

การพัฒนาวัสดุนาโนคอมโพสิตของเซลลูโลสและแร่ธรรมชาติ
เพื่อประยุกต์ใช้เป็นวัสดุป้องกันรังสีอัลตราไวโอเล็ต

DEVELOPMENT OF CELLULOSE/NATURAL MINERAL DERIVED NANOCOMPOSITE
APPLIED AS ULTRAVIOLET SHIELDING MATERIALS

กิตติยา ปลื้มใจ
KITTIYA PLERMJAI

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี
วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
พ.ศ. 2562

KMITL-2019-NT-M-001-003

การพัฒนาวัสดุนาโนคอมโพสิตของเซลลูโลสและแร่ธรรมชาติ
เพื่อประยุกต์ใช้เป็นวัสดุป้องกันรังสีอัลตราไวโอเล็ต

DEVELOPMENT OF CELLULOSE/NATURAL MINERAL DERIVED NANOCOMPOSITE
APPLIED AS ULTRAVIOLET SHIELDING MATERIALS

กิตติยา ปลื้มใจ

KITTIYA PLERMJAI

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี
วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2562

KMITL-2019-NT-M-001-003

การพัฒนาวัสดุนาโนคอมโพสิตของเซลลูโลสและแร่ธรรมชาติ
เพื่อประยุกต์ใช้เป็นวัสดุป้องกันรังสีอัลตราไวโอเล็ต

กิตติยา ปลื้มใจ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี
วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2562

KMITL-2019-NT-M-001-003

DEVELOPMENT OF CELLULOSE/NATURAL MINERAL DERIVED
NANOCOMPOSITE APPLIED AS ULTRAVIOLET SHIELDING MATERIALS

KITTIYA PLERMJAI

A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT
OF THE REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE IN NANOSCIENCE AND NANOTECHNOLOGY
COLLEGE OF NANOTECHNOLOGY
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

2019

KMITL-2019-NT-M-001-003

COPYRIGHT 2019

COLLEGE OF NANOTECHNOLOGY

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การพัฒนาวัสดุนาโนคอมโพสิตของเซลลูโลสและ
แร่ธรรมชาติเพื่อประยุกต์ใช้เป็นวัสดุป้องกันรังสี
อัลตราไวโอเล็ต

นักศึกษา

นางสาวกิตติยา ปลื้มใจ

รหัสประจำตัว

59607004

ปริญญา

วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต

สาขาวิชา

นาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี

พ.ศ.

2562

อาจารย์ที่ปรึกษา

รศ.ดร. วิษณุ เพชรภา

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มุ่งเน้นการพัฒนาวัสดุนาโนคอมโพสิตของเซลลูโลสและไททาเนียมไดออกไซด์ เพื่อประยุกต์ใช้เป็นวัสดุป้องกันรังสีอัลตราไวโอเล็ต โดยสกัดนาโนเซลลูโลสจากชานอ้อยด้วยกระบวนการบด ร่วมกรด และเตรียมวัสดุคอมโพสิตของเซลลูโลสและไททาเนียมไดออกไซด์จากแร่ลูโคซีนภายใต้เงื่อนไข ต่างๆ จากนั้นทำการเตรียมฟิล์มนาโนคอมโพสิตของเซลลูโลสและไททาเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้ด้วย เงื่อนไขต่างๆ ทำการวิเคราะห์สมบัติการป้องกันรังสีอัลตราไวโอเล็ตโดยศึกษาการดูดกลืนแสงด้วยเครื่องยู่ วิ วิชเชิล สเปกโตรสโกปี วิเคราะห์โครงสร้างผลึกของเซลลูโลสด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ พบว่าเซลลูโลสที่ผ่านการปรับสภาพมีความเป็นผลึกสูงกว่าเซลลูโลสที่ไม่ผ่านกระบวนการปรับสภาพ และ จากการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานซ์ฟอร์มสเปกโตรสโกปีพบว่าหลัง กระบวนการปรับสภาพเซลลูโลส องค์ประกอบทางเคมีของลิกนินและเฮมิเซลลูโลสได้ถูกกำจัดออกไป จากการวิเคราะห์สมบัติทางแสงพบว่าวัสดุคอมโพสิตที่เตรียมได้มีสมบัติการดูดกลืนรังสีอัลตราไวโอเล็ตใน ย่านยูวีเอและยูวีซี โดยพบว่าอัตราส่วนระหว่างเซลลูโลสและวัสดุโครงสร้างนาโนที่สกัดจากแร่ลูโคซีนที่ 1:1 นั้นให้ประสิทธิภาพในการป้องกันรังสีอัลตราไวโอเล็ตได้ดีและยังคงความโปร่งแสงสูงในย่านที่ตา มองเห็น แสดงให้เห็นว่าวัสดุคอมโพสิตของเซลลูโลสและวัสดุโครงสร้างนาโนจากแร่ลูโคซีนนี้ สามารถใช้ เป็นวัสดุป้องกันรังสีอัลตราไวโอเล็ตและการประยุกต์ที่เกี่ยวข้องได้

คำสำคัญ : เซลลูโลส; ไททาเนียมไดออกไซด์; วัสดุป้องกันรังสีอัลตราไวโอเล็ต

Thesis Title	Development of Cellulose/Natural Mineral Derived Nanocomposite Applied as Ultraviolet Shielding Materials
Student	Miss Kittiya Plermjai
Student ID	59607004
Degree	Master of Science
Program	Nanoscience and Nanotechnology
Year	2019
Thesis Advisor	Assoc. Prof. Dr. Wisanu Pecharapa

ABSTRACT

This research has focused on the development Cellulose/ TiO₂ nanocomposite that can be applied as ultraviolet shielding materials. Cellulose was extracted from sugarcane bagasse by ball milling assisted acid hydrolysis while TiO₂ nanostructured material was derived from natural leucosene mineral. Cellulose/TiO₂ nanocomposite were prepared with various processing conditions of cellulose/TiO₂. The plastic films with prepared nanocomposite were prepared with various processing conditions with different concentration of cellulose/TiO₂. Ultraviolet shielding properties of the prepared films were investigated by UV-Vis Spectroscopy by mean of optical absorptivity. Crystalline structure of the cellulose was characterized by X-ray diffraction and corresponding results indicate that the treated cellulose has higher crystallinity than untreated cellulose. Fourier transform infrared spectrophotometer (FTIR) analysis shows the evidence of hemicellulose and lignin removal from sugarcane bagasse after chemical treatment. The optical results exhibit that the prepared cellulose/natural mineral-derived nanostructured hybrid composite with ratio 1:1 have excellent UV-A and UV-C absorption properties. These results suggest that this developed material can be feasibly utilized as UV shielding material and relevant applications.

Keyword: cellulose; TiO₂; Ultraviolet Protecting Material

กิตติกรรมประกาศ

สำหรับความสำเร็จของวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ข้าพเจ้าขอขอบพระคุณ อาจารย์ที่ปรึกษา รศ.ดร.วิชฌ เพชรภา สำหรับแนวทางและคำแนะนำซึ่งเป็นส่วนสำคัญในการทำวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ และขอบพระคุณ สำนักงานการวิจัยแห่งชาติ (วช.) ที่ให้เงินทุนสนับสนุนในการทำวิจัย และวิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง และห้องปฏิบัติการ NMR ที่อำนวยความสะดวกในด้านอุปกรณ์และเครื่องมือวิเคราะห์ต่างๆ และมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรีที่อำนวยความสะดวกในด้านเครื่องขึ้นรูปฟิล์มของงานวิจัยนี้ และกรมวิทยาศาสตร์บริการที่อนุญาตให้ข้าพเจ้าลาศึกษา ทุกสิ่งล้วนเป็นส่วนสำคัญในการดำเนินงานวิจัยในครั้งนี้

ขอขอบคุณคณาจารย์ในวิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบังทุกท่าน ที่คอยให้คำปรึกษาและให้ความรู้ รวมทั้งการแนะนำในการแก้ปัญหาต่างๆ และคณาจารย์ที่ได้ช่วยเหลือในการทำวิทยานิพนธ์ในครั้งนี้ขอขอบคุณบทความวิจัย หนังสือที่เกี่ยวข้อง รวมทั้งเอกสารอ้างอิงต่างๆ ที่ให้ข้าพเจ้าใช้เพื่อศึกษาหาความรู้ที่เกี่ยวข้องกับการทำวิทยานิพนธ์ เพื่อความเข้าใจและไขข้อสงสัย ขอขอบคุณพี่น้องในวิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง และในห้องปฏิบัติการวิจัย สำหรับความช่วยเหลือและอำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือต่างๆ และขอขอบคุณสำหรับคำปรึกษาและกำลังใจให้กันเสมอมาสุดท้ายคุณงานความดีอันใดที่เกิดจากวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ข้าพเจ้าขอมอบให้แก่บิดา มารดา ที่เคารพ และให้การสนับสนุน ตลอดจนครูอาจารย์ที่เคารพทุกท่านที่ได้ถ่ายทอดและประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้แก่ข้าพเจ้า

กิตติยา ปลื้มใจ

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	II
กิตติกรรมประกาศ	III
สารบัญ	IV
สารบัญตาราง	IX
สารบัญภาพ	X
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย	3
1.3 ขอบเขตของการวิจัย	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	4
บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการ	
2.1 เซลลูโลส	5
2.1.1 โครงสร้างเซลลูโลส	5
2.1.2 สมบัติของเซลลูโลส	6
2.2 กระบวนการสกัดเซลลูโลส	8
2.2.1 การปรับสภาพทางกายภาพ (Physical pretreatment)	10
2.2.2 การปรับสภาพทางกายภาพร่วมกับเคมี (physicochemical pretreatment)	10
2.3.3 การปรับสภาพทางเคมี (Chemical pretreatment)	10
2.3.4 การปรับสภาพด้วยวิธีทางชีวภาพ (Biological pretreatment)	11
2.3 นาโนเซลลูโลสและกระบวนการเตรียมนาโนเซลลูโลส	11
2.3.1 การเตรียมนาโนเซลลูโลสด้วยกระบวนการทางเคมี (chemical method)	11
2.3.2 การเตรียมนาโนเซลลูโลสด้วยกระบวนการเชิงกล (mechanical method)	13
2.4 ประโยชน์ของเซลลูโลส	13
2.5 ไททานเนียมไดออกไซด์	14
2.5.1 สมบัติของไททานเนียมไดออกไซด์	13

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.5.2 โครงสร้างผลึกของไททานเนียมไดออกไซด์	14
2.5.3 ประโยชน์ของไททานเนียมไดออกไซด์	15
2.6 แร่ลูโคซีน (Leucoxene)	15
2.7 วัสดุผสม (Composite material)	16
2.8 กระบวนการบดแบบลูกบอล (Ball mill)	16
2.9 เครื่องมือวิเคราะห์สมบัติเฉพาะทาง	19
2.9.1 เครื่องมือวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีฟูเรียร์ทรานซ์ ฟอร์มสเปกโตรสโกปี	19
2.9.2 เครื่องมือวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์	21
2.9.3 เครื่องมือวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์ อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	22
2.9.4 เครื่องมือวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์ อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน	23
2.9.5 เครื่องมือวิเคราะห์สมบัติทางแสงด้วยเครื่อง ยูวี-วิซิเบิล สเปกโตรสโกปี	25
2.10 ทบทวนวรรณกรรม	26
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย	
3.1 วัสดุและสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	37
3.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง	38
3.3 ขั้นตอนการดำเนินการ	38
3.3.1 การสกัดเซลลูโลสจากชานอ้อยโดยการปรับสภาพด้วยกระบวนการทางเคมี	38
3.3.2 กระบวนการเตรียมเส้นใยนาโนเซลลูโลสด้วยการบดเชิงกลร่วมกรด	41
3.3.3 การเตรียมวัสดุนาโนคอมโพสิตของเซลลูโลสและไททานเนียมไดออกไซด์ P25 และการเตรียมวัสดุนาโนคอมโพสิตของเซลลูโลสและไททานเนียม- ไดออกไซด์จากแร่ลูโคซีน	42

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.3.4 การขึ้นรูปฟิล์มของวัสดุนาโนคอมโพสิตของเซลลูโลสและไททาเนียมไดออกไซด์ P25 และการขึ้นรูปฟิล์มของวัสดุนาโนคอมโพสิตของเซลลูโลสและไททาเนียมไดออกไซด์จากแร่ลูโคซีน โดยผสมกับเม็ดพลาสติก LDPE (Low density polyethylene)	42
3.4 เครื่องมือวิเคราะห์	44

บทที่ 4 ผลการวิจัย

4.1 การเตรียมเซลลูโลสและเส้นใยนาโนเซลลูโลสจากขานอ้อยด้วยกระบวนการบดเชิงกลร่วมกรด	45
4.1.1 ผลของการสกัดเซลลูโลสจากขานอ้อยด้วยกระบวนการปรับสภาพทาง	45
4.1.1.1 ผลการวิเคราะห์พื้นระด้วยเครื่อง Fourier Transform Infrared Spectroscopy	45
4.1.1.2 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์	47
4.1.1.3 การวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	50
4.1.1.4 การวิเคราะห์การดูดกลืนรังสีอัลตราไวโอเล็ตด้วยเครื่องยูวี- วิสิเบิลสเปกโตรมิเตอร์	52
4.1.2 ผลกระทบของตัวแปรในการบดเชิงกลร่วมกรดต่อสมบัติของเซลลูโลส	53
4.1.2.1 ผลของเวลาในการบด	53
4.1.2.1.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วยเครื่อง Fourier Transform Infrared Spectroscopy	53
4.1.2.1.2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์	55
4.1.2.1.3 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางแสง	56
4.1.2.2 ผลของความเข้มข้นของสารละลายกรดซัลฟิวริก	58
4.1.2.2.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วยเครื่อง Fourier Transform Infrared Spectroscopy	58
4.1.2.2.2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์	60

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.1.2.2.3 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางแสง	62
4.1.2.2.4 การวิเคราะห์ลักษณะลักษณะภายนอกด้วยภาพถ่าย และลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน	63
4.2 การเตรียมวัสดุนาโนคอมโพสิตของเซลลูโลสและไททานเนียมได- ออกไซด์ P25 และการเตรียมวัสดุนาโนคอมโพสิตของเซลลูโลสและ ไททานเนียมไดออกไซด์จากแร่ลูโคซีน	67
4.2.1 ผลของการเตรียมวัสดุนาโนคอมโพสิตของเซลลูโลสและ ไททานเนียมไดออกไซด์ P25	67
4.2.1.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วยเครื่อง Fourier Transform Infrared Spectroscopy	67
4.2.1.2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์	69
4.2.1.3 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางแสงด้วยเทคนิคการดูดกลืนแสง ด้วยเครื่อง UV-Vis Spectrophotometer	70
4.2.2 ผลของการเตรียมวัสดุนาโนคอมโพสิตของเซลลูโลสและ ไททานเนียมไดออกไซด์จากแร่ลูโคซีน	78
4.2.2.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วยเครื่อง Fourier Transform Infrared Spectroscopy	78
4.2.2.2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์	79
4.2.2.3 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางแสงด้วยเทคนิคการดูดกลืนแสง ด้วยเครื่อง UV-Vis Spectrophotometer	81
4.3 การขึ้นรูปฟิล์มของวัสดุนาโนคอมโพสิตของเซลลูโลสและไททานเนียม ไดออกไซด์ P25 และการขึ้นรูปฟิล์มของวัสดุนาโนคอมโพสิตของเซลลูโลส และไททานเนียมไดออกไซด์จากแร่ลูโคซีน โดยผสมกับเม็ดพลาสติก LDPE (Low density polyethylene)	83
4.3.1 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางแสงของฟิล์มวัสดุนาโนคอมโพสิต ของเซลลูโลสและไททานเนียมไดออกไซด์ P25	83

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.3.2 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางแสงของฟิล์มวัสดุนาโนคอมโพสิต ของเซลลูโลสและไททานเนียมไดออกไซด์จากแร่ลูโคซีน	86
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ	91
เอกสารอ้างอิง	92
ประวัติผู้เขียน	99

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 องค์ประกอบของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนินในวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร	8
3.1 อัตราส่วนการผสมระหว่างเม็ดพลาสติก LDPE และวัสดุคอมโพสิตที่เตรียมได้	43
4.1 ค่าดัชนีผลึก (Crystallinity index ; CrI) ของชานอ้อยก่อนและหลังการปรับสภาพ และเซลลูโลสทางการค้า (microcrystalline cellulose)	49
4.2 ค่าดัชนีผลึก (Crystallinity index ; CrI) ของเซลลูโลสก่อนการบด และเซลลูโลสที่ผ่านการบดเชิงกลร่วมกรดที่ระยะเวลา 3, 6 และ 12 ชั่วโมง	56
4.3 แสดงค่าดัชนีผลึกของเซลลูโลสก่อนการบด และเซลลูโลสที่ผ่านการบดเชิงกลร่วมกรดซัลฟิวริกที่ปริมาณความเข้มข้น 0% 20% และ 40% (v/v) ที่ระยะเวลาในการบด 12 ชั่วโมง	60
4.4 ค่าความเข้มของรังสีอัลตราไวโอเล็ตของฟิล์มคอมโพสิตเซลลูโลสและไททานเนียมไดออกไซด์P25 และค่าความเข้มของรังสีอัลตราไวโอเล็ตของฟิล์มคอมโพสิตเซลลูโลสและแร่ลูโคซีน โดยผสมกับเม็ดพลาสติก LDPE และอัตราส่วนการลดลงของการดูดกลืนรังสีอัลตราไวโอเล็ต (ร้อยละ) โดยที่ 10 คือค่าความเข้มของรังสีอัลตราไวโอเล็ตขณะไม่มีสารตัวอย่าง	89

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 ส่วนประกอบของเซลล์พืชที่แยกมาเป็นไมโครไฟบริลจากผนังเซลล์พืช	5
2.2 โครงสร้างของเซลลูโลส การจัดเรียงตัวกันในรูปของผลึกและอสัณฐาน และการเชื่อมต่อระหว่างโซ่เซลลูโลสโมเลกุลภายในบริเวณผลึกของเซลลูโลสไมโครไฟบริล	6
2.3 ลักษณะของกระดาษโปร่งแสงจากผลึกเซลลูโลสขนาดไมโครเมตร (ก) ผลึกเซลลูโลสขนาดนาโนเมตร (ข) ที่ขนาดนาโนเมตร ภาพถ่ายพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน ของผลึกเซลลูโลสขนาดไมโครเมตร (ค) ผลึกเซลลูโลสขนาดนาโนเมตร (ง)	7
2.4 ภาพถ่ายต้นอ้อย (ก) และภาพถ่ายขานอ้อยหลังผ่านการปรับสภาพ (ข)	9
2.5 โครงสร้างทั่วไปของวัสดุคิกโนเซลลูโลส	9
2.6 กระบวนการเตรียมนาโนเซลลูโลสและลักษณะทางสัณฐานวิทยาสำหรับการผลิต CNC และ CNF จากเซลลูโลส	12
2.7 แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยา acid hydrolysis	12
2.8 การประยุกต์ใช้งานนาโนเซลลูโลส	13
2.9 แสดงลักษณะโครงสร้างผลึกของอนาเทสไททาเนียมไดออกไซด์และรูไทล์ไททาเนียมไดออกไซด์ ตามลำดับ	14
2.10 แสดงลักษณะก่อนแร่ของลูโคซีน	15
2.11 กระบวนการที่เกิดขึ้นขณะบด	18
2.12 รูปแบบการสั่นแบบยืด และแบบงอ ของพันธะในโมเลกุล	20
2.13 หลักการทำงานของเครื่อง FTIR spectroscopy	20
2.14 กฎของแบรกก์	21
2.15 แสดงตัวอย่างรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์	22
2.16 ส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	23
2.17 ส่วนประกอบและการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน	24
2.18 แสดงกราฟตัวอย่างการทะลุผ่านแสงของฟิล์มเซลลูโลสที่ผสมกับลิกนินในสัดส่วนที่ต่างกัน (ก) และ การดูดกลืนแสงของวัสดุคอมโพสิตของเซลลูโลสและไททาเนียมไดออกไซด์ (ข)	25
2.19 แบบจำลองการจัดเรียงเครื่องวัดการทะลุผ่านทางแสง (ก) แบบลำแสงเดี่ยว และ (ข) แบบลำแสงคู่	25

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
2.20 FE-SEM (ก) ขานอ้อยก่อนทำการปรับสภาพ ที่ขนาด 100 ไมโครเมตร และ (ข) ขานอ้อยขนาด 10 ไมโครเมตร (ค) เส้นใยเซลลูโลสที่ 100 ไมโครเมตร (ง) เส้นใยเซลลูโลสที่ขนาด 20 ไมโครเมตร (จ) ภาพ SEM ของ เซลลูโลสนาโนไฟบริล (CNF) และ (ฉ) TEM ของ เซลลูโลสนาโนไฟบริล (CNF) ที่ได้จากการบดเชิงกล (ช) ภาพSEM ของผลึกนาโนเซลลูโลส (CNC) และ (ซ) ภาพ TEM ของผลึกนาโนเซลลูโลส (CNC) ที่ได้จากการเคมี	27
2.21 กราฟวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ของขานอ้อย, ขานอ้อยหลังกระบวนการปรับสภาพ, เซลลูโลสนาโนไฟบริล (CNF) และ ผลึกนาโนเซลลูโลส (CNC)	27
2.22 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของตัวอย่าง (a) คือเซลลูโลสที่สกัดจากขานอ้อย ตัวอย่าง (b) คือนาโนเซลลูโลส A ที่เงื่อนไขความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก 60% (v/v) ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 5 นาที และตัวอย่าง (c) คือนาโนเซลลูโลส B ที่เงื่อนไขความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก 50% (v/v) ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 10 นาที	29
2.23 แสดงลักษณะสัณฐานวิทยาของตัวอย่าง (b) คือนาโนเซลลูโลส A ที่เงื่อนไขความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก 60% (v/v) ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 5 นาทีและตัวอย่าง (c) คือนาโนเซลลูโลส B ที่เงื่อนไขความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก 50% v/v) ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 10 นาที	29
2.24 แบบจำลองของไททาเนียมไดออกไซด์บนเซลลูโลสเมตริกซ์	30
2.25 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของตัวอย่าง RC คือฟิล์มของเซลลูโลส ตัวอย่าง T4 และ T6 คือฟิล์มคอมโพสิตของเซลลูโลสและปริมาณไททาเนียม ไดออกไซด์ในสัดส่วนที่ต่างกัน	30
2.26 สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด ของตัวอย่าง RC คือฟิล์มของเซลลูโลส ตัวอย่าง T8คือฟิล์มคอมโพสิตของเซลลูโลสและปริมาณไททาเนียมไดออกไซด์	31
2.27 อัตราส่วนการสลายตัวของตัวอย่าง RC คือฟิล์มของเซลลูโลส ตัวอย่าง TiO_2 และ ตัวอย่าง T6, T8 คือฟิล์มคอมโพสิตของเซลลูโลสและปริมาณไททาเนียมไดออกไซด์ ที่ 6 และ 8 มิลลิเมตร	32

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
2.28 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของ 1) ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง TiO ₂ /N 2) crystalline Cellulose 3) precipitated cellulose—reference material และ 4) วัสดุผสมของ cellulose -TiO ₂ /N	33
2.29 รูปแบบสเปกตรัมการสะท้อนรังสีอินฟราเรด FTIR/DRS ของ 1) crystalline cellulose 2) precipitated cellulose 3) ตัวเร่งปฏิกิริยา TiO ₂ /N ที่ผสมเซลลูโลสร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก และ 4) ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง TiO ₂ /N	33
2.30 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ 1) crystalline cellulose 2) precipitated cellulose 3) วัสดุผสมของ cellulose -TiO ₂ /N และ 4) ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง TiO ₂ /N	34
2.31 เสถียรภาพทางความร้อนของ 1) crystalline cellulose 2) precipitated cellulose 3) วัสดุผสมของ cellulose และตัวเร่งปฏิกิริยา TiO ₂ /N ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก	34
3.1 แผนภาพแสดงขั้นตอนการเตรียมเส้นใยเซลลูโลสและการขึ้นรูปฟิล์มของวัสดุนาโนคอม- โพสิตของเซลลูโลสและแร่ธรรมชาติ	37
3.2 ขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างและทำความสะอาดขานอ้อย	39
3.3 แผนภาพแสดงขั้นตอนการสกัดเซลลูโลสจากขานอ้อยโดยการปรับสภาพด้วย กระบวนการทางเคมี	40
3.4 ขานอ้อยหลังขั้นตอนการกำจัดสารมีสีและลิกนินออกเบื้องต้น	40
3.5 ขานอ้อยหลังขั้นตอนการกำจัดสารลิกนินและเฮมิเซลลูโลส	40
3.6 รูปจำลองการเตรียมวัสดุนาโนคอมโพสิตของเซลลูโลสและไททานเนียมไดออกไซด์ P25 และการเตรียมวัสดุนาโนคอมโพสิตของเซลลูโลสและแร่ลูโคซีน	42
3.7 เครื่อง Twin screw extruder ต่อด้วยชุดขึ้นรูปฟิล์ม cast film machine	43
4.1 รูปแบบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด FTIR ของตัวอย่างระหว่างกระบวนการสกัดเซลลูโลส ประกอบไปด้วยชิ้นงานเงื่อนไขดังนี้ (ก) ขานอ้อยก่อนผ่านกระบวนการปรับสภาพ และ (ข) ขานอ้อยหลังผ่านกระบวนการปรับสภาพขั้น dewaxing ด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริก แบบเจือจาง (ค) ขานอ้อยที่ผ่านกระบวนการปรับสภาพขั้น bleaching ด้วยสารละลาย โซเดียมไฮดรอกไซด์และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์	45

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.2	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของวัสดุเริ่มต้นชานอ้อย (ก) วัสดุเริ่มต้นชานอ้อยก่อนทำการปรับสภาพ (ข) ผลึกเซลลูโลสในระดับไมครอน (Microcrystalline cellulose) ซึ่งเป็นเซลลูโลสทางการค้า และ (ค) ชานอ้อยหลังผ่านการปรับสภาพด้วยกระบวนการเคมี 48
4.3	ภาพถ่ายลักษณะพื้นฐานวิทยาด้วย SEM ของ (ก) ชานอ้อยบดก่อนการปรับสภาพ (ข) ชานอ้อยหลังผ่านการปรับสภาพด้วยกระบวนการทางเคมี 50
4.4	ลักษณะของชานอ้อยบดก่อนการปรับสภาพ (ก) ชานอ้อยหลังทำการปรับสภาพด้วยกระบวนการทางเคมี (ข) 51
4.5	รูปแบบการดูดกลืนแสงของ (ก) เซลลูโลสทางการค้า (microcrystalline cellulose) และ (ข) เซลลูโลสหลังผ่านการปรับสภาพด้วยกระบวนการทางเคมี 52
4.6	รูปแบบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด FTIR ของสารตัวอย่างเซลลูโลสประกอบไปด้วยเงื่อนไขดังนี้ (ก) เซลลูโลสก่อนการบด (ข) เซลลูโลสที่ผ่านกระบวนการบดเชิงกลร่วมกรดที่ระยะเวลา 3 ชั่วโมง (ค) เซลลูโลสที่ผ่านกระบวนการบดเชิงกลร่วมกรดที่ระยะเวลา 6 ชั่วโมง และ (ง) เซลลูโลสที่ผ่านกระบวนการบดเชิงกลร่วมกรดที่ระยะเวลา 12 ชั่วโมง 54
4.7	รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่างเซลลูโลสประกอบไปด้วยเงื่อนไขดังนี้ (ก) เซลลูโลสก่อนการบด (ข) เซลลูโลสที่ผ่านกระบวนการบดเชิงกลร่วมกรดที่ระยะเวลา 3 ชั่วโมง (ค) เซลลูโลสที่ผ่านกระบวนการบดเชิงกลร่วมกรดที่ระยะเวลา 6 ชั่วโมง และ (ง) เซลลูโลสที่ผ่านกระบวนการบดเชิงกลร่วมกรดที่ระยะเวลา 12 ชั่วโมง 55
4.8	กราฟรูปแบบการดูดกลืนแสงของ (a) เซลลูโลสที่ผ่านกระบวนการบดเชิงกลร่วมกรดที่ระยะเวลา 3 ชั่วโมง (b) เซลลูโลสที่ผ่านกระบวนการบดเชิงกลร่วมกรดที่ระยะเวลา 6 ชั่วโมง (c) เซลลูโลสที่ผ่านกระบวนการบดเชิงกลร่วมกรดที่ระยะเวลา 12 ชั่วโมง 57
4.9	รูปแบบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด FTIR ของสารตัวอย่างเซลลูโลสประกอบไปด้วยเงื่อนไขดังนี้ ตัวอย่าง (ก) คือเซลลูโลสก่อนการบด ตัวอย่าง (ข) คือเซลลูโลสที่ผ่านกระบวนการบดเชิงกลในน้ำไร้ประจุ ตัวอย่าง (ค) คือเซลลูโลสที่ผ่านกระบวนการบดเชิงกลร่วมกรดซัลฟิวริกที่ปริมาณความเข้มข้น 20% (v/v) และตัวอย่าง (ง) คือเซลลูโลสที่ผ่านกระบวนการบดเชิงกลร่วมกรดซัลฟิวริกที่ปริมาณความเข้มข้น 40% (v/v) 59

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.10	รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่างเซลลูโลสประกอบไปด้วยเงื่อนไข ดังนี้ ตัวอย่าง (ก) คือเซลลูโลสก่อนการบด ตัวอย่าง (ข) คือเซลลูโลสที่ผ่านกระ บวนการบดเชิงกลในน้ำไร่ประจุ (ค) คือเซลลูโลสที่ผ่านกระบวนการบดเชิง กลร่วมกรดซัลฟิวริกที่ปริมาณความเข้มข้น 20% (v/v) และตัวอย่าง (ง) คือ เซลลูโลสที่ผ่านกระบวนการบดเชิงกลร่วมกรดซัลฟิวริกที่ปริมาณความเข้มข้น 40% (v/v) 61
4.11	สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารตัวอย่างเซลลูโลสประกอบไปด้วยเงื่อนไข ดังนี้ ตัวอย่าง ตัวอย่าง (ก) คือเซลลูโลสที่ผ่านกระบวนการบดในน้ำไร่ประจุ ตัวอย่าง (ข) คือเซลลูโลสที่ผ่านกระบวนการบดเชิงกลร่วมกรดซัลฟิวริกที่ ปริมาณความเข้มข้น 20% (v/v) และตัวอย่าง (ค) คือเซลลูโลสที่ผ่าน กระบวนการบดเชิงกลร่วมกรดซัลฟิวริกที่ปริมาณความเข้มข้น 40% (v/v) 62
4.12	ภาพถ่ายของสารตัวอย่างเซลลูโลสก่อนการบดเชิงกลร่วมกรด (ก) และเซลลูโลส ที่ผ่านกระบวนการบดเชิงกลร่วมกรดซัลฟิวริกที่ปริมาณความเข้มข้น 20% (v/v) (ข) 64
4.13	ภาพถ่ายลักษณะสัณฐานวิทยาด้วย TEM หลังผ่านกระบวนการบดเชิงกลร่วม กรดซัลฟิวริกที่ปริมาณความเข้มข้น 20% (v/v) ที่ระยะเวลา 12 ชั่วโมง 65
4.14	แสดงภาพถ่ายของสารตัวอย่าง (ก) เซลลูโลสก่อนการปรับสภาพ (ข) เซลลูโลส หลังการปรับสภาพด้วยไฮโดรอกไซด์และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และ (ค) เซลลูโลสที่ผ่านกระบวนการบดเชิงกลร่วมกรดซัลฟิวริกที่ปริมาณความ เข้มข้น 20% (v/v) 66
4.15	รูปแบบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด FT-IR วัสดุนาโนคอมโพสิตของเซลลูโลสและ ไททานเนียมไดออกไซด์ P25 ประกอบไปด้วยเงื่อนไขดังนี้ ตัวอย่าง (ก) อัตราส่วน ของเซลลูโลสต่อไททานเนียมไดออกไซด์ P25 (1:0) ตัวอย่าง (ข) อัตราส่วนของ เซลลูโลสต่อไททานเนียมไดออกไซด์ P25 (1:1) ตัวอย่าง (ค) อัตราส่วนของ เซลลูโลสต่อไททานเนียมไดออกไซด์ P25 (2:1) ตัวอย่าง (ง) อัตราส่วนของ เซลลูโลสต่อไททานเนียมไดออกไซด์ P25 (1:2) และตัวอย่าง (จ) อัตราส่วนของ เซลลูโลสต่อไททานเนียมไดออกไซด์ P25 (0:1) 67

สารบัญญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.16 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของวัสดุนาโนคอมโพสิตของเซลลูโลสและไททานเนียมไดออกไซด์ P25 ประกอบไปด้วยเงื่อนไขดังนี้ ตัวอย่าง (ก) อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อไททานเนียมไดออกไซด์ P25 (1:0) ตัวอย่าง (ข) อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อไททานเนียมไดออกไซด์ P25 (1:1) ตัวอย่าง (ค) อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อไททานเนียมไดออกไซด์ P25 (2:1) ตัวอย่าง (ง) อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อไททานเนียมไดออกไซด์ P25 (1:2) และตัวอย่าง (จ) อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อไททานเนียมไดออกไซด์ P25 (0:1)	69
4.17 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของวัสดุนาโนคอมโพสิตของเซลลูโลสและไททานเนียม	71
4.18 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารละลายเซลลูโลสภายใต้เงื่อนไขการบดเชิงกลร่วมกรดซัลฟูริกที่ปริมาณความเข้มข้น 20% (v/v) ที่ระยะเวลา 12 ชั่วโมง ไททานเนียมไดออกไซด์ P25 และวัสดุคอมโพสิตระหว่างเซลลูโลสและไททานเนียมไดออกไซด์ P25 ในอัตราส่วนของเซลลูโลสต่อไททานเนียมไดออกไซด์ P25 ที่ (1:1) โดยน้ำหนัก	73
4.19 กราฟแสดงการคำนวณค่าแอมพลิจูดงานต้องห้ามด้วยวิธี Tauc Plot ของ (ก) เซลลูโลสภายใต้เงื่อนไขการบดเชิงกลร่วมกรดซัลฟูริกที่ปริมาณความเข้มข้น 20% (v/v) ที่ระยะเวลา 12 ชั่วโมง และ (ข) ไททานเนียมไดออกไซด์ P25	74
4.20 แบบจำลองแอมพลิจูดงานของวัสดุคอมโพสิตระหว่างเซลลูโลสกับไททานเนียมไดออกไซด์ P25	75
4.21 การดูดกลืนรังสีอินฟราเรด FTIR ของ (ก) เซลลูโลสภายใต้เงื่อนไขการบดเชิงกลร่วมกรดซัลฟูริกที่ปริมาณความเข้มข้น 20% (v/v) ที่ระยะเวลา 12 ชั่วโมง (ข) วัสดุคอมโพสิตระหว่างเซลลูโลสกับไททานเนียมไดออกไซด์ P25 และ (ค) ไททานเนียมไดออกไซด์ P25	76
4.22 การดูดกลืนรังสีอินฟราเรด FTIR ที่สัญญาณที่เลขคลื่นประมาณ 3,300 cm^{-1} ถึง 3,600 cm^{-1} ซึ่งสอดคล้องกับหมู่ไฮดรอกซิลและรูปแบบการสั่นของพันธะ O-H ในโหมด stretching ของ (ก) เซลลูโลสภายใต้เงื่อนไขการบดเชิงกลร่วมกรดซัลฟูริกที่ปริมาณความเข้มข้น 20% (v/v) ที่ระยะเวลา 12 ชั่วโมง (ข) วัสดุคอมโพสิตระหว่างเซลลูโลสกับไททานเนียมไดออกไซด์ P25 และ (ค) ไททานเนียมไดออกไซด์ P25	77

สารบัญญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.23	
รูปแบบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด FTIR วัสดุนาโนคอมโพสิตของเซลลูโลสและไททานเนียมไดออกไซด์จากแร่ลูโคซีน ประกอบไปด้วยเงื่อนไขดังนี้ ตัวอย่าง (ก) อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อแร่ลูโคซีน (1:0) ตัวอย่าง (ข) อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อแร่ลูโคซีน (1:1) ตัวอย่าง (ค) อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อแร่ลูโคซีน (2:1) ตัวอย่าง (ง) อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อแร่ลูโคซีน (1:2) และตัวอย่าง (จ) อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อแร่ลูโคซีน (0:1)	78
4.24	
รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของวัสดุนาโนคอมโพสิตของเซลลูโลสและไททานเนียมไดออกไซด์จากแร่ลูโคซีน ประกอบไปด้วยเงื่อนไขดังนี้ ตัวอย่าง (ก) อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อแร่ลูโคซีน (1:0) ตัวอย่าง (ข) อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อแร่ลูโคซีน (1:1) ตัวอย่าง (ค) อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อแร่ลูโคซีน (2:1) ตัวอย่าง (ง) อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อแร่ลูโคซีน (1:2) และตัวอย่าง (จ) อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อแร่ลูโคซีน (0:1)	80
4.25	
สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของวัสดุนาโนคอมโพสิตของเซลลูโลสและไททานเนียมไดออกไซด์จากแร่ลูโคซีน ประกอบไปด้วยเงื่อนไขดังนี้ ตัวอย่าง (ก) อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อแร่ลูโคซีน (1:0) ตัวอย่าง (ข) อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อแร่ลูโคซีน (1:1) ตัวอย่าง (ค) อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อแร่ลูโคซีน (2:1) ตัวอย่าง (ง) อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อแร่ลูโคซีน (1:2) และตัวอย่าง (จ) อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อแร่ลูโคซีน (0:1)	82
4.26	
ฟิล์มพอลิเอทิลีน (LDPE) (ก) และฟิล์มของวัสดุนาโนคอมโพสิตที่อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อไททานเนียมไดออกไซด์ P25 (1:1)	84
4.27	
สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของฟิล์มวัสดุนาโนคอมโพสิตของเซลลูโลสและไททานเนียมไดออกไซด์ P25 ประกอบไปด้วยเงื่อนไขดังนี้ ตัวอย่าง (ก) ฟิล์มพอลิเอทิลีน(LDPE) ตัวอย่าง (ข) ฟิล์มของวัสดุคอมโพสิตที่อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อไททานเนียมไดออกไซด์ P25 (1:0) ตัวอย่าง (ค) ฟิล์มของวัสดุคอมโพสิตที่อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อไททานเนียมไดออกไซด์ P25 (1:1) ตัวอย่าง (ง) ฟิล์มของวัสดุคอมโพสิตที่อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อไททานเนียมไดออกไซด์ P25 (2:1) ตัวอย่าง (จ) ฟิล์มของวัสดุคอมโพสิตที่อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อไททานเนียมไดออกไซด์ P25 (1:2) และตัวอย่าง (ฉ) ฟิล์มของวัสดุคอมโพสิตที่อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อไททานเนียมไดออกไซด์ P25 (0:1)	85

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.28	ฟิล์มพอลิเอทิลีน (LDPE) (ก) และฟิล์มของวัสดุนาโนคอมโพสิตที่อัตราส่วนของ เซลลูโลสต่อแร่ลูโคซีน (1:1) 87
4.29	สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของฟิล์มวัสดุนาโนคอมโพสิตของเซลลูโลสและแร่ลูโคซีน ประกอบไปด้วยเงื่อนไขดังนี้ ตัวอย่าง (ก) ฟิล์มพอลิเอทิลีน (LDPE) ตัวอย่าง (ข) ฟิล์มของวัสดุคอมโพสิตที่อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อแร่ลูโคซีน (1:0) (ค) ฟิล์มของวัสดุคอมโพสิตที่อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อแร่ลูโคซีน (1:1) ตัวอย่าง (ง) ฟิล์มของวัสดุคอมโพสิตที่อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อแร่ลูโคซีน (2:1) ตัวอย่าง (จ) ฟิล์มของวัสดุคอมโพสิตที่อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อแร่ลูโคซีน (1:2) และตัวอย่าง (ฉ) ฟิล์มของวัสดุคอมโพสิตที่อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อแร่ลูโคซีน (0:1) 87
4.30	ชุดทดสอบการวัดความเข้มของรังสีอัลตราไวโอเล็ตด้วยเครื่องที่พัฒนาขึ้น 88

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย

ในแสงอาทิตย์ประกอบด้วยรังสีในช่วงต่างๆ อาทิเช่น รังสีอัลตราไวโอเล็ต รังสีช่วงที่ตามองเห็น รังสีอินฟราเรด เป็นที่ทราบโดยทั่วกันว่ารังสีอัลตราไวโอเล็ตหรือยูวี (Ultraviolet Radiation : UV) เป็นรังสีช่วงความยาวคลื่นสั้น มีพลังงานสูง มีความยาวคลื่นอยู่ในช่วง 100 ถึง 400 นาโนเมตร ซึ่งตาของมนุษย์ไม่สามารถมองเห็นได้ รังสีอัลตราไวโอเล็ต แบ่งได้เป็น 3 ประเภทตามความยาวคลื่น ได้แก่ ยูวีเอ (UVA) มีความยาวคลื่น 315 – 400 นาโนเมตร ยูวีบี (UVB) มีความยาวคลื่น 280-315 นาโนเมตร และยูวีซี (UVC) มีความยาวคลื่น 100-280 นาโนเมตร ซึ่งช่วงคลื่นเหล่านี้มีระดับพลังงานสูง หากได้รับอย่างต่อเนื่องและในปริมาณที่มากอาจก่อให้เกิดอันตรายต่อสิ่งมีชีวิต [1] และการเสื่อมสภาพของวัสดุต่างๆเช่น พอลิเมอร์ หรือวัสดุพลาสติกที่ใช้งานกลางแจ้ง เนื่องจากรังสีอัลตราไวโอเล็ตทำลายหมู่ฟังก์ชันหรือพันธะที่ไม่แข็งแรง เช่น หมู่คีโตน (ketone group) เมื่อพลาสติกได้รับรังสีอัลตราไวโอเล็ตจะเกิดการแตกของพันธะกลายเป็นอนุมูลอิสระ (free radical) ซึ่งไม่เสถียรจึงเข้าทำปฏิกิริยาต่อพันธะเคมีบนตำแหน่งคาร์บอนในสายโซ่พอลิเมอร์ทำให้เกิดการขาดของสายโซ่ ส่งผลให้พลาสติกเสื่อมสภาพ [2] นอกจากนี้หากพืช ผักได้รับในปริมาณที่มากเกินไปและต่อเนื่องจะส่งผลต่อการเจริญเติบโต [3] ในการสังเคราะห์แสงของพืชนั้นส่วนใหญ่เกิดจากการกระตุ้นของแสงเพียงบางช่วงความยาวคลื่นที่ตามนุษย์มองเห็นเท่านั้น ซึ่งอยู่ในช่วงความยาวคลื่นระหว่าง 400-500 นาโนเมตร ซึ่งประกอบด้วยแสงสีม่วง สีนํ้าเงินและสีเขียว สำหรับรังสีอัลตราไวโอเล็ตเป็นรังสีที่มีความยาวคลื่นต่ำกว่า 400 นาโนเมตร ซึ่งพืชไม่สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้ ดังนั้นฟิล์มป้องกันรังสีอัลตราไวโอเล็ตโปร่งแสงเป็นอีกหนึ่งทางเลือกของเทคโนโลยีในการป้องกันหรือลดการได้รับรังสีอัลตราไวโอเล็ตจากดวงอาทิตย์ที่สามารถนำมาประยุกต์ใช้แก้ปัญหาต่างๆนี้ได้ เช่น ใช้เป็นฟิล์มกรองแสงป้องกันรังสียูวี สำหรับตัวอาคาร ฟิล์มรถยนต์ ฟิล์มใสสำหรับวัสดุหลังคา ผ้าใบ รวมทั้งผ้าใบสำหรับโรงเรือนการเกษตร บรรจุภัณฑ์เครื่องสำอางเพื่อป้องกันการเสื่อมสภาพของเครื่องสำอาง ซึ่งกำลังได้รับความสำคัญยิ่งขึ้น ซึ่งสมบัติที่สำคัญต่อการใช้งานทั้งหมดนี้จากการศึกษา พบว่ามีส่วนสำคัญที่ส่งผลต่อชีวิตและเศรษฐกิจที่จำเป็นต้องมีการพัฒนาให้ดียิ่งขึ้น คือ เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ซึ่งต้องไม่มีการปล่อยสารเคมีที่เป็นอันตรายออกมาในขณะที่ใช้งานหรือเมื่อเสื่อมสภาพ และสามารถสัมผัสกับพืชผลทางการเกษตรได้โดยตรง มีความคงทนต่อสภาพแวดล้อมสูง อีกทั้งต้องป้องกันรังสีอัลตราไวโอเล็ตได้ในขณะที่ยังคงความโปร่งแสง [4-6] นอกจากนี้แล้วยังสามารถนำมาประยุกต์ใช้งานที่หลากหลายอื่นๆได้อีก เช่น เป็นวัสดุเคลือบอิเล็กทรอนิกส์ บรรจุภัณฑ์ทางยาที่เกิดการสลายตัวเสื่อมสภาพหรือหมดอายุเมื่อได้รับรังสีอัลตราไวโอเล็ตหรือแม้กระทั่งการพัฒนาเป็นวัสดุที่คัดกรองแสงเฉพาะในช่วงความยาวคลื่นที่ต้องการสำหรับการเกษตรที่ต้องมีการควบคุมรังสีอัลตราไวโอเล็ต

และแสงช่วงความยาวคลื่นอื่นให้เหมาะสมต่อการเจริญเติบโตของพืช เช่น กล้วยไม้ ผักสด ผักสลัด เป็นต้น [7-8]

การพัฒนาวัสดุฟิล์มป้องกันรังสีอัลตราไวโอเล็ตด้วยเทคนิคต่างๆที่ผ่านมา พบว่า มีข้อด้อยที่ยังไม่สามารถนำมาใช้งานจริงได้อย่างเหมาะสม เช่น การใช้สารหมู่อินเตอร์เอมีน (HALS) เป็นสารป้องกันการเสื่อมสภาพจากแสง แต่มีความไวต่อการทำปฏิกิริยากับสภาวะแวดล้อมที่เป็นกรด เช่น ฝนกรดและยาฆ่าแมลงประเภทที่มีฤทธิ์เป็นกรด ซึ่งทำให้พลาสติกเสื่อมสภาพได้เร็วและเกิดการหลุดออกมาสู่ผลิตภัณฑ์ได้ นักวิจัยจึงได้ทำการพัฒนาวัสดุฟิล์มป้องกันรังสีอัลตราไวโอเล็ตด้วยการใช้วัสดุอินทรีย์สารกึ่งตัวนำที่มีสมบัติดูดซับรังสีอัลตราไวโอเล็ตเป็นสารเติมแต่ง โดยวัสดุอินทรีย์ประเภทสารกึ่งตัวนำจะมีแถบช่องว่างพลังงานที่กว้าง ทำให้สามารถดูดกลืนรังสีอัลตราไวโอเล็ตได้ดีโดยที่ไม่มีการดูดกลืนแสงในช่วงที่ตามองเห็น จึงทำให้มีความโปร่งแสงสูง เช่น ซิงค์ออกไซด์ ไททาเนียมไดออกไซด์ เป็นต้น [9-13]

ปัจจุบันการใช้วัสดุนาโนเป็นแนวทางที่น่าสนใจ เนื่องจากเป็นวัสดุที่มีมิติต่ำในระดับนาโนเมตร จะมีสมบัติพิเศษที่แตกต่างไปจากเดิม เช่น วัสดุสารกึ่งตัวนำจะมีสมบัติทางแสงโดยมีความโปร่งใสมากขึ้นและยังสามารถป้องกันรังสีอัลตราไวโอเล็ตได้ และเมื่อวัสดุมีขนาดเล็กในระดับนาโนทำให้มีพื้นที่ผิวสัมผัสมากขึ้น ซึ่งการมีพื้นที่ผิวสัมผัสเพิ่มขึ้นนั้นทำให้สามารถเพิ่มพื้นที่ผิวรอยต่อของ ของผสมได้มากขึ้นดังนั้นจึงส่งผลต่อสมบัติเชิงกลของวัสดุให้ดียิ่งขึ้นด้วย การปรับปรุงวัสดุนาโนไฮบริดอินทรีย์-อนินทรีย์ เป็นเทคโนโลยีที่สามารถปรับเปลี่ยนสมบัติของวัสดุได้หลากหลายชั้นทั้งเพิ่มสมบัติที่ต้องการให้มากขึ้นและลดสมบัติที่ไม่ต้องการออกไปได้ โดยอาศัยข้อดีของวัสดุแต่ละชนิด โดยเฉพาะวัสดุต่างชนิดกันเช่น วัสดุอินทรีย์และอนินทรีย์ ช่วยให้สามารถทำให้วัสดุอินทรีย์เกิดการกระจายตัวและเข้ากันได้ดีกับพอลิเมอร์ได้ดีขึ้น เป็นต้น [14] ดังนั้นวัสดุที่ใช้ในงานวิจัยนี้ต้องมีสมบัติในการป้องกันรังสีอัลตราไวโอเล็ต ในขณะเดียวกันแสงในช่วงที่ตามองเห็นสามารถส่องผ่านได้ ดังนั้นในงานวิจัยนี้เป็นการพัฒนาวัสดุไฮบริดคอมโพสิตอินทรีย์-อนินทรีย์ เพื่อใช้เป็นวัสดุในการปรับปรุงคุณภาพของวัสดุโปร่งแสงป้องกันรังสีอัลตราไวโอเล็ต โดยใช้ไททาเนียมไดออกไซด์ที่สกัดมาจากวัตถุดิบต้นทุนต่ำที่มีอยู่มากในประเทศ คือแร่ **ลูโคซีน** และเซลลูโลสจากวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร คือ **ขานอ้อย** ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้ใช้แร่ลูโคซีนจากโครงการ grant number JRA-CO-2558- 857-TH เป็นสารตั้งต้นเพื่อสกัดไททาเนียมไดออกไซด์ด้วยกระบวนการบดเชิงกลพร้อมคลื่นเสียง ซึ่งข้อดีของวัสดุคอมโพสิตของเซลลูโลสและไททาเนียมไดออกไซด์คือ วัสดุนาโนเซลลูโลส เป็นวัสดุที่มีความโปร่งแสงสูง มีความแข็งแรง เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม และมีช่องว่างแถบพลังงานอยู่ที่ระหว่าง 4.50 – 5.70 อิเล็กตรอนโวลต์ [15-16] ซึ่งสอดคล้องกับความยาวคลื่นในช่วงรังสีอัลตราไวโอเล็ตในย่านยูวีซี ส่วนวัสดุอินทรีย์ไททาเนียมไดออกไซด์นั้น มีช่องว่างแถบพลังงานอยู่ที่ระหว่าง 3.00 – 3.30 อิเล็กตรอนโวลต์ [17] ซึ่งสอดคล้องกับความยาวคลื่นรังสีอัลตราไวโอเล็ตในย่านยูวีเอและยูวีบี จะเห็นว่าทั้งเซลลูโลสและไททาเนียมไดออกไซด์มีสมบัติทางแสงในการดูดกลืนรังสีอัลตราไวโอเล็ตได้ดี อีกทั้งผลึกนาโนเซลลูโลสหรือเส้นใยนาโนเซลลูโลสนั้นมีหมู่ไฮดรอกซิลที่โครงสร้างผิวจำนวนมากทำให้สามารถสร้างพันธะกับพอลิ

เมอร์ได้ และเมื่อใส่ในปริมาณที่เหมาะสมจะช่วยเพิ่มสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นกระบวนการ การสังเคราะห์วัสดุเซลลูโลสด้วยกระบวนการบดเชิงกลร่วมกรด เพื่อให้ได้เซลลูโลสที่มีขนาดเล็กกลง โดยกระบวนการเตรียมนี้ใช้ระยะเวลาไม่นานและใช้ความเข้มข้นที่ค่อนข้างต่ำ หลังจากนั้นนำเซลลูโลสที่ผ่านการลดขนาดแล้วไปผสมกับแร่ลูโคซีน เพื่อพัฒนาเป็นวัสดุป้องกันรังสีอัลตราไวโอเล็ต ซึ่งคาดว่าความร่วมมือกันของเซลลูโลสและไททานเนียมไดออกไซด์จะช่วยเพิ่มย่านการดูดกลืนรังสีอัลตราไวโอเล็ตตั้งแต่ช่วงความยาวคลื่นยูวีเอ ยูวีบีและยูวีซี ซึ่งดีกว่าการมีอยู่ของเซลลูโลสหรือไททานเนียมไดออกไซด์เพียงอย่างเดียว และยังสามารถเป็นตัวประสานวัสดุนาโนอินทรีย์กับพอลิเมอร์ทำให้ช่วยการกระจายตัวของไททานเนียมไดออกไซด์ได้ดีในเนื้อเมทริกซ์และขณะเดียวกันยังคงมีการส่งผ่านแสงได้ดีในย่านที่ตามองเห็น (ความยาวคลื่น 400-700 นาโนเมตร) ทำให้ได้ฟิล์มโปร่งแสงที่มีสมบัติในการป้องกันรังสีอัลตราไวโอเล็ตได้ดี

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1.2.1 เพื่อสกัดเซลลูโลสและเตรียมนาโนเซลลูโลสจากขานอ้อยด้วยกระบวนการบดเชิงกลร่วมกรด

1.2.2 เพื่อศึกษาผลกระทบของเวลาและปริมาณความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก ในกระบวนการบดเชิงกลร่วมกรด ต่อลักษณะทางโครงสร้างและสมบัติทางแสงของวัสดุนาโนเซลลูโลสจากขานอ้อย

1.2.3 เพื่อสังเคราะห์วัสดุนาโนคอมโพสิตของเซลลูโลสและแร่ลูโคซีน สำหรับใช้เป็นวัสดุป้องกันรังสีอัลตราไวโอเล็ต

1.2.4 เพื่อศึกษาสถานะที่เหมาะสมในการเตรียมวัสดุป้องกันรังสีอัลตราไวโอเล็ตจากวัสดุนาโนคอมโพสิตที่สังเคราะห์ขึ้นโดยการขึ้นรูปร่วมกับพลาสติกคือพอลิเอทิลีน

1.3 ขอบเขตงานวิจัย

1.3.1 ศึกษาวิธีและทบทวนบทความวิจัยที่เกี่ยวข้องเพื่อสกัดวัสดุนาโนเซลลูโลสจากขานอ้อย

1.3.2 ศึกษาวิธีการเตรียมวัสดุไฮบริดคอมโพสิตของเซลลูโลสและวัสดุโครงสร้างนาโนที่สกัดจากแร่ลูโคซีนสำหรับใช้เป็นวัสดุป้องกันรังสีอัลตราไวโอเล็ต

1.3.3 ศึกษาสมบัติทางโครงสร้าง สัณฐานวิทยา สมบัติทางแสง ของวัสดุนาโนเซลลูโลสที่เตรียมได้จากขานอ้อย

1.3.4 ศึกษาสมบัติการป้องกันรังสีอัลตราไวโอเล็ตของฟิล์มคอมโพสิตที่เตรียมได้

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.4.1 มีความรู้ความเข้าใจเกี่ยวกับกระบวนการเตรียมวัสดุนาโนเซลลูโลสจากวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรด้วยกระบวนการบดเชิงกลร่วมกรด

1.4.2 มีความรู้ความเข้าใจเกี่ยวกับวัสดุคอมโพสิตของเซลลูโลสและวัสดุโครงสร้างนาโนที่สกัดจากแร่ลูโคซีน

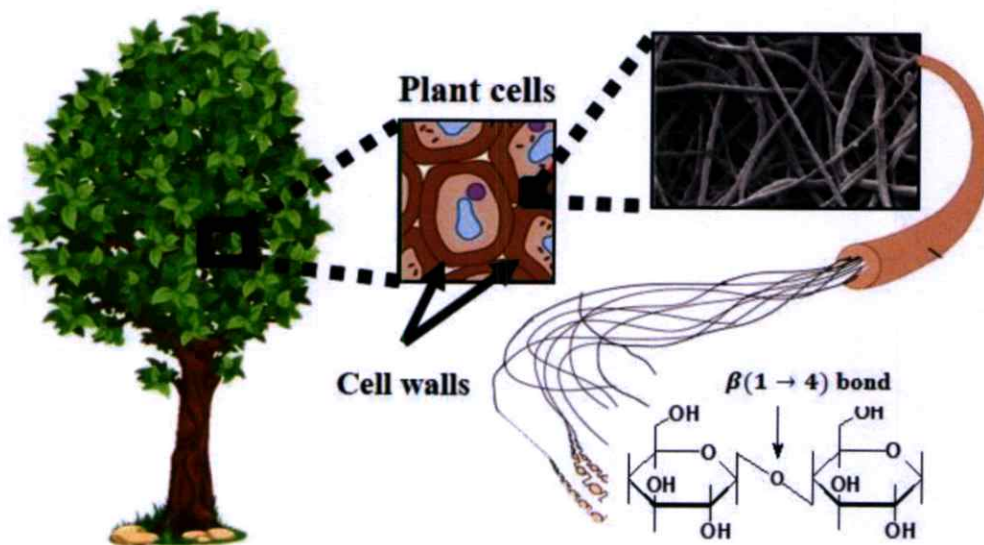
1.4.3 มีทักษะในการวิเคราะห์สมบัติทางโครงสร้าง สมบัติทางแสง จากการตรวจวัดด้วยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและส่องผ่าน อินฟราเรดสเปกโตรสโคปี และเครื่องวัดการทะลุผ่านแสง

บทที่ 2

ทฤษฎีหลักการ

2.1 เซลลูโลส (cellulose)

เซลลูโลส มีสูตรทางเคมีคือ $(C_6H_{10}O_5)_n$ เป็นพอลิแซ็กคาไรด์ชนิดหนึ่งเป็นส่วนประกอบหลักของผนังเซลล์พืชที่พบทั่วไปในธรรมชาติ เช่น ปอป่าน ไม้ ชานอ้อย ฝ้าย ผักตบชวา ขุยมะพร้าว และ ฟางข้าว เป็นต้น เซลลูโลสประกอบด้วยโมเลกุลที่ต่อกันเป็นโซ่ยาวของกลูโคส ซึ่งเชื่อมต่อกันเป็นเส้นตรงสายยาวด้วยพันธะเบตา-ไกลโคซิดิก ที่ตำแหน่งที่ 1 และ 4 ของคาร์บอนอะตอม (β -1,4-glycosidic linkage) [18] ดังแสดงในรูปที่ 2.1

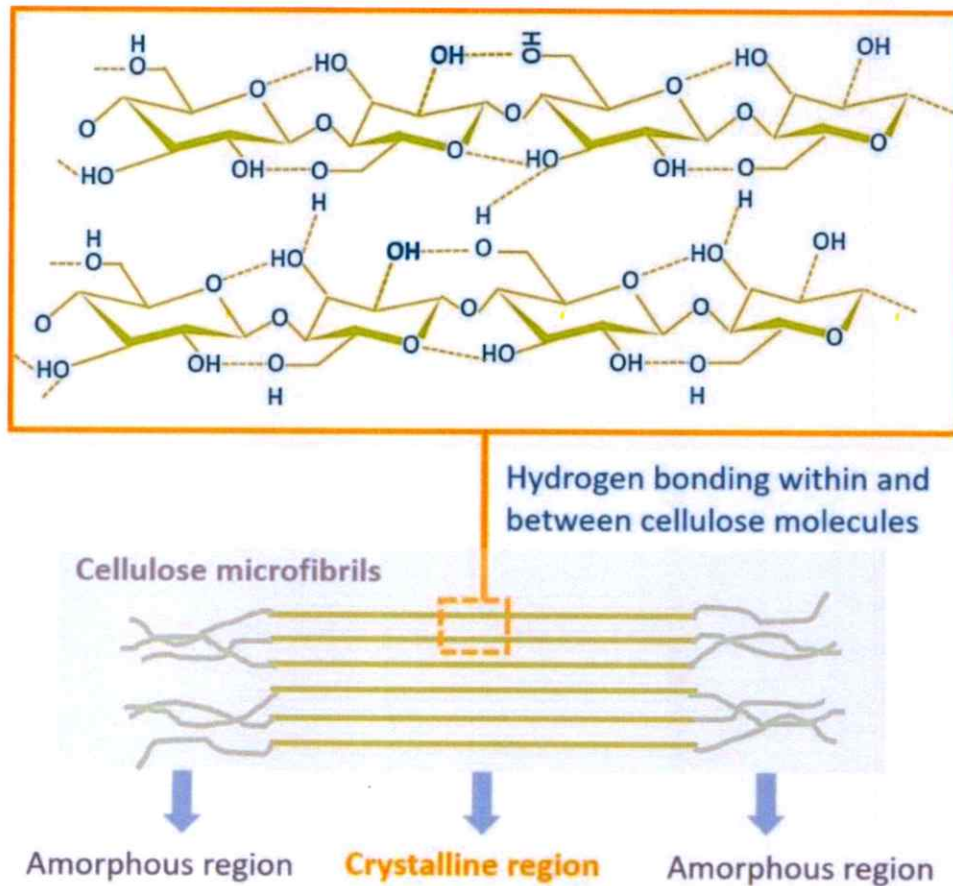


รูปที่ 2.1 ส่วนประกอบของเซลล์พืชที่แยกมาเป็นไมโครไฟบริลจากผนังเซลล์พืช [18]

2.1.1 โครงสร้างของเซลลูโลส

เซลลูโลสเป็นสายโซ่ตรงของโมเลกุลวงแหวนกลูโคส มีหมู่ไฮดรอกซิล (hydroxyl group) เป็นจำนวนมากเรียงตัวขนานในแนวราบและแต่ละสายโซ่เชื่อมต่อกันด้วยพันธะไฮโดรเจน เกาะกันเป็นกลุ่มเรียกว่า ไมโครไฟบริล (microfibrils) ซึ่งมีลักษณะเป็นเส้นใยเล็กๆ อยู่รวมกันเป็นมัดๆ อย่างเป็นระเบียบ โดยเซลลูโลสประกอบด้วย ส่วนที่เรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบเรียกว่าผลึก (crystalline)

และส่วนที่เรียงตัวกันแบบไม่เป็นระเบียบเรียกว่าอสัณฐาน (amorphous) แสดงในรูปที่ 2.2 ซึ่งบริเวณอสัณฐานนี้จะไม่แข็งแรงจึงทำให้เซลลูโลสสลายตัวและแยกออกจากกันได้ง่ายโดยการย่อยด้วยกรด



รูปที่ 2.2 โครงสร้างของเซลลูโลส การจัดเรียงตัวกันในรูปของผลึกและอสัณฐาน และการเชื่อมต่อระหว่างโซ่เซลลูโลสโมเลกุลภายในบริเวณผลึกของเซลลูโลสไมโครไฟบริล

2.1.2 สมบัติของเซลลูโลส

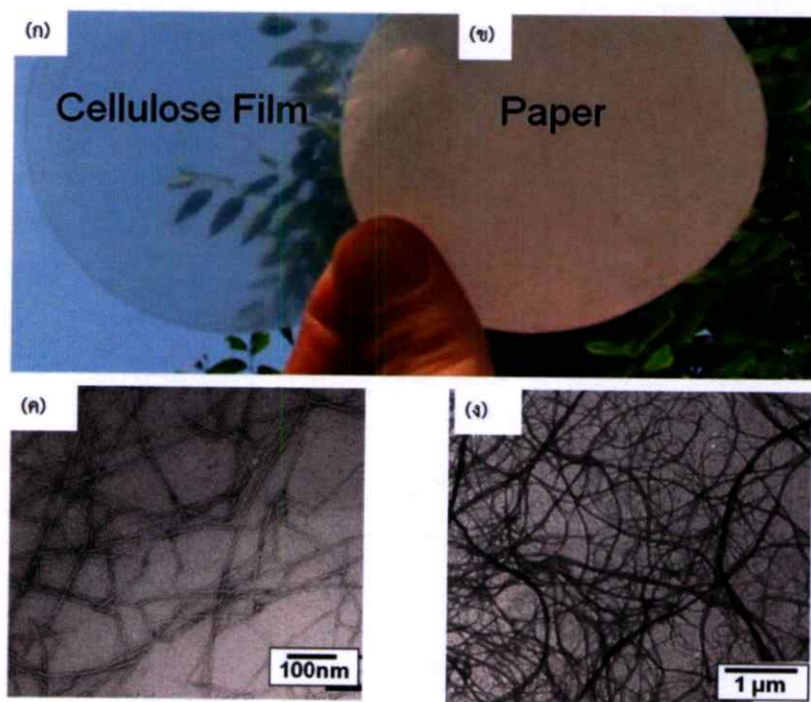
(1) สมบัติทางกายภาพและเคมี

เซลลูโลสไม่ละลายในน้ำ สารละลายกรดเจือจางหรือตัวทำละลายอินทรีย์ และละลายได้น้อยในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ มีน้ำหนักเบา ซึ่งความยาวของเส้นใยอยู่ในช่วง 0.5-4 มิลลิเมตร และความกว้างอยู่ในช่วง 0.0005-0.35 มิลลิเมตร ส่วนไมโครคริสตัลไลน์เซลลูโลส (microcrystalline cellulose; MCC) นั้นมีสูตรโมเลกุลเดียวกับเซลลูโลสแต่มีขนาดเล็กกว่า ลักษณะเป็นผงผลึก (crystalline powder) ซึ่งเป็นผงสีขาวละเอียด และไม่ละลายในน้ำ และสารละลายกรดเจือจางหรือตัวทำละลายอินทรีย์ด้วยเช่นกัน โดยที่เส้นใย

เซลลูโลสเชื่อมต่อกันด้วยพันธะไฮโดรเจนทำให้เซลลูโลสมีความแข็งแรงและมีความยืดหยุ่น [19]

(2) สมบัติทางแสง

สมบัติทางแสงของเซลลูโลสขึ้นอยู่กับโครงสร้างของเซลลูโลส ซึ่งโครงสร้างของเซลลูโลสประกอบด้วยอะตอมออกซิเจน สารไฮโดรคาร์บอน และหมู่ไฮดรอกซิล ที่ปราศจากหมู่ฟังก์ชันที่ดูดกลืนแสงในช่วงวิซิเบิลหรือช่วงที่ตามองเห็น นอกจากนี้สมบัติทางแสงในช่วงวิซิเบิลของเซลลูโลส ยังขึ้นอยู่กับโครงสร้างการจัดเรียงตัวของเส้นใย และขนาดของเส้นใย เช่น จากรูปที่ 2.3 แสดงลักษณะของกระดาษโปร่งแสงจาก ผลึกเซลลูโลสขนาดนาโนเมตร และผลึกเซลลูโลสขนาดไมโครเมตร ซึ่งจะเห็นว่าผลึกเซลลูโลสขนาดนาโนเมตรมีความโปร่งแสงที่ดีกว่าผลึกเซลลูโลสขนาดไมโครเมตร และจากงานวิจัยของ Yan Li และคณะ [16] พบว่าเซลลูโลสมีช่องว่างแถบพลังงาน (optical band gap) ประมาณ 5.4 อิเล็กตรอนโวลต์สำหรับเซลลูโลสนาโนคริสตัลไลน์ชนิด β และ 5.7 อิเล็กตรอนโวลต์สำหรับเซลลูโลสนาโนคริสตัลไลน์ชนิด α ซึ่งสอดคล้องกับการดูดกลืนแสงในช่วงรังสีอัลตราไวโอเล็ตในช่วงความยาวคลื่น 100-280 นาโนเมตร หรือยูวีซี



รูปที่ 2.3 แสดงลักษณะของกระดาษโปร่งแสงจากผลึกเซลลูโลสขนาดไมโครเมตร (ก) ผลึกเซลลูโลสขนาดนาโนเมตร (ข) ที่ขนาดนาโนเมตร ภาพถ่ายพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน ของผลึกเซลลูโลสขนาดไมโครเมตร (ค) ผลึกเซลลูโลสขนาดนาโนเมตร (ง) [19]

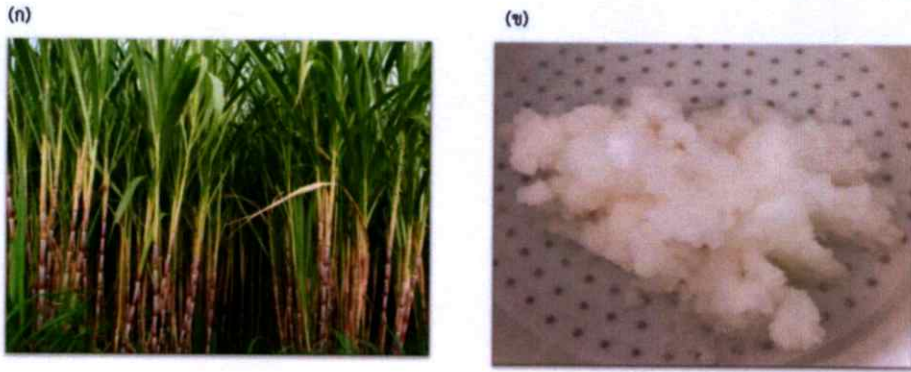
2.2 กระบวนการสกัดเซลลูโลส

โดยทั่วไปแล้ววัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรหรือวัสดุประเภทลิกโนเซลลูโลส (Lignocellulose) ประกอบด้วย เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน ในอัตราส่วนที่ต่างกันซึ่งขึ้นอยู่กับประเภทของวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร (ตารางที่ 2.1) โดยพบเซลลูโลส ร้อยละ 40-60 เฮมิเซลลูโลสร้อยละ 20-30 และลิกนินร้อยละ 15-30 [20] โดยเฉพาะในประเทศไทยนั้น “ชานอ้อย” เป็นพืชเศรษฐกิจที่พบในอุตสาหกรรมน้ำตาลในปริมาณที่มาก ดังนั้นจึงมีการนำมาใช้ประโยชน์ในด้านต่างๆ เพื่อลดปัญหาสิ่งแวดล้อมและเป็นการเพิ่มมูลค่าของเสียทางการเกษตร โดยในงานวิจัยนี้เลือกชานอ้อยเนื่องจากเป็นพืชเศรษฐกิจในท้องถิ่นและในชานอ้อยมีปริมาณเซลลูโลสที่ค่อนข้างสูง จึงนำมาสกัดเซลลูโลสและพัฒนากระบวนการในการสกัดเซลลูโลส เพื่อลดการใช้พลังงานและลดการใช้สารเคมี

ตารางที่ 2.1 องค์ประกอบของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนินในวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร [21]

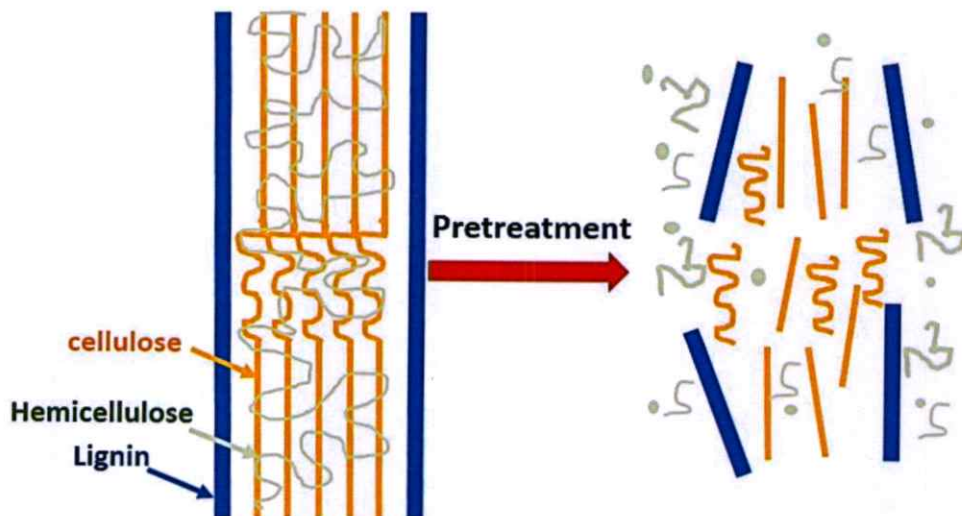
วัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร	ร้อยละของเซลลูโลส	ร้อยละของเฮมิเซลลูโลส	ร้อยละของลิกนิน
ไม้เนื้อแข็ง	40-55	24-40	18-25
ไม้เนื้ออ่อน	45-50	23-35	25-35
เปลือกถั่ว	25-30	25-30	30-40
ซังข้าวโพด	37-42	20-28	18-22
ฟางข้าว	31-44	22-24	16-24
ชานอ้อย	26-50	24-34	10-26
ไยเมล็ดฝ้าย	80-95	5-20	0
ข้าวบาร์เลย์	33-40	20-35	8-17

ชื่อทางวิทยาศาสตร์ของอ้อย คือ *saccharum officinarum* L. อยู่ในวงศ์ Poaceae ชื่อสามัญคือ sugarcane ชื่ออื่น คือ อ้อยขม หรืออ้อยดำ อ้อยเป็นไม้ล้มลุก ลำต้นสีม่วงแดง สูงประมาณ 2-5 เมตร มีลักษณะใบเดี่ยว แสดงดังรูปที่ 2.4 (ก) ซึ่งจากตารางที่ 2.1 นั้นพบว่าชานอ้อยประกอบด้วยเซลลูโลสร้อยละ 26-50 โดยทั่วไปแล้วกระบวนการสกัดเซลลูโลสจากวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรประเภทลิกโนเซลลูโลส ซึ่งในงานวิจัยนี้เลือกชานอ้อย จำเป็นต้องมีขั้นตอนการปรับสภาพ (Pretreatment) ซึ่งชานอ้อยหลังการปรับสภาพแสดงดังรูปที่ 2.4 (ข) แสดงภาพถ่ายชานอ้อยหลังผ่านกระบวนการปรับสภาพเพื่อสกัดเซลลูโลส



รูปที่ 2.4 ภาพถ่ายต้นอ้อย (ก) และภาพถ่ายขานอ้อยหลังผ่านการปรับสภาพ (ข)

การสกัดเซลลูโลสออกจากวัสดุลิกโนเซลลูโลสที่มาจากพืชนั้น จำเป็นต้องมีการปรับสภาพ ซึ่งวัตถุประสงค์ของการปรับสภาพนั้นเพื่อ กำจัดโครงสร้างของลิกนินที่เคลือบโครงสร้างของเซลลูโลส และเฮมิเซลลูโลส ซึ่งโครงสร้างทั่วไปของวัสดุลิกโนเซลลูโลสแสดงดังรูปที่ 2.5 เมื่อลิกนินหลุดออกไป จะส่งผลให้ปฏิกิริยาเข้าถึงโครงสร้างของเซลลูโลสทำให้สกัดและแยกเซลลูโลสได้ง่าย การสกัดเซลลูโลสที่มาจากธรรมชาติโดยทั่วไปแล้วเริ่มจากการสกัดสารมีสีออกจากขานอ้อย เรียกว่า “dewaxing” ซึ่งขั้นตอนนี้เป็นกำจัด คราบไข สารมีสี เพกติน คราบมัน ออกจากขานอ้อย จากนั้นสู่การฟอกสีที่เรียกว่า “bleaching” โดยอาศัยปฏิกิริยา oxidation ในการฟอกเพื่อกำจัด สารจำพวกลิกนินและเฮมิเซลลูโลส ซึ่งเป็นส่วนประกอบสำคัญในพืชที่มีผลต่อการขัดขวาง กระบวนการแยกเซลลูโลสและย่อยขนาดเซลลูโลส [22] โดยทั่วไปกระบวนการปรับสภาพของวัสดุ แบ่งได้เป็น 4 วิธี ดังนี้ การปรับสภาพทางกายภาพ การปรับสภาพทางกายภาพร่วมกับเคมี การปรับสภาพทางเคมี และการปรับสภาพทางชีวภาพ



รูปที่ 2.5 โครงสร้างทั่วไปของวัสดุลิกโนเซลลูโลส

2.2.1 การปรับสภาพทางกายภาพ (Physical pretreatment)

เป็นการใช้แรงทางกลจากเครื่องจักรในการบด เพื่อเพิ่มพื้นที่ผิว และลดขนาดของวัตถุบด ขนาดวัตถุบดหลังจากบดแล้วมีขนาดประมาณ 0.2-2 มิลลิเมตร ซึ่งวิธีการปรับสภาพทางกายภาพมักใช้ร่วมกับกระบวนการปรับสภาพอื่นๆด้วย [23]

2.2.2 การปรับสภาพทางกายภาพร่วมกับเคมี (physicochemical pretreatment)

(1) การระเบิดด้วยไอน้ำ (steam explosion)

วัสดุลิกโนเซลลูโลสที่ผ่านการหั่นและบดแล้วจะถูกปรับสภาพต่อด้วยไอน้ำ โดยส่วนใหญ่จะควบคุมอุณหภูมิที่ 160-260 องศาเซลเซียส ที่ความดัน 0.69-4.83 เมกะพาสคาล (MPa) ไว้ที่ระยะหนึ่ง จากนั้นลดความดันลงให้เหลือเท่ากับความดันบรรยากาศ ซึ่งอุณหภูมิสูงและความดันที่สูงทำให้เกิดการแยกของเฮมิเซลลูโลส และลิกนินออกจากกัน โดยปัจจัยที่มีผลต่อการระเบิดด้วยไอน้ำ คือ ระยะเวลา อุณหภูมิ และขนาด ของชิ้นชีวมวล [24]

(2) การระเบิดด้วยแอมโมเนีย (ammonia fiber explosion)

เป็นการทำให้วัสดุลิกโนเซลลูโลสสัมผัสกับแอมโมเนียเหลว ที่อุณหภูมิระหว่าง 60-100 องศาเซลเซียส และความดันประมาณ 1.71-2.06 เมกะพาสคาล ที่เวลา 30 นาที [25] ซึ่งวิธีการนี้จะได้ลักษณะของตัวอย่างที่ผ่านการปรับสภาพแบบกึ่งแข็งกึ่งเหลว (slurry)

2.2.3 การปรับสภาพทางเคมี (Chemical pretreatment)

(1) การปรับสภาพด้วยโอโซน (ozonolysis)

โอโซนเป็นตัวออกซิแดนท์ที่ดีและละลายในน้ำได้ วิธีนี้ทำให้เกิดการแตกตัวของลิกนินและเฮมิเซลลูโลสได้ เป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพในการกำจัดลิกนินออกได้ดี ไม่มีสารพิษ กระบวนการนี้สามารถทำได้ที่อุณหภูมิห้อง แต่เป็นวิธีที่ค่าใช้จ่ายที่สูงมาก [26]

(2) การทำปฏิกิริยาด้วยการใช้ด่าง (Alkali pretreatment)

ด่างที่นิยมใช้คือโซเดียมไฮดรอกไซด์ โดยกลไกการทำงานจะไปเพิ่มการพองตัวในโมเลกุลต่อสายพันธะภายในของโซลโนในเฮมิเซลลูโลส ทำให้เกิดการบวมพอง และลดระดับความเป็นพอลิเมอร์ขนาดใหญ่ และสามารถทำลายโครงสร้างระหว่างลิกนินและคาร์โบไฮเดรต แต่ทั้งนี้การใช้ด่างเพื่อปรับสภาพมักจะไม่ส่งผลต่อวัสดุพวกไม้เนื้ออ่อนเท่าไม้เนื้อแข็ง และจำเป็นต้องทำการปรับ pH ให้เป็นกลางก่อนหลังจากทำการปรับสภาพเพื่อไม่ให้ขัดขวางการทำงานของกระบวนการในขั้นต่อไป [27]

(3) การทำปฏิกิริยาด้วยการใช้กรด (Acid pretreatment)

กรดที่นิยมใช้ ได้แก่ กรดซัลฟูริก และกรดไฮโดรคลอริก แต่เนื่องจากกรดเหล่านี้มีฤทธิ์กัดกร่อน มีความเป็นพิษและเป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อม ดังนั้นจึงใช้การเจือจางกรดในการปรับสภาพ การปรับสภาพด้วยการเจือจางกรดแบ่งเป็น 2 ชนิด คือ การเจือจางกรดที่อุณหภูมิสูงกว่า 160 องศาเซลเซียส และการเจือจางกรดที่อุณหภูมิต่ำกว่า 160 องศาเซลเซียส [28] ถึงแม้ว่าการปรับสภาพด้วยกรดจะสามารถเพิ่มประสิทธิภาพการย่อยเซลลูโลสได้ แต่มี

ค่าใช้จ่ายที่สูงกว่าการปรับสภาพทางกายภาพร่วมกับเคมี นอกจากนี้จำเป็นต้องปรับ pH ให้เป็นกลางก่อนหลังจากทำการปรับสภาพ เพื่อไม่ให้ขัดขวางการทำงานของกระบวนการในขั้นต่อไป

2.2.4 การปรับสภาพด้วยวิธีทางชีวภาพ (Biological pretreatment)

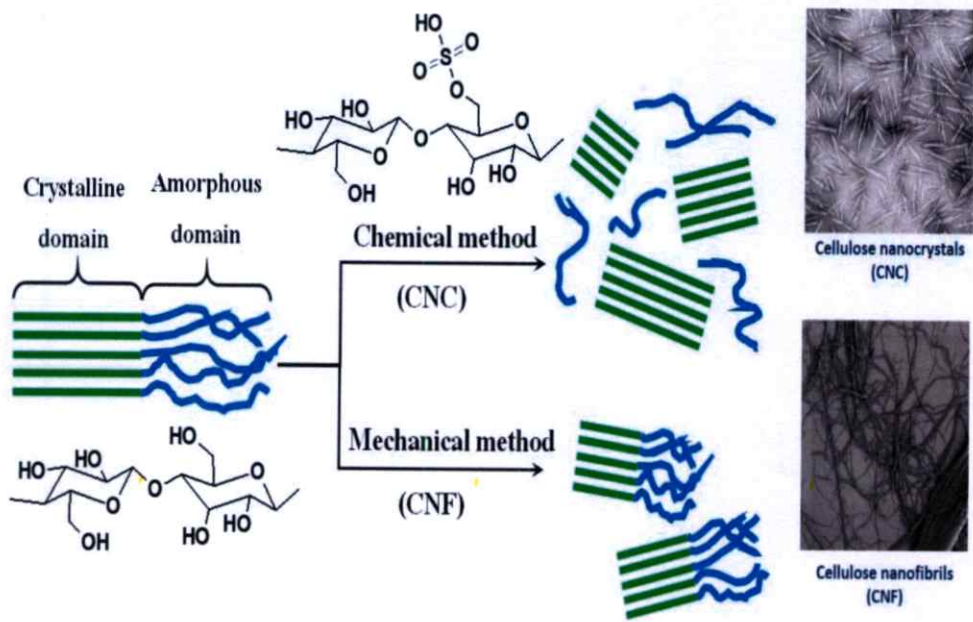
เป็นการใช้จุลินทรีย์ในการย่อยสลายลิกนินและเฮมิเซลลูโลส เช่น brown- fungi, white- fungi และ soft-rot fungi เอนไซม์เหล่านี้จะย่อยสลายวัสดุลิกนินเซลลูโลสได้ดี ข้อดีของกระบวนการนี้คือใช้พลังงานน้อย ไม่ใช้สารเคมีในกระบวนการทำให้เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม อย่างไรก็ตาม อัตราการย่อยสลายที่เกิดขึ้นค่อนข้างต่ำทำให้ต้องใช้เวลาในการย่อยสลายและใช้พื้นที่ในการผลิตมาก [29]

2.3 นาโนเซลลูโลสและกระบวนการเตรียมนาโนเซลลูโลส

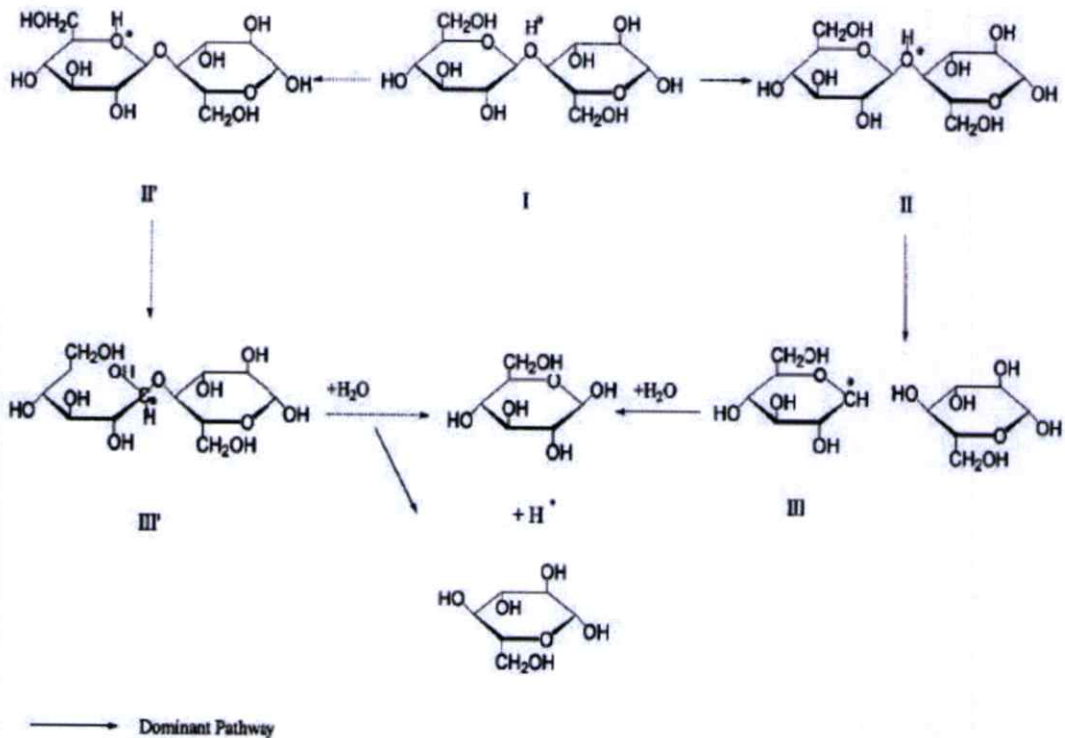
นาโนเซลลูโลส (nanocellulose) หมายถึง เส้นใยเซลลูโลสและผลึกเซลลูโลสขนาดสเกลนาโนเมตร เป็นสารที่ได้จากการสกัดเซลลูโลสที่ผ่านกระบวนการปรับสภาพ มาทำการย่อยเซลลูโลสให้มีโครงสร้างเล็กระดับนาโน มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางระหว่าง 10-200 นาโนเมตร ซึ่งวิธีที่นิยมใช้ในการเตรียมนาโนเซลลูโลสโดยทั่วไป มี 2 วิธี แสดงดังรูปที่ 2.6 คือ การเตรียมนาโนเซลลูโลสด้วยกระบวนการทางเคมี (chemical method) และการเตรียมนาโนเซลลูโลสด้วยกระบวนการบดเชิงกล (mechanical method) ซึ่งทั้ง 2 วิธีนี้ทำให้ได้นาโนเซลลูโลสที่มีสมบัติความเป็นผลึก (Crystallinity) เคมีพื้นผิว (Surface Chemistry) และคุณสมบัติทางกล (Mechanical property) ที่ต่างกัน [30]

2.3.1 การเตรียมนาโนเซลลูโลสด้วยกระบวนการทางเคมี (chemical method)

สำหรับการย่อยเซลลูโลสโดยกระบวนการทางเคมี แสดงดังรูปที่ 2.6 ซึ่งกรดที่นิยมใช้คือ กรดซัลฟิวริก และกรดไฮโดรคลอริก กลไกการย่อยเซลลูโลสด้วยกรดเรียกว่า “acid hydrolysis” โดยการทำให้พันธะของกรดด้วยการแยกสลายด้วยน้ำนี้จะเกิดบริเวณปลายสายของพอลิแซ็กคาไรด์ (polysaccharide) แสดงดังรูปที่ 2.7 โดยเริ่มที่โปรตอนจากกรดเข้าทำปฏิกิริยากับออกซิเจนของพันธะไกลโคซิดิกที่เชื่อมต่อกับโมเลกุลของน้ำตาล 2 โมเลกุล จากนั้นพันธะ C-O แตกออกเป็น cyclic carbonium ion จากนั้นโมเลกุลของน้ำทำปฏิกิริยาเกิดการปลดปล่อยโปรตอนออกมา และได้เซลลูโลสเป็นท่อนสั้นๆ โดยการย่อยเซลลูโลสจะสิ้นสุดลงเมื่อขนาดของเซลลูโลสไม่เปลี่ยนแปลงแล้ว เนื่องจากกรดจะเข้าไปทำปฏิกิริยาตรงส่วนออสัญฐานเพื่อให้คงเหลือแต่ส่วนผลึก [31] นาโนเซลลูโลสที่ได้จากกระบวนการนี้เรียกว่า เซลลูโลสนาโนคริสตัลหรือผลึกนาโนเซลลูโลส (cellulose nanocrystals; CNCs) หรือ Cellulose nanowiskers (CNWs) ซึ่งมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางโดยเฉลี่ยประมาณ 4-25 นาโนเมตร และมีความยาวเฉลี่ยประมาณ 100-1000 นาโนเมตร [32] ซึ่งขนาดและความยาวขึ้นอยู่กับชนิดของพืชที่นำมาเป็นวัตถุดิบตั้งต้น



รูปที่ 2.6 กระบวนการเตรียมนาโนเซลลูโลสและลักษณะทางสัณฐานวิทยาสำหรับการผลิต CNC และ CNF จากเซลลูโลส [32]



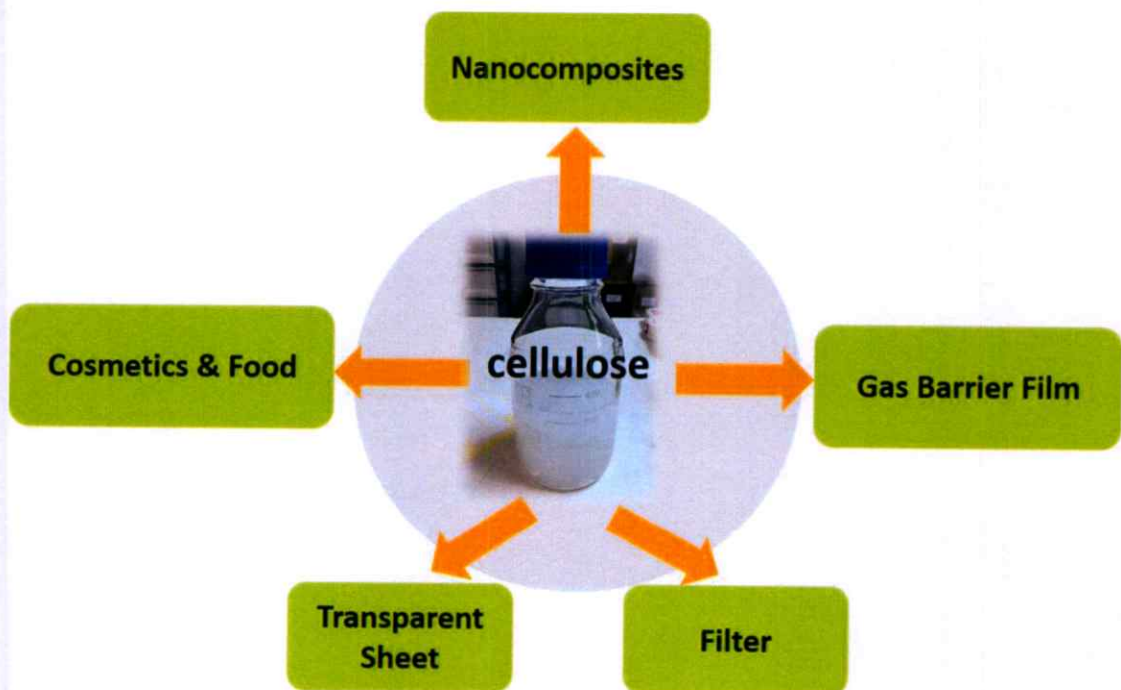
รูปที่ 2.7 แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยา acid hydrolysis [32]

2.3.2 การเตรียมนาโนเซลลูโลสด้วยกระบวนการเชิงกล (mechanical method)

สำหรับการย่อยเซลลูโลสด้วยกระบวนการเชิงกลนั้น โดยอาศัยแรงเชิงกลจากเครื่องจักร เช่น เครื่องโฮโมจีไนเซอร์ (Homogenizer) ทำให้เกิดแรงเฉือนเส้นใย โครงสร้างเกิดการแตกหักกัน ระหว่างโครงสร้างที่เป็นผลึกกับผลึก เซลลูโลสที่ได้จากกระบวนการนี้เรียกว่า เซลลูโลสนาโนไฟบริล (cellulose nanofibrils; CNFs) หรือเซลลูโลสไมโครไฟบริล (cellulose microfibrils; CMFs) ซึ่งมีลักษณะเป็นเส้นใย โดยลักษณะทางสัณฐานวิทยาแสดงดังรูปที่ 2.6 ซึ่งความยาวของเซลลูโลสมากกว่า 1 ไมโครเมตร ส่วนขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 5-30 นาโนเมตร ซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดของพืชที่นำมาเป็นวัตถุดิบตั้งต้น [33]

2.4 ประโยชน์ของเซลลูโลส

เซลลูโลสเป็นวัสดุชีวภาพ เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม และด้วยสมบัติทางแสงและสมบัติทางกลที่ดีของเซลลูโลส ซึ่งสมบัติทางแสงที่ดีคือมีการดูดกลืนรังสีอัลตราไวโอเล็ตและยอมให้แสงในช่วงวิซิเบิลผ่านได้ดีจึงนิยมแผ่นฟิล์มโปร่งแสงสำหรับหน้าจออุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ และด้วยเซลลูโลสมีความแข็งแรงและยืดหยุ่น น้ำหนักเบา เนื่องจากยึดเหนี่ยวกันด้วยพันธะไฮโดรเจนระหว่างหมู่ไฮดรอกซิล และสามารถปรับปรุงพื้นผิวทางเคมีได้ง่ายจึงนิยมนำผลึกนาโนเซลลูโลสมาใช้ประโยชน์ได้หลากหลาย อาทิเช่น วัสดุคอมโพสิตในอุตสาหกรรมยานยนต์ ตัวกรองสำหรับเครื่องปรับอากาศ บรรจุภัณฑ์อาหาร และเครื่องสำอาง เป็นต้น แสดงในรูปที่ 2.8 [34]



รูปที่ 2.8 การประยุกต์ใช้งานนาโนเซลลูโลส

2.5 ไททาเนียมไดออกไซด์ (Titanium dioxide)

ไททาเนียมไดออกไซด์ เป็นสารประกอบที่เกิดจากการทำปฏิกิริยากับโลหะไททาเนียม (Ti) ซึ่งอยู่ในกลุ่มโลหะทรานซิชันกับโลหะออกซิเจน (O)

2.5.1 สมบัติของไททาเนียมไดออกไซด์

(1) สมบัติทางกายภาพและทางเคมี

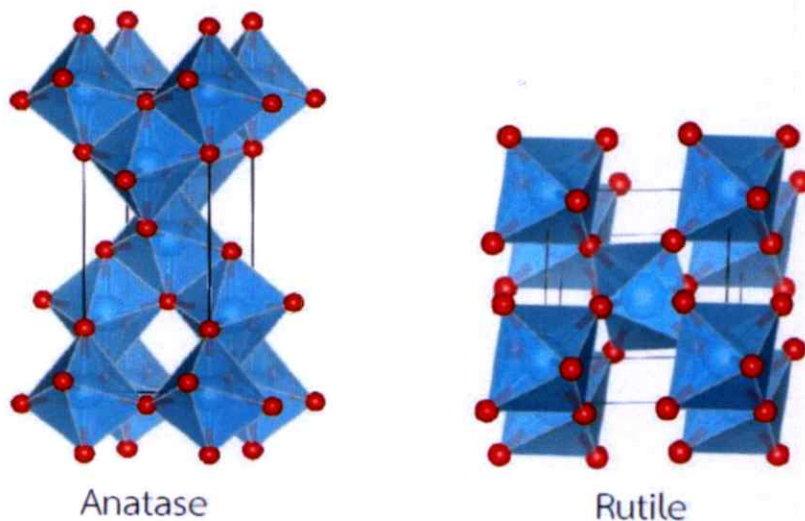
ไททาเนียมไดออกไซด์ มีสูตรโมเลกุลคือ TiO_2 ลักษณะเป็นของแข็งสีขาว น้ำหนักโมเลกุล 79.87 กรัมต่อโมล ความหนาแน่นเท่ากับ 4.23 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร จุดหลอมเหลวที่ 1,870 องศาเซลเซียส และจุดเดือด 2,927 องศาเซลเซียส สมบัติทางเคมีคือไม่ละลายในน้ำได้ ไม่เป็นพิษ ไม่ลุกติดไฟ มีความทนต่อกรดและด่าง

(2) สมบัติทางแสง

ไททาเนียมไดออกไซด์เป็นสารกึ่งตัวนำมีค่าของแถบพลังงานต้องห้ามเท่ากับ 3.2 อิเล็กตรอนโวลต์ มีลักษณะทึบแสง สามารถในการดูดกลืนแสงช่วงยูวีได้ดีเนื่องจากมีค่าดัชนีหักเหของแสงสูงทำให้ไม่เกิดการทะลุผ่านของแสง

2.5.2 โครงสร้างผลึกของไททาเนียมไดออกไซด์

โครงสร้างผลึกที่พบโดยทั่วไปของไททาเนียมไดออกไซด์ โดยปกติแล้วจะพบโครงสร้างผลึกแบบอนาเทสและรูไทล์แสดงดังรูปที่ 2.9 ซึ่งมีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล (Tetragonal) ทุกโครงสร้างประกอบขึ้นจากหน่วยพื้นฐานรูปทรงแปดหน้า (Octahedron) คืออะตอมไททาเนียมหนึ่งอะตอมจะถูกล้อมรอบด้วยอะตอมออกซิเจนหกอะตอมโดยโครงสร้างผลึกแบบอนาเทสสามารถเปลี่ยนเป็นโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ได้ที่อุณหภูมิสูง



รูปที่ 2.9 แสดงลักษณะโครงสร้างผลึกของอนาเทสไททาเนียมไดออกไซด์และรูไทล์ไททาเนียมไดออกไซด์ ตามลำดับ [35]

2.5.3 ประโยชน์ของไททาเนียมไดออกไซด์

เนื่องจากไททาเนียมไดออกไซด์เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ด้วยเหตุนี้จึงนิยมนำมาประยุกต์ใช้ในงานทางด้านพลังงานทดแทน การประยุกต์ในอุตสาหกรรมวัสดุและสิ่งแวดล้อม อาทิเช่น การสร้างเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสียอมไวแสง กระบวนการแยกโมเลกุลน้ำเพื่อผลิตพลังงานไฮโดรเจน การกำจัดสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ที่ปนเปื้อนในน้ำหรืออากาศ และการยับยั้งแบคทีเรีย นอกจากนี้ ยังนำมาใช้ในการดูดซับรังสีอัลตราไวโอเล็ต เช่น เป็นส่วนผสมของครีมกันแดด สีทาบ้าน หรือฟิล์มใสป้องกันรังสีอัลตราไวโอเล็ต เป็นต้น

2.6 แร่ลูโคซีน (Leucoxene)

แร่ลูโคซีนเป็นแร่ธรรมชาติ เกิดจากการเปลี่ยนแปลงของแร่โอลิเมนไนต์ สูตรทางเคมีคือ $Fe_2O_3 \cdot nTiO_2$ มีไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นส่วนประกอบมากกว่า 65% และธาตุองค์ประกอบหลักคือ ไทเทเนียม (Ti) เหล็ก (Fe) ออกซิเจน (O) และธาตุอื่นๆเจือปน เช่น ซิลิกอน และ เซอร์โคเนีย เป็นต้น ซึ่งปริมาณของแต่ละธาตุองค์ประกอบนั้นขึ้นกับแหล่งที่มาของแร่ แร่ลูโคซีนมักจะพบปะปนอยู่ในแร่อื่นๆ ในประเทศไทยสามารถพบได้บนลานแร่ดีบุกในจังหวัดประจวบคีรีขันธ์ และภูเก็ต เป็นต้น เป็นแร่ที่มีลักษณะผิวมันวาวคล้ายโลหะ มีสีน้ำตาลแดง จนถึงดำสนิทซึ่งขึ้นอยู่กับองค์ประกอบและสารเจือปน [36]



รูปที่ 2.10 แสดงลักษณะก้อนแร่ของลูโคซีน [36]

2.7 วัสดุผสม (Composite material)

วัสดุผสม คือวัสดุที่นำเอาวัสดุต่างชนิดกันตั้งแต่ 2 ชนิดขึ้นไปมารวมกันโดยไม่เกิดการรวมตัวเป็นเนื้อเดียวกัน แต่เกิดพันธะต่อกันระหว่างสารแต่ละชนิดเพื่อให้ได้สมบัติใหม่ตามต้องการ [37] สมบัติของวัสดุขึ้นกับ สมบัติของวัสดุเริ่มต้น อัตราส่วนของวัสดุเริ่มต้น และลักษณะของเฟสที่กระจายตัว องค์ประกอบของวัสดุผสม ได้แก่ วัสดุที่เป็นเนื้อหลักและเป็นเฟสต่อเนื่อง เรียกว่า เมทริกซ์ (Matrix) และวัสดุส่วนเหลือที่กระจายตัวอยู่ในวัสดุเนื้อหลักนั้น เรียกว่า สารเติม (filler) โดยเมทริกซ์จะทำหน้าที่ห่อหุ้มสารเติมและทำให้วัสดุผสมเป็นรูปร่างขึ้น ส่วนสารเติมจะทำหน้าที่เสริมสมบัติให้เมทริกซ์และทำให้วัสดุผสมมีสมบัติตามต้องการ

เนื่องจากสมบัติของวัสดุผสมกำลังเป็นที่นิยมและมีความน่าสนใจเป็นอย่างมากในงานวิจัยนี้ เป็นการรวมกันระหว่างวัสดุผสมของสารอินทรีย์ และสารอนินทรีย์เพื่อประยุกต์ใช้เป็นวัสดุป้องกันรังสีอัลตราไวโอเล็ต ซึ่งวัสดุผสมที่เลือกใช้เป็นการสังเคราะห์วัสดุเส้นใยนาโนเซลลูโลสจากขานอ้อย และวัสดุอนุภาคนาโนจากแร่ลูโคซีน ซึ่งเซลลูโลสเป็นสารโพลีเมอร์ธรรมชาติ โดยเป็นสารประกอบที่มีโครงสร้างที่แข็งแรงเนื่องจากการยึดเหนี่ยวกันด้วยพันธะไฮโดรเจนทั้งภายในและภายนอกระหว่างโมเลกุล อีกทั้งยังมีสมบัติทางแสงที่ดีเนื่องจากการดูดกลืนรังสีอัลตราไวโอเล็ตในย่านยูวีซี ส่วนสารอนินทรีย์คือแร่ลูโคซีนซึ่งมีไททานเนียมไดออกไซด์เป็นส่วนประกอบ ซึ่งโดยปกติจะมีสมบัติทางแสงที่ดีมีการดูดกลืนรังสีอัลตราไวโอเล็ตในย่านยูวีเอและยูวีบีเนื่องจากมีค่าดัชนีหักเหทางแสงค่อนข้างมาก จึงเป็นที่นิยมนำเอาไททานเนียมไดออกไซด์มาประยุกต์ใช้กับงานทางแสง

2.8 กระบวนการบดแบบลูกบอล (Ball mill)

กระบวนการบดด้วยลูกบอล เป็นการบดสารตัวอย่างโดยการใช้การหมุนของหม้อบด ซึ่งการบดมีสองแบบคือการบดแบบเปียก (wet milling) และการบดแบบแห้ง (dry milling) ในงานวิจัยนี้ในกระบวนการย่อยเซลลูโลสให้มีขนาดเล็กลงใช้การบดแบบเปียกสามารถใส่ลูกบดได้ประมาณร้อยละ 50 และพื้นที่ใส่วัตถุดิบและน้ำอีกประมาณร้อยละ 30 โดยการบดจะประกอบด้วยลูกบอลบด สารตัวอย่าง สารละลาย โดยการบดจะเริ่มจากเมื่อหม้อบดเริ่มหมุน ลูกบอลจะตกมากระแทกกับสารตัวอย่าง ซึ่งกลไกที่ใช้ในการบด ประกอบด้วย แรงกระแทกหรือแรงกด (impact or compression) ที่เกิดจากลูกบอลตกลงมากระแทกสารตัวอย่างด้วยแรงโน้มถ่วงของโลก แรงเฉือน (shear force) ซึ่งเกิดจากแรงกระแทกระหว่างสารตัวอย่างเอง และแรงขัดสี (abrasion) ซึ่งเกิดจากการขัดสีของผิวสารตัวอย่างกับลูกบอลบด หลังจากการบดสารตัวอย่างจะมีขนาดเล็กลงจนถึงขั้นละเอียด ด้วยการกระทบและการเสียดสีกันระหว่างสารตัวอย่างกับตัวลูกบอลบดและตัวผนังของหม้อบด ความเร็วของการบดจะเท่ากับ 60-80 % ของความเร็ววิกฤติ ซึ่งความเร็ววิกฤติ หมายถึง ความเร็วรอบที่ทำให้ลูกบอลถูกเหวี่ยงติดไปกับผนังตลอดเวลา ซึ่งจะทำให้ไม่เกิดการบดแบบถูกกระแทกหรือเกิดน้อยมาก ซึ่งสภาพนี้เกิดจากการที่ลูกบอลมีความเร็วเท่ากับความเร็วหนีศูนย์กลางหรือ (gravimetric/centrifuging speed) ดังนั้นจะเรียกความเร็วนี้ว่า ความเร็ววิกฤติ (critical Speed : v_c) ซึ่งสามารถคำนวณได้ตาม

สมการ (2.8) ดังนั้นปัจจัยที่มีผลในการบัดนี้คือ แรงกระทำที่เกิดขึ้นภายในกระบวนการบัด ความเร็วรอบหม้อบดโดยการใช้ความเร็ววิกฤติเป็นจุดเริ่มต้นในการหาความเร็วที่เหมาะสม ซึ่งถ้าเป็นการบัดเปียกจะใช้ความเร็วที่ 0.7 - 0.8 ของความเร็ววิกฤติ[38]

แรงกระทำเนื่องจากแรงโน้มถ่วง

$$P = mg \quad (2.1)$$

แรงหนีศูนย์กลาง

$$F_c = \frac{mv^2}{R} \quad (2.2)$$

เมื่อกำหนดให้ R คือ เส้นผ่านศูนย์กลางของหม้อบด

N คือ จำนวนรอบในการหมุน

P คือ จุดที่แรงกระทำจากแรงโน้มถ่วงเท่ากับแรงหนีศูนย์กลาง

m คือ มวลของลูกบด

เมื่อลูกบดอยู่ในสภาวะของความเร็ววิกฤติ คือ แรงหนีศูนย์กลางเท่ากับ แรงกระทำจากแรงโน้มถ่วงในขณะหมุน

$$\frac{mv^2}{R} = mg \cos \alpha \quad (2.3)$$

ดังนั้น

$$v = \frac{2\pi RN}{60} \quad (\text{m/sec}) \quad (2.4)$$

แทนค่า (2.4) ลงในสมการที่ (2.3) จะได้ความสัมพันธ์

$$\cos \alpha = \frac{4\pi^2 N^2 R}{60^2 g} \quad (2.5)$$

จากสมการที่ (2.5) สามารถหาค่าคงที่ได้

$$\cos \alpha = 0.0011 N^2 R \quad (2.6)$$

แต่เนื่องจากลูกบดมีรัศมี ดังนั้นจึงต้องนำรัศมีของลูกบดมาคิดด้วย เพื่อให้ง่ายต่อการคำนวณ จึงคิดค่า R จากเส้นผ่านศูนย์กลางกลาง คือ $R = D/2$ แทนค่า

$$\cos\alpha = 0.0011 \frac{N^2}{2} (D - d) \quad (2.7)$$

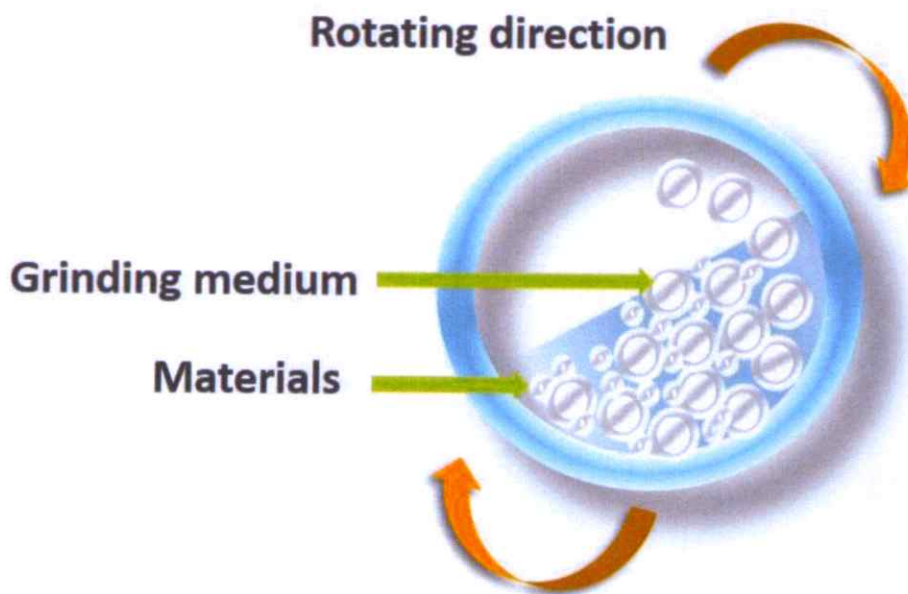
เมื่อ D คือ เส้นผ่านศูนย์กลางของโม่บด

d คือ เส้นผ่านศูนย์กลางของลูกบด

ที่จุดความเร็ววิกฤต คือ ความเร็วที่ทำให้ลูกบอลติดผนังไปตลอดนั้นคือมุม $\alpha = 0$ หรือ $\cos\alpha = 1$ และ $N = V_c$ ดังนั้นเมื่อทำการแทนค่าต่าง ๆ ลงในสมการที่ (2.7) จะได้สมการความเร็ววิกฤตดังนี้

$$v_c = \frac{42.3}{(D-d)^{1/2}} \quad (2.8)$$

การเคลื่อนที่ของวัตถุที่เคลื่อนที่ด้วยความเร็ววิกฤตนั้น วัตถุจะมีความเร็วเท่ากับความเร็ววิกฤต ดังนั้นลูกบอลและสารตัวอย่างภายในหม้อบดจะไม่เกิดการบดหรือการกระแทกกันขึ้น ความเร็วที่เหมาะสมที่จะทำให้ลูกบอลติดตกระแทกกับสารตัวอย่างเพื่อทำให้เกิดแรงตกระแทกกัน และทำให้ลูกบดกับวัตถุดิบเกิดการบดระหว่างกันและกัน

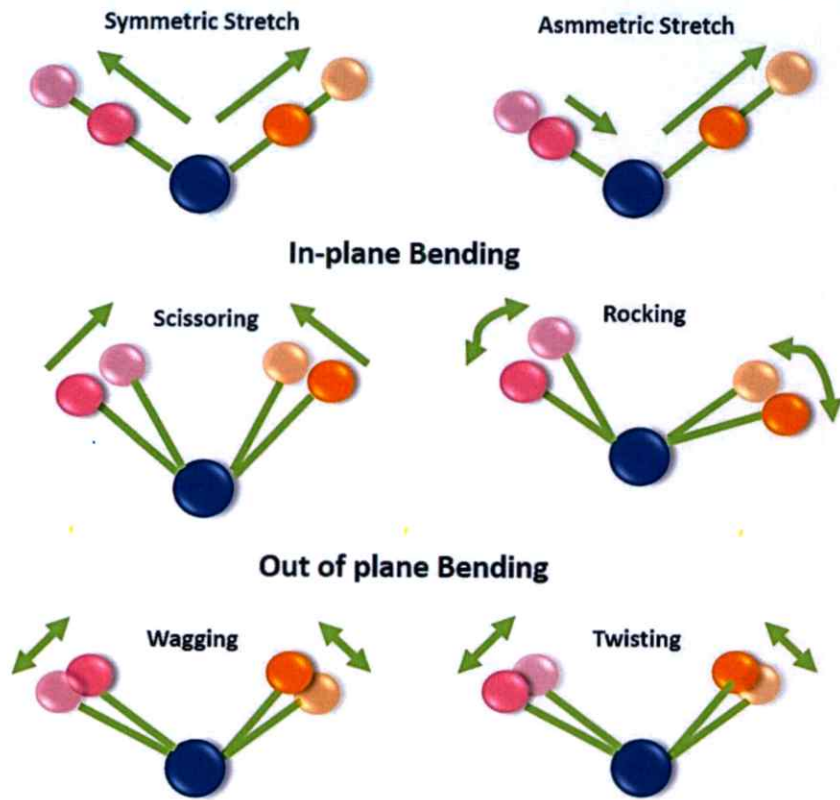


รูปที่ 2.11 กระบวนการที่เกิดขึ้นขณะบด

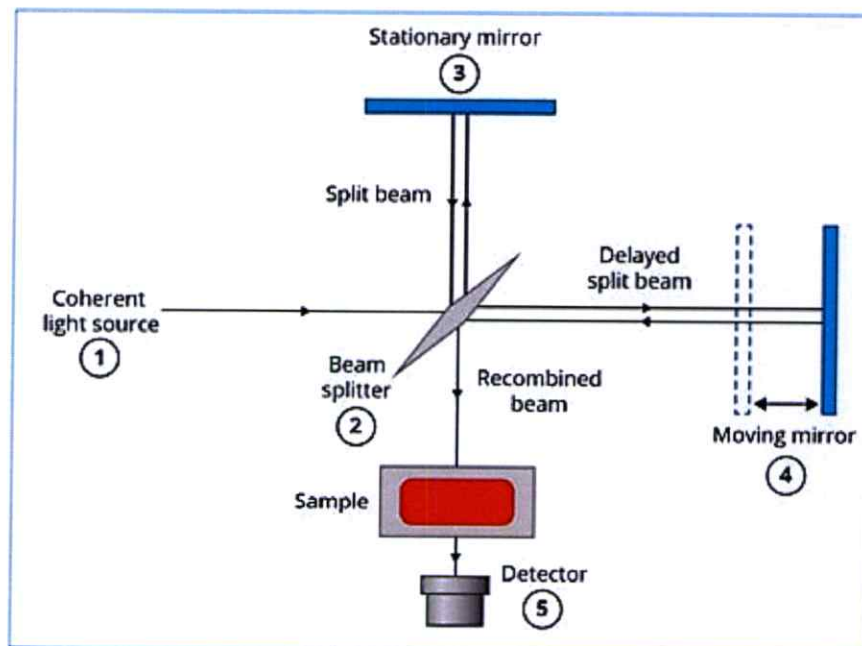
2.9 เครื่องมือวิเคราะห์สมบัติเฉพาะทาง

2.9.1 การวิเคราะห์รูปแบบพันธะและหมู่ฟังก์ชันด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานซ์ฟอร์มสเปกโตรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy: FTIR)

ฟูเรียร์ทรานซ์ฟอร์มสเปกโตรสโกปี เป็นเทคนิคการวิเคราะห์สมบัติทางโครงสร้างของสารตัวอย่าง โดยตรวจสอบการสั่นหรือการหมุนของหมู่ฟังก์ชันเมื่อมีการดูดกลืนคลื่นอินฟราเรด เมื่อโมเลกุลสารดูดกลืนแสงทำให้เกิดการสั่นของพันธะโมเลกุล ซึ่งรูปแบบการสั่นของโมเลกุลแสดงดังรูปที่ 2.12 การที่สารดูดกลืนรังสีอินฟราเรด ความถี่ของรังสีอินฟราเรดจะต้องสอดคล้องกับความถี่การสั่นของพันธะและโมเลกุลของสารตัวอย่าง แสดงดังรูปที่ 2.12 โดยสารตัวอย่างแต่ละชนิดมีการดูดกลืนในแต่ละช่วงความยาวคลื่นที่แตกต่างกัน การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้อาศัยการเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความถี่หรือความยาวคลื่นมีหน่วยเป็นต่อเซนติเมตร และค่าเปอร์เซ็นต์การทะลุผ่านของแสง (Transmission; %T) สำหรับคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าในช่วงอินฟราเรด จะมีเลขคลื่นในช่วง $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ หลักการคือ เมื่อแสงอินฟราเรดตกกระทบโมเลกุลสารจะเกิดแรงกระทำระหว่างแสงกับโมเลกุลตัวอย่างสาร โดยแสงอินฟราเรดในบางช่วงที่มีความถี่ตรงกันกับความถี่ของการสั่นของพันธะในโมเลกุลของสารตัวอย่างจะถูกดูดกลืนไป ดังนั้นความเข้มของแสงอินฟราเรดที่ทะลุผ่านสารตัวอย่าง (transmitted Infrared) จึงมีความเข้มแสงลดลงในบางช่วงของความถี่ทั้งหมดของอินฟราเรด โดยหลักการทำงานของเครื่องฟูเรียร์ทรานซ์ฟอร์มสเปกโตรสโกปีแสดงดังรูปที่ 2.13 คือรังสีอินฟราเรดจากแหล่งกำเนิดจะเดินทางผ่านเซลล์สารตัวอย่างไปยังอุปกรณ์แยกแสง เพื่อแยกแสงที่ผ่านตัวกลางออกเป็นสองส่วน โดยส่วนแรกจะทะลุผ่านออกไป และอีกส่วนจะถูกสะท้อนกลับเข้าสู่กระจกเงาที่เคลื่อนที่ได้ (moving mirror) โดยกระจกเงาเคลื่อนที่จะทำหน้าที่ให้แสงทั้งสองส่วนนั้นมารวมตัวกันเป็นลำแสงเดียวเพื่อเข้าสู่เครื่องตัวตรวจวัด (detector) โดยข้อมูลที่เก็บได้จะเป็นแบบจุด (data point) แสดงและบันทึกข้อมูลในคอมพิวเตอร์



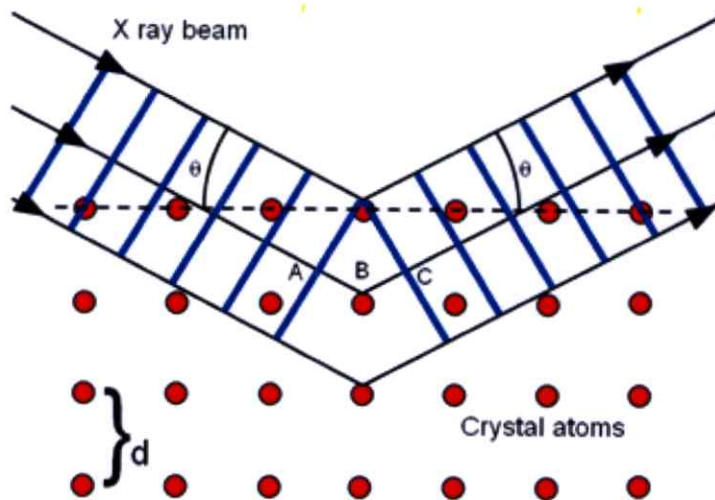
รูปที่ 2.12 รูปแบบการสั่นแบบยืด และแบบงอ ของพันธะในโมเลกุล [39]



รูปที่ 2.13 หลักการทำงานของเครื่อง FTIR spectroscopy [40]

2.9.2 เครื่องมือวิเคราะห์เชิงโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffractometer: XRD)

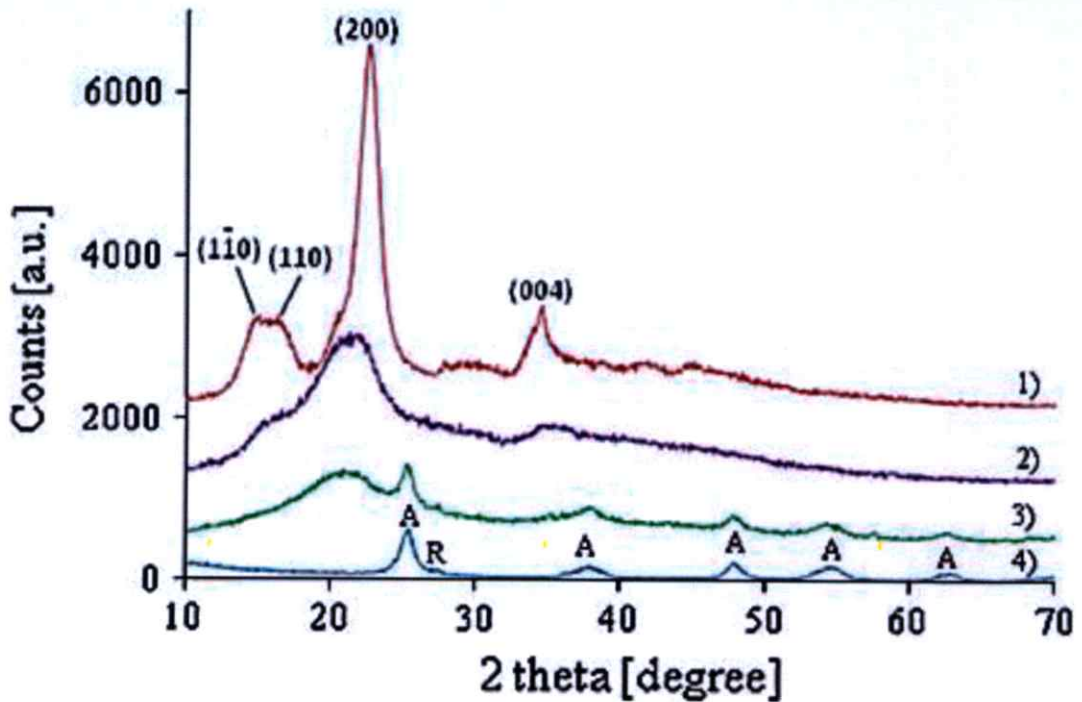
เป็นเครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์โครงสร้างผลึกของสารตัวอย่างโดยอาศัยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ เมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบที่ผิวหน้าของสารตัวอย่างที่มุมต่างๆกัน โดยมุมของการเลี้ยวเบนนั้นจะขึ้นอยู่กับลักษณะโครงสร้างของแต่ละสารตัวอย่าง เนื่องจากสารตัวอย่างแต่ละชนิดมีการจัดเรียงตัวและขนาดของผลึกที่แตกต่างกัน ดังนั้นรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ตกกระทบจึงเป็นลักษณะเฉพาะของสารนั้นๆ ผลการวิเคราะห์จะถูกนำไปเปรียบเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน (JCPDS) โดยอาศัยหลักการของแบรกก์ (Bragg's law) ดังแสดงในรูปที่ 2.14



รูปที่ 2.14 กฎของแบรกก์ [41]

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.9)$$

สารตัวอย่างที่โครงสร้างเป็นผลึกจะมีการจัดเรียงตัวของอะตอมภายในที่เป็นระเบียบ โดยการจัดเรียงตัวของอะตอมภายในผลึกจะมีลักษณะเป็นระนาบเส้นตรงขนานกัน แต่ละระนาบจะอยู่ห่างกันเป็นระยะ d ซึ่งระยะห่าง d จะมีค่าแตกต่างกันออกไปซึ่งเป็นไปตามกฎของแบรกก์ ดังสมการที่ (2.9) และตัวอย่างการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์แสดงดังรูปที่ 2.15

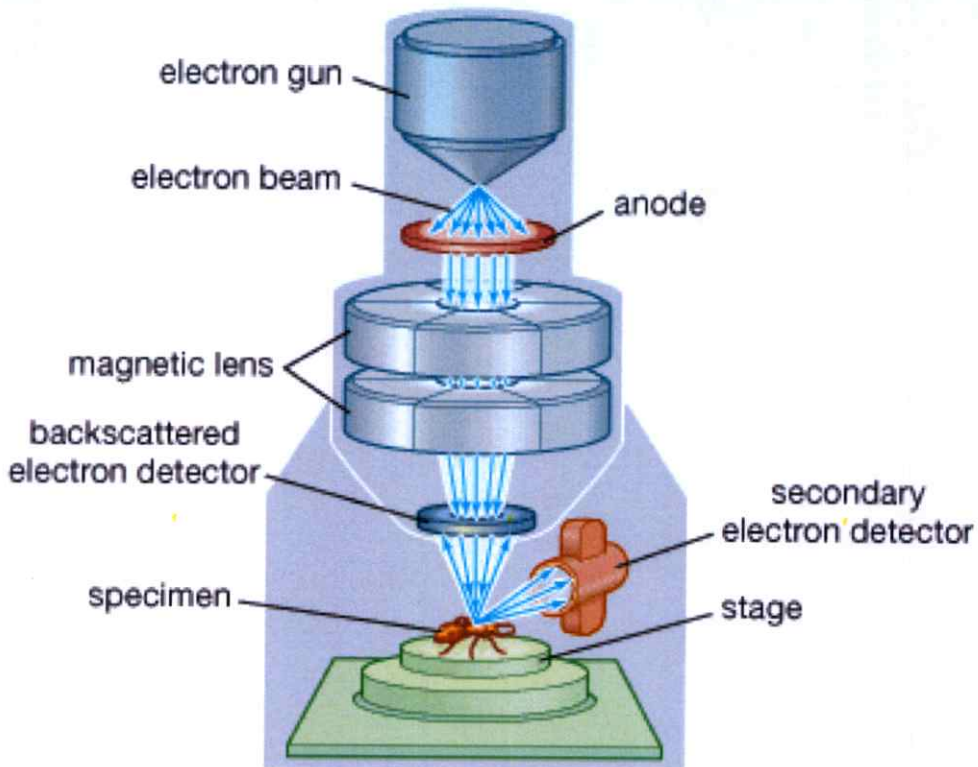


รูปที่ 2.15 แสดงตัวอย่างรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ [42]

2.9.3 เครื่องมือวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

(Scanning Electron Microscope: SEM)

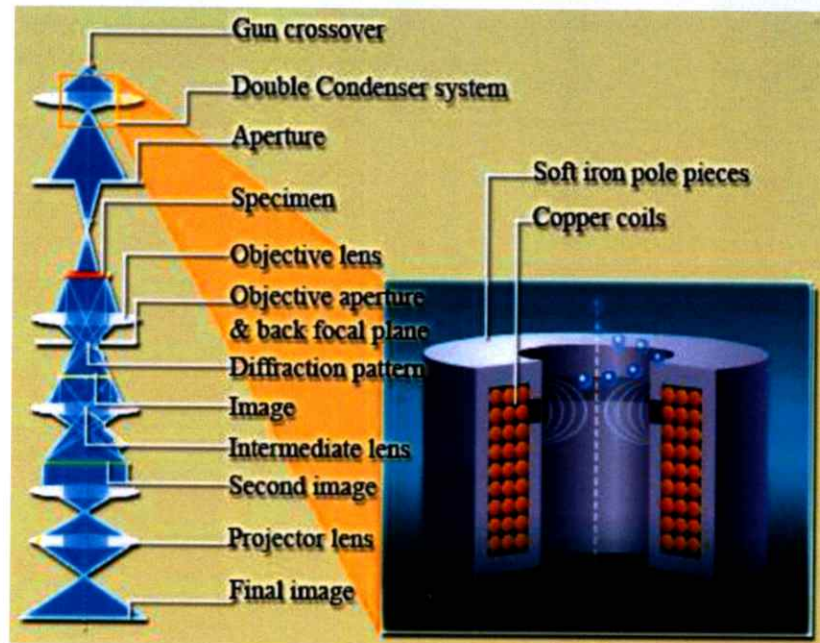
การวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด นั้นใช้ลำอิเล็กตรอนที่มีพลังงานสูงในการตรวจสอบ ศึกษาลักษณะพื้นผิวของสารตัวอย่างโดยอาศัยการสะท้อนของอิเล็กตรอนจากผิวหน้าของสารตัวอย่างเพื่อสร้างสัญญาณภาพแสดงดังรูปที่ 2.16 เริ่มจากอิเล็กตรอนถูกปล่อยออกมาจากแหล่งกำเนิด (Electron gun) จากนั้นลำอิเล็กตรอนจะถูกโฟกัสด้วย Condenser lens เพื่อโฟกัสให้ตกลงที่บนผิวของตัวอย่างโดย Objective lens ที่พื้นผิวของตัวอย่างที่อิเล็กตรอนตกกระทบจะเกิดสัญญาณอิเล็กตรอนขึ้นหลากหลายรูปแบบซึ่งคล้ายกับการที่แสงตกกระทบวัตถุและสะท้อนออกจากผิวของวัตถุ ซึ่งถ้าลักษณะพื้นผิวของตัวอย่างเรียบก็จะสามารถสะท้อนอิเล็กตรอนได้ดี แต่หากผิวของวัสดุมีความขรุขระก็จะมีไม่มีการสะท้อนหรือสะท้อนได้น้อย ซึ่งอิเล็กตรอนที่สะท้อนออกมานั้นจะถูกตรวจจับด้วยตัวตรวจจับอิเล็กตรอนและเกิดการสร้างเป็นภาพที่ได้นั้นจะมีลักษณะเป็นภาพ 3 มิติ โดยอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นและเข้าไปที่ตัวรับสัญญาณเรียกว่าอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electron) [43]



รูปที่ 2.16 ส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด [44]

2.9.4 เครื่องมือวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope: TEM)

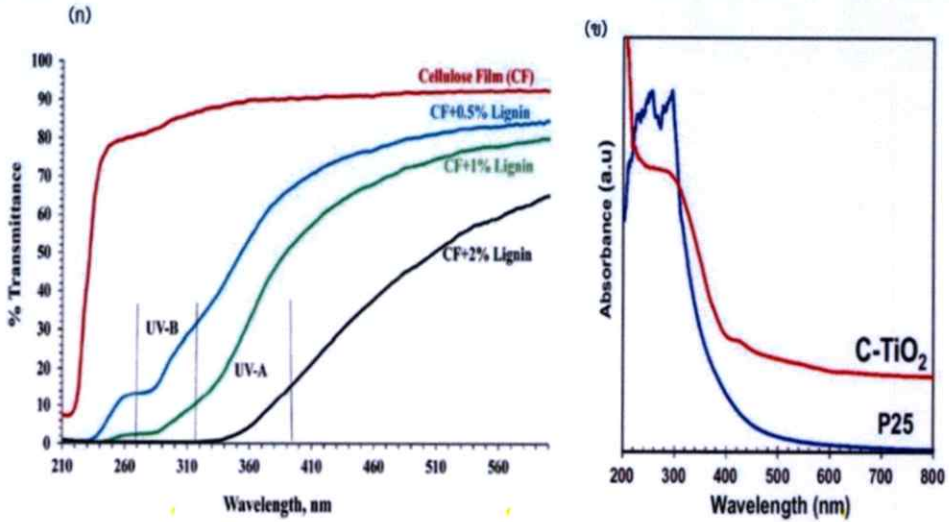
หลักการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน ประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนที่ทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนเพื่อป้อนให้กับระบบ โดยกลุ่มอิเล็กตรอนที่ได้จากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้า จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนจะผ่านเลนส์รวมลำอิเล็กตรอน เพื่อให้อิเล็กตรอนที่เป็นกลุ่มกลายเป็นลำอิเล็กตรอน และลำอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ผ่านสารตัวอย่างไป ซึ่งสารตัวอย่างที่ศึกษาต้องมีลักษณะที่แบนและบางมาก และเกิดการกระเจิงอนุภาคขึ้นเมื่ออิเล็กตรอนทะลุผ่านตัวอย่างไป และอิเล็กตรอนที่ทะลุผ่านตัวอย่างไปนี้ก็จะถูกปรับโฟกัสของภาพโดยเลนส์ใกล้วัตถุ (objective lens) จากนั้นจะได้รับการขยายด้วยเลนส์ทอดภาพไปสู่จอร์บ (projector lens) และปรับโฟกัสของลำอนุภาคอิเล็กตรอนให้ยาวพอดีที่จะปรากฏบนฉากเรืองแสง ดังแสดงในรูปที่ 2.17 สุดท้ายจะเกิดการสร้างภาพขึ้นมาลักษณะเป็นภาพ 3 มิติ



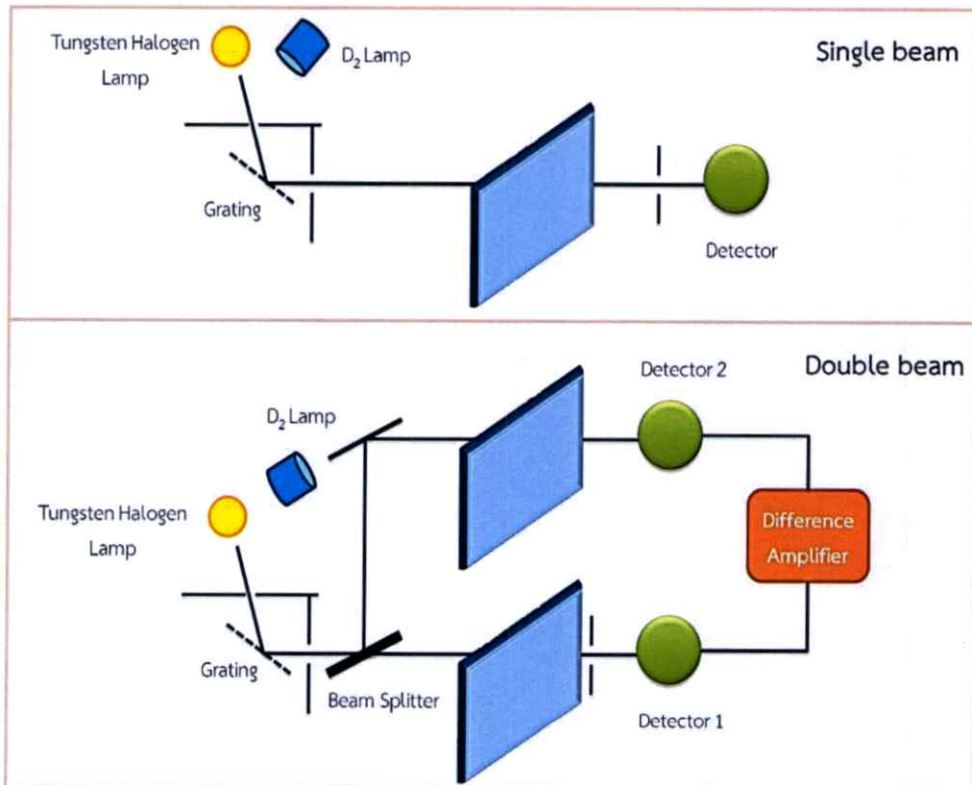
รูปที่ 2.17 ส่วนประกอบและการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน[45]

2.9.5 เครื่องมือวิเคราะห์สมบัติทางแสงด้วยด้วยเครื่องยูวี วิซิเบิล สเปกโตรสโกปี (UV-VIS spectrophotometer)

การวิเคราะห์การสมบัติทางแสงของสารตัวอย่างที่อยู่ในช่วงรังสีอัลตราไวโอเล็ต วิซิเบิล ที่ความยาวคลื่นระหว่าง 190-700 นาโนเมตร โดยทั่วไปเรียกเทคนิคนี้ว่า ยูวีวิซิเบิล สเปกโตรโตโฟโตเมตรี ซึ่งในงานวิจัยนี้วัดการดูดกลืนแสงของสารตัวอย่างโดยเมื่อลำแสงจากแหล่งกำเนิดแสงเคลื่อนที่อย่างต่อเนื่องผ่านเข้าไปในสารตัวอย่าง จะพบว่าแสงบางส่วนถูกดูดกลืน บางส่วนเกิดการสะท้อน บางส่วนเกิดการกระเจิง และบางส่วนทะลุผ่านออกไป ดังแสดงในรูปที่ 2.18 ค่าการดูดกลืนของแสงของสารตัวอย่างจะแปรผันกับจำนวนของโมเลกุลที่มีการดูดกลืน ซึ่งปริมาณการดูดกลืนของแสงจะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลายและความหนาของสารตัวอย่าง ซึ่งผลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้จะแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการทะลุผ่านกับความยาวคลื่น หรือค่าการดูดกลืนกับความยาวคลื่น ตัวอย่างกราฟแสดงดังรูปที่ 2.19



รูปที่ 2.18 แสดงกราฟตัวอย่างการทะลุผ่านแสงของฟิล์มเซลลูโลสที่ผสมกับลิกนินในสัดส่วนที่ต่างกัน (ก) และ การดูดกลืนแสงของวัสดุคอมโพสิตของเซลลูโลสและไททาเนียมไดออกไซด์ (ข) [46]



รูปที่ 2.19 แบบจำลองการจัดเรียงเครื่องวัดการทะลุผ่านทางแสง (ก) แบบลำแสงเดี่ยว และ (ข) แบบลำแสงคู่ [47]

ส่วนประกอบที่สำคัญของเครื่อง UV-VIS spectrophotometer ประกอบด้วยแหล่งกำเนิดรังสี โมโนโครเมเตอร์ และเครื่องตรวจวัด เครื่องอัลตราไวโอเล็ต วิซิเบิลสเปกโตรสโกปีแบ่งเป็น 2 ระบบ คือ

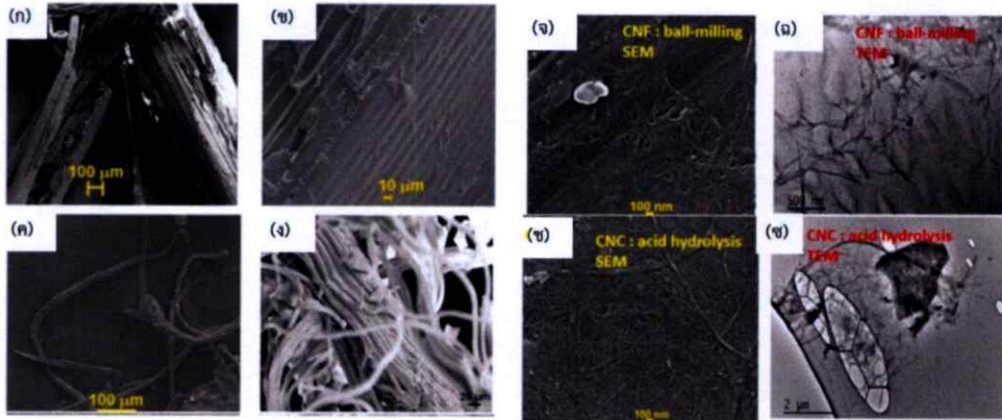
- (1) ชนิดลำแสงเดี่ยว (single beam type) ใช้ลำแสงเดียวกันสำหรับการวัดสารอ้างอิง และสารตัวอย่าง การวัดความเข้มแสงนั้นทำโดยปรับความเข้มของ การทะลุผ่านเป็น 100% เมื่อแสงเดินทางผ่านสารอ้างอิง หลังจากนั้นวัดค่าการทะลุผ่านหรือการ ดูดกลืน ของสารตัวอย่างเทียบกับสารอ้างอิง
- (2) แบบลำแสงคู่ (Double beam) แสงจากแหล่งกำเนิดแยกจะแยกออกเป็น 2 ลำ โดยแสง ลำหนึ่งจะผ่านสารอ้างอิง และแสงอีกลำหนึ่งจะผ่านสารตัวอย่าง ระบบลำแสงคู่จะมีการ เปรียบเทียบสัญญาณที่ได้รับจากสารตัวอย่างกับสารอ้างอิงตลอดเวลา

2.10 ทบทวนวรรณกรรม

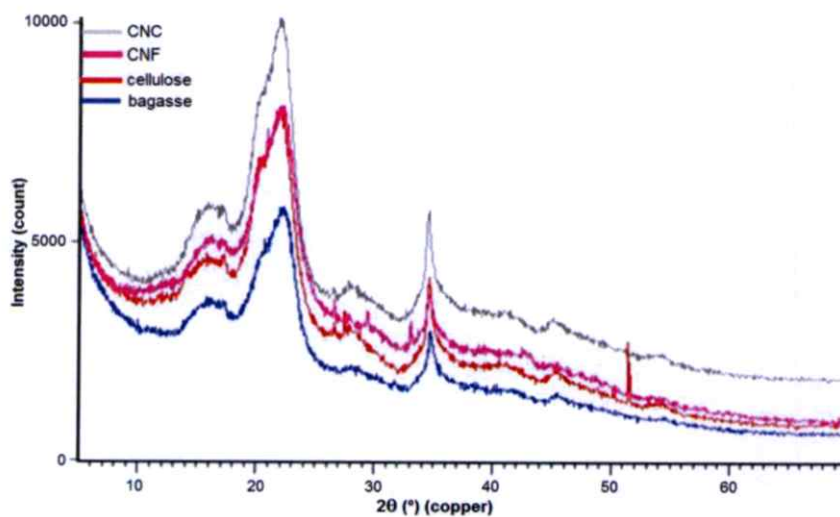
ปัจจุบันได้มีการนำวัสดุนาโนไททาเนียมไดออกไซด์มาพัฒนาปรับปรุงให้เป็นวัสดุใหม่ด้วยเทคนิค ต่างๆ การใช้วัสดุนาโนไททาเนียมไดออกไซด์สำหรับเป็นวัสดุป้องกันรังสีอัลตราไวโอเล็ตได้รับความ สนใจเป็นอย่างมากในปัจจุบัน เนื่องจากวัสดุนาโนไททาเนียมไดออกไซด์มีสมบัติที่สามารถดูดกลืนแสง ในช่วงความยาวคลื่นย่านรังสีอัลตราไวโอเล็ต และคงความโปร่งใส และวัสดุอีกประเภทหนึ่งที่มีสมบัติ ทางแสงที่ดี โดยมีความโปร่งแสงและสามารถป้องกันรังสีอัลตราไวโอเล็ตได้คือเซลลูโลส ซึ่งเซลลูโลส เป็นวัสดุที่สามารถสกัดได้จากธรรมชาติ โดยในงานวิจัยนี้สกัดเซลลูโลสจากวัสดุเหลือทิ้งทาง การเกษตร คือชานอ้อย ซึ่งชานอ้อยเป็นของเสียจากอุตสาหกรรมการผลิตน้ำตาล และอ้อยเป็นพืชที่ พบได้ทั่วไปในท้องถิ่น ดังนั้นในงานวิจัยนี้เป็นการพัฒนาวัสดุผสมระหว่างเส้นใยนาโนเซลลูโลสและไท ทาเนียมไดออกไซด์เพื่อประยุกต์ใช้เป็นวัสดุป้องกันรังสีอัลตราไวโอเล็ต โดยไททาเนียมไดออกไซด์มี สมบัติที่ในการดูดกลืนแสงในย่านรังสีอัลตราไวโอเล็ตในย่านยูวีเอและยูวีบี ที่ความยาวคลื่น 315-350 นาโนเมตร และยังคงความโปร่งใส และเซลลูโลสมีสมบัติดูดกลืนรังสีอัลตราไวโอเล็ตได้ในย่านยูวีซี ที่ ความยาวคลื่น 100-280 นาโนเมตร โดยในงานวิจัยนี้เน้นที่กระบวนการในการสกัดเส้นใยนาโน เซลลูโลสจากชานอ้อย ซึ่งจากงานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการศึกษากระบวนการเตรียมวัสดุนาโนเซลลูโลส และฟิล์มของเซลลูโลส นอกจากนี้มีงานวิจัยที่ใกล้เคียงที่นำวัสดุนาโนไททาเนียมไดออกไซด์มา ปรับปรุงเป็นวัสดุใหม่ด้วยเทคนิคต่างๆเพื่อใช้สำหรับวัสดุป้องกันรังสีอัลตราไวโอเล็ตและยังคงความ โปร่งใส ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

M Rahimi Kord Sofla และคณะ [32] ทำการศึกษาวิธีการเตรียมนาโนเซลลูโลสด้วยวิหทางเคมี (chemical method) และวิธีทางกล (mechanical method) และเปรียบเทียบสมบัติทางสัณฐาน วิทยาและโครงสร้างผลึกของนาโนเซลลูโลส โดยพบว่านาโนเซลลูโลสที่เตรียมด้วยกระบวนการทางเคมี จะได้เซลลูโลสนาโนคริสตัลหรือผลึกนาโนเซลลูโลส (Cellulose nanocrystals, CNCs) และนา เซลลูโลสที่เตรียมด้วยกระบวนการบดเชิงกลจะได้เซลลูโลสนาโนไฟบริล (Cellulose nanofibril,

CNFs) ซึ่งลักษณะสัณฐานวิทยา แสดงดังรูปที่ 2.20 และจากการศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์พบว่า นาโนเซลลูโลสที่ได้จากการสกัดด้วยวิธีทางเคมีมีความเป็นผลึกสูงกว่า โดยจากการคำนวณดัชนีความเป็นผลึกของ ผลึกนาโนเซลลูโลส(CNC) มีค่าเท่ากับ 73% ในขณะที่ค่าดัชนีความเป็นผลึกของเส้นใยนาโนเซลลูโลสอยู่ที่ 67%



รูปที่ 2.20 FE-SEM (ก) ขานอ้อยก่อนทำการปรับสภาพ ที่ขนาด 100 ไมโครเมตร และ (ข) ขานอ้อย ที่ขนาด 10 ไมโครเมตร (ค) เส้นใยเซลลูโลสที่ 100 ไมโครเมตร (ง) เส้นใยเซลลูโลสที่ ขนาด 20 ไมโครเมตร (จ) ภาพ SEM ของ เซลลูโลสนาโนไฟบริล (CNF) และ (ฉ) TEM ของ เซลลูโลสนาโนไฟบริล (CNF) ที่ได้จากระบวนการบดเชิงกล (ช) ภาพ SEM ของ ผลึกนาโนเซลลูโลส (CNC) และ (ซ) ภาพ TEM ของผลึกนาโนเซลลูโลส (CNC) ที่ได้จากระบวนการเคมี [32]



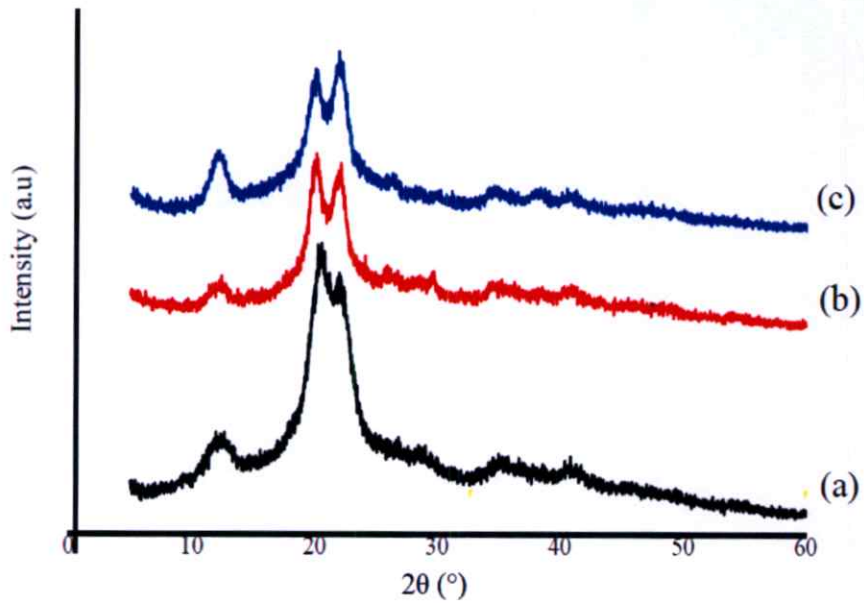
รูปที่ 2.21 กราฟวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ของขานอ้อย, ขานอ้อยหลังกระบวนการปรับสภาพ, เซลลูโลสนาโนไฟบริล (CNF) และ ผลึกนาโนเซลลูโลส (CNC) [32]

โดยในงานวิจัยนี้ทำให้ทราบถึงการเตรียมนาโนเซลลูโลสด้วยวิธีที่แตกต่างกัน ด้วยกระบวนการเคมี และกระบวนการบดเชิงกล ทำให้ได้ลักษณะของเส้นใยและความเป็นผลึกของนาโนเซลลูโลสที่แตกต่างกัน โดยความยาวของผลึกนาโนเซลลูโลส (CNC) มีขนาด 160-400 นาโนเมตร และขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางที่ 20-30 นาโนเมตร ส่วนขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใยนาโนเซลลูโลส (CNF) อยู่ที่ 50 นาโนเมตร และขนาดของความยาวอยู่ที่ 2000 นาโนเมตร ดังแสดงในรูปที่ 2.20 และ 2.21

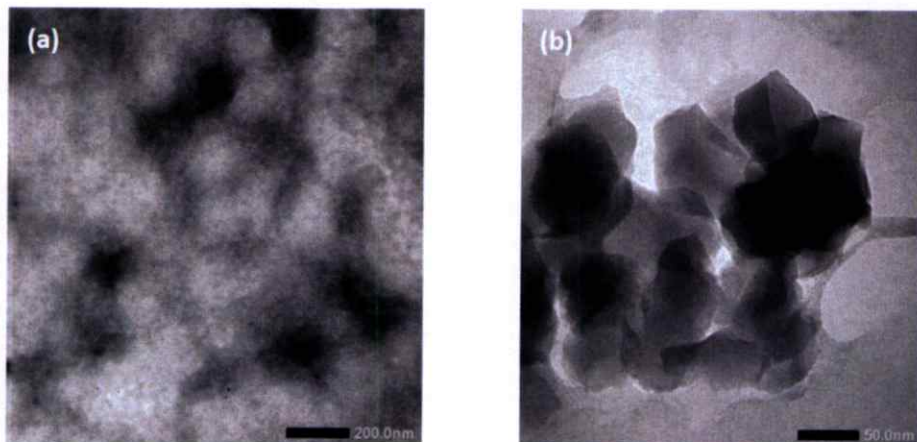
W T Wulandari และคณะ [48] ได้ทำการศึกษาการเตรียมนาโนเซลลูโลสจากขานอ้อยด้วยกระบวนการทางเคมี ซึ่งในกระบวนการเตรียมนาโนเซลลูโลสนั้นใช้กระบวนการ Acid hydrolysis ซึ่งในงานวิจัยนี้เลือกใช้กรดซัลฟิวริกในการทำปฏิกิริยาโดยศึกษา 2 ปัจจัยหลักที่มีผลต่อกระบวนการเตรียมนาโนเซลลูโลสคือ ความเข้มข้นของกรดและระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา โดยแบ่งการเตรียมนาโนเซลลูโลสเป็น 2 เงื่อนไขคือ Nanocellulose A คือเตรียมการย่อยเซลลูโลสด้วย ความเข้มข้น 60% ของกรดซัลฟิวริก ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 5 นาที และ Nanocellulose B คือเตรียมการย่อยเซลลูโลสด้วย ความเข้มข้น 50% ของกรดซัลฟิวริก ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 10 นาที จากการศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเครื่อง XRD รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แสดงดังรูปที่ 2.22 และเมื่อหาค่า ค่าดัชนีความเป็นผลึก(crystallinity index) พบว่า Nanocellulose B มีค่าดัชนีความเป็นผลึกเท่ากับ 76.01% ซึ่งสูงกว่า Nanocellulose A ที่มีค่าดัชนีความเป็นผลึกเท่ากับ 67.83% ซึ่งสอดคล้องกับลักษณะทางสัณฐานวิทยาที่วิเคราะห์ด้วยเครื่อง TEM แสดงดังรูปที่ 2.23 โดยงานวิจัยนี้ทำให้ทราบถึงเงื่อนไขที่เหมาะสมในการเตรียมผลึกนาโนเซลลูโลส แต่จะเห็นได้ว่าข้อเสียอย่างหนึ่งคือใช้กรดที่มีความเข้มข้นค่อนข้างสูง

Junli Ren และคณะ [49] ทำการสังเคราะห์วัสดุฟิล์มผสม TiO_2 PVA/xylan ที่มีสมบัติเชิงกลและป้องกันรังสีอัลตราไวโอเล็ต ซึ่งเหมาะที่จะนำไปประยุกต์ใช้กับวัสดุบรรจุภัณฑ์อาหาร ผัก ผลไม้ได้ และเป็นการยืนยันได้ว่า TiO_2 สามารถใช้เป็นสารป้องกันรังสีอัลตราไวโอเล็ต และเมื่อนำไปผสมกับพอลิเมอร์ภายใต้เงื่อนไขที่เหมาะสมยังช่วยปรับปรุงสมบัติเชิงกลให้ดียิ่งขึ้น

Juho Antti Sirviö และคณะ [50] ทำการสังเคราะห์ฟิล์มของผสมผลึกนาโนเซลลูโลสที่ปรับปรุงหมู่ฟังก์ชันโดยผสมกับพอลิเมอร์ (PVA) พบว่าผลึกนาโนเซลลูโลสสามารถปรับปรุงให้เกิดพันธะกับพอลิเมอร์ได้และช่วยให้วัสดุมีความแข็งแรงมากขึ้น และสามารถป้องกันรังสีอัลตราไวโอเล็ตได้ดีและมีความโปร่งใสสูง ซึ่งเป็นข้อดีของผลึกนาโนเซลลูโลสที่สามารถที่จะนำไปปรับปรุงกับวัสดุอื่นและพอลิเมอร์ชนิดอื่นได้หลากหลายเพื่อใช้เป็นวัสดุป้องกันรังสีอัลตราไวโอเล็ตและคงความโปร่งใส

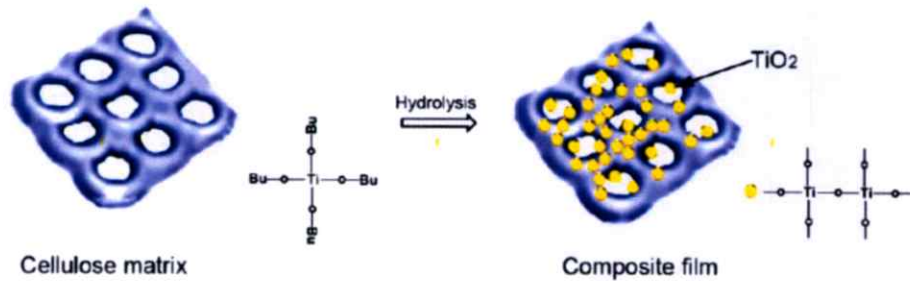


รูปที่ 2.22 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของตัวอย่าง (a) คือเซลลูโลสที่สกัดจากชานอ้อย ตัวอย่าง (b) คือนาโนเซลลูโลส A ที่เงื่อนไขความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก 60% (v/v) ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 5 นาที และตัวอย่าง (c) คือนาโนเซลลูโลส B ที่เงื่อนไขความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก 50% (v/v) ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 10 นาที [49]

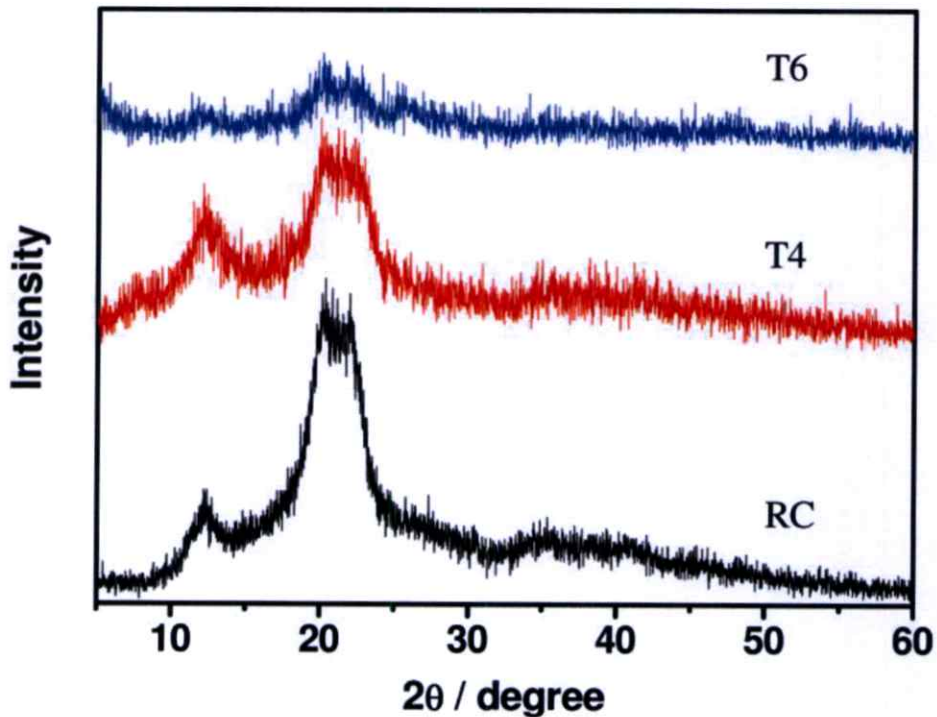


รูปที่ 2.23 แสดงลักษณะสัณฐานวิทยาของตัวอย่าง (b) คือนาโนเซลลูโลส A ที่เงื่อนไขความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก 60% (v/v) ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 5 นาที และตัวอย่าง (c) คือนาโนเซลลูโลส B ที่เงื่อนไขความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก 50% (v/v) ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 10 นาที [49]

Jian Zeng และคณะ [51] ศึกษาผลของการเร่งปฏิกิริยาทางแสงภายใต้รังสีอัลตราไวโอเล็ตของไททานเนียมไดออกไซด์ในเมตริกซ์เซลลูโลสด้วยกระบวนการโซลเจล และแสดงแบบจำลองของเมตริกซ์เซลลูโลสดังรูปที่ 2.24 ซึ่งพบว่ามีอนุภาคนาโนไททานเนียมไดออกไซด์ไปฝังอยู่บนเมตริกซ์เซลลูโลส และจากผลการศึกษาโครงสร้างของวัสดุคอมโพสิตของเซลลูโลสและไททานเนียมไดออกไซด์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์นั้นพบระนาบผลึกของเซลลูโลสและโครงสร้างอนาเทสและรูไทล์ของไททานเนียมไดออกไซด์ แสดงดังรูปที่ 2.25

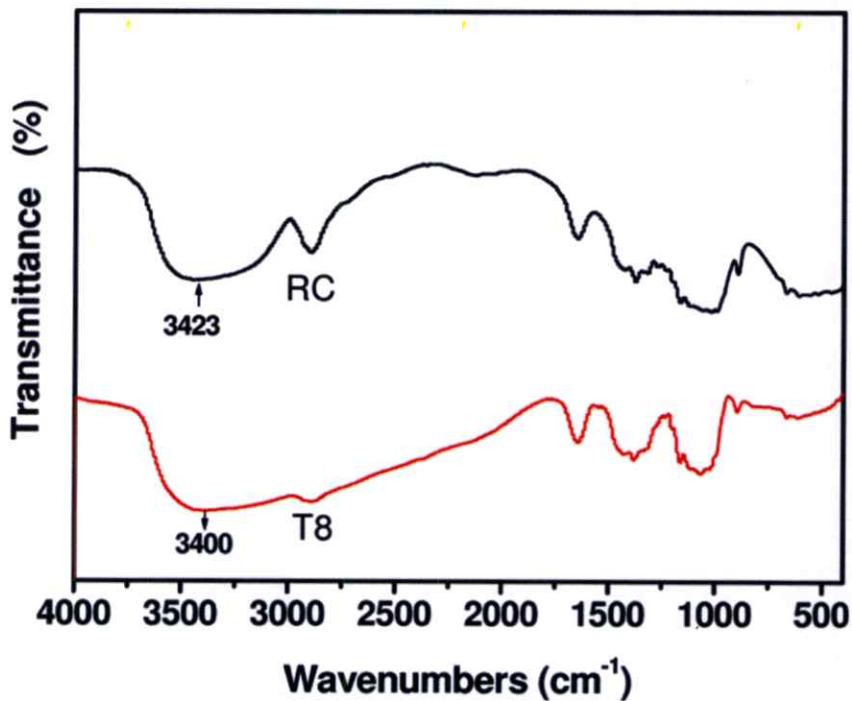


รูปที่ 2.24 แบบจำลองของไททานเนียมไดออกไซด์บนเซลลูโลสเมตริกซ์ [51]

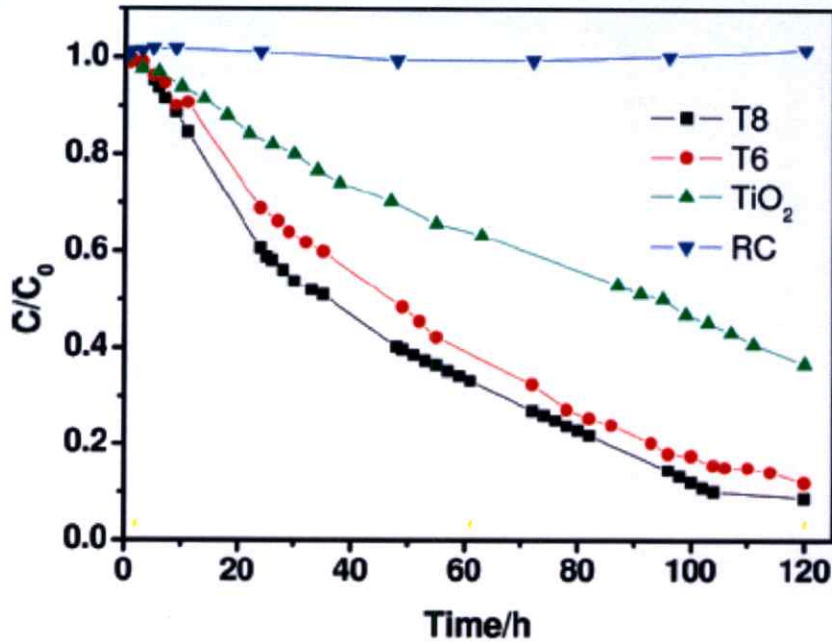


รูปที่ 2.25 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของตัวอย่าง RC คือฟิล์มของเซลลูโลส ตัวอย่าง T4 และ T6 คือฟิล์มคอมโพสิตของเซลลูโลสและปริมาณไททานเนียมไดออกไซด์ในสัดส่วนที่ต่างกัน [51]

และจากผลการศึกษารูปแบบของพันธะระหว่างโมเลกุลภายใต้การดูดกลืนรังสีอินฟราเรด ด้วยเครื่อง FTIR แสดงดังรูปที่ 2.26 ของคอมโพสิตของไททานเนียมไดออกไซด์และเซลลูโลสพบว่า ที่สัญญาณเลขคลื่นประมาณ 3423 cm^{-1} ซึ่งสอดคล้องกับการสั่นในโหมด stretching ของหมู่ไฮดรอกซิล นั้นเกิดการเปลี่ยนแปลงเป็น 3400 cm^{-1} แสดงว่ามีการทำปฏิสัมพันธ์กันบนพื้นผิวระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลของโมเลกุลไททานเนียมไดออกไซด์และโมเลกุลของเซลลูโลสด้วยพันธะไฮโดรเจน และจากการศึกษาการเร่งปฏิกิริยาทางแสงภายใต้รังสีอัลตราไวโอเล็ต พบว่า ฟิล์มคอมโพสิตของเซลลูโลสและไททานเนียมไดออกไซด์มีสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่ดีเมื่อทำการเพิ่มสัดส่วนปริมาณของไททานเนียมไดออกไซด์ แสดงดังรูปที่ 2.27

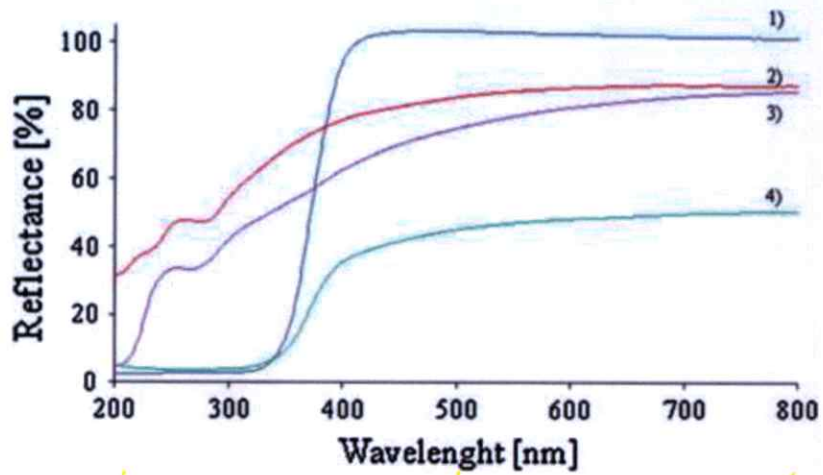


รูปที่ 2.26 สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด ของตัวอย่าง RC คือฟิล์มของเซลลูโลส ตัวอย่าง T8 คือฟิล์มคอมโพสิตของเซลลูโลสและปริมาณไททานเนียมไดออกไซด์ [52]

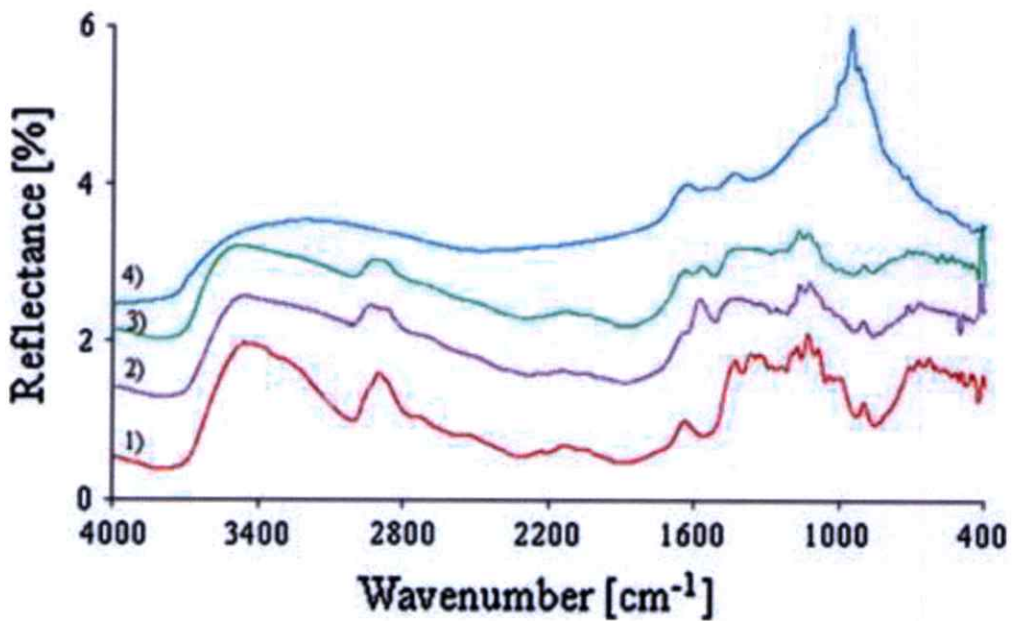


รูปที่ 2.27 อัตราส่วนการสลายตัวของตัวอย่าง RC คือฟิล์มของเซลลูโลส ตัวอย่าง TiO_2 และตัวอย่าง T6, T8 คือฟิล์มคอมโพสิตของเซลลูโลสและปริมาณไททานเนียมไดออกไซด์ที่ 6 และ 8 มิลลิกรัม [51]

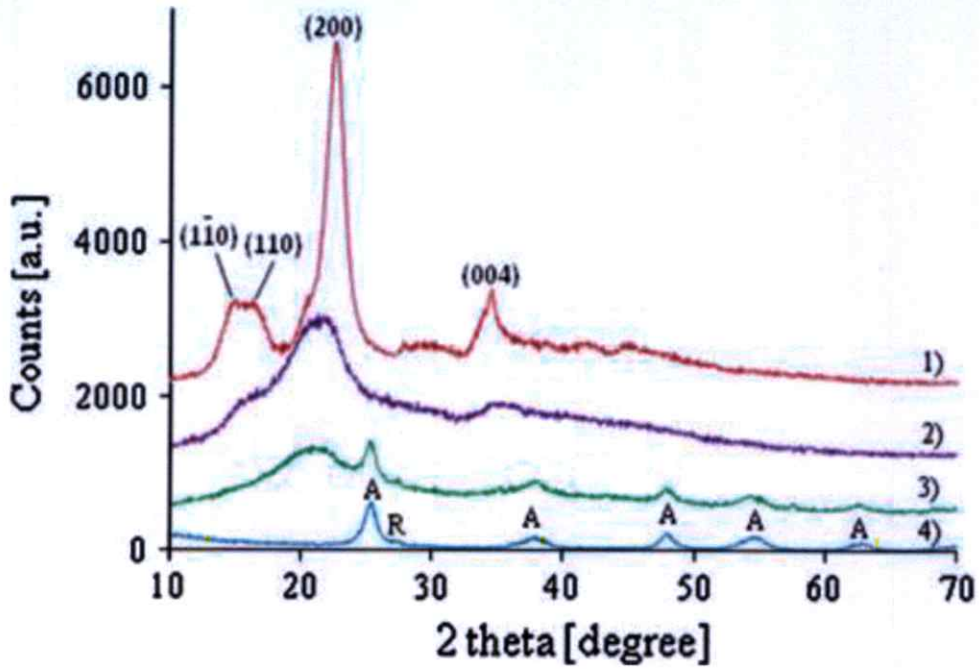
Antoni W และคณะ [52] ได้ทำการเพิ่มประสิทธิภาพดูดกลืนรังสียูวี วิจิเบิล ของวัสดุนาโนคอมโพสิตของเซลลูโลสและไททานเนียมไดออกไซด์ โดยการเตรียมนาโนคอมโพสิตของ $\text{TiO}_2/\text{N-cellulose}$ ด้วยสารละลาย (cyclohexyl) hexyl dimethyl ammonium acetate–dimethyl sulfoxide แล้วศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสงในโหมดการสะท้อน แสดงดังรูปที่ 2.28 ศึกษาการสร้างพันธะของวัสดุผสมด้วยสเปกตรัมการดูดกลืนของรังสีอินฟราเรด แสดงดังรูปที่ 2.29 ศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แสดงดังรูปที่ 2.30 และศึกษาเสถียรภาพทางความร้อน แสดงดังรูปที่ 2.31 พบว่า ตัวอย่างของ crystalline cellulose และวัสดุอ้างอิงของ precipitated cellulose มีการดูดกลืนทั้งย่านยูวีและวิจิเบิล แต่เมื่อเป็นวัสดุผสมของ cellulose - TiO_2/N มีการดูดกลืนอย่างเห็นได้ชัดในย่านยูวี เนื่องจากโครงสร้างของช่องว่างแถบพลังงานของ TiO_2 ที่สอดคล้องกับรังสีในย่านยูวี จึงทำให้มีการดูดกลืนในย่านยูวีที่เพิ่มขึ้น และจากการศึกษารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของตัวอย่าง วัสดุผสมของ cellulose - TiO_2/N ก็พบทั้งมุมเลี้ยวเบนของผลึกเซลลูโลส ที่ 2θ เท่ากับ 14.5° 16.6° 22.7° และ 34.4° และมุมเลี้ยวเบนของไททานเนียมไดออกไซด์ โครงสร้างอนาเทส ที่ 2θ เท่ากับ 25.4° 38.0° 48.3° 53.8° 68.2° และโครงสร้างรูไทล์ ที่ 2θ เท่ากับ 27.5° และจากผลการศึกษาของ FTIR/DRS ในรูปที่ 2.29 พบว่า มีการกระทำระหว่างกันของเซลลูโลสและไททานเนียมไดออกไซด์ด้วยพันธะไฮโดรเจน ซึ่งจากรูปแบบสเปกตรัมการดูดกลืนของตัวอย่าง TiO_2/N ที่ผสมเซลลูโลสร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก มีการเลื่อนไปจาก $3,455 \text{ cm}^{-1}$ ไปยัง $3,470 \text{ cm}^{-1}$



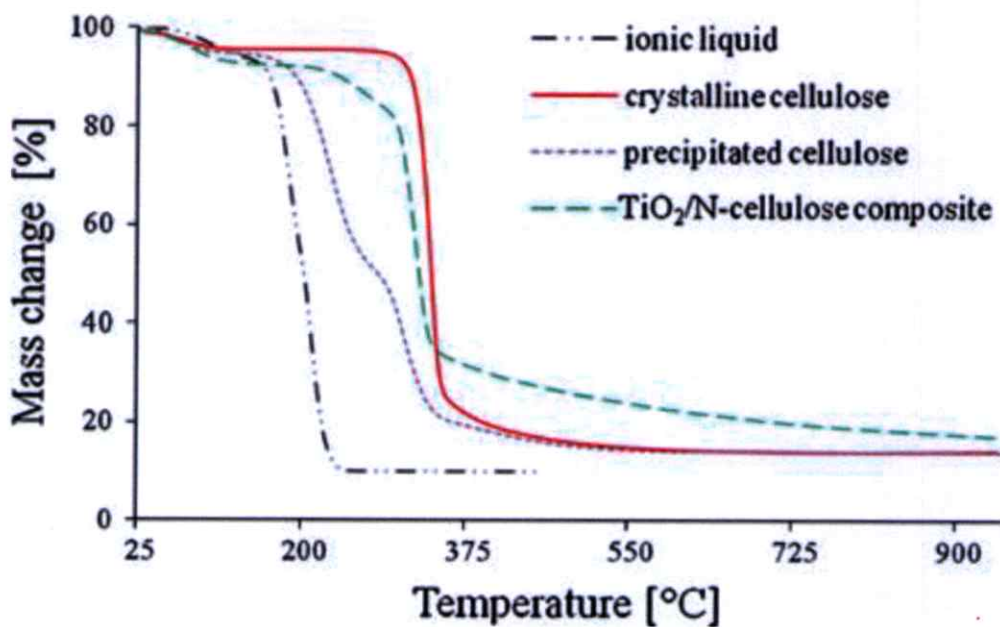
รูปที่ 2.28 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของ 1) ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง TiO_2/N 2) crystalline Cellulose 3) precipitated cellulose—reference material และ 4) วัสดุผสมของ cellulose - TiO_2/N [52]



รูปที่ 2.29 รูปแบบสเปกตรัมการสะท้อนรังสีอินฟราเรด FTIR/DRS ของ 1) crystalline cellulose 2) precipitated cellulose 3) ตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2/N ที่ผสมเซลลูโลสร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก และ 4) ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง TiO_2/N [52]



รูปที่ 2.30 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ 1) crystalline cellulose 2) precipitated cellulose 3) วัสดุผสมของ cellulose -TiO₂/N และ 4) ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง TiO₂/N [52]



รูปที่ 2.31 เสถียรภาพทางความร้อนของ 1) crystalline cellulose 2) precipitated cellulose 3) วัสดุผสมของ cellulose และตัวเร่งปฏิกิริยา TiO₂/N ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก [52]

บทที่ 3

ขั้นตอนการดำเนินการวิจัย

ในปัจจุบันกระบวนการสกัดเซลลูโลส สามารถเตรียมได้หลากหลายวิธี ซึ่งในงานวิจัยนี้เลือกวิธีสกัดเซลลูโลสจากขานอ้อยโดยการปรับสภาพเซลลูโลสด้วยกระบวนการทางเคมี (chemical treatment) โดยการใช้ต่างคือสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์และการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันจากไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ต่อวัสดุลิกโนเซลลูโลส โดยต่างจะทำให้เกิดการบวมภายในเป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสในการทำปฏิกิริยาทำให้สามารถแยกสลายโครงสร้างของลิกนินและเอมิเซลลูโลสได้ง่าย จากนั้นนำขานอ้อยก่อนการปรับสภาพและหลังปรับสภาพด้วยต่าง วิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ และวิเคราะห์โครงสร้างโมเลกุลด้วยสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด วิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของเส้นใยนาโนเซลลูโลสด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบทะลุผ่าน หลังจากนั้นนำเซลลูโลสที่สกัดได้มาทำการลดขนาดในขั้นตอนการเตรียมนาโนเซลลูโลส ด้วยกระบวนการบดเชิงกลร่วมกรด (ball-milling assisted acid hydrolysis) ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงของเวลาในการบดและปริมาณความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก เพื่อให้ได้สภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมเส้นใยนาโนเซลลูโลสจากขานอ้อย จากนั้นเตรียมวัสดุนาโนคอมโพสิตของเซลลูโลสและไททานเนียมไดออกไซด์ โดยในงานวิจัยนี้ใช้ไททานเนียมไดออกไซด์ทางการค้า (P25) และแร่ลูโคซีน โดยอ้างอิงจากงานวิจัยของโครงการ grant number JRA-CO-2558- 857-TH เป็นสารตั้งต้นซึ่งการสกัดไททานเนียมไดออกไซด์จากแร่ลูโคซีน ด้วยกระบวนการบดเชิงกลพร้อมคลื่นเสียง จากนั้นนำวัสดุคอมโพสิตของเซลลูโลสและไททานเนียมไดออกไซด์ขึ้นรูปฟิล์มโดยใช้เม็ดพลาสติกชนิด Low Density Polyethylene (LDPE) ซึ่งขั้นตอนการทดลองแสดงดังรูปที่ 3.1 จากนั้นวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีและหมู่ฟังก์ชันด้วยเครื่องฟลูออเรสเซนต์สเปกโตรมิเตอร์อินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ วิเคราะห์ลักษณะของเส้นใยด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบทะลุผ่าน วิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเครื่องการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ และวิเคราะห์สมบัติการดูดกลืนรังสีอัลตราไวโอเล็ตของฟิล์มคอมโพสิตด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรมิเตอร์



รูปที่ 3.1 แผนภาพแสดงขั้นตอนการเตรียมเส้นใยเซลลูโลสและการขึ้นรูปฟิล์มของวัสดุนาโนคอม-
โพสิตของเซลลูโลสและแร่ธรรมชาติ

3.1 วัสดุและสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. ของเสียทางการเกษตรจากขาน้อยและแร่ลูโคซีน เพื่อใช้ในการสกัดวัสดุนาโน
2. P25 Titanium dioxide nanopowder
3. แร่ลูโคซีน
4. เม็ดพลาสติกชนิด LDPE (Low Density Polyethylene)

สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. กรดซัลฟิวริก (Sulfuric acid; H_2SO_4)
2. กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid; HCl)
3. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide; NaOH)
4. ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen peroxide; H_2O_2)
5. เอทานอล 95% (Ethanol; C_2H_5OH)
6. น้ำไร้ประจุ (Deionized Water; DI)
7. พอลิเมอร์ Low density polyethylene (LDPE)

3.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

1. ปัมสุญญากาศ
2. กรวยกรองตะกอน
3. เครื่องปั่นเหวี่ยงตะกอน
4. เครื่องแก้ว
5. เครื่องชั่งสาร
6. เครื่องอัลตราโซนิก
7. เครื่องกวนสารละลายชนิดแม่เหล็กพร้อมให้ความร้อนและแท่งแม่เหล็กปั่นกวน
8. เครื่องบดแบบแกนราบ
9. หม้อบดพลาสติก
10. ลูกบดเซอร์โคเนียร์ขนาด 5 มิลลิเมตร
11. เครื่องวัดความเร็วรอบ
12. เครื่องขึ้นรูป Twin screw extruder ต่อด้วยชุดขึ้นรูปฟิล์ม Cast film machine
13. ตู้อบสาร
14. ตระแกรงกรอง
15. กระบอกตวง

3.3 ขั้นตอนการดำเนินการ

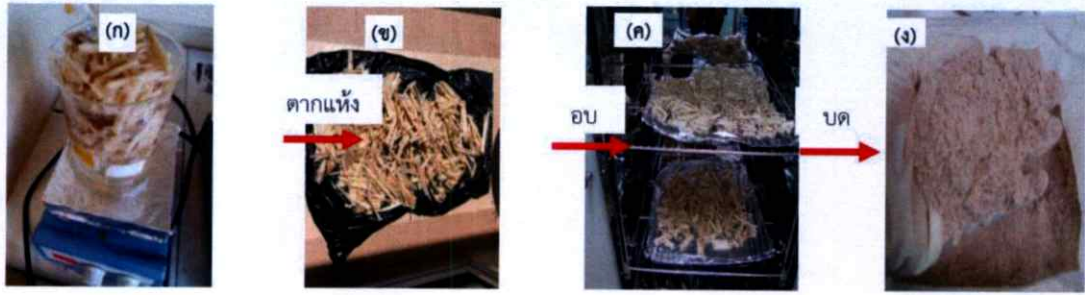
ในงานวิจัยนี้เป็นการเตรียมเซลล์ูโลสและเส้นใยนาโนเซลล์ูโลสจากขานอ้อยด้วยกระบวนการบดเชิงกลรวมกรด จากนั้นเตรียมวัสดุนาโนคอมโพสิตของเซลล์ูโลสและไททานเนียมไดออกไซด์ และวัสดุนาโนคอมโพสิตของเซลล์ูโลสและแร่ลูโคซีน จากนั้นทำการขึ้นรูปฟิล์มวัสดุคอมโพสิตที่เตรียมได้และศึกษาสมบัติการป้องกันรังสีอัลตราไวโอเล็ต ซึ่งขั้นตอนการดำเนินการแบ่งเป็น 3 ขั้นตอนหลัก ดังนี้

3.3.1 การสกัดเซลล์ูโลสจากขานอ้อยโดยการปรับสภาพด้วยกระบวนการทางเคมี

ในขั้นตอนนี้แบ่งออกเป็น 2 ขั้นตอนย่อยคือ การเตรียมขานอ้อยก่อนการปรับสภาพและการปรับสภาพด้วยกระบวนการทางเคมี โดยมีรายละเอียดดังนี้

ตอนที่ 1 การเตรียมขานอ้อยก่อนการปรับสภาพ

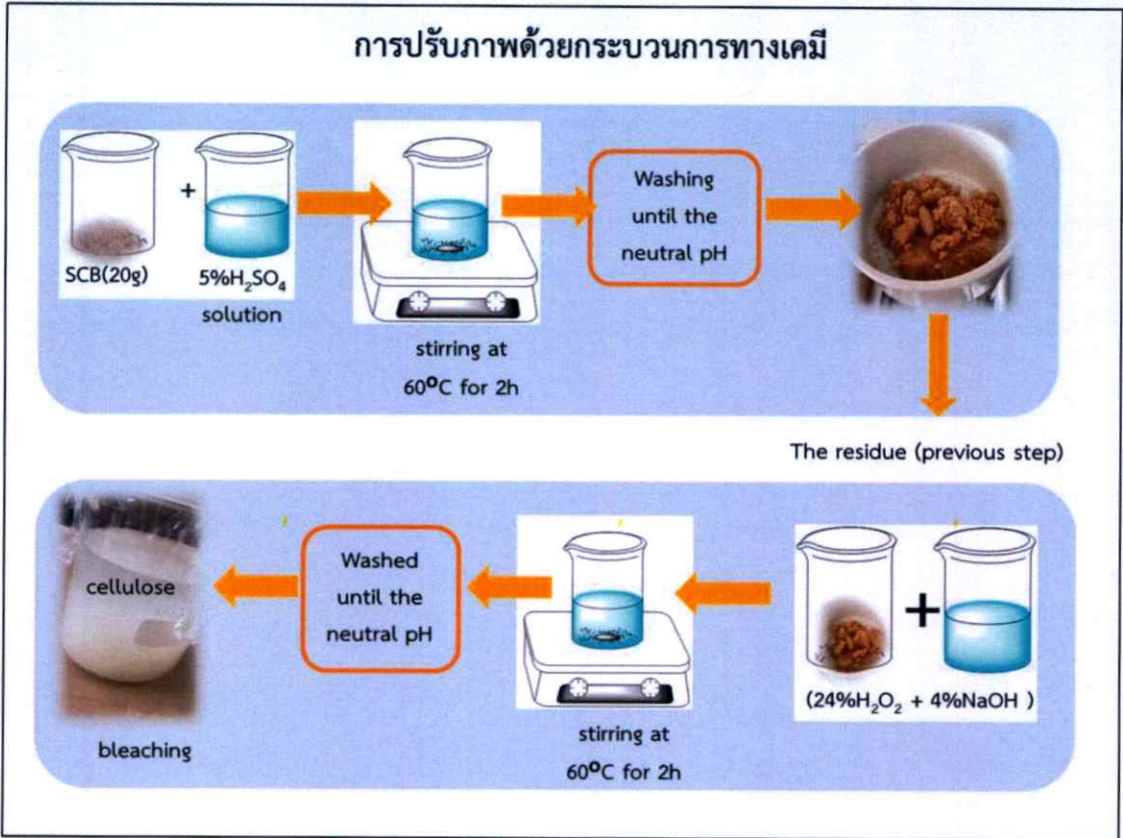
ขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างและการทำความสะอาดขานอ้อยแสดงดังรูปที่ 3.2 เริ่มจากการทำความสะอาดขานอ้อย โดยเริ่มจากการล้างขานอ้อยให้สะอาด ตากแห้ง อบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เพื่อไล่ความชื้นออก และบดให้เป็นผง เพื่อเตรียมสู่ขั้นตอนกระบวนการสกัดเซลล์ูโลสต่อไป



รูปที่ 3.2 ขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างและทำความสะอาดชานอ้อย

ตอนที่ 2 กระบวนการปรับสภาพด้วยกระบวนการทางเคมี

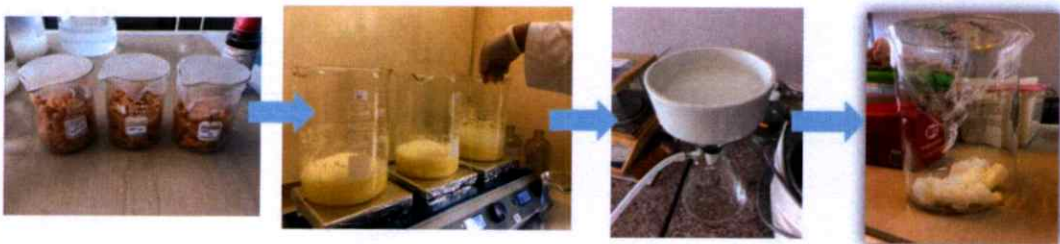
ขั้นตอนนี้เป็นการสกัดเซลลูโลสโดยการปรับสภาพด้วยกระบวนการทางเคมีโดยใช้กรดอ่อนและต่างเพื่อทำลายโครงสร้างในส่วนของลิกนินและเฮมิเซลลูโลสให้หลุดออกไป ซึ่งภาพรวมของขั้นตอนนี้แสดงดังรูปที่ 3.3 เริ่มจากการสกัดสารมีสีและไขมันที่เคลือบผิวอ้อยโดยเตรียมสารละลายกรดซัลฟิวริก ความเข้มข้น 5% ละลายในน้ำไร้ประจุ ปรับปริมาตรให้ได้ 200 มิลลิลิตร จากนั้นชั่งชานอ้อยบดแห้ง 20 กรัม ผสมลงในสารละลายที่เตรียมไว้ โดยต้มด้วยเครื่องกวนด้วยความเร็วรอบ 500 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยขั้นตอนนี้เป็นการกำจัดสารมีสีและสารลิกนินออกขั้นต้น จากนั้นทำการกรองและล้างชานอ้อยด้วยสารละลายเอทานอล:น้ำไร้ประจุ ในอัตราส่วน 1:1 ล้างและกรองจนกระทั่งค่า pH ของสารละลายที่วัดได้มีค่าเป็นกลาง แสดงในรูปที่ 3.4 จากนั้นนำของแข็งที่ได้จากการกำจัดสารมีสีและคราบมันออกแล้วมาทำการฟอกสี ที่เรียกว่า “bleaching” โดยอาศัยปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation) ในการฟอกเพื่อกำจัดพวกลิกนินและเฮมิเซลลูโลสออก ด้วยการนำตะกอนที่เหลือมาผสมกับสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้น 24% โดยปริมาตรและสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 4% โดยน้ำหนักต่อปริมาตร ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้เครื่องกวนความเร็วรอบ 500 รอบต่อนาที จากนั้นกรองและล้างชานอ้อยด้วยสารละลายเอทานอล:น้ำไร้ประจุ อัตราส่วน 1:1 ทำการล้างและกรองจนกระทั่งค่า pH ของสารละลายที่วัดได้มีค่าเป็นกลาง แล้วล้างด้วยน้ำไร้ประจุอีกครั้ง ซึ่งในขั้นตอนนี้เป็นการกำจัดสารเฮมิเซลลูโลส และได้เซลลูโลสออกมา จากนั้นนำสารตัวอย่างที่สกัดออกมาได้ แสดงในรูปที่ 3.5 เพื่อเตรียมวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี โครงสร้างผลึก และเตรียมสู่ขั้นตอนการย่อยขนาดเซลลูโลสในกระบวนการถัดไป



รูปที่ 3.3 แผนภาพแสดงขั้นตอนการสกัดเซลลูโลสจากขานอ้อยโดยการปรับสภาพด้วยกระบวนการทางเคมี



รูปที่ 3.4 ขานอ้อยหลังขั้นตอนการกำจัดสารมีสีและลิกนินออกเบื้องต้น



รูปที่ 3.5 ขานอ้อยหลังขั้นตอนการกำจัดสารลิกนินและเฮมิเซลลูโลส

3.3.2 กระบวนการเตรียมเส้นใยนาโนเซลลูโลสด้วยการบดเชิงกลร่วมกรด (Ball-milling assisted acid hydrolysis)

สำหรับสารที่ได้จากกระบวนการกำจัดสารลิกนินและเฮมิเซลลูโลสออกแล้วนั้น จะถูกนำมาเตรียมสู่ขั้นตอนการลดขนาดเซลลูโลสด้วยการบดเชิงกลร่วมกรด (ball-milling assisted acid hydrolysis) โดยแบ่งการศึกษาการลดขนาดเซลลูโลสโดยมี 2 ปัจจัย ที่มีผลต่อสมบัติทางโครงสร้างและทางแสงของเส้นใยนาโนเซลลูโลส คือ ศึกษาผลกระทบของระยะเวลา และผลกระทบของความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก ในกระบวนการบดเชิงกลร่วมกรด แบ่งเป็น 2 ขั้นตอนดังนี้

ตอนที่ 1 ขั้นตอนการศึกษาผลของระยะเวลาต่อการเตรียมเส้นใยเซลลูโลสด้วยกระบวนการบดเชิงกลร่วมกรด

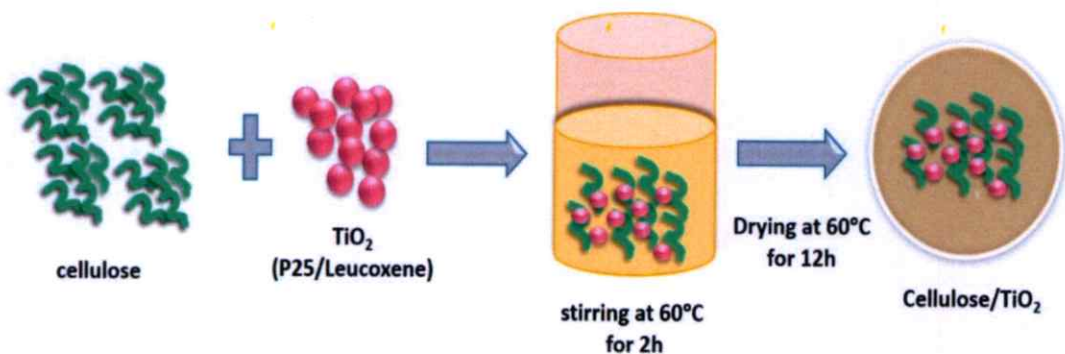
เตรียมเซลลูโลสที่สกัดได้ 0.2 กรัม ผสมกับสารละลายซัลฟิวริกที่ความเข้มข้นซัลฟิวริก 20% โดยปริมาตรที่ปริมาตร 70 มิลลิลิตร บดด้วยลูกบดเซอร์โคเนีย ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางลูกบด 5 มิลลิเมตร น้ำหนักของลูกบดที่ใช้คือ 200 กรัม บดที่ความเร็วรอบ 180 ถึง 200 รอบต่อนาที ที่ระยะเวลา 3, 6 และ 12 ชั่วโมง ตามลำดับ จากนั้นนำเซลลูโลสที่บดได้มาล้างด้วยน้ำไร้ประจุจนค่า pH ของสารละลายที่วัดได้มีค่าเป็นกลางและทำการเก็บสารเซลลูโลสที่ได้เพื่อไปวิเคราะห์สมบัติทางโครงสร้างและสมบัติทางแสง

ตอนที่ 2 ขั้นตอนการศึกษาผลของความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกต่อการเตรียมเส้นใยนาโนเซลลูโลสด้วยกระบวนการบดเชิงกลร่วมกรด

เตรียมเซลลูโลสที่สกัดได้ 0.2 กรัม ผสมกับสารละลายซัลฟิวริกที่ปริมาณความเข้มข้นแตกต่างกันคือความเข้มข้นซัลฟิวริก 0% 20% และ 40% โดยปริมาตร ตามลำดับ ที่ปริมาตร 70 มิลลิลิตร บดด้วยลูกบดเซอร์โคเนียขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางลูกบด 5 มิลลิเมตร น้ำหนักของลูกบดที่ใช้คือ 200 กรัม บดที่ความเร็วรอบ 180 ถึง 200 รอบต่อนาที ที่ระยะเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นนำเซลลูโลสที่บดได้มาล้างด้วยน้ำปลอดประจุจนค่า pH ของสารละลายที่วัดได้มีค่าเป็นกลางและทำการเก็บสารเซลลูโลสที่ได้ไปวิเคราะห์สมบัติทางโครงสร้างและสมบัติทางแสง

3.3.3 การเตรียมวัสดุนาโนคอมโพสิตของเซลลูโลสและไททาเนียมไดออกไซด์ P25 และการเตรียมวัสดุนาโนคอมโพสิตของเซลลูโลสและไททาเนียมไดออกไซด์จากแร่ลูโคซีน

ขั้นตอนการทดลองเตรียมวัสดุนาโนคอมโพสิตของเซลลูโลสและไททาเนียมไดออกไซด์ ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงของอัตราส่วนของเซลลูโลส ต่อ ไททาเนียมไดออกไซด์ (โดยน้ำหนัก) และเซลลูโลส ต่อ แร่ลูโคซีน ดังนี้ 1:0, 1:1, 2:1, 1:2 และ 0:1 ตามลำดับ แสดงดังรูปที่ 3.6 โดยผสมให้เข้ากันในน้ำไร้ประจุที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำสารตัวอย่างไปอบแห้งที่ อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง เพื่อสู่กระบวนการวิเคราะห์และขึ้นรูปฟิล์มในขั้นตอนถัดไป



รูปที่ 3.6 รูปจำลองการเตรียมวัสดุนาโนคอมโพสิตของเซลลูโลสและไททาเนียมไดออกไซด์ P25 และการเตรียมวัสดุนาโนคอมโพสิตของเซลลูโลสและแร่ลูโคซีน

3.3.4 การขึ้นรูปฟิล์มของวัสดุนาโนคอมโพสิตของเซลลูโลสและไททาเนียมไดออกไซด์ P25 และการขึ้นรูปฟิล์มของวัสดุนาโนคอมโพสิตของเซลลูโลสและไททาเนียมไดออกไซด์จากแร่ลูโคซีน โดยผสมกับเม็ดพลาสติก LDPE (Low density polyethylene)

ทำการเตรียมวัสดุเซลลูโลสกับวัสดุนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ P25 (Composite 1) และเซลลูโลสกับแร่ลูโคซีน (Composite 2) ทำการผสมวัสดุนาโนคอมโพสิตที่เตรียมได้กับเม็ดพลาสติกพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ (Low density polyethylene) ด้วยเครื่องTwin screw extruder ที่ประกอบด้วยชุดรีดฟิล์ม แสดงดังรูปที่ 3.7 โดยใช้อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส โดยใช้อัตราส่วนระหว่างวัสดุนาโนคอมโพสิตที่เตรียมได้ ต่อเม็ดพลาสติก LDPE ดังแสดงในตารางที่ 1 จากนั้นนำตัวอย่างฟิล์มที่ได้ไปตรวจสอบสมบัติการป้องกันรังสีอัลตราไวโอเล็ต

ตารางที่ 3.1 อัตราส่วนการผสมระหว่างเม็ดพลาสติก LDPE และวัสดุคอมโพสิตที่เตรียมได้

Condition	Matrix LDPE (g)	Composite 1		Composite 2	
		cellulose	TiO ₂ (P25)	cellulose	TiO ₂ (leucoxene)
1	100	0	0	0	0
2	95	1	0	1	0
3	95	0	1	0	1
4	95	2	1	2	1
5	95	1	1	1	1
6	95	1	2	1	2



รูปที่ 3.7 เครื่อง Twin screw extruder ต่อด้วยชุดขึ้นรูปฟิล์ม cast film machine

3.4 เครื่องมือวิเคราะห์

1. เครื่องมือวิเคราะห์รูปแบบพันธะและหมู่ฟังก์ชันด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานซ์ฟอร์มสเปกโตรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy: FTIR) วิเคราะห์ด้วยเครื่องของบริษัท Thermo Scientific รุ่น Nicolet 6700 ซึ่งใช้รังสีอินฟราเรดในช่วง 400-4000 ต่อเซนติเมตร
2. เครื่องมือวิเคราะห์เชิงโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffractometer: XRD) วิเคราะห์ด้วยเครื่องของบริษัท Bruker AXS รุ่น D8 DISCOVER ซึ่งใช้ $\text{Cu K}\alpha$ เป็นแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์และให้รังสีเอกซ์ที่มีความยาวคลื่น 1.504 อังสตรอม
3. เครื่องมือวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope: SEM) วิเคราะห์ด้วยเครื่องของบริษัท JEOL รุ่น JSM-6340F และ บริษัท HITACHI รุ่น S4700
4. เครื่องมือวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope: TEM) วิเคราะห์ด้วยเครื่องของบริษัท JEOL รุ่น JSM-ARM 200F
5. เครื่องมือวิเคราะห์สมบัติการดูดกลืนแสงด้วยด้วยเครื่องยูวี วิซิเบิล สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-VIS spectrophotometer) วิเคราะห์ด้วยเครื่องของ บริษัท PG Instruments รุ่น T90 ในช่วงความยาวคลื่น 190-700 นาโนเมตร

บทที่ 4

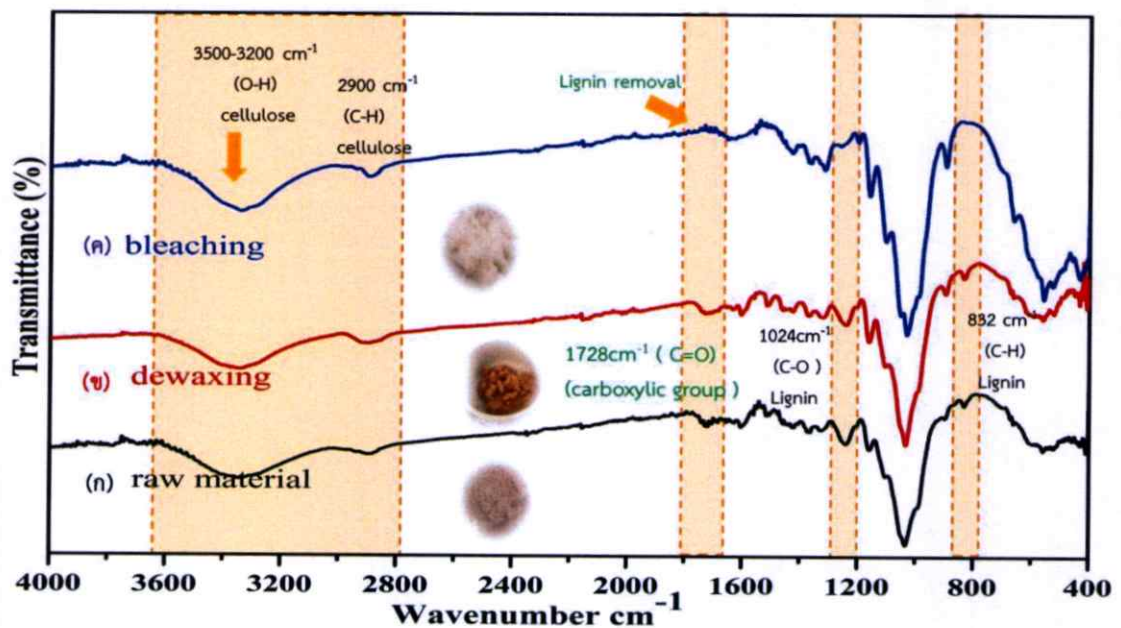
ผลการทดลองและอภิปรายผล

ผลการทดลองแบ่งออกเป็น 3 ส่วนคือ การเตรียมเซลลูโลสและเส้นใยนาโนเซลลูโลสจากขานอ้อยด้วยกระบวนการบดเชิงกลร่วมกรด การเตรียมวัสดุนาโนคอมโพสิตของเซลลูโลสและไททาเนียมไดออกไซด์ (P25) และการเตรียมวัสดุนาโนคอมโพสิตของเซลลูโลสและแร่ลูโคซีน การศึกษาสมบัติการป้องกันรังสีอัลตราไวโอเล็ตของฟิล์มของวัสดุนาโนคอมโพสิตของเซลลูโลสและไททาเนียมไดออกไซด์(P25) และเซลลูโลสและแร่ลูโคซีน ซึ่งประกอบด้วยรายละเอียดดังต่อไปนี้

4.1 การเตรียมเซลลูโลสและเส้นใยนาโนเซลลูโลสจากขานอ้อยด้วยกระบวนการบดเชิงกลร่วมกรด

4.1.1 ผลของการสกัดเซลลูโลสจากขานอ้อยด้วยกระบวนการปรับสภาพทางเคมี

4.1.1.1 ผลการวิเคราะห์พื้นระด้วยเครื่อง Fourier Transform Infrared Spectroscopy



รูปที่ 4.1 รูปแบบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด FTIR ของตัวอย่างระหว่างกระบวนการสกัดเซลลูโลส ประกอบไปด้วยชิ้นงานเจือกันชนิดดังนี้ (ก) ขานอ้อยก่อนผ่านกระบวนการปรับสภาพ และ (ข) ขานอ้อยหลังผ่านกระบวนการปรับสภาพขั้น dewaxing ด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริก แบบเจือจาง (ค) ขานอ้อยที่ผ่านกระบวนการปรับสภาพขั้น bleaching ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

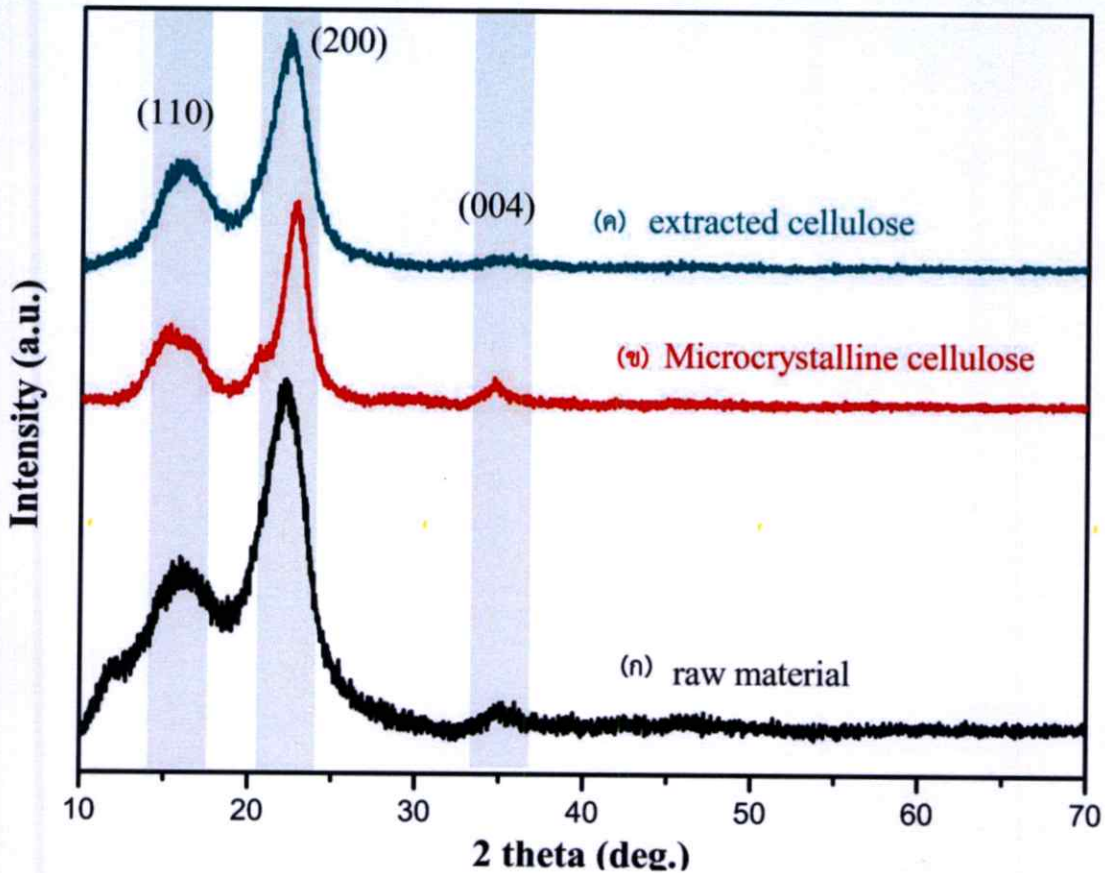
เมื่อนำตัวอย่างของชานอ้อยก่อนผ่านกระบวนการปรับสภาพทางเคมี และชานอ้อยหลังผ่านกระบวนการปรับสภาพทางเคมีมาวิเคราะห์พันธะและโครงสร้างโมเลกุลด้วยสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด แสดงในรูปที่ 4.1 กราฟ (ก) คือกราฟของสารที่ได้จากวัสดุเริ่มต้นซึ่งเป็นตัวอย่างชานอ้อยที่ผ่านการล้างทำความสะอาดและอบแห้งก่อนการปรับสภาพ กราฟ (ข) คือกราฟของสารที่ได้จากการกำจัดสารมีสีและกำจัดคราบมันโดยใช้กรดซัลฟิวริกแบบเจือจาง กราฟ (ค) คือกราฟของชานอ้อยที่เหลือจากกระบวนการข้างต้นมาผ่านกระบวนการฟอกสีและกำจัดโครงสร้างของลิกนินและเฮมิเซลลูโลสด้วยสารละลายผสมระหว่างสารไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และโซเดียมไฮดรอกไซด์ โดยพบว่าสัญญาณที่เลขคลื่นประมาณ $3,300\text{ cm}^{-1}$ ถึง $3,600\text{ cm}^{-1}$ สอดคล้องกับการสั่นของพันธะ O-H ในโหมด stretching ซึ่งเป็นพันธะเคมีของเซลลูโลสหรือน้ำ สัญญาณที่เลขคลื่นประมาณ $2,900\text{ cm}^{-1}$ สอดคล้องกับการสั่นของพันธะ C-H ของเซลลูโลสในโหมด stretching โดยพิกทั้งสองเลขคลื่นนี้ พบในทุกตัวอย่างของกราฟ (ก) (ข) และ (ค) ซึ่งแสดงว่ามีเซลลูโลสเป็นส่วนประกอบ โดยที่ตัวอย่าง (ค) มีลักษณะสัญญาณทั้งสองแคบลง แสดงให้เห็นว่ามีลักษณะของเซลลูโลสที่ชัดเจน สัญญาณที่เลขคลื่นประมาณ $1,727\text{ cm}^{-1}$ สอดคล้องกับการสั่นของพันธะ C=O ในโหมด stretching ซึ่งพันธะ C=O พบในโมเลกุลของสารลิกนินที่ตัวอย่าง (ก) และ (ข) ส่วนที่สารตัวอย่าง (ค) ไม่พบสัญญาณดังกล่าว ซึ่งเป็นการยืนยันว่าตัวอย่างหลังผ่านกระบวนการปรับสภาพด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ มีผลต่อการตัดสายพันธะ C=O ของกลุ่ม carboxylic ในสารลิกนิน [53] สัญญาณที่เลขคลื่นประมาณ $1,634\text{ cm}^{-1}$ สอดคล้องกับการสั่นของพันธะ O-H ในโหมด stretching ซึ่งสอดคล้องกับการดูดกลืนพลังงานของพันธะของน้ำในเซลลูโลสซึ่งพบในทั้งสามตัวอย่าง โดยเฉพาะอย่างยิ่งในตัวอย่าง (ค) มีลักษณะเป็นสัญญาณกว้าง สัญญาณที่เลขคลื่นประมาณ $1,513\text{ cm}^{-1}$ สอดคล้องกับการสั่นของพันธะ C=C ในโหมด stretching ซึ่งเป็นลักษณะของวงอะโรมาติกของลิกนินซึ่งไม่พบที่ตัวอย่าง (ค) เป็นการยืนยันอีกเช่นกันว่าไม่พบสารลิกนิน สัญญาณที่เลขคลื่นประมาณ $1,365\text{ cm}^{-1}$ สอดคล้องกับการสั่นในโหมด bending ของพันธะ CH_2 ซึ่งเป็นลักษณะของพอลิแซ็กคาไรด์ประเภทเซลลูโลสและพบในทั้งสามตัวอย่าง สัญญาณที่เลขคลื่นประมาณ $1,320\text{ cm}^{-1}$ สอดคล้องกับการสั่นโหมด bending ที่มีรูปแบบ rocking ของพันธะ CH_2 ซึ่งเป็นลักษณะของเซลลูโลสและพบในตัวอย่าง (ก) (ข) และ (ค) เช่นกัน สัญญาณที่เลขคลื่นประมาณ 1240 cm^{-1} สอดคล้องกับการสั่นโหมด stretching ของพันธะ C=O ซึ่งเป็นลักษณะของลิกนิน โดยที่ไม่พบตัวในตัวอย่าง (ค) แสดงว่าลิกนินถูกกำจัดออกไป สัญญาณที่เลขคลื่นประมาณ 1200 cm^{-1} สอดคล้องกับการสั่นโหมด stretching ของพันธะ C-O ซึ่งเป็นลักษณะของเซลลูโลส สัญญาณที่เลขคลื่นประมาณ $1,160\text{ cm}^{-1}$ สอดคล้องกับการสั่นโหมด bending ของพันธะ C-O เป็นลักษณะของเซลลูโลส สัญญาณที่เลขคลื่นประมาณ $1,051\text{ cm}^{-1}$ สอดคล้องกับการสั่นโหมด bending ของพันธะ C-O เป็นลักษณะของเซลลูโลส โดยเลขคลื่น 1200 cm^{-1} $1,160\text{ cm}^{-1}$ และ $1,051\text{ cm}^{-1}$ พบในตัวอย่าง (ก) (ข) และ (ค) ซึ่งแสดงว่ามีเซลลูโลสเป็นส่วนประกอบ โดยสัญญาณของตัวอย่าง (ค) มีลักษณะสัญญาณแคบลง สัญญาณที่เลขคลื่นประมาณ $1,034\text{ cm}^{-1}$ สอดคล้องกับการสั่นโหมด stretching ของพันธะ C-O

เป็นลักษณะของเซลลูโลส พบในทั้งสามตัวอย่างเช่นกัน สัญญาณที่เลขคลื่นประมาณ 897 cm^{-1} สอดคล้องกับการสั่นโหมด deformation ของพันธะ glycosidic ที่ตำแหน่ง β -1,4 เป็นลักษณะของเซลลูโลส สัญญาณที่เลขคลื่นประมาณ 832 cm^{-1} สอดคล้องกับการสั่นโหมด bending (out of plane) ของพันธะ C-H เป็นลักษณะของลิกนิน ซึ่งไม่พบในตัวอย่าง (ค) จากผลนี้เป็นการยืนยันว่าลิกนินถูกกำจัดออกไป [54-55]

จากผล FTIR ทั้งหมดที่กล่าวมาข้างต้นแสดงให้เห็นถึงองค์ประกอบทางเคมีของสารตัวอย่างซึ่งยืนยันได้ว่า ตัวอย่าง (ก) และ (ข) มีลิกนินและเฮมิเซลลูโลสอยู่ แต่หลังจากผ่านกระบวนการปรับสภาพด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์นั้น ไม่พบการสั่นโหมด stretching ของพันธะ C=O ของลิกนิน ซึ่งยืนยันได้ว่าลิกนินได้หายไป และยังพบการสั่นโหมด stretching ของพันธะ O-H และ C-H ในเซลลูโลสแสดงว่าในสารตัวอย่างมีเซลลูโลสเป็นส่วนประกอบ ทั้งนี้เนื่องจากการเข้าทำปฏิกิริยาของโซเดียมไฮดรอกไซด์นั้นทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสที่หมู่เอสเทอร์ในโมเลกุลของลิกนินทำให้โครงสร้างมีขนาดเล็กลงและหมู่ฟังก์ชันเปลี่ยนเป็นหมู่ไฮดรอกซิล และหมู่คาร์บอกซิล ซึ่งละลายน้ำได้และเข้าทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสที่หมู่ไฮดรอกซิลระหว่างโมเลกุลของเฮมิเซลลูโลสทำให้เฮมิเซลลูโลสแตกออกและเกิดการแยกของเส้นใยเซลลูโลส ทำให้ได้เพียงเซลลูโลสออกมา [56] และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์สลายตัวเป็นอนุมูลอิสระ จึงเกิดปฏิกิริยากับหมู่ไฮดรอกซิลระหว่างโมเลกุลเซลลูโลสเกิดการทำลายพันธะไฮโดรเจนที่เชื่อมต่อกันระหว่างโมเลกุลของเส้นใยเซลลูโลส จึงทำให้สามารถสกัดเซลลูโลสออกมาได้[57]

4.1.1.2 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

ผลการศึกษาสมบัติทางโครงสร้างผลึกของตัวอย่างด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ แสดงดังรูปที่ 4.2 โดยที่ตัวอย่าง (ก) คือชานอ้อยก่อนผ่านกระบวนการปรับสภาพ ตัวอย่าง (ข) คือผลึกเซลลูโลสในระดับไมครอน (Microcrystalline cellulose) ซึ่งเป็นเซลลูโลสทางการค้า และตัวอย่าง (ค) คือชานอ้อยหลังผ่านการปรับสภาพด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์



รูปที่ 4.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของวัสดุเริ่มต้นขานอ้อย (ก) วัสดุเริ่มต้นขานอ้อยก่อนทำ

การปรับสภาพ (ข) ผลึกเซลลูโลสในระดับไมครอน (Microcrystalline cellulose) ซึ่งเป็นเซลลูโลสทางการค้า และ (ค) ขานอ้อยหลังผ่านการปรับสภาพด้วยกระบวนการเคมี

เนื่องจากเซลลูโลสมีทั้งส่วนที่เป็นระเบียบ เรียกว่าผลึกและส่วนที่ไม่เป็นระเบียบ เรียกว่าอสัณฐาน และเซลลูโลสที่สกัดมาจากพืชเป็นเซลลูโลสชนิด $I\beta$ (cellulose $I\beta$) ซึ่งตำแหน่งการเลี้ยวเบนที่แสดงความเป็นผลึกของ (cellulose $I\beta$) จะเกิดการเลี้ยวเบนที่มุม 2θ ที่ 16.5° และ 22.5° ซึ่งตรงกับระนาบผลึกที่ (110) และ (200) ส่วนพีคที่แสดงถึงส่วนที่เป็นอสัณฐานจะเกิดการเลี้ยวเบนที่มุม 2θ ที่ 18° ซึ่งพบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในลักษณะนี้ ทั้งตัวอย่าง (ก) (ข) และ (ค) และจากการเปรียบเทียบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของตัวอย่าง (ก) กับ ตัวอย่าง (ค) พบว่าตำแหน่งพีคที่แสดงความเป็นผลึกของเซลลูโลสมีค่าแคบลง เนื่องจากเป็นเซลลูโลสหลังผ่านกระบวนการปรับสภาพด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์นั้นช่วยทำลายความเป็นอสัณฐานของเซลลูโลส ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์โครงสร้างโมเลกุลด้วยเครื่อง FTIR ที่เป็นการยืนยันว่าลิกนินและเฮมิเซลลูโลสออกไปได้[58-50] และเมื่อนำผลจากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

ที่ได้ไปคำนวณเพื่อหาค่าดัชนีผลึก (Crystallinity index; CrI) [60-61] โดยคำนวณได้จากสูตร สมการที่ 4.1

$$\text{Crystallinity index (\%)} = \frac{I(200) - I_{am}}{I(200)} \times 100 \% \quad (4.1)$$

โดยที่ $I(200)$ คือค่าความเข้มสูงสุดที่ระนาบ 200 ซึ่งแสดงถึงส่วนที่เป็นผลึก และ I_{am} คือค่าความเข้มของส่วนที่เป็นอสัณฐาน ที่มุมของการเลี้ยวเบนที่ 18° ซึ่งค่าดัชนีผลึกของตัวอย่าง (ก) (ข) และ (ค) แสดงดังตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 ค่าดัชนีผลึก (Crystallinity index ; CrI) ของชานอ้อยก่อนและหลังการปรับสภาพ และเซลลูโลสทางการค้า (microcrystalline cellulose)

ตัวอย่าง	Crystallinity index (%)
(ก) ชานอ้อยก่อนผ่านกระบวนการปรับสภาพ	60
(ข) เซลลูโลสทางการค้า (Microcrystalline cellulose)	92
(ค) ชานอ้อยหลังผ่านการปรับสภาพด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์	74

จากตารางที่ 4.1 เมื่อคำนวณหาค่าดัชนีผลึกเปรียบเทียบระหว่างตัวอย่าง (ก) (ข) และ(ค) นั้นพบว่า ตัวอย่าง (ข) ที่เป็นเซลลูโลสทางการค้านั้นมีค่าดัชนีผลึกสูงที่สุด เนื่องจากตัวอย่งนั้นเป็นผลึกเซลลูโลสในระดับไมครอน คือมีแต่ส่วนที่จัดเรียงกันอย่างระเบียบจึงทำให้มีค่าความเป็นผลึกสูงที่สุด ส่วนตัวอย่าง (ก) และ (ค) นั้นคือชานอ้อยก่อนและหลังการปรับสภาพด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ซึ่งจากผลการคำนวณพบว่า ค่าดัชนีผลึกที่สูงขึ้นหลังผ่านกระบวนการปรับสภาพ ซึ่งแสดงให้เห็นว่ามีสัดส่วนเซลลูโลสที่เพิ่มมากขึ้นเนื่องจากการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ทำลายการเชื่อมต่อกันของพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลของเซลลูโลส [62] ซึ่งจากผลดังกล่าว แสดงให้เห็นว่ากระบวนการปรับสภาพทางเคมีสามารถกำจัดส่วนที่ไม่ใช่เซลลูโลสซึ่งมีลักษณะเป็นอสัณฐานออกไปได้ ซึ่งสอดคล้องที่ได้กับงานวิจัยของ Patchiya Phanthong และคณะ [63] ที่พบว่าแนวโน้มของดัชนีผลึกเพิ่มขึ้นหลังจากทำการปรับสภาพชานอ้อยด้วยเช่นกัน

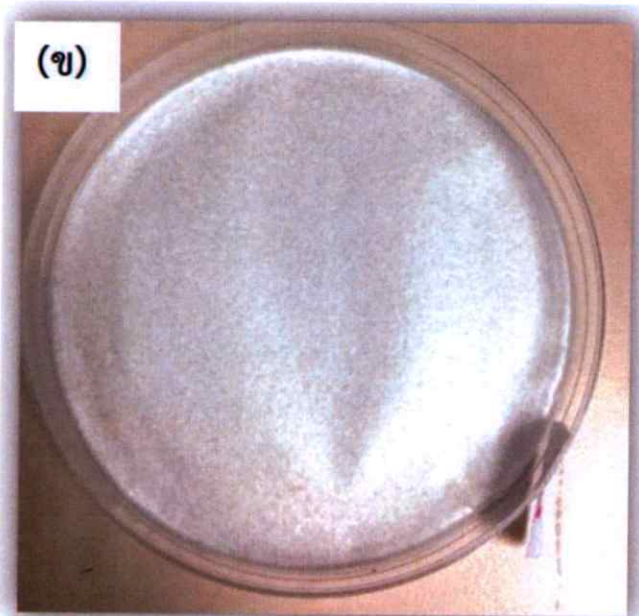
4.1.1.3 การวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

การศึกษาสมบัติทางพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ของชานอ้อยก่อนการปรับสภาพด้วยกระบวนการเคมี และหลังผ่านการปรับสภาพด้วยกระบวนการทางเคมีนั้น แสดงในรูปที่ 4.3 จากการวิเคราะห์พบว่า ชานอ้อยบดก่อนผ่านกระบวนการปรับสภาพตัวอย่าง (ก) มีลักษณะเส้นใยเกาะรวมกันเป็นก้อน พื้นผิวไม่สม่ำเสมอ ส่วนรูป (ข) เป็นลักษณะพื้นผิวของชานอ้อยหลังจากการผ่านกระบวนการปรับสภาพด้วยกระบวนการทางเคมี โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ พบว่าเซลลูโลสหลังผ่านการปรับสภาพแล้วนั้นมีความเป็นเนื้อเดียวกันมากขึ้น พื้นผิวดูสม่ำเสมอมากขึ้น อาจเนื่องจากสารเคมีนั้นเข้าไปทำปฏิกิริยาและกำจัดสารเคลือบ เช่นคราบไขมัน เพกติน ที่ตัวเส้นใยและองค์ประกอบของลิกนินและเฮมิเซลลูโลสออกไปได้



รูปที่ 4.3 ภาพถ่ายลักษณะสัณฐานวิทยาด้วย SEM ของ (ก) ชานอ้อยบดก่อนการปรับสภาพ (ข) ชานอ้อยหลังผ่านการปรับสภาพด้วยกระบวนการทางเคมี

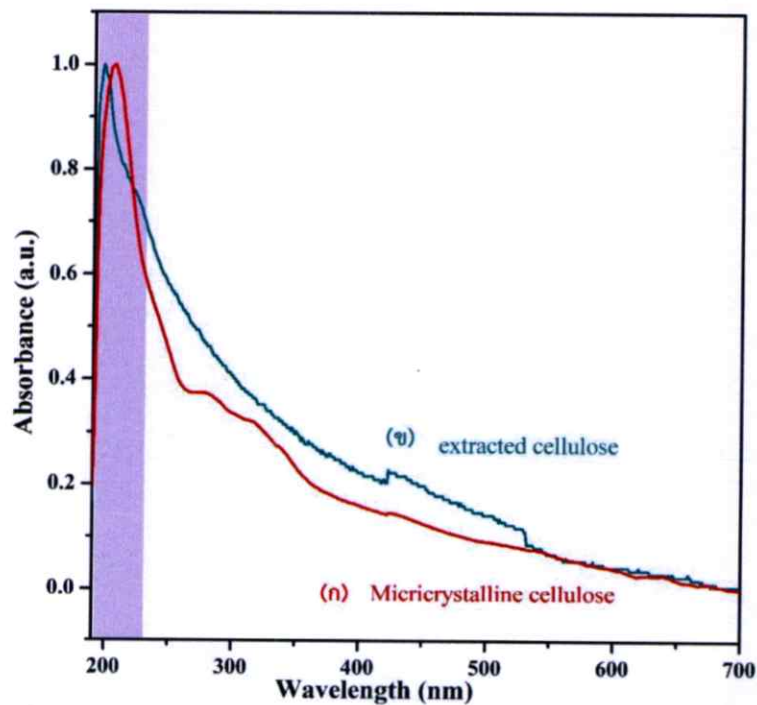
ซึ่งจากการสังเกตลักษณะภาพถ่ายของตัวอย่าง (ข) นั้นจะมีริ้วรอยของเส้นใยมากขึ้นเมื่อเทียบกับตัวอย่าง (ก) ที่ยังไม่ได้ผ่านการปรับสภาพ และจากการสังเกตลักษณะสีของตัวอย่าง ดังแสดงในรูปที่ 4.4 พบว่าสีของชานอ้อยหลังผ่านกระบวนการปรับจะปรากฏสีขาวเนื่องจากการฟอกสีของการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ซึ่งการที่ลักษณะพื้นผิวมีการกระจายตัวดีขึ้นเนื่องจากไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ทำลายพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลของเส้นใย



รูปที่ 4.4 ลักษณะของชานอ้อยบดก่อนการปรับสภาพ (ก) ชานอ้อยหลังทำการปรับสภาพด้วยกระบวนการทางเคมี (ข)

4.1.1.4 การวิเคราะห์การดูดกลืนรังสีอัลตราไวโอเล็ตด้วยเครื่อง ยูวี- วิสิเบิลสเปกโตรมิเตอร์

ผลการวิเคราะห์สมบัติทางแสงของเซลลูโลสของตัวอย่าง (ก) คือเซลลูโลสทางการค้า (microcrystalline cellulose) และตัวอย่าง (ข) คือเซลลูโลสที่สกัดจากชานอ้อยหลังปรับสภาพด้วยกระบวนการทางเคมี แสดงดังรูปที่ 4.5 พบว่าทั้งตัวอย่าง (ก) และ (ข) มีค่าขอบการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นประมาณ 210 และ 200 นาโนเมตร ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับความยาวคลื่นของรังสีอัลตราไวโอเล็ตในย่านยูวีซี ที่ความยาวคลื่นระหว่าง 100 ถึง 280 นาโนเมตร ทั้งนี้เนื่องมาจากช่องว่างแถบพลังงานทางแสง (optical bandgap) ของเซลลูโลส สอดคล้องกับความยาวคลื่นในช่วงรังสีอัลตราไวโอเล็ตในย่านยูวีซีจึงทำให้สามารถดูดกลืนรังสีอัลตราไวโอเล็ตได้ [15] และสมบัติการดูดกลืนแสงในช่วงมองเห็นนั้นขึ้นอยู่กับลักษณะทางโครงสร้างของเส้นใยเซลลูโลส ซึ่งจากผลการทดลองจะพบว่า ตัวอย่าง (ก) ซึ่งเป็นผลึกเซลลูโลสในระดับไมครอน ซึ่งมีลักษณะโครงสร้างที่มีแต่ส่วนที่เป็นผลึกนั้นพบว่าการส่องผ่านแสงในย่านมองเห็นได้ดีกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับตัวอย่าง (ข) ซึ่งเป็นเซลลูโลสที่ยังมีลักษณะเป็นเส้นใยเซลลูโลสอยู่ นั้นหมายความว่ามีส่วนที่เป็นผลึกและอสัณฐาน หากเปรียบเทียบกับผลึกเซลลูโลสในระดับไมโครที่โครงสร้างมีเพียงส่วนที่เป็นผลึกเพียงอย่างเดียวเท่านั้น แสดงให้เห็นว่าโครงสร้างและลักษณะของเส้นใยมีผลต่อสมบัติทางแสงของเซลลูโลส ซึ่งจะศึกษากลไกการดูดกลืนแสงของเซลลูโลสในขั้นตอนถัดไป



รูปที่ 4.5 รูปแบบการดูดกลืนแสงของ (ก) เซลลูโลสทางการค้า (microcrystalline cellulose) และ (ข) เซลลูโลสหลังผ่านการปรับสภาพด้วยกระบวนการทางเคมี

จากผลการการศึกษาเบื้องต้น พบว่าการปรับสภาพด้วยกระบวนการทางเคมี สามารถสกัดเซลลูโลสจากชานอ้อยได้ โดยยืนยันได้จากผลการศึกษาคู่ประกอบทางเคมีของสารตัวอย่างด้วยเครื่อง FTIR ว่าหลังผ่านกระบวนการปรับสภาพด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์นั้น โครงสร้างของลิกนินและเฮมิเซลลูโลสได้หายไป และพบว่าลักษณะทางโครงสร้างของเซลลูโลสมีผลต่อสมบัติทางสมบัติทางแสง โดยผลึกเซลลูโลสขนาดไมโครเซลลูโลสมีสมบัติการส่องผ่านแสงในช่วงวิซิเบิลได้ดีกว่าเส้นใยเซลลูโลสขนาดไมโครเมตร

4.1.2 ผลกระทบของตัวแปรในการบดเชิงกลร่วมกรดต่อสมบัติของเซลลูโลส

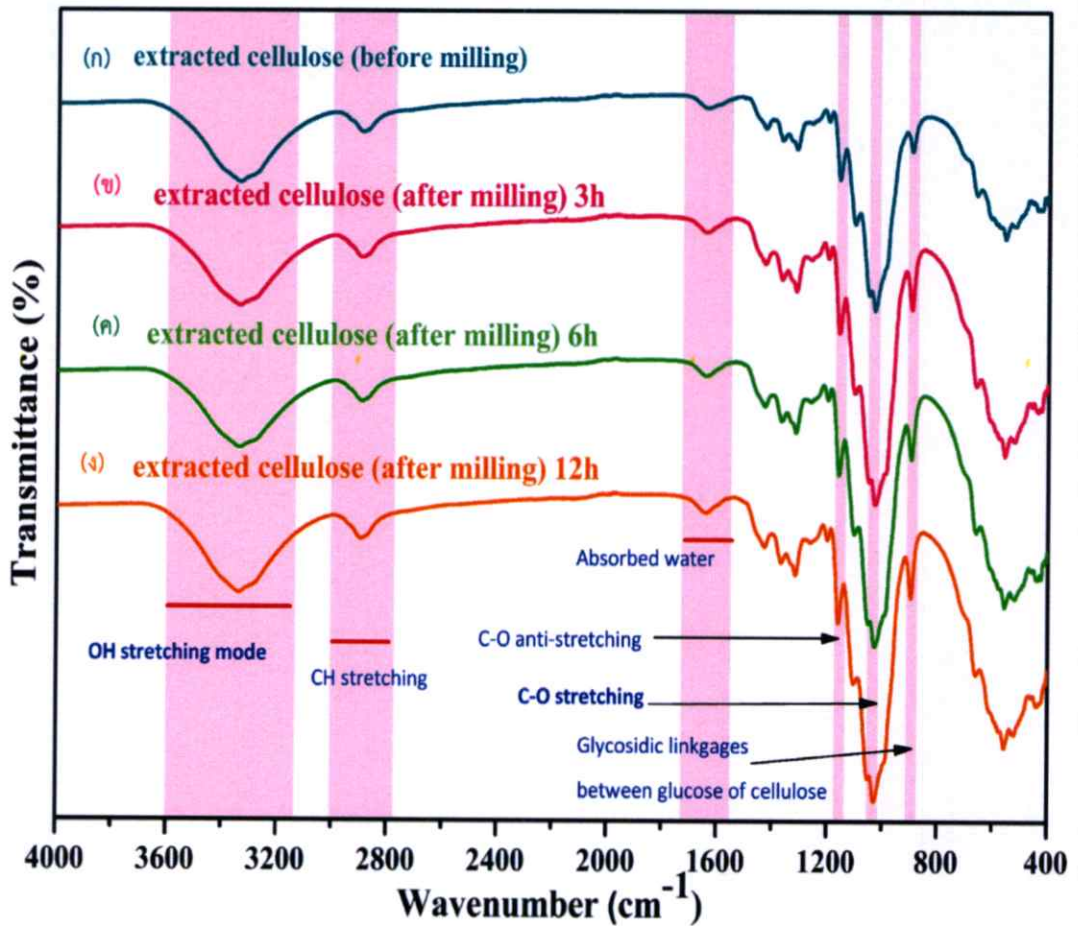
4.1.2.1 ผลของเวลาในการบด

ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาของกระบวนการบดเป็นปัจจัยหนึ่งที่สำคัญต่อกระบวนการเตรียมนาโนเซลลูโลส โดยในงานวิจัยนี้ศึกษาระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาที่ระยะเวลา 3, 6 และ 12 ชั่วโมง กำหนดภายใต้เงื่อนไขสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้นความเข้มข้น 20% ในปริมาตร 70 มิลลิลิตร บดด้วยลูกบดเซอร์โคเนีย 200 กรัม ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางลูกบด 5 มิลลิเมตร บดที่ความเร็วรอบ 180 ถึง 200 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิห้อง และศึกษาผลของเวลาที่มีผลต่อโครงสร้างทางเคมี โครงสร้างผลึก และสมบัติทางแสงของเซลลูโลส มีรายละเอียดดังนี้

4.1.2.1.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วยเครื่อง Fourier Transform Infrared Spectroscopy

ผลของระยะเวลาในกระบวนการบดเชิงกลร่วมกรดที่มีผลต่อหมู่ฟังก์ชันการสร้างพันธะในการย่อยเซลลูโลส สเปกตรัมการดูดกลืน แสดงในรูปที่ 4.6 ทำการเปรียบเทียบระหว่างสารตัวอย่างที่ได้ทั้งสี่ชนิด ได้แก่ (ก) เซลลูโลสก่อนการบด (ข) เซลลูโลสที่ผ่านกระบวนการบดเชิงกลร่วมกรดที่ระยะเวลา 3 ชั่วโมง (ค) เซลลูโลสที่ผ่านกระบวนการบดเชิงกลร่วมกรดที่ระยะเวลา 6 ชั่วโมง และ (ง) เซลลูโลสที่ผ่านกระบวนการบดเชิงกลร่วมกรดที่ระยะเวลา 12 ชั่วโมง จากการวิเคราะห์รูปแบบการสร้างพันธะของสารตัวอย่างด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มสเปกโทรสโกปี โดยใช้แสงในย่านอินฟราเรดในช่วงเลขคลื่น $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ พบว่ารูปแบบของกราฟที่ได้ในแต่ละเงื่อนไขนั้น ยังคงสอดคล้องกับโครงสร้างทางเคมีของเซลลูโลสทั้งหมด และไม่มีการเกิดพันธะอื่นๆ หรือสารประกอบอื่นจากกระบวนการบดเชิงกลร่วมกรด ซึ่งยังคงพบหมู่ไฮดรอกซิลและรูปแบบการสั่นของพันธะ O-H ในโหมด stretching ที่สัญญาณที่เลขคลื่นประมาณ $3,300 \text{ cm}^{-1}$ ถึง $3,600 \text{ cm}^{-1}$ สัญญาณที่เลขคลื่นประมาณ $2,900 \text{ cm}^{-1}$ สอดคล้องกับการสั่นของพันธะ C-H ในเซลลูโลสในโหมด stretching ส่วนสัญญาณที่เลขคลื่นประมาณ $1,630 \text{ cm}^{-1}$ สอดคล้องกับการสั่นโหมด bending ของพันธะ O-H ของโมเลกุลของน้ำ สัญญาณที่เลขคลื่นประมาณ $1,160 \text{ cm}^{-1}$ สอดคล้องกับการสั่นโหมด anti-symmetric stretching ของพันธะ C-O สัญญาณที่เลขคลื่นประมาณ $1,030 \text{ cm}^{-1}$ สอดคล้องกับการสั่นโหมด stretching ของพันธะ C-O และสัญญาณที่เลขคลื่นประมาณ 897 cm^{-1} สอดคล้องกับการสั่นโหมด deformation

ของพันธะ glycosidic ที่ตำแหน่ง β -1,4 ซึ่งจากรูปแบบของพันธะที่กล่าวมาข้างต้นนั้นยังคงเป็นลักษณะของเซลลูโลสอยู่

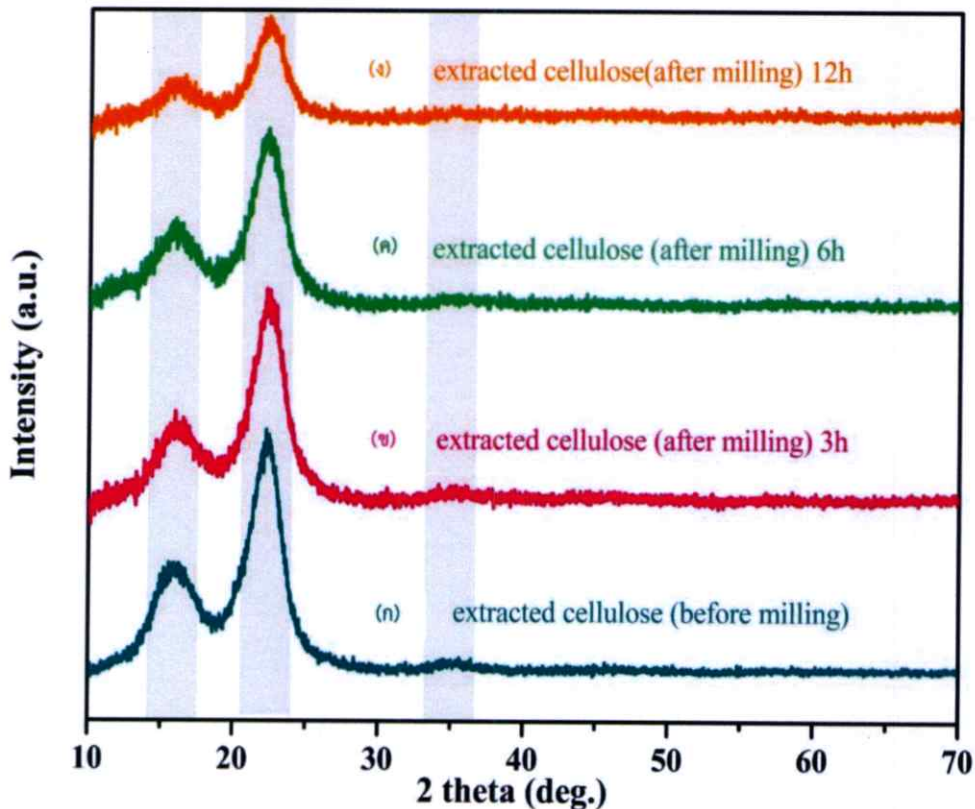


รูปที่ 4.6 รูปแบบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด FTIR ของสารตัวอย่างเซลลูโลสประกอบไปด้วยเงื่อนไข ดังนี้ (ก) เซลลูโลสก่อนการบด (ข) เซลลูโลสที่ผ่านกระบวนการบดเชิงกลร่วมกรดที่ระยะเวลา 3 ชั่วโมง (ค) เซลลูโลสที่ผ่านกระบวนการบดเชิงกลร่วมกรดที่ระยะเวลา 6 ชั่วโมง และ (ง) เซลลูโลสที่ผ่านกระบวนการบดเชิงกลร่วมกรดที่ระยะเวลา 12 ชั่วโมง

ดังนั้นจากการวิเคราะห์ผลด้วยกราฟ FTIR ในการศึกษาผลของเวลาในขั้นตอนการเตรียมนาโนเซลลูโลสนั้นสรุปได้ว่าสารตัวอย่าง (ข), (ค) และ (ง) ที่ผ่านกระบวนการบดเชิงกลร่วมกรดที่ระยะเวลา 3, 6 และ 12 ชั่วโมง ตามลำดับ โดยเปรียบเทียบกับสารตัวอย่าง (ก) ซึ่งเป็นเซลลูโลสก่อนการบดเชิงกลร่วมกรดนั้น พบว่ายังคงมีหมู่ฟังก์ชันที่เป็นส่วนประกอบในเซลลูโลสอยู่ ซึ่งพบในทุกตัวอย่าง ดังนั้นในขั้นตอนนี้ไม่ได้ทำให้โครงสร้างเซลลูโลสของสารตัวอย่างหายไป

4.1.2.1.2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

จากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของเซลลูโลส ด้วยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ผลการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่างที่ได้จากขั้นตอนการเตรียมนาโนเซลลูโลส โดยศึกษาผลของระยะเวลาในการบดที่มีผลต่อโครงสร้างผลึกของเซลลูโลส แสดงในรูปที่ 4.7 โดยกราฟ (ก) แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของวัสดุเซลลูโลสก่อนการบดเชิงกลร่วมกรด กราฟ (ข) แสดง รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซลลูโลสหลังจากการบดเชิงกลร่วมกรดที่ระยะเวลา 3 ชั่วโมง กราฟ (ค) แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซลลูโลสหลังจากการบดเชิงกลร่วมกรดที่ระยะเวลา 6 ชั่วโมง และ กราฟ (ง) แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซลลูโลสหลังจากการบดเชิงกลร่วมกรดที่ระยะเวลา 12 ชั่วโมง พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนที่มุม 2θ ที่ 16.5° และ 22.5° ของระนาบผลึกที่ (110) และ (200) แสดงให้เห็นว่ายังคงเป็นระนาบของเซลลูโลสชนิดที่ 1B อยู่ [64] และจากกราฟตัวอย่าง (ข), (ค) และ (ง) แสดงให้เห็นว่า กระบวนการย่อยเซลลูโลสด้วยการบดเชิงกลร่วมกรดนั้น ช่วยทำลายความเป็นอสัณฐานของเซลลูโลสทำให้โครงสร้างของเซลลูโลสมีความเป็นผลึกมากขึ้น และเมื่อนำผลจากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ที่ได้ไปคำนวณเพื่อหาค่าดัชนีผลึก ตามสมการที่ 4.1 ซึ่งค่าดัชนีผลึกของแต่ละสารตัวอย่างแสดงในตารางที่ 4.2 ดังนี้



รูปที่ 4.7 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่างเซลลูโลสประกอบไปด้วยเงื่อนไขดังนี้ (ก) เซลลูโลสก่อนการบด (ข) เซลลูโลสที่ผ่านกระบวนการบดเชิงกลร่วมกรดที่ระยะเวลา

รูปที่ 4.7 (ต่อ) 3 ชั่วโมง (ค) เซลลูโลสที่ผ่านกระบวนการบดเชิงกลร่วมกรดที่ระยะเวลา 6 ชั่วโมง และ (ง) เซลลูโลสที่ผ่านกระบวนการบดเชิงกลร่วมกรดที่ระยะเวลา 12 ชั่วโมง

ตารางที่ 4.2 ค่าดัชนีผลึก (Crystallinity index ; CrI) ของเซลลูโลสก่อนการบด และเซลลูโลสที่ผ่านการบดเชิงกลร่วมกรดที่ระยะเวลา 3, 6 และ 12 ชั่วโมง

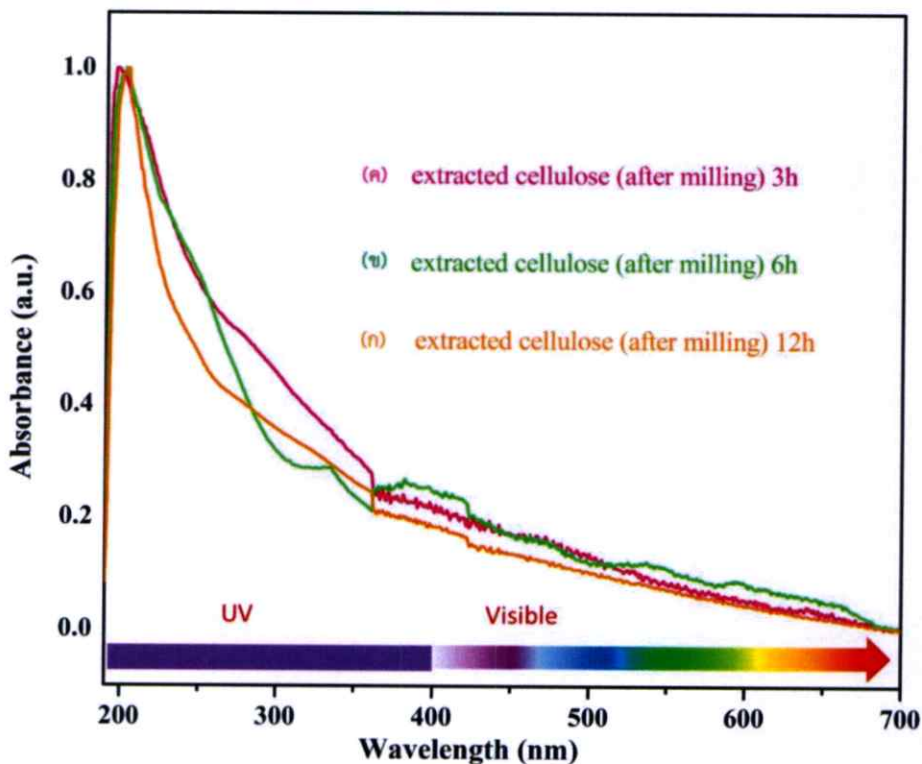
ระยะเวลาในการบด	Crystallinity index (%) ของเซลลูโลส
(ก) เซลลูโลสก่อนการบด	74
(ข) เซลลูโลสที่ผ่านกระบวนการบดเชิงกลร่วมกรดที่ระยะเวลา 3 ชั่วโมง	74
(ค) เซลลูโลสที่ผ่านกระบวนการบดเชิงกลร่วมกรดที่ระยะเวลา 6 ชั่วโมง	76
(ง) เซลลูโลสที่ผ่านกระบวนการบดเชิงกลร่วมกรดที่ระยะเวลา 12 ชั่วโมง	89

จากตารางที่ 4.2 พบว่า เมื่อคำนวณหาค่าดัชนีผลึกเปรียบเทียบระหว่างตัวอย่าง (ก), (ข), (ค) และ (ง) นั้นพบว่า ตัวอย่าง (ง) ที่เป็นเซลลูโลสที่ผ่านกระบวนการบดเชิงกลร่วมกรดที่ระยะเวลา 12 ชั่วโมงนั้นมีค่าดัชนีผลึกสูงที่สุด ทั้งนี้เนื่องมาจากโครงสร้างของเซลลูโลสประกอบด้วยส่วนที่เป็นผลึกและส่วนที่เป็นอสัณฐาน ระยะเวลาในการบดที่เพิ่มมากขึ้นอาจเพิ่มโอกาสในการเข้าทำปฏิกิริยาของกรดซัลฟิวริกต่อการย่อยเซลลูโลส โดยที่ระยะเวลาในการบดเชิงกลร่วมกรดที่ 12 ชั่วโมงนั้น มากพอและเหมาะสมที่ทำให้กรดเข้าถึงและทำลายส่วนที่เป็นอสัณฐานของเซลลูโลสได้ดีกว่าการใช้ระยะเวลาในการบดที่ 3 และ 6 ชั่วโมง ซึ่งจากผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แสดงให้เห็นว่าระยะเวลาในการบดมีผลต่อสมบัติทางโครงสร้างผลึกของเซลลูโลสที่ ซึ่งสอดคล้องที่ได้กับงานวิจัยของ Haibo Zhao และคณะ [65]

4.1.2.1.3 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางแสง

สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารละลายเซลลูโลสภายหลังกระบวนการบดเชิงกลร่วมกรดภายใต้เงื่อนไขที่ระยะเวลาต่าง ๆ ดังนี้ ตัวอย่าง (ก) เซลลูโลสที่ผ่านกระบวนการบดเชิงกลร่วมกรดที่ระยะเวลา 3 ชั่วโมง (ข) เซลลูโลสที่ผ่านกระบวนการบดเชิงกลร่วมกรดที่ระยะเวลา 6 ชั่วโมง (ค) เซลลูโลสที่ผ่านกระบวนการบดเชิงกลร่วมกรดที่ระยะเวลา 12 ชั่วโมง แสดงดังรูปที่ 4.8 พบว่าทั้งตัวอย่าง (ก), (ข) และ (ค) มีค่าขอบการดูดกลืนแสงประมาณ 200 ถึง 300 นาโนเมตร ซึ่งสอดคล้องกับ

ความยาวคลื่นของรังสีอัลตราไวโอเล็ตในย่านยูวีซี ที่ความยาวคลื่นระหว่าง 100 ถึง 280 นาโนเมตร และจากรูปแบบการดูดกลืนแสงของสารตัวอย่าง พบว่ายิ่งระยะเวลาในการบดเพิ่มขึ้น ความเข้มของการดูดกลืนแสงในช่วงรังสีอัลตราไวโอเล็ตเพิ่มขึ้นตามลำดับ ซึ่งจากผลการทดลองกราฟของเซลลูโลส ที่ระยะเวลาในการบด 12 ชั่วโมงมีค่าความเข้มการดูดกลืนแสงสูงสุด และเมื่อพิจารณาในช่วงแสงมองเห็นที่ความยาวคลื่นระหว่าง 400 ถึง 700 นาโนเมตร พบว่าระยะเวลาในการบด 12 ชั่วโมงมีค่าการส่องผ่านแสงได้ดี ซึ่งจากผลการทดลองของโครงสร้างผลึกพบว่าระยะเวลาในการบดมีผลต่อลักษณะทางโครงสร้างของเซลลูโลส และโครงสร้างของเซลลูโลสมีผลต่อสมบัติทางแสง ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าระยะเวลาในการบดเชิงกลร่วมกรดมีผลต่อสมบัติทางแสงของเซลลูโลส เนื่องจากการที่ใช้เวลาในการบดที่มากและเหมาะสมจะทำให้เพิ่มโอกาสในการทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสส่งผลให้เซลลูโลสมีขนาดที่เล็กลง ในการที่เซลลูโลสมีขนาดเล็กลงนั้นส่งผลต่อการมีพื้นที่ผิวสัมผัสมากขึ้น ทำให้กรดมีโอกาเข้าทำปฏิกิริยาได้ดีขึ้น เพิ่มโอกาสให้กรดทำลายส่วนที่เป็นออสันฐานบางส่วนของเซลลูโลสหลุดออกไป ทำให้ได้เซลลูโลสมีโครงสร้างที่เป็นระเบียบยิ่งขึ้นซึ่ง สอดคล้องกับผลของ XRD เบื้องต้นและส่งผลต่อสมบัติทางแสงที่ดีขึ้นในย่านที่มองเห็น



รูปที่ 4.8 กราฟรูปแบบการดูดกลืนแสงของ (a) เซลลูโลสที่ผ่านกระบวนการบดเชิงกลร่วมกรดที่ระยะเวลา 3 ชั่วโมง (b) เซลลูโลสที่ผ่านกระบวนการบดเชิงกลร่วมกรดที่ระยะเวลา 6 ชั่วโมง (c) เซลลูโลสที่ผ่านกระบวนการบดเชิงกลร่วมกรดที่ระยะเวลา 12 ชั่วโมง

จากผลการการศึกษาเบื้องต้น พบว่าระยะเวลาในการบดมีผลต่อสมบัติทางโครงสร้างของเซลลูโลส โดยจากผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ที่พบว่าระยะเวลาในการบดเชิงกลร่วมกรดที่ 12 ชั่วโมงนั้นเหมาะสมที่ทำให้กรดเข้าถึงและทำลายส่วนที่เป็นอสัณฐานของเซลลูโลสได้ดีกว่าการใช้ระยะเวลาในการบดที่ 3 และ 6 ชั่วโมง และโครงสร้างของเซลลูโลสมีผลต่อสมบัติทางแสง และจากผลการศึกษาสมบัติทางแสงพบว่ายิ่งเพิ่มระยะเวลาในการบด ส่งผลต่อการส่องผ่านแสงในย่านวิซิเบล อันเนื่องมาจากเซลลูโลสมีความเป็นระเบียบมากขึ้นทำให้มีการส่องผ่านแสงที่ดียิ่งขึ้น ดังนั้นระยะเวลาในการบดเชิงกลมีผลต่อโครงสร้างและสมบัติทางแสงของเซลลูโลส

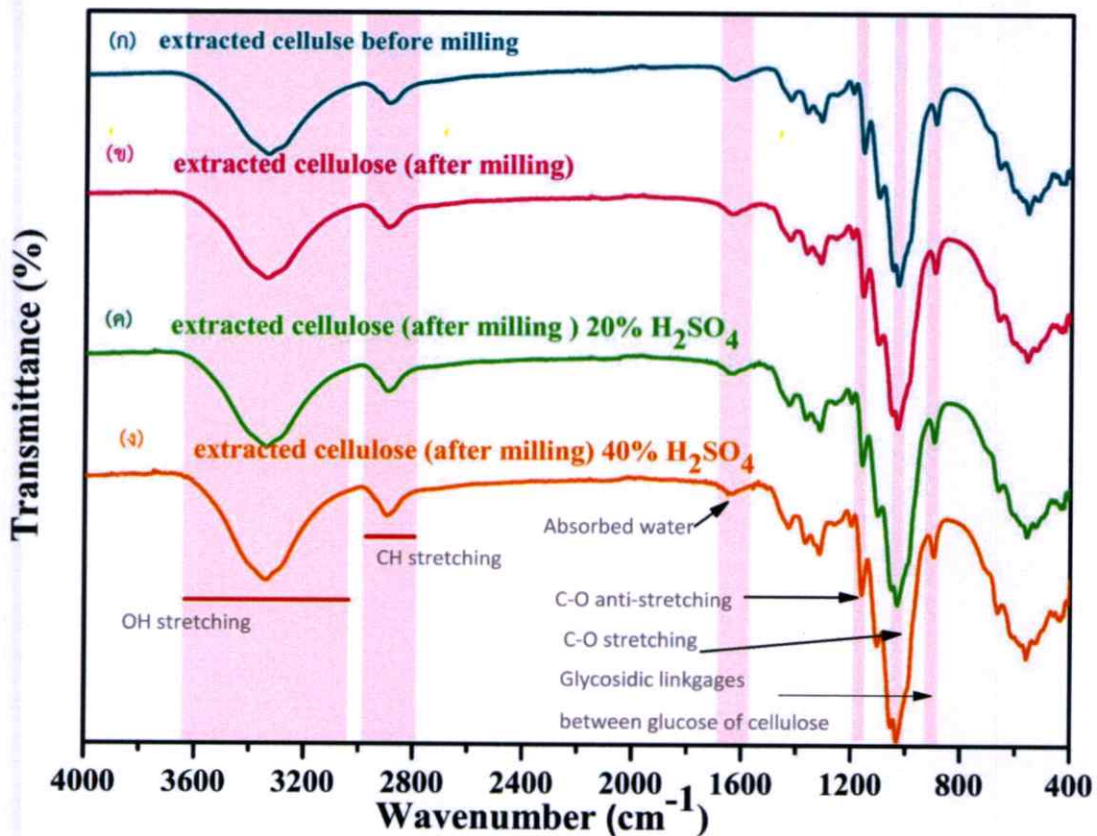
4.1.2.2 ผลของความเข้มข้นของสารละลายกรดซัลฟิวริก

การทำปฏิกิริยาของกระบวนการบดเชิงกลร่วมกรดนั้นนอกจากระยะเวลาในการบดที่เป็นปัจจัยสำคัญต่อกระบวนการเตรียมนาโนเซลลูโลสแล้ว ยังมีอีกปัจจัยหนึ่งในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาคือ ผลของความเข้มข้นของสารละลายกรดซัลฟิวริก ที่ปริมาณความเข้มข้น 0% 20% และ 40% โดยปริมาตรต่อปริมาตร ที่ระยะเวลาในการบด 12 ชั่วโมง กำหนดภายใต้เงื่อนไข ปริมาตร 70 มิลลิลิตร บดด้วยลูกบดเซอริโคเนีย 200 กรัม ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางลูกบด 5 มิลลิเมตร บดด้วยความเร็วรอบ 180 ถึง 200 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิห้อง และศึกษาผลของความเข้มข้นของสารละลายกรดซัลฟิวริกที่มีผลต่อโครงสร้างทางเคมี โครงสร้างผลึก และสมบัติทางแสงของเซลลูโลส รายละเอียดดังนี้

4.1.2.2.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วยเครื่อง Fourier Transform Infrared Spectroscopy

ผลของความเข้มข้นในกระบวนการบดเชิงกลร่วมกรดที่มีผลต่อหมู่ฟังก์ชัน ต่อการสร้างพันธะในกระบวนการเตรียมเส้นใยนาโนเซลลูโลส สเปกตรัมการดูดกลืนแสงแสดงในรูปที่ 4.9 ทำการเปรียบเทียบระหว่างสารตัวอย่างที่ได้ ภายใต้เงื่อนไขดังนี้ ตัวอย่าง (ก) คือเซลลูโลสก่อนการบดเชิงกลร่วมกรด ตัวอย่าง (ข) คือเซลลูโลสที่ผ่านกระบวนการบดเชิงกลในน้ำไร้ประจุ ตัวอย่าง (ค) คือเซลลูโลสที่ผ่านกระบวนการบดเชิงกลร่วมกรดซัลฟิวริกที่ปริมาณความเข้มข้น 20% (v/v) และตัวอย่าง (ง) คือเซลลูโลสที่ผ่านกระบวนการบดเชิงกลร่วมกรดซัลฟิวริกที่ปริมาณความเข้มข้น 40% (v/v) จากการวิเคราะห์รูปแบบการสร้างพันธะของสารตัวอย่างด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มสเปกโทรสโกปี โดยใช้แสงในย่านอินฟราเรดในช่วงเลขคลื่น $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ พบว่า เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารละลายกรดซัลฟิวริก รูปแบบของกราฟที่ได้ในแต่ละเงื่อนไขนั้นยังคงสอดคล้องกับโครงสร้างทางเคมีของเซลลูโลส และไม่มีการเกิดพันธะอื่นๆ หรือสารประกอบอื่นจากกระบวนการบดเชิงกลร่วมกรด ซึ่งยังคงพบหมู่ไฮดรอกซิลและรูปแบบการสั่นของพันธะ O-H ในโหมด stretching ที่สัญญาณที่เลขคลื่นประมาณ $3,300 \text{ cm}^{-1}$ ถึง $3,600 \text{ cm}^{-1}$ สัญญาณที่เลขคลื่นประมาณ $2,900 \text{ cm}^{-1}$ สอดคล้องกับการสั่นของพันธะ C-H ในเซลลูโลสในโหมด stretching ส่วนสัญญาณที่เลขคลื่นประมาณ 1630 cm^{-1} สอดคล้องกับการสั่นโหมด bending ของพันธะ O-H ของโมเลกุลของน้ำ สัญญาณที่เลขคลื่น

ประมาณ $1,160\text{ cm}^{-1}$ สอดคล้องกับการสั่นโหมด anti-symmetric stretching ของพันธะ C-O สัญญาณที่เลขคลื่นประมาณ $1,030\text{ cm}^{-1}$ สอดคล้องกับการสั่นโหมด stretching ของพันธะ C-O และสัญญาณที่เลขคลื่นประมาณ 897 cm^{-1} สอดคล้องกับการสั่นโหมด deformation ของพันธะ glycosidic ที่ตำแหน่ง β -1,4 ซึ่งจากรูปแบบของพันธะที่กล่าวมาข้างต้นนั้นยังคงเป็นลักษณะของเซลลูโลสอยู่ ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าผลของความเข้มข้นในกระบวนการบดเชิงกลร่วมกรด ไม่ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างระดับโมเลกุลของเซลลูโลส



รูปที่ 4.9 รูปแบบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด FTIR ของสารตัวอย่างเซลลูโลสประกอบไปด้วยเงื่อนไขดังนี้ ตัวอย่าง (ก) คือเซลลูโลสก่อนการบด ตัวอย่าง (ข) คือเซลลูโลสที่ผ่านกระบวนการบดเชิงกลในน้ำไร้ประจุ ตัวอย่าง (ค) คือเซลลูโลสที่ผ่านกระบวนการบดเชิงกลร่วมกรดซัลฟิวริกที่ปริมาณความเข้มข้น 20% (v/v) และตัวอย่าง (ง) คือเซลลูโลสที่ผ่านกระบวนการบดเชิงกลร่วมกรดซัลฟิวริกที่ปริมาณความเข้มข้น 40% (v/v)

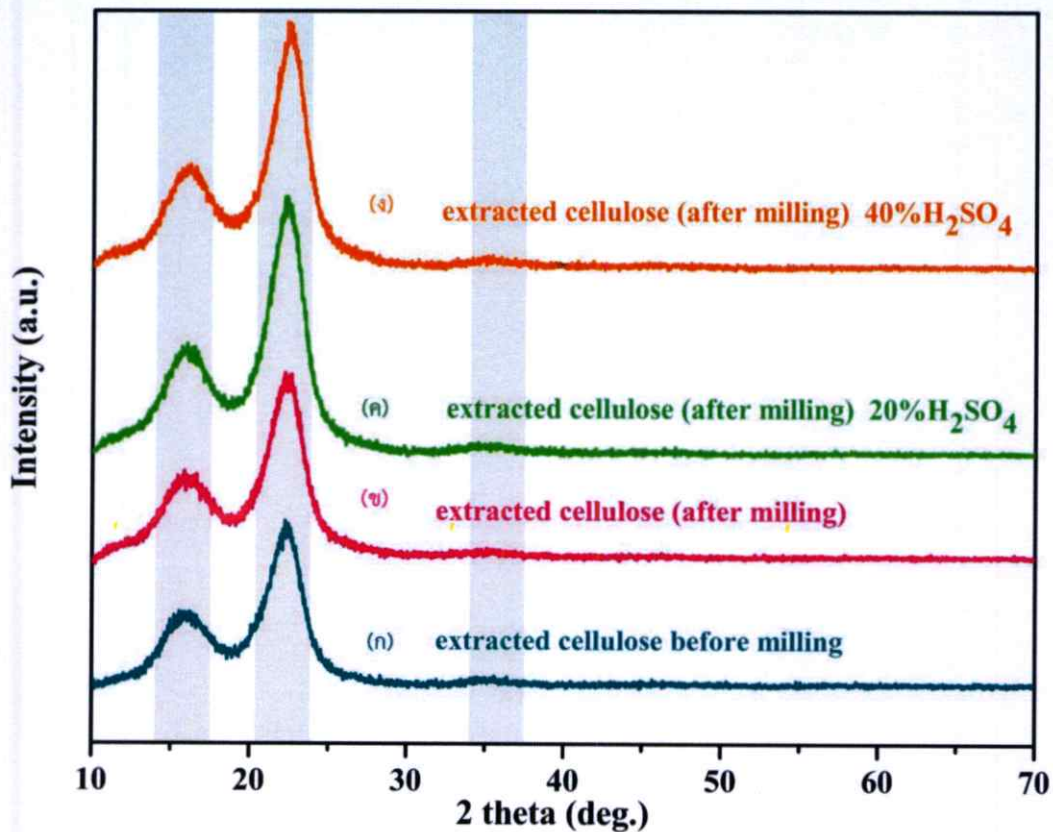
4.1.2.2.2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

จากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของเซลลูโลสด้วยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่างที่ได้จากขั้นตอนการเตรียมนาโนเซลลูโลส โดยศึกษาผลของความเข้มข้นของสารละลายกรดซัลฟิวริกในการบดที่มีผลต่อโครงสร้างผลึกของเซลลูโลส แสดงในรูปที่ 4.10 โดยกราฟ ตัวอย่าง (ก) คือเซลลูโลสก่อนการบด ตัวอย่าง (ข) คือเซลลูโลสที่ผ่านกระบวนการบดเชิงกลในน้ำไร้ประจุ ตัวอย่าง (ค) คือเซลลูโลสที่ผ่านกระบวนการบดเชิงกลร่วมกรดซัลฟิวริกที่ปริมาณความเข้มข้น 20% (v/v) และตัวอย่าง (ง) คือเซลลูโลสที่ผ่านกระบวนการบดเชิงกลร่วมกรดซัลฟิวริกที่ปริมาณความเข้มข้น 40% (v/v) พบรูปแบบการเลี้ยวเบนที่มุม 2θ ที่ 16.5° และ 22.5° ของระนาบผลึกที่ (110) และ (200) แสดงให้เห็นว่ายังคงเป็นระนาบของเซลลูโลสชนิดที่ I β อยู่ และจากกราฟตัวอย่าง (ข), (ค) และ (ง) แสดงให้เห็นว่า เมื่อเพิ่มปริมาณความเข้มข้นของกรด พบว่าสัญญาณการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ตำแหน่ง 22.5° มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อบดร่วมกรดซัลฟิวริกที่ปริมาณความเข้มข้น 20% (v/v) แต่พอที่บดร่วมกรดซัลฟิวริกที่ปริมาณความเข้มข้น 40% (v/v) พบว่าสัญญาณลดลง และเมื่อนำผลจากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ที่ได้ไปคำนวณเพื่อหาค่าดัชนีผลึก ตามสมการที่ 4.1 ซึ่งค่าดัชนีผลึกที่ปริมาณความเข้มข้นกรดซัลฟิวริกที่แตกต่างกัน แสดงในตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 แสดงค่าดัชนีผลึกของเซลลูโลสก่อนการบด และเซลลูโลสที่ผ่านการบดเชิงกลร่วม

กรดซัลฟิวริกที่ปริมาณความเข้มข้น 0% 20% และ 40% (v/v) ที่ระยะเวลาในการบด 12 ชั่วโมง

ปริมาณความเข้มข้น	Crystallinity index (%) ของเซลลูโลส
(ก) เซลลูโลสก่อนการบด	74
(ข) เซลลูโลสที่ผ่านกระบวนการบดในน้ำไร้ประจุ	76
(ค) เซลลูโลสที่ผ่านกระบวนการบดเชิงกลร่วมกรดซัลฟิวริกที่ปริมาณความเข้มข้น 20% (v/v)	89
(ง) เซลลูโลสที่ผ่านกระบวนการบดเชิงกลร่วมกรดซัลฟิวริกที่ปริมาณความเข้มข้น 40% (v/v)	77



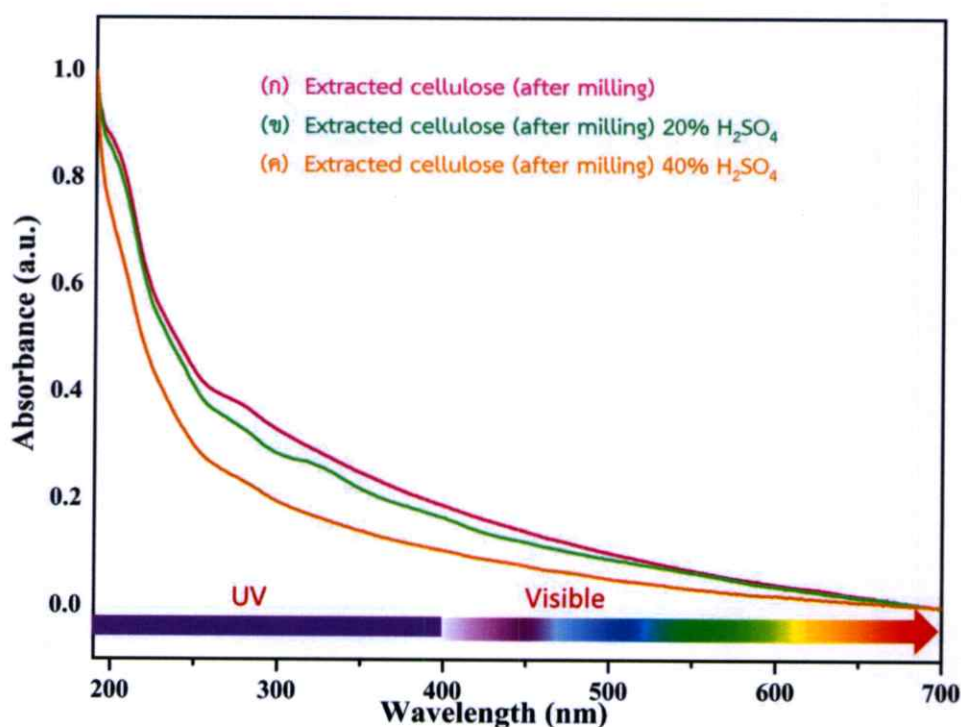
รูปที่ 4.10 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่างเซลลูโลสประกอบไปด้วยเงื่อนไข ดังนี้ ตัวอย่าง (ก) คือเซลลูโลสก่อนการบด ตัวอย่าง (ข) คือเซลลูโลสที่ผ่านกระบวนการบดเชิงกลในน้ำไร้ประจุ ตัวอย่าง (ค) คือเซลลูโลสที่ผ่านกระบวนการบดเชิงกลร่วมกรดซัลฟิวริกที่ปริมาณความเข้มข้น 20% (v/v) และตัวอย่าง (ง) คือเซลลูโลสที่ผ่านกระบวนการบดเชิงกลร่วมกรดซัลฟิวริกที่ปริมาณความเข้มข้น 40% (v/v)

จากตารางที่ 4.3 เมื่อคำนวณหาค่าดัชนีผลึกเปรียบเทียบระหว่างตัวอย่าง (ก), (ข), (ค) และ (ง) นั้นพบว่า ค่าดัชนีของตัวอย่าง (ก) คือเซลลูโลสก่อนการบดมีค่าเท่ากับ 74% ตัวอย่าง (ข) คือเซลลูโลสที่ผ่านกระบวนการบดเชิงกลในน้ำไร้ประจุ มีค่าเท่ากับ 76% ตัวอย่าง (ค) คือเซลลูโลสที่ผ่านกระบวนการบดเชิงกลร่วมกรดซัลฟิวริกที่ปริมาณความเข้มข้น 20% (v/v) มีค่าเท่ากับ 89% และตัวอย่าง (ง) คือเซลลูโลสที่ผ่านกระบวนการบดเชิงกลร่วมกรดซัลฟิวริกที่ปริมาณความเข้มข้น 40% (v/v) มีค่าเท่ากับ 77% ซึ่งค่าดัชนีผลึกที่แตกต่างกันนี้เกิดจากความเข้มข้นกรดที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรไลซิสที่แตกต่างกัน ผลจากการคำนวณจะเห็นว่า ตัวอย่างที่บดเชิงกลร่วมกรดซัลฟิวริกที่ปริมาณความเข้มข้น 20% นั้นมีค่าดัชนีผลึกสูงกว่าตัวอย่างที่บดร่วมกรดซัลฟิวริกที่ปริมาณความเข้มข้น 40% ถึงแม้ว่ากรดจะช่วยในกระบวนการย่อยเซลลูโลสในส่วนที่เป็นอสัณฐานออกไปได้แต่ในขณะเดียวกันการใช้ความเข้มข้นของกรดที่สูงไปไม่เพียงแต่ทำลายในส่วนอสัณฐานแต่ยังเป็นการทำลายส่วนที่เป็น

ผลึกของโครงสร้างของเซลลูโลสออกไปด้วย จึงเป็นผลให้ค่าดัชนีผลึกลดลงเมื่อมีการใช้ปริมาณความเข้มข้นที่สูงเกิน ดังนั้นจากผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ แสดงให้เห็นว่าความเข้มข้นของกรดที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรไลซิสมีผลต่อสมบัติของโครงสร้างผลึก ซึ่งสอดคล้องที่ได้กับงานวิจัยของ W T Wulandari และคณะ [49]

4.1.2.2.3 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางแสง

สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารละลายเซลลูโลสภายหลังจากกระบวนการบดเชิงกลร่วมกรดภายใต้เงื่อนไขของสารตัวอย่างดังนี้ ตัวอย่าง (ก) คือเซลลูโลสที่ผ่านกระบวนการบดเชิงกลในน้ำไร้ประจุ ตัวอย่าง (ข) คือเซลลูโลสที่ผ่านกระบวนการบดเชิงกลร่วมกรดซัลฟิวริกที่ปริมาณความเข้มข้น 20% (v/v) และตัวอย่าง (ค) คือเซลลูโลสที่ผ่านกระบวนการบดเชิงกลร่วมกรดซัลฟิวริกที่ปริมาณความเข้มข้น 40% (v/v) แสดงดังรูปที่ 4.11



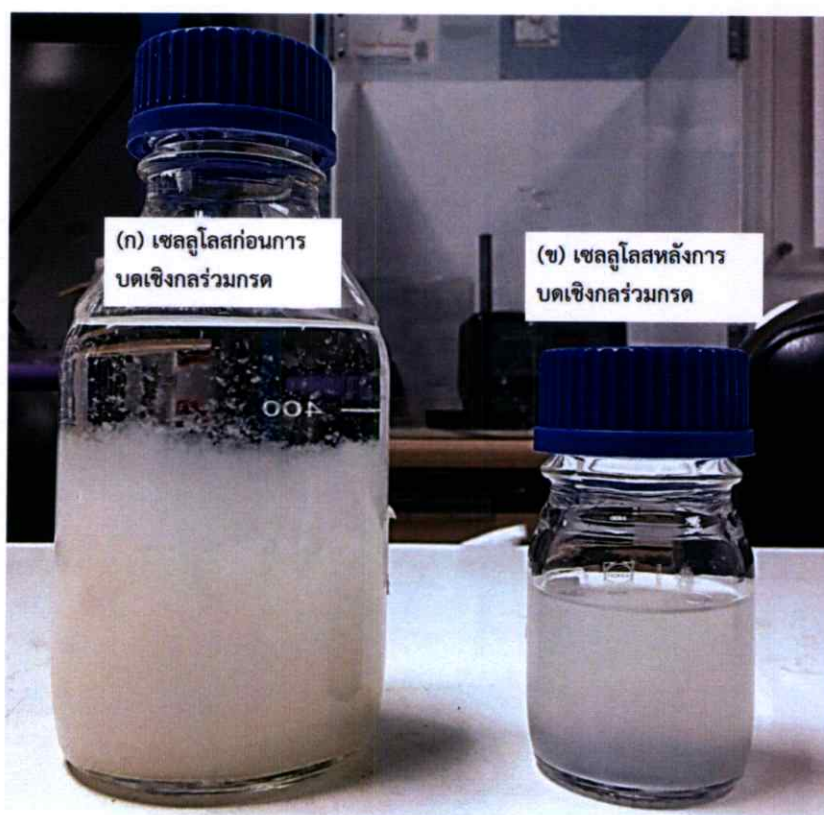
รูปที่ 4.11 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารตัวอย่างเซลลูโลสประกอบไปด้วยเงื่อนไข ดังนี้ ตัวอย่าง ตัวอย่าง (ก) คือเซลลูโลสที่ผ่านกระบวนการบดในน้ำไร้ประจุ ตัวอย่าง (ข) คือเซลลูโลสที่ผ่านกระบวนการบดเชิงกลร่วมกรดซัลฟิวริกที่ปริมาณความเข้มข้น 20% (v/v) และตัวอย่าง (ค) คือเซลลูโลสที่ผ่านกระบวนการบดเชิงกลร่วมกรดซัลฟิวริกที่ปริมาณความเข้มข้น 40% (v/v)

พบการดูดกลืนแสงในย่านรังสีอัลตราไวโอเล็ตของทั้งตัวอย่าง (ก) (ข) และ (ค) และยิ่งเพิ่มปริมาณความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก ส่งผลให้ขอบการดูดกลืนในย่านรังสีอัลตราไวโอเล็ตแคบลง ซึ่งส่งผลต่อค่าช่องว่างแถบพลังงานของเซลลูโลส ซึ่งจากงานวิจัยของ C.D. Simão และคณะ [16] และงานวิจัยของ Yan Li et และคณะ [15] พบว่าลักษณะโครงสร้างของเซลลูโลสมีผลต่อสมบัติทางแสง คือ เส้นใยนาโนเซลลูโลส (cellulose nanofibril) จะมีค่าช่องว่างแถบพลังงานอยู่ที่ประมาณ 4.50 อิเล็กตรอนโวลต์ ส่วนผลึกนาโนเซลลูโลส (cellulose nanocrystalline) จะมีค่าช่องว่างแถบพลังงานอยู่ที่ประมาณ 5.4 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งส่งผลต่อขอบการดูดกลืนในย่านรังสีอัลตราไวโอเล็ตของเซลลูโลส และจากผลการทดลองจะเห็นว่าการดูดกลืนในย่านรังสีอัลตราไวโอเล็ต ที่ปริมาณความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกที่ 40 % มีขอบการดูดกลืนแคบที่สุด ซึ่งจากผลการทดลองข้างต้นพบว่าความเข้มข้นของกรดที่ใช้ในกระบวนการเตรียมนาโนเซลลูโลสมีผลต่อลักษณะโครงสร้างของเซลลูโลส และลักษณะทางโครงสร้างมีผลต่อสมบัติการส่องผ่านแสงในย่านที่ตามองเห็น ดังนั้นความเข้มข้นจึงมีผลต่อสมบัติทางแสงของเซลลูโลส นั้นหมายความว่าในกระบวนการเตรียมนาโนเซลลูโลสปริมาณความเข้มข้นของกรดมีผลต่อการดูดกลืนรังสีอัลตราไวโอเล็ตและการส่องผ่านแสงในช่วงที่ตามองเห็น และในงานวิจัยนี้ในขั้นตอนการเตรียมเส้นใยนาโนเซลลูโลสด้วยกระบวนการบดเชิงกลร่วมกรด และจากการทบทวนวรรณกรรมในงานวิจัยของ M Rahimi Kord Sofla และคณะ [49] พบว่าการใช้ความเข้มข้นกรดซัลฟิวริกประมาณ 40 – 60% ทำให้ได้ผลึกนาโนเซลลูโลส ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกเป็นกระบวนการบดเชิงกลร่วมกรดจึงเลือกใช้ความเข้มข้นกรดซัลฟิวริกที่ 20% ในการเตรียมเส้นใยเซลลูโลส โดยอาศัยแรงจากการบดเชิงกลในการทำให้โครงสร้างเกิดการแตกหักระหว่างส่วนที่เป็นผลึกกับผลึก จึงทำให้นาโนเซลลูโลสที่ได้มีลักษณะความเป็นเส้นใยอยู่และอาศัยการทำปฏิกิริยาจากกรดซัลฟิวริกในการตัดการเชื่อมกันระหว่างพันธะไฮโดรเจนของเส้นใยเซลลูโลสทำให้เกิดการย่อยเซลลูโลสที่มีขนาดเล็กลง ซึ่งส่งผลต่อพื้นที่ผิวสัมผัสทำให้มีพื้นที่ผิวสัมผัสมากขึ้น และการจัดเรียงตัวภายในโครงสร้างค่อนข้างเป็นระเบียบ ส่งผลให้มีสมบัติการดูดกลืนแสงในย่านรังสีอัลตราไวโอเล็ตได้ดี การส่องผ่านแสงในย่านที่ตามองเห็นที่ดียิ่งขึ้น

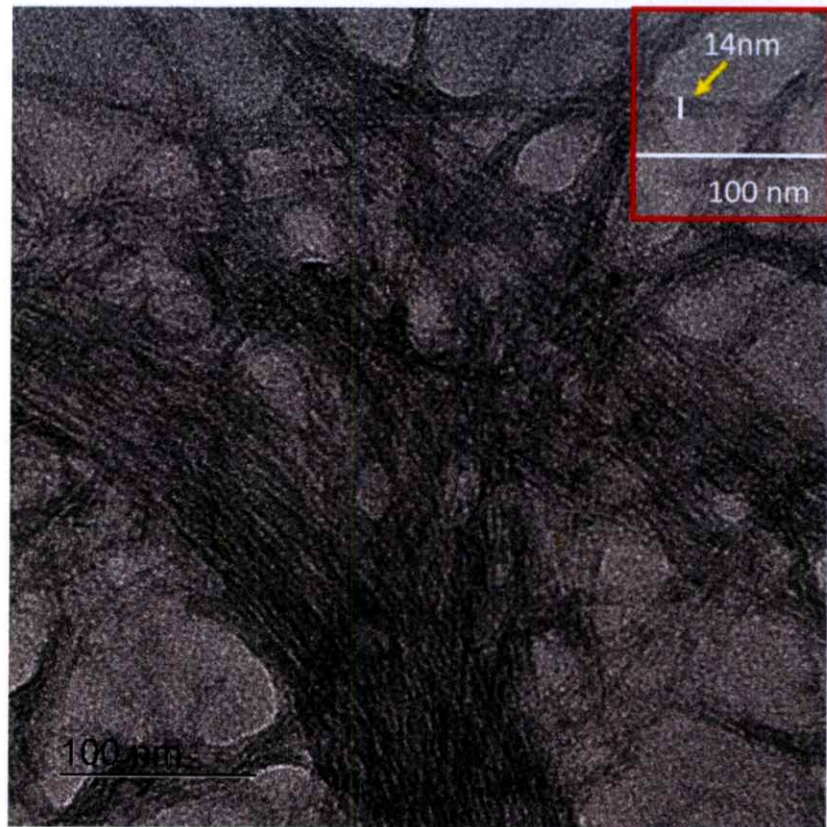
4.1.2.2.4 การวิเคราะห์ลักษณะลักษณะภายนอกด้วยภาพถ่าย และลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

จากผลการวิเคราะห์ของขั้นตอนการเตรียมนาโนเซลลูโลสกระบวนการบดเชิงกลร่วมกรดซัลฟิวริกที่ปริมาณความเข้มข้น 20% (v/v) นั้นทำให้ได้เซลลูโลสที่มีลักษณะพื้นผิวที่มีความเป็นเนื้อเดียวกัน ดังแสดงในรูปที่ 4.12 เนื่องจากกระบวนการบดเชิงกลร่วมกรดช่วยให้ได้เซลลูโลสที่มีความบริสุทธิ์เพิ่มขึ้นเพราะกรดได้เข้าทำปฏิกิริยากับส่วนที่เป็นอสังฐานของเซลลูโลสออกไป รวมถึงได้เซลลูโลสมีขนาดที่เล็กลงและมีการกระจายตัวได้ดีขึ้นซึ่งสังเกตจากรูปที่ 4.12 (ก) เซลลูโลสก่อนการบดมีการตกตะกอนและมีการฟุ้งกระจาย ส่วนรูปที่ 4.12 (ข) เซลลูโลสหลังผ่านกระบวนการบดเชิงกลร่วมกรดนั้น สารตัวอย่างมีการกระจายตัวได้ดีและไม่มีการตกตะกอน อีกทั้งยังมีความเป็นเนื้อเดียวกัน

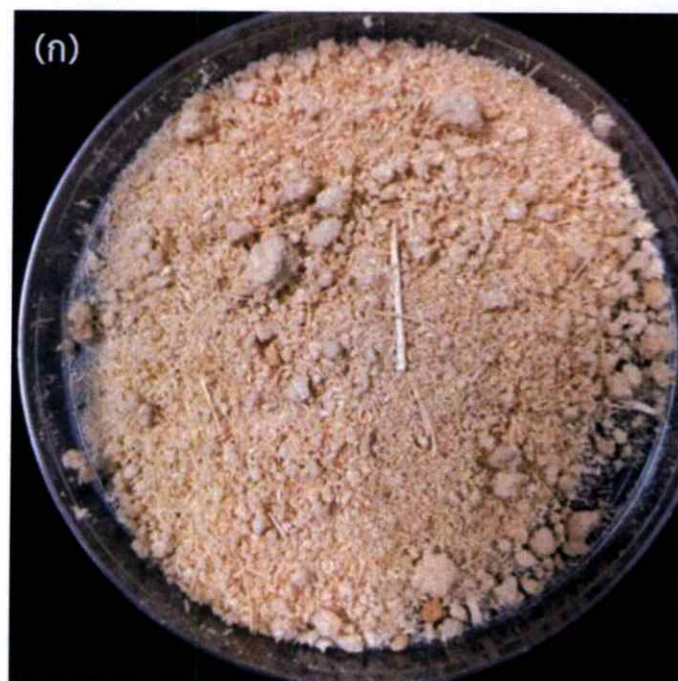
มากขึ้น หลังจากนั้นได้วิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างพื้นผิวของเซลลูโลสที่ผ่านกระบวนการบดเชิงกลร่วมกรดซัลฟิวริกที่ปริมาณความเข้มข้น 20% (v/v) ที่ระยะเวลา 12 ชั่วโมง ด้วยการถ่ายภาพด้วยกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน Transmission Electron Microscope (TEM) ซึ่งลักษณะของเส้นใยเซลลูโลสแสดงในรูปที่ 4.13 พบว่าเซลลูโลสที่เตรียมได้เป็นเส้นใยนาโนเซลลูโลส (Cellulose nanofibril, CNFs) ซึ่งมีขนาดความยาวในระดับไมโครเมตร ส่วนเส้นผ่านศูนย์กลางโดยเฉลี่ยประมาณ 14 นาโนเมตร ทั้งนี้เนื่องจากการบดเชิงกลร่วมกรดที่ปริมาณความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก 20 % นั้น กรดจะทำปฏิกิริยาในส่วนออสถฐานออกไปเพียงบางส่วนเท่านั้น ภาพถ่ายที่แสดงในรูปที่ 4.14 แสดงการเปรียบเทียบลักษณะพื้นผิวจากภายนอกของชานอ้อยก่อนการปรับสภาพ หลังการปรับสภาพด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และการเตรียมเส้นใยนาโนเซลลูโลสด้วยกระบวนการบดเชิงกลร่วมกรด

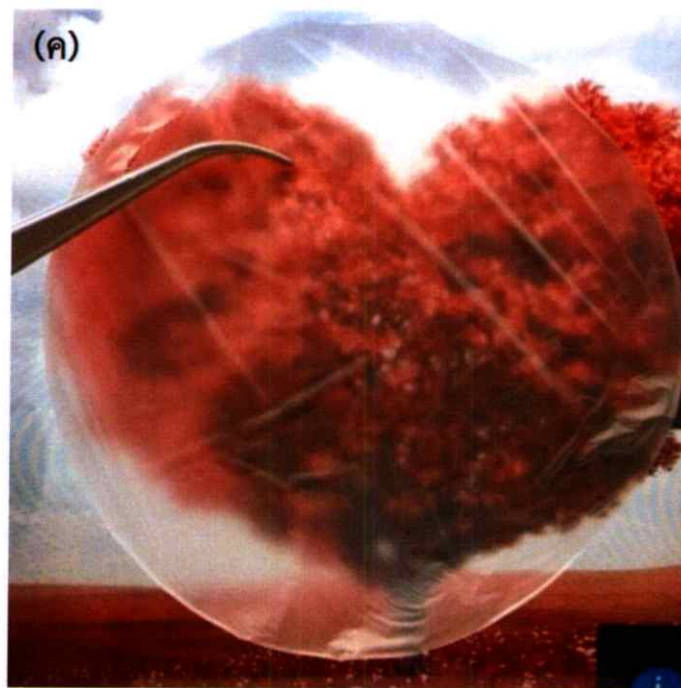
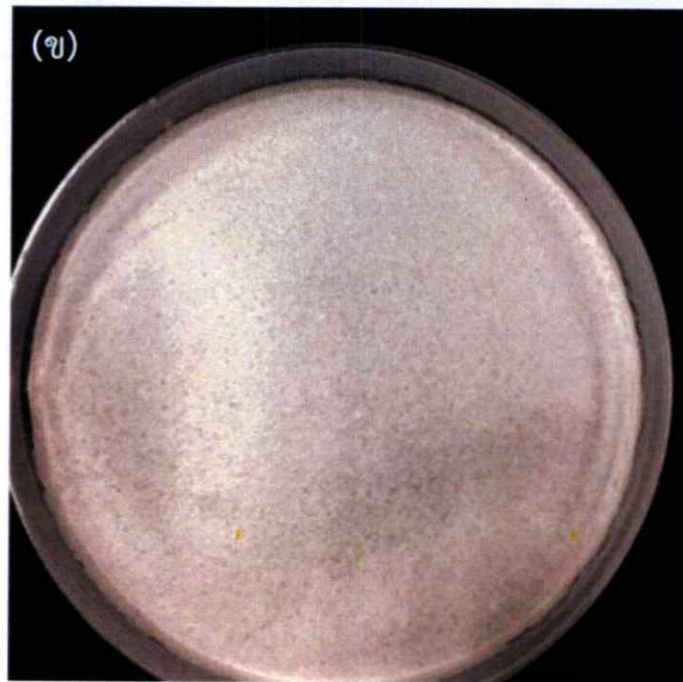


รูปที่ 4.12 ภาพถ่ายของสารตัวอย่างเซลลูโลสก่อนการบดเชิงกลร่วมกรด (ก) และเซลลูโลสที่ผ่านกระบวนการบดเชิงกลร่วมกรดซัลฟิวริกที่ปริมาณความเข้มข้น 20% (v/v) (ข)



รูปที่ 4.13 ภาพถ่ายลักษณะสัณฐานวิทยาด้วย TEM หลังผ่านกระบวนการบดเชิงกลร่วมกรดซัลฟิวริกที่ปริมาณความเข้มข้น 20% (v/v) ที่ระยะเวลา 12 ชั่วโมง





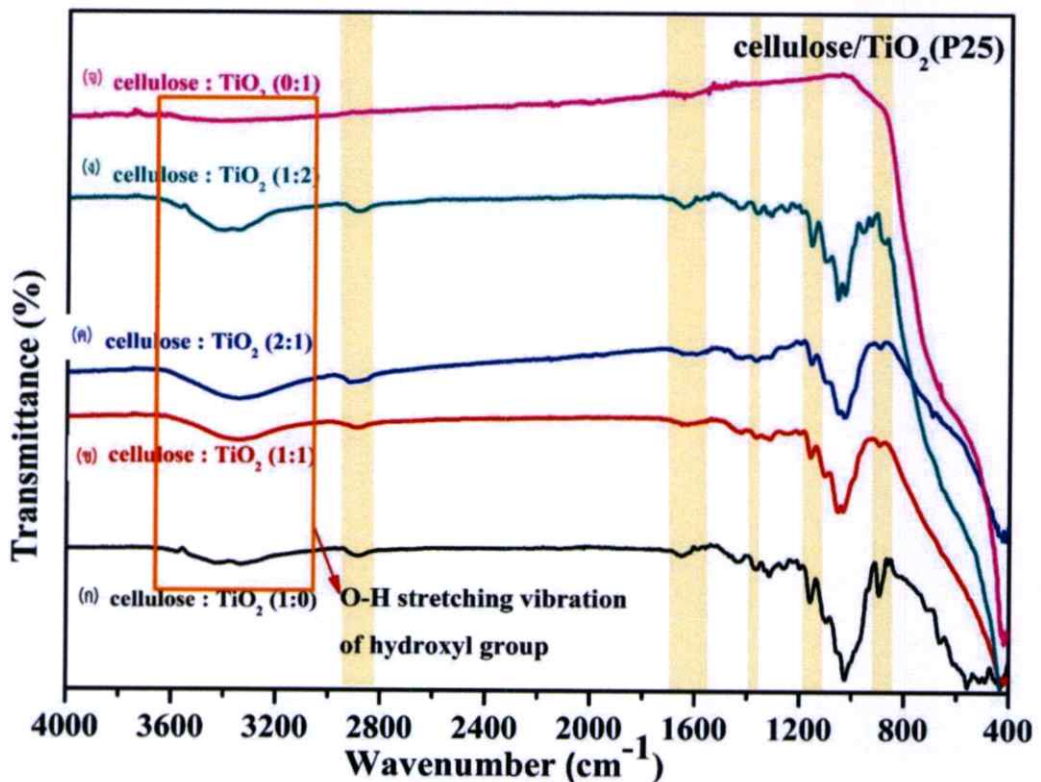
รูปที่ 4.14 แสดงภาพถ่ายของสารตัวอย่าง (ก) เซลลูโลสก่อนการปรับสภาพ (ข) เซลลูโลสหลังการปรับสภาพด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และ (ค) เซลลูโลสที่ผ่านกระบวนการบดเชิงกลร่วมกรดซัลฟิวริกที่ปริมาณความเข้มข้น 20% (v/v)

4.2 การเตรียมวัสดุนาโนคอมโพสิตของเซลลูโลสและไททาเนียมไดออกไซด์ P25 และการเตรียมวัสดุนาโนคอมโพสิตของเซลลูโลสและไททาเนียมไดออกไซด์จากแร่ลูโคซีน

ขั้นตอนต่อมาได้มีการทดลองเตรียมวัสดุนาโนคอมโพสิตของเซลลูโลสและไททาเนียมไดออกไซด์ และเซลลูโลสและแร่ลูโคซีน ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงของอัตราส่วนของวัสดุคอมโพสิต (โดยน้ำหนัก) ดังนี้ 1:0, 1:1, 2:1, 1:2 และ 0:1 และศึกษาสมบัติทางโครงสร้างและสมบัติทางแสง รายละเอียดดังนี้

4.2.1 ผลของการเตรียมวัสดุนาโนคอมโพสิตของเซลลูโลสและไททาเนียมไดออกไซด์ P25

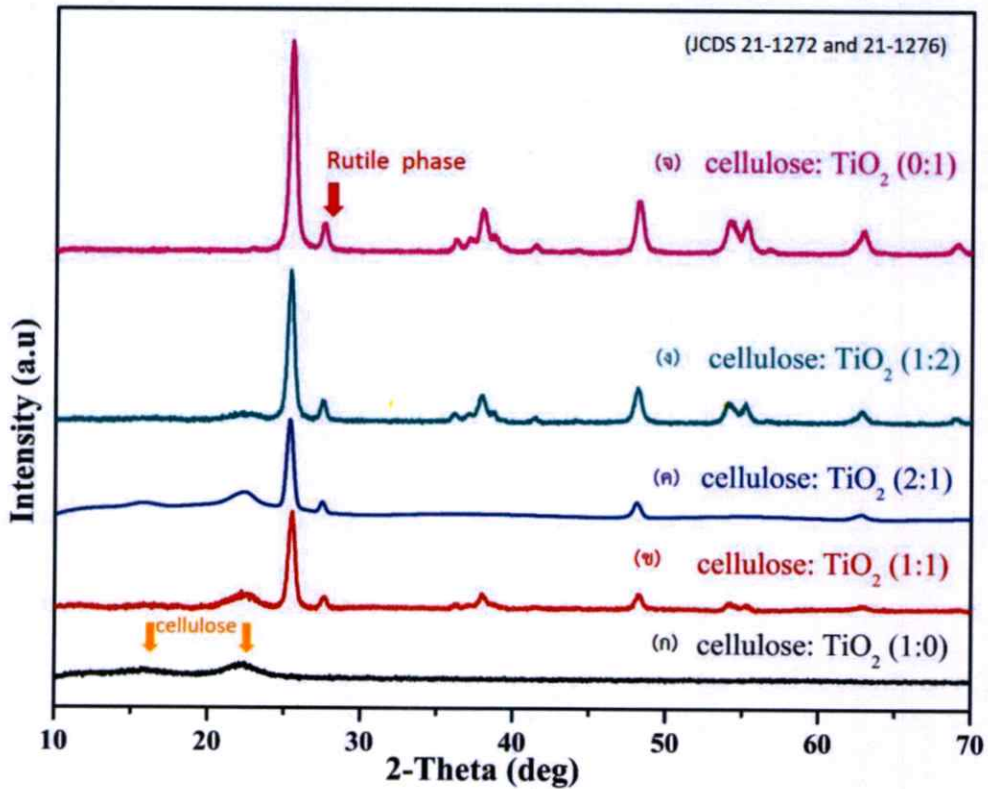
4.2.1.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วยเครื่องFourier Transform Infrared Spectroscopy



รูปที่ 4.15 รูปแบบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด FT-IR วัสดุนาโนคอมโพสิตของเซลลูโลสและไททาเนียมไดออกไซด์ P25 ประกอบไปด้วยเงื่อนไขดังนี้ ตัวอย่าง (ก) อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อไททาเนียมไดออกไซด์ P25 (1:0) ตัวอย่าง (ข) อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อไททาเนียมไดออกไซด์ P25 (1:1) ตัวอย่าง (ค) อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อไททาเนียมไดออกไซด์ P25 (2:1) ตัวอย่าง (ง) อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อไททาเนียมไดออกไซด์ P25 (1:2) และตัวอย่าง (จ) อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อไททาเนียมไดออกไซด์ P25 (0:1)

ผลของการเตรียมวัสดุนาโนคอมโพสิตของเซลลูโลสและไททานเนียมไดออกไซด์ P25 ที่อัตราส่วนที่แตกต่างกันสเปกตรัมการดูดกลืนแสง แสดงในรูปที่ 4.15 โดยตัวอย่าง (ก) อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อไททานเนียมไดออกไซด์ P25 (1:0) ตัวอย่าง (ข) อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อไททานเนียมไดออกไซด์ P25 (1:1) ตัวอย่าง (ค) อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อไททานเนียมไดออกไซด์ P25 (2:1) ตัวอย่าง (ง) อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อไททานเนียมไดออกไซด์ P25 (1:2) และตัวอย่าง (จ) อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อไททานเนียมไดออกไซด์ P25 (0:1) จากการวิเคราะห์รูปแบบการสั่นของสารตัวอย่างด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มสเปกโทรสโกปี โดยใช้แสงในย่านอินฟราเรดในช่วงเลขคลื่น $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ พบการเปลี่ยนแปลงรูปแบบของพีคหลักๆดังนี้ ที่สัญญาณที่เลขคลื่นประมาณ $3,300 \text{ cm}^{-1}$ ถึง $3,600 \text{ cm}^{-1}$ ซึ่งสอดคล้องกับหมู่ไฮดรอกซิลและรูปแบบการสั่นของพันธะ O-H ในโหมด stretching สัญญาณที่เลขคลื่นประมาณ $2,900 \text{ cm}^{-1}$ สอดคล้องกับการสั่นของพันธะ C-H ในเซลลูโลสในโหมด stretching สัญญาณที่เลขคลื่นประมาณ 1630 cm^{-1} สอดคล้องกับการสั่นโหมด bending ของพันธะ O-H ของโมเลกุลของน้ำ สัญญาณที่เลขคลื่นประมาณ $1,370 \text{ cm}^{-1}$ สอดคล้องกับการสั่นในโหมด bending ของพันธะ CH_2 ซึ่งเป็นลักษณะของพอลิแซ็กคาไรด์ประเภทเซลลูโลส สัญญาณที่เลขคลื่นประมาณ $1,160 \text{ cm}^{-1}$ สอดคล้องกับการสั่นโหมด anti-symmetric stretching ของพันธะ C-O และสัญญาณที่เลขคลื่นประมาณ 897 cm^{-1} สอดคล้องกับการสั่นโหมด deformation ของพันธะ glycosidic ที่ตำแหน่ง β -1,4 ซึ่งจากรูปแบบของพันธะที่กล่าวมาข้างต้นนั้นเป็นลักษณะของเซลลูโลส และจากผลของ FTIR พบว่าตัวอย่าง (ข), (ค) และ (ง) แสดงรูปแบบสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของวัสดุคอมโพสิตของเซลลูโลสและไททานเนียมไดออกไซด์นั้นพีคสัญญาณที่เลขคลื่นระหว่าง $3,300 \text{ cm}^{-1}$ ถึง 3600 cm^{-1} ที่แสดงถึงการสั่นของกลุ่มไฮดรอกซิลที่มีพันธะไฮโดรเจนเชื่อมต่อกันระหว่างโมเลกุลทั้งภายในและภายนอกของเซลลูโลสนั้นเลื่อนไปทางค่าที่ต่ำกว่านั้นแสดงว่ามีปฏิสัมพันธ์กันระหว่างพื้นผิวของออกซิเจน และกลุ่มรอยต่อของโมเลกุลของเซลลูโลสทั้งภายในและระหว่างโมเลกุลของเซลลูโลสกับไททานเนียมไดออกไซด์ด้วยพันธะไฮโดรเจน [66] สัญญาณที่เลขคลื่นประมาณ $2,900 \text{ cm}^{-1}$ $1,370 \text{ cm}^{-1}$ $1,160 \text{ cm}^{-1}$ และ 897 cm^{-1} เนื่องจากสัญญาณเหล่านี้เป็นรูปแบบการสั่นของโมเลกุลเซลลูโลส พีคการดูดกลืนจึงมีค่าลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณของไททานเนียมไดออกไซด์และจะไม่พบสัญญาณที่เลขคลื่นเหล่านี้ในตัวอย่างที่มีแค่ไททานเนียมไดออกไซด์อย่างเดียว ซึ่งแสดงในกราฟของตัวอย่าง (จ) นอกจากนี้พบสัญญาณที่เลขคลื่นระหว่าง 400 cm^{-1} ถึง 800 cm^{-1} ซึ่งเป็นลักษณะพันธะของโลหะออกไซด์ (TiO_2) ซึ่งพบทั้งในเงื่อนไขของตัวอย่างไททานเนียมไดออกไซด์ (กราฟ จ) และคอมโพสิตของเซลลูโลสและไททานเนียมไดออกไซด์ (กราฟ ข, ค และ ง) ดังนั้นจึงเป็นการยืนยันรูปแบบพันธะของวัสดุคอมโพสิตที่เตรียมได้ว่ามีกรรมอยู่และมีปฏิสัมพันธ์กันของหมู่ไฮดรอกซิลระหว่างโมเลกุลของเซลลูโลสและไททานเนียมไดออกไซด์

4.2.1.2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์



รูปที่ 4.16 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของวัสดุนาโนคอมโพสิตของเซลลูโลสและไททาเนียมไดออกไซด์ P25 ประกอบไปด้วยเงื่อนไขดังนี้ ตัวอย่าง (ก) อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อไททาเนียมไดออกไซด์ P25 (1:0) ตัวอย่าง (ข) อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อไททาเนียมไดออกไซด์ P25 (1:1) ตัวอย่าง (ค) อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อไททาเนียมไดออกไซด์ P25 (2:1) ตัวอย่าง (ง) อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อไททาเนียมไดออกไซด์ P25 (1:2) และตัวอย่าง (จ) อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อไททาเนียมไดออกไซด์ P25 (0:1)

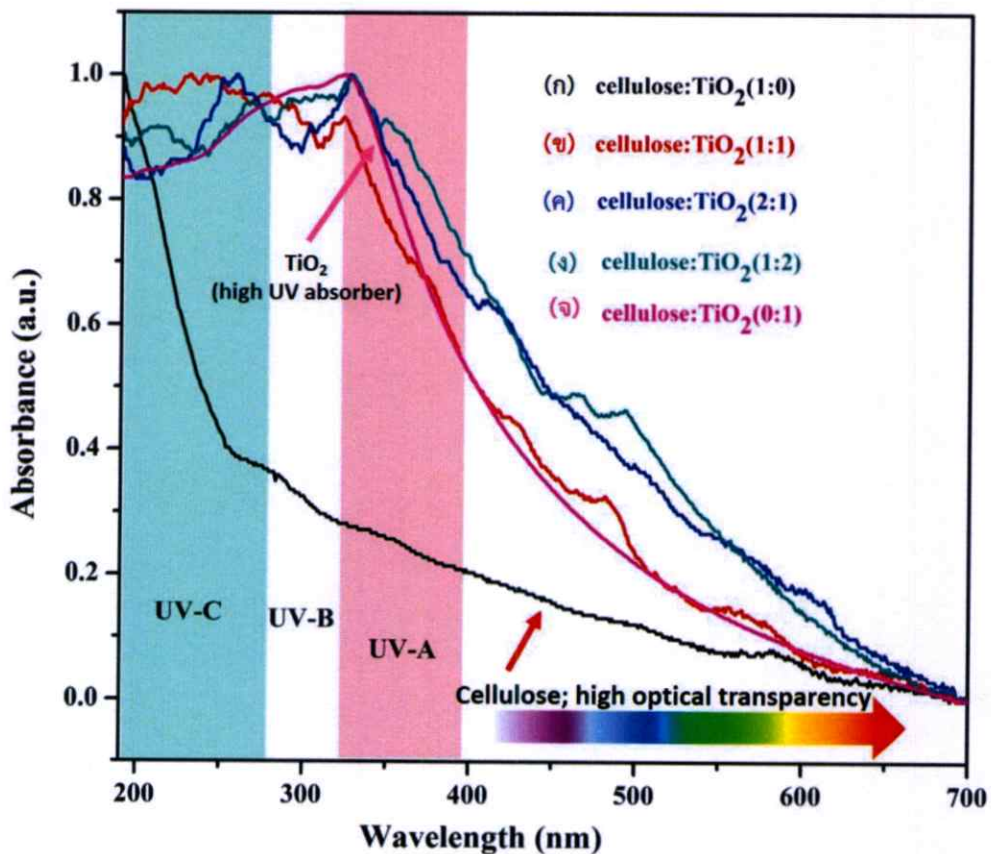
จากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของวัสดุนาโนคอมโพสิตของเซลลูโลสและไททาเนียมไดออกไซด์ P25 ได้ผล XRD pattern แสดงดังรูปที่ 4.16 ภายใต้เงื่อนไขดังนี้ ตัวอย่าง (ก) อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อไททาเนียมไดออกไซด์ P25 (1:0) ตัวอย่าง (ข) อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อไททาเนียมไดออกไซด์ P25 (1:1) ตัวอย่าง (ค) อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อไททาเนียมไดออกไซด์ P25 (2:1) ตัวอย่าง (ง) อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อไททาเนียมไดออกไซด์ P25 (1:2) และตัวอย่าง (จ) อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อไททาเนียมไดออกไซด์ P25 (0:1) พบรูปแบบการเลี้ยวเบนที่เป็นลักษณะโครงสร้างผลึกของเซลลูโลสชนิดที่ β ที่มุม 2θ ที่ 16.5° และ 22.5° สอดคล้องกับระนาบผลึกที่ (110) และ

(200) ซึ่งพบที่ตัวอย่างเซลลูโลส (กราฟของตัวอย่าง ก) ซึ่งไม่พบรูปแบบการเลี้ยวเบนนี้ในกราฟของตัวอย่าง (จ) เนื่องจากเป็นตัวอย่างที่มีเพียงไททานเนียมไดออกไซด์อย่างเดียว และเมื่อพิจารณาตัวอย่างคอมโพสิตของเซลลูโลสและไททานเนียมไดออกไซด์ซึ่งคือกราฟของตัวอย่าง (ข), (ค) และ (ง) ซึ่งความเข้มของพีคที่เป็นลักษณะโครงสร้างผลึกของเซลลูโลสลดลงเมื่อเพิ่มสัดส่วนของไททานเนียมไดออกไซด์ และพบรูปแบบการเลี้ยวเบนของไททานเนียมไดออกไซด์โครงสร้างผลึกแบบอนาเทสที่ 2θ เท่ากับ 25.4° , 38.0° , 48.3° , 53.8° และ 62.8° ซึ่งสอดคล้องกับระนาบผลึกที่ (101) (004) (200) (105) และ (204) ตามลำดับ (JCDS 21-1272 and 21-1276) [67] และรูปแบบการเลี้ยวเบนของไททานเนียมไดออกไซด์โครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ที่ 2θ เท่ากับ 27.5° จากผลของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ แสดงให้เห็นว่าในการเตรียมวัสดุคอมโพสิตของเซลลูโลสและไททานเนียมไดออกไซด์พบโครงสร้างผลึกของเซลลูโลสชนิดที่ 1/8 โครงสร้างผลึกอนาเทสและรูไทล์ของไททานเนียมไดออกไซด์ P25 และเมื่อเพิ่มสัดส่วนของ P25 ความเข้มพีคของโครงสร้างผลึกอนาเทสและรูไทล์ก็เพิ่มขึ้นตามลำดับ จึงเป็นการยืนยันได้ว่าการอยู่ด้วยกันของวัสดุคอมโพสิตของเซลลูโลสและไททานเนียมไดออกไซด์ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Mohamad Azuwa Mohamed และสอดคล้องกับผลของการทำปฏิกิริยากันระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลของเซลลูโลสและไททานเนียมไดออกไซด์ด้วยพันธะไฮโดรเจน [68]

4.2.1.3 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางแสงด้วยเทคนิคการดูดกลืนแสง ด้วยเครื่อง UV-Vis Spectrophotometer

ผลการดูดกลืนของแสงของของวัสดุคอมโพสิตของเซลลูโลสและไททานเนียมไดออกไซด์ P25 แสดงดังรูปที่ 4.17 ภายใต้เงื่อนไขดังนี้ ตัวอย่าง (ก) อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อไททานเนียมไดออกไซด์ P25 (1:0) ตัวอย่าง (ข) อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อไททานเนียมไดออกไซด์ P25 (1:1) ตัวอย่าง (ค) อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อไททานเนียมไดออกไซด์ P25 (2:1) ตัวอย่าง (ง) อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อไททานเนียมไดออกไซด์ P25 (1:2) และตัวอย่าง (จ) อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อไททานเนียมไดออกไซด์ P25 (0:1) พบว่าตัวอย่าง (ก) ซึ่งเป็นเซลลูโลสเพียงอย่างเดียว มีค่าความเข้มการดูดกลืนแสงอยู่ในช่วงความยาวคลื่น ประมาณ 200 ถึง 280 นาโนเมตร ซึ่งสอดคล้องกับความยาวคลื่นของรังสีอัลตราไวโอเล็ตในย่านยูวีซี ส่วนตัวอย่างคอมโพสิตของเซลลูโลสและไททานเนียมไดออกไซด์ ตัวอย่าง (ข) (ค) และ (ง) จะมีค่าความเข้มการดูดกลืนแสงในช่วง 200 ถึง 400 นาโนเมตร ซึ่งเป็นช่วงการดูดกลืนในย่านรังสีอัลตราไวโอเล็ต ตั้งแต่ยูวีซี ยูวีบีและยูวีเอ ส่วนตัวอย่าง (จ) พบค่าความเข้มการดูดกลืนแสงที่ประมาณ 300 ถึง 350 นาโนเมตร ซึ่งสอดคล้องกับความยาวคลื่นของรังสีอัลตราไวโอเล็ตในย่านยูวีบีและยูวีเอ เนื่องจากเป็นสัดส่วนของไททานเนียมไดออกไซด์เพียงอย่างเดียว จากกราฟสเปกตรัมการดูดกลืนแสงแสดงให้เห็นว่าวัสดุคอมโพสิตที่ได้จากการสังเคราะห์มีสเปกตรัมการดูดกลืนแสงในย่านยูวี 3 ช่วง คือยูวีเอ ยูวีบีและยูวีซี เนื่องจากไททานเนียมไดออกไซด์ที่มีสมบัติทางแสง โดยเป็นตัวดูดกลืนรังสีอัลตราไวโอเล็ตได้ดีเนื่องจากมีช่องว่างแถบพลังงานที่กว้าง ประมาณ 3.2 อิเล็กตรอนโวลต์ [69] ส่วนเซลลูโลสเนื่องจากสมบัติทางแสงขึ้นอยู่กับโครงสร้างและลักษณะของ

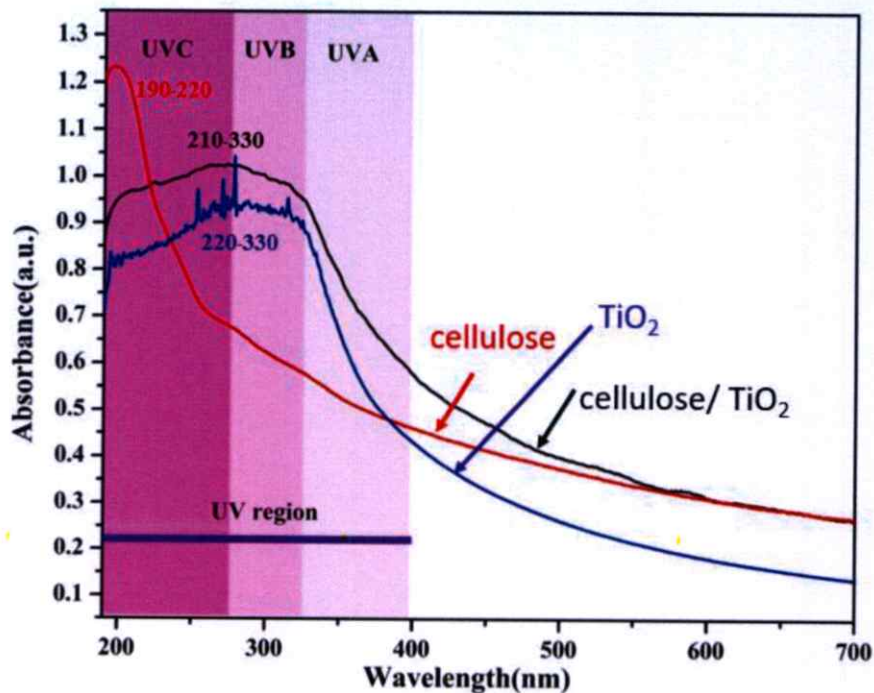
เซลลูโลส โดยทั่วไปนาโนเซลลูโลสไฟบริลจะมีช่องว่างแถบพลังงานอยู่ระหว่าง 4.5 ถึง 5.4 อิเล็กตรอนโวลต์ [15,16] และเมื่อพิจารณาการส่งผ่านแสงย่านที่ตามองเห็น ความยาวคลื่น 400 ถึง 700 นาโนเมตร พบว่าการส่งผ่านแสงของวัสดุเซลลูโลสเพียงอย่างเดียวมีการส่งผ่านดีที่สุดนั่นหมายความว่ามีความใสที่สุด แต่หากพิจารณาถึงสมบัติการดูดกลืนรังสีอัลตราไวโอเล็ตด้วยแล้วจะมีเพียงแค่นาโนเซลลูโลสเพียงอย่างเดียวที่วัสดุจะดูดกลืนได้ ดังนั้นในการนำไปประยุกต์ใช้งานเป็นวัสดุป้องกันรังสีอัลตราไวโอเล็ต การมีอยู่ของทั้งเซลลูโลสและไททาเนียมไดออกไซด์น่าจะเป็นการเพิ่มสมบัติให้วัสดุดูดกลืนและป้องกันรังสีอัลตราไวโอเล็ตได้ดียิ่งขึ้น ซึ่งเมื่อพิจารณาจากกราฟการดูดกลืนของวัสดุคอมโพสิตของเซลลูโลสและไททาเนียมไดออกไซด์ก็จะพบค่าความเข้มข้นการดูดกลืน 3 ช่วงของรังสีอัลตราไวโอเล็ตทั้งยูวีซี ยูวีบีและยูวีเอ และจากรูปที่ 4.17 กราฟของตัวอย่าง (ข), (ค) และ (ง) เมื่อเปรียบเทียบปริมาณที่เหมาะสมของสัดส่วนระหว่างเซลลูโลสกับไททาเนียมไดออกไซด์ (โดยน้ำหนัก) ผลปรากฏว่าเมื่อเติมปริมาณในอัตราส่วนที่ 1:1 ส่งผลดีต่อการดูดกลืนรังสีอัลตราไวโอเล็ต ในขณะเดียวกันยังคงมีการส่งผ่านของแสงได้ดีในย่านที่ตามองเห็นอีกด้วย ซึ่งในงานวิจัยนี้คาดว่าหากเรานำเงื่อนไขนี้ไปทำการขึ้นรูปฟิล์ม จะได้ฟิล์มที่มีความใสและสามารถป้องกันรังสีอัลตราไวโอเล็ตได้



รูปที่ 4.17 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของวัสดุนาโนคอมโพสิตของเซลลูโลสและไททาเนียม

รูปที่ 4.17 (ต่อ) ไดออกไซด์ P25 ประกอบไปด้วยเงื่อนไขดังนี้ ตัวอย่าง (ก) อัตราส่วนของ เซลลูโลสต่อไททานเนียมไดออกไซด์ P25 (1:0) ตัวอย่าง (ข) อัตราส่วนของ เซลลูโลสต่อไททานเนียมไดออกไซด์ P25 (1:1) ตัวอย่าง (ค) อัตราส่วนของ เซลลูโลสต่อไททานเนียมไดออกไซด์ P25 (2:1) ตัวอย่าง (ง) อัตราส่วนของ เซลลูโลสต่อไททานเนียมไดออกไซด์ P25 (1:2) และตัวอย่าง (จ) อัตราส่วนของ เซลลูโลสต่อไททานเนียมไดออกไซด์ P25 (0:1)

ดังนั้นจึงศึกษากลไกการดูดกลืนแสงของวัสดุที่สังเคราะห์ได้ของคอมโพสิตระหว่างเซลลูโลสและไททานเนียมไดออกไซด์ P25 ซึ่งสเปกตรัมการดูดกลืนแสงแสดงดังรูปที่ 4.18 พบว่าจากผลการวิเคราะห์การดูดกลืนแสงในย่านรังสีอัลตราไวโอเล็ตถึงช่วงวิซิเบิล ที่ความยาวคลื่น 190 ถึง 700 นาโนเมตร ของสารตัวอย่าง 3 ชนิด คือ เซลลูโลสหลังผ่านการบดเชิงกลร่วมกรดซัลฟิวริกที่ปริมาณความเข้มข้น 20% (v/v) ที่ระยะเวลา 12 ชั่วโมง ไททานเนียมไดออกไซด์ P25 และวัสดุคอมโพสิตของเซลลูโลสและไททานเนียมไดออกไซด์ P25 ในอัตราส่วนของเซลลูโลสต่อไททานเนียมไดออกไซด์ P25 ที่อัตราส่วน 1:1 โดยน้ำหนัก พบการดูดกลืนของแสงในย่านรังสีอัลตราไวโอเล็ตในช่วงความยาวคลื่น 190 ถึง 350 นาโนเมตร ซึ่งจากกราฟการดูดกลืนแสงของเซลลูโลส พบว่าอยู่ในช่วงความยาวคลื่นประมาณ 190 - 220 นาโนเมตร ซึ่งสอดคล้องกับรังสีอัลตราไวโอเล็ตในย่านยูวีซี จากกราฟการดูดกลืนของไททานเนียมไดออกไซด์อยู่ในช่วงความยาวคลื่นประมาณ 220 - 330 นาโนเมตร ซึ่งสอดคล้องกับรังสีในย่านยูวีบีและยูวีเอ และจากกราฟการดูดกลืนแสงของวัสดุคอมโพสิตระหว่างเซลลูโลสกับไททานเนียมไดออกไซด์ พบว่ายังคงมีการดูดกลืนรังสีอัลตราไวโอเล็ตทั้งในย่านยูวีเอ ยูวีบี และยูวีซีอยู่ จากผลการทดลองแสดงว่าการเตรียมวัสดุคอมโพสิตระหว่างเซลลูโลสกับไททานเนียมไดออกไซด์ภายใต้เงื่อนไขที่เหมาะสมจะช่วยเพิ่มย่านการดูดกลืนรังสีอัลตราไวโอเล็ตจึงเหมาะแก่การนำไปประยุกต์ใช้งานเพื่อเป็นวัสดุป้องกันรังสีอัลตราไวโอเล็ต



รูปที่ 4.18 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารละลายเซลลูโลสภายใต้เงื่อนไขการบดเชิงกลร่วมกรดซัลฟูริกที่ปริมาณความเข้มข้น 20% (v/v) ที่ระยะเวลา 12 ชั่วโมง โททาเนียมไดออกไซด์ P25 และวัสดุคอมโพสิตระหว่างเซลลูโลสและโททาเนียมไดออกไซด์ P25 ในอัตราส่วนของเซลลูโลสต่อโททาเนียมไดออกไซด์ P25 ที่ (1:1) โดยน้ำหนัก

เมื่อนำค่าการดูดกลืนมาคำนวณหาแถบพลังงาน (Energy Band Gap : E_g) ของเซลลูโลสและโททาเนียมไดออกไซด์ ด้วยวิธี Tauc Plot ค่าแถบพลังงานต้องห้ามสามารถคำนวณได้ตามสมการที่ 4.2

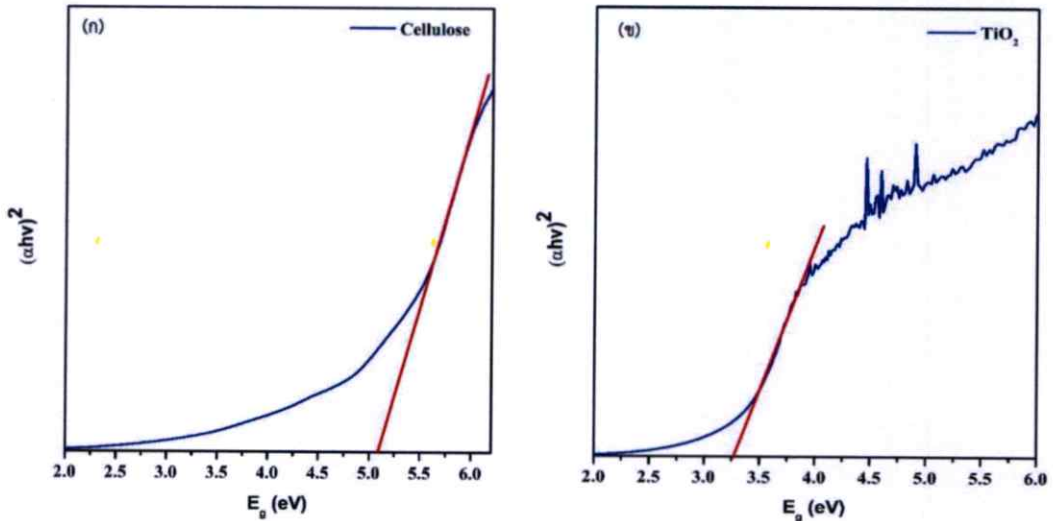
$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (4.2)$$

เมื่อ E_g คือ ค่าแถบพลังงานต้องห้าม, $h\nu$ คือ พลังงานแสง, A คือ ค่าคงที่ และ α คือ ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืน ซึ่งคำนวณได้จากสมการ

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln A$$

เมื่อ d คือ เป็นความกว้างของสารละลายที่แสงเดินทางผ่าน มีหน่วยเป็นเซนติเมตร และ A คือ ค่าการดูดกลืนแสง

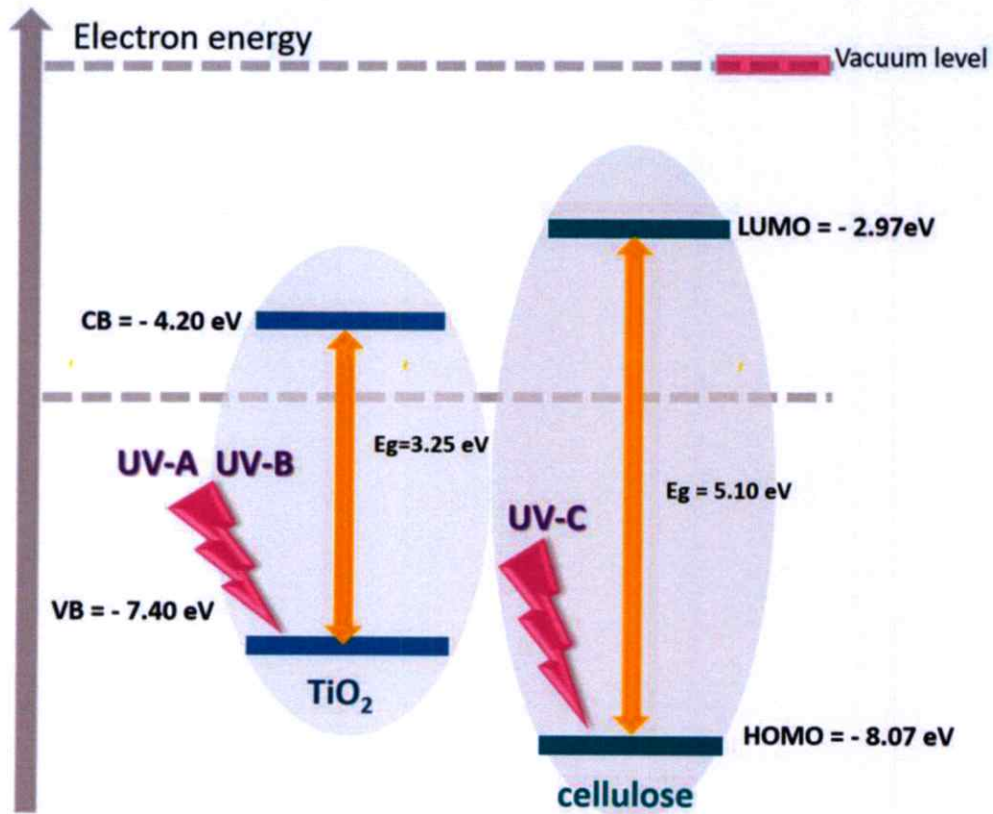
เมื่อนำความสัมพันธ์ดังกล่าวมาเขียนกราฟระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ และ E_g จะได้ว่าจุดตัดแกน X คือ ค่าของแถบพลังงานช่องว่าง แสดงดังรูปที่ 4.19 จากกราฟได้ค่าแถบพลังงานช่องว่างของเซลลูโลส ด้วยกระบวนการบดพร้อมคลื่นเสียงและไททาเนียมไดออกไซด์มีค่าเท่ากับ 5.10 อิเล็กตรอนโวลต์ และ 3.25 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ



รูปที่ 4.19 กราฟแสดงการคำนวณหาค่าแถบพลังงานต้องห้ามด้วยวิธี Tauc Plot ของ (ก) เซลลูโลสภายใต้เงื่อนไขการบดเชิงกลร่วมกรดซัลฟิวริกที่ปริมาณความเข้มข้น 20% (v/v) ที่ระยะเวลา 12 ชั่วโมง และ (ข) ไททาเนียมไดออกไซด์ P25

หลังจากได้ค่าการดูดกลืนแสงของสารตัวอย่างแล้ว เมื่อนำค่าการดูดกลืนแสงมาคำนวณหาค่าแถบพลังงาน เพื่อศึกษากลไกการดูดกลืนแสงในย่านรังสีอัลตราไวโอเล็ตของวัสดุคอมโพสิตระหว่างเซลลูโลสกับไททาเนียมไดออกไซด์ โดยศึกษาแบบจำลองแถบพลังงาน (energy band) ของไททาเนียมไดออกไซด์ พบว่าโครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์ของแถบการนำ (conduction band) และแถบเวเลนซ์ (valence band) อยู่ที่ -4.20 และ -7.40 อิเล็กตรอนโวลต์ เมื่อเทียบกับระดับพลังงานสุญญากาศ (Vacuum level) และมีค่า E_g เท่ากับ 3.20 อิเล็กตรอนโวลต์ [17] สำหรับแบบจำลองแถบพลังงานของเซลลูโลสนั้น ทำโดยการนำค่าการดูดกลืนมาคำนวณหาแถบพลังงานช่องว่างได้ 5.10 อิเล็กตรอนโวลต์ พบว่าระดับพลังงานสูงที่สุดที่มีอิเล็กตรอนอยู่ (Highest Occupied Molecular Orbital; HOMO) อยู่ที่ -8.07 อิเล็กตรอนโวลต์ และชั้นระดับพลังงานต่ำสุดที่ไม่มีอิเล็กตรอนอยู่ (Lowest Unoccupied Molecular Orbital; LUMO) อยู่ที่ -2.97 อิเล็กตรอนโวลต์ เมื่อเทียบกับระดับพลังงานสุญญากาศ โดยการศึกษาาระดับพลังงานต่ำสุดและสูงสุดของเซลลูโลสนั้นอ้างอิงจากงานวิจัยของ Claudia D. Simao et al., 2015 ที่ได้ทำการวัดการดูดกลืนและวัด การเปล่งแสงด้วย

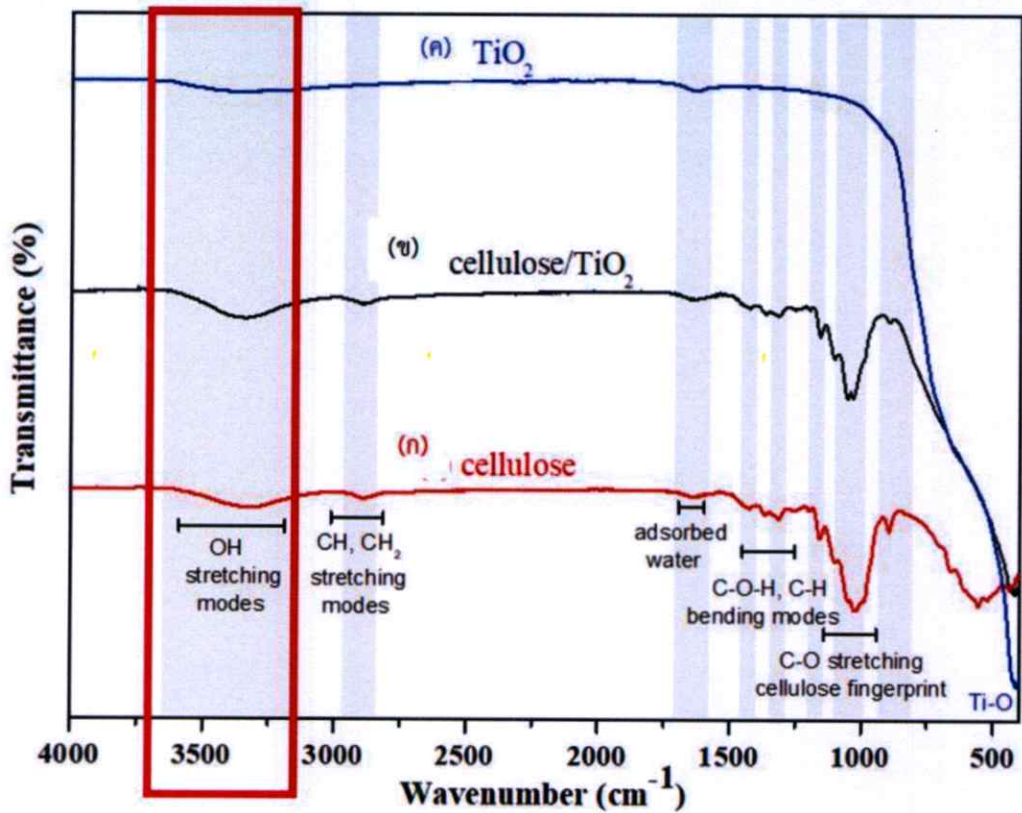
เทคนิค cathodoluminescence [15] ซึ่งแบบจำลองแถบพลังงานของไททาเนียมไดออกไซด์และเซลลูโลสแสดงได้ในรูปที่ 4.20



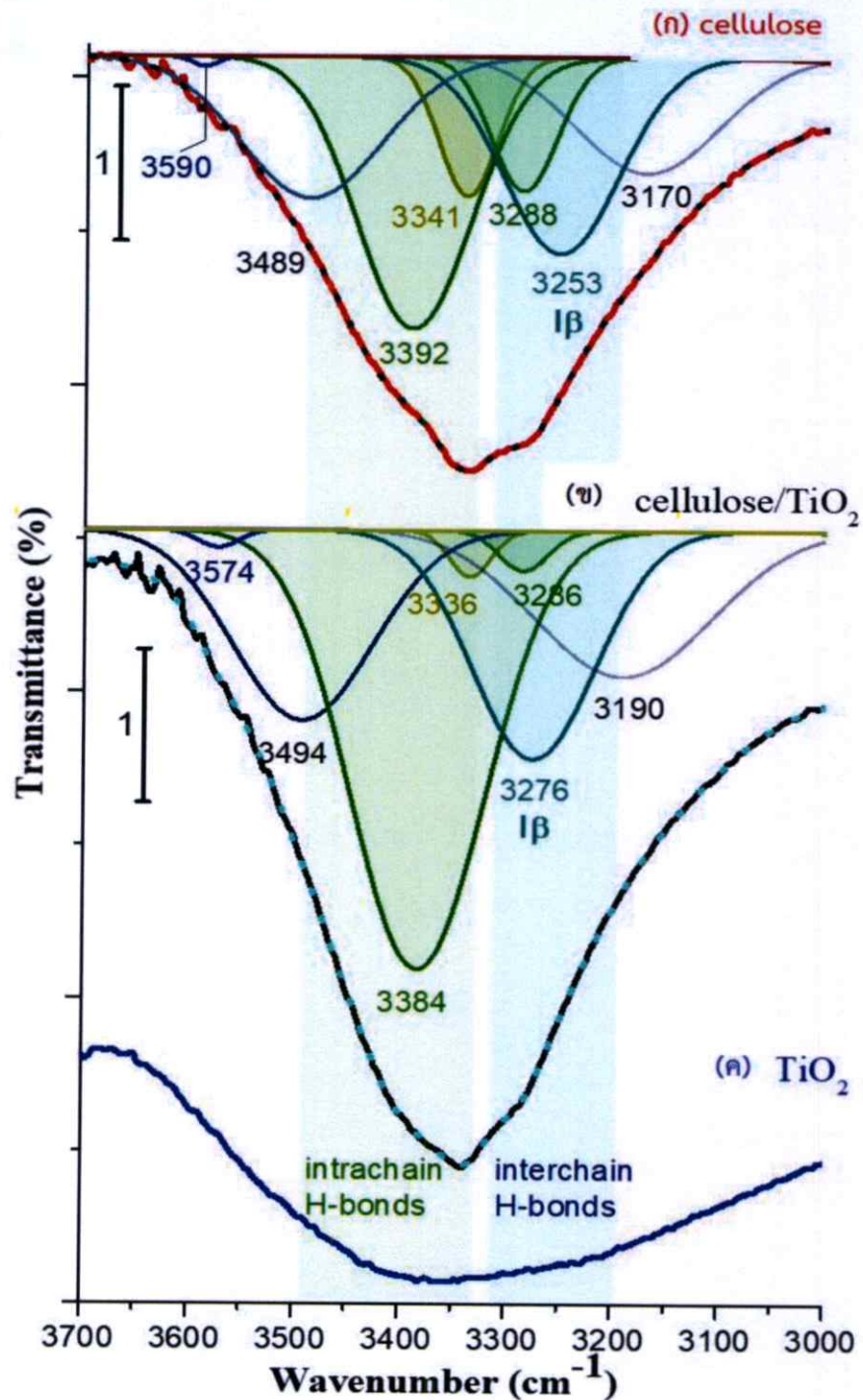
รูปที่ 4.20 แบบจำลองแถบพลังงานของวัสดุคอมโพสิตระหว่างเซลลูโลสกับไททาเนียมไดออกไซด์
P25

พบว่าไททาเนียมไดออกไซด์ดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นประมาณ 300 ถึง 380 นาโนเมตร ซึ่งสอดคล้องกับรังสีอัลตราไวโอเล็ตในย่าน ยูวีบีและเอ ในขณะที่เซลลูโลสดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นประมาณ 200 ถึง 250 นาโนเมตร ซึ่งสอดคล้องกับรังสีอัลตราไวโอเล็ตในย่านยูวีซี ดังนั้นเมื่อวัสดุคอมโพสิตระหว่างไททาเนียมไดออกไซด์กับเซลลูโลสมารวมกันจะทำให้มีการดูดกลืนรังสีอัลตราไวโอเล็ตได้ทั้งย่านยูวีเอ ยูวีบีและยูวีซี ซึ่งจากผลการทดลองทั้งหมดนี้เป็นการยืนยันว่าวัสดุคอมโพสิตที่สังเคราะห์ขึ้นมีความเหมาะสมต่อการนำไปใช้งานเป็นวัสดุสำหรับป้องกันรังสีอัลตราไวโอเล็ต และจากศึกษาการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด เพื่อดูอันตรกิริยาระหว่างไททาเนียมไดออกไซด์กับเซลลูโลสในวัสดุคอมโพสิต พบว่าที่เลขคลื่นประมาณ $3300\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ แสดงดังรูปที่ 4.21 ของวัสดุคอมโพสิตระหว่างไททาเนียมไดออกไซด์กับเซลลูโลสเลื่อนไปทางค่าที่สูงขึ้น เมื่อทำการ deconvoluted bands แสดงดังรูปที่ 4.22 เมื่อเทียบเซลลูโลสอย่างเดียว คือจากสัญญาณที่เลขคลื่นประมาณ 3489 cm^{-1} แสดงในรูป 4.22 (ก) เป็น 3494 cm^{-1} แสดงในรูปที่ 4.22 (ข) แสดงให้เห็นว่ามีอันตรกิริยา

ระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลบนพื้นผิวของเซลลูโลสกับพื้นผิวของไททาเนียมไดออกไซด์ ด้วยพันธะไฮโดรเจน



รูปที่ 4.21 การดูดกลืนรังสีอินฟราเรด FTIR ของ (ก) เซลลูโลสภายใต้เงื่อนไขการบดเชิงกลร่วมกรดซัลฟิวริกที่ปริมาณความเข้มข้น 20% (v/v) ที่ระยะเวลา 12 ชั่วโมง (ข) วัสดุคอมโพสิตระหว่างเซลลูโลสกับไททาเนียมไดออกไซด์ P25 และ (ค) ไททาเนียมไดออกไซด์ P25

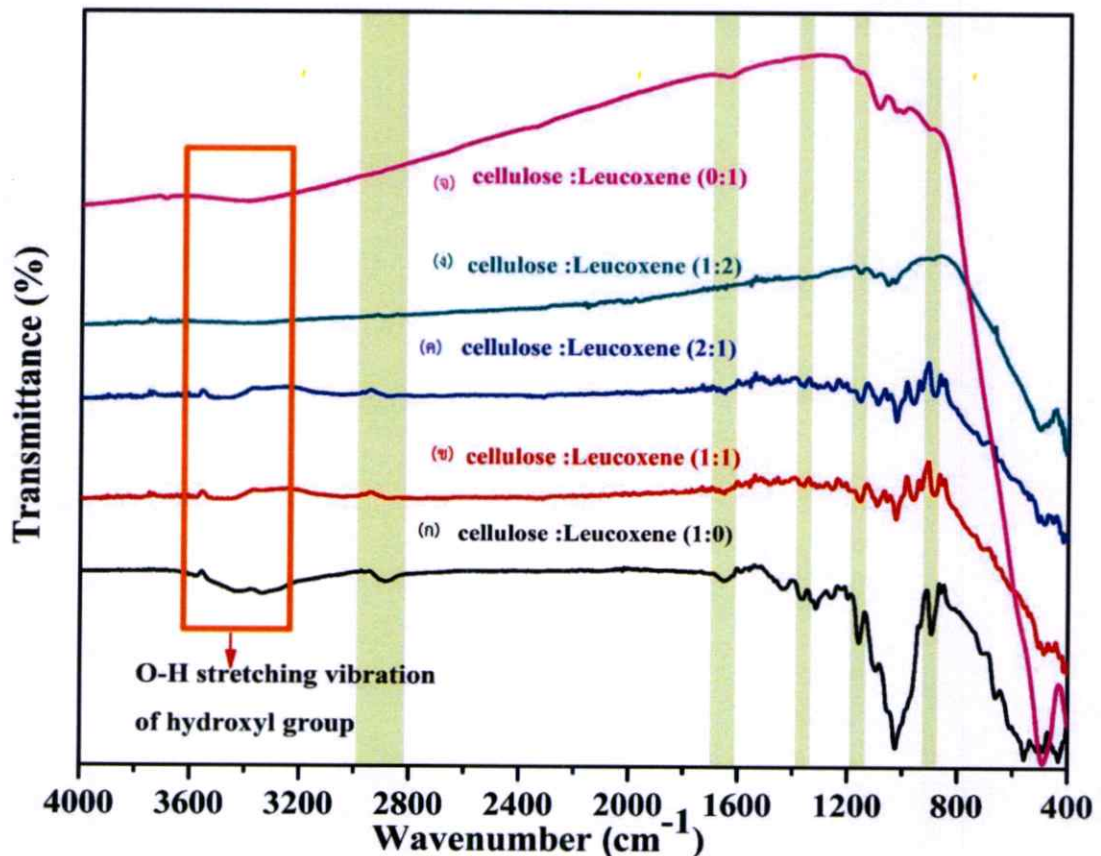


รูปที่ 4.22 การดูดกลืนรังสีอินฟราเรด FTIR ที่สัญญาณที่เลขคลื่นประมาณ 3,300 cm^{-1} ถึง 3,600 cm^{-1} ซึ่งสอดคล้องกับหมู่ไฮดรอกซิลและรูปแบบการสั้นของพันธะ O-H ในโหมด stretching ของ (ก) เซลลูโลสภายใต้เงื่อนไขการบดเชิงกลร่วมกรดซัลฟูริกที่ปริมาณความเข้มข้น 20% (v/v) ที่ระยะเวลา 12 ชั่วโมง (ข) วัสดุคอมโพสิตระหว่างเซลลูโลสกับไททาเนียมไดออกไซด์ P25 และ (ค) ไททาเนียมไดออกไซด์ P25

4.2.2 ผลของการเตรียมวัสดุนาโนคอมโพสิตของเซลลูโลสและไททานเนียมไดออกไซด์จากแร่ลูโคซีน

4.2.2.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วยเครื่อง Fourier Transform Infrared Spectroscopy

ผลของการเตรียมวัสดุนาโนคอมโพสิตของเซลลูโลสและไททานเนียมไดออกไซด์จากแร่ลูโคซีน ที่อัตราส่วนที่ต่างกันสเปกตรัมการดูดกลืน แสดงในรูปที่ 4.23 โดยตัวอย่าง (ก) อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อแร่ลูโคซีน (1:0) ตัวอย่าง (ข) อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อแร่ลูโคซีน (1:1) ตัวอย่าง (ค) อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อแร่ลูโคซีน (2:1) ตัวอย่าง (ง) อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อแร่ลูโคซีน (1:2) และตัวอย่าง (จ) อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อแร่ลูโคซีน (0:1)



รูปที่ 4.23 รูปแบบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด FTIR วัสดุนาโนคอมโพสิตของเซลลูโลสและไททานเนียมไดออกไซด์จากแร่ลูโคซีน ประกอบไปด้วยเงื่อนไขดังนี้ ตัวอย่าง (ก) อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อแร่ลูโคซีน (1:0) ตัวอย่าง (ข) อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อแร่ลูโคซีน (1:1) ตัวอย่าง (ค) อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อแร่ลูโคซีน (2:1) ตัวอย่าง (ง) อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อแร่ลูโคซีน (1:2) และตัวอย่าง (จ) อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อแร่ลูโคซีน (0:1)

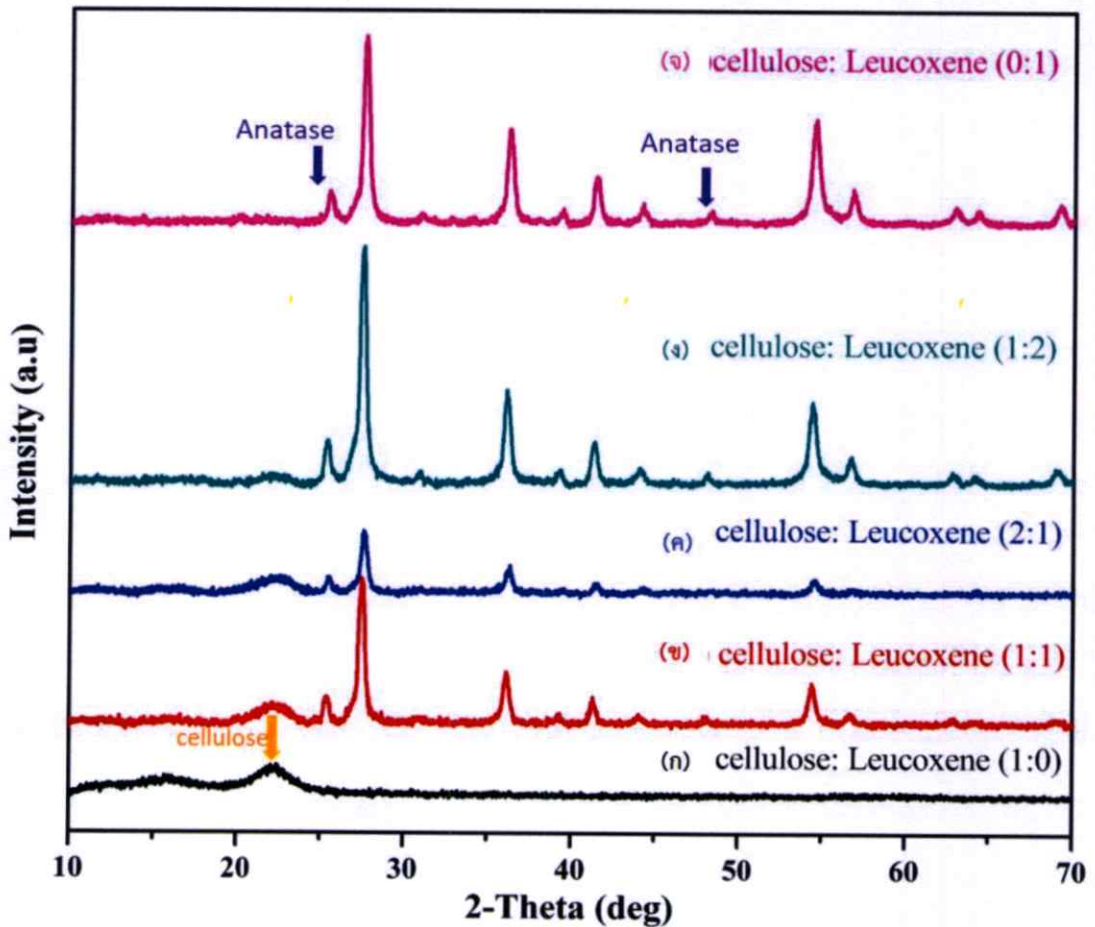
จากการวิเคราะห์รูปแบบการสั่นของสารตัวอย่างด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานฟอร์มสเปกโตรสโกปี โดยใช้แสงอินฟราเรดในช่วงเลขคลื่น $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ พบการเปลี่ยนแปลงรูปแบบของพีคหลักลักษณะเดียวกันกับคอมโพสิตของเซลลูโลสและไททานเนียมไดออกไซด์ P25 ดังนี้

ที่เลขคลื่นประมาณ $3,300 \text{ cm}^{-1}$ ถึง $3,600 \text{ cm}^{-1}$ ซึ่งสอดคล้องกับรูปแบบการสั่นของพันธะ O-H ในโหมด stretching ของหมู่ไฮดรอกซิล และสัญญาณที่เลขคลื่นประมาณ $2,800$ ถึง $2,900 \text{ cm}^{-1}$ สอดคล้องกับการสั่นของพันธะ C-H ในเซลลูโลสในโหมด stretching สัญญาณที่เลขคลื่นประมาณ 1647 cm^{-1} สอดคล้องกับการสั่นโหมด bending ของพันธะ O-H ของโมเลกุลของน้ำ สัญญาณที่เลขคลื่นประมาณ $1,370 \text{ cm}^{-1}$ สอดคล้องกับการสั่นในโหมด bending ของพันธะ CH_2 ซึ่งเป็นลักษณะของพอลิแซ็กคาไรด์ประเภทเซลลูโลส สัญญาณที่เลขคลื่นประมาณ $1,160 \text{ cm}^{-1}$ สอดคล้องกับการสั่นโหมด anti-asymmetric stretching ของพันธะ C-O และสัญญาณที่เลขคลื่นประมาณ 897 cm^{-1} สอดคล้องกับการสั่นโหมด deformation ของพันธะ glycosidic ที่ตำแหน่ง β -1,4 ซึ่งจากรูปแบบของพันธะที่กล่าวมาข้างต้นนั้นเป็นลักษณะของเซลลูโลส ซึ่งจากรูปแบบสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของตัวอย่าง (ข), (ค) และ (ง) ซึ่งเป็นวัสดุคอมโพสิตของเซลลูโลสและแร่ลูโคซีนนั้น สัญญาณที่เลขคลื่นประมาณ $2,900 \text{ cm}^{-1}$ $1,370 \text{ cm}^{-1}$ $1,160 \text{ cm}^{-1}$ และ 897 cm^{-1} พิจารณาการดูดกลืนจึงมีค่าลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณของแร่ลูโคซีนและจะไม่พบสัญญาณที่เลขคลื่นเหล่านี้ในตัวอย่างที่มีแค่แร่ลูโคซีนเพียงอย่างเดียวซึ่งแสดงในกราฟของตัวอย่าง (จ) เนื่องจากสัญญาณเหล่านี้เป็นรูปแบบการสั่นของโมเลกุลเซลลูโลส นอกจากนี้พบสัญญาณที่เลขคลื่นระหว่าง 400 cm^{-1} ถึง 800 cm^{-1} ซึ่งเป็นลักษณะพันธะของโลหะออกไซด์ (TiO_2) ซึ่งพบทั้งในเงื่อนไขของตัวอย่างแร่ลูโคซีน (กราฟ จ) และคอมโพสิตของเซลลูโลสและแร่ลูโคซีน (กราฟ ข, ค และ ง) ดังนั้นจึงเป็นการยืนยันรูปแบบพันธะของวัสดุคอมโพสิตที่เตรียมได้ว่ามีการมีอยู่และมีปฏิสัมพันธ์กันของหมู่ไฮดรอกซิลระหว่างโมเลกุลของเซลลูโลสและไททานเนียมไดออกไซด์ เนื่องจากพีคสัญญาณที่เลขคลื่นระหว่าง $3,300 \text{ cm}^{-1}$ ถึง $3,600$ ที่แสดงถึงการสั่นของกลุ่มไฮดรอกซิลที่มีพันธะไฮโดรเจนเชื่อมต่อกันระหว่างโมเลกุลทั้งภายในและภายนอกของเซลลูโลสนั้นมีการเลื่อนตำแหน่งการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดนั้นแสดงว่ามีปฏิสัมพันธ์กันระหว่างพื้นผิวของออกซิเจน และกลุ่มรอยต่อของโมเลกุลเซลลูโลสทั้งภายในและระหว่างโมเลกุลของเซลลูโลสกับไททานเนียมไดออกไซด์ด้วยพันธะไฮโดรเจนซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ S.X. Shu และคณะ [67]

4.2.2.2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

จากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของวัสดุนาโนคอมโพสิตของเซลลูโลสและแร่ลูโคซีน ซึ่งเป็นธรรมชาติที่มีไททานเนียมไดออกไซด์เป็นองค์ประกอบหลัก รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ แสดงดังรูปที่ 4.24 ภายใต้เงื่อนไขดังนี้ ตัวอย่าง (ก) อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อแร่ลูโคซีน (1:0) ตัวอย่าง (ข) อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อแร่ลูโคซีน (1:1) ตัวอย่าง (ค) อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อแร่ลูโคซีน (2:1) ตัวอย่าง (ง) อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อแร่ลูโคซีน (1:2) และตัวอย่าง (จ) อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อแร่ลูโคซีน (0:1) พบรูปแบบการเลี้ยวเบนที่เป็นลักษณะโครงสร้างผลึกของเซลลูโลสชนิดที่ 1 β ที่มีมุม 2θ

ที่ 16.5° และ 22.5° สอดคล้องกับระนาบผลึกที่ (110) และ (200) ซึ่งพบที่ตัวอย่างเซลลูโลส (กราฟของตัวอย่าง a) ซึ่งไม่พบรูปแบบการเลี้ยวเบนนี้ในกราฟของตัวอย่าง (จ) เนื่องจากเป็นตัวอย่างที่มีเพียงแร่ลูโคซินอย่างเดียว



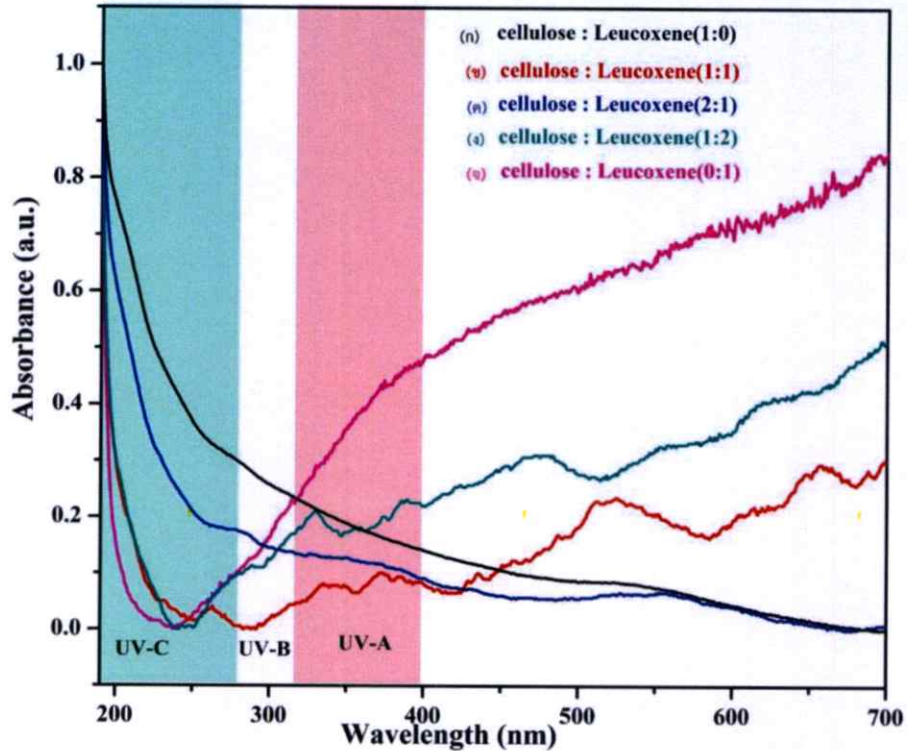
รูปที่ 4.24 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของวัสดุนาโนคอมโพสิตของเซลลูโลสและไททานเนียมไดออกไซด์จากแร่ลูโคซิน ประกอบไปด้วยเงื่อนไขดังนี้ ตัวอย่าง (ก) อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อแร่ลูโคซิน (1:0) ตัวอย่าง (ข) อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อแร่ลูโคซิน (1:1) ตัวอย่าง (ค) อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อแร่ลูโคซิน (2:1) ตัวอย่าง (ง) อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อแร่ลูโคซิน (1:2) และตัวอย่าง (จ) อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อแร่ลูโคซิน (0:1)

เมื่อพิจารณาตัวอย่างคอมโพสิตของเซลลูโลสและแร่ลูโคซิน ซึ่งคือกราฟของตัวอย่าง (ข), (ค) และ (ง) พบว่าความเข้มของพีคที่เป็นลักษณะโครงสร้างผลึกของเซลลูโลสลดลงเมื่อมีการเพิ่มสัดส่วนของแร่ลูโคซิน และพบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของคอมโพสิตที่เตรียมจากแร่ลูโคซิน ซึ่งมีตำแหน่งการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์คือ 2θ เท่ากับ 25.3° และ 48.0° ซึ่งสอดคล้องกับรูปแบบการ

เลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผลึกอนาเทสที่ระนาบ (110) และ (200) ตามลำดับ [JCPDS 01-071-1167] และตำแหน่งการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ 2θ เท่ากับ 27.3° , 36.1° , 39.2° , 41.2° , 44.0° , 54.1° , 56.6° , 62.7° และ 64.1° ซึ่งสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผลึกรูไทล์ในระนาบ (110), (101), (200), (111), (210), (211), (220), (002) และ (310) ตามลำดับ [JCPDS 01-075-1755] และความเข้มของพีคเพิ่มขึ้นเมื่อมีการเพิ่มสัดส่วนของแร่ลูโคซีนเพราะว่าแร่ลูโคซีนนั้นมีไททาเนียมไดออกไซด์เป็นองค์ประกอบร้อยละ 70 – 80 ซึ่งจากผลของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ แสดงให้เห็นว่าในการเตรียมวัสดุคอมโพสิตของเซลลูโลสและแร่ลูโคซีนนั้น พบโครงสร้างผลึกของเซลลูโลสชนิดที่ β โครงสร้างผลึกอนาเทสและรูไทล์ของไททาเนียมไดออกไซด์ที่เป็นองค์ประกอบหลักของแร่ลูโคซีน และเมื่อเพิ่มสัดส่วนของแร่ลูโคซีนพบว่าความเข้มพีคของโครงสร้างผลึกอนาเทสและรูไทล์ก็เพิ่มขึ้นตามลำดับ จึงเป็นการยืนยันได้ว่าการอยู่ด้วยกันของวัสดุคอมโพสิตของเซลลูโลสและไททาเนียมไดออกไซด์ ซึ่งสอดคล้องกับผลของการทำปฏิกิริยากันระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลของเซลลูโลสและไททาเนียมไดออกไซด์ด้วยพันธะไฮโดรเจน

4.2.2.3 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางแสงด้วยเทคนิคการดูดกลืนแสง ด้วยเครื่อง UV-Vis Spectrophotometer

ผลการดูดกลืนของแสงของวัสดุคอมโพสิตของเซลลูโลสและแร่ลูโคซีน แสดงดังรูปที่ 4.25 ภายใต้เงื่อนไขดังนี้ ตัวอย่าง (ก) อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อแร่ลูโคซีน (1:0) ตัวอย่าง (ข) อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อแร่ลูโคซีน (1:1) ตัวอย่าง (ค) อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อแร่ลูโคซีน (2:1) ตัวอย่าง (ง) อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อแร่ลูโคซีน (1:2) และตัวอย่าง (จ) อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อแร่ลูโคซีน (0:1) พบว่าตัวอย่าง (ก) ซึ่งเป็นเซลลูโลสเพียงอย่างเดียว มีค่าความเข้มการดูดกลืนแสงสูงที่สุดประมาณ 190-250 นาโนเมตร ซึ่งสอดคล้องกับความยาวคลื่นของรังสีอัลตราไวโอเล็ตในย่านยูวีซี ส่วนตัวอย่างคอมโพสิตของเซลลูโลสและแร่ลูโคซีน ตัวอย่าง (ข) (ค) และ (ง) จะมีย่านการดูดกลืนในย่านรังสีอัลตราไวโอเล็ต ยูวีซี ยูวีบี และยูวีเอ ที่ไม่สูงมากนักเมื่อเทียบกับ คอมโพสิตของเซลลูโลสและไททาเนียมไดออกไซด์ P25 ซึ่งแร่ลูโคซีนมีการดูดกลืนที่ค่อนข้างสูงในย่านแสงที่มองเห็น ดังแสดงในตัวอย่าง (จ) ที่มีเพียงแร่ลูโคซีนอย่างเดียว จากกราฟสเปกตรัมการดูดกลืน แสดงให้เห็นว่าวัสดุคอมโพสิตที่ได้จากการสังเคราะห์มีสเปกตรัมการดูดกลืนแสงในย่านยูวีเอ ยูวีบีและยูวีซี ที่ไม่สูงมากนัก แต่จะมีการดูดกลืนได้ดีในย่านแสงที่มองเห็น



รูปที่ 4.25 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของวัสดุนาโนคอมโพสิตของเซลลูโลสและไททานเนียม ไดออกไซด์จากแร่ลูโคซีน ประกอบไปด้วยเงื่อนไขดังนี้ ตัวอย่าง (ก) อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อแร่ลูโคซีน (1:0) ตัวอย่าง (ข) อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อแร่ลูโคซีน (1:1) ตัวอย่าง (ค) อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อแร่ลูโคซีน (2:1) ตัวอย่าง (ง) อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อแร่ลูโคซีน (1:2) และตัวอย่าง (จ) อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อแร่ลูโคซีน (0:1)

เมื่อพิจารณาการดูดกลืนในช่วงแสงที่มองเห็นที่มีความยาวคลื่น 400 - 700 นาโนเมตร พบว่าการดูดกลืนแสงของวัสดุเซลลูโลสเพียงอย่างเดียว กับอัตราส่วนของเซลลูโลสต่อแร่ลูโคซีน (2:1) มีการดูดกลืนที่ค่อนข้างต่ำ เมื่อเทียบกับอัตราส่วนของเซลลูโลสต่อแร่ลูโคซีน (1:2) และตัวอย่าง (จ) อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อแร่ลูโคซีน (0:1) ดังนั้นในการนำไปประยุกต์ใช้งานเป็นวัสดุป้องกันรังสีอัลตราไวโอเล็ต การมีอยู่ของทั้งเซลลูโลสและลูโคซีน น่าจะเป็นการเพิ่มสมบัติให้วัสดุดูดกลืนและป้องกันรังสีอัลตราไวโอเล็ตได้ดียิ่งขึ้น และจากรูปที่ 4.25 กราฟ (ข), (ค) และ (ง) เมื่อเปรียบเทียบปริมาณที่เหมาะสมของสัดส่วนระหว่างเซลลูโลสกับแร่ลูโคซีน (โดยน้ำหนัก) ผลปรากฏว่าเมื่อเติมปริมาณในอัตราส่วนที่ 1:1 นั้นยังคงมีการดูดกลืนในย่านรังสีอัลตราไวโอเล็ต ในขณะที่เดียวกันยังคงมีการส่องผ่านของแสงได้ดีในย่านแสงที่มองเห็น อีกด้วยแต่หากเปรียบเทียบถึงสมบัติการส่องผ่านแสงในช่วงแสงที่มองเห็น นั้นจะเห็นว่าคอมโพสิตของเซลลูโลสและไททานเนียมไดออกไซด์ P25 มีสมบัติการส่องผ่านแสงที่ดีกว่าคอมโพสิตของเซลลูโลสและแร่ลูโคซีน

4.3 การขึ้นรูปฟิล์มของวัสดุนาโนคอมโพสิตของเซลลูโลสและไททานเนียมไดออกไซด์ P25 และการขึ้นรูปฟิล์มของวัสดุนาโนคอมโพสิตของเซลลูโลสและไททานเนียมไดออกไซด์จากแร่ลูโคซีน โดยผสมกับเม็ดพลาสติก LDPE (Low density polyethylene)

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการขึ้นรูปฟิล์มของวัสดุคอมโพสิตจากโพลิเมอร์ชนิด Low density polyethylene (LDPE) โดยพลาสติกประเภทพอลิเอทิลีน (polyethylene) ที่มีความหนาแน่นต่ำ ($0.910 - 0.925 \text{ g/cm}^3$) มีความนิ่ม และยืดหยุ่นได้ดี ทนต่อการฉีกขาด มีความเหนียว ไม่กรอบแตกง่าย มีความโปร่งใส ไม่ว่องไวต่อสารเคมี ทนต่อการกร่อนและด่างได้ดี และมีความสามารถในการป้องกันการผ่านของความชื้นได้ดี ซึ่งในงานวิจัยนี้ทำการเตรียมฟิล์มของวัสดุนาโนคอมโพสิต 2 ชนิดคือ วัสดุนาโนคอมโพสิตของเซลลูโลสและไททานเนียมไดออกไซด์ P25 และวัสดุนาโนคอมโพสิตของเซลลูโลสและแร่ลูโคซีน มีรายละเอียดดังต่อไปนี้

4.3.1 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางแสงของฟิล์มวัสดุนาโนคอมโพสิตของเซลลูโลสและไททานเนียมไดออกไซด์ P25

หลังจากทำการผสมเม็ดพลาสติกกับวัสดุคอมโพสิตที่เตรียมได้แล้วนำไปขึ้นรูปฟิล์มด้วยเครื่อง twin screw extruder กับ ชุด cast film พบว่าลักษณะฟิล์มที่ได้ยังคงมีความโปร่งแสงอยู่เมื่อทำการสังเกตด้วยตาเปล่า ดังแสดงในรูปที่ 4.26 และจากการศึกษาสมบัติการการส่องผ่านแสงพบว่าผลของสเปกตรัมการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 190 ถึง 700 นาโนเมตร กราฟการส่องผ่านแสงแสดงในรูปที่ 4.27 พบว่าตัวอย่าง (ก) ซึ่งเป็นฟิล์มของพอลิเอทิลีน (LDPE) เพียงอย่างเดียวแสดงให้เห็นว่าการส่องผ่านของแสงในช่วงแสงที่มองเห็นได้ดี และยังคงมีการส่องผ่านแสงในย่านรังสีอัลตราไวโอเลตนั้นหมายความว่า LDPE เพียงอย่างเดียวไม่สามารถใช้เป็นฟิล์มป้องกันรังสีอัลตราไวโอเลตได้ ตัวอย่าง (ข) ซึ่งเป็นฟิล์มของเซลลูโลสเพียงอย่างเดียว พบว่ามีค่าส่องผ่านแสงในย่านแสงที่มองเห็นได้ดี และการส่องผ่านในย่านรังสีอัลตราไวโอเลตลดลง ส่วนตัวอย่างฟิล์มคอมโพสิตของเซลลูโลสและไททานเนียมไดออกไซด์จะมีการส่องผ่านแสงที่ลดลงในย่านรังสีอัลตราไวโอเลต ซึ่งรูปแบบการดูส่องผ่านแสงแสดงดังรูปที่ 4.27 ในกราฟของตัวอย่าง (ค), (ง) และ (จ) ส่วนตัวอย่าง (ฉ) พบค่าการส่องผ่านแสงในย่านรังสีอัลตราไวโอเลตลดลงอย่างมาก และเมื่อพิจารณาการส่องผ่านแสงในย่านแสงที่มองเห็น ที่ความยาวคลื่น 400-700 นาโนเมตร พบว่าการส่องผ่านแสงของตัวอย่างฟิล์ม LDPE เพียงอย่างเดียวมีการส่องผ่านดีที่สุดในนั้นหมายความว่ามีความใสที่สุด แต่ไม่มีสมบัติการดูดกลืนรังสีอัลตราไวโอเลต ดังนั้นในการนำไปประยุกต์ใช้งานเป็นวัสดุป้องกันรังสีอัลตราไวโอเลตนั้นการมีส่วนผสมของไททานเนียมไดออกไซด์ P25 จะสามารถดูดกลืนแสงในย่านรังสีอัลตราไวโอเลตได้ดี ส่วนการมีอยู่ของเซลลูโลสนั้น จะช่วยให้การกระจายตัวของไททานเนียมไดออกไซด์ P25 ดีขึ้นในตัวเมทริกซ์พอลิเมอร์ ซึ่งจะเห็นได้ว่าฟิล์มจะมีความโปร่งแสงหรือแสงทะลุผ่านได้ดีกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับฟิล์ม LDPE ที่ผสมกับไททานเนียมไดออกไซด์ P25 เพียงอย่างเดียว ดังนั้นการมีอยู่ของทั้งเซลลูโลสและไททานเนียมไดออกไซด์ น่าจะเป็นการเพิ่มสมบัติให้วัสดุดูดกลืนและป้องกันรังสีอัลตราไวโอเลตได้ดียิ่งขึ้น

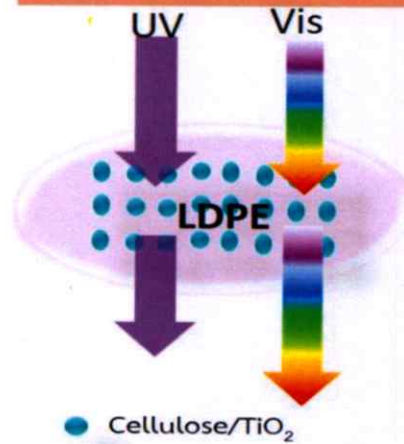
(ก)



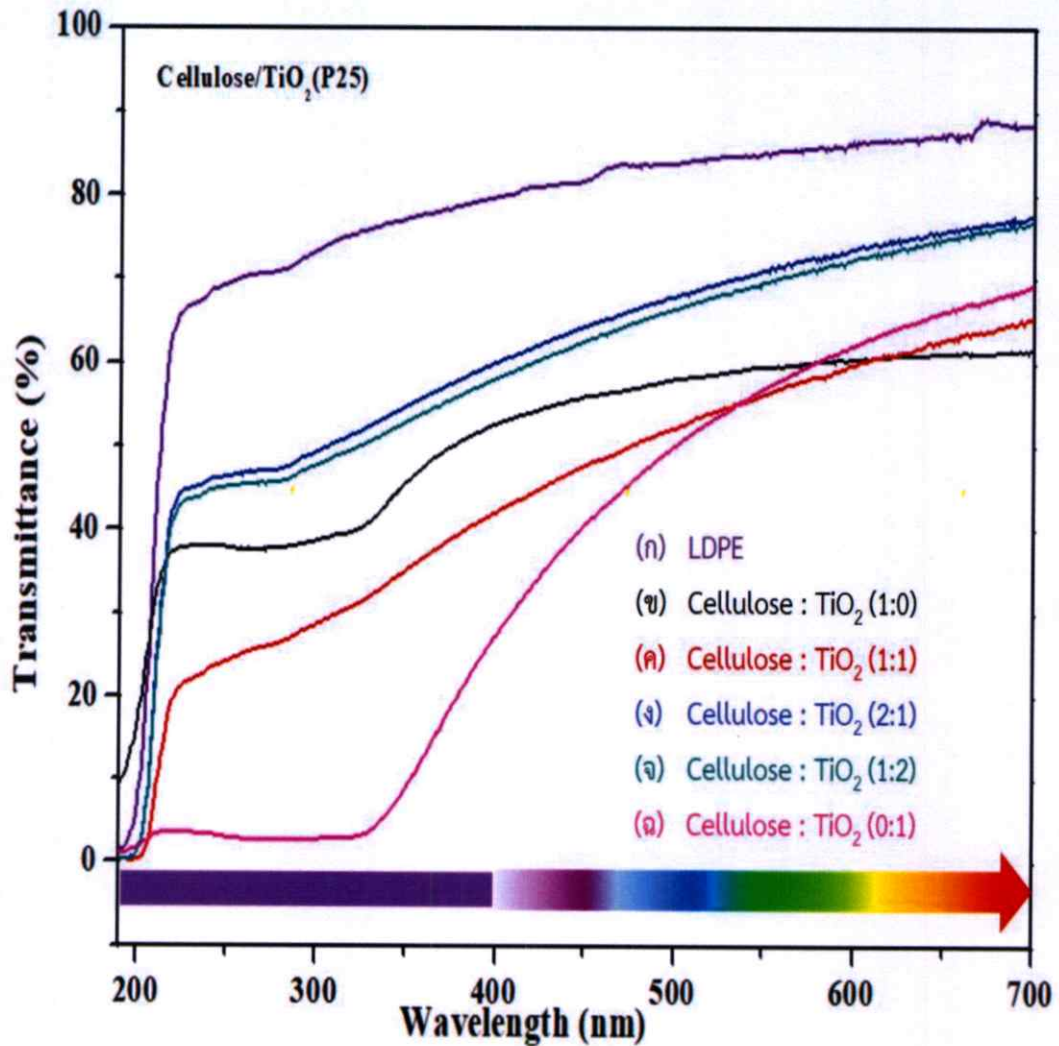
LDPE film



(ข)

Cellulose/TiO₂ composite film

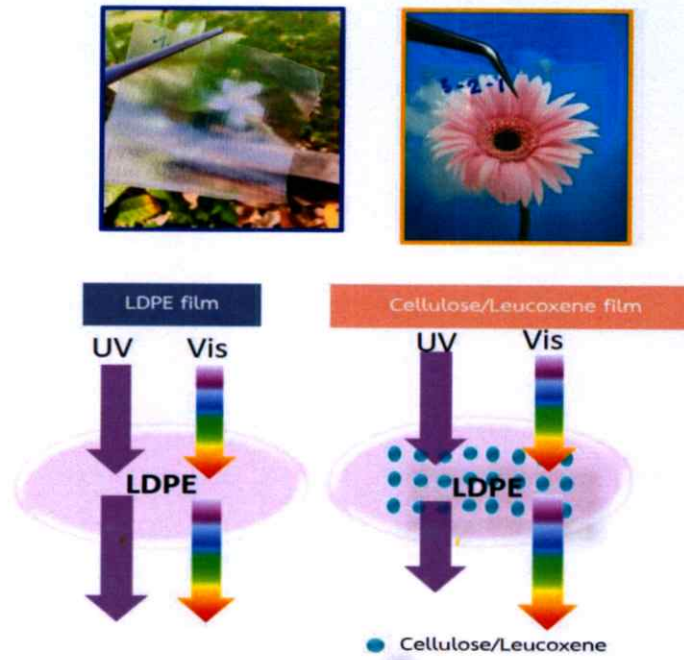
รูปที่ 4.26 फिल्मพอลิเอทิลีน (LDPE) (ก) และฟิล์มของวัสดุนาโนคอมโพสิตที่อัตราส่วนของ เซลลูโลสต่อไททานเนียมไดออกไซด์ P25 (1:1)



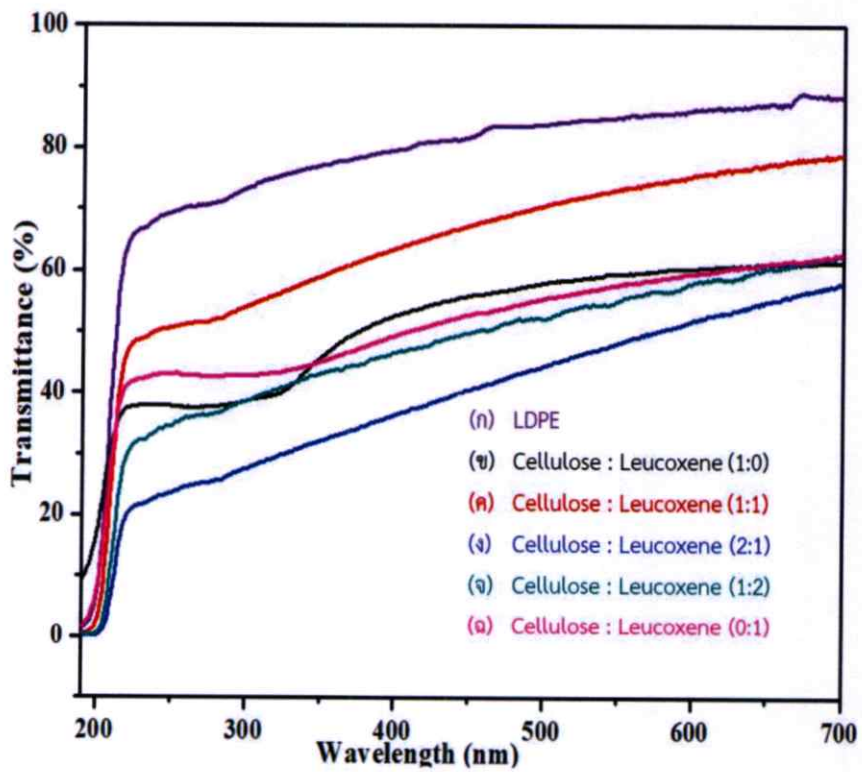
รูปที่ 4.27 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของฟิล์มวัสดุนาโนคอมโพสิตของเซลลูโลสและไททาเนียมไดออกไซด์ P25 ประกอบไปด้วยเงื่อนไขดังนี้ ตัวอย่าง (ก) ฟิล์มพอลิเอทิลีน(LDPE) ตัวอย่าง (ข) ฟิล์มของวัสดุนาโนคอมโพสิตที่อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อไททาเนียมไดออกไซด์ P25 (1:0) ตัวอย่าง (ค) ฟิล์มของวัสดุนาโนคอมโพสิตที่อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อไททาเนียมไดออกไซด์ P25 (1:1) ตัวอย่าง (ง) ฟิล์มของวัสดุนาโนคอมโพสิตที่อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อไททาเนียมไดออกไซด์ P25 (2:1) ตัวอย่าง (จ) ฟิล์มของวัสดุนาโนคอมโพสิตที่อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อไททาเนียมไดออกไซด์ P25 (1:2) และตัวอย่าง (ฉ) ฟิล์มของวัสดุนาโนคอมโพสิตที่อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อไททาเนียมไดออกไซด์ P25 (0:1)

4.3.2 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางแสงของฟิล์มวัสดุนาโนคอมโพสิตของเซลลูโลสและไททาเนียมไดออกไซด์จากแร่ลูโคซีน

เมื่อนำวัสดุคอมโพสิตที่เตรียมได้ไปขึ้นรูปฟิล์มด้วยเครื่อง twin screw extruder กับ ชุด cast film พบว่าลักษณะฟิล์มที่ได้ยังคงมีความโปร่งแสงอยู่เมื่อทำการสังเกตด้วยตาเปล่า ดังแสดงในรูปที่ 4.28 และศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสงพบว่าผลของสเปกตรัมการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 190 - 700 นาโนเมตร กราฟการดูดกลืนแสงแสดงในรูปที่ 4.29 พบว่าตัวอย่าง (ก) ซึ่งเป็นฟิล์มของพอลิเอทิลีน (LDPE) เพียงอย่างเดียวแสดงให้เห็นว่าการส่องผ่านของแสงได้ดีในช่วงแสงที่มองเห็น แต่ในความยาวคลื่นย่านรังสีอัลตราไวโอเลตนั้น LDPE เพียงอย่างเดียวไม่สามารถดูดกลืนได้ ตัวอย่าง (ข) ซึ่งเป็นฟิล์มของเซลลูโลสเพียงอย่างเดียว พบว่ามีค่าการส่องผ่านแสงในช่วง 200-250 นาโนเมตร ลดลง ในขณะที่เดียวกันในช่วงแสงที่มองเห็นก็ยังคงส่องผ่านแสงได้ดี ส่วนตัวอย่างฟิล์มคอมโพสิตของเซลลูโลสและแร่ลูโคซีนจะมีค่าการส่องผ่านแสง ในช่วง 200 - 350 นาโนเมตร มีค่าลดลง นั้นหมายความว่าสามารถป้องกันรังสีอัลตราไวโอเลตได้ แต่การป้องกันรังสีอัลตราไวโอเลตนั้นได้น้อยกว่าเมื่อเทียบกับไททาเนียมไดออกไซด์ P25 ซึ่งรูปแบบการส่องผ่านแสงของฟิล์มคอมโพสิตของเซลลูโลสและแร่ลูโคซีน แสดงดังรูปที่ 4.29 ในกราฟของตัวอย่าง (ค), (ง) และ (จ) ซึ่งการส่องผ่านแสงในย่านรังสีอัลตราไวโอเลตลดลงไม่มากนัก เนื่องจากผลทางโครงสร้างของลูโคซีนนั้นมีโครงสร้างเป็นรูโหลมากกว่าอนาเทสจึงทำให้การดูดกลืนรังสีอัลตราไวโอเลตดูดกลืนได้น้อยกว่าไททาเนียมไดออกไซด์ P25 และเมื่อพิจารณาการส่องผ่านของแสงที่มองเห็น ที่ความยาวคลื่น 400-700 นาโนเมตร พบว่าการส่องผ่านแสงของตัวอย่างฟิล์ม LDPE เพียงอย่างเดียวมีการส่องผ่านที่ดีที่สุดนั้นหมายความว่ามีความใสที่สุด แต่ไม่มีสมบัติการดูดกลืนรังสีอัลตราไวโอเลต แต่ถ้าสัดส่วนของแร่ลูโคซีนมากเกินไปทำให้ฟิล์มที่ได้ค่อนข้างขุ่น สีค่อนข้างเหลือง ดังนั้นในการนำไปประยุกต์ใช้งานเป็นวัสดุป้องกันรังสีอัลตราไวโอเลตจึงควรคำนึงถึงสัดส่วนที่เหมาะสมของวัสดุคอมโพสิตของเซลลูโลสและแร่ลูโคซีน จึงสรุปได้ว่าการนำไปประยุกต์ใช้งานเป็นวัสดุป้องกันรังสีอัลตราไวโอเลตนั้น การมีส่วนผสมของแร่ลูโคซีน จะสามารถดูดกลืนแสงในย่านรังสีอัลตราไวโอเลตได้ดีแต่น้อยกว่าไททาเนียมไดออกไซด์ P25 ส่วนการมีอยู่ของเซลลูโลสนั้น จะช่วยให้การกระจายตัวของไททาเนียมไดออกไซด์กระจายตัวดีขึ้นในตัวเมทริกซ์พอลิเมอร์



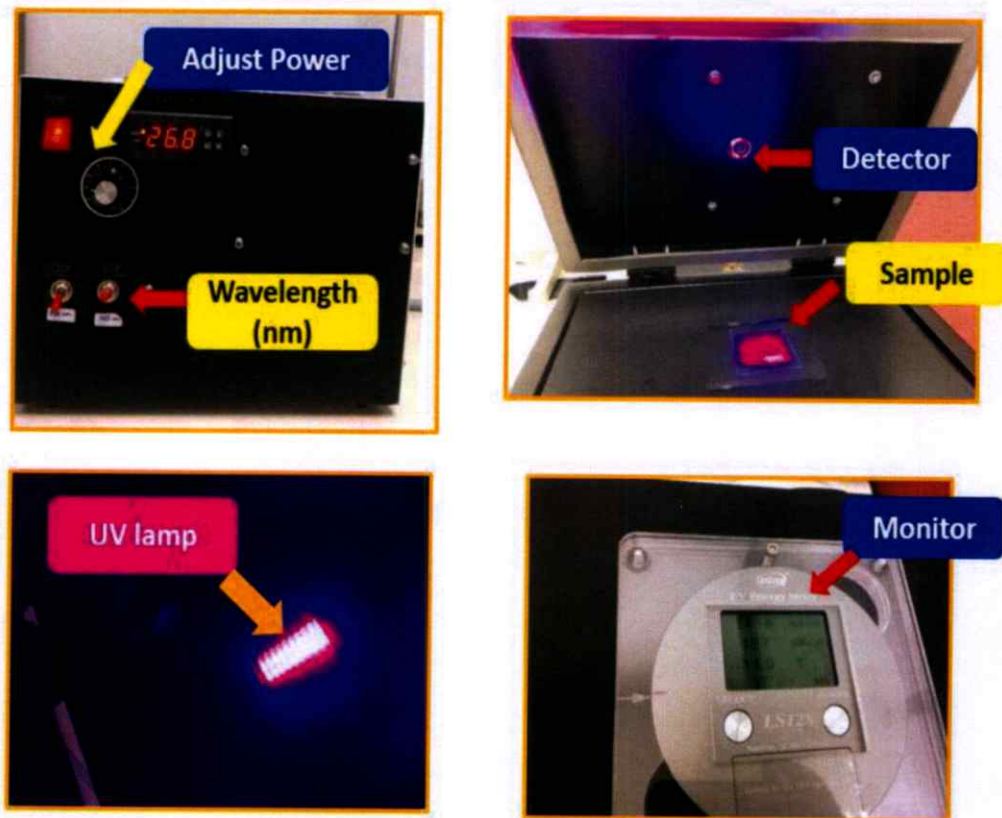
รูปที่ 4.28 फिल्मพอลิเอทิลีน (LDPE) (ก) และฟิล์มของวัสดุนาโนคอมโพสิตที่อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อแร้วูโคซีน (1:1)



รูปที่ 4.29 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของฟิล์มวัสดุนาโนคอมโพสิตของเซลลูโลสและแร้วูโค

รูปที่ 4.29 (ต่อ) ซีน ประกอบไปด้วยเงื่อนไขดังนี้ ตัวอย่าง (ก) फिल्मพอลิเอทิลีน (LDPE) ตัวอย่าง (ข) फिल्मของวัสดุคอมโพสิตที่อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อแร่ลูโคซีน (1:0) (ค) फिल्मของวัสดุคอมโพสิตที่อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อแร่ลูโคซีน (1:1) ตัวอย่าง (ง) फिल्मของวัสดุคอมโพสิตที่อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อแร่ลูโคซีน (2:1) ตัวอย่าง (จ) फिल्मของวัสดุคอมโพสิตที่อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อแร่ลูโคซีน (1:2) และตัวอย่าง (ฉ) फिल्मของวัสดุคอมโพสิตที่อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อแร่ลูโคซีน (0:1)

จากนั้นงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษสมบัติทางแสงของฟิล์มคอมโพสิตของวัสดุที่เตรียมได้ด้วยชุดทดสอบการวัดความเข้มของรังสีอัลตราไวโอเล็ตที่พัฒนาขึ้นแสดงดังรูปที่ 4.30 โดยศึกษาการดูดกลืนรังสีอัลตราไวโอเล็ตที่ความยาวคลื่น 365 นาโนเมตร ของฟิล์มคอมโพสิตของเซลลูโลสและไททานเนียมไดออกไซด์ และฟิล์มคอมโพสิตของเซลลูโลสและแร่ลูโคซีน ที่ผสมกับเม็ดพลาสติก LDPE เทียบกับฟิล์มของ LDPE อย่างเดียว ผลการทดสอบแสดงในตารางที่ 4.4



รูปที่ 4.30 ชุดทดสอบการวัดความเข้มของรังสีอัลตราไวโอเล็ตด้วยเครื่องที่พัฒนาขึ้น

ตารางที่ 4.4 ค่าความเข้มของรังสีอัลตราไวโอเล็ตของฟิล์มคอมโพลีเมอร์เซลลูโลสและไททานเนียมไดออกไซด์ P25 และค่าความเข้มของรังสีอัลตราไวโอเล็ตของฟิล์มคอมโพลีเมอร์เซลลูโลสและแร้วลูโคซีน โดยผสมกับเม็ดพลาสติก LDPE และอัตราส่วนการลดลงของการดูดกลืนรังสีอัลตราไวโอเล็ต (ร้อยละ) โดยที่ I_0 คือค่าความเข้มของรังสีอัลตราไวโอเล็ตขณะไม่มีสารตัวอย่าง

Voltage (Volt)	I_0 mW/cm ²	Condition of cellulose : TiO ₂	I_LDPE	$(I_0-I)/I_0*100$	I_LDPE	$(I_0-I)/I_0*100$
			(cellulose+P25)		(cellulose+Leucoxene)	
20	37	0:0	33	10.81	33	10.81
	37	1%wt (TiO ₂)	20	45.95	29	21.62
	37	1%wt(cellulose)	26	29.73	33	29.73
	37	1:2	31	16.21	25	32.34
	38	1:1	25	34.43	30	21.05
	38	2:1	32	13.51	27	27.02

จากตารางที่ 4.4 ผลการวัดค่าความเข้มรังสีอัลตราไวโอเล็ตที่แต่ละเงื่อนไขต่างๆพบว่า ฟิล์มที่มีพอลิเอทิลีน (LDPE) เพียงอย่างเดียว นั้น มีค่าความเข้มของรังสีอัลตราไวโอเล็ต เท่ากับ 33 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร (mW/cm²) และผลของฟิล์มของวัสดุคอมโพลีเมอร์ของเซลลูโลสต่อไททานเนียมไดออกไซด์ P25 ที่อัตราส่วนต่างกัน ดังนี้ (0:1) (1:0) (1:2) (1:1) และ(2:1) มีค่าความเข้มของรังสีอัลตราไวโอเล็ตที่ทะลุผ่านฟิล์ม เท่ากับ 20 mW/cm² 26 mW/cm² 31 mW/cm² 25 mW/cm² และ 32 mW/cm² ตามลำดับ และเมื่อคำนวณอัตราส่วนการลดลงของการดูดกลืนรังสีอัลตราไวโอเล็ตของฟิล์มที่มีพอลิเอทิลีน (LDPE) เพียงอย่างเดียวพบว่าลดลง 10.81% และอัตราส่วนการลดลงของการดูดกลืนรังสีอัลตราไวโอเล็ต ของฟิล์มของวัสดุคอมโพลีเมอร์ของเซลลูโลสต่อไททานเนียมไดออกไซด์ P25 ที่อัตราส่วนต่างกัน ดังนี้ (0:1) (1:0) (1:2) (1:1) และ(2:1) ลดลง 45.95% 29.73% 16.21% 34.43% และ 13.51% ตามลำดับ และค่าความเข้มของรังสีอัลตราไวโอเล็ตที่ทะลุผ่านฟิล์มของวัสดุคอมโพลีเมอร์ของเซลลูโลสต่อลูโคซีนที่อัตราส่วนต่างกัน ดังนี้ (0:1) (1:0) (1:2) (1:1) และ(2:1) มีค่าเท่ากับ 29 mW/cm² 33 mW/cm² 25 mW/cm² 30 mW/cm² และ 27 mW/cm² ตามลำดับ และเมื่อคำนวณอัตราส่วนการลดลงของการดูดกลืนรังสีอัลตราไวโอเล็ตพบว่าฟิล์มของวัสดุคอมโพลีเมอร์ของเซลลูโลสต่อลูโคซีนที่อัตราส่วนต่างกัน ดังนี้ (0:1) (1:0) (1:2) (1:1) และ(2:1) มีค่าลดลง 21.62% 29.73% 32.34% 21.05% และ 27.02% ตามลำดับ ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับค่าการดูดกลืนที่วัดด้วยเครื่อง UV-vis spectrophotometer และวัสดุคอมโพลีเมอร์ของฟิล์มของเซลลูโลสและไททานเนียมไดออกไซด์ P25 และฟิล์มคอมโพลีเมอร์ของเซลลูโลสและแร้วลูโคซีนนั้นมีสมบัติในการดูดกลืนรังสีอัลตราไวโอเล็ตซึ่งพบว่าที่สัดส่วนของฟิล์มของวัสดุคอมโพลีเมอร์ของเซลลูโลสต่อไททานเนียมไดออกไซด์ P25 ที่อัตราส่วน

(1:1) มีค่าการลดลงของการดูดกลืนรังสีอัลตราไวโอเล็ตมากที่สุดถึง 34.43% ซึ่งมากกว่าอัตราส่วนการลดลงของการดูดกลืนรังสีอัลตราไวโอเล็ตพบของฟิล์มของวัสดุคอมโพสิตของเซลลูโลสต่อลูโคซิน เนื่องจากผลทางโครงสร้างของไททานเนียมไดออกไซด์ P25 มีสัดส่วนของอนาเทสมากกว่ารูไทล์ จึงทำให้การดูดกลืนรังสีอัลตราไวโอเล็ตดูดกลืนได้ดีกว่าของฟิล์มที่มีลูโคซินเป็นส่วนผสม จากผลดังกล่าวเป็นการยืนยันว่าการมีส่วนผสมของไททานเนียมไดออกไซด์ P25 และแร่ลูโคซินนั้นช่วยให้ฟิล์มของคอมโพสิตดูดกลืนแสงในย่านรังสีอัลตราไวโอเล็ตได้ดี

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้ได้ทำการสกัดวัสดุนาโนเซลลูโลสจากวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรจากชานอ้อย และสกัดวัสดุนาโนจากแร่ลูโคซีน โดยในส่วนของสกัดนาโนเซลลูโลสเตรียมด้วยกระบวนการบดเชิงกลร่วมกรดซัลฟูริกปริมาณความเข้มข้น 20% (v/v) โดยใช้ระยะเวลาในการบด 12 ชั่วโมง ความเร็วรอบ 180-200 รอบต่อนาที พบว่าในกระบวนการบดเชิงกลร่วมกรดเพิ่มประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยาทำให้กรดสามารถเข้าถึงการย่อยเส้นใยได้ง่ายและรวดเร็วยิ่งขึ้น ซึ่งจากผลทางสัณฐานวิทยาพบว่าเซลลูโลสที่ได้จากกระบวนการนี้เรียกว่า เส้นใยนาโนเซลลูโลส (cellulose nanofibril) ขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใยมีขนาดประมาณ 14 นาโนเมตร และในส่วนของ การเตรียมวัสดุนาโนโดยการสกัดไททานเนียมไดออกไซด์นั้นเตรียมด้วยกระบวนการบดเชิงกลโดยใช้แร่ลูโคซีนเป็นสารตั้งต้นพบว่าวัสดุที่สังเคราะห์ได้มีขนาดประมาณ 50 นาโนเมตร หลังจากนั้นเตรียมวัสดุคอมโพสิตของเซลลูโลสและวัสดุโครงสร้างนาโนไททานเนียมไดออกไซด์ P25 และเตรียมวัสดุคอมโพสิตของเซลลูโลสและวัสดุนาโนจากแร่ลูโคซีนเพื่อขึ้นรูปฟิล์มด้วยเครื่อง twin screw extruder กับ ชุด cast film โดยทำการขึ้นรูปฟิล์มของวัสดุคอมโพสิตจากโพลีเอทิลีนชนิด Low density polyethylene ลักษณะฟิล์มที่ได้ยังคงมีความโปร่งใสอยู่เมื่อทำการสังเกตด้วยตาเปล่า และศึกษาสมบัติทางแสงของฟิล์มวัสดุคอมโพสิตที่เตรียมได้ ด้วยเครื่อง UV-Vis Spectrophotometer นั้นพบว่าจากผลการวิเคราะห์ทางแสงของวัสดุคอมโพสิตเซลลูโลสและไททานเนียมไดออกไซด์ และวัสดุคอมโพสิตของเซลลูโลสและวัสดุนาโนจากแร่ธรรมชาติทั้งสองชนิดได้ผลการวิเคราะห์ที่มีการดูดกลืนแสงในย่านรังสีอัลตราไวโอเล็ตในย่านยูวีเอและยูวีบีของวัสดุโครงสร้างนาโนที่สกัดจากแร่ลูโคซีนซึ่งมีไททานเนียมไดออกไซด์เป็นองค์ประกอบหลัก และมีการดูดกลืนแสงในย่านรังสีอัลตราไวโอเล็ตในย่านยูวีซีของเซลลูโลสอีกทั้งการมีอยู่ของเซลลูโลสยังช่วยเพิ่มการกระจายตัวของไททานเนียมไดออกไซด์ให้เพิ่มมากขึ้นในวัสดุหลักพอลิเมอร์และสามารถสร้างพันธะกับพอลิเมอร์ได้โดยสามารถเป็นตัวประสานวัสดุนาโนอินทรีย์กับพอลิเมอร์ จึงเหมาะแก่การนำไปประยุกต์ใช้งานเพื่อเป็นวัสดุป้องกันรังสีอัลตราไวโอเล็ต

5.2 ข้อเสนอแนะ

ในขั้นตอนการเตรียมวัสดุคอมโพสิตจากวัสดุที่สังเคราะห์ได้ระหว่างเซลลูโลสและไททานเนียมไดออกไซด์ในส่วนของขึ้นรูปฟิล์มกับเม็ดพลาสติก LDPE ค่อนข้างยากเนื่องจากควบคุมความหนาของฟิล์มได้ยากทำให้ฟิล์มที่ได้มีความหนาฟิล์มที่ไม่สม่ำเสมอ

เอกสารอ้างอิง

- [1] รังสีอัลตราไวโอเล็ต/รังสียูวี และอันตรายจากรังสียูวี สืบค้นจาก <https://www.siamchemi.com>
- [2] Mauricio E. Calvo, José R. Castro Smirnov and Hernán Míguez, “Novel approaches to flexible visible transparent hybrid films for ultraviolet protection”, **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, vol. 50 (2012), pp. 945–956.
- [3] K. Zuk-Golaszewska, M.K. Upadhyaya and J. Golaszewski, “The effect of UV-B radiation on plant growth and development”, **Plant soil environ**, vol.49 (2003), pp. 135-140.
- [4] Fei Liu, Long Jiang and Shuying Yang, “Ultra-violet degradation behavior of polymeric backsheets for photovoltaic modules”, **Solar Energy**, vol.108 (2014), pp. 88-100.
- [5] Takao Ugai, “Evaluation of Sustainable Roof from Various Aspects and Benefits of Agriculture Roofing in Urban Core”, **Procedia - Social and Behavioral Sciences**, vol.216 (2016), pp. 850-860.
- [6] Castellano S, Scarascia Mugnozza, G, Russo G, Briassoulis D, Mistrionis A, Hemming S and Waaijenberg D, “Plastic nets in agriculture a general review of types and applications”, **Applied Engineering in Agriculture**, vol.24 (2008), pp. 799-808.
- [7] David Cheneler and James Bowen, “Degradation of polymer films”, *Soft Matter*, vol.9 (2013), pp. 344-358.
- [8] Stabilizing agricultural films: a question of balance. *Plastics, Additives and Compounding*, vol.5 (2003), pp. 20–23.
- [9] Junli Ren, Shuaiyang Wang, Cundian Gao, Xiaofeng Chen, Weiyang Li and Feng Peng, “TiO₂-containing PVA/xylan composite films with enhanced mechanical properties, high hydrophobicity and UV shielding performance”, **Cellulose**, vol.22 (2015), pp. 593–602.
- [10] Ankita Hazarika and Tarun K Maji, “Synergistic Effect of Nano-TiO₂ and Nanoclay on the Ultraviolet Degradation and Physical Properties of Wood Polymer Nanocomposites”, **Industrial & Engineering Chemistry Research**, vol.52 (2013), pp. 13536–13546.
- [11] Biplab K. Deka, Manabendra Mandal, and Tarun K. Maji, “Effect of Nanoparticles on Flammability, UV Resistance, Biodegradability, and Chemical Resistance of Wood Polymer

- Nanocomposite”, **Industrial & Engineering Chemistry Research**, vol. 51 (2012), pp. 11881–11891.
- [12] J. Y. Huang, S. H. Li, M. Z. Ge, L. N. Wang, T. L. Xing, G. Q. Chen, X. F. Liu, S. S. Al-Deyab, K. Q. Zhang, T. Chen and Y. K. Lai, “Robust superhydrophobic TiO₂@fabrics for UV shielding, self-cleaning and oil–water separation”, **Journal of Materials Chemistry**, vol.3 (2015), pp. 2825-2832.
- [13] Zexu Hu, Lili Li, Bin Sun, Si Meng, Long Chen and Meifang Zhu, “Effect of TiO₂@SiO₂ nanoparticles on the mechanical and UV-resistance properties of polyphenylene sulfide fibers”, **Progress in Natural Science: Materials International**, vol.25 (2015), pp. 310–315.
- [14] Ning Lin and Alain Dufresne, “Nanocellulose in biomedicine: Current status and future prospect”, **European Polymer Journal**, vol.59 (2014), pp. 302–325.
- [15] Yan Li, Milo Lin, and James W. Davenport, “Ab Initio Studies of Cellulose I: Crystal Structure, Intermolecular Forces, and Interactions with Water”, **journal of physical chemistry c**, vol. 115 (2011), pp. 11533–11539.
- [16] Claudia D. Simãoa, Juan S. Reparaza, Markus R. Wagnera, Bartłomiej Graczykowski, Martin Kreuzer, Yasser B. Ruiz-Blanco, Yamila García, Jani-Markus Malho, Alejandro R. Goñid, Jouni Ahopelto and Clivia M. Sotomayor Torres, “Optical and mechanical properties of nanofibrillated cellulose: Toward a robust platform for next-generation green technologies”, **Carbohydrate Polymers**, vol.126 (2015), pp. 40-46.
- [17] W. Mekprasart, N. Vittayakorn and W. Pecharapa, “Ball-milled CuPc/TiO₂ hybrid nanocomposite and its photocatalytic degradation of aqueous Rhodamine B”, **Materials Research Bulletin**, vol.47 (2012), pp.3114–3119
- [18] http://www.mun.ca/biology/desmid/brian/BIOL2060/BIOL2060-01-06/03_25.jpg
- [19] Robert J. Moon, Ashlie Martini, John Nairn, John Simonsen and Jeff Youngblood, “Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites”, **Chemical Society Reviews**, vol. 40 (2011), pp. 3941–3994.
- [20] Azis, A.A., Rusin, M. and Mokhtar, “Preparation of cellulose from oil palm empty fruit bunches via ethanol digestion: effect of acid and alkali catalysts”, **Journal of Oil Palm Research**, Vol. 14 (2002), pp. 9-14.
- [21] Shahabaldin Rezanía, Mohd Fadhil Md Din, Shaza Eva Mohamad,

- Johan Sohaili, Shazwin Mat Taib, "Review on Pretreatment Methods and Ethanol Production from Cellulosic Water Hyacinth", **BioResources**, vol. 12 (2017), pp. 2108-2124.
- [22] Ye Sun and Jiayang Cheng, Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review, **Bioresource Technology**, vol. 83 (2002), pp. 1-11.
- [23] M.Y. Harun, A.B. Dayang Radiah, Z. Zainal Abidin and R. Yunus, "Effect of physical pretreatment on dilute acid hydrolysis of water hyacinth (*Eichhornia crassipes*)", **Bioresource Technology**, vol. 102 (2011), pp. 5193-5199.
- [24] Elia Tomas-Pejo, Mercedes Ballesteros and Jose Miguel Oliva Dominguez, "Realistic approach for full-scale bioethanol production from lignocellulose: A review", **Journal of scientific and industrial research**, vol. 67, pp. 874-884.
- [25] Parveen Kumar, Diane M. Barrett, Michael J. Delwiche and Pieter Stroeve, "Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production", **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Vol. 48 (2009), pp. 3713-3729.
- [26] Mustafa Balat, "Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: A review", **Energy Conversion and Management**, vol. 52 (2011), pp. 858-875.
- [27] Chen BoYuan, Chen ShiaoWei and Wang HanTsungChen, "Use of different alkaline pretreatments and enzyme models to improve low-cost cellulosic biomass conversion", **Biomass and Bioenergy**, vol. 39, pp. 182-191.
- [28] นันทิกา คล้ายชม, เพ็ญจิตร ศรีนพคุณ และอนุสิษฐ์ ณะพิมพ์เมธา, 2554, การผลิตน้ำตาลรีดิวส์จากซางข้างฟางหวานโดยกระบวนการ ไฮโดรไลซิสด้วยกรด, วิศวกรรมสาร มก. 24: 91-102.
- [29] Mehdi Dashtban, Heidi Schraft and Wensheng Qin, "Fungal bioconversion of lignocellulosic residues; opportunities & perspectives", **International Journal of Biological Sciences**, vol. 5(2009), pp. 578-595.
- [30] Tiffany Abitbol, Yifeng Cao, Amit Rivkin and Yuval Nevo, "Nanocellulose, a tiny fiber with huge applications", **Current Opinion in Biotechnology**, vol. 39 (2016), pp. 76-88.
- [31] PÄR O. PETERSSON, ROBERT W. TORGET, ROBERT EKLUND, QIAN XIANG, Y. Y. LEE, AND GUIDO ZACCHI, "Simplistic Modeling Approach to Heterogeneous Dilute-Acid Hydrolysis of Cellulose Microcrystallites", vol. 106 (2003), pp. 105-108.

- [32] Maryam Rahimi, Takuya Tsuzuki, Richard J. Brown and Thomas J. Rainey, "A comparison of cellulose nanocrystals and cellulose nanofibres extracted from bagasse using acid and ball milling methods", **Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology**, vol.7 (2016), pp. 1-9.
- [33] <http://www.tut.fi/en/about-tut/news-and-events/X157407C4>
- [34] <http://www.nipponpapergroup.com/english/research/organize/cnf.html>
- [35] N. El-Hazek, R. El-Sheikh, T. A. Lasheen and Salah A. Zaki, "Hydrometallurgical criteria for TiO₂ leaching from Rosetta ilmenite by hydrochloric acid", **Hydrometallurgy**, vol. 87 (2007), pp. 45-50.
- [36] Omkar S.Kushwaha, C.V.Avadhani and R.P.Singh, "Preparation and characterization of self-photostabilizing UV-durable bionanocomposite membranes for outdoor applications" **Carbohydrate Polymer**, vol. 123 (2015), pp.164-173.
- [37] Y. Chujo, "Organic-Inorganic Nano-Hybrid Materials", **The Micrometrics**, vol.25 (2007), pp. 255-260.
- [38] วิรัช เลิศพรหม. ปัจจัยที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพการบำบัดด้วยโมเมนต์. [Online]. Available: eng.sut.ac.th/ceramic/old/article/20.pdf
- [39] <https://nptel.ac.in/courses/102103044/module2/lec10/3.html>
- [40] <https://keit.co.uk/rugged-ftir-spectroscopy-technology/>
- [41] http://tap.iop.org/atoms/xray/530/page_47297.html
- [42] Antoni W., Morawski Ewelina, Kusiak-Nejman, Jacek Przepiórski, Roksana Kordala and Juliusz Pernak, "Cellulose-TiO₂ nanocomposite with enhanced UV-Vis light absorption", **Cellulose**, vol.20 (2013), pp. 1293-1300.
- [43] ยุพดี เผ่าพันธ์ (ม.ป.ป.). กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน. สืบค้นจาก www2.rdi.ku.ac.th/newweb/cl/knowledge/semelctronsource_onweb.pdf
- [44] SEM (ออนไลน์), (2016), สืบค้นจาก: <http://media-2.web.britannica.com/eb-media/88/113688-004-B14FDB14.gif>
- [45] <http://www.il.mahidol.ac.th/>
- [46] Mohamad Azuwa Mohamed, Juhana Jaafar, Wan Norharyati and Zul Adlan Mohd Hir, "Regenerated Cellulose Membrane as bio-template for in-situ growth of visible-light driven C-modified mesoporous titania", **Carbohydrate Polymers**, vol.146 (2016), pp. 166-173.

- [47] http://faculty.sdmiramar.edu/fgarces/LabMatters/Instruments/UV_Vis/Cary50.htm
- [48] W T Wulandari, A Rochliadi and I M Arcana, "Nanocellulose prepared by acid hydrolysis of isolated cellulose from sugarcane bagasse", **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, 107(2016): 012045 (7pp).
- [49] Junli Ren, Shuaiyang Wang, Cundian Gao, Xiaofeng Chen, Weiying Li and Feng Peng, "TiO₂-containing PVA/xylan composite films with enhanced mechanical properties, high hydrophobicity and UV shielding performance", **Cellulose**, vol.22 (2015), pp. 593–602.
- [50] Juho Antti Sirviö, Miikka Visanko, Juha P. Heiskanen and Henrikki Liimatainen, "UV-absorbing cellulose nanocrystals as functional reinforcing fillers in polymer nanocomposite films", **Journal of Materials Chemistry A**, vol.4 (2016), pp. 6368-6375
- [51] Jian Zeng, Shilin Liu, Jie Cai, and Lina Zhang, "TiO₂ Immobilized in Cellulose Matrix for Photocatalytic Degradation of Phenol under Weak UV Light Irradiation", **The Journal of Physical Chemistry C**, vol.114 (2010), pp. 7806–7811.
- [52] Antoni W, Morawski Ewelina, Kusiak-Nejman, Jacek Przepiórski, Roksana Kordala and Juliusz Pernak, "Cellulose-TiO₂ nanocomposite with enhanced UV-Vis light absorption", **Cellulose**, vol. 20(2013), pp. 1293–1300.
- [53] Xianhong Ouyang, Wenya Wang, Qipeng Yuan, Shuangxi Li, Qiuxiang Zhang and Pengxiang Zhaoc, "Improvement of lignin yield and purity from corncob in the presence of steam explosion and liquid hot pressured alcohol", **RSC Advances**, vol. 5 (2015), pp. 61650-61656.
- [54] Ayse Alemdar and Mohini Sain, "Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues – Wheat straw and soy hulls", **Bioresour Technol**, vol. 99 (2008), pp. 1664–1671.
- [55] Masahisa Wada, Junji Sugiyama and Takeshi Okano, "Native celluloses on the basis of two crystalline phase (I_α/I_β) system", **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 49 (1993), pp. 1491-1496.
- [56] John, MJ. And Anandjiwala, RD. "Recent developments in chemical modification and characterization of natural fibre-reinforced composites", **Polymer Composites**, vol.29 (2008), pp. 187–207.

- [57] M. S. Sreekala, Seena Joseph, M. G. Kumaran and Maya Jacob John “Oil palm fibers reinforced phenol formaldehyde composites: influence of fibers surface modifications on the mechanical performance”, **Applied Composite Materials**, vol.7 (2000), pp. 295–329.
- [58] D. Bondeson, A. Mathew and K. Oksman, “Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis”, **Cellulose**, vol.13 (2006), pp. 171–180.
- [59] A. Kumar, Y.S. Negi, V. Choudhary and N.K. Bhardwaj, “Characterization of cellulose nanocrystals produced by acid-hydrolysis from sugarcane bagasse as agrowaste”, **Materials Chemistry and Physics**, Vol.2 (2014), pp. 1–8.
- [60] Rasha M. Sheltami, Ibrahim Abdullaha, Ishak Ahmada, Alain Dufresne and Hanieh Kargarzadeh, “Extraction of cellulose nanocrystals from mengkuang leaves (*Pandanus tectorius*).” **Carbohydrate Polymers**, vol. 88 (2012), pp. 772–779.
- [61] Nurain Johar, Ishak Ahmad and Alain Dufresne, “Extraction, preparation and character[ization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk”, **Industrial Crops and Products**, vol. 37 (2012), pp. 93–99.
- [62] Siân T. Howard and Olivier Lamarche, “Description of covalent bond orders using the charge density topology”, **Journal of Physical Organic Chemistry**, vol. 16 (2003), pp. 603–607.
- [63] Md. Sakinul Islam, Nhol Kao, Sati N. Bhattacharya, Rahul Gupta and Pradipto K. Bhattacharjee, “Effect of low pressure alkaline delignification process on the production of nanocrystalline cellulose from rice husk”, **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, vol. 80 (2017), pp. 820–834.
- [64] Ping Lu, “Preparation and properties of cellulose nanocrystal: Rods, sphere, and network”, **Carbohydrate Polymers**, vol. 82 (2010), pp. 329–336.
- [65] Haibo Zhao, Ja Hun Kwak, Yong Wang, James A. Franz, John M. White, and Johnathan E. Holladay, “Effects of Crystallinity on Dilute Acid Hydrolysis of Cellulose by Cellulose Ball-Milling Study”, **Energy & Fuels**, vol.20 (2006), pp. 807-811.
- [66] Shun Xin Shu and Chao Rong Li, “Fabrication and characterization of regenerated cellulose/TiO₂ nanocomposite hybrid fibers”, **Advanced Materials Research**, vol. 418–420 (2012), pp. 237–241.

- [67] Sahni S, Reddy SB and Murty BS, "Influence of process parameters on the synthesis of nano-titania by sol-gel route", **Materials Science and Engineering: A**, vol. 758-62 (2007), pp.452-453.
- [68] Mohamad Azuwa Mohamed, W.N. W Salleha, Juhana Jaafara, Zul Adlan Mohd Hirc, Mohamad Saufi Rosmid, Muhazri Abd. Mutaliba, Ahmad Fauzi Ismaila and Masaki Tanemura, "Regenerated cellulose membrane as bio-template for in-situ growth of visible-light driven C-modified mesoporous Titania", **Carbohydrate Polymers**, vol.146 (2016), pp. 166–173.
- [69] Biswajit Choudhury, Munmun Dey and Amarjyoti Choudhury, "Defect generation, d-d transition, and band gap reduction in Cu-doped TiO₂ nanoparticles", **International Nano Letters**, vol.3 (2013), pp. 1–8.

UV Shielding Properties of Cellulose/TiO₂ Composite Film

Kittiya Plermjai¹, Weerachon Phoohinkong¹, Sorapong Pavasupree², Wanichaya Mekprasart¹, Wisanu Pecharapa¹ and Kanokthip Boonyarattanakalin^{1*}

¹College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok, Thailand

²Department of Materials and Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Pathumthani, Thailand

Received: 4 November 2017, Revised: 12 January 2018, Accepted: 4 July 2018

Abstract

Cellulose/TiO₂ composite film was prepared for UV shielding applications. Cellulose was extracted from sugarcane bagasse by ball milling process. The cellulose/TiO₂ composite film with different concentrations of cellulose showed a synergic feature of optical transparency and UV-blocking. The crystalline structure of cellulose was characterized by X-ray diffraction (XRD). The treated cellulose has higher crystallinity than the untreated cellulose. Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) analysis shows the evidence of chemical treatment hemicellulose and lignin removal from sugarcane bagasse. The optical properties were measured by UV-Vis spectrometer, the results of TiO₂ and cellulose solution correspond to UV- A and UV- C absorbance regions with high transparent of cellulose composite films. The revealed results are essential for UV protecting materials application.

Keywords: nanocellulose composite, TiO₂, UV-shielding, ball milling

1. Introduction

Cellulose is the most abundant resource material on earth. Cellulose is natural, renewable and biodegradable polymers [1, 2]. It is a linear homo-polysaccharide composed of (1 → 4) linked D-glucose units. Cellulose can be found in wood, cotton, rice straws, and sugarcane bagasse [2-5]. Sugarcane bagasse is a residue from sugar and alcohol industries. Many industries have used sugarcane bagasse as a raw material for electronic sensor, paper production, fermented products, and packaging [3]. In general, sugarcane bagasse contains 40-50% cellulose, 25-35% of hemicellulose and 18-24% of lignin [3, 5]. Various methods, such as acid hydrolysis, ionic liquid treatment, enzymatic hydrolysis and mechanical treatment, can be used to obtain cellulose. As a mechanical treatment, ball milling is a top-down technique from micro to nano-scale materials. Ball milling is widely used for the preparation of nanoparticles because of its simple operation, use of relatively inexpensive equipment, and its broad applicability to most types of biomass [6-7].

*Corresponding author: E-mail: kanokthip.bo@kmitl.ac.th

Hybrid inorganic/organic materials constitute a new class of functional nano-composites that exhibit high optical, thermal, and mechanical properties due to synergistic effects [8-9]. Natural cellulose is a linear polymer of β -(1 \rightarrow 4)-D-glucopyranose with abundant surface hydroxyl groups forming plentiful inter- and intra-molecular hydrogen bonds. These hydroxyl groups provide suitable substrate for metal oxide incorporation onto the cellulose surface. Moreover, the extensive hydrogen bond network builds up a defined hierarchical order of supra-molecular organization for providing a chamber with the formation of inorganic nano-materials. Incorporation of TiO₂ to polymer casting solution could greatly affect the morphologies and properties of the resulting composite. Consequently, a wide range of applications can be obtained such as antimicrobial, anti-fungal, UV protective or self-cleaning properties. TiO₂ is a promising metal oxide that is extensively utilized in many industrial processes due to its stability, biocompatibility, non-toxicity and low cost [5-8].

In this work, cellulose was extracted from sugarcane bagasse by ball milling with mild acid hydrolysis and cellulose/TiO₂ composite films were prepared for an ultraviolet protecting material candidate.

2. Materials and Methods

2.1 Materials

Sugarcane bagasse was collected from plantations located at Sing Buri province, Thailand and used as a starting source of cellulose. Other reagents used were sulfuric acid, sodium hydroxide and hydrogen peroxide.

2.2 Methods

2.2.1 Isolation of cellulose

For extraction of cellulose, sugarcane bagasse was dried in sunlight and then cut into small pieces. The cut bagasse was milled into a powder. The bagasse powder (100 g) was dewaxed using 5% (v/v) sulfuric acid solution (2000 mL) for 2 h with constant stirring at 60 °C. The water-soluble components were removed with 50% (v/v) ethanol solution. The dewaxing process was repeated for 4 times. The residue was consequently washed with distilled water until the pH of the washed water became neutral. This step was conducted to remove lignin. In order to remove hemicellulose, the residual was bleached using 24% hydrogen peroxide and 4% sodium hydroxide solution with mechanical stirring at 60 °C for 2 h, filtered, and washed with distilled water to neutrality. After that, the slurry of 1% (wt/wt) purified cellulose in water was processed by grinding with ball milling process with the two different diameters size of zirconia balls (2 and 5 mm), in which the ball to material weight ratio was 3:1. The milling was performed for 24 h at 275 rpm with distilled water. The product was filtered and washed with distilled water until the pH of the washing water became neutral.

2.2.2 Preparation of cellulose and cellulose/TiO₂ composite films

For preparing cellulose and cellulose/TiO₂ composite films, poly vinyl alcohol (PVA) was used for solution preparation. The 5% (wt/wt) PVA solution was prepared by dissolving in distilled water. Cellulose (0.05, 0.5, and 1% (wt/wt)) was added to the PVA solution. The stirring was performed at 80 °C for 2 h. After that, the mixed precursor was dispersed by sonication for about 5 min. For the preparation of cellulose/TiO₂ composite films, the 0.01% (wt/wt) TiO₂ solution was prepared by dispersed it in distilled water then added to the 5% (wt/wt) PVA solution using mechanical stirrer for 1 h. After that cellulose of 0.05, 0.5, and 1% (wt/wt) was added to the PVA/TiO₂ solution then stirring

at 80 °C for 2 h and the resulting mixture was dispersed by sonication for 5 min. The final suspension was casted in PET plates and dried at 55 °C for 4 h to remove water before characterization.

2.3 Characterization

The chemical constituents of sugarcane bagasse and cellulose composite were investigated by FTIR spectroscopy (Thermo Scientific Nicolet 6700). The FTIR spectra were recorded in the region between 4000 and 400 cm^{-1} . The crystalline structure and phase identification of the cellulose composites were investigated by X-ray diffraction (Rigaku, Smartlab). The optical transmittance of the prepared films was measured from 200 to 700 nm using UV-Vis spectrometer (PG, T90+).

3. Results and Discussion

3.1 FTIR spectroscopic analysis

FTIR spectra of sugarcane bagasse and extracted cellulose are shown in Figure 1. Accordingly, all samples have three main absorbance regions (Figure 1(a)) in the ranges of 800-1200 cm^{-1} , 1200-1800 cm^{-1} and 2500-3900 cm^{-1} which are assigned to different vibrations mode of various functional groups as observed in Figure 1(b)-(d). The peak at 832 cm^{-1} indicates the bending vibration of the arene C-H bond in lignin. The peak was not found after the bleaching and extracted cellulose by ball-milling in sample (3) and (4). The peak at 897 cm^{-1} in sample (3) and (4) is associated with β -glycosidic linkages between glucose units in cellulose/hemicellulose [10]. This characteristic peak was not found in lignin structure (sample (1) and (2)) indicating that the bleached and extracted samples contain greater amount of cellulose and hemicellulose. The strong peaks observed in the spectra of all samples between the ranges of 1034, 1051 and 1160 cm^{-1} are related to the C-O stretching of cellulose, in plane aromatic C-H deformation vibration of lignin, and C-O antisymmetric stretching vibration of glucosidic ring in cellulose/hemicellulose and pyranose ring C-O-C asymmetric stretching of cellulose/hemicellulose, respectively [12]. The peak at 1105 cm^{-1} can be assigned to the C-O-C glucosidic ring vibration in cellulose. The absorption peaks at 1200 cm^{-1} is O-H deformation vibration mode of cellulose, while the 1240 cm^{-1} peak is aryl C-O out of plane stretching vibration in lignin. After bleaching process, the lignin peaks are not found in samples (3) and (4), revealing the complete removal of lignin. The absorption peaks at 1320 cm^{-1} which are present in all samples are assigned to CH_2 wagging. The peak at 1365 cm^{-1} and 1450 cm^{-1} correspond to the bending vibrational mode of C-H and C-O bonds in polysaccharide aromatic rings and the C-H asymmetric deformations, respectively [10 - 12]. The peak at 1513 cm^{-1} is derived from vibration mode of C=C aromatic ring skeletal in lignin. After bleaching process and extraction in sample (3) and (4), this characteristic peak of lignin vanished. The peak at around 1600 cm^{-1} in raw bagasse and dewaxed sample is due to C=O stretching vibration. This peak also disappears in extracted and bleached samples. The wide absorbance peak at around 1634 cm^{-1} in the extracted and bleached samples is associated with absorbed water in cellulose. Moreover, the peak positioned at 1728 cm^{-1} is correlated to C=O stretching vibration of carboxylic group of lignin and hemicellulose [10-12]. The cellulose samples after bleaching process do not have the peak at 1728 cm^{-1} , indicating that lignin and hemicellulose are totally removed from sugarcane bagasse [13-15]. The absorption peak at around 2900 cm^{-1} is due to the C-H stretching vibration. The broad peak at around 3340 cm^{-1} is attributed to the O-H stretching vibration of the OH groups.

From the FTIR analysis, it is shown that sample (1) and (2) contain lignin and hemicellulose. After bleaching process with hydrogen peroxide solution and extraction of cellulose by ball-milling, the characteristic peak of hemicellulose and lignin vanished. The cellulose was purified by chemical and mechanical treatments to remove of lignin and hemicellulose during cellulose isolation process.

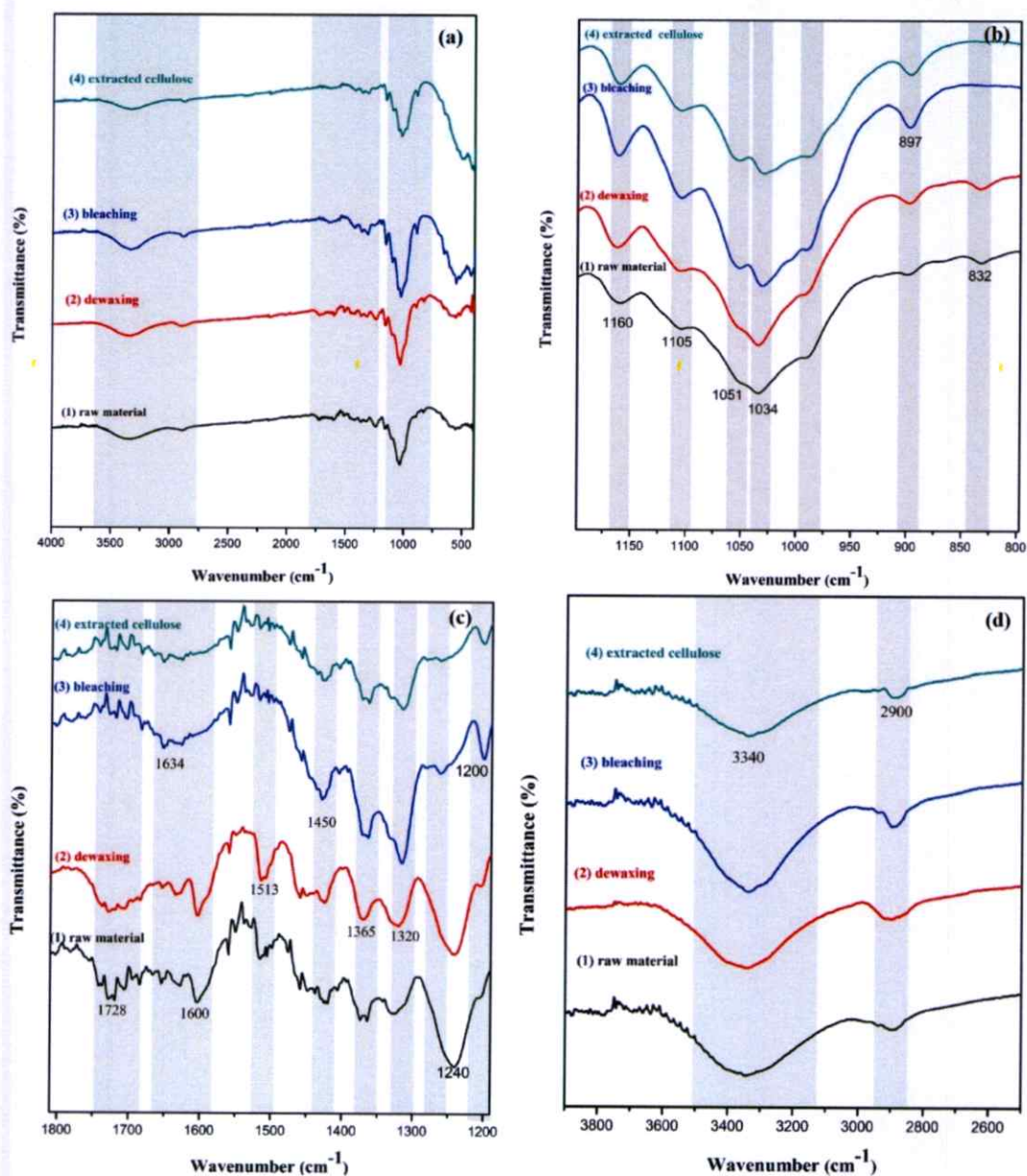


Figure 1. (a) FTIR spectra of lignocellulose, (b) FTIR spectra in the region between (800-1200 cm⁻¹), (c) between (1200-1800 cm⁻¹) and between (2500-3900 cm⁻¹).

3.2 X-ray diffraction

X-ray diffraction was used to analyze the cellulose structure and crystalline. There are several polymorphs of cellulose (I, II, III and IV). Typically, cellulose in natural such as trees, plants, tunicates, algae, and bacteria is cellulose I polymorph with monoclinic and triclinic structures. The

XRD pattern of cellulose I contains the main diffraction peaks at 2θ are around 16.5° , 22.5° and 34.5° which correspond to the (110) (200) and (004) lattice planes [16]. The XRD results were shown in Figure 2 in which sample (a) is untreated cellulose and sample (b) is treated cellulose by ball-milling 24 h. There are two main peaks at 16.5° , 22.5° in the XRD pattern of untreated cellulose with broadening base peak due to the amorphous nature. After the cellulose was treated by bleaching and ball-milling process, the flat base line in (110) and (200) peaks with the small peak at $2\theta = 34.5^\circ$ are observed. From the XRD results, it can be summarized that the bleaching and ball-milling processes increased the crystallinity of cellulose because the hydrolysis in bleaching process removed the amorphous lignin and hemicellulose [11, 17].

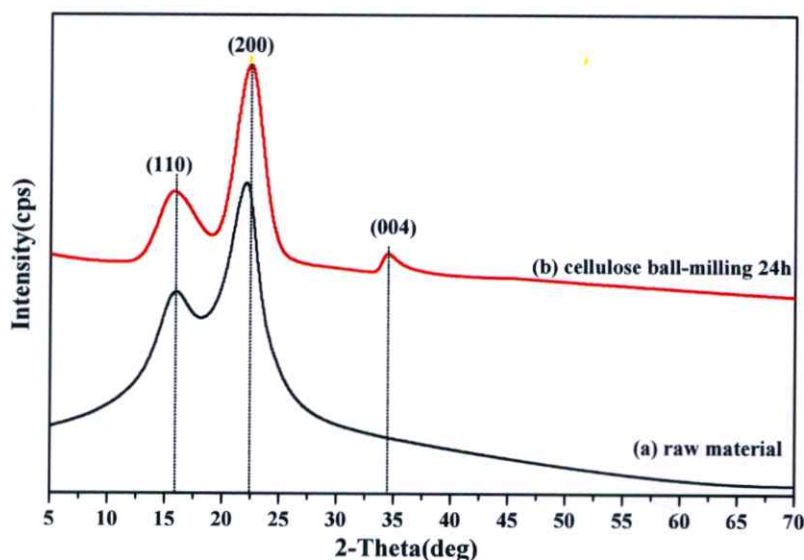


Figure 2. XRD patterns of (a) sugarcane bagasse, (b) cellulose ball-milling 24 h

3.3 Transmittance

The UV absorbance spectra of TiO_2 and cellulose solution were measured from 200 to 700 nm. The absorbance of TiO_2 and cellulose solution shown in Figure 3 exhibits its UV-blocking ability. The strong absorbance peak at around 200 nm and 350 nm of cellulose and TiO_2 solution correspond to UV-C and UV- A regions, respectively. UV- Vis spectra in transmission mode was recorded for PVA/ cellulose without TiO_2 and PVA/ cellulose with TiO_2 composite films with different concentrations of cellulose (0.05, 0.5 and 1 wt %). The results of transmittance were shown in Figure 4. Bare PVA/cellulose without TiO_2 and PVA/cellulose with TiO_2 composite films have rather high transparency in visible region implying that these films are able to transmit visible light while shielding UV radiation. As the same time, when increasing the concentration of cellulose composite films, the UV transmittance decreased (Figure 4). Meanwhile, as the film was incorporated with TiO_2 -P25 nanoparticles, their transparencies in UV region ranging from 250-350 nm drastically decreased but their values in visible region insignificantly decreased. The feature can be related to the typically strong UV absorbance character of cellulose and TiO_2 .

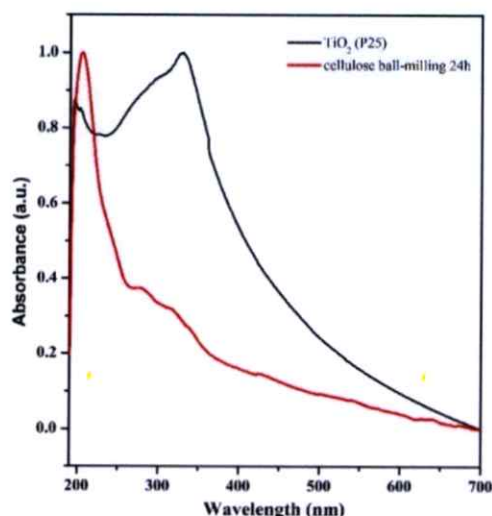


Figure 3. The UV absorbance spectra of TiO₂ and cellulose solution.

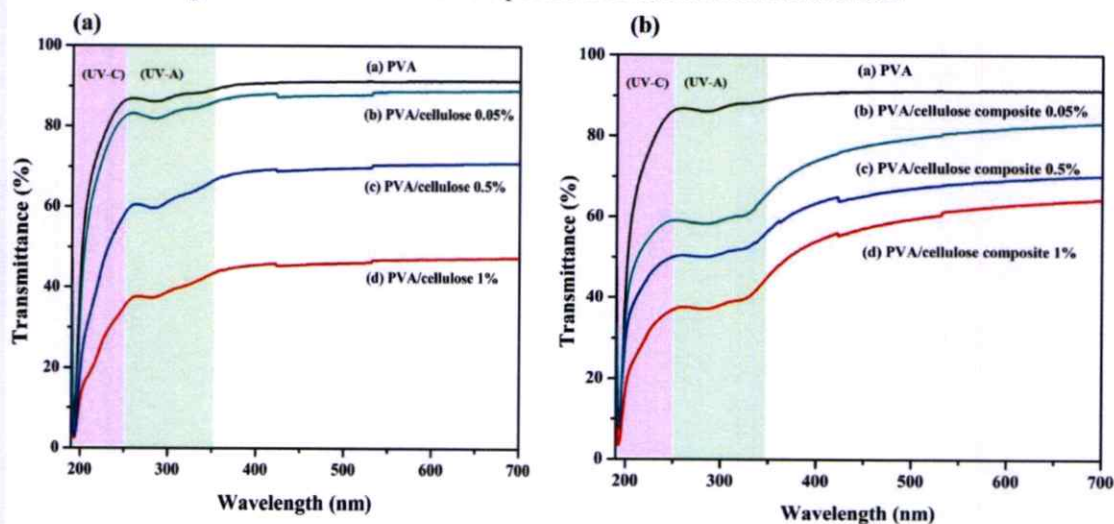


Figure 4. UV-Vis spectra of PVA/cellulose films (a) and PVA/cellulose composite films (b)

4. Conclusions

In this study, cellulose was successfully isolated from sugarcane bagasse by ball-milling process and acid leaching. The FTIR spectra analysis shows that the chemical treatment could remove most of hemicellulose and lignin from the sugarcane bagasse as shown by the disappearance of characteristic peaks of hemicellulose and lignin. The XRD pattern revealed that the treated cellulose by bleaching and ball-milling process has a higher crystallinity than the untreated cellulose. The absorbance regions of TiO₂ and cellulose solution correspond to UV-A and UV-C while the optical transparency of cellulose composite films are high transmittance. Thus the composite films

have the optical properties of UV protecting with high transparency. Under these conditions, the obtained results show that the cellulose composite films could be applied for the realization of transparent, low-cost, lightweight, and flexible substrates in UV-blocking fields.

5. Acknowledgements

This work has partially been supported by the National Council of Thailand (Grant No 488072) and College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang.

References

- [1] Salas, C., Nypelö, T., Abreu, C.R., Carrillo, C. and Rojas, O., 2014. Nanocellulose properties and applications in colloids and interfaces. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 19, 383-396.
- [2] Li, W., Yue, J. and Liu, S., 2012. *Ultrasonics Sonochemistry*, 19, 479-485.
- [3] Mandal, A. and Chakrabarty, D., 2011. Isolation of nanocellulose from waste sugarcane bagasse (SCB) and its characterization. *Carbohydrate Polymers*, 86, 1291-1299.
- [4] Habibi, Y., Lucia, L.A. and Rojas, O., 2010. Cellulose nanocrystals: Chemistry, self-assembly, and applications. *Chemical Reviews*, 110, 3479-3500.
- [5] Oliveira, F.B.d. *et al.*, 2016. Production of cellulose nanocrystals from sugarcane bagasse fiber and pith. *Industrial Crops and Products*, 93, 48-57.
- [6] Phanthong, P., Guan, G., Ma, Y., Hao, X. and Abudula, A., 2016. Effect of ball milling on the production of nanocellulose using mild acid hydrolysis method. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 60, 617-622.
- [7] Zhao, H., Kwak, J.H., Wang, Y., Franz, J.A., White, J.M., and Holladay, J.A., 2006. Effects of crystallinity on dilute acid hydrolysis of cellulose by cellulose ball-milling study. *Energy and Fuels*, 20, 807-811.
- [8] Julkapli, N.M. and Bagheri, S., 2017. Progress on nanocrystalline cellulose biocomposites. *Reactive and Functional Polymers*, 112, 9-21.
- [9] Morawski, A. W., Kusiak-Nejman, E., Przepiórski, J., Kordala, R. and Pernak, J. 2013. Cellulose-TiO₂ nanocomposite with enhanced UV-Vis light Absorption. *Cellulose*, 20(3), 1293-1300.
- [10] Ouyang, X., Wang, W., Yuan, Q., Li, S., Zhang, Q. and Zhao, P., 2015, Improvement of lignin yield and purity from corncob in the presence of steam explosion and liquid hot pressured alcohol. *RSC Advances*, 5, 61650-61656.
- [11] Rahimi Kord Sofla, M., Brown, R.J., Tsuzuki, T. and Rainey, T.J. 2016. A comparison of cellulose nanocrystals and cellulose nanofibres extracted from bagasse using acid and ball milling methods. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 7(3),1-9.
- [12] Alemdar, A. and Sain, M., 2008. Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues - wheat straw and soy hulls. *Bioresource Technology*, 99, 1664-1671.
- [13] Mandal, A. and Chakrabarty, D., 2011. Isolation of nanocellulose from waste sugarcane bagasse (SCB) and its characterization, *Carbohydrate Polymers*, 86, 1291-1299.
- [14] Sain, M. and Panthapulakkal, S., 2006. Bioprocess preparation of wheat straw fibers and their characterization. *Industrial Crops and Products*, 23, 1-8.

- [15] Li, W., Wu, Q., Zhao, X., Huang, Z., Cao, J., Li, J., and Liu, S., 2014. Enhanced thermal and mechanical properties of PVA composites formed with filamentous nanocellulose fibrils. *Carbohydrate Polymers*, 113, 403-410.
- [16] Moon, R.J., Martini, A., Nairn, J., Simonsen, J. and Youngblood, J., 2011. Cellulose nanomaterials review: Structure, properties and nanocomposites. *Chemical Society Reviews*, 40, 3941-3994.
- [17] Wu, R-L., Wang, X-L., Wang, Y-Z., Bian, X-C. and Li, F., 2009. Cellulose/soy protein isolate blend films prepared via room-temperature ionic liquid. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 48, 7132-7136.

Extraction and characterization of nanocellulose from sugarcane bagasse by ball-milling-assisted acid hydrolysis

Kittiya Plermjai, Kanokthip Boonyarattanakalin, Wanichaya Mekprasart, Sorapong Pavasupree, Weerachon Phoochong, and Wisanu Pecharapa

Citation: AIP Conference Proceedings **2010**, 020005 (2018); doi: 10.1063/1.5053181

View online: <https://doi.org/10.1063/1.5053181>

View Table of Contents: <http://aip.scitation.org/toc/apc/2010/1>

Published by the American Institute of Physics

Articles you may be interested in

Transmittance of baked spin-coated poly(methyl methacrylate) films

AIP Conference Proceedings **2010**, 020001 (2018); 10.1063/1.5053177

Effects of spin-coating recipe on the transmittance of spin-coated TiO₂ films

AIP Conference Proceedings **2010**, 020002 (2018); 10.1063/1.5053178

Synthesis and characterization of F doped ZnO nanopowders by chemical routes of co-precipitation and sonochemical process

AIP Conference Proceedings **2010**, 020004 (2018); 10.1063/1.5053180

Modifications of morphological and physiological characteristics of pigmented-rice seedlings by application of titanium dioxide nanoparticles

AIP Conference Proceedings **2010**, 020003 (2018); 10.1063/1.5053179

Characterization of starch granules derived from *Tacca leontopetaloides* by green synthesis

AIP Conference Proceedings **2010**, 020006 (2018); 10.1063/1.5053182

Preface: International Conference on Science and Technology of Emerging Materials 2018 (STEMa2018)

AIP Conference Proceedings **2010**, 010001 (2018); 10.1063/1.5053176

AIP | Conference Proceedings

Get **30% off** all
print proceedings!

Enter Promotion Code **PDF30** at checkout



Extraction and Characterization of Nanocellulose from Sugarcane Bagasse by Ball-milling-assisted Acid Hydrolysis

Kittiya Plermjai^{1,a)}, Kanokthip Boonyarattanakalin¹, Wanichaya Mekprasart¹, Sorapong Pavasupree², Weerachon Phoothong¹ and Wisanu Pecharapa¹

¹ College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang KMITL, Bangkok, 10520, Thailand.

² Department of Materials and Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Klong 6, Pathumthani 12110, Thailand

a)Corresponding author: bbewplermjai@gmail.com

Abstract. This study is proposed to characterize nanocellulose extracted from sugarcane bagasse (SCB). For extracting cellulose, the bagasse was treated by chemical treatment. The nanocellulose was prepared using ball-milling with acid hydrolysis. Morphology of bagasse, cellulose and nanocellulose were characterized by scanning electron microscopy (SEM). The chemical composition of extracted cellulose and nanocellulose was investigated by Fourier-transformed infrared spectroscopy that verifying the removal of lignin and hemicellulose during cellulose isolation process from sugarcane bagasse. The crystalline structure of cellulose and nanocellulose were characterized by X-ray diffraction (XRD), indicating that the nanocellulose prepared by ball milling with acid hydrolysis has higher crystallinity than nanocellulose prepared only ball milling.

Keywords: Sugarcane bagasse, Nanocellulose, Ball milling, Acid hydrolysis

INTRODUCTION

Cellulose is a polysaccharide and is the main part of plant cell wall such as flax, bamboo, cotton, wheat straw and sugarcane bagasse. It is also recognized as a renewable and environmentally friendly biodegradable polymer. In general, cellulose has gained great interest in developing biodegradable materials from natural resource for papermaking and transparent films. [1-3]. Cellulose generally possesses good properties, including a low density, high specific surface area and good mechanical properties. Sugarcane bagasse that is a residue by the sugar and alcohol industries is one of potential sources of cellulose [3]. It has been reported that about 40 - 50% of sugarcane bagasse contains approximately 40 - 50% of cellulose, which is in a crystalline structure. Another 25 - 35% is hemicelluloses, an amorphous polymer. The remainder of about 18 - 24% is lignin [4, 5]. Normally, there are several types of cellulose including cellulose I, II, III and IV) and it is known that cellulose I and II are mostly found in nature [6].

Nanocellulose is a cellulose in nanometer scale has a size range from 10 nm to 350 nm. It typically has a greater surface area than normal cellulose. There are different techniques used to produce nanocellulose, including acid hydrolysis, ultrasonic technique and enzymatic hydrolysis [3, 7, and 8]. The acid hydrolysis method is considered to be an easy and fast process to produce nanocellulose. The nanocellulose obtained from acid hydrolysis has small size including microcrystalline cellulose and cellulose nanocrystalline (CNC) [9]. A strong acid such as H₂SO₄ and HCl is practically used to break the glycoside bond in cellulose while mechanical method could produce cellulose nanofibrils (CNF) which have both crystalline and amorphous phase. Different techniques have been employed to produce CNF, including high pressure homogenization [10], grinding [11] and ultrasonic techniques [12]. Ball milling is one of

attractive processes that can be employed to prepare from micro to nano-scale materials. This process has been widely used for preparation of nanoparticles because of its simple operation and cost-effectiveness of equipment set-up [13].

This study represents the cellulose extraction from sugarcane bagasse using ball-milling process together with acid hydrolysis. The production of ball-milling-assisted acid hydrolysis were expected high surface area and high crystalline. The ball milling technique is increased the surface of cellulose and acid hydrolysis is increase the crystallinity of cellulose because the hydrolysis can be removed the amorphous region of cellulose, giving fast to formation of cellulose microfibrils. Characterization including Fourier transform spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD) and UV-VIS spectroscopy was conducted to investigate relevant properties of the prepared products.

MATERIALS AND METHODS

Materials

Sugarcane bagasse was used as the source of the cellulose, collected from plantations located at Singburi, Thailand. Sugarcane bagasse were cleaned using hot water and then dried in sunlight. After that cut into small pieces then grind into a powder. The solvent used to remove lignin and hemicellulose were sulfuric, hydrogen peroxide and sodium hydroxide.

Methods

Delignification of cellulose from sugarcane bagasse

The powder of sugarcane bagasse (20 g) was dewaxed using ethanol/water (1:1 v/v) while the mixture was boiled for 2 h, and the process was repeated for 2 times to remove off waxes. The dewaxed powder was then bleached using 5% sulfuric acid (v/v) water solution (200 mL) with constant stirring at 60 °C for 2 h. The mixture was washed with ethanol/water (1:1 v/v), and the process was repeated for 4 times to partially remove the lignin and hemicellulose. Finally, the residue was filtered and washed with distilled water until the neutral pH was reached.

Extraction of cellulose

The residual was bleached using 24% hydrogen peroxide (v/v) and 4% sodium hydroxide (w/v) water solution with mechanical stirring at 60°C for 2 h to completely remove lignin and hemicellulose. At the end of extraction, the residue was filtered and washed with distilled water to reach neutrality.

Preparation of nanocellulose

Cellulose was dried to constant weight at 55°C. Nanocellulose was prepared using ball milling with acid hydrolysis. Firstly, 2 g of dried cellulose was placed in a 160 mL polypropylene container with 80 mL of sulfuric solution using acid concentration (0%, 20% and 40%), respectively and 200 g of zirconia balls (5 mm in diameter). The milling was performed for 12 h at 150 rpm. The milled product was filtered and washed with distilled water until the pH of the washing water became neutral.

Characterization

The FTIR spectra were recorded in the spectral region between 4000 and 400 cm^{-1} (Thermo Scientific Nicolet 6700) to investigate the chemical changes during cellulose extraction process from sugarcane bagasse.

The crystalline structure and phase identification of the cellulose composites were investigated by X-ray diffraction (Rigaku, Smartlab).

The optical absorbance of cellulose was measured from 190 to 700 nm using UV-Vis spectrometer (PG, T90+).

RESULTS AND DISCUSSION

Infrared spectroscopy (IR) analysis

The chemical constituents of sugarcane bagasse (untreated cellulose) and prepared nanocellulose are shown in Figure 1 and 2, respectively. The FTIR spectra of all samples indicate two main absorbance regions in the range of $800 - 1800 \text{ cm}^{-1}$ and $2700 - 3500 \text{ cm}^{-1}$. The figure 1 shows FTIR spectra on extraction of cellulose process sample (a), (b) and (c) are untreated sugarcane bagasse, delignification of cellulose (chemical treated) and alkali treated (extracted cellulose) , respectively.

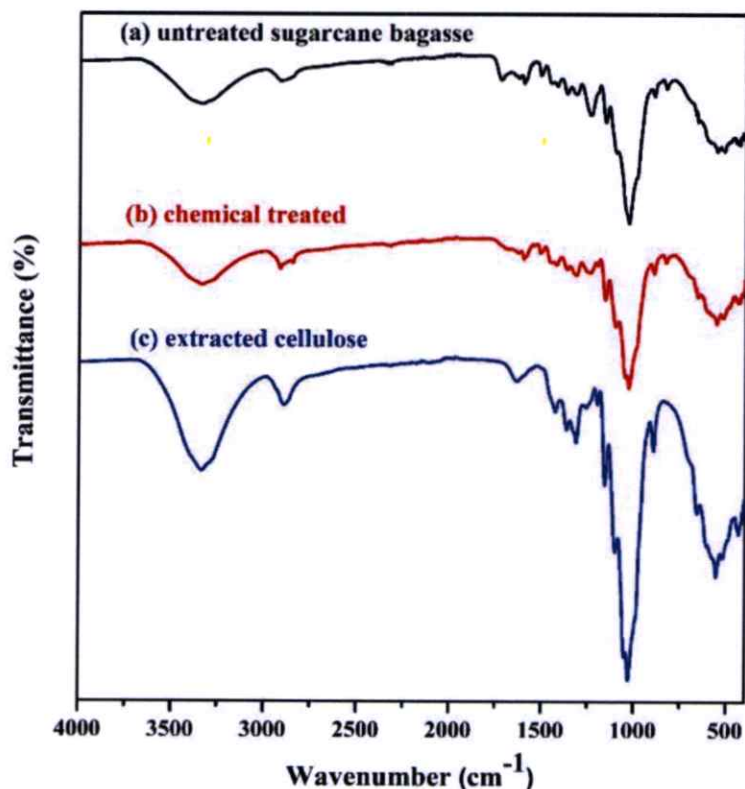


FIGURE 1. FTIR spectra of (a) is untreated cellulose, (b) chemical treatment and (c) extracted cellulose

In Fig.1 (a) and (b), the peaks at 832 cm^{-1} is attributed to the bending vibration of arenes C-H bond in lignin after chemical treatment process using alkali treatment while this band cannot be found in sample(c). The peak at 897 cm^{-1} is associated to β -glycosidic linkages between glucose units in cellulose/hemicellulose. However, this characteristic peak is not found in lignin structure. The peak at 1034 cm^{-1} is related to the C-O stretching/ in plane aromatic or aromatic C-H deformation vibration of cellulose/ lignin. The peak at 1051 cm^{-1} is ascribed to the C-O antisymmetric stretching vibration of glucosidic ring in cellulose/hemicellulose. The peak at 1160 cm^{-1} is related to pyranose ring C-O-C asymmetric stretching of cellulose/hemicellulose. Furthermore, the peak at 1105 cm^{-1} can be assigned to the C-O-C glucosidic ring vibration in cellulose and is agreeable with aromatic C-H in plane deformation of lignin. The absorption peaks at 1200 cm^{-1} is O-H deformation vibration mode of cellulose while 1240 cm^{-1} is aryl C-O out of plane stretching vibration in lignin. After chemical treatment process, these peaks are not found in sample (b) and (c) suggesting the considerable lignin removal. The absorption peak at 1320 cm^{-1} assigns to CH_2 wagging frequency of cellulose which appear all of sample. The peak at 1365 cm^{-1} corresponds to the C- H bending/polysaccharide aromatic C-O vibration and aliphatic C-H stretching mode of cellulose, hemicellulose and lignin which can be found in all samples. Moreover, band situated at around 1450 cm^{-1} is due to C-H asymmetric deformations. Peak around 1600 cm^{-1} in untreated sugarcane bagasse is due to C=O stretching vibrations of lignin that

is unobservable after alkali treatment (in sample c). The absorbance band located at around 1634 cm^{-1} of all samples are associated with absorbed water in cellulose. The peak positioned at 1728 cm^{-1} is correlated to C=O stretching vibration of carboxylic group of the lignin and hemicellulose. The cellulose samples after chemical treatment process using alkali treated do not have the peak at 1728 cm^{-1} , indicating that lignin and hemicellulose was removed from sugarcane bagasse (Fig.1) [14-17]. The absorption peak around 2900 cm^{-1} is due to the C-H stretching vibration. The broad peak around 3340 cm^{-1} is attributed to the O-H stretching vibration of the OH group.

Figure 2 represents FTIR spectra on preparation of nanocellulose process. Sample (a), (b), (c) and (d) are extracted cellulose using alkali treated, prepared nanocellulose- I using ball milling for 12 h with acid hydrolysis (0%), prepared nanocellulose- II using ball milling for 12 h with acid hydrolysis (20%) and prepared nanocellulose- I using ball milling for 12 h with acid hydrolysis (40%), respectively. From the FTIR analysis, in Fig.1 sample (a) and (b) have lignin and hemicellulose structure in untreated cellulose. On the other hand, after chemical treatment with hydrogen peroxide and sodium hydroxide solution in sample (c), the characteristic peak of hemicellulose and lignin was not found, indicating that the cellulose was purified by chemical treated process due to the removal of lignin and hemicellulose during cellulose isolation process.

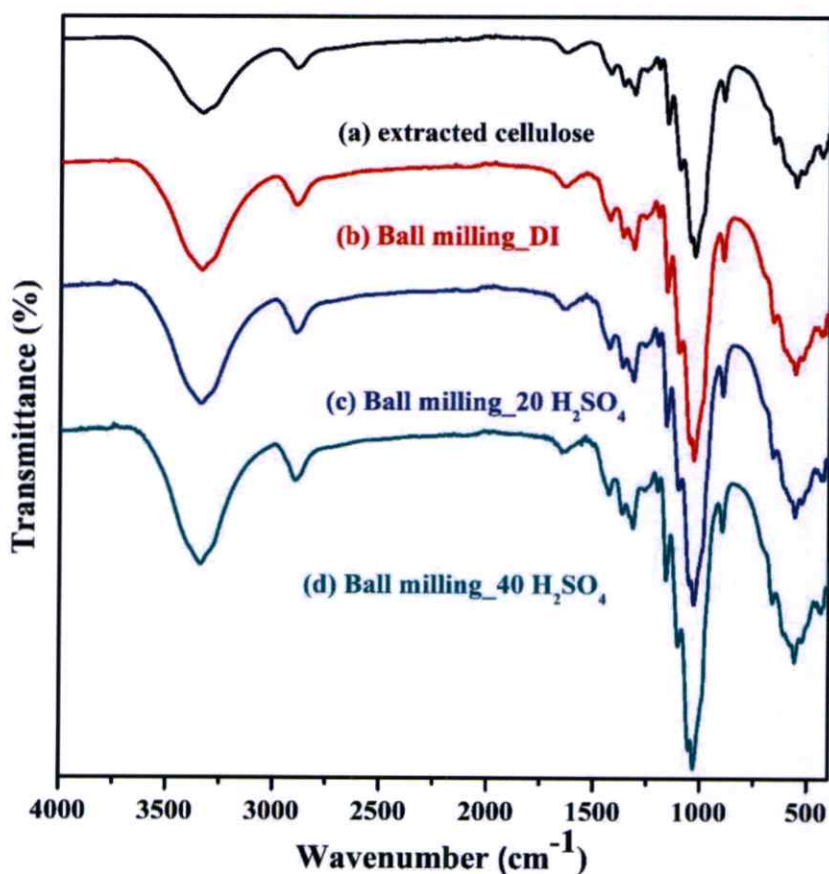


FIGURE 2. FTIR spectra of (a) extracted cellulose, (b) prepared nanocellulose- I using ball milling for 12 h with acid hydrolysis (0%), (c) prepared nanocellulose- II using ball milling for 12 h with acid hydrolysis (20%) and (d) prepared nanocellulose- I using ball milling for 12 h with acid hydrolysis (40%)

X-ray diffraction analysis

There are several polymorphs of cellulose (I, II, III and IV). Cellulose I which is from natural source such as trees, plants, tunicates, algae, and bacteria. Cellulose I polymorph has monoclinic and triclinic structure [6]. The crystalline structure of cellulose was investigated by X-ray diffraction (XRD). In this work, cellulose was extracted from sugarcane bagasse which is cellulose I. Figure 3 shows the X-ray diffraction patterns of samples known as extracted cellulose and prepared nanocellulose by ball milling with acid hydrolysis for 12 h. These sample indicates diffracted peaks at 2θ around 16.5° , 22.5° and 34.5° corresponding to the (110) (200) and (004) lattice planes which are representing the typical cellulose I structure [17]. The crystallinity index and crystal size for extracted cellulose and prepared cellulose were calculated by equation (1) and (2), respectively. The result of crystallinity index and crystal size are shown in Table 1.

$$\text{Crystallinity index (\%)} = [I_{(200)} - I_{am} / I_{(200)}] \times 100\% \quad (1)$$

Where $I_{(200)}$ is the intensity value for the crystalline cellulose ($2\theta = 22.5^\circ$ for cellulose I and I_{am} is the intensity value for the amorphous cellulose ($2\theta = 18^\circ$ for cellulose I) [3, 19, 20].

$$\text{Crystal size} = 0.94\lambda / (\beta_{1/2} \cos \theta) \quad (2)$$

Where K is the correction factor and usually taken to be 0.91, λ is the radiation wavelength, θ is the diffraction angle, and $\beta_{1/2}$ is the corrected angular width (in radians) at half maximum intensity.

Fig. 3(a) represents XRD patterns of extracted cellulose. Sample (b), (c) and (d) are prepared nanocellulose- I using ball milling for 12 h with acid hydrolysis (0%), prepared nanocellulose- II using ball milling for 12 h with acid hydrolysis (20%) and prepared nanocellulose- I using ball milling for 12 h with acid hydrolysis (40%), respectively. From the XRD results, it can be summarized that after ball-milling with acid hydrolysis process the crystallinity of cellulose can be increased because of the hydrolysis in bleaching process that can effectively remove the amorphous phase, lignin and hemicellulose.

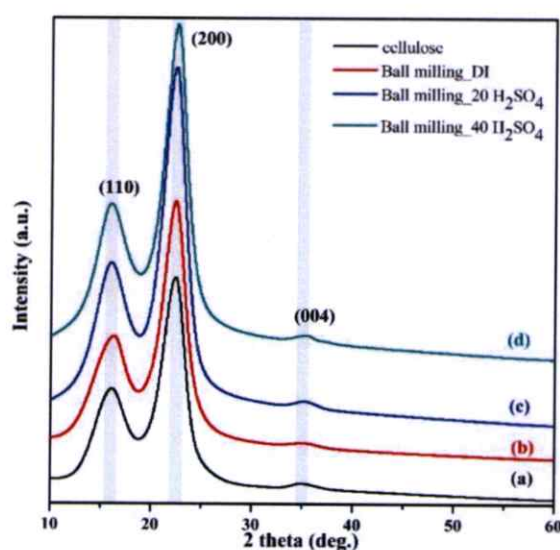


FIGURE 3. (a) is extracted cellulose using chemical treatment, (b) prepared nanocellulose- I using ball milling for 12 h with acid hydrolysis (0%), (c) prepared nanocellulose- II using ball milling for 12 h with acid hydrolysis (20%) and (d) prepared nanocellulose- I using ball milling for 12 h with acid hydrolysis (40%)

TABLE 1. Crystallinity index and crystal size of extracted cellulose and prepared nanocellulose

Sample	Crystallinity index (%)	Crystal size (nm)
Extracted cellulose	71.2	3.74
Prepared cellulose-I (Ball milling_DI)	78.7	2.47
Prepared cellulose-II (Ball milling_20% H_2SO_4)	71.1	2.47
Prepared cellulose-III (Ball milling_40% H_2SO_4)	86.1	3.27

UV- Vis spectrometer analysis

The UV absorbance spectra of cellulose solution were measured from 190 to 700 nm and corresponding results are shown in Figure 3. The sample (a) is extracted cellulose using chemical treatment, sample (b) is prepared nanocellulose- I using ball milling for 12 h with acid hydrolysis (0%), sample (c) is prepared nanocellulose- II using ball milling for 12 h with acid hydrolysis (20%) and sample (d) is prepared nanocellulose- III using ball milling for 12 h with acid hydrolysis (40%). The intensity absorbance peaks of all samples are around 200 nm, which correspond to UV-C regions. It is further noticed that the intensity peak of prepared nanocellulose-III (sample d) is greater than prepared nanocellulose-II (sample c). It can be summarized that the absorption of cellulose can be enhanced after ball-milling with higher acid concentration due to the small size of cellulose with higher surface area.

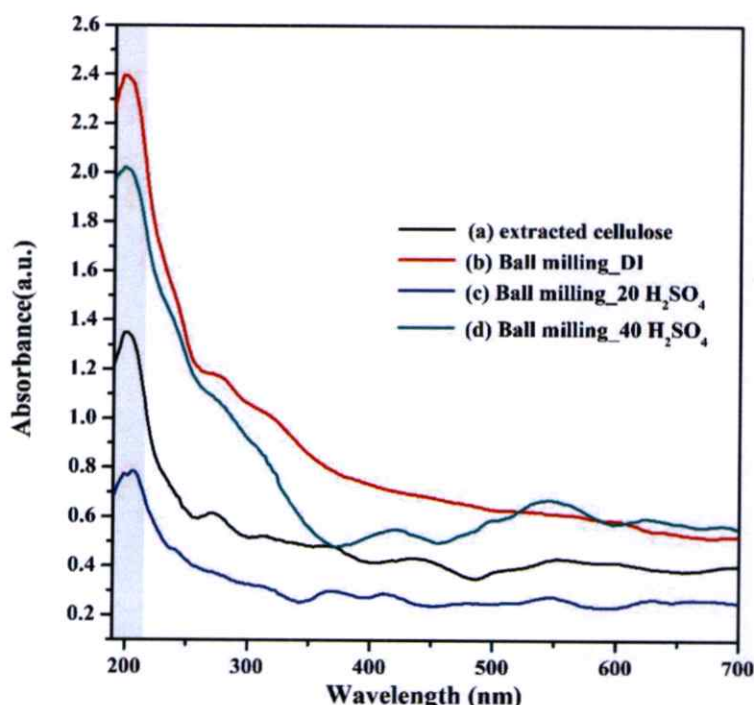


FIGURE 4. (a) is extracted cellulose using chemical treatment, (b) prepared nanocellulose- I using ball milling for 12 h with acid hydrolysis (0%), (c) prepared nanocellulose- II using ball milling for 12 h with acid hydrolysis (20%) and (d) prepared nanocellulose- I using ball milling for 12 h with acid hydrolysis (40%).

CONCLUSIONS

In this work, cellulose was successfully extracted from sugarcane bagasse by ball-milling-assisted acid hydrolysis. The FTIR spectra analysis shows that the chemical treatment could remove most of hemicellulose and lignin from the sugarcane bagasse as shown by the disappearance of characteristic peak of hemicellulose and lignin. From XRD results, it is found that the treated cellulose by alkali treatment and ball-milling with acid hydrolysis process had a higher crystallinity than untreated cellulose. The absorbance of prepared cellulose using milling with acid hydrolysis has greater absorption than extracted cellulose.

ACKNOWLEDGMENTS

This work has partially been supported by the National council of Thailand (Grant No 488072) for financial support and College of nanotechnology King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang.

REFERENCES

1. L. Crepy, L. Chaveriat, J. Banoub, P. Martin and N. Joly, *Chemsuschem.* **2(2)**, 165–170 (2009)
2. C. Salas, T. Nypelö, C.R. Abreu, C. Carrillo and O.J. Rojas, *Curr. Opin. Colloid. In.* **19**, 383-396 (2014)
3. W. Li, J. Yue and S. Liu, *Ultrason. Sonochem.* **19**, 479-485 (2012)
4. I. Simkovic, J. Mlynar and J. Alfoldi, *Holzforschung.* **44**, 113-116 (1990)
5. A. Mandal and D. Chakrabarty, *Carbohyd. Polym.* **86** 1291-1299 (2011)
6. A.C. O'Sullivan, *Cellulose.* **4**, 173–207 (1997)
7. H.P.S.A. Khalil, A.H. Bhat and I. Yusra, *Carbohyd. Polym.* **87** 963-979 (2012)
8. D. Fengel and G. Wegner, *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions (Berlin, New York, 1989)*
9. D. Liu, X. Chen, Y. Yue, M. Chen and Q. Wu, *Carbohyd. Polym.* **84** 316-322 (2011)
10. T. Zimmermann, N. Bordeanu and E. Strub, *Carbohyd. Polym.* **79** 1086-1093 (2010)
11. T. Taniguchi and K. Okamura, *Polym. Int.* **47** 291-294 (1998)
12. W. Chen, H. Yu, Y. Liu, P. Chen, M. Zhang and Y. Hai, *Carbohyd. Polym.* **83** 1804 (2011)
13. L. Zhang, W. Batchelor, S. Varanasi, T. Tsuzuki and X. Wang, *Cellulose.* **19** 561 (2012)
14. X. Ouyang, W. Wang, Q. Yuan, S. Li, Q. Zhang and P. Zhao, *RSC Adv.* **5** 61650-61656 (2015)
15. A. Alemdar and M. Sain, *Bioresource Technol.* **99** 1664–1671 (2008)
16. M. Rahimi Kord Sofla, R.J. Brown, T. Tsuzuki and T.J. Rainey, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* **7** 035004-034012 (2016)
17. M. Wada, J. Sugiyama and T. Okano, *J Appl Polym Sci.* **49**1491-1496 (1993)



Chiang Mai J. Sci. 2019; 46(3) : 618-625

<http://epg.science.cmu.ac.th/ejournal/>

Contributed Paper

Optical Absorption and FTIR Study of Cellulose/TiO₂ Hybrid Composites

Kittiya Plermjai [a], Kanokthip Boonyarattanakalin [a], Wanichaya Mekprasart [a],
Weerachon Phoohinkong [b], Sorapong Pavasupree [c] and Wisanu Pecharapa* [a]

[a] College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand.

[b] Faculty of Science and Technology, Suan Dusit University, Bangkok, 10700, Thailand.

[c] Department of Materials and Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Klong 6, Pathumthani 12110, Thailand.

*Author for correspondence; e-mail: kpewisan@gmail.com, Wisanu.pe@kmitl.ac.th

Received: 22 February 2019

Revised Date: 18 April 2019

Accepted: 22 April 2019

ABSTRACT

Cellulose/TiO₂ composite was prepared by conventional mixing using distilled water as medium. The structure and relevant properties of cellulose/TiO₂ composite were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and UV-Vis spectroscopy. XRD results exhibit typical cellulose structure type I. The absorbance spectra of TiO₂ and cellulose exist in vicinity of 200 nm and 350 nm in the UV range, corresponding to the UV-C, UV-B and UV-A. In addition, the UV absorption band of the composite can be extended covering wide UV region. Corresponding FTIR results suggest the existence of chemical bonding or surface interaction between TiO₂ and cellulose.

Keywords: titanium dioxide, cellulose, composite, FTIR

1. INTRODUCTION

Nowadays, organic-inorganic composite materials express new unique properties promising for superior performance in wide range of applications and emerging advanced technology. Cellulose /Titanium dioxide (TiO₂) composite as potential organic-inorganic material has gained considerable interest in several applications including self-cleaning materials, UV shielding materials, and air purification filters [1-3]. Natural cellulose is typically a polymer of β-(1→4)-D-glucopyranose with abundant surface hydroxyl groups forming plentiful inter- and intra- molecular hydrogen

bonds. These hydroxyl groups provide suitable substrate for metal oxide incorporation onto the cellulose surface [4]. TiO₂ nanoparticles have attracted considerable attention because of the exceptional properties including wide optical band gap, strong ultraviolet absorptivity, non-toxicity, good chemical stability, excellent photocatalysis and high energy conversion efficiency [5]. TiO₂ naturally exists in three main phases: anatase, rutile, and brookite with different energy band gaps of about 3.2, 3.0 and 3.3 eV, respectively. These absorption energies are according to ultraviolet (UV) range to visible

edge at around 416 nm [6-7]. In this work, the TiO₂ (P25) powder containing mixed anatase and rutile phases was used as an inorganic component to prepare an organic-inorganic material composite.

Furthermore, an incorporation of small amount of functional organic-inorganic composite can significantly improve mechanical, thermal and optical properties of host matrix [10]. The aim of the present work is proposed to study optical absorption and interaction between the cellulose and TiO₂ in form of organic-inorganic hybrid nanocomposite materials.

2. MATERIAL AND METHOD

2.1 Material

Sugarcane bagasse was collected from a factory located at Singburi province, Thailand and was used as a starting source of cellulose. Titanium dioxide (P25) was purchased from Sigma Aldrich.

2.2 Method

Cellulose was prepared from sugarcane bagasse by ball-milling-assisted acid hydrolysis process [11]. The cellulose/TiO₂ composite material was prepared from the extracted cellulose and TiO₂ nanoparticles. 0.5 % (w/v) of cellulose nanofibrils (CNF) was dispersed

in distilled water at room temperature using mechanical stirring at 500 rpm for 1h. Then 0.5% (w/v) of TiO₂ nanoparticles were mixed and dispersed in the cellulose stock. The mixture was prepared at room temperature by stirring at 500 rpm for 1h. The final suspension was casted onto PET substrate and dried at 40 °C for 12 h to remove water and moisture before characterization.

2.3 Characterizations

The chemical constituents of cellulose, TiO₂ and the composite were investigated by Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy (Thermo Scientific Nicolet 6700). The FTIR spectra were recorded in the region between 4000 and 400 cm⁻¹. The crystalline structure and phase identification of the cellulose composites were investigated by X-ray diffraction (Rigaku, Smart lab). The optical transmittance of the prepared films was measured from 190 to 700 nm using UV-Vis spectrometer (PG, T90+).

3. RESULTS & DISCUSSIONS

3.1 Crystallinity Analysis

Figure 1 shows the XRD patterns of cellulose, TiO₂ and cellulose/TiO₂ composite. In Figure 1 (a), peaks at 16.2° and 22.2° correspond

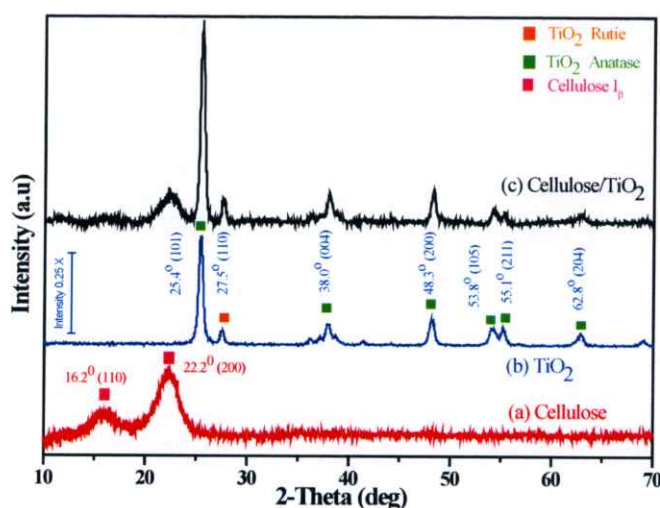


Figure 1 XRD pattern of (a) cellulose, (b) TiO₂ and (c) cellulose/TiO₂.

to the (110) and (200) lattice planes, respectively. These peaks are attributed to typical crystal lattice of cellulose I_β. XRD spectra of the P25 (Figure 1(b)) confirm the presence of anatase along with rutile phase. Several characteristic peaks attributing to anatase at 25.4°, 38.0°, 48.3°, 53.8° and 62.8° are observed. The small peak at 27.5° corresponds to the typical rutile phase. This XRD pattern is in good agreement with the standard diffraction data (JCDs 21-1272 and 21-1276). The calculated weight fraction between anatase and rutile from the integrated intensity peaks of anatase (101) and rutile (110) were 90.7% and 9.3 %, respectively [12]. The cellulose/TiO₂ composite (Figure 1(c)) shows the high intensity XRD pattern of TiO₂, which indicates the high crystalline anatase phase according to the starting TiO₂ phase fraction [13]. No any significant changes in the XRD patterns of both TiO₂ and cellulose in the composite.

3.2 FTIR Spectroscopic Analysis

Cellulose I_β is long chain polysaccharide, composed of β-1,4-linked D-glucopyranoside units as shown in Figure 2(a). Linear β-D-glucopyranoside chains are connect to parallel adjacent chains by hydrogen bonds (O-H...O) as shown in Figure 2(b). Hydrogen bonds

involving OH at the C-2, C-3, and C-6 positions play key roles in the packing of cellulose chain to a particle of cellulose crystal. Each sheet of β-D-glucopyranoside chain are stacked and connected to neighboring layer by van der Waals hydrophobic interaction between pyranose ring without any hydrogen bonds along an a-axis. The formation of hydrogen bonds reflects cellulose information of amorphous, crystallinity, and crystallographic structure. Moreover, the packing of microfibril via surface hydroxyl groups and the interactions between cellulose surface hydroxyl groups and metal oxide surface can be also examined by the hydrogen bond formations [14-18]. In this study the FTIR spectra were deconvoluted by using curve fitting method in order to carefully investigate in the region of OH stretching modes.

The overall IR spectra of cellulose (a), cellulose/TiO₂ (b) and TiO₂ (c) in the range between 4000-400 cm⁻¹ are shown in Figure 3. The board band at 3600-3000 cm⁻¹ refers to the stretching vibration of hydroxyl groups of cellulose chain via both inter- and intra-molecular hydrogen bonds [14-16] contributing with hydroxyl groups of water molecules. The presence of O-H bending vibration mode of the peak position at around 1600 cm⁻¹ confirms the existence of adsorbed water molecules

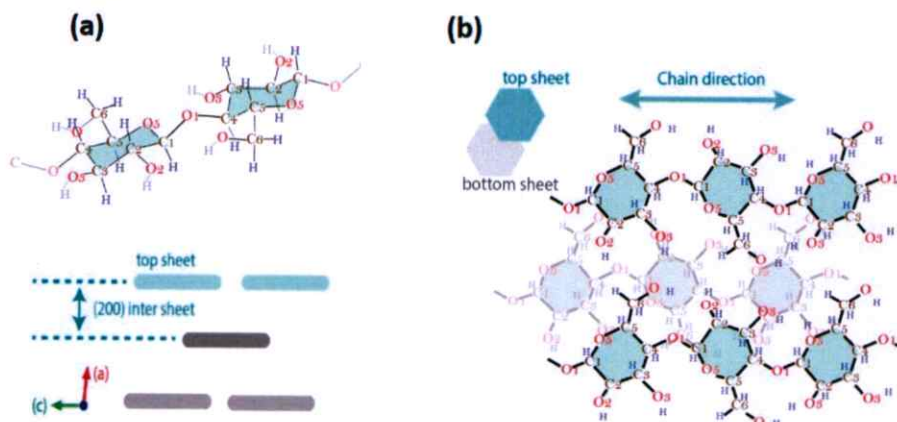


Figure 2 (a) Cellulose I_β crystal structure model [32] with (200) plane due to intersheet spacing projection on b-direction and (b) part of cellulose chain molecule in cellulose sheet projection on a-direction.

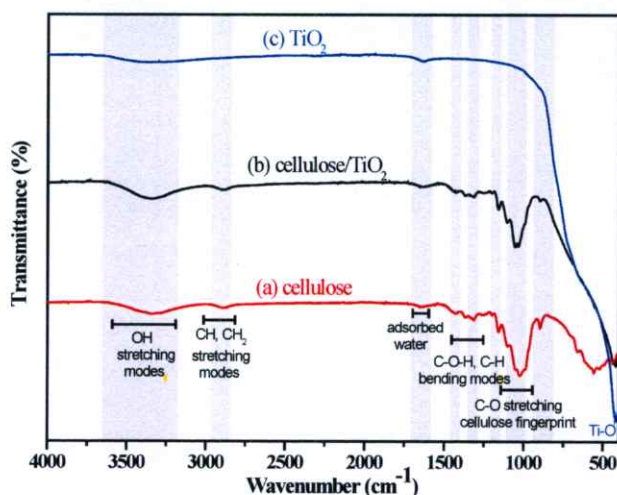


Figure 3 FTIR spectra of (a) cellulose, (b) cellulose/TiO₂ and (c) TiO₂.

in all samples. The absorption band range at around 2830 cm⁻¹ to 2970 cm⁻¹ corresponds to the C-H, CH₂ stretching vibration of cellulose [17-21] which is not detected in the starting TiO₂ sample. The peaks between 1250 and 1450 cm⁻¹ are assigned to the bending vibrational mode of CH₂ wagging and rocking with C-C-H and C-O-H bending modes [33, 34, 36]. The cellulose fingerprint absorption region around 930 to 1160 cm⁻¹ is attributed to C-O-C and C-O stretching vibrational mode of cellulose structure [14, 16-18]. The strong peak intensity at around 400-800 cm⁻¹ is characteristic of metal oxide Ti-O bond which is presented in both TiO₂ and cellulose/TiO₂ composite. The results confirm the existence of TiO₂ particle on cellulose composite sample.

Figure 4 presents the deconvoluted bands of OH stretching region of intra- and inter-molecular hydrogen bonds in crystalline, amorphous and surface hydroxyl groups of cellulose. The deconvoluted peak in this region can be used to confirm the characteristic of cellulose I_β. The curve fitting method deconvoluted the IR band in this region into seven bands [14-15, 18-23]. The main characteristic peak of cellulose I_β at 3253 cm⁻¹ is assigned as an inter-chain hydrogen bond interaction of O6-H...O3 [14,15]. While the intra- molecular hydrogen bonds of O2-

H...O6 and O3-H...O5 are found at 3288 and 3392 cm⁻¹, respectively [15,19, 30]. The deconvoluted peak at 3170 cm⁻¹ is attributed by the stretching mode of O3-H hydroxyl group. The deconvoluted peak at 3341 cm⁻¹ is contributed by O-H stretching in O6-H...O3-H...O5 hydrogen bond network. The broad peak at 3489 cm⁻¹ due to the hydrogen bond formation of O2, O3, and O6 hydroxyl groups at an amorphous cellulose surface. The last deconvoluted peak at around 3590 cm⁻¹ was contributed to water molecules and free surface OH group [14, 15, 23]. After incorporated with nanoTiO₂, the shift of cellulose OH stretching peaks corresponding to both inter- and intramolecular hydrogen bonds are observed. The change of inter- and intra-molecular hydrogen bond conformation may come from the interactions between surface O3 and O6 hydroxyl groups and TiO₂ surface. All possible inter- and intramolecular hydrogen bonds and possible interface between cellulose and TiO₂ surface are shown in Figure 5(a) and 5(b) [24-27]. In bare nanoTiO₂ sample, surface OH group signal is observed [24,25]. It is suggested that the hydrogen bond formation between surface TiO₂ and surface cellulose hydroxyl groups result in less flexibility of surface hydroxyl groups of cellulose. The strong intramolecular H-bonds

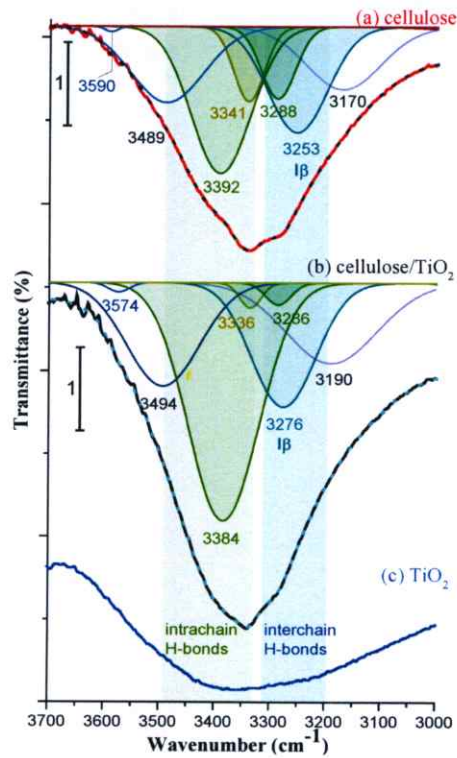


Figure 4 FTIR spectra of (a) cellulose, (b) cellulose/TiO₂, and (c) TiO₂ in the region of OH stretching vibration.

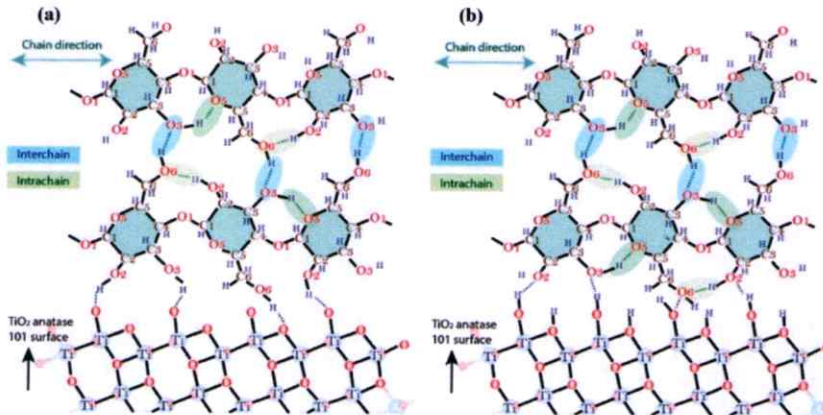


Figure 5 Two possible inter- and intra-molecular hydrogen bonds network between cellulose and TiO₂ surface.

at the interface is confirmed by the increasing of an intensity of the intrachain H-bond peak and the shift to higher energy region.

3.3 Optical Spectra Analysis

The wavelength range of optical radiation with shorter wavelength than 400 nm, namely

UV radiation, consists of three bands which are 1) 100-280 nm (UVC), 2) 280-315 nm (UVB), and 3) 315-400 nm (UVA). The UV absorbance spectra of cellulose, TiO₂ and cellulose/TiO₂ were measured in the wavelength range of 190-700 nm and the corresponding results are shown in Figure 6. As observed in the UV

region ranging from 190-350 nm, cellulose, TiO₂ and cellulose/TiO₂ have strong absorbance peaks at around 190-220, 220-330 nm and 210-330 nm corresponding to UVC, UVB and UVA spectra, respectively. This result indicates that the enhanced feature in absorptivity of cellulose/TiO₂ hybrid composite could be correlated to strong absorbance character of both cellulose and TiO₂ which may be utilized as UV absorption materials for all UV-A, UV-B and UV-C range. Furthermore, the

absorbance of cellulose/TiO₂ composite is significantly increased at the ultraviolet region corresponding to TiO₂ characteristics of both anatase and rutile phases. As noticed in figure 6(b), the UV-Vis transmittance spectra of cellulose/TiO₂ composite exhibit superiority in UV shielding efficiency accompanying the decrease in transmittance at around 15% in the wavelength vicinity of 200-330 nm.

The direct optical band gap energies of the cellulose, TiO₂ and cellulose/TiO₂ were

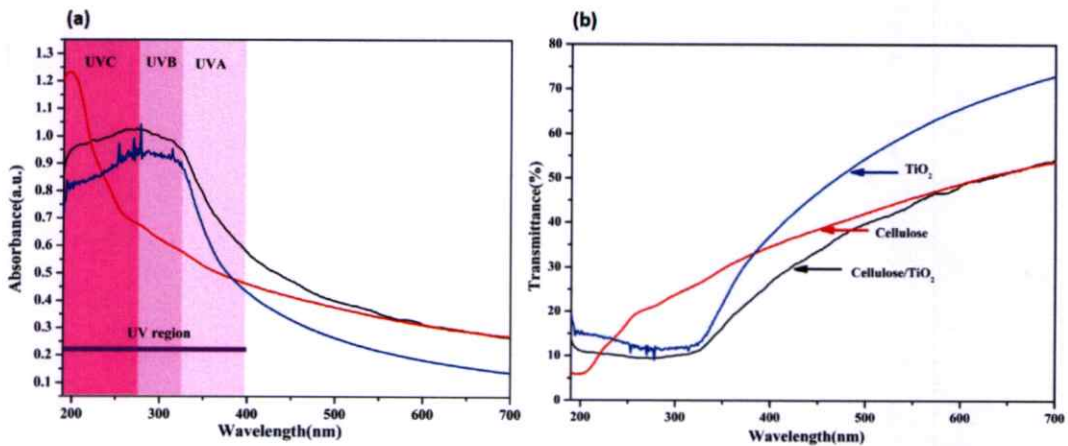


Figure 6. (a) UV-Vis absorbance spectra of cellulose, TiO₂ and cellulose/ TiO₂ (b) UV-Vis transmittance spectra of cellulose, TiO₂ and cellulose/ TiO₂

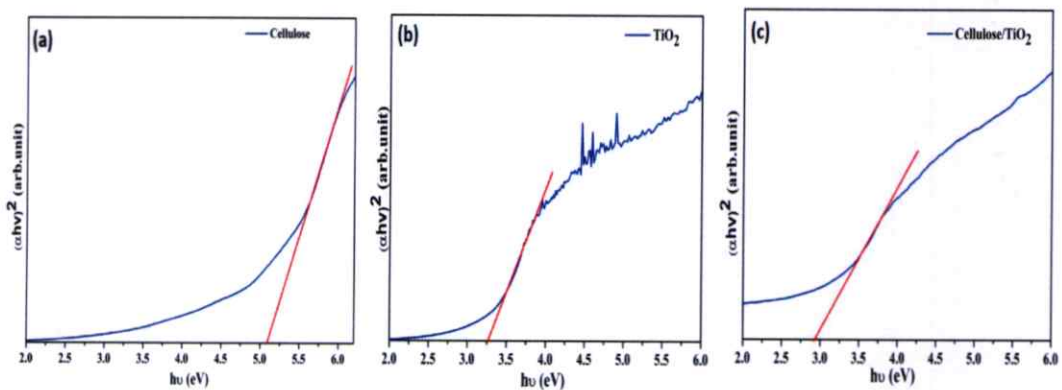


Figure 7. Optical properties of (a) cellulose, (b) TiO₂ and (c) cellulose/ TiO₂.

evaluated using the Tauc's relation as expressed in equation (1).

$$\alpha hv = A(hv - E_g)^{1/2}. \quad (1)$$

Noted here that, $h\nu$ is a photon energy, E_g is band gap energy, A is constant. The band gap energy was evaluated from the plot of $(\alpha hv)^2$ and as shown in Figure 7 (a) and (b) respectively. The calculated optical band gap of cellulose,

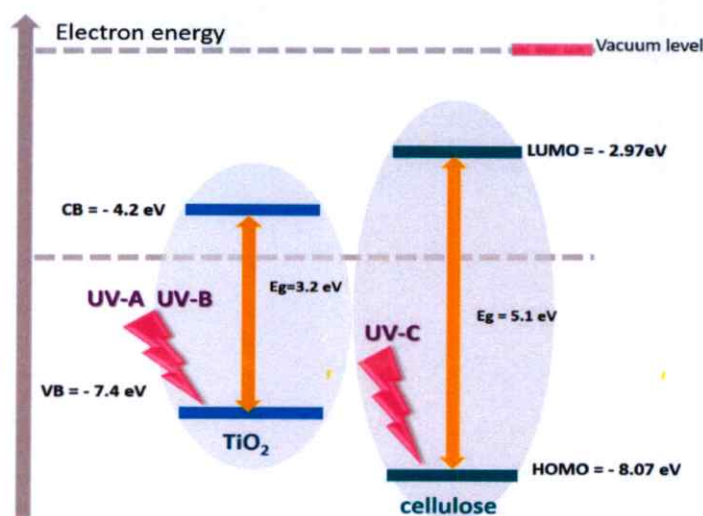


Figure 8 The energy band diagram of cellulose and TiO_2 .

TiO_2 and cellulose/ TiO_2 were found to be 5.1 eV, 3.2 eV and 2.93 eV, respectively. The corresponding electronic level and vacuum level energy are illustrated in Figure 8. Typically, the energy levels of conduction band and valence band of TiO_2 are located at -4.2 and -7.4 eV below vacuum level, respectively [28] meanwhile the highest occupied molecular orbital (HOMO) level of cellulose is approximately -8.07 eV [29] with respect to vacuum level that is lower than the valence band of TiO_2 and LUMO level is situated at -2.97 eV below vacuum level which is higher than the conduction band of TiO_2 . As a result, it is suggested that the integration of cellulose and TiO_2 can improve UV-shielding efficiency because of the increase in ultraviolet absorptivity of both materials.

4. CONCLUSIONS

In summary, cellulose/ TiO_2 hybrid composite was prepared by mixing method and it exhibited strong absorbance in UV-A, UV-B and UV-C region. FTIR results suggest that cellulose may interact with TiO_2 by inter- and intramolecular hydrogen bonds existing at their interface. The lower band gap energy of cellulose/ TiO_2 hybrid composite, comparing with bare TiO_2 and cellulose, at around 2.93 eV

is strongly correlated to the change in the environment of cellulose surface hydroxyl groups by interactions with TiO_2 particle. It is suggested that the cellulose/ TiO_2 composite may be utilized as a UV blocking material due to enhancement in its UV absorption performance comparing to bare cellulose and TiO_2 .

ACKNOWLEDGMENTS

This work has partially been supported by the National council of Thailand (Grant No 488072) for financial support and College of nanotechnology King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang.

REFERENCE

- [1] Marques P.A.A.P., Trindade T. and Neto C.P., *Compos. Sci. Technol.*, 2006; **66**: 1038-1044. DOI 10.1016/j.compscitech.2005.07.029
- [2] Oliveira A. C.M., Santos M.S., Brandão L.M.S., Resende I.T.F., Leo I.M., Morillo E.S., Yerga R.M.N., Fierro J.L.G., Egues S.M.S. and Figueiredo R.T., *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2017; **4**: 28747-28754. DOI.org/10.1016/j.ijhydene.2017.09.022
- [3] Keshk S.M.A.S., Hamdy M.S. and Badr I.H.A., *Am. J. Polym. Sci.*, 2015; **5(1)**: 24-29. DOI: 10.5923/j.ajps.20150501.04

- [4] Santos D.A., Oliveira M.M., Curvelo A.A.S., Fonseca L.P. and Porto A.L.M., *Int. Biodeter. Biodegr.*, 2017; **121**: 66-78. DOI.org/10.1016/j.ibiod.2017.03.014
- [5] Simpraditpan A., Wirunmongkol T., Boonwatcharapunsakun W., Pivsa-Art S., Duangduen C., Sakulphaemarueh Thai S. and Pavasupree S., *Energy Procedia*, 2011; **9**: 440-445. DOI: 10.1016/j.egypro.2011.09.049
- [6] Ge M., Cao C., Huang J., Li S., Chen Z., Zhang K.Q., Al-Deyab S.S. and Lai Y., *J. Mater. Chem. A*, 2016; **4**: 6772-6801. DOI: 10.1039/C5TA09323F
- [7] Zhang Y., Jiang Z., Huang J., Lim L.Y., Li W., Deng J., Gong D., Tang Y., Lai Y. and Chen Z., *RSC Adv.*, 2015; **5(97)**: 79479-79510. DOI: 10.1039/c5ra11298b
- [8] Ohno T., Sarukawa K., Tokieda K. and Matsumura M., *J. Catal.*, 2001; **203**: 82-86. DOI:10.1006/jcat.2001.3316
- [9] Nussbaumer R.J., Caseri W.R., Smith P. and Tervoort T., *Macromol. Mater. Eng.*, 2003; **288**: 44-49. DOI: 10.1002/mame.200290032
- [10] Pavlidou S. and Papaspyrides C.D., *Prog. Polym. Sci.*, 2008; **33**: 1119-1198. DOI:10.1016/j.progpolymsci.2008.07.008
- [11] Plermjai K., Boonyarattanakalin K., Mekprasart W., Pavasupree S., Phoohinkong, W. and Pecharapa W., *AIP Conf. Proc.*, 2018; **2010**: 020005-1 - 020005-7 DOI: 10.1063/1.505318
- [12] Ananpattarachai J., Kajitvichyanukul P. and Seraphin S., *J. Hazard. Mater.*, 2009; **168**: 253-261. DOI:10.1016/j.jhazmat.2009.02.036
- [13] Moon R.J., Martini A., Nairn J., Simonsen J. and Youngblood J., *Chem. Soc. Rev.*, 2011; **40**: 3941-3994. DOI: 10.1039/c0cs00108b
- [14] Ivanova N.V., Korolenko E.A., Korolik E.V. and Zhbankov R.G., *J. Appl. Spectrosc.*, 1989; **51**: 847-851. DOI: 10.1007/BF00659967
- [15] Kondo T., *Cellulose*, 1997; **4**: 281-292. doi.org/10.1023/A:1018448109214
- [16] Barsberg S., *J. Phys. Chem. B*, 2010; **114**: 11703-11708. DOI: 10.1021/jp104213z
- [17] Agarwal V., Huber G.W., Conner Jr W.C. and Auerbach S.M., *J. Chem. Phys.*, 2011; **135**: 134506 (12pp). DOI: 10.1063/1.3646306
- [18] Kim S.H., Lee C.M. and Kafle K., *Korean J. Chem. Eng.*, 2013; **30**: 2127-2141. DOI: 10.1007/s11814-013-0162-0
- [19] Lee C.M., Mohamed N.M.A., Watts H.D., Kubicki J.D. and Kim S.H., *J. Phys. Chem. B*, 2013; **117**: 6681-6692. DOI.org/10.1021/jp402998s
- [20] Chen C., Luo J., Qin W. and Tong Z., *Monatsh. Chem.*, 2014; **145**: 175-185. DOI 10.1007/s00706-013-1077-5
- [21] Lee C.M., Kafle K., Park Y.B. and Kim S.H., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014; **16(22)**: 10844-10853.
- [22] Kubicki J.D., Watts H.D., Zhao Z. and Zhong L., *Cellulose*, 2014; **21**: 909-926. DOI 10.1007/s10570-013-0029-x
- [23] Lee C.M., Kubicki J.D., Fan B., Zhong L., Jarvis M.C. and Kim S.H., *J. Phys. Chem. B*, 2015; **119(49)**: 15138-15149.
- [24] Ahmadizadegan H., *J. Colloid. Interf. Sci.*, 2017; **491**: 390-400.
- [25] Martakov I.S., Torlopov M.A., Mikhaylov V.I., Krivoshapkina E.F., Silant'ev V.E. and Krivoshapkin P.V., *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2018; **88**: 13-21.
- [26] Islam M.S., Chen L., Sisler J. and Tam K.C., *J. Mater. Chem. B*, 2018; **6**: 864-883.
- [27] Mohamed M.A., Abd Mutalib M., Mohd Hir Z.A., M. Zain M.F., Mohamad A.B., Jeffery M.L., Awang N.A. and Salleh W.N., *Int. J. Biol. Macromol.*, 2017; **103**: 1232-1256.
- [28] Mekprasart W., Vittayakorn N. and Pecharapa W., *Mater. Res. Bull.*, 2012; **47**: 3114-3119.
- [29] Simão C.D., Reparaz J.S., Wagner M.R., Graczykowski B., Kreuzer M., Ruiz-Blanco Y.B., García Y., Malho J.M., Goñi A.R., Ahopelto J. and Sotomayor T.C.M., *Carbohydr. Polym.*, 2015; **126**: 40-46.

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ - นามสกุล	นางสาวกิตติยา ปล้มใจ
วัน/เดือน/ปีเกิด	วันอาทิตย์ที่ 8 กรกฎาคม พ.ศ. 2527
สถานที่เกิด	โรงพยาบาลศิริราช กรุงเทพมหานคร
ประวัติการศึกษา	ปริญญาตรีวิทยาศาสตร์บัณฑิต สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังที่คณะวิทยาศาสตร์ ภาควิชาฟิสิกส์ประยุกต์ ปีการศึกษา 2548
ประวัติการทำงาน	ปัจจุบันรับราชการ ตำแหน่งนักวิทยาศาสตร์ปฏิบัติการ กรมวิทยาศาสตร์บริการ กระทรวงการอุดมศึกษา วิทยาศาสตร์ วิจัยและนวัตกรรม

การตีพิมพ์ผลงานวิจัย

1. Kittiya Plermjai, Weerachon Phoohinkong, Sorapong Pavasupree, Wanichaya Mekprasart, Wisanu Pecharapa¹ and Kanokthip Boonyarattanakalin, "UV Shielding Properties of Cellulose/TiO₂ Composite Film", Current Applied Science and Technology, vol. 18(2018), pp. 111-118.
2. Kittiya Plermjai, Kanokthip Boonyarattanakalin K, Wanichaya Mekprasart, Sorapong Pavasupree, Weerachon Phoohinkong, Wisanu Pecharapa, AIP Conference Proceedings, 2018; 2010: 020005 (7pp).
3. Kittiya Plermjai, Kanokthip Boonyarattanakalin, Wanichaya Mekprasart, Weerachon Phoohinkong, Sorapong Pavasupree and Wisanu Pecharapa, Chiang Mai J. Sci. vol. 46(3) (2019), pp. 618- 625.