



โครงการ

การเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์

ชื่อโครงการ การปรับปรุงสมบัติไม่ชอบน้ำของนาโนเซลลูโลสสำหรับการใช้งานเคลือบกระดาษ

Improvement of Hydrophobic Properties of Nanocellulose for Paper Coating Application

ชื่อนิสิต นางสาวรินทร ฉลาดการณ์

เลขประจำตัว 5932638023

นางสาวสุชฎมาน ชงเงิน

เลขประจำตัว 5932642423

ภาควิชา เทคโนโลยีทางภาพและการพิมพ์

ปีการศึกษา 2562

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

การปรับปรุงสมบัติไม่ชอบน้ำของนาโนเซลลูโลสสำหรับการใช้งานเคลือบกระดาษ

โดย

นางสาววรินทร์	ฉลาดการณ์	รหัสนิสิต	5932638023
นางสาวสุชฌมาน	ชงเงิน	รหัสนิสิต	5932642423

อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการ

อาจารย์ ดร.กมลวรรณ ภาคफल

รายงานโครงการการเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์นี้
เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต
สาขาเทคโนโลยีทางภาพและการพิมพ์

ภาควิชาเทคโนโลยีทางภาพและการพิมพ์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2562

เนื่องจากสถานการณ์การระบาดของโรคไวรัส COVID-19

ในช่วงภาคปลายของปีการศึกษา 2562

จึงส่งผลให้ไม่สามารถดำเนินการได้ครบตามวัตถุประสงค์ของโครงการ

หัวข้อ การปรับปรุงสมบัติไม่ชอบน้ำของนาโนเซลลูโลสสำหรับการใช้งานเคลือบกระดาษ

นิสิตผู้ดำเนินโครงการ นางสาววรินทร ฉลาดการณ์ รหัสนิสิต 5932638023

นางสาวสุชฎมาน ธงเงิน รหัสนิสิต 5932642423

ภาควิชา เทคโนโลยีทางภาพและการพิมพ์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

อาจารย์ที่ปรึกษา อ.ดร.กมลวรรณ ภาคาผล

ภาควิชาเทคโนโลยีทางภาพและการพิมพ์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้นับว่าโครงการส่งเสริมประสบการณ์เรื่อง “การปรับปรุงสมบัติไม่ชอบน้ำของนาโนเซลลูโลสสำหรับการใช้งานเคลือบกระดาษ” เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาระดับปริญญาตรีสาขาเทคโนโลยีทางภาพและการพิมพ์

พิชญดา เกตุเมฆ

หัวหน้าภาควิชา

(รองศาสตราจารย์ ดร.พิชญดา เกตุเมฆ)

Kamonwan Pd

อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการ

(อ.ดร.กมลวรรณ ภาคาผล)

นิสิตผู้ดำเนินโครงการ นางสาววรินทร์ ฉลาดการณ์ รหัสนิสิต 5932638023

นางสาวสุชฎมาน ธงเงิน รหัสนิสิต 5932642423

ชื่อเรื่อง การปรับปรุงสมบัติไม่ชอบน้ำของนาโนเซลลูโลสสำหรับการใช้งานเคลือบกระดาษ

อาจารย์ที่ปรึกษา อ.ดร.กมลวรรณ ภาคผล

บทคัดย่อ

ปัจจุบันมีการนำนาโนเซลลูโลสมาใช้ประโยชน์อย่างกว้างขวาง เนื่องจากมีสมบัติด้านความแข็งแรงสูง ขึ้นรูปเป็นฟิล์มได้ดี สามารถย่อยสลายได้ ซึ่งอาจนำไปเคลือบผิวกระดาษได้ แต่เนื่องจากนาโนเซลลูโลส มีสมบัติความชอบน้ำสูง จึงจำเป็นต้องพัฒนาสมบัติไม่ชอบน้ำของนาโนเซลลูโลสให้ดีขึ้น ดังนั้นในงานวิจัยนี้ จึงนำสารไฮเลนชนิดที่ประกอบด้วยสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนยาว ได้แก่ เฮกซะเดคซิลไตรเมทอกซีไฮเลน และ เอ็นออกทิลไตรเอทอกซีไฮเลน มาใช้ตัดแปรนาโนเซลลูโลส ซึ่งใช้การปั่นเหวี่ยงความเร็วสูงเพื่อเตรียมเป็น สารเคลือบนาโนเซลลูโลส แล้วนำไปเคลือบบนกระดาษ เพื่อวิเคราะห์ค่ามุมสัมผัสของน้ำบนสารเคลือบ และค่าการซึมผ่านของน้ำบนกระดาษที่ถูกเคลือบ จากการทดลองพบว่า เส้นใยนาโนเซลลูโลสหลังการตัดแปร ด้วยเฮกซะเดคซิลไตรเมทอกซีไฮเลน มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใยมากขึ้น สอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ โครงสร้างทางเคมีที่พบว่า มีโครงสร้างของสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนยาวอย่างเห็นได้ชัดกว่าเอ็นออกทิลไตรเอทอกซี-ไฮเลน นอกจากนี้ยังพบว่า กระดาษที่เคลือบนาโนเซลลูโลสที่ตัดแปรด้วยเฮกซะเดคซิลไตรเมทอกซีไฮเลน มีค่ามุมสัมผัสของน้ำบนผิวสารเคลือบสูงกว่า และค่าความเร็วในการแพร่ผ่านของน้ำช้ากว่า เมื่อเปรียบเทียบกับ เอ็นออกทิลไตรเอทอกซีไฮเลน จึงกล่าวได้ว่าสารเคลือบนาโนเซลลูโลสที่ตัดแปรด้วยเฮกซะเดคซิลไตรเมทอกซี-ไฮเลน สามารถเพิ่มสมบัติไม่ชอบน้ำได้ดีกว่า และพบว่าการตัดแปรที่อัตราส่วน 1 : 2 ของนาโนเซลลูโลสแห้ง : เฮกซะเดคซิลไตรเมทอกซีไฮเลน โดยน้ำหนัก สามารถเพิ่มสมบัติไม่ชอบน้ำได้มากกว่าอัตราส่วนอื่น

คำสำคัญ นาโนเซลลูโลส, ไฮเลน, สมบัติไม่ชอบน้ำ, สารเคลือบกระดาษ

ภาควิชาเทคโนโลยีทางภาพและการพิมพ์

คณะวิทยาศาสตร์

ปีการศึกษา 2562

รายชื่อผู้นิสิตผู้ดำเนินงาน..... **วรินทร์ ฉลาดการณ์**

รายชื่อผู้นิสิตผู้ดำเนินงาน..... **สุชฎมาน ธงเงิน**

รายชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... **Kamworn Pol**

Reserch Students Warinthorn Chaladgarn ID No. 5932638023

Sukuman Thongngoen ID No. 5932642423

Project title Improvement of Hydrophobic Properties of Nanocellulose for Paper Coating Application

Project Advisor Dr.Kamonwan Pacaphol

Abstract

Presently, nanocellulose is widely used due to its high strength properties, good film formation, and biodegradability that it may be applied to coat on surface of paper. However, nanocellulose is highly hydrophilic; therefore, improving hydrophobic property is required prior to use. In this research, two types of silanes, hexadecyltrimethoxysilane (HDTMS) and *n*-octyltriethoxysilane (OTES) , which their structures consist of long hydrocarbon chain were used to modify nanocellulose. A high-speed centrifuge was employed to prepare coating materials from modified nanocellulose; after that, the coatings were applied on paper to determine water contact angle and penetration of water thru the coated papers. It was found that the nanocellulose fibers after modification with HDTMS showed larger diameters than unmodified one. It corresponded to the results of chemical structure analysis that long-chain hydrocarbons structure was found and its spectrum was more obvious than that of OTES. Moreover, this study found that the coated papers with HDTMS-nanocellulose samples exhibited higher water contact angle and slower penetration speed of water thru the papers than those of OTES. Consequently, it can be concluded that the coating made of nanocellulose modified with HDTMS was able to increase hydrophobic properties better than another one. In addition, its modification ratio at 1: 2 of dry nanocellulose : HDTMS could increase the hydrophobicity greater than other ratios.

Keyword Nanocellulose, Silanes, Hydrophobic property, Paper Coatings

Department of Imaging and Printing Technology

Faculty of Science

Academic Year 2019

Student's signature.....**วรินทร์ ฉลาดการณ**

Student's signature.....**สุกษมา ชิงเงิน**

Advisor's signature.....**Kamonwan Pac**

กิตติกรรมประกาศ

โครงการการปรับปรุงสมบัติไม่ชอบน้ำของนาโนเซลลูโลสสำหรับการใช้งานเคลือบกระดาษนี้ เป็นส่วนหนึ่งของการเรียนการสอนตามหลักสูตรในระดับปริญญาตรีของภาควิชาเทคโนโลยีทางภาพและการพิมพ์ คณะวิทยาศาสตร์ ประจำปีการศึกษา 2562 โดยโครงการนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยการได้รับความอนุเคราะห์ จากอาจารย์และบุคลากรหลายท่าน

ผู้ดำเนินโครงการขอขอบพระคุณอาจารย์ ดร.กมลวรรณ ภาคผล อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการเป็นอย่างยิ่ง ที่ให้การดูแล ลงทุน ลงแรง สละเวลาในการช่วยเหลือและเป็นกำลังใจสำคัญในการทำโครงการนี้ รวมไปถึงการให้ คำแนะนำเพื่อเป็นแนวทางในการแก้ปัญหา ตลอดจนให้ความรู้ในทุกขั้นตอนของการทำโครงการนี้

ขอขอบพระคุณคณาจารย์ภาควิชาเทคโนโลยีทางภาพและการพิมพ์ คณะวิทยาศาสตร์ โดยเฉพาะอย่างยิ่ง รองศาสตราจารย์ ดร.สิริวรรณ พัฒนาฤดี อาจารย์ประจำวิชา Senior Project และเจ้าหน้าที่ประจำภาควิชา ได้แก่ พี่บังอร พยอมแย้ม พี่ฉวี พรภักดี และ พี่สมชาย ภาวชินวร ที่ช่วยประสานงาน คอยให้คำปรึกษา และ อำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือและการใช้ห้องปฏิบัติการตลอดการทำโครงการนี้

ขอขอบพระคุณคณะกรรมการการเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ได้ให้การสนับสนุนเงินทุนสำหรับโครงการนี้

ขอขอบคุณ บริษัท BRB International BV ที่เอื้อเฟื้อสารไซเลน และบริษัท SCG ที่อนุเคราะห์กระดาษ กล่องขาวเคลือบหลังขาว เพื่อใช้ในการทดลองในโครงการนี้

สุดท้ายนี้ ขอขอบคุณเพื่อน ๆ alwayshuaron ที่คอยสนับสนุนและให้กำลังใจเสมอตลอดการทำโครงการ จนสำเร็จลุล่วง

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ง
กิตติกรรมประกาศ.....	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญรูป.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฌ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจในการเสนอโครงการ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ.....	2
1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	2
บทที่ 2 ทฤษฎี.....	3
2.1 ทฤษฎี.....	3
2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	12
บทที่ 3 การทดลอง.....	14
3.1 วัตถุประสงค์และสารเคมี.....	14
3.2 วัสดุและเครื่องมือ.....	14
3.3 วิธีการทดลอง.....	15
บทที่ 4 ผลการทดลอง.....	28
4.1 ลักษณะทางสัณฐานวิทยา.....	29
4.2 ลักษณะโครงสร้างทางเคมี.....	31
4.3 ค่ามุมสัมผัส.....	33
4.4 ค่าการซึมผ่านของน้ำ.....	34
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง.....	38
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	38
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	38
เอกสารอ้างอิง.....	39

สารบัญรูป

รูปที่		หน้า
2-1	Hexadecyltrimethoxysilane.....	4
2-2	<i>n</i> -Octyltriethoxysilane.....	4
2-3	กลไกการเกิดปฏิกิริยาของไซเลน (silane).....	5
2-4	four-sided applicator.....	8
2-5	มุมสัมผัสของน้ำเมื่อสัมผัสกับผิวของวัสดุแบบไม่ชอบน้ำและชอบน้ำ.....	9
2-6	องค์ประกอบการใช้คลื่นอัลตราโซนิกในการวิเคราะห์การแพร่ผ่านของของเหลว.....	10
2-7	ตัวอย่างสเปกตรัม FTIR จากวัสดุเคลือบแข็งไซเลน.....	11
2-8	ส่วนประกอบและการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM).....	12
3-1	ขั้นตอนการเตรียมเส้นใยนาโนเซลลูโลส.....	16
3-2	ขั้นตอนการเตรียมสารละลายไซเลน.....	17
3-3	สารละลายไซเลนที่ใช้ hexadecyltrimethoxysilane 4 สูตร.....	18
3-4	สารละลายไซเลนที่ใช้ <i>n</i> -octyltriethoxysilane (ซ้าย) และ..... hexadecyltrimethoxysilane (ขวา) สูตรที่ 3.....	18
3-5	เส้นใยนาโนเซลลูโลสที่ทำการดัดแปรด้วย <i>n</i> -octyltriethoxysilane.....	19
3-6	เส้นใยนาโนเซลลูโลสที่ทำการดัดแปรด้วย hexadecyltrimethoxysilane.....	20
3-7	เครื่องปั่นเหวี่ยงความเร็วสูง.....	21
3-8	นาโนเซลลูโลสที่ดัดแปรด้วยสารละลายไซเลนก่อนการปั่นเหวี่ยงความเร็วสูง.....	21
3-9	ขั้นตอนการเคลือบนาโนเซลลูโลสบนกระดาษ.....	22
3-10	ตัวอย่างสารเคลือบนาโนเซลลูโลสก่อนนำไปส่องด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน..... แบบส่องกราด.....	24
3-11	เครื่อง ATR-FTIR.....	25
3-12	การทดสอบด้วยเครื่องวิเคราะห์การแพร่ผ่านแบบไดนามิกส์.....	27
4-1	เส้นใยนาโนเซลลูโลสก่อน (ก) และหลังการดัดแปรด้วย hexadecyltrimethoxysilane..... (ข-ง) และ <i>n</i> -octyltriethoxysilane (จ-ช).....	29

สารบัญรูป

รูปที่		หน้า
4-2	FTIR สเปกตรัมของสารเคลือบนาโนเซลลูโลสก่อนและหลังการดัดแปรด้วย..... hexadecyltrimethoxysilane และ <i>n</i> -octyltriethoxysilane.....	31
4-3	FTIR สเปกตรัมของสารเคลือบนาโนเซลลูโลสก่อนและหลังการดัดแปร..... ขยายความยาวคลื่นในช่วง 2600 - 3700 cm ⁻¹ (ก) และ 500 - 1500 cm ⁻¹ (ข).....	31
4-4	กราฟการแพร่ของน้ำผ่านกระดาษกล่องที่เคลือบด้วยสารเคลือบนาโนเซลลูโลสก่อนและ..... หลังการดัดแปรด้วย hexadecyltrimethoxysilane.....	34
4-5	กราฟการแพร่ของน้ำผ่านกระดาษกล่องที่เคลือบด้วยสารเคลือบนาโนเซลลูโลสก่อนและ..... หลังการดัดแปรด้วย <i>n</i> -octyltriethoxysilane.....	35
4-6	กราฟการแพร่ของน้ำผ่านกระดาษกล่องที่เคลือบด้วยสารเคลือบนาโนเซลลูโลสก่อนและ..... หลังการดัดแปรด้วยไซเลนสองชนิด.....	35

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
2-1	ชนิดหมู่ฟังก์ชันในโครงสร้างของไซเลน.....	4
3-1	ชื่อตัวอย่างเส้นใยนาโนเซลลูโลสที่ดัดแปรและไม่ดัดแปรด้วยไซเลนในแต่ละอัตราส่วน.....	20
3-2	เวลาในการปั่นเหวี่ยงความเร็วสูงของสารแขวนลอยนาโนเซลลูโลสก่อนและหลัง..... การดัดแปรด้วยไซเลน.....	21
4-1	ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใยนาโนเซลลูโลสก่อนและหลังการดัดแปรด้วย..... hexadecyltrimethoxysilane และ <i>n</i> -octyltriethoxysilane.....	30
4-2	ค่ามุมสัมผัสบนกระดาษถ่ายเอกสารที่เคลือบด้วยสารเคลือบนาโนเซลลูโลสก่อนและ..... หลังการดัดแปรด้วยไซเลน.....	33
4-3	ความเร็วในการแพร่ผ่านของน้ำ (penetration speed) ของกระดาษกล่องที่เคลือบด้วย..... สารเคลือบนาโนเซลลูโลสก่อนและหลังการดัดแปรด้วยไซเลน.....	36

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจในการเสนอโครงการ

ปัจจุบันมีการรณรงค์ให้ลดการใช้พลาสติกอย่างกว้างขวางมากขึ้น จึงเริ่มมีการนำบรรจุภัณฑ์ประเภทกระดาษมาใช้ เช่น แก้วกระดาษ หลอดดูดกระดาษ เป็นต้น ซึ่งบรรจุภัณฑ์กระดาษที่นำมาใช้นั้นมีข้อเสียคือ ไม่สามารถป้องกันความชื้นได้หรือป้องกันความชื้นได้น้อย น้ำหรือของเหลวสามารถซึมผ่านได้ ทำให้สูญเสียความแข็งแรงและเสีयरูปร่าง ดังนั้นจึงต้องมีการเคลือบผิวกระดาษหรือการประกบด้วยฟิล์มพลาสติกบาง (lamination of plastic film) เพื่อให้มีความคงทนและสามารถต้านทานการซึมของของเหลวได้ดี และยังคงต้องคำนึงถึงความปลอดภัยในการบรรจุอาหารได้ โดยสารที่นำมาเคลือบหรือประกบส่วนใหญ่เป็นสารเคมีสังเคราะห์ [1] อาทิ สารเคลือบผิวอะคริลิก (acrylic) ฟิล์มประกบชนิดพอลิโพรพิลีน (polypropylene) และฟิล์มประกบชนิดพอลิเอทิลีน (polyethylene) ซึ่งไม่สามารถย่อยสลายได้ตามธรรมชาติ หรือใช้เวลานานหลายร้อยปีในการย่อยสลายจนหมด ด้วยเหตุนี้ผู้วิจัยจึงมีแนวความคิดที่จะค้นหาสารเคลือบผิวที่สกัดจากธรรมชาติแล้วนำมาดัดแปรให้มีสมบัติความต้านทานการซึมน้ำหรือสมบัติไม่ชอบน้ำ (hydrophobic property) ที่ดีเพิ่มขึ้น เพื่อนำมาทดลองใช้เคลือบบนผิวกระดาษและเป็นฐานความรู้เพื่องานวิจัยต่อยอดในอนาคต จากการค้นคว้าข้อมูลพบว่านาโนเซลลูโลส (nanocellulose) เป็นสารสกัดจากธรรมชาติที่มีความปลอดภัย สามารถสัมผัสกับอาหารได้ สามารถย่อยสลายได้เองตามธรรมชาติ และที่สำคัญนาโนเซลลูโลสมีสมบัติการเกิดฟิล์ม (film formation) ได้ด้วยตัวเองที่ดี เนื่องจากเซลลูโลสมีโครงสร้างที่ประกอบด้วยหมู่ไฮดรอกซิล (hydroxyl groups) เป็นจำนวนถึง 3 หมู่ต่อหนึ่งหน่วยซ้ำ (repeating unit) ของสายโซ่โมเลกุล ซึ่งหมู่ไฮดรอกซิลดังกล่าวสามารถเกิดการเชื่อมโยงด้วยพันธะทุติยภูมิ (secondary bond) ทำให้เกิดฟิล์มได้ดี นอกจากนี้การมีพื้นที่ผิวที่เพิ่มมากขึ้นของนาโนเซลลูโลสจากการถูกลดขนาดลงจากแมโครและไมโครเซลลูโลส ทำให้สามารถเกิดการเชื่อมโยงด้วยพันธะทุติยภูมิได้ดียิ่งขึ้น และมีปริมาณการเชื่อมโยงที่เพิ่มมากขึ้น ส่งผลให้การเกิดฟิล์มของนาโนเซลลูโลสมีประสิทธิภาพดีและฟิล์มมีความแข็งแรงในระดับที่ยอมรับได้ ดังนั้นนาโนเซลลูโลสจึงสามารถนำมาใช้เป็นส่วนประกอบประเภทสารยึดเพื่อช่วยในการเกิดฟิล์มในผลิตภัณฑ์สารเคลือบผิวได้ [2] นอกจากนี้นาโนเซลลูโลสมีสมบัติการสกัดกั้นการซึมผ่านของแก๊สได้ดี ดังนั้นเมื่อนำไปเคลือบผิวกระดาษหรือทำบรรจุภัณฑ์กระดาษจะช่วยสกัดกั้นแก๊สออกซิเจนในอากาศเพื่อป้องกันการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation) ที่จะเกิดกับอาหาร อย่างไรก็ตามนาโนเซลลูโลสมีโครงสร้างที่ชอบน้ำ (hydrophilic) ซึ่งเกิดจากหมู่ไฮดรอกซิลทำให้มีความต้านทานการซึมน้ำต่ำ [3] ซึ่งสมบัติดังกล่าว

เป็นข้อดียเมื่อนำมาใช้งานด้านบรรจุภัณฑ์ เพราะฉะนั้นจึงเป็นส่วนที่น่าสนใจในการดำเนินโครงการและพัฒนาเพื่อปรับปรุงสมบัติดังกล่าว

ดังนั้นในโครงการนี้ผู้ดำเนินโครงการจึงมุ่งเน้นที่จะพัฒนาสมบัติไม่ชอบน้ำของนาโนเซลลูโลสให้ดีขึ้นโดยการดัดแปรเชิงเคมีเพื่อลดปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลอิสระและเสริมสร้างสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนยาวทดแทนบนตำแหน่งหมู่ไฮดรอกซิล ซึ่งงานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการดัดแปรสมบัติไม่ชอบน้ำในเซลลูโลส โดยการใส่สารเชื่อมประสาน (coupling agents) ที่มีสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนยาวเพื่อทำหน้าที่เพิ่มสมบัติไม่ชอบน้ำหรือลดความมีขั้ว และมีหมู่ฟังก์ชันที่ทำปฏิกิริยากับหมู่ไฮดรอกซิลได้ อาทิ ในปี ค.ศ. 2004 Yousefi และคณะ [4] ทำการดัดแปร All-Cellulose Nanocomposite (ACNC) ด้วยโดเดซิลไตรเอทอกซีไซเลน (dodecyltriethoxysilane) เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพเชิงกลของ ACNC และ สร้างพื้นผิวที่ไม่ชอบน้ำเพื่อช่วยลดความเสียหายที่อาจเกิดขึ้นจากน้ำในการใช้งานกลางแจ้งของ ACNC ได้ นอกจากนี้ในปี ค.ศ. 2019 Nguyen และคณะ [5] ได้มีการผลิตเส้นใยไฟเบอร์ระดับไมครอนที่ทำจากไฟเบอร์เซลลูโลสและใช้เป็นแหล่งผลิตเซลลูโลสแอโรเจล (cellulose aerogels) ที่มีรูพรุนสูงและมีน้ำหนักเบา โดยมีการดัดแปรด้วยแกมมาเมทาไครอกซีโพลีเมทอกซีไซเลน (gamma-methacryloxypropyltrimethoxy) เพื่อวัตถุประสงค์ในการดูดซับน้ำมันทำให้เซลลูโลสแอโรเจลมีความไม่ชอบน้ำสูง โดยผลงานวิจัยได้ค่ามุมสัมผัสเพิ่มขึ้นจาก 114 องศา เป็น 132 องศา เมื่อทำปฏิกิริยาไป 17 ชั่วโมง เห็นได้ว่าเซลลูโลสแอโรเจลมีความไม่ชอบน้ำเพิ่มขึ้น ดังนั้นในโครงการวิจัยนี้ไซเลนจึงได้ถูกนำมาใช้ปรับปรุงสมบัตินาโนเซลลูโลสเพื่อเพิ่มสมบัติไม่ชอบน้ำหรือต้านทานการซึมน้ำสำหรับการใช้งานเป็นวัสดุเคลือบผิว ซึ่งผู้วิจัยมุ่งเน้นที่จะใช้แนวทางเดียวกันนี้ในการดัดแปรกับนาโนเซลลูโลส

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ

- 1.2.1 เพื่อเพิ่มสมบัติไม่ชอบน้ำของนาโนเซลลูโลสชนิดเส้นใยยาว
- 1.2.2 เพื่อเปรียบเทียบสารเคมีที่ใช้ในการดัดแปรได้แก่ สารเชื่อมประสานไซเลนสองชนิดต่อสมบัติไม่ชอบน้ำของนาโนเซลลูโลส
- 1.2.3 เพื่อศึกษาความสามารถในการต้านทานการซึมน้ำเมื่อนำไปเคลือบผิวกระดาษ

1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1.3.1 ข้อมูลผลการทดลองสมบัติไม่ชอบน้ำหรือความต้านทานการซึมน้ำของนาโนเซลลูโลสที่ผ่านการดัดแปรสมบัติแล้ว
- 1.3.2 ผลงานวิจัยเพื่อเป็นข้อมูลในงานวิจัยต่อยอด สำหรับเป็นแนวทางในการผลิตสารเคลือบผิวสำหรับใช้กับบรรจุภัณฑ์อาหารเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม

บทที่ 2

ทฤษฎี

2.1 ทฤษฎี

2.1.1 นาโนเซลลูโลส

นาโนเซลลูโลสเป็นพอลิเมอร์จากธรรมชาติที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม แบ่งออกเป็น 2 ประเภทหลักตามสัณฐานวิทยา (morphology) คือ

(1) นาโนเซลลูโลสที่ไม่คงลักษณะเส้นใย เช่น เซลลูโลสนาโนคริสตัล (Cellulose nanocrystal, CNC) มีเส้นผ่านศูนย์กลางโดยเฉลี่ยระหว่าง 4-25 นาโนเมตร และมีความยาวเฉลี่ยระหว่าง 100-1000 นาโนเมตร อนุภาคมีลักษณะคล้ายแท่งหรือเมล็ดข้าว

(2) นาโนเซลลูโลสแบบเส้นใยยาว ได้แก่ Nanofibrillated cellulose (NFC), Cellulose nanofibers (CNF) และ Microfibrillated cellulose (MFC) มีเส้นผ่านศูนย์กลางโดยเฉลี่ยน้อยกว่า 100 นาโนเมตร แต่มีความยาวในระดับหลายไมโครเมตร

จากการลดขนาดเส้นใยลงสู่ระดับนาโนเมตรทำให้หมู่ไฮดรอกซิล (hydroxyl group) ต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่ผิวมีอยู่เป็นจำนวนมาก ส่งผลให้มีความชอบน้ำ (hydrophilic property) สูง อย่างไรก็ตามหมู่ไฮดรอกซิลเหล่านี้มีข้อดี คือ ช่วยให้เกิดการเชื่อมโยงแบบร่างแหของพันธะไฮโดรเจนระหว่างเส้นใย รวมทั้งสามารถทำปฏิกิริยากับโมเลกุลข้างเคียงอื่น ๆ ที่มีหมู่ฟังก์ชันว่องไวได้ ทำให้เกิดฟิล์มเคลือบผิวได้ง่าย โดยนาโนเซลลูโลสแบบเส้นใยยาวมีโครงสร้างที่สามารถสร้างเครือข่ายพันธะไฮโดรเจนระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลซึ่งช่วยในการสร้างฟิล์มและเพิ่มความยืดหยุ่นของฟิล์มได้ดีกว่านาโนเซลลูโลสที่ไม่คงลักษณะเส้นใย [2]

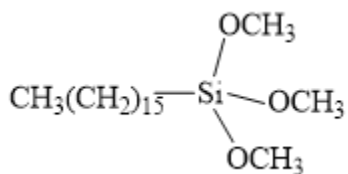
ปัจจุบันมีการนำนาโนเซลลูโลสมาใช้ในเชิงพาณิชย์อย่างกว้างขวาง เนื่องจากมีความแข็งแรงสูง มีความยืดหยุ่นสูง โปร่งแสง ต้นทุนต่ำ อีกทั้งได้ผลิตภัณฑ์ที่มีน้ำหนักเบา เมื่อหมดอายุการใช้งานสามารถย่อยสลายได้โดยเชื้อจุลินทรีย์ตามธรรมชาติ โดยใช้ในกลุ่มผลิตภัณฑ์ทางการแพทย์ ได้แก่ เจลปิดแผล วัสดุฝังในร่างกาย เป็นต้น ในกลุ่มบรรจุภัณฑ์ ได้แก่ บรรจุภัณฑ์ที่ย่อยสลายได้ตามธรรมชาติ บรรจุภัณฑ์ด้านเชื้อแบคทีเรีย เป็นต้น เนื่องจากนาโนเซลลูโลสมีคุณสมบัติเพิ่มความแข็งแรง และลดการแลกเปลี่ยนก๊าซของบรรจุภัณฑ์และสิ่งแวดล้อมจึงช่วยยืดอายุการเก็บรักษาอาหาร [6] อีกทั้งมีทีมวิจัย Lavoine [7] นำนาโนเซลลูโลสมาใช้เป็นสารเคลือบ พบว่าสามารถควบคุมการปลดปล่อยสาร Antibacterial chlorhexidine digluconate (CHX) ทำให้ยืดคุณสมบัติด้านจุลินทรีย์ได้นานถึง 45 วัน กลุ่มผลิตภัณฑ์ชิ้นส่วนอิเล็กทรอนิกส์ ได้แก่ ชิป อิเล็กทรอนิกส์ที่มีความเป็นฉนวน เป็นต้น เนื่องจากไม่สูญเสียประสิทธิภาพในการเก็บประจุไฟฟ้า รวมไปถึงกลุ่มผลิตภัณฑ์สารเคลือบผิว

2.1.2 สารไซเลน (silane)

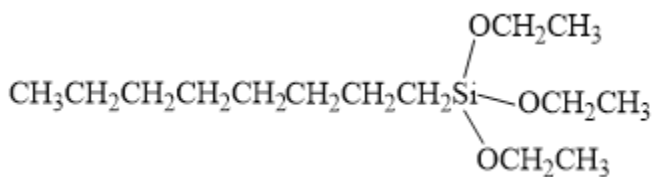
ตารางที่ 2-1 ชนิดหมู่ฟังก์ชันในโครงสร้างของไซเลน

ออร์แกโนไซเลน (Organosilane) R-SiH _x (OMe) _{3-x}	
R Group	คุณลักษณะเฉพาะของ R Group
Me	ไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic), ชอบสารอินทรีย์ (Organophilic)
Ph	ไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic), ชอบสารอินทรีย์ (Organophilic), มีเสถียรภาพทางความร้อน (Thermal Stability)
i-Bu	ไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic), ชอบสารอินทรีย์ (Organophilic)
Octyl	ไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic), ชอบสารอินทรีย์ (Organophilic)
-NH(CH ₂) ₃ NH ₂	ชอบน้ำ (Hydrophilic), Organoreactive
Epoxy	ชอบน้ำ (Hydrophilic), Organoreactive
Methacryl	ไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic), Organoreactive

นอน-ออร์แกโนฟังก์ชันนอลไซเลน (non-organofunctional silanes) ใช้ในการปรับเปลี่ยนคุณลักษณะของพอลิเมอร์ เพื่อเพิ่มคุณลักษณะต่าง ๆ เช่น ความไม่ชอบน้ำ (hydrophobicity), ลดพลังงานพื้นผิว และความเข้ากันได้กับสารอินทรีย์อื่น ๆ ตัวอย่างเช่น เตตระเอทอกซีไซเลน (tetraethoxysilane), ฟีนิลไตรเมทอกซีไซเลน (phenyltrimethoxysilane), เฮกซะเดคซิลไตรเมทอกซีไซเลน (hexadecyltrimethoxysilane) และ เอ็นออกทิลไตรเอทอกซีไซเลน (*n*-octyltriethoxysilane) ซึ่งมีความนิยมนำไปใช้ในการดัดแปรพื้นผิววัสดุให้มีสมบัติไม่ชอบน้ำเพิ่มมากขึ้น [8]



รูปที่ 2-1 Hexadecyltrimethoxysilane



รูปที่ 2-2 *n*-Octyltriethoxysilane

โครงสร้างของซิลเลน (silane) หนึ่งโมเลกุลประกอบไปด้วยสองแขน โดยแขนข้างหนึ่งเป็นหมู่ฟังก์ชัน (functional group) ที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาได้ เช่น หมู่อีพอกซี (epoxy) หมู่อะมิโน (amino) และหมู่เมทาคริลอกซี (methacryloxy) เชื่อมต่อกับธาตุซิลิคอนและแขนอีกข้างหนึ่ง คือ หมู่แอลคอกซี (alkoxy) จำนวนสองถึงสามหมู่ ทำให้ซิลเลนมีความสามารถในการยึดติดบนพื้นผิววัสดุที่มีหมู่ไฮดรอกซิลได้ จึงสามารถนำมาใช้เพื่อการปรับปรุงสมบัติของนาโนเซลลูโลสเพื่อให้เหมาะสำหรับการใช้งานเป็นวัสดุเคลือบผิวได้

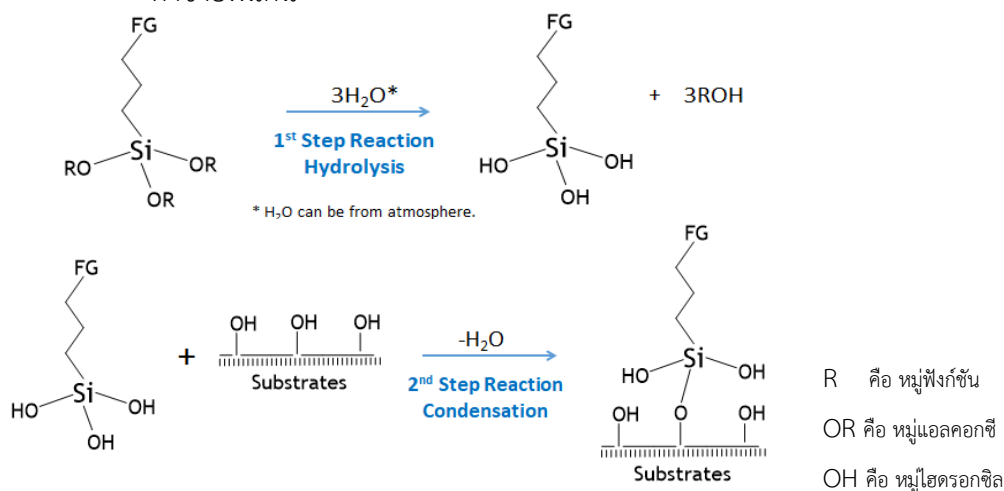
(1) กลไกการยึดเกาะของซิลเลน (silane)

(ก) ไฮโดรไลซิส (hydrolysis)

สารประกอบซิลเลนจะทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของน้ำเกิดเป็นหมู่ซิลานอล (silanol group) ที่มีความว่องไวต่อปฏิกิริยาสูง สามารถทำปฏิกิริยาคอนเดนเซชัน (condensation) กับหมู่ฟังก์ชันอื่น ๆ ต่อไปได้

(ข) คอนเดนเซชัน (condensation)

หลังจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ซิลเลนสามารถเกิดการยึดติดกับผิวของสารอนินทรีย์หรือสารอินทรีย์ที่มีหมู่ว่องไวต่อปฏิกิริยา เช่น หมู่ไฮดรอกซิล (hydroxyl group) โดยหมู่ซิลานอลสร้างพันธะโควาเลนต์กับหมู่ไฮดรอกซิลบนพื้นผิววัสดุ และน้ำหลุดออกเกิดเป็นพันธะซิลอกเซน (siloxane bonds) ทั้งหมดหรือบางส่วน และปลายแขนอีกข้างสามารถยึดกับสารเคมีอื่น ๆ ที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาได้นอกจากนี้ซิลเลนยังสามารถทำปฏิกิริยากันเองหรือที่เรียกว่า self-crosslinking เกิดการยึดเกาะหลายชั้นหรือเป็นโครงร่างตาข่ายซิลอกเซนหรืออาจเกิดเป็นสายโซ่ตาข่ายพันกัน



(ที่มาของรูปจากบริษัท BRB International BV)
รูปที่ 2-3 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของซิลเลน (silane)

- (2) การเลือกชนิดไซเลน (silane) เพื่อตัดแปรสมบัติไม่ชอบน้ำ ขึ้นกับตัวแปรดังต่อไปนี้
- (ก) การทำปฏิกิริยาเคมีกับเรซินหรือพอลิเมอร์เมทริกซ์
 - (ข) ระดับความมีขี้และความไม่มีขี้ในโครงสร้างของไซเลน
 - (ค) ความทนอุณหภูมิในการใช้งาน
 - (ง) ความสามารถในการละลายในตัวกลางที่ใช้ [9]

2.1.3 การเคลือบกระดาษ

(1) กระดาษไม่เคลือบผิว เป็นกระดาษที่ไม่ถูกนำไปเคลือบด้วยสารเคลือบผิวซึ่งมีสารตัวเติม (fillers) เป็นองค์ประกอบ เพื่อเพิ่มคุณสมบัติให้กับกระดาษ โดยทั่วไปกระดาษไม่เคลือบผิวจะมีความหยابกว่ากระดาษเคลือบผิว และมีแนวโน้มที่จะเป็นรูพรุนมากกว่า ซึ่งทำให้กระดาษดูดซับของเหลวได้ง่าย สำหรับกระดาษไม่เคลือบผิวถูกแบ่งตามลักษณะการใช้งาน และความหนาของกระดาษได้หลายชนิด [10] ได้แก่

- (ก) กระดาษปอนด์ (bond paper) ใช้สำหรับงานพิมพ์น้ำหนักอยู่ระหว่าง 60–100 กรัม/ตารางเมตร
- (ข) กระดาษฟอกขาว (wood free paper) ผลิตจากเยื่อเคมี ใช้สำหรับงานพิมพ์หนังสือ
- (ค) กระดาษการ์ด (card board) ใช้สำหรับทำปกหนังสือ หรือบรรจุภัณฑ์ที่มีราคา เช่น กล่องเครื่องสำอาง น้ำหนักกระดาษการ์ดอยู่ระหว่าง 110–400 กรัม/ตารางเมตร
- (ง) กระดาษกล่อง (box paper) หรือ กระดาษกล่องแบ่ง ใช้สำหรับทำสิ่งพิมพ์บรรจุภัณฑ์ น้ำหนักกระดาษกล่องอยู่ระหว่าง 180–600 กรัม/ตารางเมตร
- (จ) กระดาษแข็ง (hard board) หรือ กระดาษจั่วปัง ใช้ทำใส่ในของปกหนังสือ ฐานปฏิทิน ตั้งโต๊ะ บรรจุภัณฑ์ต่าง ๆ น้ำหนักมีตั้งแต่ 430 กรัม/ตารางเมตรขึ้นไป

(2) กระดาษเคลือบผิว เป็นกระดาษที่ถูกนำไปเคลือบด้วยสารเคลือบ เพื่อปรับปรุงคุณสมบัติให้กับกระดาษ เช่น ความสว่าง (brightness), ความเรียบ (smoothness) และความมันวาว (gloss) เป็นต้น โดยสารตัวเติมในสารเคลือบจะเข้าไปภายในรูพรุน หรือช่องว่างของเส้นใยบริเวณผิวหน้าของกระดาษ ทำให้พื้นผิวเรียบขึ้น กระดาษประเภทเคลือบผิวที่พบเห็นได้มาก คือ กระดาษอาร์ต ซึ่งสามารถแบ่งออกได้เป็น กระดาษอาร์ตมัน และกระดาษอาร์ตด้าน

(3) การเคลือบผิวกระดาษ

กระดาษโดยทั่วไปที่ไม่มีการเคลือบผิวมักจะมีผิวหน้าที่ขรุขระ เมื่อนำไปใช้ในงานพิมพ์ ทำให้ได้งานพิมพ์ที่มีคุณภาพต่ำ จึงมีการเคลือบผิวกระดาษเพื่อเพิ่มคุณภาพงานพิมพ์บนกระดาษด้วยสารเคลือบผิว โดยองค์ประกอบของสารเคลือบผิวจะไหลเข้าสู่ช่องว่าง (void) บริเวณผิวหน้ากระดาษ หลังจากการอบแห้งและการขัดผิวแล้ว การเคลือบผิวจะส่งผลให้ผิวหน้าของกระดาษมีความเรียบเพิ่มขึ้น โดยมีองค์ประกอบของสารเคลือบกระดาษ คือ

(ก) สารยึด (adhesive) เป็นสารที่ช่วยให้เส้นใยและส่วนผสมอื่น ๆ ยึดติดกันได้ดี อีกทั้งช่วยให้ผิวหน้ายึดติดกับเนื้อกระดาษ

(ข) ตัวทำละลาย (solvent) ในที่นี้คือน้ำ เป็นสารที่ละลายสารยึด โดยเมื่อเติมตัวทำละลายลงไปจะทำให้ความหนืดของสารยึดลดลง

(ค) สารตัวเติม (fillers) ใช้เพื่อให้กระดาษมีความขาวและเพิ่มความเรียบ ความทึบแสง การรับหมึก ตลอดจนลดการซึมผ่านของของเหลว

(ง) สารเติมแต่ง (additives) เป็นสารเคมีที่ใส่ลงในปริมาณเล็กน้อยเพื่อเพิ่มสมบัติที่ต้องการในสารเคลือบผิว

กลไกการเกิดฟิล์มของสารเคลือบพอลิเมอร์ดิสเพิซชัน (polymer dispersion, water-based system) มี 3 ขั้นตอนหลัก ๆ คือ

(ก) การระเหยไปของน้ำ (water evaporation)

(ข) การจัดเรียงตัวอย่างหนาแน่นของอนุภาค (dense packing)

(ค) การเชื่อมต่อกัน (coalescence)

การจำแนกสูตรสารเคลือบผิวสามารถแบ่งได้เป็น 3 กลุ่ม คือ กลุ่มที่ไม่มีผงสี (pigment-free paper coating) กลุ่มที่มีผงสีปริมาณมาก (pigment-rich paper coating) ซึ่งมีถึง 80-90% และกลุ่มที่มีผงสีปริมาณน้อย (pigment-lean paper coating) ซึ่งมี 30-60% [11, 12] ในส่วนของงานวิจัยนี้เป็นกลุ่ม 1 คือ กลุ่มที่ไม่มีผงสี (pigment-free paper coating) วัตถุประสงค์เพื่อให้ได้คุณสมบัติการต้านทานน้ำเป็นพิเศษ

(4) อุปกรณ์เคลือบสาร (four-sided applicator) เป็นอุปกรณ์ที่ใช้ควบคุมความหนาของสารเคลือบ โดย four-sided applicator แต่ละด้านจะระบุความหนาไว้ วิธีการใช้งานคือวางวัสดุรองรับที่ต้องการเคลือบไว้บนที่มีพื้นผิวเรียบ ให้อุปกรณ์ด้านความหนาที่ต้องการไว้บนวัสดุรองรับ และทดสอบเคลือบไว้ด้านหน้าทิศทางที่จะทำการตั้งอุปกรณ์ จากนั้นตั้งอุปกรณ์ด้วยความเร็วสม่ำเสมอ และล้างทันทีเมื่อใช้งานเสร็จ [13]



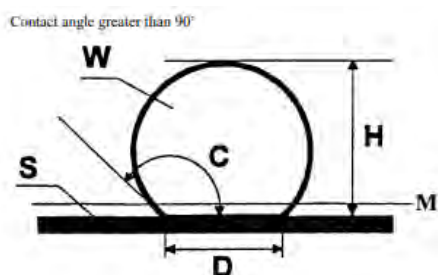
(ที่มาของรูปจากบริษัท ฮาร์ท เซ็นเตอร์ จำกัด)
รูปที่ 2-4 four-sided applicator

2.1.4 ค่ามุมสัมผัส

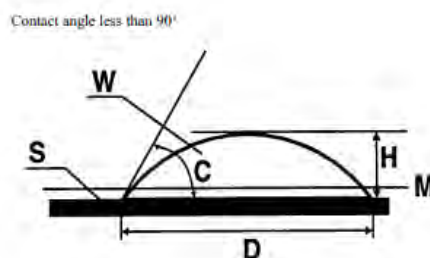
ค่ามุมสัมผัส (contact angle) คือ มุมที่หยดของของเหลวทำกับพื้นผิวโดยวัดจากรอยต่อระหว่างสามวัฏภาคสามารถ (three-phase boundary) ณ ภาวะสมดุลของของเหลวที่ทำมุมกับพื้นผิวของแข็งนั้น ซึ่งบอกความสามารถในการเปียกผิวของของเหลว เช่น น้ำ , น้ำมัน

ความสามารถในการเปียกผิวของของเหลวแบ่งออกเป็น 4 ประเภท [14] ได้แก่

- (1) ค่ามุมสัมผัส เท่ากับ 0 องศา คือ เกิดการแผ่ของหยดของเหลว เป็นการเปียกผิวสมบูรณ์
- (2) ค่ามุมสัมผัส อยู่ระหว่าง 0-90 องศา คือ เกิดการเปียกผิว
- (3) ค่ามุมสัมผัส อยู่ระหว่าง 90-180 องศา คือ เกิดการเปียกผิวไม่สมบูรณ์ หรือไม่เปียกผิว
- (4) ค่ามุมสัมผัส เท่ากับ 180 องศา คือ เกิด repellency หรือไม่เกิดการเปียกผิว



(ก)



(ข)

W คือ หยดน้ำ
S คือ ตัวอย่าง
H คือ ความสูงของหยดน้ำ
C คือ มุมสัมผัส
D คือ ความกว้างของพื้นผิวของ
มุมสัมผัสของหยดน้ำ
M คือ ความสูงต่ำสุดของหยดน้ำ
ที่สามารถวิเคราะห์ได้

(ที่มาของรูปจาก The TAPPI Standards Department. (2010). Surface wettability and absorbency of sheeted materials using an automated contact angle tester. TAPPI T 558 om-10.)

รูปที่ 2-5 มุมสัมผัสของน้ำเมื่อสัมผัสกับผิวของวัสดุแบบไม่ชอบน้ำและชอบน้ำ

2.1.5 การวิเคราะห์การแพร่ผ่านของของเหลวแบบไดนามิกส์

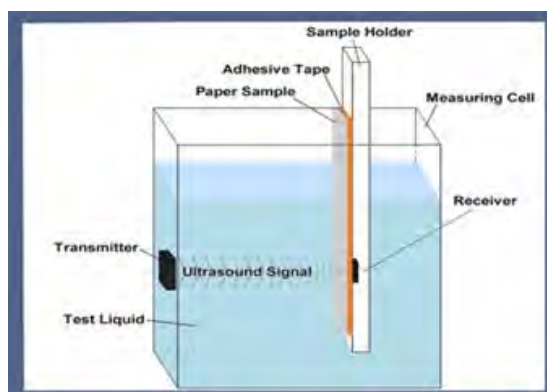
การวัดการซึมผ่านของของเหลวบนวัสดุ โดยเครื่อง penetration dynamic analysis (PDA) ใช้หลักการคือการปล่อยคลื่นย่านอัลตราโซนิก หรือ คลื่นเสียงที่มีความถี่สูงกว่า 20 KHz ซึ่งเป็นความถี่ที่สูงกว่าประสาทหูของมนุษย์จะรับรู้ ในทิศทางรูปแบบ Z (Z direction) ด้วยสัญญาณที่มีความถี่สูงพลังงานต่ำ ผ่านชิ้นงานตัวอย่างเข้าสู่ตัวรับสัญญาณ แล้วส่งผ่านสัญญาณ (received signal) ไปสู่คอมพิวเตอร์จากนั้นแปลผลออกมาเป็นกราฟความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์ความเข้มข้น (% intensity) กับเวลา โดยกราฟที่ได้สามารถอธิบายผลเป็นผลสัมพัทธ์ (relative results) ซึ่งผลที่ได้เป็นสมบัติเฉพาะตัว (characteristic) ของแต่ละตัวอย่างเมื่อเปรียบเทียบกับตัวกลางของเหลวเหมือนกัน ที่สภาวะการทดลองเดียวกัน

สาเหตุที่มีการนำเอาคลื่นย่านอัลตราโซนิกมาใช้งานเพราะว่าเป็นคลื่นที่มีทิศทาง ทำให้คลื่นเสียงสามารถลงไปยังเป้าหมายที่ต้องการได้โดยเจาะจง อัตราเร็วที่เสียงเดินทางได้นั้นอาจมีค่ามากขึ้น หรือน้อยลงขึ้นอยู่กับอุณหภูมิของตัวกลางเป็นหลัก และอาจได้รับอิทธิพลจากความชื้นของวัสดุบ้างเล็กน้อย แต่ไม่ขึ้นกับความดันอากาศ เนื่องจากการเดินทางของเสียงอาศัยการสั่นของโมเลกุลของตัวกลางดังนั้นเสียงจะเดินทางได้เร็วขึ้นหากตัวกลางมีความหนาแน่นมาก ทำให้เสียงเดินทางได้เร็วในของแข็ง แต่เดินทางไม่ได้ในอวกาศ เพราะอวกาศเป็นสุญญากาศจึงไม่มีโมเลกุลของตัวกลางอยู่ ดังนั้นเสียงเดินทางได้เร็วสุดในตัวกลาง ของแข็ง ของเหลว แก๊ส เรียงลำดับจากมากไปน้อย

(1) กลไกของการส่งผ่านของคลื่นย่านอัลตราโซนิกส์

การส่งผ่านของคลื่นย่านอัลตราโซนิกส์ผ่านชิ้นงานตัวอย่าง จะมีการดูดซับ (absorption) และการสะท้อน (reflection) ขึ้นกับอันตรกิริยา (interaction) ระหว่างวัสดุรองรับ (substrate) และของเหลว ซึ่งมีกลไกและหลักการดังตัวอย่างที่เกิดขึ้นกับวัสดุรองรับประเภทกระดาษ ดังนี้

ในระหว่างกระบวนการเปียก (wetting) ของของเหลวบนผิวหน้ากระดาษ (interface of paper and liquid) สัญญาณที่ได้รับ (received signal) จะเพิ่มขึ้น ในขณะที่การสะท้อน (reflection) ลดลง หลังจากนั้นของเหลวจะซึมผ่านเข้าไปในโครงสร้างของกระดาษ สัญญาณที่ได้รับ (received signal) ลดลง และการสะท้อน (reflection) เพิ่มขึ้น เนื่องจากมีอากาศถูกกัก (trapped air bubbles) ไว้ในโครงสร้างของกระดาษ เกิดการซึมผ่านของของเหลวที่ไม่สม่ำเสมอ เมื่อของเหลวซึมผ่านไปทั่วทั้งกระดาษ ทำให้สัญญาณที่ได้รับ (received signal) เพิ่มขึ้น และการกระเจิง (scattering) ลดลง เนื่องจากรูพรุนของกระดาษจะถูกเติมเต็มอย่างสมบูรณ์ด้วยของเหลว หลังจากนั้นความยืดหยุ่นของเส้นใย (elasticity of fibers) ลดลงเนื่องจากกระดาษถูกทำให้ชื้นด้วยของเหลว ทำให้สัญญาณที่ได้รับ (received signal) เพิ่มขึ้น และการแพร่ผ่าน (transmission) ลดลง [15]



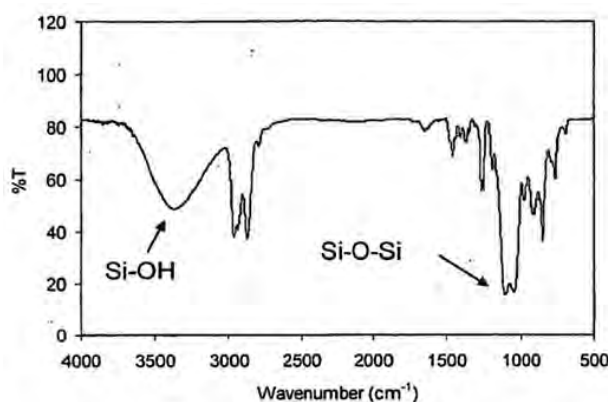
(ที่มาของรูปจาก บริษัท Emtec Electronic)

รูปที่ 2-6 องค์ประกอบการใช้คลื่นอัลตราโซนิกส์ในการวิเคราะห์การแพร่ผ่านของของเหลว

ดังนั้นจึงสามารถนำมาใช้เพื่อศึกษาสมบัติของวัสดุรองรับ เช่น กระดาษ หรือ พอลิเมอร์ชนิดอื่น ในแง่ของการซึมผ่าน (penetration), ดูดซับ (absorption) ของตัวกลางของของเหลว และความไม่ชอบน้ำ (hydrophobic property) ของวัสดุรองรับ โดยใช้น้ำเป็นตัวกลางของของเหลวในการทดสอบ อีกทั้งสามารถนำไปใช้งานเพื่อประเมินคุณภาพหรืองานวิจัยพัฒนาของกระดาษ เช่น ประสิทธิภาพการต้านทานการซึมน้ำของผิวกระดาษ ประสิทธิภาพการเคลือบตกแต่ง การพิมพ์ และการติดด้วยสารเชื่อมประสานหรือกาว เป็นต้น

2.1.6 เทคนิค Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)

FTIR เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์ จำแนกประเภทของสารอินทรีย์ สารอนินทรีย์ และพันธะเคมีหรือหมู่ฟังก์ชันในโมเลกุล โดยกระตุ้นสารด้วยพลังงานแสงในช่วงอินฟราเรดที่มีความยาวคลื่น $15\text{-}25 \times 10^6$ เมตร โดยมีหลักการทำงานคือเมื่อแสงผ่านเข้าสู่สาร พันธะเคมีในโมเลกุลของสารจะดูดกลืนพลังงานที่ค่าความยาวคลื่นหนึ่ง ๆ ทำให้เกิดการสั่นของโมเลกุล (molecular vibration) คอมพิวเตอร์จะประมวลผลโดยใช้สมการเชิงอนุพันธ์ที่เรียกว่า Fourier Transform ซึ่งจะคำนวณค่าพลังงานการสั่นของแต่ละพันธะเคมีที่เชื่อมกับโมเลกุลที่แตกต่างกันของแต่ละความยาวคลื่นออกมาเป็นสเปกตรัม เนื่องจากสารแต่ละชนิดให้ลักษณะของสเปกตรัมที่มีลักษณะเฉพาะจึงสามารถนำมาเปรียบเทียบกับข้อมูลที่มีอยู่เพื่อบ่งชี้ชนิดของสารตัวอย่างได้ โดยสามารถวิเคราะห์ได้ทั้งในเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณ [16, 17]



(ที่มาของรูปจาก Mitsui Chemical)

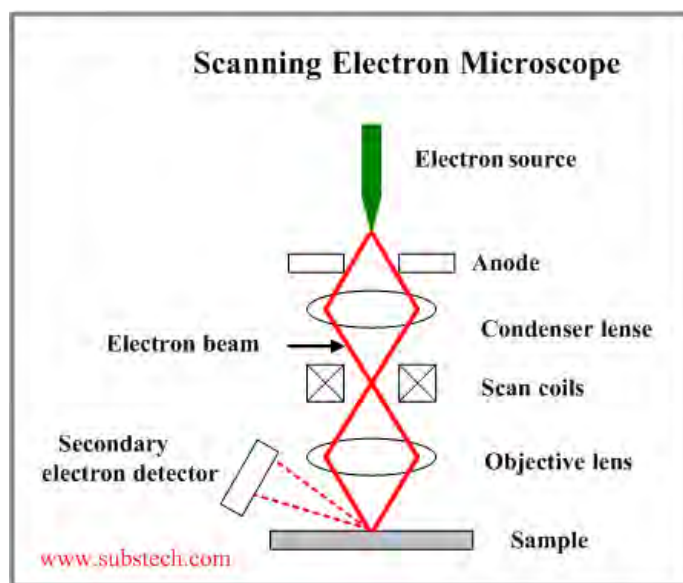
รูปที่ 2-7 ตัวอย่างสเปกตรัม FTIR จากวัสดุเคลือบแข็งซิลเลน

จากรูปที่ 2-7 เป็นตัวอย่างสเปกตรัมการเคลือบแข็งซิลเลน (silane hard coating) สองพีคที่สำคัญที่พิจารณาในสเปกตรัมนี้ ได้แก่ I.บรอดแบนด์ของหมู่ซิลานอล (silanol groups) ที่ $3400 - 3300 \text{ cm}^{-1}$ ซึ่งเกิดขึ้นในตำแหน่งที่คล้ายกับพีคของ OH ในเซลล์ูโลสที่พบในธรรมชาติ และ II.พีคของ Si-O ที่ $1,050 - 1100 \text{ cm}^{-1}$ ซึ่งสัมพันธ์กับ Si-O ใน Si-O-Si crosslinking [18]

2.1.7 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM) เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่ใช้ในการศึกษารายละเอียดลักษณะพื้นผิวของตัวอย่าง เช่น ลักษณะพื้นผิวด้านนอกของเนื้อเยื่อและเซลล์ หน้าที่ของวัสดุ เป็นต้น โดยมีแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนซึ่งทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนเพื่อป้อนให้กับระบบ และทำงานภายใต้สภาวะที่เป็นสุญญากาศสูง อิเล็กตรอนจะผ่านเลนส์รวมแสง

(condenser lens) หลังจากนั้นลำอิเล็กตรอนจะถูกปรับระยะโฟกัสโดยเลนส์ใกล้วัตถุ (objective lens) อีกทั้งมีสแกนนิ่งคอยล์ (scanning coil) ที่ควบคุมให้อิเล็กตรอนส่องกราดไปมาบนตัวอย่างตามกำลังขยายที่เลือกใช้ อิเล็กตรอนจะหลุดจากผิวของตัวอย่างเข้าสู่หัววัด การสร้างภาพทำได้โดยการตรวจวัดอิเล็กตรอนที่สะท้อนจากพื้นผิวหน้าของตัวอย่างซึ่งภาพที่ได้จะเป็นลักษณะของ 3 มิติ [19]



(ที่มาของรูปจาก substech)

รูปที่ 2-8 ส่วนประกอบและการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.2.1 ตัวอย่างงานวิจัยเกี่ยวกับการศึกษาการดัดแปรนาโนเซลลูโลส (nanocellulose) ให้มีสมบัติไม่ชอบน้ำด้วยสารซิลเลน (silane)

จากการสืบค้นงานวิจัยที่ผ่านมา พบว่ามีงานวิจัยมากมายที่ได้ทำการดัดแปรเซลลูโลสด้วยสารซิลเลน ซึ่งแต่ละงานวิจัยได้ใช้ซิลเลนชนิดต่าง ๆ ที่มีหมู่ฟังก์ชันแตกต่างกันในการปรับปรุงสมบัติไม่ชอบน้ำของเซลลูโลส โดยในปี ค.ศ.2019 Yu และคณะ [20] ได้พัฒนาวิธีการที่ง่ายและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม โดยดัดแปรเซลลูโลสชนิดไมโครคริสตัลไลน์เซลลูโลส (microcrystalline cellulose, MCC) และเซลลูโลสนาโนคริสตัล (cellulose nanocrystal, CNC) ด้วยการนำไปทำปฏิกิริยากับไอของออร์แกนอซิลเลน (organosilanes) หลายชนิด อาทิ เมทิลไตรเมทอกซีซิลเลน (methyltrimethoxysilane) และ เอ็นโดเดซิลไตรเมทอกซีซิลเลน (*n*-dodecyltrimethoxysilane) เพื่อผลิตวัสดุเซลลูโลสที่ไม่ชอบน้ำสำหรับการใช้งานในอุตสาหกรรม นอกจากนี้ ในปี ค.ศ.2004 Abdelmouleh และคณะ [21] ได้ทำการดัดแปรเส้นใยเซลลูโลสด้วย

เฮกซะเดซิลไตรเมทอกซีไซเลน (hexadecyltrimethoxysilane) ให้มีสมบัติไม่ชอบน้ำเพื่อใช้เป็นสารเสริมแรงในวัสดุคอมโพสิต ทุกงานวิจัยที่กล่าวมาข้างต้นสามารถดัดแปรเซลลูโลสให้มีสมบัติไม่ชอบน้ำได้ และนำไปใช้ประโยชน์ได้ตามวัตถุประสงค์ของแต่ละงานวิจัย

2.2.2 ตัวอย่างงานวิจัยเกี่ยวกับการศึกษาการนำนาโนเซลลูโลสและสารไซเลนมาใช้ในอุตสาหกรรมบรรจุภัณฑ์ ดังนี้

จากการสืบค้นงานวิจัยที่ผ่านมา พบว่ามีงานวิจัยมากมายได้นำนาโนเซลลูโลสและสารไซเลนมาใช้ในอุตสาหกรรมบรรจุภัณฑ์ ในปี ค.ศ. 2017 A. Jabbar และคณะ [22] ได้นำนาโนเซลลูโลสมาใช้เคลือบบนพื้นผ้าปอกระเจา โดยผ้าปอกระเจาที่เคลือบด้วยนาโนเซลลูโลสจะถูกใช้เป็นตัวเสริมแรงในกรีนอีพอกซีพอลิเมอร์ (green epoxy polymer) เพื่อสร้างเป็นวัสดุคอมโพสิตและปรับปรุงคุณสมบัติเชิงกลของวัสดุเชิงประกอบอีพอกซี โดยความแข็งแรงและความเหนียวเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของนาโนเซลลูโลส ในปีเดียวกันนี้ Hubbe และคณะ [23] ได้รวบรวมงานวิจัยต่าง ๆ เกี่ยวกับการใช้นาโนเซลลูโลส โดยเฉพาะอย่างยิ่งเซลลูโลส Nanofibrillated cellulose (NFC), Cellulose nanocrystal (CNC), และ Bacteria cellulose (BC) ในรูปแบบฟิล์มและวัสดุเคลือบผิวในบรรจุภัณฑ์ ซึ่งชี้ให้เห็นถึงกลยุทธ์ที่มีแนวโน้มในการเตรียมวัสดุบรรจุภัณฑ์ที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมโดยใช้ประโยชน์จากชั้นนาโนเซลลูโลสเพื่อแข่งขันกับบรรจุภัณฑ์ที่เตรียมจากวัสดุพลาสติกสังเคราะห์ โดยการใช้ชั้นนาโนเซลลูโลสจะช่วยเพิ่มคุณสมบัติของบรรจุภัณฑ์ เช่น ลดการซึมผ่านของไอน้ำ ป้องกันการซึมผ่านของก๊าซ เป็นต้น นอกจากนี้ ในปี ค.ศ. 2015 S. Mallakpour และคณะ [24] ได้นำอนุภาคนาโนโลหะออกไซด์ (NPs) มาปรับปรุงผิวหน้าด้วยสารเชื่อมประสานต่าง ๆ ซึ่งหนึ่งในนั้นคือสารไซเลน โดยทำให้ลดการจับตัวเป็นก้อนและลดแรงที่ผิว ป้องกันการเกิดการเกาะกลุ่มของโลหะออกไซด์ อนุภาคนาโนโลหะออกไซด์มักถูกใช้ในการใช้งานที่หลากหลายในด้านต่าง ๆ เช่น บรรจุภัณฑ์อาหาร เป็นต้น จากการศึกษาวิจัยในอดีตที่ผ่านมา พบว่า นาโนเซลลูโลสและไซเลนสามารถนำมาใช้ในการทำบรรจุภัณฑ์ได้ อีกทั้งยังให้คุณสมบัติของบรรจุภัณฑ์ที่ดีและสามารถใช้ประโยชน์ได้ตามวัตถุประสงค์ของแต่ละงานวิจัย

บทที่ 3

การทดลอง

3.1 วัสดุและสารเคมี

- 3.1.1 น้ำกลั่น
- 3.1.2 กรดแอซิติค (acetic acid)
- 3.1.3 แอลกอฮอล์บริสุทธิ์ (absolute alcohol)
- 3.1.4 เส้นใยนาโนเซลลูโลสที่ได้จากการสกัดลำต้นกล้วย จากงานวิจัยก่อนหน้า [25]
- 3.1.5 สารไซเลน (silanes) ได้แก่ เฮกซะเดคซิลไตรเมทอกซีไซเลน (hexadecyltrimethoxysilane) และ เอ็นออกทิลไตรเอทอกซีไซเลน (*n*-octyltriethoxysilane)
- 3.1.6 กระจกถ่ายเอกสาร ยี่ห้อ Double A น้ำหนัก 80 กรัม/ตารางเมตร
- 3.1.7 กระจกกล่องขาวเคลือบหลังขาว (coated white back duplex) ยี่ห้อ SCG น้ำหนัก 310 กรัม/ตารางเมตร

3.2 วัสดุและเครื่องมือ

- 3.2.1 ตู้อบลมร้อน Memmert รุ่น UNF 400
- 3.2.2 เครื่องกวนสารให้ความร้อน (hot plate)
- 3.2.3 เครื่องปั่นเหวี่ยง ยี่ห้อ NUVE รุ่น NF 200
- 3.2.4 เครื่องชั่งสามตำแหน่ง ยี่ห้อ Mettler Toledo รุ่น ML-series
- 3.2.5 เครื่องบดผสมแรงดันสูง (LM20, Microfluidizer, Westwood, MA)
- 3.2.6 เครื่องวัดมุมสัมผัส (contact angle) (CA-A, FACE, Japan)
- 3.2.7 เครื่อง Penetration Dynamic Analyzer หรือ PDA (PDA.C02 MST, Emtec, Germany)
- 3.2.8 เครื่อง Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy หรือ ATR-FTIR (Spectrum One, Perkin Elmer, Norwalk, CT)
- 3.2.9 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด หรือ SEM (JSM-IT-500HR, JEOL, Peabody, MA)
- 3.2.10 กระจกพรอยด์
- 3.2.11 กระจกวัดค่าพีเอช (pH paper) ยี่ห้อ Merck, Germany
- 3.2.12 ตัวหนีบกระจก

- 3.2.13 จานเพาะเชื้อ
- 3.2.14 เทอร์โมมิเตอร์
- 3.2.15 หลอดหยด (dropper)
- 3.2.16 แท่งแก้วคนสาร (stirring rod)
- 3.2.17 กระจกตวงขนาด 10 และ 50 มิลลิลิตร
- 3.2.18 อุปกรณ์เคลือบสาร (four-sided applicator)
- 3.2.19 หลอดเข็นตริฟิวก์พลาสติก (centrifuge tubes) ขนาด 15 มิลลิลิตร
- 3.2.20 กระจกปิดสไลด์ (cover glass) ขนาด 18x18 ตารางมิลลิเมตร
- 3.2.21 ช้อนตักสาร แบบพลาสติกและสแตนเลส (spatula)
- 3.2.22 ปีกเกอร์ขนาด 1000, 250, 100, 50 และ 25 มิลลิลิตร
- 3.2.23 แผ่นกระจก
- 3.2.24 ขวดแก้วที่มีฝาปิด
- 3.2.25 แท่งแม่เหล็กกวนสาร (magnetic stirring bars) ขนาด 40 และ 15 มิลลิเมตร

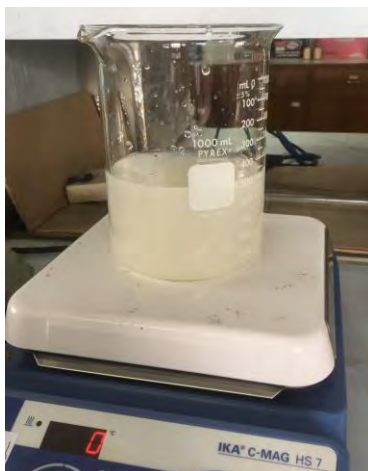
3.3 วิธีการทดลอง

3.3.1 เตรียมเส้นใยนาโนเซลลูโลส

(1) เตรียมเส้นใยนาโนเซลลูโลสที่ความเข้มข้น 0.5 % w/v ในตัวกลางน้ำ โดยใช้เส้นใยนาโนเซลลูโลสความเข้มข้นเริ่มต้นที่ 1.5 % w/v ปริมาตร 145 มิลลิลิตร ใส่ในปีกเกอร์ขนาด 1000 มิลลิลิตร จากนั้นเติมน้ำกลั่นเพิ่มลงไปให้มีปริมาตรรวมเป็น 435 มิลลิลิตร

(2) ใส่แท่งแม่เหล็กกวนสารขนาด 40 มิลลิเมตร ลงไปในปีกเกอร์ที่มีเส้นใยนาโนเซลลูโลสที่ปรับความเข้มข้นแล้ว จากนั้นนำไปกวนบน hot plate เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ดังรูปที่ 3-1 (ก) แบ่งใส่ขวดแก้ว 3 ขวด แต่ละขวดมีปริมาตร 145 มิลลิลิตร ดังรูปที่ 3-1 (ข)

(3) นำเส้นใยนาโนเซลลูโลสที่แบ่งใส่ขวดแก้วทั้ง 3 ขวด ไปทำให้เป็นเนื้อเดียวกัน (homogenize) ด้วยเครื่องบดผสมแรงดันสูง ระดับแรงดันสูงสุดที่ใช้อยู่ที่ 30,000 psi โดยแต่ละขวดใช้เวลา 1 ชั่วโมง ดังรูปที่ 3-1 (ค-ง) จะได้เส้นใยนาโนเซลลูโลสที่พร้อมนำไปตัดแปรร



(ก)



(ข)



(ค)



(ง)

รูปที่ 3-1 ขั้นตอนการเตรียมเส้นใยนาโนเซลลูโลส

3.3.2 ทดลองเตรียมสารละลายไฮเลนที่ใช้ตัดแปรรานาโนเซลลูโลส

- (1) เตรียมสารละลายกรดแอซิดิกความเข้มข้น 30 % v/v โดยการเติมน้ำกลั่น 14 มิลลิลิตร และกรดแอซิดิก 6 มิลลิลิตร
- (2) เตรียมสารละลายไฮเลนความเข้มข้น 4% w/v โดยใช้ hexadecyltrimethoxysilane 4 สูต และใช้ *n*-octyltriethoxysilane 4 สูต แต่ละสูตใช้ไฮเลน 2 กรัม ทำให้สารละลายรวมเท่ากับ 50 มิลลิลิตร ดังรูปที่ 3-2 (ก-ข)

สูตรที่ 1 ชั่งน้ำกลั่น 15 กรัม ชั่งไซเลน 2 กรัม นำน้ำกลั่นที่ชั่งไปกวนบน hot plate ค่อย ๆ หยดไซเลนที่ชั่งไว้ทีละหยดจนหมด จากนั้นหยดแอลกอฮอล์บริสุทธิ์ ทำให้ปริมาตรรวม เป็น 50 มิลลิลิตร ปรับ pH ด้วยสารละลายกรดแอสติกจำนวน 7 หยด

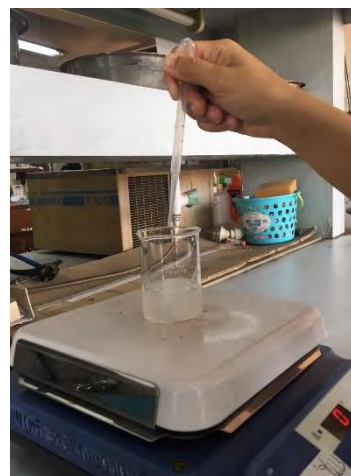
สูตรที่ 2 ชั่งน้ำกลั่น 5 กรัม ชั่งไซเลน 2 กรัม นำน้ำกลั่นที่ชั่งไปกวนบน hot plate ค่อย ๆ หยดไซเลนที่ชั่งไว้ทีละหยดจนหมด จากนั้นหยดแอลกอฮอล์บริสุทธิ์ ทำให้ปริมาตรรวม เป็น 50 มิลลิลิตร ปรับ pH ด้วยสารละลายกรดแอสติกจำนวน 7 หยด

สูตรที่ 3 ชั่งน้ำกลั่น 2 กรัม ชั่งไซเลน 2 กรัม นำน้ำกลั่นที่ชั่งไปกวนบน hot plate ค่อย ๆ หยดไซเลนที่ชั่งไว้ทีละหยดจนหมด จากนั้นหยดแอลกอฮอล์บริสุทธิ์ ทำให้ปริมาตรรวม เป็น 50 มิลลิลิตร ปรับ pH ด้วยสารละลายกรดแอสติกจำนวน 7 หยด

สูตรที่ 4 ชั่งน้ำกลั่น 2 กรัม ชั่งไซเลน 2 กรัม นำน้ำกลั่นที่ชั่งไปกวนบน hot plate ค่อย ๆ หยดไซเลนที่ชั่งไว้ทีละหยดจนหมด จากนั้นหยดแอลกอฮอล์บริสุทธิ์ ทำให้ปริมาตรรวม เป็น 50 มิลลิลิตร (ไม่มีการปรับค่า pH)



(ก)



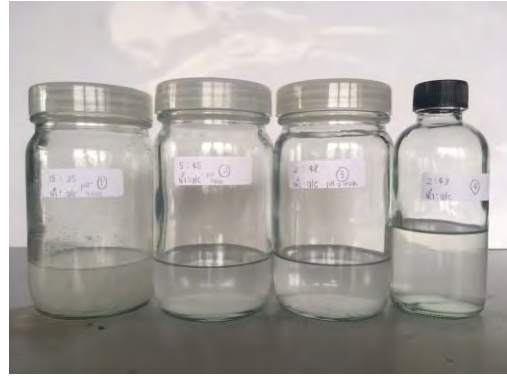
(ข)

รูปที่ 3-2 ขั้นตอนการเตรียมสารละลายไซเลน

การเตรียมสารละลายไซเลนโดยใช้ hexadecyltrimethoxysilane สูตรที่ 1 - 3 มีตะกอนสีขาวเกิดขึ้น ดังรูปที่ 3-3 (ก-ข) แสดงให้เห็นว่าไซเลนเกิดปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์บริสุทธิ์และน้ำกลั่นที่ใช้เจือจาง ส่วนสารละลายไซเลนสูตรที่ 4 ใสเป็นเนื้อเดียวกัน แสดงให้เห็นว่าไซเลนสามารถละลายได้ในแอลกอฮอล์บริสุทธิ์ และน้ำกลั่นที่เติมลงไป จึงเลือกใช้ไซเลนสูตรที่ 4 และสารละลายไซเลนที่ได้จากการเตรียมโดยใช้ *n*-octyltriethoxysilane ใสเป็นเนื้อเดียวกันทั้ง 4 สูตร จึงเลือกใช้สูตรที่ 3 ในการเตรียมสารละลายไซเลนเพื่อนำไปตัดแปรงเส้นใยนาโนเซลลูโลส



(ก)



(ข)

รูปที่ 3-3 สารละลายไซเลนที่ใช้ hexadecyltrimethoxysilane 4 สูตร



รูปที่ 3-4 สารละลายไซเลนที่ใช้ *n*-octyltriethoxysilane (ซ้าย)
และสารละลายไซเลนที่ใช้ hexadecyltrimethoxysilane (ขวา) สูตรที่ 3

3.3.3 ดัดแปรเส้นใยนาโนเซลลูโลสด้วยสารไซเลน

(1) นำสารละลายไซเลนที่เลือกสูตรจากการทดลองเตรียมในการทดลองที่ 3.3.2 ไปผสมกับเส้นใยนาโนเซลลูโลสในอัตราส่วนเส้นใยนาโนเซลลูโลส (น้ำหนักแห้ง) ต่อไซเลนบริสุทธิ์ที่ 1 : 0.5 1 : 1 และ 1 : 2 โดยปริมาตร ดังนี้

1 : 0.5

เส้นใยนาโนเซลลูโลสความเข้มข้น 0.5% ปริมาตร 50 มิลลิลิตร

สารละลายไซเลน ปริมาตร 3.125 มิลลิลิตร

1 : 1

เส้นใยนาโนเซลลูโลสความเข้มข้น 0.5% ปริมาตร 50 มิลลิลิตร

สารละลายไซเลน ปริมาตร 6.25 มิลลิลิตร

1 : 2

เส้นใยนาโนเซลลูโลสความเข้มข้น 0.5% ปริมาตร 50 มิลลิลิตร

สารละลายไซเลน ปริมาตร 12.5 มิลลิลิตร

(2) ทำการตัดแปรเส้นใยนาโนเซลลูโลสโดยใช้สารละลายไซเลน hexadecyltrimethoxysilane สูตรที่ 4 ตามอัตราส่วนที่กำหนด และทำการตัดแปรเส้นใยนาโนเซลลูโลสโดยใช้สารละลายไซเลน *n*-octyltriethoxysilane สูตรที่ 3 เช่นเดียวกัน จากนั้นทำการกวนให้เข้ากันโดยใช้ hot plate เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ดังรูปที่ 3-5 และ 3-6 ใช้กระดาษฟรอยด์ปิดปากบีกเกอร์ป้องกันไม่ให้สิ่งแปลกปลอมตกลงไป และเจาะรูเพื่อให้แอลกอฮอล์ซึ่งเป็นผลพลอยได้ (by product) ของปฏิกิริยาระเหยออกไปได้ ทั้งสารละลายไซเลนผสมเส้นใยนาโนเซลลูโลสไว้ข้ามคืนเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาอย่างสมบูรณ์ แล้วทำการเคลือบกระดาษในวันถัดไปทันที

(3) เตรียมเส้นใยนาโนเซลลูโลสที่ไม่ผสมกับสารไซเลนเพื่อใช้เป็นตัวควบคุม (control)



รูปที่ 3-5 เส้นใยนาโนเซลลูโลสที่ทำการตัดแปรด้วย *n*-octyltriethoxysilane



รูปที่ 3-6 เส้นใยนาโนเซลลูโลสที่ทำการดัดแปรด้วย hexadecyltrimethoxysilane

ตารางที่ 3-1 ชื่อตัวอย่างเส้นใยนาโนเซลลูโลสที่ดัดแปรและไม่ดัดแปรด้วยไซเลนในแต่ละอัตราส่วน

ชื่อตัวอย่าง	hexadecyltrimethoxysilane	<i>n</i> -octyltriethoxysilane	อัตราส่วน นาโนเซลลูโลส : ไซเลน
control	-	-	-
164 - 1	/		1 : 0.5
164 - 2	/		1 : 1
164 - 3	/		1 : 2
294 - 1		/	1 : 0.5
294 - 2		/	1 : 1
294 - 3		/	1 : 2

3.3.4 เตรียมสารเคลือบนาโนเซลลูโลส

นำนาโนเซลลูโลสที่ดัดแปรด้วยสารละลายไซเลนแต่ละอัตราส่วนและไม่ผ่านการดัดแปรไปปั่นเหวี่ยงความเร็วสูง (centrifuge) ดังรูปที่ 3-7 โดยแบ่งใส่หลอดเข็นตริฟิวก์ หลอดละ 13 มิลลิลิตร ดังรูปที่ 3-8 จากนั้นนำไปปั่นเหวี่ยงความเร็วสูง โดยตั้งค่าความเร็วที่ 5000 rpm เพื่อเตรียมเป็นสารเคลือบนาโนเซลลูโลส ซึ่งมีลักษณะเป็นของเหลวข้นหนืดคล้ายเจล โดยใช้หลักการปั่นเหวี่ยงความเร็วสูงในการเพิ่มความหนืดและเพิ่มความเข้มข้นของสารแขวนลอยนาโนเซลลูโลสจาก 0.5 % w/v เป็น 1.6 % w/v ซึ่งภายหลังการปั่นเหวี่ยง น้ำส่วนบนจะถูกกำจัดออกโดยมีเป้าหมายเพื่อ

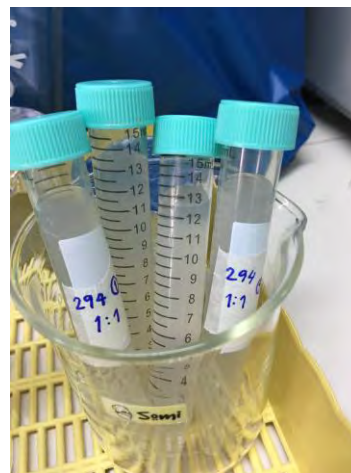
ลดปริมาตรจาก 13 มิลลิลิตร เป็น 4 มิลลิลิตร ซึ่งสารแขวนลอยนาโนเซลลูโลสที่ตัดแปรด้วยสารละลายไฮเลนต่างชนิดและต่างอัตราส่วนใช้เวลาในการลดปริมาตรที่แตกต่างกัน ดังตารางต่อไปนี้

ตารางที่ 3-2 เวลาในการปั่นเหวี่ยงความเร็วสูงของสารแขวนลอยนาโนเซลลูโลสก่อนและหลังการตัดแปรด้วยไฮเลน

ชื่อตัวอย่าง	เวลาที่ใช้ (นาที)
control	120
164 - 1	210
164 - 2	150
164 - 3	180
294 - 1	60
294 - 2	120
294 - 3	230



รูปที่ 3-7 เครื่องปั่นเหวี่ยงความเร็วสูง



รูปที่ 3-8 นาโนเซลลูโลสที่ตัดแปรด้วยสารละลายไฮเลนก่อนการปั่นเหวี่ยงความเร็วสูง

3.3.5 เคลือบนาโนเซลลูโลสบนกระดาษ

(1) นำสารเคลือบนาโนเซลลูโลสที่เตรียมได้จากข้อ 3.3.4 ไปเคลือบ

(ก) กระดาษถ่ายเอกสาร เพื่อนำไปทดสอบวัดค่ามุมสัมผัส (contact angel)

(ข) กระดาษกล่องขาวเคลือบหลังขาว (coated white back duplex) เพื่อนำไปทดสอบวัดค่าการแพร่ผ่านของน้ำแบบไดนามิกส์ (PDA) และวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีโดยเทคนิค Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

ใช้ช้อนตักสารตักสารเคลือบนาโนเซลลูโลสลงบนกระดาษในปริมาณที่เหมาะสม จากนั้นใช้อุปกรณ์เคลือบสาร (four-sided applicator) ด้านที่กำหนดความหนา 5 ไมครอน ปาดให้สารเคลือบเคลือบลงบนกระดาษตามความหนาที่กำหนด ดังรูปที่ 3-9 (ก)

(2) นำกระดาษที่เคลือบด้วยสารเคลือบนาโนเซลลูโลสแล้ว ไปยึดกับแผ่นกระจกด้วยตัวหนีบกระดาษ เพื่อไม่ให้กระดาษหดระหว่างทำการอบ จากนั้นนำไปอบด้วยตู้อบลมร้อนที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส ใช้เวลาในการอบ 5 นาที ดังรูปที่ 3-9 (ข-ค)

(3) จากนั้นนำกระดาษที่เคลือบแล้วไปบ่ม (aging) ภายใต้สภาวะที่มีความชื้นสูงในตู้อบลมร้อนที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ใช้เวลาในการอบ 2 ชั่วโมง เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาคอนเดนเซชัน (condensation) ของนาโนเซลลูโลสที่ติดแปรด้วยไฮเลนได้อย่างสมบูรณ์ ดังรูปที่ 3-9 (ง)



(ก)



(ข)

รูปที่ 3-9 ขั้นตอนการเคลือบนาโนเซลลูโลสบนกระดาษ



(ค)



(ง)

รูปที่ 3-9 ขั้นตอนการเคลือบนาโนเซลลูโลสบนกระดาษ (ต่อ)

3.3.6 วิเคราะห์สมบัติเส้นใยนาโนเซลลูโลสที่ตัดแปรด้วยไซเลน

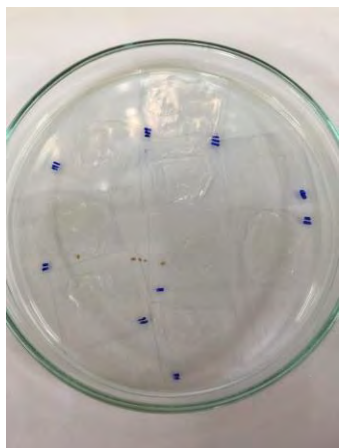
(1) วิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

(ก) ใช้หลอดหยดดูดสารเคลือบนาโนเซลลูโลสก่อนและหลังการตัดแปรด้วยไซเลนหยดลงบนกระดาษปิดสไลด์ จากนั้นเคาะเพื่อให้สารเคลือบแผ่เป็นลักษณะบาง ๆ ให้ทั่วทั้งแผ่น ดังรูปที่ 3-10 (ก) ทิ้งไว้ให้แห้งในโถดูดความชื้นเป็นเวลา 1 วัน

(ข) นำตัวอย่างที่เตรียมได้จากข้อ (ก) ติดลงบนแท่นติดชิ้นงาน (specimen stub) โดยใช้เทปกาวสองหน้าเป็นตัวยึดระหว่งแท่นติดชิ้นงานกับตัวอย่างที่เตรียมไว้ โดยให้ด้านที่มีสารเคลือบอยู่ด้านบน จากนั้นใช้คีมคีบหักกระดาษปิดสไลด์ส่วนที่ไม่ต้องการออกดังรูปที่ 3-10 (ข) ใช้ปากกาเขียนชื่อตัวอย่าง (ตารางที่ 3-1) แต่ละอันเพื่อไม่ให้เกิดความผิดพลาดในการวิเคราะห์ผลการทดสอบ

(ค) นำตัวอย่างที่เตรียมได้จากข้อ (ข) ไปส่องด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ที่กำลังขยาย 25000 เท่า โดยหลักการจะใช้อิเล็กตรอนเป็นแหล่งกำเนิดในการส่องสว่าง ทำงานภายใต้สภาวะสุญญากาศสูง มี condenser และ objective lens เป็นสนามแม่เหล็กไฟฟ้า และมี scanning coil ควบคุมให้อิเล็กตรอนกราดไปมาบนตัวอย่างตามกำลังขยายที่ต้องการ จากนั้นอิเล็กตรอนที่หลุดจากผิวตัวอย่างจะเข้าสู่หัววัดและถูกแปลงสัญญาณภาพปรากฏบนจอภาพ

(ง) ได้ไฟล์ภาพลักษณะพื้นผิวของเส้นใยนาโนเซลลูโลสของแต่ละตัวอย่าง นำไปวัดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางด้วยโปรแกรม ImageJ โดยแต่ละตัวอย่างทำการวัด 5 ครั้ง



(ก)



(ข)

รูปที่ 3-10 ตัวอย่างสารเคลือบนาโนเซลลูโลสก่อนนำไปส่องด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

(2) วิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีโดยเทคนิค Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

(ก) นำกระดาษกล่องที่เคลือบด้วยสารเคลือบนาโนเซลลูโลสจากข้อ 3.3.5 โดยเลือกตัวอย่างที่นำไปทดสอบ ได้แก่ control, 164 - 3, 294 - 3 ชื่อตัวอย่าง (ตารางที่ 3-1) มาตัดเป็นชิ้นขนาด 2×2 ตารางเซนติเมตร

(ข) นำตัวอย่างที่เตรียมได้จากข้อ (ก) ไปใส่ที่เครื่อง ATR-FTIR ที่ใช้ทำความสะอาดแล้วเพื่อไม่ให้มีฝุ่นเกาะ ซึ่งอาจทำให้การวิเคราะห์ผลคลาดเคลื่อนได้

(ค) ใช้โปรแกรม OMNIC ในการวิเคราะห์ผล ตั้งค่า parameter กำหนดช่วงความยาวคลื่นที่ $500-4000 \text{ cm}^{-1}$ โดยหลักการที่ใช้คือการสั่นของโมเลกุล ซึ่งจะใช้แหล่งกำเนิดแสงอินฟราเรดความยาวคลื่นช่วงกลางในการส่งสัญญาณ โดยแบบ ATR จะเป็นเทคนิคการสะท้อนของแหล่งกำเนิดแสงอินฟราเรดผ่านเข้าไปยังตัวอย่าง เกิดการหักเหขึ้นภายในระหว่างตัวอย่างกับ crystal ซึ่งสัญญาณพิคแท้ๆ จะถูกย่ำหลายครั้ง ทำให้มีสัญญาณรบกวนน้อย ดังนั้นการใช้เทคนิค ATR จะทำให้ได้สเปคตรัมที่ชัดเจน ความถี่ถูกต้องแม่นยำ

(ง) export ไฟล์ csv ออกมาแล้วนำไปแปลงค่าเป็นไฟล์ excel นำค่าที่ได้ไปสร้างกราฟเพื่อวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมี



รูปที่ 3-11 เครื่อง ATR-FTIR

3.3.7 ทดสอบสมบัติของกระดาษเคลือบ

(1) วัดค่ามุมสัมผัส

(ก) ตัดกระดาษถ่ายเอกสารที่เคลือบด้วยสารเคลือบนาโนเซลลูโลสจากข้อ 3.3.5 ขนาด กว้าง 1 เซนติเมตร ยาว 2 เซนติเมตร

(ข) วางกระดาษที่ตัดลงบนแผ่นสำหรับวางตัวอย่างบนเครื่องวัดมุมสัมผัส

(ค) ใช้เข็มฉีดยาดูดน้ำกลั่น แล้วนำไปสวมเข้ากับหัว droplet regular จากนั้นนำไปติดตั้งเข้ากับหัวเครื่องวัดมุมสัมผัส

(ง) ปลอ่ยหยดน้ำกลั่นจากเข็มฉีดยา โดยหมุน microhead ของ droplet regular ให้ได้ ปริมาณ 5 ไมโครลิตร แล้วเลื่อนปลายเข็มฉีดยาลงมาแตะผิวหน้ากระดาษ เพื่อให้ น้ำกลั่นมาเกาะ บนผิวหน้ากระดาษ

(จ) ทำการวัดค่ามุมสัมผัส โดยการอ่านค่าทั้งด้านซ้ายและด้านขวาของหยด

(ฉ) ทำการทดลองซ้ำ (ก)-(จ) เปลี่ยนตัวอย่างตามตารางที่ 3-1 โดยแต่ละตัวอย่าง ทำซ้ำ 3 ครั้ง

(2) วัดค่าการซึมผ่านของน้ำบนกระดาษด้วยเครื่องวิเคราะห์การแพร่ผ่านแบบไดนามิกส์ (PDA)

(ก) เตรียมเครื่องก่อนใช้งาน

1. ปรับ Program NO. ไปที่ #4
2. เสียบสายไฟและสายความถี่ Sensor
3. ใส่ น้ำกลั่นในภาชนะวัดให้ถึงระดับของหมุดบอกระดับ

4. เปิดเครื่องทิ้งไว้อย่างน้อย 10 นาที ก่อนทำการวัด และควรกำจัดฟองอากาศในน้ำกลั่นที่ใช้เป็นตัวกลาง และฟองอากาศที่ตัวตรวจจับ ก่อนการทดสอบ

5. เลือกคลื่นความถี่ 2MHz เนื่องจากใช้กับกระดาษที่ความหนาทั่วไป ข้อมูลที่ได้มีความละเอียดกว่า 1MHz

(ข) เตรียมตัวอย่างก่อนทดสอบ

1. ทำตัวจับตัวอย่างให้แห้งสนิท
2. ใช้อุปกรณ์วัดขนาดตัวอย่างช่วยในการฉีกตัวอย่างกระดาษให้ได้ขนาดพอดีกับเทปกาว
3. ติดเทปกาวสองหน้าไปที่จุดบอกตำแหน่ง สังเกตปลายเทปจะมีส่วนที่ไม่มีกาว เพื่อระบุตำแหน่งปลาย ซึ่งจะเลยจากขอบล่างมาประมาณ 1 มิลลิเมตร
4. ใช้ลูกกลิ้งยางกลิ้งทับเพื่อฟองอากาศ
5. ลอกเทปกาวออกแล้วติดตัวอย่างกระดาษลงบนเทปกาว โดยขอบล่างของกระดาษต้องไม่เกินขอบล่างของเทปกาว เพื่อป้องกันการเกิดฟองอากาศขณะทดสอบ
6. วางแผ่นกระดาษสะอาดทับหน้าตัวอย่าง แล้วใช้ลูกกลิ้งยางกลิ้งทับเพื่อไล่ฟองอากาศ

(ค) เตรียมเครื่องคอมพิวเตอร์ก่อนการทดสอบ

1. เปิดโปรแกรม “Emtec” ที่หน้า Desktop
2. Tab “Setup” > กด Scan interface > กด Yes
3. Tab “Measurement” > กด Change เพื่อตั้งชื่อไฟล์ > เลือก Attach label to file name > กด Next
4. Tab “Measurement” > ตั้งชื่อตัวอย่าง > ใส่จำนวนทดสอบซ้ำต่อหนึ่งตัวอย่าง > กด Next
5. เลือก Application Algorithm เป็น Sized paper, coating base paper/water
6. เลือกช่วงเวลาที่ต้องการทดสอบ 8 วินาที > กด Next
7. หน้า Setting เลือก Algorithm ตาม Guideline คือ measuring diameter ที่ 35 mm > กด Next

(ง) การทดสอบ

1. ใส่ตัวจับตัวอย่างในแนวตั้งตามแนวแกนจับ แล้วกดลงลึอก
2. เริ่มการทดสอบตัวอย่างโดยการกดสวิทช์ที่ตัวเครื่อง (ปุ่มแดงด้านบนเครื่อง) หรือ PC กดปุ่ม NEXT
3. หลังจากการทดสอบเสร็จลอกตัวอย่างที่ทดสอบออกจากแผ่นจับตัวอย่างที่ทำด้วยวัสดุ teflon อย่างระมัดระวัง ห้ามไม่ให้เกิดรอยขีดข่วนบนแผ่น teflon
4. ทำการเข้ดน้ำออกจากตัวจับกระดาศให้แห้งสนิทก่อนทำการทดลองกับตัวอย่างใหม่อีกครั้ง
5. ทำการทดลองซ้ำกับตัวอย่างตามตารางที่ 3-1 โดยแต่ละตัวอย่างทำซ้ำ 3 ครั้ง

(จ) การส่งข้อมูลเข้าสู่โปรแกรม Excel

1. กดที่ “Data fields” หลังจากนั้นกดเครื่องหมายกากบาทที่หน้าไฟล์ที่ต้องการ export
2. เลือก tab “Export” เลือก Excel เป็น export format หลังจากนั้นกด Next
3. จะได้ข้อมูลที่เป็น graph และข้อมูลใน excel spread sheet

(ฉ) นำข้อมูลที่ได้จากการทดสอบไปสร้างกราฟ เพื่อวิเคราะห์การแพร่ของน้ำผ่านกระดาศกล่องที่เคลือบด้วยสารเคลือบนาโนเซลลูโลสก่อนและหลังการดัดแปรด้วยไซเลนทั้งสองชนิด



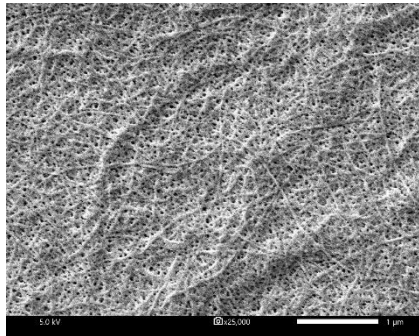
รูปที่ 3-12 การทดสอบด้วยเครื่องวิเคราะห์การแพร่ผ่านแบบไดนามิกส์

บทที่ 4

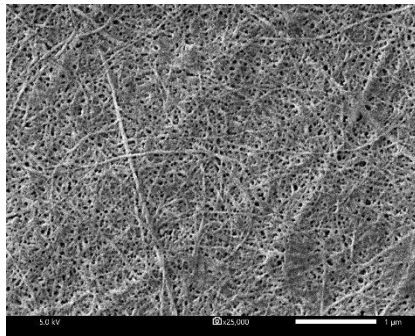
ผลการทดลอง

ผลการทดลองในบทที่ 4 ประกอบด้วย (1) การวิเคราะห์สมบัติเส้นใยนาโนเซลลูโลสก่อนและหลังการดัดแปรด้วยไซเลน โดยแบ่งการวิเคราะห์ออกเป็น 2 ลักษณะ ได้แก่ การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และ การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมี โดยเทคนิค Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) ตัวอย่างที่นำไปทดสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยา เป็นเส้นใยนาโนเซลลูโลสก่อนการดัดแปรด้วยไซเลนซึ่งเป็นตัวควบคุม มีชื่อตัวอย่างคือ control และเส้นใยนาโนเซลลูโลสหลังการดัดแปรด้วย hexadecyltrimethoxysilane และ *n*-octyltriethoxysilane ที่อัตราส่วนนาโนเซลลูโลสต่อไซเลนแตกต่างกัน คือ 1 : 0.5 , 1 : 1 และ 1 : 2 มีชื่อตัวอย่างตามลำดับ ดังนี้ 164 - 1 , 164 - 2 , 164 - 3 , 294 - 1 , 294 - 2 และ 294 - 3 ชื่อตัวอย่างตาม (ตารางที่ 3-1) จากนั้นนำไปทดสอบที่กำลังขยาย 25000 เท่า ตัวอย่างที่นำไปทดสอบลักษณะโครงสร้างทางเคมี ได้แก่ control , 164 - 3 และ 294 - 3 ทั้งหมด 3 ตัวอย่าง เนื่องจากผลการทดสอบของลักษณะทางสัณฐานวิทยา สารเคลือบนาโนเซลลูโลสที่ดัดแปรด้วยไซเลนทั้งสองชนิด ในอัตราส่วน 1 : 2 ไซเลนสามารถจับกับเส้นใยได้ดีกว่าอัตราส่วนอื่น ๆ จึงสามารถเห็นลักษณะโครงสร้างทางเคมีได้อย่างชัดเจนกว่า (2) การวิเคราะห์สมบัติความไม่ชอบน้ำของสารเคลือบนาโนเซลลูโลสก่อนและหลังการดัดแปรด้วยไซเลน เมื่อนำไปเคลือบลงบนกระดาษ โดยใช้การวิเคราะห์ 2 วิธี ได้แก่ การวัดมุมสัมผัส เพื่อวิเคราะห์ลักษณะที่ผิวของตัวอย่าง และ การหาค่าการซึมผ่านของน้ำ (penetration speed) บนกระดาษด้วยเครื่องวิเคราะห์การแพร่ผ่านแบบไดนามิกส์ (PDA) ซึ่งหาได้จากสมการ $\text{Penetration speed} = \Delta\text{intensity}(\%) / \Delta\text{time}(\text{sec})$ เพื่อวิเคราะห์การแพร่ผ่านของน้ำเข้าสู่โครงสร้างภายในเส้นใย ซึ่งตัวอย่างที่นำไปวัดมุมสัมผัส เป็นกระดาษถ่ายเอกสารที่ถูกเคลือบด้วยสารเคลือบนาโนเซลลูโลสก่อนและหลังการดัดแปรด้วยไซเลน เนื่องจากเป็นการหาสมบัติที่ผิวเท่านั้น โดยใช้อัตราส่วน 1 : 1 เพียงสูตรเดียว เพราะเป็นสูตรที่ทำการทดลองแล้วเสร็จเป็นตัวอย่างแรกและด้วยสถานการณ์การระบาดของ COVID-19 จึงมีข้อจำกัดในการใช้ห้องปฏิบัติการ เช่นเดียวกับตัวอย่างที่นำไปทดสอบหาค่าการซึมผ่านของน้ำ แต่กระดาษที่นำมาเคลือบด้วยสารเคลือบนาโนเซลลูโลสก่อนและหลังการดัดแปรด้วยไซเลน เป็นกระดาษกล่องขาวเคลือบหลังขาว (coated white back duplex) ยี่ห้อ SCG น้ำหนัก 310 กรัม/ตารางเมตร โดยมีผลการทดลองในแต่ละส่วน ดังนี้

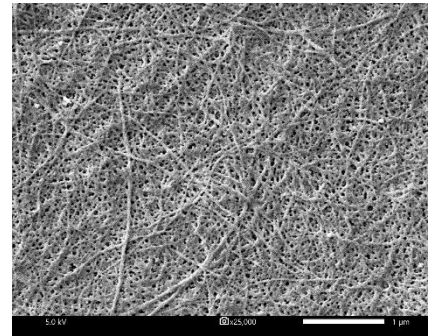
4.1 ลักษณะทางสัณฐานวิทยา



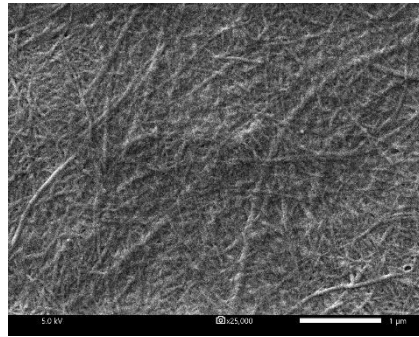
(ก) control



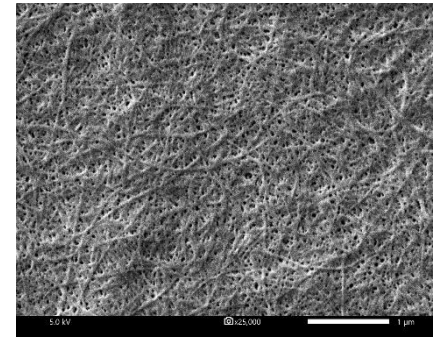
(ข) 164 - 1



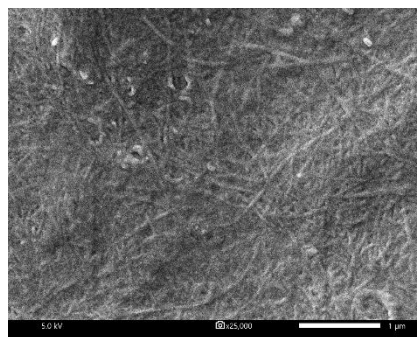
(จ) 294 -1



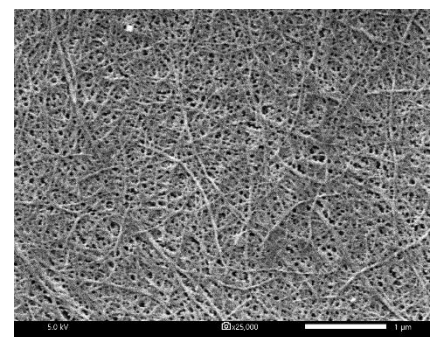
(ค) 164 - 2



(ฉ) 294 -2



(ง) 164 - 3



(ช) 294 -3

(เส้นสีขาวได้รูปแสดงอัตราส่วนเท่ากับ 1 μm)

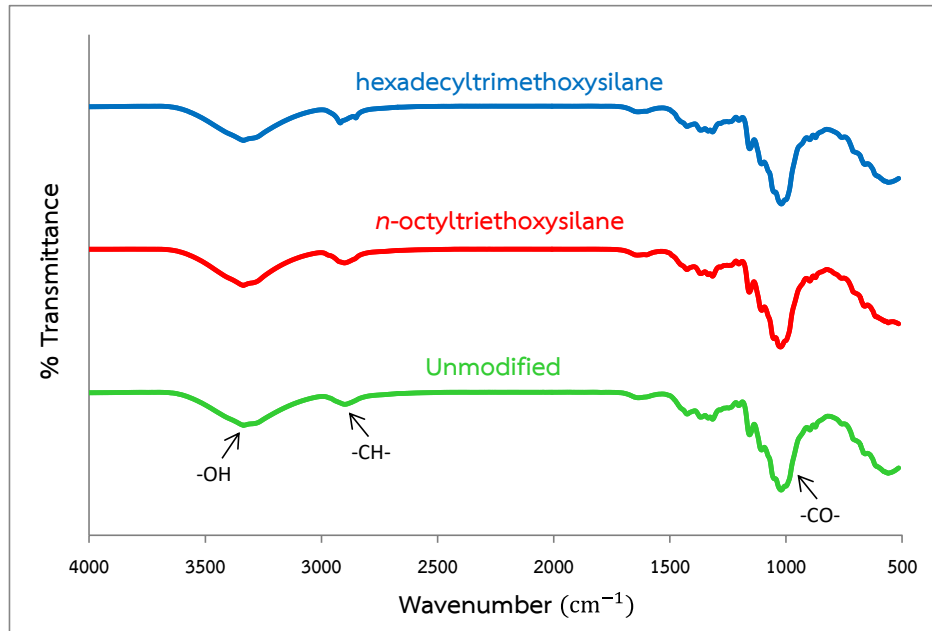
รูปที่ 4-1 เส้นใยนาโนเซลลูโลสก่อน (ก) และหลังการดัดแปรด้วย hexadecyltrimethoxysilane (ข-ง)
และ *n*-octyltriethoxysilane (จ-ช)

ตารางที่ 4-1 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใยนาโนเซลลูโลสก่อนและหลังการตัดแปรด้วย hexadecyltrimethoxysilane และ *n*-octyltriethoxysilane

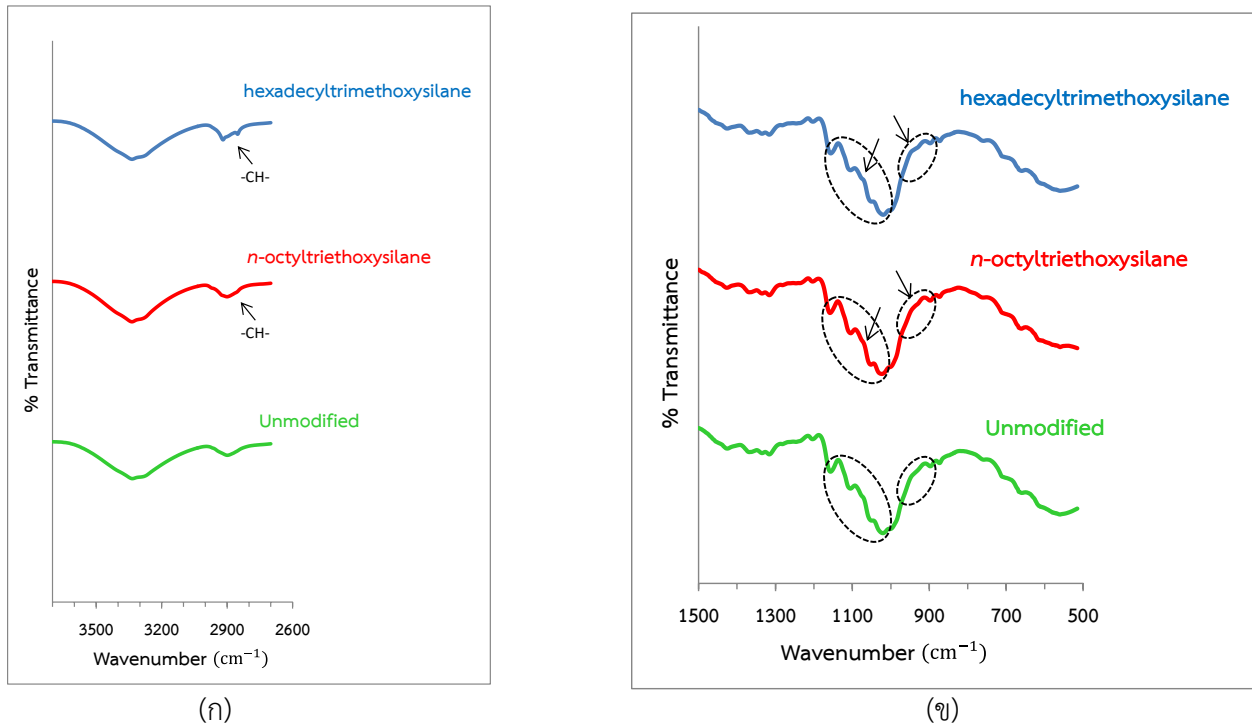
ตัวอย่าง	เส้นผ่านศูนย์กลาง (nm)						
	control	164 - 1	164 - 2	164 - 3	294 - 1	294 - 2	294 - 3
1	27	28	47	61	34	40	47
2	30	32	46	61	33	42	54
3	32	33	45	57	32	42	53
4	33	32	44	58	30	48	56
5	26	32	49	59	32	45	52
ค่าเฉลี่ย	30	31	46	59	32	43	52
ส่วนเบี่ยงเบน มาตรฐาน (\pm SD)	3	2	2	2	1	3	3

จากรูปที่ 4-1 (ข-ช) ลักษณะพื้นผิวของเส้นใยนาโนเซลลูโลสหลังการตัดแปรด้วยไซเลน ที่กำลังขยาย 25000 เท่า จะเห็นได้ว่ามีความขรุขระมากกว่า เมื่อเทียบกับ รูปที่ 4-1 (ก) ซึ่งเป็นเส้นใยนาโนเซลลูโลสก่อนการตัดแปรด้วยไซเลน (ลักษณะพื้นผิวมีความเรียบกว่าเล็กน้อย) เนื่องจากไซเลนเข้าไปยึดติดที่ผิวของเส้นใยและปรับสภาพผิวที่ขรุขระ เมื่อสังเกตการยึดเกาะระหว่างเส้นใย พบว่าเส้นใยมีการยึดเกาะกันโดยมีไซเลนเป็นตัวเชื่อมระหว่างพื้นผิวของเส้นใยมากขึ้น และจากตารางที่ 4-1 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางที่วัดโดยใช้โปรแกรม ImageJ พบว่า เส้นใยนาโนเซลลูโลสหลังการตัดแปรด้วยไซเลน hexadecyltrimethoxysilane มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเรียงจากมากไปน้อย ได้ดังนี้ 164 - 3 , 164 - 2 และ 164 - 1 ตามลำดับ ซึ่งให้ผลเช่นเดียวกับเส้นใยนาโนเซลลูโลสหลังการตัดแปรด้วยไซเลน *n*-octyltriethoxysilane คือ 294 - 3 , 294 - 2 และ 294 - 1 ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใยนาโนเซลลูโลสก่อนและหลังการตัดแปรด้วยไซเลน พบว่า มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ เนื่องจากตัวอย่างเส้นใยนาโนเซลลูโลสหลังการตัดแปรด้วยไซเลน มีอัตราส่วนนาโนเซลลูโลสต่อไซเลนแตกต่างกัน ได้แก่ 1 : 0 (control) , 1 : 0.5 , 1 : 1 และ 1 : 2 แสดงให้เห็นว่าเมื่อใช้ไซเลนปริมาณเพิ่มขึ้น อนุภาคของไซเลนสามารถไปยึดเกาะบริเวณพื้นผิวเส้นใยได้มากขึ้น ดังนั้นขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใยจึงมีขนาดใหญ่ขึ้น

4.2 ลักษณะโครงสร้างทางเคมี



รูปที่ 4-2 FTIR สเปกตรัมของสารเคลือบนาโนเซลลูโลสก่อนและหลังการดัดแปรด้วย hexadecyltrimethoxysilane และ *n*-octyltriethoxysilane



(ก)

(ข)

รูปที่ 4-3 FTIR สเปกตรัมของสารเคลือบนาโนเซลลูโลสก่อนและหลังการดัดแปร ขยายความยาวคลื่นในช่วง $2600\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$ (ก) และ $500\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ (ข)

จากการตรวจสอบด้วยเทคนิคการกระตุ้นโมเลกุลสารด้วยพลังงานแสงช่วงอินฟราเรด (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR) พบว่าได้เส้นกราฟสเปกตรัมที่ความยาวคลื่นแตกต่างกันดังรูปที่ 4-2 ซึ่งเกิดจากการเคลื่อนไหวหรือการสั่นของพันธะต่าง ๆ ที่เชื่อมระหว่างโมเลกุลที่แตกต่างกัน โดยจะเป็นลักษณะเฉพาะตัวของหมู่ฟังก์ชันต่าง ๆ ในโครงสร้างของสารที่นำมาทดสอบ โดยปกติแล้วนาโนเซลลูโลสจะแสดงสเปกตรัมที่ความยาวคลื่นหลัก ๆ คือ $3300-3350\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งแสดงถึงการสั่นแบบยืดและหดของพันธะในหมู่ไฮดรอกซิล (hydroxyl group, -OH) และสำหรับสายโซ่ไฮโดรคาร์บอน (hydrocarbon chain, -CH-) จะปรากฏที่ตำแหน่งความยาวคลื่น $2850-2950\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งสเปกตรัมที่ตำแหน่งนี้จะแสดงเด่นชัดและมีความแหลมมากขึ้น เมื่อมีลักษณะของสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนที่มีความยาวเพิ่มขึ้น ในส่วนของหมู่อีเทอร์ (ether, -C-O-) ซึ่งเป็นหมู่ฟังก์ชันในวงแหวนแอนไฮโดรกลูโคสของเซลลูโลสจะปรากฏสเปกตรัมที่ความยาวคลื่น $900-1100\text{ cm}^{-1}$ โดยจะมีลักษณะพีคที่แหลมในส่วนปลายและมีความกว้างตรงส่วนด้านฐาน

จากรูปที่ 4-2 พบว่าหลังจากการดัดแปรนาโนเซลลูโลสด้วยสารไซเลน กราฟสเปกตรัมที่ได้มีความแตกต่างจากนาโนเซลลูโลสก่อนการดัดแปรในสองช่วงความยาวคลื่นหลักคือ $2850-2950\text{ cm}^{-1}$ และ $900-1100\text{ cm}^{-1}$ เนื่องจากการดัดแปรด้วยสารไซเลนเป็นการทำปฏิกิริยาหรืออันตรกิริยาในส่วนผิวของเซลลูโลสส่งผลให้การเปลี่ยนแปลงของกราฟปรากฏเป็นการเปลี่ยนรูปร่างที่ตำแหน่งความยาวคลื่นนั้น ๆ ซึ่งสามารถสังเกตการเปลี่ยนแปลงของสเปกตรัมได้ชัดเจนขึ้นเมื่อทำการขยายเฉพาะในช่วงความยาวคลื่นหนึ่ง ๆ ดังแสดงในรูปที่ 4-3 (ก) และ (ข)

ผลการขยายสเปกตรัมในช่วงความยาวคลื่น $2600-3600\text{ cm}^{-1}$ (รูปที่ 4-3 (ก)) ของ นาโนเซลลูโลส หลังการดัดแปรด้วยไซเลน หลังพบว่าลักษณะสเปกตรัมของนาโนเซลลูโลสที่ดัดแปรด้วย hexadecyltrimethoxysilane มีการเปลี่ยนแปลงเป็นพีคแหลมสองพีคอย่างเห็นได้ชัด ซึ่งบ่งบอกถึงสายโซ่โมเลกุลไฮโดรคาร์บอนที่ยาวในโครงสร้างของไซเลนชนิดดังกล่าว ในขณะที่สเปกตรัมของนาโนเซลลูโลสที่ดัดแปรด้วย *n*-octyltriethoxysilane มีการเปลี่ยนแปลงลักษณะสเปกตรัมที่น้อยกว่า ซึ่งแสดงถึงสายโซ่โมเลกุลไฮโดรคาร์บอนของไซเลนที่สั้นกว่า อย่างไรก็ตามสามารถแยกความแตกต่างของปลายพีคที่แหลมเพิ่มขึ้นและลักษณะหยักของเส้นสเปกตรัมได้เมื่อเทียบกับนาโนเซลลูโลสที่ไม่ได้ผ่านการดัดแปร (unmodified) โดยผลการทดลองนี้สอดคล้องกับผลการทดสอบสมบัติไม่ชอบน้ำด้วยเทคนิคการแพร่ผ่านแบบไดนามิกส์ (PDA) และผลการวัดมุมสัมผัส (contact angle) ซึ่งสมบัติไม่ชอบน้ำจะเพิ่มมากขึ้นเมื่อสารเคลือบประกอบด้วยโครงสร้างสายโซ่โมเลกุลไฮโดรคาร์บอนที่ยาวกว่า ดังแสดงในข้อ 4.3 และ 4.4

เมื่อพิจารณารูปที่ 4-3 (ข) พบว่า รูปร่างสเปกตรัมในช่วงความยาวคลื่นช่วง $900-1100\text{ cm}^{-1}$ มีลักษณะเปลี่ยนแปลงไปเล็กน้อย แต่สามารถสังเกตได้ ซึ่งลักษณะดังกล่าวเป็นพฤติกรรมการเปลี่ยนแปลงอันเนื่องมาจากการเชื่อมโยงของพันธะโควาเลนต์ของ -Si-O-C- ที่เกิดขึ้นใหม่และปรากฏอยู่ในโครงสร้างนาโนเซลลูโลส โดยงานวิจัยก่อนหน้านี้ [26, 27] ได้รายงานการเปลี่ยนแปลงของเส้นกราฟที่ตำแหน่ง

1050-1100 cm^{-1} หลังทำการดัดแปรด้วยสารไซเลนว่าเส้นกราฟมีลักษณะเรียบเพิ่มขึ้นและพีคขนาดเล็กจะมีลักษณะแหลมน้อยลง หรืออาจปรากฏรอยหยักในตำแหน่งที่เปลี่ยนไป ซึ่งจากการทดลองสามารถสังเกตพบลักษณะดังกล่าวในสารไซเลนทั้งสองชนิด ซึ่งสามารถสังเกตได้ชัดเจนมากกว่าในนาโนเซลลูโลสที่ดัดแปรด้วย *n*-octyltriethoxysilane โดยการเปลี่ยนลักษณะกราฟดังกล่าวพบได้เช่นเดียวกันในตำแหน่ง 900-950 cm^{-1} ซึ่งนาโนเซลลูโลสที่ดัดแปรด้วย *n*-octyltriethoxysilane มีลักษณะปาสเปกตรัมที่ชันน้อยกว่านาโนเซลลูโลสที่ไม่ผ่านการดัดแปร ดังนั้นอาจกล่าวได้ว่าหมู่ซิลานอล (-Si-OH) ในไซเลนสามารถทำปฏิกิริยากับหมู่ไฮดรอกซิล (-C-OH) ในนาโนเซลลูโลสได้บางส่วน จึงปรากฏการเปลี่ยนแปลงของกราฟที่แสดงถึงลักษณะเฉพาะของ -Si-O-C-

4.3 ค่ามุมสัมผัส

ตารางที่ 4-2 ค่ามุมสัมผัสบนกระดาษถ่ายเอกสารที่เคลือบด้วยสารเคลือบนาโนเซลลูโลสก่อนและหลังการดัดแปรด้วยไซเลน

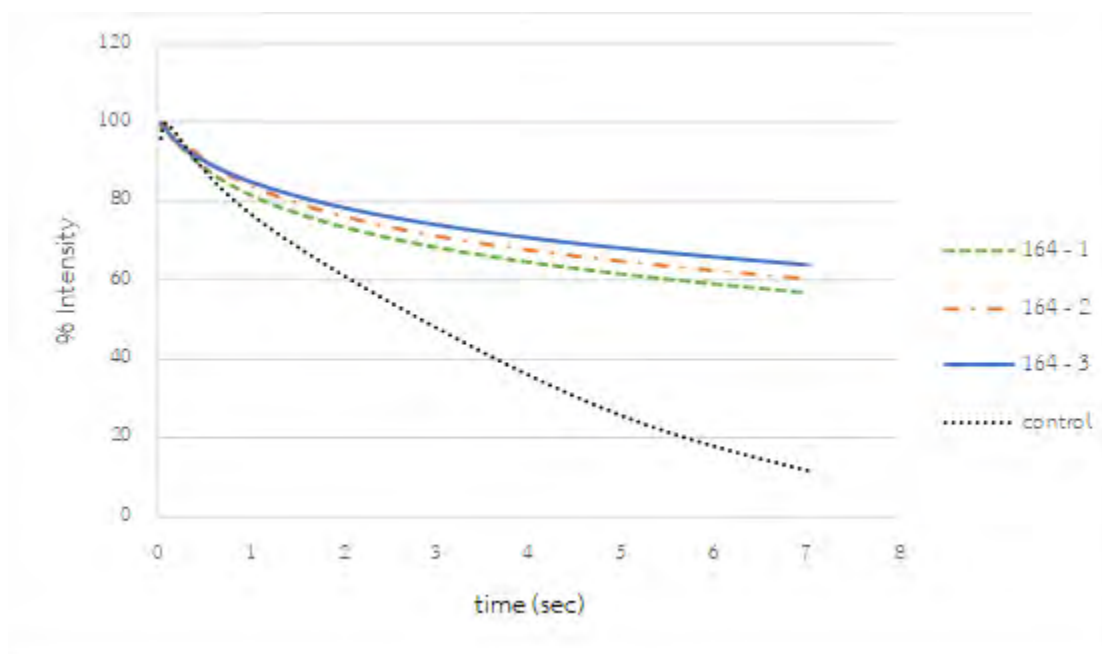
ครั้งที่	ค่ามุมสัมผัส* (องศา)		
	Control	164 - 2	294 - 2
1	42	84	81
2	43	84	80
3	49	85	81
4	43	85	82
5	43	84	81
ค่าเฉลี่ย	44	84	81
ส่วนเบี่ยงเบน มาตรฐาน (\pm SD)	3	1	1

*หมายเหตุ : มีการทดสอบเฉพาะสูตร 1:1 เท่านั้น เนื่องจากสถานการณ์การระบาดของโรค COVID-19 ทำให้มีข้อจำกัดในการใช้ห้องปฏิบัติการ

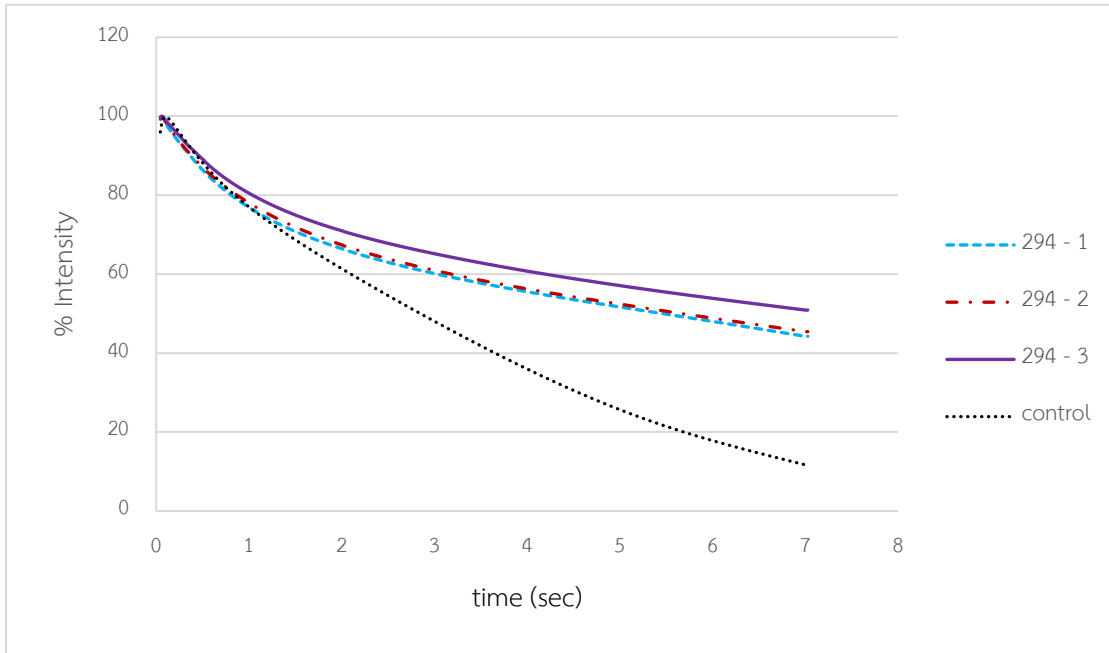
จากตารางที่ 4-2 แสดงผลของค่ามุมสัมผัสของน้ำบนกระดาษถ่ายเอกสาร โดยทำการทดลองซ้ำ 5 ครั้ง พบว่ากระดาษที่เคลือบด้วยสารเคลือบนาโนเซลลูโลสที่ยังไม่ผ่านการดัดแปรหรือตัวควบคุม (control) มีค่ามุมสัมผัสเฉลี่ย เท่ากับ 44 องศา กระดาษที่เคลือบด้วยสารเคลือบนาโนเซลลูโลสที่ผ่านการดัดแปรด้วย hexadecyltrimethoxysilane (164) และ *n*-octyltriethoxysilane (294) สูตร 1 : 1 มีค่ามุมสัมผัสเฉลี่ยเท่ากับ

84 และ 81 องศา ตามลำดับ เห็นได้ว่ากระดาษที่เคลือบด้วยสารเคลือบนาโนเซลลูโลสที่ผ่านการตัดแปรด้วยไฮเลนมีค่ามุมสัมผัสมากกว่าที่ไม่ผ่านการตัดแปร แสดงให้เห็นว่ามีการดูดซึมน้ำและการเปียกผิวน้อยกว่าเนื่องจากก่อนทำการตัดแปรเส้นใยนาโนเซลลูโลสมีหมู่ไฮดรอกซิล (hydroxyl group) อยู่เป็นจำนวนมากส่งผลให้มีความชอบน้ำ (hydrophilic property) สูง เส้นใยจึงดูดซึมน้ำได้มาก และเมื่อนำมาตัดแปรด้วยไฮเลน ซึ่งมีโครงสร้าง 2 แบบใน 1 โมเลกุลคือ I. สายโซ่ไฮโดรคาร์บอนที่ยาวช่วยเพิ่มสมบัติไม่ชอบน้ำ และ II. หมู่ซิลานอล (silanol group) ที่มีความว่องไวสูง ซึ่งสามารถเกิดการยึดติดกับผิวที่มีหมู่ไฮดรอกซิลอยู่ เช่น พื้นที่ผิวเซลลูโลส โดยหมู่ซิลานอลจะสร้างพันธะโคเวเลนต์กับหมู่ไฮดรอกซิลบนผิวสารเคลือบนาโนเซลลูโลส และมีน้ำหลุดออกมาเกิดเป็นพันธะซิลอกเซน (siloxane) นอกจากนี้ยังสามารถทำปฏิกิริยากันเอง (self-crosslinking) ทำให้เกิดการยึดเกาะกันเป็นโครงข่าย จึงทำให้เส้นใยนาโนเซลลูโลสที่ถูกตัดแปรด้วยไฮเลนทั้งสองชนิดมีสมบัติไม่ชอบน้ำ (hydrophobic property) เพิ่มขึ้น ค่ามุมสัมผัสจึงเพิ่มขึ้น โดยจากการทดลองนี้ พบว่าค่ามุมสัมผัสเพิ่มขึ้นถึง 91% ใน 164 - 2 และ 84% ใน 294 - 2

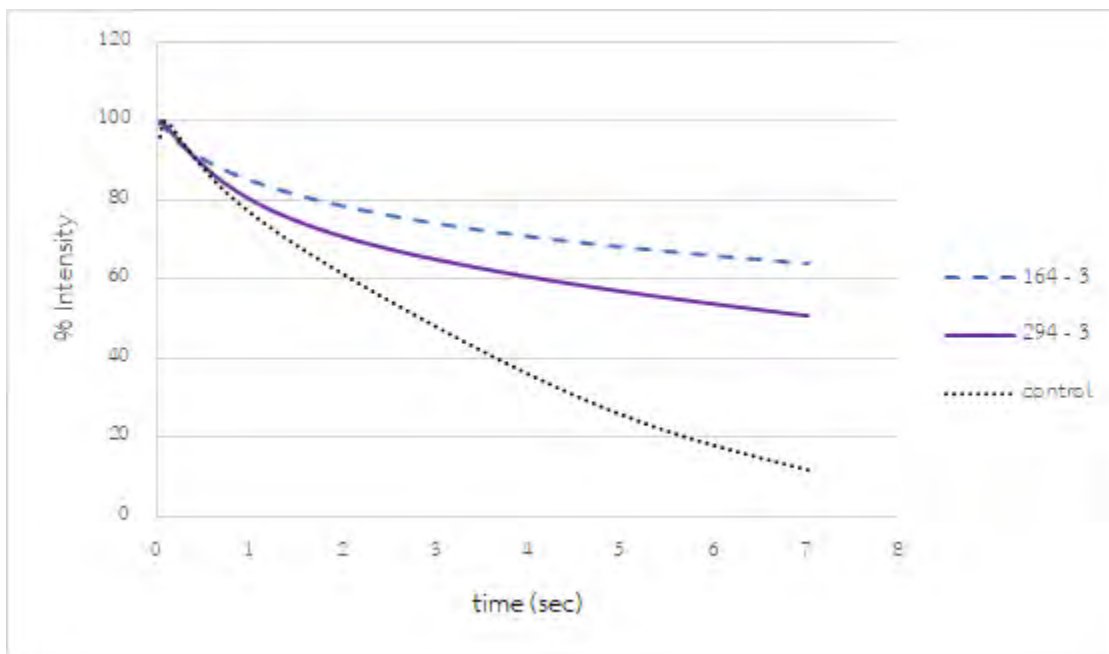
4.4 ค่าการซึมผ่านของน้ำ



รูปที่ 4-4 กราฟการแพร่ของน้ำผ่านกระดาษกรองที่เคลือบด้วยสารเคลือบนาโนเซลลูโลสก่อนและหลังการตัดแปรด้วย hexadecyltrimethoxysilane



รูปที่ 4-5 กราฟการแพร่ของน้ำผ่านกระดาษกรองที่เคลือบด้วยสารเคลือบนาโนเซลลูโลสก่อนและหลังการดัดแปรด้วย *n*-octyltriethoxysilane



รูปที่ 4-6 กราฟการแพร่ของน้ำผ่านกระดาษกรองที่เคลือบด้วยสารเคลือบนาโนเซลลูโลสก่อนและหลังการดัดแปรด้วยไซเลนสองชนิด

ตารางที่ 4-3 ความเร็วในการแพร่ผ่านของน้ำ (penetration speed) ของกระดาษกล่องที่เคลือบด้วยสารเคลือบนาโนเซลลูโลสก่อนและหลังการตัดแปรด้วยไซเลน

ชื่อตัวอย่าง	ค่าความเร็วในการแพร่ผ่านของน้ำ*			ค่าเฉลี่ย	ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (\pm SD)
	1	2	3		
control	29.55	23.22	39.63	30.80	8.28
164 - 1	22.49	19.93	19.58	20.67	1.59
164 - 2	22.47	12.44	18.24	17.72	5.04
164 - 3	17.48	15.56	15.03	16.02	1.29
294 - 1	20.81	22.75	20.93	21.50	1.09
294 - 2	22.25	18.33	18.82	19.96	2.14
294 - 3	19.65	19.91	20.20	19.92	0.28

*ค่าความเร็วในการแพร่ผ่านของน้ำหาได้จากค่าความชันของกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง %intensity กับเวลา

จากการทดสอบการซึมผ่านของน้ำบนตัวอย่างชนิดต่าง ๆ ได้แก่ 164 -1, 164 - 2, 164 - 3 และตัวควบคุม (control) ทำการทดลองซ้ำ 3 ครั้ง ได้กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง %intensity กับเวลา (วินาที) ของแต่ละตัวอย่าง ดังที่แสดงในรูปที่ 4-4 พบว่า 164 - 3 มีความชันในช่วง 0.2-0.6 วินาที [15] น้อยที่สุด รองลงมาคือ 164 - 2 และ 164 - 1 ตามลำดับ โดยทั้งสามตัวมี %intensity ในช่วงเวลา 1-7 วินาทีสูงกว่าตัวควบคุม (control) แสดงให้เห็นว่ากระดาษที่เคลือบด้วยสารเคลือบนาโนเซลลูโลสที่ผ่านการตัดแปรด้วย hexadecyltrimethoxysilane (164) มีการซึมผ่านของน้ำน้อยลง เนื่องจากสารเคลือบดังกล่าวมีความไม่ชอบน้ำและอนุภาคของสารเคลือบเข้าไปอุดรูพรุนของกระดาษ เมื่อสัญญาณคลื่นย่านอัลตราโซนิกส์ผ่านขึ้นกระดาษไปสู่ตัวรับจึงทำได้ %intensity มาก ในขณะที่ตัวควบคุมเป็นกระดาษที่เคลือบด้วยสารเคลือบนาโนเซลลูโลสที่ไม่ผ่านการตัดแปรด้วยไซเลน สารเคลือบที่เข้าไปอุดรูพรุนของกระดาษยังคงมีความชอบน้ำ เมื่อกระดาษเริ่มมีการเปียกผิว น้ำจึงซึมผ่านได้มากโดยในระหว่างการซึมผ่านลงไปบนเส้นใยของกระดาษนั้น ทำให้เกิดฟองอากาศขึ้น เมื่อสัญญาณของคลื่นย่านอัลตราโซนิกส์ผ่านบริเวณที่มีฟองอากาศ เกิดการกระเจิง (scattering) ทำให้คลื่นเดินทางได้ไม่ดีและผ่านขึ้นกระดาษไปสู่ตัวรับได้น้อยลง จึงได้ %intensity น้อย

ผลการทดสอบการซึมผ่านของน้ำของกระดาษที่เคลือบด้วยสารเคลือบนาโนเซลลูโลสที่ผ่านการตัดแปรด้วย *n*-octyltriethoxysilane (294) เป็นไปในทางเดียวกันกับ hexadecyltrimethoxysilane (164)

รูปที่ 4-5 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง %intensity กับเวลา (วินาที) ของแต่ละตัวอย่าง ได้แก่ 294 - 1, 294 - 2, 294 - 3 และตัวควบคุม (control) ทำการทดลองซ้ำ 3 ครั้ง พบว่า 294 - 3 มีความชันในช่วง 0.5–0.8 วินาที น้อยที่สุด รองลงมาคือ 294 - 2 และ 294 - 1 ตามลำดับ โดยทั้งสามตัวมี %intensity สูงกว่าตัวควบคุม สัญญาณคลื่นย่านอัลตราโซนิกส์ผ่านขึ้นกระดาดไปสู่ตัวรับได้ดีกว่า จึงทำให้ได้ %intensity สูงกว่าตัวควบคุม ซึ่งสาเหตุหลักมาจากการเดินทางของคลื่นอัลตราโซนิกส์ได้ดีกว่าเมื่อมีของแข็งเป็นตัวกลาง ซึ่งคือกระดาดเคลือบที่ไม่ชอบน้ำ ในขณะที่คลื่นอัลตราโซนิกส์เดินทางได้ไม่ดีเมื่อเจออากาศหรือฟองอากาศซึ่งเกิดจากการซึมผ่านของน้ำในกระดาดเคลือบนาโนเซลลูโลสที่ไม่ผ่านการดัดแปร (ตัวควบคุม)

เมื่อเปรียบเทียบ %intensity ที่เวลาผ่านไปของ 164 - 3 และ 294 - 3 ซึ่งเป็นตัวอย่างที่ดีที่สุดใน การดัดแปรด้วยไฮเลนแต่ละชนิด และตัวควบคุม (control) (รูปที่ 4-6) พบว่า 164 - 3 มีความชันในช่วง 0.2–0.8 วินาที น้อยที่สุดและกราฟมี %intensity อยู่ในระดับสูงที่สุด แสดงให้เห็นว่ามีการซึมผ่านของน้ำได้น้อยที่สุดหรือมีสมบัติความไม่ชอบน้ำมากกว่า 294 - 3 และตัวควบคุม (control) เนื่องจากสารเคลือบเข้าไปอุดรูพรุนของกระดาด และเพิ่มความไม่ชอบน้ำได้ดีที่สุด ส่งผลให้สัญญาณคลื่นอัลตราโซนิกส์ผ่านขึ้นกระดาดไปสู่ตัวรับได้มากกว่า ซึ่งแสดงโดย %intensity ที่สูงกว่า

เมื่อคิดค่าความชันของกราฟในช่วง 0.2–0.8 วินาที ซึ่งคือค่าความเร็วในการแพร่ผ่านของน้ำของ ตัวอย่างแต่ละชนิด ได้แก่ 164 - 1, 164 - 2, 164 - 3, 294 - 1, 294 - 2, 294 - 3 และตัวควบคุม (control) ดังแสดงในตารางที่ 4-3 ได้ค่าเฉลี่ยเท่ากับ 20.67, 17.72, 16.02, 21.50, 19.96, 19.92 และ 30.80 ตามลำดับ เห็นได้ว่าตัวควบคุมมีความเร็วในการแพร่ผ่านของน้ำมากที่สุด รองลงมาคือ 294 - 1, 164 - 1, 294 - 2, 294 - 3, 164 - 2 และ 164 - 3 ที่มีความเร็วในการแพร่ผ่านของน้ำช้าที่สุด ซึ่งมีความสอดคล้องกับความสัมพันธ์ระหว่าง %intensity กับเวลา ดังผลการทดลองที่ได้กล่าวไปข้างต้น

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

5.1 สรุปผลการทดลอง

จากการวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของสารเคลือบนาโนเซลลูโลสก่อนและหลังการดัดแปรด้วยไฮเลนสูตรต่าง ๆ พบว่าลักษณะพื้นผิวของเส้นใยนาโนเซลลูโลสก่อนและหลังการดัดแปรด้วยไฮเลน มีความแตกต่างกัน โดยเส้นใยนาโนเซลลูโลสหลังการดัดแปรด้วย hexadecyltrimethoxysilane มีลักษณะพื้นผิวขรุขระ และมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใยมากที่สุด แสดงถึงการมีอยู่ของอนุภาคไฮเลน ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีที่พบว่า นาโนเซลลูโลสที่ดัดแปรด้วย hexadecyltrimethoxysilane มีพีคแหลมสองพีคอย่างเห็นได้ชัดกว่า *n*-octyltriethoxysilane แสดงถึงสายโซ่โมเลกุลไฮโดรคาร์บอนของไฮเลนที่ยาวกว่า เหมาะกับการนำไปใช้ในการดัดแปรสารเคลือบนาโนเซลลูโลสเพื่อเพิ่มสมบัติความไม่ชอบน้ำได้ดีกว่า และเมื่อนำสารเคลือบนาโนเซลลูโลสที่ผ่านการดัดแปรด้วยไฮเลนทั้งสองชนิดไปเคลือบบนกระดาษ เพื่อทดสอบสมบัติความไม่ชอบน้ำด้วยการวัดค่ามุมสัมผัสและการซึมผ่านของน้ำโดยการแพร่ผ่านแบบไดนามิกส์ พบว่า สารเคลือบที่ดัดแปรด้วย hexadecyltrimethoxysilane สามารถเพิ่มสมบัติความไม่ชอบน้ำได้มากกว่าสารเคลือบที่ดัดแปรด้วย *n*-octyltriethoxysilane โดยมีค่ามุมสัมผัสที่มากกว่า และค่าความเร็วในการแพร่ผ่านของน้ำที่ช้ากว่า ซึ่งสารเคลือบนาโนเซลลูโลสที่ดัดแปรด้วย hexadecyltrimethoxysilane ในอัตราส่วน 1 : 2 เหมาะสมในการนำไปวิจัยต่อยอด เนื่องจากมีค่ามุมสัมผัสและค่าการดูดซึมน้ำที่บ่งบอกว่าสามารถเพิ่มสมบัติความไม่ชอบน้ำได้มากกว่าตัวอย่างสารเคลือบชนิดอื่น

5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 ควรมีการทำการทดสอบในหลาย ๆ สภาวะมากกว่านี้และทำการทดลองซ้ำหลาย ๆ ครั้งเพื่อนำมาเปรียบเทียบและหาสภาวะที่มีความเหมาะสมที่สุดในการทำสารเคลือบและการดัดแปรเพื่อเพิ่มสมบัติความไม่ชอบน้ำ

5.2.2 ในการนำสารเคลือบนาโนเซลลูโลสที่มีการดัดแปรด้วยไฮเลนไปวิจัยต่อยอดควรศึกษาเพิ่มเติมในเรื่องของความปลอดภัย เพื่อไม่ให้เกิดการปนเปื้อนในอาหารถ้าหากต้องนำไปใช้ในอุตสาหกรรมที่เกี่ยวข้องกับอาหาร

เอกสารอ้างอิง

1. Ek, M., G. Gellerstedt, and G. Henriksson, Paper Chemistry and Technology : Vol.3 in *Pulp and Paper Chemistry and Technology*, Germany : De Gruyter, 2009.
2. Dufresne, A., Nanocellulose : From Nature to High Performance Tailored Materials Boston : Walter de Gruyter GmbH, 2012.
3. Bideau, B., E. Loranger, and C. Daneault, *Nanocellulose-polypyrrole-coated paperboard for food packaging application*. Progress in Organic Coatings, 2018. **123**: p. 128-133.
4. Yousefi, H., et al., *Water-repellent all-cellulose nanocomposite using silane coupling treatment*. Journal of Adhesion Science and Technology, 2013. **27**(12): p. 1324-1334.
5. Nguyen, D.D., et al., *Micron-Size White Bamboo Fibril-Based Silane Cellulose Aerogel: Fabrication and Oil Absorbent Characteristics*. Materials, 2019. **12**(9): p. 1407.
6. ธีชญ์นลณี วิญญูประสิทธิ์, นาโนเซลลูโลส : การประยุกต์ใช้ในอาหารและความปลอดภัยอาหาร. วารสารพิษวิทยาไทย, 2560. **32**(1): หน้า 67-79.
7. Lavoine, N., et al., *Controlled release of chlorhexidine digluconate using beta-cyclodextrin and microfibrillated cellulose*. Colloids Surf B Biointerfaces, 2014: p. 121:196–205.
8. Moriguchi, K. and S. Utagawa, Silane : Chemistry, Applications, and Performance, New York : Nova Science Publishers, Inc., 2013.
9. อิทธิพล แจ่มชัด. สารคู่ควบไซเลน. <https://bit.ly/36lLo5G> เข้าถึงเมื่อวันที่ 1 เมษายน 2563
10. Kipphan, H., Uncoated Paper in *Handbook of Print Media*, NewYork : Springer, 2001.
11. Britt, K.W. and V.N. Reinhold, Handbook of Pulp and Paper Technology, UK : CBS Publishers, 1975.

12. Brander J., and I. Thorn, *Surface Application of Paper Chemicals* Dordrecht, UK : Springer, 1997.
13. BYK-Gardner, *Multiple Clearance Applicators*, BYK-Gardner, Inc. www.byk.com (accessed on April 2020)
14. สุดา เกียรติกำจรวงศ์ และสุภาภรณ์ นพคุณกิลกรัตน์, ปฏิบัติการเคมีทางภาพ. กรุงเทพมหานคร: สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2551.
15. Sarah, K. and H. Ulrich, *Short timescale wetting and penetration on porous sheets measured with ultrasound, direct absorption and contact angle*. *RSC Advances*, 2018. **8**(23): p. 12861-12869.
16. วรางคณา อนุชิตโอฬาร, *Materials characterization*. https://www2.mtec.or.th/th/e-magazine/admin/upload/212_67-70.pdf. เข้าถึงเมื่อวันที่ 1 เมษายน 2563
17. ศูนย์นวัตกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์. *Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)*. http://mic.eng.ku.ac.th/facilities-detail.php?id_sub=41&id=37. เข้าถึงเมื่อวันที่ 1 เมษายน 2563
18. Norio, N., *et al.*, *Hardcoat composition*, Mitsui Chemical, Inc. <https://data.epo.org/publication-server/rest/v1.0/publication-dates/20120307/patents/EP2108027NWB1/document.html> (accessed on April 2020)
19. สถาบันนวัตกรรมและพัฒนาระบบการเรียนรู้อัจฉริยะ เทคโนโลยีการสร้างระดับนาโน. <https://il.mahidol.ac.th/e-media/nano/Page/Unit4-5.html> เข้าถึงเมื่อวันที่ 1 เมษายน 2563
20. Yu, L., *et al.*, *Fabrication of hydrophobic cellulosic materials via gas–solid silylation reaction for oil/water separation*. *Cellulose*, 2019. **26**(6): p. 4021-4037.
21. Abdelmouleh, M., *et al.*, *Modification of cellulose fibers with functionalized silanes: Effect of the fiber treatment on the mechanical performances of cellulose–thermoset composites*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2005. **98**(3): p. 974-984.

22. Jabbar, A., *et al.*, *Mechanical behavior of nanocellulose coated jute/green epoxy composites*. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 254, 2017: p. 042015 (1-18).
23. Hubbe, M., *et al.*, *Nanocellulose in thin films, coatings, and plies for packaging applications*. Bio Resources, 2017. **12**(1): p. 2143-2233
24. Mallakpour, S. and M. Madani, *A review of current coupling agents for modification of metal oxide nanoparticles*. Progress in Organic Coatings, 2015. **86**: p. 194-207.
25. Pacaphol K. and D. Aht-ong, *Preparation of hemp nanofibers from agricultural waste by mechanical defibrillation in water*. Journal of Cleaner Production, 2016. **142**: p. 1283-1295.
26. Wei, B., *et al.*, *Synthesis, characterization and hydrophobicity of Silylated starch nanocrystal*. Carbohydrate Polymers, 2016. **136**: p. 1203-1208.
27. Pacaphol, K. and D. Aht-Ong, *The influences of silanes on interfacial adhesion and surface properties of nanocellulose film coating on glass and aluminum substrates*. Surface and Coatings Technology, 2017. **320**: p. 70-81.