บทที่ 1 บทนำ

1.1 บทนำทั่วไป

Cellulose นับว่าเป็นสารที่มีความสำคัญยิ่งในอุตสาหกรรมกระดาษ และอุตสาหกรรมการผลิตอนุพันธ์ต่าง ๆ จากการศึกษาคุณสมบัติต่าง ๆ ของพืช โดยเฉพาะพืชไร่และวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร สรุปได้ว่า มีวัตถุดิบหลายชนิด ใช้ในการผลิต cellulose ที่ใช้ในอุตสาหกรรมได้ วัตถุดิบเหล่านี้ได้แก หญ้าขจรชบ, ต้นข้าวโพด แกนปอแก้ว, ชานอ้อย, เศษปอฝอยปอยุง, เส้นใยติดเมล็ดนุ่นและเมล็ดฝ้าย[1] ในการวิจัยครั้งนี้ ได้ทดลองผลิต cellulose จากแกลบ (rice husk) เพื่อนำไปเตรียม cellulose derivatives และศึกษาคุณสมบัติของสารอนุพันธ์ที่เตรียมได้ว่ามีคุณสมบัติเหมือนหรือแตกต่างจาก cellulose derivatives ที่เตรียมได้จากฝ้าย

การเลือกวัตถุดิบเพื่อผลิต cellulose นั้น กระทำโดยการใช้ความเหมาะสมด้านคุณภาพและเศรษฐกิจเป็นเกณฑ์ในการตัดสิน[1] เมื่อวิเคราะห์ข้อมูลการเตรียม cellulose คุณภาพสูงจากพืชไร่ของ Naffziger[1] แล้วสรุปได้ว่า วัตถุดิบที่เหมาะสมควรมีคุณภาพอย่างต่ำดังนี้

1) α-cellulose ไม่ต่ำกว่า 29 %

2) lignin ไม่เกิน 22 %

3) ash ไม่เกิน 9 %

4) pentosan ไม่เกิน 32 %

นอกจากนี้ยังต้องพิจารณาความเหมาะสมของวัตถุดิบในด้านเศรษฐกิจ ซึ่งต้องพิจารณาเรื่องต่าง ๆ ดังนี้

1) ราคา

2) ปริมาณที่มีอยู่และความสม่ำเสมอของวัตถุดิบในปริมาณที่พอเพียงแก่ความต้องการ ถ้าเป็นวัตถุเหลือทิ้งยิ่งดี

3) แหล่งของวัตถุดิบ การขนส่งและความยากง่ายในการเก็บรวบรวม

4) ความยากง่ายในการใช้วัตถุดิบอย่างอื่นแทน รวมทั้งความยากง่ายในการปลูกขึ้นใหม่ด้วย

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

จากการวิเคราะห์ข้อมูลต่าง ๆ ที่มีอยู่สรุปผลการพิจารณาความเหมาะสมของวัตถุดิบแต่ละชนิดได้ดังนี้

หญ้าขจรจบ[1] เป็นวัตถุดิบที่น่าสนใจ เพราะเป็นวัชพืชที่ขึ้นง่าย โตเร็ว ราคาถูก ในด้านคุณภาพทางเคมี มีปริมาณ α-cellulose 48 % ส่วน lignin ash และ pentosan ต่ำกว่าที่กำหนดไว้ข้างบนมาก

ข้าวโพด[1] เป็นวัตถุดิบที่น่าสนใจ เป็นวัสดุเหลือทิ้ง ในด้านคุณภาพทางเคมี มีปริมาณ α-cellulose 29 % lignin 17 % ash 5 % และ pentosan 24 %

แกนปอแก้ว[1] เป็นวัสดุเหลือทิ้ง จากการผลิตกลีบปอแก้ว ในด้านคุณภาพทางเคมี มีปริมาณ α-cellulose 29 % lignin 21 % ash 2 % และ pentosan 23 %

ชานอ้อย[1] เป็นผลพลอยได้จากโรงงานน้ำตาล เป็นวัตถุดิบที่มีราคาถูกมาก ขณะนี้โรงงานอุตสาหกรรมกระดาษไทย ซื้อจากโรงงานน้ำตาลในราคากิโลกรัมละ 0.20 บาท มีผู้พบแล้วว่าชานอ้อยมีคุณภาพดี ที่จะใช้ผลิต cellulose derivative

ปุยนุ่นและปุยฝ้าย[1] เป็นวัตถุดิบที่มีคุณสมบัติดีมากและเป็นแหล่ง cellulose ที่บริสุทธิ์ที่สุด แต่ไม่เหมาะสมที่จะใช้เตรียมสารอนุพันธ์ เพราะราคาปุยนุ่นและปุยฝ้ายแพงมาก นอกจากนี้ปุยนุ่นและปุยฝ้าย ยังมีประโยชน์ที่ใช้กันมาก คือ ทำเส้นใย สิ่งทอ เบาะฟูก ฯลฯ

เส้นใยติดแกนเมล็ดนุ่นและเมล็ดฝ้าย[1] เป็นวัตถุดิบที่น่าสนใจ เพราะส่วนประกอบทางเคมีของมันไม่แตกต่างกับปุยนุ่นและฝ้ายมากนัก จะต่างกันแต่เพียงสมบัติทางฟิสิกส์ คือ เส้นใยสั้นกว่า จึงเป็นอุปสรรคในอุตสาหกรรมเส้นใย สิ่งทอ แต่ในแง่ใช้เตรียมสารอนุพันธ์แล้วไม่เป็นปัญหา อย่างไรก็ตามเมล็ดฝ้ายก็ยังมีราคาสูง เนื่องจากใช้สกัดน้ำมันและทำอาหารสัตว์ จึงไม่เหมาะในการใช้เตรียมสารอนุพันธ์

หญ้าคา[1] เป็นวัชพืชที่เกิดขึ้นเองและมีคุณภาพทางเคมีดีด้วย กรมวิทยาศาสตร์ ได้ทำการทดลองแล้ว ปรากฏว่า ใช้ทำสารอนุพันธ์ได้ แต่หญ้าคาก็เป็นวัตถุดิบที่ไม่น่าสนใจ เพราะแหล่งหญ้าคาอยู่กระจัดกระจาย นอกจากนี้บางบ้านยังใช้หญ้าคา สำหรับทำแฝกมุงหลังคา

ต้นถั่วเหลือง[1] เป็นวัตถุดิบที่ไม่น่าสนใจ เพราะมีปริมาณ α-cellulose เพียง 27 % ซึ่งต่ำไป

ไม้ไผ่[1] เป็นวัชพืชที่มีอยู่มากในเมืองไทย แต่มีปริมาณ lignin สูงถึง 24 % ซึ่งมากเกินไป

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

ต้นกล้วยและฟางข้าว[1] เป็นวัตถุดิบที่ไม่น่าสนใจ เพราะมี ash สูงถึง 13 % และ 14 % ตามลำดับ

ซังข้าวโพด[1] เป็นวัตถุดิบที่ไม่น่าสนใจ เพราะมี pentosan สูงถึง 42 %

จากวิธีการพิจารณาดังกล่าวแล้ว จะเห็นว่ามีวัตถุดิบหลายชนิดที่เหมาะสมด้านคุณภาพและเศรษฐกิจ ฉะนั้นโอกาสที่จะใช้วัตถุดิบต่างชนิดแทนกัน ย่อมกระทำได้ เมื่อขาดแคลนวัตถุดิบชนิดใดชนิดหนึ่ง

วัตถุประสงค์และขอบเขตของการวิจัย จุดประสงค์ของการวิจัยในเรื่องนี้ ก็เพื่อศึกษาทดลองผลิต cellulose หาคุณภาพทางเคมีของ cellulose จากแกลบข้าวเหนียวและเตรียม derivatives ของ cellulose ที่ผลิตได้

1.2 ส่วนประกอบของผนังเซลของพืช

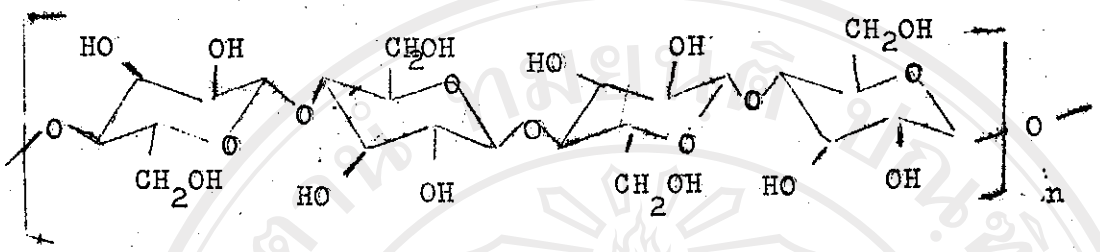
1.2.1 เซลลูโลส (cellulose)

ในเนื้อไม้หรือผนังเซลของพืช (cell wall) cellulose จะเกาะกันอยู่กับสารอื่นหลายชนิด ซึ่งส่วนใหญ่คือ hemicellulose และ lignin โดยมี lignin เป็นสารเชื่อมของสารเหล่านี้ สารอื่น ๆ เช่น inorganic substance, pectin และ extensin มีเพียงเล็กน้อย

เซลลูโลสเป็น polysaccharide โมเลกุลของเซลลูโลสประกอบด้วย anhydro glucose unit มาเรียงกันเป็นในรูป chair conformation ด้วย β-1, 4 glycosidic bond เข้าเป็น polymer มีลักษณะเป็นเส้นยาว ๆ โดยมีความยาวประมาณ 6000 - 12000 หน่วยน้ำตาล (มี น.น.โมเลกุลตั้งแต่ 1-2 ล้าน) ไม่ขดเป็นเกลียว แต่ตรงเป็นเส้น ๆ

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

โครงสร้างของ cellulose



แต่ละหน่วยย่อยของ cellulose เรียกว่า anhydro glucose ($C_6H_{10}O_5$) เพราะเกิดจากการเอา H_2O ออกจาก glucose ($C_6H_{12}O_6$) ในแต่ละ anhydro glucose มีอนุมูล OH 3 หมู่ หมู่ OH สามารถ form hydrogen bond ได้ ทำให้ cellulose ที่มีแรงดึงดูดแบบ cohesive อย่างแข็งแรง และอยู่ใน crystalline form

จากโครงสร้างโมเลกุล cellulose จัดอยู่ในพวก alcohol ซึ่งจะทำปฏิกริยาภายใต้ condition ที่เป็น acid ให้ ester และภายใต้ condition ที่เป็น base จะให้ ether ทั้ง ester และ ether derivatives เป็นสารที่มีความสำคัญยิ่งในทางอุตสาหกรรม

ใยฝ้าย (cotton fibre) คือ cellulose บริสุทธิ์ ใน crystalline form ซึ่ง polymer chain เรียงขนาน และยึดกันด้วย dispersion force และ hydrogen bond[2] ทำให้ cellulose chain pack เข้ามาชิดกันมาก ทำให้ cellulose ทำปฏิกริยากับ reagent ต่าง ๆ ได้ช้า ทั้งนี้เพราะ reagent ไม่สามารถเจาะทะลุเข้าไปในผลึกของ cellulose ได้

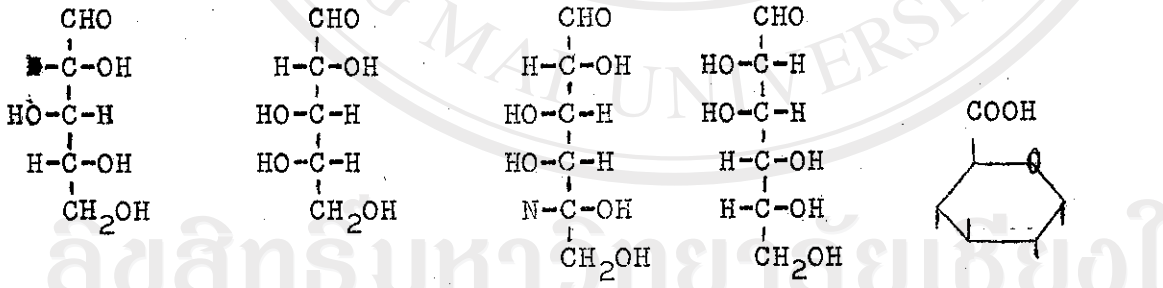
เนื่องจาก cellulose มี OH group มาก ซึ่งทำให้ cellulose แสดงสมบัติ hydrophillic ฉะนั้นเมื่อจุ่ม cellulose ลงในของเหลว swelling liquid เช่น น้ำ, สารละลายต่าง ๆ acetic acid หรือ N-N-dimithyl formamide ซึ่งสามารถที่จะ form hydrogen bond ได้ดีเป็นพิเศษ เป็นผลทำให้

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

hydrogen bond ใน polymer chain แตก ทำให้เกิดการ หดตัวของ polymer net work ซึ่งจะเป็นผลทำให้ cellulose เกิดปฏิกริยาเร็วกว่าที่ควรจะเป็น ฉะนั้นได้เอา cellulose ออกจาก swelling liquid และทิ้งให้แห้งก็จะเกิดการ form hydrogen bond ใน polymer chain ใหม่ได้อีก cellulose ก็จะไม่ reactive เหมือนเดิม

1.2.2 เฮมิเซลลูโลส (Hemicellulose)

Hemicellulose เป็น mixture ของ polysaccharides ซึ่งไม่ละลายน้ำ (water-insoluble) แต่ละลายในด่าง (alkali soluble) ใน condition ที่เป็นกรดจะถูก hydrolyse ได้ง่ายกว่า เซลลูโลส homopolymer ของ hemicellulose ประกอบด้วย glucan, mannan, galactan, xylan และ arabinan ซึ่งน้ำตาลเหล่านี้ เมื่อถูก hydrolyse จะได้ monosaccharide ที่เป็น pentose และ hexose ขนาดโมเลกุลของ homopolymer มีความยาว chain ระหว่าง 50 ถึง 200 หน่วยน้ำตาล และอาจมี branch chain หรือ side chain หน่วยน้ำตาลเหล่านี้ได้แก่ xylose, mannose, galactose, arabinose

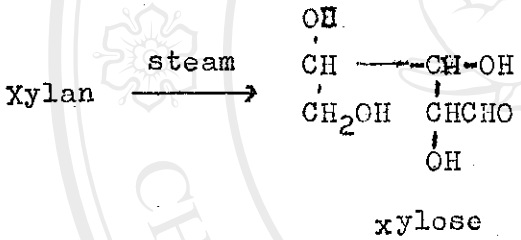


xylose arabinose galactose mannose glucuronic acid

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

hemicellulose ที่แยกได้จากไม้เป็น ของผสมของ poly-saccharides 2 พวก ดังนี้ พวกที่หนึ่ง คือ glucomannan เป็น polymer ของ hemicellulose ที่มีมากในไม้เนื้ออ่อน (soft wood) ในไม้เนื้อแข็ง (hard wood) ก็มีบ้าง hemicellulose พวกนี้มักจะมี galactose unit มา link อยู่ด้วยเพื่อ form galactoglucomannan พวกที่สองได้แก่ glucuronoxylans polymer เหล่านี้ประกอบด้วย linear chain ของ xylose และมี side chain ของ methyl glucuronic acid unit หรือ arabinose unit

hemicellulose สวนใหญ่จะประกอบด้วยส่วนที่เป็น glucuronoxylan ซึ่งเมื่อ hydrolyse จะได้น้ำตาล xylose เป็นส่วนใหญ่



xylose

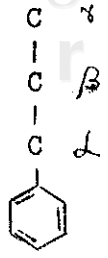
hemicellulose บางที่เรียกว่า beta หรือ gamma cellulose (β-หรือ γ- cellulose)

1.2.3 <u>lignin</u>[8]

lignin เป็นสาร aromatic ซึ่งเกิดใน cell wall ของพืช เป็นสารที่ประกอบด้วย methoxy group (OCH_3), hydroxyl group (OH) และส่วนที่เป็น phenolic lignin ไม่สามารถที่จะจัดว่าเป็น chemical compound พวกใด เพราะจาก chemical structure ไม่สามารถจะ จัดพวก ลงไปได้ เพราะไม่มี single lignin

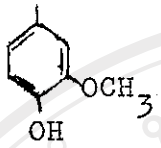
lignin จะปรากฏในรูป polymer ซึ่งถูกสร้างจาก structural unit เหล่านี้คือ

phenyl propane (C_6C_3) type



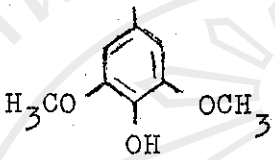
ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

Guaiacyl Unit



p-hydroxyl phenyl Unit

Syringyl Unit



ลักษณะการ link ของ phenyl propane unit ไม่แน่นอน propyl side chain อาจจะ link ที่ตำแหน่ง α-, β-, หรือ γ - กับ side chain ของ unit อื่น หรือที่ตำแหน่ง 4 และ 5 ของ phenyl ring อาจจะเกิด linear, cyclic หรือ branch structure

สรุปได้ว่า lignin มีโครงสร้างที่ไม่แน่นอน ทั้งนี้แล้วแต่ ส่วนของผนังเซลของพืชและชนิดของพืช lignin ไม่ละลายในน้ำและ neutral organic solvent

1.2.4 inorganic substance[7][8] เป็น inorganic compounds มีเพียงเล็กน้อยในผนังเซลของพืช ส่วนใหญ่เป็นพวก silica

pectin[10] เป็น polymer ของ methyl-galactulonate

extensin[10] เป็นโปรตีนชนิดหนึ่งเกาะอยู่กับใย cellulose และมีลักษณะคล้าย collagen คือมี hydroxy proline อยู่มาก

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

1.3 Method of Isolation

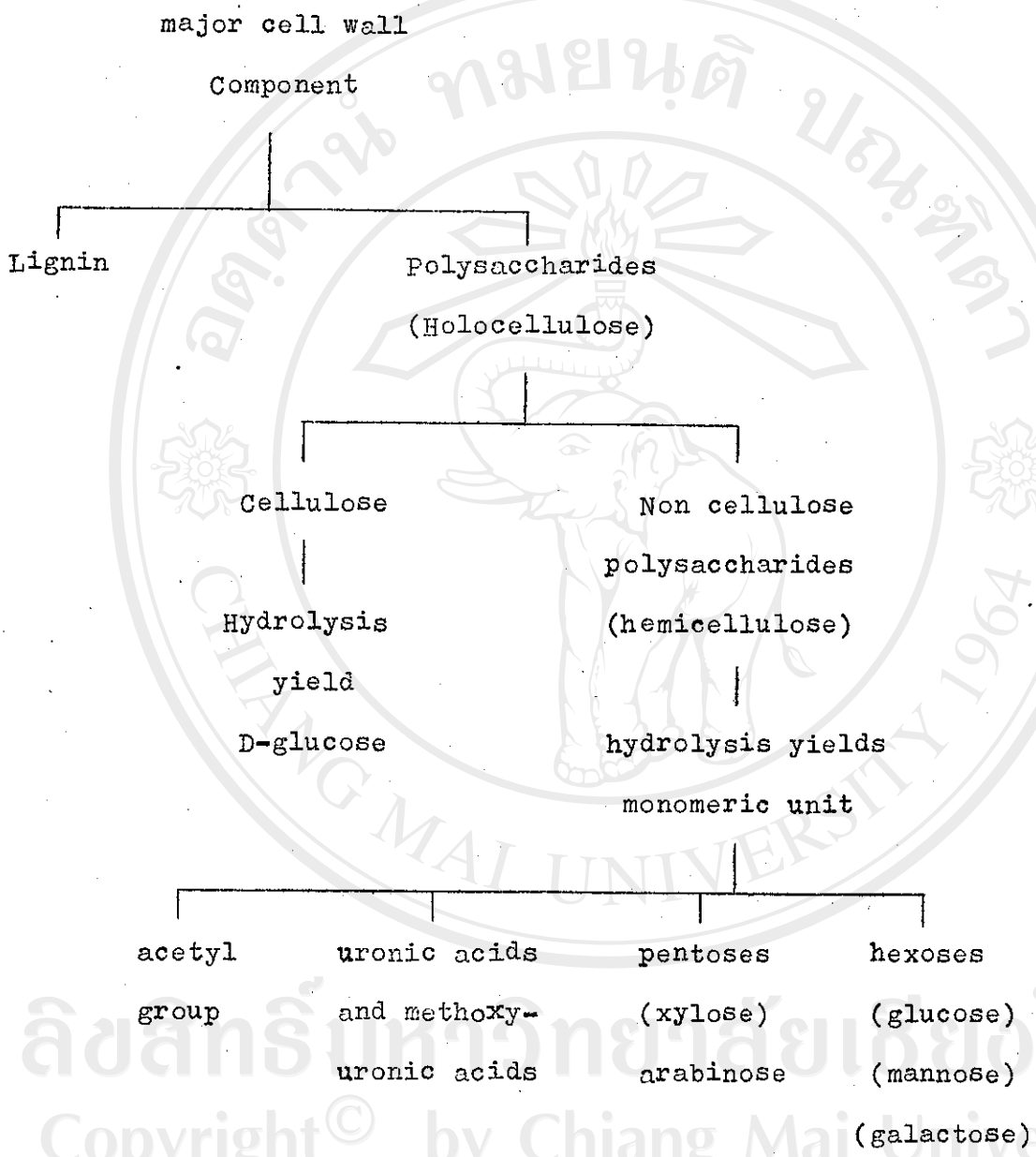


Fig 1.1 outline of wood component (7)

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

fraction ของ polysaccharides แยกออกได้จากการ remove lignin ออกไปโดย delignification process ใน process นี้ จะสูญเสีย polysaccharides ไปเล็กน้อย(7) product ที่ได้เรียกว่า holocellulose

ในห้องปฏิบัติการสามารถแยก holocellulose ออกจาก lignin โดย

1. ใช้ chlorination สลับกับ extraction ด้วยสารละลาย alcoholic ของ organic base เช่น monoethanolamine

2. treat ด้วยสารละลาย sodium chlorite ในกรด product ที่ได้เรียกว่า chlorite holocellulose

การใช้ chlorine-monoethanolamine นิยมใช้ในการแยก holocellulose เพื่อหาปริมาณวิเคราะห์ (Quantitative) โดยความจริงแล้วในทางปฏิบัติการแยก holocellulose ออกมาอย่างสมบูรณ์ จากการ remove lignin โดยไม่มีการสูญเสีย polysaccharide นั้นกระทำได้ยากมาก ในทางกลับกันกับการ remove lignin อย่างสมบูรณ์ก็เป็นไปไม่ได้ว่าจะไม่มีการสูญเสีย polysaccharides เลย

สำหรับ fraction noncellulose polysaccharide เกือบทั้งหมดละลายได้ในด่าง (alkali soluble) เรียก polysaccharides นี้ว่า hemicellulose ในทางปฏิบัติ hemicellulose จะถูก remove จาก polysaccharide fraction ที่เป็น holocellulose ด้วยสารละลายด่าง Sodium hydroxide ขน 8 % insoluble residue ที่ได้เรียกว่า alpha cellulose (α-cellulose)

สำหรับ lignin ไม่สามารถแยกออกมาในรูปสารบริสุทธิ์ (pure lignin) lignin ไม่ละลายในสารละลายกรด ซึ่งเป็นภาวะที่เกิด hydrolysis ของ polysaccharides วิธีที่ใช้ในการแยก lignin ออกมาเพื่อ determination ใช้วิธีของ Klason โดยการ treat สารด้วย sulphuric acid ขนประมาณ 75 % จะได้ insoluble lignin หลังจากเกิด acid hydrolysis ของ polysaccharide (cellulose + hemicellulose)

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

โดยปกติ lignin ละลายได้ในสารละลาย oxidising agent ง่ายกว่า polysaccharides ฉะนั้นมีหลาย process ที่ใช้ในการ delignify โดยปฏิกริยา oxidative ซึ่งอาจเป็นไปได้ว่า lignin และ polysaccharide link กันด้วย bond ชนิดหนึ่ง ซึ่งเรียกว่า lignin-carbohydrate bond

1.4 สารอนุพันธ์ของเซลลูโลส (cellulose derivatives)

Reactivity of cellulose

a. Influence of structure

ปฏิกริยาของ cellulose กับสาร organic หรือ Inorganic reagent มีความเกี่ยวข้องกับ physical structure ของ cellulose คือ

1. cellulose chain molecule
2. crystalline
3. จำนวน anhydroglucopyranose unit และ hydroxyl group 3 หมู่ (หมู่หนึ่งเป็น primary group อีก 2 หมู่เป็น secondary group Hydroxy group 3 หมู่นี้ มีความสำคัญมากในการทำปฏิกริยากับ reagent คือ reagent จะต้องสามารถเจาะทะลุผ่านเข้าไปถึงหมู่ OH group ได้

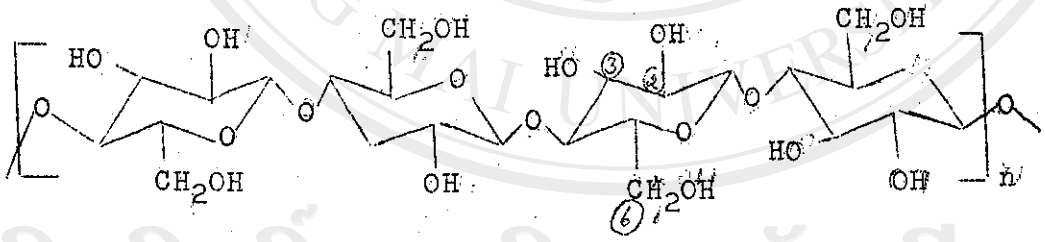


Fig 1.2 Structural Comparision of the difference hydroxyl group (6,3 and 2) in cellulose

derivative product ที่เกิดจาก monosubstitution มี 3 ชนิด คือ การ substitute OH group ที่ตำแหน่ง 2,3 หรือ 6

derivative product ที่เกิดจาก disubstitution มี 3 ชนิด คือ การ substitute OH group ที่ตำแหน่ง 2,6 , 3,6 และ 2,3

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright © by Chiang Mai University
All rights reserved

derivative product ที่เกิดจาก trisubstitution มี 1 ชนิด คือ การ substitute OH group ที่ตำแหน่ง 2,3,6

ทั้งนี้ assume ว่า OH group ทั้ง 3 หมู่ มี reactivity ที่จะเกิดปฏิกริยากับ substitution reagent เท่า ๆ กัน

b. Swelling (การพองตัว)

การพองตัว ของ cellulose เป็นหนทางที่จะทำให้ reagent ต่าง ๆ เข้าไป attack หมู่ OH ใน cellulose chair ได้ง่ายขึ้น การพองตัว cellulose แบ่งเป็น 2 ชนิด คือ

1. Intercrys-talline swelling
2. Intracrystalline swelling

ทั้งสองชนิดหมายถึง การที่ swelling agent เจาะทะลุเข้าไปใน amorphous region ของ cellulose microfibril และ crystalline region swelling ที่รู้กันดี คือ น้ำ ซึ่ง การพองตัวเหล่านี้ก็คือ การเกิด addition compound

intercrystalline swelling คือ การพองตัว cellulose ใน H_2O หรือใน organic solvent บางชนิด เช่น methanol, ethanol, aniline, benzaldehyde และอื่น ๆ

intracrystalline swelling คือการ พองตัว cellulose ใน สารละลาย strong acid, strong base และ สารละลายเกลือบางชนิด เช่น zinc chloride, lithium thiocyanate

Formation of addition compound

การเกิด cellulose addition หรือ swelling compound เป็นส่วนที่สำคัญใน cellulose reaction step reactivity ของ cellulose ขึ้นกับการ break ของ H-bond ที่อยู่ระหว่าง cellulose chain ที่อยู่ติดกัน (adjacent cellulose chain) ในระหว่างการ swelling จะทำให้ chemical reagent

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

สามารถแพร่เข้าไป contact กับ OH group ทุกตำแหน่งได้ง่ายขึ้นและทำให้เกิดปฏิกริยารวดเร็วขึ้น

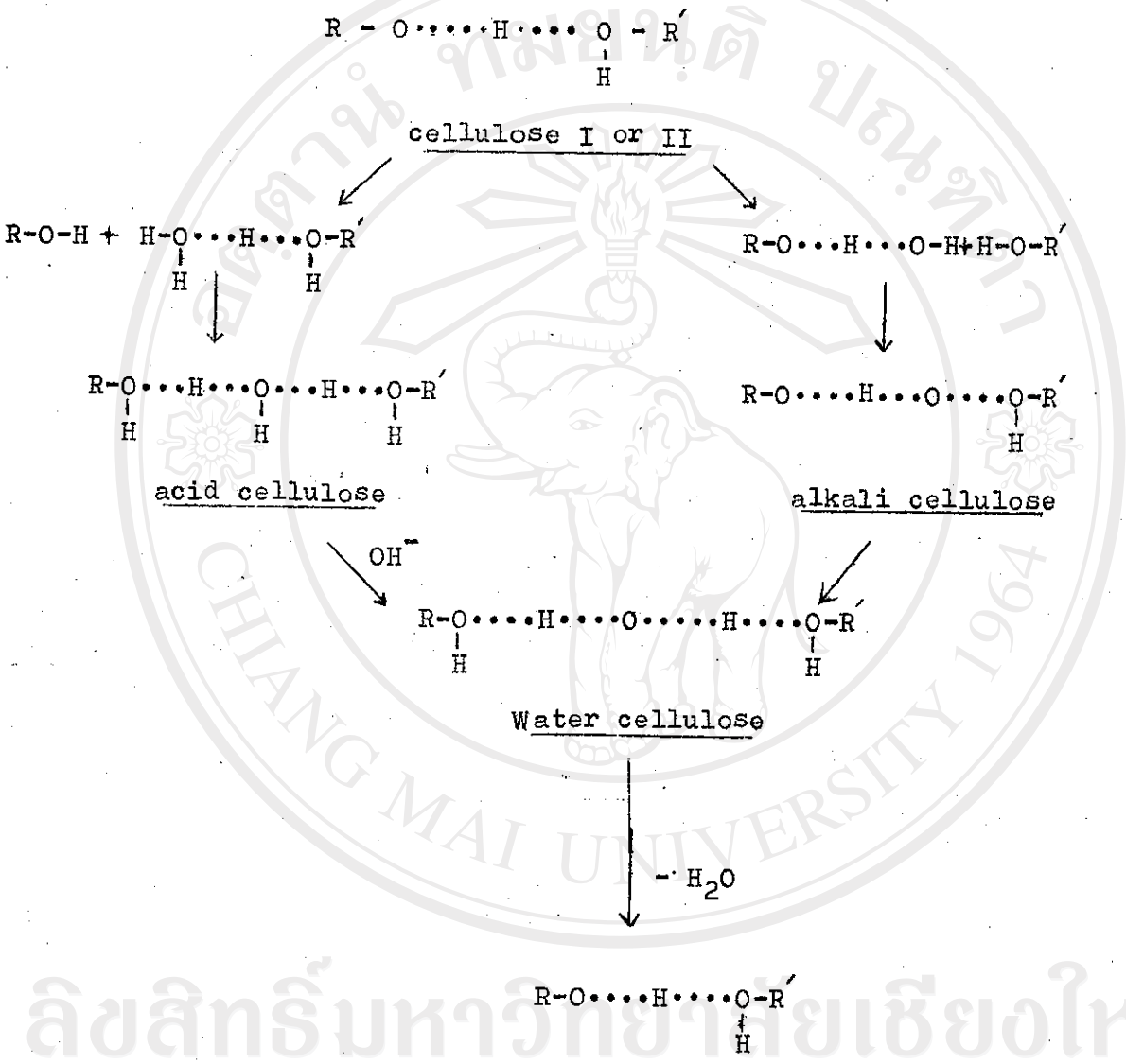


Fig 1.3 Formation of cellulose addition compounds of difference proton content (R indicate the glucose residue)

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

จากรูปการ form cellulose addition compound จะเห็นว่า H_3O^+ ของกรดและ OH^- ของเบสที่เป็น swelling reagent สามารถที่จะ break hydrogen bond ระหว่าง cellulose OH group และ form hydrogen bond กับ H_3O^+ หรือ OH^-

cellulose substitution reactions เป็นปฏิกริยาการแทนที่ H ในหมู่ OH ของ cellulose มี 2 ชนิด คือ

1. Esterification
2. Etherification

ทั้ง 2 ปฏิกริยาจะให้ cellulose derivative ที่มีความสำคัญยิ่งในอุตสาหกรรมเส้นใยสังเคราะห์, พลาสติก, ฟิล์ม, วัตถุระเบิด, สี, แลกเกอร์และอื่น ๆ (ดังตารางหน้า20)

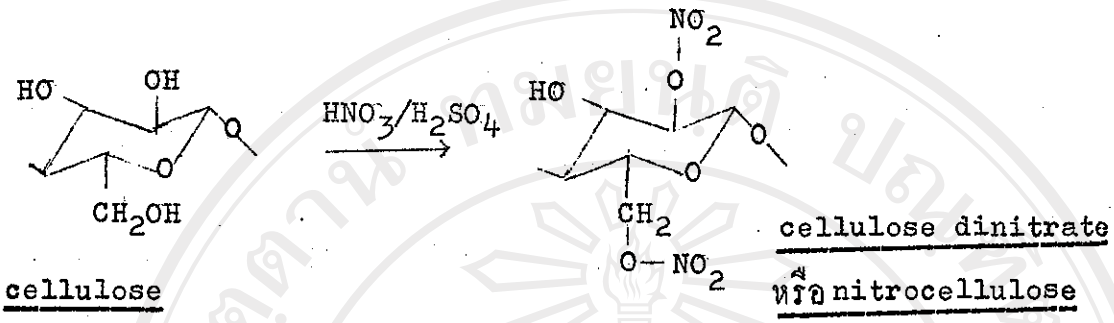
Esterification แบ่งออกเป็น 2 ชนิด คือ inorganic ester และ organic ester

inorganic esters เป็น esters ที่เกิดจากปฏิกริยาระหว่าง inorganic acid กับ cellulose กรดเหล่านี้ได้แก่ nitric acid sulfuric acid และ phosphoric acid แต่กรดแก่มาก ๆ เช่น perchloric acid และ halogen acid จะไม่ให้ inorganic esters แต่จะ form crystalline addition compound กับ cellulose(7) inorganic ester ที่สำคัญมาก คือ cellulose nitrate

cellulose nitrate เตรียมจากปฏิกริยา Nitration ระหว่าง cellulose กับ mixture ของ nitric acid, sulfuric acid และน้ำ (22 % HNO_3, 66 % H_2SO_4 และ 12 % H_2O) โดย sulfuric acid เป็น dehydrating agent ปฏิกริยานี้จะเกิด side product ซึ่งเกิดจากปฏิกริยา sulfation

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

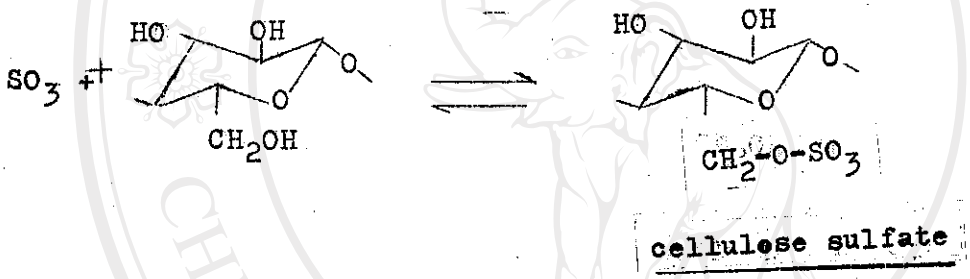
nitration



cellulose

cellulose dinitrate หรือ nitrocellulose

เมื่อเกิด sulfation side reaction เขียนได้ดังนี้



cellulose sulfate

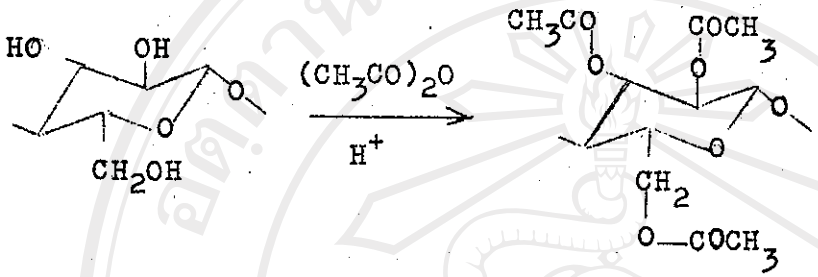
nitrocellulose หรือ cellulose nitrate ใช้ในอุตสาหกรรมพลาสติก, แลกเกอร์ วัตถุระเบิด (explosives propellants)

ผู้ที่เตรียมสารนี้เป็นคนแรกคือ Schönbein 1845 จาก condition ที่ควบคุมทำให้เขาได้สารที่มีคุณสมบัติเป็นวัตถุระเบิด ซึ่งเป็นที่รู้กันในชื่อ gun cotton สารตัวนี้ได้มีการพัฒนาวิธีการเตรียมมาเรื่อย ๆ จนกระทั่งปี 1870 J.Wand I.S.Hyatt ได้ใช้การบูร (camphor) เป็น plasticizer สำหรับ cellulose nitrate และได้สารที่รู้จักกันในชื่อ celluloid

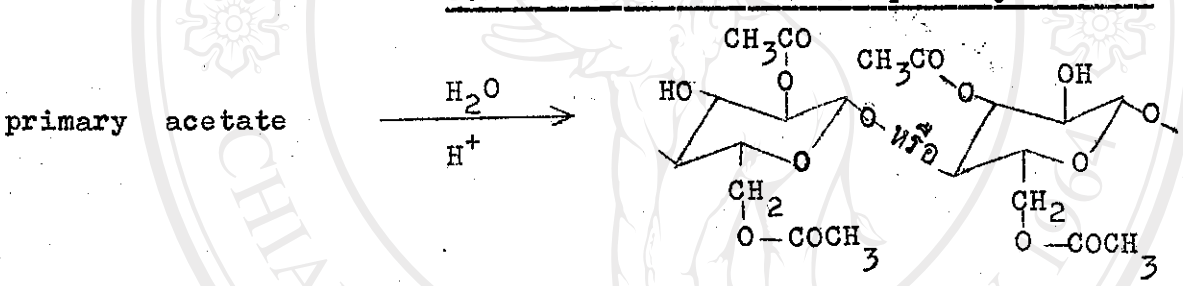
Organic esters เป็น ester ที่เกิดจากปฏิกริยาระหว่าง cellulose และ organic acid กรดเหล่านี้ ได้แก่ acid anhydride และ acid chloride organic ester ที่สำคัญมากในอุตสาหกรรม คือ cellulose acetate, cellulose butyrate etc.

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

cellulose acetate เกิดจากปฏิกริยา acetylation ระหว่าง cellulose กับ mixture ของ acetic anhydride, acetic acid และ sulfuric acid โดย sulfuric acid เป็นทั้ง catalyst และ dehydrating agent ดังปฏิกริยาข้างล่างนี้



cellulose triacetate หรือ primary acetate



cellulose diacetate หรือ secondary acetate

จะเห็นว่าปฏิกริยาเกิด 2 ขั้นตอน คือ เกิด triacetate ก่อน เมื่อ hydrolyte triacetate จะได้ diacetate side reaction ที่อาจเกิดขึ้น เกิดจากปฏิกริยา sulfation ดังที่เขียนแล้วข้างบน คือเกิด cellulose sulfate

Physical properties ที่แตกต่างกันของ primary acetate และ secondary acetate คือสมบัติในการละลาย ใน organic solvent ชนิดต่าง ๆ ดังตารางข้างนี้ ที่เห็นชัดคือ primary acetate ละลายใน chloroform แต่ไม่ละลายใน acetone และ secondary acetate ละลายใน acetone

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

ตารางที่ 1.1[12,18] แสดงการละลายของ cellulose acetate ชนิดต่าง ๆ ใน Organic solvent

solvent	cellulose acetate DS 2.2 - 2.5 (52-56 % AcOH)	High-acetyl cellulose acetate DS 2.6 - 2.8 (58 - 59 % AcOH)	cellulose triacetate DS 2.87-3.0 (61-62.5%AcOH)
n-hexane	I	I	I
Benzene	I	I	I
Acetic acid	S	S	Sw
Methylene chloride	pS	S	S
Chloroform	Sw	pS	S
Acetone	S	Sw	I
Methylene chloride/ methanol (4:1)	S	S	S

I = insoluble Sw = Swallen DS = degree of substitution

S = soluble pS = partially soluble

ในทางการค้า สมบัติของ commercial cellulose acetate จะถูกกำหนดโดย ค่า acetic acid yield (หมายถึงน้ำหนักของ acetic acid ที่ถูก remove ออกมาเมื่อเกิด complete hydrolysis cellulose esters) และค่า acetyl content (หมายถึงน้ำหนักของ acetyl radical $CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$ ใน cellulose esters) ทั้ง 2 ค่านี้จะ vary ไปตาม grade ของ cellulose acetate ที่แสดงในตารางที่ 2

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

ตารางที่ 1.2[12,18] แสดง Properties of typical commercial grades of cellulose acetate.

acetic acid yield %	Acetyl content %	Degree of esterification* (No. of acetate group/ glucose residue)	Field of application
52-54	37.3-38.7	2.2-2.3	Injection moulding
54-56	38.7-40.1	2.3-2.4	Fibre, film and lacquers
56-58	40.1-41.6	2.4-2.6	Injection moulding
61-62.5	43.7-44.8	2.9-3.0	Triacetate fibre and film

*Degree of esterification หรือ degree of substitution (DS) หมายถึง จำนวน acetate group ต่อหน่วย glucose

ในทางทฤษฎี (Theoretical cellulose ester) ถูกกำหนดไว้ดังนี้

Average degree of substitution	1	2	3 (triacetate)
% acetic acid yield	29.3	48.8	62.5
% acetyl content	21.1	35.0	44.8

ตารางที่ 1.3[18] แสดง Theoretical cellulose esters

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

ค่า equivalent ของ degree of substitution (DS), % acetyl content และ % acetic acid yield เทียบได้ดังนี้ (18)

$$\% \text{ acetyl content} = 0.717 \times \text{acetic acid yield } \%$$

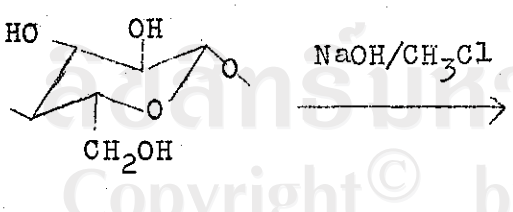
$$\text{degree of substitution} = \frac{(27 \times \text{acetic acid yield } \%)}{(1000-(7 \times \text{acetic acid yield } \%)}$$

Etherification(7) คือปฏิกริยาที่ H ใน OH group ของ celluloseถูกแทนที่ เมื่อ cellulose ทำปฏิกริยากับ alkyl, arylalkyl halide, ω-halocarboxylic acid, alkene oxide หรือ olefin

etherifying agent ได้แก่ methyl chloride หรือ dimethyl sulfate, ethyl chloride หรือ diethyl sulfate, chloroacetic acid หรือเกลือโซเดียมของกรดนี้ ethylene oxide และ acrylonitrile

cellulose ethers ที่สำคัญ ได้แก่ methyl cellulose, ethyl cellulose, benzyl cellulose, hydroxyethyl cellulose, carboxymethyl cellulose และ cyanoethyl cellulose

methyl cellulose เตรียมจากปฏิกริยาระหว่าง alkali cellulose กับ methyl chloride หรือ dimethyl sulfate

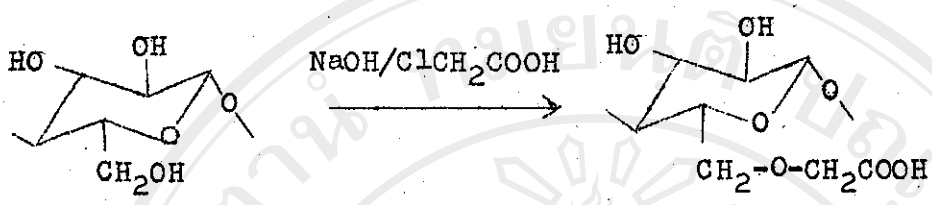


cellulose

methyl cellulose

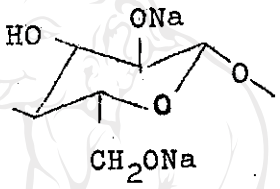
ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

Carboxy methyl cellulose (CMC) เตรียมจากปฏิกริยาระหว่าง alkali cellulose กับ chloroacetic acid หรือเกลือโซเดียมของกรดนี้



cellulose CMC

ในการเตรียมเมื่อได้ปฏิกริยาเกิดขึ้นเร็ว ขั้นแรกเป็นการ preswell โดยด่างได้ alkali cellulose



ปฏิกริยาขั้นที่ 2 alkali cellulose ทำปฏิกริยากับ etherifying agent ได้ cellulose ethers

physical properties ที่สำคัญของ cellulose ether คือ เป็นสารที่ละลายในน้ำ (water soluble)

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

ตารางที่ 1.4 แสดง Application ของ cellulose Derivatives[4]

Industry	Application	Derivatives used
Various	Packaging films	Regenerated cellulose, cellulose acetate
Textiles	Fibers	Regenerated cellulose, cellulose acetate (D.S., 2.5), cellulose triacetate (D.S., 2.7)
	Sizing agent	Carboxymethylcellulose
	Binder in non-woven fabrics	Hydroxyethylcellulose
	Fabric coating	Cellulose nitrate
Plastics	Molding	Cellulose acetate, cellulose acetate-butyrate, cellulose acetate propionate, ethylcellulose
Photographic	Film	Cellulose acetate
	Antihalation backing	Cellulose acetate phthalate
Household and general industrial	Sheeting	Cellulose acetate, cellulose acetate-butyrate, cellulose acetate-propionate, ethylcellulose
Surface coatings	Lacquers	Cellulose nitrate, cellulose acetate, ethylcellulose
	Paints	Carboxymethylcellulose, hydroxyethylcellulose
Munitions	Propellant explosives ("smokeless powder")	Cellulose nitrate
Aerospace	Rocket propellant	Cellulose nitrate

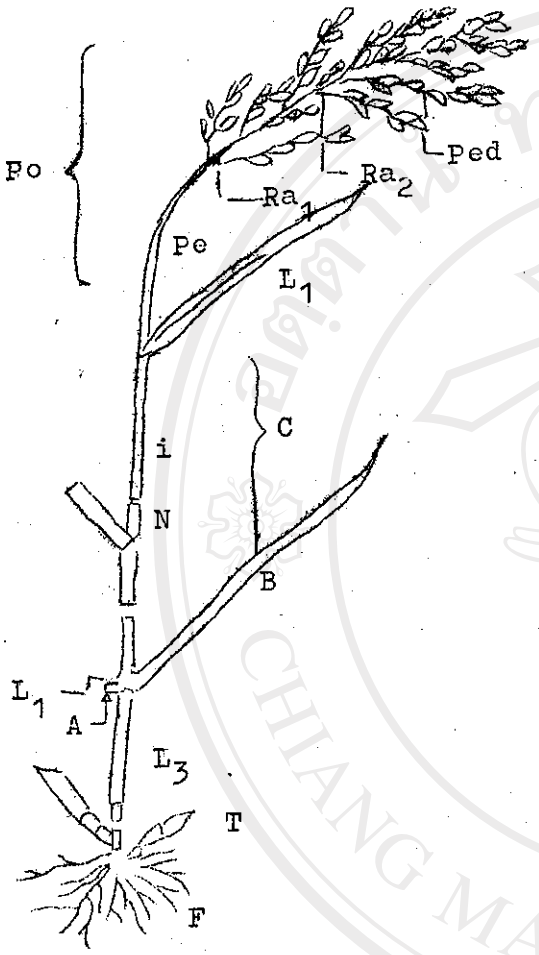
ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

(ต่อ)

Industry	Application	Derivatives used
Recording	Tapes	Cellulose acetate
Detergents	Soil-suspending agent	Carboxymethylcellulose
Chemical	Moisture-proofing of cellophane	Cellulose nitrate
	Emulsifier for polymerization	Hydroxyethylcellulose
Foods	Emulsion stabilizer	Carboxymethylcellulose, methylcellulose
Pharmaceuticals	Bulk laxative	Carboxymethylcellulose
	Emulsion stabilizer	Carboxymethylcellulose
	Enteric coating	Cellulose acetate phthalate
Cosmetics	Emulsion stabilizer	Carboxymethylcellulose, methylcellulose
Medical	Hemodialysis membrane	Regenerated cellulose film
	Surgical dressings	Oxycellulose
Cigarettes	Filters	Cellulose acetate
Paper	Sizing agent	Carboxymethylcellulose, methylcellulose
	Coating	Ethylcellulose
Petroleum	Oil-well drilling mud	Carboxymethylcellulose
Electrical	Insulation	Benzylcellulose, cyanoethylcellulose
	Resin for phosphors	Cyanoethylcellulose
Printing inks	Stabilizer	Ethylcellulose
Construction	Component in portland cement	Hydroxyethylcellulose
Ceramics	Binding agent	Methylcellulose
Leather	Processing agent	Methylcellulose

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

รูป 1.4 ลักษณะต้นข้าว



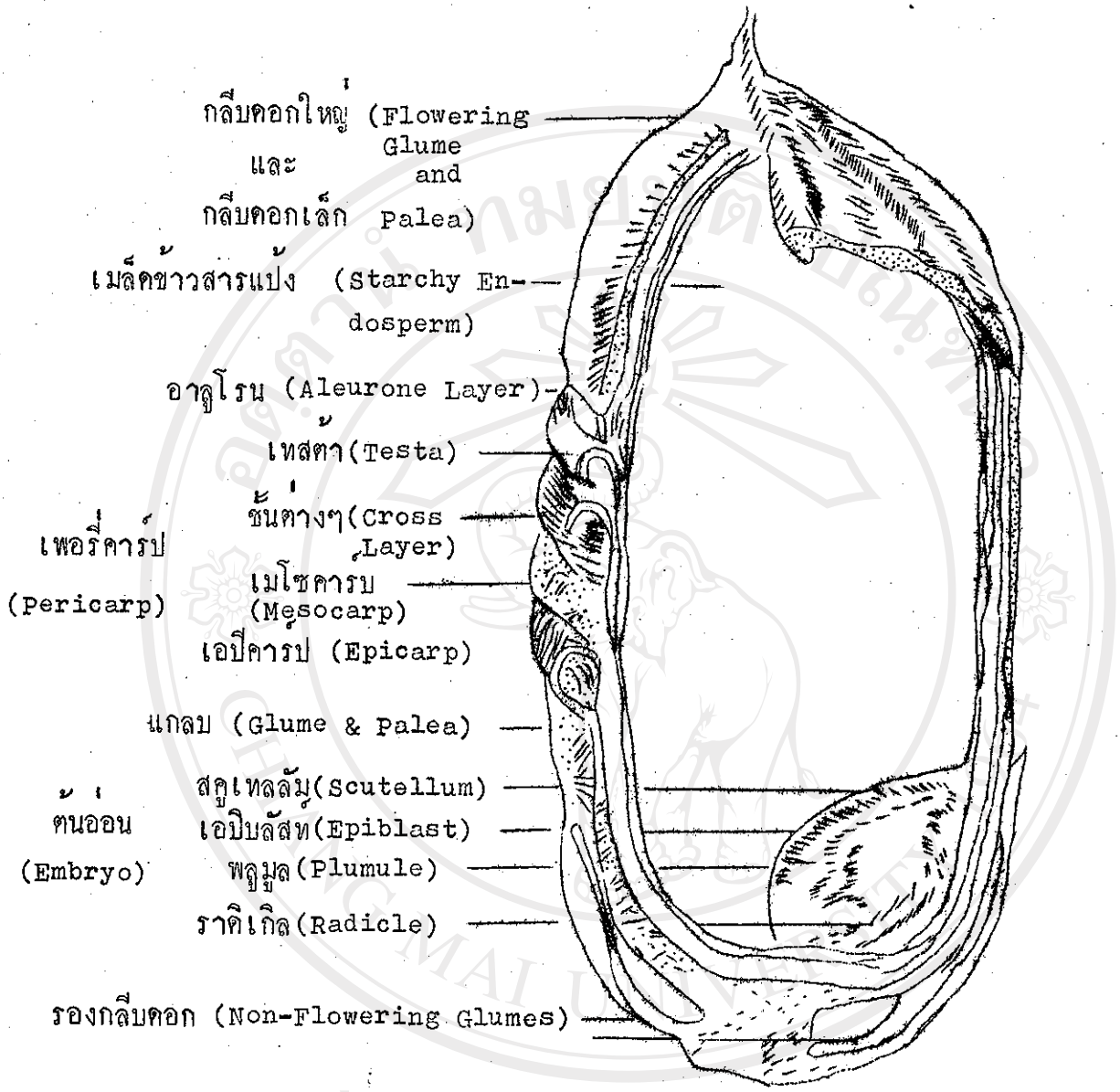
Po	=	PANICLE	รวงข้าว
Pe	=	PEDUNCLE	ก้านดอก
Ped	=	PEDICEL	ระแง้ติดกับดอก
Ra_1	=	RACHS	แขนงใหญ่
Ra_2	=	RACHILLA	แขนงเล็ก
L_1	=	FLAG LEAF	ใบธง
i	=	INTERNODE	ปล้อง
N	=	NODE	ข้อ
C	=	CULM	ลำต้น
L_1	=	LIGULE	เยื่อหุ้มใบ
A	=	AURICLE	เขี้ยวใบ
L_3	=	LEAF SHEATH	กาบใบ
B	=	BLADE	ตัวใบ
T	=	TILLER	หน่อ
F	=	FISSOUS ROOT	รากข้าว

1.5 พฤกษศาสตร์ของข้าว(13),(14)

ข้าว (oryza sativa L.) อยู่ใน Family หญ้า (gramineae) พันธุ์ที่ปลูกในเมืองไทย จัดอยู่ใน species indica มี 2 พันธุ์คือ ข้าวเจ้าและข้าวเหนียว

ข้าวเหนียวสันป่าตอง ต้นกำเนิดเป็นข้าวที่ได้รับการคัดเลือกพันธุ์จากข้าวเหนียวเหลืองใหญ่ 10 เมื่อปี พ.ศ.2505 โดยสถานีทดลองข้าวสันป่าตอง อำเภอสันป่าตอง จังหวัดเชียงใหม่ เป็นพันธุ์ข้าวที่ได้รับการส่งเสริมให้ปลูกกันแพร่หลายในประเทศไทย

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved



รูป ๓.5แสดงส่วนต่าง ๆของเมล็ดข้าว

(Structure of The rice Grain)

ส่วนที่นำมาใช้ในการวิจัย คือ เปลือก (Husk) เปลือกข้าว คือ กลีบใหญ่ กลีบเล็ก (Lemma Palea) ที่ประกอบกันอยู่เป็นดอกข้างในระยะแรก เป็นข้าวเปลือกในระยะหลังและเป็นแกลบเมื่อนำไปสี จากรูปข้างบนคือ ส่วนที่เป็น Pericarp ทั้งหมด

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved