

การสังเคราะห์และสมบัติของฟิล์มผสมคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส ที่ได้จากฟางข้าว

Synthesis and Properties of Carboxymethyl Cellulose Blend Films Derived from Rice Straw

รัตนากร ยวงสวัสดิ์^{1*}, ทักษิณ ประมานุสไ¹ และ เมธิกา บุญเที่ยงตรง¹
Ratanaporn Yuangsawad^{1*}, Thaksin Pramanusai¹
and Methika Boontiangtrong¹

Received: 20 May 2023

Revised: 16 July 2023

Accepted: 1 August 2023

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาการผลิตและสมบัติของฟิล์มคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส (CMC) และฟิล์มผสมคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลสกับพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (CMC/PVA) โดยใช้ฟางข้าวเป็นวัตถุดิบ การสังเคราะห์ CMC จากฟางข้าวประกอบด้วย 2 ขั้นตอน ได้แก่ ขั้นที่ 1 การสกัดเซลลูโลสจากฟางข้าวโดยการกำจัดลิกนินด้วย NaOH และฟอกสีด้วย H₂O₂ ขั้นที่ 2 การสังเคราะห์ CMC จากเซลลูโลสด้วยกระบวนการอีเทอริฟิเคชันโดยใช้ NaOH และกรดโมโนคลอโรอะซิติก (MCA) ผลการวิจัยแสดงให้เห็นว่า CMC ที่สังเคราะห์โดยใช้สารละลาย NaOH ความเข้มข้น 30%w/v และ ปริมาณเซลลูโลสต่อ MCA เท่ากับ 1:1.4 มีระดับการแทนที่ของ CMC สูงสุดเท่ากับ 0.49 จากนั้นสังเคราะห์ฟิล์ม CMC และ CMC/PVA ที่ปริมาณ PVA มีค่า 12.5 – 50 % w/w ด้วยวิธีการหล่อขึ้นรูป จากการทดสอบสมบัติทางกายภาพของฟิล์มพบว่า เมื่อปริมาณ PVA เพิ่มขึ้นทำให้ฟิล์มมีความหนาแน่นลดลง แต่ความโปร่งใสและการละลายน้ำมีค่าเพิ่มขึ้น และฟิล์ม CMC/PVA มีความต้านทานการซึมผ่านไอน้ำต่ำกว่าฟิล์ม CMC นอกจากนี้ผลการทดสอบสมบัติเชิงกลพบว่าฟิล์มเติม PVA ส่งผลให้ฟิล์มมีความต้านทานแรงดึงเพิ่มขึ้น โดยฟิล์ม CMC/PVA(12.5) มีความต้านทานแรงดึงสูงสุด เท่ากับ 20 MPa เมื่อทดสอบการย่อยสลายของฟิล์มโดยการฝังดินพบว่าฟิล์ม CMC และ CMC/PVA สามารถย่อยสลายได้มากกว่า 50% ภายใน 10 วัน และฟิล์ม CMC/PVA(12.5) สามารถนำมาใช้เป็นถุงเพาะชำที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพ

คำสำคัญ: ฟิล์มพลาสติกชีวภาพ, วัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร, ฟางข้าว, คาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส, ฟิล์มคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส/พอลิไวนิลแอลกอฮอล์

¹สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลกรุงเทพ กรุงเทพมหานคร 10120

¹Division of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Rajamangala University of Technology Krungthep, Bangkok, Thailand 10120

*ผู้รับผิดชอบประสานงาน (Corresponding author) e-mail: ratanaporn.y@mail.rmutk.ac.th

ABSTRACT

The synthesis and properties of carboxymethyl cellulose (CMC) and carboxymethyl cellulose/polyvinyl alcohol (CMC/PVA) blend films from rice straw were investigated. The synthesis of CMC consisted of 2 steps. In the first step, cellulose was extracted from rice straw via delignification and bleaching processes using NaOH and H₂O₂, respectively. In the second step, CMC was synthesized by etherification of cellulose using NaOH and monochloroacetic acid. The results showed that the maximum value of DS was 0.49 at the concentration of NaOH was 30%w/v and ratio of cellulose : MCA was 1:1.4. Then, CMC and CMC/PVA films with different PVA contents (12.5 -50 %w/w) were prepared by solvent casting method. Testing of physical properties revealed that higher PVA contents lead to a decrease in the film thickness, whereas the solubility and transparency value increased. CMC/PVA films exhibited lower water vapor permeability as compared to CMC film. The mechanical property tests indicated that the tensile strength of CMC film could be improved by the addition of PVA. The maximum tensile strength of 20.05 Mpa was obtained from CMC/PVA(12.5). The weight loss of CMC and CMC/PVA was higher than 50% after soil burial for 10 days. In addition, CMC/PVA(12.5) could be used as a biodegradable plant grow bag.

Keywords: Bioplastic film; Agricultural waste; Rice straw; Carboxymethyl cellulose (CMC); Carboxymethyl cellulose/Polyvinyl alcohol film (CMC/PVA)

บทนำ

พลาสติกเป็นวัสดุที่มีบทบาทในชีวิตประจำวันของมนุษย์ ไม่ว่าจะเป็นสินค้าอุปโภคหรือเป็นบรรจุภัณฑ์สำหรับสินค้าบริโภค ในระยะ 10 ปี ที่ผ่านมา ประชาชนตระหนักถึงปัญหาสิ่งแวดล้อมอันเนื่องมาจากขยะพลาสติกกันมากขึ้น จะเห็นได้จากนโยบายการรณรงค์การลดการใช้พลาสติกประเภทใช้ครั้งเดียวทิ้ง (Single-use plastic) หรือการงดการแจกถุงพลาสติกในห้างสรรพสินค้าหรือร้านสะดวกซื้อต่างๆ เป็นต้น เนื่องจากพลาสติกส่วนใหญ่ผลิตจากน้ำมันดิบหรือก๊าซธรรมชาติและยังมีการใส่สารเติมแต่งต่างๆ ทำให้พลาสติกเป็นวัสดุที่ย่อยสลายได้ยาก เมื่อตกค้างในสิ่งแวดล้อมจะมีระยะเวลาในการย่อยสลายประมาณ 60 - 500 ปี [1] พลาสติกที่ไม่ย่อยสลายและอยู่ในสิ่งแวดล้อมทำให้เกิดปัญหาต่างๆ ตามมา เช่น ทำให้เกิดการอุดตันในท่อระบายน้ำ ส่งผลต่อสัตว์น้ำหากตกค้างในทะเลหรือแหล่งน้ำธรรมชาติ

จากปัญหาการตกค้างของพลาสติกในสิ่งแวดล้อมจึงได้มีการศึกษาวัสดุทดแทนพลาสติกที่ผลิตจากแหล่งปิโตรเลียม ได้แก่ พลาสติกชีวภาพ (Bioplastic) ที่สามารถย่อยสลายได้ด้วยจุลินทรีย์ตามธรรมชาติภายใต้ภาวะที่เหมาะสมโดยไม่เกิดสารพิษตกค้างในสิ่งแวดล้อม [2] จากงานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการนำเซลลูโลสที่ได้จากชีวมวลชนิดต่างๆ มาใช้ในการเป็นสารตั้งต้นผลิตพลาสติกชีวภาพ เช่น เปลือกพิทาชิโอ ชานอ้อย เส้นใยมะพร้าว แกลบ [3-6] โดยผ่านปฏิกิริยาอีเทอร์ิฟิเคชันเพื่อเปลี่ยนเซลลูโลสให้อยู่ในรูปอนุพันธ์ของเซลลูโลสและนำไปสังเคราะห์เป็นผลิตภัณฑ์อื่นๆ ต่อไป อนุพันธ์ของเซลลูโลสที่สำคัญชนิดหนึ่ง คือ คาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส (Carboxymethyl cellulose, CMC) โครงสร้างหลักประกอบหน่วยกลูโคสเชื่อมกันด้วยพันธะไกล

โคไซด์ที่ตำแหน่งเบต้า (1,4- β -glycosidic bond) [7] และแทนที่หมู่ไฮดรอกซิล ($-OH$) ด้วยหมู่คาร์บอกซิเมทิล ($-CH_2COOH$) ที่คาร์บอนตำแหน่ง 2, 3 และ 6 [4] ละลายนํ้าได้ โดยความสามารถในการละลายขึ้นอยู่กับระดับการแทนที่ (Degree of Substitution, DS) [8] ไม่เป็นพิษ สามารถนำมาประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมต่างๆ ได้หลากหลาย เช่น อุตสาหกรรมอาหาร เครื่องสำอาง ยารักษาโรค และการเกษตร [3,6] และมีการพัฒนาสมบัติทางกายภาพ เช่น ความแข็งแรงดึง การดูดความชื้น โดยการผสม CMC กับพอลิเมอร์ชนิดอื่น เช่น ไคโตซาน แป้ง เจลาติน [9-10] สำหรับพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (Polyvinyl alcohol, PVA) เป็นพอลิเมอร์ที่สามารถย่อยสลายได้ ถูกใช้ในการผสมกับพอลิเมอร์ ชนิดต่างๆ เพื่อเพิ่มสมบัติทางกล [11-12] โครงสร้าง CMC และ PVA แสดงดังรูปที่ 1 (a) และ (b)

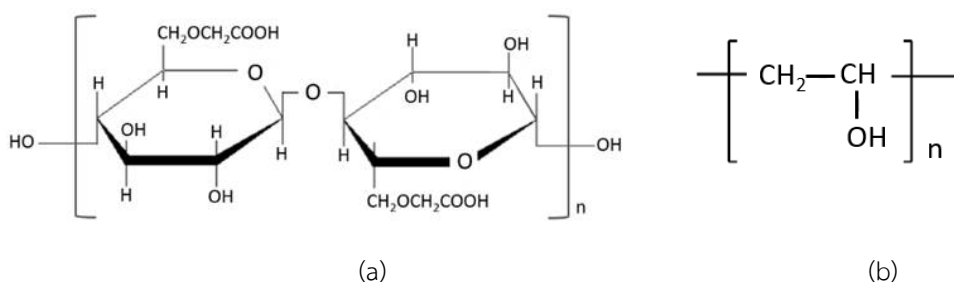


Figure 1 Chemical structure of (a) CMC (b) PVA

ประเทศไทยเป็นประเทศเกษตรกรรม โดยพื้นที่ทางการเกษตรส่วนใหญ่ใช้ในการปลูกข้าวซึ่งในการผลิตข้าว 1 ตัน จะได้ฟางข้าว 1.35 ตัน จัดเป็นวัสดุเหลือทิ้งที่เกิดขึ้นมากที่สุดจากการเพาะปลูกข้าว [13] โดยเกษตรกรส่วนใหญ่เลือกใช้วิธีการเผาทำลายส่งผลให้เกิดปัญหามลพิษทางอากาศและเป็นสาเหตุหนึ่งของการเกิดฝุ่นละอองพิษในอากาศ (PM2.5) ตามมา

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงได้นำฟางข้าวที่เป็นวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรเป็นวัตถุดิบในการผลิตเซลลูโลสเพื่อใช้สังเคราะห์ CMC โดยกระบวนการอัลคาไลเซชัน (Alkalization) และอีเทอร์ิฟิเคชัน (Etherification) ศึกษาอิทธิพลของตัวแปร ได้แก่ ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ และ ปริมาณกรดโมโนคลอโรอะซิติก ต่อระดับการแทนที่ของหมู่คาร์บอกซิเมทิลในโครงสร้างเซลลูโลส และสังเคราะห์ฟิล์ม CMC และฟิล์มผสม CMC/PVA โดยศึกษาผลของปริมาณ PVA ต่อสมบัติทางกายภาพ สมบัติเชิงกล และการย่อยสลายของฟิล์มที่ผลิตได้ เพื่อเป็นแนวทางในการพัฒนาผลิตภัณฑ์จากฟิล์มพลาสติกชีวภาพที่สามารถย่อยสลายได้สำหรับใช้ทดแทนฟิล์มพลาสติกที่ใช้ในปัจจุบัน

วิธีดำเนินการวิจัย

1. การสังเคราะห์เซลลูโลส

งานวิจัยนี้ใช้ฟางข้าวที่เหลือหลังการเก็บเกี่ยวข้าวสายพันธุ์ปทุมธานี 1 จากพื้นที่เพาะปลูกในจังหวัดฉะเชิงเทรา นำมาล้างทำความสะอาดและตากแดดให้แห้ง ย่อยและคัดขนาดด้วยตะแกรงให้มีขนาดประมาณ 0.1-0.5 mm เพื่อใช้เป็นวัตถุดิบในการสังเคราะห์เซลลูโลส การสังเคราะห์เซลลูโลสจากฟางข้าวประกอบด้วย 2 ขั้นตอน ได้แก่ 1) การทำปฏิกิริยากับด่าง (Alkalization) และ 2) การฟอกสี (Bleaching) โดยมีวิธีการดังนี้ ผสมฟางข้าวกับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ความเข้มข้น 10 % w/v ใน

อัตราส่วน ฟางข้าวต่อสารละลาย NaOH เท่ากับ 1 : 30 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร ให้ความร้อนที่ 70 °C พร้อมทั้งเขย่าตลอดเวลา เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นกรองและล้างเส้นใยด้วยน้ำกลั่นจน pH เป็นกลาง นำเส้นใยที่ได้ไปฟอกสีด้วยสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H₂O₂) ความเข้มข้น 2%v/v เป็นเวลา 90 นาที กรอง ล้างด้วยน้ำกลั่นและอบที่อุณหภูมิ 55 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง หาร้อยละผลได้ของเซลลูโลสและวิเคราะห์คุณลักษณะด้วยเครื่อง Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR (Bruker, Invenio S) และ X-Ray Diffractometer, XRD (Empyrean series3, Malvern PANalytical[®])

2. การสังเคราะห์คาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส

นำเซลลูโลสที่ได้จากข้อ 1 ปริมาณ 5 g ผสมกับไอโซโพรพานอล (C₃H₇OH) ปริมาตร 100 ml และสารละลาย NaOH ตามความเข้มข้นที่กำหนด (10, 20, 30 และ 40 %w/v) ปริมาตร 50 ml กวนเป็นเวลา 45 นาที ที่อุณหภูมิห้อง เติมกรดโมโนคลอโรอะซิติก (ClCH₂COOH, MCA) ที่อัตราส่วนระหว่างเซลลูโลสต่อ MCA ตามที่กำหนด (1:1, 1:1.2, 1:1.4 และ 1:1.6 โดยน้ำหนัก) ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 50 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นแยกสารละลายใสชั้นบนออก เติมสารละลายเอทานอล (C₂H₅OH) ความเข้มข้น 70% v/v และปรับ pH ให้เท่ากับ 7.0 ± 0.1 ด้วยสารละลายกรดอะซิติก (CH₃COOH) กรองผ่านกระดาษกรองเบอร์ 2 ล้างตะกอนที่ได้ด้วยสารละลายเมทานอล (CH₃OH) และเอทานอล ตามลำดับ อบที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง วิเคราะห์คุณลักษณะด้วย FTIR และ ทหาระดับการแทนที่ (DS) ตามมาตรฐาน ASTM D1439-03 [14] โดยการนำตัวอย่าง CMC มาทำปฏิกิริยากับ NaOH และ ไทเทรตหาปริมาณ NaOH ที่เหลือจากการทำปฏิกิริยากับกรดไฮโดรคลอริก (HCl) คำนวณหาค่า DS จากสมการ (1) – (2)

$$DS = \frac{(0.1620 \times A)}{(1 - 0.058 \times A)} \quad (1)$$

$$\text{และ} \quad A = \frac{(BC - DE)}{F} \quad (2)$$

เมื่อ A คือ มิลลิอิกวาเลนซ์ของกรดต่อกรัมตัวอย่าง, B คือ ปริมาตรของสารละลาย NaOH (ml), C คือ ความเข้มข้นของสารละลาย NaOH (M), D คือ ปริมาตร HCl ที่ใช้ในการไทเทรต (ml), E คือ ความเข้มข้นของสารละลาย HCl (M) และ F คือ ปริมาณตัวอย่าง CMC ที่ใช้ (g)

3. การเตรียมฟิล์ม CMC และ CMC/PVA

นำตัวอย่าง CMC ที่มีระดับการแทนที่สูงที่สุดจากข้อ 2 เป็นสารตั้งต้นในการผลิตฟิล์ม CMC และฟิล์ม CMC/PVA โดยละลาย CMC 2 g ในน้ำกลั่นปริมาตร 100 ml และใช้ glycerol 1%w/v เป็นพลาสติกไซเซอร์ สำหรับการเตรียมฟิล์ม CMC/PVA กำหนดให้ปริมาณ PVA เป็นร้อยละ 12.5, 25 และ 50 โดยน้ำหนักของพอลิเมอร์รวม ปั่นกวนพร้อมทั้งให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 70 °C ขึ้นรูปโดยการเทสารละลาย 20 g ในแม่พิมพ์วงกลมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 8.5 เซนติเมตร ทิ้งให้แห้งที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 72 ชั่วโมง ลอกแผ่นฟิล์มออก กำหนดการเรียกชื่อฟิล์มคือ CMC/PVA(x) โดย x คือร้อยละโดยน้ำหนักของ PVA

4. การศึกษาสมบัติของฟิล์ม CMC และ CMC/PVA

4.1 ความหนาของแผ่นฟิล์มวัดด้วยไมโครมิเตอร์ ความละเอียด 0.001 mm โดยวัดที่ตำแหน่งต่างๆ 10 จุด และหาค่าเฉลี่ย

4.2 ความต้านทานแรงดึงและการยืดตัววัดด้วย Universal Testing Machine ตามมาตรฐาน ASTM D882 [15]

4.3 การส่องผ่านแสงของฟิล์มวัดด้วย UV-Visible spectrophotometer ที่ความยาวคลื่น 300 – 800 nm [16] และหาค่าความโปร่งใส (Transparency) ดังสมการที่ (3)

$$Transparency = \frac{\%T600}{d} \quad (3)$$

เมื่อ $\%T600$ คือ ร้อยละการส่องผ่านแสงที่ความยาวคลื่น 600 nm (-) และ d คือ ความหนาฟิล์ม (mm)

4.4 การละลายน้ำ ทำโดยการตัดฟิล์มขนาด 2 cm × 2 cm แช่ในน้ำกลั่นปริมาตร 100 ml เป็นเวลา 1 ชั่วโมง นำฟิล์มที่เหลือนำมาอบที่อุณหภูมิ 60 °C จนน้ำหนักคงที่ หาค่า Solubility ดังสมการที่ (4)

$$\%Solubility = \frac{(W_1 - W_2)}{W_1} \times 100 \quad (4)$$

เมื่อ W_1 และ W_2 คือ น้ำหนักแผ่นฟิล์มก่อนทดสอบและหลังทดสอบตามลำดับ (g)

4.5 การซึมผ่านของไอน้ำ (Water vapor permeability, WVP) ทดสอบโดยนำแผ่นฟิล์มปิดด้านบนด้วยทดสอบที่บรรจุ $CaCl_2$ ซึ่งน้ำหนักที่แน่นอน จากนั้นใส่ในโถดูดความชื้น ที่มี ความชื้นสัมพัทธ์เท่ากับ 75% อุณหภูมิ 35 °C ซึ่งน้ำหนักถ้วยทดสอบทุกวันเป็นเวลา 7 วัน และหาการซึมผ่านของไอน้ำ ดังสมการ (5) [17]

$$WVP = \frac{WVTR \times d}{\Delta P} \quad (5)$$

เมื่อ WVP คือ การซึมผ่านของไอน้ำ ($g/h \cdot m \cdot Pa$), $WVTR$ คือ อัตราการผ่านของไอน้ำ (Water vapor transmission rate) ($g/h \cdot m^2$), d คือ ความหนาฟิล์ม (m) และ ΔP คือ ผลต่างความดันไอน้ำภายในและภายนอกถ้วยทดสอบ (Pa)

4.6 การย่อยสลายในดิน ทำโดยการตัดฟิล์มตัวอย่างให้มีขนาด 2 cm × 3 cm ซึ่งน้ำหนักที่แน่นอนและฝังในดินที่ระดับความลึก 7 cm ค่า pH ของดิน เท่ากับ 7.31 ไม่มีการให้น้ำเพิ่มระหว่างการทดสอบ ตั้งไว้ในที่ร่ม จากนั้นนำตัวอย่างฟิล์มที่ฝังดินเป็นเวลา 4 7 10 และ 20 วัน มาทำความสะอาดและชั่งน้ำหนักที่เหลือ หากการย่อยสลายของฟิล์มจากร้อยละการสูญเสีย น้ำหนัก ดังสมการ (6)

$$\%Weight\ loss = \frac{(W_o - W_i)}{W_o} \times 100 \quad (6)$$

เมื่อ W_o และ W_i คือ น้ำหนักฟิล์มก่อนฝังกลบและน้ำหนักฟิล์มหลังฝังกลบที่ระยะเวลาต่างๆ (g)

5. การใช้ประโยชน์จากฟิล์มชีวภาพ

นำฟิล์มชีวภาพที่มีสมบัติที่เหมาะสมที่สุดจากข้อ 4 มาผลิตถุงเพาะชำ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 4 cm สูง 5 cm บรรจุดินผสมพร้อมปลูกปริมาณ 30 กรัม ในถุงทดสอบจำนวน 4 ถุง และกระถางพลาสติกขนาด 4 cm × 4 cm × 5 cm (กว้าง × ยาว × สูง) จำนวน 4 ใบ เพาะเมล็ดผักคะน้าในถุง (หรือกระถาง) ถุงละ 3 เมล็ด ให้น้ำวันละ 1 ครั้ง ครั้งละ 5 ml ตั้งไว้ในที่ร่มที่แสงแดดรำไรถึง เป็นระยะเวลา 7 วัน วัดอัตราการงอกและความสูงจากพื้นดินถึงยอดและหาค่าเฉลี่ย

ผลการวิจัยและการอภิปราย

1. สมบัติของเซลล์โลสจากฟางข้าว

เซลล์โลสที่ผลิตได้จากฟางข้าวมักจะเป็นผงสีน้ำตาลอ่อน ร้อยละผลได้ของเซลล์โลสมีค่า 31.7 ± 0.86

โดยน้ำหนัก ซึ่งต่ำกว่าเซลลูโลสที่ได้จากแกลบ (ร้อยละ 81.67) [4] แต่ใกล้เคียงกับเซลลูโลสที่ได้จากตอซังข้าว (ร้อยละ 30.67) [8] ข้อมูลสเปกตรัม FTIR ของฟางข้าวและเซลลูโลสจากฟางข้าวในรูปที่ 2 พบพีกกว้างที่เลขคลื่น $3000 - 3600 \text{ cm}^{-1}$ ซึ่งแสดงถึงหมู่ -OH และ พีกที่เลขคลื่น 2900 cm^{-1} ที่แสดงถึงพันธะ -CH [7] นอกจากนี้ทั้งฟางข้าวและเซลลูโลสจากฟางข้าวยังพบพีกที่ตำแหน่งใกล้เคียงกัน คือ ที่เลขคลื่น 1423 cm^{-1} แสดงถึงพันธะ -CH_2 เลขคลื่น 1020 cm^{-1} ที่แสดงถึงพันธะ -C-O-C- ของวงไพราโนส (Pyranose) ที่เชื่อมกันด้วยพันธะ β -glycosidic [4] และพบพีกที่เลขคลื่น 1704 cm^{-1} ที่แสดงถึงพันธะ -C=O ที่พบได้ในโครงสร้างของเฮมิเซลลูโลสและลิกนิน [18] ในสเปกตรัมของฟางข้าวแต่ไม่พบในเซลลูโลสและพีกที่เลขคลื่น 1638 cm^{-1} ที่แสดงถึงพันธะ -C=C- มีขนาดลดลงอย่างเห็นได้ชัดในสเปกตรัมเซลลูโลส เป็นการยืนยันว่าสามารถสังเคราะห์เซลลูโลสโดยการกำจัดลิกนินและเฮมิเซลลูโลสจากฟางข้าวได้ โดยใช้สารละลาย NaOH และ H_2O_2 นอกจากนี้จากข้อมูล XRD ในรูปที่ 3 พบว่าเซลลูโลสที่สังเคราะห์ได้มีความเป็นผลึกสูงกว่าฟางข้าวเนื่องจากการกำจัดส่วนที่เป็นอสัณฐานได้แก่ ลิกนินและเฮมิเซลลูโลส โดยพบพีกของการเลี้ยวเบนที่มุม 2θ เท่ากับ $16, 22$ และ 35° ซึ่งสอดคล้องกับสเปกตรัมของเซลลูโลสที่ได้จากแกลบและชานอ้อย [4,19]

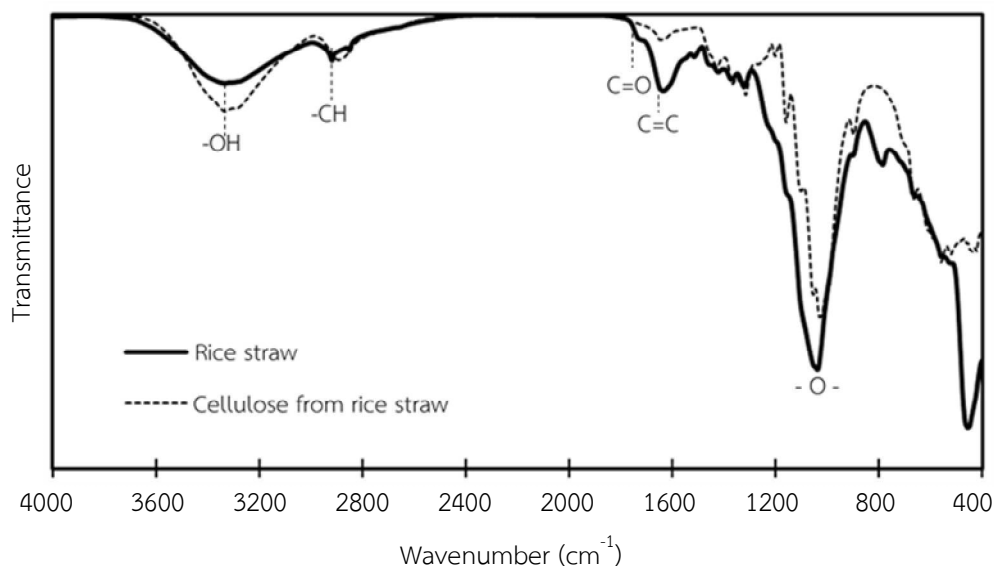


Figure 2 FTIR Spectrums of rice straw and cellulose from rice straw

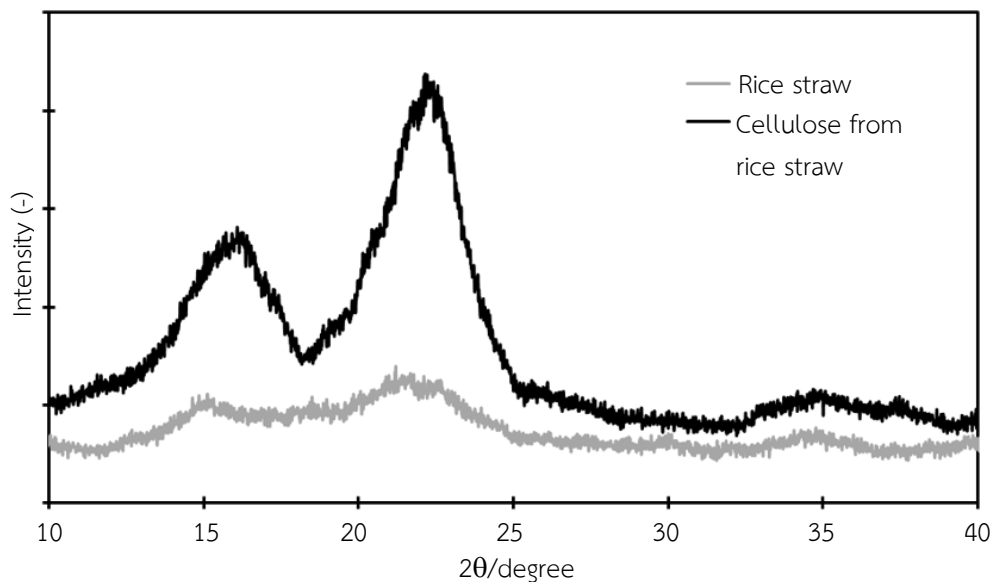


Figure 3 XRD patterns of rice straw and cellulose from rice straw

2. สมบัติของคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส

CMC ที่สังเคราะห์จากเซลลูโลสมีลักษณะเป็นสีเหลืองอ่อนจนเกือบขาว ดังแสดงในรูปที่ 4 เมื่อวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FTIR ดังรูปที่ 5 พบพีคที่ใกล้เคียงกับฟางข้าวและเซลลูโลส คือ ที่เลขคลื่น 3000 , 2900 และ 1022 cm^{-1} แสดงถึงหมู่ -OH , -CH และ -O- ตามลำดับ แต่พบพีคที่เกิดขึ้นอย่างชัดเจนที่เลขคลื่น 1589 cm^{-1} และ 1413 cm^{-1} ซึ่งแสดงถึงหมู่ -COO และ -CH_2 [4, 7] แสดงให้เห็นว่าการแทนที่ของหมู่คาร์บอกซีเมทิลขึ้น

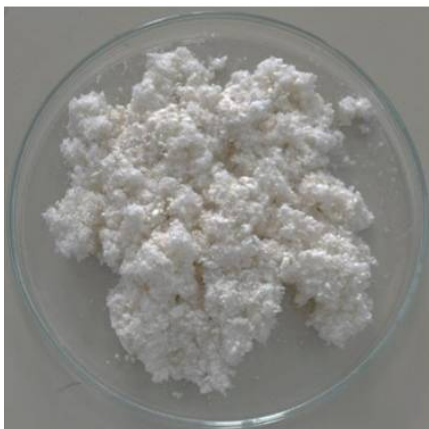


Figure 4 Carboxymethyl cellulose (CMC)

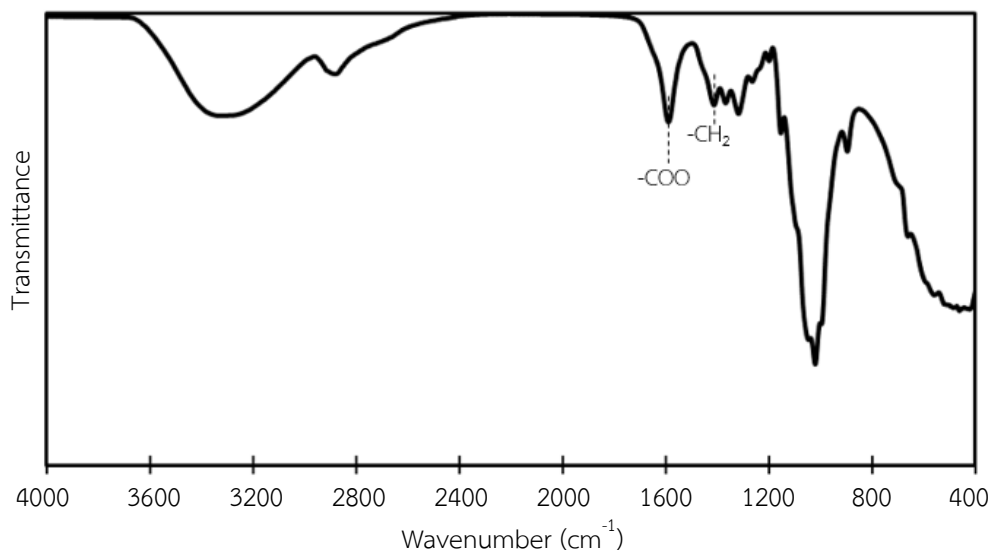
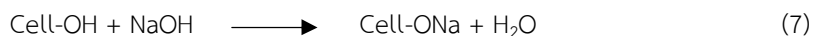


Figure 5 FTIR Spectrum of carboxymethyl cellulose

ค่า DS บอกลถึงการแทนที่ของหมู่คาร์บอกซีเมทิลในโครงสร้างของเซลลูโลส ซึ่งส่งผลต่อความสามารถในการละลายน้ำของ CMC โดย CMC ที่มีค่า DS มากกว่า 0.4 สามารถละลายน้ำได้ [8] ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาผลของความเข้มข้นของสารละลาย NaOH และปริมาณ MCA ต่อค่า DS โดยให้ความเข้มข้นของสารละลาย NaOH เท่ากับ 10, 20, 30 และ 40%w/v และ อัตราส่วนโดยน้ำหนักของเซลลูโลส ต่อ MCA เท่ากับ 1:1, 1:1.2, 1:1.4 และ 1:1.6 ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นแสดงดังสมการ (7) - (9) จากรูปที่ 6 พบว่า DS มีค่าต่ำ (ประมาณ 0.2) เมื่อความเข้มข้นของ NaOH ต่ำ (ความเข้มข้นเท่ากับ 10% w/v) เนื่องจากเกิด Alkali Cellulose (Cell-ONa) ได้น้อย และเมื่อความเข้มข้นของ NaOH สูงเกินไป อาจทำให้ NaOH เกิดปฏิกิริยาโดยตรงกับ MCA มากขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้านี้ [4,7] โดยความเข้มข้นที่เหมาะสมในงานวิจัยนี้ คือ ความเข้มข้นของ NaOH เท่ากับ 20 และ 30 %w/v และค่า DS เพิ่มขึ้นตามปริมาณ MCA ในช่วงแรกเนื่องจาก MCA สามารถเข้าไปทำปฏิกิริยากับอัลคาไลเซลลูโลสและเกิดการแทนที่ด้วยหมู่ $-\text{CH}_2\text{COOH}$ ในโครงสร้างของเซลลูโลสได้ดี ดังสมการที่ (8) และเมื่อเพิ่มปริมาณ MCA มากขึ้นค่า DS จะลดลงในทุกความเข้มข้นของ NaOH ทั้งนี้เนื่องจากเมื่อ MCA มากเกินไปจะมีแนวโน้มในการเกิดปฏิกิริยากับ NaOH ได้ผลิตภัณฑ์เป็นโซเดียมไกลโคเลตและโซเดียมคลอไรด์ ดังสมการที่ (9) [4,19]



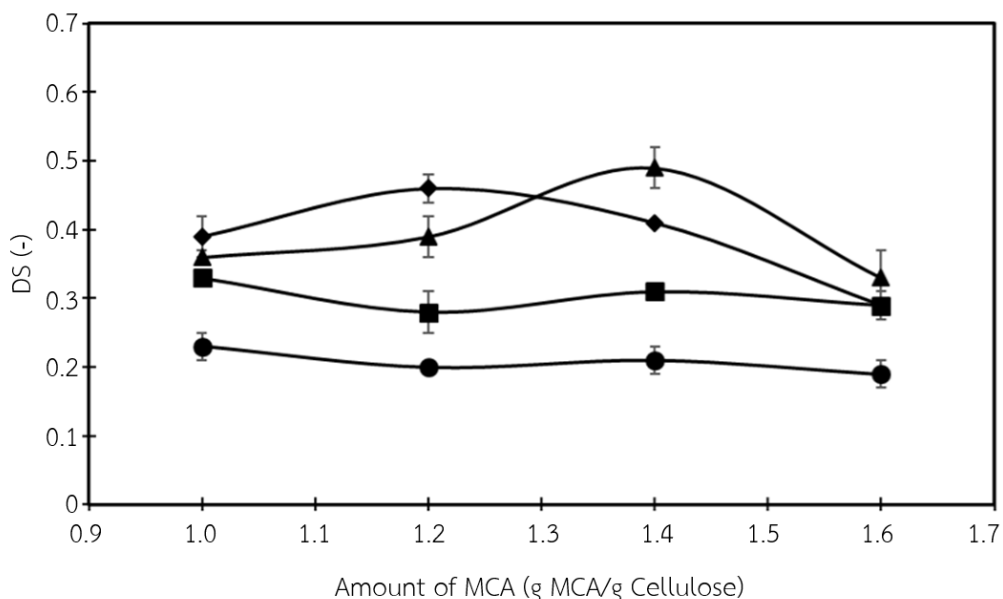


Figure 6 Effect of NaOH concentration and amount of MCA on DS

(NaOH concentration: 10%w/v (●), 20%w/v (◆), 30%w/v (▲), 40%w/v (■))

จากรูปที่ 6 พบว่าเมื่อใช้ความเข้มข้นของ NaOH เท่ากับ 30%w/v และ อัตราส่วนระหว่าง เซลลูโลสต่อ MCA เป็น 1:1.4 จะทำให้ได้ค่า DS สูงสุดเท่ากับ 0.49 ซึ่งใกล้เคียงกับงานวิจัยที่สังเคราะห์ CMC จากกล้วย [19] ซึ่งมีค่า DS เท่ากับ 0.53 ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกภาวะดังกล่าวในการสังเคราะห์ CMC สำหรับผลิตฟิล์มพลาสติกชีวภาพต่อไป

3. สมบัติของฟิล์มพลาสติกชีวภาพ

3.1 สมบัติทางกายภาพของฟิล์ม CMC และ CMC/PVA

ฟิล์มพลาสติกชีวภาพที่สังเคราะห์ขึ้น ได้แก่ ฟิล์ม CMC และ ฟิล์มผสม CMC/PVA ที่มีปริมาณ PVA ตั้งแต่ 12.5 – 50 %w/w มีลักษณะภายนอกสีเหลืองอ่อน เนื่องจากเป็นลักษณะของ CMC ที่ได้จากการใช้เส้นใยเซลลูโลสจากชีวมวลเป็นสารตั้งต้นที่มีสีขาวจนถึงสีครีม [3] จากรูปที่ 7 (a) – (d) แสดงให้เห็นว่าฟิล์ม CMC ที่ไม่มีการเติม PVA จะมีสีเหลืองชัดเจน และเมื่อปริมาณ PVA มากขึ้นพบว่าฟิล์มมีสีจางลง ผิวเรียบและมีความมันเงามากขึ้น สมบัติทางกายภาพของฟิล์ม ได้แก่ ความหนา การละลายน้ำ การซึมผ่านของไอน้ำ แสดงดังตารางที่ 1 พบว่าความหนาของฟิล์มมีค่าลดลงเมื่อปริมาณ PVA เพิ่มขึ้น ค่าการละลายน้ำเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ PVA เพิ่มขึ้น โดยการละลายน้ำเพิ่มขึ้นประมาณ 20% เมื่อปริมาณ PVA เพิ่มขึ้นจาก 12.5 เป็น 50%w/w เนื่องจาก PVA เป็นพอลิเมอร์ที่ชอบน้ำ (Hydrophilic polymers) โครงสร้างประกอบด้วยหมู่ –OH ดังแสดงในรูปที่ 1 (b) ดังนั้นทำให้ฟิล์มผสม CMC/PVA มีความสามารถในการละลายน้ำเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ PVA เพิ่มขึ้น [20] จากผลการทดสอบการซึมผ่านของไอน้ำพบว่า ฟิล์ม CMC ที่ไม่มีการเติม PVA มีค่าการซึมผ่านของไอน้ำ (WVP) มีค่าสูงสุด และค่าการซึมผ่านของไอน้ำลดลงสำหรับฟิล์ม CMC/PVA ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการสร้างพันธะภายในและระหว่างโมเลกุลของ CMC และ PVA เกิดโครงสร้างที่มีความหนาแน่นเพิ่มขึ้นส่งผลให้การซึมผ่านของไอน้ำเกิดขึ้นได้ยาก [11, 12]

เมื่อทดสอบการส่องผ่านของแสงในช่วงความยาวคลื่น 300 – 800 nm พบว่าแสงที่มีความยาวคลื่นที่กำหนดสามารถส่องผ่านฟิล์มได้เกือบทุกชนิดยกเว้นที่ความยาวคลื่น 300 nm ไม่สามารถส่องผ่านฟิล์ม CMC ได้ และเมื่อพิจารณาค่าความโปร่งใส ในตารางที่ 2 แสดงให้เห็นว่าเมื่อปริมาณ PVA เพิ่มขึ้นฟิล์มจะมีความโปร่งใสมากขึ้น โดยฟิล์มที่มีปริมาณ PVA 12.5% จะมีความโปร่งใสเพิ่มขึ้น 2.3 เท่า เมื่อเทียบกับฟิล์ม CMC และความโปร่งใสเพิ่มขึ้น 3.3 เท่า เมื่อปริมาณ PVA เพิ่มขึ้น 50% ดังตารางที่ 2 โดยความโปร่งใสและการส่องผ่านแสงส่งผลต่อการใช้งานของฟิล์มโดยเฉพาะการใช้เป็นบรรจุภัณฑ์ต่างๆ

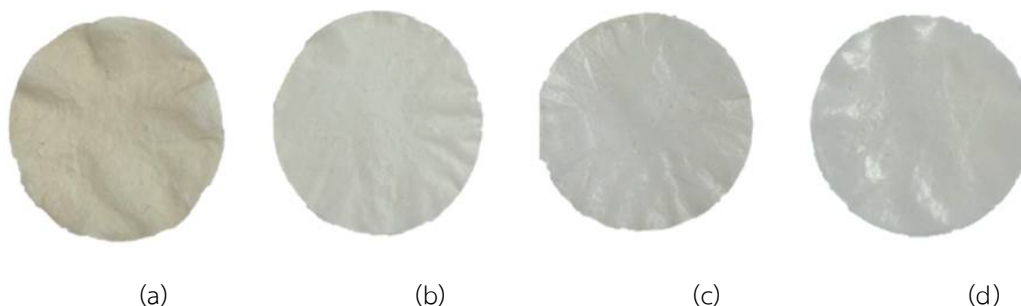


Figure 7 Appearance of (a) CMC (b) CMC/PVA(12.5) (c) CMC/PVA(25) (d) CMC/PVA(50) films

Table 1 Properties of CMC and CMC/PVA films

Film type	thickness (mm)	Solubility* (%)	WVP $\times 10^{-10}$ * (g/ Pa · h · m)
CMC	0.1742 ± 0.01	59.17 ± 1.23	3.45 ± 0.19
CMC/PVA(12.5)	0.1340 ± 0.01	60.77 ± 2.06	2.17 ± 0.13
CMC/PVA(25)	0.1304 ± 0.01	59.05 ± 1.29	2.21 ± 0.14
CMC/PVA(50)	0.1018 ± 0.01	78.92 ± 1.70	2.14 ± 0.08

*Data are expressed as the mean $\pm$ SD of triplicate tests.

Table 2 Transparency of CMC and CMC/PVA films

Film type	Light transmittance (%) at wavelength (nm)*						Transparency*
	300	400	500	600	700	800	
CMC	0.00	1.84	2.65	2.85	2.97	3.02	2.64 ± 0.05
CMC/PVA(12.5)	0.66	4.76	6.08	6.40	6.59	6.70	5.97 ± 0.04
CMC/PVA(25)	1.04	5.48	6.87	7.26	7.52	7.67	6.60 ± 0.04
CMC/PVA(50)	2.82	8.38	10.12	10.71	11.12	11.46	8.72 ± 0.05

*Data are expressed as the mean $\pm$ SD of triplicate tests.

3.2 สมบัติเชิงกลของฟิล์ม CMC และ CMC/PVA

ค่าความต้านทานแรงดึง (TS) และการยืดตัวที่จุดขาด (EAB) ของฟิล์ม CMC และ CMC/PVA แสดงดังรูปที่ 8 จากผลการทดสอบพบว่า การปรับปรุงฟิล์มโดยการเติม PVA ทำให้ฟิล์มมีความต้านทานแรง

ดึงเพิ่มขึ้น โดยความต้านทานแรงดึงของฟิล์ม CMC/PVA(12.5) เพิ่มขึ้นถึง 2.5 เท่า ($TS = 20.05$ MPa) เมื่อเทียบกับฟิล์ม CMC ที่ไม่ได้เติม PVA ($TS = 7.87$ MPa) โดยร้อยละการยืดที่จุดขาดลดลงเล็กน้อย และเมื่อปริมาณ PVA เพิ่มขึ้นจาก 12.5 เป็น 50% ความต้านทานแรงดึงจะมีค่าลดลง 38.6% ในขณะที่ฟิล์มมีค่าการยืดตัวเพิ่มขึ้น 32.1% เนื่องมาจากการเติม PVA ในอัตราส่วนที่เหมาะสมจะทำให้เกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลของ CMC และ PVA ที่หนาแน่นทำให้เกิดโครงสร้างที่แข็งแรงมากขึ้น แต่เมื่อมี PVA มากเกินไป (CMC/PVA(50)) ทำให้เกิดการแยกเฟสของ PVA และมีสายโซ่พอลิเมอร์ของ PVA ที่มีความยืดหยุ่นมากขึ้น [21] ดังนั้นฟิล์มจึงมีความแข็งแรงลดลงแต่ค่าการยืดตัวเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด

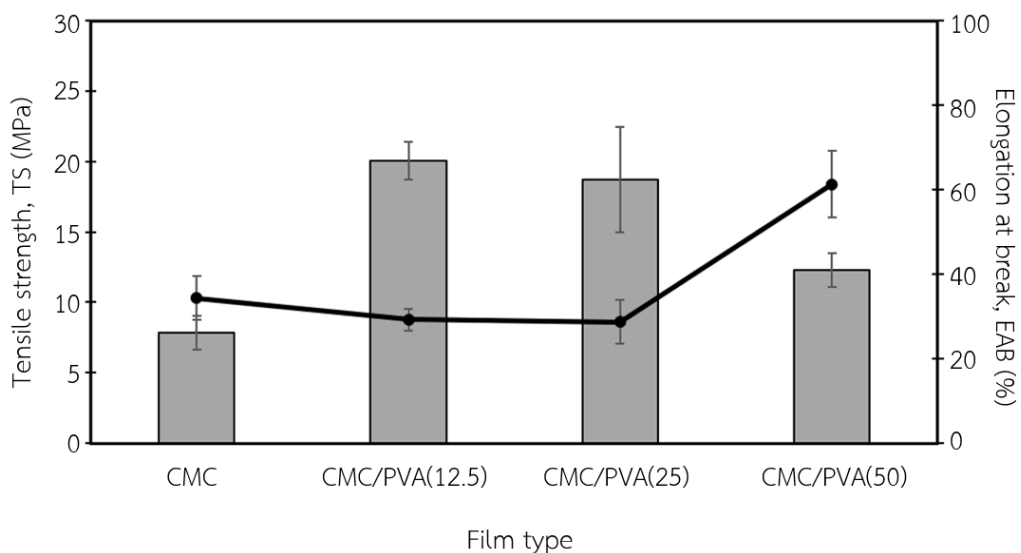


Figure 8 TS (■) and EAB (●) of CMC and CMC/PVA films

3.3 การย่อยสลายในดิน

ทดสอบการย่อยสลายของฟิล์ม CMC และ ฟิล์ม CMC/PVA โดยการฝังในดิน พบว่าการย่อยสลายของฟิล์มเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วใน 4 วันแรก จากนั้นอัตราการย่อยสลายจะเป็นไปอย่างช้าๆ โดยแผ่นฟิล์มทุกชนิดสามารถย่อยสลายได้มากกว่า 50% ภายในระยะเวลา 10 วัน ดังแสดงในรูปที่ 9 และจากตารางที่ 3 พบว่าฟิล์ม CMC/PVA(50) มีการเสีรูปร่างอย่างเห็นได้ชัดเมื่อผ่านการฝังดินเป็นระยะเวลา 4 วัน และย่อยได้สลายมากกว่า 90% ในวันที่ 20 เนื่องจากประกอบด้วยหมู่ไฮดรอกซิลจำนวนมากที่สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนกับน้ำ [21] จึงสลายตัวได้ง่ายในสภาวะที่ดินมีความชื้น

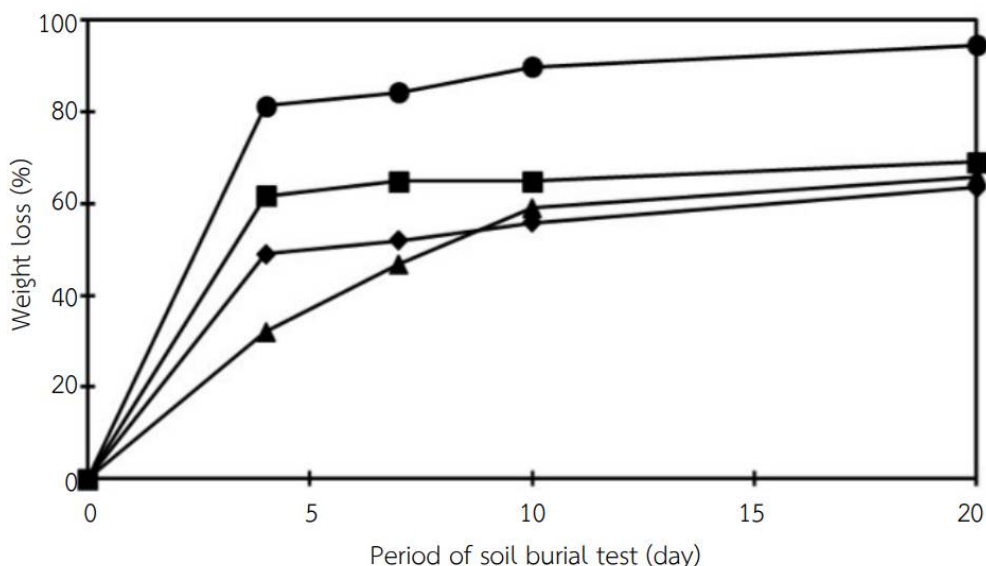


Figure 9 Weight loss of CMC and CMC/PVA films
(CMC (—▲—), CMC/PVA(12.5)(—◆—), CMC/PVA(25)(—■—), CMC/PVA(50)(—●—))

4. การนำไปใช้งาน

เนื่องจากฟิล์ม CMC/PVA(12.5) มีสมบัติเชิงกลที่เหมาะสม จึงเลือกมาประยุกต์ใช้เป็นถุงเพาะชำย่อยสลายได้ โดยทดลองเพาะเมล็ดผักคะน้าในถุงที่ทำจากฟิล์ม CMC/PVA(12.5) และกระถางเพาะชำพลาสติก ควบคุมน้ำหนักรดน้ำและการให้น้ำในปริมาณที่เท่ากัน เป็นเวลา 7 วัน พบว่าอัตราการงอกและการเจริญเติบโตของผักที่ทดสอบมีค่าไม่แตกต่างกันสำหรับภาชนะเพาะชำทั้ง 2 ชนิด โดยมีอัตราการงอกเท่ากันที่ ร้อยละ 91.67 และความสูงของลำต้นวัดจากส่วนที่พื้นดินมีค่า 3.73 ± 0.56 cm และ 3.93 ± 0.39 cm สำหรับต้นกล้าที่ปลูกในถุงฟิล์ม CMC/PVA(12.5) และกระถางเพาะชำ ตามลำดับ ดังรูปที่ 10 (a) และ (b) โดยต้นกล้าที่เพาะในถุงเพาะชำที่ทำจาก CMC/PVA(12.5) สามารถนำไปลงดินพร้อมถุงได้โดยไม่ต้องแยกต้นกล้าออกจากถุง

Table 3 Appearance of films after soil burial for 0, 4, 7 and 20 days

Film type	Day			
	0	4	7	20
CMC				
CMC/PVA(12.5)				
CMC/PVA(25)				
CMC/PVA(50)				



(a)



(b)

Figure 10 Plant growth in (a) CMC/PVA(12.5) bag (b) plastic pot

สรุปผลการวิจัย

วัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร ได้แก่ ฟางข้าว สามารถใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตเซลลูโลสได้โดยผ่านกระบวนการอัลคาไลเซชันโดยใช้สารละลาย NaOH เพื่อกำจัดลิกนินและเฮมิเซลลูโลสและฟอกสีด้วยสารละลาย H_2O_2 เซลลูโลสที่ได้นำมาเป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ CMC โดยการทำปฏิกิริยากับ NaOH และกรดโมโนคลอโรอะซิติกผ่านปฏิกิริยาเอทีเอชเพื่อทำให้เกิดการแทนที่หมู่ไฮดรอกซิลในโครงสร้างของเซลลูโลสด้วยหมู่คาร์บอกซิเมทิล โดยระดับการแทนที่สูงสุดมีค่าเท่ากับ 0.49 เมื่อใช้สารละลาย NaOH ความเข้มข้น 30%w/v และอัตราส่วนระหว่างเซลลูโลสต่อ MCA เท่ากับ 1 : 1.4 CMC ที่สังเคราะห์ได้ถูกใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตฟิล์มชีวภาพและปรับปรุงสมบัติของฟิล์ม CMC ด้วยการทำพอลิเมอร์ผสม CMC/PVA ที่มีปริมาณ PVA ต่างๆ พบว่าการเติม PVA ทำให้ฟิล์มมีความหนาลดลง แต่ความสามารถในการ

ละลายน้ำ และความโปร่งใสเพิ่มขึ้น การซึมผ่านไอน้ำของฟิล์ม CMC/PVA มีค่าต่ำกว่าฟิล์ม CMC เนื่องจากความหนาแน่นในการจับกันของพันธะระหว่างโมเลกุลของพอลิเมอร์ทั้ง 2 ชนิด การเติม PVA ในปริมาณที่เหมาะสมจะช่วยปรับปรุงสมบัติเชิงกลของฟิล์ม CMC ได้ โดยฟิล์ม CMC/PVA(12.5) มีความต้านทานแรงดึงสูงสุดเท่ากับ 20.05 MPa ฟิล์มที่สังเคราะห์จากฟางข้าวสามารถย่อยสลายในดินได้มากกว่า 50% ในระยะเวลา 10 วัน และเมื่อปริมาณ PVA เพิ่มขึ้นระยะเวลาในการย่อยสลายจะสั้นลง ฟิล์ม CMC/PVA (12.5) ที่สังเคราะห์ขึ้นสามารถนำมาประยุกต์ใช้ในด้านเกษตรโดยการผลิตเป็นถุงเพาะชำชนิดย่อยสลายได้ ซึ่งเป็นแนวทางในการเพิ่มมูลค่าให้กับวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรและช่วยลดปัญหาขยะพลาสติกได้อีกทางหนึ่ง

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณสาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลกรุงเทพ ในการสนับสนุนเครื่องมือและสถานที่ในการทำวิจัย

References

- [1] Villegas, P. (2018). Challenges to Solve Our Plastic Waste Problems. *Organic and Medicinal Chemistry International Journal*, 7(3), 1-2.
- [2] Atiwesh, G., et al. (2021). Environmental impact of bioplastic use: A review. *Heliyon*, 7(9), 1-9.
- [3] Tufan, M., et al. (2016). Synthesis and characterization of carboxymethyl cellulose film from pistachio shell. *International Journal of Advances in Science, Engineering and Technology*, 4(1), 153 – 155.
- [4] Abdulhameed, A., et al. (2019). Microwave synthesis of Carboxymethylcellulose (CMC) from Rice Husk. *IOSR Journal of Applied Chemistry*, 12(12), 3 – 42.
- [5] Asl, S., et al. (2017). Synthesis and Characterization of Carboxymethyl Cellulose from Sugarcane Bagasse. *Journal of Food Processing&Technology*, 8(8), 1-6.
- [6] Huang, C., et al. (2017). Synthesis and characterization of carboxymethyl cellulose from various agricultural wastes. *Cellulose Chemistry and Technology*, 51(7-8), 665 – 672.
- [7] Pushpamalar, V., et al. (2006). Optimization of reaction conditions for preparing carboxymethyl cellulose from sago waste. *Carbohydrate Polymers*, 64, 312 – 318.
- [8] Rodsamran, P. & Sothornvit, R. (2020). Carboxymethyl cellulose from rice stubble waste. *Songklanakarin Journal of Science and Technology*, 42(2), 454 – 460.
- [9] Yildirim-Yalcin, M., et al. (2022). Recent advances in the improvement of carboxymethyl cellulose-based edible films. *Trends in Food Science & Technology*, 129, 179 – 193.
- [10] Suderman, N., et al. (2016). Effect of drying temperature on the functional properties of biodegradable CMC-based film for potential food packaging. *International Food Research Journal*, 23(3), 1075 -1084.

-
- [11] Sharma, D., et al. (2021). Preparation and characterization of rice husk derived cellulose and polyvinyl alcohol blended heat sealable packing film. *Indian Journal of Chemical Technology*, 28, 453 – 459.
 - [12] Zhang, L., et al (2013). Preparation and Characterization of Carboxymethyl Cellulose/Polyvinyl Alcohol Blend Film as a Potential Coating Material. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, (52), 163 – 167.
 - [13] Moraes, C., et al. (2014). Review of the rice production cycle: Byproducts and the main applications focusing on rice husk combustion and ash recycling. *Waste Management & Research*, 32(11), 1034-48.
 - [14] *Standard Test Method for Sodium Carboxymethylcellulose*. Available from: <https://celluloseether.com/wp-content/uploads/2018/04/ASTM-D1439-03.pdf>. Accessed date: 1 October 2022.
 - [15] *Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting*. Available from: <https://www.wewontech.com/testing-standards/190125019.pdf>. Accessed date 27 April 2023.
 - [16] Krishamurthy, A. & Amrikumar, P. (2019). Synthesis and characterization of eco-friendly bioplastic from low-cost plant resources. *SN Applied Sciences*, 1, 1432.
 - [17] Othman, S., et al. (2017). Water sorption and water permeability properties of edible film made from potato peel waste. *Food Science and Technology*, 37(Suppl.1), 63 – 70.
 - [18] Morán, J., et al. (2008). Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. *Cellulose*, 15, 149 – 159.
 - [19] Gupta, H., et al. (2020). Synthesis of biodegradable films obtained from rice husk and sugarcane bagasse to be used as food packaging material. *Environmental Engineering an Resource*, 25(4), 506-514.
 - [20] Ibrahim, M., et al (2013). Evaluation of cellulose and carboxymethyl cellulose/poly(vinyl alcohol) membranes. *Carbohydrate Polymers*, (95), 414-420.
 - [21] Negim E. S. M, et al. (2014). Improving biodegradability of polyvinyl alcohol/starch blend films for packging application. *International Journal of Basic and Applied Science*, 3(3), 263 – 273.