

อภิธานนาการ



สัญญาเลขที่ R2558C057 สำนักหอสมุด

# รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการผลของสภาวะของพลาสมาภูมิภาค  
ของเหลวที่มีต่อการย่อยสลายโคโคซาน

ผู้วิจัย

สังกัด

ดร.อิศราวุธ ประเสริฐสังข์

ภาควิชาวิศวกรรมอุตสาหกรรม

คณะวิศวกรรมศาสตร์

สำนักหอสมุด มหาวิทยาลัยนเรศวร

วันลงทะเบียน 25 ส.ค. 2559

เลขทะเบียน 16908482

เลขเรียกหนังสือ 9 0P

702

05

๑๖๗

สนับสนุนโดย

งบประมาณรายได้มหาวิทยาลัยนเรศวร  
2558

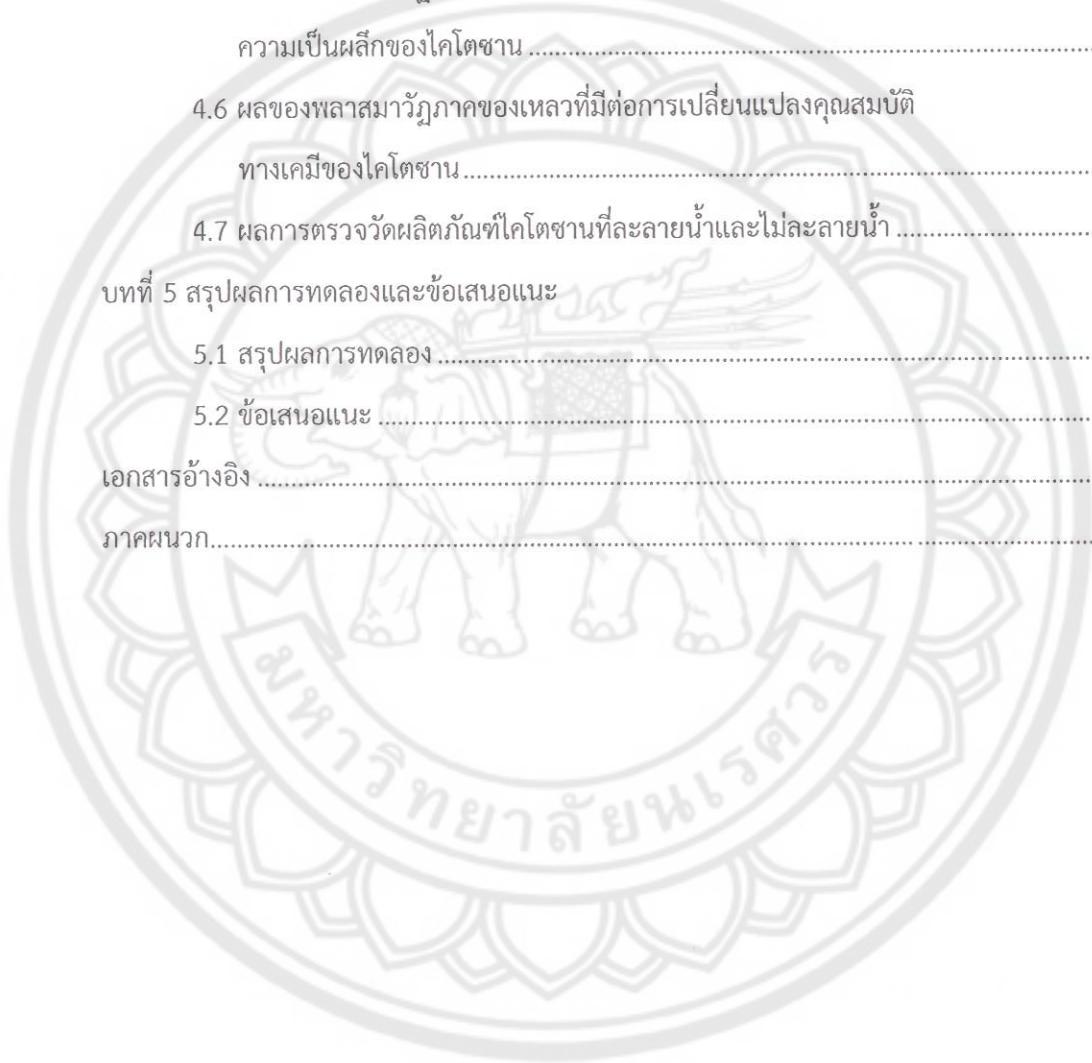
ปีงบประมาณ 2558

## สารบัญ

เรื่อง	หน้า
Executive summary	
บทคัดย่อไทยและอังกฤษ	
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 ที่มาและความสำคัญ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์.....	3
1.3 ขอบเขตงานวิจัย.....	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	4
บทที่ 2 ทฤษฎี	
2.1 ไคตินและไคโตซาน.....	5
2.2 การย่อยสลายไคโตซาน.....	12
2.3 กระบวนการพลาสมาวิภาคของเหลว.....	13
2.4 เทคนิค Optical Emission Spectroscopy (OES).....	17
2.5 น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์.....	19
2.6 การศึกษาจลนพลศาสตร์และอัตราการย่อยสลายของไคซาน.....	31
2.7 การวิเคราะห์โครงสร้างความเป็นผลึกด้วยเทคนิค XRD.....	32
2.8 การวิเคราะห์คุณสมบัติทางเคมีด้วยเทคนิค FT-IR.....	33
2.9 แนวคิดของงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	37
บทที่ 3 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย	
3.1 อุปกรณ์และสารเคมี.....	42
3.2 วิธีการทดลอง.....	43
3.3 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	44
บทที่ 4 ผลและการวิเคราะห์ผลการทดลอง	
4.1 การตรวจสอบคุณสมบัติของพลาสมาวิภาคของเหลวด้วยเทคนิค OES.....	47
4.2 ผลของพลาสมาวิภาคของเหลวที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงความหนืดของ ไคโตซาน.....	48
4.3 ผลของชนิดขั้วอิเล็กโทรด และความถี่ที่มีต่อน้ำหนักโมเลกุลของไคโตซาน.....	50

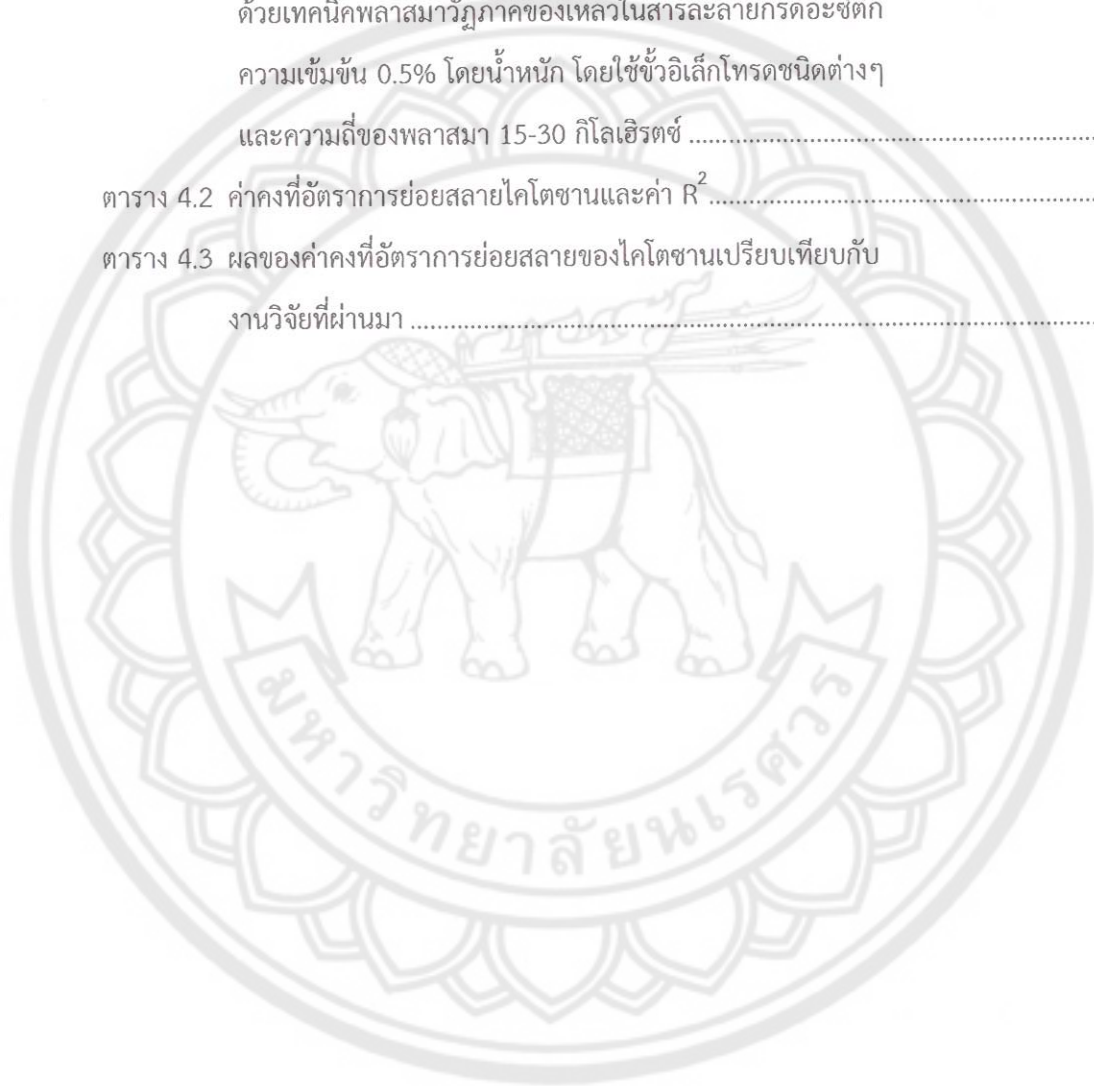
## สารบัญ (ต่อ)

เรื่อง	หน้า
บทที่ 4 ผลและการวิเคราะห์ผลการทดลอง	
4.4 ผลของจลนพลศาสตร์และอัตราการย่อยสลายโคโคซาน .....	52
4.5 ผลของพลาสมาวิภาคของเหลวที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง ความเป็นผลึกของโคโคซาน .....	56
4.6 ผลของพลาสมาวิภาคของเหลวที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติ ทางเคมีของโคโคซาน .....	57
4.7 ผลการตรวจวัดผลิตภัณฑ์โคโคซานที่ละลายน้ำและไม่ละลายน้ำ .....	58
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	
5.1 สรุปผลการทดลอง .....	60
5.2 ข้อเสนอแนะ .....	60
เอกสารอ้างอิง .....	61
ภาคผนวก.....	65



## สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
ตารางที่ 4.1 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย ( $M_w$ ) และค่าการกระจายตัว (PDI) ของ น้ำหนักโมเลกุลของโคโตซานตัวอย่างภายหลังการย่อยสลาย ด้วยเทคนิคพลาสมาวิภาคของเหลวในสารละลายกรดอะซิติก ความเข้มข้น 0.5% โดยน้ำหนัก โดยใช้ขั้วอิเล็กโทรดชนิดต่างๆ และความถี่ของพลาสมา 15-30 กิโลเฮิร์ตซ์ .....	52
ตาราง 4.2 ค่าคงที่อัตราการย่อยสลายโคโตซานและค่า $R^2$ .....	54
ตาราง 4.3 ผลของค่าคงที่อัตราการย่อยสลายของโคโตซานเปรียบเทียบกับ งานวิจัยที่ผ่านมา .....	55



## สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
รูปที่ 2.1 โครงสร้างทางเคมีของไคติน .....	5
รูปที่ 2.2 โครงสร้างทางเคมีของไคโตซาน.....	7
รูปที่ 2.3 แบบจำลองของพลาสมาวิทยุภาคของเหลว .....	14
รูปที่ 2.4 ไดอะแกรมของการผลิตพลาสมาวิทยุภาคของเหลว.....	16
รูปที่ 2.5 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างองศาของการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชัน กับสมบัติเชิงกลและความหนืดของพอลิเมอร์ .....	19
รูปที่ 2.6 กราฟการกระจายตัวน้ำหนักโมเลกุล (molecular weight distribution curve) ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักโมเลกุลกับสัดส่วนน้ำหนัก .....	21
รูปที่ 2.7 กราฟ logarithm ระหว่าง $[\eta]$ กับ $M_w$ ของพอลิไสตรีนที่สังเคราะห์โดย กระบวนการ Anionic polymerization.....	24
รูปที่ 2.8 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นกับความหนืดของสารละลาย พอลิเมอร์ .....	25
รูปที่ 2.9 Viscometer แบบ Oswald และแบบ Ubbelohde.....	26
รูปที่ 2.10 แสดงการเคลื่อนที่ของโมเลกุลพอลิเมอร์โดยเทคนิค GPC .....	29
รูปที่ 2.11 แสดงหลักการทำงานของเทคนิค GPC.....	29
รูปที่ 2.12 แสดงลักษณะที่คของสารละลายที่ออกจากคอลัมน์.....	31
รูปที่ 2.13 รูปแสดงลักษณะการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ในผลึก .....	32
รูปที่ 2.14 แสดงช่วงของรังสีอินฟราเรด.....	34
รูปที่ 2.15 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง Wave number กับ Transmittance.....	34
รูปที่ 2.16 ส่วนประกอบที่สำคัญของเครื่อง FTIR spectrometer .....	35
รูปที่ 3.1 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	43
รูปที่ 3.2 อุปกรณ์กำเนิดพลาสมาวิทยุภาคของเหลว.....	44
รูปที่ 4.1 แสดงสเปกตรัมของชนิดของซั้วอิเล็กทรอนิกส์ที่ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงของไคโตซาน.....	47
รูปที่ 4.2 แสดงกลไกการย่อยสลายไคโตซานด้วยกระบวนการพลาสมาวิทยุภาคของเหลว.....	49
รูปที่ 4.3 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนืดของไคโตซานกับเวลาที่ใช้ในการทรีทสารละลาย	

โคโตซานจากการทรีตด้วยเครื่องกำเนิดพลาสมาวิทยุภาคของเหลวโดยใช้ ซีวอเล็กโตรดเหล็ก .....	50
รูปที่ 4.4 อัตราการย่อยสลายโคโตซาน จากการทรีตด้วยเครื่องกำเนิดพลาสมาวิทยุภาค ของเหลวโดยใช้ซีวอเล็กโตรดทั้งสแตน ทองแดง และเหล็ก ที่ความถี่ของเครื่อง กำเนิดพลาสมา 15 กิโลเฮิร์ตซ์ และซีวอเล็กโตรดเหล็กที่ความถี่ของเครื่องกำเนิด พลาสมา 22.5 และ 30 กิโลเฮิร์ตซ์.....	54
รูปที่ 4.5 แสดงผลของโครงสร้างความเป็นผลึกของโคโตซานที่ตรวจสอบด้วยเทคนิค XRD .....	56
รูปที่ 4.6 ลักษณะโครงสร้างทางเคมีของโคโตซานก่อนและหลังการทรีตด้วยกระบวนการ พลาสมาวิทยุภาคของเหลวตรวจสอบด้วยเทคนิค FT-IR.....	57
รูปที่ 4.7 ร้อยละผลผลิตของโคโตซานที่ละลายน้ำและไม่ละลายน้ำและผลรวมของ ร้อยละผลผลิตของโคโตซาน.....	58



## Executive summary

ชื่อโครงการวิจัย (ภาษาไทย) ผลของสภาวะของพลาสมาวิภาคของเหลวที่มีต่อการย่อยสลายไคโตซาน  
(ภาษาอังกฤษ) Effects of Solution Plasma Conditions on Degradation of  
Chitosan

### 1. ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย

ไคโตซานเป็นชีววัสดุชนิดพอลิแซคคาไรด์ที่สามารถเตรียมได้จากไคตินด้วยกระบวนการกำจัดหมู่อะซิติก (Deacetylation) โดยมีโครงสร้างที่เชื่อมต่อกันระหว่าง  $\beta$ -1,4 2-amino-2-deoxy-D-glucopyranose (GlcN) และ 2-acet-amido-2-deoxy-D-glucopyranose (GlcNAc) เป็นองค์ประกอบหลัก ไคโตซานเป็นชีววัสดุที่มีคุณสมบัติหลากหลาย อาทิ ความเข้ากันได้ทางชีวภาพ (biocompatibility) และย่อยสลายได้ทางชีวภาพ (biodegradability) ดังนั้นจึงได้รับความนิยมนำไปพัฒนาเป็นผลิตภัณฑ์ในเชิงการค้าเช่น อาหาร เกษษกรรม เครื่องสำอาง และทางการแพทย์ โดยทั่วไปแล้วไคโตซานจะมีน้ำหนักโมเลกุลได้หลายค่าขึ้นอยู่กับกระบวนการเตรียมไคโตซาน และน้ำหนักโมเลกุลดังกล่าวจะส่งผลต่อสมบัติทางด้านชีวภาพของไคโตซาน จากรายงานวิจัยของTangsadthakun C. และคณะพบว่า ไคโตซานน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (น้ำหนักโมเลกุล (Mv) ประมาณ 74000 ดาลตัน) จะช่วยส่งเสริมการเพิ่มจำนวนเซลล์จากผิวหนังของหนูได้อย่างมีประสิทธิภาพเมื่อเปรียบเทียบกับ ไคโตซานน้ำหนักโมเลกุลสูง (น้ำหนักโมเลกุล (Mv) ประมาณ 880000 ดาลตัน) Richardson SCW. และคณะ ได้รายงานไคโตซานน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่มีน้ำหนักโมเลกุลในช่วง15-20 กิโลดาลตัน มีศักยภาพในการนำไปประยุกต์ใช้เป็นวัสดุสำอางค์เอ็นเอได้อย่างมีประสิทธิภาพ นอกจากนี้แล้ว Kondo Y. และคณะ ยังพบว่าไคโตซานที่มีน้ำหนักโมเลกุล 20 กิโลดาลตัน จะแสดงความเข้ากันได้กับไลโปพอลิแซคคาไรด์ได้ดีกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับไคโตซานที่มีน้ำหนักโมเลกุล 140 กิโลดาลตัน ซึ่งจากรายงานการวิจัยดังกล่าวชี้ให้เห็นว่าการย่อยสลายไคโตซานเพื่อเตรียมไคโตซานน้ำหนักโมเลกุลต่ำจึงมีความสำคัญและได้รับความสนใจอย่างยิ่งจากนักวิจัย

ในการเตรียมไคโตซานน้ำหนักโมเลกุลต่ำสามารถทำได้หลายวิธี อาทิ การใช้สารเคมี การใช้เอนไซม์ และการใช้หม้อว่องไว การเตรียมไคโตซานน้ำหนักโมเลกุลต่ำโดยใช้สารเคมีสามารถทำได้ง่ายและใช้ต้นทุนต่ำ แต่ข้อดีของกระบวนการนี้คือจะก่อให้เกิดของเสียและการปนเปื้อนของสารเคมี กระบวนการใช้เอนไซม์ถือเป็นกระบวนการเตรียมไคโตซานน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่มีประสิทธิภาพสูง เนื่องจากเอนไซม์มีความจำเพาะในการตัดสายโซ่ของไคโตซานเพื่อให้น้ำหนักโมเลกุลต่ำลง แต่ข้อเสียของกระบวนการนี้คือ กระบวนการมีความซับซ้อนในการเตรียมเอนไซม์และการทำบริสุทธิ์ผลิตภัณฑ์ ซึ่งทำให้ยากต่อการประยุกต์ใช้ในระดับอุตสาหกรรม สำหรับกระบวนการเตรียมไคโตซานน้ำหนักโมเลกุลต่ำโดยใช้หม้อว่องไว ไคโตซานจะถูกย่อยสลายด้วยหม้อว่องไวไฮดรอกซิลซึ่งถูกผลิตขึ้นจากไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ อย่างไรก็ตามกระบวนการนี้จะมีปัญหายากในการกำจัดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ออกจากผลิตภัณฑ์

กระบวนการพลาสมาวิภาคของเหลวเป็นกระบวนการใหม่ที่ถูกค้นพบโดย O.Takai และนิยมนำไปประยุกต์ใช้งานทางด้านต่างๆ อาทิ การสังเคราะห์อนุภาคนาโน การปรับปรุงพื้นผิวของวัสดุ การบำบัดน้ำเสีย การฆ่าเชื้อ และการย่อยสลายสารอแกนิค กระบวนการพลาสมาวิภาคของเหลวเป็นกระบวนการที่สามารถผลิตหม้อว่องไวที่มีความสามารถในการเข้าทำปฏิกิริยาได้ดี อาทิ หม้อไฮดรอกซิล ( $\text{OH}^\cdot$ ) หม้อไฮโดรเปอร์ออกซิล ( $\text{HO}_2^\cdot$ ) อิเล็กตรอนอิสระ ( $e^-$ ) และออกซิเจนแอนไอออน ( $\text{O}^-$ ) ซึ่งหม้อว่องไวดังกล่าวสามารถชักนำให้เกิดการย่อยสลายสาร

ออกแบบ นอกจากนั้นแล้วกระบวนการพลาสติกของเหลวไม่จำเป็นต้องใช้สารเคมีในการดำเนินการ ดังนั้นจึงไม่มีการปนเปื้อนของสารเคมีในระบบ จากการศึกษาที่ผ่านมาของผู้วิจัยซึ่งได้ประยุกต์ใช้กระบวนการพลาสติกของเหลวในการทรีทสารละลายโคโตะซาน พบว่ากระบวนการพลาสติกส่งผลทำให้น้ำหนักโมเลกุลและความหนืดของโคโตะซานลดลงอย่างมีนัยสำคัญ แต่อย่างไรก็ตามปัจจัยต่างๆที่ส่งผลต่อการย่อยสลายโคโตะซาน อาทิ ชนิดของอิเล็กโทรด พลังงานพลาสติก ยังไม่ได้รับการศึกษา ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงมีความสนใจที่จะศึกษาถึงสภาวะของพลาสติกที่ส่งผลต่อการย่อยสลายโคโตะซาน โดยตัวแปรที่สนใจประกอบไปด้วย เวลาที่ใช้ในการทรีทพลาสติก พลังงานพลาสติก และชนิดของอิเล็กโทรด โคโตะซานที่ผ่านการทรีทด้วยพลาสติกจะถูกนำไปตรวจสอบคุณลักษณะ อาทิ ความหนืด น้ำหนักโมเลกุล ความสามารถในการละลาย โครงสร้างความเป็นผลึก และองค์ประกอบทางด้านเคมี ผลที่ได้จากการศึกษานี้จะทำให้ได้สภาวะที่เหมาะสมเพื่อใช้เตรียมโคโตะซานน้ำหนักโมเลกุลต่ำอย่างมีประสิทธิภาพ ผลิตภัณฑ์โคโตะซานที่เตรียมได้จากกระบวนการพลาสติกจะสามารถนำไปใช้งานทางด้านทางการแพทย์ อาทิ ผิวหนังทดแทน และกระดูกทดแทน กระบวนการเตรียมโคโตะซานน้ำหนักโมเลกุลต่ำแบบใหม่ที่พัฒนาได้จะสามารถนำไปทดแทนกระบวนการดั้งเดิมคือการใช้สารเคมีและการใช้เอนไซม์ที่มีต้นทุนสูงและมีความซับซ้อนของกระบวนการได้อีกด้วย

## 2. วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

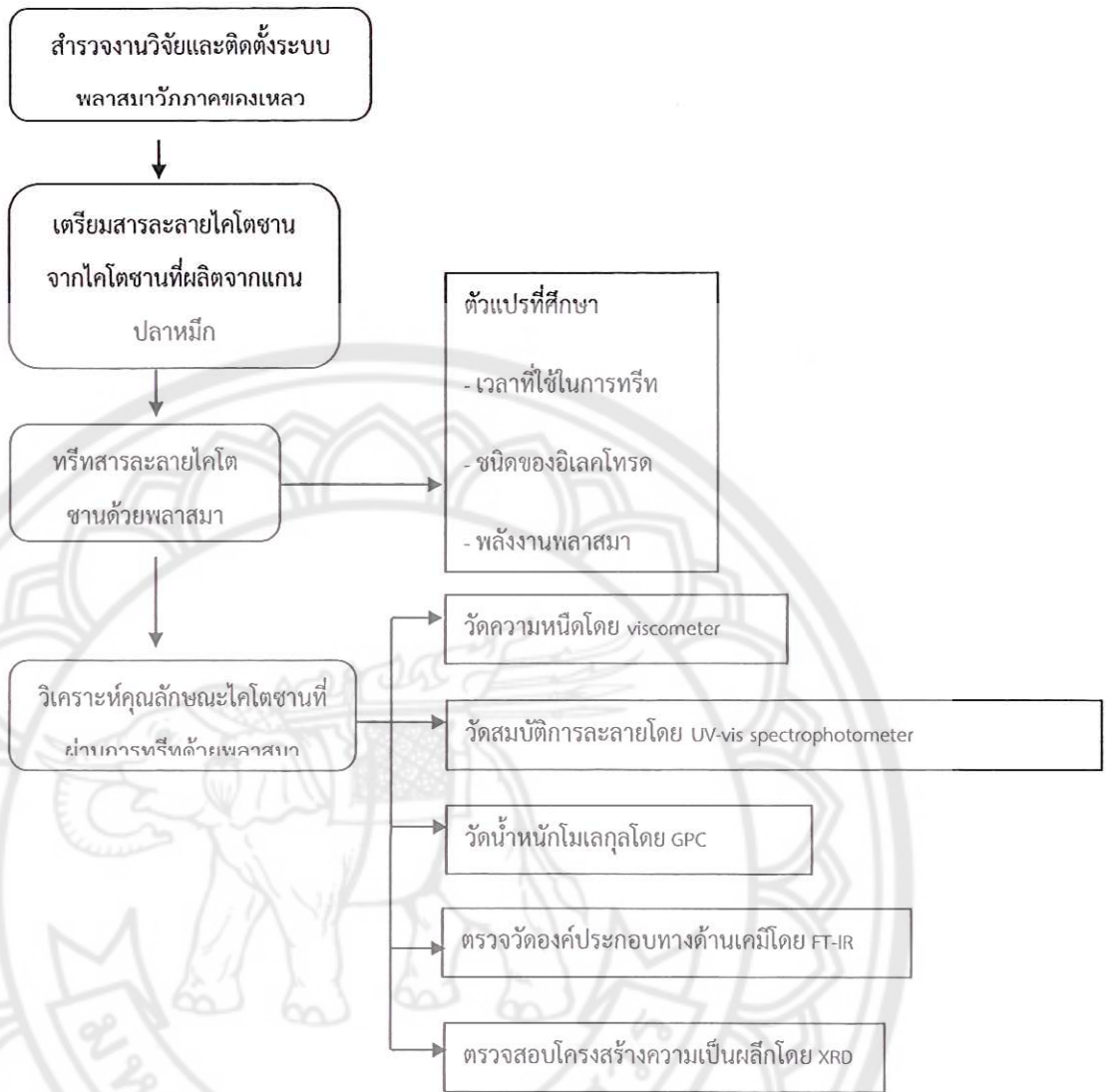
เพื่อศึกษาผลของสภาวะของพลาสติกของเหลวที่ส่งผลต่ออัตราการย่อยสลายสารละลายโคโตะซาน

## 3. วิธีการดำเนินการวิจัย และสถานที่ทำการทดลอง/เก็บข้อมูล

การวิจัยและทดลองจะดำเนินการที่ภาควิชาวิศวกรรมอุตสาหการ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร โดยขั้นตอนการดำเนินการทดลองจะสรุปไว้ดังแสดงในรูปที่ 1 ซึ่งประกอบด้วย 2 ส่วนดังต่อไปนี้

- ศึกษาสภาวะของพลาสติกซึ่งประกอบด้วย เวลาที่ใช้ในการทรีทพลาสติก ชนิดของอิเล็กโทรด และพลังงานพลาสติก เพื่อใช้ในการเตรียมโคโตะซานน้ำหนักโมเลกุลต่ำ
- ตรวจสอบคุณลักษณะของโคโตะซานที่ผ่านการทรีทด้วยพลาสติกซึ่งประกอบด้วย ความหนืด น้ำหนักโมเลกุล, ความสามารถในการละลาย โครงสร้างความเป็นผลึก และองค์ประกอบทางด้านเคมี





รูปที่ 1. ขั้นตอนการดำเนินการทดลอง

4. ระยะเวลาทำการวิจัย และแผนการดำเนินงานตลอดโครงการวิจัย

กิจกรรม	เดือนที่												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
1. สำรองงานวิจัย	←	→											
2. ติดตั้งรับพลาสมาวัฏภาคของเหลว		←	→										
3. เตรียมโคโตซานน้ำหนักโมเลกุลต่ำโดยกระบวนการพลาสมาวัฏภาคของเหลว โดยศึกษาตัวแปร เวลาที่ใช้ในการทรีท ชนิดของอิเล็กโทรด และพลังงานพลาสมา							←	→					
4. วิเคราะห์คุณลักษณะของโคโตซาน									←	→			
5. เตรียมรูปเล่มรายงานผลการดำเนินงาน												←	→

5. งบประมาณของโครงการวิจัย

รายละเอียดค่าใช้จ่าย	งบประมาณ
1. หมวดค่าตอบแทน	
1.1 ค่าตอบแทนผู้วิจัย	18,000
2. หมวดค่าใช้สอย	
2.1 ค่าทดสอบตัวอย่างด้วยเครื่องมือดังต่อไปนี้ - Fourier transforms infrared spectroscopy (FT-IR) - X-ray diffractometer (XRD) - Gel permeation chromatography (GPC) -Viscometer	70,000
3. หมวดค่าวัสดุ	
3.1 ค่าวัสดุสารตั้งต้นตั้งต้นโคโตซาน	10,000
3.2 ค่าวัสดุอิเล็กโทรดสำหรับใช้ในกระบวนการพลาสมา 3 ชนิด (เหล็ก ทองแดง ทั้งเสตน และทอง) และวัสดุท่อเซรามิกสำหรับทำเป็นฉนวนหุ้มอิเล็กโทรด	50,000
3.3 ค่าวัสดุสำหรับจัดสร้างถึงปฏิกรณ์พลาสมาวัฏภาคของเหลว	22,000
3.4 ค่าสารเคมี เช่น ตัวทำละลายโคโตซาน	10,000
<b>รวม</b>	<b>180,000</b>

6. ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ (ระบุ ผู้ใช้ประโยชน์ หน่วยงานที่นำผลการวิจัยไปใช้ประโยชน์)

1. ผลที่ได้จากการวิจัยสามารถตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ โดยชื่อเรื่องที่จะดำเนินการตีพิมพ์คือ Effects of solution plasma conditions on degradation of chitosan.
1. กระบวนการเตรียมโคโตซานน้ำหนักโมเลกุลต่ำแบบใหม่ที่จะพัฒนาได้จะสามารถนำไปทดแทนกระบวนการดั้งเดิมคือการใช้สารเคมีและการใช้เอนไซม์ที่มีต้นทุนสูง
2. ผลิตภัณฑ์โคโตซานที่เตรียมได้จากกระบวนการพลาสมาจะสามารถนำไปใช้งานทางด้าน การแพทย์ อาทิ ผิวหนังทดแทน และกระดูกทดแทน

7. แผนการถ่ายทอดเทคโนโลยีหรือผลการวิจัยสู่กลุ่มเป้าหมาย

สภาวะพลาสมาที่เหมาะสมจะถูกนำไปใช้ในการเตรียมโคโตซานน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้ จะนำไปใช้งานทางด้าน การแพทย์ เช่น ผิวหนังและกระดูกเทียม ซึ่งดำเนินการทดสอบโดย หน่วยวิจัยวิศวกรรม เนื้อเยื่อ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

8. ผลสำเร็จและความคุ้มค่าของการวิจัยที่คาดว่าจะได้รับ

ประเภท	ผลงาน	จำนวน
การตีพิมพ์และเผยแพร่	13.1 ตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติที่มีค่า Impact Factor	..1.. เรื่อง
	13.2 ตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ (ไม่มีค่า Impact Factor)	.... เรื่อง
	13.3 ตีพิมพ์ในวารสารระดับประเทศ	.... เรื่อง
	13.4 นำเสนอในการประชุมวิชาการในระดับนานาชาติ ที่มีการตีพิมพ์บทความบน Proceedings	.... เรื่อง
	13.5 นำเสนอในการประชุมวิชาการในระดับชาติ ที่มีการตีพิมพ์บทความบน Proceedings	.... เรื่อง
	13.6 บทความวิชาการ ตำรา หนังสือที่มีการรับรองคุณภาพ	.... เรื่อง
การใช้ประโยชน์	13.7 ถ่ายทอดผลงานวิจัย / เทคโนโลยีสู่กลุ่มเป้าหมาย และได้รับการรับรองการใช้ประโยชน์จากหน่วยงานที่เกี่ยวข้อง	.... เรื่อง
	13.8 ได้สิ่งประดิษฐ์ อุปกรณ์ เครื่องมือ หรืออื่นๆ เช่น ฐานข้อมูล Software ที่สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้ต่อไป	.... ผลงาน
การจดทะเบียนทรัพย์สินทางปัญญา	13.9 อนุสิทธิบัตร	.... ผลงาน
	13.10 สิทธิบัตร	.... ผลงาน

## บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาผลของสภาวะของพลาสมาวิภาคของเหลวที่มีต่ออัตราการย่อยสลายและคุณสมบัติของไคโตซาน ในระบบพลาสมาจะประยุกต์ใช้อิเล็กโทรดชนิดต่างๆ อาทิ ทั้งเสตนทองแดง และเหล็ก โดยเวลาที่ใช้ในการทรีทพลาสมาและความถี่ของเครื่องกำเนิดพลาสมาจะดำเนินการในช่วง 0-210 นาที และ 15-30 กิโลเฮิร์ต ตามลำดับ ตัวอย่างไคโตซานที่ผ่านการทรีทด้วยพลาสมาจะถูกนำไปตรวจสอบคุณลักษณะด้วยเทคนิค GPC XRD FT-IR และการวิเคราะห์ปริมาณไคโตซานที่ละลายน้ำ จากผลการทดลองพบว่าน้ำหนักโมเลกุลของไคโตซานที่ผ่านการทรีทด้วยพลาสมาเป็นเวลา 210 นาทีลดลงอย่างมีนัยสำคัญเมื่อเปรียบเทียบกับไคโตซานที่ไม่ได้ผ่านการทรีทด้วยพลาสมา นอกจากนี้ยังพบว่า การทรีทไคโตซานด้วยพลาสมาโดยใช้เหล็กเป็นอิเล็กโทรดและดำเนินการที่ความถี่ของเครื่องกำเนิดพลาสมาที่สูงจะส่งเสริมให้อัตราการย่อยสลายของไคโตซานสูงขึ้น จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD พบว่าความเป็นผลึกของไคโตซานที่ผ่านการทรีทด้วยพลาสมาถูกทำลาย จากผลการศึกษาสมบัติทางด้านเคมีด้วยเทคนิค FT-IR พบว่าสมบัติทางด้านเคมีของไคโตซานที่ผ่านการทรีทด้วยพลาสมาไม่เปลี่ยนแปลง และจากการวิเคราะห์ปริมาณไคโตซานที่ละลายน้ำแสดงให้เห็นถึงการทรีทไคโตซานด้วยพลาสมาโดยใช้เหล็กเป็นอิเล็กโทรดจะให้ปริมาณร้อยละผลผลิตไคโตซานที่ละลายน้ำสูงที่สุด

## Abstract

In this work, the effects of solution plasma conditions on the degradation rate and properties of chitosan are investigated. Various types of electrodes including tungsten (W), copper (Cu), and iron (Fe) were used. The treatment time and the applied pulse frequency of the bipolar supply varied from 0 to 210 minutes and 15 to 30 kHz, respectively. The plasma-treated chitosan was characterized by GPC, XRD, FT-IR, and fractionation analysis. The results showed that after plasma treatment for 210 minutes, the molecular weight of chitosan decreased remarkably, when compared to those of untreated samples. The plasma treatment of chitosan using Fe electrode and high pulse frequency strongly promoted the degradation rate of chitosan. The XRD analysis showed that the crystallinity of plasma-treated chitosan was destroyed. FT-IR analysis revealed that the chemical structure of chitosan was not changed by solution plasma treatment. Solution plasma treatment of chitosan using an Fe electrode provided the highest %yield of water-soluble chitosan.

## บทที่ 1

### บทนำ

#### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ

ไคโตซานเป็นชีววัสดุชนิดพอลิแซ็กคาไรด์ที่สามารถเตรียมได้จากไคตินด้วยกระบวนการกำจัดหมู่อะซิติล (Deacetylation) โดยมีโครงสร้างที่เชื่อมต่อระหว่าง  $\beta$ -1,4 2-amino-2-deoxy-D-glucopyranose (GlcN) และ 2-acet-amido-2-deoxy-D-glucopyranose (GlcNAc) เป็นองค์ประกอบหลัก ไคโตซานเป็นชีววัสดุที่มีคุณสมบัติหลากหลาย อาทิ ความเข้ากันได้ ทางชีวภาพ (Biocompatibility) และย่อยสลายได้ทางชีวภาพ (Biodegradability) ดังนั้น จึงได้รับความนิยมนำไปพัฒนาเป็นผลิตภัณฑ์ในเชิงการค้า เช่น อาหาร เกษษกรรม เครื่องสำอาง และทางด้านการแพทย์ [1-4]. โดยทั่วไปแล้วไคโตซานมีน้ำหนักโมเลกุลได้หลายค่าขึ้นอยู่กับกระบวนการเตรียมไคโตซานและน้ำหนักโมเลกุลดังกล่าวจะส่งผลต่อสมบัติทางด้านชีวภาพของไคโตซาน จากรายงานวิจัยของ Tangsadthakun C. และคณะพบว่า ไคโตซานน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (น้ำหนักโมเลกุล ( $M_w$ ) ประมาณ 74000 ดาลตัน) จะช่วยส่งเสริมการเพิ่มจำนวนเซลล์จากผิวหนังของหนูได้อย่างมีประสิทธิภาพเมื่อเปรียบเทียบกับไคโตซานน้ำหนักโมเลกุลสูง (น้ำหนักโมเลกุล ( $M_w$ ) ประมาณ 880000 ดาลตัน) [5] Richardson SCW. และคณะ ได้รายงานว่ ไคโตซานน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่มีน้ำหนักโมเลกุลในช่วง 15-20 กิโลดาลตัน มีศักยภาพในการนำไปประยุกต์ใช้เป็นวัสดุนำส่งดีเอ็นเอได้อย่างมีประสิทธิภาพ [6] นอกจากนั้นแล้ว Kondo Y. และคณะ ยังพบว่า ไคโตซานที่มีน้ำหนักโมเลกุล 20 กิโลดาลตัน จะแสดงความเข้ากันได้กับไลโปพอลิแซ็กคาไรด์ได้ดีกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับไคโตซานที่มีน้ำหนักโมเลกุล 140 กิโลดาลตัน [7] ซึ่งจากรายงานการวิจัยดังกล่าวชี้ให้เห็นว่า การย่อยสลายไคโตซานเพื่อเตรียมไคโตซานน้ำหนักโมเลกุลต่ำมีความสำคัญและได้รับความสนใจอย่างยิ่งจากนักวิจัย

ในปัจจุบันการเตรียมไคโตซานน้ำหนักโมเลกุลต่ำสามารถทำได้หลายวิธี อาทิ การใช้สารเคมี การใช้เอนไซม์ และการใช้หมู่อองไว [8-12] การเตรียมไคโตซานน้ำหนักโมเลกุลต่ำโดยการใช้สารเคมีสามารถทำได้ง่ายและใช้ต้นทุนต่ำ แต่ข้อด้อยของกระบวนการนี้คือจะก่อให้เกิดของเสียอันตรายและการปนเปื้อนของสารเคมี กระบวนการใช้เอนไซม์ถือเป็นกระบวนการเตรียมไคโตซานน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่มีประสิทธิภาพสูง เนื่องจากเอนไซม์มีความจำเพาะในการตัดสายโซ่ของไคโตซานเพื่อให้น้ำหนักโมเลกุลต่ำลง แต่ข้อเสียของกระบวนการนี้คือ มีความซับซ้อนในการเตรียมเอนไซม์และการทำบริสุทธิ์ผลิตภัณฑ์ ซึ่งทำให้ยากต่อการประยุกต์ใช้ในระดับอุตสาหกรรม สำหรับกระบวนการเตรียมไคโตซาน

น้ำหนักโมเลกุลต่ำโดยการใช้หมู่ว่องไว ไคโตซานจะถูกย่อยสลายด้วยหมู่ว่องไวไฮดรอกซิลซึ่งถูกผลิตขึ้นจากไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ [12] อย่างไรก็ตาม กระบวนการนี้มีความยุ่งยากในการกำจัดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ออกจากผลิตภัณฑ์

กระบวนการพลาสมาวิภาคของเหลวเป็นกระบวนการใหม่ที่ถูกค้นพบโดย Takai O. [13] และนำมาไปประยุกต์ใช้งานทางด้านต่างๆ อาทิ การสังเคราะห์อนุภาคนาโน การปรับปรุงพื้นผิวของวัสดุ การบำบัดน้ำเสีย การฆ่าเชื้อ และการย่อยสลายสารอแกนิค กระบวนการพลาสมาวิภาคของเหลวเป็นกระบวนการที่สามารถผลิตหมู่ว่องไวที่มีความสามารถในการเข้าทำปฏิกิริยาได้ดี อาทิ หมูไฮดรอกซิล ( $\text{OH}^-$ ) หมูไฮโดรเปอร์ออกซิล ( $\text{HO}_2^-$ ) อิเล็กตรอนอิสระ ( $e^-$ ) และออกซิเจนแอนไอออน ( $\text{O}^-$ ) ซึ่งหมู่ว่องไวดังกล่าวสามารถชักนำให้เกิดการย่อยสลายสารอแกนิค [14] นอกจากนั้นแล้ว กระบวนการพลาสมาวิภาคของเหลวไม่จำเป็นต้องใช้สารเคมีในการดำเนินการ ดังนั้น จึงไม่มีการปนเปื้อนของสารเคมีในระบบ จากการศึกษาที่ผ่านมาของผู้วิจัยซึ่งได้ประยุกต์ใช้กระบวนการพลาสมาวิภาคของเหลวในการทรีตสารละลายไคโตซาน พบว่า กระบวนการพลาสมาส่งผลทำให้ น้ำหนักโมเลกุลและความหนืดของไคโตซานลดลงอย่างมีนัยสำคัญ [15-16] แต่อย่างไรก็ตาม ปัจจัยต่างๆ ที่ส่งผลต่ออัตราการย่อยสลายไคโตซาน อาทิ ชนิดของอิเล็กโทรด พลังงานพลาสมา ยังไม่ได้รับการศึกษา ดังนั้น ในงานวิจัยนี้จึงมีความสนใจที่จะศึกษาถึงสภาวะของพลาสมาที่ส่งผลต่อการย่อยสลายไคโตซาน โดยตัวแปรที่สนใจประกอบไปด้วยเวลาที่ใช้ในการทรีตพลาสมา ความถี่ของพลาสมา และชนิดของอิเล็กโทรด ไคโตซานที่ผ่านการทรีตด้วยพลาสมาจะถูกนำไปตรวจสอบคุณลักษณะ อาทิ ความหนืด น้ำหนักโมเลกุล ความสามารถในการละลาย โครงสร้างความเป็นผลึก และองค์ประกอบทางด้านเคมี ผลที่ได้จากการศึกษานี้ทำให้ได้สภาวะที่เหมาะสมเพื่อใช้เตรียมไคโตซานน้ำหนักโมเลกุลต่ำอย่างมีประสิทธิภาพ ผลิตภัณฑ์ไคโตซานที่เตรียมได้จากกระบวนการพลาสมาสามารถนำไปใช้งานทางด้านทางการแพทย์ อาทิ ผิวหนังทดแทน และกระดูกทดแทน กระบวนการเตรียมไคโตซานน้ำหนักโมเลกุลต่ำแบบใหม่ที่พัฒนาได้ สามารถนำไปทดแทนกระบวนการดั้งเดิมคือ การใช้สารเคมีและการใช้เอนไซม์ที่มีต้นทุนสูงและมีความซับซ้อนของกระบวนการได้อีกด้วย

## 1.2 วัตถุประสงค์

1.2.1 เพื่อศึกษาผลของสภาวะของพลาสมาวิทยุภาคของเหลวที่ส่งผลต่อการย่อยสลายสารละลายไคโตซาน

1.2.2 เพื่อศึกษาจลนพลศาสตร์และอัตราการย่อยสลายของไคโตซาน

## 1.3 ขอบเขตงานวิจัย

1.3.1 ติดตั้งเครื่องกำเนิดพลาสมาวิทยุภาคของเหลวและตรวจวัดคุณลักษณะของพลาสมาที่สภาวะต่างๆ ด้วยเทคนิค Optical Emission Microscopy (OES)

1.3.2 เตรียมสารละลายไคโตซานน้ำหนัก 5 กรัม ในสารละลายกรดอะซิติก 1,000 มิลลิลิตร และนำไปทรีทด้วยพลาสมา โดยมีตัวแปรที่ศึกษาดังนี้

1.3.2.1 ชนิดของขั้วอิเล็กโทรด คือ ทั้งสแตน ทองแดง และเหล็ก

1.3.2.2 พลังงานของพลาสมาโดยปรับความถี่ คือ 15 22.5 และ 30 กิโลเฮิร์ตซ์

1.3.2.3 เวลาที่ใช้ในการทรีทพลาสมา 0 – 210 นาที

1.3.3 วิเคราะห์คุณลักษณะของไคโตซานที่ได้หลังจากการย่อยสลายไคโตซานด้วยกระบวนการพลาสมาวิทยุภาคของเหลว

1.3.3.1 ตรวจวัดความหนืดด้วยเครื่อง Viscometer

1.3.3.2 ตรวจวัดน้ำหนักโมเลกุลด้วยเทคนิค Gel Permeation Chromatography (GPC)

1.3.3.3 ตรวจสอบโครงสร้างความเป็นผลึกด้วยเทคนิค X-Ray Diffractometry (XRD)

1.3.3.4 ตรวจสอบคุณสมบัติทางเคมีด้วยเทคนิค Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR)

1.3.3.5 ตรวจวัดปริมาณผลิตภัณฑ์ไคโตซานที่ละลายน้ำและไม่ละลายน้ำ

1.3.4 ศึกษาจลนพลศาสตร์และอัตราการย่อยสลายของไคโตซานด้วยกระบวนการพลาสมาวิทยุภาคของเหลว

#### 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.4.1 กระบวนการเตรียมโคโตซาน้ำหนักโมเลกุลต่ำแบบใหม่ที่จะสามารถนำไปทดแทนกระบวนการดั้งเดิม คือ การใช้สารเคมีและการใช้เอนไซม์ที่มีต้นทุนสูง

1.4.2 ผลิตภัณฑ์โคโตซาน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่เตรียมได้จากกระบวนการพลาสมาสามารถนำไปใช้งานทางด้านการแพทย์ อาทิ ผิวหนังทดแทน และกระดูกทดแทน





## บทที่ 2

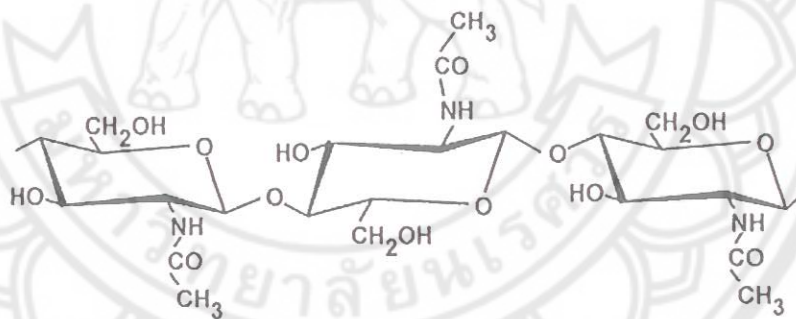
### ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 ไคตินและไคโตซาน

##### 2.1.1 โครงสร้างของไคตินและไคโตซาน

ไคตินเป็นโพลิเมอร์ธรรมชาติโดยพบเป็นองค์ประกอบของเปลือกแข็งที่หุ้มเซลล์ของรา ยีสต์ และจุลินทรีย์หลายชนิด หรือพบเป็นโครงสร้างแข็งของสัตว์ไม่มีกระดูกสันหลัง จำพวกแมลง กุ้ง ปู ปลาหมึก เป็นต้น [2] ไคตินมีปริมาณมากเป็นอันดับสองรองจากเซลลูโลสที่เป็นส่วนประกอบของเนื้อไม้

ไคตินเป็นโพลิเมอร์สายยาวที่ประกอบขึ้นจากน้ำตาลหน่วยย่อย คือ N-acetyl-D-glucosamine มาเรียงต่อกันเป็นสายลักษณะเป็นของแข็งดังแสดงในรูปที่ 2.1 ละลายได้ในกรดอินทรีย์ เช่น กรดเกลือ กรดกำมะถัน กรดฟอสฟอริก และกรดฟอร์มิกที่ปราศจากน้ำ แต่ไม่ละลายในต่างเจือจาง แอลกอฮอล์และตัวทำละลายอินทรีย์อื่นๆ



รูปที่ 2.1 โครงสร้างทางเคมีของไคติน [1]

ไคตินที่ได้จากแต่ละแหล่งมีโครงสร้างและสมบัติแตกต่างกันโดยแบ่งตามลักษณะการเรียงตัวของเส้นใยได้ 3 กลุ่ม คือ

โครงสร้างแบบอัลฟา



มีการเรียงตัวของสายโซ่โมเลกุลในลักษณะสวนทางกัน มีความแข็งแรงสูง ได้แก่ ไคติน จากเปลือกกุ้งและกระดองปู

### โครงสร้างแบบเบตา



มีการเรียงตัวของสายโซ่โมเลกุลในทิศทางเดียวกัน จึงจับกันได้ไม่ค่อยแข็งแรง มีความไวต่อปฏิกิริยาเคมีมากกว่าแบบอัลฟา ได้แก่ ไคตินจากแกนปลาหมึก

### โครงสร้างแบบแกมมา

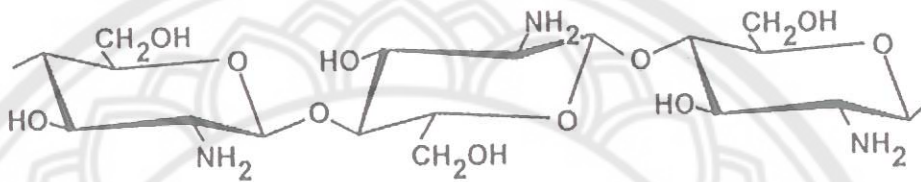


มีการเรียงตัวของสายโซ่โมเลกุลในลักษณะที่ไม่แน่นอน (สวนทางกันสลับทิศทางเดียวกัน) มีความแข็งแรงรองจากแบบอัลฟา ได้แก่ ไคตินจากเห็ด รา และพืชชั้นต่ำ

โครงสร้างทางเคมีของสารไคตินคล้ายคลึงกับเซลลูโลสคือเป็นเส้นใยที่ยาว ไคตินที่เกิดในธรรมชาติมีโครงสร้างของผลึกที่แข็งแรงมีการจัดตัวของรูปแบบของผลึกเป็น 3 ลักษณะดังกล่าวพบว่า อัลฟาไคตินมีคุณลักษณะของเสถียรภาพทางเคมีสูงกว่าเบตาไคติน ดังนั้น จึงมีโอกาสที่เบตาไคตินสามารถจะเปลี่ยนแปลงรูปแบบไปเป็นอัลฟาไคตินได้ในสารละลายของกรดแก่ เช่น กรดเกลือ เป็นต้น ส่วนแกมมาไคตินเป็นโครงสร้างผสมระหว่างอัลฟาและเบตาไคติน

ไคโตซานเป็นโพลีเมอร์ของหน่วยย่อยที่ชื่อว่า glucosamine มากกว่าร้อยละ 60 ขึ้นไป ในธรรมชาติย่อมมีไคตินและไคโตซานเป็นองค์ประกอบอยู่ในโพลีเมอร์ ในสัดส่วนต่างๆ กัน ถ้ามีปริมาณของ glucosamine น้อยกว่าร้อยละ 40 โพลีเมอร์นั้นจะละลายได้ในกรดอินทรีย์ต่างๆ ฉะนั้น การเปลี่ยนแปลงทางเคมีทำให้ไคตินเปลี่ยนไปเป็นไคโตซาน คือการลดลงของหมู่อะซิติกหรือ เรียกว่า deacetylation [1] ขณะที่มีการลดลงของหน่วยย่อย N-acetyl glucosamine ย่อมเป็นการเพิ่มขึ้นของ glucosamine ในปริมาณที่เท่ากัน ซึ่งเป็นการเปลี่ยนไคตินให้เป็นไคโตซานนั่นเอง การจัดระดับของการ deacetylation มีค่าร้อยละหรือเรียกว่า Percent Deacetylation (%DD) กล่าวคือ เมื่อในโพลีเมอร์มีค่าร้อยละการเกิด deacetylation เกินกว่าร้อยละ 60 ขึ้นไป ของการกระจายไคโตซาน

ในกรดอินทรีย์มากจะเพิ่มขึ้นของหมู่อะมิโนของ glucosamine ทำให้มีความสามารถในการรับโปรตอนจากสารละลายได้เพิ่มขึ้นซึ่งช่วยในการละลายดีขึ้น เพราะมีสมบัติของประจุบวกเพิ่มขึ้น ดังนั้น ไคโตซานจึงสามารถละลายได้ดีขึ้นในกรดต่างๆ เช่น กรดน้ำส้ม กรดแลคติก และกรดอินทรีย์อื่นๆ



รูปที่ 2.2 โครงสร้างทางเคมีของไคโตซาน [1]

ปกติแล้วไคโตซานที่ได้จะมีส่วนผสมของน้ำตาล N-acetyl-D-glucosamine และ glucosamine อยู่ในสายโพลิเมอร์เดียวกัน ซึ่งระดับการกำจัดหมู่ acetyl (หรือร้อยละการเกิด deacetylation) นี้มีผลต่อสมบัติและการทำงานของไคโตซาน นอกจากนี้ น้ำหนักโมเลกุลของไคโตซานสามารถบอกถึงความยาวของสายไคโตซานซึ่งมีผลต่อความหนืด เช่น ไคโตซานที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงจะมีสายยาวและสารละลายมีความหนืดมากกว่าไคโตซานที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ เป็นต้น ดังนั้น การนำไคโตซานไปใช้ประโยชน์จะต้องพิจารณาทั้งร้อยละการเกิด deacetylation และน้ำหนักโมเลกุล ซึ่งโดยธรรมชาติแล้ว ไคโตซานจะไม่ละลายน้ำเช่นเดียวกับเปลือกกุ้ง กระจดองปูหรือเปลือกไม้ทั่วไป แต่ไคโตซานจะละลายได้ดีเมื่อใช้กรดอินทรีย์เป็นตัวทำละลายสารละลายของไคโตซานจะมีความข้น เหนียวแต่ใสคล้ายวุ้นหรือพลาสติกใส ยืดหยุ่นได้เล็กน้อย จึงมีคุณสมบัติที่พร้อมจะทำให้เป็นรูปแบบต่างๆ ได้ง่าย โดยเฉพาะถ้าต้องการทำเป็นแผ่นหรือเยื่อต่างๆ เป็นเจล หรือรูปร่างเป็นเม็ด เกล็ด เส้นใย สารเคลือบและคอลลอยด์ เป็นต้น นอกจากนี้ ไคโตซานยังย่อยสลายตามธรรมชาติจึงไม่เกิดผลกระทบต่อสิ่งมีชีวิต เมื่อกินเข้าไปและไม่มีผลเสียต่อสิ่งแวดล้อมเมื่อเติมลงไปใต้น้ำหรือในดินเพื่อการเกษตร

ไคโตซานที่ผลิตขึ้นมาใช้ในปัจจุบันนี้มีหลายรูปแบบและส่วนใหญ่จะผลิตมาจากบริษัทต่างประเทศจึงมีราคาค่อนข้างสูง

### 2.1.2 คุณสมบัติของไคตินและไคโตซาน [15, 17]

ไคตินและไคโตซานเป็นวัสดุชีวภาพเกิดในธรรมชาติ จัดอยู่ในกลุ่มคาร์โบไฮเดรตผสมที่ประกอบด้วยอนุพันธ์ของน้ำตาลกลูโคสที่มีธาตุไนโตรเจนติดอยู่ด้วยทำให้มีคุณสมบัติที่โดดเด่นและหลากหลายมีประสิทธิภาพสูงในกิจกรรมชีวภาพ และยังสามารถย่อยสลายได้ตามธรรมชาติ ดังนั้น จึงเป็นสารที่มีความปลอดภัยในการใช้กับมนุษย์ สัตว์ และสิ่งแวดล้อม โดยสารไคตินและไคโตซานมีลักษณะพิเศษในการนำมาใช้ดูดซับและจับตะกอนต่างๆ ในสารละลายแล้วนำสารกลับมาใช้ใหม่ได้ ซึ่งเป็นการหมุนเวียนตามระบบธรรมชาติ

### 2.1.3 การผลิตสารไคตินและไคโตซาน

ปัจจุบันการผลิตสารไคตินและไคโตซานโดยการใช้สารเคมี ได้แก่ ต่างและกรดโดยมีหลักการที่สำคัญคือ

2.1.3.1 กระบวนการกำจัดโปรตีน (Deproteination) [2] โดยการทำให้ปฏิกิริยากับด่างซึ่งส่วนใหญ่ใช้โซดาไฟ (NaOH) ในกระบวนการนี้ โปรตีนส่วนใหญ่จะถูกจัดออกไปจากวัตถุดิบพร้อมกับบางส่วนของไขมันและรงควัตถุบางชนิด การพิจารณาใช้กระบวนการนี้จะขึ้นอยู่กับประเภทของวัตถุดิบที่จะนำมาใช้

2.1.3.2 กระบวนการกำจัดเกลือแร่ (Demineralization) [2] โดยให้นำวัตถุดิบที่ผ่านกระบวนการกำจัดโปรตีนแล้วมาทำปฏิกิริยากับกรดซึ่งส่วนมากใช้กรดเกลือ (HCl) ทำให้เกลือแร่ส่วนใหญ่ ได้แก่ หินปูน (Calcium Carbonate,  $\text{CaCO}_3$ ) ซึ่งถูกกำจัดออกไปโดยเปลี่ยนไปเป็นแก๊ส

2.1.3.3 กระบวนการกำจัดหรือลดหมู่อะซีทิล (Deacetylation) [18] เป็นการเปลี่ยนแปลงทางเคมีที่ใช้ในการกำจัดหรือลดหมู่อะซีทิล ( $\text{CH}_3\text{CO}$ ) ที่มีอยู่บนโมเลกุลของไคติน เพื่อให้เกิดเป็นไคโตซาน (Chitosan) ซึ่งเป็นการเพิ่มขึ้นของหมู่อะมิโน ( $-\text{NH}_2$ ) บนโมเลกุลของไคตินและหมู่อะมิโนนี้มีความสามารถในการรับโปรตอนจากสารละลายซึ่งช่วยให้การละลายดีขึ้น เพราะมีสมบัติเป็นประจุบวก (Cation) ส่วนใหญ่เมื่อปริมาณของหมู่อะซีทิล ถูกกำจัดไปมากกว่าร้อยละ 60 ขึ้นไป สารไคโตซานที่ได้สามารถละลายได้ในกรดอินทรีย์หลายชนิด การลดหมู่อะซีทิลกระทำโดยใช้ต่างที่เข้มข้นสูงตั้งแต่ร้อยละ 40 ขึ้นไป ดังนั้น พารามิเตอร์ที่สำคัญในการพิจารณาสารไคโตซาน คือ ค่าระดับการกำจัดหมู่อะซีทิล (Degree of Deacetylation, %DD)

ไคโตซานได้จากปฏิกิริยาการกำจัดหมู่อะซีทิล (Deacetylation) ของไคตินซึ่งก็คือ พอลิเมอร์ของ (1-4)-2-amino-2-deoxy-b-D-glucan หรือเรียกง่าย ๆ ว่า พอลิเมอร์ของ (Glucosamine) การเกิดไคโตซานนั้นขึ้นอยู่กับปริมาณของการเกิดปฏิกิริยาการกำจัดหมู่อะซีทิล

(Deacetylation ) ซึ่งวัดจากค่าระดับการกำจัดหมู่อะซิติก (Degree of Deacetylation) [18] การทำปฏิกิริยาการกำจัดหมู่อะซิติก คิดเป็นหน่วยร้อยละ (Percentage of Degree of Deacetylation, %DD) กล่าวคือ ถ้าร้อยละการเกิด deacetylation เกินกว่าร้อยละ 50 ขึ้นไปแล้วสามารถใช้พอลิเมอร์นั้นทำให้เกิดอนุพันธ์ที่ละลายในกรดอินทรีย์ได้ หรืออาจกล่าวได้ว่า การลดลงของหมู่อะซิติกในไคติน (Chitin Regenerated) ผลที่ได้คือการเพิ่มหมู่เอมิโนซึ่งเป็นการเพิ่มสมบัติการเป็นสารที่มีประจุเป็นบวก (Polycationic Activity) บนพอลิเมอร์ทำให้เกิดสภาพของการเป็นไคโตซานเพิ่มขึ้น (Chitosan Generation) เพราะฉะนั้น โครงสร้างของไคโตซานต่างจากไคตินตรงหน่วยที่เป็น glucosamine ในสายพอลิเมอร์เพิ่มมากขึ้นกว่าร้อยละ 50 ขึ้นไป ซึ่งในอุตสาหกรรมปัจจุบันการผลิตสารไคตินและไคโตซานจากเปลือกกุ้งโดยใช้เคมีสาร ได้แก่ ต่างและกรด

#### 2.1.4 รูปแบบของไคโตซาน

รูปแบบของไคโตซานที่ผลิตขึ้นมาจำหน่ายในขณะนี้ มี 4 รูปแบบ ได้แก่

2.1.4.1 ไคโตซานที่เป็นเกล็ดหรือแผ่นบางเล็กๆ (Flake)

2.1.4.2 ไคโตซานที่เป็นผงละเอียดคล้ายแป้ง (Micromilled Powder)

2.1.4.3 ไคโตซานในรูปแบบสารละลายเป็นของเหลวหนืด (Solutions) ซึ่งความเข้มข้นอาจจะแตกต่างกันไปตามความต้องการของผู้สั่งซื้อ

2.1.4.4 ไคโตซานที่อยู่ในรูปเม็ดจิ๋วขนาดประมาณ 300-500 ไมโครเมตร (Bead)

ผลิตภัณฑ์ไคโตซานที่อยู่ในรูป Flake, Powder, Bead หากเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีคุณภาพสูงจะต้องมีความชื้นต่ำมากคือไม่เกินร้อยละ 5-10 หากความชื้นสูงกว่านี้ก็จะทำให้เกิดเชื้อราหรือ มีสิ่งปนเปื้อนอื่นๆ เข้าไปปะปนอยู่ทำให้คุณภาพด้อยลงหรืออาจจะเกิดความเป็นพิษเนื่องจากเชื้อรา เชื้อแบคทีเรียหรือสิ่งปนเปื้อนนั้นๆ ผลิตภัณฑ์พิษออกมา ความเป็นไปได้ที่จะเกิดการปนเปื้อนของ สิ่งไม่พึงประสงค์ในไคโตซานนั้นเนื่องจากวัตถุดิบที่นำมาสกัดนั่นเอง

#### 2.1.5 สาเหตุการปนเปื้อน

เนื่องจากไคโตซานผลิตมาจากไคตินซึ่งมีต้นกำเนิดมาจากเปลือกกุ้ง กระจดองปู กระจดองปลาหมึก และจากสัตว์น้ำอื่นๆ ตามที่ได้กล่าวมาข้างต้นแล้ว ดังนั้น จึงเป็นไปได้ว่า ผลิตภัณฑ์ไคโตซานที่สกัดออกมาได้อาจจะมีการปนเปื้อนของสิ่งไม่พึงประสงค์ที่มาจากสิ่งแวดล้อม หากกุ้ง ปู หรือปลาหมึก เปลือกที่ถูกแกะกระจดองแล้วนำมาสกัดนั้นถูกจับมาจากแหล่งน้ำที่ไม่สะอาดนัก เช่น

ในแหล่งน้ำที่มีการปนเปื้อนของโลหะหนัก สารเคมี หรือยาปฏิชีวนะ ตลอดจนจุลชีพ ก่อให้เกิดโรคที่สำคัญ ได้แก่ *E.coli*, *Salmonella* และ *Vibrio spp.* ซึ่งสิ่งเหล่านี้ปะปนอยู่ในน้ำทะเลบางแห่งที่ขาดการตรวจสอบและเฝ้าระวังทางด้านสุขอนามัยและมลภาวะ การที่จะคัดเลือกโคโตซานที่มีคุณภาพดีทั้งทางด้านขบวนการผลิตและทางด้านสุขอนามัยนั้นจำเป็นต้องสืบหาข้อมูลและประวัติอันดีงามของบริษัทเสียก่อน

#### 2.1.6 การใช้ประโยชน์จากโคโตซาน [1-3]

ปัจจุบันโคโตซานถูกนำมาใช้กันอย่างแพร่หลายทั้งในด้านวงการเกษตร อาหารเสริมสุขภาพและอีกหลายวงการ เช่น

##### 2.1.6.1 การใช้กับพืชผักผลไม้

ในด้านการเกษตรกรรมนั้นมีการนำโคโตซานมาใช้เป็นอาหารเสริมให้แก่พืชเพื่อช่วยควบคุมการทำงานของพืช ผลไม้ และต้นไม้ให้ทำงานได้ดีขึ้นคล้ายๆ กับการเพิ่มปุ๋ยพิเศษให้แก่พืชผักผลไม้ นอกจากนี้ ยังนำไปใช้ในการป้องกันโรคที่เกิดจากจุลินทรีย์และเชื้อราบางชนิดอีกด้วย

ทุกวันนี้เกษตรกรได้นำเอาผลิตภัณฑ์โคโตซานไปใช้ประโยชน์กับพืชผักผลไม้หลายชนิดแล้ว เช่น หน่อไม้ฝรั่ง ต้นหอม กระเทียม แดงโม ข้าว ถั่ว และข้าวโพด ตลอดจนไม้ดอกไม้ประดับที่มีราคาสูงหลายชนิด เช่น ดอกคาร์เนชั่น ดอกเยอบีร่าพันธุ์นอก ดอกแคดิโอลัส และดอกบานชื่นฝรั่ง เป็นต้น

##### 2.1.6.2 การใช้โคโตซานในวงการประมง

ในวงการประมงนั้น ขณะนี้ได้มีการนำโคโตซานมาใช้ประโยชน์ในด้านการยืดอายุ การรักษาและเก็บถนอมอาหารที่เป็นผลิตภัณฑ์จากสัตว์น้ำ และในขั้นต้นนี้ได้สกัดโปรตีนจากหัวกุ้งด้วยกระบวนการย่อยด้วยแบคทีเรียกรดแล็กติก (Lactic Acid Bacteria) เพื่อนำโปรตีนนั้นมาใช้ในแง่เป็นสารเสริมคุณค่าอาหารและของว่างที่ทำจากสัตว์น้ำ การปรุงแต่งรส และกลิ่นในอาหารขบเคี้ยวที่เป็นผลิตภัณฑ์จากสัตว์น้ำ เป็นต้น

นอกจากนี้ ฝ่ายเอกชนหลายแห่งได้นำโคโตซานมาใช้ประโยชน์ในด้านการเพาะเลี้ยงสัตว์น้ำกันอย่างแพร่หลาย โดยเฉพาะอย่างยิ่งการเพาะเลี้ยงกุ้งกุลาดำ วิธีการนั้นมีหลายรูปแบบ ได้แก่ การคลุกกับอาหารเม็ดในอัตราส่วนต่างๆ กันเพื่อให้กุ้งกิน โดยมีวัตถุประสงค์เพื่อการไปกระตุ้นภูมิคุ้มกันโรคในตัวกุ้ง และเพื่อเป็นส่วนไปกระตุ้นการย่อยอาหารและ

การเจริญเติบโต ประโยชน์อีกด้านหนึ่งที่ผู้ขายโฆษณาไว้คือ การช่วยให้เม็ดอาหารคงรูปอยู่ในน้ำได้นานกว่า โดยการเคลือบสารโคโตซานบนอาหารที่จะหว่านให้กุ้งกินบางรายก็แนะนำให้เติมลงไปใต้น้ำเพื่อช่วยปรับสภาพแวดล้อมให้ดีขึ้น

#### 2.1.6.3 การใช้โคโตซานในวงการแพทย์

โคโตซานที่ใช้ในการแพทย์และมีผลที่เชื่อถือได้ ซึ่งได้ดำเนินการมาหลายปีแล้ว เช่น การใช้ประโยชน์โดยนำมาประกอบเป็นอาหารเพื่อลดน้ำหนัก ทำผลิตภัณฑ์เสริมความงาม เช่น ครีมทาผิว แผ่นโคโตซานเพื่อปิดปากแผลที่เกิดจากการผ่าตัดเฉพาะที่ ซึ่งพบว่า แผ่นโคโตซานจะช่วยให้คนป่วยเกิดการเจ็บปวดแผลน้อยกว่าการใช้ผ้าก๊อชชุบน้ำมันวาสลินมาปิดแผลเหมือนที่เคยปฏิบัติมาในสมัยก่อน นอกจากนี้ เวลาที่แผลปิดดีแล้วและมีการลอกแผ่นโคโตซานออก ยังสะดวกและง่ายกว่าการลอกแถบผ้าก๊อชเพราะจะไม่มีการสูญเสียเลือดที่เกิดจากการลอกแผ่นปิดแผลออกทำให้ผู้ป่วยไม่เจ็บปวดเท่ากับการใช้แถบผ้าก๊อชปิดแผล นอกจากนี้ ยังใช้โคโตซานไปเป็นส่วนผสมของยาหลายประเภท เช่น ยาที่ใช้พ่นทางจมูกเพื่อบรรเทาอาการโรคทางเดินหายใจ

#### 2.1.6.4 ด้านอาหารเสริม

โคโตซานช่วยลดคอเลสเตอรอลและไขมันในเส้นเลือด โดยโคโตซานไปจับกับคอเลสเตอรอลทำให้ร่างกายไม่สามารถดูดซึมไปใช้หรือดูดซึมได้น้อยลง จึงมีประโยชน์เป็นผลิตภัณฑ์ลดน้ำหนัก ทั้งนี้ ต้องใช้ด้วยความระมัดระวังเนื่องจากโคโตซานสามารถจับวิตามินที่ละลายได้ดีในไขมัน (วิตามินเอ ดี อี เค) อาจทำให้ขาดวิตามินเหล่านี้ได้ นอกจากนี้ ทางวงการแพทย์ มีรายงานการนำ N-acetyl-D-glucosamine ไปใช้รักษาไขข้อเสื่อม โดยอธิบายว่า ข้อเสื่อมเกิดเนื่องจากการสึกกร่อนของเนื้อเยื่ออ่อนที่เคลือบอยู่ระหว่างข้อกระดูก ซึ่ง glucosamine เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ proteoglycan และ matrix ของกระดูกอ่อน จึงช่วยทำให้เยื่อหุ้มกระดูกอ่อนหนาขึ้น

#### 2.1.6.5 ด้านการเกษตร

เนื่องจากไคตินและโคโตซานมีไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบ ไนโตรเจนจะถูกปลดปล่อยออกจากโมเลกุลอย่างช้าๆ รวมทั้งช่วยตรึงไนโตรเจนจากอากาศและดิน จึงใช้เป็นปุ๋ยชีวภาพ นอกจากนี้ ยังช่วยกระตุ้นระบบภูมิคุ้มกันของพืชและกระตุ้นการนำแร่ธาตุไปใช้ ผลคือสามารถเพิ่มผลผลิตและคุณภาพการผลิตได้ ทำให้เกษตรกรมีต้นทุนต่ำลงเนื่องจากลดการใช้ปุ๋ยและยาฆ่าแมลง

#### 2.1.6.7 ด้านการบำบัดน้ำเสีย

โดยทั่วไปน้ำเสียจากอุตสาหกรรมอาหารมีสารแขวนลอยสูงโคโตซานมีประจุบวก สามารถจับกับโปรตีนและไขมันได้ดี ซึ่งโปรตีนที่ได้สามารถแยกนำไปใช้เป็นอาหารสัตว์

ต่อไป นอกจากนี้ ไคโตซานยังสามารถดูดซับไอออนของโลหะหนักและจับสี (Dye) ช่วยในการบำบัดน้ำเสีย

#### 2.1.6.8 ด้านสิ่งทอ

นำมาขึ้นรูปเป็นเส้นใยและใช้ในการทอร่วมหรือเคลือบกับเส้นใยอื่นๆ เพื่อให้ได้คุณสมบัติการต้านจุลชีพ ลดการเกิดกลิ่นอับชื้น

### 2.2 การย่อยสลายไคโตซาน [19]

ไคโตซานเป็นโมเลกุลพอลิเมอร์ของน้ำตาลกลูโคสที่มีหมู่อะมิโน ( $-NH_2$ ) มาประกอบกัน เรียกว่า polyamino glucose มีสูตรโมเลกุล  $(C_6H_{12}O_4N)_n$  ไคโตซานมีชื่อทางเคมีว่า poly- $\beta$ -(1,4)-2-amino-2-deoxy-D-glucose เป็นอนุพันธ์ของไคติน ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาการกำจัดหมู่อะซิติล (Deacetylation) ออกจากไคตินในสารละลายต่างเข้มข้น จึงทำให้โครงสร้างของไคตินบางส่วนเปลี่ยนแปลงโดยเฉพาะหมู่ฟังก์ชันที่มีธาตุไนโตรเจนในรูปของหมู่อะเซตามิโด ( $NH-CO-CH_3$ ) เปลี่ยนไปเป็นหมู่อะมิโน ( $NH_2$ ) [16]

ไคโตซานสามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพและไม่มีความเป็นพิษ ไคโตซานไม่ละลายในน้ำ แต่ละลายได้ในสารละลายที่มีความเป็นกรดเบสต่ำกว่า 6.5 โครงสร้างทางเคมีของพอลิเมอร์ที่มีหมู่อะมิโน ( $NH^+2$ ) และหมู่ไฮดรอกซิล ( $OH^-$ ) ที่ทำให้เกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างภายในสายโซ่ที่เรียกว่า Intramolecular Hydrogen Bonding และระหว่างสายโซ่ ที่เรียกว่า Intermolecular Hydrogen Bonding

พันธะไฮโดรเจนยังทำให้การเรียงตัวของสายโซ่แต่ละสายเป็นไปอย่างจำกัดโดยปฏิกิริยาทิศทางของสายโซ่ที่เรียงตัวกันนี้จำแนกได้เป็น 3 ประเภท คือ การเรียงตัวของสายโซ่เป็นการเรียงแบบทิศทางเดียวกัน เบตา-ไคติน ( $\beta$ -Chitin) แบบทิศทางเดียวกันและสวนทิศทางสลับกันไป อัลฟา-ไคติน ( $\alpha$ -Chitin) และแบบสวนทิศทางตลอดสายโซ่ หรือ แกมมา-ไคติน ( $\gamma$ -Chitin) โครงสร้างอัลฟาเป็นโครงสร้างที่มีความสมบูรณ์ในด้านพันธะไฮโดรเจน คือ มีทั้งแบบภายในและระหว่างสายโซ่อย่างเป็นระเบียบ ไคตินและไคโตซานที่มีโครงสร้างประเภทนี้จะมีความเสถียรสูง ได้แก่ เปลือกกุ้ง ปู และเข็รบางชนิด สำหรับเบตาและแกมมาจะพบในแกนปลาหมึก

ในการเตรียมไคโตซานน้ำหนักโมเลกุลต่ำสามารถทำได้หลายวิธี อาทิ การใช้สารเคมี การใช้เอนไซม์ [11] และการใช้หมู่ว่องไว [8-12] การเตรียมไคโตซานน้ำหนักโมเลกุลต่ำโดยใช้สารเคมีสามารถทำได้ง่ายและใช้ต้นทุนต่ำ แต่ข้อด้อยของกระบวนการนี้คือ ก่อให้เกิดของเสียอันตรายและ



การปนเปื้อนของสารเคมี กระบวนการใช้เอนไซม์ถือเป็นกระบวนการเตรียมโคโตซานน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่มีประสิทธิภาพสูงเนื่องจากเอนไซม์มีความจำเพาะในการตัดสายโซ่ของโคโตซานเพื่อให้น้ำหนักโมเลกุลต่ำลง แต่ข้อเสียของกระบวนการนี้คือ มีความซับซ้อนในการเตรียมเอนไซม์และการทำบริสุทธิ์ผลิตภัณฑ์ ซึ่งทำให้ยากต่อการประยุกต์ใช้ในระดับอุตสาหกรรม สำหรับกระบวนการเตรียมโคโตซานน้ำหนักโมเลกุลต่ำโดยการใช้หมู่ว่องไว โคโตซานจะถูกย่อยสลายด้วยหมู่ว่องไวไฮดรอกซิลซึ่งถูกผลิตขึ้นจากไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ [12] อย่างไรก็ตาม กระบวนการนี้มีความยุ่งยากในการกำจัดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ออกจากผลิตภัณฑ์

## 2.3 กระบวนการพลาสมาวิวัฒนาการของเหลว (Solution Plasma Process)

### 2.3.1 พลาสมา

พลาสมา (Plasma) [13] ถูกจัดเป็นสถานะที่ 4 ของสสาร เนื่องจากมีสมบัติบางประการที่แตกต่างจากของแข็ง ของเหลวและแก๊ส พลาสมาเกิดจากการแตกตัวของแก๊สที่เป็นกลางกลายเป็นอนุภาคที่มีประจุหรือไอออน กระบวนการนี้เรียกว่า “กระบวนการแตกตัวเป็นไอออน (ionization)” โดยการแตกตัวจะเกิดขึ้นเมื่อแก๊สถูกกระตุ้นจากพลังงานภายนอก เช่น พลังงานไฟฟ้า พลังงานความร้อน คลื่นไมโครเวฟ และรังสียูวี เป็นต้น การกระตุ้นส่งผลให้อะตอมสูญเสียสภาพความเป็นกลางและเกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอน ปริมาณที่ใกล้เคียงกับประจุบวกส่งผลให้ประจุไฟฟ้าสุทธิของพลาสมาเป็นศูนย์ พลาสมาแสดงพฤติกรรมเหมือนอนุภาคเป็นกลาง (Quasi-Neutral) และมีการอยู่รวมกันแบบเป็นกลุ่ม (Collective Behavior)

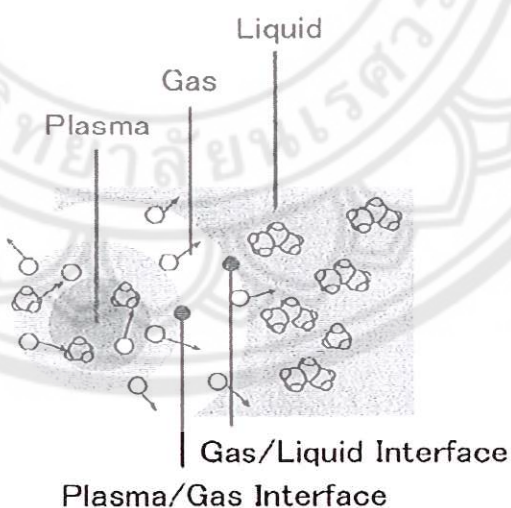
พลาสมาสามารถแบ่งได้เป็น 2 ประเภท คือ พลาสมาอุณหภูมิสูงและพลาสมาอุณหภูมิต่ำ พลาสมาอุณหภูมิสูง คือ พลาสมาที่เกิดจากการให้พลังงานสูงแก่แก๊สเพื่อให้เกิดการแตกตัวเป็นไอออน ซึ่งแก๊สในระบบของพลาสมาประเภทนี้จะเกิดการแตกตัวเกือบสมบูรณ์และระบบประจุสุทธิอยู่ในสภาวะสมดุล เช่น ปฏิกิริยานิวเคลียร์ ไอพ่นเครื่องยนต์ เป็นต้น ส่วนพลาสมาอุณหภูมิต่ำ คือ พลาสมาที่เกิดจากการให้พลังงานต่ำแก่แก๊สส่งผลให้เกิดการแตกตัวไม่สมบูรณ์ของไอออนในระบบอุณหภูมิต่ำ เช่น ระบบไฟฟ้ากระแสตรงที่ความดันต่ำ การปล่อยประจุด้วยคลื่นความถี่วิทยุ เป็นต้น

### 2.3.2 พลาสมาวิภาคของเหลว (Liquid Phase Plasma)

#### 2.3.2.1 หลักการของพลาสมาวิภาคของเหลว

พลาสมาวิภาคของเหลว [13] คือกระบวนการผลิตพลาสมาที่ล้อมรอบด้วย วิภาคของเหลวโดยใช้ความต่างศักย์ของไฟฟ้ากระตุ้นให้เกิดอนุมูลอิสระ (Free radical) ซึ่งอนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นจะเข้าทำปฏิกิริยาได้เร็ว ข้อดีของพลาสมาวิภาคของเหลว คือ สามารถใช้งานได้อย่างหลากหลาย เนื่องจากสามารถเลือกชนิดของตัวทำละลายและสารละลายที่ใช้ในการผลิตพลาสมาได้ ในปัจจุบัน กระบวนการพลาสมาที่ได้รับความนิยมในการนำมาประยุกต์ใช้งานด้านต่างๆ อาทิ การสังเคราะห์อนุภาคนาโน การดัดแปลงพื้นผิวของโลหะและการบำบัดน้ำเสีย เป็นต้น

รูปแบบการเกิดพลาสมาวิภาคของเหลวแสดงไว้ในรูปที่ 2.3 โดยพลาสมา เกิดขึ้นที่ตำแหน่งตรงกลางระหว่างอิเล็กโทรดซึ่งถูกล้อมรอบด้วยแก๊สและของเหลวส่งผลให้เกิดผิวสัมผัสระหว่างสถานะ 2 บริเวณกระตุ้นด้วยแรงดันไฟฟ้าสูง เมื่อถึงจุดที่สารเกิดการแตกตัวเป็นอนุภาคหรือสถานะพลาสมาที่สามารถนำไฟฟ้าได้จะทำให้เกิดพองแก๊สขึ้นบริเวณรอบๆ พลาสมา ในขณะที่พลาสมาถูกกระตุ้นด้วยแรงดันไฟฟ้าอย่างต่อเนื่องจะทำให้อนุมูลอิสระระหว่างขั้วอิเล็กโทรด เพิ่มขึ้น เกิดการเคลื่อนตัวไปอยู่บริเวณของเหลวที่มีอนุมูลอิสระน้อยกว่า โดยอาศัยหลักการถ่ายโอนมวล ดังนั้น สารที่อยู่ในวิภาคของเหลวจะแพร่เข้ามาแทนที่และถูกกระตุ้นให้แตกตัวกลายเป็นอนุมูลอิสระต่อไป จากหลักการดังกล่าวส่งผลให้อนุมูลอิสระภายในสารละลายเพิ่มขึ้นจึงเกิดปฏิกิริยาเร็วขึ้นด้วย

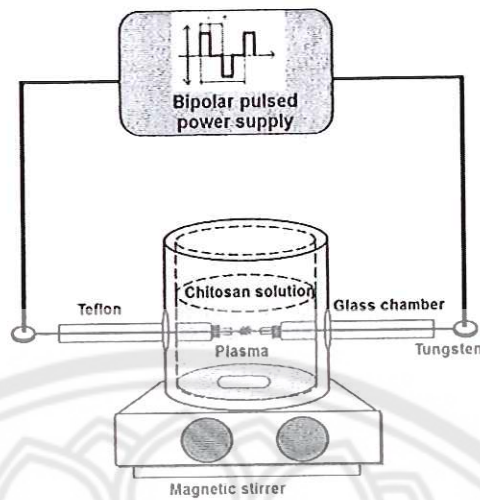


รูปที่ 2.3 แบบจำลองของพลาสมาวิภาคของเหลว [13]

### 2.3.2.2 เครื่องกำเนิดพลาสมาวัฏภาคของเหลว [16]

พลาสมาวัฏภาคของเหลวสามารถผลิตได้จากเครื่องกำเนิดพลาสมา [16] ดังแสดงในรูปที่ 2.4 โดยเครื่องกำเนิดพลาสมาจะประกอบด้วยองค์ประกอบสำคัญ 2 ส่วน คือ ส่วนแรกเป็นเพาเวอร์ซัพพลายแรงดันและความถี่สูงระบบกระแสตรง ซึ่งเพาเวอร์ซัพพลายจะทำหน้าที่จ่ายกระแสไฟฟ้าแบบพัลส์ให้กับระบบ โดยมีทิศทางการไหลของกระแสไฟฟ้าแบบสลับขั้วบวกและลบ (Bipolar pulsed) เนื่องจากแหล่งจ่ายไฟฟ้าโดยทั่วไปเป็นกระแสไฟฟ้าชนิดกระแสสลับ ดังนั้นจะต้องใช้อุปกรณ์ที่ติดตั้งไว้ในเพาเวอร์ซัพพลายที่มีหน้าที่ในการแปลงระบบไฟฟ้าจากกระแสสลับให้เป็นกระแสตรงก่อนที่จะจ่ายกระแสไฟฟ้าไปยังถึงปฏิกรณ์พลาสมาเพื่อผลิตพลาสมาต่อไป สำหรับองค์ประกอบส่วนที่ 2 คือ ถังปฏิกรณ์พลาสมา โดยทั่วไปแล้วนิยมทำจากแก้วรูปทรงกระบอกที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 5-10 เซนติเมตร ซึ่งตำแหน่งด้านข้างทั้งสองด้านของถังปฏิกรณ์จะติดตั้งอิเล็กโทรดที่ทำจากวัสดุทังสเตน ทองแดง และเหล็ก เส้นผ่านศูนย์กลาง 1 มิลลิเมตร และระยะห่างระหว่างขั้วอิเล็กโทรดประมาณ 0.2 มิลลิเมตร อิเล็กโทรดทั้งสองจะถูกหุ้มด้วยเซรามิกเพื่อป้องกันความร้อนและการลัดวงจรของกระแสไฟฟ้าที่อาจเกิดขึ้นระหว่างกระบวนการผลิตพลาสมา ในการผลิตพลาสมาวัฏภาคของเหลวจะเชื่อมต่อเพาเวอร์ซัพพลายเข้ากับอิเล็กโทรดทั้งสองด้าน โดยใช้แรงดันและกระแสไฟฟ้าที่สูง โดยค่าแรงดันและความถี่ที่ใช้ในการผลิตพลาสมาขึ้นอยู่กับ การนำไฟฟ้า (Conductivity) ของสารละลายภายในเครื่องกำเนิดพลาสมา

พลาสมาสามารถสร้างหมว่องไวในการเข้าทำปฏิกิริยากับสารละลายภายในเครื่องปฏิกรณ์ โดยหมว่องไวที่เกิดขึ้นเป็นสารตัวนำไฟฟ้าเมื่อโมเลกุลได้รับพลังงานจากกระแสไฟฟ้าจะแตกตัวเป็นไอออนที่สามารถนำไฟฟ้าได้ ไอออนต่างๆ เหล่านี้เรียกว่า หมว่องไว [8-12] โดย หมว่องไวที่มักเกิดขึ้นระหว่างการทรานส์เฟอร์ด้วยพลาสมา เช่น Hydroxyl radical ( $\text{OH}\cdot$ ), Hydroperoxyl radical ( $\text{H}_2\text{O}_2\cdot$ ), Free electron ( $e^-$ ), Superoxide anion ( $\text{O}^-$ ) เป็นต้น นอกจากนี้ชนิดของขั้วอิเล็กโทรดยังมีผลต่อความสามารถในการสร้างหมว่องไว สีของแสงพลาสมาที่เกิดขึ้นระหว่างขั้วอิเล็กโทรดซึ่งอยู่ภายในสารละลายแสดงถึงชนิดของหมว่องไวซึ่งสามารถตรวจวิเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค Optical Emission Spectrometer (OES) [20]



รูปที่ 2.4 โดอะแกรมของการผลิตพลาสมาวัฏภาคของเหลว [16]

### 2.3.2.3 การประยุกต์ใช้พลาสมาวัฏภาคของเหลว

ในปัจจุบันพลาสมาวัฏภาคของเหลวได้รับความนิยมนำมาใช้กันอย่างแพร่หลาย อาทิ การสังเคราะห์อนุภาคนาโน การปรับปรุงพื้นผิวของวัสดุและการบำบัดน้ำเสีย [13] เนื่องจากเป็นกระบวนการที่สามารถดำเนินการได้ในสภาวะความดันบรรยากาศและอุณหภูมิห้องซึ่งทำให้ต้นทุนที่ใช้ในกระบวนการพลาสมาวัฏภาคของเหลวต่ำกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับพลาสมาวัฏภาคของแก๊ส

#### การสังเคราะห์อนุภาคทองขนาดนาโนด้วยกระบวนการพลาสมาวัฏภาคของเหลว [13]

ในการสังเคราะห์อนุภาคทองขนาดนาโนด้วยพลาสมาจะสังเคราะห์ภายใต้สารละลาย  $\text{HAuCl}_4$  ซึ่งเป็นสารละลายที่มีตัวทำละลายเป็นน้ำ (Aqueous Solution) และไม่ใช่น้ำ (Nonaqueous Solution) ในระบบเปิด ในกระบวนการสังเคราะห์จะติดตั้งระบบพลาสมาแรงดัน 2.5 กิโลโวลต์ ความถี่ 60 กิโลเฮิร์ตซ์ และความกว้างพัลส์ (Pulse Width)  $2 \times 10^{-6}$  วินาที ( $\mu\text{s}$ ) จากการศึกษาพบว่า อนุภาคนาโนที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยพลาสมาวัฏภาคของเหลวโดยใช้สารละลาย  $\text{HAuCl}_4$  ความเข้มข้น 0.60 มิลลิโมลาร์ มีเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยสูงสุด  $10.5 \pm 3.6$  นาโนเมตร จากการศึกษาด้วยเทคนิค Energy dispersive x-ray analyzer (EDX) และ Infrared Spectroscopy (IR) พบว่า อนุภาคนาโนมีองค์ประกอบของทองและมีค่าการดูดกลืนคลื่นแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น 540 นาโนเมตร โดยความเข้มของพีคจะสูงขึ้นตามระยะเวลาในการดีสชาร์จ (Discharge Time) นอกจากนี้ พลาสมาวัฏภาคของเหลวยังสามารถสังเคราะห์อนุภาคนาโนที่เป็น

ทองให้มีรูปร่างแบบเรขาคณิตที่แตกต่างกันได้ อาทิ สามเหลี่ยม ห้าเหลี่ยม และหกเหลี่ยม โดยใช้สารละลายที่มีตัวทำละลายเป็นน้ำ ดังนั้น การสังเคราะห์อนุภาคนาโนด้วยวิธีพลาสมาวิภาคของเหลวจึงง่ายต่อการควบคุมรูปร่างของอนุภาคนาโนในรูปแบบต่างๆ ได้

#### การปรับปรุงพื้นผิวของโลหะด้วยกระบวนการพลาสมาวิภาคของเหลว [13]

ในการปรับปรุงพื้นผิวของโลหะด้วยพลาสมาจะใช้อะลูมิเนียมเป็นขั้วแอโนด และขั้วแคโทดเป็นสแตนเลสสตีล สารละลายที่ใช้มีค่าความเป็นด่างอยู่ระหว่าง 8 และ 12 จากการศึกษาผลของค่ากระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ที่มีต่อการปรับปรุงพื้นผิวโลหะพบว่า ช่วงที่ให้ค่าความต่างศักย์ต่ำ 0 ถึง 150 โวลต์ ไม่พบการเปลี่ยนแปลงบนพื้นผิวของขั้วแอโนดและแคโทด จากการเพิ่มค่าความต่างศักย์มากขึ้น จะสังเกตเห็นฟองอากาศเกิดขึ้นบนพื้นผิว เมื่อให้ค่าความต่างศักย์มากกว่ามากกว่า 175 โวลต์ พบว่า พื้นผิวของขั้วแอโนดเริ่มมีการเปลี่ยนแปลง นอกจากนั้น ยังพบว่า ค่าความต่างศักย์ที่ใช้ในกระบวนการพลาสมาจะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นและชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ จากผลการศึกษาสัณฐานพื้นผิวด้วยเทคนิค SEM ของพื้นผิวโลหะพบว่า พื้นผิวชั้นนอกของอะลูมิเนียมมีรูพรุนสูงซึ่งส่งผลให้มีความแข็งแรงต่ำ ในขณะที่พื้นผิวชั้นในของอะลูมิเนียมจะมีความหนาแน่นของเนื้อโลหะสูงกว่าชั้นนอกและมีความแข็งแรงมากกว่า ทั้งนี้ เนื่องจากพื้นผิวชั้นนอกของอะลูมิเนียมสัมผัสกับพลาสมาได้มากกว่าพื้นผิวชั้นในทำให้พื้นผิว มีการเปลี่ยนแปลงมากกว่า

#### การบำบัดน้ำเสียด้วยกระบวนการพลาสมาวิภาคของเหลว [13]

การบำบัดน้ำเสียด้วยพลาสมาจะใช้ค่าความต่างศักย์ 800 โวลต์ เวลาที่ใช้ในการเปิด-ปิดพัลส์ 40 วินาที และสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เหมาะสมในการบำบัดน้ำเสียด้วยพลาสมา คือ สารละลาย  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  และ  $\text{CH}_3\text{COONa}$  จากการทดลองกับน้ำที่มีเชื้อแบคทีเรีย *E.Coil uc 4100* (แบคทีเรียแกรมลบ) และ *Staphylococcus aureus* (แบคทีเรียแกรมบวก) พบว่า การบำบัดน้ำเสียด้วยพลาสมาที่เวลาสูงสุด 30 วินาที แบคทีเรียที่อยู่ในสารละลายตายทั้งหมด แสดงให้เห็นว่าพลาสมาสามารถทำลายแบคทีเรียได้

## 2.4 เทคนิค Optical Emission Spectroscopy (OES)

เป็นเครื่องมือสำหรับวิเคราะห์ ทดสอบ เชิงปริมาณ และเชิงคุณภาพของธาตุต่างๆ ในสิ่งที่น่าสนใจ ซึ่งใช้งานได้หลากหลายและสามารถวิเคราะห์ได้หลายธาตุในเวลาเดียวกัน

หลักการของเทคนิค OES

ระบบของ OES ประกอบด้วย 4 ส่วน หลัก คือ

2.4.1 แหล่งกำเนิด

2.4.2 สเปกโตรมิเตอร์

2.4.3 ชุดประกอบอิเล็กทรอนิกส์

ในระบบต่างๆ ที่สนใจ เช่น ระบบพลาสมาวิภาคของเหลว เมื่อระบบดำเนินไประบบจะปล่อยพลังงานออกมาในรูปแสง (Light Emission) หรือคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความยาวคลื่นเฉพาะตัว

จากสมการ

$$E = h\nu \quad (2.1)$$

และ  $\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (2.2)$

จะได้  $E = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.3)$

โดย

E คือ พลังงานที่แตกต่างกันระหว่าง 2 ระดับพลังงาน

h คือ ค่าคงตัวของพลังค์ (J·s)

v คือ ความถี่ของรังสี (Hz)

C คือ ความเร็วแสง (m/s)

$\lambda$  คือ ความยาวคลื่น (m)

ดังนั้นค่าพลังงานจะแปรผกผันกับค่าความยาวคลื่น แต่ละธาตุจะมีชุดความยาวคลื่นที่เกิดจากการเปล่งพลังงาน (Emission) เฉพาะตัว แสงที่เกิดขึ้นจะถูกรวบรวมโดยสเปกโตรมิเตอร์ และถูกส่งผ่านไปยังเกรตติงเลี้ยวเบนเพื่อแยกช่วงความยาวคลื่นให้เกิดการหักเหแสงกลายเป็นสเปกตรัม จากนั้นแสงที่ถูกแยกช่วงความยาวคลื่นแล้วจะถูกส่งไปยังตัวรับสัญญาณ (Detector) เพื่อเปลี่ยนความเข้มแสงให้เป็นสัญญาณไฟฟ้า และวิเคราะห์สัญญาณไฟฟ้าให้เป็นความเข้มข้นของธาตุโดย

เปรียบเทียบกับสัญญาณของมาตรฐานที่เราทราบความเข้มข้นที่ได้ทำการวิเคราะห์ และบันทึกไว้ก่อนหน้านี

ความยาวคลื่นที่ใช้สำหรับ OES อยู่ในช่วงระหว่าง 150-800 นาโนเมตร เครื่องมือนี้มีข้อจำกัดเนื่องจากสามารถวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุที่ได้ทำการทำสอบเทียบไว้แล้วเท่านั้น

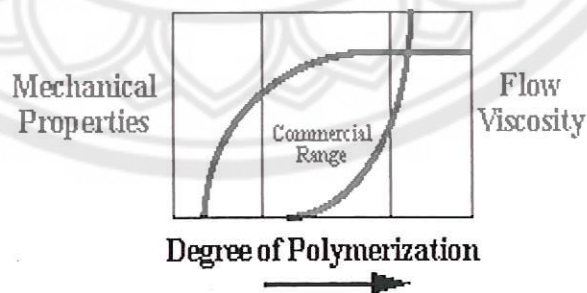
เครื่องมือ OES ใช้วิเคราะห์หาชนิดและปริมาณของธาตุโดยการวิเคราะห์พลังงานที่ได้จากระบบที่เราสนใจเมื่อระบบปล่อยแสงออกมา

จากการศึกษาเกี่ยวกับเทคนิค OES ที่ผ่านมามีพบว่า พีคที่แสดงการปล่อยแสงของอะตอมของธาตุที่พบทั่วไปจากการดิซซาร์จของพลาสมาในวิภาคของเหลวคือ  $H\alpha$  ที่มีค่าการปล่อยแสงที่ 656.3 นาโนเมตร และ  $O$  ที่มีค่าการปล่อยแสงที่ 777 และ 844 นาโนเมตร และการปล่อยแสงของไอออนสำหรับธาตุอื่นๆ เช่น  $Fe^{II}$  มีค่าการปล่อยแสงที่ 259.941 และ 425.079 นาโนเมตร  $H\gamma$  434 นาโนเมตร  $H\beta$  486.1 นาโนเมตร  $Ca$  393.366 นาโนเมตร  $Br^{II}$  523.823 นาโนเมตร และ Yttrium 371.025 นาโนเมตร เป็นต้น [20, 22-24]

## 2.5 น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์

### 2.5.1 ความสำคัญของน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ [25]

น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ เป็นปัจจัยที่สำคัญที่ส่งผลกระทบต่อสมบัติด้านต่างๆ ของวัสดุดังกล่าว ทั้งในด้านของความหนืดและสมบัติด้านการไหล (ซึ่งส่งผลกระทบต่อความสามารถในการขึ้นรูป) และสมบัติเชิงกล (เช่น ค่าการทนแรงดึง การยืดตัว) ดังแนวโน้มทั่วไป ดังแสดงในรูปที่ 2.5 ดังนั้น การทราบค่าเฉลี่ยน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์จึงเป็นสิ่งสำคัญและเป็นสิ่งจำเป็นเพื่อประโยชน์ในการเลือกนำพอลิเมอร์ไปใช้งานได้อย่างเหมาะสม



รูปที่ 2.5 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างองศาของการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชัน

กับสมบัติเชิงกลและความหนืดของพอลิเมอร์ [25]

อย่างไรก็ตาม เนื่องจากในความเป็นจริงแล้ว พอลิเมอร์สังเคราะห์ส่วนใหญ่จะมีน้ำหนักโมเลกุลที่ไม่เท่ากันทุกๆ โมเลกุล เนื่องจากมีปฏิกิริยาข้างเคียงเกิดขึ้นในระหว่างกระบวนการสังเคราะห์หรือแม้แต่พอลิเมอร์ที่ได้จากธรรมชาติ (เช่น ยางพารา) ก็จะมีน้ำหนักโมเลกุลที่หลากหลาย ดังนั้น การรายงานค่าน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์จึงต้องระบุเป็นค่าเฉลี่ย ซึ่งโดยทั่วไปแล้วจะมีการระบุได้เป็น 3 แบบลักษณะ คือ

ค่าเฉลี่ยน้ำหนักโมเลกุลโดยจำนวน ( $M_n$ )

$$M_n = \frac{\sum(N_i M_i)}{\sum(N_i)} \quad (2.4)$$

ค่าเฉลี่ยน้ำหนักโมเลกุลโดยน้ำหนัก ( $M_w$ )

$$M_w = \frac{\sum(N_i M_i^2)}{\sum(N_i M_i)} \quad (2.5)$$

ค่าเฉลี่ยน้ำหนักโมเลกุลโดยความหนืด ( $M_v$ )

$$M_v = \left[ \frac{\sum N_i M_i^{1+a}}{\sum N_i M_i} \right]^{1/a} \quad (2.6)$$

เมื่อ

a = ค่าคงที่ Mark-Houwink ซึ่งโดยทั่วไปจะมีค่าอยู่ในช่วงประมาณ 0.5 – 0.8

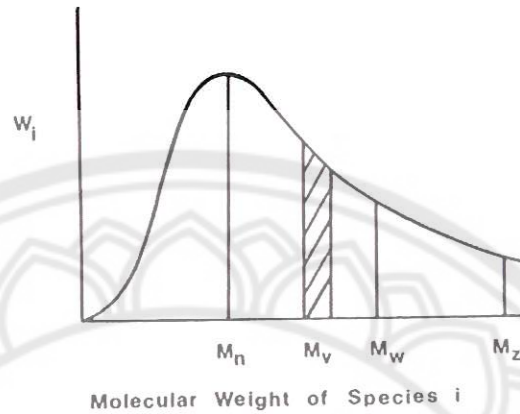
N = จำนวนโมเลกุลในสารตัวอย่างพอลิเมอร์ที่ทำการวิเคราะห์

M = น้ำหนักโมเลกุลของแต่ละสายโซ่

ซึ่งการเฉลี่ยในแต่ละแบบจะให้ค่าตัวเลขที่แตกต่างกัน โดยที่การเฉลี่ยแบบจำนวน ( $M_n$ ) จะให้ค่าน้อยที่สุด ในขณะที่การเฉลี่ยแบบน้ำหนัก ( $M_w$ ) จะให้ค่ามากที่สุด สำหรับการเฉลี่ยแบบความหนืด ( $M_v$ ) จะให้ค่าอยู่ระหว่าง  $M_n$  กับ  $M_w$  และโดยทั่วไปแล้วค่า  $M_v$  จะเข้าใกล้  $M_w$  มากกว่า  $M_n$  (รูปที่ 2.6) ในการรายงานค่าเฉลี่ยน้ำหนักโมเลกุลพอลิเมอร์นั้นสามารถใช้ได้ทั้ง 3 แบบ ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับ



ชนิดของเทคนิควิเคราะห์ที่ใช้ว่าจะให้ค่าเฉลี่ยแบบใด สิ่งสำคัญ คือ ในการเปรียบเทียบค่าเฉลี่ย น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ควรจะใช้ค่าเฉลี่ยประเภทเดียวกันมาพิจารณา



รูปที่ 2.6 กราฟการกระจายตัวน้ำหนักโมเลกุล (Molecular Weight Distribution Curve) ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักโมเลกุลกับสัดส่วนน้ำหนัก [25]

นอกจากนั้น เมื่อพิจารณาอัตราส่วนระหว่างค่า  $M_w$  กับ  $M_n$  จะได้ค่า Polydispersity Index (PDI) ซึ่งเป็นค่าที่บ่งบอกถึงความกว้างของกราฟในรูปที่ 2.6 กล่าวคือถ้า  $M_w$  มีค่าห่างจาก  $M_n$  มาก PDI จะมีค่าสูงและกราฟที่ได้จะมีความกว้างมาก ในทางตรงกันข้ามถ้า  $M_w$  มีค่าใกล้เคียง  $M_n$  มากค่า PDI จะเข้าใกล้ 1 และกราฟที่ได้จะมีลักษณะแคบมากๆ สำหรับในกรณีที่ค่า PDI เท่ากับ 1 นั้นจะหมายความว่า สารตัวอย่างพอลิเมอร์ดังกล่าวมีน้ำหนักโมเลกุลเท่ากันทุกโมเลกุล (เรียกว่า Monodisperse Polymer) ซึ่งมีโอกาสเกิดขึ้นได้น้อย ยกเว้น พอลิเมอร์ที่ผ่านการสังเคราะห์โดยกระบวนการแบบ Living Polymerization ความสำคัญของค่า PDI อยู่ที่การนำไปใช้งาน เช่น ในงานด้านการวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ด้วยเทคนิค Gel Permeation Chromatography (GPC) [16] จำเป็นที่จะต้องใช้สารมาตรฐาน (Standard) มาประกอบการวิเคราะห์ ซึ่งในการนี้จะต้องใช้สารมาตรฐานพอลิเมอร์ที่มีค่า PDI เท่ากับ 1 เท่านั้น ส่วนในงาน อื่นๆ ทั่วไปสามารถใช้พอลิเมอร์ที่มีค่า PDI มากกว่า 1 ได้ เนื่องจากสังเคราะห์ได้ง่ายกว่าและมีราคาถูกกว่า

## 2.5.2 เทคนิคสำหรับหาค่าเฉลี่ยน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ [25]

ค่าเฉลี่ยน้ำหนักโมเลกุลแต่ละแบบจะได้อาจมาจากการทดลองร่วมกับการทำการคำนวณด้วยเทคนิคต่างๆ ดังนี้

2.5.2.1 End group analysis (absolute method)

2.5.2.2 Osmometry (absolute method)

2.5.2.3 Viscometry

2.5.2.4 Gel permeation Chromatography

2.5.2.5 Light scattering (absolute method)

โดยเทคนิคที่เราใช้วิเคราะห์ค่าเฉลี่ยน้ำหนักโมเลกุลคือ Viscometry และ Gel Permeation Chromatography

### Viscometry [27]

ในขณะที่เทคนิค Colligative (เช่น End Group Analysis และ Osmometry) และเทคนิค Light Scattering (LS) ให้ผลการวัดน้ำหนักโมเลกุลเป็นค่าสัมบูรณ์ (Absolute) (หมายความว่าน้ำหนักโมเลกุลสามารถคำนวณได้โดยตรงโดยไม่ต้องอาศัยข้อมูลด้านโครงสร้างเคมีพอลิเมอร์) แต่การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเหล่านี้จะใช้เวลานานข้างมากและบางครั้งจะต้องใช้เครื่องมือที่มีราคาแพง ดังนั้น การใช้เทคนิคอย่างง่าย เช่น การวัดความหนืด (Viscometry) จึงเป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่น่าสนใจ โดยหลักการของ Viscometry จะเป็นการวัดความหนืดแบบ Intrinsic Viscosity ของสารละลายพอลิเมอร์เจือจาง เพื่อใช้หาค่าเฉลี่ยน้ำหนักโมเลกุลแบบความหนืด ( $M_v$ ) โดยอาศัยหลักความจริงที่ว่า น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์จะสัมพันธ์กับความหนืด กล่าวคือ ยิ่งพอลิเมอร์มีน้ำหนักโมเลกุลสูงก็จะยิ่งทำให้ความหนืดของสารละลายพอลิเมอร์หรือความหนืดของพอลิเมอร์ในขณะหลอมเหลวมีค่าสูงขึ้น สำหรับในกรณีของสารละลายพอลิเมอร์ค่าความหนืดกับน้ำหนักโมเลกุลจะสัมพันธ์กันตามสมการของ Mark-Houwink [26] ดังนี้

$$[\eta] = kM_v^a \quad (2.7)$$

เมื่อ

$[\eta]$  = intrinsic viscosity

$k, a$  = ค่าคงที่ Mark-Houwink

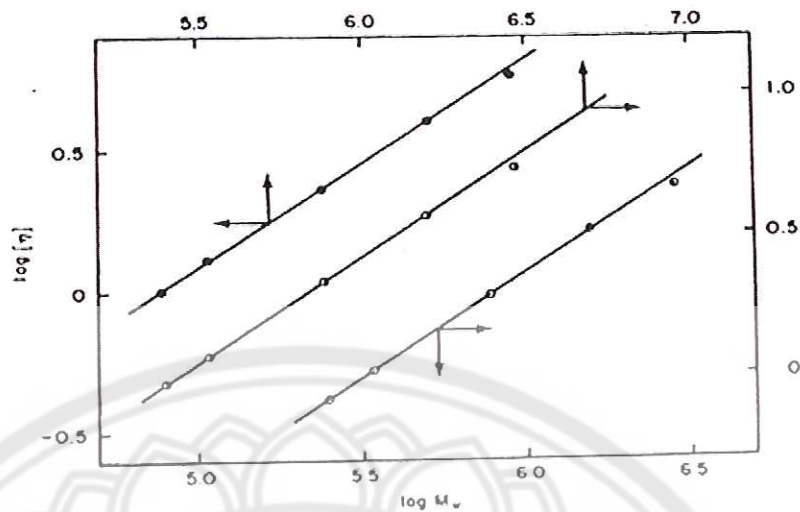
ซึ่ง  $k$  และ  $a$  จะเป็นค่าคงที่เฉพาะของแต่ละคู่ของพอลิเมอร์และตัวทำละลายที่อุณหภูมิหนึ่งๆ กล่าวคือถ้าเปลี่ยนชนิดของตัวทำละลายหรือใช้อุณหภูมิในการวัดความหนืดเปลี่ยนไปจะใช้ค่า  $k$  และ  $a$  เดิมในการคำนวณไม่ได้ โดยทั่วไปแล้ว  $a$  จะมีค่าอยู่ระหว่าง 0.5–1 โดยในกรณีที่มีโมเลกุลพอลิเมอร์มีความอ่อนตัว (Flexible) ค่า  $a$  จะอยู่ที่ประมาณ 0.5–0.9 ในขณะที่โมเลกุลที่เริ่มมี Flexibility ลดลง เช่น โมเลกุลที่มี Conformation แบบ Linear Chain หรือ Worm Like (เช่น ในกรณี Cellulose หรือ Polyelectrolyte) ค่า  $a$  จะเข้าใกล้ 1 มากๆ ยิ่งไปกว่านั้น ค่า  $a$  ในบางกรณีอาจมากกว่า 1 ก็ได้ เช่น Conformation แบบ Rod จะมีค่า  $a$  อยู่ระหว่าง 1.7–2.0 [27]

การหาค่าคงที่  $k$  และ  $a$

หลักการในการหาค่าคงที่  $k$  และ  $a$  จะอาศัยสมการที่ได้จากการใส่ค่า Natural Log (ln) ของสมการ Mark-Houwink

$$\ln[\eta] = \ln(k) + a \ln[M_v] \quad (2.8)$$

จากนั้นจะทำการวัดค่า Intrinsic Viscosity  $[\eta]$  ของสารตัวอย่างพอลิเมอร์ที่ทราบค่า  $M_v$  มาแล้วจากเทคนิคอื่นๆ เช่น ในกรณีของ Monodisperse Polymer อาจจะทราบ  $M_n$  หรือ  $M_w$  จากเทคนิคอื่น (เช่น Osmometry, LS) และถ้าถือว่า  $M_v = M_n = M_w$  (เนื่องจากเป็น Monodisperse) ดังนั้น เมื่อทำการวัดค่า Intrinsic Viscosity  $[\eta]$  แล้วทำการ Plot กราฟระหว่าง  $\ln[\eta]$  กับ  $\ln[M_v]$  ดังตัวอย่างที่แสดงในรูปที่ 2.7 จะได้ค่าความชันเท่ากับ  $a$  และ จุดตัดแกน  $y$  เท่ากับ  $\ln(k)$



รูปที่ 2.7 กราฟ logarithm ระหว่าง  $[\eta]$  กับ  $M_w$  ของพอลิไสตรีนที่สังเคราะห์โดยกระบวนการ Anionic polymerization โดยมีค่า Polydispersity Index เท่ากับ 1.06 ที่ได้จากการวัดความหนืดที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียสโดยใช้ตัวทำละลายชนิดต่างๆ ดังนี้ เบนซีน (จุดทึบ) โทลูอีน (จุดกึ่งทึบ) และไดคลอโรเอธิลีน (จุดโปร่ง) [25]

สังเกตว่าในกรณีของสารตัวอย่างพอลิเมอร์ที่มีค่า PDI มากกว่า 1 (Polydisperse Polymer) หรือมีค่า  $M_v \neq M_n \neq M_w$  จะอนุโลมให้นำค่า  $M_w$  ที่วัดจากเทคนิคอื่นมาใช้ในการคำนวณหาค่า  $k$  และ  $a$  เนื่องจากถือว่าค่า  $M_v$  เข้าใกล้  $M_w$  มากกว่า  $M_n$  (โดยเฉพาะอย่างยิ่งถ้า Polydispersity < 3 ค่า  $M_w$  กับค่า  $M_v$  จะต่างกันไม่กี่เปอร์เซ็นต์) ในปัจจุบันค่า  $k$  และ  $a$  ในระบบต่างๆ ได้มีผู้ทำการศึกษาทดลองคำนวณค่าและสรุปไว้ในเอกสารอ้างอิง เช่น Polymer Handbook ไว้แล้ว ดังนั้น ผู้ใช้สามารถเลือกตัวทำละลายอุณหภูมิทดสอบและชนิดพอลิเมอร์ได้ตรงกับเงื่อนไขสถานะในตารางค่าคงที่  $k$  และ  $a$  ใน Handbook เพื่อนำไปคำนวณหาค่า  $M_v$  ของสารตัวอย่างพอลิเมอร์โดยการวัดความหนืด

การหาค่า intrinsic viscosity  $[\eta]$  เพื่อใช้ในการคำนวณหา  $M_v$

ค่า  $[\eta]$  จะได้จากสมการที่สำคัญ 2 สมการคือ

1. Huggins equation

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + k'[\eta]^2 C \quad (2.9)$$



2. Kramer equation

$$\frac{\ln \eta_{rel}}{C} = [\eta] + k''[\eta]^2 C$$

(2.10) ๐๒

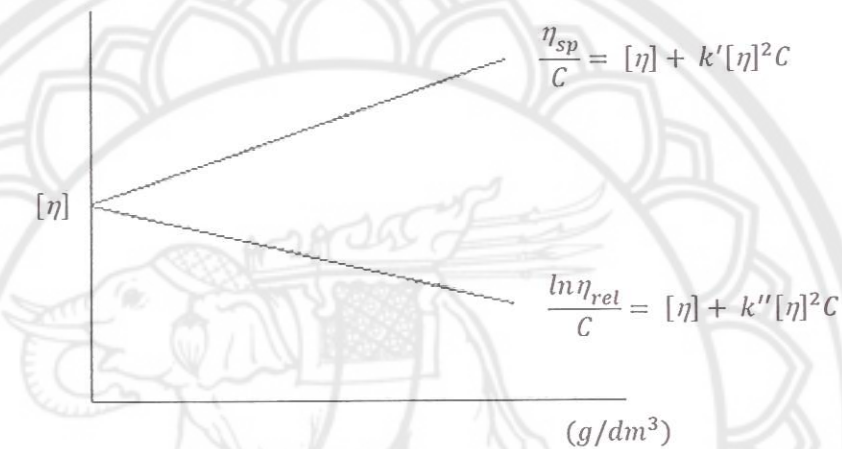
๗๐๑.

๐๕

๐๗๖๖

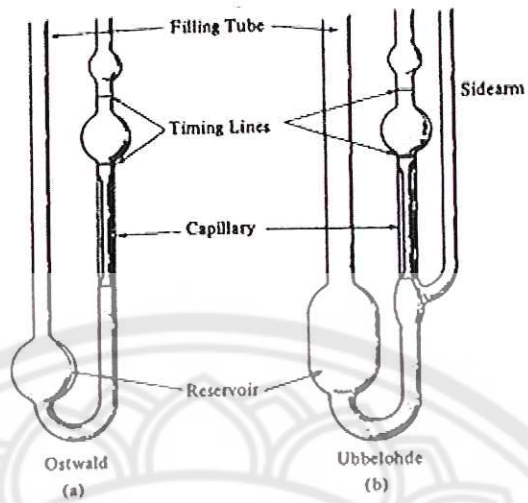
๒๕๖

ซึ่งจากสมการทั้ง 2 จะเห็นได้ว่า



รูป 2.8 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นกับความหนืดของสารละลายพอลิเมอร์ [27]

จากรูป 2.8 จะสังเกตเห็นกราฟ 2 เส้นที่ควรจะมีจุดตัดแกน Y เดียวกัน (ซึ่งมีค่าเท่ากับ Intrinsic Viscosity) ส่วน  $k'$  และ  $k''$  สามารถคำนวณได้จากค่าความชันของกราฟที่มาจากแต่ละสมการในทางปฏิบัติ ค่า  $\eta_{sp}$  และ  $\eta_{rel}$  จะได้มาจากการวัดความหนืดของสารละลายพอลิเมอร์ที่ความเข้มข้นต่างๆ โดยใช้เครื่อง Viscometer ในแบบต่างๆ (รูปที่ 2.9)



รูปที่ 2.9 Viscometer แบบ Ostwald และแบบ Ubbelohde [25]

โดยที่ค่าความหนืดที่วัดได้จากการไหลของสารผ่าน Capillary ในเครื่อง Viscometer นั้น  
จะมีค่าเท่ากับ

$$\eta = A t \rho \quad (2.11)$$

ดังนั้น อัตราส่วนระหว่างค่าความหนืดของสารละลายพอลิเมอร์ ( $\eta$ ) กับค่าความหนืดของ  
ตัวทำละลายบริสุทธิ์ ( $\eta_0$ ) จะมีค่าเท่ากับค่า Relative Viscosity ( $\eta_{rel}$ )

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0} \quad (2.12)$$

เมื่อแทนค่าจะได้ว่า

$$\eta_{rel} = \frac{A t \rho}{t_0 \rho_0} \quad (2.13)$$

$$\eta_{rel} = \frac{t \rho}{t_0 \rho_0} \quad (2.14)$$

ในกรณีที่สารละลายพอลิเมอร์ที่วัดเจือจางมากๆ จะถือว่าความหนาแน่นของสารละลายพอลิเมอร์เท่ากับความหนาแน่นของตัวทำละลายบริสุทธิ์

$$\eta_{rel} = \frac{t}{t_0} \quad (2.15)$$

ดังนั้น ในการทดลองถ้าสามารถวัดเวลาที่ของไหลเดินทางไหลผ่าน Capillary ในช่วงปริมาตรคงที่ได้ก็จะสามารถหาค่า  $\eta_{rel}$  ได้และสามารถหาค่า Specific Viscosity ( $\eta_{sp}$ ) ได้จากสมการ

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \quad (2.16)$$

ในทางปฏิบัติจะหาค่า  $\eta_{rel}, \eta_{sp}$  โดยการเตรียมสารละลายตัวอย่างพอลิเมอร์ที่ความเข้มข้นต่างๆ อย่างน้อย 4 ค่า (เพื่อนำไป Plot กราฟต่อไป) โดยความเข้มข้นที่ใช้ควรจะไม่สูงมากนัก โดยทั่วไปอยู่ในช่วง 1-20 กรัมต่อลูกบาศก์เดซิเมตร อย่างไรก็ตาม ในกรณีที่สารตัวอย่างมี  $M_w$  ต่ำมาก อาจจะต้องใช้ความเข้มข้นสูงขึ้น 10-40 กรัมต่อลูกบาศก์เดซิเมตร หรือในทางตรงกันข้ามถ้าสารตัวอย่างมี  $M_w$  สูงมากๆ อาจจะต้องใช้ความเข้มข้นเจือจางในช่วง 1-5 กรัมต่อลูกบาศก์เดซิเมตร

ที่มาของสมการเริ่มจาก Poiseville's equation

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\pi Pr^4}{8\eta lc} \quad (2.17)$$

เมื่อ

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\text{volume of liquid flowing through the capillary}}{\text{time (sec/cc)}} \quad (2.18)$$

P = hydrostatic pressure

$\eta$  = viscosity ของสาร หรือของไหล

r = radius ของ capillary

lc = length ของ capillary

ในกรณีที่วัดการไหลของสารที่ปริมาณคงที่

$$\frac{V}{t} = \frac{\pi Pr^4}{8\eta lc} \quad (2.19)$$

เนื่องจาก  $P = \rho gh$

ดังนั้น

$$t = \frac{8\eta lcV}{\rho ghr^4\pi} \quad (2.20)$$

ซึ่งสามารถรวมค่าคงที่ทั้งหมดให้อยู่ในเทอม A

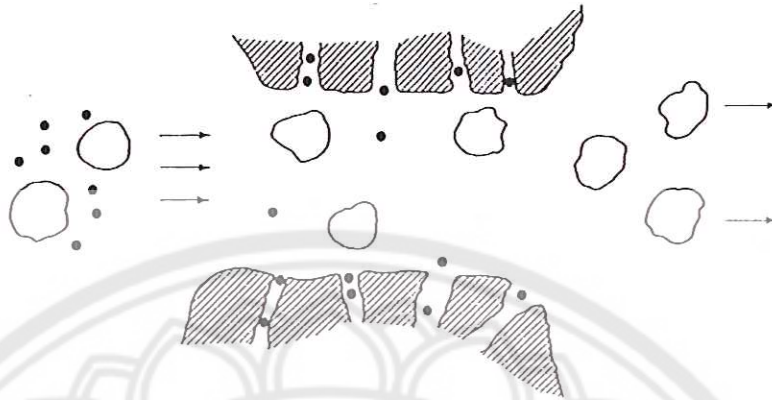
ดังนั้น จากสมการ (2.11) จะให้เห็นว่า Kinetic energy มีผลเล็กน้อยมากต่อ pressure โดยเฉพาะอย่างยิ่งในกรณีที่ใช้ capillary ที่ยาวและรัศมีเล็ก

#### *Gel Permeation Chromatography [25]*

Gel permeation Chromatography (GPC) หรือ Size Exclusion Chromatography (SEC) เป็นเทคนิคการวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่อาศัยหลักการพื้นฐานที่ว่า พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่างกันเมื่ออยู่ในสารละลายจะเกิดการพองตัวของ Random Coil ที่ให้ขนาดต่างกัน โดยมีสมมุติฐานว่า Hydrodynamic Volume ที่เกิดจากการพองตัวของพอลิเมอร์จะแปรผันตามน้ำหนักโมเลกุล (Assumption ตรงนี้สำคัญมากๆ เพราะจะมีผลเวลาเปรียบเทียบน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ต่างชนิดกัน) และเมื่อทำการฉีดสารละลายพอลิเมอร์ผ่านคอลัมน์ที่อยู่ในบรรจุสารที่มีลักษณะเป็นรูพรุน เช่น เม็ดอนุภาคโครอสลิงค์พอลิสไตรีนที่มีรูพรุน จะพบว่า พอลิเมอร์ที่มีขนาดของ Random Coil หรือ Hydrodynamic Volume ต่างกันก็จะใช้เวลาในการเคลื่อนที่ผ่านคอลัมน์และไหลออกจากคอลัมน์ในเวลาที่ไม่เท่ากัน โดยพอลิเมอร์ที่มีขนาดใหญ่ (หมายถึง Hydrodynamic Volume หรือ Random Coil) จะออกมาได้เร็วกว่า เนื่องจากไม่สามารถแทรกเข้าไปตามรูพรุนของสารที่บรรจุอยู่ในคอลัมน์ได้ดังแสดงในรูป 2.10 ในขณะที่พอลิเมอร์ที่มีขนาดเล็กกว่าจะไหลผ่านออกจากคอลัมน์ได้ช้ากว่าเนื่องจากโมเลกุลมีขนาดเล็กพอที่จะแทรกเข้าไปในรูพรุนสารที่บรรจุอยู่ในคอลัมน์ได้จึงเสียเวลาในการเดินทางนานขึ้น ดังนั้น จะเห็นได้ว่า GPC เป็น

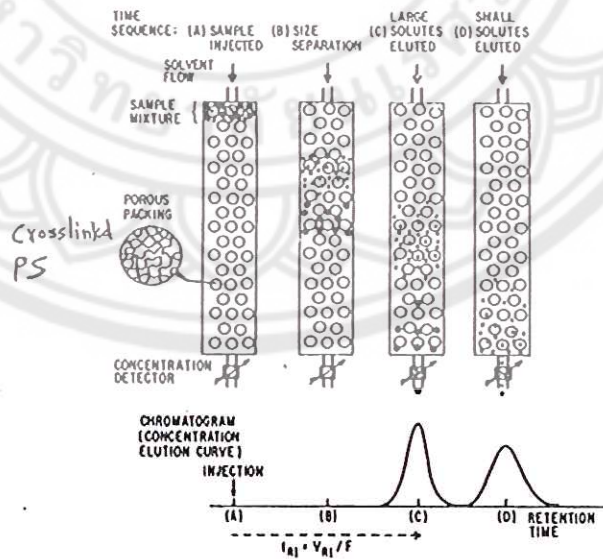


เทคนิคที่แยกพอลิเมอร์ ตามขนาด ดังนั้น บางครั้งจึงอาจจะเรียกชื่อเทคนิคนี้ว่า “Size Exclusion Chromatography (SEC)”



รูปที่ 2.10 แสดงการเคลื่อนที่ของโมเลกุลพอลิเมอร์โดยเทคนิค GPC

สารละลายพอลิเมอร์ที่ไหลออกจากคอลัมน์ในช่วงเวลาต่างๆ กัน จึงมีน้ำหนักโมเลกุล ไม่เท่ากัน ซึ่งเมื่อทำการวัดปริมาณของสารละลายพอลิเมอร์ที่ไหลออกที่ช่วงเวลาต่างๆ กันโดยใช้ Detector ชนิดต่างๆ เช่น UV Detector หรือ Reflective Index Detector (RI) ก็จะสามารถเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของสารกับเวลาที่ไหลออกจากคอลัมน์ (หรือเรียกว่า “Retention Time”) ซึ่งกราฟดังกล่าวจะเรียกว่า GPC Chromatogram และมีลักษณะดังรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.11 แสดงหลักการทำงานของเทคนิค GPC

นอกจากนั้นในบางครั้ง ค่า Retention Time ใน GPC Chromatogram อาจถูกนำเสนอแทนที่ด้วย ค่า Retention Volume ได้ ซึ่งค่าทั้งสองสามารถเทียบกลับไปมาได้โดยอาศัยสมการ

$$T_{Rt} = \frac{V_{Rt}}{F} \quad (2.21)$$

เมื่อ

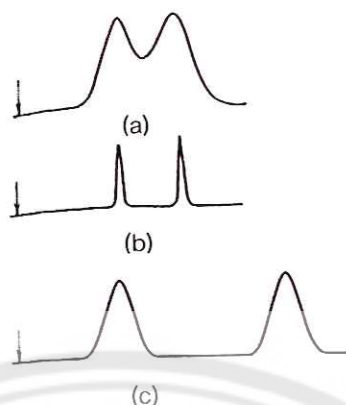
$T_{Rt}$  = Retention Time

$V_{Rt}$  = Retention Volume

$F$  = Flow rate ของสารละลายที่ไหลผ่าน column (ml/min)

โดยทั่วไปแล้วอัตราการไหลที่ใช้จะอยู่ที่ประมาณ 1 ml/min นอกจากนั้น จะสังเกตเห็นได้ว่า GPC Chromatogram ที่ได้ อาจจะไม่ดีมีลักษณะเป็นพีคเดี่ยวๆ ก็ได้ ขึ้นอยู่กับว่าสารตัวอย่างพอลิเมอร์ที่ทำการวิเคราะห์นั้นมีความกว้างของการกระจายตัวน้ำหนักโมเลกุลหรือมีค่า Polydispersity Index มากแค่ไหน

นอกจากนั้น ลักษณะของโครมาโตแกรมที่ได้ยังจะขึ้นอยู่กับสมบัติของคอลัมน์ด้วยว่ามีความสามารถในการแยกแยะ (Resolution) สารละลายพอลิเมอร์ดีแค่ไหน โดยถ้าคอลัมน์มีระยะทางยาวมากขึ้นและรูพรุนในคอลัมน์มีขนาดที่หลากหลายแตกต่างกันมากขึ้น Resolution ก็ดีขึ้น ในทางตรงกันข้ามถ้าคอลัมน์มี Resolution ไม่ดีอาจเห็นพีค 2 พีคผสมกันกลายเป็นพีคกว้าง 1 พีคได้ (รูปที่ 2.12) นอกจากนั้น วัสดุที่บรรจุในคอลัมน์เองก็จะมีขนาดหลากหลาย ซึ่งถ้าหากใช้ Porous Bead ขนาดที่มีเล็กก็จะบรรจุอนุภาคสารดังกล่าวได้เยอะ (High Packing Density) และทำให้ Separation Efficiency สูง แต่ในขณะเดียวกันถ้าใช้ Bead ที่มีขนาดอนุภาคเล็กก็จะทำให้เกิด Back Pressure ในคอลัมน์สูงขึ้นด้วย



รูปที่ 2.12 แสดงลักษณะพีคของสารละลายที่ออกจากคอลัมน์

### 2.6 การศึกษาจลนพลศาสตร์และอัตราการย่อยสลายของไคซาน

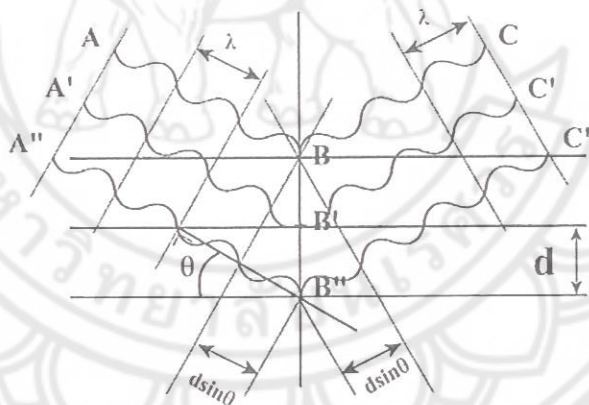
ในการศึกษาจลนพลศาสตร์และอัตราการย่อยสลายไคโตซานเป็นผลต่อเนื่องจากการศึกษา น้ำหนักโมเลกุลของไคโตซานที่ลดลงตามเวลาที่เพิ่มขึ้นในการทรีตด้วยพลาสมา โดยการนำผลของ คำน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของไคโตซาน ( $M_w$ ) หรือ จำนวนเฉลี่ยของน้ำหนักโมเลกุล ( $M_n$ ) ที่ได้จากการ ตรวจสอบด้วยเครื่อง GPC มาคำนวณ สามารถอธิบายได้ดังสมการ (2.22) ซึ่งเป็นสมการที่ได้จาก การศึกษาจลนพลศาสตร์ของ Chang K.L.B. และคณะ โดยได้อธิบายว่า สมการดังกล่าวสามารถสร้าง กราฟความสัมพันธ์ระหว่างเวลาในการเกิดปฏิกิริยากับส่วนกลับของค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย โดย เส้นกราฟที่เกิดขึ้นแสดงเป็นเส้นตรงและมีความชัน ซึ่งความเป็นเส้นตรงของกราฟนั้นแสดงถึงอันดับ การเกิดปฏิกิริยาของการย่อยสลายไคโตซานที่เป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง (first-order) และความชันของ กราฟที่ได้จะบอกถึงค่าคงที่อัตราการย่อยสลายไคโตซาน ( $k$ ) [12]

$$\frac{1}{M_t} = \frac{1}{M_0} + \frac{kt}{M} = \frac{1}{M_0} + k't \tag{2.22}$$

เมื่อ	$M_t$	คือ	ค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยที่เวลาใดๆ
	$M_0$	คือ	ค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของไคโตซานตัวอย่าง
	$M$	คือ	ค่าน้ำหนักโมเลกุลของไคโตซานมอนอเมอร์
	$k$	คือ	ค่าคงที่อัตราการย่อยสลายไคโตซาน ( $\text{min}^{-1}$ )
	$k'$	คือ	ค่าคงที่อัตราการย่อยสลายไคโตซาน ( $\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$ )
	$t$	คือ	เวลาในการเกิดปฏิกิริยา

## 2.7 การวิเคราะห์โครงสร้างความเป็นผลึกด้วยเทคนิค XRD [28]

เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (XRD) เป็นเทคนิคที่มีการใช้กันแพร่หลายในการวิเคราะห์คุณสมบัติของวัสดุต่างๆ โดยสามารถใช้ในการวิเคราะห์ทดสอบชนิด ประเภทของสารประกอบแบบผลึกต่างๆ ในชิ้นงาน โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ซึ่งสามารถทำการวิเคราะห์สารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่างและนำมาใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่างได้ โดยในผลึกของตัวอย่างแต่ละชนิดจะมีขนาดของหน่วยเซลล์ที่ไม่เท่ากันทำให้รูปแบบของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ออกมาไม่เท่ากัน ทำให้เราสามารถหาความสัมพันธ์ของสารประกอบต่างๆ กับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ได้ ซึ่งจะทำให้เราทราบว่าในตัวอย่างนั้นๆ มีสารประกอบอะไรอยู่บ้าง เมื่อลำรังสีตกกระทบวัตถุหรืออนุภาคจะเกิดการหักเหของลำรังสีสะท้อนออกมาทำมุมกับระนาบของอนุภาคเท่ากับมุมของลำรังสีตกกระทบดังรูป 2.13 โดยอาศัย Bragg's law ซึ่งแสดงเป็นสมการ  $2d\sin\theta = n\lambda$  ในการคำนวณค่าการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ยิงผ่านชั้นผลึกที่อยู่ในตัวอย่าง โดยใช้เครื่องตรวจจับรับความเข้มของรังสีเอกซ์ที่เกิดจากการเลี้ยวเบนในมุมต่างๆ ของการทดสอบซึ่งสามารถทำการทดสอบตัวอย่างได้รวดเร็วและให้ความแม่นยำในการวิเคราะห์ที่สูง



รูปที่ 2.13 รูปแสดงลักษณะการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในผลึก

### 2.7.1 ข้อจำกัดของการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD

ข้อจำกัดของการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD คือ ไม่สามารถทำการวิเคราะห์ตัวอย่างเพื่อหาปริมาณหรือองค์ประกอบตัวอย่างที่เป็น Amorphous ได้ เนื่องจากสารตัวอย่างกลุ่มนี้จะไม่เกิด

การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ แต่เราอาจสามารถให้เครื่อง XRD คำนวณหาปริมาณของส่วนที่เป็น Amorphous ในตัวอย่างว่ามีสัดส่วนกี่เปอร์เซ็นต์ได้ โดยใช้การเปรียบเทียบกับปริมาณของสารมาตรฐานที่ทราบค่าแน่นอน

### 2.7.2 ลักษณะตัวอย่างที่เหมาะสมในการส่งเพื่อทดสอบ

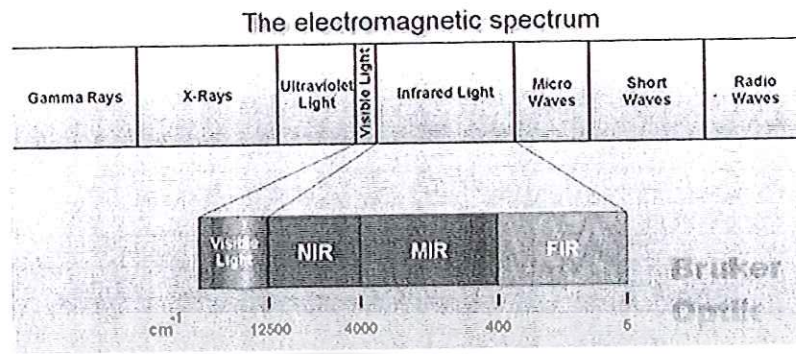
เครื่อง XRD สามารถทำการวิเคราะห์ตัวอย่างได้ทั้งในรูปแบบของแข็งหรือตัวอย่างที่เป็นผง (Powder) ได้ในกรณีที่ตัวอย่างเป็นของแข็ง ด้านที่ต้องการทดสอบผิวจะต้องเรียบส่วนในกรณีตัวอย่างที่เป็นผงจะต้องมีขนาดอนุภาคเล็กกว่า 325 เมช (Mesh) หรือ ประมาณ 40 ไมครอน (Micron) (ผงละเอียดคล้ายผงแป้ง) จึงจะให้ผลการทดสอบที่ดีโดยปริมาณที่ต้องใช้ในการทดสอบต่อครั้งประมาณ 1-2 กรัม ในกรณีที่ตัวอย่างเป็นก้อนต้องมีขนาดกว้างยาวไม่เกิน 10 เซนติเมตร ทั้งนี้พื้นที่ที่จะทำการทดสอบจะเป็นเพียงบริเวณเล็กๆ ประมาณ 10 มิลลิเมตร เท่านั้น กรณีที่ตัวอย่างมีปริมาณน้อยมากๆ ก็อาจทำการทดสอบได้โดยใช้แผ่น Zero Background ในการวางตัวอย่างเพื่อทำการทดสอบ

ในกรณีที่ต้องการทดสอบชั้นฟิล์มบางเพื่อหาความหนาความหนาของฟิล์มที่เตรียมต้องอยู่ระหว่าง 10-100 นาโนเมตร ถ้าต่ำกว่า 10 นาโนเมตร ผลการทดสอบจะความคลาดเคลื่อนมาก และหากหนาเกิน 100 นาโนเมตร จะไม่สามารถคำนวณความหนาได้

### 2.8 การวิเคราะห์คุณสมบัติทางเคมีด้วยเทคนิค FT-IR [28-29]

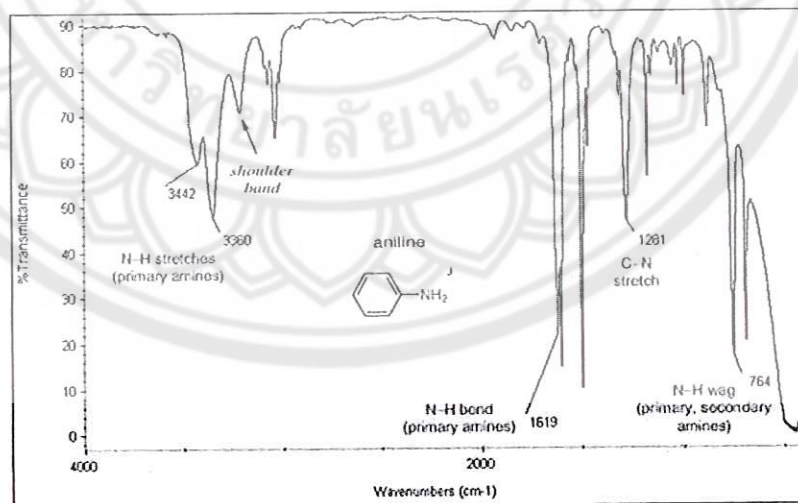
FT-IR spectrometer (Fourier Transform Infrared Spectrometer) เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์และตรวจสอบโครงสร้างของสาร โดยการวัดการดูดกลืนรังสีที่อยู่ในช่วงอินฟราเรดที่อยู่ในช่วงเลขคลื่น (Wave number) ประมาณ 12800 - 10 ต่อเซนติเมตร ( $\text{cm}^{-1}$ ) ดังรูป 2.14 ซึ่งสามารถวิเคราะห์ตัวอย่างได้ทั้งของแข็ง ของเหลว และแก๊ส รังสีอินฟราเรด (Infrared radiation) เป็นรังสีคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มองไม่เห็นด้วยตาเปล่าแต่ให้ความร้อนที่สัมผัสได้ รังสีอินฟราเรดอยู่ระหว่างช่วง Visible radiation กับ Microwave radiation โดยช่วงของรังสีอินฟราเรดแบ่งออกเป็น 3 ช่วง ได้แก่

- ก. Near Infrared (12800-4000 ต่อเซนติเมตร)
- ข. Middle Infrared (4000-200 ต่อเซนติเมตร)
- ค. Far Infrared (200-10 ต่อเซนติเมตร)



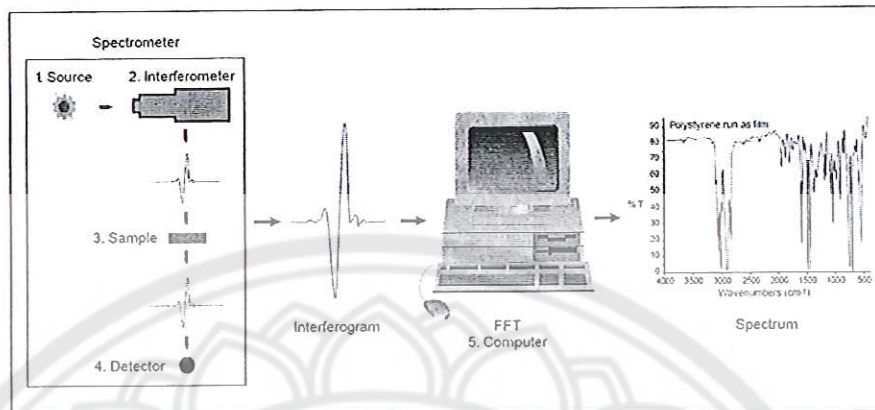
รูปที่ 2.14 แสดงช่วงของรังสีอินฟราเรด

ช่วงของรังสีอินฟราเรดที่ใช้ประโยชน์ในการวิเคราะห์ทางเคมี ได้แก่ ช่วง Middle IR เนื่องจากรังสีอินฟราเรดมีพลังงานค่อนข้างต่ำ เมื่อโมเลกุลของสารดูดกลืนรังสีอินฟราเรดเข้าไปจะทำให้พันธะโมเลกุลเกิดการสั่นและการหมุนทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของโมเลกุล การที่โมเลกุลจะดูดกลืนรังสีอินฟราเรดได้นั้นความถี่ของรังสีอินฟราเรดต้องเท่ากับความถี่การสั่นของโมเลกุลของสารนั้นๆ ซึ่งสารอินทรีย์แต่ละชนิดจะมีค่าความถี่ของการสั่นที่จำเพาะและแตกต่างกันไปทำให้สามารถนำเทคนิคนี้มาใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างและชนิดของสารอินทรีย์ได้ การแสดงผลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้แสดงเป็นความสัมพันธ์ระหว่าง Wave Number กับ Transmittance ซึ่งเรียกว่า Infrared Spectrum ดังรูป 2.15



รูปที่ 2.15 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง Wave Number กับ Transmittance

### 2.8.1 ส่วนประกอบที่สำคัญของเครื่อง FTIR spectrometer



รูปที่ 2.16 ส่วนประกอบที่สำคัญของเครื่อง FTIR Spectrometer

2.8.1.1 Light source คือ แหล่งกำเนิดรังสี เป็นสารเฉื่อยที่ถูกทำให้ร้อนจนมีอุณหภูมิระหว่าง 1,000 – 1,800 องศาเซลเซียส

2.8.1.2 Interferometer คือ ตัวแยกรังสี มีหน้าที่แยกลำรังสี ทำให้รังสีเกิดการกระจายตัว แล้วทำการรวมสัญญาณแทรกสอดซึ่งเป็นฟังก์ชันกับการกระจายตัวของรังสีโดยเครื่องตรวจวัด ซึ่งประกอบด้วย Mobile Mirror, Fixed Mirror และ Beam Splitter

ก. Sample คือ สารตัวอย่างที่เราต้องการวิเคราะห์

ข. Detector คือ ตัววัดสัญญาณความเข้มแสงที่เหลือจากการดูดกลืนของสารตัวอย่าง

ค. Computer คือ ส่วนที่มีหน้าที่วิเคราะห์ข้อมูลที่ได้รับจากตัวตรวจวัดเพื่อประมวลผลและแสดงออกมาเป็นกราฟ

### 2.8.2 การทำงานของเครื่อง FT-IR

2.8.2.1 แหล่งกำเนิดรังสีอินฟราเรดจะทำการผลิตรังสีอินฟราเรดในช่วงความยาวคลื่นหรือเลขคลื่นที่จะใช้ในการวิเคราะห์

2.8.2.2 Beam Splitter ซึ่ง Beam Splitter จะปล่อยให้ทะลุผ่านไป Fixed Mirror ร้อยละ 50 และสะท้อนกลับมาที่ Mobile Mirror ร้อยละ 50

2.8.2.3 Fixed Mirror จะสะท้อนกลับมาที่ Beam Splitter

#### 2.8.2.4 Mobile Mirror จะสะท้อนกลับมาที่ Beam Splitter

2.8.2.5 อินฟราเรดที่สะท้อนมาจาก Mobile Mirror และ Fixed Mirror จะมารวมกัน และเกิดการแทรกสอดกันขึ้น แต่จากการที่ Mobile Mirror สามารถเคลื่อนที่ได้โดยการควบคุมระยะ การเคลื่อนที่โดย Laser เมื่อ Mobile Mirror เคลื่อนที่ก็จะทำให้ระยะทางการสะท้อนกลับของรังสี อินฟราเรดของ Mobile Mirror และ Fixed Mirror ไม่เท่ากันซึ่งส่งผลให้รังสีอินฟราเรดที่ได้มีความ ยาวคลื่นเปลี่ยนไปอันเกิดจากการแทรกสอดแบบเสริมกันหรือหักล้างกันเรียกว่า Interferogram

### 2.8.3 ข้อดีของ FT-IR

2.8.3.1 ให้ผลการวิเคราะห์ที่รวดเร็วและมีความไวสูง

2.8.3.2 มีอัตราส่วนของสัญญาณต่อสัญญาณรบกวน (Signal-to-Noise Ratio:  $s/n$ ) ต่ำ อัตรา  $s/n$  จะแปรผกผันกับรากที่สองของปริมาณสัญญาณที่ตรวจวัดได้ทั้งหมด

2.8.3.3 ความไวของเครื่องตรวจวัดสามารถเพิ่มขึ้นได้ด้วยการเพิ่ม  $s/n$  ร่วมกับการเพิ่ม จำนวนรอบของสแกน มีการใช้ Circular Optical Aperture แทนที่ Entrance Slit ทำให้ลำรังสี มีขนาดมากกว่าแบบ Dispersive ถึง 75-100 เท่า

2.8.3.4 มีกำลังแสงสูงเหมาะสำหรับตัวอย่างหรือเทคนิคบางเทคนิคที่มีข้อจำกัดของ กำลังแสง

2.8.3.5 นอกจากนี้ FTIR ยังให้ประสิทธิภาพในการแยกสูงรวมทั้งมีความถูกต้องไม่ต่ำกว่า 0.01 ต่อเซนติเมตร มีกลไกทำงานที่ง่าย



## 2.9 แนวคิดของงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในปี ค.ศ. 2006 Huang Q.Z. และคณะ [30] ได้ศึกษาผลการย่อยสลายไคโตซานด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ซึ่งมีกรด 3 ชนิด ได้แก่ Tungstosilicic Acid, Phosphotungstic Acid และ Phosphomolybdic Acid เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยนำไคโตซานน้ำหนัก 1.5 กรัม ละลายในสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่มีความเข้มข้นร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก และเติมกรดที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา 0.02 กรัม จากนั้นนำไปปั่นกวนที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 0-120 นาที โดยวัดน้ำหนักโมลทุก 30 นาที และเปรียบเทียบการย่อยสลายไคโตซานด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ปราศจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดกับการย่อยสลายไคโตซานด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่มีการใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จากการศึกษาพบว่า การย่อยสลายไคโตซานด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด ส่งผลให้การย่อยสลายดำเนินไปได้อย่างมีประสิทธิภาพมากกว่าการย่อยสลายไคโตซานด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ปราศจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่ส่งผลให้การย่อยสลายไคโตซานด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์มีประสิทธิภาพสูงสุดคือ Phosphotungstic Acid

ปี ค.ศ. 2007 Jayakumar R. และคณะ [31] ได้ศึกษาการปรับแต่งไคตินและไคโตซาน ให้เป็นวัสดุชีวภาพใหม่ คือ Sulfate Chitin และ Chitosan โดยใช้กรดซัลฟิวริกเตตระไฮโดรฟูราน และ ฟอสฟอรัส ตามลำดับ ที่อุณหภูมิ -20 องศาเซลเซียส จากการศึกษาพบว่า Sulfate Chitin และ Chitosan ที่ได้จากกรดซัลฟิวริกมีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยต่ำที่สุด ซึ่งแสดงให้เห็นถึงการย่อยสลายของพอลิแซ็กคาไรด์ และส่งผลทำให้ไคโตซานมีน้ำหนักโมเลกุลลดลง หลังจากนั้นได้มีการนำ Sulfate Chitin และ Chitosan ไปใช้งานด้านต่างๆ เช่น การดูดซับโลหะไอออน ชีวภาพการแพทย์ ยาปฏิชีวนะ การปลูกถ่ายเซลล์เพื่อสร้างเนื้อเยื่อ จากการศึกษาที่สรุปได้ว่า ไคโตซานที่ปรับแต่งโดยใช้กรดซัลฟิวริกจะทำให้น้ำหนักโมเลกุลลดลง โดยคงคุณสมบัติทางเคมี ทางกายภาพและทางเคมีชีวภาพไว้ได้

ในปี ค.ศ. 2008 Takai O. [13] ได้ศึกษาคุณสมบัติและการประยุกต์ใช้กระบวนการพลาสมา ภูมิภาคของเหลวทางด้านต่างๆ พบว่า กระบวนการพลาสมาพลาสมาภูมิภาคของเหลวปล่อยพลังงานพลาสมาในสารละลายที่มีตัวถูกละลายและตัวทำละลาย โดยพลาสมาที่เกิดขึ้นมีผิวสัมผัสเกิดขึ้นสองส่วนคือ พลาสมาที่กับแก๊ส และ แก๊สกับของเหลว พลาสมาที่ได้สามารถนำไป

ประยุกต์ใช้ในการสังเคราะห์อนุภาคนาโน การปรับปรุงพื้นผิว และการบำบัดน้ำ ซึ่งในการสังเคราะห์วัสดุนาโน ใช้คุณสมบัติทางฟิสิกส์และเคมีของพลาสมาในการสังเคราะห์อนุภาคของคอลลอยด์ โดยการศึกษาผลของความเข้มข้นของสารละลาย การเติมสารเติมแต่ง และระยะห่างระหว่างอิเล็กโทรดต่ออนุภาคนาโนที่เกิดขึ้น พบว่า เกิดอนุภาคของขนาดนาโนรูปร่างแตกต่างกันผลที่ได้นี้สามารถนำไปสังเคราะห์เป็นอนุภาคนาโนขนาดใหม่ได้ สำหรับการใช้กระบวนการพลาสมาในการปรับปรุงพื้นผิว ได้ใช้คุณสมบัติทางไฟฟ้าของระบบพลาสมาในการศึกษาคุณสมบัติและลักษณะเฉพาะของสารตั้งต้นที่มีไทเทเนียมและอลูมิเนียมเป็นองค์ประกอบ หลังการปรับปรุงพื้นผิวด้วยพลาสมา พบว่า ลักษณะภายนอกของสารตั้งต้นมีค่าความแข็งต่ำและมีความเป็นรูพรุนสูง ส่วนลักษณะภายในมีความแข็งแรงสูงและยึดเกาะได้ดี การประยุกต์ใช้พลาสมาในการบำบัดน้ำพบว่า กระบวนการพลาสมาสามารถกำจัดแบคทีเรียในน้ำได้ ทำให้จำนวนแบคทีเรียในน้ำลดลงอย่างรวดเร็ว ดังนั้น สามารถสรุปได้ว่า กระบวนการพลาสมาวิฤภาคของเหลวสามารถนำมาประยุกต์ใช้ในงานทางวิศวกรรมรวมทั้งสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในทางอุตสาหกรรมได้

ในปี ค.ศ. 2009 Potocký S. และคณะ [20] ได้ศึกษาระบบการเกิดพลาสมาในสารละลายที่มีค่าการนำไฟฟ้าสูง ความถี่ 10 กิโลเฮิร์ตซ์ ความต่างศักย์ 4 กิโลโวลต์ พลังงานพัลส์ 10 มิลลิจูลต่อพัลส์ ที่อุณหภูมิต่างๆ ทั้งนี้ได้เปรียบเทียบลักษณะของพลาสมา 2 แบบคือ แบบเชื่อมต่อ (Bridge) และแบบไม่เชื่อมต่อ (Unbridge) ระหว่างขั้วอิเล็กโทรด จากการประยุกต์ใช้อิเล็กโทรด 2 ชนิดคือ ทั้งสแตนเลสและสแตนเลสสตีลเกรด 304 พบว่า ที่สภาวะการเกิดพลาสมาแบบไม่เชื่อมต่อของขั้วอิเล็กโทรดจะ ชักนำให้เกิดไฮดรอกซิลเรดิคอลลจำนวนมาก นอกจากนี้ ที่ขั้วอิเล็กโทรดทั้งสแตนเลสมีค่าอัตราการกัดกร่อนต่ำกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับอิเล็กโทรดสแตนเลสสตีล การกัดกร่อนที่เกิดขึ้นขณะที่เกิดพลาสมามีผลทำให้พื้นผิวหน้าตัดของอิเล็กโทรดสแตนเลสสตีลมีลักษณะคล้ายปล่องภูเขาไฟขนาดใหญ่ ส่วนพื้นผิวหน้าตัดของขั้วอิเล็กโทรดทั้งสแตนเลสมีลักษณะคล้ายปล่องภูเขาไฟขนาดเล็กกระจายอยู่ทั่วพื้นผิวหน้าตัด ดังนั้น สรุปได้ว่า ลักษณะของพลาสมาและชนิดของขั้วอิเล็กโทรดมีผลต่อปริมาณ ไฮดรอกซิลเรดิคอลล อัตราการกัดกร่อนของขั้วอิเล็กโทรด และลักษณะพื้นผิวของอิเล็กโทรด

ในปี ค.ศ. 2009 Morris . G.A. และคณะ [32] ได้ทำการศึกษากาย่อยสลายของโคโคซานที่อุณหภูมิต่างกัน โดยใช้โคโคซาน 100 มิลลิกรัม ละลายในกรดอะซิติกความเข้มข้น 2 โมลาร์ 100 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิต่างกัน 4 25 และ 40 องศาเซลเซียส จากนั้น ทำการวัดน้ำหนักโมเลกุลโดยใช้เครื่อง SEC-MALLS และวัดความหนืดโดยใช้เครื่อง Viscometer จากผลการศึกษาพบว่า น้ำหนัก

โมเลกุลและความหนืดลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการย่อยสลายไคโตซานโดยการละลายที่อุณหภูมิสูง 40 องศาเซลเซียส จะให้อัตราการย่อยสลายสูงสุด จากการศึกษาสามารถสรุปได้ว่า อุณหภูมิเป็น ปัจจัยสำคัญที่ส่งผลต่อน้ำหนักโมเลกุลและความหนืดของไคโตซาน

ในปี ค.ศ. 2010 Jayakumar R. และคณะ [33] ได้ศึกษาความเป็นไปได้ในการประยุกต์ใช้ ไคตินและไคโตซานในการเตรียมวัสดุนาโน จากรายงานดังกล่าวพบว่า ไคตินและไคโตซานเป็นพอลิเมอร์ชีวภาพที่ถูกนำมาใช้งานอย่างแพร่หลายในทางชีวการแพทย์ โดยในปัจจุบันได้มีการศึกษาวิจัยถึงความแตกต่างทางลักษณะของไคตินและไคโตซานบนพื้นฐานของวัสดุนาโน รวมทั้งการเตรียมและการประยุกต์ใช้ไคตินและไคโตซานในการทำเส้นใยนาโน อนุภาคนาโน และสารประกอบนาโน เพื่อนำไปใช้ทางด้านวิศวกรรมเนื้อเยื่อ การทำผ้าปิดแผล การถ่านไอออนยา และการวินิจฉัยมะเร็ง ทั้งนี้ เนื่องจากไคตินและไคโตซานมีคุณสมบัติที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม สามารถย่อยสลายได้ตามธรรมชาติ และไม่เป็นพิษ สามารถยับยั้งการเจริญเติบโตของจุลินทรีย์ และมีคุณสมบัติในการกระตุ้นการสร้างแอนติบอดีต่ำ ดังนั้น สามารถสรุปได้ว่า ไคตินและไคโตซานเป็นสารชีวพอลิเมอร์ทางธรรมชาติที่มีคุณสมบัติเหมาะสมในการนำมาประยุกต์ใช้ทางด้านชีวการแพทย์ในรูปแบบของวัสดุนาโน

ในปี ค.ศ. 2011 Wu S. [34] ได้ศึกษาการเตรียมสารไคโตซานที่สามารถละลายน้ำได้โดยกระบวนการย่อยสลายไคโตซานด้วยสารอัลฟา-อไมเลส โดยการละลายไคโตซานในกรดอะซิติกความเข้มข้นร้อยละ 1 โดยปริมาตรต่อปริมาตร ได้สารละลายไคโตซานความเข้มข้นร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก ต่อน้ำหนัก ปรับค่า pH โดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 1 โมลาร์ให้มีค่า 5.0 และเติมสารอัลฟา-อไมเลสปริมาณ 20 มิลลิกรัมลงในสารละลายไคโตซานที่อยู่ในถังปฏิกรณ์ขนาด 500 มิลลิลิตร ควบคุมอุณหภูมิที่ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จากการศึกษาพบว่า ร้อยละผลได้ของไคโตซานที่สามารถละลายน้ำ มีค่าเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญในช่วง 0-3 ชั่วโมง หลังจากนั้นจะเพิ่มขึ้นอย่างช้าๆ ในช่วงเวลา 3-4 ชั่วโมง และจะคงที่หลังจากเวลา 4 ชั่วโมง นอกจากนั้น ยังพบว่าสภาวะที่ดีที่สุดในการเตรียมไคโตซานที่ละลายน้ำได้คือ ค่า pH เท่ากับ 5.0 อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส ปริมาณอัลฟา-อไมเลสที่ใช้ 20 มิลลิกรัมต่อ 500 มิลลิลิตรสารผสม และเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 4 ชั่วโมง โดยน้ำหนักโมเลกุลของไคโตซานที่เตรียมได้ในสภาวะดังกล่าวจะมีค่า 730 ดาลตัน เมื่อนำสารละลายไคโตซานไปกรองแล้วทำให้แห้งจะได้ผลิตภัณฑ์ที่มีองค์ประกอบของไคโตโอลิโกแซคคาไรด์ และผลิตภัณฑ์ทั้งหมดจะอยู่ในรูปผงคล้ายแป้งสีขาวซึ่งสามารถละลายน้ำได้ดี

ในปี ค.ศ. 2012 Prasertsung I. และคณะ [15] ได้ทำการศึกษาการเตรียมโคโตซาน น้ำหนักโมเลกุลต่ำด้วยกระบวนการพลาสมาวิภาคของเหลว โคโตซานจากแกนปลาหมึกถูกนำมาละลายในกรดอะซิติกความเข้มข้น 1 โมลาร์ ได้สารละลายโคโตซานร้อยละ 1 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร สารละลายโคโตซานที่เตรียมได้จะถูกนำไปพรีทด้วยพลาสมา ที่แรงดันไฟฟ้า 1.6 กิโลโวลต์ ความถี่ 15 กิโลเฮิร์ตซ์ และความกว้างของพัลส์  $2 \times 10^6$  วินาที ที่อุณหภูมิ 25-30 องศาเซลเซียส และใช้เวลาในการพรีทด้วยพลาสมาในช่วง 0-300 นาที พบว่า น้ำหนักโมเลกุลและความหนืดของโคโตซานที่ผ่านการพรีทด้วยพลาสมาลดลงอย่างเห็นได้ชัด ซึ่งการพรีทด้วยพลาสมามีผลต่อน้ำหนักโมเลกุลแต่ไม่มีผลต่อโครงสร้างทางเคมีของโคโตซาน จากการศึกษาสามารถสรุปได้ว่า กระบวนการพลาสมาวิภาคของเหลวเป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพสูงในการเตรียมโคโตซานน้ำหนักโมเลกุลต่ำ

ในปี ค.ศ. 2013 Prasertsung I. และคณะ [16] ได้ศึกษาการย่อยสลายเบตาโคโตซานด้วยกระบวนการพลาสมาวิภาคของเหลว สารละลายเบตาโคโตซานถูกเตรียมที่ความเข้มข้น 0.5 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนักต่อปริมาตร ในกรดอะซิติกความเข้มข้น 1 โมลาร์ และพรีทด้วยพลาสมาที่ความถี่ไฟฟ้า 15 กิโลเฮิร์ตซ์ ความต่างศักย์ 1.6 กิโลโวลต์ ความกว้างพัลส์  $2 \times 10^6$  วินาที มีระยะห่างระหว่างขั้วอิเล็กโทรด 0.2 มิลลิเมตร ควบคุมอุณหภูมิที่ 25-30 องศาเซลเซียส และเวลาที่ใช้ในการพรีทเป็นเวลา 0-300 นาที จากการวัดน้ำหนักโมเลกุลด้วยเครื่อง GPC พบว่า ค่าน้ำหนักโมเลกุลของโคโตซานลดลงจาก  $5.5 \times 10^5$  ดาลตัน เป็น  $1.9 \times 10^4$  ดาลตัน หลังจากผ่านการพรีทด้วยพลาสมา 300 นาที ซึ่งผลที่ได้สอดคล้องกับความหนืดที่วัดด้วยเครื่อง Viscometer คือ ความหนืดโคโตซานลดลงอย่างเห็นได้ชัดเมื่อผ่านการพรีทด้วยพลาสมาในช่วง 0-120 นาที และความหนืดจะลดลงอย่างช้าๆ จนกระทั่ง 300 นาที จากการใช้เครื่อง XRD ตรวจสอบโครงสร้างความเป็นผลึกของโคโตซาน แสดงให้เห็นว่าโครงสร้างความเป็นผลึกของโคโตซานที่ผ่านการพรีทด้วยพลาสมาถูกทำลาย อย่างไรก็ตาม การตรวจสอบคุณสมบัติทางเคมีของโคโตซานด้วยเทคนิค FTIR พบว่า การพรีทด้วยพลาสมาไม่ส่งผลต่อคุณสมบัติทางเคมีของโคโตซาน โคโตซานน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่เตรียมได้สามารถละลายได้ในสภาวะที่เป็นกลางมากขึ้น จากการศึกษาสามารถสรุปได้ว่า กระบวนการพลาสมาวิภาคของเหลวสามารถนำมาประยุกต์ใช้ในการเตรียมโคโตซานน้ำหนักโมเลกุลต่ำอย่างมีประสิทธิภาพ

ในปี ค.ศ. 2013 Xia Z. และคณะ [35] ได้ศึกษาการเตรียมสารโคโตซานละลายน้ำได้โดยการย่อยสลายโคโตซานด้วยสารไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ซึ่งมี Phosphotungstic Acid เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โคโตซานจะถูกละลายในกรดอะซิติกความเข้มข้นร้อยละ 1 โดยปริมาตรต่อปริมาตร

ได้สารละลายโคโตซานความเข้มข้นร้อยละ 1 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร จากนั้นนำสารละลายโคโตซานที่เตรียมได้ใส่ในถังปฏิกรณ์ขนาด 1000 มิลลิลิตร และเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 30 โดยปริมาตรต่อปริมาตร ปริมาตร 20 มิลลิลิตร และ Phosphotungstic Acid 1 กรัม จากนั้นอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาจะถูกควบคุมที่ 65 องศาเซลเซียส ด้วยอ่างควบคุมอุณหภูมิ เป็นเวลา 40 นาที จากการศึกษาพบว่า สามารถเตรียมโคโตซานละลายน้ำได้โดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 2 โดยปริมาตรต่อปริมาตร Phosphotungstic Acid ความเข้มข้นร้อยละ 0.1 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร อุณหภูมิที่ 65 องศาเซลเซียส และเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 40 นาที ซึ่งให้ค่าสมมูลการย่อยสลายมีค่าสูงสุดได้ และผลิตภัณฑ์ทั้งหมดจะเป็นผงคล้ายแป้งและสามารถละลายน้ำได้ดี

ในปี ค.ศ. 2014 Pornsunthorntawe O. และคณะ [36] ได้ศึกษาการย่อยสลายของโคโตซานด้วยกระบวนการพลาสมาวิทยุภาคของเหลว ที่มีการเติมโลหะไอออน 4 ชนิด ได้แก่ ซิลเวอร์ไอออน ซิงค์ไอออน คอปเปอร์(II)ไอออน และ เฟอร์ริกไอออน ลงไปในสารละลายโคโตซานในอัตราส่วนของ โคโตซานต่อโลหะไอออน เท่ากับ 1 ส่วน ต่อ 8 ส่วน ทำการย่อยสลายโคโตซานด้วยกระบวนการดังกล่าวเป็นเวลา 0-180 นาที และเปรียบเทียบกับกรย่อยสลายโคโตซานด้วยกรด และการย่อยสลายโคโตซานด้วยกระบวนการพลาสมาวิทยุภาคของเหลวที่ปราศจากโลหะไอออน จากการศึกษาพบว่า การย่อยสลายโคโตซานด้วยกระบวนการพลาสมาวิทยุภาคของเหลวที่มีโลหะไอออน มีอัตราการย่อยสลายสูงกว่าอัตราการย่อยสลายโคโตซานด้วยกระบวนการพลาสมาวิทยุภาคของเหลวที่ปราศจากโลหะไอออน และกระบวนการย่อยสลายด้วยกรด และยังพบว่า การย่อยสลายด้วยกระบวนการพลาสมาวิทยุภาคของเหลวที่มีการเติมโลหะไอออนชนิดคอปเปอร์(II)ไอออน และเฟอร์ริกไอออน จะให้อัตราการย่อยสลายที่สูงกว่าการย่อยสลายโคโตซานด้วยกระบวนการพลาสมาวิทยุภาคของเหลวที่มีโลหะไอออนชนิดซิลเวอร์ไอออนและซิงค์ไอออน

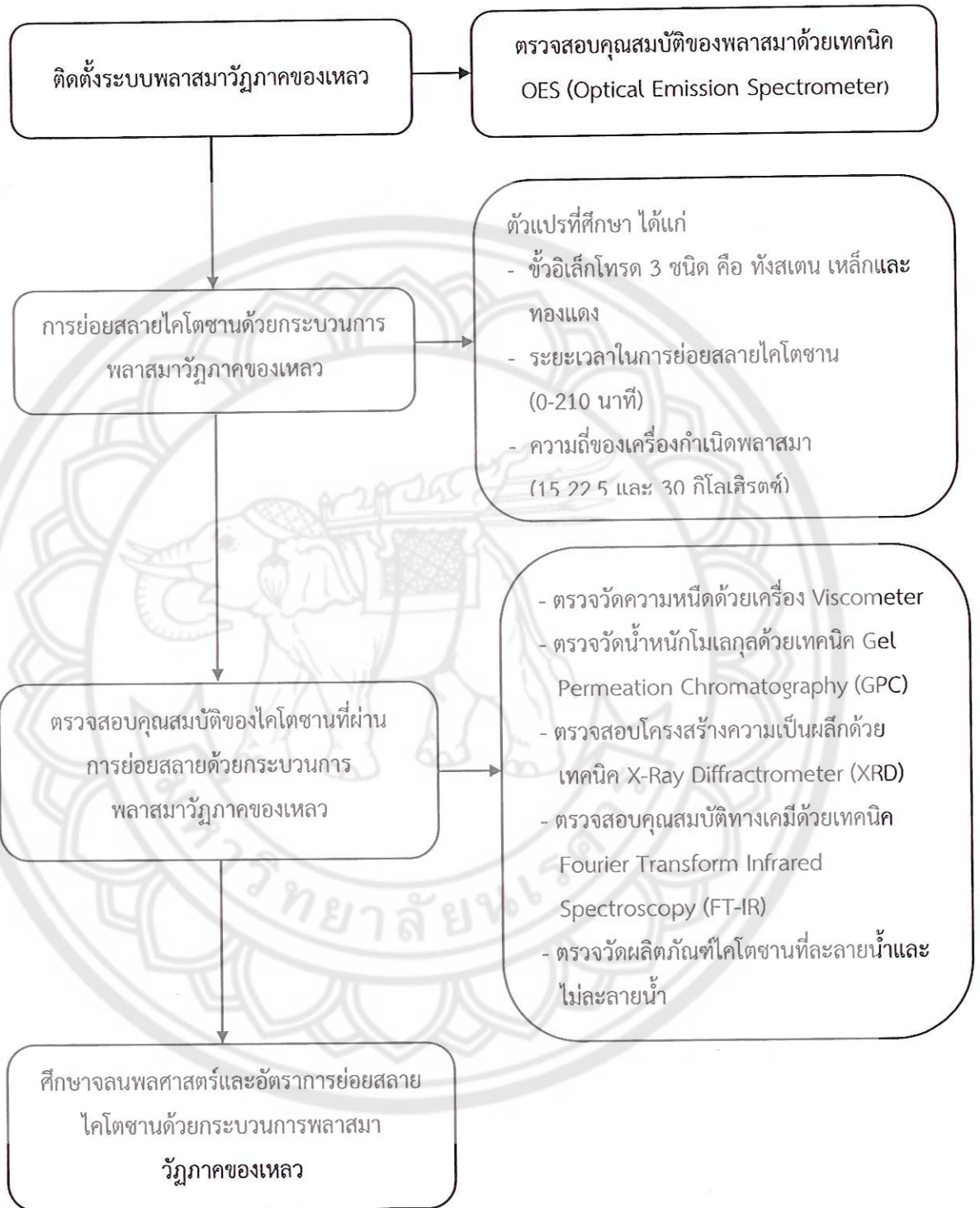
### บทที่ 3

#### ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

##### 3.1 อุปกรณ์และสารเคมี

- 3.1.1 เครื่องปั่นกวน (Magnetic stirrer)
- 3.1.2 เครื่องกำเนิดพลาสมาวิทยุภาคของเหลว (PEKURIS, Japan)
- 3.1.3 Reactor 100 มิลลิลิตร
- 3.1.4 ขั้วอิเล็กโทรด (ทั้งสแตน เหล็ก และทองแดง)
- 3.1.5 เครื่องชั่งสาร
- 3.1.6 เครื่อง Viscometer (Vibro SV-100, Japan)
- 3.1.7 เครื่อง GPC (GPC, Water 600E, Waters, USA)
- 3.1.8 เครื่อง XRD (Shimadzu Lab XRD-6000 diffractometer, Japan)
- 3.1.9 เครื่อง FT-IR (Digilab, FTS 7000 Series, USA)
- 3.1.10 ไคโตซาน
- 3.1.11 กรดอะซิติก (QReC, New Zealand)
- 3.1.12 น้ำกลั่น

### 3.2 วิธีการทดลอง



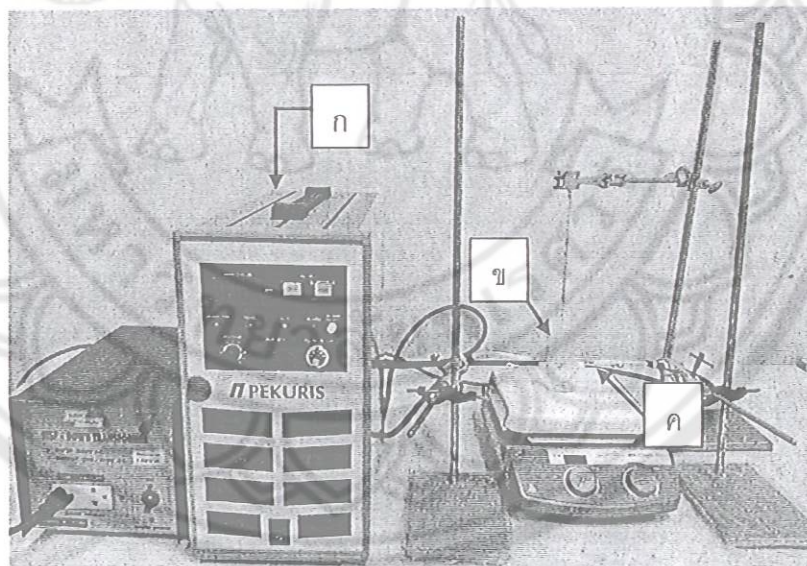
รูปที่ 3.1 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

### 3.3 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย [15]

ในการศึกษาการย่อยสลายโมเลกุลของโคโคซานด้วยกระบวนการพลาสมาวิทยุภาคของเหลว สามารถสรุปขั้นตอนการดำเนินงานวิจัยได้ดังรูปที่ 3.1 โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

#### 3.3.1 การติดตั้งระบบพลาสมาวิทยุภาคของเหลว

กระบวนการพลาสมาวิทยุภาคของเหลวเกิดขึ้นในระบบเปิดภายในเครื่องปฏิกรณ์แก้วที่มีขั้วอิเล็กโทรดติดตั้งอยู่ทั้งสองข้างของเครื่องปฏิกรณ์ [13] มีระยะห่างระหว่างขั้วอิเล็กโทรดทั้งสองขั้ว 0.2 มิลลิเมตร เชื่อมต่อขั้วอิเล็กโทรดทั้งสองเข้ากับเครื่องพาวเวอร์ซัพพลายระบบไฟฟ้ากระแสตรงแบบพัลส์ โดยที่เครื่องปฏิกรณ์แก้วตั้งอยู่บนเครื่องปั่นกวาดดังรูปที่ 3.2 ทั้งนี้ ในการตรวจสอบคุณสมบัติพลาสมาที่เกิดขึ้นอาศัยเทคนิค OES [14] โดยนำหัววัดจุ่มลงในสารละลายโคโคซานขณะทำการทรีทด้วยระบบพลาสมาเพื่อวัดระดับการเปล่งแสง ผลที่ได้จากการวัดแสดงในรูปของกราฟพีคความยาวคลื่นในช่วงต่างๆ ซึ่งสามารถนำไปเปรียบเทียบข้อมูลอ้างอิง เพื่อระบุชนิดของหมู่วงไวที่เกิดขึ้นในระหว่างกระบวนการพลาสมาวิทยุภาคของเหลว



รูปที่ 3.2 อุปกรณ์กำเนิดพลาสมาวิทยุภาคของเหลว

- ก. เพาเวอร์ซัพพลาย
- ข. ถังปฏิกรณ์พลาสมา
- ค. ขั้วอิเล็กโทรด



### 3.3.2 การย่อยสลายไคโตซานด้วยกระบวนการพลาสมาวิทยุภาคของเหลว

เตรียมสารละลายไคโตซาน ความเข้มข้นร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนัก โดยนำไคโตซานน้ำหนัก 5 กรัม ละลายในสารละลายกรดอะซิติกความเข้มข้น 1 โมลาร์ 1 ลิตร เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ทำการย่อยสลายสารละลายไคโตซานด้วยกระบวนการพลาสมาวิทยุภาคของเหลว ที่มีความต่างศักย์ 1.6 กิโลโวลต์ (Voltage) ความกว้างของพัลส์ (Pulse Width)  $2 \times 10^{-6}$  -  $3 \times 10^{-6}$  วินาที ( $\mu$ s) โดยตัวแปรที่ทำการศึกษาคือ ความถี่ของเครื่องกำเนิดพลาสมา 15-30 กิโลเฮิร์ตซ์ เวลาที่ใช้ในการทรีท 0-210 นาที และชนิดของข้อั้วอิเล็กโทรด 3 ชนิด คือ ทั้งสแตน เหล็ก และทองแดง

### 3.3.3 การวิเคราะห์คุณลักษณะของไคโตซานที่ได้หลังจากการย่อยสลายไคโตซานด้วยกระบวนการพลาสมาวิทยุภาคของเหลว

#### การวัดความหนืด

การวัดความหนืดของไคโตซานก่อนและหลังการย่อยสลายไคโตซานด้วยกระบวนการพลาสมาวิทยุภาคของเหลวสามารถตรวจสอบโดยใช้เครื่อง viscometer ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส [15]

#### การวัดน้ำหนักโมเลกุล

น้ำหนักโมเลกุลของไคโตซานก่อนและหลังการย่อยสลายไคโตซานด้วยกระบวนการพลาสมาวิทยุภาคของเหลวสามารถตรวจสอบด้วยเทคนิค GPC (Gel Permeation Chromatography) โดยการใช้สารตัวอย่างมาตรฐานที่มีน้ำหนักโมเลกุลช่วง 5900-708000 ดาลตัน สร้างเป็นกราฟมาตรฐาน นำสารละลายไคโตซานมาตรวจวัดโดยใช้คอลัมน์ชนิด Ultra hydrogel linear 1 ความเข้มข้นของสารละลายไคโตซาน 0.4 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร ถูกกรองผ่านเมมเบรนขนาด 0.45 ไมโครเมตร อัตราการไหล 0.6 มิลลิลิตรต่อนาที ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส แล้วนำไปเปรียบเทียบกับกราฟมาตรฐาน [15] และศึกษาจลนพลศาสตร์และอัตราการย่อยสลายไคโตซานโดยใช้สมการ (2.22) จากนั้น ทำการเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างเวลาในการเกิดปฏิกิริยากับส่วนกลับของค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย เพื่อหาค่าอันดับการเกิดปฏิกิริยาและค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจากการย่อยสลายไคโตซาน [12]

#### การตรวจสอบโครงสร้างความเป็นผลึก

การตรวจสอบโครงสร้างความเป็นผลึกของโคโตซานด้วยเทคนิค XRD ทำได้โดยนำสารละลายโคโตซานมาขึ้นรูปในแม่พิมพ์ แล้วปล่อยให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง ให้ความหนาของชั้นฟิล์มบาง  $110 \pm 20$  ไมโครเมตร ในการตรวจสอบใช้ความเข้มการแผ่รังสีของ  $\text{CuK}\alpha$  ที่แรงดัน 40 กิโลโวลต์ กระแสไฟฟ้า 50 มิลลิแอมแปร์ และมุมที่ใช้  $2\theta$  ระหว่าง 10 องศา ถึง 40 องศา [15]

#### การตรวจสอบโครงสร้างทางเคมี

การตรวจสอบโครงสร้างทางเคมีของโคโตซานก่อนและหลังการย่อยสลายโคซานด้วยกระบวนการพลาสมาวิทยาคงเหลือสามารถตรวจสอบโดยนำสารละลายโคโตซานขึ้นรูปในแม่พิมพ์ ปล่อยให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง ให้ได้ชั้นฟิล์มบางที่มีความหนา  $110 \pm 20$  ไมโครเมตร แล้วนำไปตรวจสอบด้วยเครื่องมือ Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) โดยใช้ Transmittance Mode สแกนในช่วง  $4000-400$  ต่อเซนติเมตร ( $\text{cm}^{-1}$ ) [15]

#### การตรวจวัดผลิตภัณฑ์โคโตซานที่ละลายน้ำและไม่ละลายน้ำ

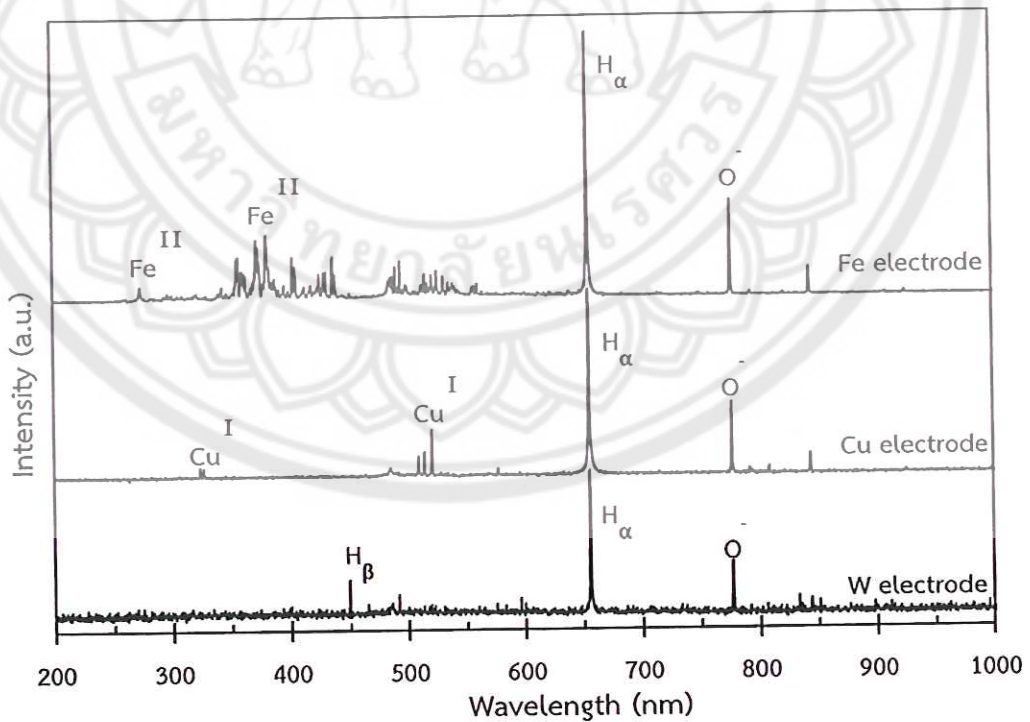
การตรวจวัดผลิตภัณฑ์โคโตซานที่ละลายน้ำและไม่ละลายน้ำก่อนและหลังการย่อยสลายด้วยกระบวนการพลาสมาวิทยาคงเหลือสามารถตรวจสอบโดยนำสารละลายตัวอย่างปรับค่า pH ให้มีค่าประมาณ 7 และนำไปปั่นเหวี่ยงด้วยเครื่องปั่นเหวี่ยง (Centrifuge) ความเร็วรอบ 3500 รอบต่อนาที นาน 5 นาที จากนั้น นำตะกอนไปอบในตู้อบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และชั่งน้ำหนักตะกอนครั้งที่หนึ่ง นำสารละลายส่วนใสผสมกับอะซิโตนในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 และนำไปปั่นเหวี่ยงอีกครั้ง แล้วนำตะกอนไปอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และชั่งน้ำหนักตะกอนครั้งที่สอง แล้วนำค่าน้ำหนักตะกอนที่ได้ไปคิดหาสัดส่วนที่ละลายน้ำและไม่ละลายน้ำ คำนวณโดยใช้น้ำหนักตะกอนหลังการทรีตด้วยน้ำหนักตะกอนก่อนการทรีต

## บทที่ 4

### ผลและการวิเคราะห์ผลการทดลอง

#### 4.1 การตรวจสอบคุณสมบัติของพลาสมาวิภาคของเหลวด้วยเทคนิค OES

เนื่องจากหลักการของพลาสมาเกิดจากการป้อนกระแสไฟฟ้าด้วยเครื่องพาวเวอร์ซัพพลายที่เชื่อมต่ออยู่กับขั้วอิเล็กโทรดของเครื่องปฏิกรณ์แก้วที่มีสารละลาย โดยกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นก่อให้เกิดการปล่อยประจุของขั้วอิเล็กโทรดทำให้อะตอมของธาตุหลุดออกจากขั้วอิเล็กโทรด เช่น การใช้ขั้วอิเล็กโทรดเหล็กเมื่อได้รับกระแสไฟฟ้าจากเครื่องพาวเวอร์ซัพพลายอะตอมของธาตุที่หลุดออกจากขั้วอิเล็กโทรดเหล็กคืออะตอมของเหล็ก ในทางกลับกันถ้าขั้วอิเล็กโทรดที่ใช้เป็นทองแดงอะตอม ที่หลุดออกจากขั้วอิเล็กโทรดจะเป็นอะตอมของทองแดง ทั้งนี้ อาจตรวจพบอะตอมของธาตุอื่นๆ ที่เป็นสิ่งเจือปนในสารละลาย รวมทั้งธาตุที่เกิดจากการปล่อยประจุเนื่องจากพลังงานของพลาสมาในสารละลาย โดยธาตุที่ตรวจพบทั่วไป เช่น อะตอมของไฮโดรเจน และอะตอมของออกซิเจน ซึ่งสามารถตรวจสอบอะตอมของธาตุต่างๆ ที่หลุดออกมาหลังจากการเกิดพลาสมาได้ด้วยเทคนิค OES โดยจะแสดงค่าในรูปแบบพีคของธาตุต่างๆ ที่สามารถตรวจวัดได้ดังรูป 4.1



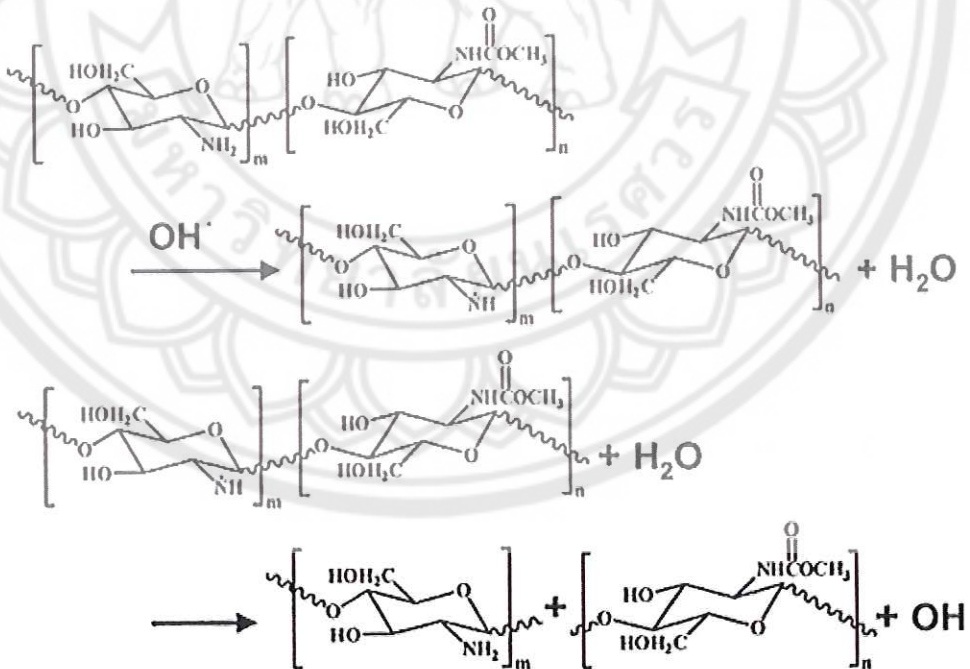
รูปที่ 4.1 แสดงสเปกตรัมของชนิดของขั้วอิเล็กโทรดที่ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงของโคโคซาน

จากรูปที่ 4.1 แสดงถึงสเปกตรัมฟลูออเรสเซนซ์ที่ได้จากการวัดชนิดของอิเล็กโทรด พบว่า ไคโตซานที่ผ่านการทรีตด้วยพลาสมาโดยใช้ขั้วอิเล็กโทรดทั้งสแตนเป็นเวลา 30 นาที แสดงสเปกตรัมฟลูออเรสเซนซ์ที่ตำแหน่ง  $H_{\alpha}$  ที่มีค่าการปล่อยแสงที่ 656.3 นาโนเมตร [34] และ  $O^{-}$  ที่มีค่าการปล่อยแสงที่ 777 และ 844 นาโนเมตร  $H_{\beta}$  ที่มีค่าการปล่อยแสง 486.1 นาโนเมตร [15] ทั้งนี้ เนื่องจากในสารละลายไคโตซานมีน้ำเป็นส่วนประกอบเมื่อเกิดการดิซซาร์จของพลาสมาทำให้อะตอมของไฮโดรเจนและออกซิเจนหลุดออกจากกันเกิดเป็นไอออนของธาตุที่สามารถตรวจวัดค่าการปล่อยแสงได้ด้วยเทคนิค OES การทรีตด้วยพลาสมาโดยใช้ขั้วอิเล็กโทรดทองแดง หลังจากการทรีตพบว่า มีไอออนของทองแดงอยู่ โดยมีค่าการปล่อยแสงอยู่ที่ 324.5 และ 521.8 นาโนเมตร [33] และพบไอออนของธาตุที่เจือปนมาคือ  $Br^{II}$  และการทรีตสารละลายไคโตซานด้วยขั้วอิเล็กโทรดเหล็ก พบว่า ในสารละลายมีไอออนของ  $Fe^{II}$  อยู่ โดยมีค่าการปล่อยแสงที่ 259.941 และ 425.079 นาโนเมตร [32] ทั้งนี้ ยังพบไอออนของธาตุอื่นๆ ที่เป็นสิ่งเจือปนมาในสารละลายนี้คือ H 434 นาโนเมตร  $H_{\beta}$  486.1 นาโนเมตร [15] Ca 393.366 นาโนเมตร [33]  $Br^{II}$  523.823 นาโนเมตร [32] และ Yttrium 371.025 นาโนเมตร [33] ดังนั้น จากผลการตรวจสอบด้วยเทคนิค OES สามารถสรุปได้ว่า พลาสมามีคุณสมบัติในการทำให้อะตอมของธาตุหลุดออกจากขั้วอิเล็กโทรด และอะตอมของธาตุโลหะเหล่านี้ถูกเปลี่ยนเป็นไอออนที่มีความสามารถในการตัดสายโซ่ของไคโตซานเพื่อให้ได้ไคโตซานที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ซึ่งสอดคล้องกับผลอื่นๆ ที่ได้จากการตรวจสอบคุณสมบัติของไคโตซาน และจากการสังเกตลักษณะทางกายภาพด้วยสายตาพบว่า ไคโตซานหลังผ่านการทรีตด้วยพลาสมาโดยใช้ขั้วอิเล็กโทรดต่างชนิดจะให้สีแตกต่างกัน โดยการทรีตด้วยขั้วอิเล็กโทรดทั้งสแตนให้สีเหลือง การทรีตด้วยขั้วอิเล็กโทรดทองแดงให้สีเขียว และการทรีตด้วยขั้วอิเล็กโทรดเหล็กให้สีน้ำตาล และเมื่อทรีตด้วยขั้วอิเล็กโทรดเหล็กที่ความถี่สูงขึ้นพบว่า สารละลายไคโตซานมีสีเข้มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับการเพิ่มขึ้นของไฮดรอกซิลเรดิคัลและไอออนของเหล็ก อย่างไรก็ตาม การตรวจวัดปริมาณไฮดรอกซิลเรดิคัลและไอออนที่เกิดขึ้นจำเป็นต้องนำเทคนิคอื่นมาตรวจวัดเพื่อความชัดเจนยิ่งขึ้น

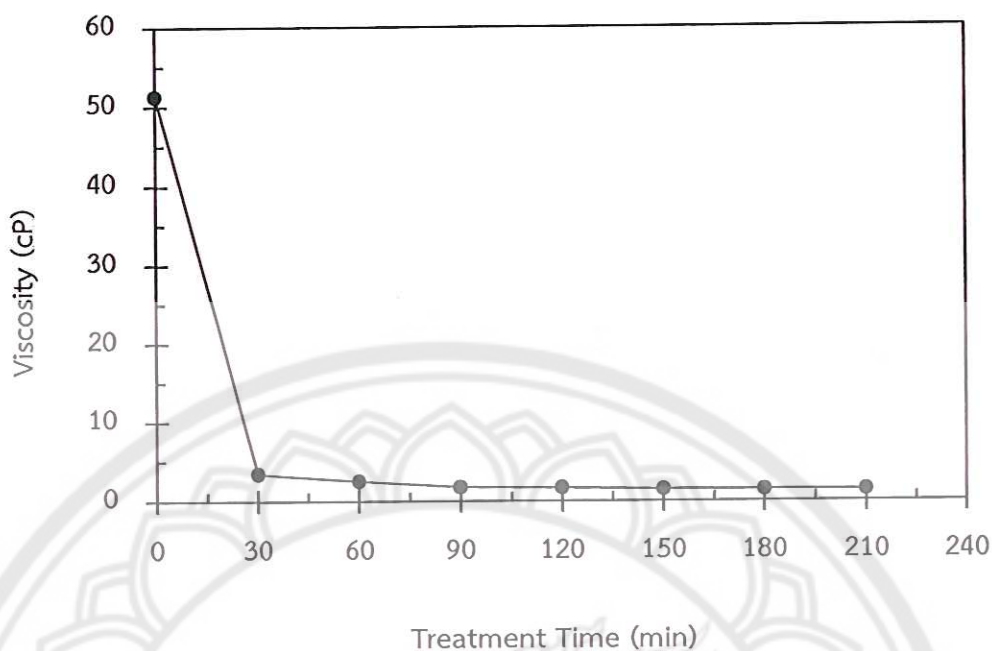
#### 4.2 ผลของพลาสมาวิฤภาคของเหลวที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงความหนืดของไคโตซาน

จากรูปที่ 4.3 แสดงถึงความหนืดของสารละลายไคโตซานที่ผ่านการทรีตด้วยกระบวนการพลาสมาวิฤภาคของเหลว พบว่า ความหนืดของสารละลายไคโตซานลดลงอย่างมีนัยสำคัญ ซึ่ง ความหนืดของไคโตซานที่ผ่านการทรีตด้วยขั้วอิเล็กโทรดเหล็ก หลังจากการทรีตด้วยพลาสมาเป็นเวลา 30 นาที ความหนืดของไคโตซานลดลงอย่างรวดเร็ว โดยค่าความหนืดลดลงจาก

51.30 เซนติพอยท์ (cP) เป็น 3.44 เซนติพอยท์ (cP) และที่เวลาหลังจาก 30 นาที ถึง 210 นาที พบว่า ความหนืดของ ไคโตซานมีแนวโน้มลดลงและเริ่มคงที่ ดังนั้น สามารถสรุปได้ว่า ความหนืดของไคโตซานลดลงอย่าง มีนัยสำคัญตามเวลาในการทรีทที่เพิ่มขึ้น ผลดังกล่าวชี้ให้เห็นว่า พลาสมาวิทยุภาคของเหลวส่งผลให้เกิดการย่อยสลายของไคโตซาน นั่นคือ ไคโตซานถูกย่อยสลายจากการทรีทด้วยพลาสมาซึ่งมีหมว่องไวเกิดขึ้นภายในระบบ โดยผลที่ได้รับสอดคล้องกับรายงานการศึกษาของ Prasertsung I. และคณะ ดังแสดงในสมการ (4.1) และรูป 4.2 ซึ่งแสดงกลไกการย่อยสลายไคโตซานด้วยกระบวนการพลาสมาวิทยุภาคของเหลว โดยพลาสมาทำให้เกิดการแตกตัวของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์กลายเป็น ไฮดรอกซิลเรดิคัล ซึ่งเป็นปัจจัยในการลดน้ำหนักโมเลกุลของไคโตซานหลังผ่านการทรีทแล้ว โดย ไคโตซานถูกย่อยสลายด้วยไฮดรอกซิล ซึ่งเป็นเรดิคัลอิสระที่เกิดขึ้นระหว่างกระบวนการทรีทด้วยพลาสมา และทำลายพันธะไกลโคซิดิกของไคโตซาน ส่งผลให้สายโซ่โมเลกุลถูกตัดขาดทำให้ไคโตซานมีน้ำหนักโมเลกุลลดลง [15, 16]



รูปที่ 4.2 แสดงกลไกการย่อยสลายไคโตซานด้วยกระบวนการพลาสมาวิทยุภาคของเหลว [15]



รูปที่ 4.3 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนืดของโคโตซานกับเวลาที่ใช้ในการทรีทสารละลายโคโตซานจากการทรีทด้วยเครื่องกำเนิดพลาสมาวัฏภาคของเหลวโดยใช้ข้อวีเล็กโทรดเหล็ก

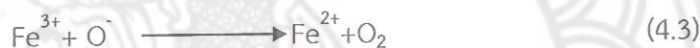
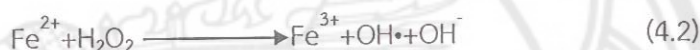
#### 4.3 ผลของชนิดข้อวีเล็กโทรด และความถี่ที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักโมเลกุลของโคโตซาน

จากตาราง 4.1 แสดงถึงน้ำหนักโมเลกุล และค่าการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลโคโตซานหลังผ่านกระบวนการพลาสมาวัฏภาคของเหลว จากผลการทดลองพบว่า น้ำหนักโมเลกุลของโคโตซานก่อนการ ทรีทมีค่า  $1.3 \times 10^5$  ดาลตัน ซึ่งหลังจากผ่านการทรีทด้วยพลาสมาโดยใช้ข้อวีเล็กโทรดทั้งสแตนเป็นเวลา 210 นาที พบว่า น้ำหนักโมเลกุลลดลงเหลือ  $3.1 \times 10^4$  ดาลตัน ซึ่งจากผลดังกล่าวแสดงให้เห็นว่า โคโตซานถูกย่อยสลายโดยไฮดรอกซิลซึ่งเป็นเรดิคอลลิสระที่เกิดขึ้นระหว่างกระบวนการทรีทด้วยพลาสมา [15-16] เมื่อใช้ข้อวีเล็กโทรดทองแดงและเหล็กพบว่า ข้อวีเล็กโทรดทั้งสองส่งเสริมการลดลงของน้ำหนักโมเลกุลโคโตซานอย่างมาก ซึ่งน้ำหนักโมเลกุลโคโตซานที่ทรีทด้วยข้อวีเล็กโทรดทองแดงมีค่า  $2.4 \times 10^4$  ดาลตัน และน้ำหนักโมเลกุลโคโตซานที่ทรีทด้วยข้อวีเล็กโทรดเหล็กมีค่า  $1.3 \times 10^4$  ดาลตัน จากผลดังกล่าวชี้ให้เห็นว่า การทรีทสารละลายโคโตซานโดยใช้ข้อวีเล็กโทรดเหล็กสามารถลดน้ำหนักโมเลกุลโคโตซานได้ดีกว่าการทรีทโดยใช้ข้อวีเล็กโทรดทั้งสแตนและทองแดง และถือได้ว่าเป็นโคโตซานน้ำหนักโมเลกุลต่ำ [38] ทั้งนี้ ปัจจัยที่ส่งผลต่อ

การลดลงของน้ำหนักโมเลกุลของไคโตซานมาจากอนุภาคหรือไอออนของเหล็กที่เกิดขึ้นจากการทำลายขั้วอิเล็กโทรดเหล็กด้วยกระบวนการอิเล็กโทรลิซิสระหว่างการทรีตด้วยพลาสมา ซึ่งอนุภาคหรือไอออนเหล่านี้สามารถเกิดเป็นเฟอร์รัสไอออนได้จากกระบวนการออกซิเดชันที่ขั้วอิเล็กโทรดระหว่างกระบวนการทรีตด้วยพลาสมา ดังแสดงในสมการ (4.1) [39]



จากรายงานการศึกษาของ Chang, K.L.B. และคณะชี้ให้เห็นว่า เฟอร์รัสไอออนมีส่วนช่วยเสริมในปฏิกิริยาเฟนตอนซึ่งเป็นปฏิกิริยาการแตกตัวของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ซึ่งจะสร้างหมู่ว่องไวไฮดรอกซิลในปริมาณที่สูงดังแสดงในสมการ (4.2) และ สมการ (4.3) [12]



ดังนั้น สามารถสรุปได้ว่า ปฏิกิริยาการแตกตัวของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ โดยปฏิกิริยาเฟนตอนเป็นปัจจัยในการลดน้ำหนักโมเลกุลของไคโตซานหลังผ่านการทรีตแล้ว นอกจากนี้ อนุภาคเหล็กที่เกิดขึ้นจะเกิดการรวมตัวกับไคโตซานอยู่ในรูปไคโตซานโลหะเชิงซ้อนจากปฏิสัมพันธ์ระหว่างหมู่ OH และ NH<sub>2</sub> ในโครงสร้างไคโตซานนำไปสู่การย่อยสลายไคโตซาน เพราะสามารถทำลายไคโตซานโลหะเชิงซ้อนได้ง่ายกว่าตัวไคโตซานเอง [36]

จากตาราง 4.1 เมื่อพิจารณาผลของความถี่พลาสมาที่ส่งผลต่อน้ำหนักโมเลกุลไคโตซานพบว่า เมื่อเพิ่มความถี่ของพลาสมาที่ใช้ในการทรีตจะส่งผลให้น้ำหนักโมเลกุลของไคโตซานลดลง ซึ่งน้ำหนักโมเลกุลของไคโตซานที่ความถี่พลาสมา 15 กิโลเฮิร์ตซ์ 22.5 กิโลเฮิร์ตซ์ และ 30 กิโลเฮิร์ตซ์ มีค่า  $1.3 \times 10^4$  ดาลตัน  $9.2 \times 10^3$  ดาลตัน และ  $6.8 \times 10^3$  ดาลตัน ตามลำดับ ดังนั้นสรุปได้ว่า การเพิ่มความถี่พลาสมาจะเป็นการเพิ่มเรดิคอลอิสระ และทำให้น้ำหนักโมเลกุลของไคโตซานลดลง ซึ่งมีรายงานในการศึกษาของ Kung J. และคณะ [21] โดยมีผลทำให้อัตราการย่อยสลายไคโตซานสูงตามไปด้วย

ตาราง 4.1 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย ( $M_w$ ) และค่าการกระจายตัว (PDI) ของน้ำหนักโมเลกุลของโคโตซานตัวอย่างภายหลังการย่อยสลายด้วยเทคนิค พลาสมาวิทยุภาคของเหลวในสารละลายกรดอะซิติกความเข้มข้น 0.5% โดยน้ำหนัก โดยใช้ขั้วอิเล็กโทรดชนิดต่างๆ และความถี่ของพลาสมา 15-30 กิโลเฮิร์ตซ์

Reaction Time (min)	Molecular weight (Da) (PDI)				
	Types of electrodes (Applied pulse frequency)				
	W (15 kHz)	Cu (15 kHz)	Fe (15 kHz)	Fe (22.5 kHz)	Fe (30 kHz)
0	$1.3 \times 10^4$ (3.5) <sup>b</sup>	$1.3 \times 10^4$ (3.5)	$1.3 \times 10^4$ (3.5)	$1.3 \times 10^4$ (3.5)	$1.3 \times 10^4$ (3.5)
60	$8.7 \times 10^3$ (2.9)	$6.2 \times 10^3$ (3.0)	$4.1 \times 10^3$ (2.8)	$3.0 \times 10^3$ (3.5)	$2.6 \times 10^3$ (3.5)
120	$6.4 \times 10^3$ (2.9)	$4.3 \times 10^3$ (2.8)	$2.0 \times 10^3$ (2.5)	$1.5 \times 10^3$ (3.2)	$1.2 \times 10^3$ (3.0)
210	$3.1 \times 10^3$ (2.7)	$2.4 \times 10^3$ (2.5)	$1.3 \times 10^3$ (2.3)	$9.2 \times 10^2$ (2.8)	$6.8 \times 10^2$ (2.7)

<sup>a</sup> รายงานค่าเป็นน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของโคโตซานตัวอย่าง

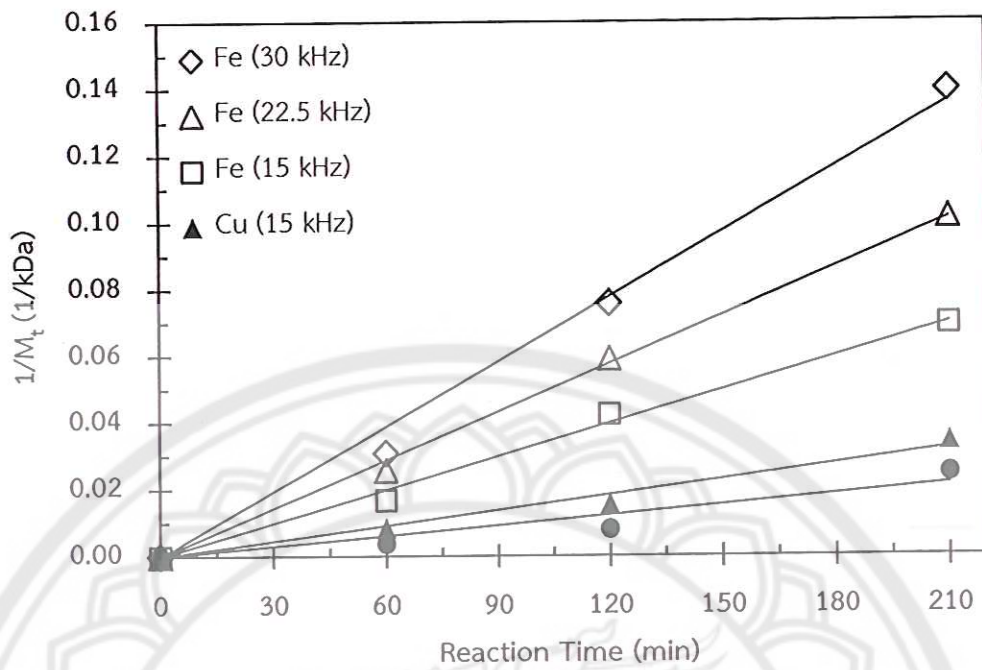
<sup>b</sup> รายงานค่าเป็นค่าการกระจายตัวของโคโตซานตัวอย่าง

#### 4.4 ผลของจลนพลศาสตร์และอัตราการย่อยสลายโคโตซาน

จากการศึกษาจลนพลศาสตร์ของ Chang K.L.B. และคณะ ได้อธิบายสมการเกี่ยวกับการหาอันดับการเกิดปฏิกิริยาและค่าคงที่อัตราการย่อยสลายโคโตซาน โดยจากสมการ (2.22) สามารถนำผลของน้ำหนักโมเลกุลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GPC มาสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่างเวลาในการเกิดปฏิกิริยากับส่วนกลับของค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย โดยเส้นกราฟที่เกิดขึ้นแสดงเป็นเส้นตรงและมีความชัน ซึ่งความเป็นเส้นตรงของกราฟนั้นแสดงถึงอันดับการเกิดปฏิกิริยาของการย่อยสลายโคโตซานที่เป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง (first-order) และความชันของกราฟที่ได้จะบอกถึงค่าคงที่อัตราการย่อยสลายโคโตซาน ( $k$ ) ซึ่งในการศึกษาปัจจุบันนี้ ได้แสดงผลของการศึกษาจลนพลศาสตร์และอัตราการย่อยสลายโคโตซานดังรูปที่ 4.4 ซึ่งแสดงอันดับการเกิดปฏิกิริยาและค่าคงที่อัตราการย่อยสลายโคโตซานหลังผ่านการทรีตด้วยพลาสมาเป็นเวลา 0-210 นาที พบว่า ค่าคงที่อัตราการย่อยสลายโคโตซานเมื่อใช้ขั้วอิเล็กโทรดทั้งสแตนมีค่า  $3.77 \times 10^{-2}$  ต่อนาที และเมื่อใช้ขั้วอิเล็กโทรดทองแดงและเหล็กมีค่า  $5.66 \times 10^{-2}$  ต่อนาทีและ  $1.22 \times 10^{-1}$  ต่อนาที ตามลำดับ ซึ่งจะเห็นได้ว่าโคโตซานที่ผ่านการทรีตโดยใช้ขั้วอิเล็กโทรดทองแดงและเหล็กมีค่าคงที่อัตราการย่อยสลายมากกว่าการใช้ขั้วอิเล็กโทรดทั้งสแตน ซึ่งสอดคล้องกับรายงานการศึกษาของ Pornsunthorntawe O. และคณะได้



แสดงให้เห็นว่า การใช้โลหะไอออน  $\text{Cu}^{2+}$  และ  $\text{Fe}^{2+}$  เติมในสารละลายโคโคซานส่งผลต่อค่าคงที่อัตราการย่อยสลายโคโคซานอย่างมาก [36] เมื่อพิจารณาผลความถี่พลาสมาที่ส่งผลต่อค่าคงที่อัตราการย่อยสลายโคโคซาน พบว่า เมื่อเพิ่มความถี่พลาสมาส่งผลต่อค่าคงที่อัตราการย่อยสลายโคโคซานมีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งที่ความถี่ 22.5 กิโลเฮิร์ตซ์ และ 30 กิโลเฮิร์ตซ์ มีค่าคงที่อัตราการย่อยสลายโคโคซานเป็น  $1.77 \times 10^{-1}$  ต่อนาที และ  $2.39 \times 10^{-1}$  ต่อนาที ตามลำดับ โดยผลของค่าคงที่อัตราการย่อยสลายโคโคซานแสดงในตาราง 4.2 กับค่า  $R^2$  ที่แสดงความเป็นเส้นตรงของกราฟ ซึ่งถ้าค่า  $R^2$  มีค่าเข้าใกล้ 1 มาก แสดงว่า กราฟมีความเป็นเส้นตรงสูงและชี้ให้เห็นว่า อันดับการเกิดปฏิกิริยาเป็นไปตามสมการที่เลือกใช้คือ ปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง เมื่อพิจารณาจากลำดับการย่อยสลายพบว่า ค่าคงที่อัตราการย่อยสลายโคโคซานโดยใช้ขั้วอิเล็กโทรดเหล็กที่ความถี่ 30 กิโลเฮิร์ตซ์ มีค่าใกล้เคียงกับค่าคงที่การย่อยสลายโคโคซานโดยใช้ขั้วอิเล็กโทรดเหล็กที่ความถี่ 22.5 กิโลเฮิร์ตซ์ ซึ่งมีค่ามากกว่าการใช้ขั้วอิเล็กโทรดเหล็กที่ความถี่ 15 กิโลเฮิร์ตซ์ มีค่ามากกว่าการใช้ขั้วอิเล็กโทรดทองแดงที่ความถี่ 15 กิโลเฮิร์ตซ์ และมีค่ามากกว่าการใช้ขั้วอิเล็กโทรดทั้งสแตนที่ความถี่ 15 กิโลเฮิร์ตซ์มาก ทั้งนี้ในการศึกษาจลนพลศาสตร์ของโคโคซานจะเห็นได้ว่า เส้นกราฟที่แสดงในรูป 4.4 เป็นกราฟเส้นตรง ซึ่งแสดงให้เห็นว่า มีความสอดคล้องกับสมการ (2.22) ที่เป็นสมการในการพิจารณาอันดับการเกิดปฏิกิริยาที่หนึ่ง ดังนั้น สามารถสรุปได้ว่า การศึกษาจลนพลศาสตร์และค่าคงที่อัตราการย่อยสลายโคโคซาน มีอันดับการเกิดปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง และการใช้ขั้วอิเล็กโทรดเหล็กในการทรีตด้วยพลาสมาที่ความถี่ 30 กิโลเฮิร์ตซ์ ให้ผลของค่าคงที่อัตราการย่อยสลายโคโคซานสูงที่สุด ซึ่งชี้ให้เห็นว่า การทรีตด้วยพลาสมาโดยใช้ขั้วอิเล็กโทรดเหล็กที่ความถี่พลาสมาสูงจะมีประสิทธิภาพในการย่อยสลายโคโคซานดีที่สุด และเมื่อทำการเปรียบเทียบผลของค่าคงที่อัตราการย่อยสลายโคโคซานกับงานวิจัยที่ผ่านมาโดยการใช้เทคนิคอื่นๆ พบว่า เทคนิคการใช้เอนไซม์และการใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์มีค่าคงที่อัตราการย่อยสลายโคโคซานเท่ากับ  $10^{-5} - 10^{-4}$  ต่อนาที [12, 37] ส่วนการใช้กระบวนการพลาสมาวิภาคของเหลวโดยการเติมไอออนของเหล็กลงไปในสารละลายโคโคซานแล้วทำการทรีตด้วยพลาสมาที่ความถี่ 15 กิโลเฮิร์ตซ์ มีค่าคงที่อัตราการย่อยสลายโคโคซานเท่ากับ  $8.83 \times 10^{-2}$  ต่อนาที [36] และในการศึกษาปัจจุบัน ได้ทำการย่อยสลายสารละลายโคโคซานโดยใช้ขั้วอิเล็กโทรดเหล็กที่ความถี่พลาสมา 30 กิโลเฮิร์ตซ์ มีค่าคงที่อัตราการย่อยสลายโคโคซานเท่ากับ  $2.39 \times 10^{-1}$  ต่อนาที ซึ่งให้ค่าคงที่อัตราการย่อยสลายโคโคซานสูงที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับงานวิจัยที่ผ่านมา ดังตาราง 4.3



รูปที่ 4.4 อัตราการย่อยสลายโคโคซาน จากการทรีทด้วยเครื่องกำเนิดพลาสมาวิทยุภาคของเหลว

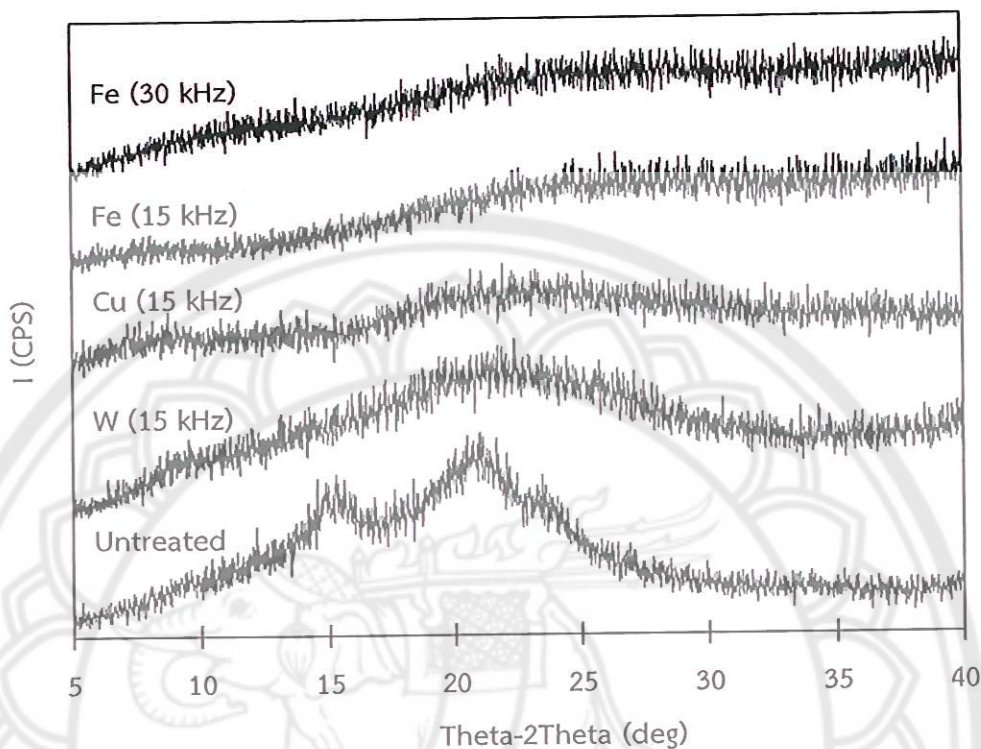
ตาราง 4.2 ค่าคงที่อัตราการย่อยสลายโคโคซานและค่า R<sup>2</sup>

ชนิดของขั้วอิเล็กโทรด/ ความถี่พลาสมา (กิโลเฮิรตซ์)	ค่าคงที่อัตราการย่อยสลายของ โคโคซาน (min <sup>-1</sup> )	ค่า R <sup>2</sup> จากกราฟ (รูปที่ 4.4)
ทั้งสแตน / 15	$3.77 \times 10^{-2}$	0.9038
ทองแดง / 15	$5.66 \times 10^{-2}$	0.9812
เหล็ก / 15	$1.22 \times 10^{-1}$	0.9939
เหล็ก / 22.5	$1.77 \times 10^{-1}$	0.9979
เหล็ก / 30	$2.39 \times 10^{-1}$	0.9926

ตาราง 4.3 ผลของค่าคงที่อัตราการย่อยสลายของโคโตซานเปรียบเทียบกับงานวิจัยที่ผ่านมา

งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	เทคนิคที่ใช้	ค่าคงที่อัตราการย่อยสลายของโคโตซาน (min <sup>-1</sup> )
A.V. Ilyina, et al. (2000) [37]	การใช้เอนไซม์	$10^{-5} - 10^{-4}$
K.L.B. Chang, et al. (2001) [12]	การใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์	$10^{-5} - 10^{-4}$
O. Pornsunthorntawee, et al. (2014) [39]	กระบวนการพลาสมา วิทยุภาคของเหลว (เติมไอออนของเหล็ก ความถี่พลาสมา 15 kHz)	$8.83 \times 10^{-2}$
การศึกษาปัจจุบัน	กระบวนการพลาสมา วิทยุภาคของเหลว (ขั้วอิเล็กโทรดเหล็ก ความถี่พลาสมา 30 kHz)	$2.39 \times 10^{-1}$

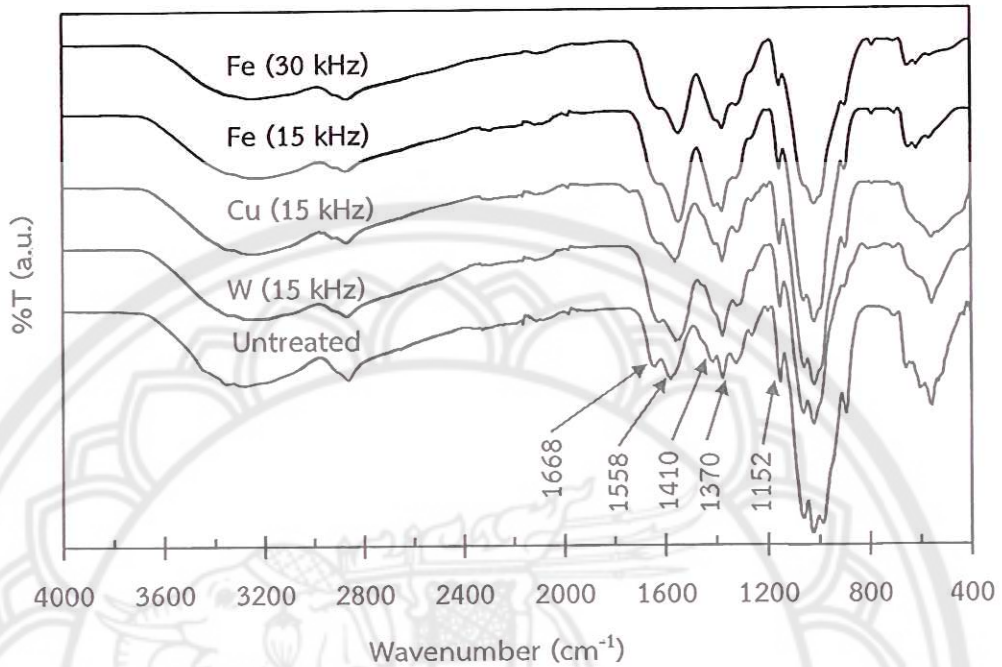
#### 4.5 ผลของพลาสมาวิภาคของเหลวที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างความเป็นผลึกของไคโตซาน



รูปที่ 4.5 แสดงผลของโครงสร้างความเป็นผลึกของไคโตซานที่ตรวจสอบด้วยเทคนิค XRD

จากรูปที่ 4.5 พบว่า ไคโตซานที่ยังไม่ผ่านกระบวนการทรีตด้วยพลาสมาจะแสดงพีคที่ตำแหน่ง 2 Theta เท่ากับ 15.1 และ 21.4 องศา ซึ่งพีคดังกล่าวแสดงความเป็นผลึกของไคโตซาน และหลังจากการทรีตด้วยพลาสมาโดยใช้ขั้วอิเล็กโทรดทั้งสแตนเป็นเวลาดำเนินการ 210 นาที พบว่า พีคที่ตำแหน่ง 2 Theta เท่ากับ 15.1 และ 21.4 องศา มีลักษณะเรียบขึ้น ซึ่งให้เห็นว่า การทรีตด้วยพลาสมาสามารถทำลายโครงสร้างความเป็นผลึกของไคโตซานได้ เมื่อใช้ขั้วอิเล็กโทรดทองแดง พบว่า พีคที่ตำแหน่ง 2 Theta เท่ากับ 15.1 และ 21.4 องศา โครงสร้างของไคโตซานยังคงถูกทำลายเช่นเดิม และเมื่อนำไคโตซานผ่านการทรีตด้วยพลาสมาโดยใช้ขั้วอิเล็กโทรดเหล็ก ที่ความถี่พลาสมา 15 และ 30 กิโลเฮิร์ตซ์ จะเห็นได้ว่า พีคที่ตำแหน่ง 2 Theta เท่ากับ 15.1 และ 21.4 องศา พีคเรียบขึ้นและลดต่ำลงอย่างเห็นได้ชัด ซึ่งจากผลนี้สามารถบอกได้ว่า การทรีตด้วยพลาสมาโดยใช้ขั้วอิเล็กโทรดเหล็กส่งผลกระทบต่อโครงสร้างความเป็นผลึกของไคโตซานมากกว่าขั้วอิเล็กโทรดทั้งสแตนและทองแดง ซึ่งสอดคล้องกับผลของอัตราการย่อยสลายไคโตซาน (รูปที่ 4.4)

#### 4.6 ผลของพลาสมาวิฤภาคของเหลวที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติทางเคมีของไคโตซาน

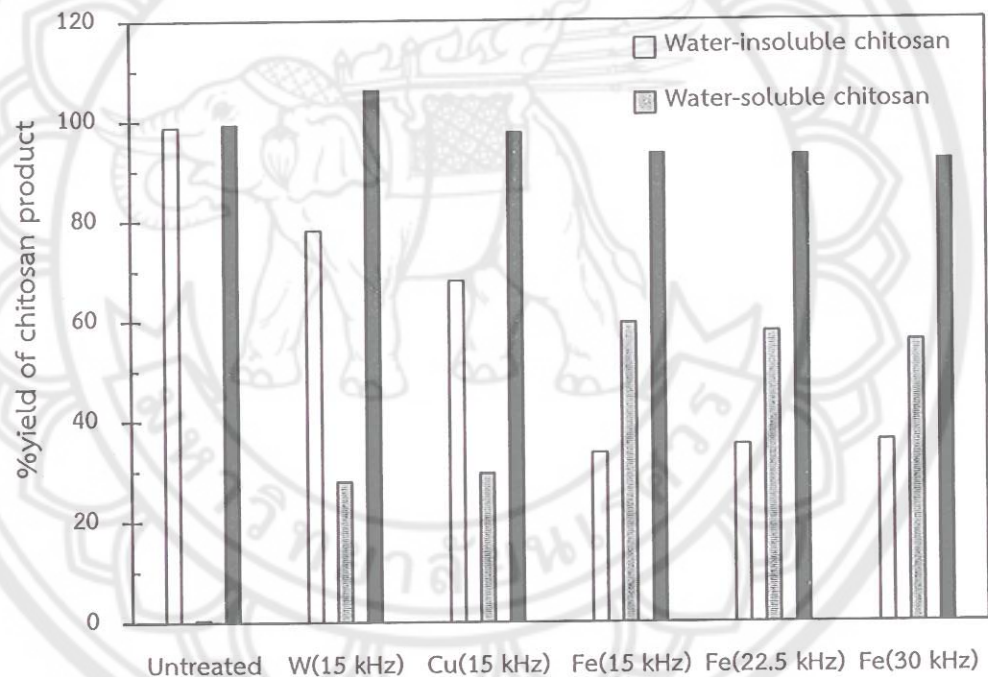


รูปที่ 4.6 ลักษณะโครงสร้างทางเคมีของไคโตซานก่อนและหลังการทรีตด้วยกระบวนการพลาสมาวิฤภาคของเหลวตรวจสอบด้วยเทคนิค FT-IR

จากรูปที่ 4.6 แสดงถึงลักษณะโครงสร้างทางเคมีของไคโตซานก่อนการทรีต และไคโตซานหลังการทรีตที่ความถี่ 15 กิโลเฮิร์ตซ์ ด้วยขั้วอิเล็กโทรดทั้งสแตน ทองแดง เหล็ก และไคโตซานหลังการทรีตด้วยขั้วอิเล็กโทรดเหล็ก ที่ความถี่ 30 กิโลเฮิร์ตซ์ โดยใช้กระบวนการพลาสมาวิฤภาคของเหลว ซึ่งจากรูปแสดงให้เห็นว่า แผ่นฟิล์มของไคโตซานก่อนการทรีตด้วยพลาสมาวิฤภาคของเหลวนั้นแสดงพีคที่ตำแหน่ง 1668 ต่อเซนติเมตร 1558 ต่อเซนติเมตร และ 1152 ต่อเซนติเมตร โดยเป็นพันธะแบบยัด (C=O) พันธะแบบงอ (-NH<sub>2</sub>) และพันธะการเชื่อมโยงไกลโคซิดิก (-C-O-C-) ระหว่างมอนอเมอร์ของไคโตซาน ซึ่งบ่งบอกถึงองค์ประกอบโครงสร้างของไคโตซาน เมื่อผ่านการทรีตด้วยกระบวนการพลาสมาวิฤภาคของเหลวโดยใช้ขั้วอิเล็กโทรดชนิดต่างๆ พบว่า พีคที่ได้ส่วนใหญ่ก็มีลักษณะเหมือนกับพีคของไคโตซานก่อนการทรีตด้วยพลาสมา แสดงให้เห็นว่า โครงสร้างพอลิแซคคาไรด์ของไคโตซานยังคงอยู่

ดังนั้น สามารถสรุปได้ว่า การย่อยสลายไคโตซานด้วยกระบวนการพลาสมาวิทยุภาคของเหลว โดยใช้ขั้วอิเล็กโทรดต่างๆ ส่งผลต่อน้ำหนักโมเลกุลของไคโตซานเพียงอย่างเดียว แต่ไม่ส่งผลทำให้โครงสร้างทางเคมีของไคโตซานเปลี่ยนแปลงไป อย่างไรก็ตาม ความแตกต่างของไคโตซานก่อนการทรีทและหลังการทรีทมีค่าแตกต่างกันในช่วงคลื่น 1600 ถึง 1300 ต่อเซนติเมตร คือ จุดยอดในช่วงคลื่น 1410 ต่อเซนติเมตร และที่ช่วงคลื่น 1370 ต่อเซนติเมตร ซึ่งให้เห็นว่า พันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุลและพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลของไคโตซานหลังผ่านการทรีทด้วยกระบวนการพลาสมาวิทยุภาคของเหลวถูกทำให้ลดลง และมีความเป็นผลึกลดลงด้วย

#### 4.7 ผลการตรวจวัดผลิตภัณฑ์ไคโตซานที่ละลายน้ำและไม่ละลายน้ำ



รูปที่ 4.7 ร้อยละผลผลิตของไคโตซานที่ละลายน้ำและไม่ละลายน้ำและผลรวมของร้อยละผลผลิตของไคโตซาน

จากรูปที่ 4.7 พบว่า ร้อยละผลผลิตของไคโตซานที่ละลายน้ำ ซึ่งผ่านการทรีทโดยใช้ขั้วอิเล็กโทรดทั้งสแตนเลสและทองแดง มีค่าร้อยละ 26 และ 30 ตามลำดับ และพบว่า การทรีทโดยใช้ขั้วอิเล็กโทรดเหล็กให้ร้อยละผลผลิตของไคโตซานที่ละลายน้ำสูงสุด คือ ร้อยละ 60 ซึ่งผลดังกล่าว

ชี้ให้เห็นว่า กระบวนการพลาสมาวิภาคของเหลวสามารถเพิ่มร้อยละผลผลิตของไคโตซานที่ละลายน้ำได้ แต่อย่างไรก็ตาม สารละลายไคโตซานหลังผ่านการทรีทแล้วยังมีส่วนที่ไม่ละลายน้ำอยู่ ทั้งนี้ เพราะว่าการตัดสายโซ่โมเลกุลไคโตซานที่ไม่สม่ำเสมอและไม่เฉพาะเจาะจง โดยพิจารณาจากค่าการกระจายตัวของไคโตซาน (ตารางที่ 4.1) พบว่า การทรีทโดยใช้ซัลโฟเล็กโตรดทั้งสแตน ทองแดง และเหล็ก มีค่าการกระจายตัวของไคโตซานเป็น 2.7 2.5 และ 2.3 ตามลำดับ ชี้ให้เห็นว่า ไคโตซานน้ำหนักโมเลกุลต่ำมีการกระจายตัวไม่สม่ำเสมอ เนื่องจากค่าการกระจายตัวที่ดีต้องมีค่าเท่ากับ 1 เมื่อพิจารณาผลของการเพิ่มความถี่พลาสมาในการทรีท พบว่า การเพิ่มความถี่พลาสมานั้นไม่ส่งผลต่อร้อยละผลผลิตของไคโตซานที่ละลายน้ำ ซึ่งชี้ให้เห็นว่า การเพิ่มความถี่พลาสมาส่งผลต่ออัตราการย่อยสลายของไคโตซานแต่ไม่ส่งผลต่อร้อยละผลผลิตของไคโตซาน



## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการทดลอง

ในการศึกษานี้ เป็นการนำสารละลายเบตาโคโตซานมาทรีทด้วยระบบพลาสมาวิทยุภาคของเหลว พบว่า น้ำหนักโมเลกุลของโคโตซานลดลงเมื่อเพิ่มเวลาในการทรีทเมื่อเปรียบเทียบกับโคโตซานที่ไม่ผ่านการทรีท และพบว่าชนิดของขั้วอิเล็กโทรดและความถี่พลาสมาส่งผลต่ออัตราการย่อยสลายโคโตซานเป็นอย่างมาก โดยขั้วอิเล็กโทรดเหล็กกับความถี่พลาสมาสูงช่วยส่งเสริมให้อัตราการย่อยสลายของโคโตซานสูงขึ้น โดยกระบวนการย่อยสลายของโคโตซานด้วยระบบพลาสมาวิทยุภาคของเหลวมีผลต่อน้ำหนักโมเลกุลและโครงสร้างความเป็นผลึกแต่ไม่ส่งผลต่อโครงสร้างทางเคมีของโคโตซาน นอกจากนี้ยังพบว่า การย่อยสลายโคโตซานด้วยกระบวนการพลาสมาวิทยุภาคของเหลวโดยใช้ขั้วอิเล็กโทรดเหล็กให้ร้อยละผลผลิตของผลิตภัณฑ์โคโตซานที่ละลายน้ำได้สูงที่สุด เมื่อเทียบกับการทรีทด้วยขั้วอิเล็กโทรดทั้งสแตนเลสและทองแดง สำหรับการศึกษาจากนพลศาสตร์มีอันดับการเกิดปฏิกิริยาเป็นอันดับที่หนึ่ง และการทรีทโดยใช้ขั้วอิเล็กโทรดเหล็กที่ความถี่พลาสมา 30 กิโลเฮิร์ตซ์ส่งผลให้มีค่าคงที่อัตราการย่อยสลายโคโตซานสูงที่สุดคือ  $2.39 \times 10^{-1}$  ต่อนาที ดังนั้น ผลที่ได้นี้ชี้ให้เห็นว่าการใช้ขั้วอิเล็กโทรดเหล็กที่ความถี่พลาสมาสูง เหมาะสำหรับการย่อยสลายของโคโตซานด้วยกระบวนการพลาสมาวิทยุภาคของเหลว

#### 5.2 ข้อเสนอแนะ

การศึกษากการย่อยสลายโคโตซานด้วยกระบวนการพลาสมาวิทยุภาคของเหลว ถึงแม้ว่าโคโตซานน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่เตรียมได้มีความสามารถในการละลายน้ำเพิ่มขึ้นมากกว่าร้อยละ 50 โดยใช้ระยะเวลาในการย่อยสลายสั้น แต่อย่างไรก็ตามในการศึกษาครั้งต่อไปควรเพิ่มเติมการวิเคราะห์ต้นทุนที่ใช้ในการเตรียมโคโตซานน้ำหนักโมเลกุลต่ำและมีความสามารถในการละลายน้ำสูง



## เอกสารอ้างอิง

- [1] Shahidi F., Arachchi J.K.V., Jeon Y.J., Food applications of chitin and chitosans. *Trends. Food. Sci. Technol.* 1990; 10(2):37-51.
- [2] Kumar M.N.V.R., A review of chitin and chitosan applications. *React. Funct. Polym.* 2000; 46(1):1-27.
- [3] Dodane V., Vilivalam V.D., Pharmaceutical applications of chitosan. *Pharm. Sci. Technol. Today* 1998; 1(6):246-253.
- [4] Li J., Du Y., Yang J., Feng T., Li A., Chen P., Preparation and characterization of low molecular weight chitosan and chito-oligomers by a commercial enzyme. *Polym. Degrad. Stabil.* 2005; 87:441-448.
- [5] Tangsadthakun C., Kanokpanont S., Sanchavanakit N., Pichyangkura R., Banaprasert T., Tabata Y., Damrongsakkul S., The influence of molecular weight of chitosan on the physical and biological properties of collagen/chitosan scaffolds. *J. Biomat. Sci-Polym E.* 2008; 15:147-163.
- [6] Richardson S.C.W., Kolbe H.V.J., Duncan R., Potentials of low molecular mass chitosan as a DNA delivery system. biocompatibility, body distribution and ability to complex and protect DNA. *Int. J. Pharm.* 1999; 178:231-243.
- [7] Kondo Y., Nakatani A., Hayashi K., Ito M., Low molecular weight chitosan prevents the progression of low dose streptozotocin induced slowly progressive diabetes mellitus in mice. *Biol. Pharm. Bull.* 2000; 23(12):1458-1464.
- [8] Wenshui X., Ping L., Jiali Z., Jie C., Biological activities of chitosan and chitooligosaccharides. *Food Hydrocolloids.* 2011; in press.
- [9] Ratanavaraporn J., Kanokpanont S., Tabata Y., Damrongsakkul S., Growth and osteogenic differentiation of adipose-derived and bone marrow-derived stem cells on chitosan and chitooligosaccharide films. *Carbohydr. Polym.* 2009; 78:873-878.
- [10] Kittur F.S., Vishu Kumar A.B., Tharanathan R.N., Low molecular weight chitosans-

preparation by depolymerization with *Aspergillus niger* pectinase, and characterization. *Carbo. Hydr. Res.* 2003; 338(12):1283-90.

- [11] Xie Y., Hu J., Wei Y., Hong X., Preparation of chitooligosaccharides by the enzymatic hydrolysis of chitosan. *Polym. Degrad. Stabil.* 2009; 94:1895-1899.
- [12] Chang K.L.B., Tai M.C., Cheng F.H., Kinetics and products of the degradation of chitosan by hydrogen peroxide. *J.Agric.Food Chem.* 2001; 49:4845-4851.
- [13] Takai O., Solution plasma processing (SPP). *Pure Appl. Chem.* 2008; 80:2003-2011.
- [14] Baroch P., Anita V., Saito N., Takai O., Bipolar pulsed electrical discharge for decomposition of organic compounds in water. *J. Electrostat.* 2008; 66:294-299.
- [15] Prasertsung I., Damrongsakkul S., Terashima C., Saito N., Takai O., Preparation of low molecular weight chitosan using solution plasma system. *Carbohydrate Polymers.* 2012; 87:2745-2749.
- [16] Prasertsung I., Damrongsakkul S., Saito N., Degradation of  $\beta$ -chitosan by solution plasma process. *Polymer Degradation and Stability* 2013; 98:2089-2093.
- [17] Riaudo M., Chitin and chitosan: Properties and applications. *Prog. Polym. Sci.* 2006; 31:603-632.
- [18] Czechowska-Biskup R., Arosinska D., Rokita B., Ulanski P., Rosiak J.M., Determination of degree of deacetylation of chitosan comparison of methods. *Progress on chemistry and application of chitin and its derivatives* 2012; 72: 5-20.
- [19] Suphavananusorn P., Chitosan coating effects on postharvest quality of tangerine fruit cv. Sai Nam Pung 2005; ISBN 974-9885-77-5.
- [20] Potocký Š., Saito N., Takai O., Needle electrode erosion in water plasma discharge. *Thin Solid Films.* 2009; 518:918-923.
- [21] Kung J., Li O.L., Saito N., Synthesis of structure-controlled carbon nano spheres by solution plasma process. *Carbon* 2013; 60:292-298.

- [22] Reha K.T., Tracey J., Romon M.B., Atomic emission of anhydrous hydrogen bromide: spectra from 200 to 900 nm by sealed inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B* 1997; 52:2103-2113.
- [23] Eduardo S.C., Margaretha T.C. de Loos-Vollebregt, Adilson J.C., Frank V., Determination of trace elements in biodiesel and vegetable oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry following alcohol dilution. *Spectrochimica Acta Part B* 2011; 66: 733-739.
- [24] Bing S., Masayuki S., Sid J.C., Optical study of active species produced by a pulsed streamer corona discharge in water. *Journal of Electrostatics* 1997; 39: 189-202.
- [25] รศ.ดร.จตุพร วุฒิกนกกาญจน์ คณะพลังงาน สิ่งแวดล้อมและวัสดุ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี. เอกสารประกอบการสอนวิชา MTT656 Polymer Characterization and Analysis.
- [26] Morris G.A., Castile J., Smith A., Adams G.G., Harding S.E., Macromolecular conformation of chitosan in dilute solution: a new global hydrodynamic approach. *Carbohydrate Polymers* 2009; 76:616-21.
- [27] Pasch H., Trathnigg B., HPLC of Polymers. Springer 1999: p 15.
- [28] [www.mfu.ac.th](http://www.mfu.ac.th), 2015
- [29] [www.sec.psu.ac.th](http://www.sec.psu.ac.th), 2015
- [30] Huang Q.Z., Wang S.M., Huang J.F., Zhuo L.H., Guo Y.C., Study on the heterogeneous degradation of chitosan with hydrogen peroxide under the catalysis of phosphotungstic acid. *Carbohydrate Polymer* 2007; 68:761-765.
- [31] Jayakumar R., New N., Tokura S., Tamura H., Sulfated chitin and chitosan as novel biomaterials 2007; 40:175-181.
- [32] Morris G.A., Castile J., Smith A., Adams G.G., Harding S.E., The kinetics of chitosan depolymerisation at different temperatures. *Polymer Degradation and Stability* 2009; 98:1344-1348.

- [33] Jayakumar R., Menon D., manzoor K., Nair S.V., Tamura H., Biochemical applications of chitin and chitosan based nanomaterials-A short review. *Carbohydrate Polymers* 2010; 82:227-232.
- [34] Wu S., Preparation of water soluble chitosan by hydrolysis with comercial  $\alpha$ -amylase containing chitosanase activity. *Food Chemistry* 2011; 128:769-772.
- [35] Xai Z., Wu S., Chen J., Preparation of water soluble chitosan hydrolysis using hydrogen peroxide. *International of Biological Marcromolecules* 2013; 59:242-245.
- [36] Pornsunthorntawee O., Katepetch C., Vanichvattanadecha C., Saito N., Rujiravanit R., Depolymerization of chitosan-metal complexes via solution plasma technique. *Carbohydrate polymers* 2014; 102:504-512.
- [37] Ilyina A.V., Tikhonov V.E., Albulov A.I., and Varlamov V.P., Enzymic preparation of acid-free-water-soluble chitosan. *Process Biochem.* 2000; 35: 563-568
- [38] Harish Prashanth K.V., and Tharanathan R.N., Chitin/Chitosan: Modifications and their unlimited application potential-An overview. *Trens. Food Sci. Tech.* 2007; 18: 117-131
- [39] Sarahney H., Mao X., and Alshawabkeha A.N., Role of iron anode oxidation on transformation of chromium by Electrolysis. *Electrochim Acta.* 2012; 86: 96-101

ภาคผนวก

บทความสำหรับการเผยแพร่

**Influences of Solution Plasma Conditions on Degradation Rate and Properties of Chitosan**

Tantiplapol T.<sup>1</sup>, Singsawat Y.<sup>1</sup>, Narongsil N.<sup>1</sup>, Damrongsakkul S.<sup>2,3</sup>, Saito N.<sup>4</sup>, and Prasertsung I.<sup>1,3\*</sup>

<sup>1</sup>Chemical Engineering Program, Department of Industrial Engineering, Faculty of Engineering, Naresuan University, Phitsanulok 65000, Thailand

<sup>2</sup>Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

<sup>3</sup>Plasma Technology and Nuclear Fusion Research Unit, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

<sup>3</sup>Reaction Kinetics and Dynamics Research Group, Department of Materials, Physics and Energy Engineering, Graduate School of Engineering, Nagoya University, Furocho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603, Japan

\*Corresponding author. Tel.: +66-5-5964245; Fax: +66-5-5964256. E-mail address: [isarawutp@nu.ac.th](mailto:isarawutp@nu.ac.th)

## Abstract

In this work, the effects of solution plasma conditions on the degradation rate and properties of chitosan are investigated. Various types of electrodes including tungsten (W), copper (Cu), and iron (Fe) were used. The treatment time and the applied pulse frequency of the bipolar supply varied from 0 to 210 minutes and 15 to 30 kHz, respectively. The plasma-treated chitosan was characterized by GPC, XRD, FT-IR, and fractionation analysis. The results showed that after plasma treatment for 210 minutes, the molecular weight of chitosan decreased remarkably, when compared to those of untreated samples. The plasma treatment of chitosan using Fe electrode and high pulse frequency strongly promoted the degradation rate of chitosan. The XRD analysis showed that the crystallinity of plasma-treated chitosan was destroyed. FT-IR analysis revealed that the chemical structure of chitosan was not changed by solution plasma treatment. Solution plasma treatment of chitosan using an Fe electrode provided the highest %yield of water-soluble chitosan.

## Keywords

Solution Plasma Process; Chitosan; Degradation rate

## 1. Introduction

Chitosan, the deacetylated derivative of chitin, is one of the abundant, nontoxic, renewable, biodegradable polymers. It is composed of  $\beta$ -1,4-linked 2-amino-2-deoxy-D-glucopyranose (GlcN) and 2-acet-amido-2-deoxy-D-glucopyranose (GlcNAc) units and widely presented in exoskelatons of shellfish and insect (Shahidi et al., 1999; Jayakumar et al., 2010; Jayakumar et al., 2011). Therefore, chitosan has received much attention for various applications such as food, pharmaceutics, biomaterials, drug delivery, medicine and cosmetics. However, the high molecular weight, high viscosity, and low solubility in water of chitosan derived from chitin are the main problems and restrict its application. Several techniques including chemical, physical and enzymatic treatment have already been performed to degrade the high molecular weight chitosan into low molecular weight chitosan (LMWC) which exhibits water solubility, bioactivities including antitumor, antimicrobial as well as anti-inflammatory properties (Yue et al., 2008; Xie et al., 2009; Choi et al., 2002; Chang et al., 2001). Among these techniques, enzymatic treatment is an effective process to achieve LMWC. However, the main drawbacks of this process are low production yield and slowly enzymatic reaction. In addition, since it is operated under mild conditions and requires multiple steps, especially enzyme preparation and product purification, therefore, this process is considered as the complicated and high cost process.

Electrical discharge in the liquid phase is known as "Solution plasma process (SPP)", and has recently been proposed to be an effective process. Currently, SPP has received much attention for various applications such as carbon material synthesis, surface modification of polymers, wastewater treatment, and degradation of organic compounds (Takai, 2008). An important advantages of SPP is the production of

highly active species especially hydroxyl radicals (OH<sup>•</sup>) is obtained (Potocký et al., 2009; Prasertsung et al., 2011; Prasertsung et al., 2013). Moreover, since the solution plasma is generated under mild conditions and not involved any strong chemical reagents, therefore the removal of chemical residue is not required. The present study was aimed to study the effects of SPP conditions on the degradation rate and properties of the degraded chitosan product. For this purpose, the degradation of  $\beta$ -chitosan was carried out by SPP with different types of electrodes and the applied pulse frequency. The degradation rate of chitosan was calculated by kinetic study. The properties of chitosan including the molecular weight, chemical structure, crystal structure and solubility were investigated. The properties of degraded products were characterized by GPC, FT-IR, and XRD. Moreover, the water solubility of degraded product was then determined by fractional analysis.

## 2. Materials and Methods

### 2.1 Materials

$\beta$ -Chitosan was prepared according to a procedure similar to that described by Sashiwa *et al.* (Sashiwa et al., 2003). In short, the ground squid pen was soaked in 2 N NaOH solution overnight to deproteinize. The deproteinized product were then treated with a similar solution at 100°C for 4 h followed by excessive washing with distilled water to remove more residual protein. The  $\beta$ -chitin samples were deacetylated with 25% NaOH (112.5°C) to achieve  $\beta$ -Chitosan with the degree of deacetylation and average molecular weight of 90% and  $1.3 \times 10^5$  Da, respectively. Acetic acid, acetone, hydrochloric acid, and sodium hydroxide were used as received. All of the chemicals, reagents, and solvents used were of analytical grades. The water used was distilled and deionized.



## 2.2 Solution plasma experiment

$\beta$ -Chitosan was dissolved in 1 M acetic acid to obtain 0.5% w/v chitosan solution and placed in the glass reactor. The setup of solution plasma system, modified from our previous study (Prasertsung et al., 2013), is shown in Figure 1. The solution plasma was operated at atmospheric pressure. The solution plasma was produced at the fixed voltage and pulse width of 1.6 kV and 2  $\mu$ s, respectively. Various types of electrodes including tungsten (W), copper (Cu) and iron (Fe) were used. The applied pulse frequency of bipolar power supply and treatment time of the solution plasma were within the ranges of 15-30 kHz and 0-210 minutes, respectively. The uniformity of chitosan solution to contact with the plasma was controlled using magnetic stirrer. After the plasma treatment of chitosan was completed, the plasma-treated and untreated chitosan were characterized.

## 2.3 Characterization of plasma-treated chitosan

Optical emission spectroscopy (OES) was used to monitor the light emitted from the plasma in the wavelength range of 200–1000 nm. To characterize the species in plasma-treated chitosan solutions, the emission was detected through the quartz glass window with an optical fiber placed 1 mm in front of the glass chamber. Data was acquired with Avantes software (Baroch et al., 2008).

Gel Permeation Chromatography (GPC, Water 600E, Waters, USA) was used to characterize the apparent molecular weights of plasma-treated and untreated chitosan solutions. The ultrahydrogel linear 1 column was used. The concentration of chitosan solutions was 0.4 mg/ml. Eluent and chitosan sample solutions were filtered through 0.45  $\mu$ m Millipore filters. The flow rate was maintained at 0.6 ml/min at 30°C. The pullulans ( $M_w$  5900-708000 Da) were used as standard samples.

The crystal structure of both before and after degradation was characterized by X-ray diffractometer (Shimadzu Lab XRD-6000, Japan). The plasma-treated and untreated chitosan solutions were cast into mold to form thin films. X-ray diffraction patterns of the plasma-treated and untreated chitosan films were measured with a  $\text{CuK}\alpha$  target at 40 kV and 50 mA. The relative intensity was recorded in the scattering range ( $2\theta$ ) of 5-40°.

FT-IR spectroscopy (Digilab, FTS 7000 Series, USA) was used to characterize the chemical composition of plasma-treated and untreated chitosan samples. All of the ATR-FTIR spectra were collected using 64 scans in the range of 4000–400  $\text{cm}^{-1}$  at a resolution of 4  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 2.4 Fractionation of chitosan solution

Fractionation of chitosan solution was conducted in order to determine the amount of water-soluble and water-insoluble chitosan of plasma-treated and untreated samples. In short, the pH of plasma-treated and untreated samples was adjusted to approximately 7.5 using NaOH solution. The precipitated chitosan was then removed by centrifuging at 5,000 rpm for 30 minutes. The obtained sample was coded as the first precipitate (water-insoluble chitosan). The supernatant was then mixed with an equal volume of acetone to give a second precipitate (water-soluble chitosan). The first and second precipitate chitosan samples were dried at 60°C for 24 hr. The % yields of the first and second precipitate were calculated following equation 1:

$$\% \text{yield} = (W_1/W_2) * 100 \quad (1)$$

where  $W_1$  and  $W_2$  are the weights of dried precipitate chitosan and the chitosan added to acetic acid (untreated chitosan), respectively.

### 3. Results and discussion

#### 3.1 The effects of types of electrodes on reactive species generated during plasma treatment

The emission spectra of plasma-treated chitosan solution, determined at a treatment time of 1 min, as a function of type of electrodes compared, are presented in Figure 2. The spectrum of the plasma-treated chitosan solution using W electrode showed strong peaks at wavelengths of 456.0, 656.5, and 777.3 nm, corresponding to  $H\gamma$ -,  $H\alpha$ -, and O-radicals, respectively (Baroch et al., 2008). These reactive species could be generated by the decomposition of water molecules, the medium used in this study, caused by ionic current (Wattanaphanit et al., 2014). After Cu and Fe electrodes were introduced, the additional spectrum peaks were observed. In the case of Cu electrodes, the peaks were present at the wavelengths of 324.5 and 521.8 nm, corresponding to Cu I, while the Fe electrode displayed the peaks at the wavelengths of 259.9 and 425.0 nm, corresponding to Fe II (Chaves et al., 2011; Tepe et al., 1997). The presence of Cu I and Fe II species could be attributed to the erosion of copper and iron particles or ions from each electrode during solution plasma treatment. As previously reported that the erosion resistance of the Cu and Fe electrodes is relatively low compared to that of W, the release of material from electrodes was performed and sputtered by electrolysis (Potocký et al., 2009).

### 3.2 The effects of type of electrodes and pulse frequency on molecular weight and degradation rate of chitosan

Table 1 shows the change in apparent molecular weight and polydispersity index (PDI) of chitosan samples during degradation by solution plasma treatment. From the GPC results, the apparent molecular weight of untreated chitosan was determined to be  $1.3 \times 10^5$  Da. After solution plasma treatment using the W electrode for 210 minutes, the molecular weight of chitosan sample was markedly decreased from the initial value to  $3.1 \times 10^4$  Da. This result corresponded with our previous study and suggested that degradation of chitosan was occurred during plasma treatment. The free radicals such as hydroxyl which is performed during plasma treatment predominantly caused degradation of chitosan (Prasertsung et al., 2011; Prasertsung et al., 2013). After the Cu and Fe electrodes were employed for the degradation of chitosan by solution plasma treatment, the degradation reaction was dramatically enhanced. As shown in Table 1, the molecular weight of the degraded chitosan products was found to be  $2.4 \times 10^4$  Da for Cu electrodes and  $1.3 \times 10^4$  Da for Fe electrodes, respectively. Interestingly, the molecular weight of the degraded chitosan sample treated by solution plasma using Fe electrode was much lower than that of W and Cu electrodes and was considered to be low molecular weight chitosan (molecular weight in the range of 5–20 kDa) (Harish Prashanth & Tharanathan, 2007). A stronger promoting effect from the use of Fe electrodes could be attributed to the iron particle or ion, which was generated by erosion of the iron electrode via electrolysis during plasma treatment, as noted in Figure 2. These particles or ions could be transformed into ferrous ion by oxidation at the electrode during solution plasma treatment as follows (Sarahney et al., 2012):



As previously reported by Chang *et al.* (Chang *et al.*, 2011), the ferrous ion could enhance the Fenton reaction which decomposes the  $\text{H}_2\text{O}_2$  generated in the system during solution plasma treatment and provided high amounts of hydroxyl radicals as follows:



Therefore, the decomposition of  $\text{H}_2\text{O}_2$  by Fenton reaction may also be responsible for a decrease in the molecular weight of degraded products. Moreover, the generated iron particles could react with chitosan to form the chitosan-metal complex by the interaction of OH and  $\text{NH}_2$  groups on the chitosan structure. This led to an enhanced degradation of chitosan, since the polymeric chitosan chain in the chitosan-metal complex was broken down more easily than that of chitosan itself (Pornsunthorntawee *et al.*, 2014).

Considering the effects of pulse frequency on molecular weight reduction, as shown in Table 1, it was observed that the molecular weight of the degraded product decreased with increasing pulse frequency. The molecular weight of chitosan after plasma treatment at the applied pulse frequencies of 15 kHz, 22.5 kHz, and 30 kHz were measured to be  $1.3 \times 10^4$  Da,  $9.2 \times 10^3$  Da, and  $6.8 \times 10^3$  Da, respectively. The greater improvement in the molecular weight reduction at high pulse frequency could be attributed to the energy input increased when the pulse frequency increased, as previously reported by Kang *et al.* (Kang *et al.*, 2013). The increase in energy input

could enhance the amount of hydroxyl radical during solution plasma treatment. This could promote the degradation process of chitosan caused by plasma treatment, resulting in a high rate constant of the degradation reaction.

According to the results of molecular weight reduction, the degradation kinetics was then analyzed based on the relationship between the apparent molecular weight ( $M_w$ ) of the chitosan sample and the reaction time as follows (Pornsunthorntawee et al., 2014):

$$\frac{1}{M_t} = \frac{1}{M_0} + \frac{kt}{M} = \frac{1}{M_0} + k't \quad (5)$$

where  $M_t$  is  $M_w$  of chitosan sample at reaction time ( $t$ ),  $M_0$  is the initial  $M_w$  of the chitosan sample,  $M$  is the molecular weight of the chitosan monomer,  $k$  ( $\text{min}^{-1}$ ) or  $k'$  ( $\text{g mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ) is the degradation rate constant, and  $t$  is the reaction time. Figure 3 shows a linear relationship between the chitosan molecular weight and reaction time for the degradation of chitosan by solution plasma (reaction time between 0 min to 210 min). The  $k$  value of the degradation of chitosan by solution plasma using the W electrode was determined to be  $3.77 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ . After Cu and Fe electrodes were introduced, the  $k$  values of degradation of chitosan were calculated to be  $5.66 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  and  $1.22 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ , respectively. The obtained  $k$  value for the solution plasma treatment using Cu and Fe were higher than for the W electrode. Our results are consistent with those reported by Pornsunthorntawee *et al.*, who studied depolymerization of the chitosan-metal complex via solution plasma. They suggested that the addition of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{2+}$  ions into chitosan solution could strongly promote the degradation rate of chitosan (Pornsunthorntawee et al., 2014). Considering the effect of pulse frequency on degradation rate, it was found that the  $k$  value of chitosan

degradation was increased with increasing pulse frequency. The  $k$  values of chitosan degradation treated by solution plasma at pulse frequency of 22.5 kHz and 30 kHz were calculated to be  $1.77 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$  and  $2.39 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ , respectively. Based on the calculation of  $k$ , the order of degradation reaction of chitosan by solution plasma was evaluated to be Fe at 30 kHz ( $2.39 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ )  $\sim$  Fe at 22.5 kHz ( $1.77 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ )  $>$  Fe at 15 kHz ( $1.22 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ )  $>$  Cu at 15 kHz ( $5.66 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ )  $\gg$  W at 15 kHz ( $3.77 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ). Therefore, our results clarified that the solution plasma treatment using Fe electrode at high pulse frequency is an effective condition for degradation of chitosan. Moreover, the calculated  $k$  of the chitosan degradation by the solution plasma treatment using Fe electrodes was much higher than those previously reported in the literature. For example, the  $k$  value of the enzymatic degradation of chitosan and chitosan degradation in the presence of  $\text{H}_2\text{O}_2$  was reported to be in the range of  $10^{-5}$ – $10^{-4} \text{ min}^{-1}$  (Chang et al., 2001; Ilyina et al., 2000). This was approximately 2–3 orders of magnitude lower than our results.

### 3.3 XRD analysis

The X-ray diffraction patterns of plasma-treated and untreated chitosan are shown in Figure 4. It was observed that the untreated chitosan sample displayed a crystal structure with two characteristic peaks at  $2\theta = 15.1^\circ$  and  $21.4^\circ$ , which is referred to as the mixture of the “tendon hydrate polymorph” and “annealed polymorph” (Ogawa, 1991). After plasma treatment using the W electrode for 210 minutes, the diffraction peak located at a  $2\theta$  of  $15.1^\circ$  disappeared while the peak located at a  $2\theta$  of  $21.4^\circ$  became broader. This suggested that the crystalline region of the chitosan sample was destroyed during plasma treatment. When the Cu electrode was applied, the diffraction peak at  $2\theta$  equal to  $15.1^\circ$  in the XRD patterns of the

degraded chitosan products still disappeared but the peak at a  $2\theta$  of  $20^\circ$  was much broader with a much lower peak intensity. Interestingly, it was observed that after the chitosan was treated with plasma using the Fe electrode at the pulse frequency of 15 kHz and 30 kHz, the diffraction peak located at a  $2\theta$  of  $15.1^\circ$  and  $21.4^\circ$  disappeared. These results revealed that the solution plasma treatment of chitosan using Fe electrodes could disrupt the crystalline structure of the chitosan sample more than W and Cu electrodes. This corresponds to the results regarding the degradation rate of chitosan, as shown in Figure 3. An increase in disruption of the crystal structure of chitosan could improve an accessibility of hydroxyl radicals generated by plasma treatment, which enhanced the degradation process, and finally resulted in an increased degradation rate of chitosan.

#### 3.4 FT-IR spectra

The FT-IR spectra of plasma-treated and untreated chitosan samples are shown in Figure 5. It was demonstrated that the characteristic peaks of untreated chitosan films appeared at  $1668$ ,  $1558$  and  $1152\text{ cm}^{-1}$ , which corresponded to C=O stretching,  $\text{-NH}_2$  bending, and  $\text{-C-O-C-}$  glycosidic linkage between chitosan monomer, respectively (Pornsunthorntawee et al., 2014; Li et al., 2012). After being treated with solution plasma, no additional characteristic peak was observed in the FTIR spectra of the degraded products. The characteristic peaks of plasma-treated chitosan mostly exhibited the same bands as the untreated sample. This indicated that the main polysaccharide structure of degraded chitosan remains unchanged. The degradation of chitosan by solution plasma treatment did not modify the chemical structure of chitosan. However, some differences between the chitosan products treated by solution plasma using Fe electrodes at both pulse frequency of 15 kHz and



30 kHz and untreated chitosan samples were observed in the range of 1300-1600  $\text{cm}^{-1}$ . The bands at 1410  $\text{cm}^{-1}$  (symmetrical deformation of  $\text{CH}_3$  and  $\text{CH}_2$ ) and 1370  $\text{cm}^{-1}$  (bending and stretching of  $\text{CH}_3$  and  $\text{CH}_2$ ) were weakened. This implied that the intermolecular hydrogen bonding of plasma-treated chitosan was decreased. Moreover, its crystallinity was reduced during plasma treatment (Li et al., 2005).

### 3.5 Fractionation of chitosan samples

Figure 6 shows the %yield of water-soluble and water-insoluble, as well as the total %yield, of chitosan samples as a function of type electrode and applied pulse frequency. The %yield of water-soluble chitosan (second precipitate) of the chitosan product after plasma treatment using W and Cu electrodes were measured to be 26% and 30%, respectively. When the Fe electrode was applied, the %yield of water-soluble chitosan increased greatly up to 60%. This result is also consistent with the calculated rate constant of the degradation reaction of the chitosan sample. This revealed that the solution plasma treatment of chitosan using Fe electrodes could induce the degradation of chitosan to obtain the highest amount of water-soluble chitosan products. However, some water-insoluble chitosan samples appeared in the degraded product. This might be a result of the non-uniformity and non-specific cleavage of degradation processes of chitosan by solution plasma treatment. Considering the effect of pulse frequency on chitosan products, it was found that the %yield of water-soluble chitosan products did not change when the pulse frequency was increased. This suggested that an increase in pulse frequency had an effect on the degradation rate but not the degraded chitosan product, i.e. the amount of water-soluble chitosan.

#### 4. Conclusion

In this study, a solution plasma system was introduced to treat  $\beta$ -chitosan solutions. The apparent molecular weight of plasma-treated chitosan solutions was decreased with increasing plasma treatment time, compared to that of an untreated sample. The degradation rate was greatly affected by the types of electrodes and the applied pulse frequency. The plasma treatment of chitosan using Fe electrode and high pulse frequency strongly promoted the degradation rate of chitosan. The degradation process of chitosan caused by plasma treatment has an effect on the molecular weight and crystal structure but not chemical structure of chitosan. We also found that solution plasma treatment of chitosan using Fe electrodes provided the highest %yield of water-soluble chitosan products compared to those W and Cu electrodes. These results implied that the Fe was suitable electrode for degradation of chitosan by solution plasma treatment.

#### Acknowledgements

The solution plasma apparatus supported from EcoTopia Science Institute and the Technology and Department of Materials Engineering, Nagoya University and the financial support from Naresuan University (Grant numbers R2558C057) are gratefully acknowledged.

## References

- Baroch, P., Anita, V., Saito, N., & Takai, O. (2008). Bipolar pulsed electrical discharge for decomposition of organic compounds in water. *J. Electrostat.*, 66, 294-299.
- Chang, K.L.B., Tai, M.C., & Cheng, F.H. (2001). Kinetics and products of the degradation of chitosan by hydrogen peroxide. *J. Agric. Food Chem.*, 49, 4845-4851.
- Chaves, E.S., de Loos-Vollebregt, M.T., Curtius, A.J., & Vanhaecke, F. (2011). Determination of trace elements in biodiesel and vegetable oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry following alcohol dilution. *Spectrochim. Acta B.*, 66, 733-739.
- Choi, S.W., Ahn, J.K., Lee, W.D., Byun, W.M., & Park, J.H. (2002). Preparation of chitosan oligomer by irradiation. *Polym. Degrad. Stabil.*, 78, 533-538.
- Harish Prashanth, K.V., & Tharanathan, R. N. (2007). Chitin/chitosan: Modifications and their unlimited application potential – An overview. *Trens. Food Sci. Tech.*, 18, 117-131.
- Ilyina, A.V., Tikhonov, V.E., Albulov, A.I., & Varlamov, V.P. (2000). Enzymatic preparation of acid-free-water-soluble chitosan. *Process Biochem.*, 35, 563-568.
- Jayakumar, R., Menon, D., Manzoor, K., Nair, S.V., & Tamura, H. (2010). Biomedical applications of chitin and chitosan-based nanomaterials-A Short Review. *Carbohydr. Polym.*, 82(2), 227-232.
- Jayakumar, R., Prabakaran, M., Sudheesh, Kumar, P.T., Nair, S.V., & Tamura, H. (2011). Biomaterials based on chitin and chitosan in wound dressing applications. *Biotechnol. Adv.*, 29(3), 322-337.

- Kang, J., Li, O.L., & Saito, N. (2013). Synthesis of structure-controlled carbon nano spheres by solution plasma process. *Carbon*, 60, 293-298.
- Li, J., Du, Y., Yang, J., Feng, T., Li, A., & Chen, P. (2005). Preparation and characterization of low molecular weight chitosan and chito-oligomers by a commercial enzyme. *Polym. Degrad. Stabil.*, 87, 441-448.
- Li, K., Xing, R., Liu, S., Qin, Y., Meng, X., & Li, P. (2012). Microwave-assisted degradation of chitosan for a possible use in inhibiting crop pathogenic fungi. *Int. J. Biol. Macromol.*, 51, 767-773.
- Ogawa, K. (1991). Effect of heating an aqueous suspension of chitosan on the crystallinity and polymorphs. *Agric. Biol. Chem.*, 55, 2375-2379.
- Pornsunthornatawee, O., Katepetch, C., Vanichvattanadecha, C., Saito, N., & Rujiravanit, R. (2014). Depolymerization of chitosan-metal complexes via a solution plasma technique. *Carbohydr. Polym.*, 102, 504-512.
- Potocký, Š., Saito, N., & Takai, O. (2009). Needle electrode erosion in water plasma discharge. *Thin Solid Films.*, 518, 918-923.
- Prasertsung, I., Damrongsakkul, S., Terashima, C., Saito, N., & Takai, O. (2011). Preparation of low molecular weight chitosan using solution plasma system. *Carbohydr. Polym.*, 87, 2745-2749.
- Prasertsung, I., Damrongsakkul, S., & Saito, N. (2013). Degradation of  $\beta$ -chitosan by solution plasma process. *Polym. Degrad. Stabil.*, 98, 2089-2093.
- Sarahney, H., Mao, X., & Alshawabkeha, A.N. (2012). Role of iron anode oxidation on transformation of chromium by Electrolysis. *Electrochim Acta.*, 86, 96-101.
- Sashiwa, H., Fujishima, S., Yamano, N., Kawasaki, N., Nakayama, A., Muraki, E., Sukwattanasinitt, M., Pichyangkura, R., & Aiba, S. (2003). Enzymatic production of N-acetyl-D-glucosamine from chitin: Degradation study of N-

acetylchitooligosaccharide and the effect of mixing of crude enzyme. *Carbohydr. Polym.*, 51, 391-395.

Shahidi, F., Arachchi, J.K.V., & Jeon, Y.J. (1999). Food applications of chitin and chitosans. *Trends. Food. Sci. Technol.*, 10(2), 37-51.

Takai, O. (2008). Solution plasma processing (SPP). *Pure Appl. Chem.*, 80, 2003-2011.

Tepe, R.K., Jacksier, T., & Barnes, R.M. (1997). Atomic emission of anhydrous hydrogen bromide: spectra from 200 to 900 nm by sealed inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy. *Spectrochim. Acta B.*, 52, 2103-2113.

Watthanaphanit, A., Heo, Y.K., & Saito, N. (2014). Influence of the discharge time of solution plasma process on the formation of gold nanoparticles in alginate matrix. *J. Taiwan Inst. Chem. E.*, 45, 3099-3103.

Xie, Y., Hu, J., Wei, Y., & Hong, X. (2009). Preparation of chitooligosaccharides by the enzymatic hydrolysis of chitosan. *Polym. Degrad. Stabil.*, 94, 1895-1899.

Yue, W., Yoa, P., Wei, Y., & Mo, H. (2008). Synergetic effect of ozone and ultrasonic radiation on degradation of chitosan. *Polym. Degrad. Stabil.*, 93, 1814-1821.

**Figure captions**

- Figure 1. Schematic diagram of solution plasma process.
- Figure 2. OES spectrum of plasma-treated chitosan solution (chitosan concentration and treatment time of 0.5% w/v and 1 min, respectively).
- Figure 3. Linear relationship between the inverse of the molecular weight ( $1/M_t$ ) and the degradation time (t) for the degradation of the chitosan by solution plasma.
- Figure 4. X-ray diffraction patterns of plasma-treated and untreated chitosan.
- Figure 5. FT-IR spectra of plasma-treated untreated and chitosan films.
- Figure 6. %yield of water-insoluble chitosan, water-soluble chitosan, and total yield of degraded products obtained from solution plasma of chitosan.

**Table caption**

- Table 1. Weight average molecular weight ( $M_w$ ) and polydispersity index (PDI) of a chitosan sample after degradation by solution plasma process in a 0.5% (w/v) acetic acid solution using various types of electrodes and applied pulse frequency at 15-30 kHz.

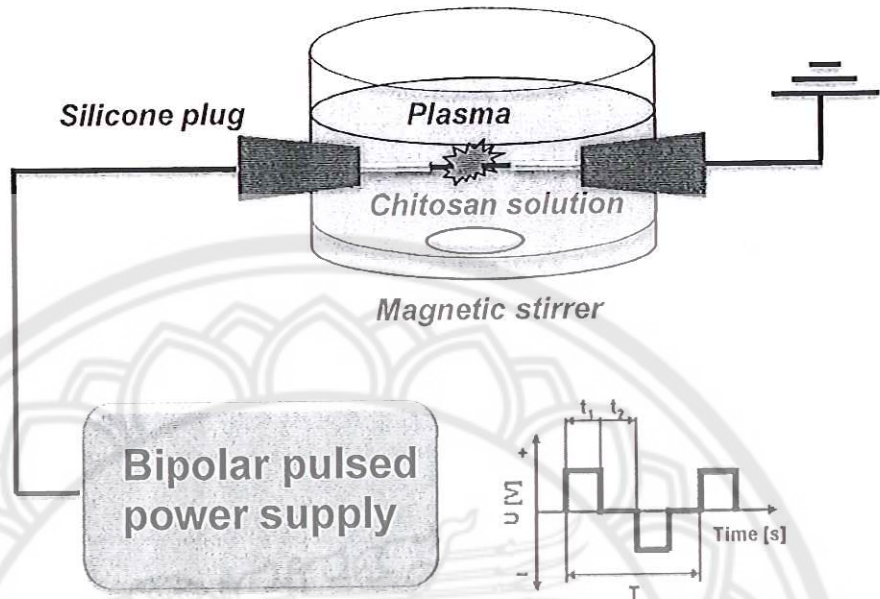
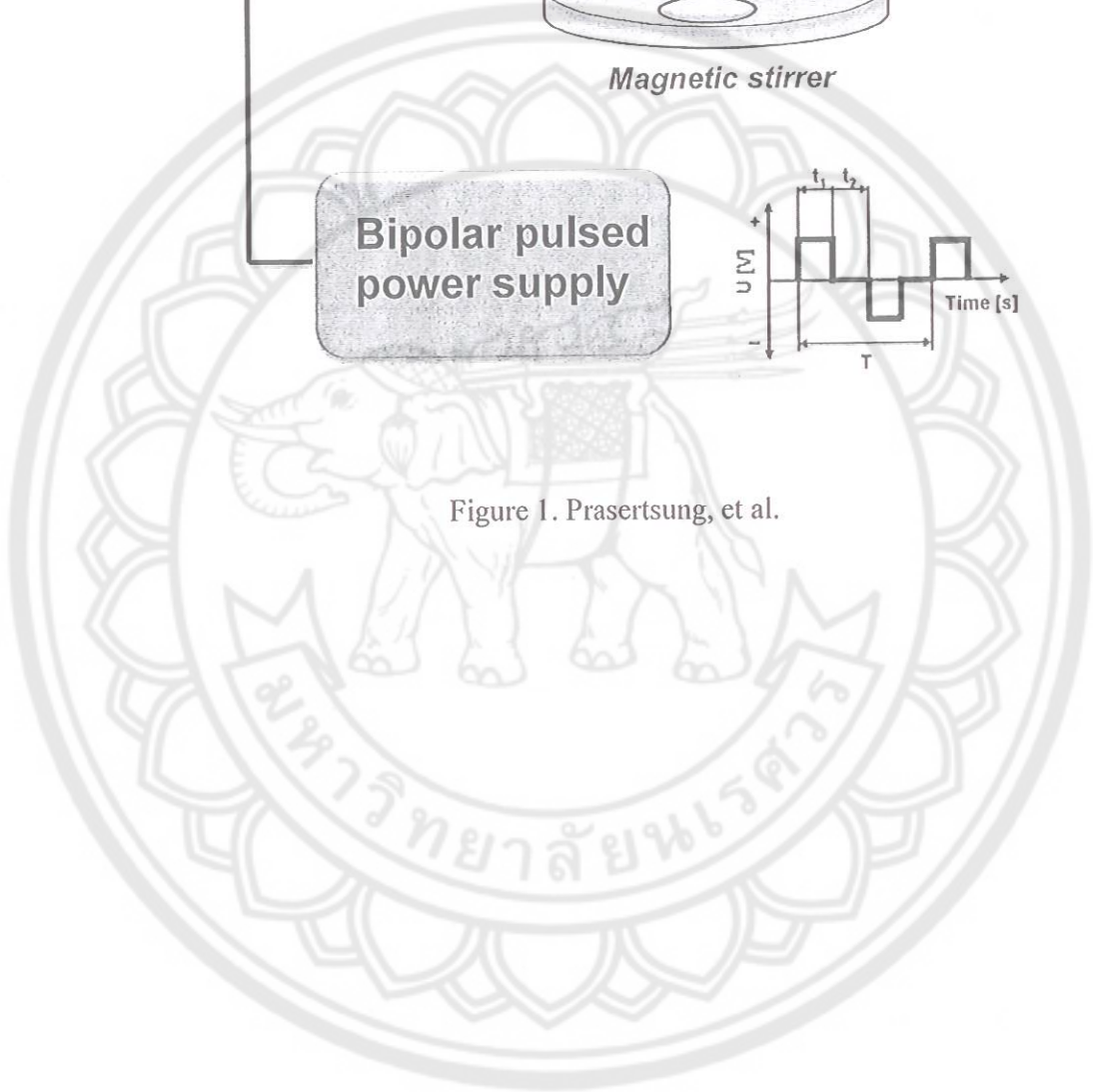


Figure 1. Prasertsung, et al.



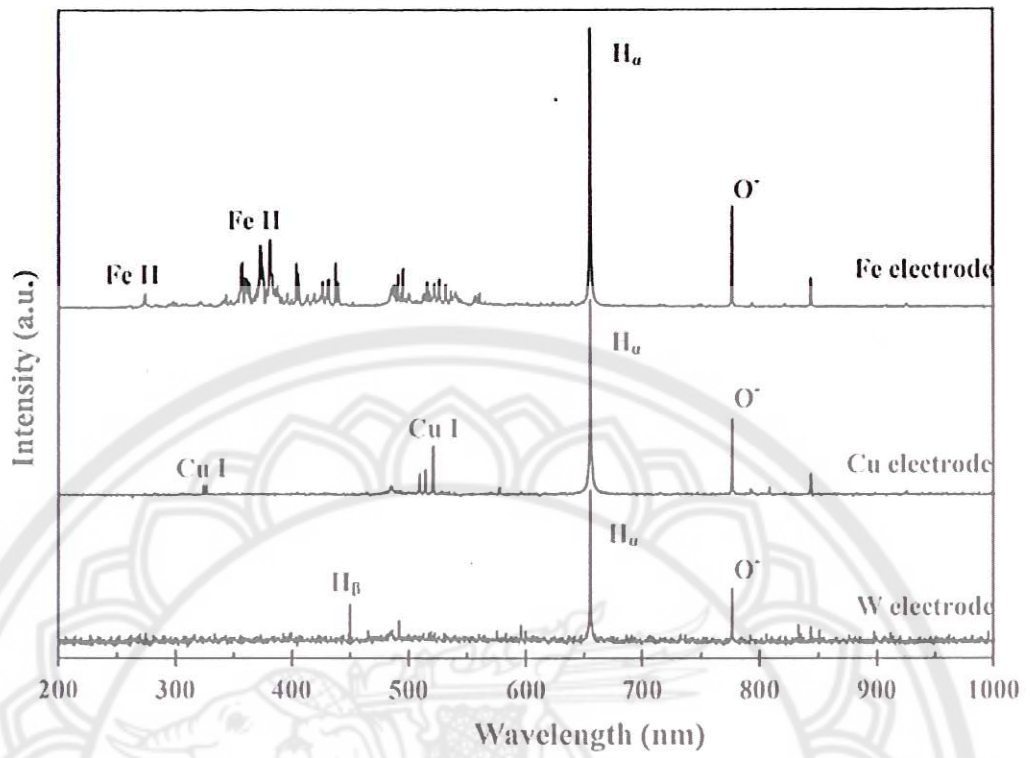
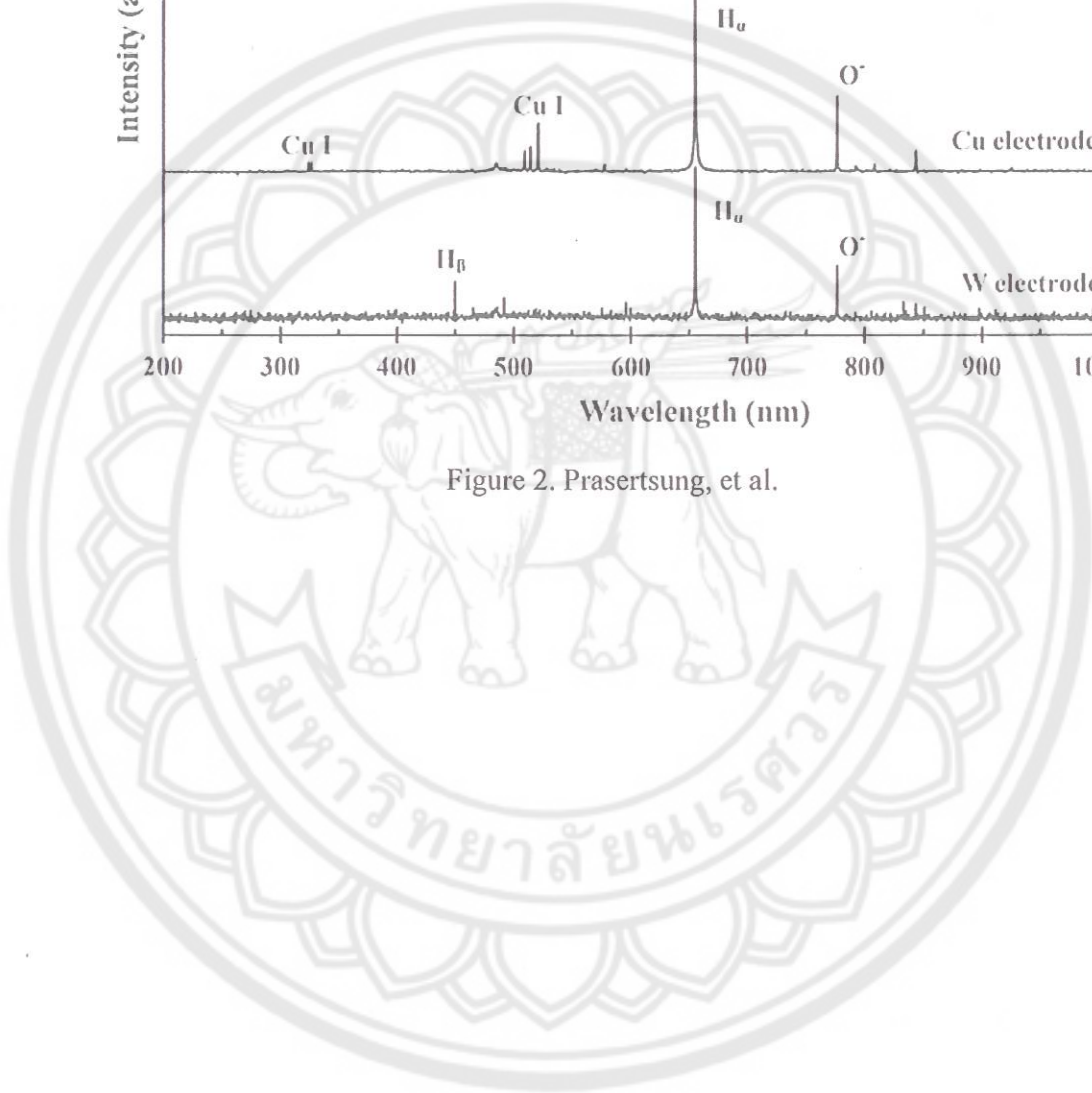


Figure 2. Prasertsung, et al.





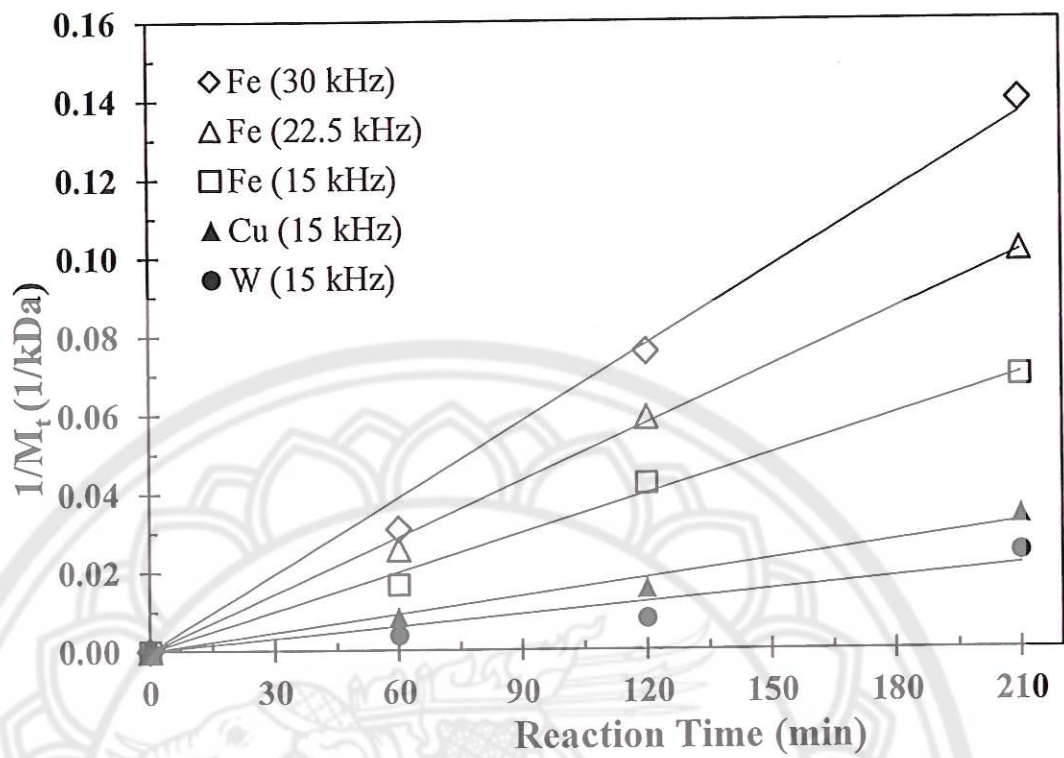
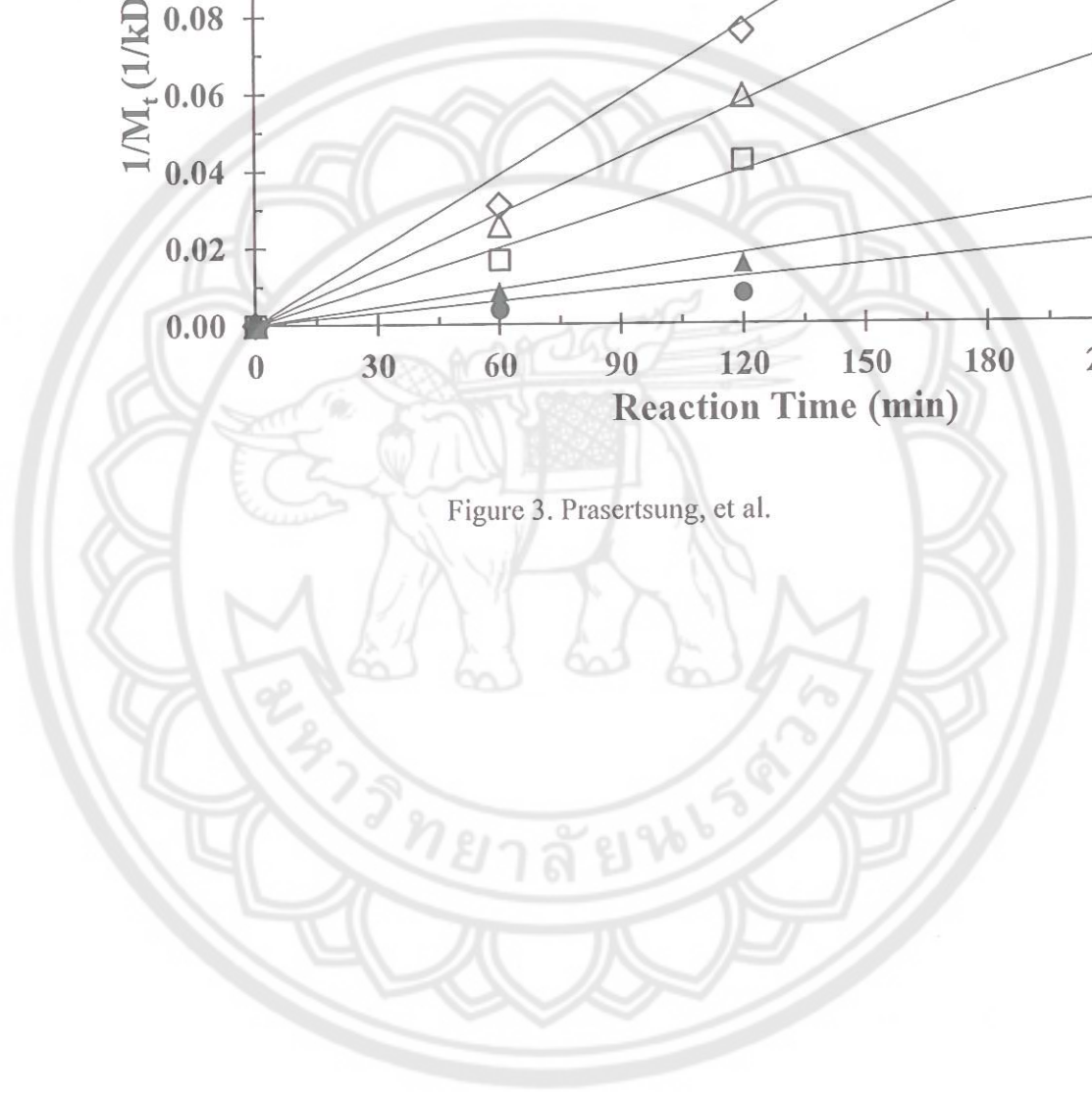


Figure 3. Prasertsung, et al.



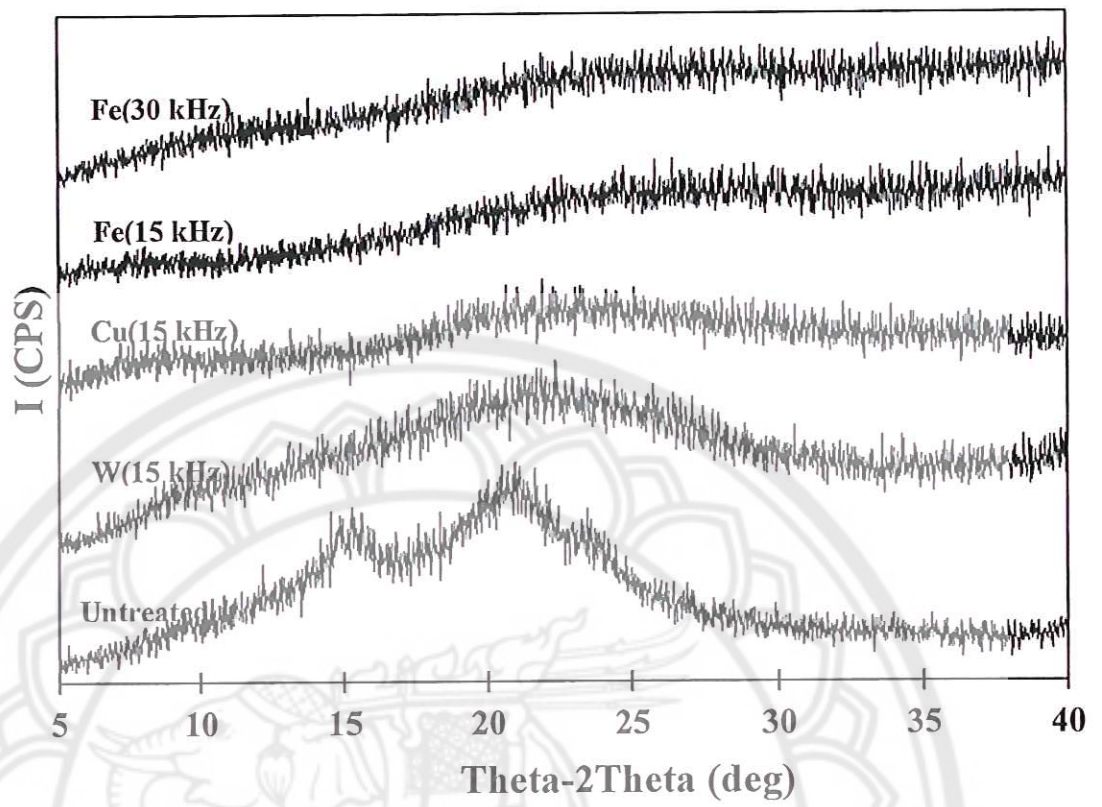
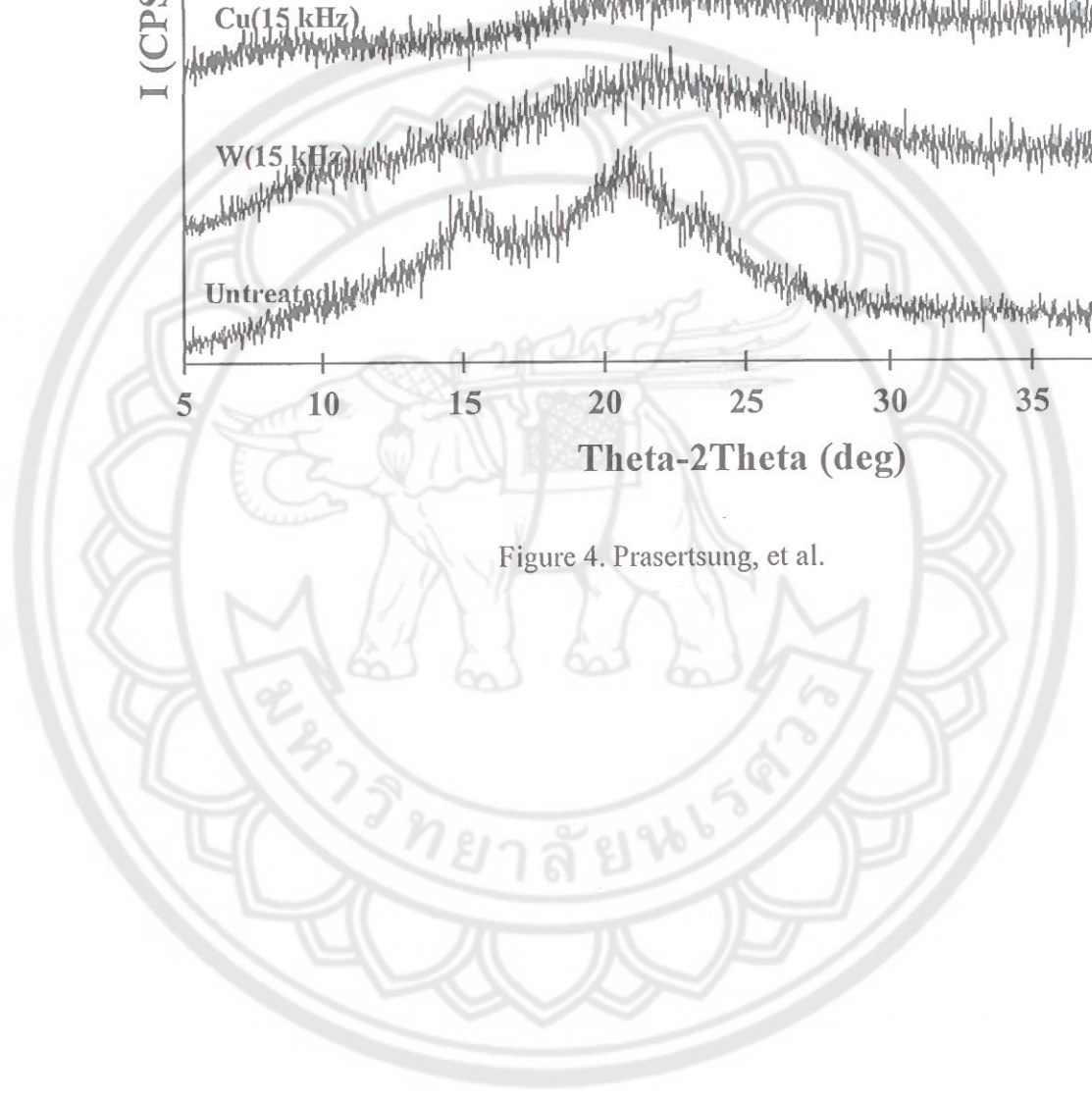


Figure 4. Prasertsung, et al.



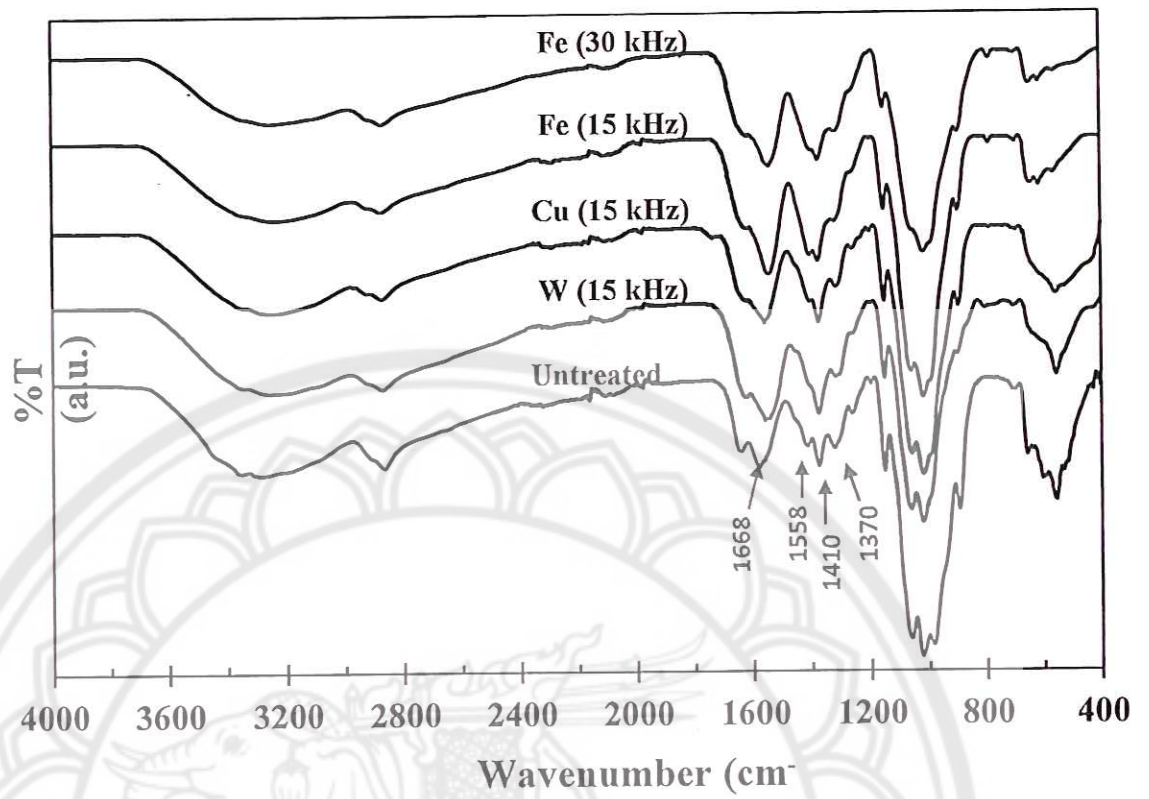
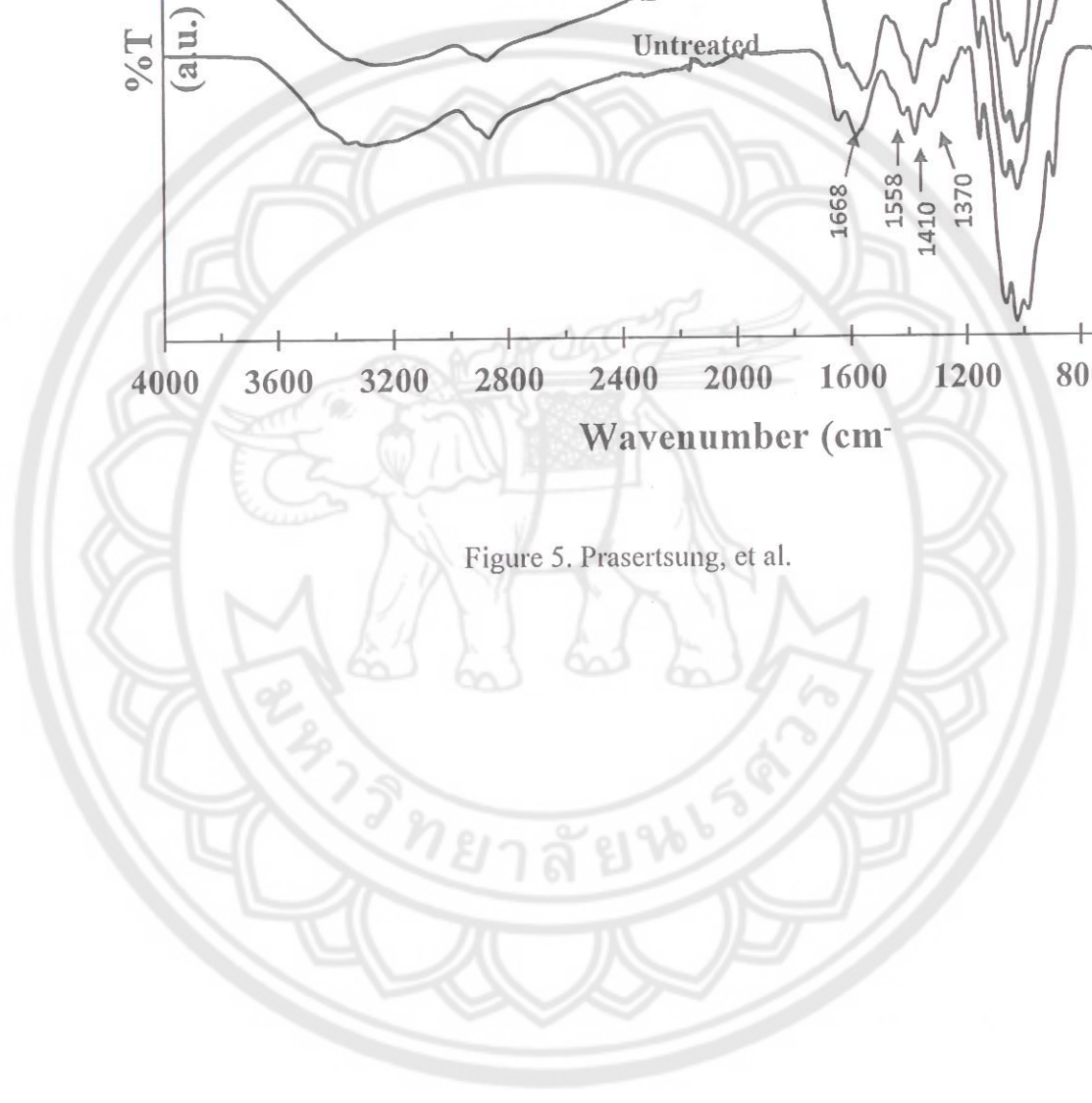


Figure 5. Prasertsung, et al.



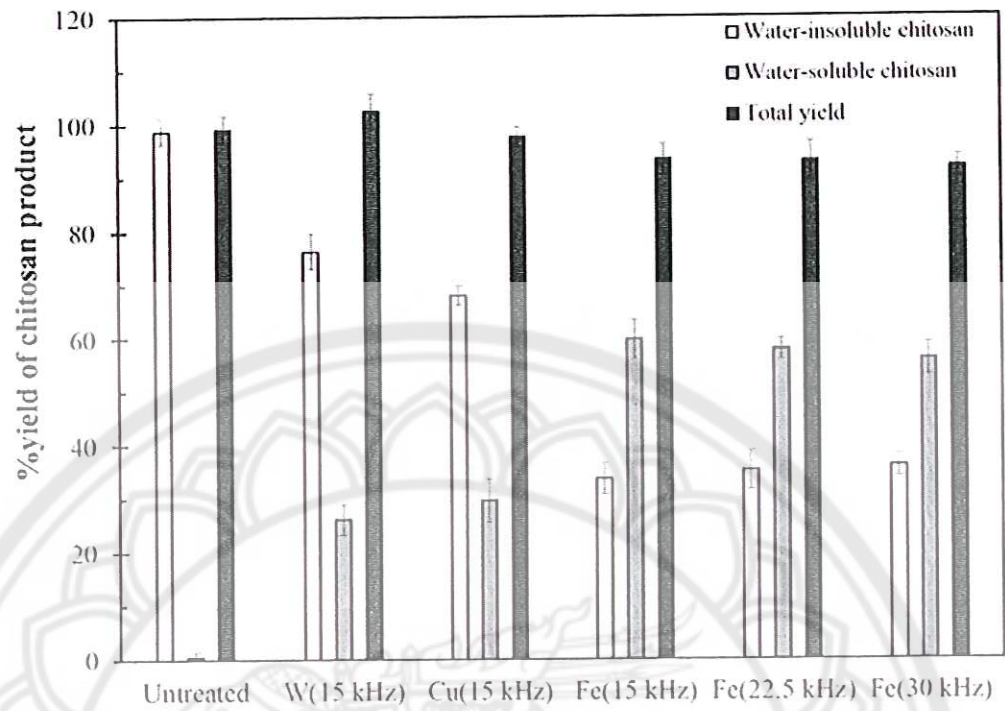


Figure 6. Prasertsung, et al.

Table 1. Prasertsung, et al.

Reaction Time (min)	Molecular weight (Da) (PDI)				
	Types of electrodes (Applied pulse frequency)				
	W (15 kHz)	Cu (15 kHz)	Fe (15 kHz)	Fe (22.5 kHz)	Fe (30 kHz)
0	$1.3 \times 10^5$ (3.5) <sup>a</sup>	$1.3 \times 10^5$ (3.5)	$1.3 \times 10^5$ (3.5)	$1.3 \times 10^5$ (3.5)	$1.3 \times 10^5$ (3.5)
60	$8.7 \times 10^4$ (2.9)	$6.2 \times 10^4$ (3.0)	$4.4 \times 10^4$ (2.8)	$3.0 \times 10^4$ (3.5)	$2.6 \times 10^4$ (3.5)
120	$6.4 \times 10^4$ (2.9)	$4.3 \times 10^4$ (2.8)	$2.0 \times 10^4$ (2.5)	$1.5 \times 10^4$ (3.2)	$1.2 \times 10^4$ (3.0)
210	$3.1 \times 10^4$ (2.7)	$2.4 \times 10^4$ (2.5)	$1.3 \times 10^4$ (2.3)	$9.2 \times 10^3$ (2.8)	$6.8 \times 10^3$ (2.7)

<sup>a</sup> Reported values are  $M_w$  of the chitosan sample.

<sup>b</sup> Reported values are the PDI of the chitosan sample.



ตาราง Out put เปรียบเทียบกิจกรรมที่ได้ดำเนินการตามข้อเสนอโครงการ

Output	ผลสำเร็จ
กิจกรรมในข้อเสนอโครงการ	
1. สํารวจงานวิจัย	100%
2. ติดตั้งรับบพลาสติกวฏภาคของเหลว	100%
3. เตรียมโคไตซานน้ำหนักโมเลกุลต่ำโดยกระบวนการพลาสติกวฏภาคของเหลว โดยศึกษาตัวแปร เวลาที่ใช้ในการทรีท ชนิดของอิเล็กโทรด และพลังงานพลาสติกมา	100%
4. วิเคราะห์คุณลักษณะของโคไตซาน	100%
5. เตรียมรูปเล่มรายงานผลการดำเนินงาน	100%