากเปลือกข้าวโพด

1) ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR

จากการศึกษาหมู่ฟังก์ชันในตัวอย่าง CH และ CH_1 ด้วยเทคนิค FT-IR ได้สเปกตรัมดังภาพที่ 4.3 และผลการวิเคราะห์ในตารางที่ 4.2 จากสเปกตรัมของ CH จะพบการสั่นของพันธะ C=O stretching ที่ 1730 cm^{-1} ซึ่งแสดงถึงหมู่ acetyl และ ester ในเฮมิเซลลูโลสหรือหมู่คาร์บอกซิลใน ferulic และ p-coumeric ซึ่งเป็นส่วนประกอบของลิกนิน (Kampeerapappun, 2015) ในขณะที่สเปกตรัมของ CH_1 ไม่ปรากฏการสั่นของพันธะ C=O stretching แสดงว่าสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ช่วยละลายลิกนิน และเฮมิเซลลูโลสออกจากเส้นใยพืชได้



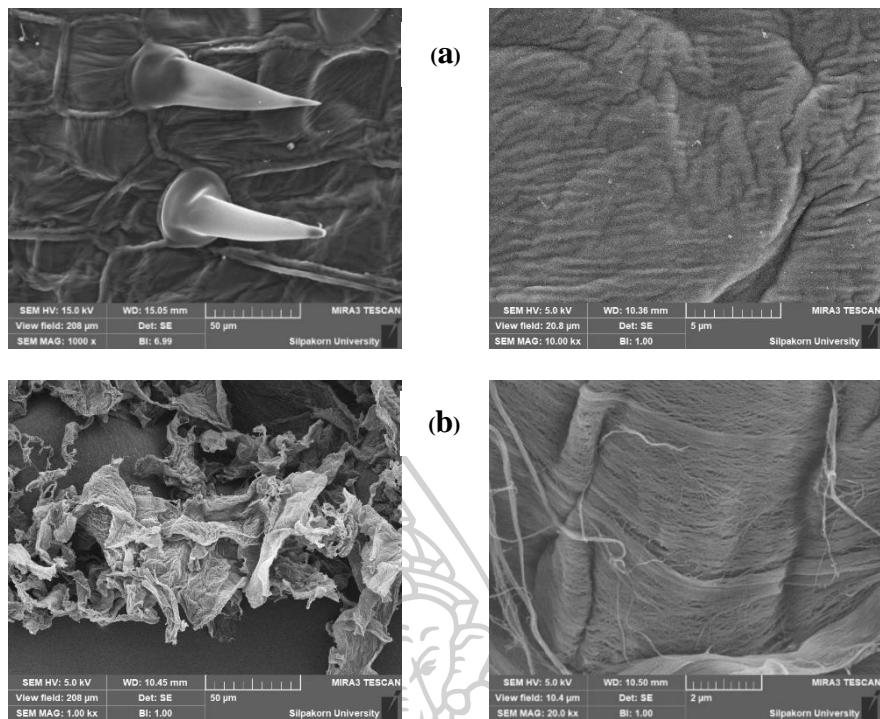
ภาพที่ 4.32 FT-IR spectra ของ CH และ CH_1

ตารางที่ 4.5 ลักษณะการสั่นของพันธะ และเลขคลื่น (cm^{-1}) ของตัวอย่าง CH และ CH₁

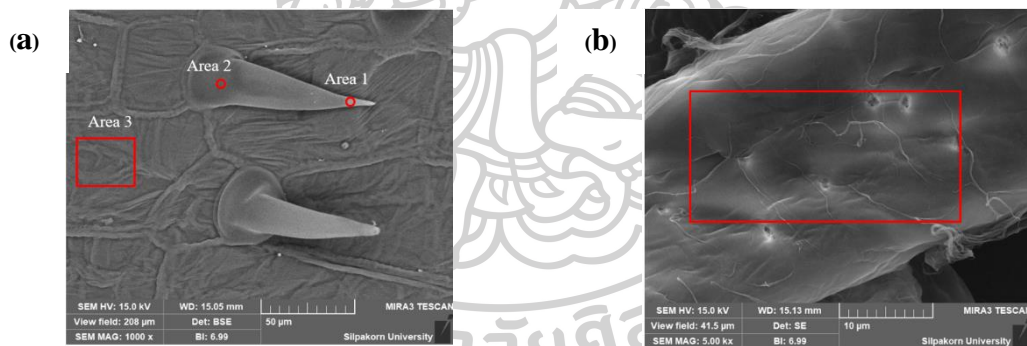
ลักษณะการสั่นของพันธะ	เลขคลื่น (cm^{-1}) ของตัวอย่าง	
	CH	CH ₁
O-H stretching	3336	3338
C-H stretching	2920	2901
C=O stretching	1730	-
O-H bending	1631	1640
C-H bending	1422, 1371, 1319	1429, 1369, 1317
C-O-C stretching (Pyranose ring skeletal)	1149	1160
C-O stretching 2° alcohol	1098	1103

2) การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM-EDX

จากผลการวิเคราะห์ CH และ CH₁ ด้วยเทคนิค SEM ดังภาพที่ 4.4 (a) และ (b) ตามลำดับ พบว่า CH มีลักษณะเหมือนปากใบพืช และมีขนาดเล็ก ส่วนพื้นผิวจะมีลักษณะขรุขระ ดังภาพที่ 4.4 (a) ในขณะที่ CH₁ มีการกระจายตัวแผ่ออกเป็นแผ่น และพื้นผิวมีลักษณะเป็นเส้นใย ขนาดนาโนเรียงตัวแยกจากกัน ดังภาพที่ 4.4 (b) สำหรับผลการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบด้วยเทคนิค EDX แสดงในภาพที่ 4.5 สำหรับตัวอย่าง CH จะทำการวิเคราะห์บนพื้นผิวสามบริเวณซึ่งมีลักษณะพื้นผิวที่แตกต่างกัน โดยจะพบ Si บนส่วนปลายของขนาดเล็ก (Area 1) แสดงถึงองค์ประกอบที่เป็นซิลิกา ในขณะที่ CH₁ ไม่พบ Si บนพื้นผิว ซึ่งแสดงให้เห็นว่าสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ทำลายโครงสร้างของพื้นผิวเปลือกข้าวโพดและช่วยละลายซิลิกาและองค์ประกอบอื่น ๆ เช่น เฮมิเซลลูโลส ลิกนิน เพคตินและซึ้งออกจากพื้นผิว (Kampeerapapun, 2015)



ภาพที่ 4.33 บริเวณพื้นผิวที่ตรวจสอบ (a) CH และ (b) CH_1

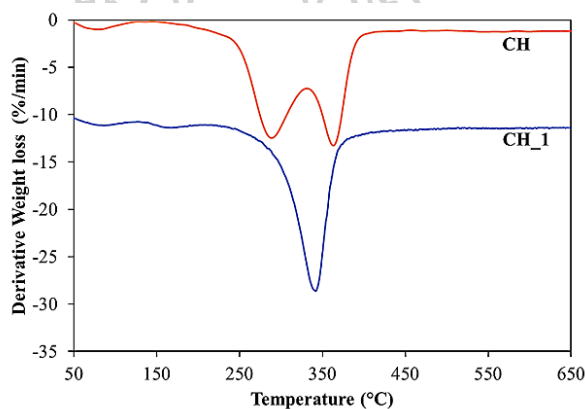


ตัวอย่าง	Atomic %			
	C	O	Si	Al
CH (Area 1)	35.61	44.55	19.06	0.77
CH (Area 2)	59.52	40.48	-	-
CH (Area 3)	50.32	49.68	-	-
CH_1	51.21	48.79	-	-

ภาพที่ 4.34 ผล EDX ของ (a) CH และ (b) CH_1

3) การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA

จากการวิเคราะห์ตัวอย่าง CH และ CH_1 ด้วยเทคนิค TGA ได้ thermogram ดังภาพที่ 4.6 และผลการวิเคราะห์ดังตารางที่ 4.3 โดยขั้นแรกของทั้งสองตัวอย่างจะเป็นการระเหยของน้ำ และจากการสืบค้นข้อมูลพบว่าเปลือกข้าวโพดมีเฮมิเซลลูโลส เซลลูโลส และลิกนินอยู่ในเส้นใย (Kampeerapappun, 2015) โดยเฮมิเซลลูโลสจะมีการสลายตัวที่ 200-260°C เซลลูโลสสลายตัวที่ 240-350°C และลิกนินสลายตัวที่ 280-500°C (Lomeli-Ramirez et al., 2014) ดังนั้นตัวอย่าง CH ขั้นที่สองจะเป็นการสลายตัวของเฮมิเซลลูโลสและเซลลูโลส และขั้นที่สามเป็นการสลายตัวของเซลลูโลสและลิกนิน สำหรับตัวอย่าง CH_1 ขั้นที่สองจะเป็นการสลายตัวของสารระเหยง่าย และขั้นที่สามเป็นการสลายตัวของเซลลูโลส เนื่องจากสิ่งเจือปนอื่น ๆ ถูกกำจัดออกไปโดยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์



ภาพที่ 4.35 Thermogram ของ CH และ CH_1

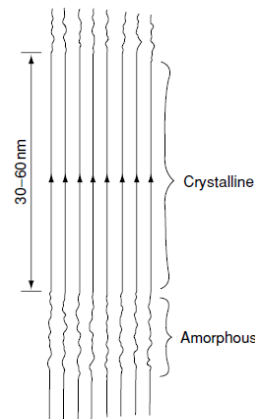
ตารางที่ 4.6 การวิเคราะห์ข้อมูล TGA จากการสลายตัวของเซลลูโลส

ตัวอย่าง	ขั้นตอนการเกิด Decomposition	อุณหภูมิ (°C)			ร้อยละการหายไปของ น้ำหนัก	
		เริ่ม	สุดท้าย	Tp*	แต่ละขั้น	รวม
CH	1 st	50.23	145.87	80.73	2.67	86.54
	2 nd (เฮมิเซลลูโลสและเซลลูโลส)	145.87	331.49	288.71	41.34	
	3 rd (ลิกนินและเซลลูโลส)	331.49	663.83	363.2	42.53	
CH_1	1 st	50.05	126.78	87.77	3.40	80.29
	2 nd	126.78	215.00	168.56	4.95	
	3 rd (เซลลูโลส)	215.00	663.73	342.16	71.94	

Tp* คือ อุณหภูมิที่เกิดการสลายตัวมากที่สุดในแต่ละช่วงของการสลายตัว

4) การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD

โครงสร้างของเซลลูโลสประกอบด้วยส่วนที่จัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบ (Crystalline) และส่วนที่จัดเรียงตัวอย่างไม่เป็นระเบียบ (Amorphous) ดังภาพที่ 4.7



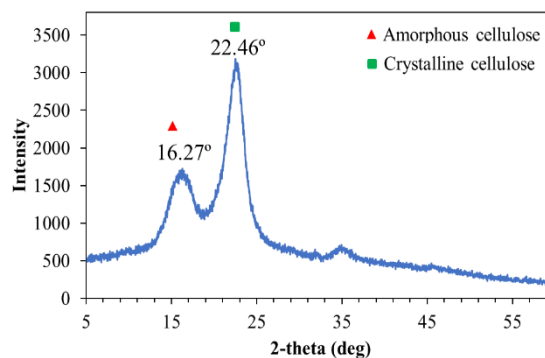
ภาพที่ 4.36 การจัดเรียงตัวของสายเซลลูโลส (Holtzapfle, 2003)

เมื่อศึกษาความเป็นผลึกของตัวอย่าง CH_1 ด้วยเทคนิค XRD ได้ผลการศึกษาดังภาพที่ 4.8 และมีค่าความเป็นผลึก (Crystallinity index, CrI) เท่ากับ 45.58 % โดยคำนวณได้จากสมการต่อไปนี้ (Rambo & Ferreira, 2015)

$$\text{CrI}(\%) = \frac{I_c - I_{am}}{I_c} \times 100$$

โดยที่ CrI คือ ความเป็นผลึก

I_c และ I_{am} คือความเข้มของ diffraction peak ของเซลลูโลสส่วนที่เป็นผลึก และเซลลูโลสส่วนที่ไม่เป็นผลึก ตามลำดับ

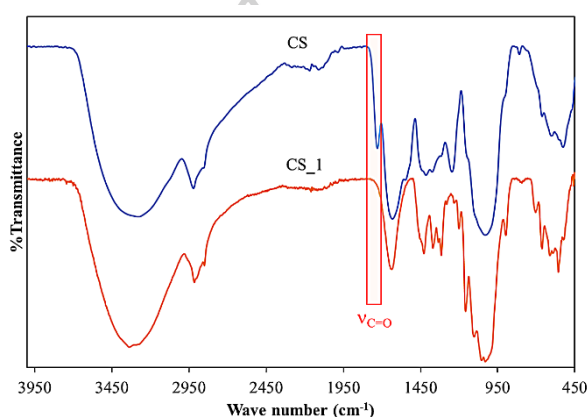


ภาพที่ 4.37 ผล XRD ของ CH_1

4.1.2 การวิเคราะห์ตัวอย่างเส้นใยจากไหมข้าวโพด

1) การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR

จากการศึกษาหมู่ฟังก์ชันในตัวอย่าง CS และ CS_1 ด้วยเทคนิค FT-IR ได้สเปกตรัมดังภาพที่ 4.9 และผลการวิเคราะห์ในตารางที่ 4.4 สเปกตรัมของ CS จะพบการสั่นของพันธะ C=O stretching ที่ 1729 cm^{-1} ของเอมิเซลลูโลส และลิกนินในเส้นใย (Asadpour, Sapari, Isa, Kakooei, & Orji, 2015) ในขณะที่สเปกตรัมของ CS_1 ไม่ปรากฏการสั่นของพันธะนี้แสดงว่าสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ช่วยกำจัดเอมิเซลลูโลส และลิกนินออกไปได้



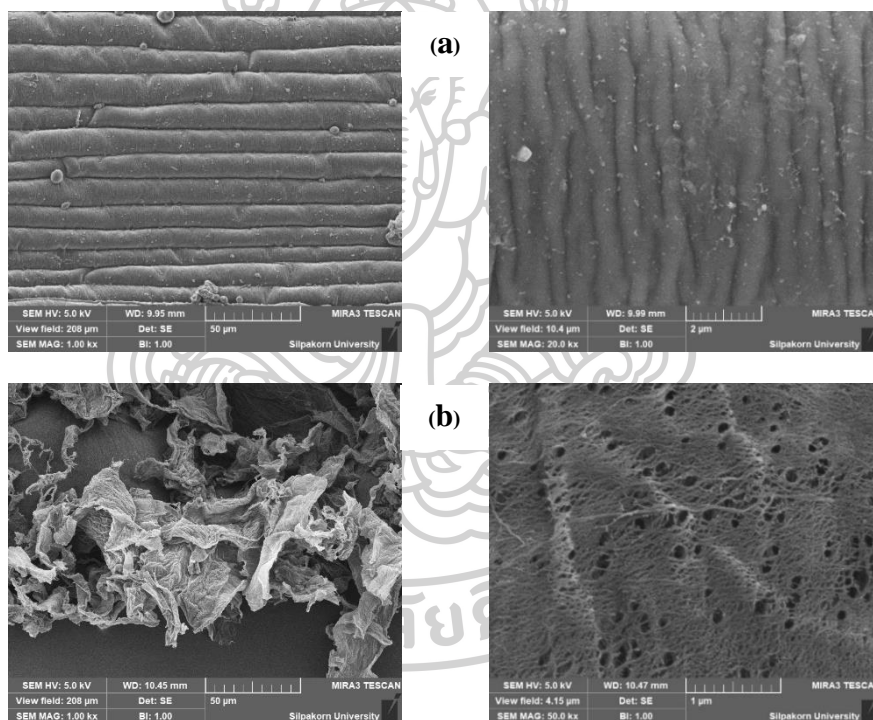
ภาพที่ 4.38 FT-IR spectra ของ CS และ CS_1

ตารางที่ 4.7 ลักษณะการสั่นของพันธะ และเลขคลื่น (cm^{-1}) ของตัวอย่าง CS และ CS_1

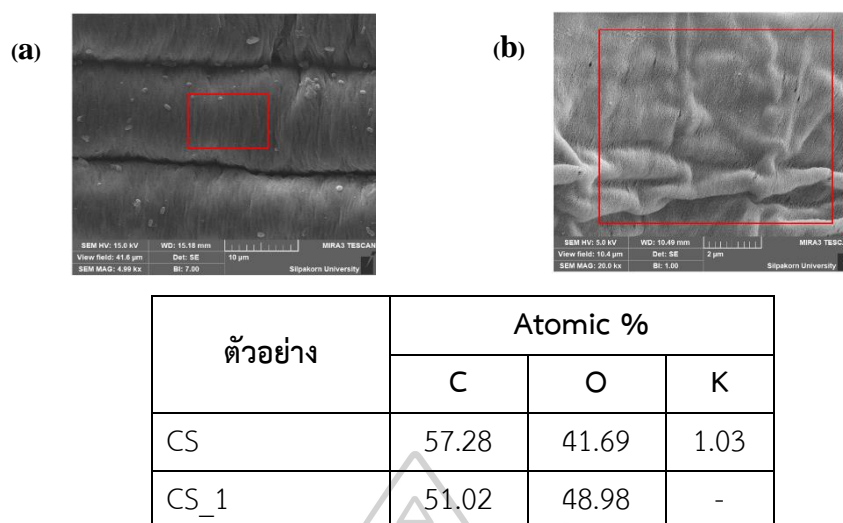
ลักษณะการสั่นของพันธะ	เลขคลื่น (cm^{-1}) ของตัวอย่าง	
	CS	CS_1
O-H stretching	3275	3339
C-H stretching	2922	2917
C=O stretching	1729	-
O-H bending	1632	1637
C-H bending	1414, 1375, 1317	1429, 1370, 1316
C-O-C stretching (Pyranose ring skeletal)	1187	1159
C-O stretching (2° alcohol)	1030	1103

2) การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM-EDX

จากผลการวิเคราะห์ CS และ CS_1 ด้วยเทคนิค SEM ดังภาพที่ 4.10 (a) และ (b) ตามลำดับ พบว่า CS มีการจัดเรียงเส้นใยขนาดใหญ่อย่างเป็นระเบียบและชิดติดกัน ในขณะที่ CS_1 มีการกระจายตัวแผ่ออกเป็นแผ่น และเส้นใยระดับนาโนมีการเรียงตัวแยกห่างจากกัน เนื่องจากสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการสกัดช่วยทำลายการจัดเรียงตัวของเส้นใยบนพื้นผิวไหมข้าวโพดและกำจัดสารเจือปนต่าง ๆ ออกจากเส้นใย สำหรับผลการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบด้วยเทคนิค EDX แสดงดังในภาพที่ 4.11 พบธาตุโพแทสเซียม (K) บนพื้นผิวของ CS ธาตุโพแทสเซียมมักพบในเส้นใยของไหมข้าวโพด (Sumarli, Himaw, Wulandari, & Sukarni, 2019) ในขณะที่ CS_1 ไม่พบธาตุโพแทสเซียมบนพื้นผิว เนื่องจากสารประกอบโพแทสเซียมในเส้นใยสามารถละลายในน้ำได้



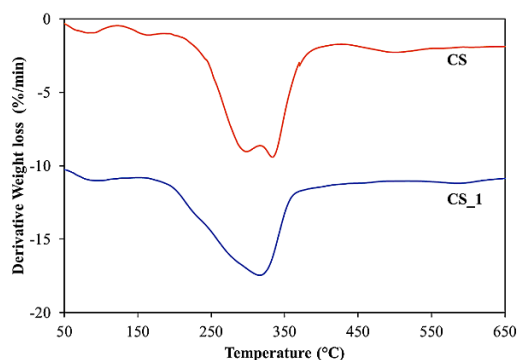
ภาพที่ 4.39 บริเวณพื้นผิวที่ตรวจสอบ (a) CS และ (b) CS_1



ภาพที่ 4.40 ผล EDX ของ (a) CS และ (b) CS_1

3) การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA

จากการวิเคราะห์ตัวอย่าง CS และ CS_1 ด้วยเทคนิค TGA ได้ thermogram ดังภาพที่ 4.12 และผลการวิเคราะห์ดังตารางที่ 4.5 โดยขั้นแรกของทั้งสองตัวอย่างจะเป็นการระเหยของน้ำ และจากการสืบค้นข้อมูลพบว่าไหมข้าวโพดมีเฮมิเซลลูโลส เซลลูโลส และลิกนิน (Nita et al., 2021) รวมถึงโปรตีน zein ซึ่งเป็นโปรตีนที่มีอยู่ในเส้นใยของไหมข้าวโพด (G. W. Ali et al., 2020) โดยโปรตีน zein จะมีการสลายตัวที่ 275-350°C (S. Ali, Khatri, Oh, Kim, & Kim, 2014) ดังนั้นตัวอย่าง CS ขั้นที่สองจะเป็นการสลายตัวของสารระเหยง่าย ขั้นที่สามจะเป็นการสลายตัวของเฮมิเซลลูโลสและเซลลูโลส ขั้นที่สี่จะเป็นการสลายตัวของเซลลูโลส, โปรตีน zein และลิกนิน ส่วนขั้นสุดท้ายจะเป็นการสลายตัวของสารเจือปนอื่น ๆ สำหรับตัวอย่าง CS_1 ขั้นที่สองจะเป็นการสลายตัวของเซลลูโลส และ zein ส่วนขั้นสุดท้ายจะเป็นการสลายตัวของสิ่งเจือปนอื่น ๆ เช่นเดียวกัน



ภาพที่ 4.41 Thermogram ของ CS และ CS_1

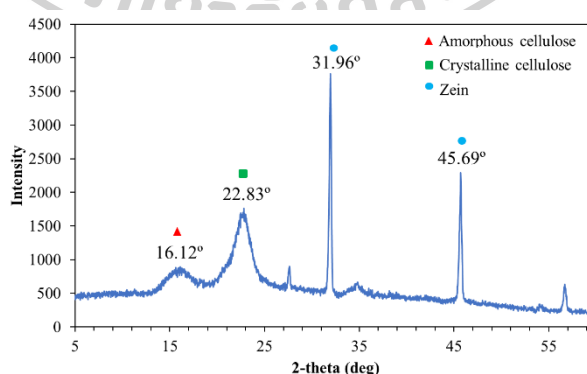
ตารางที่ 4.8 การวิเคราะห์ข้อมูล TGA จากการสลายตัวของเซลลูโลส

ตัวอย่าง	ขั้นตอนการเกิด Decomposition	อุณหภูมิ (°C)			ร้อยละการหายไปของ น้ำหนัก	
		เริ่ม	สุดท้าย	Tp*	แต่ละขั้น	รวม
CS	1 st	50.05	122.86	88.34	2.53	81.86
	2 nd	122.86	185.80	165.69	2.63	
	3 rd (เฮมิเซลลูโลสและเซลลูโลส)	185.80	316.61	297.99	29.69	
	4 th (เซลลูโลส, zein และลิกนิน)	316.61	428.82	333.51	24.13	
	5 th	428.82	663.86	502.08	22.88	
CS_1	1 st	50.07	152.37	96.11	4.05	63.39
	2 nd (เซลลูโลสและ zein)	152.37	428.82	316.42	47.00	
	3 rd	428.82	663.26	586.75	12.34	

Tp* คือ อุณหภูมิที่เกิดการสลายตัวมากที่สุดในแต่ละช่วงของการสลายตัว

4) การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD

เมื่อศึกษาความเป็นผลึกของเส้นใยเซลลูโลสของตัวอย่าง CS_1 ด้วยเทคนิค XRD ได้ผลการศึกษาดังภาพที่ 4.13 และจากการคำนวณพบว่าความเป็นผลึกของ CS_1 มีค่าเท่ากับ 49.38 % นอกจากนี้ยังพบพีคที่ 31.96° และ 45.69° ซึ่งบ่งชี้ลักษณะผลึกของโปรตีน zein ที่ผสมอยู่ในเส้นใย (G. W. Ali et al., 2020)

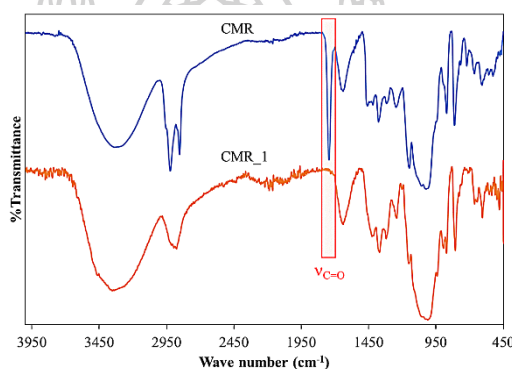


ภาพที่ 4.42 ผล XRD ของ CS_1

4.1.3 การวิเคราะห์ตัวอย่างเส้นใยจากกากมะพร้าว

1) การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR

จากการศึกษาหมู่ฟังก์ชันในตัวอย่าง CMR และ CMR_1 ด้วยเทคนิค FT-IR ได้สเปกตรัมดังภาพที่ 4.14 และผลการวิเคราะห์ในตารางที่ 4.6 โดยสเปกตรัมของ CMR จะพบการสั่นของพันธะ C=O stretching ที่ 1744 cm^{-1} ซึ่งแสดงถึงหมู่คาร์บอกซิลจากกรดไขมันใน CMR (Buntem et al., 2016) รวมถึง หมู่ acetyl และ ester ในเฮมิเซลลูโลสหรือหมู่คาร์บอกซิลใน ferulic และ p-coumeric ซึ่งเป็นส่วนประกอบของลิกนิน (Ngha et al., 2014) ในขณะที่สเปกตรัมของ CMR_1 ไม่ปรากฏการสั่นของพันธะ C=O stretching แสดงว่าสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์สามารถกำจัดเฮมิเซลลูโลส ลิกนิน และกรดไขมันได้



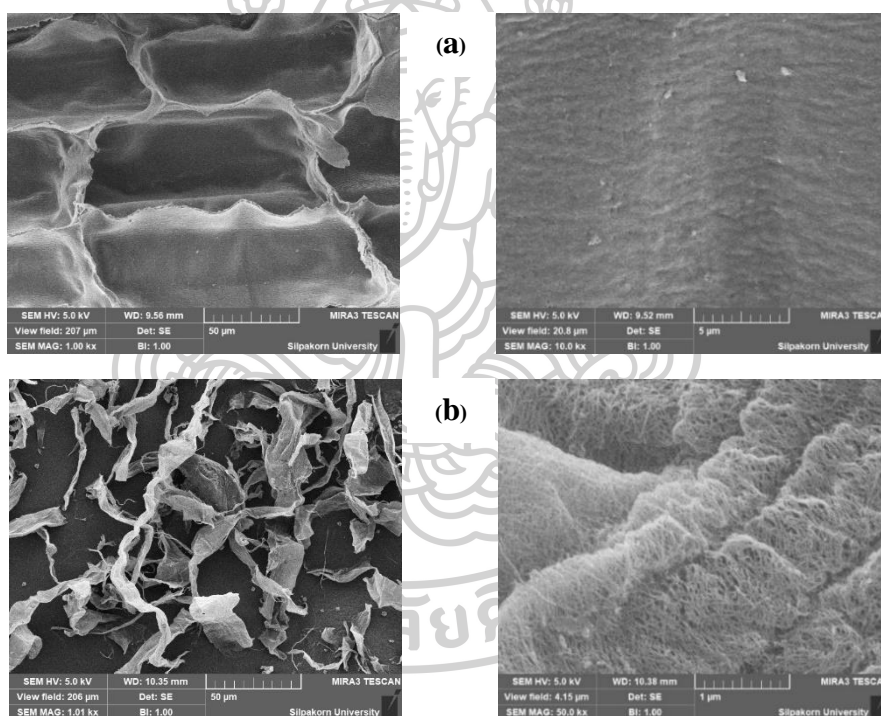
ภาพที่ 4.43 FT-IR spectra ของ CMR และ CMR_1

ตารางที่ 4.9 ลักษณะการสั่นของพันธะ และเลขคลื่น (cm^{-1}) ของตัวอย่าง CMR และ CMR_1

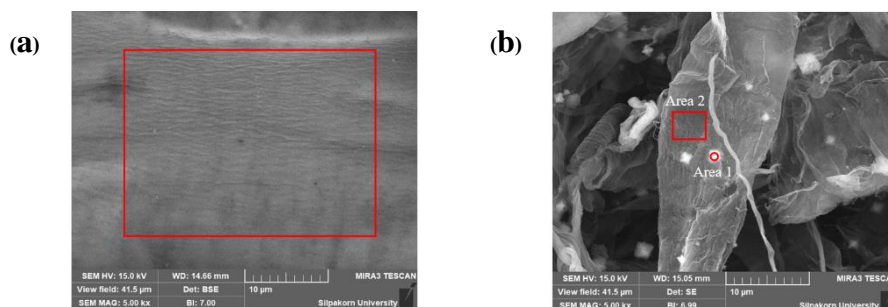
ลักษณะการสั่นของพันธะ	เลขคลื่น (cm^{-1}) ของตัวอย่าง	
	CMR	CMR_1
O-H stretching	3329	3326
C-H stretching	2953	2918
C=O stretching	1744	-
O-H bending	1637	1639
C-H bending	1431, 1377, 1317	1429, 1370, 1316
C-O-C stretching (Pyranose ring skeletal)	1148	1159
C-O stretching 2° alcohol	1056	1054

2) การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM-EDX

จากผลการวิเคราะห์ CMR และ CMR_1 ด้วยเทคนิค SEM ดังภาพที่ 4.14 (a) และ (b) ตามลำดับ พบว่า CMR มีลักษณะคล้ายรังผึ้ง พื้นผิวมีลักษณะเรียบ เนื่องจากมีสารปกคลุมอยู่บนพื้นผิว ดังภาพ 4.15 (a) ในขณะที่พื้นผิวของ CMR_1 จะมีลักษณะขรุขระจากการที่เส้นใยขนาดนาโนแยกตัวจากกัน ดังภาพที่ 4.15 (b) สำหรับผลการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบด้วยเทคนิค EDX แสดงดังในภาพที่ 4.16 พบ C และ O บนพื้นผิวของ CMR ในขณะที่พื้นผิวของ CMR_1 ซึ่งมีการทำการวิเคราะห์สองบริเวณที่แตกต่างกัน พบว่ามีธาตุ C, O, Na, Mg, Al, Si และ Ca เป็นองค์ประกอบ (Fonseca et al., 2015) แสดงให้เห็นว่าสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ช่วยกำจัดกรดไขมันและสารเจือปนต่าง ๆ ออกจากเส้นใยทำให้เห็นองค์ประกอบที่อยู่ภายใน



ภาพที่ 4.44 บริเวณพื้นผิวที่ตรวจสอบของ (a) CMR และ (b) CMR_1

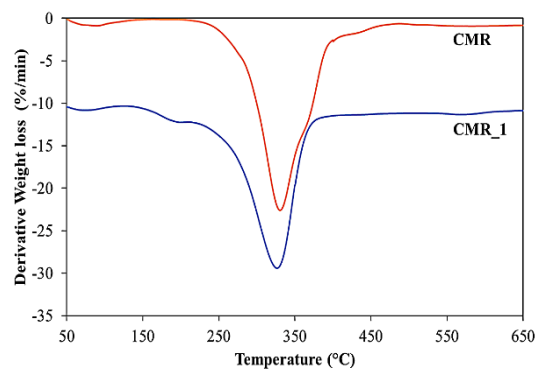


ตัวอย่าง	Atomic %						
	C	O	Na	Mg	Al	Si	Ca
CMR	51.36	48.64	-	-	-	-	-
CMR_1 (Area 1)	53.73	40.53	1.80	0.45	1.19	1.91	0.38
CMR_1 (Area 2)	58.12	38.60	0.90	0.58	0.81	0.98	-

ภาพที่ 4.45 ผล EDX ของ (a) CMR และ (b) CMR_1

3) การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA

จากการวิเคราะห์ตัวอย่าง CMR และ CMR_1 ด้วยเทคนิค TGA ได้ thermogram ดังภาพที่ 4.17 และผลการวิเคราะห์ดังตารางที่ 4.7 โดยขั้นแรกของทั้งสองตัวอย่างจะเป็นการระเหยของน้ำ ตัวอย่าง CMR ขั้นที่สองจะเป็นการสลายตัวของเฮมิเซลลูโลส เซลลูโลส ลิกนิน กรดไขมันและสารอินทรีย์อื่น ๆ (Ngah et al., 2014) สำหรับตัวอย่าง CMR_1 ขั้นที่สองจะเป็นการสลายตัวของสารระเหยง่าย ในขณะที่ขั้นสุดท้ายจะเป็นการสลายตัวของเซลลูโลส



ภาพที่ 4.46 Thermogram (a) CMR และ (b) CMR_1

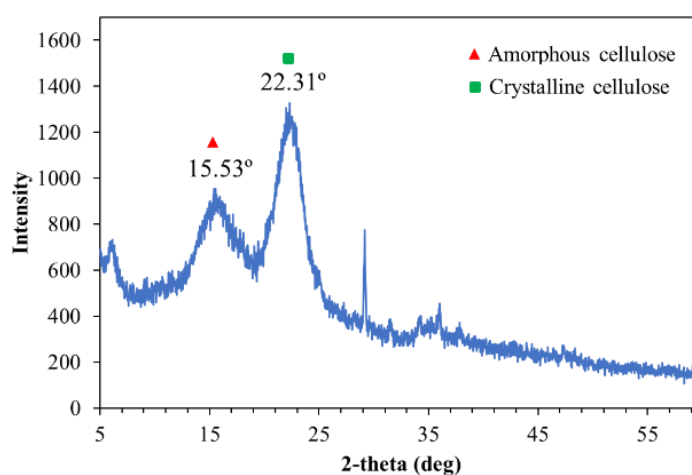
ตารางที่ 4.10 การวิเคราะห์ข้อมูล TGA จากการสลายตัวของเซลลูโลส

ตัวอย่าง	ขั้นตอนการเกิด decomposition	อุณหภูมิ (°C)			ร้อยละการหายไป ของน้ำหนัก	
		เริ่ม	สุดท้าย	Tp*	แต่ละขั้น	รวม
CMR	1 st	50.21	184.1	90.26	2.78	95.46
	2 nd (เฮมิเซลลูโลส เซลลูโลส ลิกนิน กรดไขมันและ สารอินทรีย์อื่น ๆ)	184.1	663.83	330.45	92.68	
CMR_1	1 st	50.14	127.24	75.45	2.24	93.64
	2 nd	127.24	209.99	199.86	5.22	
	3 rd (เซลลูโลส)	209.99	663.76	327.00	86.18	

Tp* คือ อุณหภูมิที่เกิดการสลายตัวมากที่สุดในแต่ละช่วงของการสลายตัว

4) การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD

เมื่อศึกษาความเป็นผลึกของเส้นใยเซลลูโลสของตัวอย่าง CMR_1 ด้วยเทคนิค XRD ได้ผลการศึกษาดังภาพที่ 4.18 และจากการคำนวณพบว่าความเป็นผลึกของ CMR_1 มีค่าเท่ากับ 28.18%

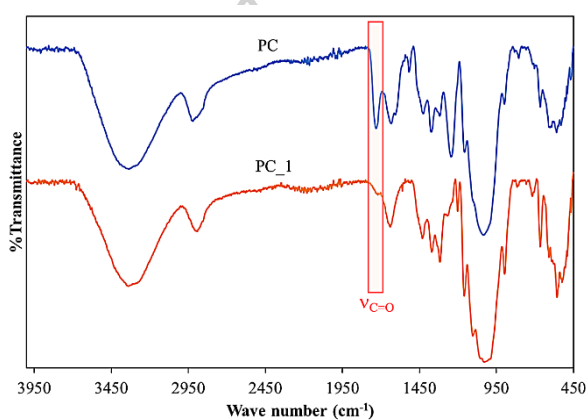


ภาพที่ 4.47 XRD ของ CMR_1

4.1.4 การวิเคราะห์ตัวอย่างเส้นใยจากแกนสับปะรด

1) การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR

จากการศึกษาหมู่ฟังก์ชันในตัวอย่าง PC และ PC_1 ด้วยเทคนิค FT-IR ได้สเปกตรัมดังภาพที่ 4.19 และผลการวิเคราะห์ในตารางที่ 4.8 โดยสเปกตรัมของ PC จะพบการสั่นของพันธะ C=O stretching ที่ 1730 cm^{-1} แสดงถึงหมู่ ester ในเฮมิเซลลูโลส และพบการสั่นของ aromatic skeletal ในลิกนินที่ 1516 cm^{-1} (Wee et al., 2020) ซึ่งไม่ปรากฏในสเปกตรัมของ PC_1 แสดงว่าสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์สามารถละลายลิกนิน และเฮมิเซลลูโลสออกจากเส้นใยพืชได้



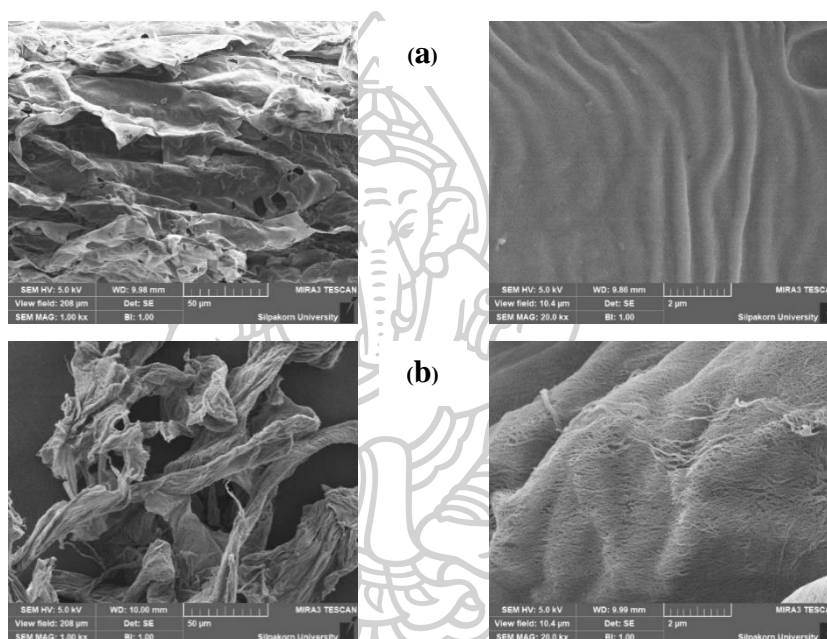
ภาพที่ 4.48 FT-IR spectra ของ PC และ PC_1

ตารางที่ 4.11 ลักษณะการสั่นของพันธะ และเลขคลื่น (cm^{-1}) ของตัวอย่าง PC และ PC_1

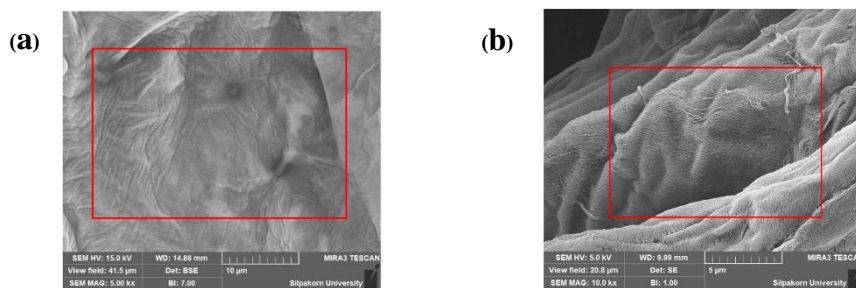
ลักษณะการสั่นของพันธะ	เลขคลื่น (cm^{-1}) ของตัวอย่าง	
	PC	PC_1
O-H stretching	3336	3336
C-H stretching	2918	2918
C=O stretching	1730	-
O-H bending	1632	1638
aromatic skeletal (lignin)	1516	-
C-H bending	1422, 1371, 1315	1430, 1369, 1316
C-O-C stretching (Pyranose ring skeletal)	1156	1158
C-O stretching 2° alcohol	1034	1051

2) การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM-EDX

จากผลการวิเคราะห์ PC และ PC_1 ด้วยเทคนิค SEM ดังภาพที่ 4.20 (a) และ (b) ตามลำดับ พบว่า PC มีลักษณะเหมือนผนังเซลล์พืชที่หดตัวจากการดึงน้ำออก พื้นผิวมีความขรุขระ และมีร่องขนาดเล็ก ดังรูป 4.20 (a) ในขณะที่ PC_1 จะพบเส้นใยขนาดนาโนแยกตัวออกจากกัน ดังรูป 4.20 (b) สำหรับผลการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบด้วยเทคนิค EDX แสดงดังในภาพที่ 4.21 พบว่าทั้งสองตัวอย่างมีธาตุ C และ O เป็นองค์ประกอบ (Rosales, Escudero, Pazos, & Sanromán, 2019)



ภาพที่ 4.49 บริเวณพื้นผิวที่ตรวจสอบของ (a) PC และ (b) PC_1

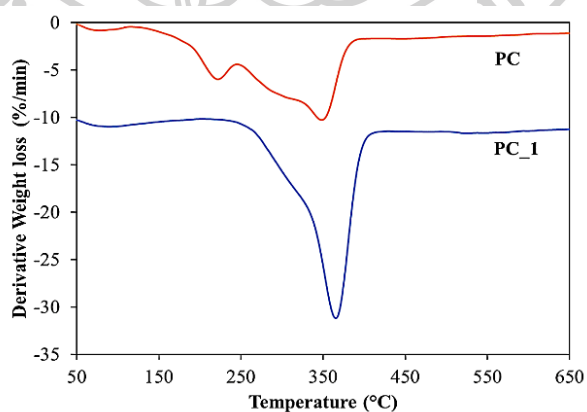


ตัวอย่าง	Atomic %	
	C	O
PC	51.27	48.73
PC_1	54.34	45.66

ภาพที่ 4.50 ผล EDX ของ (a) PC และ (b) PC_1

3) การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA

จากการวิเคราะห์ตัวอย่าง PC และ PC_1 ด้วยเทคนิค TGA ได้ thermogram ดังภาพที่ 4.22 และผลการวิเคราะห์ดังตารางที่ 4.9 โดยขั้นแรกของทั้งสองตัวอย่างจะเป็นการระเหยของน้ำ และพบว่าแกนสับปะรดมีเอมิเซลลูโลส เซลลูโลส และลิกนินอยู่ในเส้นใย (Rosales et al., 2019) ดังนั้นในขั้นที่สองของตัวอย่าง PC จะเป็นการสลายตัวของเอมิเซลลูโลส ส่วนขั้นที่สามเป็นการสลายตัวของลิกนินและเซลลูโลส ในขณะที่ขั้นที่สอง PC_1 จะเป็นการสลายตัวของเซลลูโลส



ภาพที่ 4.51 Thermogram (a) PC และ (b) PC_1

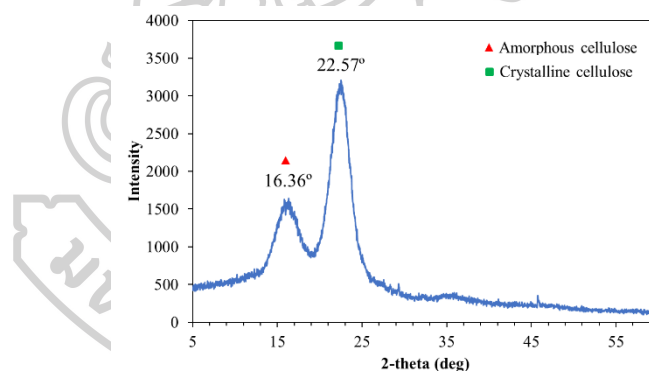
ตารางที่ 4.12 การวิเคราะห์ข้อมูล TGA จากการสลายตัวของเซลลูโลส

ตัวอย่าง	ขั้นตอนการเกิด decomposition	อุณหภูมิ (°C)			ร้อยละการหายไปของน้ำหนัก	
		เริ่ม	สุดท้าย	Tp*	แต่ละขั้น	รวม
PC	1 st	50.13	116.45	78.39	2.16	88.20
	2 nd (เฮมิเซลลูโลส)	116.45	245.54	222.06	17.37	
	3 rd (ลิกนินและเซลลูโลส)	245.54	663.71	348.38	68.67	
PC_1	1 st	50.10	204.29	90.97	4.35	88.16
	2 nd (เซลลูโลส)	204.29	663.77	365.59	83.81	

Tp* คือ อุณหภูมิที่เกิดการสลายตัวมากที่สุดในแต่ละช่วงของการสลายตัว

4) การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD

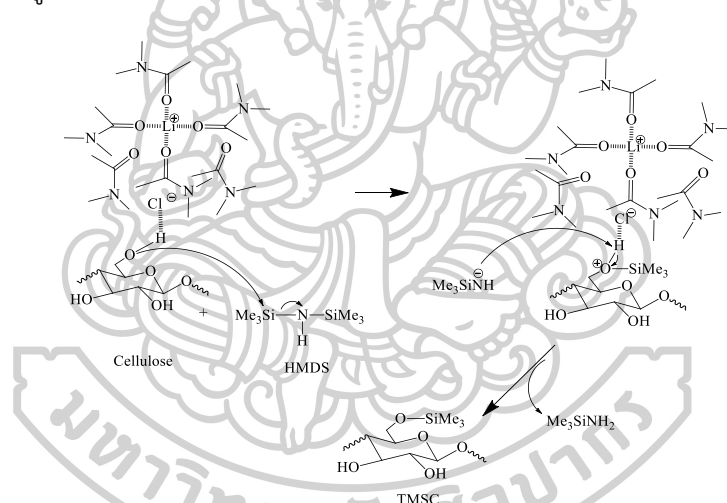
เมื่อศึกษาความเป็นผลึกของเส้นใยเซลลูโลสของตัวอย่าง CMR_1 ด้วยเทคนิค XRD ได้ผลการศึกษาดังภาพที่ 4.23 และจากการคำนวณพบว่าความเป็นผลึกของ PC_1 มีค่าเท่ากับ 48.46 %



ภาพที่ 4.52 XRD ของ PC_1

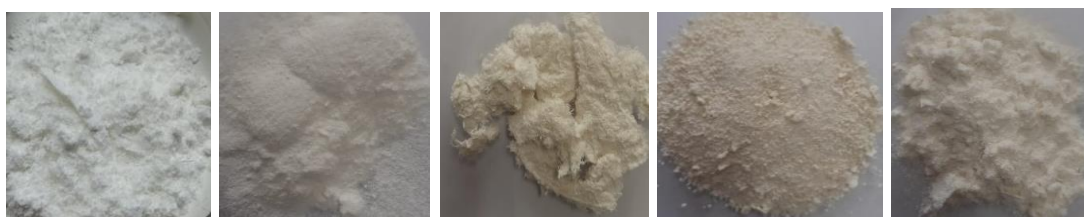
4.2 การสังเคราะห์ TMSC

ในงานวิจัยนี้ได้นำเซลลูโลส 4 ชนิด คือ CH_1, CS_1, CMR_1, และ PC_1 มาสังเคราะห์ TMSC โดยนำเซลลูโลสมาแช่ในน้ำปราศจากไอออนเพื่อทำให้เส้นใยเซลลูโลสคลายตัวออกจากกัน โดยมีโมเลกุลของน้ำเข้าไปแทรกระหว่างเส้นใยทำให้พันธะไฮโดรเจนระหว่างสายของเซลลูโลสอ่อนลง เมื่อนำไปให้ความร้อนในตัวทำละลาย DMA/LiCl พันธะไฮโดรเจนระหว่างสายของเซลลูโลสจะถูกทำลาย เนื่องจาก Cl^- จะไปเกิด interaction กับ H ของหมู่ไฮดรอกซิลของเซลลูโลส ในขณะที่ Li^+ จะถูกล้อมรอบด้วยโมเลกุลของ DMA ทำให้สายเซลลูโลสไม่กลับมารวมตัวกันอีก เซลลูโลสจึงกระจายตัวในตัวทำละลายกลายเป็นสารละลายเนื้อเดียวกัน จากนั้นจึงนำมาทำปฏิกิริยากับ HMDS โดยอิเล็กตรอนจาก O ของหมู่ไฮดรอกซิลของเซลลูโลสจะไปเกิด interaction กับ Si ของหมู่ TMS ทำให้ N^-HSiMe_3 หลุดออก จากนั้น N^-HSiMe_3 ที่หลุดออกมาจะเข้าไปเกิด interaction กับ H ของหมู่ไฮดรอกซิลของเซลลูโลส ดังรายละเอียดกลไกในภาพที่ 4.25 ได้ผลิตภัณฑ์เป็น TMSC



ภาพที่ 4.53 กลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง cellulose และ HMDS

TMSC ที่สังเคราะห์ได้คือ CH_TMSC, CS_TMSC, CMR_TMSC และ PC_TMSC จากเซลลูโลสที่ได้จากเปลือกข้าวโพด (CH_1) ไหมข้าวโพด (CS_1) กากมะพร้าว (CMR_1) และแกนสับปะรด (PC_1) ตามลำดับ โดยลักษณะของ TMSC ที่ได้จากเยื่อแต่ละชนิดแสดงในภาพที่ 4.26 โดยมีการนำไปเปรียบเทียบกับ C_TMSC ซึ่งเป็น TMSC ที่สังเคราะห์มาจาก commercial cellulose พบว่า C_TMSC, CH_TMSC และ CMR_TMSC จะมีลักษณะเป็นผง ในขณะที่ CS_TMSC และ PC_TMSC จะมีบางส่วนที่เป็นผง และบางส่วนยังคงมีลักษณะความเป็นเส้นใยอยู่ และแสดงผล %yield ที่ได้ในตารางที่ 4.12



(a) C_TMSC (b) CH_TMSC (c) CS_TMSC (d) CMR_TMSC (e) PC_TMSC

ภาพที่ 4.54 ลักษณะของตัวอย่าง (a) C_TMSC, (b) CH_TMSC, (c) CS_TMSC, (d) CMR_TMSC และ (e) PC_TMSC

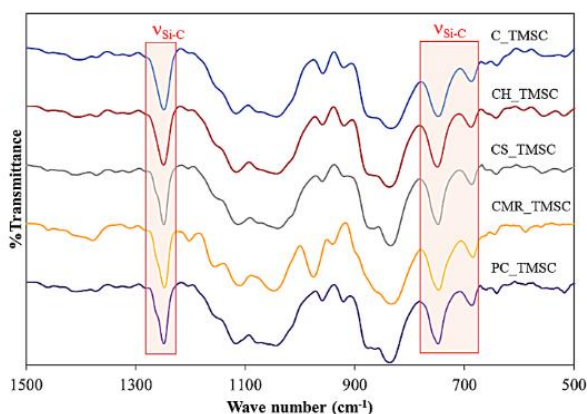
ตารางที่ 4.13 แสดง %yield ของ TMSC ที่สังเคราะห์ได้จาก CH_1, CS_1, CMR_1 และ PC_1

ตัวอย่าง	%Yield
CH_TMSC	72.39
CS_TMSC	82.48
CMR_TMSC	88.32
PC_TMSC	75.01

จากนั้นนำ CH_TMSC, CS_TMSC, CMR_TMSC และ PC_TMSC TMSC ที่สังเคราะห์ได้มาตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเทคนิค FT-IR, SEM-EDX, NMR และ TGA ตามลำดับ แล้วนำมาเปรียบเทียบกับ C_TMSC ซึ่งเป็น TMSC ที่สังเคราะห์ได้จาก commercial cellulose

4.2.1 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR

ผลการวิเคราะห์ C_TMSC, CH_TMSC, CS_TMSC, CMR_TMSC และ PC_TMSC ตามลำดับด้วยเทคนิค FT-IR ได้สเปกตรัมดังรูป 4.27 และผลการวิเคราะห์ในตาราง 4.13 โดยสเปกตรัมของทุกตัวอย่างพบการสั่นของพันธะ Si-C stretching ที่ 1249, 837 และ 748 cm^{-1} แสดงว่ามีการแทนที่ไฮโดรเจนในหมู่ไฮดรอกซิลของเซลลูโลสด้วยหมู่ TMS ซึ่งช่วยยืนยันได้ว่าสามารถสังเคราะห์ trimethylsilyl cellulose ได้ (Puspasari, Pradeep, & Peinemann, 2015)



ภาพที่ 4.55 FT-IR spectra ของ C_TMSC, CH_TMSC, CS_TMSC, CMR_TMSC และ PC_TMSC

ตารางที่ 4.14 ลักษณะการสั่นของพันธะ และเลขคลื่น (cm^{-1}) ของตัวอย่าง C_TMSC, CH_TMSC, CS_TMSC, CMR_TMSC และ PC_TMSC

ลักษณะการสั่นของพันธะ	เลขคลื่น (cm^{-1}) ของตัวอย่าง				
	C_TMSC	CH_TMSC	CS_TMSC	CMR_TMSC	PC_TMSC
O-H stretching	3484	3478	3480	3466	3477
C-H stretching	2958	2957	2955	2956	2957
O-H bending	1631	1639	1645	1636	1635
C-H bending	1415, 1373, 1313	1406, 1371, 1312	1413, 1371, 1313	1459, 1379, 1310	1458, 1373, 1311
C-O-C stretching (Pyranose ring skeletal)	1061	1044	1041	1048	1044
C-O stretching 2° alcohol	1121	1117	1115	1110	1117
Si-CH ₃ stretching	1251, 843, 751	1249, 837, 748	1249, 837, 749	1248, 833, 747	1249, 837, 748

นอกจากนี้ยังสามารถนำข้อมูลพื้นที่ใต้กราฟการดูดกลืนแสงรังสีอินฟราเรด (ภาพที่ 4.28) ของ O-H stretching ($\sim 3500 \text{ cm}^{-1}$) และ C-H stretching ($\sim 2900 \text{ cm}^{-1}$) ของตัวอย่าง C_TMSC, CH_TMSC, CS_TMSC, CMR_TMSC และ PC_TMSC มาคำนวณค่า Degree of substitution (DS) หรือระดับการแทนที่ H ของหมู่ไฮดรอกซิลของ glucose unit ด้วยหมู่ trimethylsilyl (TMS)

โดยใช้กราฟมาตรฐานของ Mormann (Mormann, Demeter, & Wagner, 1999) จากกราฟจะได้สมการคำนวณค่า DS ดังนี้

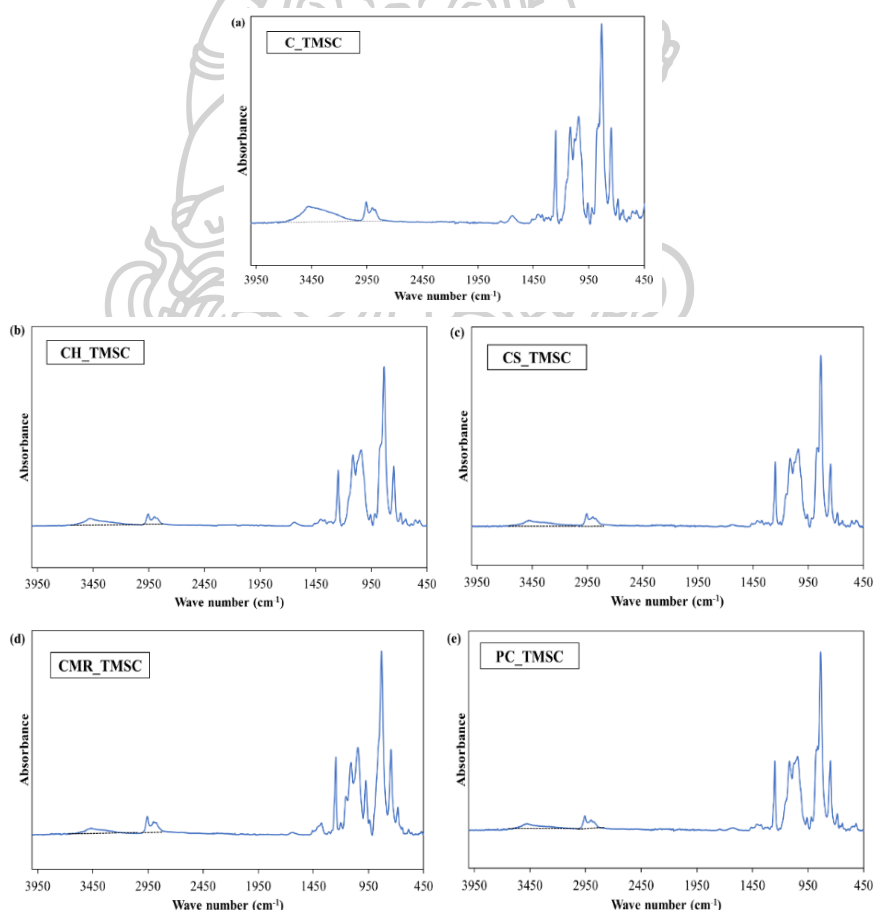
$$DS = \frac{4.05 - \frac{A_{OH}}{A_{CH}}}{1.37}$$

โดยที่ DS คือ Degree of substitution หรือระดับการแทนที่

A_{OH} คือ พื้นที่ใต้กราฟการดูดกลืนแสงรังสีอินฟราเรดของ O-H stretching ($\sim 3500 \text{ cm}^{-1}$)

A_{CH} คือ พื้นที่ใต้กราฟการดูดกลืนแสงรังสีอินฟราเรดของ C-H stretching ($\sim 2900 \text{ cm}^{-1}$)

ผลการคำนวณค่า DS ของตัวอย่าง C_TMSC, CH_TMSC, CS_TMSC, CMR_TMSC และ PC_TMSC แสดงในตารางที่ 4.14



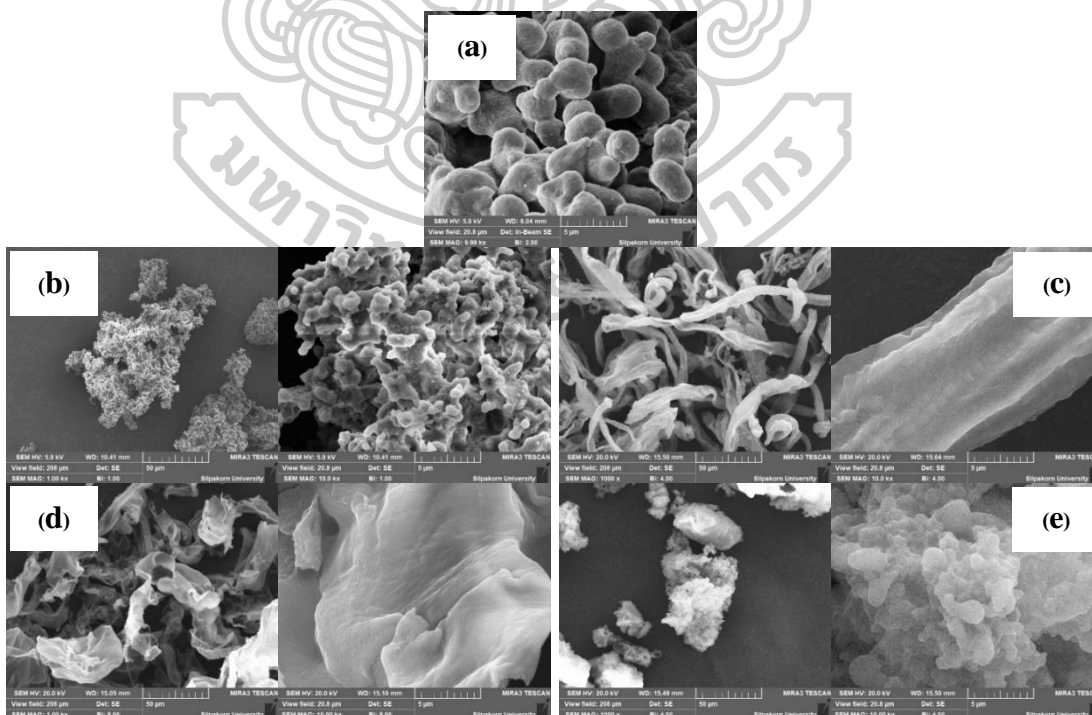
ภาพที่ 4.56 FT-IR spectra (absorbance) ของ (a) C_TMSC, (b) CH_TMSC, (c) CS_TMSC, (d) CMR_TMSC และ (e) PC_TMSC

ตารางที่ 4.15 ค่า DS จากข้อมูล FT-IR ของตัวอย่าง CH_TMSC, CS_TMSC, CMR_TMSC และ PC_TMSC

ตัวอย่าง	A _{OH}	A _{CH}	DS
C_TMSC	2.00	2.08	2.26
CH_TMSC	2.72	1.74	1.81
CS_TMSC	9.29	4.64	1.48
CMR_TMSC	1.90	1.97	2.26
PC_TMSC	3.84	2.60	1.87

4.2.2 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM-EDX

ผลการวิเคราะห์ C_TMSC, CH_TMSC, CS_TMSC, CMR_TMSC และ PC_TMSC ด้วยเทคนิค SEM ดังภาพที่ 4.29 พบว่าพื้นผิวของ CH_TMSC และ PC_TMSC มีลักษณะคล้ายกับ C_TMSC ในขณะที่พื้นผิวของ CS_TMSC และ CMR_TMSC ยังคงมีลักษณะเป็นความเป็นเส้นใย สำหรับผลการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบด้วยเทคนิค EDX แสดงดังตารางที่ 4.15 พบว่าทุกตัวอย่างมีธาตุ C, O และ Si เป็นองค์ประกอบ แสดงว่ามีการแทนที่ H ของหมู่ไฮดรอกซิลของเซลลูโลสด้วยหมู่ trimethylsilyl



ภาพที่ 4.57 บริเวณพื้นผิวที่ตรวจสอบของ (a) C_TMSC, (b) CH_TMSC, (c) CS_TMSC, (d) CMR_TMSC และ (e) PC_TMSC

ตารางที่ 4.16 ผล EDX ของ (a) C_TMSC, (b) CH_TMSC, (c) CS_TMSC, (d) CMR_TMSC และ (e) PC_TMSC

ตัวอย่าง	Atomic %		
	C	O	Si
C_TMSC	58.74	25.97	15.29
CH_TMSC	58.30	32.36	9.34
CS_TMSC	70.57	26.14	3.29
CMR_TMSC	64.72	28.98	6.29
PC_TMSC	62.79	31.57	5.64

จากปริมาณขององค์ประกอบธาตุสามารถนำมาคำนวณค่า Degree of substitution (DS) หรือระดับการแทนที่ได้จากสมการต่อไปนี้ (He et al., 2014)

$$DS = \frac{5 \times Si\%}{O\%}$$

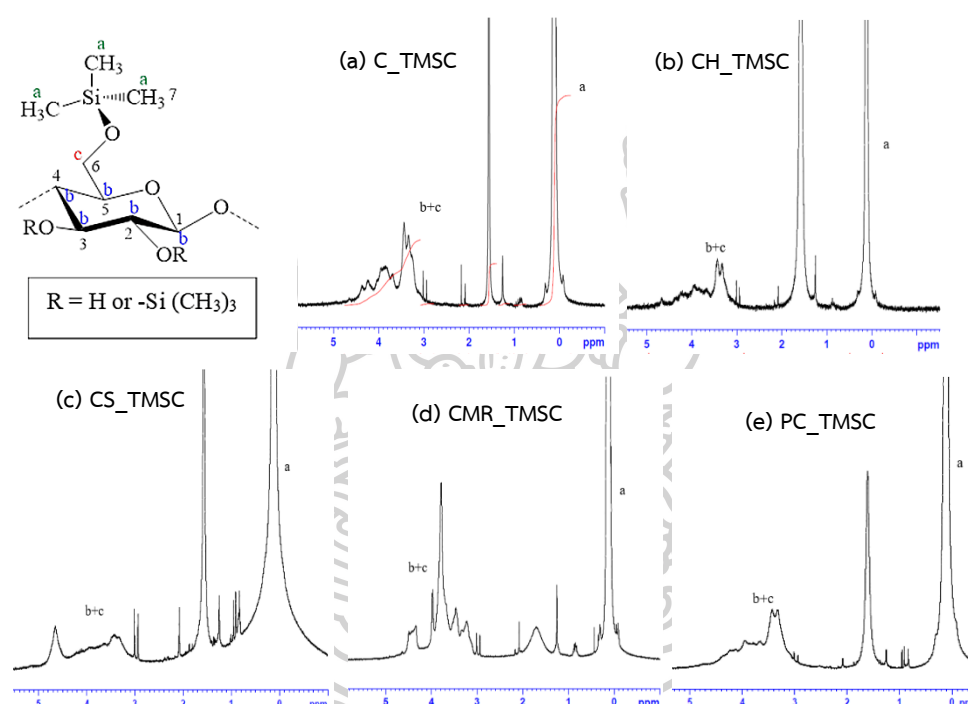
โดยที่ DS คือ Degree of substitution (DS) หรือระดับการแทนที่, Si% คือ ปริมาณ Si (atomic %), O% คือ ปริมาณ O (atomic %) และตัวเลข 5 ในสมการมาจากจำนวนธาตุออกซิเจนใน 1 unit ของ anhydroglucose ที่อยู่ในเซลล์โลส ผลการคำนวณค่า DS ของตัวอย่าง C_TMSC, CH_TMSC, CS_TMSC, CMR_TMSC และ PC_TMSC จากข้อมูล EDX แสดงในตารางที่ 4.16

ตารางที่ 4.17 ค่า DS จากข้อมูล EDX ของตัวอย่าง C_TMSC, CH_TMSC, CS_TMSC, CMR_TMSC และ PC_TMSC

ตัวอย่าง	DS
C_TMSC	2.94
CH_TMSC	1.44
CS_TMSC	0.63
CMR_TMSC	1.09
PC_TMSC	0.89

4.2.3 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$

วิเคราะห์ตัวอย่าง C_TMSC, CH_TMSC, CS_TMSC, CMR_TMSC และ PC_TMSC ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ ได้สเปกตรัมดังภาพที่ 4.30 จาก $^1\text{H-NMR}$ spectrum ปรากฏสัญญาณของโปรตอน a ที่ δ ประมาณ 0 ppm ซึ่งเป็นโปรตอนของหมู่ trimethylsilyl จะมีค่า chemical shift น้อยที่สุดเนื่องจากถูก shield มากที่สุด และปรากฏสัญญาณของโปรตอน b ของวง anhydroglucose ซึ่งอยู่ในช่วงเดียวกันของโปรตอน c ของหมู่ $-\text{CH}_2-$ ที่ $\delta = 3.0\text{-}4.9$ ppm (Livazovic, Li, Behzad, Peinemann, & Nunes, 2015)



ภาพที่ 4.58 $^1\text{H-NMR}$ spectrum ของ (a) C_TMSC, (b) CH_TMSC, (c) CS_TMSC, (d) CMR_TMSC และ (e) PC_TMSC

การคำนวณค่า Degree of substitution (DS) หรือระดับการแทนที่ คิดจาก 1 unit glucose ของเซลลูโลส ซึ่งคิดในกรณีที่มีหมู่ TMS แทนที่หมู่ไฮดรอกซิลของเซลลูโลส 1 หมู่ การคำนวณขึ้นอยู่กับลักษณะของสัญญาณ $^1\text{H-NMR}$ โดยจะคำนวณจากพื้นที่ใต้พีคของโปรตอน a ($A_{(a)}$) และ b+c ($A_{(b+c)}$) ดังนี้ (Puspasari et al., 2015)

$$DS = \frac{7}{9} \times \frac{A_{(a)}}{A_{(b+c)}}$$

ได้ค่า DS ของตัวอย่าง C_TMSC, CH_TMSC, CS_TMSC, CMR_TMSC และ PC_TMSC ดังแสดงในตารางที่ 4.17

ตารางที่ 4.18 ค่า DS จากข้อมูล NMR ของตัวอย่าง C_TMSC, CH_TMSC, CS_TMSC, CMR_TMSC และ PC_TMSC

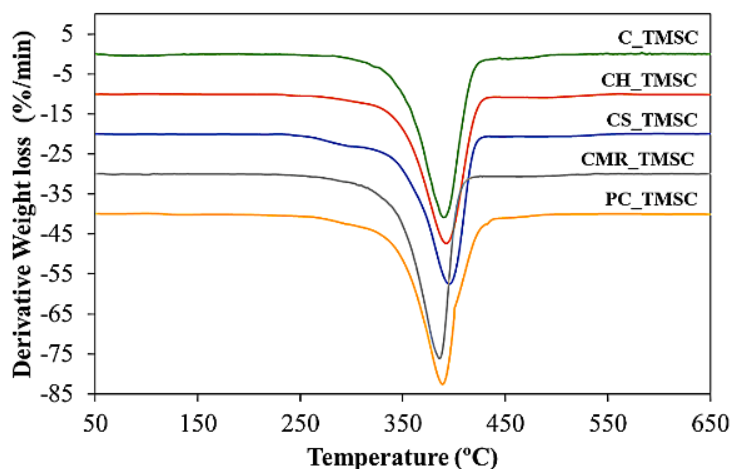
ตัวอย่าง	DS
C_TMSC	2.49
CH_TMSC	1.91
CS_TMSC	4.57
CMR_TMSC	2.99
PC_TMSC	3.26

4.2.4 การวิเคราะห์ค่า DS จากเทคนิค FT-IR, SEM-EDX และ NMR

การวิเคราะห์ค่า DS ด้วยเทคนิค NMR เป็นเทคนิคที่ดีที่สุดสำหรับการหาค่า DS เนื่องจากเป็นเทคนิคเดียวที่วิเคราะห์ตัวอย่างในรูปสารละลาย ทำให้ทุกส่วนของสารละลายได้รับสนามแม่เหล็กพอๆ กันจึงทำให้สัญญาณที่ได้มาจากการเฉลี่ยของทุกสัดส่วนของสารตัวอย่าง ส่วนเทคนิค EDX และ FT-IR เป็นเทคนิคที่วิเคราะห์บริเวณพื้นผิวของตัวอย่าง ซึ่งอาจเป็นตัวแทนของตัวอย่างไม่ได้ทั้งหมด และมีความคลาดเคลื่อนจากสูตรที่นำมาคำนวณ

4.2.5 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA

จากการวิเคราะห์ตัวอย่าง trimethylsilyl cellulose ได้แก่ C_TMSC, CH_TMSC, CS_TMSC, CMR_TMSC และ PC_TMSC ด้วยเทคนิค TGA ซึ่งเป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์ความเสถียรเชิงความร้อนของเซลลูโลส ได้ Thermogram ของ C_TMSC, CH_TMSC, CS_TMSC, CMR_TMSC และ PC_TMSC แสดงในภาพที่ 4.31 และผลการวิเคราะห์ดังตารางที่ 4.18 ตามลำดับ จากการวิเคราะห์อุณหภูมิที่เกิดการสลายตัวของเซลลูโลสของตัวอย่าง trimethylsilyl cellulose พบว่ามีค่า T_p^* มากกว่าเซลลูโลสที่ถูกสกัดด้วยสารละลายไซเตียมไฮดรอกไซด์เนื่องจากตัวอย่าง trimethylsilyl cellulose มีการแทนที่ของหมู่ trimethylsilyl ทำให้มีความเสถียรเชิงความร้อนมากขึ้น (Petzold et al., 2003)



ภาพที่ 4.59 Thermogram ของ C_TMSC, CH_TMSC, CS_TMSC, CMR_TMSC และ PC_TMSC

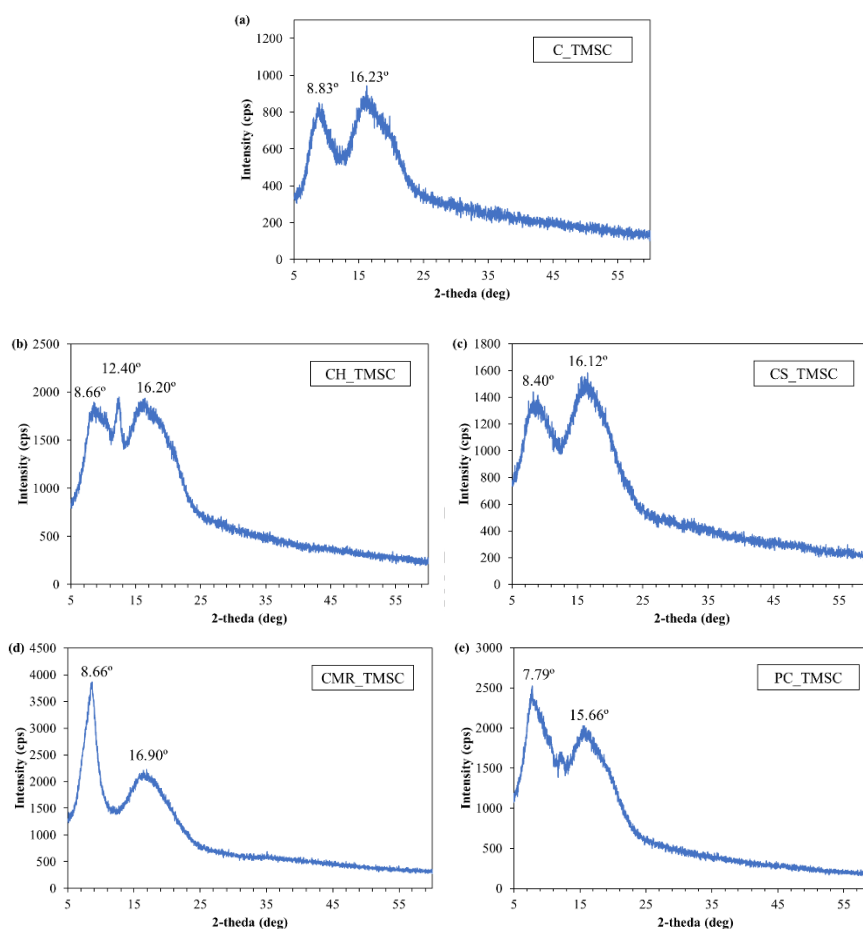
ตารางที่ 4.19 การวิเคราะห์ข้อมูล TGA จากการสลายตัวของ trimethylsilyl cellulose

ตัวอย่าง	อุณหภูมิ (°C)			ร้อยละการหายไปของน้ำหนัก
	เริ่ม	สุดท้าย	Tp*	
C_TMSC	50.19	460.63	389.74	97.71
CH_TMSC	50.09	457.52	392.42	94.40
CS_TMSC	50.00	457.76	395.31	95.74
CMR_TMSC	50.06	458.32	385.79	96.93
PC_TMSC	50.13	457.99	388.90	98.73

Tp* คือ อุณหภูมิที่เกิดการสลายตัวมากที่สุดในแต่ละช่วงของการสลายตัว

4.2.6 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD

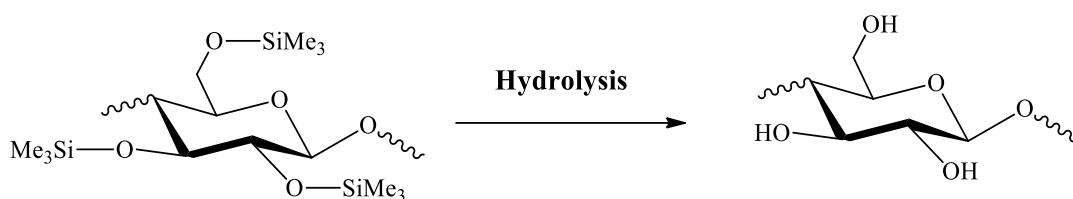
วิเคราะห์ตัวอย่าง CH_TMSC, CS_TMSC, CMR_TMSC และ PC_TMSC ด้วยเทคนิค XRD ซึ่งผลการศึกษาแสดงในภาพที่ 4.32 พบว่าสเปกตรัมไม่ปรากฏ diffraction peak ที่ $2\theta = 22^\circ$ (เซลลูโลสส่วนที่เป็นผลึก) เนื่องมาจากการเตรียม TMSC สามารถทำลายพันธะไฮโดรเจนระหว่างสายของเซลลูโลสด้วยตัวทำละลาย DMA/LiCl ที่อุณหภูมิสูง ทำให้ความเป็นผลึกของเซลลูโลสหายไป นอกจากนี้ diffraction peak ที่ ประมาณ 8° ของแต่ละตัวอย่าง เป็นหลักฐานว่าเซลลูโลสเกิดปฏิกิริยาการแทนที่ H ของหมู่ไฮดรอกซิลของเซลลูโลสด้วยหมู่ trimethylsilyl โดยพิกัดนี้แสดงถึงการเพิ่มขึ้นของระยะห่างระหว่างระนาบจากเซลลูโลสเริ่มต้น (Filho et al., 2007)



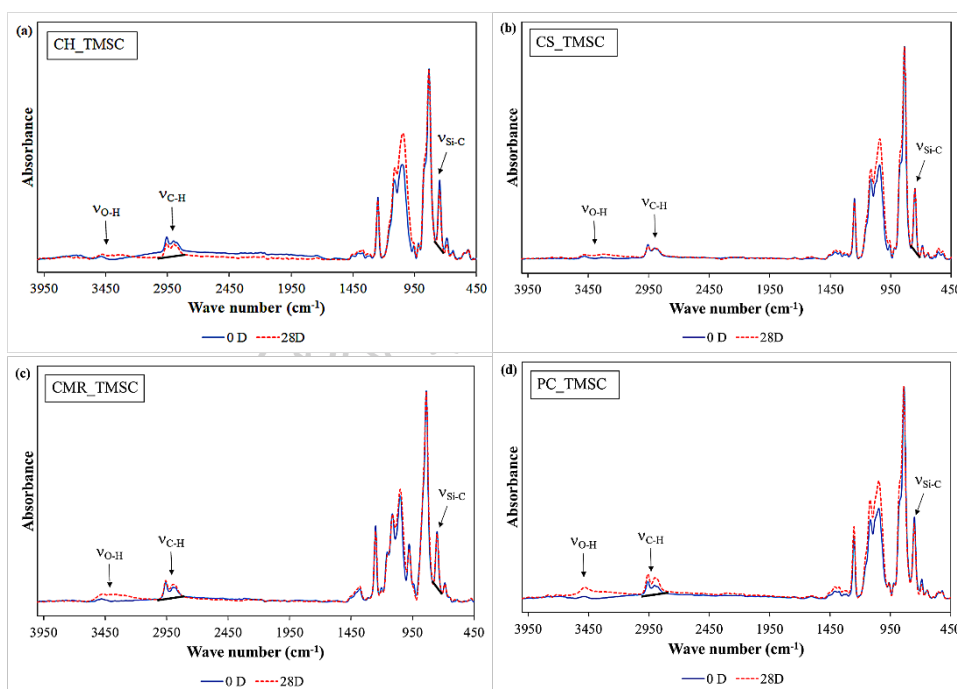
ภาพที่ 4.60 XRD ของ (a) C_TMISC, (b) CH_TMISC, (c) CS_TMISC, (d) CMR_TMISC และ (e) PC_TMISC

4.3 การเปลี่ยนแปลงของ TMSC ภายใต้ความชื้น

ฟิล์ม TMSC เมื่อสัมผัสกับน้ำ ภายใต้ความชื้น 100% RH จะเป็นการเร่งการเสื่อมสภาพ ทำให้ Cell-O-Si(CH₃)₃ (Cell = เซลลูโลส) เกิดปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสเปลี่ยนกลับมาเป็นหมู่ Cell-OH ดังเดิม ดังภาพที่ 4.33 โดยในการทดลองนี้ได้ใช้เทคนิค FT-IR ในโหมด Absorbance เพื่อเทียบอัตราส่วนพื้นที่ใต้พีคระหว่าง $\nu_{\text{Si-C}}$ (785-715 cm⁻¹) / $\nu_{\text{C-H}}$ (3000-2820 cm⁻¹) ของฟิล์ม CH_TMISC, CS_TMISC, CMR_TMISC และ PC_TMISC ภายใต้ความชื้น 100% RH เป็นเวลา 28 วัน พบว่าค่าที่ได้ลดลง เนื่องจากจากพื้นที่ใต้พีคของ $\nu_{\text{Si-C}}$ ซึ่งแสดงถึงหมู่ trimethylsilyl ลดลง ในขณะที่พื้นที่ใต้พีคของ $\nu_{\text{C-H}}$ เพิ่มขึ้น ดังภาพที่ 4.34



ภาพที่ 4.61 การไฮโดรลิซิสของ TMSC กลับมาเป็นเซลลูโลส



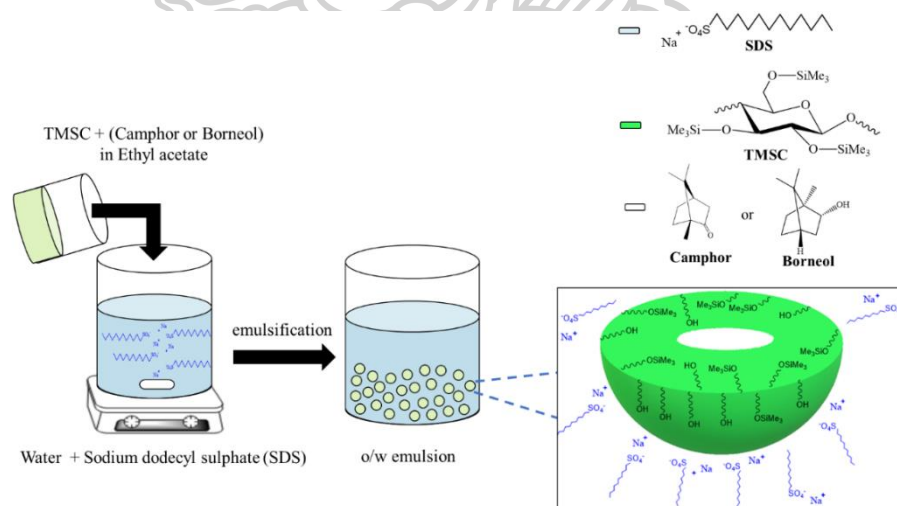
ภาพที่ 4.62 FT-IR spectra (absorbance) फिल्मของ (a) C_TMSC, (b) CH_TMSC, (c) CS_TMSC, (d) CMR_TMSC และ (e) PC_TMSC

ตารางที่ 4.20 อัตราส่วนพื้นที่ใต้พีคระหว่าง $\nu_{\text{Si-C}}$ ($785\text{--}715\text{ cm}^{-1}$)/ $\nu_{\text{C-H}}$ ($3000\text{--}2820\text{ cm}^{-1}$) ของ फिल्म CH_TMSC, CS_TMSC, CMR_TMSC และ PC_TMSC ภายใต้ความชื้น 100% RH

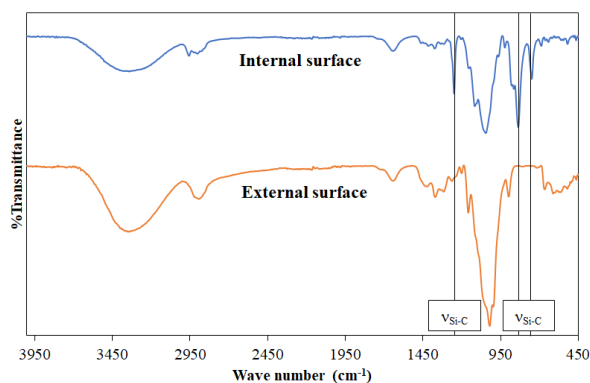
ตัวอย่าง	อัตราส่วนพื้นที่ใต้พีคระหว่าง $\nu_{\text{Si-C}}$ ($785\text{--}715\text{ cm}^{-1}$)/ $\nu_{\text{C-H}}$ ($3000\text{--}2820\text{ cm}^{-1}$)	
	0 วัน	28 วัน
CH_TMSC	1.32	1.19
CS_TMSC	1.74	1.37
CMR_TMSC	1.26	1.15
PC_TMSC	1.82	1.23

4.4 การเตรียมไมโครแคปซูลจาก TMSC

ในการเตรียม TMSC ที่ห่อหุ้มสารระเหยง่าย เช่น การบูร และพิมเสน โดยมี TMSC เป็นตัวห่อหุ้มหรือเปลือก (shell) และสารระเหยง่ายเป็นตัวที่ถูกห่อหุ้มหรือแกนกลาง (core) ให้อยู่ในรูปไมโครแคปซูล ดังกลไกในภาพที่ 4.34 โดยขั้นแรกจะเตรียม aqueous phase โดยนำ SDS ซึ่งเป็นสารลดแรงตึงผิวแบบประจุลบ ทำหน้าที่เป็นอิมัลซิไฟเออร์ (Emulsifier) เพื่อป้องกันการรวมตัวของหยดอิมัลชันมาละลายในน้ำกลั่น แล้วทำให้อิมัลชันด้วย ethyl acetate จากนั้นปรับ pH ของสารละลายให้เป็นกรด ส่วน organic phase จะนำ TMSC มาผสมกับสารระเหยง่าย (การบูรหรือพิมเสน) ละลายให้เป็นเนื้อเดียวกันใน ethyl acetate แล้วเทใส่ใน aqueous phase โดยกวนสารละลายตลอดเวลา จะทำให้เกิดไมโครแคปซูลขึ้น โดยพื้นผิวด้านนอกของไมโครแคปซูลจะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส เปลี่ยนจาก Cell-O-Si(CH₃)₃ (Cell = เซลลูโลส) กลับมาเป็นหมู่ Cell-OH ดังเดิม เนื่องจากการปรับ pH ของสารละลายให้เป็นกรด ในขณะที่ผิวด้านในของไมโครแคปซูลยังคงเป็น TMSC ดังเดิม ยืนยันได้จาก FT-IR spectra ดังภาพที่ 4.35 โดยจะพบการสั่นของพันธะ Si-C stretching ซึ่งแสดงถึงหมู่ trimethylsilyl ที่พื้นผิวด้านในของไมโครแคปซูล แต่ไม่พบการสั่นของพันธะนี้ในพื้นผิวด้านนอกของไมโครแคปซูล แสดงว่าหมู่ trimethylsilyl ถูกไฮโดรลิซิสไปเป็นหมู่ OH



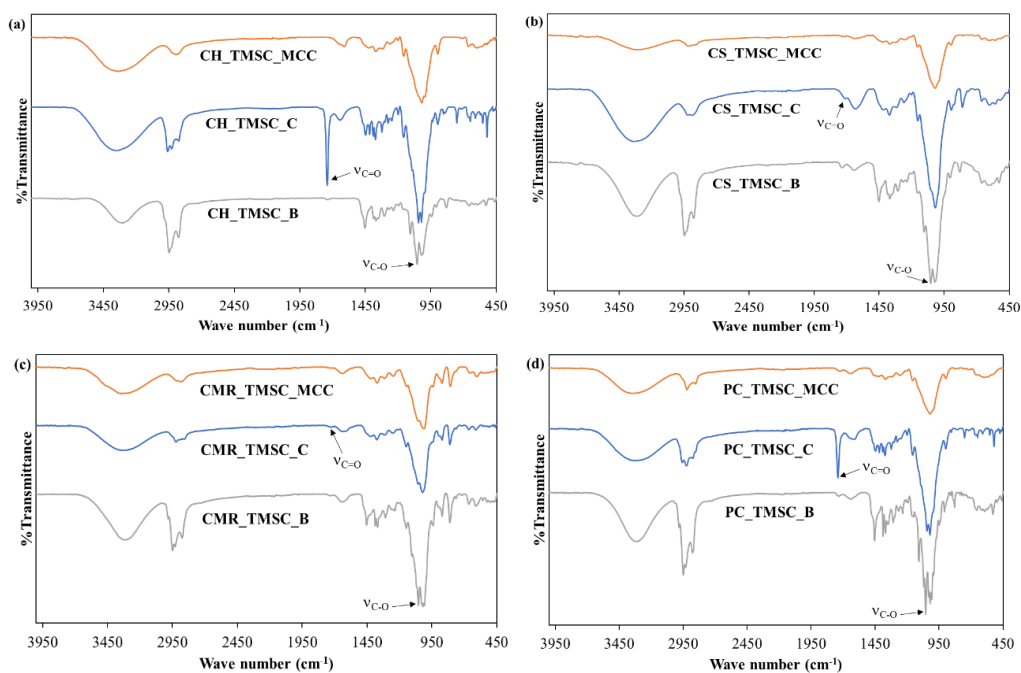
ภาพที่ 4.63 กลไกการห่อหุ้มสารระเหยง่าย (การบูรหรือพิมเสน) โดยใช้ TMSC เป็นตัวห่อหุ้ม



ภาพที่ 4.64 FT-IR spectra พื้นผิวด้านในและด้านนอกของไมโครแคปซูล

4.4.1 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR

จากการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FT-IR ของไมโครแคปซูลที่มีตัวห่อหุ้มเป็น CH₃TMSC, CS₂TMSC, CMR₂TMSC และ PC₂TMSC ตามลำดับ ได้สเปกตรัมดังแสดงในรูป 4.36 โดยไมโครแคปซูลที่ไม่ได้ใส่สารระเหยง่าย จะเรียกว่า TMSC₂MCC ส่วนไมโครแคปซูลห่อหุ้มการบูร จะเรียกว่า TMSC₂C ซึ่งปรากฏการสั่นของพันธะ C=O stretching ของการบูรที่ 1739 cm⁻¹ ในขณะที่ไมโครแคปซูลที่ห่อหุ้มพิมเสน จะเรียกว่า TMSC₂B ซึ่งปรากฏการสั่นของพันธะ C-O stretching ของพิมเสนที่ 1050 cm⁻¹ จากผลการทดลองพบว่าทุกตัวอย่างไม่พบพีคที่แสดงการดูดกลืนแสงของพันธะ Si-CH₃ (1249, 837, 748 cm⁻¹) ของหมู่ trimethylsilyl เนื่องจากมีการปรับ pH ของสารละลายให้เป็นกรด ทำให้ Cell-O-Si(CH₃)₃ (Cell = เซลลูโลส) เกิดปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสเปลี่ยนกลับมาเป็นหมู่ Cell-OH ดังเดิม



ภาพที่ 4.65 FT-IR spectra ของไมโครแคปซูลที่ถูกห่อหุ้มด้วย (a) CH_TMESC, (b) CS_TMESC, (c) CMR_TMESC, และ (d) PC_TMESC

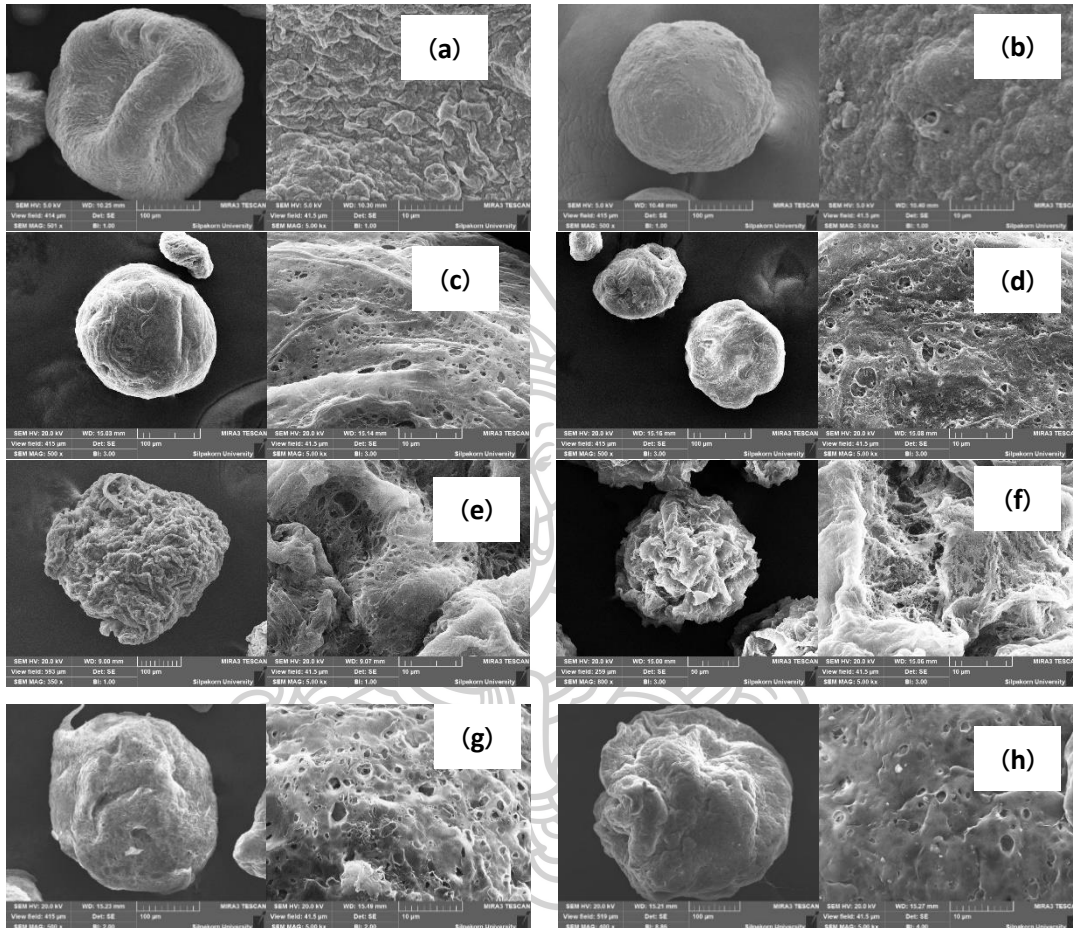
4.4.2 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM-EDX

การวิเคราะห์ไมโครแคปซูลที่ไม่ใส่สารระเหยได้ง่าย (TMESC_MCC) และไมโครแคปซูลที่ห่อหุ้มการบูร (TMESC_C) โดยมีตัวห่อหุ้มเป็น CH_TMESC, CS_TMESC, CMR_TMESC และ PC_TMESC ด้วยเทคนิค SEM ได้ผลการวิเคราะห์ดังภาพที่ 4.38 เมื่อศึกษาลักษณะพื้นผิวของตัวอย่าง CH_TMESC_MCC พบว่ามีลักษณะเป็นทรงกลมที่มีการยุบตัว ผิวขรุขระ มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 300 μm ส่วน CH_TMESC_C มีลักษณะกลม ผิวขรุขระน้อยกว่า CH_TMESC_MCC และมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 250 μm

ตัวอย่าง CS_TMESC_MCC พบว่ามีลักษณะเป็นทรงกลม พื้นผิวขรุขระ มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 200 μm ส่วน CS_TMESC_C มีลักษณะค่อนข้างกลม พื้นผิวมีความขรุขระมากกว่า CS_TMESC_MCC และมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 150 μm

ตัวอย่าง CMR_TMESC_MCC จะมีลักษณะค่อนข้างกลม มีผิวขรุขระและมีรูพรุนมาก มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 300 μm ส่วน CMR_TMESC_C มีลักษณะเป็นทรงกลม ผิวขรุขระ มีรูพรุน และมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 110 μm

ตัวอย่าง PC_TMSC_MCC จะมีลักษณะค่อนข้างรี ผิวขรุขระและมีรูพรุน มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 200 μm ส่วน PC_TMSC_C มีลักษณะเป็นทรงกลมที่มีการยุบตัว ผิวขรุขระ มีรูพรุน และมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 300 μm



ภาพที่ 4.66 ภาพ SEM ของ (a) CH_TMSC_MCC, (b) CH_TMSC_C, (c) CS_TMSC_MCC, (d) CS_TMSC_C, (e) PC_TMSC_MCC และ (f) PC_TMSC_C

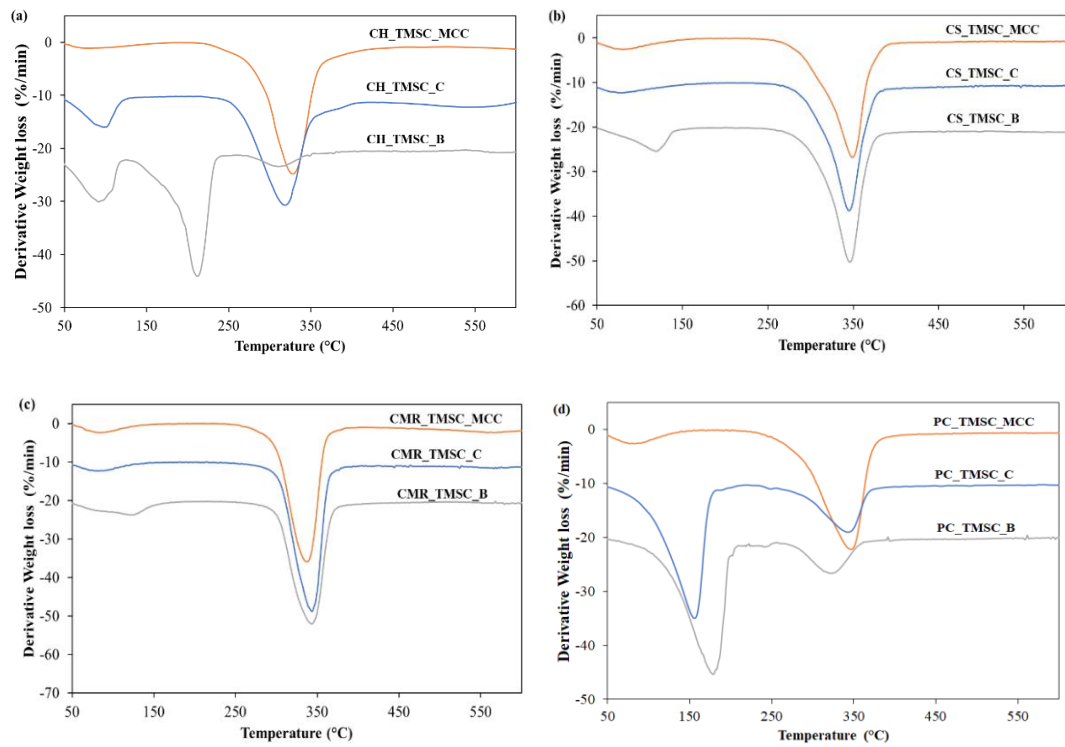
ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDX เพื่อศึกษาธาตุองค์ประกอบที่บริเวณพื้นผิวของ TMSC_MCC และ TMSC_C ดังตารางที่ 4.20 พบว่าพื้นผิวด้านนอกของทุกตัวอย่างมีปริมาณธาตุ Si อยู่เพียงเล็กน้อย แสดงให้เห็นว่า Cell-O-Si(CH₃)₃ (Cell = เซลลูโลส) เกิดปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสเปลี่ยนกลับมาเป็นหมู่ Cell-OH ดังเดิม

ตารางที่ 4.21 ชนิด และปริมาณขององค์ประกอบธาตุบนพื้นผิวของ TMSC_MCC และ TMSC_C

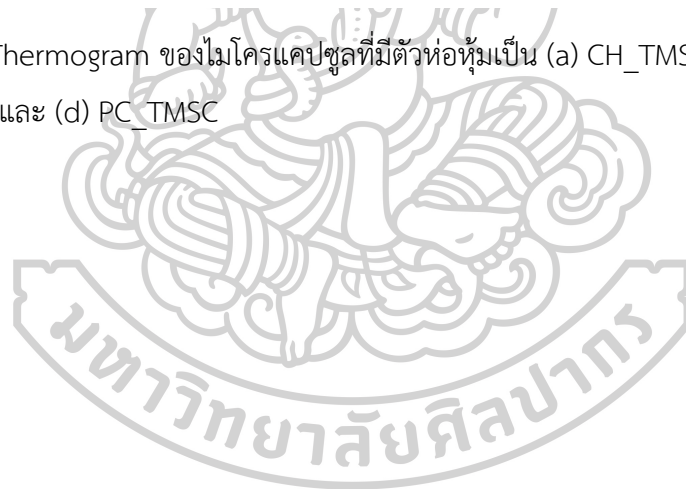
ตัวอย่าง	Atomic %		
	C	O	Si
(a) CH_TMSC_MCC	47.88	51.8	0.32
(b) CH_TMSC_C	49.36	50.19	0.45
(c) CS_TMSC_MCC	49.27	50.73	-
(d) CS_TMSC_C	52.55	47.25	0.2
(e) CMR_TMSC_MCC	51.82	47.94	0.24
(f) CMR_TMSC_C	49.42	50.58	-
(g) PC_TMSC_MCC	49.93	50.07	-
(h) PC_TMSC_C	49.87	49.85	0.27

4.4.3 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA

จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA ได้ thermogram ของไมโครแคปซูลที่ไม่ได้ใส่สารระเหยง่าย (TMSC_MCC), ไมโครแคปซูลห่อหุ้มการบูร (TMSC_C) และไมโครแคปซูลที่ห่อหุ้มพิมเสน (TMSC_B) โดยมีตัวห่อหุ้มเป็น (a) CH_TMSC, (b) CS_TMSC, (c) CMR_TMSC และ (d) PC_TMSC ตามลำดับ ดังภาพที่ 4.38 และผลการวิเคราะห์ดังตารางที่ 4.21 โดยขั้นแรกของตัวอย่าง TMSC_MCC จะเป็นการระเหยของน้ำเพียงอย่างเดียว และขั้นที่สองจะเป็นการสลายตัวของ TMSC ที่เป็นตัวห่อหุ้ม สำหรับตัวอย่าง TMSC_C และ TMSC_B ขั้นแรกจะเป็นการระเหยของน้ำและการระเหิดของการบูรหรือพิมเสน และขั้นที่สองจะเป็นการสลายตัวของ TMSC ที่เป็นตัวห่อหุ้ม ซึ่งมีค่า T_p^* น้อยกว่า TMSC เริ่มต้น เนื่องจากถูกไฮโดรลิซิสด้วยกรด



ภาพที่ 4.67 Thermogram ของไมโครแคปซูลที่มีตัวห่อหุ้มเป็น (a) CH_TMISC, (b) CS_TMISC, (c) CMR_TMISC และ (d) PC_TMISC



ตารางที่ 4.22 การวิเคราะห์ข้อมูล TGA จากการสลายตัวของไมโครแคปซูล

ตัวอย่าง	ชั้น	อุณหภูมิ			% Weight loss	ตัวอย่าง	ชั้น	อุณหภูมิ			% Weight loss
		เริ่ม	สุดท้าย	Tp*	แต่ละ ชั้น			เริ่ม	สุดท้าย	Tp*	แต่ละ ชั้น
CH_TMSC_SDS	1 st	54.23	190.10	78.23	4.57	CMR_TMSC_SDS	1 st	50.02	169.37	84.64	6.56
	2 nd	190.10	475.32	328.19	75.36		2 nd	169.37	404.24	337.58	76.97
	3 rd	475.32	645.85	606.76	8.76			50.08	130.20	82.55	6.20
CH_TMSC_C	1 st	50.05	198.44	97.90	13.96	CMR_TMSC_C	1 st	130.20	404.76	343.47	77.78
	2 nd	198.44	420.19	318.30	65.63		2 nd	50.07	167.29	122.80	6.56
	3 rd	420.19	645.86	548.64	17.28			167.29	409.09	343.47	72.95
CH_TMSC_B	1 st	50.05	124.83	91.39	24.80	CMR_TMSC_B	1 st	50.02	169.37	84.64	6.56
	2 nd	124.83	260.79	211.97	55.50		2 nd	169.37	404.24	337.58	76.97
	3 rd	260.79	445.23	310.42	12.95						
CS_TMSC_SDS	1 st	50.10	183.70	81.68	8.31	PC_TMSC_SDS	1 st	50.18	167.60	84.12	7.97
	2 nd	183.70	407.17	348.98	66.84		2 nd	167.60	429.26	346.58	71.02
CS_TMSC_C	1 st	50.02	174.49	82.04	8.26	PC_TMSC_C	1 st	50.04	219.84	155.76	62.77
	2 nd	174.49	408.88	344.92	66.32		2 nd	219.84	400.56	343.14	27.681
CS_TMSC_B	1 st	50.15	173.52	119.16	13.09	PC_TMSC_B	1 st	50.20	172.74	132.35	61.12
	2 nd	173.52	407.11	346.09	66.90		2 nd	172.74	397.16	332.30	32.45

Tp* คือ อุณหภูมิที่เกิดการสลายตัวมากที่สุดในแต่ละช่วงของการสลายตัว

4.5 การวิเคราะห์กระดาศกรองที่เคลือบด้วย TMSC

4.5.1 ทดสอบสมบัติในการกั้นน้ำ

การทดสอบสมบัติในการกั้นน้ำของกระดาศกรองที่เคลือบด้วย TMSC จากเส้นใยชนิดต่าง ๆ ชั้นแรกจะนำกระดาศกรองไปชั่งน้ำหนัก จากนั้นนำมาเคลือบด้วย CH_TMSC, CS_TMSC, CMR_TMSC และ PC_TMSC ที่ความเข้มข้น 2% (w/v) แล้วนำมาชั่งน้ำหนักอีกครั้ง หลังจากนั้นนำไปแช่ในน้ำเป็นเวลา 5 นาที ชับน้ำด้วยทิชชู 2 นาที แล้วนำไปชั่งน้ำหนัก จากนั้นนำมาเปรียบเทียบกับน้ำหนักของน้ำที่ได้รับกับกระดาศกรองที่ไม่ได้เคลือบ TMSC เพื่อคำนวณหา % hydrophobicity (Yadav et al., 2014) จากสูตร

$$\% \text{Hydrophobicity} = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100$$

โดย W1 และ W2 คือ น้ำหนัก (g) ของน้ำที่ได้รับในกระดาศกรงที่ไม่ได้เคลือบ และกระดาศกรงที่ถูกเคลือบด้วย TMSC ตามลำดับ

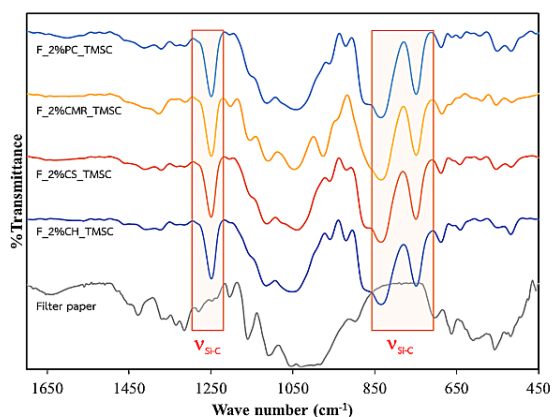
จากการคำนวณ % hydrophobicity ของกระดาศกรงที่เคลือบด้วย TMSC จากเส้นใยชนิดต่าง ๆ ได้ผลการทดลองดังตารางที่ 4.22 พบว่าค่า % hydrophobicity ของ CS_TMSC มากที่สุด อาจเป็นผลมาจากสารละลาย 2% CS_TMSC นั้นมีความหนืดมากที่สุด ในขณะที่ PC_TMSC, CMR_TMSC และ CH_TMSC นั้นมีความหนืดของสารละลายลดลงตามลำดับ ทำให้ในการทาสารละลาย 2% CS_TMSC ลงบนกระดาศกรงมีความหนามากกว่า TMSC ชนิดอื่น ดังนั้น CS_TMSC จึงมี % hydrophobicity มากที่สุด

ตารางที่ 4.23 %Hydrophobicity ของกระดาศกรงที่เคลือบด้วย CH_TMSC, CS_TMSC, CMR_TMSC และ PC_TMSC

กระดาศกรงที่เคลือบด้วย	%Hydrophobicity
CH_TMSC	75.47
CS_TMSC	82.62
CMR_TMSC	76.59
PC_TMSC	77.93

1) การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR

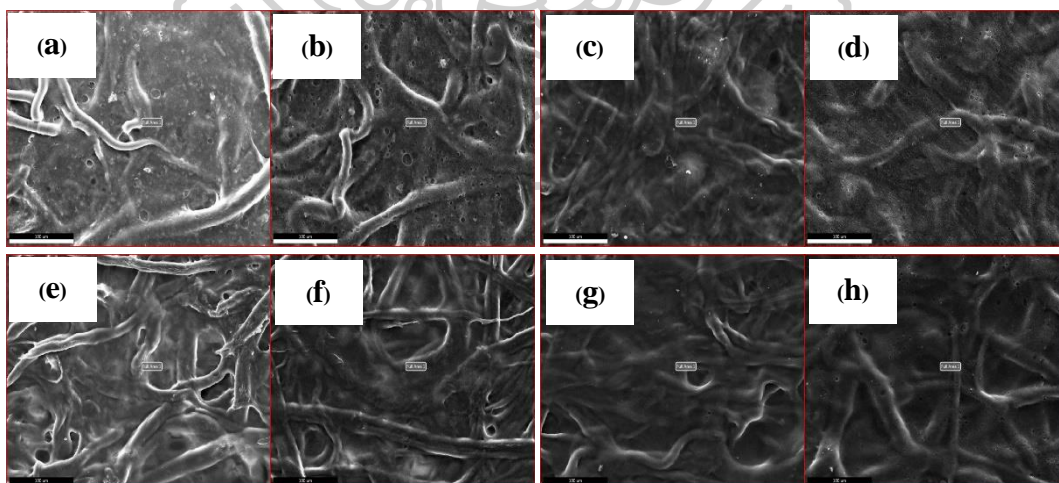
นำตัวอย่างกระดาศกรงที่ไม่ได้เคลือบ และกระดาศกรงที่ถูกเคลือบด้วย CH_TMSC, CS_TMSC, CMR_TMSC และ PC_TMSC ความเข้มข้น 2% (w/v) มาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR ได้สเปกตรัมดังภาพที่ 4.39 โดยสเปกตรัมของทุกตัวอย่างพบการสั่นของพันธะ Si-C stretching อยู่ที่ตำแหน่ง 1249, 835 และ 749 cm^{-1} ซึ่งช่วยยืนยันว่า TMSC ถูกเคลือบบนพื้นผิวของกระดาศกรง



ภาพที่ 4.68 FT-IR spectra ของกระดาษกรองที่ไม่ได้เคลือบ และกระดาษกรองที่ถูกเคลือบด้วย CH_TMISC, CS_TMISC, CMR_TMISC และPC_TMISC ความเข้มข้น 2% (w/v)

2) การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM-EDX

ผลการวิเคราะห์ตัวอย่างกระดาษกรองทั้งสองด้านที่ถูกเคลือบด้วย CH_TMISC, CS_TMISC, CMR_TMISC และPC_TMISC ความเข้มข้น 2% (w/v) ด้วยเทคนิค SEM-EDX ดังแสดงในภาพที่ 4.40 พบว่าพื้นผิวของกระดาษกรองทั้งด้านที่ 1 (TMSC_1) และด้านที่สอง (TMSC_2) ที่ถูกเคลือบมีลักษณะเรียบ แต่ยังคงเห็นเส้นใยของกระดาษกรองบางส่วน สำหรับผลการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบด้วยเทคนิค EDX ของตัวอย่างกระดาษกรองด้านที่หนึ่งและสอง ดังแสดงในตารางที่ 4.23 พบธาตุ Si จากหมู่ trimethylsilyl บนพื้นผิว



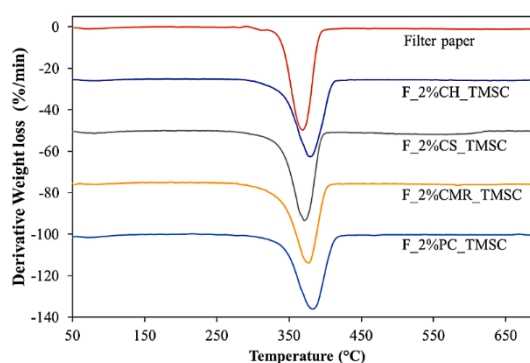
ภาพที่ 4.69 ภาพ SEM ของกระดาษกรองที่เคลือบด้วย (a) CH_TMISC_1, (b) CH_TMISC_2, (c) CS_TMISC_1, (d) CS_TMISC_2, (e) CMR_TMISC_1, (f) CMR_TMISC_2, (g) PC_TMISC_1 และ (h) PC_TMISC_2

ตารางที่ 4.24 ผล EDX ของกระดาษกรองที่เคลือบด้วย (a) CH_TMISC_1, (b) CH_TMISC_2, (c) CS_TMISC_1, (d) CS_TMISC_2, (e) CMR_TMISC_1, (f) CMR_TMISC_2, (g) PC_TMISC_1 และ (h) PC_TMISC_2

กระดาษกรองที่เคลือบด้วย	Atomic %		
	C	O	Si
(a) CH_TMISC_1	57.73	30.48	11.79
(b) CH_TMISC_2	58.38	29.66	11.95
(c) CS_TMISC_1	55.99	33.55	10.45
(d) CS_TMISC_2	57.42	31.74	10.84
(e) CMR_TMISC_1	55.10	37.62	7.28
(f) CMR_TMISC_2	54.45	37.24	8.31
(g) PC_TMISC_1	58.22	29.30	12.48
(h) PC_TMISC_2	57.20	30.24	12.56

3) การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA

ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA ได้ thermogram ของตัวอย่างกระดาษกรองที่ไม่ได้เคลือบ และถูกเคลือบด้วย CH_TMISC, CS_TMISC, CMR_TMISC และ PC_TMISC ความเข้มข้น 2% (w/v) ดังภาพที่ 4.41 และผลการวิเคราะห์ดังตารางที่ 4.24 ตามลำดับ โดยขั้นแรกของแต่ละตัวอย่างจะเป็นการระเหยของน้ำ และขั้นที่สองจะเป็นการสลายตัวของ TMISC ซึ่งพบว่ากระดาษกรองที่ถูกเคลือบจะมีค่า T_p^* สูงกว่ากระดาษกรองที่ไม่ได้เคลือบ ซึ่งแสดงให้เห็นว่า TMISC ทำให้กระดาษกรองมีความเสถียรเชิงความร้อนสูงขึ้น



ภาพที่ 4.70 Thermogram ของกระดาษกรองที่เคลือบด้วย (a) CH_TMISC, (b) CS_TMISC, (c) CMR_TMISC และ (d) PC_TMISC











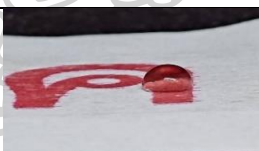


ตารางที่ 4.25 การวิเคราะห์ข้อมูล TGA จากการสลายตัวของกระดาษกรองที่ไม่เคลือบและเคลือบด้วย CH_TMSC, CS_TMSC, CMR_TMSC และ PC_TMSC

ตัวอย่างกระดาษกรองที่เคลือบด้วย	ขั้นตอนการเกิด decomposition	อุณหภูมิ			% Weight loss	
		เริ่ม	สุดท้าย	Tp*	แต่ละขั้น	รวม
ไม่เคลือบ	1 st	50.12	135.56	71.07	2.26	86.97
	2 nd	135.56	426.05	368.65	84.72	
CH_TMSC	1 st	50.06	120.94	80.69	2.39	87.95
	2 nd	120.94	422.9	378.69	85.56	
CS_TMSC	1 st	50.01	115.68	78.76	3.03	86.27
	2 nd	115.68	419.41	371.14	83.23	
CMR_TMSC	1 st	50.15	117.99	81.94	2.61	86.18
	2 nd	117.99	418.44	376.23	83.57	
PC_TMSC	1 st	50.18	130.84	72.69	4.06	86.88
	2 nd	130.84	423.95	382.67	82.82	

Tp* คือ อุณหภูมิที่เกิดการสลายตัวมากที่สุดในแต่ละช่วงของการสลายตัว

4.5.2 ทดสอบความสามารถในการเคลือบหมึกละลายน้ำ

ในการทดสอบความสามารถในการเคลือบหมึกละลายน้ำ ได้นำกระดาษขนาด 4.0x4.0 เซนติเมตร ที่ถูกพิมพ์ด้วยหมึกละลาย มาเคลือบด้วยสารละลาย CH_TMSC, CS_TMSC, CMR_TMSC และ PC_TMSC (2 % w/v) ปริมาตร 2 mL โดยใช้พู่กันในการทาบริเวณตัวหนังสือ จากนั้นนำตัวอย่างมาทดสอบสมบัติการดูดซับน้ำโดยการหยดน้ำลงบนกระดาษ ได้ผลการทดสอบดังภาพที่ 4.43 พบว่าตัวอย่างกระดาษกรองหลังการเคลือบไม่ดูดซับน้ำ โดยจะเห็นเป็นหยดน้ำอยู่บนพื้นผิว เมื่อระยะเวลาผ่านไปพบว่าหยดน้ำมีลักษณะแบนราบมากขึ้น และซึมหายไปในระยะเวลานาที พบว่าหมึกบนกระดาษที่ถูกเคลือบด้วย CH_TMSC, CS_TMSC และ PC_TMSC ไม่ละลายน้ำ ยกเว้น CMR_TMSC ที่หมึกมีความจางลงเล็กน้อย

ตัวอย่างกระดาษที่ถูกเคลือบด้วย	0 นาที	60 นาที	120 นาที
ไม่เคลือบ		-	-
CH_TMSC			
CS_TMSC			
CMR_TMSC			
PC_TMSC			

ภาพที่ 4.71 ผลการทดสอบสมบัติการดูดซับน้ำของกระดาษที่เคลือบด้วย TMSC เป็นเวลา 0, 60 และ 120 นาที

จากนั้นนำกระดาษที่ไม่เคลือบ และเคลือบด้วย TMSC ความเข้มข้น 2% (w/v) จากเยื่อชนิดต่าง ๆ (CH_TMSC, CS_TMSC, CMR_TMSC และ PC_TMSC) มาเคลือบด้วยกระดาษสาและกระดาษ Methyl Cellulose ได้ผลการทดลองดังภาพที่ 4.43 พบว่ากระดาษที่ไม่ได้เคลือบด้วย TMSC เมื่อนำมาเคลือบด้วยกระดาษสาและกระดาษ Methyl cellulose ที่ด้านหลังกระดาษ จะมีหมึกละลายออกมา ส่วนกระดาษที่เคลือบด้วย TMSC สามารถกันหมึกละลายน้ำได้ ดังนั้น TMSC จึงสามารถนำมาใช้ประโยชน์ในการเคลือบหมึกละลายน้ำได้ นอกจากนี้ TMSC ยังสามารถสลายตัวกลับมาเป็นเซลลูโลสซึ่งเป็นองค์ประกอบของกระดาษได้เมื่อระยะเวลาผ่านไปซึ่งเหมาะสำหรับการอนุรักษ์กระดาษ เนื่องจากหลักสำคัญในการอนุรักษ์หนังสือ วัสดุที่ใช้ในการซ่อมต้องมีความแข็งแรง คงทน

และไม่เป็นอันตรายต่อเอกสาร รวมถึงกระบวนการที่ใช้ในการซ่อมบูรณะ สามารถนำกลับมาซ่อมใหม่ได้

ตัวอย่าง กระดาษที่ เคลือบด้วย	ด้านหน้า	ด้านหลัง	ด้านหลัง ที่เคลือบด้วย กระดาษสาบาง	ด้านหน้า หลังเคลือบ
ไม่เคลือบ				
CH_TMSC				
CS_TMSC				
CMR_TMSC				
PC_TMSC				

ภาพที่ 4.72 ตัวอย่างกระดาษที่เคลือบด้วย TMSC แล้วนำมาเคลือบด้วยกระดาษสาบางและกาว Methyl cellulose

บทที่ 5 สรุปผลการดำเนินงานวิจัย

5.1 สรุปผลการดำเนินงานวิจัย

จากผลการศึกษาวิธีการสังเคราะห์และการนำไปใช้ของ trimethylsilyl cellulose (TMSC) โดยเริ่มต้นจากการสกัดเซลลูโลสจากเยื่อ 4 ชนิด คือ เปลือกข้าวโพด (CH), ไหมข้าวโพด (CS), กากมะพร้าว (CMR), และแกนสับปะรด (PC) แล้วนำเซลลูโลสมาละลายในตัวทำละลาย N,N-dimethylacetamide (DMA)/ LiCl และทำปฏิกิริยากับ Hexamethyldisilazane (HMDS) แล้วนำ TMSC ที่ได้มาศึกษาการเปลี่ยนแปลงภายใต้ความชื้น, การเตรียมไมโครแคปซูลโดยใช้ TMSC เป็นตัวห่อหุ้มสารระเหยง่าย เช่น การบูรและพิมเสน ได้ผลิตภัณฑ์เป็น TMSC_C และ TMSC_B ตามลำดับ, และนำ TMSC มาเคลือบบนกระดาษกรองเพื่อทดสอบคุณสมบัติในการกั้นน้ำและทดสอบความสามารถในการกั้นหมักละลายน้ำ ได้ผลสรุปดังนี้

1. การสกัดเซลลูโลสจากเยื่อ 4 ชนิด คือ เปลือกข้าวโพด (CH), ไหมข้าวโพด (CS), กากมะพร้าว (CMR), และแกนสับปะรด (PC) ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ สามารถละลายลิกนินและเฮมิเซลลูโลสออกไปได้ จะได้ CH_1, CS_1, CMR_1, และ PC_1 ตามลำดับ ซึ่งเป็นเยื่อที่มีความบริสุทธิ์มากขึ้น ยืนยันได้จากเทคนิค FT-IR และเทคนิค TGA

2. การสังเคราะห์ trimethylsilyl cellulose จากเซลลูโลสที่สกัดจากเยื่อ 4 ชนิด คือ เปลือกข้าวโพด ไหมข้าวโพด กากมะพร้าว และแกนสับปะรด จะได้ผลิตภัณฑ์เป็น CH_TMSC, CS_TMSC, CMR_TMSC และ PC_TMSC ตามลำดับ เมื่อนำตัวอย่างไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR , EDX และ $^1\text{H-NMR}$ พบว่าตัวอย่างทั้งสองมีการแทนที่ไฮโดรเจนในหมู่ไฮดรอกซิลของแอนไฮโดรกลูโคสด้วยหมู่ trimethylsilyl และจากการคำนวณระดับการแทนที่ (DS) พบว่าในกรณีของ CH_TMSC มีค่า DS ที่คำนวณได้จากเทคนิค FT-IR ใกล้เคียงกับค่า DS ที่ได้จากเทคนิค NMR ซึ่งเป็นเทคนิคที่ดีที่สุดสำหรับการหาค่า DS และเมื่อนำมาวิเคราะห์ความเสถียรเชิงความร้อนของเซลลูโลสด้วยเทคนิค TGA พบว่า CH_TMSC, CS_TMSC, CMR_TMSC และ PC_TMSC มีความเสถียรมากขึ้นเมื่อเทียบ CH_1, CS_1, CMR_1, และ PC_1 ตามลำดับ

3. การศึกษาการเปลี่ยนแปลงของ TMSC ภายใต้ความชื้น โดยเตรียมฟิล์ม TMSC ความเข้มข้น 1% (w/v) นำไปไว้ในโถแบบปิดที่มีความชื้น 100% RH และอุณหภูมิ $29.0 \pm 2.0^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 28 วัน โดยติดตามการเปลี่ยนแปลงด้วยเทคนิค FT-IR ในโหมด Absorbance เพื่อเทียบอัตราส่วนพื้นที่ใต้พีคระหว่าง $\nu_{\text{Si-C}}$ ($785\text{-}715\text{ cm}^{-1}$)/ $\nu_{\text{C-H}}$ ($3000\text{-}2820\text{ cm}^{-1}$) ของฟิล์ม CH_TMSC, CS_TMSC, CMR_TMSC และ PC_TMSC ภายใต้ความชื้น 100% RH เป็นเวลา 28 วัน พบว่าค่าที่ได้ลดลงเล็กน้อย เนื่องจากพื้นที่ใต้พีคของ $\nu_{\text{Si-C}}$ ซึ่งแสดงถึงหมู่ trimethylsilyl ลดลงในขณะที่พื้นที่ใต้พีคของ $\nu_{\text{C-H}}$ เพิ่มขึ้น แต่ยังคงปรากฏการสั่นของ $\nu_{\text{Si-C}}$ อยู่

4. การเตรียมไมโครแคปซูลโดยใช้ TMSC เป็นตัวห่อหุ้มการบูรและพิมเสน ได้ผลิตภัณฑ์เป็น TMSC_C และ TMSC_B ตามลำดับ ส่วนไมโครแคปซูลที่ไม่ใส่สารระเหยได้ง่ายได้ผลิตภัณฑ์เป็น TMSC_MCC เมื่อนำตัวอย่างไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR ปรากฏการสั่นของพันธะ C=O stretching ของการบูรที่ 1739 cm^{-1} ในขณะที่ไมโครแคปซูลที่ห่อหุ้มพิมเสน จะเรียกว่า TMSC_B ซึ่งปรากฏการสั่นของพันธะ C-O stretching ของพิมเสนที่ 1050 cm^{-1} นอกจากนี้พื้นผิวด้านนอกของไมโครแคปซูลจะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส เปลี่ยนจาก Cell-O-Si(CH₃)₃ (Cell = เซลลูโลส) กลับมาเป็นหมู่ Cell-OH ดังเดิม เนื่องจากการปรับ pH ของสารละลายให้เป็นกรด ในขณะที่พื้นผิวด้านในของไมโครแคปซูลยังคงเป็น TMSC ดังเดิม จากเทคนิค SEM พบว่าไมโครแคปซูลมีลักษณะเป็นรูปทรงกลมขนาด 200-300 μm และพื้นผิวมีลักษณะขรุขระ และจากการศึกษาธาตุองค์ประกอบที่บริเวณพื้นผิวของ TMSC_MCC และ TMSC_C ด้วยเทคนิค EDX พบว่าพื้นผิวด้านนอกของทุกตัวอย่างมีปริมาณธาตุ Si อยู่เพียงเล็กน้อย แสดงให้เห็นว่า Cell-O-Si(CH₃)₃ (Cell = เซลลูโลส) เกิดปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสเปลี่ยนกลับมาเป็นหมู่ Cell-OH ดังเดิม

5. จากการเคลือบ TMSC ความเข้มข้น 2% (w/v) บนกระดาษกรองทั้งสองด้านเพื่อทดสอบคุณสมบัติในการกันน้ำ พบว่ากระดาษกรองที่เคลือบด้วย CS_TMSC มี %hydrophobicity สูงที่สุดคือ 82.62 % รองลงมาคือ PC_TMSC, CMR_TMSC และ CH_TMSC ตามลำดับ จากการนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR จะพบการสั่นของพันธะ Si-C stretching อยู่ที่ตำแหน่ง 1249, 835 และ 749 cm^{-1} จาก SEM-EDX พบว่า พบว่าพื้นผิวของกระดาษกรองที่ถูกเคลือบมีลักษณะเรียบ แต่ยังคงเห็นเส้นใยของกระดาษกรองบางส่วน สำหรับผลการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบด้วยเทคนิค EDX พบธาตุ Si จากหมู่ trimethylsilyl บนพื้นผิว และจากเทคนิค TGA กระดาษกรองที่ TMSC มีความเสถียรเชิงความร้อนสูงกว่ากระดาษกรองที่ไม่ได้เคลือบ และจากการทดสอบความสามารถในการกันน้ำ พบว่า TMSC สามารถกันน้ำได้

5.2 ข้อจำกัดในงานวิจัย

เนื่องจากสารละลาย TMSC ความเข้มข้น 2% (w/v) มีความหนืดมากทำให้ไม่สามารถใช้เปิดในการดูดสารละลายได้ ดังนั้นในการเคลือบกระดาษกรองด้วย TMSC จึงจำเป็นต้องใช้พู่กันในการทา ทำให้ไม่สามารถรู้ปริมาตรที่แน่นอนในแต่ละแผ่นที่เคลือบได้ อีกทั้งในการทาแต่ละครั้งอาจจะไม่สม่ำเสมอในทุกบริเวณ

5.3 ข้อเสนอแนะจากงานวิจัย

1. เซลลูโลสที่ได้หลังจากที่สกัดแล้วไม่ควรนำมาทำให้แห้ง เพราะจะทำให้เกิดการแตกตัวติดกันแน่น และนำไปสังเคราะห์ TMSC ได้ยาก ดังนั้นจึงควรนำไปเยื่อไปเก็บไว้ในช่องแช่แข็งเอาไว้

2. ในการสังเคราะห์ TMSC ในขั้นตอนการใส่เยื่อจำเป็นต้องใส่เยื่อที่ละน้อย โดยเฉพาะเยื่อจากไหมข้าวโพดซึ่งจำเป็นต้องลดปริมาณเยื่อลงครึ่งหนึ่งอีกด้วย เนื่องจากการใส่ลงไปทีเดียวจะทำให้เยื่อไม่กระจายตัว และจะทำปฏิกิริยากับ HMDS ได้ไม่สมบูรณ์ จึงทำให้ไม่สามารถสังเคราะห์ TMSC ได้



รายการอ้างอิง

- Abdi, S. (2015). *Preparation and process optimization of encapsulating cellulose microspheres*. STOCKHOLM, SWEDEN.
- Ali, G. W., Ellatif, M. A. A., & Abdel-Fattah, W. I. (2020). Extraction of Natural Cellulose and Zein Protein from Corn Silk: Physico-Chemical and Biological Characterization. *Biointerface Research in Applied Chemistry*, 11(3), 10614-10619. doi:10.33263/briac113.1061410619
- Ali, S., Khatri, Z., Oh, K. W., Kim, I., & Kim, S. H. (2014). Zein/cellulose acetate hybrid nanofibers: Electrospinning and characterization. *Macromolecular Research*, 22(9), 971-977. doi:10.1007/s13233-014-2136-4
- Amornkitbamrung, L., Marnul, M.-C., Palani, T., Hribernik, S., Kovalcik, A., Kargl, R., . . . Mohan, T. (2018). Strengthening of paper by treatment with a suspension of alkaline nanoparticles stabilized by trimethylsilyl cellulose. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 16, 363-370. doi:10.1016/j.nanoso.2018.09.009
- Asadpour, R., Sapari, N. B., Isa, M. H., Kakooei, S., & Orji, K. U. (2015). Acetylation of corn silk and its application for oil sorption. *Fibers and Polymers*, 16(9), 1830-1835. doi:10.1007/s12221-015-4745-8
- Badulescu, R., Vivod, V., Jausovec, D., & Voncina, B. (2010). Treatment of Cotton Fabrics with Ethyl Cellulose Microcapsules. In *Medical and Healthcare Textiles* (pp. 226-235).
- BeMiller, J. N. (2019). Cellulose and Cellulose-Based Hydrocolloids. In *Carbohydrate Chemistry for Food Scientists* (pp. 223-240).
- Buntem, R., Boonkumkrong, R., & Kungkapradit, W. (2016). Studies on the Cellulose Extraction and Film Preparation from Coconut Meat Residue. *Veridian E-Journal, Science and Technology Silpakorn University*, 3, 205-216.
- Casanova, F., & Santos, L. (2016). Encapsulation of cosmetic active ingredients for topical application--a review. *J Microencapsul*, 33(1), 1-17.

doi:10.3109/02652048.2015.1115900

Cassellis, M. E. R., Pardo, M. E. S., Escobedo, R. M., & García, E. J. (2014). Chemical Characterisation of the Industrial Residues of the Pineapple (*Ananas comosus*). *Journal of Agricultural Chemistry and Environment*, *03*(02), 53-56.

doi:10.4236/jacen.2014.32B009

Cooper, G. K., Sandberg, K. R., & Hinck, J. F. (1981). Trimethylsilyl Cellulose as Precursor to Regenerated Cellulose Fiber. *Journal of Applied Polymer Science*, *26*, 3827-3836.

Crumling, M. A., King, K. A., & Duncan, R. K. (2017). Cyclodextrins and Iatrogenic Hearing Loss: New Drugs with Significant Risk. *Front Cell Neurosci*, *11*, 355.

doi:10.3389/fncel.2017.00355

Dürig, T., & Karan, K. (2019). Binders in Wet Granulation. In *Handbook of Pharmaceutical Wet Granulation* (pp. 317-349).

Esa, F., Tasirin, S. M., & Rahman, N. A. (2014). Overview of Bacterial Cellulose Production and Application. *Agriculture and Agricultural Science Procedia*, *2*, 113-119.

doi:10.1016/j.aaspro.2014.11.017

Filho, G. R., de Assunção, R. M. N., Vieira, J. G., Meireles, C. d. S., Cerqueira, D. A., da Silva Barud, H., . . . Messaddeq, Y. (2007). Characterization of methylcellulose produced from sugar cane bagasse cellulose: Crystallinity and thermal properties. *Polymer Degradation and Stability*, *92*(2), 205-210.

doi:10.1016/j.polymdegradstab.2006.11.008

Fischer, S., Thümmeler, K., Volkert, B., Hettrich, K., Schmidt, I., & Fischer, K. (2008). Properties and Applications of Cellulose Acetate. *Macromolecular Symposia*, *262*(1), 89-96. doi:10.1002/masy.200850210

Fonseca, H. C. O., Garcia, R. H. L., Ferreira, R. J., Silva, F. R. O., Jr, A. J. P., & Sakata, S. K. (2015). *XRD AND SEM/EDS CHARACTERIZATION OF COCONUT FIBERS IN RAW AND TREATED FORMS USED IN THE TRATMENT OF STRONTIUM IN AQUEOUS SOLUTION*. Paper presented at the International Nuclear Atlantic Conference -

INAC 2015, São Paulo, SP, Brazil.

- Gotro, J. (2014). Thermoset Characterization Part 12: Introduction to Thermogravimetric Analysis (TGA).
- Gupta, P. K., Raghunath, S. S., Prasanna, D. V., Venkat, P., Shree, V., Chithananthan, C., . . . Geetha, K. (2019). An Update on Overview of Cellulose, Its Structure and Applications. *Cellulose*, 1-21.
- He, A., Liu, D., Tian, H., Jin, Y., Cheng, Q., & Song, J. (2014). IMPROVING THE YIELD OF TRIMETHYLSILYL CELLULOSE BY ACTIVATION OF CELLULOSE WITH ETHYLENEDIAMINE. *CELLULOSE CHEMISTRY AND TECHNOLOGY*, 48(1-2), 19-23.
- Holtzapple, M. T. (2003). *Cellulose*(pp. 998-1007).
- Jisuke, H., Akinori, S., Junji, O., & Sadayoshi, W. (1975). The Confirmation of Existences of Cellulose III, IIII, VI, and VII by the X-ray method. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 13, 23-27.
- Jyothi, N. V., Prasanna, P. M., Sakarkar, S. N., Prabha, K. S., Ramaiah, P. S., & Srawan, G. Y. (2010). Microencapsulation techniques, factors influencing encapsulation efficiency. *J Microencapsul*, 27(3), 187-197. doi:10.3109/02652040903131301
- Kaliva, M., & Vamvakaki, M. (2020). Nanomaterials characterization. *Polymer Science and Nanotechnology*. In (pp. 401–433). doi:10.1016/B978-0-12-816806-6.00017-0
- Kaltschmidt, B. P., Ennen, I., Greiner, J. F. W., Dietsch, R., Patel, A., Kaltschmidt, B., . . . Hutten, A. (2020). Preparation of Terpenoid-Invasomes with Selective Activity against *S. aureus* and Characterization by Cryo Transmission Electron Microscopy. *Biomedicines*, 8(5). doi:10.3390/biomedicines8050105
- Kampeerapappun, P. (2015). Extraction and Characterization of Cellulose Nanocrystals Produced by Acid Hydrolysis from Corn Husk. *Journal of Metals, Materials and Minerals*, 25(1), 19-26. doi:10.14456/jmmm.2015.3
- Kontturi, E., Thüne, P. C., Alexeev, A., & Niemantsverdriet, J. W. (2005). Introducing open films of nanosized cellulose—atomic force microscopy and quantification of morphology. *Polymer*, 46(10), 3307-3317. doi:10.1016/j.polymer.2005.02.087

- Kostag, M., Köhler, S., Liebert, T., & Heinze, T. (2010). Pure Cellulose Nanoparticles from Trimethylsilyl Cellulose. *Macromolecular Symposia*, 294(2), 96-106. doi:10.1002/masy.200900095
- Kuthi, F. A. A., Norzali, N. R. A., & Badri, K. H. (2016). Thermal Characteristics of Microcrystalline Cellulose from Oil Palm Biomass. *Malaysian Journal of Analytical Science*, 20(5), 1112-1122. doi:10.17576/mjas-2016-2005-17
- Livazovic, S., Li, Z., Behzad, A. R., Peinemann, K. V., & Nunes, S. P. (2015). Cellulose multilayer membranes manufacture with ionic liquid. *Journal of Membrane Science*, 490, 282-293. doi:10.1016/j.memsci.2015.05.009
- Lomeli-Ramirez, M. G., Kestur, S. G., Manriquez-Gonzalez, R., Iwakiri, S., de Muniz, G. B., & Flores-Sahagun, T. S. (2014). Bio-composites of cassava starch-green coconut fiber: part II-Structure and properties. *Carbohydr Polym*, 102, 576-583. doi:10.1016/j.carbpol.2013.11.020
- Madene, A., Jacquot, M., Scher, J., & Desobry, S. (2006). Flavour encapsulation and controlled release - a review. *International Journal of Food Science and Technology*, 41(1), 1-21. doi:10.1111/j.1365-2621.2005.00980.x
- Mittal, A., Katahira, R., Himmel, M. E., & Johnson, D. K. (2011). Effects of alkaline or liquid-ammonia treatment on crystalline cellulose: changes in crystalline structure and effects on enzymatic digestibility. *Biotechnology for Biofuels*, 4(41), 1-16.
- Mohamed, M. A., Jaafar, J., Ismail, A. F., Othman, M. H. D., & Rahman, M. A. (2017). Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy. In *Membrane Characterization* (pp. 3-29).
- Mormann, W., Demeter, J., & Wagner, T. (1999). Partial silylation of cellulose with predictable degree of silylation – stoichiometric silylation with hexamethyldisilazane in ammonia. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 200, 693-697.
- Murtaza, G. (2012). ETHYLCELLULOSE MICROPARTICLES: A REVIEW. *Acta Poloniae*

Pharmaceutica ñ Drug Research,, 69(1), 11-22.

Ngah, C. W. Z. C. W., Azlisham, N. A., Amin, K., & Farhana, N. (2014). *Characterization of Coconut (Cocos nucifera L.) Grated Residue by SEM, FTIR, TGA and XRD Analysis*. Paper presented at the ISOSTECH 2014, Tegalboto Campus University of Jember.

Nita, C., Zhang, B., Dentzer, J., & Matei Ghimbeu, C. (2021). Hard carbon derived from coconut shells, walnut shells, and corn silk biomass waste exhibiting high capacity for Na-ion batteries. *Journal of Energy Chemistry, 58*, 207-218. doi:10.1016/j.jechem.2020.08.065

Petzold, K., Koschella, A., Klemm, D., & Heublein, B. (2003). Silylation of cellulose and starch – selectivity, structure analysis, and subsequent reactions. *Cellulose, 10*, 251-269.

Puspasari, T., Pradeep, N., & Peinemann, K.-V. (2015). Crosslinked cellulose thin film composite nanofiltration membranes with zero salt rejection. *Journal of Membrane Science, 491*, 132-137. doi:10.1016/j.memsci.2015.05.002

Rambo, M. K. D., & Ferreira, M. M. C. (2015). Determination of Cellulose Crystallinity of Banana Residues Using Near Infrared Spectroscopy and Multivariate Analysis. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. doi:10.5935/0103-5053.20150118

Rosales, E., Escudero, S., Pazos, M., & Sanromán, M. A. (2019). Sustainable Removal of Cr(VI) by Lime Peel and Pineapple Core Wastes. *Applied Sciences, 9(10)*. doi:10.3390/app9101967

Rose, M., & Palkovits, R. (2011). Cellulose-based sustainable polymers: state of the art and future trends. *Macromol Rapid Commun, 32(17)*, 1299-1311. doi:10.1002/marc.201100230

Sato, H., Taguchi, Y., & Tanaka, M. (2014). Development of Preparation Method for Microencapsulating Ucalyptus Oil Containing Fine Aqueous Droplets by Use of Interfacial Condensation Reaction between Hydroxy Propyl Methyl Cellulose and Tannic Acid. *Journal of Cosmetics, Dermatological Sciences and*

- Applications*, 04(04), 219-227. doi:10.4236/jcdsa.2014.44030
- Schmier, S., Lauer, C., Schäfer, I., Klang, K., Bauer, G., Thielen, M., . . . Nickel, K. G. (n.d.). DEVELOPING THE EXPERIMENTAL BASIS FOR AN EVALUATION OF SCALING PROPERTIES OF BRITTLE AND "QUASIBRITTLE" BIOLOGICAL MATERIALS. In (pp. 1-20).
- Soundarrajan, C., Vennison, S. J., Saraswathi, K., & Emmanuel, E. S. C. (2011). Does Chip Size of the Lignocellulosic Bagasse Influence Lignin Degradation with NaOH treatment. *Biosciences Biotechnology Research Asia*, 8, 765-769.
- Sumarli, S., Himaw, C. U. S. B. K., Wulandari, R., & Sukarni, S. (2019). *Physicochemical Characteristics of Corn Silk as Biomass Fuel Feedstock*. Paper presented at the IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.
- Wee, M. Y. J., Azelee, N. I. W., Pachelles, S., Murad, A. M. A., Bakar, F. D. A., & Illias, R. M. (2020). Bioconversion of pineapple pomace for xylooligosaccharide synthesis using surface display of xylanase on *Escherichia coli*. *Biomass Conversion and Biorefinery*. doi:10.1007/s13399-020-01041-0
- Wongchompoo, W., & Buntam, R. (2020). *Synthesis and characterization of hydrophobic cellulose from khoi fiber*. Paper presented at the Pure and Applied Chemistry International Conference (PACCON 2020), Bangkok, Thailand.
- Yadav, J., Datta, M., & Gour, V. S. (2014). Developing Hydrophobic Paper as a Packaging Material Using Epicuticular Wax: A Sustainable Approach. *BioResources*, 9(3). doi:10.15376/biores.9.3.5066-5072
- Zheng, Q., Chen, Z. X., Xu, M. B., Zhou, X. L., Huang, Y. Y., Zheng, G. Q., & Wang, Y. (2018). Borneol, a messenger agent, improves central nervous system drug delivery through enhancing blood-brain barrier permeability: a preclinical systematic review and meta-analysis. *Drug Deliv*, 25(1), 1617-1633. doi:10.1080/10717544.2018.1486471



ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

ผลงานทางวิชาการ

ผลงานทางวิชาการฉบับที่ 1



Synthesis and characterization of hydrophobic cellulose from khoi fiber

Worranun Wongchompoo¹, Radchada Buntem^{2*}

Department of Chemistry, Faculty of Science, Silpakorn University, Nakhon Pathom 73000, Thailand

*E-mail: wongchompoo_w@silpakorn.edu, radchadab@yahoo.com

Abstract:

Cellulose can be easily hydrophobized using trimethylsilyl groups. The modified cellulose is being used for drug delivery and microencapsulation. In this research, khoi fiber was used as a source of cellulose fiber. Khoi bark was refluxed with 4 % (w/v) NaOH solution to remove lignin and hemicellulose. The completeness of lignin removal was monitored by IR spectroscopy. 1.0 g of extracted cellulose was soaked in water and N,N-dimethylacetamide (DMA) respectively. The soaked cellulose was dissolved in dimethylacetamide/LiCl and reacted with hexamethyldisilazane (HMDS) yielding trimethylsilylcellulose (K_TMSC). The IR spectrum shows the presence of -Si(CH₃)₃ groups: ν_{Si-O} at 1046 cm⁻¹, ν_{C-Si} at 1252, 842 and 749 cm⁻¹. The ¹H-NMR result confirms the presence of -Si(CH₃)₃ groups at \approx 0 ppm and pyranose ring protons in the range of 3-4 ppm. SEM image of K_TMSC shows the fibrous characteristics of cellulose while the EDX shows the presence of Si. The degree of substitution (DS) values calculated from FT-IR and EDX data are 1.56 and 1.02 respectively. TGA results show the higher stability of cellulose in K_TMSC as compared with that of khoi fiber after alkali treatment

1. Introduction

Cellulose, a natural long chain polymer, has versatile uses in many industries such as paper,¹ textiles² and foods.³ Cellulose is an abundant, biodegradable and easily modified biomaterial. Having a large number of reactive hydroxyl groups, cellulose can be functionalized *via* esterification⁴, etherification,⁵ nitration,⁶ oxidation⁷ and silylation.⁸ Among these, silylation is used to hydrophobize the cellulose surface. The hydrophobic cellulose has been used in various applications like pharmaceuticals,⁹ foods¹⁰ and coating.¹¹ Many cellulose precursors from different plant fibers have been attempted for hydrophobized process.^{12,13} In the past, khoi fiber from the bark of *Streblus asper* Lour. was processed for making khoi paper used in Thai manuscripts. A few studies were performed on khoi fiber^{14,15} and no chemical modification has been done on this Thai historical-related fiber. In this research, cellulose was extracted from khoi bark by an alkaline method. The modification process was performed on treated khoi and commercial celluloses using

hexamethyl-disilazane (HMDS) to yield trimethylsilyl-substituted cellulose (TMSC).

2. Materials and Methods

2.1 Materials

Khoi bark (K) was cut from *Streblus asper* Lour. Commercial cellulose (C) DS-0 was obtained from Fluka. All chemicals were obtained from Fluka and used as received. All solvents were of analytical grade.

2.2 Cellulose extraction

Cellulose extraction was performed by reacting khoi bark with 4% (w/v) NaOH solution under reflux. The extraction process was repeated several times until all lignin was removed. The extracted cellulose was neutralized by 1 M HCl, subsequently washed several times with water and oven-dried to yield K_1.

2.3 Synthesis of trimethylsilyl cellulose

The synthesis of trimethylsilyl cellulose was followed from a previous publication.¹² 1.0 g of K_1 or commercial cellulose (C) was soaked with deionized water at 4°C for 24 hours and filtered. The fiber was then swelled in a 100 mL of N,N-dimethylacetamide

(DMA) for 1 hour and filtered. In a separate flask, 150 mL of DMA were heated under nitrogen to 110°C for 15 minutes. The DMA was further heated to 165°C at which temperature the treated fiber was added. After 1 hour the temperature was decrease to 100 °C and 15 g of LiCl was then added and stirred until dissolved. The solution was cooled to room temperature and then the clear yellow solution was heated to 80°C and 20 mL of hexamethyldisilazane (HMDS) were added dropwise. The mixture was maintained at this temperature for 4 hours to obtain yellow gel. The gel was filtered and washed by methanol and left to dry in a desiccator to yield trimethylsilylcellulose (K_TMSC or C_TMSC).

2.4 Spectroscopic measurement

The cellulose samples were analyzed using Spectrum 100 FT-IR spectrophotometer (Perkin Elmer). ¹H-NMR of TMSC was measured by a Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer, Bruker 300 MHz (Avance III HD) using CDCl₃ as a solvent and a standard. The surface morphology and elemental composition were studied by a TESCAN MIRA 3 scanning electron microscope associated with EDAX microprobe (element). The thermal stability was measured using Pyris 1 Thermogravimetric analyzer (Perkin Elmer)

3. Results & Discussion

3.1 Cellulose extraction and synthesis of trimethylsilyl cellulose.

Lignin and hemicellulose in khi (K) were successfully removed *via* the hydrolysis of the ester bond¹⁵ using NaOH solution. ATR-FTIR spectra of K and K_1 are presented in Figure 1 (a) and (b) respectively. The carbonyl vibration in lignin at 1733 cm⁻¹ is not observed in the spectrum of K_1.

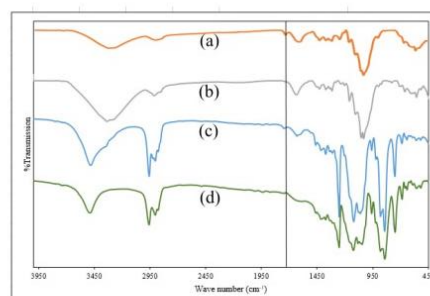


Figure 1. IR spectra of (a) K (b) K1 (c) K_TMSC (d) C_TMSC

Table 1. Modes of vibration in cellulose samples

Mode of Vibration	Wave number (cm ⁻¹)			
	K	K_1	K_TMSC	C_TMSC
v(O-H)	3336	3337	3490	3484
v(C-H)	2918	2916	2959	2958
v(C=O)	1733	-	-	-
δ(O-H)	1619	1635	1624	1631
δ(C-H)	1424,	1429,	1415,	1415,
	1367,	1371,	1373,	1373,
	1316	1335	1311	1313
v(C-O-C) (pyranose ring)	1158	1160	1159	1160
v(C-O) (2° alcohol)	1103	1104	1124	1121
v(Si-O)	-	-	1046	1061
v(Si-CH ₃)	-	-	1252,	1251,
			842,	841,
			749	751

To synthesize TMSC, the crucial step is to dissolve the cellulose. The strong hydrogen bonds between the cellulose polymeric chains are destroyed by DMA/LiCl. The Cl⁻ anions replace the OH...O hydrogen bonds with the formation of OH...Cl⁻ links¹⁶ Li⁺ cations bind strongly with the carbonyl oxygen of DMAc molecules to form a Li⁺(DMAc)_x complex which can further stabilize the OH...Cl⁻ and help disperse the cellulose chain.¹⁷ The dispersed cellulose is then readily reacted with HMDS to form TMSC as the following details:¹⁸

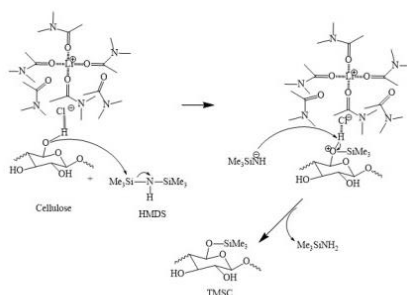


Figure 2. Reaction mechanism of cellulose and HMDS

The K_TMSC and C_TMSC were characterized by ATR-FTIR, $^1\text{H-NMR}$ and SEM-EDX. The IR data was presented in Figure 1 (c,d) and Table 1. The characteristic Si-CH₃ vibrations of K_TMSC were observed at 1252, 842, 749 while those of C_TMSC are observed at 1251, 842, 751 cm^{-1} . The Si-O stretching of K_TMSC and C_TMSC appeared at 1046 and 1061 cm^{-1} . The $^1\text{H-NMR}$ spectrum in Figure 3 showed the presence of -Si(CH₃)₃ groups at 0.08 (K_TMSC) and 0.12 ppm (C_TMSC) and pyranose ring protons in the range of 2.94-4.37 (K_TMSC) and 2.94-4.65 ppm (C_TMSC).¹⁹

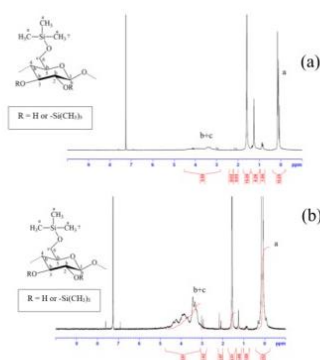


Figure 3. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of (a) K_TMSC (b) C_TMSC

K_1, K_TMSC and C_TMSC were analyzed by SEM-EDX technique. The SEM image of K_1 shows clearly the microfibril structure as seen in Figure 4(a). The fibrous characteristics of cellulose were still observed in K_TMSC (Figure 4(b)) but none was observed in C_TMSC (Figure 4(c)). This indicates the incomplete conversion of K_TMSC as compared with C_TMSC. The elemental analysis of K_TMSC and C_TMSC shows the presence of Si as seen in Figure 5.

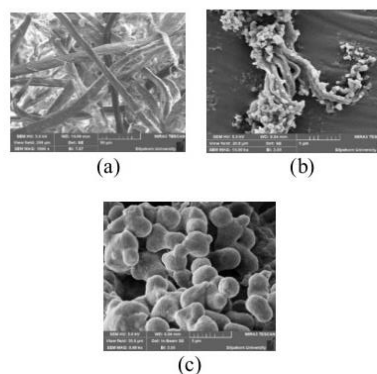
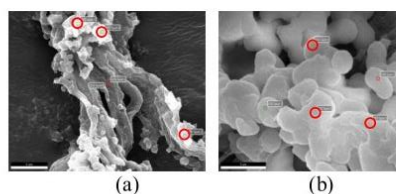


Figure 4. SEM image of (a) K_1 (b) K_TMSC (c) C_TMSC



Sample	Average atomic % (\pm SD) (n=3)		
	C	O	Si
K_TMSC	69.83 (\pm 2.54)	25.57 (\pm 1.77)	4.60 (\pm 0.84)
C_TMSC	59.94 (\pm 0.54)	31.07 (\pm 0.48)	8.99 (\pm 0.31)

Figure 5. SEM-EDX data of (a) K_TMSC (b) C_TMSC

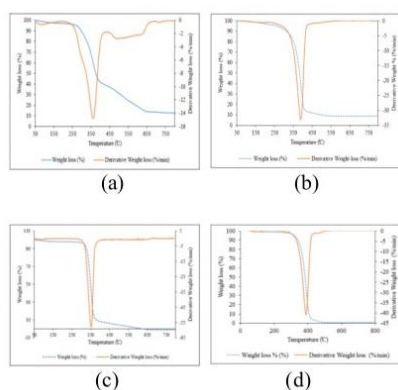


Figure 6. TGA spectrum of (a) K_1 (b) K_TMSC (c) C (d) C_TMSC

The K_1, C, K_TMSC and C_TMSC were analyzed by TGA technique. The higher decomposition temperature of K_TMSC as compared with K_1 indicates the higher stability of modified cellulose. The same trend was observed in the case of C_TMSC and C samples as the data in Table 2. The silyl groups help protect the cellulose²⁰ so that the thermal stability of both K_TMSC and C_TMSC is increased.

Table 2. Decomposition of cellulose sample

Sample	Decomposition step	Temperature (°C)			% weight loss	
		Start	Final	Tp*	Each step	Total
K_1	1 st	48.8	187.6	85.0	2.8	86.9
	2 nd	187.6	435.4	361.0	58.7	
	3 rd	435.4	693.9	494.8	24.8	
	4 th	693.9	775.2	716.6	0.7	
C	1 st	49.1	214.9	92.7	2.0	92.0
	2 nd	214.9	405.7	353.0	90.0	
K_TMSC	1 st	48.8	431.7	390.1	87.0	87.0
C_TMSC	1 st	48.4	203.8	107.8	1.2	96.0
	2 nd	203.8	431.9	389.7	94.8	

Tp* = Peak temperature the temperature at the maximum decomposition

Degree of substitution (DS). Degree of substitution of K_TMSC was calculated using IR, NMR and EDX data. For the IR data, the DS value can be calculated by using the following formula²¹

$$DS = \frac{4.05 - \frac{A_{OH}}{A_{CH}}}{1.37}$$

A_{OH} = peak area (absorbance mode) of the $\nu(O-H)$
 A_{CH} = peak area (absorbance mode) of the $\nu(C-H)$

While the DS value from ¹H-NMR data was determined using equation below:²²

$$DS = \frac{7}{9} \times \frac{A_{(a)}}{A_{(b+c)}}$$

$A_{(a)}$ = peak area of proton a
 $A_{(b+c)}$ = peak area of proton b and c

The equation for calculating DS value from EDX data is as below:²³

$$DS = \frac{5 \times Si\%}{O\%}$$

All DS values are summarized in Table 3. Among the three techniques, NMR provides better DS values due to the greater homogeneity of the analyzed sample. In the case of C_TMSC, the DS values obtained from these three techniques are larger than two. This indicates that more than half of the hydroxyl groups of cellulose are substituted by trimethylsilyl groups. While in the case of K_TMSC, the DS values from ATR-FTIR and SEM-EDX data are less than two. ¹H-NMR data showed very low signal of pyranose ring protons in the range of 2.94-4.37 so the actual DS value could not be calculated. The low DS value of K_TMSC may come from the residual lignin in K_1. Lignin removal²⁴ by reacting the K_1 with oxidizing agent like hydrogen peroxide may help improve the DS value of the K_TMSC.



Table 3. DS values of TMSC calculated by three different techniques

Technique	DS value	
	K TMSC	C TMSC
ATR-FTIR	1.56	2.26
¹ H-NMR	-	2.49
EDX	1.02	1.39

4. Conclusion

The alkali treatment of koi fiber using 4%(w/v) NaOH was successfully remove lignin and hemicellulose. The extracted cellulose was subsequently silylated to form hydrophobic trimethylsilyl cellulose. This modified koi cellulose is higher in thermal sensitivity as compared with koi after alkali treatment.

Acknowledgements

Many thanks to Department of Chemistry, Faculty of Science, Silpakorn University.

References

- Chutrtong, J.; Chutrtong, W. *Procedia Manufacturing*. **2019**, *32*, 969-974.
- Alam, M. N.; Christopher L. P. *Carbohydr. Polym.* **2017**, *173*, 253-258.
- Mu, R.; Hong, X.; Ni, Y.; Li, Y.; Pang, J.; Wang, Qi.; Xiao, J.; Zheng, Y. *Trends. Food. Sci. Tech.* **2019**, *93*, 136-144.
- Keyrilainen, P. W.; Ropponen, J. *Heliyon*. **2019**, *5*, e02898.
- Li, W.; Xu, Z.; Wang, Z.; Liu, X.; Li, C.; Ruan, F. *Int. J. Adhes. Adhes.* **2018**, *84*, 101-107.
- Nikolskya, S. N.; Zlenkoab, D. V.; Melnikova, V. P.; Stovbuna S. V. *Carbohydr. Polym.* **2018**, *204*, 232-237.
- Siró, I.; Plackett, D. *Cellulose*. **2010**, *17*, 459-494.
- Hubbe, M.A.; Rojas, O. J.; Lucia, L. A.; Sain, M. *Bioresources*. **2008**, *3*, 929-980.
- Bruschi, M. L.; Cardoso, M. L. C.; Lucchesi, M. B.; Gremiaño, M. P. D. *Int. J. Pharmaceut.* **2003**, *264*, 45-55.
- Wojtowicz, E.; Zawirska-Wojtasiak, R.; Adamiec, J.; Wąsowicz, E.; Przygon'ski, K.; Remiszewski, M. *J. Food Sci.* **2010**, *75*, S441-S445.
- Sunanda, R.; Lindong, Z.; Jung, W. K.; Hyun, C. K.; Jaehwan, K. *Prog. Org. Coat.* **2020**, *140*, 105500.
- Wongchompoo, W.; Kanthamoon, T.; Buntem, R. *KEM*. **2019**, *804*, 121-127.
- Zhang, X.; Liu, M.; Wang, H.; Yan, N.; Cai, Z.; Yu, Y. *Carbohydr. Polym.* **2019**, *208*, 232-240.
- Boonpitaksakul, W.; Chitbanyong, K.; Puangsin, B.; Pisutpiched, S.; Khantayanuwong, S. *Bioresources*. **2019**, *14*, 6411-6420.
- Rueangyodjantana, J.; Buntem, R. *Veridian E-Journal*. **2017**, *4*, 50-59.
- McCormick, C. L.; Callais, P. A. *Polymer*. **1987**, *28*, 2317-2323.
- Zhang, C.; Liu, R.; Xiang, J.; Kang, H.; Liu, Z.; Huang, Y. *J. Phys. Chem. B*. **2014**, *18*, 9507-9514.
- Nouvel, C.; Ydens, I.; Degée, P.; Dubois, P.; Dellacherie, E.; Six, J. L. *Polymer*. **2002**, *43*, 1735-1743.
- Livazovic, S.; Li, Z.; Behzad, A. R.; Peinemann, K.V.; Nunes, S. P. *J. Membr. Sci.* **2015**, *490*, 282-293.
- Petzold, K.; Koschella, A.; Klemm, D.; Heublein, B. *Cellulose*. **2003**, *10*, 251-269.
- Mormann, W.; Demeter, J.; Wagner, T. *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 693-697.
- Puspasari, T.; Pradeep, N.; Peinemann, K.V. *J. Membr. Sci.* **2015**, *491*, 132-137.
- He, A.; Liu, D.; Tian, H.; Jin, Y.; Cheng, Q.; Song, J. *Cellulose Chem. Technol.* **2014**, *48*, 19-23.
- Tezcan, E.; Atıcı, O. G. *NEsciences*. **2017**, *2*, 100-110.

ผลงานทางวิชาการฉบับที่ 2



SP08_012_OF

SP08_012_OF: HYDROPHOBIC CELLULOSE FROM CORN HUSK

Worranun Wongchompoo,¹ Radchada Buntem^{2,*}

Department of Chemistry, Faculty of Science, Silpakorn University, Nakhon Pathom 73000, Thailand
*e-mail: worranun.w@gmail.com, radchadab@yahoo.com

Abstract:

The agricultural waste is a good source of cellulose and the extraction is easily performed by strong base like NaOH. In this research, corn husk was treated by 4% (w/v) NaOH solution to yield CH_1. 1.5 g of CH_1 was soaked in deionized water and N, N-dimethylacetamide (DMA) respectively. The soaked cellulose (CH_1) was dissolved in dimethylacetamide/LiCl and reacted with hexamethyldisilazane (HMDS) yielding trimethylsilylcellulose (CH_TMSC). Cellulose can be easily hydrophobized using trimethylsilyl groups. The IR spectrum shows the presence of -Si(CH₃)₃ groups: $\nu_{\text{Si-O}}$ at 1044 cm⁻¹, $\nu_{\text{C-Si}}$ at 1249, 837 and 748 cm⁻¹. The ¹H-NMR result confirms the presence of -Si(CH₃)₃ groups at \approx 0 ppm and pyranose ring protons in the range of 3.0-4.7 ppm. SEM image of TMSC shows the morphology characteristics of cellulose while the EDX shows the presence of Si. The degree of substitution (DS) values calculated from FT-IR, ¹H-NMR and EDX data are 1.63, 2.37 and 1.28 respectively. TGA results show the higher stability of cellulose in CH_TMSC as compared with that of corn husk after alkali treatment.

Introduction:

Cellulose, a linear polymer of anhydrocellobiose,¹ is an unlimited, eco-friendly and biocompatible raw material for the production of green products.² It can be extracted from various plants, bacteria and agricultural residues. Corn, one of the major crops in Thailand, is used in farm or food industry. The corn husk, the main waste from corn production, has no other utilization except for animal food in a small quantity. The rest must be disposed by burning which causes the air pollution. The cellulose production from corn husk is an appropriate solution for waste disposal.³ Cellulose can be converted to various useful products like ethanol,⁴ lactic acid,⁵ succinic acid⁶ and another types of cellulose derivatives.⁷ Various functionalization processes of hydroxyl groups on the cellulose surface *via* esterification,⁸ etherification,⁹ and silylation¹⁰ are readily performed. Among these, silylation is used to hydrophobize the cellulose surface. The hydrophobic cellulose has been widely used in pharmaceuticals,¹¹ foods¹² and coating.¹³ Trimethylsilyl cellulose (TMSC) is potentially used for regenerating cellulose by acid treatment to produce pure cellulose fibers, particles or films.¹⁴

In this research, cellulose is extracted from corn husk by an alkaline method. The extract is further modified by using hexamethyldisilazane (HMDS) to yield trimethylsilylcellulose (CH_TMSC).

Methodology:

Materials

The corn husk (agro-waste) was collected from the local market in Nakorn Pathom, Thailand. Sodium hydroxide was obtained from Merck. N, N-dimethylacetamide was obtained from Carlo Erba. Hexamethyldisilazane and Lithium chloride were purchased from Sigma-Aldrich. All solvents were of analytical grade and used as received.



Cellulose extraction

Cellulose extraction was performed by reacting corn husk with 4% (w/v) NaOH solution under reflux. The extraction process was repeated three times until all lignin was removed. The extracted cellulose was neutralized by 1 M HCl, subsequently washed several times with distilled water and oven-dried to yield. (CH_1)

Synthesis of trimethylsilyl cellulose

The synthesis of trimethylsilyl cellulose was performed as the previous publication.¹⁵ 1.5 g of extracted cellulose (CH_1) was soaked with deionized water at 4°C for 24 hours and filtered. The fiber was then swelled in a 100 mL of N, N-dimethylacetamide (DMA) for 1 hour and filtered. In a separate flask, 150 mL of DMA were heated under nitrogen to 110°C for 15 minutes. The DMA was further heated to 165°C at which temperature the treated fiber was added. After 1 hour the temperature was decrease to 100°C and 15 g of LiCl was then added and stirred until dissolved. The solution was cooled to room temperature and then the clear colorless solution was heated to 80°C and 20 mL of hexamethyldisilazane (HMDS) were added dropwise. The mixture was maintained at this temperature for 4 hours to obtain colorless gel. The gel was filtered and washed by methanol and left to dry in a desiccator to yield trimethylsilyl cellulose (CH_TMSC).

Spectroscopic measurement

The cellulose samples were analyzed using Spectrum 100 FT-IR spectrophotometer (Perkin Elmer). ¹H-NMR of TMSC was measured by a Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer, Bruker 300 MHz (Avance III HD) using CDCl₃ as a solvent and a standard. The surface morphology and elemental composition were studied by a TESCAN MIRA 3 scanning electron microscope associated with EDAX microprobe (element). The thermal stability was measured using Pyris 1 thermogravimetric analyzer (Perkin Elmer)

Results and Discussion:

Cellulose extraction and synthesis of trimethylsilyl cellulose

Lignin and hemicellulose in corn husk (CH) were successfully removed *via* the hydrolysis of the ester bond¹⁶ using NaOH solution. ATR-FTIR spectra of CH and CH_1 are presented in Figure 1 (a) and (b) respectively. The carbonyl vibration in lignin at 1730 cm⁻¹ is not observed in the spectrum of CH_1.

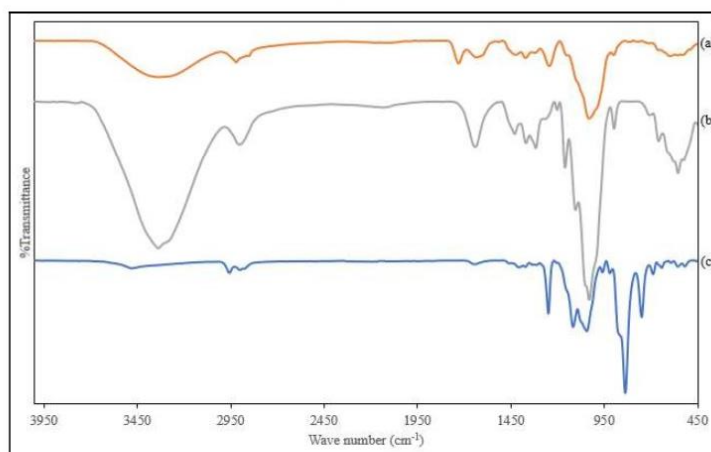


Figure 1. IR spectra of (a) CH (b) CH₁ and (c) CH_{TMSC}

Table 1. Modes of vibration in cellulose samples

Mode of Vibration	Wave number (cm ⁻¹)		
	CH	CH ₁	CH _{TMSC}
$\nu(\text{O-H})$	3336	3338	3478
$\nu(\text{C-H})$	2920	2901	2957
$\nu(\text{C=O})$	1730	-	-
$\delta(\text{O-H})$	1631	1640	1639
$\delta(\text{C-H})$	1422, 1371, 1319	1429, 1369, 1317	1406, 1371, 1312
$\nu(\text{C-O-C})$ (pyranose ring)	1149	1160	1202
$\nu(\text{C-O})$ (2 ^o alcohol)	1098	1103	1117
$\nu(\text{Si-O})$	-	-	1044
$\nu(\text{Si-CH}_3)$	-	-	1249, 837, 748

The dissolution of the cellulose is the crucial step for synthesizing TMSC. DMA/LiCl can break the strong hydrogen bonds between the cellulose polymeric chains. The OH \cdots O hydrogen bonds are replaced with OH \cdots Cl⁻ links¹⁷ in the presence of Cl⁻ anions. While Li⁺ cations bind strongly with the carbonyl oxygen of DMA molecules to form a Li⁺(DMA)_x complex assisting the OH \cdots Cl⁻ stabilization and dispersing the cellulose chain.¹⁸ The dispersed cellulose is then readily reacted with HMDS to form TMSC as the details in Figure 2.¹⁹

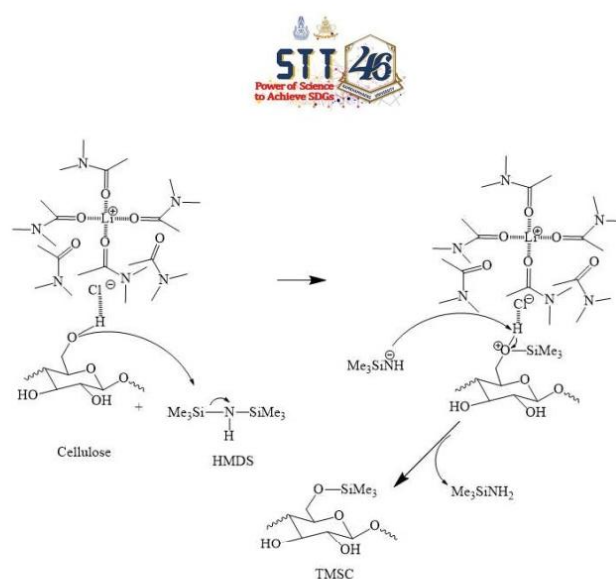
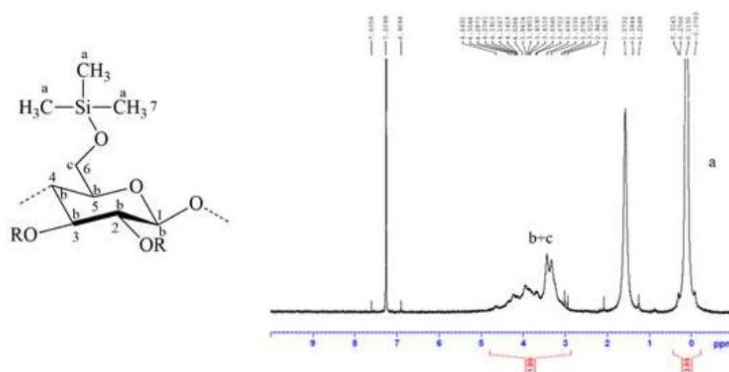


Figure 2. Reaction mechanism of cellulose and HMDS

The CH₂TMS-C was characterized by ATR-FTIR, ¹H-NMR and SEM-EDX. The IR data was presented in Figure 1 (c) and Table 1. The IR absorption bands at 1249, 837, 748 cm⁻¹ are characteristic Si-CH₃ vibrations. While the band 1044 cm⁻¹ is identified as Si-O stretching. While the proton signals²⁰ of -Si(CH₃)₃ (0.12 ppm) and pyranose rings (3.0-4.7 ppm) are appeared in the ¹H-NMR spectrum as in Figure 3.





The SEM-EDX data of CH, CH₁ and CH_{TMSC} were presented in Figure 4. The SEM image of CH surface shows the grid-like structure with small hairs containing silica particles. This pattern was removed after treatment with NaOH. This strong base can help remove lignin, hemicellulose, wax, silica and other impurity in corn husk. The fibrous surface with nano sized fiber is clearly seen in the CH₁ image (Figure 4(b)). After silylation process, the fibrous characteristics of the corn husk was totally changed as presented in Figure 4 (c). The Si atoms indicating the presence of -Si(CH₃)₃ groups are clearly found on the surface of CH_{TMSC}.

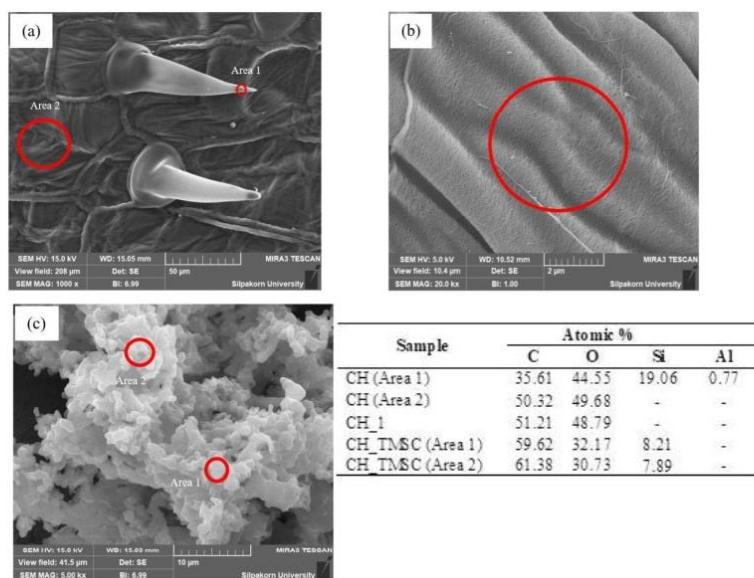
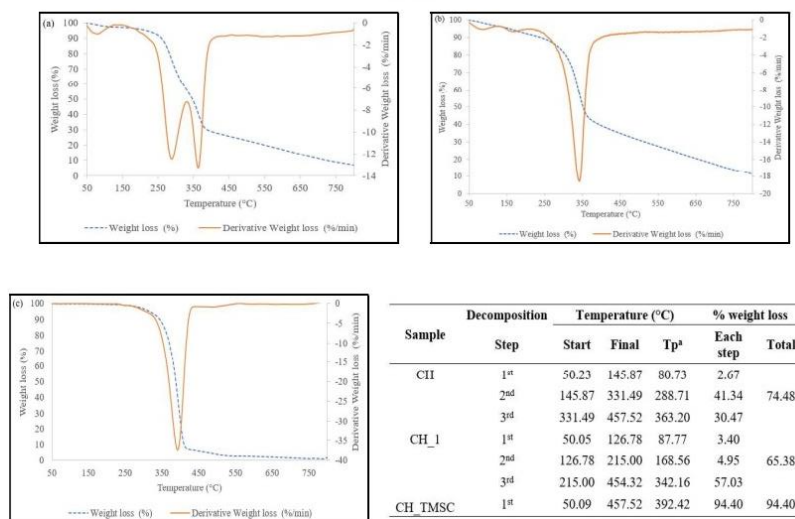


Figure 4. SEM-EDX data of (a) CH (b) CH₁ and (c) CH_{TMSC}

The CH, CH₁ and CH_{TMSC} were analyzed by TGA technique. The higher decomposition temperature of CH_{TMSC} as compared with CH₁ indicates the higher stability of modified cellulose. The silyl groups help protect the cellulose²¹ so that the thermal stability of both CH_{TMSC} is increased.



Tp^a = Peak temperature the temperature at the maximum decomposition

Figure 6. TGA data of (a) CH (b) CH_1 and (c) CH_TMSC

Degree of substitution (DS)

Degree of substitution of CH_TMSC was calculated using IR, NMR and EDX data. For the IR data, the DS value can be calculated by using the following formula²²

$$DS = \frac{4.05 - \frac{A_{OH}}{A_{CH}}}{1.37}$$

A_{OH} = peak area (absorbance mode) of the ν(O-H)

A_{CH} = peak area (absorbance mode) of the ν(C-H)

While the DS value from ¹H-NMR data was determined using equation below²³

$$DS = \frac{7}{9} \times \frac{A_{(a)}}{A_{(b+c)}}$$

A_(a) = peak area of proton a

A_(b+c) = peak area of proton b and c



The equation for calculating DS value from EDX data is as below :¹⁴

$$DS = \frac{5 \times Si\%}{O\%}$$

All DS values are summarized in Table 1. In the case of CH_TMSC, the DS value obtained from NMR technique is larger than two while the DS values from FTIR and EDX are lower than two. In the case of FTIR and EDX, the uneven distribution of the silyl groups on the cellulose chains causes the inhomogeneity of the solid sample resulting in the low DS value in certain area. While in the case of NMR, the analyzed solution averages out the number of silyl groups on cellulose chains resulting in the higher DS value.

Table 1 DS values of CH_TMSC calculated by three different techniques

Technique	DS value
ATR-FTIR	1.63
¹ H-NMR	2.37
EDX	1.28

Conclusion:

The alkali treatment of corn husk using 4%(w/v) NaOH was successfully remove lignin and hemicellulose. The extracted cellulose was subsequently silylated to form hydrophobic trimethylsilyl cellulose. This hydrophobized corn husk cellulose is higher in thermal sensitivity as compared with corn husk after alkali treatment.

Acknowledgements:

Many thanks to Department of Chemistry, Faculty of Science, Silpakorn University.

References:

1. Ewulonu CM, Liu X, Wu M, Yong H. *J Biosci Bioeng.* 2019;1:3-10.
2. Maepa CE, Jayaramudu J, Okonkwo JO, Ray SS, Sadiku ER, Ramontja J. *Int J Polymer Anal Char.* 2015;20:99–109.
3. Kampeerappun P. *J Met Mater Miner.* 2015;25:19-26.
4. Prasad S, Singh A, Joshi HC. *Resour Conserv Recy.* 2007;50:1–39.
5. Drumright RE, Gruber PR, Henton DE. *Adv Mater.* 2000;12:1841–1846.
6. Bechthold I, Bretz K, Kabasci S, Kopitzky R, Springer A. *Chem Eng Technol.* 2008;31:647-654.
7. Murtaza G. *Acta Pol Pharm.* 2012;69:11-22.
8. Wang Y, Wang X, Xie Y, Zhang K. *Cellulose.* 2018;25:3703–3731.
9. Li W, Xu ZZ, Liu XH, Li CH, Ruan FT. *Int J Adhes Adhes.* 2018;84:101-107.
10. Kostag M, Köhler S, Liebert T, Heinze T. *Macromol Symp.* 2010;294:96–106.
11. Bruschi ML, Cardoso MLC, Lucchesi MB, Gremião MPD. *Int J Pharm.* 2003;264:45–55.
12. Madene A, Jacquot M, Scher J, Desobry S. *Int J Food Sci Tech.* 2006, 41, 1–21.
13. Fischer S, Thümmeler K, Volkert B, Hettrich K, Schmidt I, Fischer K. *Macromol Symp.* 2008;262:89–96.
14. He A, Liu D, Tian H, Jin Y, Cheng Q, Song J. *Cellulose Chem Technol.* 2014;48:19-23.
15. Wongchompoo W, Kanthamoon T, Buntem R. *Key Eng Mater.* 2019;824:121-127.
16. Rosli NA, Ahmad I, Abdullah I. *Bioresources.* 2013;8:1893-1908.
17. McCormick CL, Callais PA. *Polymer.* 1987;28:2317-2323.
18. Zhang C, Liu R, Xiang J, Kang H, Liu Z, Huang Y. *J Phys Chem B.* 2014;118:9507–9514.
19. Nouvel C, Ydens I, Degée P, Dubois P, Dellacherie E, Six JL. *Polymer.* 2002;43:1735-1743.
20. Livazovic S, Li Z, Behzad AR, Peinemann KV, Nunes SP. *J Membr Sci.* 2015;490:282–293.
21. Petzold K, Koschella A, Klemm D, Heublein B. *Cellulose.* 2003;10:251–269.
22. Mormann W, Demeter J, Wagner T. *Macromol Chem Phys.* 1999;200:693-697.
23. Puspasari T, Pradeep N, Peinemann KV. *J Membr Sci.* 2015;491:132-137.

ภาคผนวก ข

หนังสือรับรอง



ภาพที่ ข.73 เกียรติบัตรรับรองการนำเสนอผลงานแบบโปสเตอร์ในงานประชุมเชิงวิชาการ Paccon 2020



46th International Congress on Science, Technology and Technology-based Innovation (STT46)

“ Power of Science to Achieve SDGs ”

To celebrate the 72nd Anniversary of the Science Society of Thailand

5 - 7 October 2020

King Ramkhamhaeng the Great Auditorium and Sisattha Building,
Ramkhamhaeng University, Bangkok, Thailand

To whom it may concern

This is to certify that Ms. Worranun Wongchompoo from Chemistry, Science, Thailand

attended and presented their work at the 46th Congress on Science, Technology and Technology-based Innovation.

Presentation Title : HYDROPHOBIC CELLULOSE FROM CORN HUSK

(Oral presentation)

The 46th Congress on Science, Technology and Technology-based Innovation (STT46) is jointly organized by the Science Society of Thailand under the Patronage of His Majesty the King, under the theme “The Power of Science to Achieve the SDGs” at Ramkhamhaeng University, Bangkok, during 5-7 October, 2020.

Somkiat Ngamprasertsith

Professor Somkiat Ngamprasertsith, Ph.D.

Chairperson STT46

สำนักงานเลขาธิการ: สมาคมวิทยาศาสตร์แห่งประเทศไทยฯ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ถนนพญาไท ถนน 10330
Secretariat Office, Science Society of Thailand under the Patronage of His Majesty the King
Faculty of Science, Chulalongkorn University, Phya Thai Rd., Bangkok 10330, Thailand.
Tel: 02-252-7987, 0-2218-5245 Fax: 0-2252-4516

ภาพที่ ข.74 เกียรติบัตรรับรองการนำเสนอผลงานแบบบรรยายในงานประชุมเชิงวิชาการ STT46

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	วรรณัน วงษ์ชมภู
วัน เดือน ปี เกิด	18 พฤศจิกายน 2539
สถานที่เกิด	ราชบุรี
วุฒิการศึกษา	ปริญญาตรี
ที่อยู่ปัจจุบัน	408/99 หมู่ 4 ต.ปากแรต อ.บ้านโป่ง จ.ราชบุรี 70110
ผลงานตีพิมพ์	Wongchompoo, W., & Buntem, R. (2020). HYDROPHOBIC CELLULOSE FROM CORN HUSK. Paper presented at the The 46th International Congress on Science, Technology and Technology based Innovation, Bangkok, Thailand.

