

การเตรียมผลึกนาโนเซลลูโลสจากเยื่อเซลลูโลสความบริสุทธิ์สูงด้วยกระบวนการไฮโดรไลซิสด้วยกรด และการสลายตัวจากการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิอย่างฉับพลัน



บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR) เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository (CUIR) are the thesis authors' files submitted through the University Graduate School.

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2558
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

PREPARATION OF NANOCRYSTALLINE CELLULOSE FROM DISSOLVING CELLULOSE BY
ACID HYDROLYSIS AND THERMAL SHOCK CRACKING

Mr. Surached Eartrakulpaiboon



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering Program in Chemical Engineering

Department of Chemical Engineering

Faculty of Engineering

Chulalongkorn University

Academic Year 2015

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การเตรียมผลึกนาโนเซลล์โลสจากเยื่อเซลล์โลสความ
บริสุทธิ์สูงด้วยกระบวนการไฮโดรไลซิสด้วยกรด และการ
สลายตัวจากการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิอย่างฉับพลัน

โดย

นายสุรเชษฐ์ เอียตระกูลไพบูลย์

สาขาวิชา

วิศวกรรมเคมี

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ณ์ฐพร โทณานนท์

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วน
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์
(รองศาสตราจารย์ ดร. สุพจน์ เตชวรสินสกุล)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(ศาสตราจารย์ ดร. ไพศาล กิตติศุภกร)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ณ์ฐพร โทณานนท์)

..... กรรมการ
(ศาสตราจารย์ ดร. มงคล สุขวัฒนาสินธิ์)

..... กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร. สิริรุ่ง ปรีชานนท์)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(นาย ปรีชา แสงธีระปิติกุล)

สุรเชษฐ์ เอียตระกูลไพบุลย์ : การเตรียมผลึกนาโนเซลลูโลสจากเยื่อเซลลูโลสความบริสุทธิ์สูงด้วยกระบวนการไฮโดรไลซิสด้วยกรด และการสลายตัวจากการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิอย่างฉับพลัน (PREPARATION OF NANOCRYSTALLINE CELLULOSE FROM DISSOLVING CELLULOSE BY ACID HYDROLYSIS AND THERMAL SHOCK CRACKING) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: ผศ. ดร. ณัฐพร โทณานนท์, 101 หน้า.

เยื่อเซลลูโลสความบริสุทธิ์สูงที่มีเปอร์เซ็นต์เซลลูโลสสูงถึง 98% ถูกใช้เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมผลึกนาโนเซลลูโลสจากกระบวนการไฮโดรไลซิสด้วยกรด และกระบวนการสลายตัวจากการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิอย่างฉับพลัน โดยก่อนกระบวนการไฮโดรไลซิสด้วยกรด เยื่อเซลลูโลสความบริสุทธิ์สูงจะถูกบดเพื่อลดขนาดด้วยวิธีการบดแบบโคโวจินิก โดยในระหว่างการบดจะแช่เยื่อเซลลูโลสความบริสุทธิ์สูงในสารไนโตรเจนเหลว (-160°C) ซึ่งขนาดของผงเซลลูโลสที่ได้จากการบดมีขนาดเฉลี่ย 87.51 μm มีพื้นที่ผิวจำเพาะเฉลี่ย 184.97 m^2/kg และมีเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึก 70.00% หลังจากนั้นจะนำผงเซลลูโลสที่ได้ไปเตรียมผลึกนาโนเซลลูโลสด้วยกระบวนการไฮโดรไลซิสด้วยกรด โดยศึกษาที่สภาวะความเข้มข้นกรดซัลฟิวริกในช่วง 55-65 %wt. อุณหภูมิไฮโดรไลซิสในช่วง 45-65°C และเวลาไฮโดรไลซิสในช่วง 0-120 นาที โดยผลึกนาโนเซลลูโลสที่เตรียมได้มีขนาดความกว้างเฉลี่ยอยู่ในช่วง 7.90-30.94 nm, ความยาวเฉลี่ยอยู่ในช่วง 128.07-382.53 nm และมีเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกอยู่ในช่วง 83.11-90.17% ในขั้นตอนการศึกษาการสลายตัวจากการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิอย่างฉับพลัน จะทำการให้ความร้อนกับผลึกเซลลูโลสในน้ำกลั่นที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 15 นาที หลังจากนั้นทำการแช่ในสารไนโตรเจนเหลวอย่างฉับพลัน จากการทดลองพบว่าที่จำนวนการทดลอง 1 รอบ เป็นสภาวะที่เหมาะสมในการลดขนาดอนุภาค โดยสามารถลดขนาดของผลึกนาโนเซลลูโลสจากความกว้างเฉลี่ย 23.67 nm และความยาวเฉลี่ย 393.63 nm ให้เหลือความกว้างเฉลี่ย 11.27 nm และความยาวเฉลี่ย 182.83 nm

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี

ลายมือชื่อนิสิต

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก

ปีการศึกษา 2558

5670442121 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEYWORDS: NANOCRYSTALLINE CELLULOSE / DISSOLVING CELLULOSE /
CRYOCRUSHING / ACID HYDROLYSIS / THERMAL SHOCK CRACKING

SURACHED EARTRAKULPAIBOON: PREPARATION OF NANOCRYSTALLINE
CELLULOSE FROM DISSOLVING CELLULOSE BY ACID HYDROLYSIS AND
THERMAL SHOCK CRACKING. ADVISOR: ASST. PROF. NATTAPORN TONANON,
D.Eng., 101 pp.

Dissolving cellulose (DC) that has a high cellulose content (98%) was used to find the optimal conditions for preparation of nanocrystalline cellulose (NCC) by acid hydrolysis and thermal shock cracking process. Initially, dissolving cellulose pulp was milled by cryocrushing process that DC pulp was immersed in liquid nitrogen during milling. The result showed that the average particle size of milled fiber was 87.51 μm , a specific surface area was 184.97 m^2/kg and percent of crystallinity was 70.00%. In acid hydrolysis process, the milled fiber was used to prepare NCC. The optimal conditions of acid hydrolysis for isolation of NCC were proposed: concentration of sulfuric acid 55-65 %wt., temperature 45-65°C, time 0-120 min. These optimal conditions, it was possible to obtain NCC with the average width between 7.90 and 30.94 nm, the average length between 128.07 and 382.53 nm and percent of crystallinity between 83.11 and 90.17%. In thermal shock cracking process (TSC), the NCC in DI water was heated at 100°C for 15 min, after that hot solution was frozen by liquid nitrogen. This experimental result showed that the one-cycle of TSC process was optimal condition to reduce the particle size of NCC, the average width of NCC was reduced from 23.67 nm to 11.27 nm and the average length of NCC was reduced from 393.63 nm to 182.83 nm.

Department: Chemical Engineering Student's Signature

Field of Study: Chemical Engineering Advisor's Signature

Academic Year: 2015

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สามารถสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี ด้วยความช่วยเหลือจากผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ณัฐพร โทณานนท์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ได้ให้คำแนะนำและข้อคิดเห็นต่างๆ อันเป็นประโยชน์อย่างยิ่งในการทำวิจัย อีกทั้งยังช่วยแก้ไขปัญหาต่างๆ ที่เกิดขึ้นระหว่างดำเนินงานจนทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สมบูรณ์

ขอขอบพระคุณประธานการสอบวิทยานิพนธ์ ศาสตราจารย์ ดร.ไพศาล กิตติศุภกร และกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ศาสตราจารย์ ดร.มงคล สุขวัฒนาสินธิ์ รองศาสตราจารย์ ดร.สีรุ่ง ปริษานนท์ และคุณปรีชา แสงธีระปิติกุล ที่สละเวลาในการสอบวิทยานิพนธ์ตลอดจนถึงคำปรึกษาที่มีประโยชน์ยิ่ง

ท้ายสุดนี้ ขอขอบพระคุณ นายแพทย์ สุรพล เอียตระกูลไพบูลย์ ผู้เป็นบิดา และนางดารากร เอียตระกูลไพบูลย์ ผู้เป็นมารดา ครอบครัว และผู้ที่เกี่ยวข้องที่คอยให้กำลังใจและสนับสนุนในด้านต่างๆ เรื่อยมา จนทำให้สำเร็จการศึกษานี้

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญภาพ	ฎ
บทที่ 1 บทนำ	14
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	14
1.2 วัตถุประสงค์	15
1.3 ขอบเขตงานวิจัย	15
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	16
บทที่ 2 ทฤษฎีและเอกสารงานวิจัย.....	17
2.1 เซลลูโลส.....	17
2.2 เฮมิเซลลูโลส	19
2.3 ลิกนิน	20
2.4 ผลึกนาโนเซลลูโลส (Nanocrystalline cellulose).....	20
2.4.1 กระบวนการไฮโดรไลซิสด้วยกรด (Acid hydrolysis).....	21
2.4.2 กระบวนการโฮโมจีไนเซชันแรงเฉือนสูงหรือความดันสูง (High shear homogenization or High pressure homogenization) [9].....	23
2.4.3 กระบวนการไฮโดรไลซิสด้วยเอนไซม์ (Enzymatic hydrolysis)	23
2.4.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการสกัดผลึกนาโนเซลลูโลส	24
2.5 เยื่อไม้หรือใยฝ้ายที่มีเปอร์เซ็นต์แอลฟาเซลลูโลสสูง (Dissolving pulp grade)	26
2.5.1 กระบวนการซัลไฟต์ (Sulfite process)	27

2.5.2 กระบวนการซัลเฟต (Kraft process or sulfite process) [30]	27
2.6 การสลายตัวเนื่องจากการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิแบบฉับพลัน (Thermal shock cracking)	28
2.6.1 ขั้นตอนของการตกผลึกเป็นน้ำแข็ง (Period of ice crystal formation) [34] ...	30
2.6.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องซึ่งสลายตัวเนื่องจากการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิแบบฉับพลัน	31
2.7 การบดในสภาวะเย็นยิ่งยวด (Cryocrushing).....	33
บทที่ 3 วิธีดำเนินงานวิจัย	35
3.1 สารเคมีและอุปกรณ์.....	35
3.1.1 วัตถุประสงค์และสารเคมีที่ใช้ทดลอง	35
3.1.2 อุปกรณ์	35
3.2 ขั้นตอนการทดลอง	36
3.2.1 การเตรียมผงเซลลูโลสความบริสุทธิ์สูงด้วยวิธีการบดโดยใช้สารไนโตรเจนเหลว ...	36
3.2.2 การเตรียมผลึกนาโนเซลลูโลสจากเยื่อเซลลูโลสความบริสุทธิ์สูงด้วยวิธีไฮโดรไลซิสด้วยกรด	36
3.2.3 การสลายตัวของผลึกเซลลูโลสจากการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิอย่างฉับพลัน	37
3.2.4 การวิเคราะห์ข้อมูล	38
บทที่ 4 ผลการวิจัยและการอภิปรายผล	42
4.1 การเตรียมผงเซลลูโลสความบริสุทธิ์สูงด้วยวิธีการบดโดยใช้สารไนโตรเจนเหลว	42
4.1.1 ผลของการเตรียมผงเซลลูโลสด้วยการบดที่ต่างกัน.....	42
4.1.2 ผลของการไฮโดรไลซิสด้วยกรดจากการใช้ผงเซลลูโลสที่ผ่านการบดที่ต่างกัน	44
4.2 การเตรียมผลึกนาโนเซลลูโลสจากเยื่อเซลลูโลสความบริสุทธิ์สูงด้วยวิธีไฮโดรไลซิสด้วยกรด	46
4.2.1 ผลของการไฮโดรไลซิสที่ความเข้มข้นกรด 55 %wt. ที่อุณหภูมิ และเวลาต่างๆ...46	

4.2.2	อิทธิพลของอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการไฮโดรไลซิส ที่ความเข้มข้นกรด 55 %wt.	48
4.2.3	ผลของการไฮโดรไลซิสที่ความเข้มข้นกรด 60 %wt. ที่อุณหภูมิ และเวลาต่างๆ...51	
4.2.4	อิทธิพลของอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการไฮโดรไลซิส ที่ความเข้มข้นกรด 60 %wt.	53
4.2.5	ผลของการไฮโดรไลซิสที่ความเข้มข้นกรด 65 %wt. ที่อุณหภูมิ และเวลาต่างๆ...55	
4.2.6	อิทธิพลของความเข้มข้นกรดซัลฟิวริกที่ใช้ในการไฮโดรไลซิส ที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส	56
4.3	การสลายตัวของผลึกเซลลูโลสจากการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิอย่างฉับพลัน.....	59
4.3.1	ให้ความร้อนสารละลายที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส และทำการแช่แข็งที่อุณหภูมิติตล 160 องศาเซลเซียส ทำซ้ำจำนวน 1, 3, 5 และ 7 รอบ.....	60
4.3.2	ให้ความร้อนสารละลายที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส และทำการแช่แข็งที่อุณหภูมิติดลบ 160 องศาเซลเซียส ทำซ้ำจำนวน 1, 3, 5 และ 7 รอบ	63
4.3.3	อิทธิพลของอุณหภูมิเริ่มต้นที่ต่างกันก่อนแช่แข็ง และจำนวนรอบในการให้ความร้อน/แช่แข็ง.....	66
บทที่ 5	สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	69
5.1	สรุปผลการวิจัย.....	69
5.1.1	การเตรียมผงเซลลูโลสความบริสุทธิ์สูงด้วยวิธีการบดโดยใช้ไนโตรเจนเหลว	69
5.1.2	การเตรียมผลึกนาโนเซลลูโลสจากเยื่อเซลลูโลสความบริสุทธิ์สูง โดยใช้วิธีไฮโดรไลซิสด้วยกรด	69
5.1.3	การสลายตัวของผลึกเซลลูโลสจากการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิอย่างฉับพลัน	70
5.2	ข้อเสนอแนะ	70
	รายการอ้างอิง.....	71
	ภาคผนวก.....	76
	ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์	101

สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 2.1 การสกัดนาโนเซลลูโลสด้วยกระบวนการต่างๆ	25
ตารางที่ 2.2 งานวิจัยที่ทดลองบดในสภาวะเย็นยิ่งยวด (Cryocrushing).....	33
ตารางที่ 4.1 ขนาดเฉลี่ยของผงเซลลูโลสที่ได้จากการบดแบบไม่แช่สารไนโตรเจนเหลวกับผง เซลลูโลสที่ได้จากการบดแบบแช่สารไนโตรเจนเหลว.....	43
ตารางที่ 4.2 ขนาดเฉลี่ยของผลึกไมโครเซลลูโลสที่ได้จากกระบวนการไฮโดรไลซิสด้วยกรดที่ใช้ สารตั้งต้นในการทดลองต่างกัน	46
ตารางที่ 4.3 ขนาดเฉลี่ย และค่าเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกของผลึกนาโนเซลลูโลสที่เตรียมได้จาก การไฮโดรไลซิสด้วยกรดความเข้มข้น 55 %wt. ที่สภาวะต่างๆ.....	47
ตารางที่ 4.4 ขนาดเฉลี่ย และค่าเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกของผลึกนาโนเซลลูโลสที่เตรียมได้จาก การไฮโดรไลซิสด้วยกรดความเข้มข้น 60 %wt. ที่สภาวะต่างๆ.....	51
ตารางที่ 4.5 ขนาดเฉลี่ย และค่าเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกของผลึกนาโนเซลลูโลสที่เตรียมได้จาก การไฮโดรไลซิสด้วยกรดความเข้มข้น 65 %wt. ที่สภาวะต่างๆ.....	55
ตารางที่ 4.6 ขนาดเฉลี่ยของผลึกนาโนเซลลูโลสหลังจากให้ความร้อนอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส และแช่แข็งด้วยไนโตรเจนเหลว ทำซ้ำจำนวน 1, 3, 5 และ 7 รอบ.....	62
ตารางที่ 4.7 ขนาดเฉลี่ยของผลึกนาโนเซลลูโลสหลังจากให้ความร้อนอุณหภูมิ 100 องศา เซลเซียส และแช่แข็งด้วยไนโตรเจนเหลว ทำซ้ำจำนวน 1, 3, 5 และ 7 รอบ.....	65

สารบัญภาพ

หน้า

รูปที่ 2.1 โครงสร้างทางเคมีของโมเลกุลเซลลูโลส [2].....	17
รูปที่ 2.2 เซลลูโลสในส่วนที่เป็นผลึกและส่วนที่เป็นอสัณฐาน [3]	18
รูปที่ 2.3 เฮมิเซลลูโลสรูปแบบต่างๆ [4].....	19
รูปที่ 2.4 ผลึกนาโนเซลลูโลส [2].....	21
รูปที่ 2.5 การย่อยสลายส่วนที่ไม่เป็นผลึกจากกระบวนการไฮโดรไลซิสด้วยกรด [7]	22
รูปที่ 2.6 การสลายตัวของเซลลูโลสจากการทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสด้วยกรดซัลฟิวริกและการเกิด หมู่ ซัลเฟตบนพื้นผิวของผลึกนาโนเซลลูโลส [8].....	22
รูปที่ 2.7 ขั้นตอนการสลายตัวของเซลลูโลส จากกระบวนการไฮโดรไลซิสด้วยเอนไซม์ [12].....	24
รูปที่ 2.8 ผลของอัตราการแช่แข็งเนื้อเยื่อพืช a.) อัตราการแช่แข็งแบบช้า b.) อัตราการแช่แข็ง แบบรวดเร็ว [33]	30
รูปที่ 2.9 ภาพถ่ายไมโครสโกปิก (Macroscopic) ขนาดของภาพถ่าย 5.5X7.25 mm ของ เนื้อเยื่อพาเรงคิมาแอปเปิ้ลก่อนและหลังแช่แข็ง a.) แอปเปิ้ลสด b.) แอปเปิ้ลที่ละลาย แล้ว หลังแช่แข็งที่อุณหภูมิ -20 °C c.) แอปเปิ้ลที่ละลายแล้ว หลังแช่แข็งที่อุณหภูมิ - 80 °C d.) แอปเปิ้ลที่ละลายแล้วหลังแช่แข็งในสารไนโตรเจนเหลว [35]	32
รูปที่ 2.10 ผลของอัตราการแช่แข็งที่แตกต่างกัน ที่มีผลต่อรูพรุนของแผ่นโฟม a.) แช่ในสาร ไนโตรเจนเหลว b.) 13 °C/min และ c.) 4.5 °C/min [36].....	33
รูปที่ 3.1 แผนภาพขั้นตอนการทดลองการเตรียมผงเซลลูโลสความบริสุทธิ์สูงด้วยวิธีการบดโดยใช้ สารไนโตรเจนเหลว	39
รูปที่ 3.2 แผนภาพขั้นตอนการเตรียมผลึกนาโนเซลลูโลสจากเยื่อเซลลูโลสความบริสุทธิ์สูงด้วยวิธี ไฮโดรไลซิสด้วยกรด.....	40
รูปที่ 3.3 แผนภาพขั้นตอนศึกษาการสลายตัวของผลึกเซลลูโลสจากการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ อย่างฉับพลัน	41

รูปที่ 4.1 การกระจายตัวของผงเซลลูโลสที่ได้จากการบดแบบไม่ແຊສາรไนโตรเจนเหลว เปรียบเทียบกับผงเซลลูโลสที่ได้จากการบดแบบແຊສາรไนโตรเจนเหลว ด้วยเครื่องมือ วิเคราะห์ Laser particle size analyzer.....	44
รูปที่ 4.2 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์ (Optical microscope) แสดงรูปร่างลักษณะของผลึกไมโคร เซลลูโลสที่เตรียมได้จากการไฮโดรไลซิสด้วยกรด โดย (ภาพซ้าย) ใช้ผงเซลลูโลสที่บด แบบไม่ແຊສາรไนโตรเจนเหลว และ (ภาพขวา) ใช้ผงเซลลูโลสที่บดแบบແຊສາร ไนโตรเจนเหลว	45
รูปที่ 4.3 อิทธิพลของอุณหภูมิและเวลาไฮโดรไลซิส ที่ความเข้มข้นกรด 55 %wt. ที่มีผลต่อการ เปลี่ยนแปลงความกว้างเฉลี่ยของผลึกนาโนเซลลูโลส	49
รูปที่ 4.4 อิทธิพลของอุณหภูมิและเวลาไฮโดรไลซิส ที่ความเข้มข้นกรด 55 %wt. ที่มีผลต่อการ เปลี่ยนแปลงความยาวเฉลี่ยของผลึกนาโนเซลลูโลส	49
รูปที่ 4.5 อิทธิพลของอุณหภูมิและเวลาไฮโดรไลซิส ที่ความเข้มข้นกรด % 55wt. ที่มีผลต่อการ เปลี่ยนแปลงต่อค่าเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกของตัวอย่างที่เตรียมได้.....	50
รูปที่ 4.6 สีของสารละลายที่เปลี่ยนไปเมื่อทดลองที่ความเข้มข้นกรดซัลฟิวริก % 60wt. โดยเปรียบเทียบที่ อุณหภูมิการทดลองที่ 30 องศาเซลเซียส ที่เวลาไฮโดรไลซิส 65 นาที 30 องศาเซลเซียส ที่เวลาไฮโดรไลซิส 55 และ อุณหภูมิการทดลอง (ซ้าย) นาที (ขวา).....	52
รูปที่ 4.7 อิทธิพลของอุณหภูมิและเวลาไฮโดรไลซิส ที่ความเข้มข้นกรด 60% wt. ที่มีผลต่อการ เปลี่ยนแปลงความกว้างเฉลี่ยของผลึกนาโนเซลลูโลส	53
รูปที่ 4.8 อิทธิพลของอุณหภูมิและเวลาไฮโดรไลซิส ที่ความเข้มข้นกรด 60% wt. ที่มีผลต่อการ เปลี่ยนแปลงความยาวเฉลี่ยของผลึกนาโนเซลลูโลส	54
รูปที่ 4.9 อิทธิพลของอุณหภูมิและเวลาไฮโดรไลซิส ที่ความเข้มข้นกรด 60% wt. ที่มีผลต่อการ เปลี่ยนแปลงต่อค่าเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกของตัวอย่างที่เตรียมได้.....	54
รูปที่ 4.10 สีที่เปลี่ยนแปลงทันทีของสารละลายกรดซัลฟิวริกที่ทำปฏิกิริยากับผงเซลลูโลส.....	56
รูปที่ 4.11 อิทธิพลของความเข้มข้นกรดที่ใช้ในการไฮโดรไลซิส ที่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงความ กว้างเฉลี่ยของผลึกนาโนเซลลูโลส	57

รูปที่ 4.12 อิทธิพลของความเข้มข้นกรดที่ใช้ในการไฮโดรไลซิส ที่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงความยาวเฉลี่ยของผลึกนาโนเซลลูโลส58

รูปที่ 4.13 อิทธิพลของความเข้มข้นกรดที่ใช้ในการไฮโดรไลซิส ที่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงต่อค่าเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกของผลึกนาโนเซลลูโลส58

รูปที่ 4.14 ภาพตัวอย่างก่อนการทดลองศึกษาการสลายตัวจากการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิอย่างฉับพลัน ภาพ ก) ภาพถ่าย SEM ของผลึกไมโครเซลลูโลส และ ภาพ ข) ภาพถ่าย TEM ของผลึกนาโนเซลลูโลส59

รูปที่ 4.15 ภาพถ่าย SEM ภาพของผลึกไมโครเซลลูโลสหลังจากให้ความร้อนอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส และแช่แข็งด้วยไนโตรเจนเหลว ทำซ้ำจำนวน 1, 3, 5 และ 7 รอบ61

รูปที่ 4.16 ภาพถ่าย SEM ของผลึกไมโครเซลลูโลสหลังจากให้ความร้อนอุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส และแช่แข็งด้วยไนโตรเจนเหลว ทำซ้ำจำนวน 1, 3, รอบ 7 และ 564

รูปที่ 4.17 อิทธิพลของอุณหภูมิเริ่มต้นก่อนแช่แข็ง และจำนวนรอบในการให้ความร้อน/แช่แข็ง ที่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงความกว้างเฉลี่ยของผลึกนาโนเซลลูโลส.....66

รูปที่ 4.18 อิทธิพลของอุณหภูมิเริ่มต้นก่อนแช่แข็ง และจำนวนรอบในการให้ความร้อน/แช่แข็ง ที่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงความยาวเฉลี่ยของผลึกนาโนเซลลูโลส.....68

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ความต้องการในการใช้ทรัพยากรเพื่อผลิตทางอุตสาหกรรมของโลกเพิ่มขึ้น ซึ่งส่วนใหญ่ใช้แหล่งวัตถุดิบจากปิโตรเลียมซึ่งกำลังหมดไป ดังนั้นผลิตภัณฑ์นาโนเซลลูโลส (Nanocrystalline cellulose) จึงเป็นทางเลือกใหม่ที่ได้รับความสนใจเพื่อผลิตวัสดุไบโอพอลิเมอร์ที่มีคุณสมบัติที่โดดเด่นที่จะนำมาพัฒนาวัสดุแบบใหม่ อาทิ มีน้ำหนักเบา สมบัติทางกลที่ดี ใช้เป็นส่วนผสมของยาเพื่อควบคุมการปลดปล่อยฤทธิ์ยา เป็นต้น ซึ่งสามารถผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีมูลค่าทางการตลาดได้ โดยมีแหล่งวัตถุดิบคือต้นไม้ที่มีเซลลูโลสอยู่มาก สามารถหาได้ง่าย อีกทั้งเป็นทรัพยากรที่ไม่มีวันหมด สามารถปลูกใหม่ทดแทนได้ จึงเป็นที่ต้องการอย่างมากในปัจจุบัน แต่ปัญหาที่พบคือวิธีการบดเยื่อไม้เพื่อเตรียมเป็นวัตถุดิบในการสกัดผลิตภัณฑ์นาโนเซลลูโลสที่เหมาะสม เนื่องจากเซลลูโลสที่มีความบริสุทธิ์สูงจะมีเส้นใยที่เหนียวยากต่อการบดให้เป็นผงเส้นใยสั้น ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการบดส่วนใหญ่มักมีลักษณะเป็นเส้นใยยาว จึงมีแนวคิดที่จะใช้วิธีการบดโดยอาศัยสารไนโตรเจนเหลวที่มีอุณหภูมิติดลบ 160 องศาเซลเซียส ทำให้เส้นใยเซลลูโลสเกิดการแข็งและเปราะซึ่งง่ายต่อการบด อีกทั้งทำให้เส้นใยของเซลลูโลสเกิดการฉีกขาดออกจากกัน เนื่องจากผลึกน้ำแข็งในเส้นใยเซลลูโลสขยายตัว ทำให้เกิดช่องว่างระหว่างเส้นใยเซลลูโลสทำให้การบดทำได้ง่ายขึ้น และโดยส่วนใหญ่การสกัดผลิตภัณฑ์นาโนเซลลูโลสที่มีประสิทธิภาพ คือกระบวนการไฮโดรไลซิสด้วยกรด (Acid Hydrolysis) ซึ่งให้ผลิตภัณฑ์เป็นผลิตภัณฑ์นาโนเซลลูโลสทั้งหมด โดยกรดซัลฟิวริกมีประสิทธิภาพในการกำจัดส่วนที่เป็นอสัณฐานได้โดยตรง แต่มีข้อเสียที่ต้องใช้กรดซัลฟิวริกในปริมาณความเข้มข้นสูง จึงได้แนวคิดการสกัดผลิตภัณฑ์นาโนเซลลูโลสร่วมกับสลายตัวอย่างฉับพลันของผลิตภัณฑ์นาโนเซลลูโลส โดยให้ความร้อนกับสารละลายผลิตภัณฑ์นาโนเซลลูโลส และทำการแช่เยือกแข็งอย่างฉับพลันด้วยสารไนโตรเจนเหลว โดยมีสมมติฐานที่จะใช้หลักการย่อยสลายเซลลูโลสให้มีขนาดเป็นนาโนเมตรด้วยปฏิกิริยาทางเคมีจากกรดและการแตกตัวของเส้นใยด้วยแรงเชิงกลจากการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิอย่างฉับพลัน (Thermal shock cracking) โดยการนำผงเซลลูโลสที่ได้จากการบดในสถานะแข็งเยือกแข็งด้วยไนโตรเจนเหลวมาทำปฏิกิริยากับกรดซัลฟิวริก หลังจากการกระบวนการไฮโดรไลซิสด้วยกรด จะนำผลิตภัณฑ์นาโนเซลลูโลสที่ได้มาให้ความร้อนและแช่เยือกแข็งอย่างฉับพลันด้วยสารไนโตรเจนเหลว ซึ่งทำให้เส้นใยเซลลูโลสเกิดการแตกตัวออกจากกันเนื่องจากการขยายตัวของน้ำแข็งในเส้นใย ซึ่งมีแนวโน้มที่จะส่งผลให้การสกัดผลิตภัณฑ์นาโนเซลลูโลสมีประสิทธิภาพในการสกัดที่ดีขึ้น

1.2 วัตถุประสงค์

- 1.2.1 ศึกษาประสิทธิภาพของการบดเยื่อเซลลูโลสความบริสุทธิ์สูง โดยใช้สารไนโตรเจนเหลวช่วยในการบด
- 1.2.2 ศึกษาปัจจัยต่างๆที่มีผลต่อการสกัดผลิตภัณฑ์นาโนเซลลูโลสจากกระบวนการไฮโดรไลซิสด้วยกรด และการสลายตัวจากการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิอย่างฉับพลัน
- 1.2.3 ศึกษาสถานะที่เหมาะสมในการสกัดผลิตภัณฑ์นาโนเซลลูโลสโดยใช้วิธีไฮโดรไลซิสด้วยกรด และเสนอแนวทางการสกัดผลิตภัณฑ์นาโนเซลลูโลสที่มีประสิทธิภาพที่ดีขึ้น

1.3 ขอบเขตงานวิจัย

- 1.3.1 การศึกษาประสิทธิภาพของการบดเยื่อเซลลูโลสความบริสุทธิ์สูง โดยใช้สารไนโตรเจนเหลวช่วยในการบดเปรียบเทียบกับวิธีการบดแบบไม่ใช้สารไนโตรเจนเหลว
- 1.3.2 ศึกษาผลของตัวแปรต่างๆ ที่มีผลต่อขนาดและลักษณะรูปร่างของผลิตภัณฑ์นาโนเซลลูโลสในขั้นตอนไฮโดรไลซิสด้วยกรดและขั้นตอนการสลายตัวจากการเปลี่ยนอุณหภูมิอย่างฉับพลัน
 - 1.3.2.1 ศึกษาผลของตัวแปรต่างๆ ที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรไลซิสด้วยกรด ได้แก่ ความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกในช่วง 55-65 เปอร์เซ็นต์โดยมวล อุณหภูมิในการไฮโดรไลซิสในช่วง 45-65 องศาเซลเซียส เวลาในการไฮโดรไลซิสในช่วง 0-120 นาที โดยตัวแปรควบคุมที่ใช้ ได้แก่ เยื่อเซลลูโลส 1 กรัม ต่อปริมาตรกรดซัลฟิวริกที่ใช้ 25 มิลลิลิตร
 - 1.3.2.2 ศึกษาผลของการสลายตัวจากการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิอย่างฉับพลัน ด้วยการแช่แข็งสารละลายที่มีอนุภาคผลิตภัณฑ์นาโนเซลลูโลส โดยให้ความร้อนสารละลายผลิตภัณฑ์เซลลูโลสหลังจากนั้นเติมสารไนโตรเจนเหลวที่อุณหภูมิตดลบ 160 องศาเซลเซียส ลงในสารละลายอย่างฉับพลัน โดยใช้จำนวนครั้งในการให้ความร้อน/ละลาย จำนวน 1-7 ครั้ง
- 1.3.3 วิเคราะห์หาสถานะที่เหมาะสมในการเตรียมผลิตภัณฑ์นาโนเซลลูโลส

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.4.1 การทำ Thermal shock cracking ร่วมกับ Acid hydrolysis ในการเตรียม Nanocrystalline cellulose โดยวิธี Top down เป็นวิธีที่ใหม่และน่าสนใจ สามารถต่อยอดในเชิงอุตสาหกรรมได้

1.4.2 ได้สภาวะเหมาะสมในการสกัดผลิตภัณฑ์นาโนเซลลูโลส

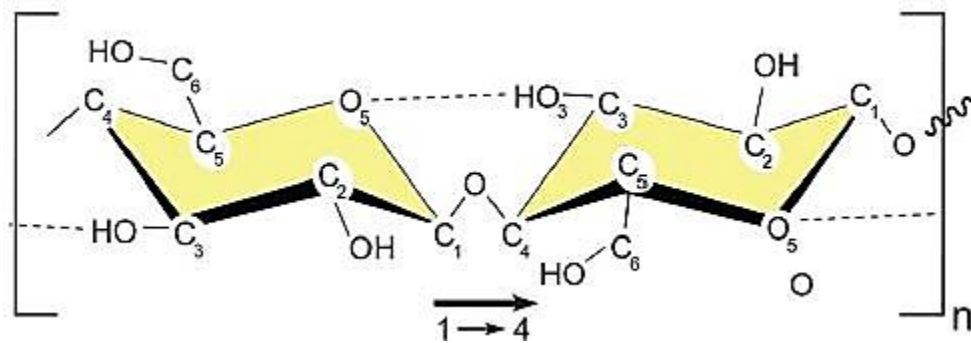


บทที่ 2

ทฤษฎีและเอกสารงานวิจัย

2.1 เซลลูโลส

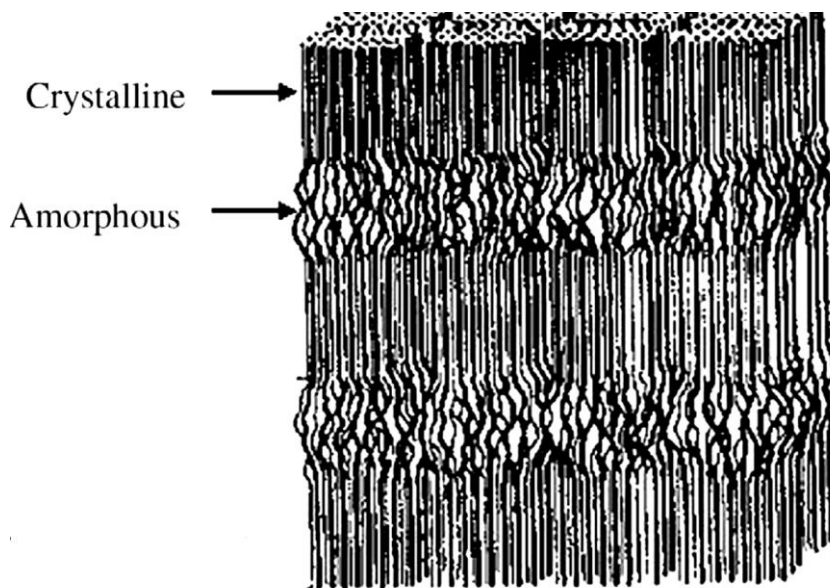
เซลลูโลส เป็นสารโพลิเมอร์และเป็นองค์ประกอบหลักที่มีความสำคัญมากที่สุดในพืช ซึ่งต้นไม้หรือพืชเป็นทรัพยากรที่ไม่มีวันหมด สามารถปลูกทดแทนได้ โดยเซลลูโลสมีโครงสร้างประกอบด้วยหน่วยขั้นพื้นฐาน เรียกว่า anhydro-D-glucose ($C_6H_{10}O_5$) ต่อกันเป็นสายโซ่ยาว และมีองค์ประกอบทางเคมี คือสารประกอบโพลีแซคคาไรด์ที่ประกอบไปด้วยหน่วยย่อยของน้ำตาลกลูโคส (Glucose) ที่เชื่อมต่อกันด้วยพันธะ β -1,4-glycosidic linkage ระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลที่ตำแหน่งคาร์บอน C-1 และ C-4 ดังรูปที่ 2.1 ในธรรมชาตินั้นไม่เคยพบว่ามีเซลลูโลสบริสุทธิ์อยู่ โดยเซลลูโลสในธรรมชาติมักปะปนอยู่ร่วมกับสารประเภท เฮมิเซลลูโลส ลิกนิน เพนโตแซนกับแทนนิน และสารแทรก เป็นต้น เนื่องจากเซลลูโลสเป็นพอลิเมอร์เส้นตรงไม่มีกิ่งแขนง (Side chain) ทำให้เซลลูโลสไม่ละลายในน้ำ และสมบัติทางกายภาพของเส้นใยเซลลูโลสนั้นมีความเหนียวสามารถยืดหดได้ และมีความแข็งแรงสูง [1]



รูปที่ 2.1 โครงสร้างทางเคมีของโมเลกุลเซลลูโลส [2]

เซลลูโลสที่พบในธรรมชาตินั้นมีลักษณะเป็นเส้นใยยาว ที่เรียกว่าไมโครไฟบริล (Microfibril) ที่เรียงตัวกันเป็นกลุ่มยาว ในเส้นใยธรรมชาติจะมีการจัดเรียงตัวของโมเลกุลเซลลูโลสแบบที่เป็นระเบียบและที่ไม่เป็นระเบียบ โดยโมเลกุลของเซลลูโลสที่เรียงตัวแบบที่เป็นระเบียบนั้น เรียกว่า ส่วนที่เป็นผลึก (Crystalline region) ที่มีโครงสร้างของพอลิเมอร์ที่เรียงชิดติดกันและยึดตรงขนานกัน ทำให้มีช่องว่างระหว่างโมเลกุลน้อย พันธะไฮโดรเจนที่ยึดติดกันระหว่างโมเลกุลทางด้านข้างจึงเกิดได้มาก จึงเป็นส่วนที่มีโครงสร้างแข็งแรง ส่วนบริเวณที่มีการจัดเรียงตัวของโมเลกุลแบบไม่เป็นระเบียบ

เรียกว่า ส่วนที่เป็นอสัณฐาน (Amorphous region) โดยการเรียงตัวของโมเลกุลในส่วนนี้จะเรียงตัวแบบกระจัดกระจาย สายพอลิเมอร์มีลักษณะบิดตัวโค้งงอไม่เป็นเส้นตรง ทำให้มีช่องว่างระหว่างโมเลกุลมากกว่าในส่วนที่เป็นระเบียบ ทำให้เส้นใยเซลลูโลสในส่วนนี้สามารถยืดตัวได้ และถูกย่อยสลายได้ง่ายกว่าในบริเวณส่วนที่เป็นผลึกแสดงดังรูปที่ 2.2



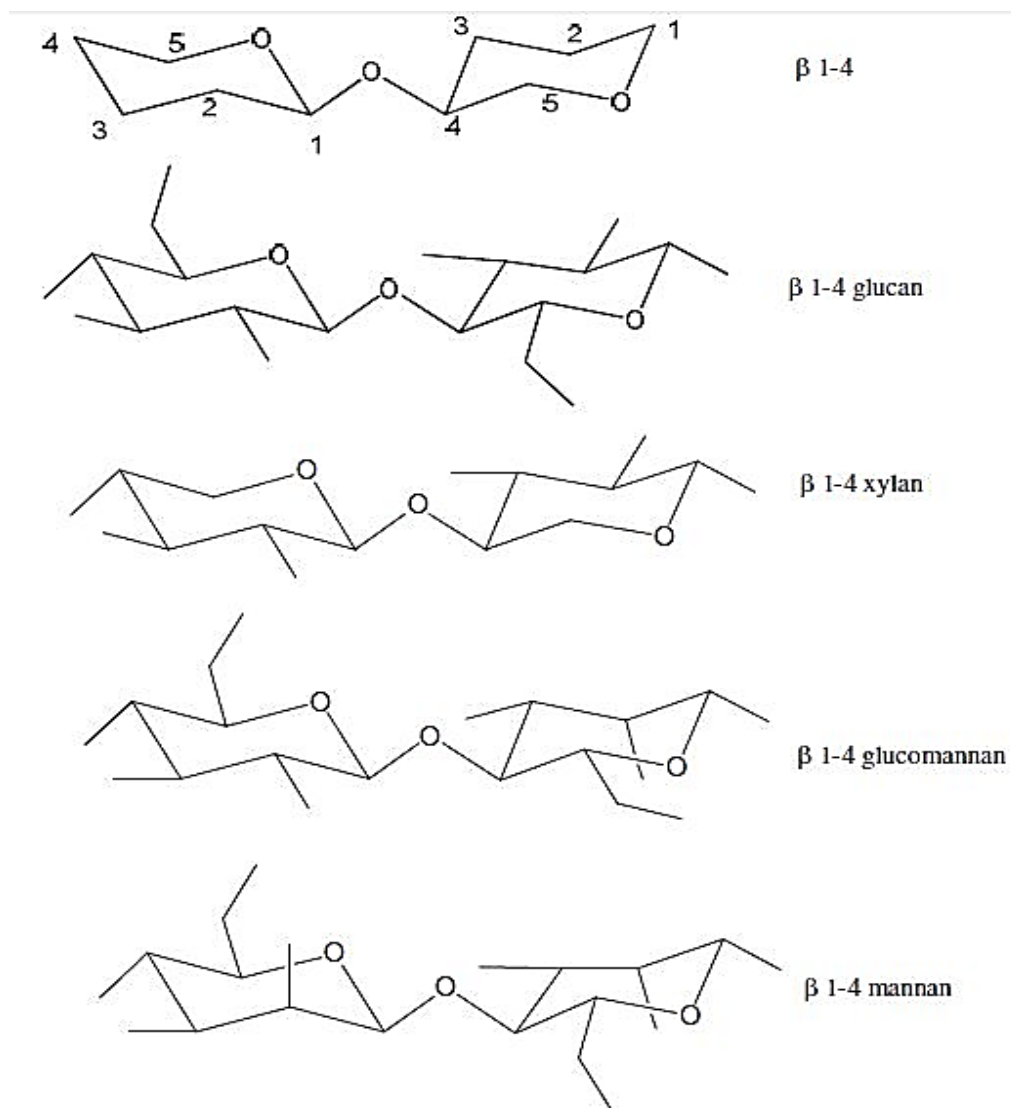
รูปที่ 2.2 เซลลูโลสในส่วนที่เป็นผลึกและส่วนที่เป็นอสัณฐาน [3]

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ชนิดของเซลลูโลสนั้น สามารถแบ่งได้ตามความสามารถในการละลายในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ได้เป็น 3 ชนิด คือ 1. แอลฟาเซลลูโลส (α -cellulose) คือ เซลลูโลสที่ไม่ละลายในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 17.5 % โดยเซลลูโลสส่วนนี้คือเซลลูโลสบริสุทธิ์ ส่วนเซลลูโลสอีกสองชนิด คือ เซลลูโลสส่วนที่ไม่บริสุทธิ์ คือ 2. เบต้าเซลลูโลส (β -cellulose) คือ เซลลูโลสที่ละลายได้ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 17.5 % ที่อุณหภูมิห้อง แต่สามารถตกตะกอนได้ง่ายในสารละลายที่มีสภาวะเป็นกรด ซึ่งเป็นส่วนของแอลฟาเซลลูโลสที่ถูกทำให้มีค่าการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ (Degree of polymerization) ลดลง และ 3. แกมมาเซลลูโลส (γ -cellulose) ที่สามารถละลายได้ในทุกสภาพความเป็นกรดและด่าง ซึ่งเป็นส่วนของเฮมิเซลลูโลสที่อยู่ในรูปของ ไซแลน (Xylans) แมนแนน (Mannans) กาแลคแทน (Galactans) เป็นต้น

2.2 เฮมิเซลลูโลส

โครงสร้างของเฮมิเซลลูโลสนั้นประกอบไปด้วยพอลิแซคคาไรด์ที่แตกต่างจากเซลลูโลส เพราะเซลลูโลสประกอบด้วยน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวชนิดเดียว คือ 1,4- β -D-glucopyranose แต่เฮมิเซลลูโลสประกอบด้วยน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวหลายชนิด ได้แก่ กลูโคส กาแลกโตส แมนโนส ไฮโลส อะราบิโนส รวมทั้งกรดกลูคูโรนิก และกรดกาแลกทูโรนิก โดยเซลลูโลสเป็นพอลิเมอร์เส้นตรง แต่เฮมิเซลลูโลสเป็นพอลิเมอร์โซ่กิ่งที่มีมวลโมเลกุลต่ำกว่าเซลลูโลส จึงทำปฏิกิริยาทางเคมีว่องไวกว่าเซลลูโลส และการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ (degree of polymerization) ต่ำกว่าเซลลูโลส 10 ถึง 100 เท่า [4]



รูปที่ 2.3 เฮมิเซลลูโลสรูปแบบต่างๆ [4]

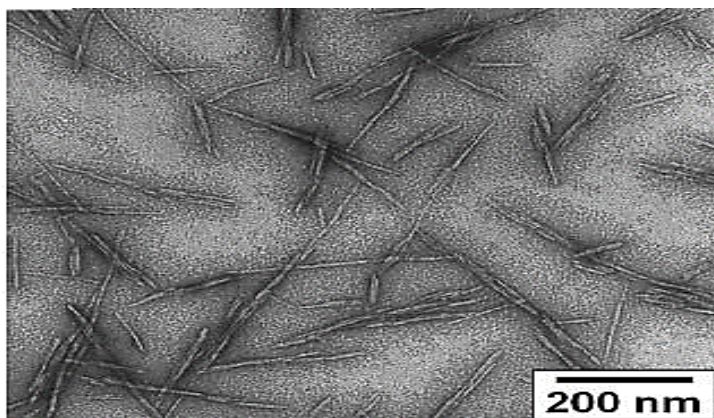
2.3 ลิกนิน

ลิกนินเป็นพอลิเมอร์ชนิดหนึ่งที่มีองค์ประกอบทางเคมีเป็นสารไฮโดรคาร์บอนที่ซับซ้อน (Complex hydrocarbon) ได้แก่ อลิฟาติกไฮโดรคาร์บอน (Aliphatic hydrocarbon) และอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน (Aromatic hydrocarbon) โดยหน่วยย่อยของโมเลกุลลิกนิน คือ ฟีนิลโพรเพน (Phenyl propanes) ที่มีโครงสร้างเป็นวงแหวน ซึ่งมีคุณสมบัติทางกลต่ำกว่าเซลลูโลส โดยทั่วไป ลิกนินมีโครงสร้างเป็นอสัณฐานไม่ละลายในน้ำแต่สามารถละลายในกรดได้เล็กน้อย และสามารถละลายได้ในสภาวะที่เป็นต่าง อีกทั้งยังถูกออกซิไดซ์ได้ในบรรยากาศ โดยลิกนินนั้นมีคุณสมบัติเป็นเทอร์โมพลาสติก (Thermoplastic polymer) ที่มีอุณหภูมิจุดเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (Glass transition temperature) อยู่ที่ 90 องศาเซลเซียส และมีจุดหลอมเหลวอยู่ที่ 170 องศาเซลเซียส [5]

ลิกนินเป็นส่วนประกอบที่สำคัญที่พบในพืช โดยมีหน้าที่ป้องกันเซลลูโลสไม่ให้ถูกย่อยสลายโดยจุลินทรีย์ในธรรมชาติ และทำหน้าที่เชื่อมติดระหว่างเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลส โดยลิกนินมีคุณสมบัติที่ไม่ยืดหยุ่น ซึ่งต้นไม้หรือพืชที่มีปริมาณลิกนินสูง จะทำให้ต้นไม้มีความแข็งแรงมากขึ้นตามไปด้วย

2.4 ผลึกนาโนเซลลูโลส (Nanocrystalline cellulose)

ผลึกนาโนเซลลูโลส (Nanocrystalline cellulose: NCC) เป็นพอลิเมอร์ทางธรรมชาติชนิดหนึ่งที่มีชื่อทางเคมี คือ β -1,4 glucane มีสูตรทางเคมีคือ $(C_6H_{10}O_5)_n$ ซึ่งมีลักษณะอนุภาคเป็นแท่งสั้น (Rigid rod-like particle or whisker particle) แสดงในรูปที่ 2.4 โดยมีความกว้างอยู่ในช่วง 5-70 นาโนเมตร และความยาวอยู่ในช่วง 100 นาโนเมตรถึงขนาดหลายไมโครเมตร อนุภาคที่มีเปอร์เซ็นต์เซลลูโลส 100 % จะมีเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึก (% crystallinity) มากกว่า 70 % ค่าความยาวต่อความกว้าง (Aspect ratio) มากกว่า 70 และมีพื้นที่ผิวสูงถึง 150 m^2/g ผลึกนาโนเซลลูโลสถูกนำมาใช้ประโยชน์หลากหลายด้าน อาทิ ทางเภสัชกรรมใช้เป็นส่วนผสมในยา วัสดุไบโอพอลิเมอร์ผสมที่มีคุณสมบัติเชิงกลที่ดีขึ้น อีกทั้งถูกนำมาใช้ผลิตแผ่นฟิล์มที่ป้องกันการซึมผ่านของแก๊สเพื่อทำเป็นแผ่นฟิล์มถนอมอาหาร [2]

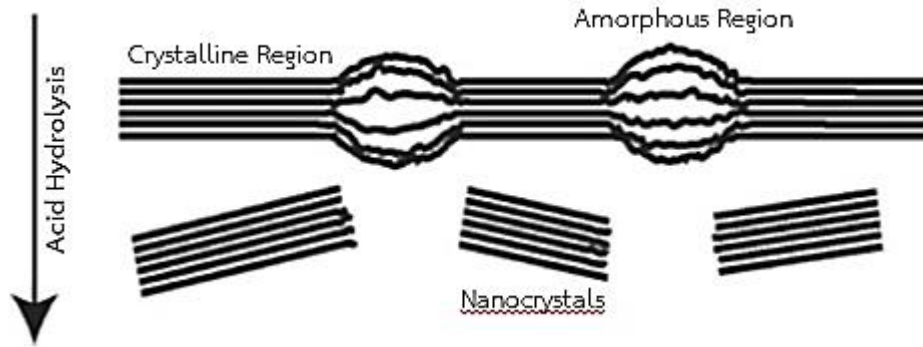


รูปที่ 2.4 ผลึกนาโนเซลลูโลส [2]

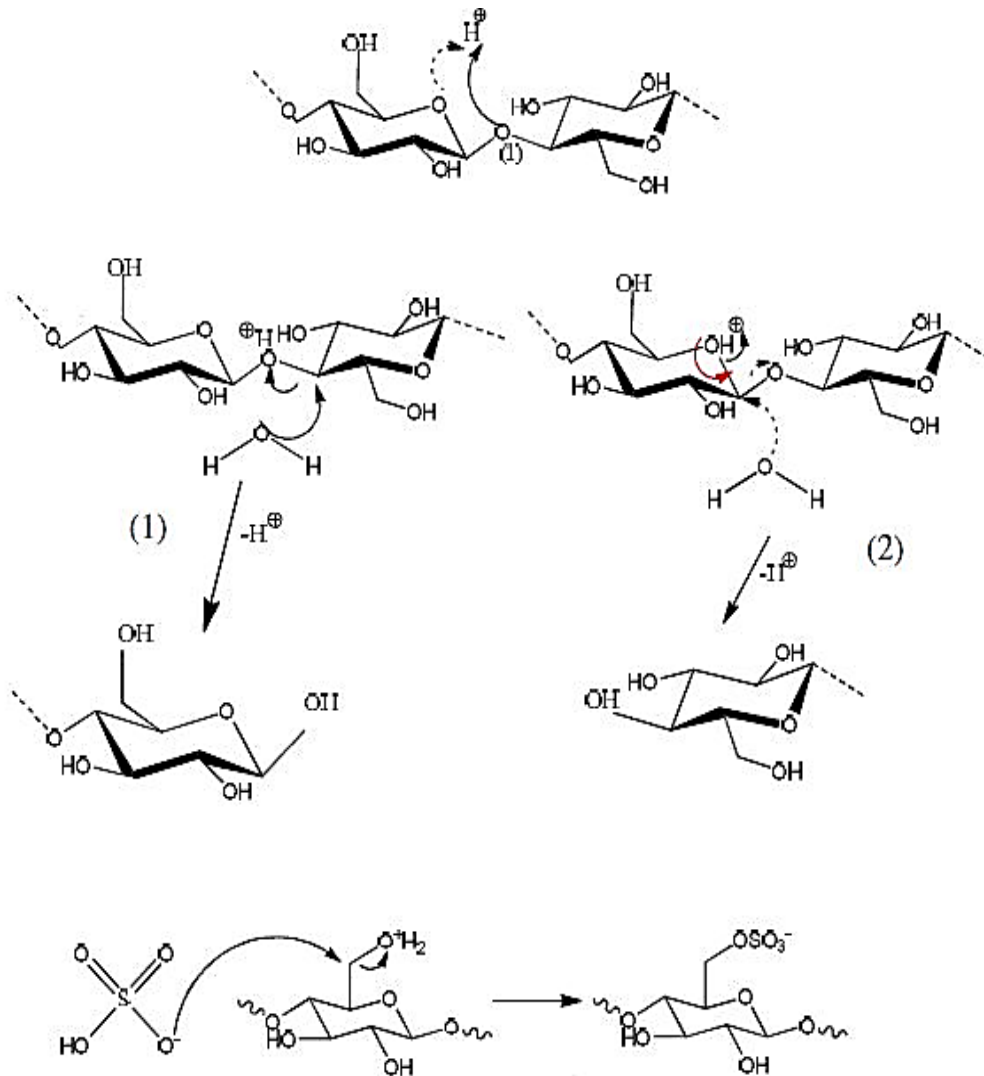
โดยวิธีสกัดนาโนเซลลูโลสมีกระบวนการหลักๆ ที่ใช้อยู่ 3 แบบ ได้แก่ 1. กระบวนการไฮโดรไลซิสด้วยกรด (Acid hydrolysis) 2. กระบวนการโฮโมจีไนเซชันแรงเฉือนสูงหรือความดันสูง (High shear homogenization or High pressure homogenization) และ 3. กระบวนการสกัดด้วยเอนไซม์ (Enzymatic hydrolysis)

2.4.1 กระบวนการไฮโดรไลซิสด้วยกรด (Acid hydrolysis)

กระบวนการไฮโดรไลซิสด้วยกรด [6] เป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพในการสกัดผลึกนาโนเซลลูโลส เนื่องจากเซลลูโลสแบ่งโครงสร้างได้ 2 รูปแบบคือ ส่วนที่เป็นผลึกและส่วนที่เป็นอสัณฐาน ซึ่งส่วนที่ทำปฏิกิริยากับกรดได้ง่าย คือส่วนที่เป็นอสัณฐาน เนื่องจากในสัณฐานมีโครงสร้างที่เรียงตัวกันอย่างไม่เป็นระเบียบมีช่องว่างระหว่างโมเลกุลมากกว่าเซลลูโลสในส่วนที่มีโครงสร้างเป็นผลึก ทำให้พันธะเคมีที่ยึดเกาะกันระหว่างโมเลกุลมีน้อยกว่า จึงถูกทำลายได้ง่าย ดังนั้นการใช้กรดที่มีความเข้มข้นเหมาะสม และปัจจัยอื่นๆ เช่นอุณหภูมิ เวลา และอัตราส่วนระหว่างสารละลายกรดต่อเซลลูโลสที่ใช้เหมาะสม ก็จะสามารถละลายในส่วนไม่เป็นผลึกได้เกือบทั้งหมด ผลึกนาโนเซลลูโลสที่ได้จึงมีลักษณะเป็นแท่งสั้น ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและความยาวอยู่ในช่วงนาโนเมตร แสดงในรูปที่ 2.5 โดยกรดที่นิยมใช้คือกรดซัลฟิวริก เนื่องจากผลึกนาโนเซลลูโลสที่ได้จะมีหมู่ซัลเฟตที่ปลายสายของเซลลูโลส ทำให้พื้นผิวของผลึกนาโนเซลลูโลสมีประจุเป็นลบ ทำให้เกิดแรงผลักรันระหว่างแท่งผลึกนาโนเซลลูโลสจึงไม่เกิดการรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อน กระจายตัวได้ดีขึ้นในสารละลาย โดยการสลายตัวของเซลลูโลสเนื่องจากการทำปฏิกิริยากับกรดซัลฟิวริกและการเกิดหมู่ฟังก์ชันของซัลเฟตบนพื้นผิวของผลึกนาโนเซลลูโลส แสดงดังรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.5 การย่อยสลายส่วนที่ไม่เป็นผลึกจากกระบวนการไฮโดรไลซิสด้วยกรด [7]



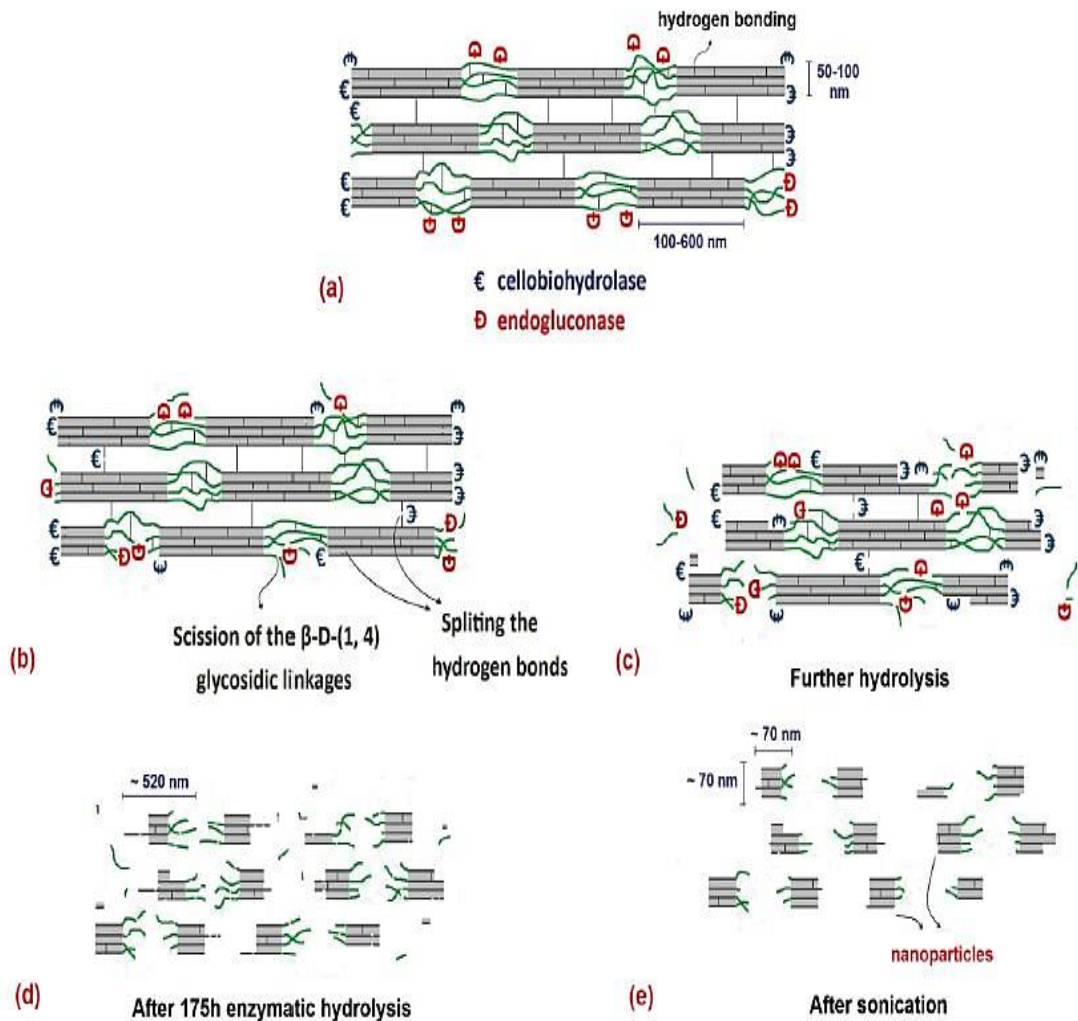
รูปที่ 2.6 การสลายตัวของเซลลูโลสจากการทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสด้วยกรดซัลฟิวริกและการเกิดหมู่ซัลเฟตบนพื้นผิวของผลิตภัณฑ์นาโนเซลลูโลส [8]

2.4.2 กระบวนการโฮโมจีไนเซชันแรงเฉือนสูงหรือความดันสูง (High shear homogenization or High pressure homogenization) [9]

กระบวนการโฮโมจีไนเซชันแรงเฉือนสูงหรือความดันสูง เป็นการสกัดนาโนเซลลูโลสด้วยแรงทางกล (Mechanical force) จากการบดด้วยแผ่นหิน, ใบพัดแบบโรเตอร์-สเตเตอร์ (Rotor-stator) หรือ อัดด้วยความดันสูง ซึ่งการตัดย่อยขนาดเส้นใยเซลลูโลสด้วยวิธีนี้เป็นแบบสุ่มตัด โดยในเส้นใยเซลลูโลสประกอบด้วยส่วนที่เป็นผลึกและส่วนที่เป็นอสัณฐาน เพราะฉะนั้นจึงมีโอกาสที่จะตัดตรงบริเวณส่วนที่เป็นผลึกในเส้นใย ทำให้นาโนเซลลูโลสที่ได้มีเปอร์เซ็นต์ผลึกที่ต่ำลง และมีคุณสมบัติความแข็งแรงที่ไม่ดี เนื่องจากทำลายส่วนที่เป็นผลึกออกไป โดยนาโนเซลลูโลสที่ได้มีเส้นผ่านศูนย์กลางระดับนาโนเมตร และมีลักษณะเป็นเส้นใยยาวหลายไมโครเมตร การผลิตนาโนเซลลูโลสด้วยกระบวนการนี้ต้องใช้กำลังพลังงานไฟฟ้าสูงถึง 5-30 วัตต์ชั่วโมงต่อกิโลกรัม (Wh/kg)

2.4.3 กระบวนการไฮโดรไลซิสด้วยเอนไซม์ (Enzymatic hydrolysis)

ในกระบวนการนี้ ทำการย่อยเซลลูโลสให้มีขนาดเป็นนาโนเมตรด้วยเอนไซม์เซลลูเลส (Cellulase enzyme) ซึ่งประกอบไปด้วยเอนไซม์ Cellobiohydrolase ทำหน้าที่ทำลายโครงสร้างส่วนที่เป็นผลึกในเซลลูโลส และเอนไซม์ Endoglucanase จะทำลายเฉพาะส่วนที่ไม่เป็นผลึก [10] ในการทดลองจะใช้เอนไซม์ เซลลูเลส ทดลองที่อุณหภูมิ 25-50 องศาเซลเซียส และเวลาการทำปฏิกิริยาหลายวัน (5-7 วัน) หลังจากนั้นทำการให้ความร้อนมากกว่า 80 องศาเซลเซียสเพื่อหยุดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส โดยมักใช้ร่วมกับวิธีอื่นเพื่อลดระยะเวลาการย่อย เช่น ใช้เครื่องบดละเอียดหรือเครื่องโฮโมจีไนเซอร์ (Homogenizer) ก่อนหรือหลังขั้นตอนไฮโดรไลซิสด้วยเอนไซม์ (Enzymatic hydrolysis) เพื่อช่วยให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีขนาดเป็นนาโนเมตร [11] ขั้นตอนการสลายตัวของเซลลูโลสจากกระบวนการไฮโดรไลซิสด้วยเอนไซม์แสดงในรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 ขั้นตอนการสลายตัวของเซลลูโลส จากกระบวนการไฮโดรไลซิสด้วยเอนไซม์ [12]

2.4.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการสกัดผลิตภัณฑ์เซลลูโลส

จากตารางงานวิจัยต่างๆ พบว่าวัตถุดิบที่มีเปอร์เซ็นต์ของเซลลูโลสสูงใกล้เคียงกับเยื่อไม้ที่มีเปอร์เซ็นต์แอลฟาเซลลูโลสสูง (Dissolving pulp grade) ที่สามารถนำมาเปรียบเทียบหาวิธีที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ผลิตภัณฑ์เซลลูโลส ได้แก่ ใยฝ้าย, เยื่อคาลิปต์สที่มีเปอร์เซ็นต์เซลลูโลสสูงจากกระบวนการคราฟ, เยื่อไม้เนื้ออ่อนที่ผ่านการฟอก และเยื่อไม้ที่ฟอกแล้ว ซึ่งมีปริมาณเปอร์เซ็นต์เซลลูโลส (% โดยน้ำหนักต่อน้ำหนัก) ได้แก่ 77-80 %, 62-86 %, 95 % และ 91 % ตามลำดับ โดยการสกัดผลิตภัณฑ์เซลลูโลสด้วยวิธีต่างๆ แสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 การสกัดนาโนเซลลูโลสด้วยกระบวนการต่างๆ

วัตถุดิบ	วิธีสังเคราะห์	D (nm)	L (nm)	% Crystallinity	เอกสารอ้างอิง
ใยฝ้าย	Acid hydrolysis	12	177	91	[13]
		24	400	> 80	[14]
		10-30	70-400	> 80	[15]
		40	670	91.3	[16]
		15	225	> 80	[17]
		6-70	25-320	> 80	[18]
		15	172	> 80	[19]
	Enzymatic Hydrolysis	40	120	78.39	[20]
70		micrometer	78.98	[12]	
เยื่อกระดาษ ลิปตัสจาก กระบวนการ การคราฟ	Acid Hydrolysis	5-10	100-300	71	[21]
		11	142	82	[22]
		4.8	147	> 70	[23]
	Mechanical process	8-20	200-400	50	[24]
เยื่อไม้ เนื้ออ่อนที่ ผ่านการ ฟอก	Mechanical process	20-50	micrometer	< 70	[25]
		16-28	micrometer	79.5	[26]
เยื่อไฟที่ ฟอกแล้ว	Enzymatic Hydrolysis	24.7	286	72	[27]

หมายเหตุ งานวิจัย [13-19] และ [21-23] กรดที่ใช้คือกรดซัลฟิวริก, งานวิจัย [24-26] ใช้หลักการ High shear homogenization และงานวิจัย [12], [20], [27] ใช้เอนไซม์เซลลูเลสในการทดลอง

ซึ่งจากตารางที่ 2.1 พบว่าวิธีไฮโดรไลซิสด้วยกรดเป็นวิธีที่เหมาะสมในการสกัดผลิตภัณฑ์เซลลูโลส เนื่องจากกรดซัลฟิวริกมีประสิทธิภาพในการกำจัดส่วนที่ไม่เป็นผลึกได้โดยตรง ไม่ว่าวัตถุดิบที่ใช้จะเป็นไม้ชนิดใดก็ตาม ก็สามารถแยกเซลลูโลสให้มีขนาดเป็นนาโนเมตรได้ โดยไม่ทำลายส่วนที่เป็นผลึกเหมือนกับวิธีไฮโดรไลซิสด้วยเอนไซม์หรือการบดด้วยแรงเฉือนทางกล ทำให้เปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกของผลิตภัณฑ์เซลลูโลสที่ได้จากวิธีไฮโดรไลซิสด้วยกรดมีค่าที่สูงกว่าวิธีอื่นๆ อีกทั้งใช้เวลาในการสกัดน้อยเมื่อเทียบกับวิธีไฮโดรไลซิสด้วยเอนไซม์ ซึ่งมีข้อเสียตรงที่เอนไซม์จะสลายส่วนที่เป็นผลึกและส่วนที่เป็นอสัณฐานของโมเลกุลเซลลูโลส และใช้เวลานานหลายสัปดาห์ในการทดลองเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นผลิตภัณฑ์เซลลูโลส ดังนั้นเพื่อให้การใช้วิธีไฮโดรไลซิสด้วยเอนไซม์มีประสิทธิภาพมากขึ้นและใช้เวลาน้อยลง ต้องใช้วิธีไฮโดรไลซิสด้วยกรดหรือการบดด้วยแรงเฉือนสูงร่วมด้วย ซึ่งทำให้ต้องเพิ่มขั้นตอนในการสกัด ในส่วนของวิธีที่อาศัยแรงเฉือนทางกล (Mechanical process) ถึงแม้ขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางจะมีขนาดนาโนเมตรก็ตาม แต่ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะมีความยาวหลายไมโครเมตร และมีเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกต่ำสุดเมื่อเปรียบเทียบกับตารางที่ 2.1

2.5 เยื่อไม้หรือใยฝ้ายที่มีเปอร์เซ็นต์แอลฟาเซลลูโลสสูง (Dissolving pulp grade)

เยื่อไม้หรือใยฝ้ายที่มีเปอร์เซ็นต์แอลฟาเซลลูโลสสูง (Dissolving pulp grade or Dissolving cellulose) เป็นเยื่อไม้หรือใยฝ้ายที่มีเปอร์เซ็นต์แอลฟาเซลลูโลสสูงมากกว่า 90 % ซึ่งมีคุณสมบัติพิเศษ เช่น มีความขาวสว่างสูง และมีการกระจายน้ำหนักที่สม่ำเสมอ [28] โดยกระบวนการผลิตหลักมาจากกระบวนการทางเคมี ซึ่งผลผลิตที่ได้จากกระบวนการผลิตค่อนข้างต่ำ โดยเหลือน้ำหนักประมาณ 30-35% ของไม้ที่ใช้เป็นสารตั้งต้น โดย Dissolving pulp สามารถผลิตได้จากกระบวนการหลักๆ อยู่ 2 ชนิด ได้แก่ 1.) กระบวนการซัลไฟต์ (Sulfite process) และ 2.) กระบวนการคราฟ หรือ กระบวนการซัลเฟต (Kraft process or sulfate process) โดยกระบวนการซัลไฟต์ (Sulfite process) สามารถผลิตเยื่อไม้ที่มีเปอร์เซ็นต์ความบริสุทธิ์ของเซลลูโลสสูงถึง 92 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยจะใช้สารประกอบของ แอมโมเนีย, แคลเซียม, แมกนีเซียม หรือโซเดียม เป็นสารสำคัญในการผลิต ในขณะที่กระบวนการคราฟ หรือ กระบวนการซัลเฟต (Kraft process or sulfate process) ผลิตเยื่อไม้ที่มีเปอร์เซ็นต์ความบริสุทธิ์ของเซลลูโลสสูงถึง 96 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งหากเพิ่มกระบวนการพิเศษ คือ การสกัดให้บริสุทธิ์ด้วยสารละลายแอลคาไลด์ (Alkaline purification treatment) จะทำให้เยื่อเซลลูโลสที่ได้จากกระบวนการซัลไฟต์ มีความบริสุทธิ์เพิ่มขึ้นเป็น 96 เปอร์เซ็นต์ และเยื่อเซลลูโลสจากกระบวนการคราฟ มีความบริสุทธิ์เพิ่มขึ้นเป็น 98 เปอร์เซ็นต์

โดยกระบวนการผลิตเยื่อไม้ที่มีเปอร์เซ็นต์แอลฟาเซลลูโลสสูง (Dissolving pulp) ในขั้นตอนแรกไม้จะถูกตัดให้เป็นชิ้นเล็กๆ ซึ่งจะผ่านกระบวนการทางกลและทางเคมี เพื่อกำจัดโปรตีน แวกซ์ สารเพกติน และสารพอลิแซ็กคาไรด์อื่นๆ หลังจากนั้นจะถูกฟอกให้มีความขาวในระดับที่กำหนด

โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้จากเส้นใยฝ้ายจะให้เซลลูโลสที่มีความบริสุทธิ์สูงสุด ซึ่งจะถูกใช้ในอุตสาหกรรมอซิเตทพลาสติก หรือ เซลลูโลสอีเทอร์ที่มีความหนืดสูง [29]

2.5.1 กระบวนการซัลไฟต์ (Sulfite process)

กระบวนการนี้จะผลิตเส้นใยเซลลูโลสที่มีความบริสุทธิ์สูง โดยใช้เกลือต่างๆของกรดกำมะถันในการสกัดลิกนินออกจากเยื่อไม้ และสลายเฮมิเซลลูโลสในหม้อต้มความดันสูง โดยเกลือที่ใช้เป็นของ Sulfites (SO_3^{2-}) หรือ Bisulfites (HSO_3^-) ที่ใช้ไอออนบวกเป็นของ Sodium (Na^+), Calcium (Ca^{2+}), Potassium (K^+), Magnesium (Mg^{2+}) หรือ Ammonium (NH_4^+) ซึ่งกระบวนการนี้มีค่าความเป็นกรด-ด่างอยู่ในช่วง pH 1.5 -5 ใช้เวลาในการต้ม 4-14 ชั่วโมง ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 130-160 องศาเซลเซียส ซึ่งขึ้นอยู่กับสารเคมีที่ใช้ โดยกระบวนการนี้ไม่ได้กำจัดลิกนินเหมือนกระบวนการคราฟ แต่จะเปลี่ยนรูปลิกนินให้อยู่ในรูปสารลิกโนซัลโฟเนต (Lignosulfonate) โดยของเหลวจากกระบวนการนี้จะอยู่ในรูปของของเหลวสีน้ำตาล (brown liquor) หรือเรียกว่าของเหลวสีแดง (Red liquor) หรือของเหลวซัลไฟต์ (Sulfite liquor)

กระบวนการซัลไฟต์มีสภาพเป็นกรด ซึ่งมีข้อเสียคือสภาพที่เป็นกรดจะสลายบางส่วนของเซลลูโลสซึ่งหมายความว่าเส้นใยเยื่อซัลไฟต์จะไม่แข็งแรงเท่ากับเส้นใยที่ได้จากกระบวนการคราฟ แต่จะมีเปอร์เซ็นต์ผลผลิตที่สูงกว่ากระบวนการคราฟ และเยื่อจากกระบวนการซัลไฟต์ง่ายต่อการพอกมากกว่า

2.5.2 กระบวนการซัลเฟต (Kraft process or sulfate process) [30]

มีขั้นตอนการผลิตอยู่ 3 ขั้นตอน คือ

1. Pre-hydrolysis: กระบวนการนี้จะทำการย่อยเฮมิเซลลูโลสออก ซึ่งเฮมิเซลลูโลสสลายตัวได้ง่ายกว่าเซลลูโลสเนื่องจากมีโครงสร้างเป็นอสัณฐานและเป็นพอลิเมอร์สายสั้น (Low degree of polymerization, DP) อีกทั้งกระบวนการนี้ช่วยทำให้เส้นใยแยกออกจากกัน เพื่อให้ง่ายต่อการสกัดเอาลิกนินออกจากกระบวนการอัลคาไลน์ ในขั้นตอนนี้จะใช้สารละลายกรดอ่อนของกรดซัลฟิวริก หรือสารละลายของซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 150-180 องศาเซลเซียส ใช้เวลาประมาณ 2 ชั่วโมง ซึ่งเวลาที่ใช้นั้นขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ ทดลองที่ค่า pH (ความเป็นกรด-ด่าง) ต่ำกว่า 4 ส่วนใหญ่ใช้ค่า pH ในช่วง 3-4 เพื่อจำเป็นต่อการสลายเฮมิเซลลูโลส ซึ่งการสกัดเฮมิเซลลูโลสทำได้ผลเป็นอย่างดี โดยสามารถสกัดออกได้มากกว่า 80 เปอร์เซ็นต์

2. Kraft pulping (cooking): พันธะระหว่างลิกนินและเซลลูโลสถูกกำจัดโดยสารละลายอัลคาไลน์ที่อุณหภูมิสูง ซึ่งเป็นสารละลายผสมระหว่างโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) กับโซเดียมซัลไฟต์ (Na_2S) โดยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสด้วยสารอัลคาไลน์จะลดมวลโมเลกุลของลิกนินและกำจัดหมู่

เมทอกซิล (Methoxyl groups, $-O-CH_3$) โดยสารละลายโซเดียมซัลไฟด์จะช่วยเร่งปฏิกิริยาในขั้นตอนนี้ ในขณะที่โซเดียมไฮดรอกไซด์จะหน่วงปฏิกิริยาไม่ให้เกิดการสลายตัวของเซลลูโลส ขณะที่ไอออนของสารไฮโดรซัลไฟด์ (hydrosulfide ion, SH^-) มีส่วนช่วยในการยับยั้งปฏิกิริยาควบแน่นของลิกนิน โดยกระบวนการนี้จะทำที่อุณหภูมิ 150-170 องศาเซลเซียส และใช้เวลา 95-100 นาทีในขั้นตอนสกัดเยื่อด้วยกระบวนการคราฟ (Kraft pulping) ลิกนินจะถูกกำจัดออกไปประมาณ 90 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ซึ่งลิกนินปริมาณ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักจะถูกกำจัดในขั้นตอนต่อไป

3. Bleaching: ในขั้นตอนนี้จะทำการฟอกเยื่อ โดยทำปฏิกิริยาออกซิไดซ์ เพื่อจำกัดลิกนินให้ได้มากที่สุด โดยไม่ทำลายเซลลูโลสเพื่อลดการใช้สารจำพวกคลอรีน (Elemental chlorine free, ECF and the total chlorine free, TCF) โดยจะใช้สารที่มีองค์ประกอบเป็นออกซิเจนแทน เช่น ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ถึงแม้ว่าไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จะไม่ใช่ปัญหาต่อสิ่งแวดล้อม แต่มีผลทำให้เกิดเถ้ามากกว่ากรณีที่ฟอกโดยใช้สารจำพวกคลอรีน

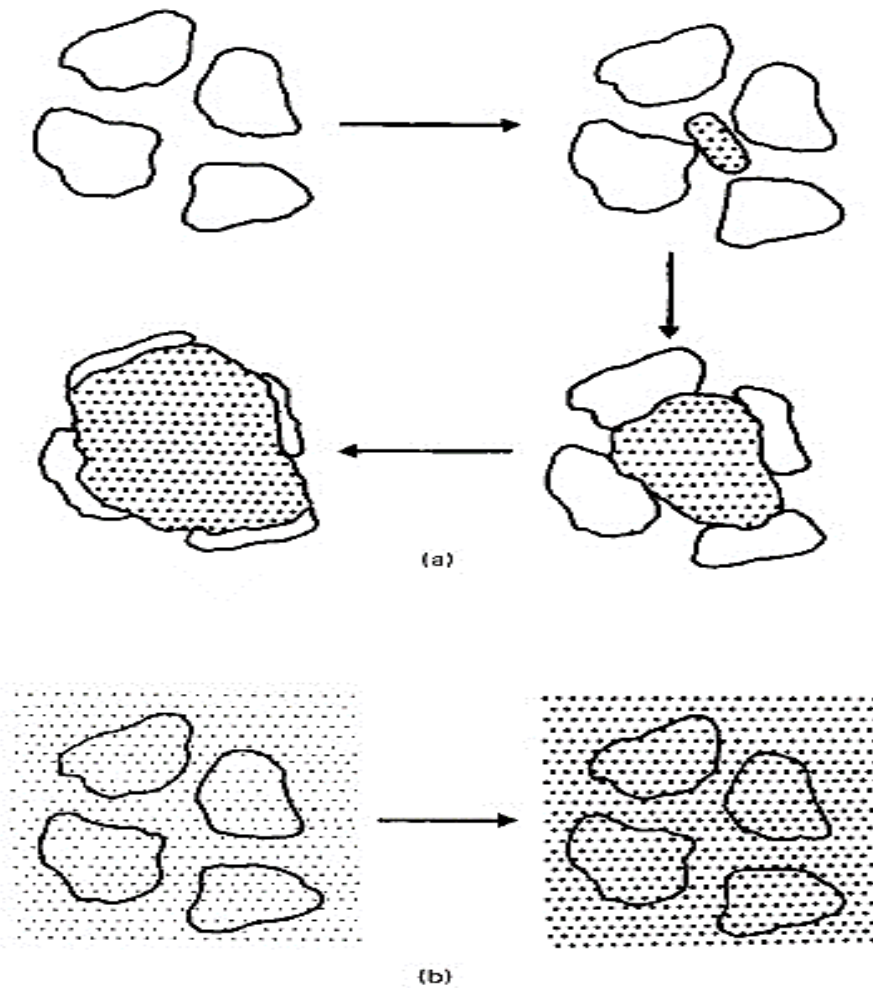
2.6 การสลายตัวเนื่องจากการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิแบบฉับพลัน (Thermal shock cracking)

การสลายตัวเนื่องจากการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิแบบฉับพลัน (Thermal shock cracking) เกิดจากการขยายตัวหรือหดตัวของวัสดุเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนแปลงไปอย่างฉับพลัน ผิวนอกของวัสดุจะเกิดการเปลี่ยนแปลงดังกล่าวโดยตรง โดยจะเกิดการขยายหรือหดตัวอย่างรุนแรงทันที ขณะที่เนื้อวัสดุที่อยู่ข้างในที่ยังไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงดังกล่าว จะยังคงไม่มีการขยายตัวหรือหดตัวตามผิวด้านนอก ผลก็คือเกิดความแตกต่างของการขยายหรือหดตัวระหว่างเนื้อวัสดุแต่ละส่วน ซึ่งจะทำให้เกิดแรงเค้นขึ้นในเนื้อวัสดุเนื่องจากความร้อนและความเย็นทำให้วัสดุมีความเครียดเกิดขึ้น และเกิดการแตกร้าวหรือฉีกขาดออกจากกันมากที่สุด [31]

การเกิดการฉีกขาดของเส้นใยพืชเนื่องจากการแช่เยือกแข็ง (Freezing) หมายถึง การเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นในเนื้อเยื่อไม้ระหว่างการแช่เยือกแข็ง โดยเนื้อเยื่อไม้ที่มีน้ำแทรกอยู่ เมื่อได้รับความเย็นจากการแช่เยือกแข็ง น้ำในเส้นใยพืชจะเกิดการขยายตัวและเกิดผลึกน้ำแข็ง ซึ่งจะฉีกเส้นใยให้แยกออกจากกัน ซึ่งการขยายตัวของน้ำเมื่อกลายเป็นผลึกน้ำแข็ง เกิดจากการจับกันทางพันธะและการเรียงตัวของโมเลกุลของน้ำและน้ำแข็งนั้นต่างกัน โมเลกุลของน้ำประกอบด้วยไฮโดรเจน 2 อะตอม และออกซิเจน 1 อะตอม ยึดกันด้วยพันธะโคเวเลนต์ การเรียงตัวของน้ำจะมีรูปแบบเป็น tetrahedral โดยมีออกซิเจนอยู่ตรงกลางมุมของ tetrahedron และมี 2 มุมที่เกิดพันธะกับไฮโดรเจน ส่วนอีก 2 มุมเกิดจากอิเล็กตรอนที่ไม่ถูกจับคู่จะมีแรงดึงดูดกับโมเลกุลของน้ำอื่นๆอย่างไม่เป็นระเบียบ ในขณะที่การเรียงตัวของน้ำแข็งมีรูปแบบเป็นเฮกซะโกนอล (hexagonal) มีอะตอมไฮโดรเจน 1 อะตอมอยู่ระหว่างออกซิเจน 2 อะตอม อะตอมไฮโดรเจนที่จับกันด้วยพันธะ

โควาเลนต์จะมีความยาว 1 ± 0.1 อังสตรอม ขณะที่พันธะไฮโดรเจนกับออกซิเจนอีกพันธะหนึ่งจะมีความยาว 1.76 ± 0.1 อังสตรอม ทำให้น้ำ 1 โมเลกุล มีโมเลกุลของน้ำที่ใกล้เคียงกัน 4 โมเลกุล ทำให้เกิดช่องว่างมากขึ้นกว่าเดิม จึงเป็นสาเหตุให้ความหนาแน่นของน้ำแข็งลดลงเหลือ 0.917 กรัมต่อมิลลิลิตร ที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส ขณะที่น้ำที่อุณหภูมิตีเดียวกันมีความหนาแน่น 0.99 กรัมต่อมิลลิลิตร โดยการขยายตัวของปริมาตร เมื่อน้ำเปลี่ยนสภาพกลายเป็นน้ำแข็งจะมีปริมาตรเพิ่มขึ้นร้อยละ 9 เปอร์เซ็นต์

การเกิดนิวเคลียสผลึก (Nucleation) ของน้ำแข็ง โดยทั่วไปการเกิดจำนวนนิวเคลียสในผลิตภัณฑ์ขึ้นกับอัตราการลดของอุณหภูมิตัว การลดของอุณหภูมิลงเร็วมากจะเกิดนิวเคลียสจำนวนมากพร้อมๆ กันหลายตำแหน่ง ขณะที่การลดอุณหภูมิลงอย่างช้าๆ จะเกิดนิวเคลียสจำนวนน้อย และขนาดของผลึกน้ำแข็งจะเกิดการขยายตัวขึ้นเรื่อยๆ เนื่องจากโมเลกุลของน้ำมาเกาะรวมกันมากขึ้น การขยายตัวของผลึกน้ำแข็งจะหยุดเมื่อน้ำได้กลายเป็นน้ำแข็งหมดแล้ว อย่างไรก็ตามการเติบโตของผลึกน้ำแข็งนั้นขึ้นกับความเร็วของการลดอุณหภูมิตัว โดยพบว่า การแช่เยือกแข็งแบบเร็ว (fast freezing) จะได้นิวเคลียสผลึกจำนวนมาก และขนาดของผลึกมีขนาดเล็ก ในทางตรงข้ามการแช่เยือกแข็งแบบช้า (slow freezing) จะได้จำนวนนิวเคลียสของผลึกน้อย แต่ผลึกจะมีขนาดใหญ่ โดยการเกิดผลึกน้ำแข็งในเส้นใยพืชจะทำให้เซลล์และเส้นใยที่มีตรวมกันของพืชถูกทำลายและฉีกขาดออกจากกันจากการขยายตัวของน้ำแข็ง [32] ซึ่งผลของอัตราการแช่แข็งเนื้อเยื่อพืชที่อัตราการแช่แข็งลดลงอย่างรวดเร็ว และอัตราการแช่แข็งลดลงแบบช้า แสดงในรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 ผลของอัตรการแช่แข็งเนื้อเยื่อพืช a.) อัตรการแช่แข็งแบบช้า b.) อัตรการแช่แข็งแบบรวดเร็ว [33]

2.6.1 ขั้นตอนของการตกผลึกเป็นน้ำแข็ง (Period of ice crystal formation) [34]

การเกิดผลึกของน้ำแข็ง คือ การรวมตัวอย่างเป็นระเบียบของส่วนที่เป็นของแข็ง โดยเกิดปรากฏการณ์ 2 อย่างต่อเนื่องกัน ได้แก่ การเกิดนิวเคลียสผลึก (Nucleation) และการเพิ่มขนาดของผลึก (Crystal Growth)

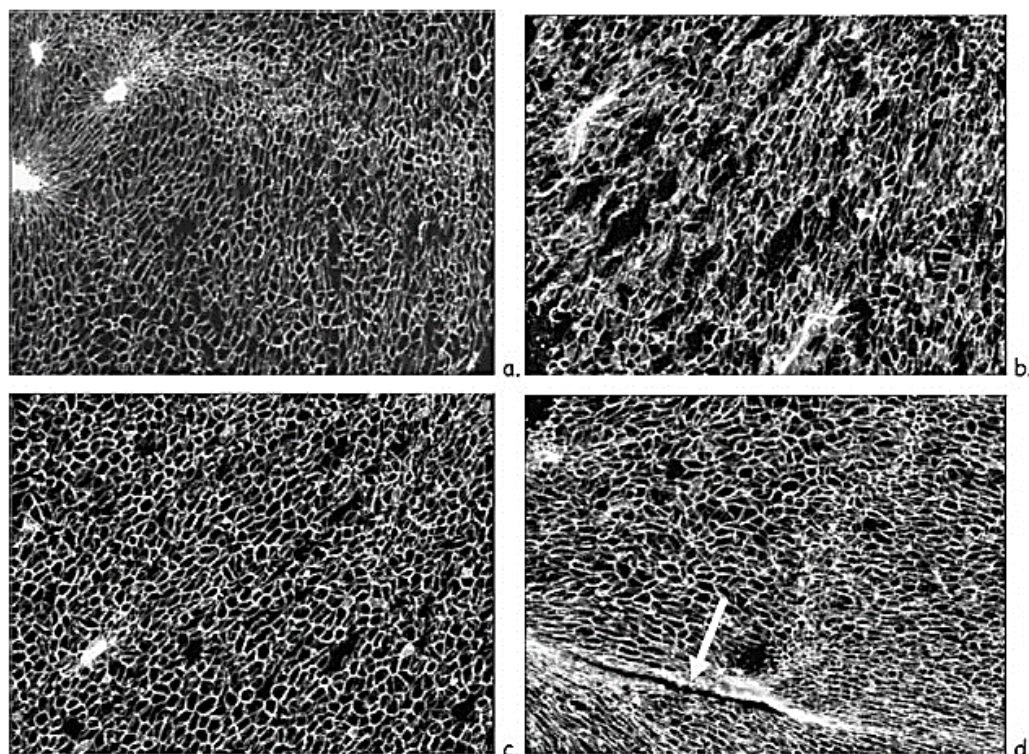
การเกิดนิวเคลียสผลึก (Nucleation) คือ ปรากฏการณ์ที่โมเลกุลของน้ำมารวมตัวกันอย่างเป็นระเบียบจนเกิดเป็นโมเลกุลเล็กๆขึ้น ซึ่งจะเป็นจุดศูนย์กลางของผลึกต่อไป เมื่อความร้อนถูกกำจัดออกจากระบบไปแล้วจนกระทั่งผ่านสภาวะที่เรียกว่า การทำให้เย็นยิ่งยวด (super cooling) ซึ่งก็คือการที่อุณหภูมิของน้ำลดต่ำลงใกล้จุดเยือกแข็งแต่ยังไม่เกิดผลึก จากนั้นจะมีการชักนำให้เกิดผลึกน้ำแข็งเมื่ออุณหภูมิลดต่ำลงมาถึงจุดเยือกแข็ง ความร้อนจะถูกกำจัดออกไปในรูปของความร้อนแฝง

ของน้ำ (latent heat) ทำให้น้ำเปลี่ยนจากของเหลวเป็นของแข็ง โดยเริ่มต้นจะเกิดนิวเคลียสของผลึกน้ำแข็งก่อน โดยอัตราการเกิดนิวเคลียสผลึกจะเร็วมากเมื่ออุณหภูมิลดลงอย่างรวดเร็ว

ขั้นตอนต่อไป คือ การเพิ่มขนาดของผลึก (Crystal Growth) หลังจากที่เกิดนิวเคลียสของผลึกน้ำแข็งจำนวนมากพอก็จะเกิดการเพิ่มขนาดของผลึกน้ำแข็ง ซึ่งเกิดได้ที่อุณหภูมิใกล้จุดหลอมเหลว โดยโมเลกุลของน้ำจะเคลื่อนตัวเข้ามาเกาะอยู่กับนิวเคลียสผลึกน้ำแข็งมากกว่าที่จะก่อเกิดนิวเคลียสใหม่ เพราะโมเลกุลของน้ำในสถานะที่เป็นของเหลวมีขนาดเล็กและเคลื่อนที่ได้ในอัตราสูง และจะหยุดเมื่อกระทบกับผิวหน้าของนิวเคลียสผลึก ทำให้ผลึกของน้ำแข็งมีขนาดที่ใหญ่ขึ้น

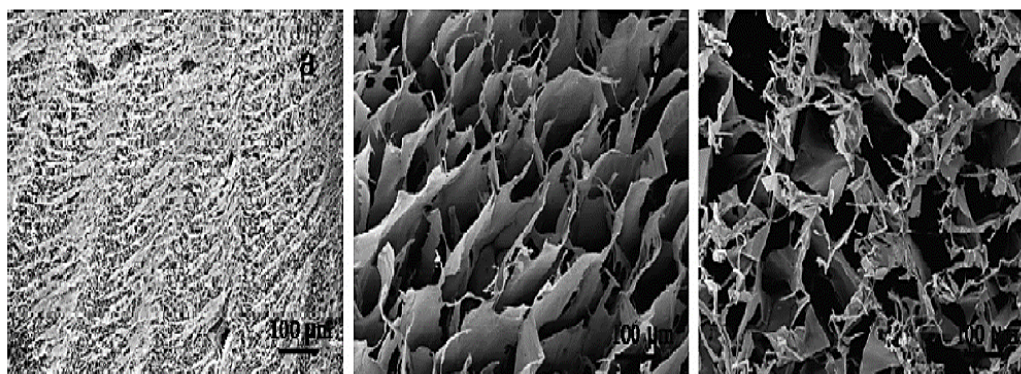
2.6.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องสลายตัวเนื่องจากการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิแบบฉับพลัน

Sophie Chassagne-Berces และคณะ (2009) ได้ศึกษาการเปลี่ยนแปลงพื้นผิวโครงสร้างเนื้อเยื่อ และองค์ประกอบผนังเซลล์ของเนื้อเยื่อแอปเปิ้ลจากการแช่แข็งที่อัตราการแช่แข็งที่แตกต่างกัน โดยในการทดลองได้ศึกษาอัตราการแช่แข็ง 3 ระดับ คือ -20°C ($0.9^{\circ}\text{C}/\text{min}$), -80°C ($8.1^{\circ}\text{C}/\text{min}$) และ -196°C ($310^{\circ}\text{C}/\text{min}$) หลังจากนั้นทำการเปรียบเทียบกับเนื้อเยื่อแอปเปิ้ลก่อนทำการแช่แข็งที่มีอุณหภูมิ 21°C ซึ่งผลจากการทดลองพบว่า การแช่แข็งด้วยอัตราแช่แข็งอย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิ -80°C ($8.1^{\circ}\text{C}/\text{min}$) และ -196°C ($310^{\circ}\text{C}/\text{min}$) น้ำในเนื้อเยื่อแอปเปิ้ลเกิดการขยายตัวต่ำเมื่อกลายเป็นน้ำแข็ง ทำให้ผนังเซลล์ของแอปเปิ้ลยังคงสภาพไว้อยู่ ในขณะที่การแช่แข็งที่อัตราการแช่แข็งช้าที่อุณหภูมิ -20°C ($0.9^{\circ}\text{C}/\text{min}$) น้ำในผนังเซลล์เกิดนิวเคลียสของผลึกน้ำแข็งและเนื่องจากอัตราการแช่แข็งแบบช้า ทำให้ผลึกน้ำแข็งเกิดการรวมตัวกลายเป็นผลึกน้ำแข็งขนาดใหญ่ ซึ่งการขยายตัวของน้ำแข็งนี้จะเกิดขึ้นภายในเซลล์และช่องว่างระหว่างเซลล์ ทำให้ผนังเซลล์เกิดการแตกออก ดังนั้นเนื้อเยื่อแอปเปิ้ลที่ได้จะมีช่องว่างขนาดใหญ่เกิดขึ้นในเนื้อเยื่อเนื่องจากผนังเซลล์ถูกทำลาย โดยผลที่ได้จากการทดลองแช่แข็งแอปเปิ้ลที่อัตราการแช่แข็งต่างๆกัน แสดงในรูปที่ 2.9 และขนาดของผลึกน้ำแข็งที่แช่แข็งอุณหภูมิ -20°C มีขนาดเฉลี่ยเท่ากับ $10\text{-}30\ \mu\text{m}$ ซึ่งมีขนาดใหญ่กว่าผลึกน้ำแข็งเมื่อแช่แข็งที่อุณหภูมิ -80°C และ -196°C โดยผลึกน้ำแข็งที่ได้มีขนาด $3\ \mu\text{m}$ และ $2\ \mu\text{m}$ ตามลำดับ [35]



รูปที่ 2.9 ภาพถ่ายไมโครสโกปิก (Macroscopic) ขนาดของภาพถ่าย 5.5X7.25 mm ของเนื้อเยื่อ พาราเคมีมาแอปเปิ้ลก่อนและหลังแช่แข็ง a.) แอปเปิ้ลสด b.) แอปเปิ้ลที่ละลายแล้ว หลังแช่แข็งที่ อุณหภูมิ -20°C c.) แอปเปิ้ลที่ละลายแล้ว หลังแช่แข็งที่อุณหภูมิ -80°C d.) แอปเปิ้ลที่ละลายแล้ว หลังแช่แข็งในสารไนโตรเจนเหลว [35]

Rajalaxmi Dash และคณะ (2012) ได้ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการขึ้นรูปแผ่นโพรหมจากผลิตภัณฑ์นาโนเซลลูโลสที่ผสมกับพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA) ด้วยวิธีขึ้นรูปแบบแช่แข็ง (Freezing casting) ที่ความดันสูญญากาศ โดยปัจจัยที่ศึกษาคือการแช่แข็งสารผสม ที่อัตราการแช่แข็งแตกต่างกัน 3 ระดับ คือ $4.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $13^{\circ}\text{C}/\text{min}$ และจุ่มสารลงในสารไนโตรเจนเหลว หลังจากนั้นจะทำสารผสมให้แห้งด้วยวิธีทำแห้งแบบเยือกแข็ง (Freeze drying) จากการทดลองพบว่าแผ่นโพรหมที่ได้จากการแช่แข็งที่อัตราการแช่แข็งแตกต่างกัน ขนาดของรูพรุนที่ได้จะมีค่าแตกต่างกันด้วย ซึ่งการแช่แข็งโดยการจุ่มสารผสมลงในสารไนโตรเจนเหลวก่อนทำแห้ง ทำให้แผ่นโพรหมที่ได้มีรูพรุนกระจายตัวสม่ำเสมอ และมีรูพรุนละเอียด ขนาดของรูพรุนอยู่ในช่วง $10\text{-}20\ \mu\text{m}$ ในขณะที่อัตราการแช่แข็ง $13^{\circ}\text{C}/\text{min}$ แผ่นโพรหมที่ได้มีลักษณะรูพรุนเป็นชั้นๆ ที่สม่ำเสมอ ส่วนอัตราการแช่แข็ง $4.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ รูพรุนบนแผ่นโพรหมมีขนาดไม่สม่ำเสมอ เนื่องจากการขยายตัวของผลิตภัณฑ์น้ำแข็งที่แตกต่างกันในแต่ละส่วนของแผ่นโพรหม และรูพรุนที่ได้มีขนาดใหญ่ มีขนาดประมาณ $100\ \mu\text{m}$ [36] แผ่นโพรหมที่ได้จากการแช่แข็งที่อัตราการแช่แข็งแตกต่างกันแสดงในรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.10 ผลของอัตราการแช่แข็งที่แตกต่างกัน ที่มีผลต่อรูพรุนของแผ่นโพร a.) แช่ในสารไนโตรเจนเหลว b.) 13 °C/min และ c.) 4.5 °C/min [36]

2.7 การบดในสถานะเย็นยิ่งยวด (Cryocrushing)

วิธีการนี้อาศัยสารไนโตรเจนเหลวที่มีอุณหภูมิติดลบต่ำ (<math><150^{\circ}\text{C}</math>) โดยนำเซลลูโลสแช่ในสารไนโตรเจนเหลว เพื่อให้เส้นใยเกิดการแข็งตัวและทำการบดให้เส้นใยแตกออกเป็นระดับไมโครเมตรหรือนาโนเมตรด้วยเครื่องอัดความดันสูง 300-500 bar หรือเครื่องบดกำลังสูงเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นไมโครเซลลูโลสหรือนาโนเซลลูโลส [37] โดยงานวิจัยที่ใช้วิธีการบดในสถานะเย็นยิ่งยวด (Cryocrushing) มักใช้ร่วมกับวิธีบดด้วยความดันสูงหรือเครื่องบดกำลังสูงเป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่น่าสนใจ เพราะทำให้ใช้พลังงานในการบดด้วยความดันสูงหรือเครื่องบดกำลังสูงลดลง และพบว่ามีงานวิจัยจำนวนน้อยที่ทำการบดด้วยวิธีนี้ อีกทั้งงานวิจัยส่วนใหญ่ที่ทดลองเป็นของนักวิจัยกลุ่มเดียวกัน (เอกสารอ้างอิง 38-42) แสดงในตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 งานวิจัยที่ทดลองบดในสถานะเย็นยิ่งยวด (Cryocrushing)

Source	Diameter (nm)	Length (nm)	% Crystallinity	เอกสารอ้างอิง
soybean	50-100	micrometer	48.4	[38]
Wheat straw	10-80	L/D: 15-40	77.8	[39]
soy hull	20-120	L/D: 15-40	69.6	[39]

Source	Diameter (nm)	Length (nm)	% Crystallinity	เอกสารอ้างอิง
Bleached spruce pulp	<1 μm (89 %)	L/D: 15-55	-	[40]
hemp fibers, kraft pulp	5-60	micrometer	-	[41]
kenaf bast fibers	10-90	micrometer		[42]



บทที่ 3

วิธีดำเนินงานวิจัย

3.1 สารเคมีและอุปกรณ์

3.1.1 วัสดุดิบและสารเคมีที่ใช้ทดลอง

1. เยื่อเซลลูโลสความบริสุทธิ์สูง (Dissolving cellulose)
2. ไนโตรเจนเหลว (liquid nitrogen, -160°C): บริษัท กิสมาร์เก็ตติ้ง จำกัด
3. กรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) 98%: บริษัท QR&C[®]
4. น้ำกลั่น (Distillated water)

3.1.2 อุปกรณ์

1. กล้องจุลทรรศน์ Optical Microscope (OM): รุ่น OLYMPUS CH30
2. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่าน Transmission Electron Microscope (TEM): รุ่น JEM-2010
3. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด Scanning Electron Microscope (SEM): รุ่น JSM-6400
4. เครื่องปั่นเหวี่ยง (Centrifuge)
5. เครื่อง Ultrasonicator: รุ่น Ultrasonik 208H
6. เครื่องบดย่อยขนาด (Food processor)
7. ตะแกรงร่อนขนาด 0.350 ไมโครเมตร
8. ตู้อบ (hot air oven)
9. เครื่องกวนสารแบบให้ความร้อน (Hot plate stirrer)
10. เครื่องชั่งน้ำหนักทศนิยม 4 ตำแหน่ง
11. กระดาษลิตมัส
12. ตู้ดูดควัน

3.2 ขั้นตอนการทดลอง

วิธีการดำเนินการวิจัยมี 3 ขั้นตอน ได้แก่

1. การเตรียมผงเยื่อเซลลูโลสความบริสุทธิ์สูงด้วยวิธีการบดโดยใช้สารไนโตรเจนเหลว
2. การสกัดผลิตภัณฑ์นาโนเซลลูโลสจากเยื่อเซลลูโลสความบริสุทธิ์สูงด้วยวิธีไฮโดรไลซิสด้วยกรด
3. การสลายตัวของผลิตภัณฑ์เซลลูโลสจากการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิอย่างฉับพลัน

3.2.1 การเตรียมผงเซลลูโลสความบริสุทธิ์สูงด้วยวิธีการบดโดยใช้สารไนโตรเจนเหลว

- 1.) นำแผ่นเซลลูโลสบริสุทธิ์ (Dissolving cellulose) มาบดด้วยเครื่องบดย่อยขนาดและคัตขนาดด้วยตะแกรงขนาด 0.350 มิลลิเมตร จากนั้นนำเส้นใยที่ได้ไปเก็บในภาชนะปิดเพื่อป้องกันความชื้นและการฟุ้งกระจาย
- 2.) นำเส้นใยที่บดแล้วในขั้นตอนที่ 1.) มาแช่ด้วยสารไนโตรเจนเหลวให้เส้นใยเซลลูโลสเกิดการแข็งตัวเป็นเวลา 10 นาที และทำการบดย่อยเพื่อลดขนาดอีกครั้ง

ตัวอย่างของผงเซลลูโลสที่ได้จากการบดแบบไม่แช่สารไนโตรเจนเหลว และตัวอย่างผงเซลลูโลสที่บดแบบแช่สารไนโตรเจนเหลวจะถูกนำไปเปรียบเทียบขนาดอนุภาคด้วยเครื่อง Particle size analyzer เพื่อวิเคราะห์การกระจายตัวของขนาดอนุภาค และวิเคราะห์ขนาดและรูปร่างที่แตกต่างกันของเส้นใยเซลลูโลสที่ได้โดยใช้กล้องจุลทรรศน์ (Optical microscope)

3.2.2 การเตรียมผลิตภัณฑ์นาโนเซลลูโลสจากเยื่อเซลลูโลสความบริสุทธิ์สูงด้วยวิธีไฮโดรไลซิสด้วยกรด

เนื่องจากมีปัจจัยหรือตัวแปรหลายอย่างในการเตรียมผลิตภัณฑ์นาโนเซลลูโลส ดังนั้นจึงต้องทำการทดลองเพื่อหาสถานะที่เหมาะสมในการสกัดผลิตภัณฑ์นาโนเซลลูโลส ในกระบวนการไฮโดรไลซิสด้วยกรด จะพิจารณาตัวแปรในการทดลอง ได้แก่ ความเข้มข้นของสารละลายกรดซัลฟิวริก อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา เวลาในการไฮโดรไลซิส ซึ่งตัวแปรเหล่านี้ มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงขนาดของเส้นใยเซลลูโลส และลักษณะรูปร่าง โดยให้ค่าความเข้มข้นของสารละลายกรดซัลฟิวริกที่ใช้มี 3 ระดับ คือ 55, 60 และ 65 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก อุณหภูมิไฮโดรไลซิสมี 3 ระดับ คือ 45, 55 และ 65 องศาเซลเซียส และเวลาในการไฮโดรไลซิสมี 4 ระดับ อยู่ในช่วง 15-120 นาที โดยการทดลองมีวิธีการดังนี้

- 1.) นำเส้นใยเซลลูโลสที่ผ่านการบดโดยการใช้นิโตรเจนเหลวจำนวน 1 กรัม ผสมกับ สารละลายกรดซัลฟิวริกปริมาตร 25 มิลลิลิตร ที่ความเข้มข้น อุณหภูมิ และเวลาต่างๆกัน (แปรค่าความเข้มข้นของสารละลายกรดซัลฟิวริก อุณหภูมิ และเวลา ตามที่กล่าวในหัวข้อ 3.2.2) และใช้แท่งแม่เหล็ก (magnetic bar) ช่วยในการปั่นกวน และทำการปรับอุณหภูมิด้วยเครื่อง hot plate
- 2.) เมื่อครบกำหนดเวลานำผลิตภัณฑ์ที่ได้มาเติมน้ำกลั่นปริมาณมากเพื่อหยุดปฏิกิริยา และทำการปั่นเหวี่ยงด้วยเครื่องปั่นเหวี่ยงที่ 10,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 20 นาที หลังจากนั้นทำการรินกรดออก
- 3.) เติมน้ำกลั่นลงไปเพื่อเจือจางกรด และทำการปั่นเหวี่ยงตามขั้นตอนที่ 2.) ซ้ำอีก 5 รอบ เพื่อให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีค่า pH เป็นกลาง
- 4.) นำผลึกเซลลูโลสที่ได้เติมน้ำกลั่นให้ได้ปริมาตร 50 มิลลิลิตร และทำการ sonicate ในเครื่องultrasonic ประมาณ 20 นาที (ทำการควบคุมอุณหภูมิให้คงที่ โดยเติมน้ำแข็งในเครื่อง sonicator)

หลังจากนั้นนำผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไฮโดรไลซิสด้วยกรดที่สภาวะต่างๆ ไปวิเคราะห์ขนาดและรูปร่างของผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยเครื่อง SEM และ TEM

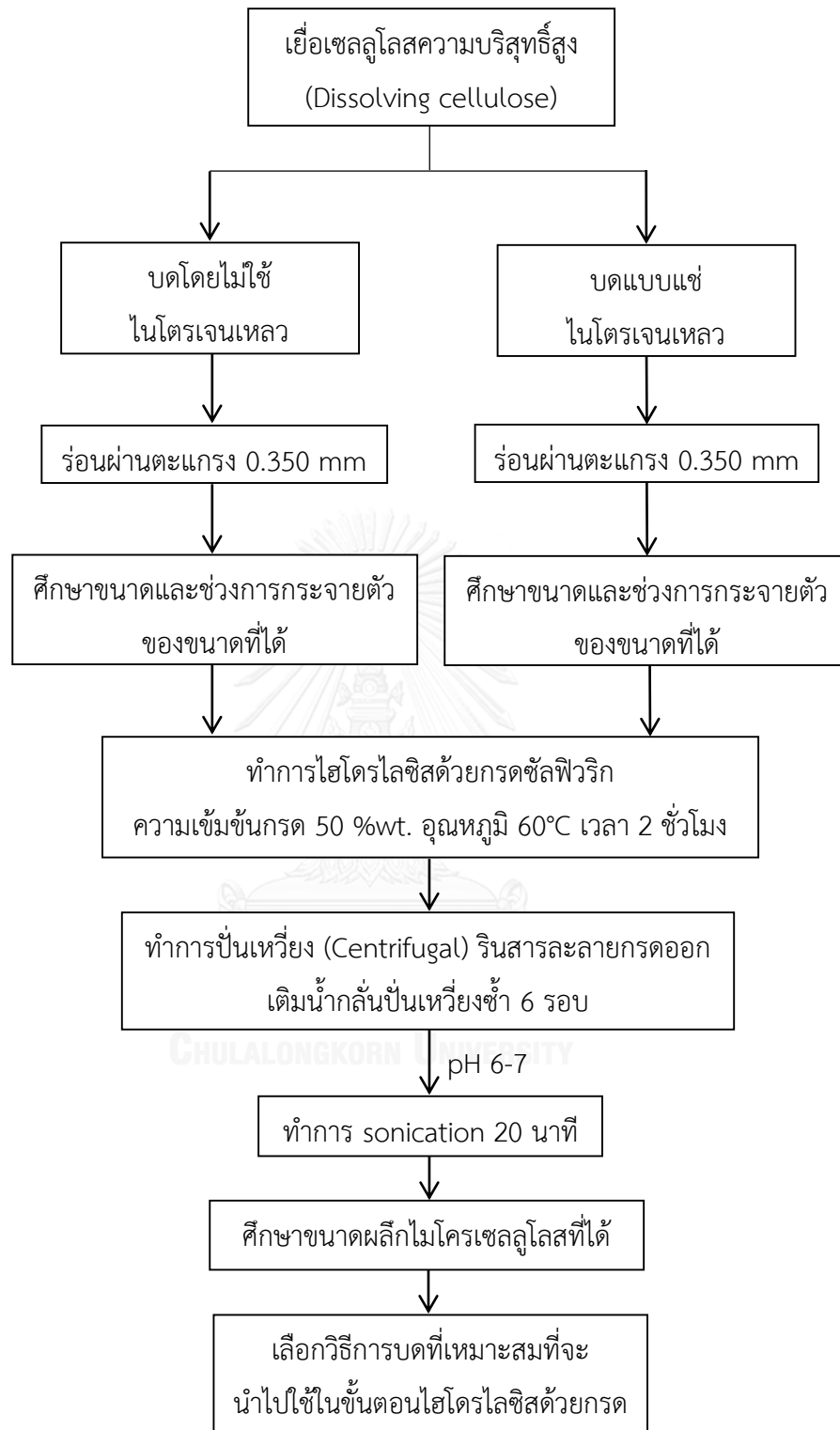
3.2.3 การสลายตัวของผลึกเซลลูโลสจากการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิอย่างฉับพลัน

การทดลองนี้ศึกษาผลของการให้ความร้อนและแช่แข็งอย่างฉับพลันที่มีผลต่อการลดขนาดของผลึกเซลลูโลส และเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกของผลึกเซลลูโลส ตัวอย่างที่ใช้ทดลองเตรียมได้จากการไฮโดรไลซิสผงเซลลูโลส ที่ความเข้มข้นกรดซัลฟิวริก 60 %wt. อุณหภูมิที่ใช้ 40 องศาเซลเซียส ไฮโดรไลซิสเป็นเวลา 60 นาที ที่ผ่านการนำกรดออกแล้ว ด้วยการปั่นเหวี่ยงที่จำนวนรอบ 10,000 รอบ เวลาที่ใช้ 20 นาที จำนวน 5 ครั้ง หลังจากนั้นเติมน้ำกลั่นให้ได้ปริมาตร 50 มิลลิลิตร โดยตัวแปรที่ศึกษา คือ อุณหภูมิเริ่มต้นของสารละลายก่อนทำการแช่แข็งด้วยไนโตรเจนเหลว และ จำนวนรอบในการให้ความร้อนและแช่แข็ง โดยการทดลองหัวข้อนี้ทดลองที่สภาวะแตกต่างกัน 2 แบบ คือ 1.) ให้ความร้อนสารละลายที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นแช่สารละลายด้วยสารไนโตรเจนเหลวอุณหภูมิติดลบ 160 องศาเซลเซียส และ 2.) ให้ความร้อนสารละลายที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นแช่สารละลายด้วยสารไนโตรเจนเหลวอุณหภูมิติดลบ 160 องศาเซลเซียส โดยการทดลองทั้ง 2 วิธี จะทำการให้ความร้อนและแช่แข็งอย่างฉับพลัน จำนวน 1, 3, 5 และ 7 รอบ

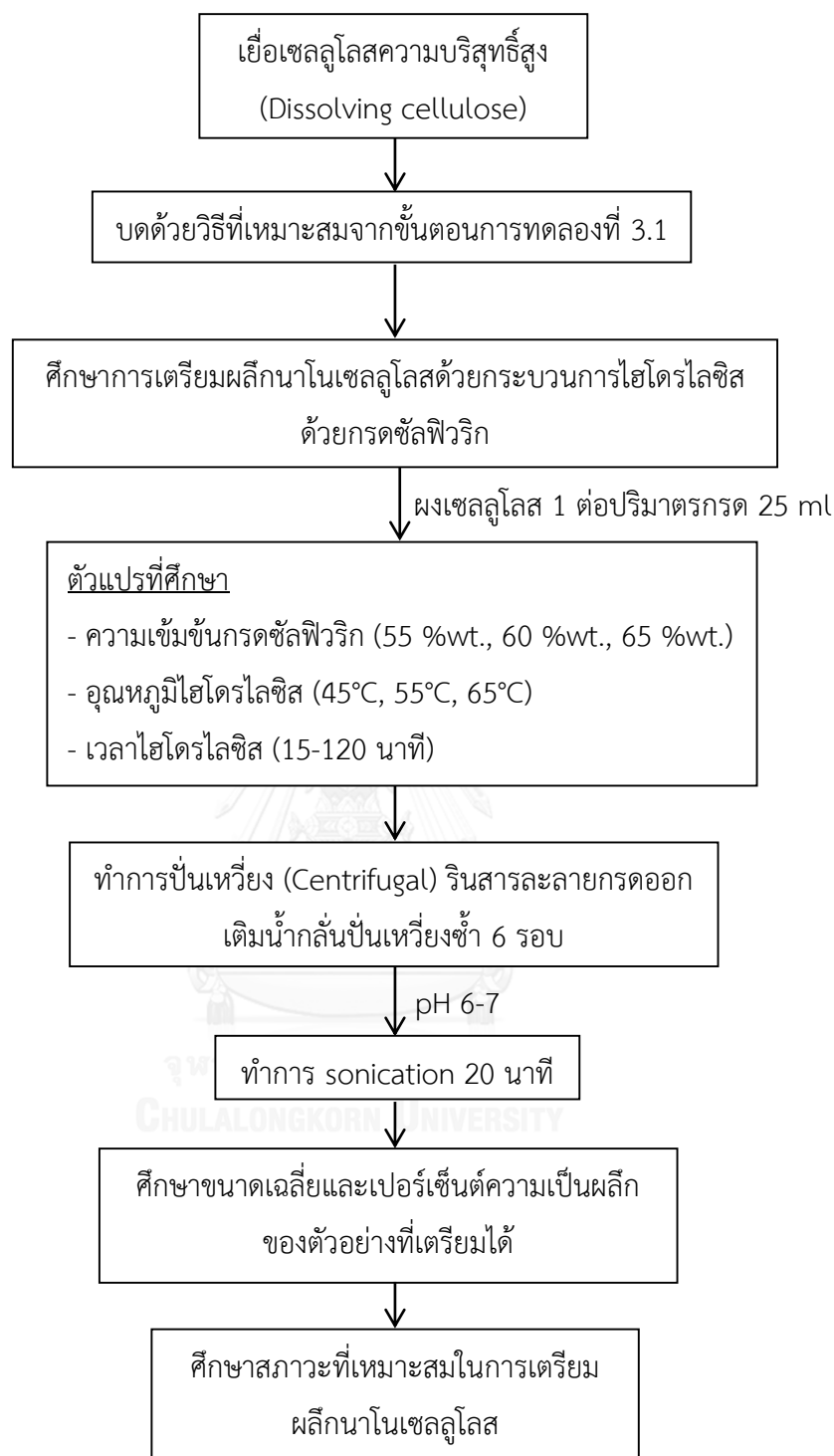
3.2.4 การวิเคราะห์ข้อมูล

เครื่องมือวิเคราะห์	สมบัติที่ศึกษา
Optical Microscope (OM)	รูปร่างและขนาดของเส้นใยเซลลูโลส
Scanning Electron Microscope (SEM)	รูปร่างและขนาดของผลึกไมโครเซลลูโลสและผลึกนาโนเซลลูโลส
Transmission Electron Microscope (TEM)	รูปร่างและขนาดของผลึกนาโนเซลลูโลส
เครื่อง Particle size analyzer	ขนาดเฉลี่ยและพื้นที่ผิวของตัวอย่างเซลลูโลสที่ได้จากการทดลอง
X-ray diffraction	ความเป็นผลึกของตัวอย่างผลึกเซลลูโลสที่ได้จากการทดลอง

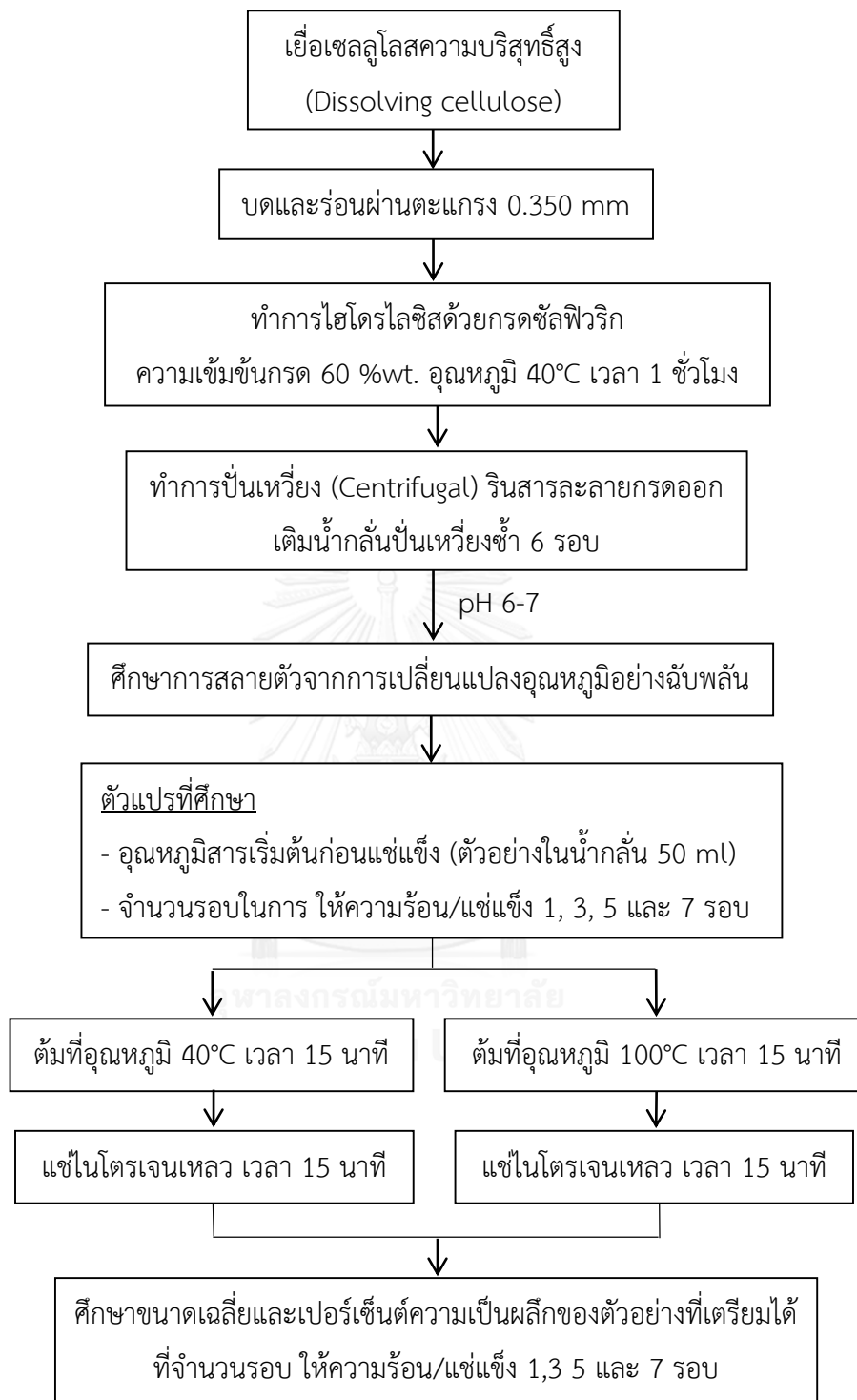




รูปที่ 3.1 แผนภาพขั้นตอนการทดลองการเตรียมผงเซลลูโลสความบริสุทธิ์สูงด้วยวิธีการบดโดยใช้สารไนโตรเจนเหลว



รูปที่ 3.2 แผนภาพขั้นตอนการเตรียมผลึกนาโนเซลลูโลสจากเยื่อเซลลูโลสความบริสุทธิ์สูงด้วยวิธีไฮโดรไลซิสด้วยกรด



รูปที่ 3.3 แผนภาพขั้นตอนศึกษาการสลายตัวของผลึกเซลลูโลสจากการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิอย่างฉับพลัน

บทที่ 4

ผลการวิจัยและการอภิปรายผล

4.1 การเตรียมผงเซลลูโลสความบริสุทธิ์สูงด้วยวิธีการบดโดยใช้สารไนโตรเจนเหลว

ในงานวิจัยนี้เซลลูโลสความบริสุทธิ์สูง (Dissolving cellulose) ที่นำมาใช้เป็นเซลลูโลสความบริสุทธิ์สูงที่ผลิตขึ้นจากต้นยูคาลิปตัส มีลักษณะเป็นแผ่นสีขาว ซึ่งมีเปอร์เซ็นต์ของเซลลูโลสสูงถึง 98 % โดยน้ำหนัก และมีค่าเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกเท่ากับ 70 เปอร์เซ็นต์ เมื่อจะนำมาใช้ในการเตรียมผลึกนาโนเซลลูโลสด้วยกระบวนการไฮโดรไลซิสด้วยกรด จะต้องทำการบดให้มีลักษณะเป็นผงเส้นใยสั้น เพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยาในขั้นตอนไฮโดรไลซิสด้วยกรด ซึ่งการบดเส้นใยเซลลูโลสให้เป็นผงขนาดเล็กทำได้ยาก เนื่องจากการบดด้วยเครื่องบดแบบใบมีดนั้น เส้นใยเซลลูโลสที่ผ่านการบดแล้ว มีการรวมตัวเป็นกลุ่มก้อนเหมือนปุยฝุ่น และลอยตัวขึ้นภายในเครื่องบด ดังนั้นในขั้นตอนการบดเส้นใยเซลลูโลส จึงใช้ไนโตรเจนเหลวแช่เส้นใยเซลลูโลสระหว่างการบดเพื่อให้การบดทำได้ดีขึ้น ซึ่งขั้นตอนการทดลองหัวข้อ 4.1 ทำการศึกษาขนาดของผงเซลลูโลสที่ได้จากการแช่เส้นใยเซลลูโลสในสารไนโตรเจนเหลวระหว่างการบด เปรียบเทียบกับขนาดของผงเซลลูโลสที่ได้จากการบดแบบไม่แช่สารไนโตรเจนเหลว จากการวิเคราะห์ขนาดเฉลี่ย และขนาดพื้นที่ผิวจำเพาะเฉลี่ยของผงเซลลูโลสที่บดได้ โดยใช้เครื่องวิเคราะห์ Laser particle size analyzer

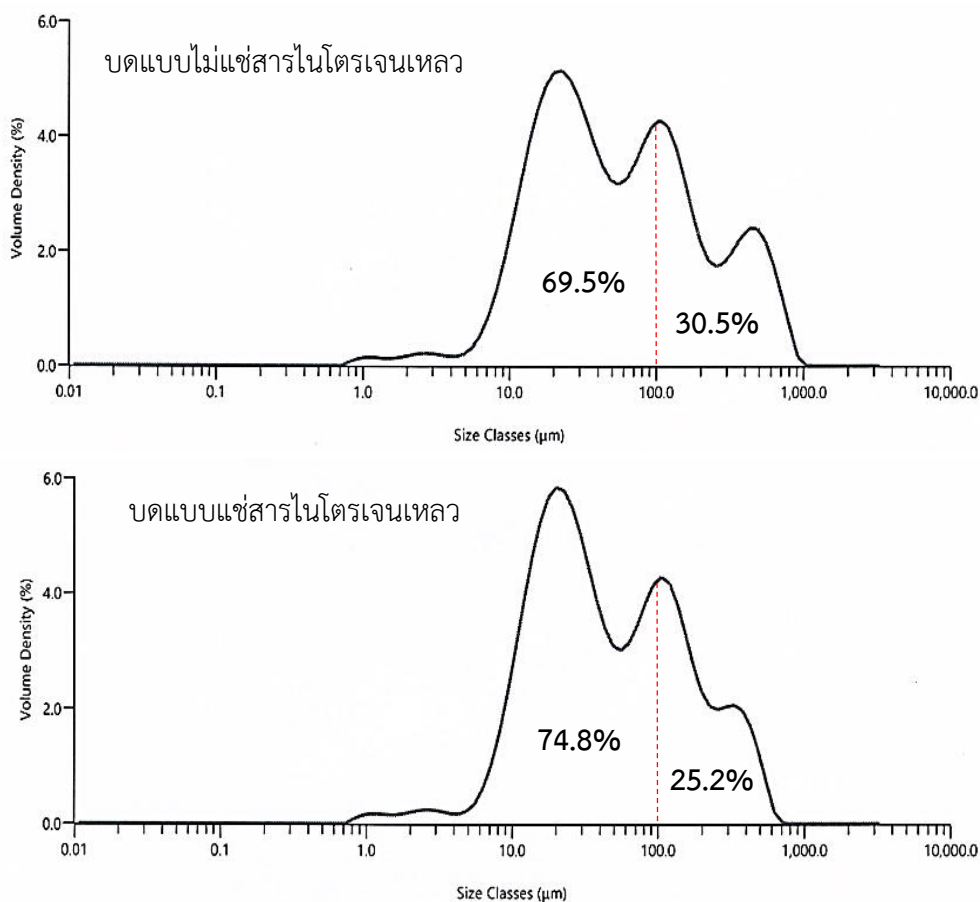
4.1.1 ผลของการเตรียมผงเซลลูโลสด้วยการบดที่ต่างกัน

ผลการทดลองแสดงในตารางที่ 4.1 พบว่าผงเซลลูโลสที่ได้จากการบดแบบแช่ในสารไนโตรเจนเหลว มีขนาดเฉลี่ยเท่ากับ 87.51 μm ในขณะที่ผงเซลลูโลสที่ได้จากการบดแบบไม่แช่สารไนโตรเจนเหลว มีขนาดเฉลี่ยเท่ากับ 121.11 μm โดยจากบดแบบแช่สารไนโตรเจนเหลวช่วยให้การบดดีขึ้น โดยผงเซลลูโลสที่ได้มีขนาดเล็กกว่าประมาณ 27 เปอร์เซ็นต์ เมื่อเปรียบเทียบกับผงเซลลูโลสที่ได้จากการบดแบบไม่แช่สารไนโตรเจนเหลว และจากการศึกษาพื้นที่ผิวจำเพาะเฉลี่ยของผงเซลลูโลสที่ได้จากการบด พบว่าพื้นที่ผิวเฉลี่ยของผงเซลลูโลสที่บดแบบแช่สารไนโตรเจนเหลว มีพื้นที่ผิวมากกว่าผงเซลลูโลสที่บดแบบไม่แช่สารไนโตรเจนเหลว โดยมีค่าเท่ากับ 184.97 m^2/kg และ 161.13 m^2/kg ตามลำดับ

ตารางที่ 4.1 ขนาดเฉลี่ยของผงเซลลูโลสที่ได้จากการบดแบบไม่ແສສາรไนโตรเจนเหลวกับผงเซลลูโลส
ที่ได้จากการบดแบบແສສາรไนโตรเจนเหลว

ตัวอย่างผงเซลลูโลส	ขนาดเฉลี่ย (μm)	ขนาดพื้นที่ผิวจำเพาะเฉลี่ย (m^2/kg)
บดแบบไม่ແສສารไนโตรเจนเหลว	121.11 ± 0.47	161.13 ± 1.88
บดแบบແສສารไนโตรเจนเหลว	87.51 ± 0.36	184.97 ± 0.47

การกระจายตัวของขนาดผงเซลลูโลสที่ได้จากการบดต่างกัน แสดงในรูปที่ 4.1 พบว่าผงเซลลูโลสที่ได้จากการบดแบบไม่ใช้สารไนโตรเจนเหลว มีขนาดอนุภาคในช่วง $>100 \mu\text{m}$ เท่ากับ 30.5 เปอร์เซ็นต์ ในขณะที่ผงเซลลูโลสที่บดแบบແສສารไนโตรเจนเหลว มีค่าเท่ากับ 25.2 เปอร์เซ็นต์ แสดงให้เห็นว่าการบดแบบແສສารไนโตรเจนเหลวช่วยให้การบดอนุภาคที่มีขนาดใหญ่กว่า $100 \mu\text{m}$ ดีขึ้น โดยมีเปอร์เซ็นต์ของขนาดอนุภาคช่วง $>100 \mu\text{m}$ มีค่าน้อยกว่า และในส่วนของช่วงการกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่ต่ำกว่า $100 \mu\text{m}$ พบว่าผงเซลลูโลสที่บดแบบແສສารไนโตรเจนเหลว มีค่าเท่ากับ 74.8 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งมีความมากกว่าเปอร์เซ็นต์ที่ได้จากผงเซลลูโลสที่บดแบบไม่ແສສารไนโตรเจนเหลว ที่มีค่าเท่ากับ 69.5 เปอร์เซ็นต์



รูปที่ 4.1 การกระจายตัวของผงเซลลูโลสที่ได้จากการบดแบบไม่แช่สารไนโตรเจนเหลวเปรียบเทียบกับผงเซลลูโลสที่ได้จากการบดแบบแช่สารไนโตรเจนเหลว ด้วยเครื่องมือวิเคราะห์ Laser particle

CHULALONGKORN UNIVERSITY size analyzer

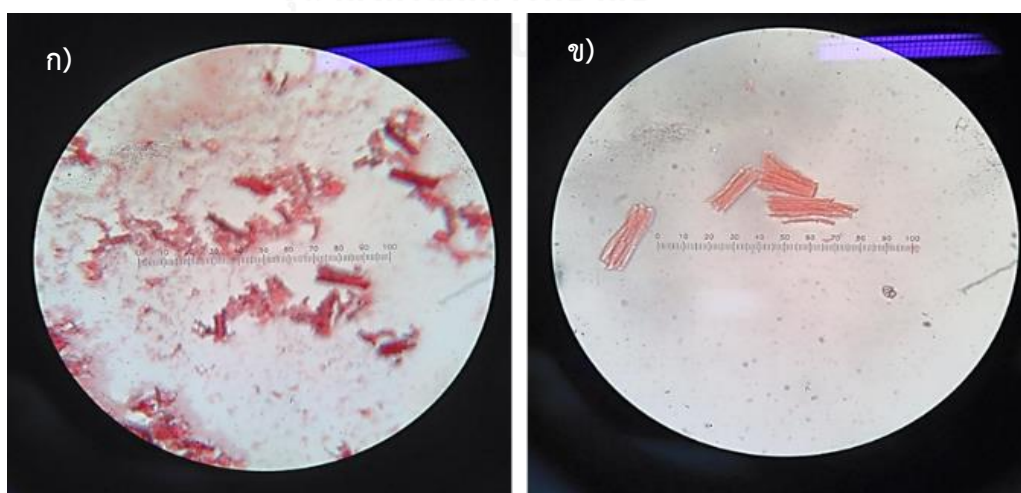
4.1.2 ผลของการไฮโดรไลซิสด้วยกรดจากการใช้ผงเซลลูโลสที่ผ่านการบดต่างกัน

ก่อนขั้นตอนศึกษาการสกัดผลิตภัณฑ์โนเซลลูโลสด้วยวิธีไฮโดรไลซิสด้วยกรด ได้ทำการเลือกวิธีการที่เหมาะสมในการเตรียมผงเซลลูโลส โดยนำผงเซลลูโลสที่ได้จากการบดต่างกันมาไฮโดรไลซิสด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 50 %wt. อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยเปรียบเทียบขนาดและรูปร่างของตัวอย่างที่เตรียมได้ โดยในรูปที่ 4.2 แสดงภาพจากกล้องจุลทรรศน์ของผลิตภัณฑ์ไมโครเซลลูโลสที่ได้จากการไฮโดรไลซิสด้วยกรด โดยผลิตภัณฑ์ไมโครเซลลูโลสที่เตรียมได้จากการใช้ผงเซลลูโลสที่บดแบบไม่แช่สารไนโตรเจนเหลว แสดงในภาพ ก) กำลังขยาย 40 เท่า พบว่าผลิตภัณฑ์ไมโครเซลลูโลสที่ได้ มีการรวมกันเป็นกลุ่มก้อน ซึ่งเส้นใยยังไม่ฉีกขาดออกจากกัน เนื่องจากกรดซัลฟิวริกเข้าไปสลายเซลลูโลสส่วนอสัณฐานในโครงสร้างเซลลูโลสได้ไม่ดี เพราะผงเซลลูโลสที่ใช้ไฮโดรไลซิสมีขนาดใหญ่และไม่มีการฉีกขาดกันตามแนวเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใย ในขณะที่ผลิตภัณฑ์ไมโครเซลลูโลส

ที่เตรียมได้จากการใช้ผงเซลลูโลสที่บดแบบแฉ่สารไนโตรเจนเหลว แสดงในภาพ ข) กำลังขยาย 40 เท่า มีลักษณะเป็นแท่งใยสั้นๆ ซึ่งแยกออกจากกันอย่างชัดเจน เนื่องจากการบดแบบแฉ่ไนโตรเจนเหลว เส้นใยเซลลูโลสเกิดการฉีกขาดตามแนวเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใย จากการขยายตัวของผลึกน้ำแข็งที่เกิดขึ้นการการแฉ่สารไนโตรเจนเหลว เมื่อนำไปไฮโดรไลซิสด้วยกรด ทำให้กรดซัลฟิวริกเข้าไปย่อยสลายเซลลูโลสส่วนอสัณฐาน และเฮมิเซลลูโลสที่เป็นพอลิเมอร์มวลโมเลกุลต่ำที่ทำหน้าที่เชื่อมต่อระหว่างเส้นใยเซลลูโลสได้ดีขึ้น และจากตารางที่ 4.1 ขนาดพื้นที่ผิวจำเพาะเฉลี่ยของผงเซลลูโลสที่บดแบบแฉ่ไนโตรเจนเหลว มีค่ามากกว่าขนาดพื้นที่ผิวจำเพาะเฉลี่ยของผงเซลลูโลสที่บดแบบไม่แฉ่สารไนโตรเจนเหลว แสดงให้เห็นว่าพื้นที่ผิวที่มากกว่าของผงเซลลูโลสที่บดแบบแฉ่สารไนโตรเจนเหลว จะช่วยให้ผงเซลลูโลสทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสกับกรดได้ดีขึ้น

จากการวิเคราะห์ขนาดเฉลี่ย และขนาดพื้นที่ผิวจำเพาะเฉลี่ย (m^2/kg) ของผลึกไมโครเซลลูโลสโดยใช้เครื่องวิเคราะห์ Laser particle size analyzer ผลการทดลองแสดงในตารางที่ 4.2 พบว่าผลึกเซลลูโลสที่ได้จากการใช้ผงเซลลูโลสที่บดแบบแฉ่สารไนโตรเจนเหลว มีขนาดเฉลี่ยของผลึกเซลลูโลสเท่ากับ 14.46 ไมโครเมตร ในขณะที่ผลึกเซลลูโลสที่ได้จากการใช้ผงเซลลูโลสที่บดแบบไม่แฉ่สารไนโตรเจนเหลว มีขนาดที่ใหญ่มากกว่า โดยมีขนาดเฉลี่ยเท่ากับ 19.23 ไมโครเมตร

จากผลการทดลองที่ได้ แสดงให้เห็นว่าการบดแบบแฉ่เส้นใยเซลลูโลสในสารไนโตรเจนเหลว มีประสิทธิภาพในการบดที่ดี ช่วยให้ผงเซลลูโลสทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสได้ดีขึ้น ดังนั้นจึงเป็นวิธีที่เหมาะสมในการเตรียมผงเซลลูโลส เพื่อนำไปใช้ศึกษาการเตรียมผลึกนาโนเซลลูโลสด้วยกระบวนการไฮโดรไลซิสในขั้นต่อไป



รูปที่ 4.2 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์ (Optical microscope) แสดงรูปร่างลักษณะของผลึกไมโครเซลลูโลสที่เตรียมได้จากการไฮโดรไลซิสด้วยกรด โดย (ภาพซ้าย) ใช้ผงเซลลูโลสที่บดแบบไม่แฉ่สารไนโตรเจนเหลว และ (ภาพขวา) ใช้ผงเซลลูโลสที่บดแบบแฉ่สารไนโตรเจนเหลว

ตารางที่ 4.2 ขนาดเฉลี่ยของผลึกไมโครเซลลูโลสที่ได้จากกระบวนการไฮโดรไลซิสด้วยกรดที่ใช้สารตั้งต้นในการทดลองต่างกัน

ผงเซลลูโลสที่ใช้	ผลึกเซลลูโลสที่ได้จากการไฮโดรไลซิสด้วยกรด	
	ขนาดเฉลี่ย (μm)	ขนาดพื้นที่ผิวจำเพาะเฉลี่ย (m^2/kg)
บดแบบไม่แช่สารไนโตรเจนเหลว	19.23 \pm 0.12	314.26 \pm 1.56
บดแบบแช่สารไนโตรเจนเหลว	14.46 \pm 0.06	427.93 \pm 0.61

4.2 การเตรียมผลึกนาโนเซลลูโลสจากเยื่อเซลลูโลสความบริสุทธิ์สูงด้วยวิธีไฮโดรไลซิสด้วยกรด

การทดลองนี้ศึกษาปัจจัยที่เกี่ยวข้องกับการเตรียมผลึกนาโนเซลลูโลสด้วยกระบวนการไฮโดรไลซิสด้วยกรด โดยตัวแปรที่ศึกษาได้แก่ ความเข้มข้นกรดซัลฟิวริก, อุณหภูมิไฮโดรไลซิส และเวลาในการไฮโดรไลซิส โดยตัวอย่างที่เตรียมได้ไปวิเคราะห์หาสมบัติและลักษณะเฉพาะ โดยใช้เครื่องมือวิเคราะห์ ได้แก่ Scanning Electron Microscope (SEM) และ Transmission Electron Microscope (TEM) เพื่อวิเคราะห์หารูปร่างและลักษณะของผลึกเซลลูโลสที่เตรียมได้ โดยขนาดความกว้าง และความยาวของผลึกเซลลูโลสที่เตรียมได้ ถูกนำไปวัดขนาดเฉลี่ย โดยนำภาพตัวอย่างจากเครื่อง SEM และ TEM มาหาขนาดด้วยโปรแกรม SemAfore 5.21 (ภาคผนวก ค) แบบสุ่มตำแหน่งจำนวน 50 ถึง 100 จุด เพื่อคำนวณหาความกว้าง และความยาวเฉลี่ยของตัวอย่างที่เตรียมได้ การวิเคราะห์เปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกของผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้ วิเคราะห์ด้วยเครื่อง X-ray diffraction (ภาคผนวก ข) โดยผลการทดลองที่สภาวะต่างๆ แสดงดังต่อไปนี้

4.2.1 ผลของการไฮโดรไลซิสที่ความเข้มข้นกรด 55 %wt. ที่อุณหภูมิ และเวลาต่างๆ

การเตรียมผลึกนาโนเซลลูโลสด้วยกระบวนการไฮโดรไลซิส ที่ความเข้มข้นกรด 55 %wt. พบว่าที่อุณหภูมิต่ำเท่ากับ 45 องศาเซลเซียส ตัวอย่างที่เตรียมได้ มีขนาดในช่วงไมโครเมตรและนาโนเมตร โดยตัวอย่างที่มีขนาดในช่วงไมโครเมตร คือ ผลึกไมโครเซลลูโลส ซึ่งพบทุกช่วงเวลาในการไฮโดรไลซิสเท่ากับ 30, 60, 90 และ 120 นาที โดยขนาดของผลึกไมโครเซลลูโลสมีความกว้างเฉลี่ยเท่ากับ 7.95, 7.39, 6.75 และ 7.18 ไมโครเมตรตามลำดับ และมีความยาวเฉลี่ยเท่ากับ 43.95, 30.12, 25.43 และ 31.10 ไมโครเมตรตามลำดับ เนื่องจากสภาวะที่ใช้ในการทดลองมีค่าความเข้มข้นกรดต่ำ และอุณหภูมิต่ำ ทำให้เส้นใยเซลลูโลสไม่ถูกย่อยสลายเป็นผลึกนาโนเซลลูโลสทั้งหมด โดยที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส ยังไม่ใช่สภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมผลึกนาโนเซลลูโลส ในขณะที่อุณหภูมิสูงขึ้นส่งผลให้การย่อยสลายเส้นใยเซลลูโลสทำได้ดีขึ้น เนื่องจากการเตรียมผลึกนาโน

เซลลูโลสเป็นปฏิกิริยาสลายตัวของพอลิเมอร์ที่มีมวลโมเลกุลต่ำ ได้แก่ เซลลูโลสส่วนอสัณฐานและเฮมิเซลลูโลส การเพิ่มอุณหภูมิในการไฮโดรไลซิส ส่งผลให้ไฮโดรเจนไอออน (H^+) จากการแตกตัวของกรดซัลฟิวริกอยู่ในสถานะกระตุ้นมากขึ้น ซึ่งไฮโดรเจนไอออนจะเข้าไปโปรตอนเต (protonation) กับหมู่ไฮดรอกซิล (hydroxyl group) ของโครงสร้างเซลลูโลส และทำให้หมู่ไฮดรอกซิลเปลี่ยนเป็น leaving group ได้ดีขึ้น (H_2O) ทำให้โครงสร้างเซลลูโลสมีขนาดเล็กลงอยู่ในช่วงนาโนเมตร หลังจากนั้นหมู่ซัลเฟต (sulfate, SO_4^{2-}) ที่เกิดจากการแตกตัวของกรดซัลฟิวริกจะเข้าไปแทนที่โครงสร้างของเซลลูโลสในส่วนที่สูญเสียหมู่ไฮดรอกซิลไป ทำให้ผลึกนาโนเซลลูโลสมีค่าพื้นที่ผิวประจุเป็นลบ และเกิดการผลักตัวแยกออกจากกัน ซึ่งทำให้ผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้ที่อุณหภูมิ 55 และ 65 องศาเซลเซียส มีขนาดเป็นนาโนเมตรทั้งหมด โดยขนาดของผลึกนาโนเซลลูโลส และค่าเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกของตัวอย่างที่เตรียมได้ แสดงในตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 ขนาดเฉลี่ย และค่าเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกของผลึกนาโนเซลลูโลสที่เตรียมได้จากการไฮโดรไลซิสด้วยกรดความเข้มข้น 55 %wt. ที่สภาวะต่างๆ

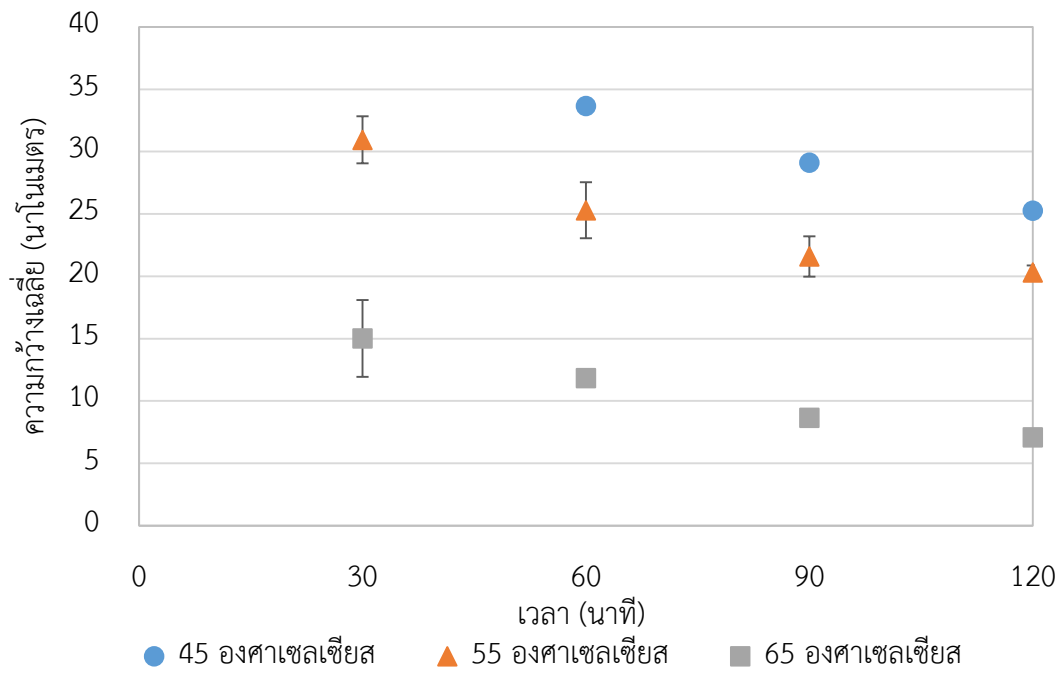
ความเข้มข้น (wt.)	อุณหภูมิ ($^{\circ}C$)	เวลา (min)	ความกว้างเฉลี่ย (nm)	ความยาวเฉลี่ย (nm)	เปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึก (%)
55	45	30	-	-	88.36
		60	33.66	445.38	88.79
		90	29.10	373.02	89.67
		120	25.26	301.90	89.43
	55	30	30.94 ± 1.88	382.53 ± 8.34	89.60
		60	25.30 ± 2.24	360.70 ± 18.39	85.69
		90	21.58 ± 1.62	306.58 ± 9.55	85.01
		120	20.30 ± 0.56	288.16 ± 19.07	89.67
	65	30	15.01 ± 3.09	160.58 ± 3.64	86.41
		60	11.83 ± 0.70	155.64 ± 3.29	90.07
		90	8.65 ± 0.08	129.22 ± 2.76	88.69
		120	7.09	124.52	73.93

4.2.2 อิทธิพลของอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการไฮโดรไลซิส ที่ความเข้มข้นกรด 55 %wt.

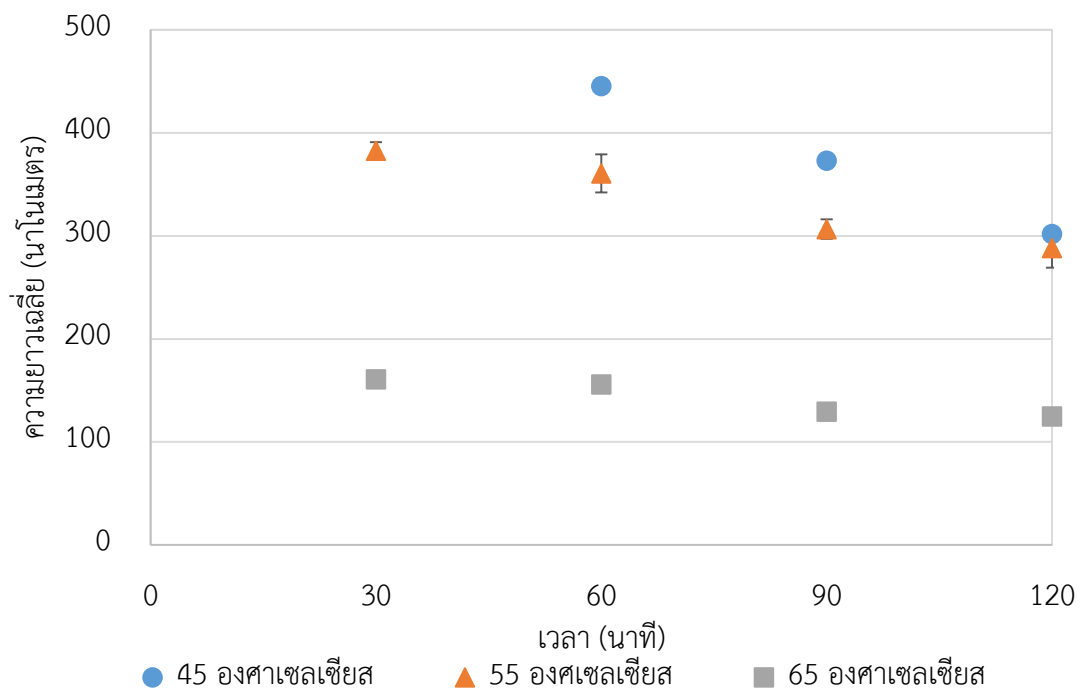
จากการศึกษาการเตรียมผลึกนาโนเซลลูโลสด้วยกระบวนการไฮโดรไลซิสด้วยกรด ที่ความเข้มข้นกรดซัลฟิวริก 55 %wt. พบว่าอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นมีผลต่อการสลายตัวของเส้นใยเซลลูโลส ทำให้ตัวอย่างที่เตรียมได้มีขนาดในช่วงนาโนเมตรทั้งหมด โดยที่อุณหภูมิต่ำกว่าเท่ากับ 45 องศาเซลเซียส ตัวอย่างที่เตรียมได้ พบผลึกเซลลูโลสขนาดไมโครเมตรหลงเหลืออยู่ เนื่องจากที่อุณหภูมิต่ำ การสลายเซลลูโลสส่วนอสัณฐานยังทำได้ไม่ดี เมื่อเวลาที่ไฮโดรไลซิสเพิ่มมากขึ้น ผลึกไมโครเซลลูโลสมีแนวโน้มขนาดของอนุภาคที่ลดลง แต่ไม่สามารถสลายผลึกไมโครเซลลูโลสให้เป็นขนาดนาโนเมตรได้ทั้งหมด เมื่อเพิ่มอุณหภูมิไฮโดรไลซิส เท่ากับ 55 องศาเซลเซียส ส่งผลให้การย่อยสลายพอลิเมอร์มวลโมเลกุลต่ำ (เซลลูโลสส่วนอสัณฐาน และเฮมิเซลลูโลส) ทำได้ดีขึ้น ดังนั้นที่อุณหภูมิ 55 และ 65 องศาเซลเซียส ตัวอย่างที่เตรียมได้จึงมีขนาดอยู่ในช่วงนาโนเมตรทั้งหมด ในทุกช่วงเวลาไฮโดรไลซิส

ผลของอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ไฮโดรไลซิส ที่มีผลต่อความกว้างของผลึกนาโนเซลลูโลสแสดงในรูปที่ 4.3 เมื่อเปรียบเทียบขนาดความกว้างของผลึกนาโนเซลลูโลสที่เตรียมได้ พบว่าเมื่ออุณหภูมิไฮโดรไลซิสสูงขึ้น ความกว้างของผลึกนาโนเซลลูโลสมีแนวโน้มลดลงอย่างรวดเร็ว โดยอุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 55 องศาเซลเซียส ไปเป็น 65 องศาเซลเซียส มีผลต่ออย่างมากในการลดขนาดความกว้างของผลึกนาโนเซลลูโลส เนื่องจากเซลลูโลสส่วนอสัณฐานตามแนวความกว้างของเส้นใยเซลลูโลสสลายตัวได้ยาก เพราะมีช่องว่างระหว่างเส้นใยน้อย ทำให้กรดซัลฟิวริกเข้าไปย่อยสลายได้ไม่ดี ดังนั้นการเพิ่มอุณหภูมิไฮโดรไลซิส ส่งผลให้การลดขนาดความกว้างของผลึกนาโนเซลลูโลสทำได้ดีขึ้น และสำหรับทุกๆ อุณหภูมิ เมื่อเวลาเพิ่มมากขึ้น ความกว้างของผลึกนาโนเซลลูโลสมีแนวโน้มของขนาดที่ลดลง เนื่องจากเวลาที่มากขึ้น ส่งผลให้กรดซัลฟิวริกมีเวลาในการย่อยสลายส่วนที่เป็นอสัณฐานให้โครงสร้างเซลลูโลสมากขึ้น

ผลของอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ไฮโดรไลซิส ที่มีผลต่อความยาวของผลึกนาโนเซลลูโลสแสดงในรูปที่ 4.4 โดยอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น ส่งผลให้ความยาวของผลึกนาโนเซลลูโลสมีแนวโน้มของขนาดที่ลดลงอย่างรวดเร็ว เหมือนกับแนวโน้มของความกว้างของผลึกนาโนเซลลูโลสที่เปลี่ยนแปลงไป ในขณะที่เวลาในการไฮโดรไลซิสเพิ่มมากขึ้น ความยาวของผลึกนาโนเซลลูโลสมีแนวโน้มที่ลดลงช้า เนื่องจากส่วนอสัณฐานตามแนวของความยาวของเส้นใยเซลลูโลสถูกสลายด้วยกรดได้ง่าย ทำให้ใช้เวลาในการย่อยสลายน้อย ส่วนที่เหลืออยู่จึงเป็นเซลลูโลสที่มีโครงสร้างเป็นผลึกที่ถูกย่อยสลายด้วยกรดได้ยากกว่า ส่งผลให้เวลาในการการไฮโดรไลซิสมากขึ้นขนาดความยาวเฉลี่ยจึงลดลงเล็กน้อย

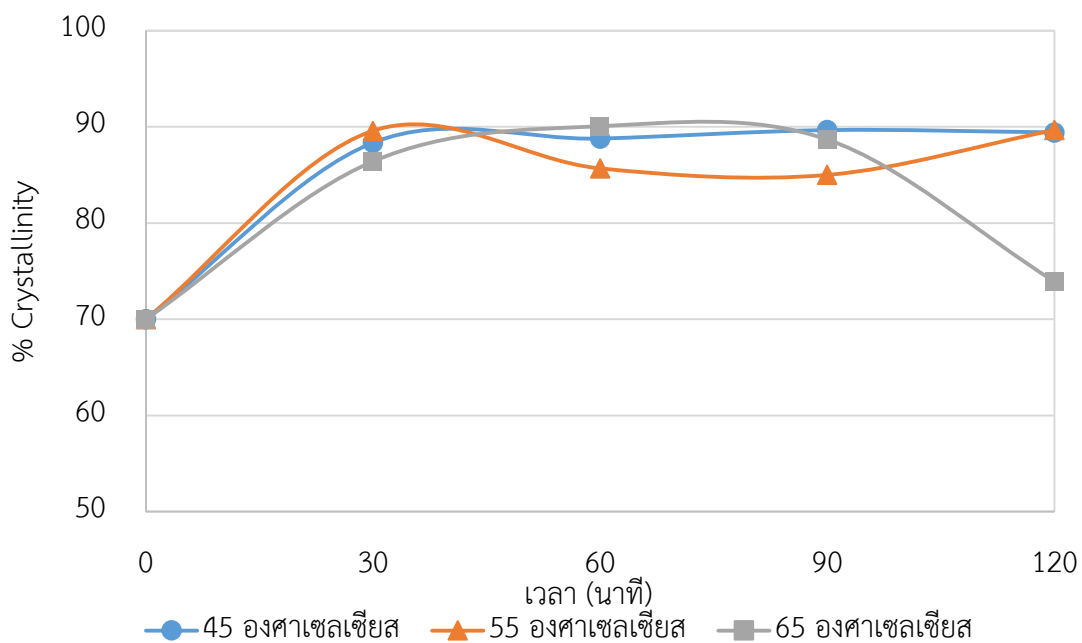


รูปที่ 4.3 อิทธิพลของอุณหภูมิและเวลาไฮโดรไลซิส ที่ความเข้มข้นกรด 55 %wt. ที่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงความกว้างเฉลี่ยของผลึกนาโนเซลลูโลส



รูปที่ 4.4 อิทธิพลของอุณหภูมิและเวลาไฮโดรไลซิส ที่ความเข้มข้นกรด 55 %wt. ที่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงความยาวเฉลี่ยของผลึกนาโนเซลลูโลส

ผลของอุณหภูมิและเวลาไฮโดรไลซิส ที่มีผลต่อค่าเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกแสดงในรูปที่ 4.5 โดยผลของอุณหภูมิที่สูงขึ้น ส่งผลให้แนวโน้มของค่าเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกมีค่าลดลง โดยอุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส ตัวอย่างที่เตรียมได้มีผลึกไมโครเซลลูโลสและผลึกนาโนเซลลูโลสรวมอยู่ด้วยกัน เนื่องจากเซลลูโลสส่วนที่เป็นผลึกถูกย่อยสลายน้อย ทำให้เปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกมีค่าสูง และเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น เท่ากับ 55 องศาเซลเซียส ตัวอย่างที่เตรียมได้มีขนาดนาโนเมตรทั้งหมด ซึ่งส่งผลให้มีเซลลูโลสส่วนที่เป็นผลึกบางส่วนถูกย่อยสลายไป เมื่อเวลาที่ไฮโดรไลซิสเท่ากับ 120 นาที ค่าเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกสูงขึ้น เนื่องจากเซลลูโลสส่วนอสัณฐานถูกย่อยสลายมากกว่าส่วนที่เป็นผลึก และเมื่ออุณหภูมิที่ใช้สูงสุดเท่ากับ 65 องศาเซลเซียส แนวโน้มเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกมีค่าสูงขึ้น เนื่องจากส่วนที่เป็นอสัณฐานในโครงสร้างเซลลูโลสมีการสลายตัวมากกว่าส่วนที่เป็นผลึก ในส่วนของเวลาที่เพิ่มขึ้น ค่าเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกมีแนวโน้มลดต่ำลง ทุกช่วงอุณหภูมิ เนื่องจากเซลลูโลสส่วนที่เป็นผลึกเริ่มถูกย่อยสลาย โดยที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส เวลา 120 นาที มีค่าเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกต่ำสุด เนื่องจากโครงสร้างเซลลูโลสส่วนที่เป็นผลึกถูกย่อยสลายมากที่สุด



รูปที่ 4.5 อิทธิพลของอุณหภูมิและเวลาไฮโดรไลซิส ที่ความเข้มข้นกรด 55 %wt. ที่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงต่อค่าเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกของตัวอย่างที่เตรียมได้

4.2.3 ผลของการไฮโดรไลซิสที่ความเข้มข้นกรด 60 %wt. ที่อุณหภูมิ และเวลาต่างๆ

จากการศึกษาผลของการเพิ่มความเข้มข้นกรดที่ใช้ในการไฮโดรไลซิส จากความเข้มข้นกรดซัลฟิวริก 55 %wt. เพิ่มขึ้นเป็น 60 %wt. พบว่าที่อุณหภูมิไฮโดรไลซิส 45 องศาเซลเซียส ตัวอย่างเตรียมได้ยังคงมีขนาดไมโครเมตรเหลืออยู่ที่เวลา 30, 60 และ 90 นาที ซึ่งเป็นสภาวะที่ยังไม่เหมาะสมในการเตรียมผลึกนาโนเซลลูโลส โดยที่เวลา 30 และ 60 นาที ตัวอย่างที่มีขนาดไมโครเมตรมีลักษณะเป็นแท่งที่มีความกว้างเฉลี่ยเท่ากับ 10.38 และ 5.59 ไมโครเมตรตามลำดับ และมีความยาวเฉลี่ยเท่ากับ 65.63 และ 18.99 ไมโครเมตรตามลำดับ เมื่อเวลาที่ใช้ในการไฮโดรไลซิสเพิ่มขึ้นเป็น 90 นาที ผลึกไมโครเซลลูโลสที่ได้มีลักษณะเป็นทรงกลม โดยมีเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยเท่ากับ 1.17 ไมโครเมตร และที่เวลา 120 นาที ไม่พบผลึกไมโครเซลลูโลสเหลืออยู่ เนื่องจากเส้นใยเซลลูโลสถูกสลายมากขึ้น ผลของการเพิ่มอุณหภูมิเท่ากับ 55 องศาเซลเซียส ทำให้ตัวอย่างที่เตรียมได้มีขนาดนาโนเมตรทั้งหมดในทุกช่วงเวลาไฮโดรไลซิส โดยขนาดของผลึกนาโนเซลลูโลส และค่าเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกแสดงในตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 ขนาดเฉลี่ย และค่าเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกของผลึกนาโนเซลลูโลสที่เตรียมได้จากการไฮโดรไลซิสด้วยกรดความเข้มข้น 60 %wt. ที่สภาวะต่างๆ

ความเข้มข้น (wt.)	อุณหภูมิ (°C)	เวลา (min)	ความกว้างเฉลี่ย (nm)	ความยาวเฉลี่ย (nm)	เปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึก (%)
60	45	30	-	-	89.90
		60	29.57	369.09	89.13
		90	14.41	216.96	88.15
		120	8.14 ± 1.20	195.94 ± 4.49	84.34
	55	30	22.64 ± 3.60	338.77 ± 4.77	87.01
		60	13.40 ± 1.83	238.26 ± 31.65	89.53
		90	9.08 ± 0.43	189.75 ± 4.74	90.17
		120	8.40 ± 0.82	165.19 ± 29.27	88.35
	65	30	-	-	<70
		60	-	-	
		90	-	-	
		120	-	-	

จากตารางตารางที่ 4.4 ที่สภาวะความเข้มข้นกรดซัลฟิวริก 60 %wt. ที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส มีการเปลี่ยนแปลงที่เห็นได้ชัดเจนระหว่างการทดลอง คือสีของผลิตภัณฑ์ที่ได้เปลี่ยนเป็นสีน้ำตาลอ่อนเมื่อเวลาที่ใช้ในการทดลองเท่ากับ 30 นาที แสดงดังรูปที่ 4.6 และสีของสารละลายมีสีน้ำตาลเข้มขึ้นอย่างรวดเร็ว เมื่อเวลาที่ใช้ในการทดลองนานขึ้น โดยตัวอย่างที่อบแห้งมีลักษณะเหมือนกาวและมีสีน้ำตาลเข้ม เนื่องจากหน่วยย่อยของเซลลูโลสประกอบด้วยน้ำตาลกลูโคส เมื่อใช้ที่ปริมาณความเข้มข้นกรดสูงและอุณหภูมิที่ใช้สูง ส่งผลให้เส้นใยเซลลูโลสสลายตัวอย่างรวดเร็ว กลายเป็นกลูโคส ซึ่งสามารถสลายตัวได้อีกเป็นสารลิวลินิก แอซิด (Levulinic acid) [43] ซึ่งเป็นของเหลวความหนืดสูง ที่ถูกใช้เป็นส่วนตั้งต้นในการทำกาว และสีน้ำตาลที่เกิดขึ้นเกิดจากการสลายตัวของเซลลูโลส ได้ผลิตภัณฑ์ข้างเคียงเป็นสาร Humins [44] ซึ่งเป็นของแข็งสีน้ำตาล-ดำ ที่ไม่ละลายน้ำ ดังนั้นที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส จึงไม่เหมาะสมในการเตรียมผลึกนาโนเซลลูโลส เนื่องจากเซลลูโลสถูกย่อยสลายสูง และค่าเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกของตัวอย่างที่เตรียมได้มีค่าต่ำกว่า 70%



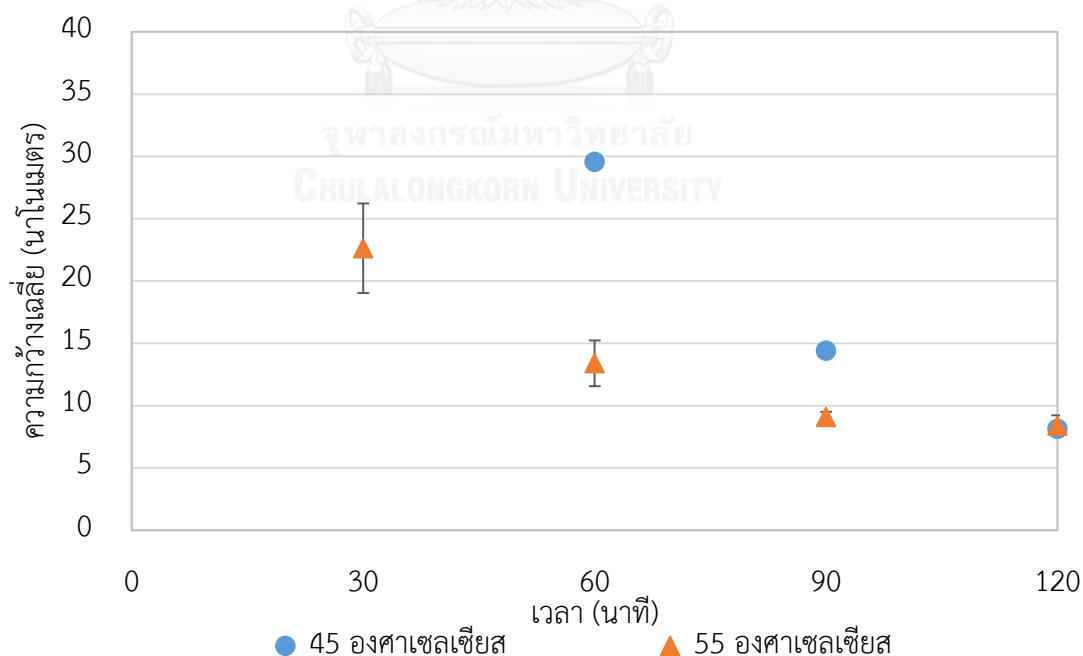
รูปที่ 4.6 สีของสารละลายที่เปลี่ยนไปเมื่อทดลองที่ความเข้มข้นกรดซัลฟิวริก 60 %wt. โดยเปรียบเทียบที่ อุณหภูมิการทดลองที่ 65 องศาเซลเซียส ที่เวลาไฮโดรไลซิส 30 นาที (ซ้าย) และ อุณหภูมิการทดลอง 55 องศาเซลเซียส ที่เวลาไฮโดรไลซิส 30 นาที (ขวา)

4.2.4 อิทธิพลของอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการไฮโดรไลซิส ที่ความเข้มข้นกรด 60 %wt.

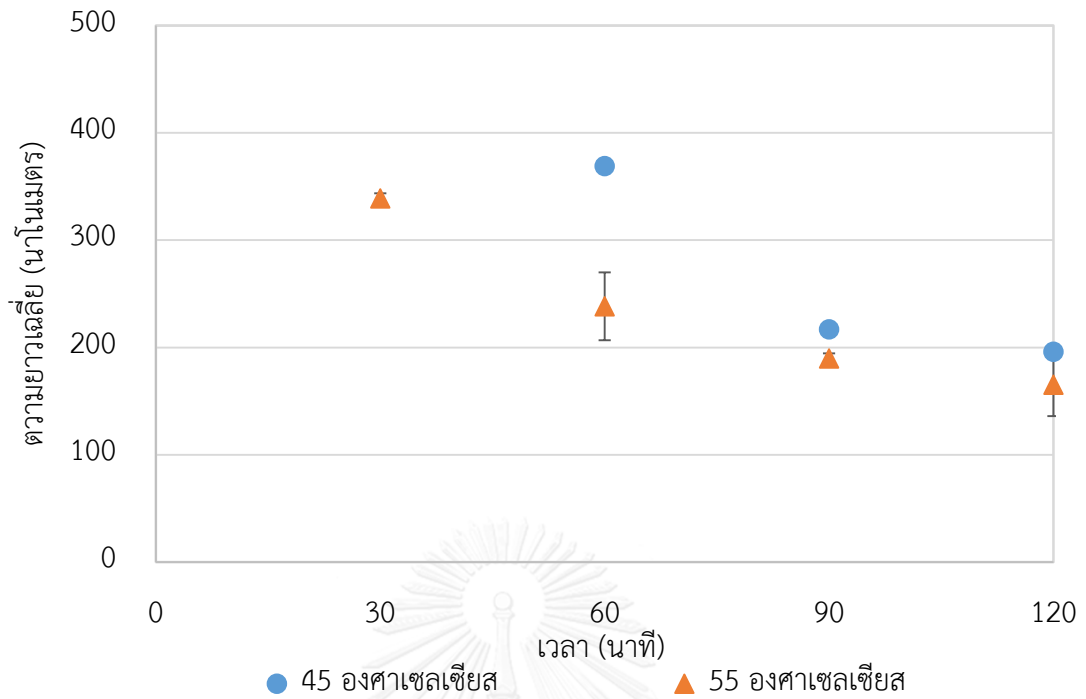
ผลของอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ไฮโดรไลซิส ที่มีผลต่อความกว้างของผลึกนาโนเซลลูโลสแสดงในรูปที่ 4.7 โดยอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น มีผลให้ความกว้างของผลึกนาโนเซลลูโลสมีแนวโน้มลดลง ในช่วงเวลาเท่ากับ 30 นาที และ 60 นาที และเมื่อเวลาที่ใช้สูงขึ้น อุณหภูมิส่งผลน้อยลง ต่อการลดขนาดความกว้างของผลึกนาโนเซลลูโลส เนื่องจากส่วนที่เหลืออยู่ คือเซลลูโลสส่วนที่เป็นผลึก ในขณะที่การเพิ่มเวลาไฮโดรไลซิส แนวโน้มของความกว้างมีค่าลดลง ในทุกๆช่วงอุณหภูมิ เนื่องจากกรดซัลฟิวริกมีเวลาในการเข้าไปสลายส่วนที่เป็นอสัณฐานได้มากขึ้น

ผลของอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ไฮโดรไลซิส ที่มีผลต่อความยาวผลึกนาโนเซลลูโลสแสดงในรูปที่ 4.7 เมื่อเวลาที่ใช้เท่ากับ 30 นาที และ 60 นาที ผลของอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น ขนาดความยาวมีค่าลดลง ในขณะเวลา 90 นาที และ 120 นาที อุณหภูมิมีผลน้อยต่อการลดขนาดความยาวของผลึกนาโนเซลลูโลส และผลของเวลาที่ใช้ไฮโดรไลซิสสูงขึ้น มีผลต่อการลดขนาดความยาวมากกว่าการเพิ่มอุณหภูมิ โดยเวลาไฮโดรไลซิสสูงขึ้น แนวโน้มของความยาวมีค่าลดลง

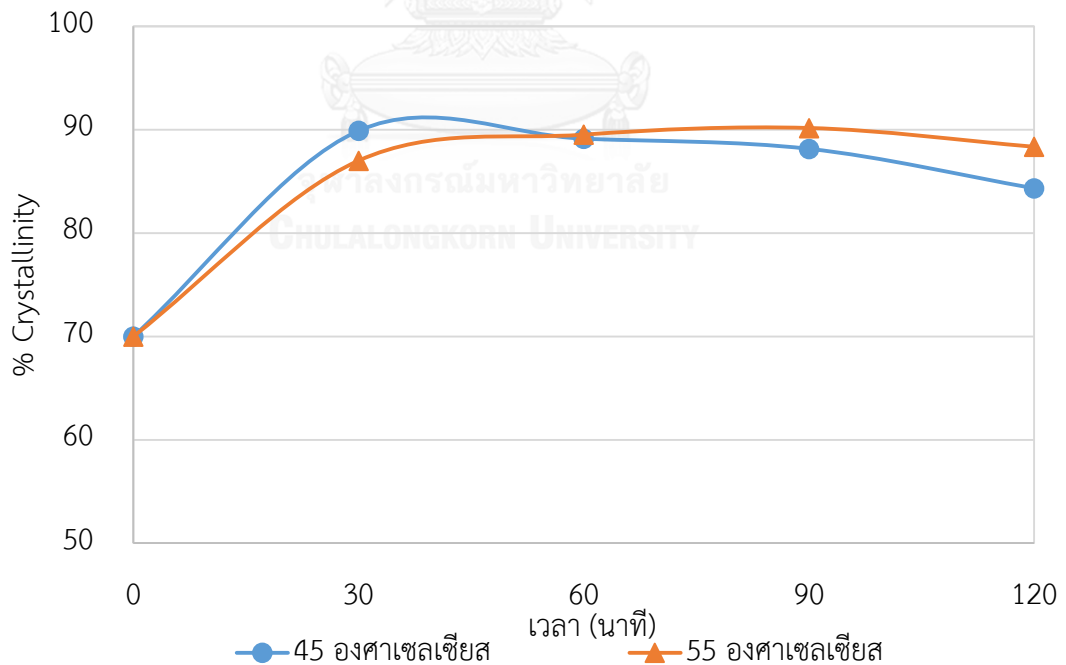
ผลของอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ไฮโดรไลซิส ที่มีผลต่อเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกแสดงในรูปที่ 4.9 โดยอุณหภูมิที่สูงขึ้น ค่าเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกมีแนวโน้มสูงขึ้น ในขณะที่เวลาไฮโดรไลซิสมีผลให้ค่าเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกลดต่ำลง เนื่องจากส่วนที่เป็นผลึกในโครงสร้างเซลลูโลสเริ่มถูกทำลาย



รูปที่ 4.7 อิทธิพลของอุณหภูมิและเวลาไฮโดรไลซิส ที่ความเข้มข้นกรด 60 %wt. ที่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงความกว้างเฉลี่ยของผลึกนาโนเซลลูโลส



รูปที่ 4.8 อิทธิพลของอุณหภูมิและเวลาไฮโดรไลซิส ที่ความเข้มข้นกรด 60 %wt. ที่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงความยาวเฉลี่ยของพอลิกลานาโนเซลลูโลส



รูปที่ 4.9 อิทธิพลของอุณหภูมิและเวลาไฮโดรไลซิส ที่ความเข้มข้นกรด 60 %wt. ที่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงต่อค่าเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกของตัวอย่างที่เตรียมได้

4.2.5 ผลของการไฮโดรไลซิสที่ความเข้มข้นกรด 65 %wt. ที่อุณหภูมิ และเวลาต่างๆ

ผลของการไฮโดรไลซิสที่ความเข้มข้นกรด 65 %wt. ที่อุณหภูมิ และเวลาต่างๆ พบว่าตัวอย่างที่เตรียมได้มีขนาดอยู่ในช่วงนาโนเมตรทั้งหมด โดยขนาดเฉลี่ยของฟลิกนาโนเซลลูโลสแสดงในตารางที่ 4.5 พบว่าความกว้างเฉลี่ยมีค่าน้อยกว่า 10 นาโนเมตร และมีความยาวเฉลี่ยต่ำกว่า 200 นาโนเมตร โดยผลของการเพิ่มขึ้นของเวลาที่ใช้ในการไฮโดรไลซิสส่งผลน้อยต่อการลดขนาด เพราะส่วนที่เป็นอสังฐานในโครงสร้างเซลลูโลสสลายตัวได้ง่ายและใช้เวลาต่ำ ที่ความเข้มข้นกรด 65 %wt. ส่งผลให้ฟลิกนาโนเซลลูโลสที่ได้มีขนาดลดลงไม่มากนัก เมื่อเวลาที่ใช้มากขึ้น เพราะส่วนที่เหลืออยู่เป็นผลึกของเซลลูโลส ซึ่งจะเห็นได้ว่าที่สภาวะการทดลองนี้มีประสิทธิภาพสูงในการลดขนาดของเซลลูโลส เมื่อเปรียบเทียบกับกรทดลองที่มีความเข้มข้นต่ำกว่าคือ 55 %wt. และ 60 %wt. ที่เวลาและอุณหภูมิในการทดลองเท่ากัน เมื่อใช้ความเข้มข้นกรด 65 %wt. ผลของอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น ส่งผลให้เซลลูโลสสลายตัวอย่างรวดเร็ว และสีของสารละลายมีสีน้ำตาลเข้มถึงสีดำ เหมือนกับผลการทดลองที่ความเข้มข้นกรด 60 %wt. ที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส แสดงดังรูปที่ 4.10

ตารางที่ 4.5 ขนาดเฉลี่ย และค่าเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกของฟลิกนาโนเซลลูโลสที่เตรียมได้จากการไฮโดรไลซิสด้วยกรดความเข้มข้น 65 %wt. ที่สภาวะต่างๆ

ความเข้มข้น (wt.)	อุณหภูมิ (°C)	เวลา (min)	ความกว้างเฉลี่ย (nm)	ความยาวเฉลี่ย (nm)	เปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึก (%)
65	45	15	8.59 ± 0.84	139.88 ± 25.87	86.78
		30	7.90 ± 0.82	128.07 ± 18.23	83.11
		45	7.16	126.76	37.68
		60	6.16	115.90	51.82



รูปที่ 4.10 สีที่เปลี่ยนแปลงทันทีของสารละลายกรดซัลฟิวริกที่ทำปฏิกิริยากับผงเซลลูโลส ที่สภาวะการทดลองกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 65 %wt. ที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส

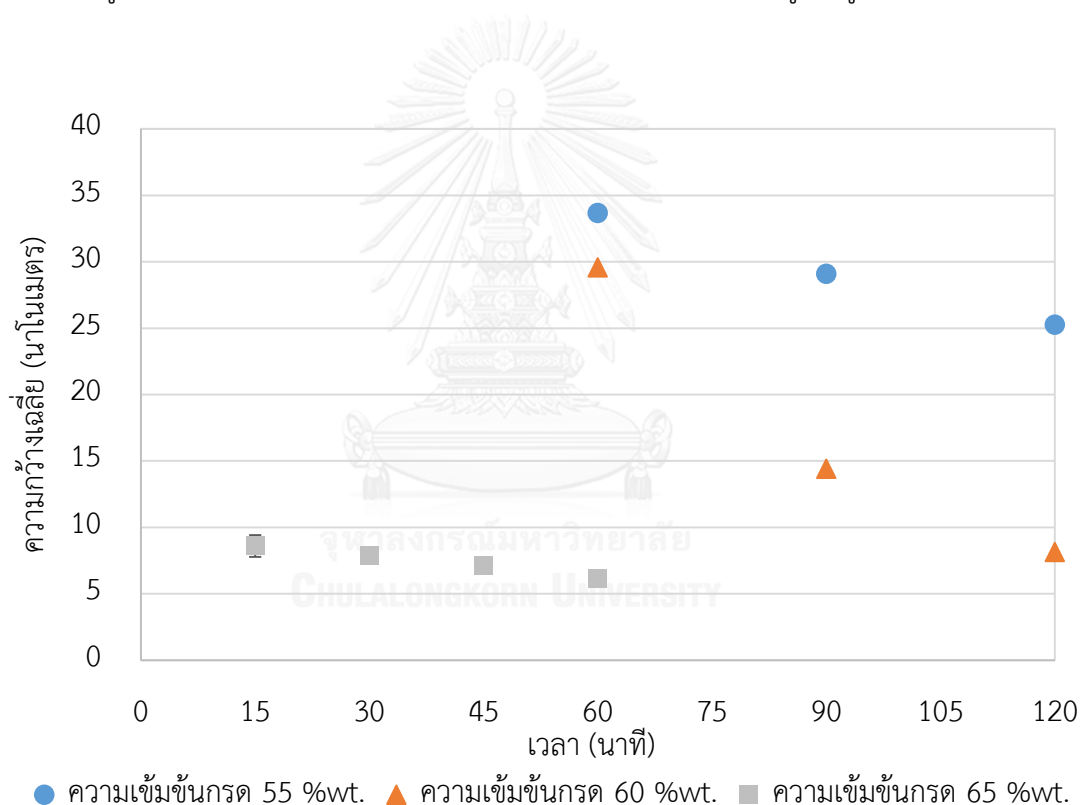
4.2.6 อิทธิพลของความเข้มข้นกรดซัลฟิวริกที่ใช้ในการไฮโดรไลซิส ที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส

จากการศึกษาผลของความเข้มข้นกรดซัลฟิวริกที่ใช้พบว่า เมื่อเพิ่มความเข้มข้นกรดที่ใช้ไฮโดรไลซิส ส่งผลให้ขนาดของตัวอย่างที่ได้มีแนวโน้มลดลงอย่างรวดเร็ว โดยผลของความเข้มข้นกรดที่มีต่อขนาดความกว้างเฉลี่ยของผลึกนาโนเซลลูโลส แสดงในรูปที่ 4.11 โดยความเข้มข้นกรดที่เพิ่มขึ้นทำให้เส้นใยเซลลูโลสสลายตัวออกจากกันได้ดีขึ้น ส่งผลให้ผลึกนาโนเซลลูโลสแยกออกจากกัน ทำให้ความกว้างของผลึกนาโนเซลลูโลสมีขนาดลดลง เมื่อความเข้มข้นกรดเท่ากับ 65 %wt. การเตรียมผลึกนาโนเซลลูโลสใช้เวลาน้อยลง โดยใช้เวลา 15 นาที สามารถเตรียมผลึกนาโนเซลลูโลสได้ทั้งหมด และมีขนาดเล็กกว่าที่ความเข้มข้นเท่ากับ 55 และ 60 %wt. และเมื่อเวลาที่ใช้มากขึ้นความกว้างมีค่าลดลงเล็กน้อย

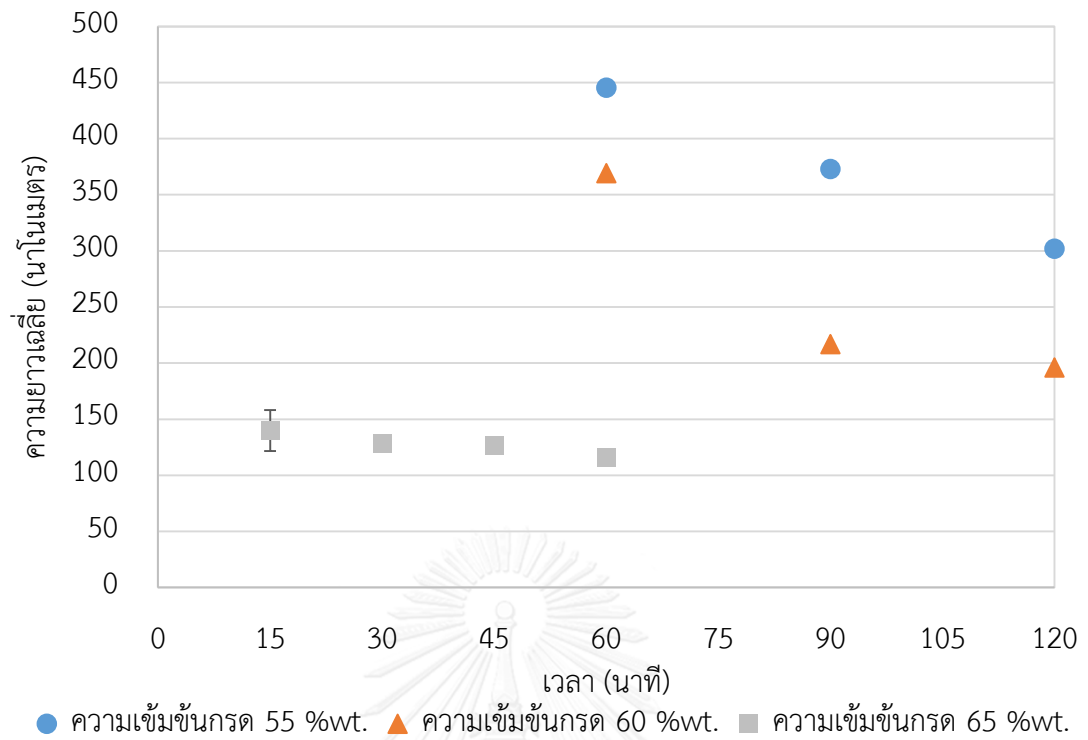
ในขณะที่ผลของความยาวของผลึกนาโนเซลลูโลสที่เปลี่ยนแปลงแสดงในรูปที่ 4.12 โดยการเพิ่มความเข้มข้นกรด ส่งผลให้ขนาดความยาวที่ได้ลดลง มีแนวโน้มที่ของขนาดที่ลดลงเหมือนกับความกว้างของผลึกนาโนเซลลูโลส ที่ความเข้มข้นกรดสูงเท่ากับ 65 %wt. เวลาไฮโดรไลซิสมีผลน้อยต่อการ

ลดขนาดความกว้างและความยาวของผลึกนาโนเซลลูโลส เนื่องจากส่วนที่เป็นอัญฐานในโครงสร้างเส้นใยเซลลูโลสถูกสลายตัวไปหมด ทำให้เวลาที่เพิ่มขึ้น มีผลน้อยต่อการลดขนาดอนุภาค

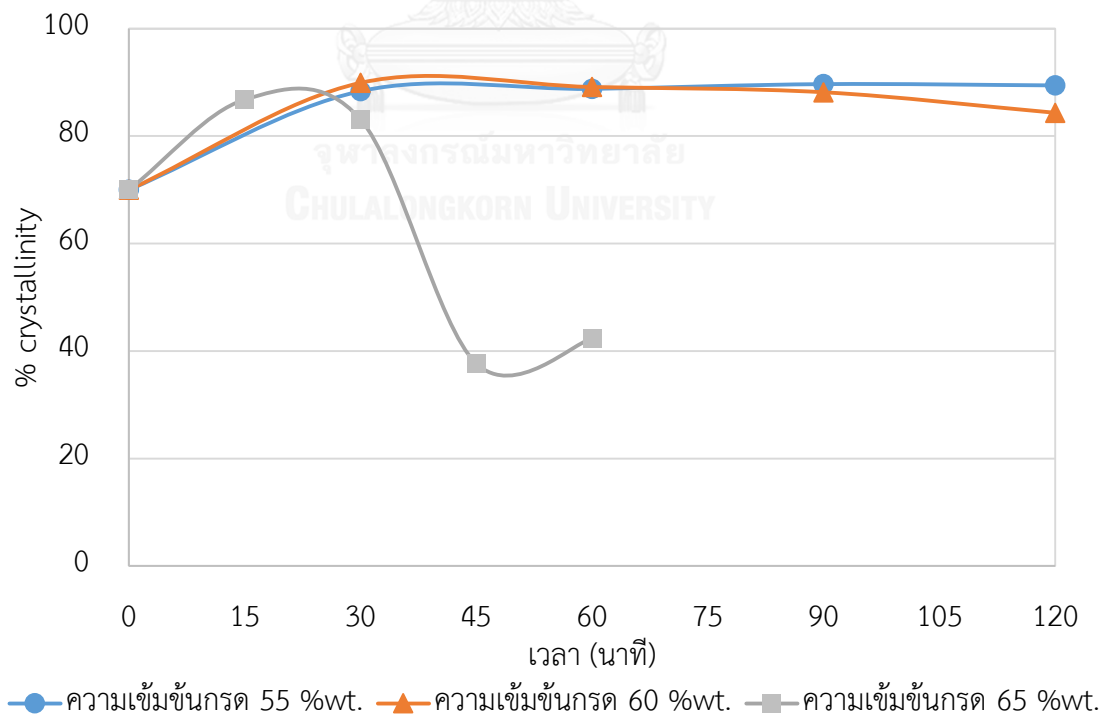
ผลของความเข้มข้นกรดที่ใช้ ที่มีต่อค่าเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกของนาโนเซลลูโลสแสดงในรูปที่ 4.13 โดยที่ความเข้มข้นกรดเท่ากับ 55 %wt. และ 60 %wt. มีแนวโน้มของเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกที่ใกล้เคียงกัน โดยมีค่าเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกสูง ในทุกๆช่วงเวลา เมื่อเพิ่มความเข้มข้นกรดสูงสุดเท่ากับ 65 %wt. แนวโน้มค่าเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกมีค่าลดต่ำลงมาก เมื่อเวลาที่ใช้มากขึ้นเท่ากับ 45 นาที และ 60 นาที เนื่องจากส่วนที่เป็นผลึกในโครงสร้างเซลลูโลสถูกสลายมากขึ้น ดังนั้นที่ความเข้มข้นกรด 65 %wt. เส้นใยเซลลูโลสมีการสลายตัวได้ง่าย และควบคุมการเตรียมผลึกนาโนเซลลูโลสได้ยาก เนื่องจากผลของเวลาที่เพิ่มขึ้นเล็กน้อย เส้นใยเซลลูโลสถูกสลายตัวไปหมด



รูปที่ 4.11 อิทธิพลของความเข้มข้นกรดที่ใช้ในการไฮโดรไลซิส ที่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงความกว้างเฉลี่ยของผลึกนาโนเซลลูโลส



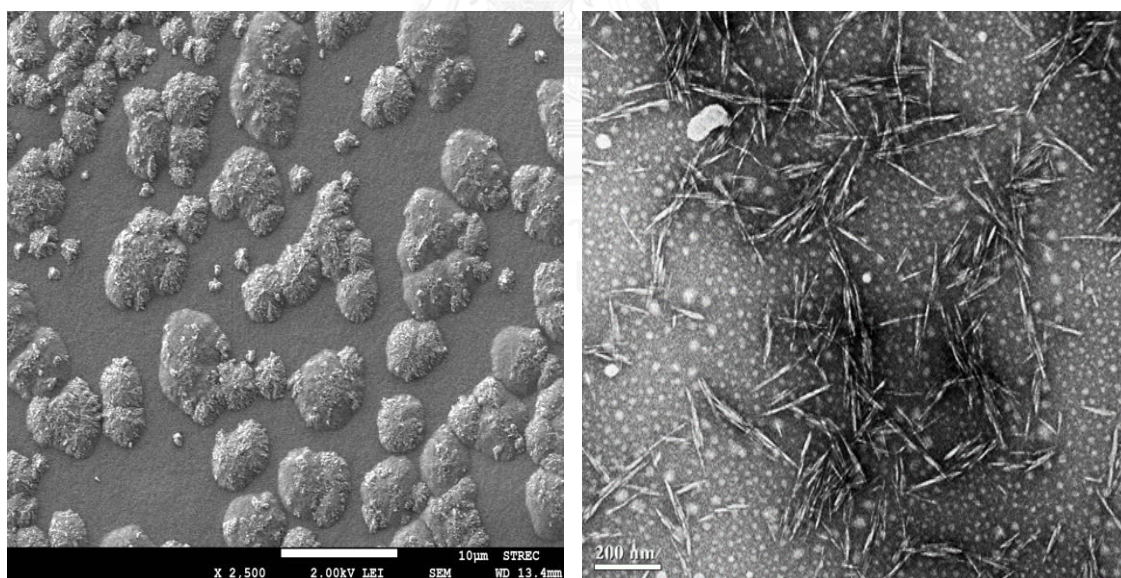
รูปที่ 4.12 อิทธิพลของความเข้มข้นกรดที่ใช้ในการไฮโดรไลซิส ที่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงความยาวเฉลี่ยของผลิตภัณฑ์นาโนเซลลูโลส



รูปที่ 4.13 อิทธิพลของความเข้มข้นกรดที่ใช้ในการไฮโดรไลซิส ที่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงต่อค่าเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกของผลิตภัณฑ์นาโนเซลลูโลส

4.3 การสลายตัวของผลึกเซลลูโลสจากการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิอย่างฉับพลัน

การทดลองการสลายตัวจากการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิอย่างฉับพลัน ผลึกเซลลูโลสที่ใช้ในการทดลองนี้จะวิเคราะห์ลักษณะรูปร่างและขนาดก่อนการทดลอง โดยวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบ Scanning Electron Microscope (SEM) และกล้องจุลทรรศน์แบบ Transmission Electron Microscope (TEM) จากการวิเคราะห์แสดงในรูปที่ 4.14 พบว่าผลึกเซลลูโลสที่ใช้ในการทดลองมีขนาดอยู่ในช่วงไมโครเมตร และขนาดในช่วงนาโนเมตร โดยผลึกเซลลูโลสที่มีขนาดไมโครเมตร คือผลึกไมโครเซลลูโลส ซึ่งมีลักษณะเป็นทรงกลม โดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยเท่ากับ 5.78 ไมโครเมตร และผลึกเซลลูโลสที่มีขนาดอยู่ในช่วงนาโนเมตร คือผลึกนาโนเซลลูโลส ซึ่งมีลักษณะเป็นแท่งทรงกระบอก โดยมีขนาดความกว้างเฉลี่ยเท่ากับ 23.67 นาโนเมตร และมีความยาวเฉลี่ยเท่ากับ 393.63 นาโนเมตร และเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกของตัวอย่างที่เตรียมได้มีค่าเท่ากับ 84.36 เปอร์เซ็นต์ จากการที่ตัวอย่างมีผลึกไมโครเซลลูโลส และผลึกนาโนเซลลูโลสรวมอยู่ด้วยกัน ทำให้การทดลองในหัวข้อนี้สามารถศึกษาผลของการเปลี่ยนแปลงขนาดของผลึกไมโครเซลลูโลสและผลึกนาโนเซลลูโลสได้พร้อมกัน

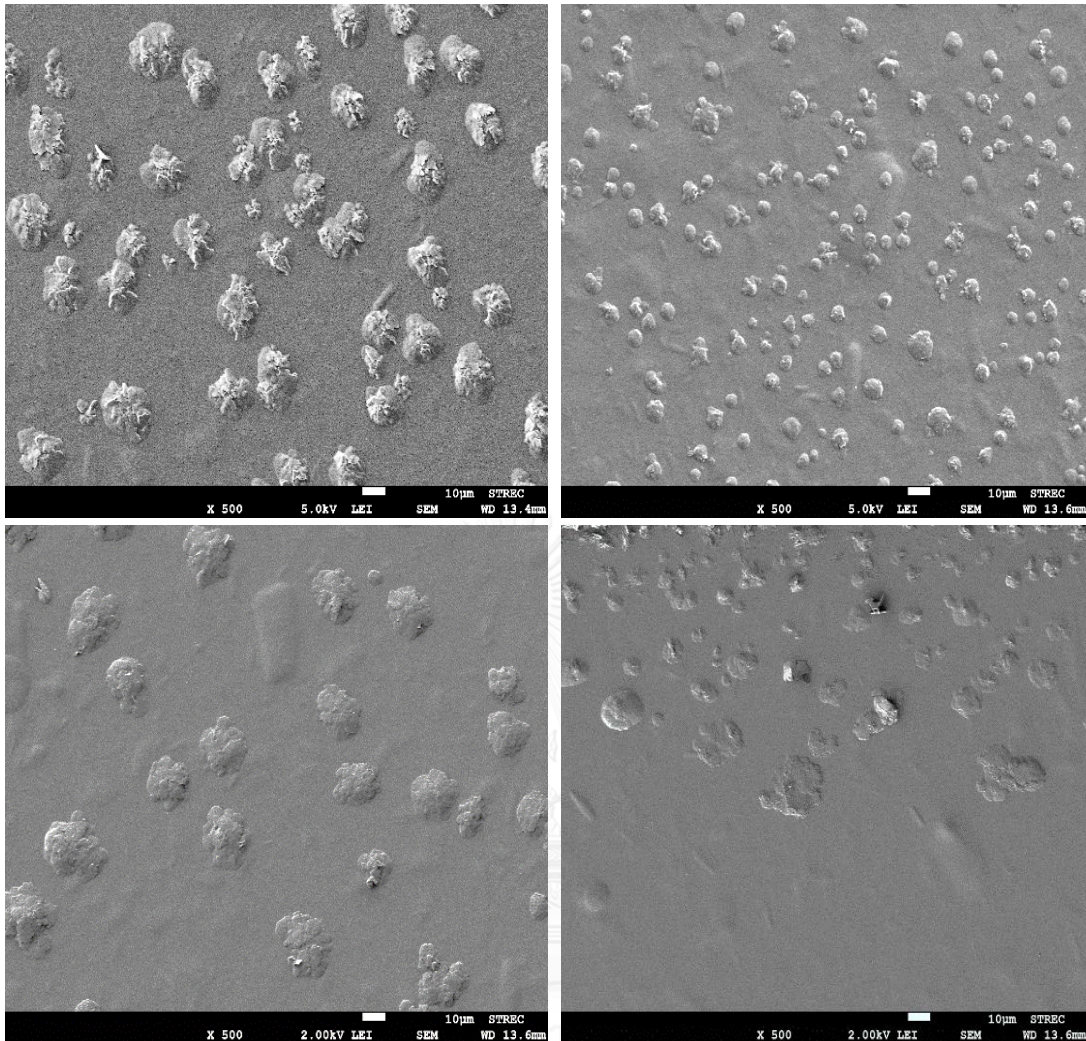


รูปที่ 4.14 ภาพตัวอย่างก่อนการทดลองศึกษาการสลายตัวจากการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิอย่างฉับพลัน ภาพ ก) ภาพถ่าย SEM ของผลึกไมโครเซลลูโลส และ ภาพ ข) ภาพถ่าย TEM ของผลึกนาโนเซลลูโลส

โดยขั้นตอนการแช่แข็งด้วยไนโตรเจนเหลวของทั้ง 2 วิธี มีอัตราการแช่แข็งโดยประมาณเท่ากับ 310 °C/min [35] ในส่วนการทดลองที่แตกต่างกันระหว่าง 2 วิธี คืออุณหภูมิเริ่มต้นของสารละลายผลึกเซลลูโลส ซึ่งส่งผลต่อเวลาในการแช่แข็งสารละลายผลึกเซลลูโลส ในการหาเวลาในการแช่แข็งสารละลายผลึกเซลลูโลสในงานวิจัยนี้ใช้สมการของ Bergman, 2007 (ภาคผนวก ง) โดยกำหนดให้อุณหภูมิสุดท้ายของผลิตภัณฑ์เท่ากับ 0 องศาเซลเซียส เนื่องจากเป็นอุณหภูมิจุดเยือกแข็งของน้ำ และเป็นอุณหภูมิที่ผลึกน้ำแข็งมีการจัดเรียงโครงสร้างเป็นผลึกน้ำแข็ง ซึ่งจะส่งผลต่อขนาดผลึกน้ำแข็งที่เกิดขึ้น โดยในการทดลองที่ 4.3.1.) ให้สารละลายผลึกเซลลูโลสที่มีอุณหภูมิเริ่มต้นเท่ากับ 40 องศาเซลเซียส เมื่อต้องการแช่แข็งสารละลายให้อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส ต้องใช้โดยเวลาเท่ากับ 8.6 นาที ในขณะที่การทดลองที่ 4.3.2.) ให้สารละลายผลึกเซลลูโลสที่มีอุณหภูมิเริ่มต้นเท่ากับ 100 องศาเซลเซียส เมื่อต้องการแช่แข็งสารละลายให้อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส ต้องใช้เวลาโดยเท่ากับ 12.2 นาที จากการคำนวณเวลาในการแช่แข็งโดยสมการของ Bergman, 2007 พบว่าการทดลองที่อุณหภูมิสารละลายผลึกเซลลูโลสเท่ากับ 100 องศาเซลเซียส ใช้เวลาในการแช่แข็งมากกว่าการทดลองที่สารละลายผลึกเซลลูโลสมีอุณหภูมิเริ่มต้นเท่ากับ 40 องศาเซลเซียส

4.3.1 ให้ความร้อนสารละลายที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส และทำการแช่แข็งที่อุณหภูมิตดลป 160 องศาเซลเซียส ทำซ้ำจำนวน 1, 3, 5 และ 7 รอบ

จากการทดลองในรูปที่ 4.15 แสดงขนาดที่เปลี่ยนแปลงขนาดของผลึกไมโครเซลลูโลสหลังการทดลอง โดยผลึกไมโครเซลลูโลสก่อนทำการทดลองมีลักษณะเป็นทรงกลมมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย 5.78 ไมโครเมตร เมื่อผ่านการให้ความร้อนจนมีอุณหภูมิเริ่มต้น 40 องศาเซลเซียส และแช่แข็งด้วยไนโตรเจนเหลวจำนวน 1 รอบ ผลึกไมโครเซลลูโลสมีขนาดใหญ่ขึ้นเนื่องจากการขยายตัวของผลึกน้ำแข็งภายในผลึกไมโครเซลลูโลส โดยผลึกไมโครเซลลูโลสที่ได้มีเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย 18.83 ไมโครเมตร เมื่อทำการทดลองให้ความร้อนและแช่แข็งด้วยไนโตรเจนเหลวจำนวน 3 รอบ ผลึกไมโครเซลลูโลสมีการแตกตัวออกจากกันเป็นผลึกเซลลูโลสที่มีขนาดเล็กลง โดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย 7.25 ไมโครเมตร การทดลองที่จำนวน 5 และ 7 รอบ ผลึกไมโครเซลลูโลสที่ได้มีลักษณะเป็นแผ่นทรงกลม เนื่องจากการขยายตัวของผลึกน้ำแข็งที่จำนวนรอบนี้ ทำให้ผลึกไมโครเซลลูโลสเกิดการขยายตัวมากขึ้นและสลายตัวเป็นผลึกนาโนเซลลูโลส และเส้นใยที่เชื่อมติดกันของผลึกไมโครเซลลูโลสมีการจับตัวกันอย่างหลวมๆ ทำให้ผลึกไมโครเซลลูโลสเกิดการเสียรูปทรง และกระจายตัวออกเป็นแผ่น โดยผลึกไมโครเซลลูโลสที่ได้จากการทดลองที่จำนวน 5 และ 7 รอบ มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยเท่ากับ 17.15 และ 9.88 ไมโครเมตรตามลำดับ



CHULALONGKORN UNIVERSITY

รูปที่ 4.15 ภาพถ่าย SEM ภาพของฟลิกไมโครเซลลูโลสหลังจากให้ความร้อนอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส และแช่แข็งด้วยไนโตรเจนเหลว ทำซ้ำจำนวน 1, 3, 5 และ 7 รอบ

ผลการทดลองของฟลิกนาโนเซลลูโลสที่เปลี่ยนแปลง แสดงในตารางที่ 4.6 โดยฟลิกนาโนเซลลูโลสที่ได้จากกระบวนการไฮโดรไลซิสด้วยกรด ก่อนการทดลองในหัวข้อนี้ มีลักษณะเป็นแท่งฟลิกรูปทรงกระบอกที่มีตรวมกันเป็นกลุ่มแท่ง ซึ่งไม่กระจายตัวออกจากกัน โดยสมมติฐานว่าเมื่อทำการให้ความร้อนและแช่แข็งอย่างฉับพลันด้วยไนโตรเจนเหลว ฟลิกนาโนเซลลูโลสจะเกิดการสลายตัวและมีขนาดเฉลี่ยลดลง จากการขยายตัวของฟลิกน้ำแข็งในระหว่างการทดลอง โดยที่การทดลอง 1 รอบ ความกว้างของฟลิกนาโนเซลลูโลสที่ได้มีขนาดใหญ่ขึ้นเล็กน้อย เนื่องจากการขยายตัวของฟลิกน้ำแข็งระหว่างเส้นใยเซลลูโลส ในส่วนของความยาวของฟลิกนาโนเซลลูโลสมีการฉีกขาดออกจากกัน ทำให้ความยาวมีค่าลดลง เมื่อเพิ่มจำนวนการทดลองเท่ากับ 3 รอบ ขนาดความยาวเฉลี่ยมีค่าลดลงเล็กน้อย

ขณะที่การทดลองที่จำนวน 5 รอบ ความกว้างเฉลี่ยมีค่าลดลงประมาณ 2 เท่า เนื่องจากผลึกนาโนเซลลูโลสในช่วงความกว้างของเส้นใยถูกแรงดันจากการขยายตัวของผลึกน้ำแข็งกระทำซ้ำจำนวนหลายรอบ ทำให้เกิดการฉีกขาดออกจากกัน เมื่อจำนวนรอบในการทดลองสูงสุดเท่ากับ 7 รอบ ผลึกนาโนเซลลูโลสมีค่าความกว้างเฉลี่ยลดลงเล็กน้อย เนื่องจากส่วนที่เหลืออยู่คือส่วนที่เป็นผลึกในโครงสร้างเซลลูโลส ซึ่งทนต่อการสลายตัวจากการขยายตัวของผลึกน้ำแข็งในการทดลองนี้

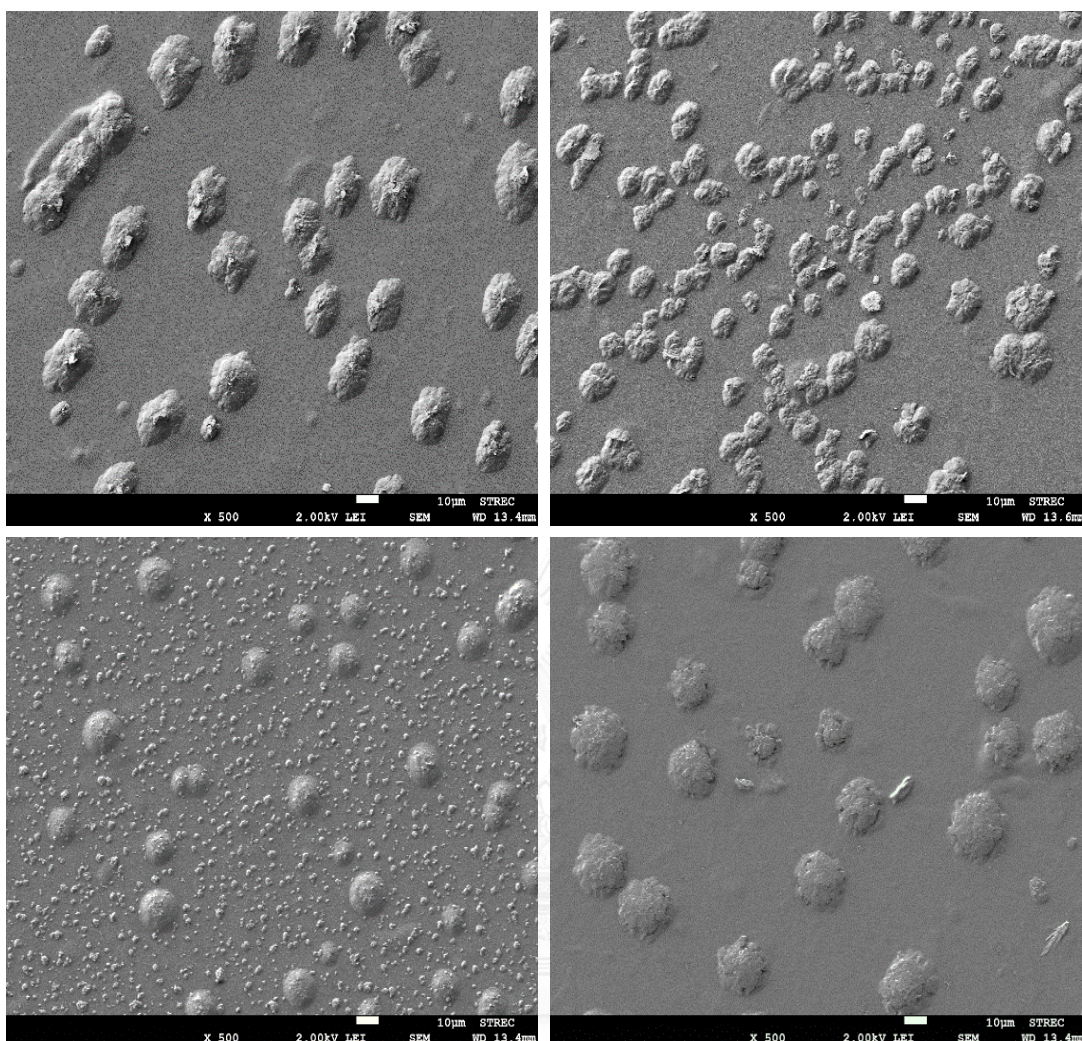
ตารางที่ 4.6 ขนาดเฉลี่ยของผลึกนาโนเซลลูโลสหลังจากให้ความร้อนอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส และแช่แข็งด้วยไนโตรเจนเหลว ทำซ้ำจำนวน 1, 3, 5 และ 7 รอบ

ให้ความร้อน/ละลาย (รอบ)	ความกว้างเฉลี่ย (nm)	ความยาวเฉลี่ย (nm)	เปอร์เซ็นต์ความ เป็นผลึก (%)
1	33.14±10.62	265.75±7.65	92.00
3	32.68±10.28	251.59±8.43	77.93
5	13.52±5.24	194.40±41.22	83.26
7	8.51±1.17	194.29±37.53	82.80

ค่าเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกของตัวอย่างที่เปลี่ยนแปลงในการทดลองแสดงในตารางที่ 4.6 จากการแช่แข็งสารละลายผลึกเซลลูโลสที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ซึ่งการแช่แข็งในสารไนโตรเจนเหลวที่มีอุณหภูมิตดลบ 160 องศาเซลเซียส ที่การทดลองรอบที่ 1 ค่าเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกมีค่าสูงขึ้นไปเท่ากับ 92 เปอร์เซ็นต์ เนื่องการขยายตัวของผลึกน้ำแข็งในเส้นใย เซลลูโลสส่วนอสัณฐานที่มีโครงสร้างแข็งแรงน้อยกว่า เกิดการฉีกขาดออกจากกัน ทำให้ค่าเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกของตัวอย่างสูงขึ้น เมื่อเพิ่มจำนวนรอบในการทดลองเป็น 3 รอบ ค่าเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกมีค่าลดต่ำลง โดยมีค่าเท่ากับ 77.93 เปอร์เซ็นต์ เนื่องจากเซลลูโลสเกิดการขยายตัวมากขึ้นและฉีกขาดออกจากกัน โดยการขยายขนาดของผลึกน้ำแข็ง สามารถเกิดขึ้นได้ในส่วนของเซลลูโลสส่วนที่เป็นผลึกและส่วนที่เป็นอสัณฐาน ดังนั้นโครงสร้างเซลลูโลสในส่วนที่เป็นผลึกอาจโดนทำลายได้ เมื่อเพิ่มจำนวนรอบในการทดลองเท่ากับ 5 และ 7 รอบ ค่าเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกมีค่าสูงขึ้นเล็กน้อย เนื่องจากส่วนที่เป็นโครงสร้างแบบอสัณฐานเกิดการสลายตัวมากกว่าส่วนที่เป็นโครงสร้างแบบผลึกในเส้นใยเซลลูโลส ทำให้ค่าเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกของตัวอย่างที่ได้จากการทดลองสูงขึ้น โดยมีค่าเท่ากับ 83.26 และ 82.80 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ

4.3.2 ให้ความร้อนสารละลายที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส และทำการแช่แข็งที่อุณหภูมิตดลบ 160 องศาเซลเซียส ทำซ้ำจำนวน 1, 3, 5 และ 7 รอบ

ในการทดลองขั้นตอนนี้ แตกต่างจากหัวข้อ 4.3.1 โดยเปลี่ยนการให้ความร้อนกับสารละลายที่มีผลึกเซลลูโลสจากอุณหภูมิเริ่มต้น 40 องศาเซลเซียส เปลี่ยนเป็น 100 องศาเซลเซียส ซึ่งส่งผลให้เวลาในการแช่แข็งสารละลายใช้เวลามากขึ้น และในขั้นตอนให้ความร้อนสารละลายที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 นาที ส่งผลให้เซลลูโลสส่วนที่มีมวลโมเลกุลต่ำ (เซลลูโลสส่วนอสัณฐานและเอมิเซลลูโลส) ถูกย่อยสลายจากความร้อนที่อุณหภูมิสูง [45, 46] และเมื่อทำการแช่แข็งด้วยสารไนโตรเจนเหลว ส่งผลให้เซลลูโลสสลายตัวได้ง่ายจากการขยายตัวของผลึกน้ำแข็งที่เกิดขึ้น โดยรูปที่ 4.16 แสดงการเปลี่ยนแปลงขนาดของผลึกไมโครเซลลูโลส พบว่าเมื่อทำการให้ความร้อนและแช่แข็งสารละลายด้วยไนโตรเจนที่จำนวน 1 รอบ พบว่าผลึกไมโครเซลลูโลสมีการขยายตัว โดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยเท่ากับ 17.71 ไมโครเมตร เมื่อเทียบกับขนาดของผลึกไมโครเซลลูโลสก่อนการทดลองที่มีขนาด 5.78 ไมโครเมตร โดยลักษณะรูปร่างของผลึกไมโครเซลลูโลสมีการเปลี่ยนแปลงที่เห็นได้ชัดเจน โดยลักษณะรูปร่างของผลึกไมโครเซลลูโลสมีการเปลี่ยนแปลงจากลักษณะทรงกลมเปลี่ยนแปลงเป็นลักษณะแผ่น เนื่องจากการขยายตัวของผลึกน้ำแข็งในโครงสร้างผลึกไมโครเซลลูโลส ทำให้ผลึกไมโครเซลลูโลสมีรูพรุนภายในโครงสร้างมากขึ้น ส่งผลให้โครงสร้างผลึกไมโครเซลลูโลสถูกทำลายและมีการจับตัวกันอย่างหลวม เมื่อจำนวนรอบในการทดลองเพิ่มขึ้นที่ 3 รอบ ผลึกไมโครเซลลูโลสที่ได้มีขนาดที่เล็กลง เนื่องจากมีการสลายตัวออกจากกัน โดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยเท่ากับ 12.53 ไมโครเมตร เมื่อเพิ่มจำนวนรอบการทดลองเท่ากับ 5 รอบ ผลึกไมโครเซลลูโลสที่ได้มีการสลายตัวมากขึ้นเป็นผลึกไมโครเซลลูโลสที่มีขนาดเล็กลงโดยยังมีผลึกไมโครเซลลูโลสบางส่วนที่มีขนาดใหญ่หลงเหลืออยู่ โดยขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของผลึกไมโครเซลลูโลสมีค่าเท่ากับ 2.14 ไมโครเมตร เมื่อการทดลองที่จำนวนรอบสูงสุดเท่ากับ 7 รอบ ผลึกไมโครเซลลูโลสมีการสลายตัวเป็นผลึกนาโนเซลลูโลสมากขึ้น ทำให้พบผลึกไมโครเซลลูโลสที่เหลืออยู่มีจำนวนน้อยลง โดยผลึกไมโครเซลลูโลสที่พบมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยเท่ากับ 22.14 ไมโครเมตร



รูปที่ 4.16 ภาพถ่าย SEM ของฟลิกไมโครเซลลูโลสหลังจากให้ความร้อนอุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส และแช่แข็งด้วยไนโตรเจนเหลว ทำซ้ำจำนวน 1, 3, 5 และ 7 รอบ

จากตารางที่ 4.7 แสดงการเปลี่ยนแปลงของฟลิกนาโนเซลลูโลสจากการทดลอง พบว่าเมื่อทำการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส และทำการแช่แข็งด้วยไนโตรเจนเหลว โครงสร้างของฟลิกนาโนเซลลูโลสถูกทำลาย เกิดจากการฉีกขาดของเส้นใยจากการที่ผลึกน้ำแข็งมีการขยายตัวภายในโครงสร้างฟลิกนาโนเซลลูโลส โดยการทดลองที่จำนวน 1 รอบฟลิกนาโนเซลลูโลสมีขนาดที่ลดลงอย่างรวดเร็ว โดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยเท่ากับ 11.27 นาโนเมตร และมีความยาวเฉลี่ยเท่ากับ 182.83 นาโนเมตร ซึ่งขนาดของฟลิกนาโนเซลลูโลสที่ได้จากการทดลอง มีขนาดใกล้เคียงกับการทดลองหัวข้อ 4.3.1 ที่จำนวนรอบการทดลองเท่ากับ 7 รอบ เนื่องจากการทดลองในหัวข้อนี้ ผลึก

น้ำแข็งที่เกิดขึ้นมีขนาดที่ใหญ่กว่า ซึ่งสามารถฉีกเส้นใยและสลายโครงสร้างของผลึกนาโนเซลลูโลสได้ ดีกว่า ทำให้ผลึกนาโนเซลลูโลสที่ได้มีขนาดเล็กกว่ามาก เมื่อเปรียบเทียบที่จำนวนรอบในการทดลองที่เท่ากัน ส่งผลให้ใช้จำนวนรอบในการลดขนาดผลึกนาโนเซลลูโลสน้อยกว่าการทดลองในหัวข้อ 4.3.1 เมื่อทำการทดลองที่จำนวน 3, 5 และ 7 รอบ ขนาดของผลึกนาโนเซลลูโลสมีการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อย เนื่องจากผลึกน้ำแข็งที่เกิดขึ้นที่จำนวนรอบในการทดลองที่สูงขึ้น ไม่สามารถลดขนาดของผลึกนาโนเซลลูโลสต่อไปได้

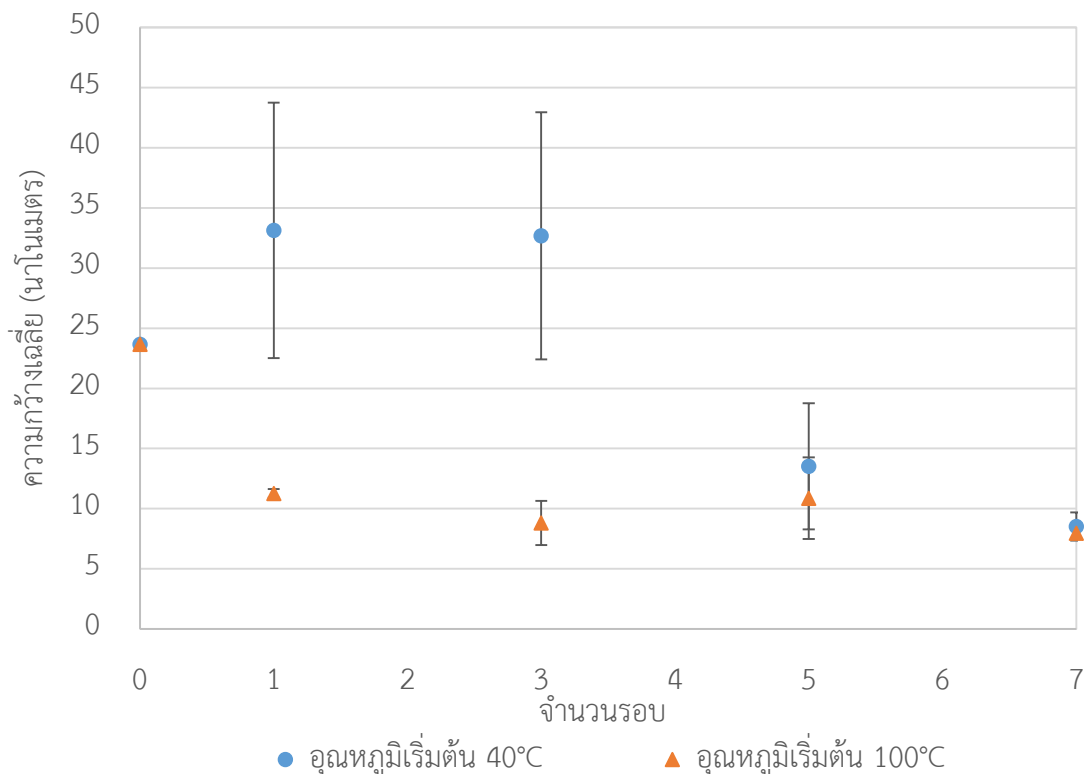
ตารางที่ 4.7 ขนาดเฉลี่ยของผลึกนาโนเซลลูโลสหลังจากให้ความร้อนอุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส และแช่แข็งด้วยไนโตรเจนเหลว ทำซ้ำจำนวน 1, 3, 5 และ 7 รอบ

ให้ความร้อน/ละลาย (รอบ)	ความกว้างเฉลี่ย (nm)	ความยาวเฉลี่ย (nm)	เปอร์เซ็นต์ความ เป็นผลึก (%)
1	11.27±0.37	182.83±23.93	84.00
3	8.81±1.85	181.19±12.47	85.15
5	10.87±3.40	193.23±22.56	78.45
7	7.94±0.42	177.59±18.73	82.17

ผลของการวิเคราะห์เปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกของตัวอย่างที่เปลี่ยนแปลงในการทดลอง พบว่าขนาดของตัวอย่างผลึกเซลลูโลสที่การทดลอง 1 และ 3 รอบเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกมีค่าเปลี่ยนแปลงเล็กน้อย โดยตัวอย่างก่อนการทดลองที่มีเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึก 84.36 เปอร์เซ็นต์ เมื่อทดลองที่จำนวน 1 และ 3 รอบ เปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกมีค่าเท่ากับ 84.00 และ 85.15 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ เมื่อจำนวนรอบการทดลองเพิ่มขึ้นเป็น 5 รอบ เปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกของตัวอย่างมีค่าลดลงเป็น 78.45 เปอร์เซ็นต์ เนื่องจากส่วนที่เป็นผลึกของตัวอย่างผลึกเซลลูโลสเริ่มถูกทำลายจากการขยายตัวของผลึกน้ำแข็งในเส้นใยเซลลูโลส และเมื่อการทดลองที่จำนวนรอบสูงสุด 7 รอบ ค่าเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกมีค่าสูงขึ้นเล็กน้อย โดยมีค่าเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกเท่ากับ 82.17 เปอร์เซ็นต์

4.3.3 อิทธิพลของอุณหภูมิเริ่มต้นที่ต่างกันก่อนแช่แข็ง และจำนวนรอบในการให้ความร้อน/แช่แข็ง

ตัวแปรที่ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงขนาดผลึกนาโนเซลลูโลส จากการสลายตัวเนื่องจากการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิอย่างฉับพลันคือ อุณหภูมิเริ่มต้นของสารก่อนทำการแช่แข็ง และจำนวนรอบในการให้ความร้อน/ละลาย โดยขนาดความกว้างเฉลี่ยที่เปลี่ยนแปลงแสดงในรูปที่ 4.17 โดยผลของการเพิ่มจำนวนรอบในการให้ความร้อน/ละลาย ส่งผลให้ขนาดความกว้างมีแนวโน้มลดลง จากการขยายตัวของผลึกน้ำแข็งในขั้นตอนแช่แข็งที่ถูกกระทำซ้ำหลายรอบ โดยการทดลองที่ให้อุณหภูมิเริ่มต้นเท่ากับ 100 องศาเซลเซียส ผลึกนาโนเซลลูโลสในส่วนโครงสร้างอสังฐานเกิดการสลายตัวจากความร้อน และเมื่อทำการแช่แข็ง ส่งผลให้การลดขนาดความกว้างของผลึกนาโนเซลลูโลสทำได้ดีขึ้น และมีความกว้างเฉลี่ยที่น้อยกว่าการทดลองที่สารละลายมีอุณหภูมิเริ่มต้นเท่ากับ 40 องศาเซลเซียส โดยที่จำนวน 1 รอบ สามารถลดขนาดความกว้างของผลึกนาโนเซลลูโลส เทียบเท่ากับการแช่แข็งสารละลายที่มีอุณหภูมิเริ่มต้น 40 องศาเซลเซียส ที่จำนวนการทดลองเท่ากับ 7 รอบ โดยผลของจำนวนรอบการทดลองที่มากขึ้น ที่อุณหภูมิสารเริ่มต้นเท่ากับ 100 องศาเซลเซียส ความกว้างเฉลี่ยของผลึกนาโนเซลลูโลสมีค่าลดลงเล็กน้อย

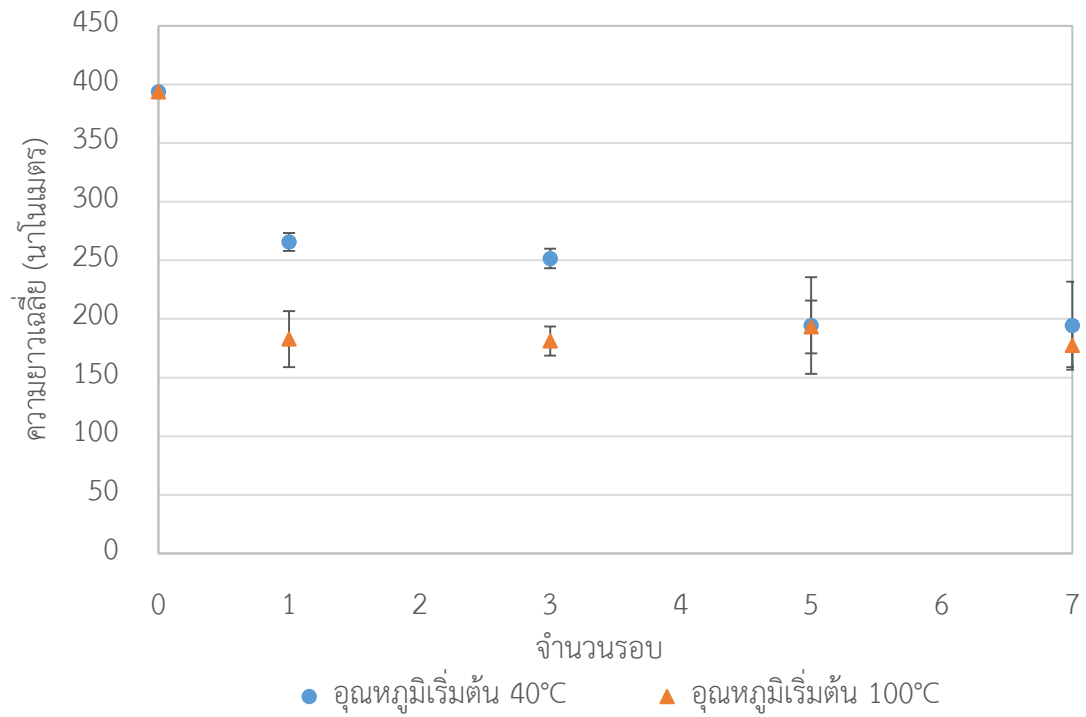


รูปที่ 4.17 อิทธิพลของอุณหภูมิเริ่มต้นก่อนแช่แข็ง และจำนวนรอบในการให้ความร้อน/แช่แข็ง ที่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงความกว้างเฉลี่ยของผลึกนาโนเซลลูโลส

ในส่วนของความยาวเฉลี่ยที่เปลี่ยนแปลงของผลึกนาโนเซลลูโลสจากการทดลอง แสดงในรูปที่ 4.18 เมื่อจำนวนรอบการทดลองสูงขึ้น แนวโน้มความยาวเฉลี่ยมีค่าลดลงจากการสลายตัวจากการขยายตัวของผลึกน้ำแข็งในเส้นใยเซลลูโลสในขั้นตอนการแช่แข็ง ซึ่งค่าความยาวเฉลี่ยจากการทดลองที่มีอุณหภูมิเริ่มต้นเท่ากับ 100 องศาเซลเซียส มีค่าลดลงมากกว่าการทดลองที่มีอุณหภูมิเริ่มต้นเท่ากับ 40 องศาเซลเซียส เนื่องจากอุณหภูมิเริ่มต้นของสารที่สูงกว่า ส่งผลให้เซลลูโลสที่มีมวลโมเลกุลต่ำ (เซลลูโลสส่วนอสัณฐาน และเอมิเซลลูโลส) เกิดการสลายตัวที่อุณหภูมิสูง และการแช่แข็งหลังจากรีดความร้อนกับสารละลาย ส่งผลให้ผลึกน้ำแข็งที่ขยายตัวสามารถสลายเซลลูโลสในส่วนความยาวได้ดีขึ้น โดยจำนวนรอบการให้ความร้อน/แช่แข็ง ที่เพิ่มขึ้น ของสารละลายที่มีอุณหภูมิเริ่มต้นเท่ากับ 100 องศาเซลเซียส ไม่ส่งผลต่อการลดขนาดความยาวผลึกนาโนเซลลูโลส เนื่องจากส่วนที่เหลืออยู่คือผลึกนาโนเซลลูโลสที่ทนต่อการสลายตัวจากการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิอย่างฉับพลันที่จำนวนรอบสูงขึ้น

จากการทดลองที่สารละลายมีอุณหภูมิเริ่มต้นต่างกัน ค่าความกว้างเฉลี่ยและความยาวเฉลี่ยสามารถลดลงได้สูงสุดในช่วงความกว้างเฉลี่ยเท่ากับ 7.94-11.27 นาโนเมตร และในช่วงความยาวเฉลี่ยเท่ากับ 177.59-194.40 นาโนเมตร เนื่องจากหน่วยที่เล็กที่สุดของผลึกนาโนเซลลูโลสมีค่าความกว้างเฉลี่ยเท่ากับ 3-15 นาโนเมตร และความยาวเฉลี่ยเท่ากับ 100-200 นาโนเมตร [47] ดังนั้นการลดขนาดจากการสลายตัวเนื่องจากการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิอย่างฉับพลัน ที่เป็นการสลายตัวทางความร้อนและทางกลจากการขยายตัวของผลึกน้ำแข็ง สามารถลดขนาดผลึกนาโนเซลลูโลสได้สูงสุดในช่วงขนาดหน่วยเล็กที่สุดของผลึกนาโนเซลลูโลส

จากการเตรียมผลึกนาโนเซลลูโลสจากการไฮโดรไลซิสด้วยกรดและการสลายตัวจากการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิอย่างฉับพลัน พบว่าการไฮโดรไลซิสด้วยกรดสามารถเตรียมผลึกนาโนเซลลูโลสที่มีความกว้างเฉลี่ยเท่ากับ 23.67 นาโนเมตร และมีความยาวเฉลี่ยเท่ากับ 393.63 นาโนเมตร เมื่อทำการลดขนาดจากการสลายตัวเนื่องจากการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิอย่างฉับพลัน ที่อุณหภูมิเริ่มต้นเท่ากับ 100 องศาเซลเซียส ที่จำนวนการทดลอง 1 รอบ พบว่าผลึกนาโนเซลลูโลสมีขนาดลดลง โดยมีความกว้างเฉลี่ยเท่ากับ 11.27 นาโนเมตร และความยาวเฉลี่ยเท่ากับ 182.83 นาโนเมตร ซึ่งมีขนาดลดลงประมาณ 54 เปอร์เซ็นต์ เมื่อเปรียบเทียบกับเตรียมผลึกนาโนเซลลูโลสจากการไฮโดรไลซิสด้วยกรดเพียงอย่างเดียว



รูปที่ 4.18 อิทธิพลของอุณหภูมิเริ่มต้นก่อนแช่แข็ง และจำนวนรอบในการให้ความร้อน/แช่แข็ง ที่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงความยาวเฉลี่ยของพอลิแกนาโนเซลลูโลส

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

5.1.1 การเตรียมผงเซลลูโลสความบริสุทธิ์สูงด้วยวิธีการบดโดยใช้ไนโตรเจนเหลว

ผงเซลลูโลสที่บดแบบแอสารไนโตรเจนเหลวเหมาะสมที่จะใช้ในการศึกษาการสกัดผลิตภัณฑ์นาโนเซลลูโลสด้วยกระบวนการไฮโดรไลซิสด้วยกรด เนื่องจากการเตรียมผงเซลลูโลสด้วยการบดแบบแอสารไนโตรเจนเหลว ช่วยให้การบดดีขึ้น โดยขนาดเฉลี่ยของผงเซลลูโลสที่ได้มีขนาด 121.11 ไมโครเมตร ซึ่งขนาดที่ได้เล็กกว่าผงเซลลูโลสที่บดแบบไม่ใช้ไนโตรเจนเหลวประมาณ 27 เปอร์เซ็นต์ และมีพื้นที่ผิวเฉลี่ย 185 m²/kg ซึ่งมีความมากกว่าพื้นที่ผิวเฉลี่ยของผงเซลลูโลสที่บดแบบไม่ใช้ไนโตรเจนเหลวประมาณ 15 เปอร์เซ็นต์

5.1.2 การเตรียมผลิตภัณฑ์นาโนเซลลูโลสจากเยื่อเซลลูโลสความบริสุทธิ์สูง โดยใช้วิธีไฮโดรไลซิสด้วยกรด

จากการศึกษาการเตรียมผลิตภัณฑ์นาโนเซลลูโลสด้วยกระบวนการไฮโดรไลซิสด้วยกรด กรดที่เหมาะสมในการเตรียม คือ กรดซัลฟิวริก เนื่องจากมีประสิทธิภาพในการสลายส่วนอสัณฐานในเส้นใยเซลลูโลส และปรับปรุงพื้นที่ผิวของผลิตภัณฑ์นาโนเซลลูโลสให้มีประจุลบ ซึ่งช่วยในการกระจายตัวของอนุภาคในสารละลาย โดยผลของความเข้มข้นกรดที่ใช้เพิ่มขึ้น ส่งผลให้เซลลูโลสสลายตัวได้มากขึ้น แต่เมื่อใช้ที่สภาวะสูงขึ้น ส่งผลให้ส่วนที่เป็นผลึกในเซลลูโลสเกิดการสลายตัวได้ โดยผลของการเพิ่มอุณหภูมิ ส่งผลให้กรดซัลฟิวริกสลายเส้นใยเซลลูโลสได้ดีขึ้น และเวลาที่เพิ่มขึ้นช่วยให้กรดมีเวลาในการย่อยสลายเส้นใยเซลลูโลส ซึ่งสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมผลิตภัณฑ์นาโนเซลลูโลส ได้แก่

ความเข้มข้น (wt.)	อุณหภูมิ (°C)	เวลา (min)	ความกว้างเฉลี่ย (nm)	ความยาวเฉลี่ย (nm)	เปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึก (%)
55	55	30-120	20-31	288-383	85-90
	65	30-90	9-15	129-161	86-90
60	45	120	8	196	84
	55	30-120	8-23	165-339	87-90
65	45	15-30	8-9	128-140	83-87

5.1.3 การสลายตัวของผลึกเซลลูโลสจากการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิอย่างฉับพลัน

จากการเตรียมผลึกนาโนเซลลูโลสจากการไฮโดรไลซิสด้วยกรดและการสลายตัวจากการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิอย่างฉับพลัน พบว่าการไฮโดรไลซิสด้วยกรดสามารถเตรียมผลึกนาโนเซลลูโลสที่มีความกว้างเฉลี่ยเท่ากับ 23.67 นาโนเมตร และมีความยาวเฉลี่ยเท่ากับ 393.63 นาโนเมตร เมื่อทำการลดขนาดจากการสลายตัวเนื่องจากการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิอย่างฉับพลัน ที่อุณหภูมิเริ่มต้นเท่ากับ 100 องศาเซลเซียส ที่จำนวนการทดลอง 1 รอบ พบว่าผลึกนาโนเซลลูโลสมีขนาดลดลง โดยมีความกว้างเฉลี่ยเท่ากับ 11.27 นาโนเมตร และความยาวเฉลี่ยเท่ากับ 182.83 นาโนเมตร ซึ่งมีขนาดลดลงประมาณ 54 เปอร์เซ็นต์ เมื่อเปรียบเทียบกับการเตรียมผลึกนาโนเซลลูโลสจากการไฮโดรไลซิสด้วยกรดเพียงอย่างเดียว

5.2 ข้อเสนอแนะ

- ควรเพิ่มการศึกษาผลของปริมาณผลึกเซลลูโลสที่ได้ ในขั้นตอนการเตรียมผลึกนาโนเซลลูโลสด้วยกระบวนการไฮโดรไลซิสด้วยกรด
- ควรเพิ่มการศึกษาสัดส่วนปริมาณของผลึกไมโครเซลลูโลสกับผลึกนาโนเซลลูโลสที่เปลี่ยนแปลงของตัวอย่างที่ได้จากการทดลอง ในขั้นตอนการสลายตัวของผลึกเซลลูโลสจากการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิอย่างฉับพลัน

รายการอ้างอิง

- [1] Krässig, H., Cellulose: structure, accessibility, and reactivity. **Carbohydrate Polymers**, 1995. 26(4): p. 313-314.
- [2] Moon, R.J., Martini, A., Nairn, J., Simonsen, J., and Youngblood, J., Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. **Chem Soc Rev**, 2011. 40(7): p. 3941-94.
- [3] Bhattacharya, D., Germinario, L.T., and Winter, W.T., Isolation, preparation and characterization of cellulose microfibrils obtained from bagasse. **Carbohydrate Polymers**, 2008. 73(3): p. 371-377.
- [4] Natanya, M. and David, P., Sustainable Films and Coatings from Hemicelluloses: A review Biomacromolecules. **Biomacromolecules**, 2008. 9(6): p. 1493-1505.
- [5] Sadov, F., Korchagin, M., Matetsky, A., Chemical technology of fibrous materials. Rev. from the 1973 English ed. ed. 1978: Mir Publishers. 668.
- [6] Habibi, Y., Lucia, L. A., & Rojas, O. J., Cellulose nanocrystals: Chemistry, self-assembly, and applications. **Chemical reviews**, 2010. 110: p. 3479-3500.
- [7] Oke, I., Nanoscience in nature: Cellulose nanocrystals. 2010, Studies by Undergraduate Researchers at Guelph. p. 77-80.
- [8] Lu, P. and Hsieh, Y.-L., Preparation and properties of cellulose nanocrystals: Rods, spheres, and network. **Carbohydrate Polymers**, 2010. 82(2): p. 329-336.
- [9] Abdul Khalil, H.P.S., Bhat, A.H., and Ireana Yusra, A.F., Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review. **Carbohydrate Polymers**, 2012. 87(2): p. 963-979.
- [10] Henriksson, M. and Berglund, L.A., Structure and properties of cellulose nanocomposite films containing melamine formaldehyde. **Journal of Applied Polymer Science**, 2007. 106(4): p. 2817-2824.
- [11] Pääkkö, M., Ankerfors, M., Kosonen, H., Nykanen, A., Ahola, S., Osterberg, M., Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels. **Biomacromolecules**, 2007. 8: p. 1934-1941.

- [12] Fattahi Meyabadi, T., Dadashian, F., Mir Mohamad Sadeghi, G., and Ebrahimi Zanjani Asl, H., Spherical cellulose nanoparticles preparation from waste cotton using a green method. **Powder Technology**, 2014. 261: p. 232-240.
- [13] Morais, J.P., et al., Extraction and characterization of nanocellulose structures from raw cotton linter. **Carbohydrate Polymers**, 2013. 91(1): p. 229-35.
- [14] Li, Q., Zhou, J., and Zhang, L., Structure and properties of the nanocomposite films of chitosan reinforced with cellulose whiskers. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, 2009. 47(11): p. 1069-1077.
- [15] Guan, Y. and Li, Y., Fabrication of cotton nano-powder and its textile application. **Chinese Science Bulletin**, 2008. 53(23): p. 3735-3740.
- [16] Pirani, S. and Hashaiekeh, R., Nanocrystalline cellulose extraction process and utilization of the byproduct for biofuels production. **Carbohydrate Polymers**, 2013. 93(1): p. 357-63.
- [17] de Souza Lima, M.M., Wong, J. T., Paillett, M., Borsali, R., & Pecora, R., Translational and rotational dynamics of rodlike cellulose whiskers. **Langmuir**, 2003. 19(1): p. 24-29.
- [18] Elazzouzi-Hafraoui, S., Nishiyama, Y., Putaux, J., Heux, L., Dubrueil, F., & Rochas, C., The shape and size distribution of crystalline nanoparticles prepared by acid hydrolysis of native cellulose. **Biomacromolecules**, 2008. 9(1): p. 57-65.
- [19] Roohani, M., et al., Cellulose whiskers reinforced polyvinyl alcohol copolymers nanocomposites. **European Polymer Journal**, 2008. 44(8): p. 2489-2498.
- [20] Satyamurthy, P., Jain, P., Balasubramanya, R.H., and Vigneshwaran, N., Preparation and characterization of cellulose nanowhiskers from cotton fibres by controlled microbial hydrolysis. **Carbohydrate Polymers**, 2011. 83(1): p. 122-129.
- [21] Neto, W.P.F., et al., Preparation and Characterization of Nanocomposites of Carboxymethyl Cellulose Reinforced with Cellulose Nanocrystals. **Macromolecular Symposia**, 2012. 319(1): p. 93-98.
- [22] Tonoli, G.H., et al., Cellulose micro/nanofibres from Eucalyptus kraft pulp: preparation and properties. **Carbohydrate Polymers**, 2012. 89(1): p. 80-8.

- [23] Stephanie Beck-Candanedo., M.R., Derek G. Gray., Effect of Reaction Conditions on the Properties and Behavior of Wood Cellulose Nanocrystal Suspensions. **Biomacromolecules**, 2005. 6(2): p. 1048-1054.
- [24] Wang, Q.Q., et al., Morphological development of cellulose fibrils of a bleached eucalyptus pulp by mechanical fibrillation. **Cellulose**, 2012. 19(5): p. 1631-1643.
- [25] Jonoobi, M., Mathew, A.P., and Oksman, K., Producing low-cost cellulose nanofiber from sludge as new source of raw materials. **Industrial Crops and Products**, 2012. 40: p. 232-238.
- [26] Zhao, J., et al., Extraction of cellulose nanofibrils from dry softwood pulp using high shear homogenization. **Carbohydrate Polymers**, 2013. 97(2): p. 695-702.
- [27] Zhang, Y., Lu, X.-B., Gao, C., Lv, W.-J., and Yao, J.-M., Preparation and Characterization of Nano Crystalline Cellulose from Bamboo Fibers by Controlled Cellulase Hydrolysis. **Journal of Fiber Bioengineering and Informatics**, 2012. 5(3): p. 263-271.
- [28] Bajpai, P., Pulp and Paper Making Process. 2013. 7-11.
- [29] Sixta, H., Handbook of Pulp. 2006, Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH &Co. KGaA.
- [30] Behin, J. and Zeyghami, M., Dissolving pulp from corn stalk residue and waste water of Merox unit. **Chemical Engineering Journal**, 2009. 152(1): p. 26-35.
- [31] Price, J.W.H., Kerezsi, B., and Chang, M., Thermal shock cracking guidelines for acceptance in service. **Engineering Failure Analysis**, 2004. 11(2): p. 267-277.
- [32] BROWN, M.S., TEXTURE OF FROZEN FRUITS AND VEGETABLES. **JOURNAL OF TEXTURE STUDIES**, 1977. 7(4): p. 391-404.
- [33] Fellows, P., Food processing technology principles and practice. Second Edition ed. 2000, North and South America: Woodhead Publishing Limited. 433.
- [34] Sahagian, M.E. and Goff, H.D., Fundamental aspects of the freezing process. L. E. Jeremiah (ed.) ed. Freezing Effects on Food Quality. 1996, New York: Marcel Dekker. 1-50.

- [35] Chassagne-Berces, S., et al., Changes in texture, cellular structure and cell wall composition in apple tissue as a result of freezing. **Food Research International**, 2009. 42(7): p. 788-797.
- [36] Dash, R., Li, Y., and Ragauskas, A.J., Cellulose nanowhisker foams by freeze casting. **Carbohydrate Polymers**, 2012. 88(2): p. 789-792.
- [37] Abdul Khalil, H.P.S., et al., Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review. **Carbohydrate Polymers**, 2014. 99(2): p. 649-665.
- [38] Wang, B. and Sain, M., Dispersion of soybean stock-based nanofiber in a plastic matrix. **Polymer International**, 2007. 56(4): p. 538-546.
- [39] Alemdar, A. and Sain, M., Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues: wheat straw and soy hulls. **Bioresour Technol**, 2008. 99(6): p. 1664-71.
- [40] Chakraborty, A., Sain, M., and Kortschot, M.T., Cellulose microfibrils: A novel method of preparation using high shear refining and cryocrushing. **Holzforschung**, 2005. 59(1): p. 102-107.
- [41] Bhatnagar, A. and Sain, M., Processing of Cellulose Nanofiber-reinforced Composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites** 2005. 24(12): p. 1259-1268.
- [42] Jonoobi, M., Harun, J., Mishra, M., and Oksman, K., Chemical composition, crystallinity, and thermal degradation of bleached and unbleached kenaf bast (*Hibiscus cannabinus*) pulp and nanofibers. **BioResources**, 2009. 4(2): p. 626-639.
- [43] B. Girisuta, L.P.B.M.J., and H. J. Heeres, Kinetic Study on the Acid-Catalyzed Hydrolysis of Cellulose to Levulinic Acid. **Ind. Eng. Chem. Res**, 2007. 46: p. 1696-1708.
- [44] Zandvoort, I.v., et al., Structural characterization of ¹³C-enriched humins and alkali-treated ¹³C humins by 2D solid-state NMR. **Green Chemistry**, 2015. 17: p. 4383-4392.

- [45] Paredes J, M.R., Howell C, Shaler S, Gardner D, van and A, H., Surface characterization of Red Maple strands after hot water extraction. **Wood Fiber Sci**, 2009. 41: p. 38-50.
- [46] Liu, H.M., Wang, F.Y., and Liu, Y.L., Hot-compressed water extraction of polysaccharides from soy hulls. **Food Chemistry**, 2016. 202: p. 104–109.
- [47] Klemm, D., et al., Nanocelluloses: a new family of nature-based materials. **Angew Chem Int Ed Engl**, 2011. 50(24): p. 5438-66.
- [48] Wang, X., Cui, X., and Zhang, L., Preparation and Characterization of Lignin-containing Nanofibrillar Cellulose. **Procedia Environmental Sciences**, 2012. 16: p. 125-130.
- [49] Incropera, F.P., Dewitt, D.P., Bergman, T.L., and Lavine, A.S., Fundamentals of heat and mass transfer. 6th ed. 2007, Asia: Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd.





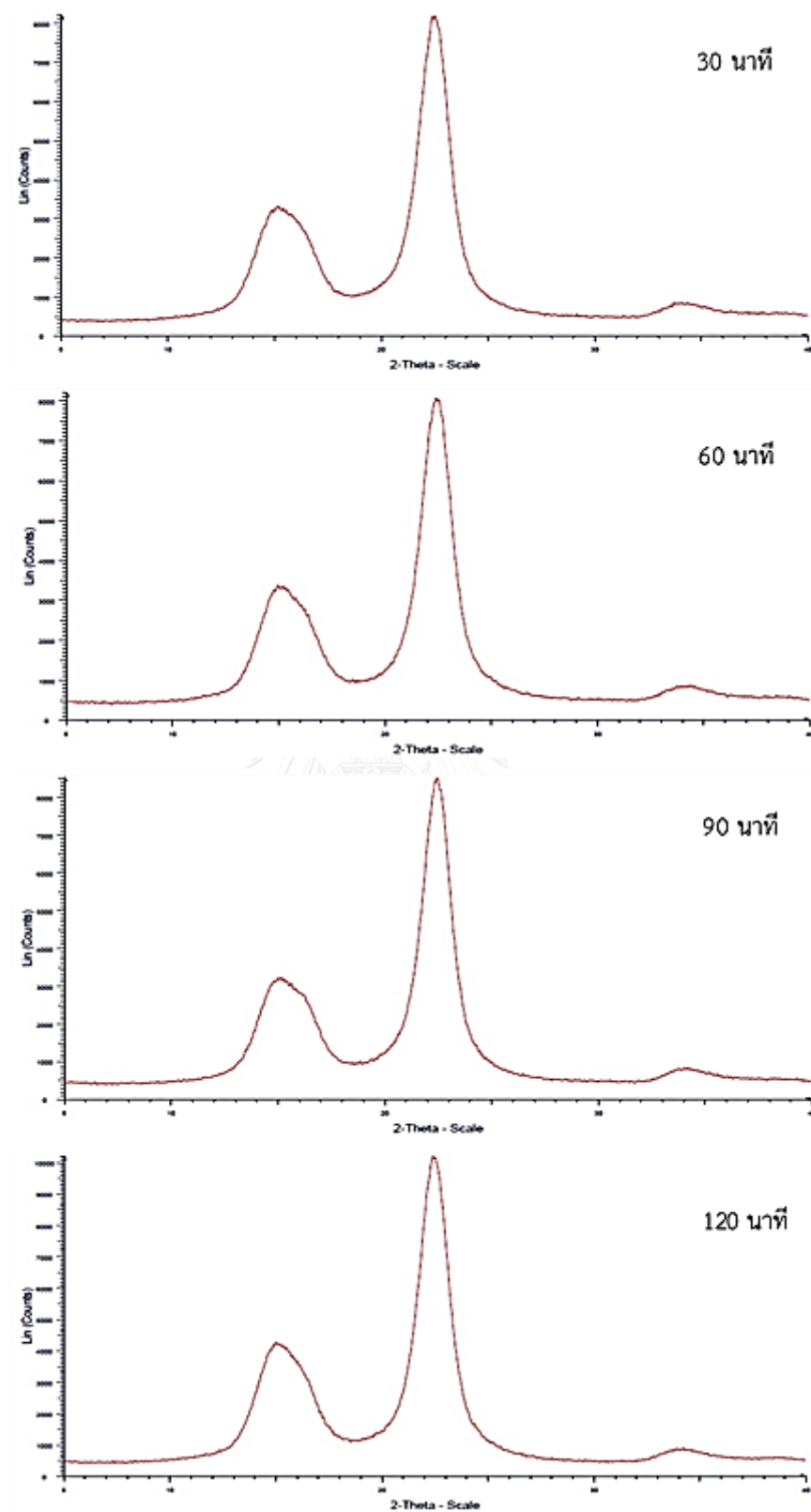
ภาคผนวก

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

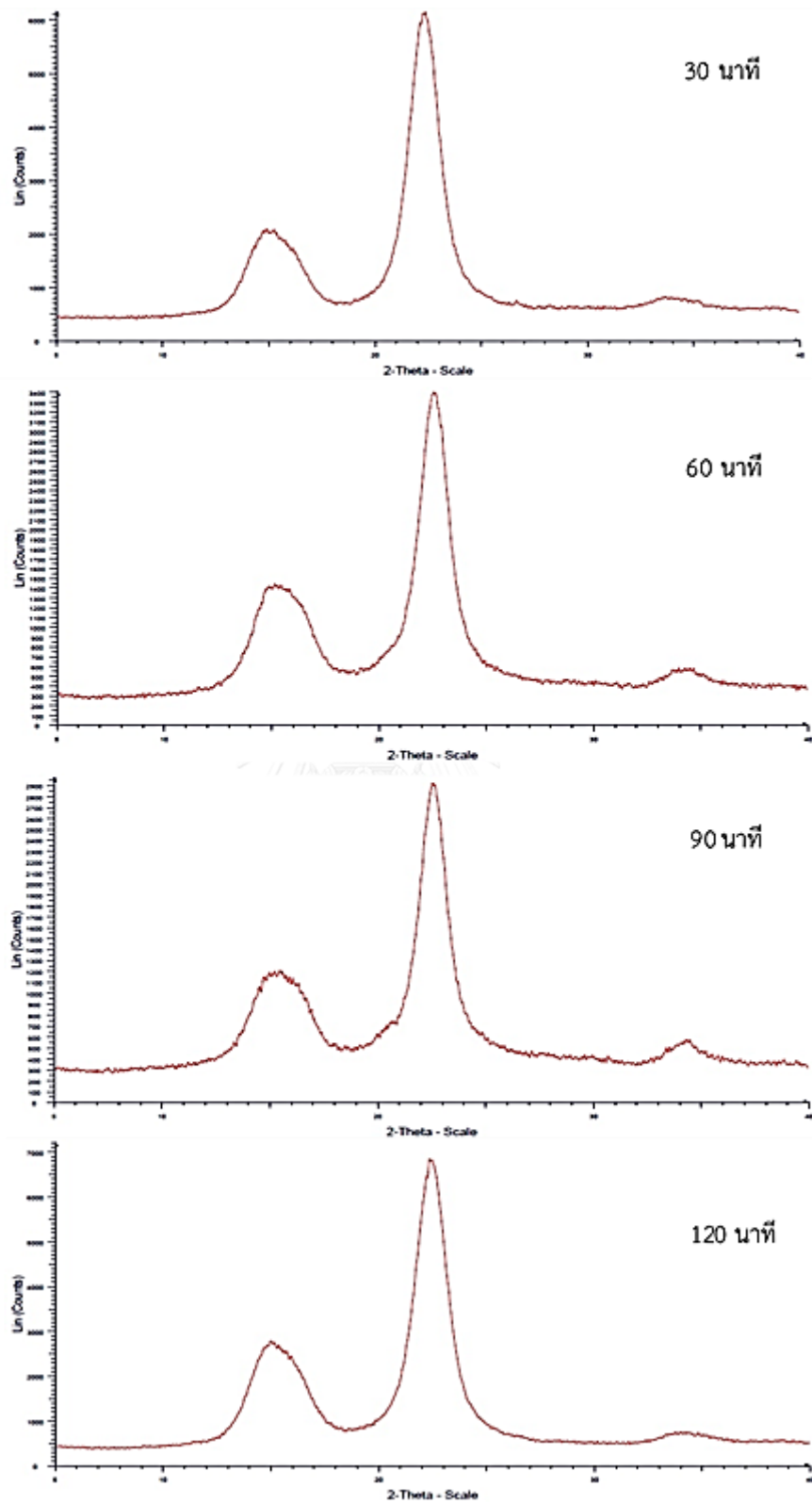
ภาคผนวก ก

ลักษณะกราฟ XRD pattern ของตัวอย่างที่ได้จากการทดลองในขั้นตอนไฮโดรไลซิสด้วยกรด และ
การสลายตัวจากการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิอย่างฉับพลัน

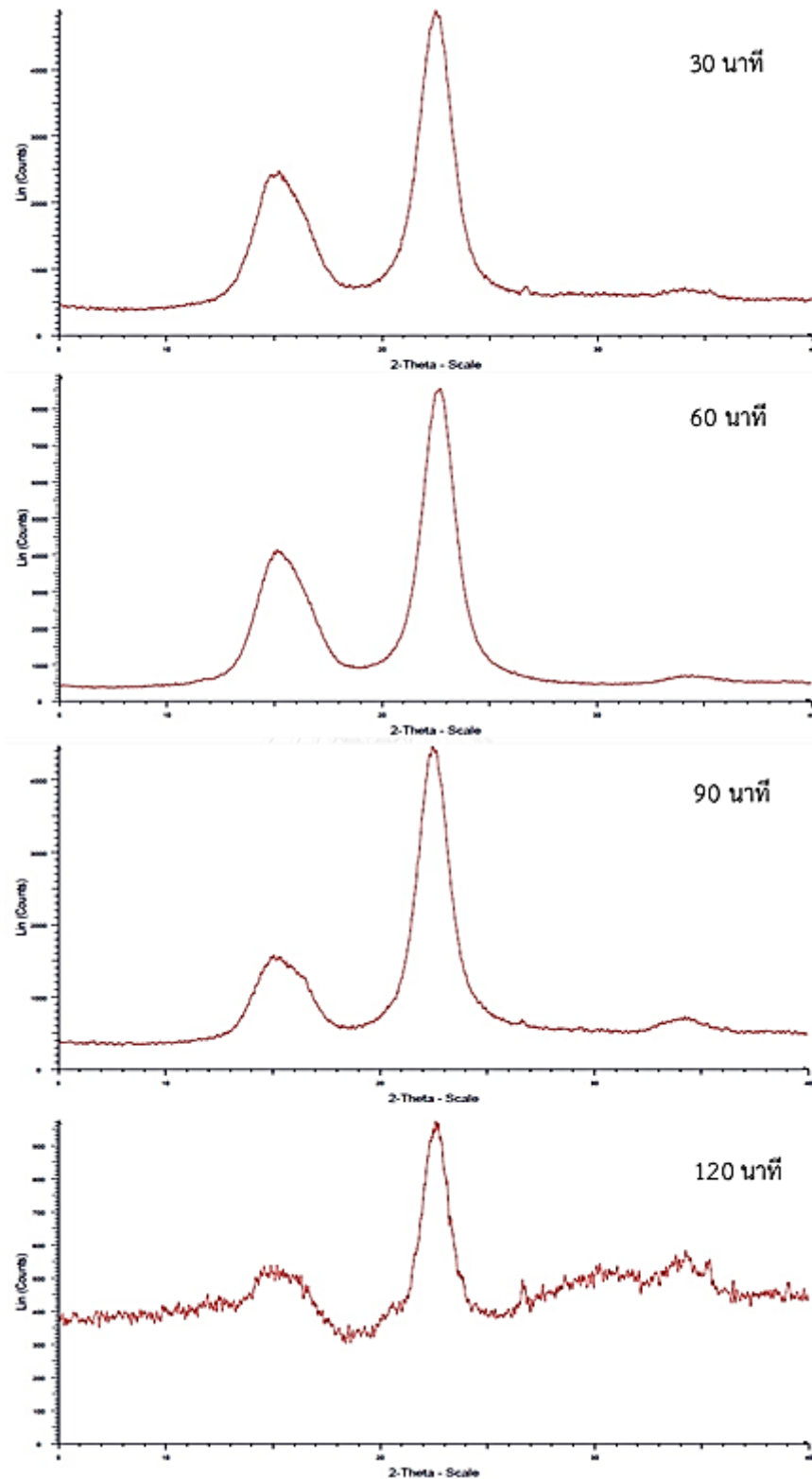
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY



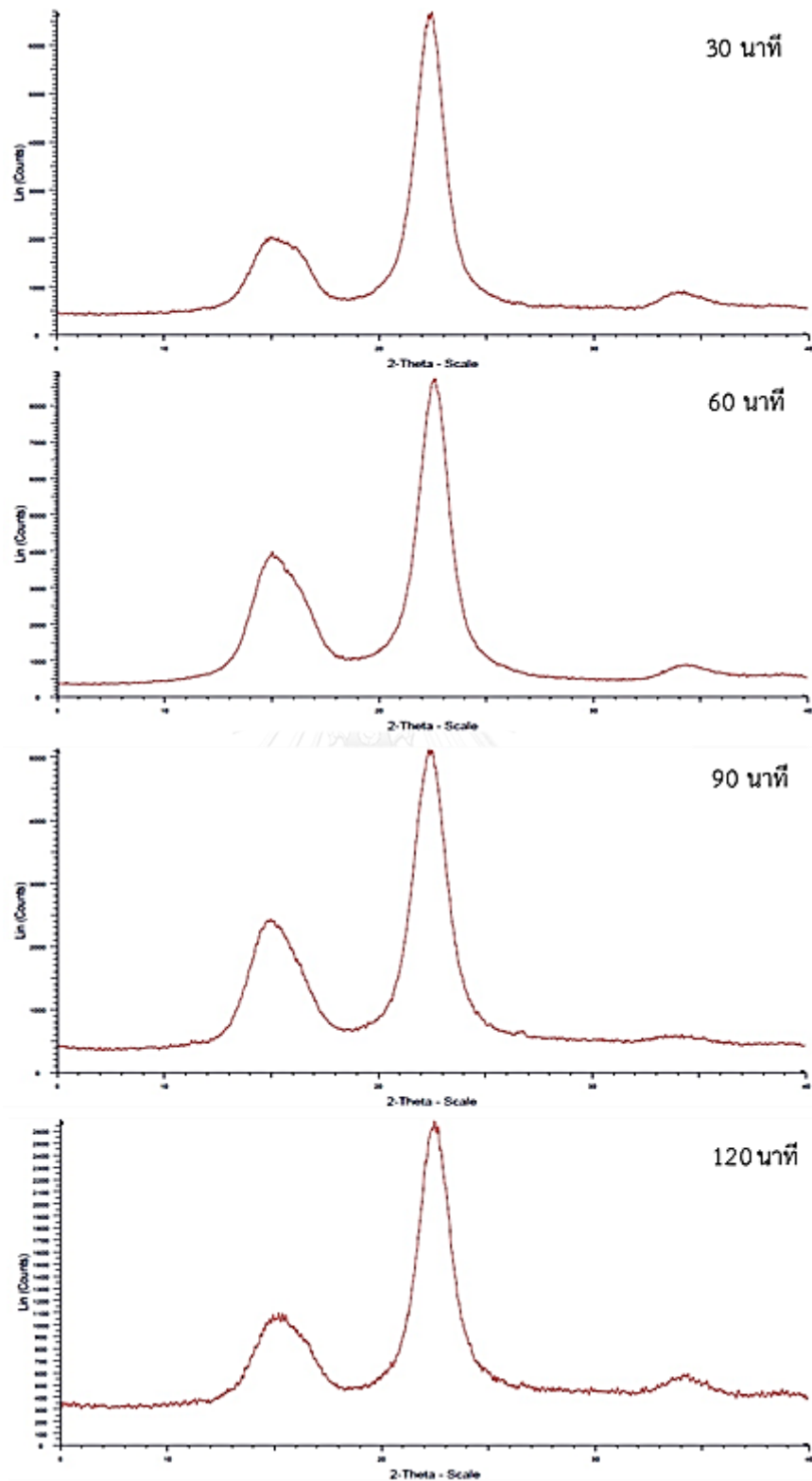
ภาพผนวก 1ก กราฟ XRD pattern ผลึกนาโนเซลลูโลสที่ได้กระบวนการไฮโดรไลซิสด้วยกรด ที่ความเข้มข้นกรด 55 %wt. อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส ที่เวลา 30-120 นาที



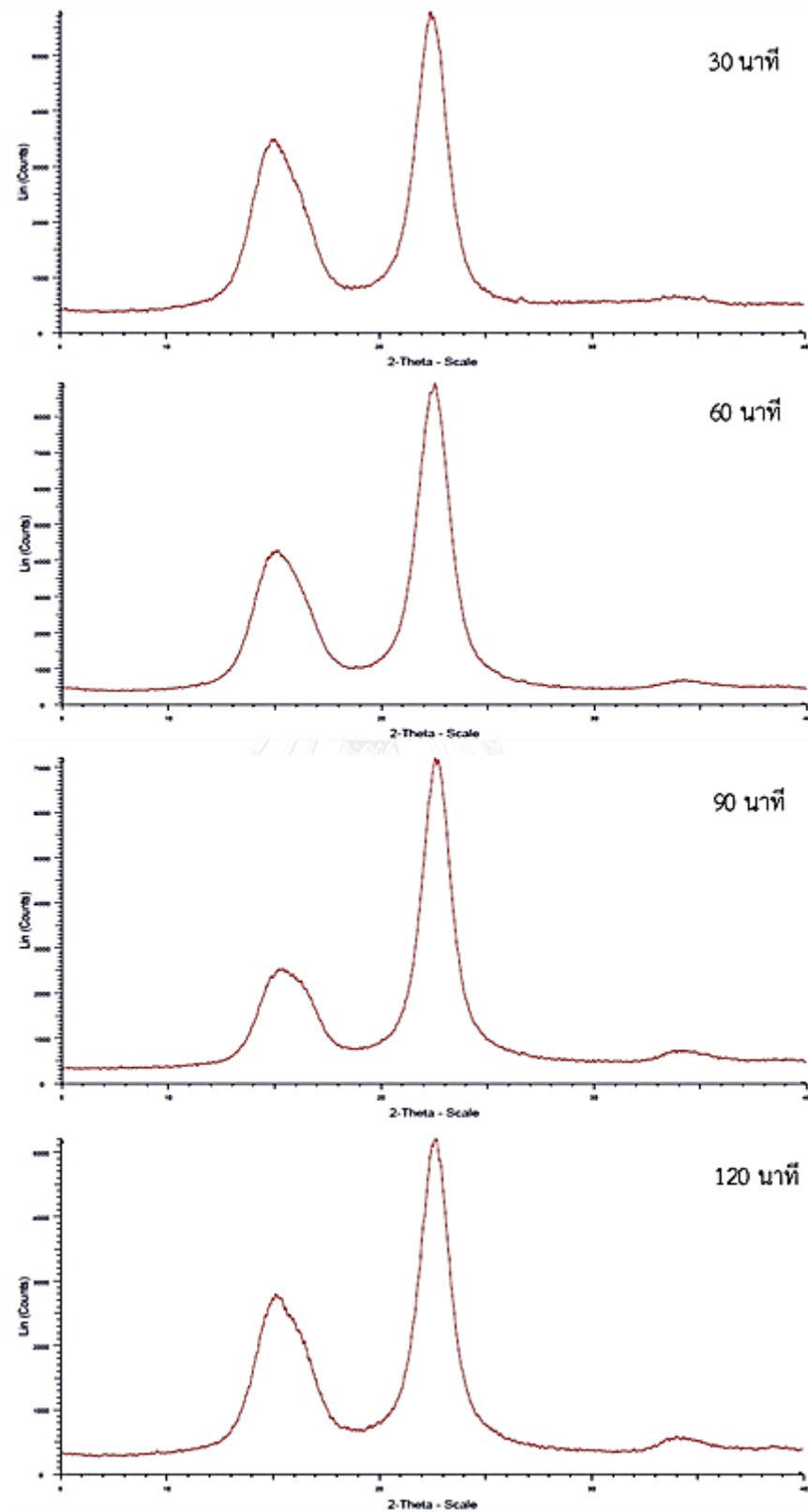
ภาพผนวก 2ก กราฟ XRD pattern ผลึกนาโนเซลลูโลสที่ได้กระบวนการไฮโดรไลซิสด้วยกรด ที่ความเข้มข้นกรด 55 %wt. อุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียส ที่เวลา 30-120 นาที



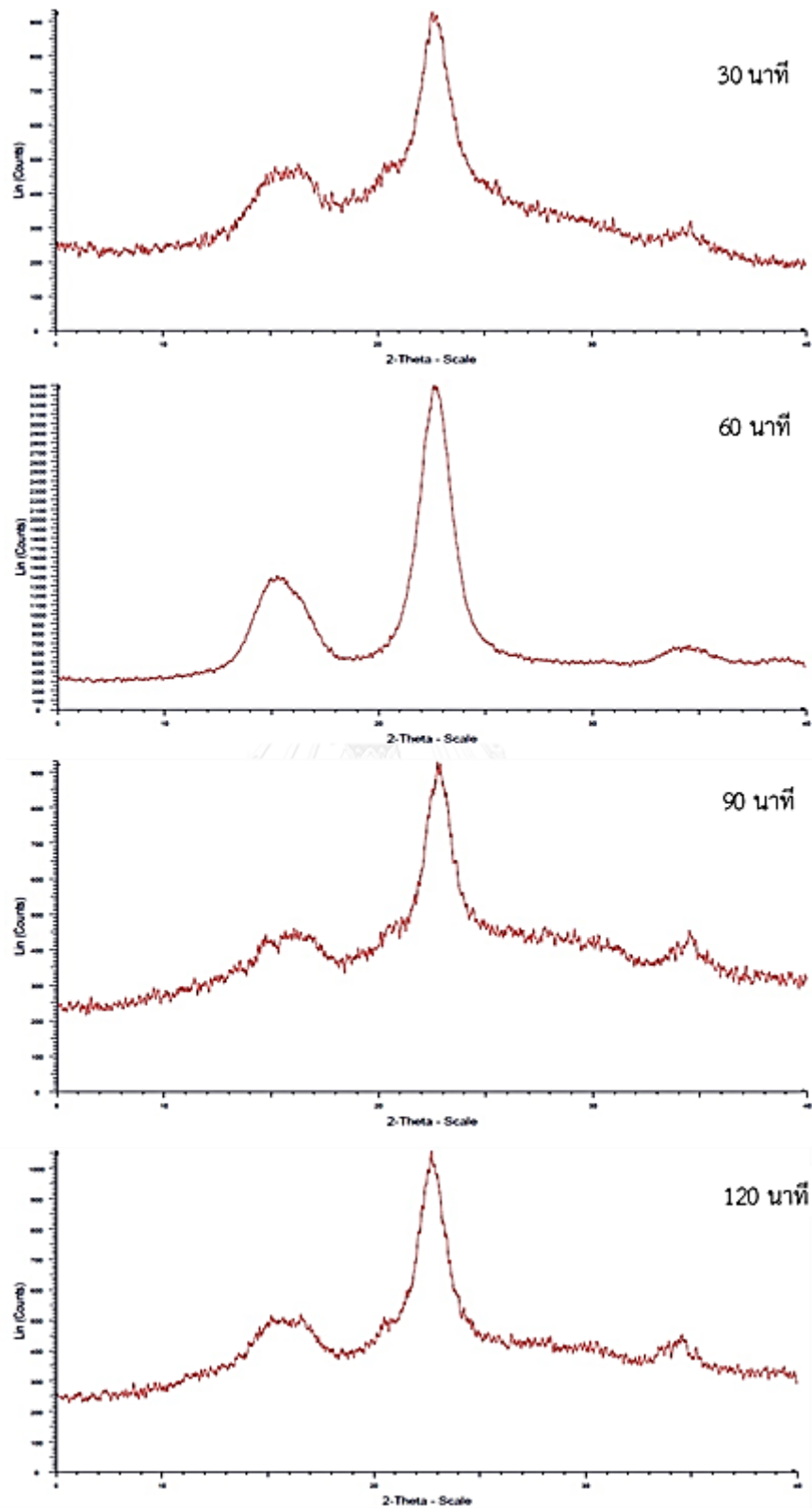
ภาพผนวก 3ก กราฟ XRD pattern ผลึกนาโนเซลลูโลสที่ได้กระบวนการไฮโดรไลซิสด้วยกรด ที่ความเข้มข้นกรด 55 %wt. อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส ที่เวลา 30-120 นาที



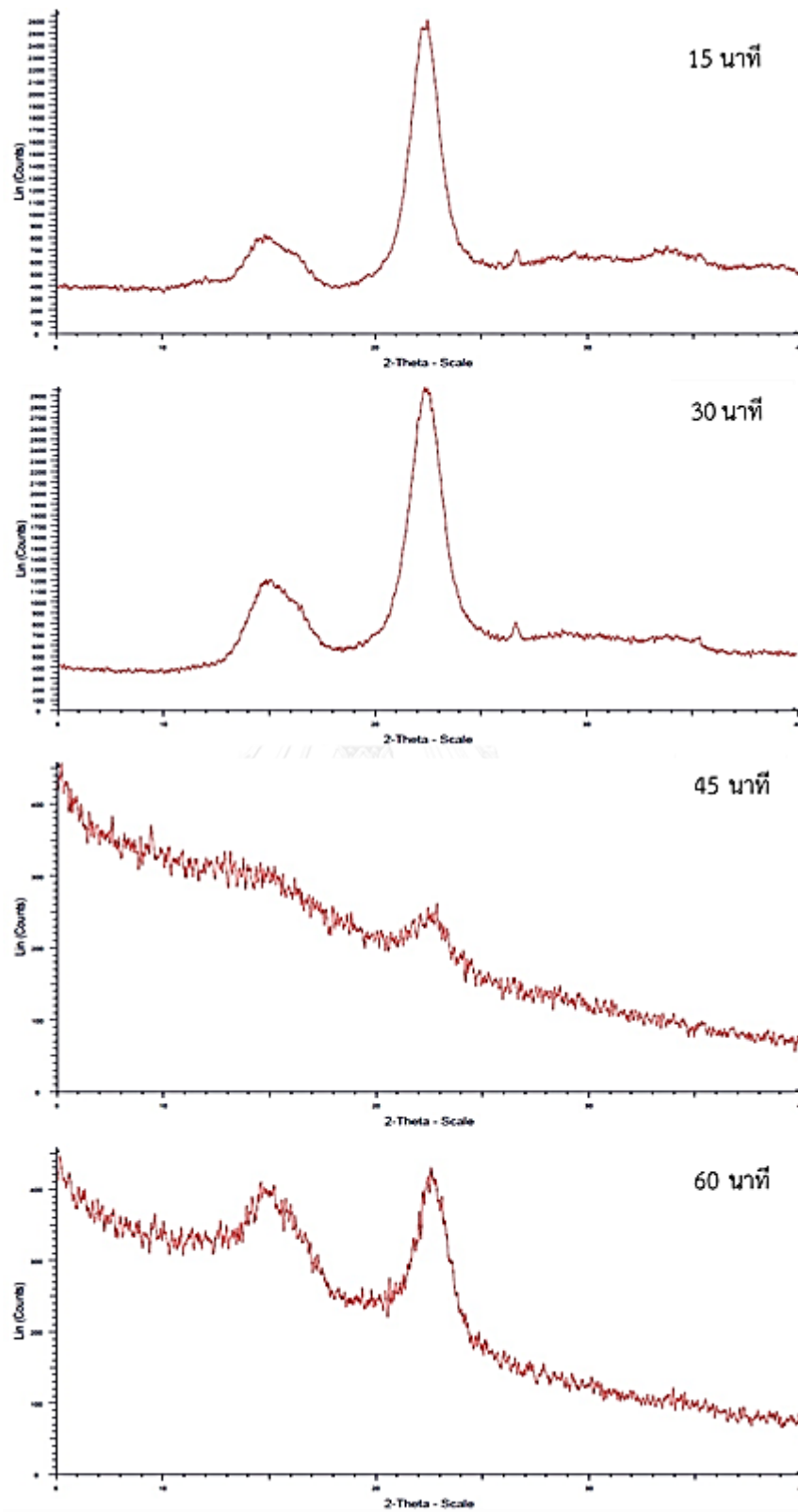
ภาพผนวก 4ก กราฟ XRD pattern ผลึกนาโนเซลลูโลสที่ได้กระบวนการไฮโดรไลซิสด้วยกรด ที่ความเข้มข้นกรด 60 %wt. อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส ที่เวลา 30-120 นาที



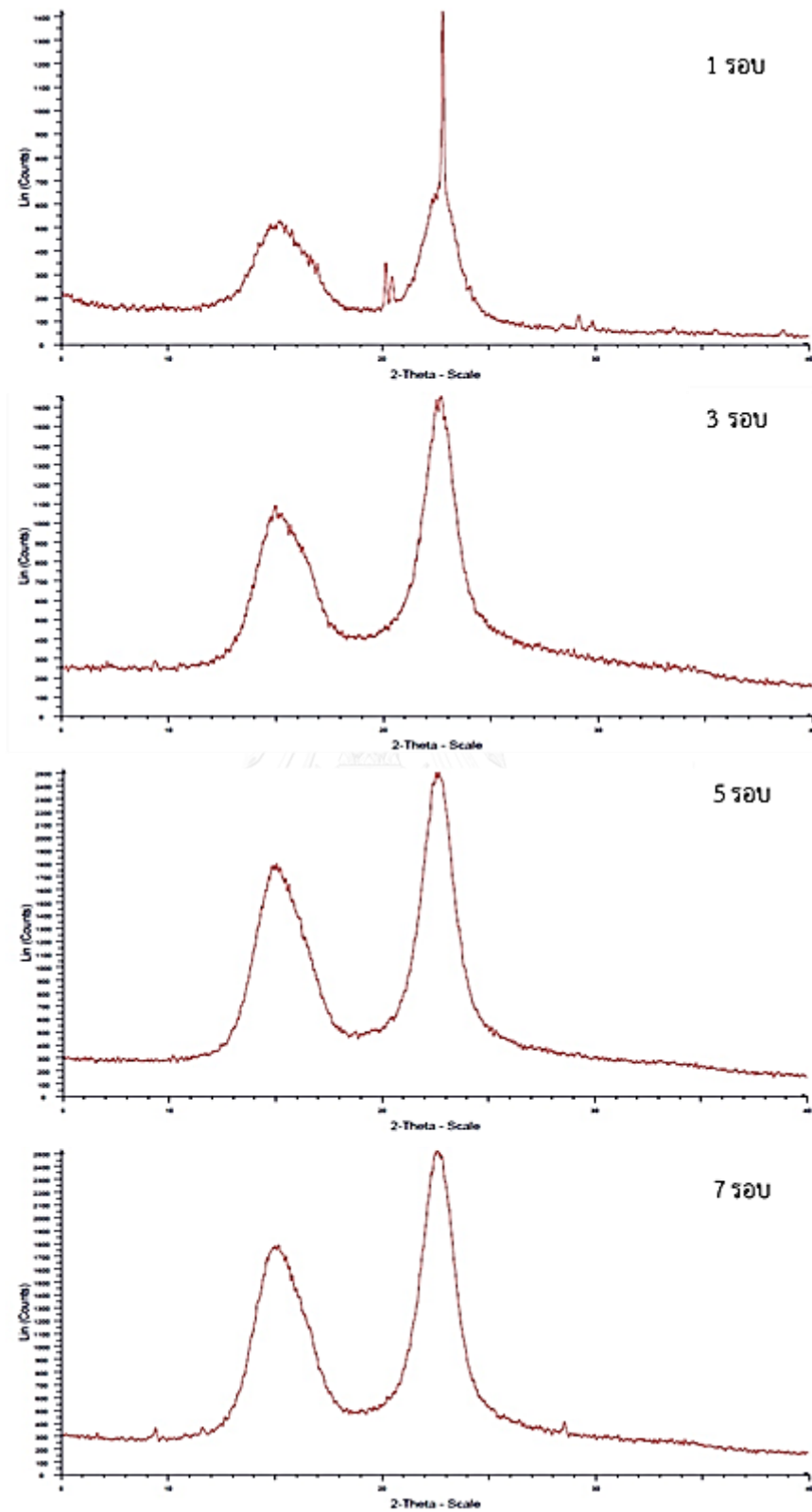
ภาพผนวก 5ก กราฟ XRD pattern ผลิตภัณฑ์นาโนเซลลูโลสที่ได้กระบวนการไฮโดรไลซิสด้วยกรด ที่ความเข้มข้นกรด 60 %wt. อุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียส ที่เวลา 30-120 นาที



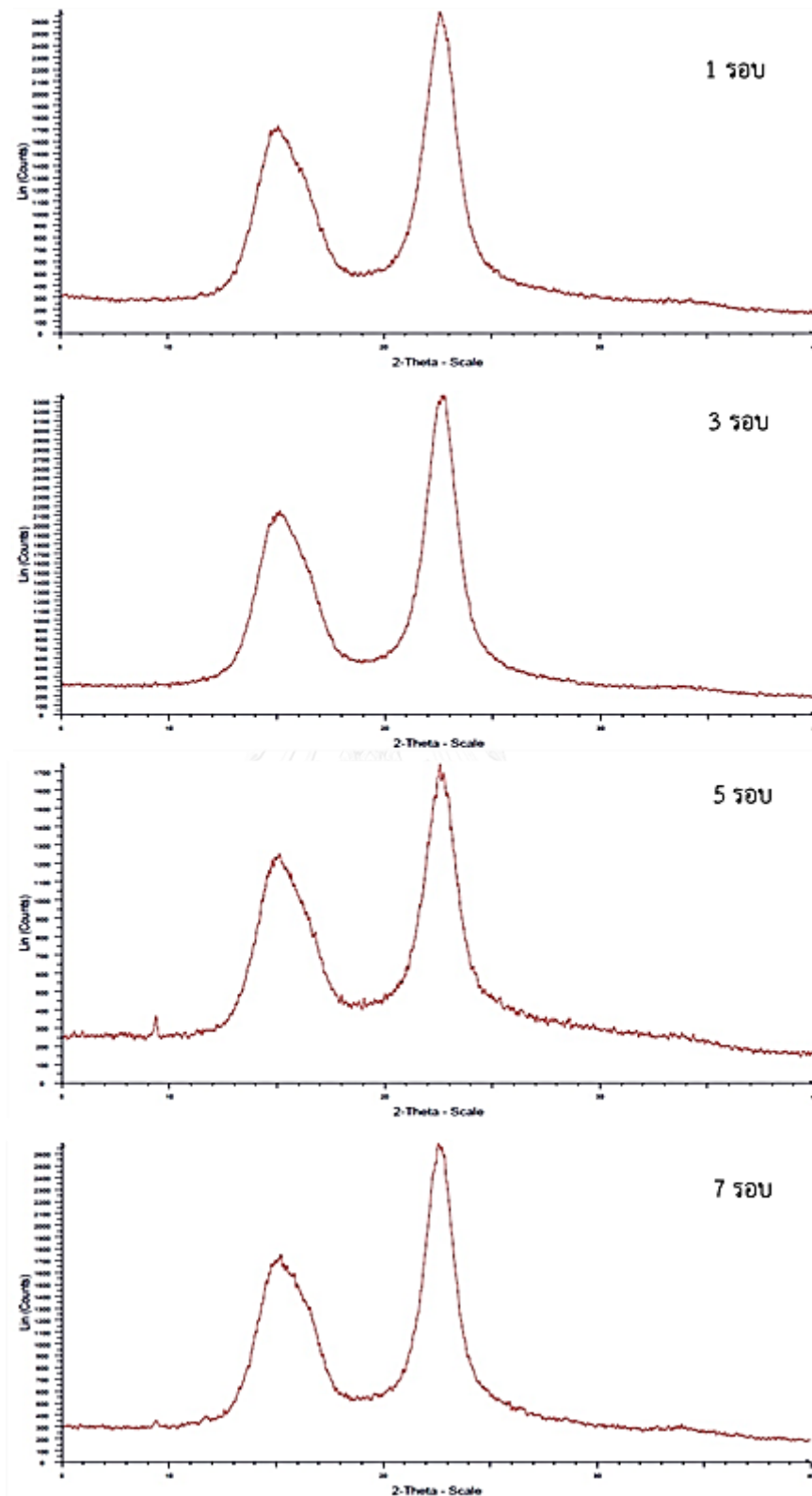
ภาพผนวก 6ก กราฟ XRD pattern ผลึกนาโนเซลลูโลสที่ได้กระบวนการไฮโดรไลซิสด้วยกรด ที่ความเข้มข้นกรด 60 %wt. อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส ที่เวลา 30-120 นาที



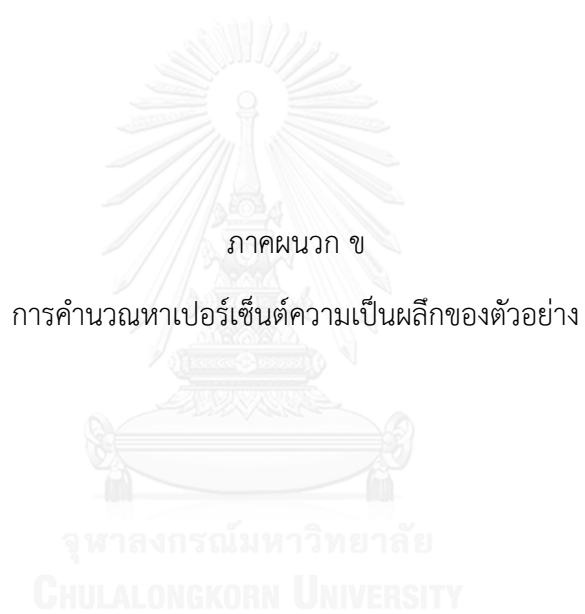
ภาพผนวก 7ก กราฟ XRD pattern ผลึกนาโนเซลลูโลสที่ได้กระบวนการไฮโดรไลซิสด้วยกรด ที่ความเข้มข้นกรด 65 %wt. อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส ที่เวลา 15-60 นาที



ภาพผนวก 8ก XRD pattern ของผลึกนาโนเซลลูโลส ที่ได้จากกระบวนการสลายตัวเนื่องจากการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิอย่างฉับพลัน ที่ใช้ความร้อน 40 องศาเซลเซียส จำนวน 1, 3, 5 และ 7 รอบ



ภาพผนวก 9ก XRD pattern ของผลึกนาโนเซลลูโลส ที่ได้จากกระบวนการสลายตัวเนื่องจากการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิอย่างฉับพลัน ที่ใช้ความร้อน 100 องศาเซลเซียส จำนวน 1, 3, 5 และ 7 รอบ



ภาคผนวก ข

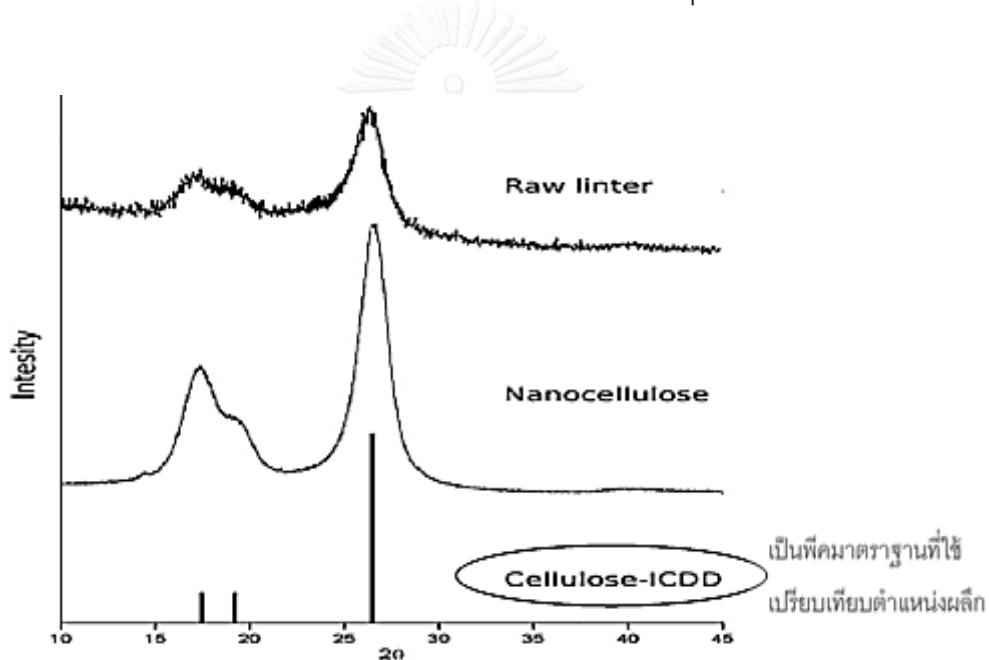
การคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกของตัวอย่าง

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CHULALONGKORN UNIVERSITY

การคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกของตัวอย่าง [22]

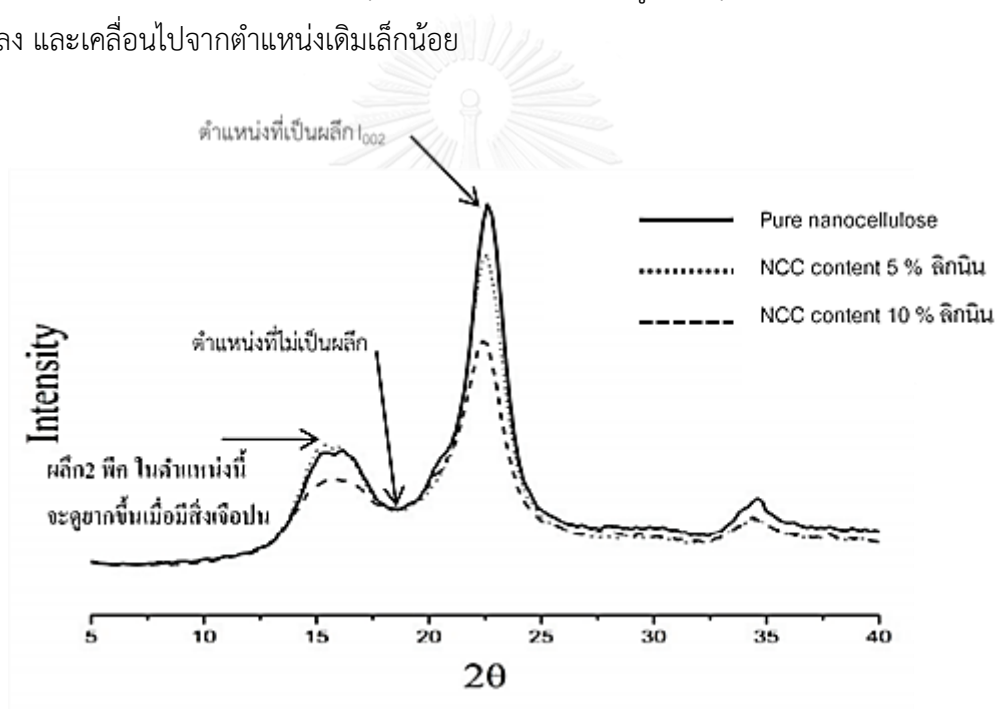
จากกระบวนการไฮโดรไลซิสด้วยกรด และกระบวนการสลายตัวเนื่องจากการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิอย่างฉับพลัน (Thermal shock cracking) ผลึกภัณฑ์ที่ได้จะถูกนำมาวิเคราะห์คุณภาพ ซึ่งหลักเกณฑ์ในการบ่งบอกคุณภาพของผลึกนาโนเซลลูโลสที่ได้มีหลากหลายวิธี แต่วิธีหนึ่งที่ยิมนำมาใช้ในการเปรียบเทียบวัดคุณภาพของผลึกภัณฑ์ที่ได้ คือ การหาเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกของผลึกนาโนเซลลูโลสที่ได้จากการทดลอง โดยหลักการคำนวณหาปริมาณเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกของผลึกนาโนเซลลูโลสที่ได้ จะนำกราฟ XRD pattern จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD มาเปรียบเทียบตำแหน่ง peak ที่ $2\theta = 22.6$ ส่วนที่เป็นผลึก) กับ ตำแหน่ง peak ที่ $2\theta = 19$ (ส่วนที่เป็นอสัณฐาน) มาคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึก โดยตัวอย่างของกราฟ XRD pattern แสดงภาพผนวกที่ 1



ภาพผนวกที่ 1ข แสดง XRD pattern ของตัวอย่างเส้นใยเซลลูโลส (บน) ตัวอย่างผลึกนาโนเซลลูโลส (กลาง) และ ตำแหน่งพีคมาตรฐาน (ICDD) ของส่วนที่เป็นผลึกของตัวอย่างเซลลูโลส (ล่าง)

1.1 วิธีการหาเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึก

การวิเคราะห์เปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกจาก XRD pattern นั้น กราฟของผลึกนาโนเซลลูโลส นั้น จะพบ peak ของผลึกหลักอยู่ 3 peak ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของผลึกนาโนเซลลูโลส ซึ่งมี peak สูงสุดในช่วง $2\theta = 22-27^\circ$ และพบอีก 2 peak ซึ่งมีความเข้มที่ต่ำกว่าอยู่ในช่วง $2\theta = 14-20^\circ$ ในส่วนที่ไม่เป็นผลึกจะอยู่ระหว่างพีคผลึกทั้งสองช่วง มีลักษณะเป็นส่วนว่า ซึ่งมีความเข้มขึ้นของพีคต่ำสุดซึ่งในแต่ละงานวิจัยตำแหน่ง peak ที่เกิดขึ้นจะอยู่ในมุมที่ไม่ใกล้เคียงกันและมีความคลาดเคลื่อน ซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดของวัตถุดิบที่นำมาใช้และสิ่งที่ปนมา เช่น ลิกนิน หรือ เฮมิเซลลูโลส ซึ่งตัวอย่างในงานวิจัยของ Xuan Wang และคณะ 2012 [48] จากภาพผนวกที่ 2 แสดงให้เห็นว่าเมื่อมีสิ่งเจือปน เช่น ลิกนินมากขึ้น XRD pattern ที่ได้จะมีความสูงของ peak ของผลึกนาโนเซลลูโลสที่ต่ำลง และเคลื่อนไปจากตำแหน่งเดิมเล็กน้อย



ภาพผนวกที่ 2x ตัวอย่าง XRD pattern ที่รูปแบบ pattern แตกต่างกันเมื่อมีสิ่งเจือปน

การคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกสามารถหาโดยใช้วิธีคิดของ Nelson and O' Connor (1964.) โดยอ่านค่าความเข้มของ peak (angle peak height) ที่ต้องการจะวิเคราะห์ ที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 19.0 และ 22.6 หลังจากนั้นจึงนำค่าที่อ่านได้มาทำการเปรียบเทียบเพื่อคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึก โดยสามารถคำนวณได้จากสูตรดังนี้

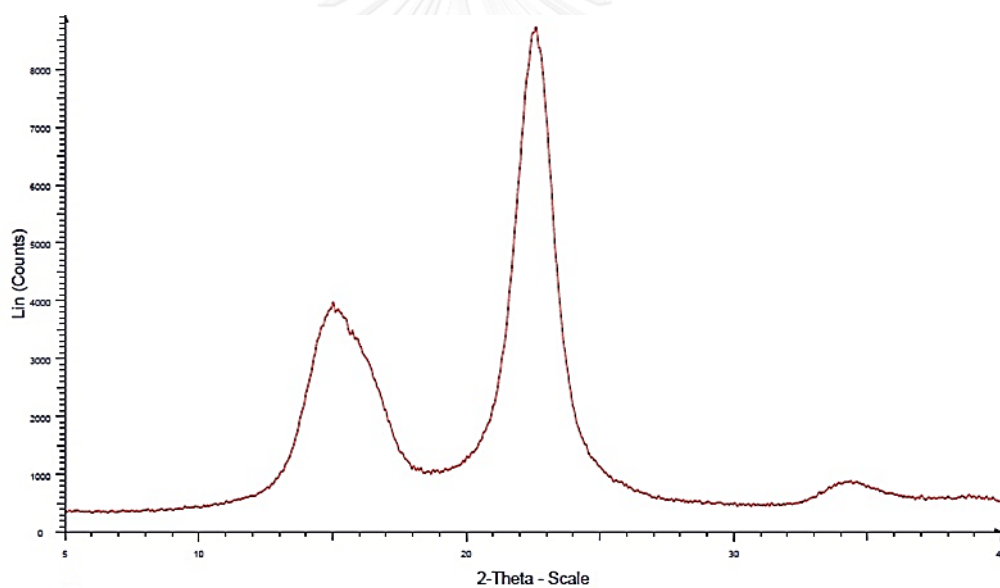
$$\% \text{ ความเป็นผลึก} = (I_{002} - I_{am})/I_{002} \times 100$$

เมื่อ I_{002} คือ ความสูงของ peak ที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 22.6

I_{am} คือ ความสูงของ peak ที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 19.0 (amorphous background)

1.2 ตัวอย่างวิธีการคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของความเป็นผลึก

จากตัวอย่าง XRD pattern ของผลึกนาโนเซลลูโลสที่ผลิตได้จากกระบวนการไฮโดรไลซิสด้วยกรด สมมติที่สภาวะใช้ความเข้มข้นกรดซัลฟิวริกที่ใช้ 60% wt. อุณหภูมิที่ใช้ 45 องศาเซลเซียส ที่เวลา 60 นาที แสดงในรูปภาพผนวกที่ 3 สามารถอ่านค่าความเข้มข้นของ peak ของตัวอย่างผลึกนาโนเซลลูโลสที่สภาวะข้างต้น ได้ดังนี้



ภาพผนวกที่ 3 ข กราฟ XRD pattern ของผลึกนาโนเซลลูโลสที่ผลิตได้จากกระบวนการไฮโดรไลซิสด้วยกรด สมมติที่สภาวะใช้ความเข้มข้นกรดซัลฟิวริก 60 %wt. อุณหภูมิที่ใช้ 45 องศาเซลเซียส ที่เวลา 60 นาที

ที่ตำแหน่ง 2๘ เท่ากับ 19.0

ความเข้มข้นของ peak ของฟลิกนาโนเซลลูโลสที่กล่าวข้างต้นมีค่าเท่ากับ 954

ที่ตำแหน่ง 2๘ เท่ากับ 22.6

ความเข้มข้นของ peak ของฟลิกนาโนเซลลูโลสที่กล่าวข้างต้นมีค่าเท่ากับ 8,778

$$\% \text{ ความเป็นผลึก} = (8,778 - 954) / 8,778 \times 100$$

$$= 89.13$$

เปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกของฟลิกนาโนเซลลูโลสที่ผลิตได้จากสภาวะความเข้มข้นกรดซัลฟิวริก 60 %wt. อุณหภูมิที่ใช้ 45 องศาเซลเซียส ที่เวลา 60 นาที จะมีค่าประมาณ 89.13 เปอร์เซ็นต์

จากสูตรการหาเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกที่ได้แสดงในข้างต้น สามารถนำมาใช้หาเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกของตัวอย่างทั้งหมดที่ได้ในการทดลอง และจากการหาเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกนี้ สามารถนำมาใช้เป็นหลักเกณฑ์ในการพิจารณาคุณสมบัติอื่นๆต่อไป

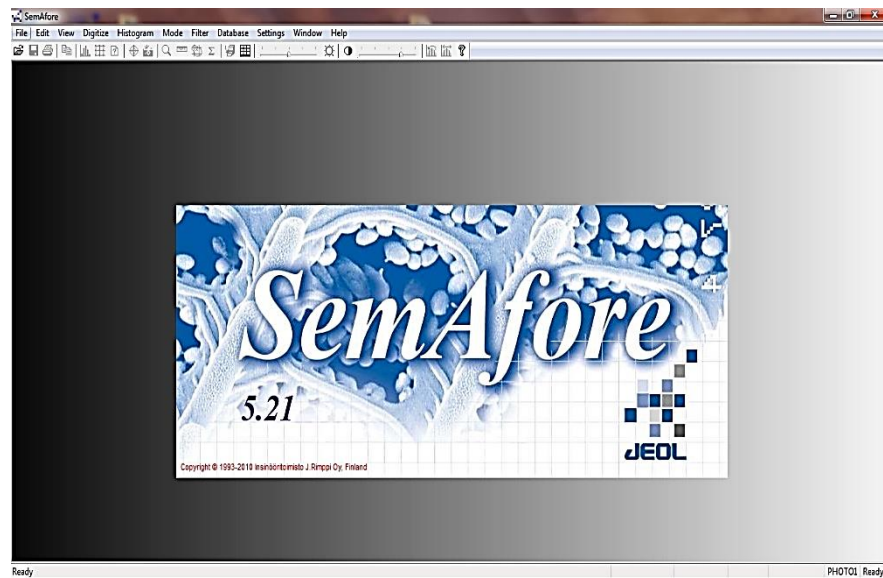
ภาคผนวก ค

การคำนวณขนาดของฟลิกนาโนเซลล์โลสที่ได้ ด้วยโปรแกรม SemAfore 5.21

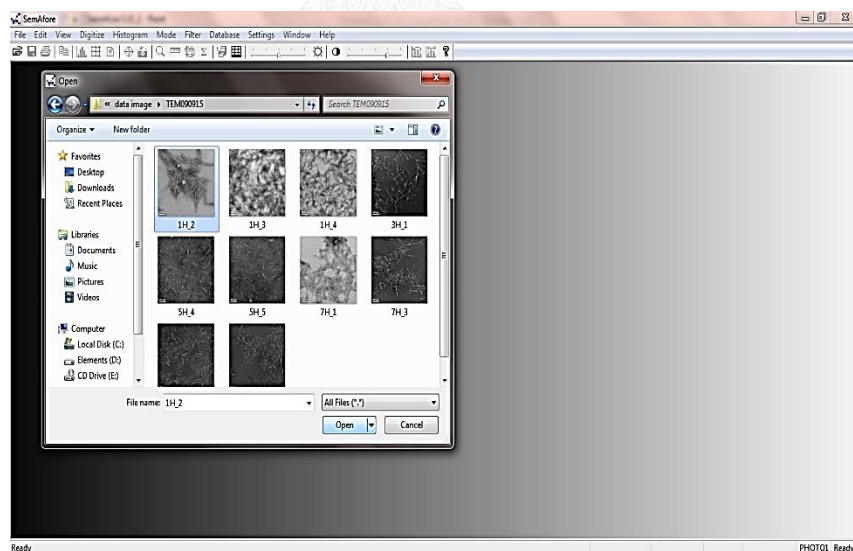
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

วิธีการใช้โปรแกรม SemAfore 5.21 ในการคำนวณขนาดของผลึกนาโนเซลล์ลูโลส

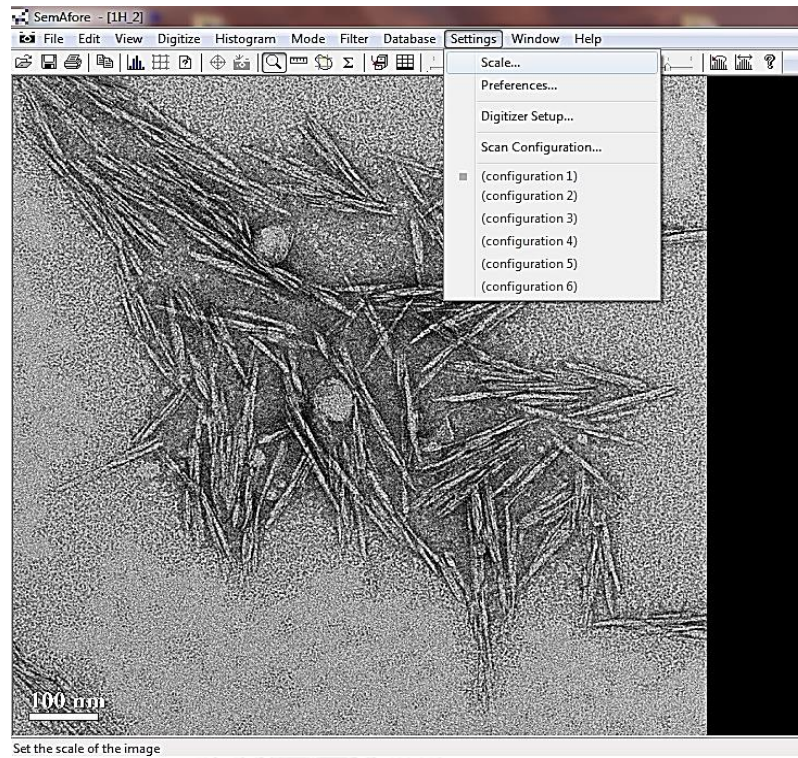
1.) เปิดโปรแกรม SemAfore 5.21



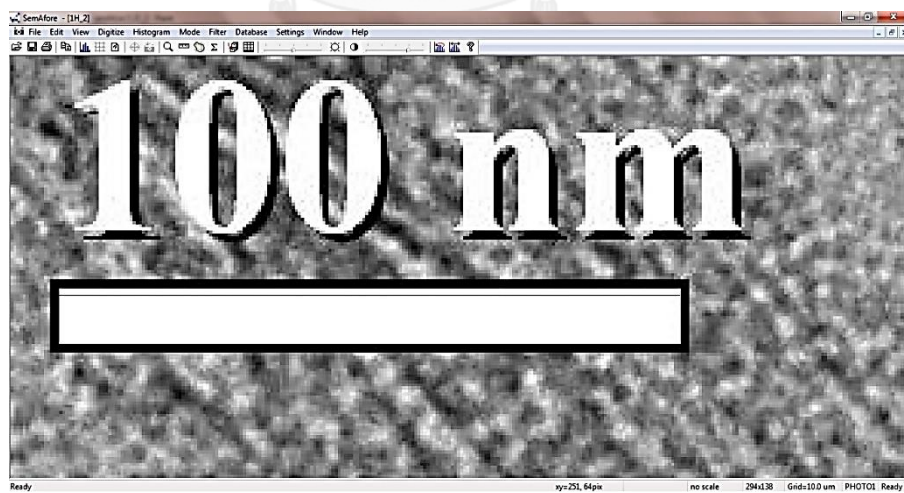
2.) File → Open → เปิดภาพถ่ายของตัวอย่างขึ้นมา



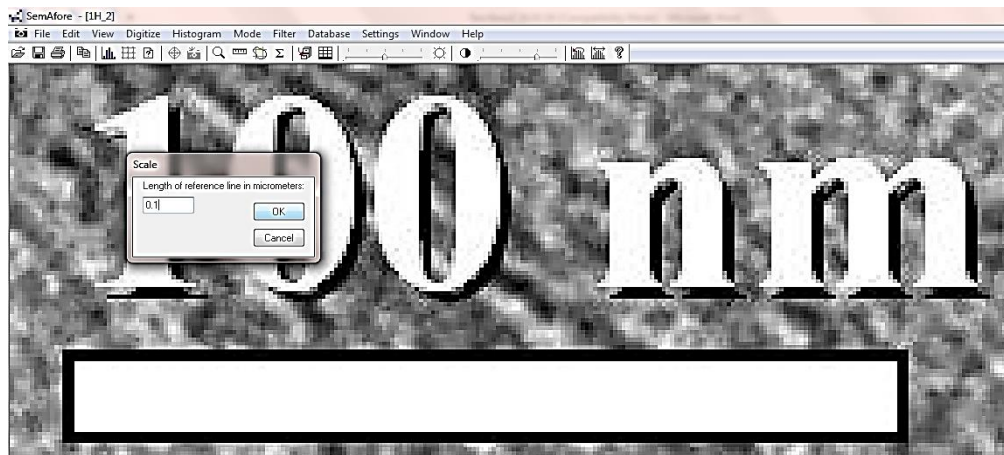
3.) Settings → Scale



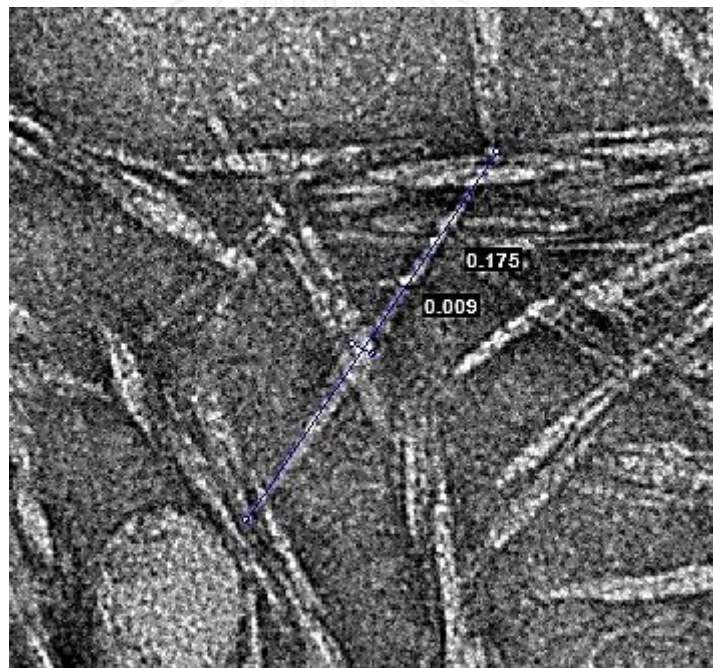
4.) ทำการลากเส้นบนแถบบอกขนาดในภาพ เพื่อกำหนดเป็นค่าความยาวมาตรฐานในการวัด



5.) ทำการใส่ค่าในช่องที่แสดงขึ้นมา เพื่อกำหนดขนาด ในที่นี้คือ $100 \text{ nm} = 0.1 \mu\text{m}$ แล้วกดปุ่ม OK



6.) ทำการลากเส้นเพื่อหาขนาดความกว้างและความยาวของตัวอย่าง จำนวน 50-100 ตำแหน่ง



7.) นำข้อมูลที่ได้มาคำนวณหาค่าขนาดความยาวและความกว้างเฉลี่ยของตัวอย่าง ในโปรแกรม Microsoft Excel

ภาคผนวก ง

การคำนวณเวลาในการแข่งขันในขั้นตอนการสลายตัวจากการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิอย่างฉับพลัน

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

การคำนวณเวลาในการแช่แข็ง

1.1 สูตรในการหาค่าเวลาในการแช่แข็งโดยประมาณใช้สมการของ Bergman และคณะ 2007 หน้า 273 [49]

$$\frac{T_0(t)-T_{\infty}}{T_i-T_{\infty}} = C_1 \exp\left(-\frac{\zeta_1^2 \alpha t}{x_0^2}\right) \quad (ง.1)$$

เมื่อ $T_0(t)$ คือ อุณหภูมิของสารที่เวลา t ใดๆ ($^{\circ}\text{C}$)

T_{∞} คือ อุณหภูมิของสารทำความเย็น ($^{\circ}\text{C}$)

T_i คือ อุณหภูมิของสารที่เวลาเริ่มต้น ($^{\circ}\text{C}$)

C_1 คือ ค่าคงที่ของสมการหาได้จากตารางภาคผนวก ง โดยใช้ค่า Bi

ζ_1 คือ ค่าคงที่โอแกนหาได้จากตารางภาคผนวก ง โดยใช้ค่า Bi

α คือ ค่าการแพร่ความร้อน (m^2/s)

x_0 คือ ระยะทางจากพื้นที่ผิวที่สัมผัสกับสารทำความเย็นกับจุดกึ่งกลางของสารละลาย (m)

t คือ เวลาในแช่แข็งจากอุณหภูมิเริ่มต้น (T_i) ไปอุณหภูมิสุดท้าย $T_0(t)$

โดยค่า Bi (ไบออท) หาได้จากสมการ $Bi = \frac{hx_0}{k}$

เมื่อ h คือ ค่าสัมประสิทธิ์การพาความร้อนที่ผิว ($\text{W}/\text{m}^2\text{K}$)

k คือ ค่าการนำความร้อน ($\text{W}/\text{m}^{\circ}\text{K}$)

และ ค่าการแพร่ความร้อน (α , m^2/s) หาได้จากสมการ $\alpha = \frac{k}{\rho C_p}$

เมื่อ ρ คือ ค่าความหนาแน่นของสาร (kg/m^3)

C_p คือ ค่าความจุความร้อนของสาร ($\text{kJ}/\text{kg}^{\circ}\text{K}$)

ตารางภาคผนวก ง

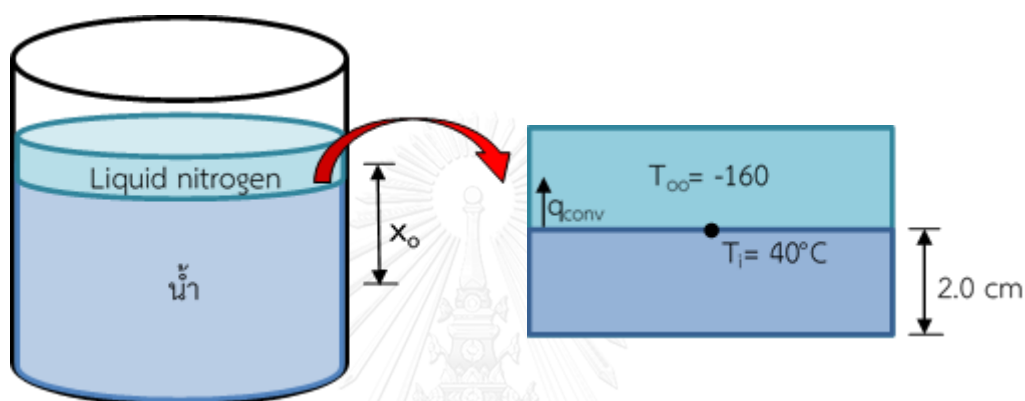
BPr	Plane Wall		Infinite Cylinder		Sphere	
	ζ_1 (rad)	C_1	ζ_1 (rad)	C_1	ζ_1 (rad)	C_1
0.01	0.0998	1.0017	0.1412	1.0025	0.1730	1.0030
0.02	0.1410	1.0033	0.1995	1.0050	0.2445	1.0060
0.03	0.1723	1.0049	0.2440	1.0075	0.2991	1.0090
0.04	0.1987	1.0066	0.2814	1.0099	0.3450	1.0120
0.05	0.2218	1.0082	0.3143	1.0124	0.3854	1.0149
0.06	0.2425	1.0098	0.3438	1.0148	0.4217	1.0179
0.07	0.2615	1.0114	0.3709	1.0173	0.4551	1.0209
0.08	0.2791	1.0130	0.3960	1.0197	0.4860	1.0239
0.09	0.2956	1.0145	0.4195	1.0222	0.5150	1.0268
0.10	0.3111	1.0161	0.4417	1.0246	0.5423	1.0298
0.15	0.3779	1.0237	0.5376	1.0365	0.6609	1.0445
0.20	0.4328	1.0311	0.6170	1.0483	0.7593	1.0592
0.25	0.4801	1.0382	0.6856	1.0598	0.8447	1.0737
0.30	0.5218	1.0450	0.7465	1.0712	0.9208	1.0880
0.4	0.5932	1.0580	0.8516	1.0932	1.0528	1.1164
0.5	0.6533	1.0701	0.9408	1.1143	1.1656	1.1441
0.6	0.7051	1.0814	1.0184	1.1345	1.2644	1.1713
0.7	0.7506	1.0919	1.0873	1.1539	1.3525	1.1978
0.8	0.7910	1.1016	1.1490	1.1724	1.4320	1.2236
0.9	0.8274	1.1107	1.2048	1.1902	1.5044	1.2488
1.0	0.8603	1.1191	1.2558	1.2071	1.5708	1.2732
2.0	1.0769	1.1785	1.5994	1.3384	2.0288	1.4793
3.0	1.1925	1.2102	1.7887	1.4191	2.2889	1.6227
4.0	1.2646	1.2287	1.9081	1.4698	2.4556	1.7202
5.0	1.3138	1.2402	1.9898	1.5029	2.5704	1.7870
6.0	1.3496	1.2479	2.0490	1.5253	2.6537	1.8338
7.0	1.3766	1.2532	2.0937	1.5411	2.7165	1.8673
8.0	1.3978	1.2570	2.1286	1.5526	1.7654	1.8920
9.0	1.4149	1.2598	2.1566	1.5611	2.8044	1.9106
10.0	1.4289	1.2620	2.1795	1.5677	2.8363	1.9249
20.0	1.4961	1.2699	2.2881	1.5919	2.9857	1.9781
30.0	1.5202	1.2717	2.3261	1.5973	3.0372	1.9898
40.0	1.5325	1.2723	2.3455	1.5993	3.0632	1.9942
50.0	1.5400	1.2727	2.3572	1.6002	3.0788	1.9962
100.0	1.5552	1.2731	2.3809	1.6015	3.1102	1.9990
∞	1.5708	1.2733	2.4050	1.6018	3.1415	2.0000

ที่มา Bergman และคณะ (2007) หน้า 274 [49]

1.2 ตัวอย่างการคำนวณเวลาในการแช่แข็ง

1.2.1 การคำนวณเวลาในการแช่แข็งของน้ำ (ของเหลว) ที่อุณหภูมิ (T_i) $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ให้เป็นผลึกน้ำแข็งที่อุณหภูมิ ($T_0(t)$) เท่ากับ $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ โดยทำการแช่แข็งอย่างฉับพลันด้วยสารทำความเย็นไนโตรเจนเหลว ($T_{\infty} = -160\text{ }^{\circ}\text{C}$) โดยระยะทางจากพื้นที่ผิวที่สัมผัสกับสารทำความเย็นกับจุดกึ่งกลางของสารละลาย (x_0) มีค่า 2.0 เซนติเมตรโดยประมาณ

โดยกำหนดให้: $k = 0.6316\text{ W/m}^{\circ}\text{K}$, $\rho = 991.9\text{ kg/m}^3$, $C_p = 4.1786\text{ kJ/kg}^{\circ}\text{K}$, $h = 1,500\text{ W/m}^2\text{K}$



โดย ค่า k , ρ , C_p ของน้ำที่อุณหภูมิ $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ หาได้จากตาราง A-6 ของ Bergman et al. (2007) [49] ค่า h หาได้จากค่าสัมประสิทธิ์การพาความร้อนที่ผิว ($\text{W/m}^2\text{C}$) ของสารทำความเย็น (ไนโตรเจนเหลว) ในตารางที่ 21.3 ของ P. Fellows (2000) [33]

วิธีทำ

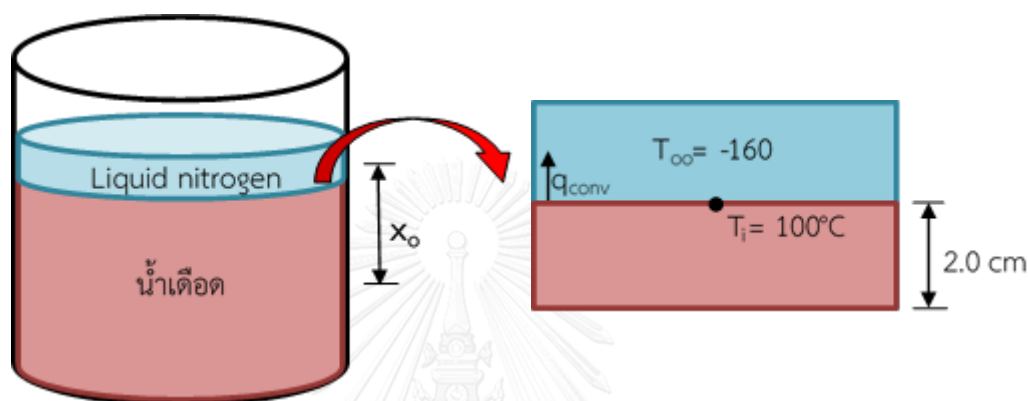
1. หาค่า $Bi = \frac{hx_0}{k} = \frac{(1,500)(0.02)}{0.6316} = 47.50$
2. จากตารางภาคผนวก ง (plane wall) ที่ $Bi = 47.50$, ค่า $\zeta_1 = 1.5381$ และ $C_1 = 1.2726$
3. ค่าการแพร่ความร้อน $\alpha = \frac{k}{\rho C_p} = \frac{0.6316}{(991.8)(4,178.6)} = 1.524 \times 10^{-7}\text{ m}^2/\text{s}$
4. แทนค่าในสมการ ง.1 จะได้

$$\frac{0 - (-160)}{40 - (-160)} = 1.2726 \exp\left(-\frac{1.5381^2(1.524 \times 10^{-7})t}{0.02^2}\right)$$

ดังนั้น เวลาในการแช่แข็ง $t = 515$ วินาที หรือ 8.6 นาที

1.2.2 การคำนวณเวลาในการแช่แข็งของน้ำเดือดที่อุณหภูมิ (T_i) 100 °C ให้เป็นผลึกน้ำแข็งที่อุณหภูมิ (T_0) เท่ากับ 0 °C โดยทำการแช่แข็งอย่างฉับพลันด้วยสารทำความเย็นไนโตรเจนเหลว ($T_{\infty} = -160$ °C) โดยระยะทางจากพื้นที่ผิวที่สัมผัสกับสารทำความเย็นกับจุดกึ่งกลางของสารละลาย (x_0) มีค่า 2.0 เซนติเมตรโดยประมาณ

โดยกำหนดให้: $k = 0.6800$ W/m²K, $\rho = 957.8$ kg/m³, $C_p = 4.2170$ kJ/kg²K, $h = 1,500$ W/m²K



โดย ค่า k , ρ , C_p ของน้ำที่อุณหภูมิ 100°C หาได้จากตาราง A-6 ของ Bergman et al. (2007) [49]
 ค่า h หาได้จากค่าสัมประสิทธิ์การพาความร้อนที่ผิว (W/m²°C) ของ สารทำความเย็น (ไนโตรเจนเหลว) ในตารางที่ 21.3 ของ P. Fellows (2000) [33]

วิธีทำ

1. หาค่า $Bi = \frac{hx_0}{k} = \frac{(1,500)(0.02)}{0.6800} = 44.12$
2. จากตารางภาคผนวก ง (plane wall) ที่ $Bi = 44.12$, ค่า $\zeta_1 = 1.5356$ และ $C_1 = 1.2725$
3. ค่าการแพร่ความร้อน $\alpha = \frac{k}{\rho C_p} = \frac{0.6800}{(957.8)(4,217)} = 1.684 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$
4. แทนค่าในสมการ ง.1 จะได้

$$\frac{0 - (-160)}{100 - (-160)} = 1.2725 \exp\left(-\frac{1.5356^2 (1.684 \times 10^{-7}) t}{0.02^2}\right)$$

ดังนั้น เวลาในการแช่แข็ง $t = 732$ วินาที หรือ 12.2 นาที

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายสุรเชษฐ์ เอียดระกุลไพบุลย์ เกิดเมื่อวันพฤหัสบดี ที่ 8 สิงหาคม พ.ศ. 2534 กรุงเทพมหานคร สำเร็จการศึกษาระดับมัธยมศึกษาจากโรงเรียนปทุมเทพวิทยาคาร สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรี วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาวิชา เคมีวิศวกรรม จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2555 และเข้าศึกษาต่อระดับปริญญาโท สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2556

