



การดูตลับคาเฟอีนโดยใช้ไฮโครเจลของไซโคลเดกซ์ทริน



โดย

นางสาวระพีพัชร เลิศสุริยะกุล

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ แผน ก แบบ ก 2 ระดับปริญญามหาบัณฑิต

ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

ปีการศึกษา 2561

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

การดูดซับคาเฟอีนโดยใช้ไฮโดรเจลของไซโคลเดกซ์ตริน



โดย  
นางสาวระพีพัชร์ เลิศสุริยะกุล

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ แผน ก แบบ ก 2 ระดับปริญญามหาบัณฑิต

ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

ปีการศึกษา 2561

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

# CAFFEINE ADSORPTION BY USING CYCLODEXTRIN HYDROGEL



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for Master of Engineering (POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING)

Department of MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

Graduate School, Silpakorn University

Academic Year 2018

Copyright of Graduate School, Silpakorn University

หัวข้อ	การดูดซับคาเฟอีนโดยใช้ไฮโดรเจลของไซโคลเดกซ์ตริน
โดย	ระพีพัชร เลิศสุริยะกุล
สาขาวิชา	วิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ แผนก ก แบบ ก 2 ระดับปริญญา มหาบัณฑิต
อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วันชัย เลิศวิจิตรจรัส

---

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร ได้รับพิจารณาอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา  
ตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

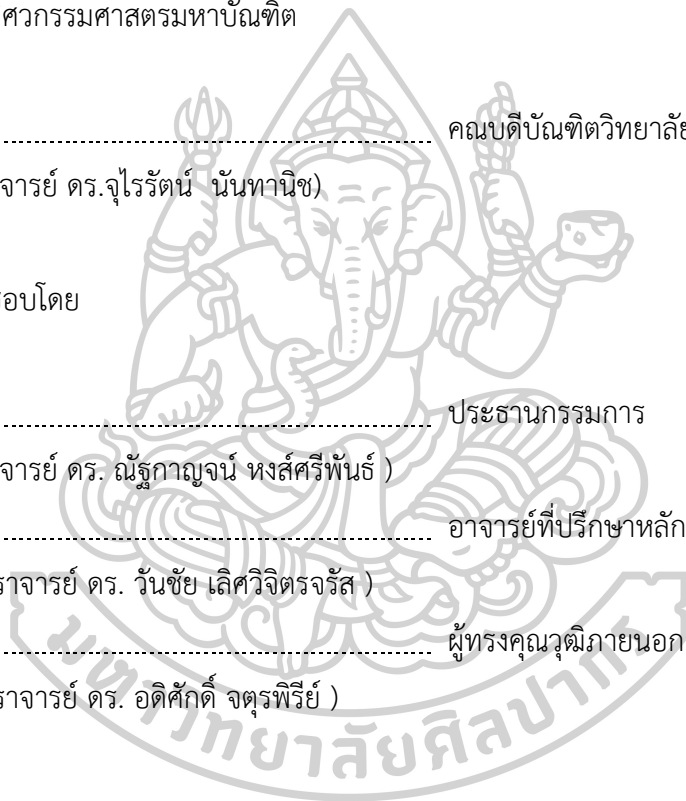
..... คณะบดีบัณฑิตวิทยาลัย  
(รองศาสตราจารย์ ดร.จุไรรัตน์ นันทานิช)

พิจารณาเห็นชอบโดย

..... ประธานกรรมการ  
(รองศาสตราจารย์ ดร. ญัฐกาญจน์ หงส์ศรีพันธ์ )

..... อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วันชัย เลิศวิจิตรจรัส )

..... ผู้ทรงคุณวุฒิภายนอก  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. อติศักดิ์ จตุรพิริย์ )



58402207 : วิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ แผน ก แบบ ก 2 ระดับปริญญาโท

คำสำคัญ : ไฮโดรเจล, เบต้าไซโคลเดกซ์ตริน, เซลลูโลส, การดูดซับคาเฟอีน

นางสาว ระพีพัชร์ เลิศสุริยะกุล: การดูดซับคาเฟอีนโดยใช้ไฮโดรเจลของไซโคลเดกซ์ตริน อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ : ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วันชัย เลิศวิจิตรจรัส

คาเฟอีนเป็นสารที่พบได้ในอาหารและเครื่องดื่มหลายชนิด ซึ่งสามารถส่งผลกระทบต่อระบบประสาทส่วนกลางของมนุษย์ งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์ที่จะเตรียมไฮโดรเจลจากเซลลูโลสและเบต้าไซโคลเดกซ์ตรินโดยใช้วิธีการตกตะกอนร่วมและการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวาง นอกจากนี้ยังมีการเปรียบเทียบความสามารถในการดูดซับคาเฟอีนของไฮโดรเจลที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วนของเซลลูโลส/เบต้าไซโคลเดกซ์ตรินที่แตกต่างกัน สารตั้งต้นที่ใช้ในการเตรียมไฮโดรเจลคือพอลิเมอร์ชีวภาพ 2 ชนิด ได้แก่ เซลลูโลสที่มีผลึกระดับไมโครเมตร (MCC) และเบต้าไซโคลเดกซ์ตริน ( $\beta$ -CD) โดยในการเตรียมแบบตกตะกอนร่วมจะใช้เอทานอลเป็นสารตกตะกอน ทั้งในระบบที่ใช้ของเหลวไอออนิกและระบบที่ใช้สารละลายผสมระหว่าง NaOH/urea ส่วนการเตรียมแบบการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางจะใช้สารเชื่อมขวาง 2 ชนิด คืออีพิกโลโรไฮโดรตรินทำปฏิกิริยาในระบบสารละลายผสมระหว่าง NaOH/urea และโทลิลีน-ทูโพร-ไดไอโซไซยานเตทำปฏิกิริยาในระบบสารละลายโพรีดีน จากการทดสอบด้วยเทคนิค FTIR และเทคนิค Raman spectroscopy พบว่าไฮโดรเจลที่เตรียมในระบบที่ใช้สารเชื่อมขวางเป็นโทลิลีน-ทูโพร-ไดไอโซไซยานเต เกิดหมู่เชื่อมขวางแบบยูริเทนขึ้น ซึ่งแสดงถึงความสำเร็จของปฏิกิริยาเชื่อมขวาง ผลจากการทดสอบด้วยเทคนิค TGA พบว่าไฮโดรเจลที่เตรียมแบบการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางด้วยสารเชื่อมขวางทั้งสองชนิด มีเสถียรภาพทางความร้อนที่สูงกว่าสารตั้งต้น และจะสังเกตเห็นการสลายตัวสองขั้นในไฮโดรเจลที่เตรียมด้วยระบบที่ใช้สารเชื่อมขวางเป็นโทลิลีน-ทูโพร-ไดไอโซไซยานเต ในบรรดาไฮโดรเจลที่เตรียมขึ้นมาทั้งหมดโดยใช้วิธีการเตรียมที่ต่างกันมีเพียงไฮโดรเจลที่เตรียมในระบบที่ใช้สารเชื่อมขวางเป็นโทลิลีน-ทูโพร-ไดไอโซไซยานเตเท่านั้นที่มีหน่วยของเบต้าไซโคลเดกซ์ตรินอยู่ในโครงสร้างและสามารถดูดซับโมเลกุลคาเฟอีนได้ โดยที่ความสามารถในการดูดซับคาเฟอีนมีแนวโน้มที่จะเพิ่มสูงขึ้น เมื่อมีการเพิ่มอัตราส่วนของเบต้าไซโคลเดกซ์ตรินในขั้นตอนการเตรียมไฮโดรเจล โดยที่ไฮโดรเจลที่เตรียมโดยใช้เพียง  $\beta$ -CD เป็นสารตั้งต้น มีความสามารถในการดูดซับคาเฟอีน 53 มิลลิกรัมคาเฟอีน/กรัมเรซิน ซึ่งเอทานอลเป็นสารละลายที่เหมาะสมในการชะล้างโมเลกุลคาเฟอีนออกจากไฮโดรเจลและไฮโดรเจลดังกล่าวสามารถนำกลับมาใช้ดูดซับคาเฟอีนซ้ำได้

58402207 : Major (POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING)

Keyword : hydrogel,  $\beta$ -cyclodextrin, cellulose, caffeine absorption

MISS RAPHIPHAT LERDSURIYAKUN : CAFFEINE ADSORPTION BY USING CYCLODEXTRIN HYDROGEL THESIS ADVISOR : ASSISTANT PROFESSOR WANCHAI LERDWIJITJARUD, Ph.D.

Caffeine is found in various kinds of food and drink and it can affect the human nervous system. This research aims to prepare the hydrogel between cellulose and  $\beta$ -cyclodextrin from co-precipitation and crosslink method. Also, the caffeine absorption efficiency of hydrogels prepared with various cellulose/ $\beta$ -cyclodextrin ratios were compared. The hydrogel was prepared by using two types of biopolymer, i.e. microcrystalline cellulose (MCC) and  $\beta$ -cyclodextrin ( $\beta$ -CD), as resin precursors. Ethanol was used as non-solvent for co-precipitated hydrogel preparation, both ionic liquid and NaOH/urea solution system. The crosslinked hydrogel preparation using two types of crosslinking agent, i.e. epichlorohydrin for NaOH/urea solution system and tolylene-2,4-diisocyanate for pyridine system. The FTIR and Raman spectra of hydrogel prepared from tolylene-2,4-diisocyanate as crosslinking agent illustrated the urethane functional group indicating the success of crosslink reaction. The result from TGA showed that the thermal stability of hydrogels prepared by crosslink reaction was higher than that of resin precursors. Two-steps weight loss was observed in the thermogram of hydrogel prepared from tolylene-2,4-diisocyanate as crosslinking agent. Among all prepared hydrogel with various methods, only hydrogel synthesized from tolylene-2,4-diisocyanate as crosslinking agent had  $\beta$ -CD unit in its structure and this hydrogel could absorb caffeine molecules. The caffeine absorption ability of the hydrogel tended to increase with increasing the  $\beta$ -CD ratio at synthesizing step. The caffeine absorption efficiency of hydrogel prepared with only  $\beta$ -CD as precursor was 53 milligrams of caffeine per gram of resin. The suitable solvent for extracted caffeine molecules from hydrogel was ethanol and the regenerated hydrogel could be reused.

## กิตติกรรมประกาศ

การที่วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สามารถสำเร็จลุล่วงมาได้ด้วยดี ผู้วิจัยต้องขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วันชัย เลิศวิจิตรจรัส ผู้เป็นอาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ให้การช่วยเหลือและชี้แนะแนวทางในการแก้ปัญหาต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นระหว่างการทำงานวิจัยเป็นอย่างดีตลอดมา

ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.ณัฐกาญจน์ หงส์ศรีพันธ์ ผู้เป็นกรรมการในการสอบวิทยานิพนธ์ และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อดิศักดิ์ จตุรพิริย์ ผู้เป็นคณะกรรมการในการสอบวิทยานิพนธ์ ที่ได้เสียสละเวลาเพื่อมาตรวจสอบข้อบกพร่องต่าง ๆ ในงานวิจัย รวมทั้งการให้คำแนะนำสำหรับการแก้ไขข้อบกพร่องดังกล่าว ซึ่งทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้มีความสมบูรณ์มากยิ่งขึ้น ขอขอบพระคุณผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.จันทร์ฉาย ทองปิ่น ที่ให้ความอนุเคราะห์ crucible pan สำหรับใช้ในการทดสอบ TGA ขอขอบพระคุณผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศุภกิจ สุทธิเรืองวงศ์ ที่ให้ความอนุเคราะห์เครื่องมือทดสอบ UV-VIS spectrophotometer

ขอขอบพระคุณภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร สำหรับการสนับสนุนงานวิจัยในด้านต่าง ๆ ทั้งห้องปฏิบัติการเครื่องมือที่ใช้ในงานวิจัย รวมถึงทุนสนับสนุนงานวิจัยและทุนการศึกษา ตลอดระยะเวลาการศึกษาและการดำเนินงานวิจัยที่ผ่านมา และขอขอบพระคุณคณาจารย์ในภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุทุกท่านที่ได้อบรมสั่งสอน และถ่ายทอดความรู้ความเข้าใจในด้านต่าง ๆ แก่ผู้วิจัยตลอดระยะเวลาที่ได้ศึกษาอยู่ในสถาบันแห่งนี้

ขอขอบพระคุณ นักวิทยาศาสตร์ คุณพินิจ เจียนระลึก วิศวกร คุณไพโรจน์ ตั้งศุภธวัช และเจ้าหน้าที่ประจำภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุทุกท่าน ที่คอยช่วยเหลือในการจัดเตรียมอุปกรณ์สารเคมี รวมถึงงานเอกสารต่าง ๆ ซึ่งทำให้งานวิจัยนี้ดำเนินมาได้ด้วยความเรียบร้อย

สุดท้ายนี้ขอขอบพระคุณ คุณพ่อ คุณแม่ พี่ชาย คุณตา คุณยาย และครอบครัวเลิศสุริยะกุลทุกท่านที่ให้การสนับสนุนในด้านการศึกษา และคอยให้กำลังใจตลอดมา

ระพีพัชร เลิศสุริยะกุล

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฅ
สารบัญรูปภาพ.....	ฉ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของเรื่อง.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	3
1.3 กรอบแนวความคิดงานวิจัย.....	3
1.4 ขอบเขตของการศึกษาและข้อจำกัดของงานวิจัย.....	3
1.5 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	4
1.6 ผลที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย.....	5
บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	6
2.1 คาเฟอีน (caffeine).....	6
2.2 ไซโคลเดกซ์ตริน (cyclodextrin).....	10
2.3 เซลลูโลส (cellulose).....	13
2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	15
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย.....	22
3.1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย.....	22
3.2 เครื่องมือที่ใช้ในงานวิจัย.....	23



3.3	ดัชนีอักษรย่อ.....	24
3.4	วิธีการวิจัย.....	25
3.4.1	การเตรียมไฮโดรเจลจากเซลลูโลสและไซโคลเดกซ์ตริน .....	25
3.4.2	การพิสูจน์เอกลักษณ์ของไฮโดรเจล .....	27
3.4.3	การทดสอบความสามารถในการดูดซับคาเฟอีนของไฮโดรเจล.....	28
3.4.4	การทดสอบความสามารถในการดูดซับคาเฟอีนซ้ำของไฮโดรเจล .....	30
3.4.5	การวิเคราะห์ข้อมูลเชิงสถิติ .....	31
บทที่ 4	ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง.....	32
4.1	การพิสูจน์เอกลักษณ์ของไฮโดรเจลที่เตรียมด้วยวิธีการเตรียมที่แตกต่างกัน .....	32
4.1.1	ลักษณะทางกายภาพของไฮโดรเจลที่เตรียมด้วยวิธีการเตรียมที่แตกต่างกัน .....	32
4.1.2	การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของไฮโดรเจลที่เตรียมด้วยวิธีการเตรียมที่แตกต่างกัน.....	34
4.1.3	การทดสอบเสถียรภาพทางความร้อนของไฮโดรเจลที่เตรียมได้จากวิธีการเตรียมที่ แตกต่างกัน .....	44
4.1.4	การหาปริมาณของเบต้าไซโคลเดกซ์ตรินที่อยู่ในไฮโดรเจลที่เตรียมด้วยวิธีการเตรียมที่ แตกต่างกัน .....	49
4.1.5	การทดสอบการดูดซับคาเฟอีนของไฮโดรเจลที่เตรียมด้วยวิธีการเตรียมที่แตกต่างกัน .....	51
4.2	การพิสูจน์เอกลักษณ์ของไฮโดรเจลที่เตรียมโดยใช้วิธีการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางในระบบ สารละลายไพรดีน โดยใช้สารเชื่อมขวางชนิดโทลิสัน-ทูโพร์-ไดไอโซไซยานเนต.....	55
4.2.1	การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของไฮโดรเจลที่เตรียมด้วยระบบ TDI .....	55
4.2.2	การทดสอบเสถียรภาพทางความร้อนของไฮโดรเจลที่เตรียมด้วยระบบ TDI .....	57
4.2.3	การทดสอบลักษณะความเป็นผลึกของไฮโดรเจลที่เตรียมด้วยระบบ TDI.....	59
4.2.4	การหาปริมาณของเบต้าไซโคลเดกซ์ตรินที่อยู่ในไฮโดรเจลที่เตรียมด้วยระบบ TDI ....	62
4.2.5	การทดสอบการดูดซับสารละลายคาเฟอีนของไฮโดรเจลที่เตรียมด้วยระบบ TDI .....	65
4.2.5.1	การศึกษาผลของอัตราส่วนระหว่าง MCC/ $\beta$ -CD ที่มีต่อความสามารถในการ ดูดซับคาเฟอีน .....	66

4.2.5.2 การศึกษาผลของขนาดอนุภาคที่มีต่อความสามารถในการดูดซับคาเฟอีน ....	68
4.2.5.3 การศึกษาผลของระยะเวลาในการดูดซับคาเฟอีนที่มีต่อความสามารถในการดูดซับคาเฟอีน .....	70
4.2.5.4 การศึกษาผลของอุณหภูมิในการดูดซับคาเฟอีนที่มีต่อความสามารถในการดูดซับคาเฟอีน.....	71
4.3 การศึกษาการนำไฮโดรเจลกลับมาใช้ในการดูดซับสารละลายคาเฟอีนซ้ำ.....	73
4.3.1 การศึกษาตัวทำละลายที่เหมาะสมในการชะล้างคาเฟอีนออกจากไฮโดรเจล .....	73
4.3.2 การศึกษาความสามารถในการดูดซับคาเฟอีนซ้ำ .....	75
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	78
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	78
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	79
ภาคผนวก.....	80
ภาคผนวก ก. ข้อมูลและผลการทดสอบต่าง ๆ.....	81
ภาคผนวก ก.1 ผลการทดสอบการบวมตัวในน้ำกลั่นของไฮโดรเจลที่เตรียมได้จากวิธีการที่แตกต่างกัน .....	82
ภาคผนวก ข. กราฟเทียบมาตรฐานของสารละลายคาเฟอีน และสารละลายฟีนอล์ฟทาลีน/โซเดียมคาร์บอเนต .....	84
ภาคผนวก ข.1 กราฟเทียบมาตรฐานของสารละลายคาเฟอีนในน้ำกลั่น .....	85
ภาคผนวก ข.2 กราฟเทียบมาตรฐานของสารละลายคาเฟอีนในเอทานอล.....	88
ภาคผนวก ข.3 กราฟเทียบมาตรฐานของสารละลายคาเฟอีนในเมทานอล.....	89
ภาคผนวก ข.4 กราฟเทียบมาตรฐานของสารละลายฟีนอล์ฟทาลีน/โซเดียมคาร์บอเนต .....	91
ภาคผนวก ค. การนำเสนอผลงานวิจัย .....	93
รายการอ้างอิง .....	102
ประวัติผู้เขียน.....	105

## สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 ปริมาณของคาเฟอีนในเครื่องดื่มประเภทต่าง ๆ .....	7
ตารางที่ 2.2 การเปรียบเทียบข้อดีและข้อเสียของกระบวนการสกัดคาเฟอีนออกจากเมล็ดกาแฟ.....	9
ตารางที่ 2.3 สมบัติพื้นฐานของไซโคลเดกซ์ทรินชนิดต่าง ๆ .....	11
ตารางที่ 2.4 ความสามารถในการละลายของเบต้าไซโคลเดกซ์ทรินในตัวทำละลายต่าง ๆ .....	12
ตารางที่ 2.5 ปริมาณของส่วนผสมในไฮโดรเจล .....	18
ตารางที่ 3.1 ปริมาณสารที่ใช้ในระบบการเตรียมไฮโดรเจลที่ใช้ TDI เป็นสารเชื่อมขวาง.....	27
ตารางที่ 4.1 ลักษณะทางกายภาพของไฮโดรเจลที่เตรียมได้จากวิธีที่แตกต่างกัน .....	33
ตารางที่ 4.2 ปริมาณผลึกแบบ cellulose I ของผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้จากวิธีการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางด้วยโทลิลีน-ทูลูอีน-ไดไอโซไซยานต (TDI) ที่แต่ละอัตราส่วน.....	62
ตารางที่ 4.3 ปริมาณของเบต้าไซโคลเดกซ์ทรินที่คำนวณได้จากการทดสอบด้วยเทคนิค UV-VIS spectrophotometry .....	64
ตารางที่ 4.4 ความสามารถในการดูดซับคาเฟอีนและปริมาณของเบต้าไซโคลเดกซ์ทรินใน ไฮโดรเจลที่มีอัตราส่วนระหว่าง MCC/ $\beta$ -CD ในระหว่างการเตรียมที่แตกต่างกัน.....	67

## สารบัญรูปภาพ

	หน้า
ภาพที่ 2.1 โครงสร้างของคาเฟอีน.....	6
ภาพที่ 2.2 โครงสร้างทางเคมีและโครงสร้างสามมิติของไซโคลเดกซ์ตริน.....	10
ภาพที่ 2.3 สารประกอบในเซลล์พืช.....	13
ภาพที่ 2.4 โครงสร้างทางเคมีของเซลลูโลส.....	14
ภาพที่ 2.5 UV-VIS spectra ของคาเฟอีน (ซ้าย) ในน้ำ และ (ขวา) ในไดคลอโรมีเทน.....	15
ภาพที่ 2.6 UV-VIS spectra ของคาเฟอีนที่ผ่านการสกัดแต่ละครั้ง โดย (C) ครั้งที่ 1, (A) ครั้งที่ 2, (B) ครั้งที่ 3 และ (F) ครั้งที่ 4.....	16
ภาพที่ 2.7 โครงสร้างที่ได้จากการทดสอบด้วยเทคนิค FESEM โดย (a-b) RC/ $\beta$ -CD, (c-d) RC/ $\beta$ -CD-S และ (e-f) RC/ $\beta$ -CD-P.....	17
ภาพที่ 2.8 ผลการทดสอบการดูดซับน้ำ.....	17
ภาพที่ 2.9 การเกิดไฮโดรเจลด้วยปฏิกิริยาเชื่อมขวาง.....	19
ภาพที่ 2.10 การเตรียมเส้นใยเซลลูโลสที่สามารถต่อต้านแบคทีเรียได้.....	19
ภาพที่ 2.11 FTIR spectra ของ (a) เส้นใยเซลลูโลส, (b) CA- $\beta$ -CD และ (c) เบต้าไซโคลเดกซ์ตรินที่กราฟลงบนเส้นใยเซลลูโลส.....	20
ภาพที่ 2.12 ความสามารถในการดูดซับคาเฟอีนที่ขึ้นอยู่กับระยะเวลา โดย (a) GS, (b) MGS และ (c) GSAC.....	21
ภาพที่ 4.1 แสดง (a) FTIR และ (b) Raman spectra ของเซลลูโลส (MCC) และเบต้าไซโคลเดกซ์ตริน ( $\beta$ -CD).....	35
ภาพที่ 4.2 แสดง (a) FTIR และ (b) Raman spectra ของผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้จากวิธีการตกตะกอนร่วมในระบบของเหลวไอออนิก (BMIM).....	37
ภาพที่ 4.3 แสดง (a) FTIR และ (b) Raman spectra ของผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้จากวิธีการตกตะกอนร่วมในระบบสารละลายเกลือ (SALT).....	38

ภาพที่ 4.4 Raman spectra ของอีพิกลอร์ไฮดริน และผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้จากวิธีการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางด้วยอีพิกลอร์ไฮดริน (EP) .....	39
ภาพที่ 4.5 ปฏิกิริยาที่เป็นไปได้ในการเกิดการเชื่อมขวางโมเลกุลของเซลลูโลส และเบต้าไซโคลเดกซ์ตริน (a) ด้วยสารเชื่อมขวางชนิดอีพิกลอร์ไฮดริน และ (b) สารเชื่อมขวางชนิดโทลิซีน-ทูโพร์-ไดไอโซไซยานเนต .....	41
ภาพที่ 4.6 แสดง (a) FTIR และ (b) Raman spectra ของโทลิซีน-ทูโพร์-ไดไอโซไซยานเนต และผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้จากวิธีการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางด้วยโทลิซีน-ทูโพร์-ไดไอโซไซยานเนต (TDI) ..	42
ภาพที่ 4.7 แสดง (a) TGA และ (b) DTG thermogram ของเซลลูโลส (MCC) และเบต้าไซโคลเดกซ์ตริน ( $\beta$ -CD).....	44
ภาพที่ 4.8 แสดง (a) TGA และ (b) DTG thermogram ของผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้ จากวิธีการตกตะกอนร่วมในระบบของเหลวไอออนิก (BMIM).....	45
ภาพที่ 4.9 แสดง (a) TGA และ (b) DTG thermogram ของผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้ จากวิธีการตกตะกอนร่วมในระบบสารละลายเกลือ (SALT) .....	46
ภาพที่ 4.10 แสดง (a) TGA และ (b) DTG thermogram ของผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้ จากวิธีการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางด้วยอีพิกลอร์ไฮดริน (EP).....	47
ภาพที่ 4.11 แสดง (a) TGA และ (b) DTG thermogram ของผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้ จากวิธีการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางด้วยโทลิซีน-ทูโพร์-ไดไอโซไซยานเนต (TDI) .....	48
ภาพที่ 4.12 ผลการทดสอบหาปริมาณเบต้าไซโคลเดกซ์ตรินของไฮโดรเจลที่ได้ จากวิธีการเตรียมที่ต่างกัน โดยมีอัตราส่วนของ MCC/ $\beta$ -CD เป็น a) 100/0 และ b) 50/50.....	50
ภาพที่ 4.13 ผลการทดสอบความสามารถในการดูดซับคาเฟอีนของผลิตภัณฑ์ที่ได้ จากวิธีการเตรียมที่แตกต่างกัน.....	51
ภาพที่ 4.14 ตัวอย่างการเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลคาเฟอีนและ (a) glyceryl linkage และ (b) urethane linkage .....	53
ภาพที่ 4.15 ตัวอย่างการเชื่อมขวางสายโซ่โมเลกุลของเซลลูโลสด้วยสารเชื่อมขวางชนิด (a) อีพิกลอร์ไฮดริน และ (b) โทลิซีน-ทูโพร์-ไดไอโซไซยานเนต .....	54

ภาพที่ 4.16 แสดง (a) FTIR และ (b) Raman spectra ของโทลีสีน-ทูโพว์-ไดไฮดรอกซีไซยาเนต และผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้จากวิธีการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางด้วยโทลีสีน-ทูโพว์-ไดไฮดรอกซีไซยาเนต (TDI) ที่แต่ละอัตราส่วน ..... 56

ภาพที่ 4.17 แสดง (a) TGA และ (b) DTG thermogram ของผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้ จากวิธีการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางด้วยโทลีสีน-ทูโพว์-ไดไฮดรอกซีไซยาเนต (TDI) ที่แต่ละอัตราส่วน ..... 58

ภาพที่ 4.18 XRD pattern ของเซลลูโลส (MCC) และเบต้าไซโคลเดกซ์ตริน ( $\beta$ -CD) ..... 60

ภาพที่ 4.19 XRD pattern ของผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้จากวิธีการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวาง ด้วยโทลีสีน-ทูโพว์-ไดไฮดรอกซีไซยาเนต (TDI) ที่แต่ละอัตราส่วน ..... 61

ภาพที่ 4.20 ผลการทดสอบหาปริมาณเบต้าไซโคลเดกซ์ตรินในผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้ จากวิธีการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางด้วยโทลีสีน-ทูโพว์-ไดไฮดรอกซีไซยาเนต (TDI) ที่แต่ละอัตราส่วน ..... 63

ภาพที่ 4.21 ผลของอัตราส่วนระหว่าง MCC/ $\beta$ -CD และปริมาณของเบต้าไซโคลเดกซ์ตริน ในไฮโดรเจลต่อความสามารถในการดูดซับคาเฟอีน ..... 66

ภาพที่ 4.22 ผลของขนาดอนุภาคต่อความสามารถในการดูดซับคาเฟอีน ..... 69

ภาพที่ 4.23 ผลของเวลาในการดูดซับต่อความสามารถในการดูดซับสารละลายคาเฟอีน ..... 70

ภาพที่ 4.24 ผลของอุณหภูมิในการดูดซับต่อความสามารถในการดูดซับคาเฟอีน ..... 72

ภาพที่ 4.25 ผลการชะล้างคาเฟอีนออกจากไฮโดรเจลที่ดูดซับคาเฟอีนแล้ว ด้วยตัวทำละลายที่ต่างกัน โดย (a) H-TDI 0/100 และ (b) H-TDI 25/75 ..... 74

ภาพที่ 4.26 ผลการทดสอบความสามารถในการดูดซับคาเฟอีนของไฮโดรเจลที่นำกลับมาใช้ซ้ำ ..... 76



## บทที่ 1

### บทนำ

#### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของเรื่อง

คาเฟอีนเป็นสารที่มีอยู่ตามธรรมชาติ ทั้งยังสามารถสังเคราะห์และนำมาใช้ในอุตสาหกรรมได้ โดยอาจพบได้ทั้งในอาหารและเครื่องดื่ม เช่น กาแฟ ชา น้ำอัดลม เครื่องดื่มชูกำลัง โกโก้ และช็อคโกแลต นอกจากนี้ยังอาจพบได้ในยาบางชนิดอีกด้วย ซึ่งคาเฟอีนจะส่งผลกระทบต่อระบบประสาทส่วนกลาง คือมีส่วนช่วยกระตุ้นการทำงานของสมอง ทำให้รู้สึกสดชื่น กระปรี้กระเปร่าและไม่ง่วงนอน แต่เมื่อบริโภคในปริมาณที่มากเกินไป อาจส่งผลให้มีอาการใจสั่น นอนไม่หลับ เครียด ปวดศีรษะ อารมณ์เสียง่าย กระสับกระส่าย และอาเจียน อีกทั้งยังอาจเป็นผลให้เกิดโรคร้ายแรงอื่น ๆ เช่น โรคกระดูกพรุน โรคหัวใจ โรคมะเร็ง โรคตับ โรคไต และโรคปอด [1, 2] การบริโภคคาเฟอีนอย่างต่อเนื่องเป็นเวลานานอาจนำไปสู่ภาวะเสพติดคาเฟอีน ซึ่งเมื่อไม่ได้รับคาเฟอีนในปริมาณที่ร่างกายคุ้นเคยจะมีอาการกระสับกระส่าย วิดกกังวล นอนไม่หลับ และใจสั่น เป็นต้น โดยผู้เชี่ยวชาญแนะนำว่าผู้ใหญ่ที่มีสุขภาพแข็งแรงไม่ควรบริโภคคาเฟอีนเกินกว่า 300-400 มิลลิกรัม/วัน [3] แต่ผู้ที่ร่างกายอ่อนแอหรือผู้ที่แพ้คาเฟอีนอาจถูกกระตุ้นให้เกิดอาการผิดปกติแม้ได้รับเพียงปริมาณ 10 มิลลิกรัม/วัน [4] เมื่อเทียบในปริมาณที่เท่ากันจะพบว่ากาแฟมีส่วนประกอบของคาเฟอีนมากที่สุด ตามด้วยชา และโกโก้ ตามลำดับ ซึ่งในปัจจุบันมีความนิยมในการบริโภคกาแฟเพิ่มสูงขึ้นมาก ทั้งกาแฟสดและกาแฟสำเร็จรูป โดยมีความจำเป็นทั้งในด้านการบริโภคเพื่อสุขภาพ บริโภคตามสมัยนิยมหรือเพื่อการเข้าสังคม และเป็นความชอบส่วนบุคคล ซึ่งการบริโภคเครื่องดื่มเหล่านี้ โดยเฉพาะกาแฟ จะทำให้ร่างกายได้รับคาเฟอีนค่อนข้างสูง (ประมาณ 0.50 - 0.75 มิลลิกรัมของคาเฟอีน ต่อ มิลลิลิตรของเครื่องดื่ม [5]) และนอกเหนือจากการบริโภคกาแฟแล้ว ยังมีโอกาสได้รับคาเฟอีนทางอ้อมจากเครื่องดื่มและอาหารชนิดอื่น ๆ อีกด้วย ดังนั้นจึงยากต่อการคำนวณปริมาณคาเฟอีนที่ได้รับในแต่ละครั้งได้อย่างแม่นยำ ซึ่งเมื่อร่างกายได้รับคาเฟอีนในปริมาณมากเกินไปก็อาจส่งผลเสียต่อร่างกายดังที่กล่าวไว้ข้างต้น แต่อย่างไรก็ตามการบริโภคกาแฟซึ่งมีโอกาสได้รับคาเฟอีนมากที่สุดก็ยังคงเป็นที่นิยมอยู่ในปัจจุบัน

ในทางการค้าจึงมีการคิดค้นกระบวนการสกัดคาเฟอีนออกจากเมล็ดกาแฟ โดยในปัจจุบันมีอยู่ด้วยกันหลายกระบวนการ เช่น กระบวนการที่ใช้น้ำแบบสวิส (Swiss water process), กระบวนการที่ใช้ตัวทำละลาย (direct solvent process) และกระบวนการที่ใช้คาร์บอนไดออกไซด์ (carbon dioxide process) ซึ่งทั้งสามกระบวนการดังกล่าวมีความยุ่งยาก ต้นทุนสูง ใช้เวลานาน และอาจทำ

ให้เมล็ดกาแฟสุกและรสชาติอันเป็นเอกลักษณ์ เนื่องจากในกระบวนการสกัดคาเฟอีนในอุตสาหกรรมมีการใช้ทั้งตัวทำละลาย ความร้อน และความดันสูง [4, 6]

เบต้าไซโคลเดกซ์ตริน ( $\beta$ -CD) เป็นไซโคลเดกซ์ตรินชนิดหนึ่งที่มีการใช้งานอย่างแพร่หลายเนื่องจากสังเคราะห์ได้ง่ายและราคาถูกกว่าชนิดอื่น ๆ เบต้าไซโคลเดกซ์ตรินมีโครงสร้างทางเคมีที่ลักษณะเป็นวง มีหน่วยซ้ำเป็นน้ำตาลกลูโคส 7 หน่วยต่อกันด้วยพันธะ  $\alpha$ -1, 4 glucosidic รูปร่างของโมเลกุล  $\beta$ -CD เป็นทรงกรวยสั้นคล้ายโดนัท ซึ่งโพรงด้านในจะมีสมบัติที่ไม่ชอบน้ำ (hydrophobic) ส่วนผิวด้านนอกจะมีสมบัติที่ชอบน้ำ (hydrophilic) [7] ส่งผลให้  $\beta$ -CD สามารถละลายน้ำได้เล็กน้อยและเกิดเป็นสารประกอบกับโมเลกุลที่เหมาะสมได้ จึงได้มีการนำ  $\beta$ -CD ไปใช้เป็นสารดูดซับ [8] ตัวเร่ง [9] และตัวขนส่งยา [10] ซึ่งสารชนิดหนึ่งที่  $\beta$ -CD สามารถดูดซับได้คือคาเฟอีน โดยอาศัยหลักการดูดซับของโมเลกุลคาเฟอีน (guest) เข้าไปในช่องว่างที่ไม่มีขั้ว (ไม่ชอบน้ำ) ของโมเลกุลเบต้าไซโคลเดกซ์ตริน (host) แต่เนื่องจากความสามารถในการละลายของ  $\beta$ -CD ที่ค่อนข้างต่ำ คือ 18.5 กรัม/ลิตร ที่อุณหภูมิ 25°C [11] จึงอาจทำให้โมเลกุลของ  $\beta$ -CD บางส่วนที่ไม่ละลายน้ำมีการแพ็คตัวกันแน่น และโมเลกุลของคาเฟอีนแพร่เข้าไปที่โพรงด้านในของ  $\beta$ -CD ได้ยาก ดังนั้นจึงมีแนวคิดที่จะแยกโมเลกุลของ  $\beta$ -CD และยึดเกาะไว้บนพอลิเมอร์

เซลลูโลสเป็นพอลิเมอร์ทางธรรมชาติชนิดหนึ่ง โดยทั่วไปจะพบได้ในผนังเซลล์ของพืช ซึ่งมักจะอยู่ร่วมกันกับสารประกอบอื่น ๆ เช่น เฮมิเซลลูโลส ลิกนิน และแว็กซ์ แต่อย่างไรก็ตามยังมีเซลลูโลสบางชนิดที่มีความบริสุทธิ์สูง เช่น เซลลูโลสจากแบคทีเรีย (bacterial cellulose) หรือเซลลูโลสที่มีผลึกระดับไมโครเมตร (microcrystalline cellulose) โครงสร้างทางเคมีของเซลลูโลสเป็นสายโซ่ตรงที่ประกอบไปด้วยหน่วยซ้ำของน้ำตาลกลูโคสต่อกันด้วยพันธะ  $\beta$ -1, 4 glucosidic ซึ่งโครงสร้างเหล่านี้มีความแข็งแรงและมีผลึกสูง เซลลูโลสจึงเป็นพอลิเมอร์ที่ไม่ละลายน้ำ [12]

ในงานวิจัยนี้มีแนวความคิดที่จะใช้วัสดุจากธรรมชาติในการดูดซับคาเฟอีนเพื่อให้มีความปลอดภัยต่อสุขภาพ ทั้งจากคาเฟอีนและจากตัวทำละลายในกระบวนการสกัด โดยนำเซลลูโลส (cellulose) และไซโคลเดกซ์ตริน (cyclodextrin) ซึ่งมีหน่วยย่อยเป็นกลูโคสและเป็นวัสดุจากธรรมชาติ เตรียมเป็นไฮโดรเจลด้วยวิธีการที่แตกต่างกันคือ การตกตะกอนร่วมและการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวาง เพื่อใช้ประโยชน์ในการดูดซับคาเฟอีน และศึกษาความสามารถในการดูดซับคาเฟอีนของไฮโดรเจลที่เตรียมได้ ทั้งนี้เพื่อเป็นทางเลือกในการกำจัดคาเฟอีนที่มีอยู่ในเครื่องดื่ม



## 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1.2.1 เพื่อศึกษาการเตรียมไฮโดรเจลจากเซลลูโลสและไซโคลเดกซ์ตรินด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมและวิธีการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวาง
- 1.2.2 เพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการดูดซับคาเฟอีนของไฮโดรเจลจากเซลลูโลสและไซโคลเดกซ์ตรินที่มีสัดส่วนในการผสมที่แตกต่างกัน

## 1.3 กรอบแนวความคิดงานวิจัย

คาเฟอีนเป็นสารที่เมื่อร่างกายได้รับในปริมาณมากจะเกิดอันตรายต่อร่างกาย โดยจะส่งผลกระทบต่อระบบประสาทส่วนกลาง มักพบได้ทั้งในอาหารและเครื่องดื่มเพื่อสุขภาพที่เป็นที่นิยมโดยเฉพาะกาแฟ และโกโก้ ซึ่งในปัจจุบันมีกระบวนการสกัดคาเฟอีนออกจากเมล็ดกาแฟอยู่ด้วยกันหลายวิธี แต่จะมีความซับซ้อน ใช้เวลานาน และต้นทุนสูง ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมีแนวคิดที่จะนำเซลลูโลสและไซโคลเดกซ์ตริน ซึ่งเป็นวัสดุจากธรรมชาติที่มีความปลอดภัยสูง มาเตรียมให้เป็นพอลิเมอร์ด้วยวิธีการที่แตกต่างกัน เพื่อใช้ศึกษาการดูดซับคาเฟอีนในสารละลายคาเฟอีน โดยอาศัยหลักการดูดซับของโมเลกุลคาเฟอีนเข้าไปในโครงสร้างที่เป็นโพรงที่มีสมบัติไฮโดรโฟบิกของโมเลกุลไซโคลเดกซ์ตริน โดยจะศึกษาการเตรียมไฮโดรเจลด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมและวิธีการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวาง รวมถึงศึกษาผลของปริมาณการเติมไซโคลเดกซ์ตรินที่มีต่อความสามารถในการดูดซับคาเฟอีน

## 1.4 ขอบเขตของการศึกษาและข้อจำกัดของงานวิจัย

- 1.4.1 งานวิจัยนี้มีขอบเขตของการศึกษาดังนี้
  - (1) ใช้อัตราส่วนโดยน้ำหนักของเซลลูโลสและไซโคลเดกซ์ตรินเป็น 0/100, 25/75, 50/50, 75/25 และ 100/0
- 1.4.2 งานวิจัยนี้มีข้อจำกัดดังนี้
  - (1) เซลลูโลสที่ใช้คือผลึกเซลลูโลสขนาดไมโครเมตร (microcrystalline cellulose)
  - (2) ไซโคลเดกซ์ตรินที่ใช้คือเบต้าไซโคลเดกซ์ตริน ( $\beta$ -cyclodextrin)
  - (3) การศึกษาการดูดซับคาเฟอีนจะศึกษาจากการดูดซับคาเฟอีนใน caffeine aqueous solution
  - (4) วิเคราะห์ความเข้มข้นของสารละลายคาเฟอีนด้วยเทคนิค UV-VIS spectrophotometry ที่ความยาวคลื่น ( $\lambda_{max}$ ) เป็น 272 นาโนเมตร

## 1.5 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

1.5.1 ศึกษาเอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

1.5.2 ออกแบบวิธีการทดลองและวางแผนการทดลอง

1.5.3 ดำเนินงานวิจัย โดยในงานวิจัยนี้ได้แบ่งการทดลองออกเป็น 3 ส่วนดังนี้

ส่วนที่ 1 ศึกษาการเตรียมไฮโดรเจลจากเซลลูโลสและไซโคลเดกซ์ตริน และพิสูจน์เอกลักษณ์ของไฮโดรเจลด้วยเทคนิค FTIR, Raman spectrophotometry, TGA, XRD และการทดสอบหาปริมาณเบต้าไซโคลเดกซ์ตรินในไฮโดรเจล

ขั้นตอนที่ 1 เตรียมไฮโดรเจลจากเซลลูโลสและไซโคลเดกซ์ตรินโดยวิธีการตกตะกอนร่วม (co-precipitation method) ในระบบของเหลวไอออนิก (ionic liquid) คือ BMIM-Cl (1-butyl-3-methylimidazolium chloride)

ขั้นตอนที่ 2 เตรียมไฮโดรเจลจากเซลลูโลสและไซโคลเดกซ์ตรินโดยวิธีการตกตะกอนร่วม (co-precipitation method) ในระบบสารละลายผสมระหว่าง NaOH/urea

ขั้นตอนที่ 3 เตรียมไฮโดรเจลจากเซลลูโลสและไซโคลเดกซ์ตรินโดยใช้วิธีการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวาง (crosslink method) ในระบบสารละลายผสมระหว่าง NaOH/urea ซึ่งใช้สารเชื่อมขวางเป็นอีพิคลอโรไฮดริน (epichlorohydrin, EP)

ขั้นตอนที่ 4 เตรียมไฮโดรเจลจากเซลลูโลสและไซโคลเดกซ์ตรินโดยใช้วิธีการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวาง (Crosslink method) ในระบบสารละลายไพรีดีน ซึ่งใช้สารเชื่อมขวางเป็น โทลิลีน-ทูไฟร์-ไดไอโซไซยาเนต (tolylene-2,4-diisocyanate, TDI)

ขั้นตอนที่ 5 นำไฮโดรเจลไปพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค FTIR, Raman spectrophotometry, TGA, XRD และการทดสอบหาปริมาณเบต้าไซโคลเดกซ์ตรินในไฮโดรเจล

ส่วนที่ 2 ศึกษาความสามารถในการดูดซับคาเฟอีนของไฮโดรเจลที่ได้จากวิธีการเตรียมที่แตกต่างกัน และศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อความสามารถในการดูดซับคาเฟอีนของไฮโดรเจล โดยตรวจสอบความสามารถในการดูดซับคาเฟอีนด้วยเทคนิค UV-VIS spectrophotometry และวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น ( $\lambda_{max}$ ) เป็น 272 นาโนเมตร

ขั้นตอนที่ 1 เตรียมสารละลายคาเฟอีนที่ทราบความเข้มข้นที่แน่นอน เพื่อทำกราฟเทียบมาตรฐาน

ขั้นตอนที่ 2 ศึกษาและเปรียบเทียบความสามารถในการดูดซับคาเฟอีนของไฮโดรเจลที่เตรียมจากวิธีการที่ต่างกัน

ส่วนที่ 3 ศึกษาความเป็นไปได้ในการนำไฮโดรเจลมาใช้เพื่อดูดซับคาเฟอีนซ้ำ และตรวจสอบความสามารถในการดูดซับคาเฟอีนโดยใช้เทคนิค UV-VIS spectrophotometry

ขั้นตอนที่ 1 เตรียมสารละลายคาเฟอีนที่ทราบความเข้มข้นที่แน่นอนในสารละลายชนิดต่าง ๆ เพื่อทำการกราฟเทียบมาตรฐาน

ขั้นตอนที่ 2 ศึกษาและเปรียบเทียบความสามารถในการชะล้างคาเฟอีนออกจากไฮโดรเจลของสารละลายชนิดต่าง ๆ

ขั้นตอนที่ 3 ศึกษาความสามารถในการดูดซับคาเฟอีนซ้ำของไฮโดรเจล

1.5.4 วิเคราะห์และสรุปผลงานวิจัย

1.5.5 จัดทำรายงานผลงานวิจัย

1.5.6 เสนอผลงานวิจัย

(1) การสอบโครงการวิจัย

(2) บทความวิจัยหรือนำเสนอผลงานวิจัยในการประชุมวิชาการที่มีรายงานการประชุมฉบับเต็ม

**1.6 ผลที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย**

1.6.1 สามารถเตรียมไฮโดรเจลจากเซลลูโลสและไฮโดรเจลจากไคโรสด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมและวิธีการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางได้

1.6.2 ทราบถึงอิทธิพลของอัตราส่วนระหว่างเซลลูโลสและไฮโดรเจลที่ใช้เตรียมไฮโดรเจล และวิธีการที่ใช้ในการเตรียมไฮโดรเจลที่มีต่อประสิทธิภาพของการดูดซับคาเฟอีนในสารละลายคาเฟอีน

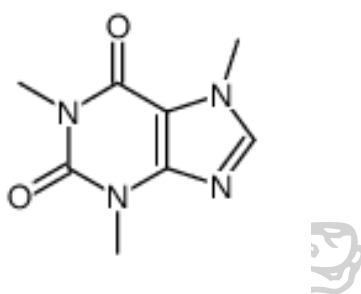
## บทที่ 2

### เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 คาเฟอีน (caffeine)

##### 2.1.1 ข้อมูลโดยทั่วไปของคาเฟอีน

คาเฟอีน (caffeine) หรือ 1,3,7-trimethylxanthine ซึ่งมีสูตรโมเลกุลเป็น  $C_8H_{10}N_4O_2$  โดยมีโครงสร้างแสดงดังภาพที่ 2.1 [13]



ภาพที่ 2.1 โครงสร้างของคาเฟอีน [13]

คาเฟอีนเป็นสารที่มีอยู่ตามธรรมชาติ ที่สามารถสกัดและนำมาใช้ในอุตสาหกรรมได้ ลักษณะโดยทั่วไปจะเป็นผงสีขาวหรือสีเหลืองอ่อน มีรสขม ละลายในน้ำได้น้อย แต่จะละลายได้ดีขึ้นเมื่อมีการให้ความร้อน และคาเฟอีนที่สามารถพบได้ในธรรมชาติ อาจจะเป็นส่วนประกอบหนึ่งของอาหารและเครื่องดื่มหลากหลายชนิด เช่น กาแฟ ชา โกโก้ และเครื่องดื่มชนิดอื่น ๆ โดยจะมีปริมาณของคาเฟอีนที่แตกต่างกันออกไป ดังตารางที่ 2.1 [5, 14]

ตารางที่ 2.1 ปริมาณของคาเฟอีนในเครื่องดื่มประเภทต่าง ๆ [5, 14]

ประเภทของเครื่องดื่ม	ปริมาณของเครื่องดื่ม (มิลลิลิตร)	ปริมาณของคาเฟอีน (มิลลิกรัม)
กาแฟ		
กาแฟต้ม	237	95 - 200
กาแฟสำเร็จรูปพร้อมชงดื่ม	237	65 - 150
กาแฟเอสเพรสโซ	30	47 - 75
กาแฟลาเต้หรือมอคค่า	237	65 - 175
ชา		
ชาที่ชงจากใบชา	237	20 - 50
ชาดำ	237	15 - 70
ชาเขียว	237	20 - 45
ชาสำเร็จรูป	237	5 - 40
เครื่องดื่มชนิดอื่น ๆ		
โกโก้หรือช็อคโกแลตร้อน	237	10 - 20
น้ำอัดลม	355	20 - 50
เครื่องดื่มชูกำลัง	237	70 - 100
นมหรือไอศกรีมรสกาแฟ	120	15 - 100

แม้ว่าคาเฟอีนจะมีประโยชน์ในการช่วยกระตุ้นการทำงานของสมอง ทำให้รู้สึกสดชื่นและไม่ง่วง แต่ในบางกรณีพบว่าผู้ที่แพ้คาเฟอีนจะมีการผิดปกติ เช่นเดียวกับผู้ที่สุขภาพดีแต่ได้รับคาเฟอีนมากเกินไป จึงอาจมีอาการใจสั่น นอนไม่หลับ ปวดศีรษะ และอาเจียน [2] ซึ่งการบริโภคคาเฟอีนในปริมาณมากอย่างต่อเนื่องเป็นเวลานานอาจนำไปสู่ภาวะเสพติดคาเฟอีน แต่อย่างไรก็ตามการบริโภคกาแฟซึ่งมีโอกาสได้รับคาเฟอีนมากที่สุดก็ยังคงเป็นที่นิยมอยู่ในปัจจุบัน

#### 2.1.2 การสกัดคาเฟอีนออกจากเมล็ดกาแฟสด

เนื่องจากความต้องการในการบริโภคกาแฟเพิ่มสูงขึ้น แต่เพื่อเป็นการรักษาสุขภาพและลดความเสี่ยงต่อการเกิดโรคจึงไม่ควรรับคาเฟอีนในกาแฟเข้าสู่ร่างกายมากเกินไป ในทางการค้าจึงมีการคิดค้นกระบวนการสกัดคาเฟอีนออกจากเมล็ดกาแฟสด (ขั้นตอนการกำจัดคาเฟอีนจะทำก่อนที่

จะนำเมล็ดกาแฟคั่วและบด) โดยมีอยู่ด้วยกัน 3 กระบวนการที่มีการใช้กันอย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรม ดังนี้

กระบวนการที่ 1 กระบวนการที่ใช้น้ำแบบสวิส (Swiss water process) เป็นกระบวนการสกัดที่ใช้หลักการของความสามารถในการละลายและการออสโมซิส โดยจะเริ่มจากการนำเมล็ดกาแฟแช่ในน้ำร้อนเพื่อให้คาเฟอีนละลายออกมา จากนั้นสารละลายดังกล่าวจะถูกลำเลียงผ่านตัวกรองที่เป็นถ่านกัมมันต์ (activated charcoal) ซึ่งมีขนาดของรูพรุนที่พอดีกับการจับโมเลกุลคาเฟอีนที่มีขนาดใหญ่ และปล่อยให้โมเลกุลของน้ำมัน รสชาติ และโมเลกุลอื่น ๆ สามารถผ่านไปได้อีก จากนั้นจะนำสารละลายที่ผ่านการกรองคาเฟอีนแล้วนี้กลับมาใช้อีกครั้ง โดยจะใช้ในการต้มเมล็ดกาแฟให้เกิดการละลาย และเมื่อสารละลายนี้อิ่มตัวไปด้วยโมเลกุลของน้ำมันและรสชาติแล้ว ก็จะถูกใช้เพื่อดึงเอาโมเลกุลของคาเฟอีนออกจากเมล็ดกาแฟโดยที่โมเลกุลอื่น ๆ ไม่ถูกละลายออกมาด้วย และลำเลียงไปผ่านตัวกรองถ่านกัมมันต์เพื่อกำจัดคาเฟอีนและนำกลับไปใช้สกัดคาเฟอีนจากเมล็ดกาแฟซ้ำได้อีก ซึ่งถ่านกัมมันต์นี้เมื่อจับคาเฟอีนไว้เป็นจำนวนมากแล้วจะนำไปทำความสะอาดและกลับมาใช้ซ้ำได้ ส่วนเมล็ดกาแฟที่ถูกกำจัดคาเฟอีนแล้วจะนำไปทำให้แห้ง ในกระบวนการนี้สามารถกำจัดคาเฟอีนในเมล็ดกาแฟได้ประมาณร้อยละ 94 - 96 [4, 6]

กระบวนการที่ 2 กระบวนการที่ใช้ตัวทำละลาย (direct solvent process) เป็นกระบวนการที่ใช้ตัวทำละลาย เช่น เมทิลีนคลอไรด์ (methylene chloride,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) หรือเอทิลอะซิเตต (ethyl acetate,  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ) ในการสกัดเอาคาเฟอีนออกจากเมล็ดกาแฟ โดยเริ่มจากเมล็ดกาแฟถูกให้ความร้อนด้วยไอน้ำเป็นเวลา 30 นาทีเพื่อเป็นการเปิดช่องรูพรุนของเมล็ดกาแฟ จากนั้นจะถูกสกัดด้วยตัวทำละลายซ้ำ ๆ หลายครั้งเป็นเวลาประมาณ 10 ชั่วโมงเพื่อกำจัดคาเฟอีนออก สารละลายเหล่านี้จะถูกทำให้ระเหยออกจากเมล็ดกาแฟและทำการควบแน่นตัวทำละลายเพื่อนำกลับมาใช้ซ้ำอีก จากนั้นทำการล้างเมล็ดกาแฟด้วยน้ำและไอน้ำจนกระทั่งไม่มีตัวทำละลายตกค้างอยู่ ซึ่งกระบวนการนี้สามารถกำจัดคาเฟอีนในเมล็ดกาแฟได้ประมาณร้อยละ 96 - 97 [4, 6]

กระบวนการที่ 3 กระบวนการที่ใช้คาร์บอนไดออกไซด์ (carbon dioxide process) เป็นกระบวนการที่คล้ายกับการสกัดด้วยตัวทำละลาย เว้นแต่จะใช้คาร์บอนไดออกไซด์เป็นตัวทำละลาย แม้ว่าคาร์บอนไดออกไซด์จะมีอยู่มากเนื่องจากเป็นส่วนประกอบในอากาศ แต่การนำมาใช้สกัดคาเฟอีนในเมล็ดกาแฟจะต้องทำให้อยู่ในสภาพของไหลที่เรียกว่า ของไหลยิ่งยวด (supercritical carbon dioxide) ซึ่งมีความดันสูงประมาณ 250 - 300 เท่าของความดันบรรยากาศ ในการสกัดจะเริ่มจากแช่เมล็ดกาแฟในน้ำ แล้วเติมคาร์บอนไดออกไซด์ที่เป็นของไหลลงในถังสแตนเลสที่ปิดสนิท



คาร์บอนไดออกไซด์จะเป็นตัวทำลายและดึงเอาคาเฟอีนออกจากเมล็ดกาแฟ จากนั้นสารละลายจะถูกลำเลียงไปยังอีกถังหนึ่งซึ่งจะมีการลดความดันลง คาร์บอนไดออกไซด์จะเปลี่ยนสถานะกลับไปเป็นก๊าซและเหลือไว้เพียงคาเฟอีน แล้วก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ก็จะถูกดูดกลับไปใช้ในถังที่มีการสกัดซ้ำได้อีก ในกระบวนการนี้สามารถกำจัดคาเฟอีนในเมล็ดกาแฟได้ประมาณร้อยละ 96 - 98 [4, 6]

ซึ่งกระบวนการสกัดกาแฟดังที่กล่าวมาข้างต้นทั้งหมดจะทำในขั้นตอนที่ยังเป็นเมล็ดกาแฟสด (เมล็ดสีเขียว) ก่อนจะนำไปคั่ว บด และพร้อมนำไปชงหรือแปรรูปเป็นกาแฟสำเร็จรูปพร้อมชง โดยจะสรุปข้อดีและข้อเสียของแต่ละกระบวนการไว้ดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 การเปรียบเทียบข้อดีและข้อเสียของกระบวนการสกัดคาเฟอีนออกจากเมล็ดกาแฟ

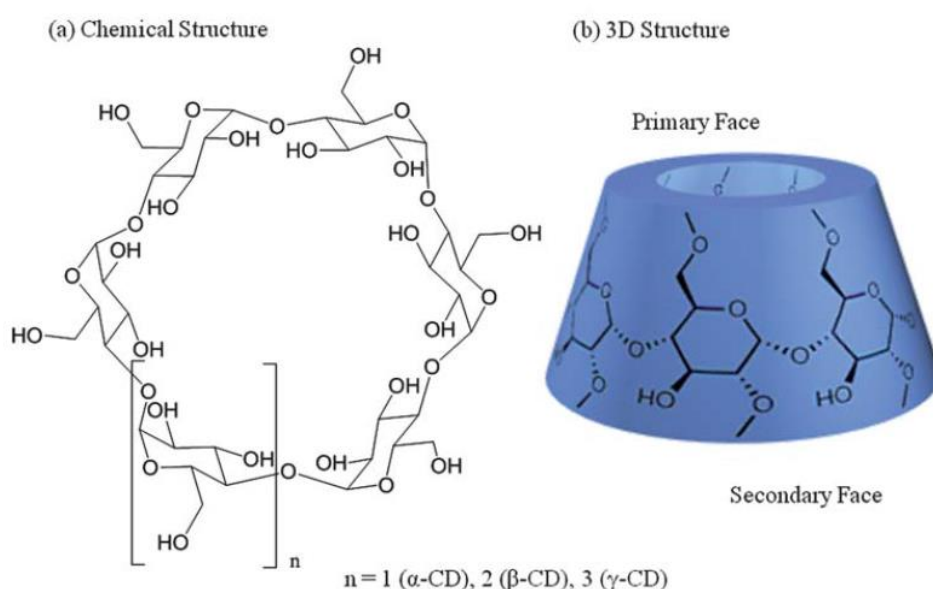
กระบวนการ	ความสามารถในการกำจัดคาเฟอีน	ข้อดี	ข้อเสีย
กระบวนการที่ใช้น้ำแบบสวิส	94 - 96 %	- ใช้น้ำเป็นตัวทำลายจึงไม่มีการปนเปื้อนของสารเคมีอื่น	- ต้องมีการสกัดหลายขั้นตอน - ต้องมีการแยกคาเฟอีนออกจากถ่านกัมมันต์ - ไม่มีความเฉพาะเจาะจงของรูพรุนในถ่านกัมมันต์กับโมเลกุลคาเฟอีน
กระบวนการที่ใช้ตัวทำลาย	96 - 97 %	- มีความเฉพาะเจาะจงของตัวทำลายกับโมเลกุลคาเฟอีน - ตัวทำลายสามารถนำกลับมาใช้ซ้ำได้	- อาจมีการตกค้างของตัวทำลาย
กระบวนการที่ใช้คาร์บอนไดออกไซด์	96 - 98 %	- ใช้คาร์บอนไดออกไซด์เป็นตัวทำลายซึ่งโดยปกติจะสามารถระเหยเป็นก๊าซได้จึงไม่มีการตกค้างอยู่ - ตัวทำลายสามารถนำกลับมาใช้ซ้ำได้	- ใช้ความดันสูง

ถึงแม้ว่าการสกัดคาเฟอีนด้วยกระบวนการในปัจจุบันจะสามารถลดปริมาณของคาเฟอีนในเมล็ดกาแฟไปได้มากก็ตาม แต่กระบวนการดังกล่าวก็ยังส่งผลต่อกลิ่นหรือรสชาติอันเป็นเอกลักษณ์ของเมล็ดกาแฟอยู่บ้าง เนื่องจากในกระบวนการสกัดคาเฟอีนจะต้องมีการใช้ความร้อนทำให้สารในเมล็ดกาแฟละลายออกมาเพื่อสกัดคาเฟอีนออก แล้วจึงทำให้เมล็ดกาแฟกลับไปแห้งอีกครั้ง นอกจากนี้แล้วพบว่า การสกัดคาเฟอีนออก ยังส่งผลให้เมล็ดกาแฟมีปริมาณของความชื้นที่เปลี่ยนไป ทำให้ในขั้นตอนการคั่วทำได้ยากกว่าเมล็ดกาแฟที่ไม่ถูกสกัดคาเฟอีนออก ดังนั้นแล้วจึงเป็นผลให้กาแฟที่มีการสกัดคาเฟอีนออกมีราคาที่ยากกว่าเมล็ดกาแฟที่คั่วสูงมากเมื่อเทียบกับกาแฟทั่วไป [6]

## 2.2 ไซโคลเดกซ์ตริน (cyclodextrin)

### 2.2.1 ข้อมูลโดยทั่วไปของไซโคลเดกซ์ตริน

ไซโคลเดกซ์ตรินเป็น ไซคลิก โอลิโกแซคคาไรด์ (cyclic oligosaccharides) ที่ได้จากการสลายตัวโดยใช้เอนไซม์ของแป้ง ซึ่งจะมีโครงสร้างเป็นวงประกอบด้วยหน่วยซ้ำของ glucopyranose (หรือน้ำตาลกลูโคส) ที่มากกว่า 5 หน่วยขึ้นไป มาเชื่อมต่อกันด้วยพันธะ  $\alpha$ -1,4 glucosidic จะมีรูปร่างของโมเลกุลเป็นทรงกรวยตัดสั้น (คล้ายโดนัท) โดยมีโพรงด้านในที่มีสมบัติเป็นไฮโดรโฟบิก (hydrophobic) ส่วนพื้นผิวด้านนอกมีสมบัติเป็นไฮโดรฟิลิก (hydrophilic) [15] ดังในภาพที่ 2.2 [16]



ภาพที่ 2.2 โครงสร้างทางเคมีและโครงสร้างสามมิติของไซโคลเดกซ์ตริน [16]



เนื่องจากโครงสร้างที่มีโพรงของไซโคลเดกซ์ตรินมีความเหมาะสมในการจับกับโมเลกุลที่ขนาดพอดีกัน หรือมีความเฉพาะเจาะจงต่อกัน โดยสามารถจับโมเลกุลที่มีความเป็นขั้วต่ำกว่าน้ำหรือไม่มีขั้วได้ แล้วจึงสามารถเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนอินคลูชัน (inclusion complexes) โดยมีโมเลกุลของไซโคลเดกซ์ตรินเป็นโฮสต์ (host) และโมเลกุลของสารอื่นเป็นเกสต์ (guest) ซึ่งสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้หลายด้าน เช่น เป็นสารขนส่งตัวยาหรือโมเลกุลอื่นตามต้องการ ช่วยเพิ่มความสามารถในการละลายในน้ำให้กับโมเลกุลเกสต์ ช่วยป้องกันไม่ให้โมเลกุลเกสต์เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน และเกิดการสลายตัวทางเคมีหรือทางความร้อน และช่วยป้องกันการระเหยอย่างรวดเร็วของโมเลกุลเกสต์ได้อีกด้วย [7]

ไซโคลเดกซ์ตรินสามารถแบ่งตามลักษณะของโครงสร้างได้เป็น 3 ชนิด คือ  $\alpha$ -cyclodextrin,  $\beta$ -cyclodextrin และ  $\gamma$ -cyclodextrin ซึ่งมีจำนวนหน่วยของน้ำตาลกลูโคสเป็น 6, 7 และ 8 หน่วยตามลำดับ จำนวนหน่วยของน้ำตาลกลูโคสที่เพิ่มขึ้นในโครงสร้าง ทำให้ขนาดของช่องว่างภายในโครงสร้าง (ปริมาตรของโพรง) เพิ่มขึ้นด้วย โดยขนาดของช่องว่างนี้มีความสำคัญในการกำหนดความสามารถในการเกิดเป็นสารประกอบอินคลูชันของไซโคลเดกซ์ตรินได้ ซึ่งไซโคลเดกซ์ตรินชนิดต่าง ๆ จะมีสมบัติพื้นฐานดังตารางที่ 2.3 [15, 17]

ตารางที่ 2.3 สมบัติพื้นฐานของไซโคลเดกซ์ตรินชนิดต่าง ๆ [15, 17]

สมบัติ	$\alpha$ -cyclodextrin	$\beta$ -cyclodextrin	$\gamma$ -cyclodextrin
จำนวนหน่วยของน้ำตาลกลูโคส	6	7	8
น้ำหนักโมเลกุล (กรัม/โมล)	972	1135	1297
การละลายในน้ำ ที่ 25°C (กรัม/100 มิลลิลิตร)	14.5	1.85	23.2
เส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก (Å)	14.6	15.4	17.5
เส้นผ่านศูนย์กลางภายใน (Å)	4.7-5.3	6.0-6.5	7.5-8.3
ความสูงของทรงกรวย (Å)	7.9	7.9	7.9
ปริมาตรของโพรง (Å <sup>3</sup> )	174	262	472

### 2.2.2 เบต้าไซโคลเดกซ์ตริน ( $\beta$ -cyclodextrin)

เบต้าไซโคลเดกซ์ตรินซึ่งประกอบด้วยหน่วยของน้ำตาลกลูโคส 7 หน่วย มีโครงสร้างเป็นวงเชื่อมต่อกันด้วยพันธะ  $\alpha$ -1,4 glucosidic เป็นไซโคลเดกซ์ตรินที่มีการใช้งานอย่างแพร่หลายมากที่สุด (มากกว่า 95% ของไซโคลเดกซ์ตรินทั้งหมด) เนื่องจากสามารถสังเคราะห์ได้ง่าย และราคาถูก [7]

เมื่อพิจารณาจากความสามารถในการละลายน้ำของไซโคลเดกซ์ตริน (จากตารางที่ 2.3) จะเห็นได้ชัดเจนว่าเบต้าไซโคลเดกซ์ตรินละลายน้ำได้น้อยมากเมื่อเทียบกับไซโคลเดกซ์ตรินชนิดอื่น ๆ นอกจากนี้แล้วความสามารถในการละลายน้ำของไซโคลเดกซ์ตรินยังขึ้นอยู่กับความเครียดในวงแหวน ซึ่งส่งผลให้เกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลที่ตำแหน่ง 2 และ 3 - hydroxyl ของหน่วยน้ำตาลกลูโคสของโมเลกุลเบต้าไซโคลเดกซ์ตรินที่อยู่ติดกัน จึงมีการจัดเรียงตัวที่ดีกว่าและทำให้มีแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของเบต้าไซโคลเดกซ์ตรินได้มากกว่าไซโคลเดกซ์ตรินชนิดอื่น ๆ ดังนั้นโมเลกุลเบต้าไซโคลเดกซ์ตรินจึงมีความสามารถในการเกิดแรงดึงดูดกับโมเลกุลน้ำได้ลดลง [17] แต่อย่างไรก็ตามความสามารถในการละลายน้ำของเบต้าไซโคลเดกซ์ตรินที่ด้อยกว่านั้น ได้ส่งผลให้สามารถเกิดเป็นสารประกอบได้ง่ายกว่าไซโคลเดกซ์ตรินชนิดอื่น ๆ อีกด้วย ซึ่งความสามารถในการละลายน้ำถูกปรับปรุงได้โดยการเพิ่มอนุหภูมิ [11]

เบต้าไซโคลเดกซ์ตรินสามารถละลายได้ในตัวทำละลายอินทรีย์ แต่จะไม่ละลายในตัวทำละลายที่มีขั้วต่ำมาก ๆ โดยความสามารถในการละลายในตัวทำละลายบางชนิด แสดงดังตารางที่ 2.4

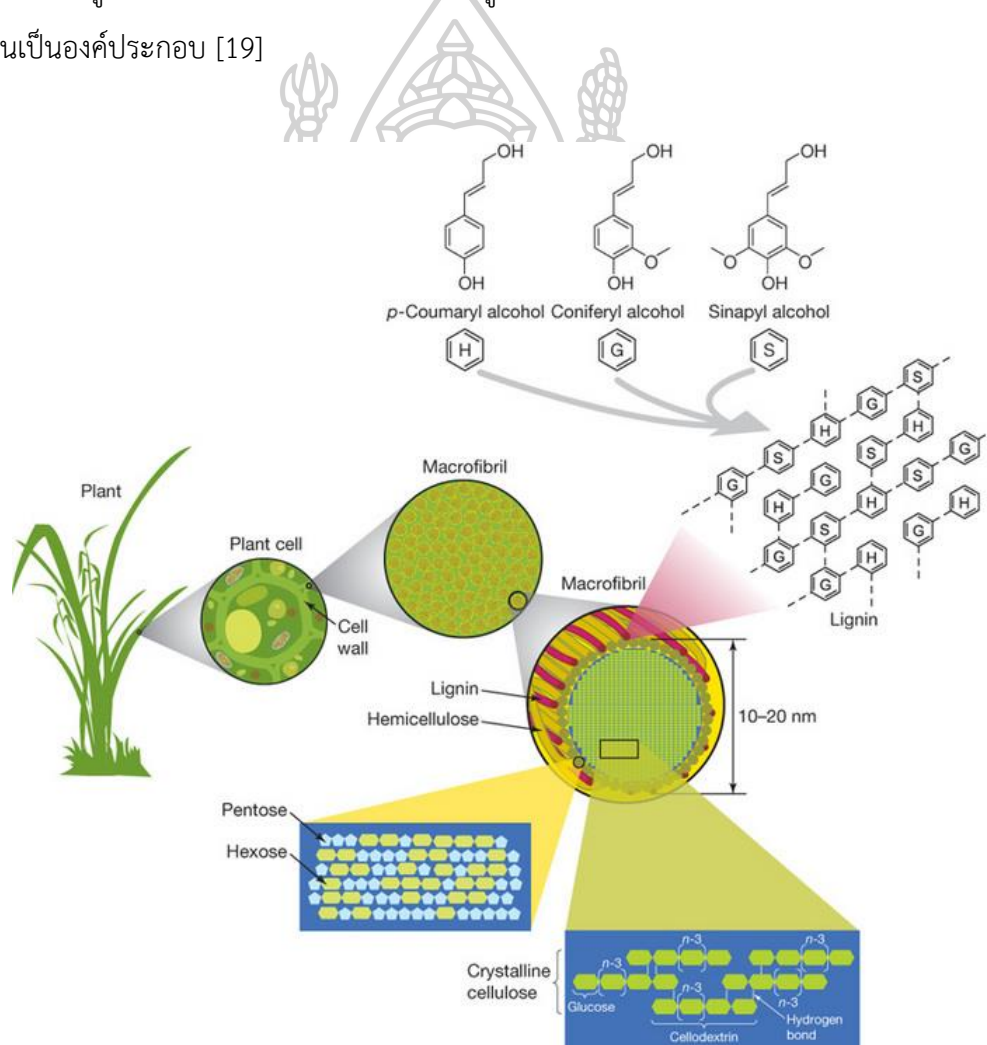
ตารางที่ 2.4 ความสามารถในการละลายของเบต้าไซโคลเดกซ์ตรินในตัวทำละลายต่าง ๆ [17]

ตัวทำละลาย	ความสามารถในการละลาย (%)
Ethylene glycol	7.0
Propylene glycol	0.5
Dimethyl sulfoxide	41.0
Dimethyl formamide	28.3
N-Methylpyrrolidone	14.8
Pyridine	3.5
Tetrahydrofuran	0.0
Methyl isobutyl ketone	0.0
Acetone	0.0
Alcohols	0.0

## 2.3 เซลลูโลส (cellulose)

### 2.3.1 ข้อมูลโดยทั่วไปของเซลลูโลส

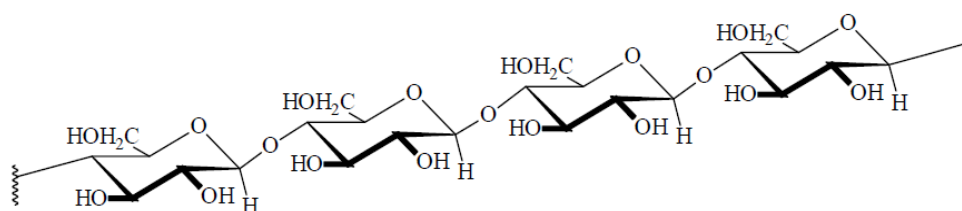
เซลลูโลสเป็นสารประกอบชนิดหนึ่งที่สามารถพบได้ในผนังเซลล์ของพืชเกือบทุกชนิด จึงเป็นสารประกอบอินทรีย์ที่พบมากที่สุดในโลก โดยส่วนมากแล้วเซลลูโลสที่พบในพืชจะอยู่รวมกันกับสารประกอบอื่น ๆ คือ เฮมิเซลลูโลส (hemicellulose) และลิกนิน (lignin) (ดังภาพที่ 2.3 [18]) ซึ่งเส้นใยเซลลูโลสจะถูกเชื่อมเข้าด้วยกันโดยลิกนิน และมีเฮมิเซลลูโลสเป็นสารชั้นกลางระหว่างทั้งสองสาร แต่สัดส่วนของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนินในส่วนต่าง ๆ ของพืชแต่ละชนิดอาจไม่เท่ากัน ซึ่งเส้นใยเซลลูโลสจากพืชบางชนิดและเส้นใยเซลลูโลสจากแบคทีเรีย (bacterial cellulose) จะไม่มีลิกนินเป็นองค์ประกอบ [19]



ภาพที่ 2.3 สารประกอบในเซลล์พืช [18]

เซลลูโลสจัดเป็น polysaccharides จากธรรมชาติที่มีโครงสร้างทางเคมีประกอบด้วยหน่วยซ้ำของ glucopyranose (หรือน้ำตาลกลูโคส) เช่นเดียวกับไซโคลเดกซ์ตริน แต่หน่วยซ้ำจะเชื่อมต่อกัน

ด้วยพันธะ  $\beta$ -1,4 glucosidic เป็นสายโซ่ตรงที่ยาวมาก (ดังภาพที่ 2.4) และเนื่องจากในโครงสร้างของเซลลูโลสมีหมู่ไฮดรอกซิลอยู่โดยรอบ เมื่อสายโซ่มาอยู่ใกล้กันจะสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนกับอีกสายโซ่หนึ่งได้และสามารถจัดเรียงตัวได้เป็นระเบียบ จึงมีความเป็นผลึกสูงและมีความแข็งแรงสูง เซลลูโลสจึงเป็นพอลิเมอร์ที่ไม่ละลายน้ำ นอกจากนั้นแล้วเซลลูโลสยังมีความเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมไม่เป็นพิษ มีความเข้ากันได้ทางชีวภาพ สามารถสร้างทดแทนได้ และสามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพ จึงนิยมนำมาใช้ในงานในด้านต่าง ๆ กันอย่างแพร่หลาย

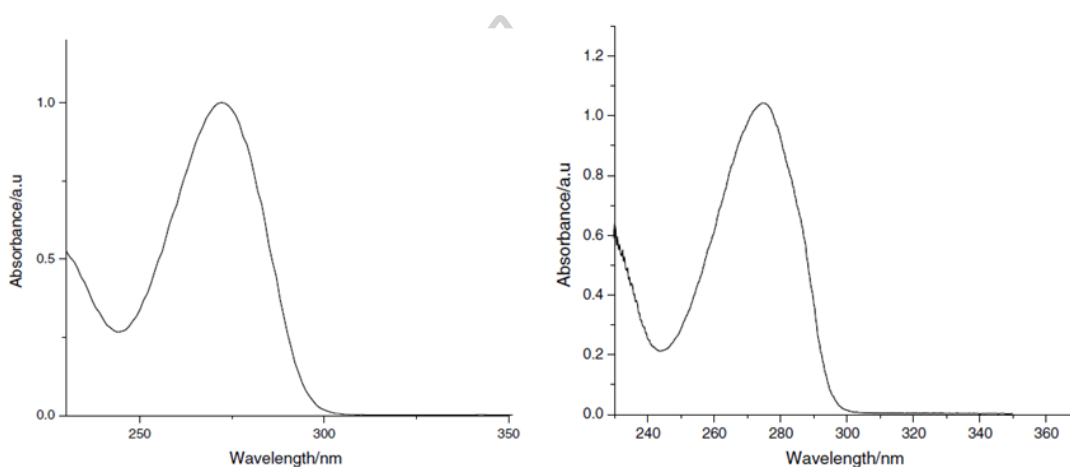


ภาพที่ 2.4 โครงสร้างทางเคมีของเซลลูโลส [19]

เซลลูโลสที่พบได้ในธรรมชาติมักจะมีอยู่ในผนังเซลล์ของพืชพร้อมกับเฮมิเซลลูโลสและลิกนิน จึงต้องผ่านกระบวนการสกัดเอาสารอื่นออกก่อนจะนำมาใช้งาน ซึ่งกระบวนการสกัดโดยหลัก ๆ สามารถแบ่งได้เป็นขั้นตอนเชิงกล (mechanical process) และขั้นตอนเชิงเคมี (chemical process) ซึ่งขั้นตอนเชิงกลจะทำการบดหรือย่อยขนาดของพืชให้มีขนาดเล็กลง แล้วจากนั้นจะทำการสกัดเซลลูโลสโดยขั้นตอนเชิงเคมี ซึ่งอาจใช้เอนไซม์ในการย่อย หรืออาศัยการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสด้วยกรดหรือเบส [12]

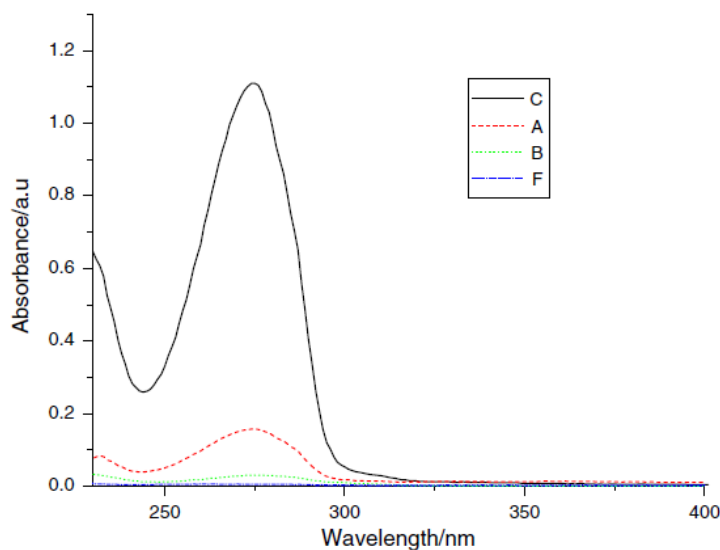
## 2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

จากงานวิจัยของ Abebe Belay และคณะ [1] ได้รายงานผลการวัดปริมาณของคาเฟอีนในสารละลาย โดยใช้เทคนิค UV-VIS spectrophotometry เพื่อวัดค่าการดูดซับ (absorbance, a.u.) ของคาเฟอีนที่ทำการละลายอยู่ในตัวทำละลาย คือน้ำที่ไม่มีประจุ (de-ionized water) และไดคลอโรมีเทน (dichloromethane) เมื่อทดสอบที่อุณหภูมิห้องจะพบว่า ค่าการดูดซับคาเฟอีนในสารละลายจะปรากฏที่ความยาวคลื่นเป็น 272 และ 274.7 นาโนเมตร ตามลำดับ ดังในภาพที่ 2.5



ภาพที่ 2.5 UV-VIS spectra ของคาเฟอีน (ซ้าย) ในน้ำ และ (ขวา) ในไดคลอโรมีเทน [1]

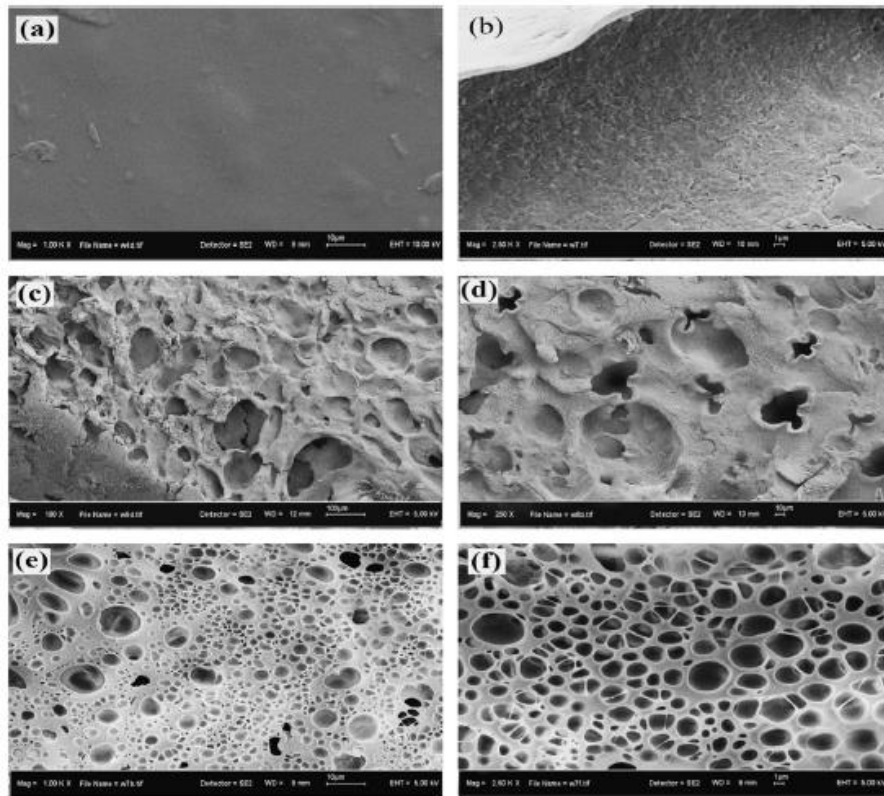
นอกจากนั้นแล้วยังได้มีการศึกษาประสิทธิภาพของการสกัดคาเฟอีนด้วยไดคลอโรมีเทน โดยเตรียมสารละลายกาแฟผสมกับไดคลอโรมีเทนในอัตราส่วนโดยปริมาตรเป็น 1:1 (ต่อการสกัด 1 ครั้ง) และทำการสกัดด้วยไดคลอโรมีเทนทั้งหมด 4 ครั้ง แล้วนำสารละลายกาแฟที่ผ่านการสกัดแต่ละครั้ง มาทดสอบด้วยเทคนิค UV-VIS spectrophotometry พบว่าความเข้มข้นของฟิเคการดูดซับของคาเฟอีน ลดต่ำลงอย่างเห็นได้ชัด และต่ำลงเรื่อย ๆ เมื่อมีการสกัดครั้งต่อไป จนกระทั่งการสกัดครั้งที่ 4 แทบจะไม่พบฟิเคการดูดซับของคาเฟอีนอยู่เลย แสดงดังภาพที่ 2.6



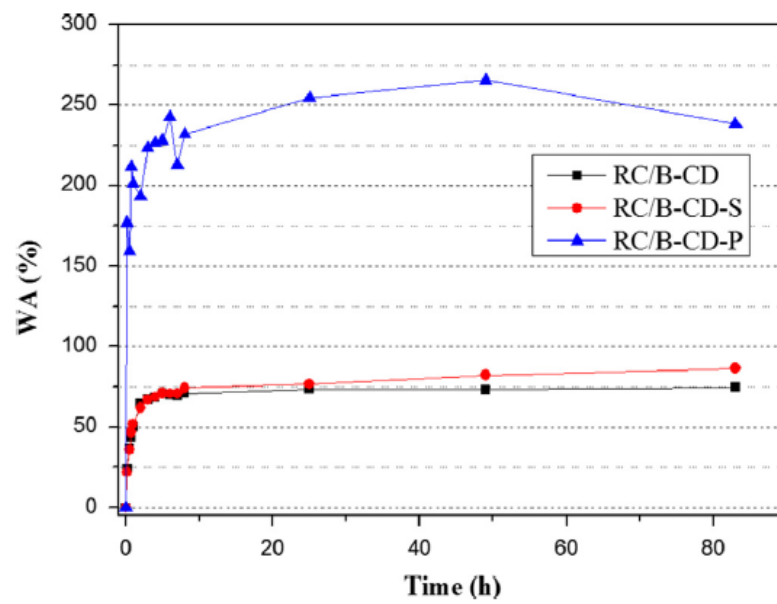
ภาพที่ 2.6 UV-VIS spectra ของคาเฟอีนที่ผ่านการสกัดแต่ละครั้ง โดย (C) ครั้งที่ 1, (A) ครั้งที่ 2, (B) ครั้งที่ 3 และ (F) ครั้งที่ 4 [1]

Mohammad Soheil-moghaddam และคณะ [20] ได้ศึกษาการเตรียมเซลล์ูโลสและเบต้า-ไซโคลเดกซ์ทรินให้อยู่ในรูปแบบที่เป็นรูพรุน (scaffold) โดยคาดหวังว่าจะสามารถนำไปใช้ประโยชน์ในงานด้านวิศวกรรมเนื้อเยื่อ (tissue engineering) ได้ โดยจะเตรียมในของเหลวไอออนิก คือ BMIM-Cl (1-butyl-3-methylimidazolium chloride) ซึ่งแบ่งย่อยได้เป็นการเตรียมในระบบที่สามารถละลายน้ำได้ (RC/ $\beta$ -CD-S) และในระบบที่ไม่สามารถละลายน้ำได้ (RC/ $\beta$ -CD-P) แล้วนำไปเปรียบเทียบกับกรเตรียมแบบไม่เป็นรูพรุน (RC/ $\beta$ -CD) เมื่อนำไปทดสอบด้วยเทคนิค FESEM และทดสอบการดูดซับน้ำ พบว่าการเตรียมในระบบ RC/ $\beta$ -CD-P และระบบ RC/ $\beta$ -CD-S จะได้โครงสร้างที่เป็นรูพรุน (แสดงดังภาพที่ 2.7) โดย RC/ $\beta$ -CD-P จะมีความเป็นรูพรุนที่สูงมากกว่า จึงส่งผลให้ RC/ $\beta$ -CD-P สามารถดูดซับน้ำได้มากที่สุด โดยคิดเป็น 3 เท่าของตัวอย่างที่เตรียมแบบไม่เป็นรูพรุน (RC/ $\beta$ -CD) แสดงดังภาพที่ 2.8





ภาพที่ 2.7 โครงสร้างที่ได้จากการทดสอบด้วยเทคนิค FESEM โดย (a-b) RC/β-CD, (c-d) RC/β-CD-S และ (e-f) RC/β-CD-P [20]



ภาพที่ 2.8 ผลการทดสอบการดูดซับน้ำ [20]

จากงานวิจัยของ Shumin Liu และคณะ [10] ได้รายงานผลการเตรียมไฮโดรเจลจากเซลลูโลสจากเยื่อไผ่และเบต้าไซโคลเดกซ์ตรินด้วยวิธีการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวาง เพื่อใช้ประโยชน์ในการเป็นตัวควบคุมการปลดปล่อยและการขนส่งยา ซึ่งจะมีกระบวนการสกัดเซลลูโลสและการปรับปรุงเซลลูโลสจากเยื่อไผ่ (modified bamboo cellulose, MBSC) มาก่อน แล้วจากนั้นจะนำมาเตรียมเป็นไฮโดรเจลกับเบต้าไซโคลเดกซ์ตรินโดยใช้สารเชื่อมขวางเป็นอีพิคลอโรไฮดริน (epichlorohydrin) และผสมในสารละลายผสมระหว่างโซเดียมไฮดรอกไซด์และยูเรีย (NaOH/urea) ภายใต้สภาวะที่อุณหภูมิติดลบ โดยการเตรียมไฮโดรเจลจะใช้อัตราส่วนของเซลลูโลสจากเยื่อไผ่ต่อเบต้าไซโคลเดกซ์ตริน (MBSC/ $\beta$ -CD) ดังตารางที่ 2.5

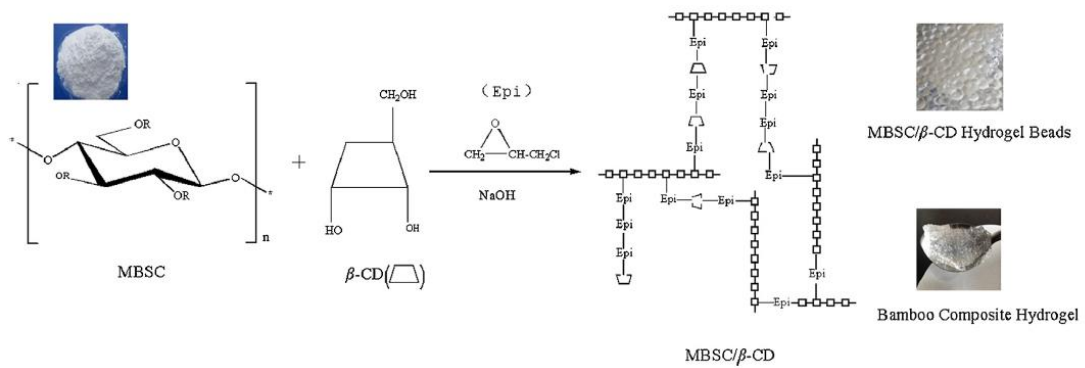
ตารางที่ 2.5 ปริมาณของส่วนผสมในไฮโดรเจล [10]

Prepared composite hydrogel	MBSC/ $\beta$ -CD mass ratio	$\beta$ -CD content (%)	Swelling ratio in deionized water (x100%)
CD-1	6:4	12.61	114.74 $\pm$ 3.08
CD-2	7:3	8.57	194.31 $\pm$ 8.91
CD-3	8:2	5.13	146.83 $\pm$ 6.02
CD-4	9:1	1.34	132.53 $\pm$ 4.31

ในส่วนของคุณสมบัติของเบต้าไซโคลเดกซ์ตริน ( $\beta$ -CD content, %) สามารถวัดได้จากการเตรียมสารละลายเบต้าไซโคลเดกซ์ตรินที่มีความเข้มข้น  $5.0 \times 10^{-4}$  โมล/ลิตร ปริมาตร 1, 2, 3, 4, 5 และ 6 มิลลิลิตร ผสมกับสารละลายฟีนอล์ฟทาลีนที่มีความเข้มข้น  $2.96 \times 10^{-5}$  โมล/ลิตร ปริมาตร 1 มิลลิลิตร และสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตที่มีความเข้มข้น  $2.24 \times 10^{-3}$  โมล/ลิตร ปริมาตร 1 มิลลิลิตร แล้วเติมน้ำกลั่นให้ปริมาตรรวมเท่ากับ 25 มิลลิลิตร เก็บสารละลายผสมดังกล่าวไว้เป็นเวลา 36 ชั่วโมง แล้วจึงนำไปทดสอบด้วยเทคนิค UV-VIS spectrophotometry เพื่อวิเคราะห์หาค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 553 นาโนเมตร และทำเป็นกราฟเทียบมาตรฐานที่สร้างระหว่างค่าการดูดกลืนแสงต่อปริมาณของเบต้าไซโคลเดกซ์ตริน และจากตารางที่ 2.5 จะเห็นว่าอัตราส่วนของเบต้าไซโคลเดกซ์ตรินขณะที่มีอยู่ในไฮโดรเจลจะไม่เท่ากับอัตราส่วนที่ใช้เตรียมการสังเคราะห์ เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางของเซลลูโลสและเบต้าไซโคลเดกซ์ตริน ด้วยอีพิคลอโรไฮดรินเกิดแบบสุ่ม เพราะเซลลูโลสและเบต้าไซโคลเดกซ์ตรินมีหมู่ไฮดรอกซิลเหมือนกัน เมื่อเกิดปฏิกิริยาเปิดวงอีพอก-

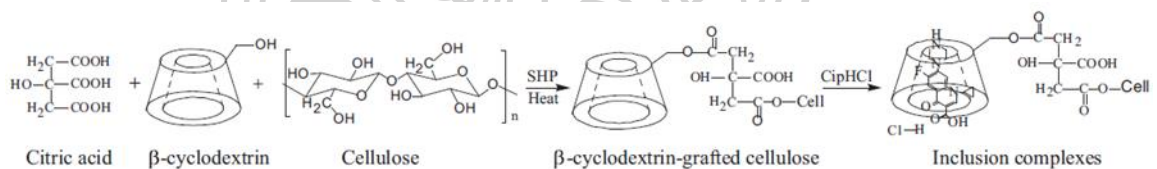


ไซต์ของอีพิกลอโรไฮดรินแล้ว อาจเกิดการเชื่อมขวางกันของเซลลูโลสกับเซลลูโลส หรือเบต้าไซโคล-เดกซ์ทรินกับเบต้าไซโคลเดกซ์ทริน หรือเซลลูโลสกับเบต้าไซโคลเดกซ์ทรินก็ได้ แสดงดังภาพที่ 2.9



ภาพที่ 2.9 การเกิดไฮโดรเจลด้วยปฏิกิริยาเชื่อมขวาง [10]

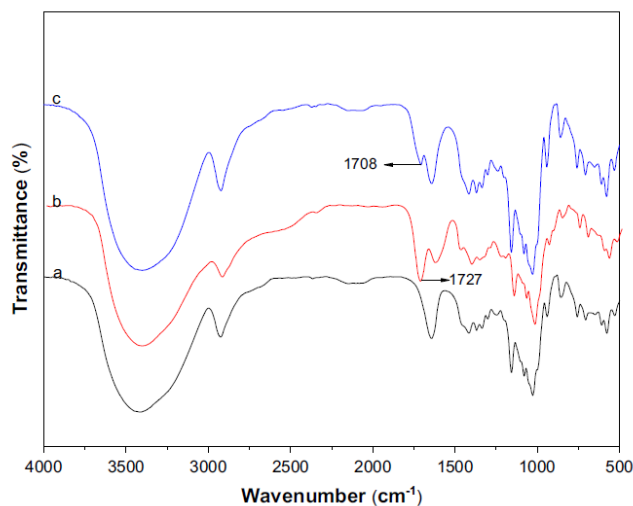
Chao Dong และคณะ [21] ได้ศึกษาผลของการเตรียมเส้นใยเซลลูโลสที่สามารถต่อต้านแบคทีเรียได้ โดยเตรียมจากเบต้าไซโคลเดกซ์ทรินกราฟกับเส้นใยเซลลูโลสโดยใช้กรดซิตริก (citric acid, CA) แล้วทำเป็นสารประกอบอินคลูชันโดยใช้ ciprofloxacin hydrochloride (CipHCl) เป็นสารต่อต้านแบคทีเรีย แสดงดังภาพที่ 2.10



ภาพที่ 2.10 การเตรียมเส้นใยเซลลูโลสที่สามารถต่อต้านแบคทีเรียได้ [21]

เมื่อทำการทดสอบด้วยเทคนิค FTIR เพื่อยืนยันการเกิดการกราฟขึ้นในโครงสร้าง จากภาพที่ 2.11 จะเห็นว่าเส้นกราฟของทั้งสามตัวอย่างได้แก่ (a) เส้นใยเซลลูโลส, (b) กรดซิตริกที่เกิดปฏิกิริยากับเบต้าไซโคลเดกซ์ทริน (CA- $\beta$ -CD) และ (c) เบต้าไซโคลเดกซ์ทรินที่กราฟลงบนเส้นใยเซลลูโลส มีความคล้ายกัน และเกิดพีคที่ตำแหน่งของ O-H stretching (3300-3500 cm<sup>-1</sup>), C-H stretching (2850-2900 cm<sup>-1</sup>), O-H bending (1643 cm<sup>-1</sup>) และ C-O stretching (1029 cm<sup>-1</sup>) เนื่องจากทั้งเซลลูโลสและเบต้าไซโคลเดกซ์ทรินประกอบด้วยหน่วยซ้ำคือน้ำตาลกลูโคสที่มีหมู่ไฮดรอกซิล แต่เมื่อพิจารณาที่ CA- $\beta$ -CD จะพบพีคที่ 1727 cm<sup>-1</sup> แสดงถึงหมู่เอสเทอร์ที่เกิดขึ้นระหว่างกรดซิตริกและเบต้าไซโคลเดกซ์ทริน เช่นเดียวกับในเบต้าไซโคลเดกซ์ทรินที่กราฟลงบนเส้นใยเซลลูโลส จะพบ

พีคที่  $1708\text{ cm}^{-1}$  ที่แสดงถึงหมู่เอสเทอร์เช่นกัน จึงสามารถยืนยันได้ว่าเกิดปฏิกิริยาการกราฟระหว่างเบต้าไซโคลเดกซ์ทรินและเส้นใยเซลลูโลสโดยมีกรดซिटริกเป็นตัวเชื่อมได้

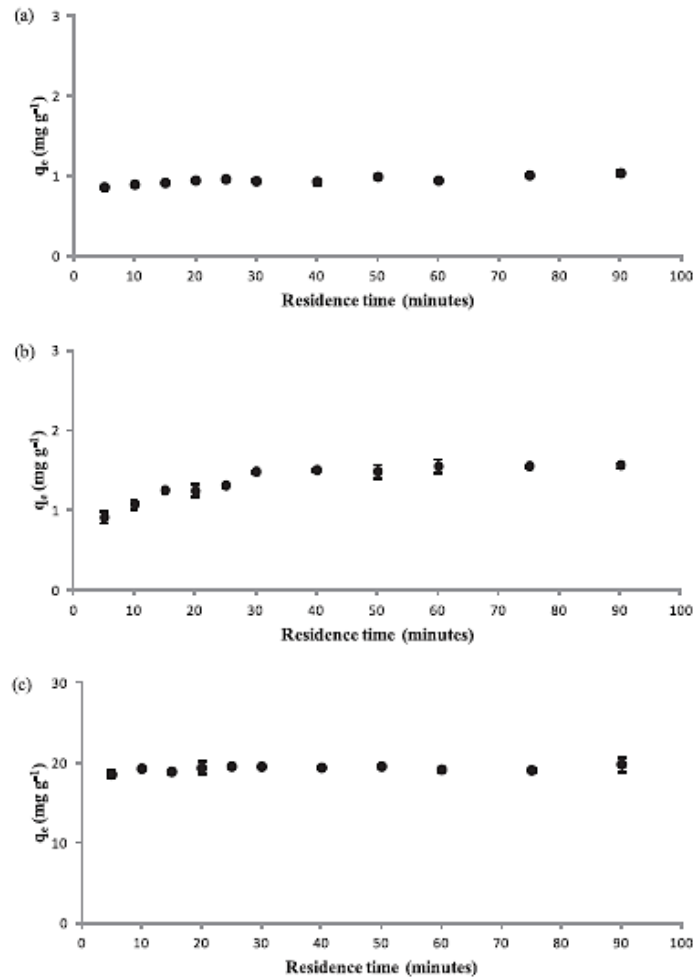


ภาพที่ 2.11 FTIR spectra ของ (a) เส้นใยเซลลูโลส, (b) CA- $\beta$ -CD และ (c) เบต้าไซโคลเดกซ์ทรินที่กราฟลงบนเส้นใยเซลลูโลส [21]

Rodrigo Portinho และคณะ [22] ได้ศึกษาการกำจัดคาเฟอีนออกจากสารละลาย โดยใช้ก้านองุ่น (grape stalk) ที่เป็นของเสียจากอุตสาหกรรมหมักไวน์ เพื่อพัฒนาไปเป็นวัสดุทางเลือกในการบำบัดน้ำเสีย โดยจะนำก้านองุ่นมาปรับปรุงเป็น 3 รูปแบบ ได้แก่ grape stalk (GS) คือการนำก้านองุ่นมาอบแห้งแล้วบดให้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเป็น 0.7 มิลลิเมตร, modified grape stalk (MGS) คือการนำ GS ไปทำปฏิกิริยากับกรดฟอสฟอริก และ grape stalk activated carbon (GSAC) คือ MGS ที่เติมถ่านกัมมันต์ แล้วทำการศึกษาตัวแปรที่ส่งผลต่อการดูดซับคาเฟอีน ได้แก่ ค่าความเป็นกรด-ด่างของระบบและระยะเวลาในการดูดซับ

จากการทดลองผู้วิจัยพบว่า สภาวะที่เป็นกรดจะสามารถดูดซับคาเฟอีนได้ดี โดย GS และ MGS ดูดซับคาเฟอีนได้มากที่สุดที่สภาวะเป็นกรดแก่ ( $\text{pH}=2.0$ ) ส่วน GSAC ดูดซับคาเฟอีนได้มากที่สุดที่  $\text{pH}=4.0$  และในส่วนของระยะเวลาที่ดูดซับ พบว่าเวลาที่เหมาะสมของ GS คือ 40 นาที ส่วน MGS และ GSAC คือ 30 นาที แต่เมื่อพิจารณาที่เวลา 30 นาที จะพบว่าความสามารถในการดูดซับคาเฟอีนของ GS, MGS และ GSAC เป็น 0.932, 1.484 และ 19.575 มิลลิกรัมคาเฟอีนต่อกรัมของตัวดูดซับ ซึ่งหากเทียบกับความสามารถในการดูดซับที่เวลา 90 นาที จะเห็นว่าลดลงไปเพียง 10.3, 5.2 และ 1.4% เท่านั้น (แสดงดังภาพที่ 2.12) ดังนั้นจึงอาจกล่าวได้ว่าควรหลีกเลี่ยงการใช้ระยะเวลา

ที่นานจนเกินไป เนื่องจากมีประสิทธิภาพเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย แต่มีการสูญเสียพลังงานและค่าใช้จ่ายที่สูงขึ้นมาก



ภาพที่ 2.12 ความสามารถในการดูดซับคาเฟอีนที่ขึ้นอยู่กัระยะเวลา โดย (a) GS, (b) MGS และ (c) GSAC [22]

### บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย

#### 3.1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

1. เซลลูโลสที่มีผลึกระดับไมโครเมตร (microcrystalline cellulose, MCC) ชื่อทางการค้า Avicel® เกรด PH-101 ขนาดอนุภาคประมาณ 50 ไมโครเมตร บริษัท Sigma-Aldrich ประเทศญี่ปุ่น
2. เบต้าไซโคลเดกซ์ตริน ( $\beta$ -cyclodextrin,  $\beta$ -CD) บริษัท Sigma-Aldrich ประเทศเยอรมนี
3. คาเฟอีนแอนไฮไดรอส (caffeine anhydrous,  $C_8H_{10}N_4O_2$ ) ความบริสุทธิ์ >99% บริษัท Fluka จำกัด ประเทศญี่ปุ่น
4. วัน-บิวทิล-ทรี-เมทิลอิมิดาโซเลียมคลอไรด์ (1-butyl-3-methylimidazolium chloride, BMIM-Cl) เกรด HPLC ความบริสุทธิ์  $\geq 98.0\%$  บริษัท Sigma-Aldrich ประเทศสวิตเซอร์แลนด์
5. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (sodium hydroxide, NaOH) บริษัท UNIVAR ประเทศออสเตรเลีย
6. ยูเรีย (urea,  $CH_4N_2O$ ) บริษัท QRëC จำกัด ประเทศนิวซีแลนด์
7. โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (potassium hydroxide 85%, KOH) เกรดวิเคราะห์ โดยบริษัท RCL Labscan จำกัด ประเทศไทย
8. อีพิคลอโรไฮดริน (epichlorohydrin, EP) เกรด GC ความบริสุทธิ์  $\geq 99\%$  บริษัท Sigma-Aldrich ประเทศเยอรมนี
9. โทลิลีน-ทูโฟร์-ไดไอโซไซยาเนต (tolylene-2,4-diisocyanate, TDI) โดยบริษัท Fluka จำกัด ประเทศสวิตเซอร์แลนด์
10. ฟีนอล์ฟทาลีน (phenolphthalein,  $C_{20}H_{14}O_4$ ) บริษัท LABCHEM ประเทศออสเตรเลีย
11. โซเดียมคาร์บอเนต (sodium carbonate,  $Na_2CO_3$ ) บริษัท UNIVAR ประเทศออสเตรเลีย
12. ไพรีดีน (pyridine,  $C_5H_5N$ ) เกรดวิเคราะห์ โดยบริษัท Kemaus ประเทศออสเตรเลีย
13. เอทานอล (ethanol,  $C_2H_5OH$ ) ความบริสุทธิ์ 95%
14. เมทานอล (methanol,  $CH_3OH$ ) ความบริสุทธิ์ 95%
15. น้ำกลั่น (distilled water)

### 3.2 เครื่องมือที่ใช้ในงานวิจัย

1. เครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-Visible Spectrophotometer, UV-VIS) รุ่น V-530 บริษัท Jasco ประเทศญี่ปุ่น
2. เครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-Visible Spectrophotometer, UV-VIS) รุ่น UV-1800 บริษัท Shimadzu ประเทศญี่ปุ่น
3. เครื่องวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารจากความร้อน (Thermogravimetric Analyzer ; TGA) รุ่น TGA/DCS1 บริษัท Mettler Toledo ประเทศสหรัฐอเมริกา
4. เครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (Fourier Transforms Infrared Spectrometer ; FTIR) รุ่น Vertex 70 บริษัท Bruker ประเทศเยอรมนี
5. เครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์ (Raman Spectrometer) รุ่น Senterra บริษัท Bruker ประเทศเยอรมนี
6. เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer ; XRD) รุ่น MAXima\_X XRD-7000 บริษัท Shimadzu ประเทศญี่ปุ่น
7. เครื่องปั่นเหวี่ยงความเร็วสูง (Centrifuge) รุ่น UNIVERSAL 320/320 R บริษัท Hettich ประเทศเยอรมนี
8. ตู้อบสูญญากาศ (Vacuum oven) รุ่น VO200 บริษัท Memmert ประเทศเยอรมนี
9. อ่างควบคุมอุณหภูมิ (Temperature control) รุ่น AT110 บริษัท Heto Lab Equipment ประเทศเดนมาร์ก

### 3.3 ดัชนีอักษรย่อ

ในการเตรียมไฮโดรเจลจากเซลลูโลสและเบต้าไซโคลเดกซ์ตริน จะมีอยู่ด้วยกันหลายวิธีและมีหลายอัตราส่วน เพื่อให้ผู้อ่านเข้าใจความหมายของวิธีการเตรียมและผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้ จึงขอแสดงรายละเอียดเกี่ยวกับอักษรย่อที่ใช้ดังต่อไปนี้

XX 00/00 และ H-XX 00/00

โดยที่ ตัวอักษร XX จะแสดงถึง วิธีการเตรียมไฮโดรเจล

ตัวอักษร H-XX แสดงถึง ไฮโดรเจลที่เตรียมได้จากวิธีการเตรียมใด ๆ

และตัวเลข (00/00) จะแสดงถึงอัตราส่วนโดยน้ำหนักของเซลลูโลสต่อเบต้าไซโคลเดกซ์ตริน (MCC/ $\beta$ -CD) ในระหว่างการเตรียม

ในส่วนของตัวอักษร XX (ทั้งในรูปแบบ XX 00/00 และ H-XX 00/00) ซึ่งเป็นตัวแทนของวิธีการเตรียมไฮโดรเจลนั้น มีอยู่ด้วยกัน 4 วิธีการดังนี้

1. BMIM แสดงถึงวิธีการเตรียมไฮโดรเจลแบบตกตะกอนร่วม (co-precipitation method) ในระบบของเหลวไอออนิกชนิด BMIM-Cl
2. SALT แสดงถึงวิธีการเตรียมไฮโดรเจลแบบตกตะกอนร่วม (co-precipitation method) ในระบบสารละลายผสมระหว่าง NaOH/urea
3. EP แสดงถึงวิธีการเตรียมไฮโดรเจลแบบการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวาง (crosslink method) ในระบบสารละลายผสมระหว่าง NaOH/urea ซึ่งใช้สารเชื่อมขวางเป็นอีพิคลอโรไฮดริน
4. TDI แสดงถึงวิธีการเตรียมไฮโดรเจลแบบการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวาง (crosslink method) ในระบบสารละลายโพรีติน ซึ่งใช้สารเชื่อมขวางเป็นโทลิลีน-ทูโพร-ไดไอโซไซยาเนต

ยกตัวอย่าง เช่น

- SALT 100/0 จะแสดงถึง วิธีการเตรียมไฮโดรเจลแบบตกตะกอนร่วม ในระบบสารละลายผสมระหว่าง NaOH/urea ซึ่งมีอัตราส่วนโดยน้ำหนักของเซลลูโลสต่อเบต้าไซโคลเดกซ์ตรินในระหว่างการเตรียมเป็น 100/0

- H-TDI 25/75 จะแสดงถึง ไฮโดรเจลที่เตรียมได้จากวิธีการเตรียมแบบการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวาง ในระบบสารละลายโพรีติน ซึ่งใช้สารเชื่อมขวางเป็นโทลิลีน-ทูโพร-ไดไอโซไซยาเนต โดยมีอัตราส่วนโดยน้ำหนักของเซลลูโลสต่อเบต้าไซโคลเดกซ์ตรินในระหว่างการเตรียมเป็น 25/75



### 3.4 วิธีการวิจัย

#### 3.4.1 การเตรียมไฮโดรเจลจากเซลลูโลสและไซโคลเดกซ์ตริน

##### 3.4.1.1 การเตรียมไฮโดรเจลโดยวิธีการตกตะกอนร่วม (co-precipitation method)

วิธีที่ 1 การเตรียมไฮโดรเจลในระบบของเหลวไอออนิก (ionic liquid) คือ BMIM-Cl (1-butyl-3-methylimidazolium chloride)

ซึ่งของเหลวไอออนิกปริมาณ 10 กรัมใส่ลงในบีกเกอร์ จากนั้นซึ่งเซลลูโลสและเบต้าไซโคลเดกซ์ตรินปริมาณ 2 กรัม/0 กรัม และ 1 กรัม/1 กรัม ซึ่งจะคิดเป็นอัตราส่วนของ MCC/ $\beta$ -CD คือ 100/0 และ 50/50 ตามลำดับ ใส่ลงในบีกเกอร์ที่มีของเหลวไอออนิกแล้วจึงกวนให้เข้ากันด้วยแท่งแก้ว จากนั้นปิดบีกเกอร์ด้วยพลาสติกให้แน่นแล้วนำไปแช่ในอ่างน้ำมันที่อุณหภูมิ 90°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง เมื่อครบตามเวลานำบีกเกอร์ออกมาพักให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นจึงเติมเอทานอลที่มากเกินไปลงไปเพื่อตกตะกอนสารละลาย แล้วล้างสารที่ตกค้างอยู่ในตะกอนที่ได้ด้วยน้ำกลั่น และอบที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

##### วิธีที่ 2 การเตรียมไฮโดรเจลในระบบสารละลายผสมระหว่าง NaOH/urea

เตรียมสารละลายผสม NaOH/urea/distilled water ในอัตราส่วน 7/12/81 โดยน้ำหนัก จากนั้นเติมเซลลูโลสและเบต้าไซโคลเดกซ์ตริน โดยให้อัตราส่วนของ MCC/ $\beta$ -CD เป็น 100/0 และ 50/50 โดยน้ำหนัก (โดยให้น้ำหนักรวมของสารตั้งต้นคือเซลลูโลสและเบต้าไซโคลเดกซ์ตริน เป็น 4 กรัมต่อน้ำหนักของสารละลายผสม 100 กรัม) แล้วนำไปกวนที่อุณหภูมิ -13°C ในอ่างควบคุมอุณหภูมิ [AT110, Heto Lab Equipment, Denmark] ด้วยแท่งแก้ว จนกระทั่งสารละลายใส จากนั้นจึงนำไปตกตะกอนในเอทานอลที่มากเกินไป แล้วล้างตะกอนที่ได้ด้วยน้ำกลั่นจนกระทั่งน้ำล้างตะกอนเป็นกลาง และอบที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

##### 3.4.1.2. การเตรียมไฮโดรเจลโดยใช้วิธีการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวาง (crosslink method)

วิธีที่ 1 การเตรียมไฮโดรเจลในระบบสารละลายผสมระหว่าง NaOH/urea ซึ่งใช้สารเชื่อมขวางเป็นอีพิคลอโรไฮดริน (epichlorohydrin, EP)

เตรียมสารละลาย NaOH/urea/distilled water ในอัตราส่วน 7/12/81 โดยน้ำหนัก จากนั้นเติมเซลลูโลสและเบต้าไซโคลเดกซ์ตริน โดยให้อัตราส่วนของ MCC/ $\beta$ -CD คือ 100/0 และ 50/50 โดยน้ำหนัก (โดยให้น้ำหนักรวมของสารตั้งต้นได้แก่เซลลูโลสและเบต้าไซโคลเดกซ์ตริน เป็น 4 กรัมต่อน้ำหนักของสารละลายผสม 100 กรัม) แล้วนำไปกวนที่อุณหภูมิ -13°C ในอ่างควบคุมอุณหภูมิตัวด้วยแท่งแก้ว จนกระทั่งสารละลายใส พักไว้จนสารละลายอยู่ในอุณหภูมิห้อง ต่อมาจึงเติมสารเชื่อมขวาง

ในปริมาณ 10% โดยปริมาตรต่อน้ำหนักของสารละลาย โดยจะค่อยๆหยดลงในปิกเกอร์ที่มีการกวนด้วยแท่งแม่เหล็กจนครบตามปริมาตรภายในเวลา 30 นาที จากนั้นปิดปิกเกอร์ด้วยพลาสติกให้แน่นและกวนต่ออีก 30 นาที แล้วนำไปแช่ในอ่างน้ำมันที่อุณหภูมิ 50°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง เมื่อครบตามเวลานำปิกเกอร์ออกมาพักให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นจึงเติมเอทานอลที่มากเกินไปเพื่อตกตะกอนสารละลาย แล้วล้างตะกอนที่ได้ด้วยน้ำกลั่นจนกระทั่งน้ำล้างตะกอนเป็นกลาง และอบที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

วิธีที่ 2 การเตรียมไฮโดรเจลในระบบสารละลายไพรีดีน ซึ่งใช้สารเชื่อมขวางเป็นโทลิลีน-ทูลูไฟร์-ไดไอโซไซยาเนต (tolylene-2,4-diisocyanate, TDI)

วิธีการเตรียมไฮโดรเจลนี้ได้ดัดแปลงจากงานวิจัย [23] โดยเตรียมไพรีดีนประมาณ 200 มิลลิลิตร และโพรแทสเซียมไฮดรอกไซด์ประมาณ 2 กรัม ลงในขวดรูปชมพู่ขนาด 250 มิลลิลิตร แล้วทิ้งไว้เป็นเวลา 12 ชั่วโมง เพื่อกำจัดน้ำที่อาจปนเปื้อนอยู่ในไพรีดีน ซึ่งจะแยกชั้นอยู่รวมกับโพรแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ชั้นล่างของขวดรูปชมพู่ จากนั้นแบ่งเอาไพรีดีนที่อยู่ชั้นบนปริมาตร 150 มิลลิลิตร ใส่ลงในขวดก้นกลมขนาด 500 มิลลิลิตร แล้วเติมเซลล์ูโลสและเบต้าไซโคลเดกซ์ทรินตามอัตราส่วนที่ต้องการ โดยจะแสดงปริมาณสารที่ใช้ตามตารางที่ 3.1 รวมถึงใส่แท่งแม่เหล็กที่ใช้ในการกวนสาร จากนั้นนำไปกลั่นในอ่างน้ำมันที่อุณหภูมิประมาณ 130°C จนกระทั่งได้ไพรีดีนออกมา 50 มิลลิลิตร จึงนำขวดก้นกลมออกจากอ่างน้ำมัน แล้วลดอุณหภูมิให้เหลือ 80°C จากนั้นเติมสารเชื่อมขวางในอัตราส่วนโดยโมลเป็น 7 เท่าของโมลรวมระหว่างเซลล์ูโลสและเบต้าไซโคลเดกซ์ทริน โดยที่ในระหว่างการเติมสารเชื่อมขวางจะต้องทำการกวนสารในขวดก้นกลมอย่างแรงตลอดเวลา แล้วจึงกวนสารผสมต่อที่อุณหภูมิ 115°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เมื่อครบเวลาจึงนำสารออกมาทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นเทสารผสมลงในปิกเกอร์ที่มีเมทานอลอยู่มากเกินไป โดยขณะที่จะต้องทำการกวนสารผสมอย่างแรง แล้วจึงนำตะกอนไปกรองด้วยกรวยกรองบุคเนอร์ จากนั้นนำตะกอนดังกล่าวไปทำการสกัดด้วยชอกเล็ต (Soxhlet extraction) โดยใช้ตัวทำละลายเป็นเอทานอล 36 ชั่วโมง แล้วจึงเปลี่ยนเป็นตัวทำละลายเมทานอลอีก 12 ชั่วโมง จากนั้นนำพอลิเมอร์ที่ได้ไปอบด้วยตู้อบสุญญากาศที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วจึงนำมาบดและคัดแยกขนาดด้วยตะแกรงขนาด 50, 100, 200 และ 400 mesh แยกพอลิเมอร์ได้เป็นขนาด 150-300 ไมโครเมตร, ขนาด 75-150 ไมโครเมตร, ขนาด 38-75 ไมโครเมตร และขนาดเล็กกว่า 38 ไมโครเมตร ตามลำดับ



ตารางที่ 3.1 ปริมาณสารที่ใช้ในระบบการเตรียมไฮโดรเจลที่ใช้ TDI เป็นสารเชื่อมขวาง

อัตราส่วนของ MCC/ $\beta$ -CD โดยน้ำหนัก	ปริมาณ MCC (กรัม)	ปริมาณ $\beta$ -CD (กรัม)
100/0	5.00	0.00
75/25	3.75	1.25
50/50	2.50	2.50
25/75	1.25	3.75
0/100	0.00	5.00

### 3.4.2 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของไฮโดรเจล

#### 1. การทดสอบด้วยเทคนิค Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

นำไฮโดรเจลไปอบให้แห้งแล้วบดผสมกับ KBr จากนั้นนำไปอัดเป็นแผ่นและทดสอบด้วยเครื่อง FTIR [Vertex 70, Bruker, Germany] โดยใช้โหมด TR ในช่วงเลขคลื่นตั้งแต่ 400 ถึง 4000  $\text{cm}^{-1}$  มีจำนวนการสแกน 32 ครั้ง และความละเอียดในการทดสอบเป็น 4  $\text{cm}^{-1}$

#### 2. การทดสอบด้วยเทคนิค Raman Spectroscopy (Raman)

นำไฮโดรเจลไปอบให้แห้งแล้ววางลงบนแผ่นกระจกสไลด์ นำไปทดสอบด้วยเครื่อง Raman Spectrometer [Senterra, Bruker, Germany] โดยทดสอบในช่วงเลขคลื่นตั้งแต่ 50 ถึง 4450  $\text{cm}^{-1}$  และใช้ความยาวคลื่นของแหล่งกำเนิดแสงเป็น 532 นาโนเมตร

#### 3. การทดสอบด้วยเทคนิค Thermogravimetric Analysis (TGA)

นำไฮโดรเจลไปอบให้แห้งแล้วชั่งน้ำหนักปริมาณ 5 - 10 มิลลิกรัม ใส่ลงในถ้วยเซรามิก (crucible pan) แล้วทดสอบด้วยเครื่อง TGA [TGA/DCS1, Mettler Toledo, America] ในช่วงอุณหภูมิ 50 - 600 องศาเซลเซียส ภายใต้สภาวะไนโตรเจน โดยสามารถแบ่งการทดสอบเป็นสามขั้นตอน ดังนี้

ขั้นที่ 1 ให้ความร้อนด้วยอุณหภูมิคงที่ที่ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 นาที

ขั้นที่ 2 ให้ความร้อนเพิ่มขึ้นจากอุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส ไปยัง 600 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราเร็ว 10 องศาเซลเซียสต่อนาที

ขั้นที่ 3 ให้ความร้อนด้วยอุณหภูมิคงที่ที่ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 นาที

โดยผลการทดลองที่ได้จะอยู่ในรูปแบบกราฟแสดงการลดลงของน้ำหนักเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ (weight loss (%) vs. temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )) และกราฟแสดงอัตราการสลายตัวเมื่อมีการ

เปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ (derivative (1/°C) vs. temperature (°C)) เพื่อเปรียบเทียบเสถียรภาพทางความร้อนของไฮโดรเจลที่เตรียมได้กับสารตั้งต้น

#### 4. การทดสอบด้วยเทคนิค X-ray Diffraction (XRD)

บรรจุไฮโดรเจลที่อบแห้งแล้วลงในแผ่นบรรจุตัวอย่าง แล้วนำไปทดสอบด้วยเครื่อง XRD [MAXima\_X XRD-7000, Shimadzu, Japan] โดยมีแหล่งกำเนิดแสง X-ray คือ Copper K $\alpha$  ที่มีความยาวคลื่น 1.5418 Å ทดสอบที่แรงดัน (voltage) 30.0 kV กระแส (current) 20.0 mA และศึกษาการกวาดมุม 2theta ตั้งแต่ 5 ถึง 40 องศา ด้วยความเร็วในการสแกนเป็น 2 องศา/นาที เพื่อเปรียบเทียบลักษณะความเป็นผลึกของไฮโดรเจลที่เตรียมได้กับสารตั้งต้น

#### 5. การทดสอบหาปริมาณของเบต้าไซโคลเดกซ์ทรินที่อยู่ในไฮโดรเจลด้วยเทคนิค UV-Visible Spectrophotometry (UV-VIS)

วิธีการทดสอบนี้ดัดแปลงมาจากงานวิจัย [10] นำไฮโดรเจลที่อบแห้งแล้วใส่ลงในหลอดปั่นเหวี่ยง เติมสารละลายฟีนอล์ฟทาลีนที่มีความเข้มข้นเป็น  $5.92 \times 10^{-4}$  โมล/ลิตร ปริมาตร 0.5 มิลลิลิตร ซึ่งละลายในตัวทำละลายผสมระหว่างเอทานอลและน้ำกลั่นที่มีอัตราส่วนโดยปริมาตรเป็น 50:50 และเติมสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตที่มีความเข้มข้นเป็น 0.0448 โมล/ลิตร ปริมาตร 0.5 มิลลิลิตร จากนั้นเติมน้ำกลั่นจนได้ปริมาตรเท่ากับ 10 มิลลิลิตร แล้วกวนในที่มืดเป็นเวลา 48 ชั่วโมง เมื่อครบเวลานำไปปั่นเหวี่ยงด้วยเครื่องปั่นเหวี่ยงความเร็วสูง [UNIVERSAL 320/320R, Hettich, Germany] ที่ความเร็วรอบ 4000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 20 นาที แล้วจึงนำสารละลายชั้นบนมาทดสอบด้วยเทคนิค UV-VIS และวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 552 นาโนเมตร โดยใช้สารละลายผสมระหว่างเอทานอลและน้ำกลั่นเป็นสารอ้างอิง จากนั้นนำผลการทดสอบไปคำนวณหาปริมาณเบต้าไซโคลเดกซ์ทรินจากกราฟเทียบมาตรฐานในภาคผนวก ข.

#### 3.4.3 การทดสอบความสามารถในการดูดซับคาเฟอีนของไฮโดรเจล

ก่อนทำการทดสอบความสามารถในการดูดซับคาเฟอีนของไฮโดรเจล จะต้องทำการสร้างกราฟเทียบมาตรฐานของสารละลายคาเฟอีนในน้ำกลั่น เพื่อให้สามารถนำค่าที่วัดได้จากสารละลายที่ดูดซับคาเฟอีนของไฮโดรเจลแล้วมาเทียบหาความเข้มข้นได้ โดยจะแสดงกราฟเทียบมาตรฐานไว้ในภาคผนวก ข.

นำไฮโดรเจลที่เตรียมโดยวิธีการต่าง ๆ ซึ่งผ่านการอบแห้งแล้ว น้ำหนัก 0.25 กรัม ใส่ลงในหลอดปั่นเหวี่ยงที่มีแท่งแม่เหล็กขนาดเล็กบรรจุอยู่ แล้วจึงเติมน้ำกลั่นปริมาตร 2 มิลลิลิตรลงไป และ

นำไปกวนด้วยเครื่องกวนคลื่นแม่เหล็กให้ไฮโดรเจลบวมตัวเป็นเวลา 60 นาที แล้วจึงเติมสารละลายคาเฟอีนที่มีความเข้มข้น 15 มิลลิกรัม/มิลลิลิตร ปริมาตร 1 มิลลิลิตรแล้วจึงกวนต่อที่อุณหภูมิ  $35\pm 2^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 5 นาที จากนั้นนำไปปั่นเหวี่ยงด้วยเครื่องปั่นเหวี่ยงความเร็วสูง ที่ความเร็ว 4000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 20 นาที จากนั้นทำการดูดสารละลายในชั้นบนออกมา 50 ไมโครลิตร ใส่ลงในขวดปริมาตรขนาด 10 มิลลิลิตรและปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่น จากนั้นจึงนำไปทดสอบด้วยเทคนิค UV-VIS spectrophotometry ซึ่งวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 272 นาโนเมตร โดยใช้ น้ำกลั่นเป็นสารอ้างอิง และจะคำนวณหาปริมาณคาเฟอีนที่ถูกดูดซับโดยใช้ข้อมูลจากกราฟเทียบมาตรฐานของสารละลายคาเฟอีนในภาคผนวก ข. จากนั้นจึงแปลงค่าเป็นความสามารถในการดูดซับคาเฟอีน (มิลลิกรัมคาเฟอีน/กรัมเรซิน)

โดยในการทดสอบความสามารถในการดูดซับคาเฟอีนของไฮโดรเจลจะแบ่งการศึกษาเป็นตอนย่อย ดังนี้

ตอนที่ 1 การศึกษาผลของวิธีการเตรียมไฮโดรเจลที่มีต่อความสามารถในการดูดซับคาเฟอีน

ใช้ไฮโดรเจลที่ได้จากวิธีการเตรียมที่ต่างกัน โดยมีอัตราส่วนของ MCC/ $\beta$ -CD เป็น 50/50 และในขั้นตอนการบวมตัวในน้ำกลั่น 60 นาที จะใช้ปริมาณน้ำกลั่นที่แตกต่างกันไปในแต่ละสูตร ซึ่งจะอ้างอิงจากผลการทดสอบการบวมตัวที่แสดงในภาคผนวก ข. โดยจะใช้ปริมาณน้ำกลั่นเป็น 5, 5, 11 และ 2 มิลลิลิตร ในสูตรการเตรียมแบบ BMIM, SALT, EP และ TDI ตามลำดับ แต่จะใช้ปริมาณของสารละลายคาเฟอีนเท่ากันคือความเข้มข้น 15 มิลลิกรัม/มิลลิลิตร ในปริมาตร 1 มิลลิลิตร

ตอนที่ 2 การศึกษาผลของอัตราส่วนระหว่าง MCC/ $\beta$ -CD ที่มีต่อความสามารถในการดูดซับคาเฟอีน

ใช้ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากวิธีการเตรียมแบบการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางด้วยสารเชื่อมขวางชนิด TDI โดยมีอัตราส่วนของ MCC/ $\beta$ -CD เป็น 0/100, 25/75, 50/50, 75/25 และ 100/0 ที่มีขนาดอนุภาค 38-75 ไมโครเมตร ใช้เวลาในการดูดซับ 5 นาที ที่อุณหภูมิ  $35\pm 2^{\circ}\text{C}$

ตอนที่ 3 การศึกษาผลของขนาดอนุภาคที่มีต่อความสามารถในการดูดซับคาเฟอีน

ใช้ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากวิธีการเตรียมแบบการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางด้วยสารเชื่อมขวางชนิด TDI โดยมีอัตราส่วนของ MCC/ $\beta$ -CD เป็น 25/75 โดยภายหลังจากการอบให้แห้งแล้ว จะนำมาบดและคัดแยกขนาดด้วยตะแกรงขนาด 50, 100, 200 และ 400 mesh แยกผลิตภัณฑ์ได้เป็นขนาด 150-300 ไมโครเมตร, ขนาด 75-150 ไมโครเมตร, ขนาด 38-75 ไมโครเมตร และขนาดเล็กกว่า 38 ไมโครเมตร ตามลำดับ

ตอนที่ 4 การศึกษาผลของเวลาในการดูดซับที่มีต่อความสามารถในการดูดซับคาเฟอีน

ใช้ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากวิธีการเตรียมแบบการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางด้วยสารเชื่อมขวางชนิด TDI โดยมีอัตราส่วนของ MCC/ $\beta$ -CD เป็น 25/75 และ 75/25 ที่มีขนาดอนุภาค 38-75 ไมโครเมตร โดยมีการเปลี่ยนแปลงเวลาในการดูดซับเป็น 2, 5, 10 และ 30 นาที ที่อุณหภูมิ  $35\pm 2^{\circ}\text{C}$

ตอนที่ 5 การศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีต่อความสามารถในการดูดซับคาเฟอีน

ใช้พอลิเมอร์ที่ได้จากวิธีการเตรียมแบบการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางด้วยสารเชื่อมขวางชนิด TDI โดยมีอัตราส่วนของ MCC/ $\beta$ -CD เป็น 25/75 และ 75/25 ที่มีขนาดอนุภาค 38-75 ไมโครเมตร โดยมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิขณะบวมตัวและขณะดูดซับเป็น  $35\pm 2$ ,  $50\pm 2$ ,  $70\pm 2$  และ  $90\pm 2^{\circ}\text{C}$  ที่เวลาในการดูดซับ 5 นาที

#### 3.4.4 การทดสอบความสามารถในการดูดซับคาเฟอีนซ้ำของไฮโดรเจล

ก่อนทำการทดสอบความสามารถในการดูดซับคาเฟอีนซ้ำของไฮโดรเจล จะต้องทำการสร้างกราฟเทียบมาตรฐานของสารละลายคาเฟอีนในตัวทำละลายต่าง ๆ ได้แก่ น้ำกลั่น เอทานอล และเมทานอล เพื่อให้สามารถนำค่าที่วัดได้จากสารละลายที่ใช้ชะล้างคาเฟอีนออกจากไฮโดรเจลแล้วมาเทียบหาความเข้มข้นได้ โดยจะแสดงกราฟเทียบมาตรฐานไว้ในภาคผนวก ข.

ตอนที่ 1 การศึกษาตัวทำละลายที่เหมาะสมในการชะล้างคาเฟอีนออกจากไฮโดรเจล

ในการทดสอบหาสารละลายที่เหมาะสมในการนำมาชะล้างคาเฟอีนออกจากไฮโดรเจลที่ใช้ดูดซับสารละลายคาเฟอีนมาแล้วนั้น จะศึกษาโดยใช้ตัวทำละลาย 3 ชนิด ได้แก่ น้ำกลั่น เอทานอล และเมทานอล โดยนำไฮโดรเจลที่มีการทดสอบการดูดซับคาเฟอีนและผ่านการบั่นเหวียงมาแล้ว รินสารละลายในชั้นบนทิ้งไป แล้วเติมตัวทำละลายที่ใช้ชะล้างคาเฟอีนปริมาตร 3 มิลลิลิตร แล้วกวนเป็นเวลา 30 นาที จากนั้นนำไปบั่นเหวียงด้วยเครื่องบั่นเหวียงความเร็วสูง ที่ความเร็ว 4000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 20 นาที จากนั้นเก็บสารละลายในชั้นบนไปทดสอบด้วยเทคนิค UV-VIS spectrophotometry เพื่อหาความเข้มข้นของคาเฟอีนในสารละลายดังกล่าว จากนั้นจึงเติมตัวทำละลายอีก 3 มิลลิลิตร แล้วทำซ้ำทั้งหมด 3 ครั้ง จากนั้นจึงนำค่าความเข้มข้นของคาเฟอีนที่ถูกสกัดออกโดยตัวทำละลายแต่ละชนิดมาเปรียบเทียบกัน

ตอนที่ 2 การศึกษาความสามารถในการดูดซับคาเฟอีนซ้ำ

เมื่อทราบตัวทำละลายที่เหมาะสมในการชะล้างคาเฟอีนออกจากไฮโดรเจลแล้ว จะนำไฮโดรเจลที่มีการทดสอบการดูดซับคาเฟอีนและผ่านการบั่นเหวียงมาแล้ว รินสารละลายในชั้นบนทิ้งไป แล้ว

เติมตัวทำละลายที่ใช้ชะล้างคาเฟอีนปริมาตร 10 มิลลิลิตร แล้วกวนเป็นเวลา 30 นาที จากนั้นนำไปปั่นเหวี่ยงด้วยเครื่องปั่นเหวี่ยงความเร็วสูง ที่ความเร็ว 4000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 20 นาที แล้วรินสารละลายชั้นบนทิ้งไป แล้วทำการเติมตัวทำละลายเข้าไปอีก ทำซ้ำทั้งหมด 3 ครั้ง จากนั้นนำตะกอนที่เหลือมาทำการล้างด้วยน้ำกลั่นและกรองด้วย sintered glass filter จากนั้นนำไปอบในตู้อบสุญญากาศที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วจึงนำมาทดสอบความสามารถในการดูดซับสารละลายคาเฟอีนซ้ำอีกด้วยวิธีการดังที่กล่าวมาแล้วในขั้นตอนก่อนหน้าี้ โดยใช้เวลาในการดูดซับ 5 นาที ที่อุณหภูมิ 35±2°C

#### 3.4.5 การวิเคราะห์ข้อมูลเชิงสถิติ

ในการทดสอบการดูดซับคาเฟอีนจะมีการทดสอบซ้ำเพื่อยืนยันความแม่นยำและความถูกต้องของข้อมูล ซึ่งจะมีการหาค่าเฉลี่ยและความคลาดเคลื่อนที่เกิดขึ้น และจะมีการจัดกลุ่มข้อมูลด้วยวิธีการทางสถิติเพื่อให้สามารถนำมาเปรียบเทียบกันได้ โดยในงานวิจัยนี้จะทำการวิเคราะห์ข้อมูลด้วยเทคนิค One-way ANOVA ที่ระดับความเชื่อมั่น 95% (โอกาสการเปรียบเทียบที่ผิดพลาด 5%) ด้วยวิธีการแยกและจัดกลุ่มข้อมูลของ Tukey โดยกลุ่มข้อมูลดังกล่าวจะอยู่ในรูปแบบของตัวอักษรภาษาอังกฤษตัวพิมพ์เล็ก ซึ่งจะปรากฏอยู่บนแท่งกราฟหรือเป็นตัวยกท่ายตารางแสดงผลการทดลอง โดยที่หากข้อมูลชุดใดมีการจัดกลุ่มอยู่ในประเภทตัวอักษรเดียวกันจะแสดงว่าข้อมูลดังกล่าวมีความแตกต่างกันอย่างไม่มีนัยสำคัญ



## บทที่ 4

### ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

#### 4.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของไฮโดรเจลที่เตรียมด้วยวิธีการเตรียมที่แตกต่างกัน

ในงานวิจัยฉบับนี้ได้ศึกษาวิธีการเตรียมไฮโดรเจลจากเซลลูโลสที่มีผลึกระดับไมโครเมตร (MCC) และเบต้าไซโคลเดกซ์ทริน ( $\beta$ -CD) โดยจะแบ่งออกเป็น 2 วิธีหลัก คือ วิธีการตกตะกอนร่วม (co-precipitation method) และวิธีการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวาง (crosslink method)

วิธีการเตรียมแบบตกตะกอนร่วม จะสามารถแบ่งย่อยได้เป็น 2 วิธี ได้แก่

1. การเตรียมแบบตกตะกอนร่วม ในระบบของเหลวไอออนิก ชนิดวัน-บิวทิล-ทรี-เมทิลอิมิดาโซเลียมคลอไรด์ (BMIM-Cl) โดยจะใช้คำย่อ “BMIM” เป็นตัวแทนของการอ้างอิงระบบ

2. การเตรียมแบบตกตะกอนร่วม ในระบบของสารละลายผสมระหว่าง NaOH/urea โดยจะใช้คำย่อ “SALT” เป็นตัวแทนของการอ้างอิงระบบ

และวิธีการเตรียมแบบเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวาง ก็สามารถแบ่งย่อยได้เป็น 2 วิธี ได้แก่

1. การเตรียมแบบเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวาง ในระบบของสารละลายผสมระหว่าง NaOH/urea ซึ่งใช้สารเชื่อมขวางเป็นอีพิกโลโรไฮดริน โดยจะใช้คำย่อ “EP” เป็นตัวแทนของการอ้างอิงระบบ

2. การเตรียมแบบเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวาง ในระบบของสารละลายไพรีดีน ซึ่งใช้สารเชื่อมขวางเป็นโทลิลีน-ทูโพร-ไดไอโซไซยาเนต โดยจะใช้คำย่อ “TDI” เป็นตัวแทนของการอ้างอิงระบบ

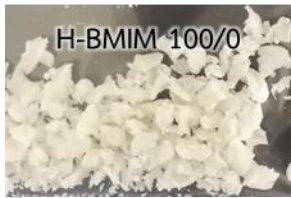
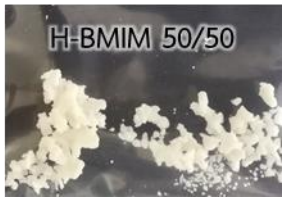


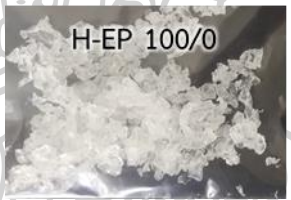
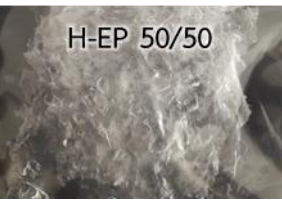

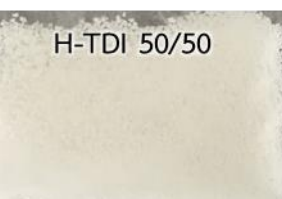
ในงานวิจัยส่วนแรกจะทำการเตรียมไฮโดรเจลทั้งสองอัตราส่วนด้วยกันคือ อัตราส่วนของ MCC/ $\beta$ -CD เป็น 100/0 และ 50/50 จากนั้นจึงนำไฮโดรเจลที่เตรียมด้วยวิธีการที่แตกต่างกันมาทำการพิสูจน์เอกลักษณ์และทดสอบความสามารถในการดูดซับคาเฟอีน เพื่อเลือกวิธีการเตรียมไฮโดรเจลที่เหมาะสม และศึกษาตัวแปรที่ส่งผลต่อความสามารถในการดูดซับคาเฟอีนของไฮโดรเจลดังกล่าว

##### 4.1.1 ลักษณะทางกายภาพของไฮโดรเจลที่เตรียมด้วยวิธีการเตรียมที่แตกต่างกัน

ลักษณะทางกายภาพและภาพตัวอย่างไฮโดรเจลที่เตรียมได้จากวิธีที่แตกต่างกัน จะแสดงดังตารางที่ 4.1



ตารางที่ 4.1 ลักษณะทางกายภาพของไฮโดรเจลที่เตรียมได้จากวิธีที่แตกต่างกัน

วิธีการเตรียม	ลักษณะทางกายภาพ		
	ลักษณะ	สี	ตัวอย่างไฮโดรเจล
วิธีการตกตะกอนร่วม (co-precipitation method)			
BMIM	ของแข็ง	ขาว	 
SALT	ของแข็ง, ร่วน	ขาว	 
วิธีการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวาง (crosslink method)			
EP	ของแข็ง, เหนียว	ใส	 
TDI	ผง	ขาว, ขาวอมเหลือง	 

จากตารางที่ 4.1 จะเห็นได้ว่าวิธีการเตรียมส่งผลต่อลักษณะของผลิตภัณฑ์ที่ได้ กล่าวคือการเตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม ทั้งในระบบของเหลวไอออนิก (BMIM) และระบบสารละลายผสม (SALT) จะได้ผลิตภัณฑ์ที่มีลักษณะเป็นก้อนของแข็งที่เปราะหรือแตกง่าย อาจเนื่องมาจากในโครงสร้างดังกล่าวมีเพียงเซลลูโลส (ตัวอย่าง H-BMIM 100/0 และตัวอย่าง H-SALT 100/0) หรือในโครงสร้างที่อาจจะมีทั้งเซลลูโลสและเบต้าไซโคลเดกซ์ทริน (ตัวอย่าง H-BMIM 50/50 และตัวอย่าง H-SALT 50/50) ซึ่งสายโซ่ถูกทำให้แยกห่างออกจากกันในขั้นตอนการละลาย แล้วจึงถูกทำให้ตกตะกอนด้วยเอทานอล โดยไม่มีการเติมสารอื่นเข้าไปเกิดปฏิกิริยา สายโซ่ดังกล่าวจึงเพียงแค่ยุบตัวลงมาอยู่ใกล้กัน ทำให้โครงสร้างไม่แข็งแรงและผลิตภัณฑ์ที่ได้มีลักษณะร่วนหรือแตกง่าย

เมื่อพิจารณาลักษณะทางกายภาพของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการเตรียมด้วยวิธีการเกิดปฏิกิริยา-เชื่อมขวางแบบ EP จะเห็นว่ามีความแข็งและเหนียวมากกว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการเตรียมแบบตกตะกอนร่วม เนื่องจากมีการเติมสารเชื่อมขวางชนิดอีพอกซีไฮดรินเข้าไปหลังจากขั้นตอนการละลายเซลลูโลสแล้ว จึงอาจเกิดการเชื่อมขวางสายโซ่ของเซลลูโลสเข้าไว้ด้วยกัน เกิดเป็นโครงสร้างที่แข็งแรง แต่เมื่อพิจารณาตัวอย่าง H-EP 50/50 จะได้ผลิตภัณฑ์ที่มีลักษณะเป็นแผ่น เมื่อเทียบกับตัวอย่าง H-EP 100/0 ที่มีลักษณะเป็นก้อน อาจเป็นเพราะในตัวอย่าง H-EP 50/50 มีการแทนที่ปริมาณเซลลูโลสครึ่งหนึ่งด้วยเบต้าไซโคลเดกซ์ทรินในระหว่างการเตรียม ซึ่งเบต้าไซโคลเดกซ์ทรินเป็นสารที่มีโมเลกุลเล็กและมีความยาวสายโซ่ที่สั้นกว่าเซลลูโลสมาก เมื่อละลายในสารละลายผสมจึงมีความหนืดที่ต่ำกว่าตัวอย่าง H-EP 100/0 เมื่อผ่านกระบวนการอบแห้งจึงมีลักษณะที่แบนติดกับภาชนะ คล้ายกับเป็นแผ่นฟิล์ม

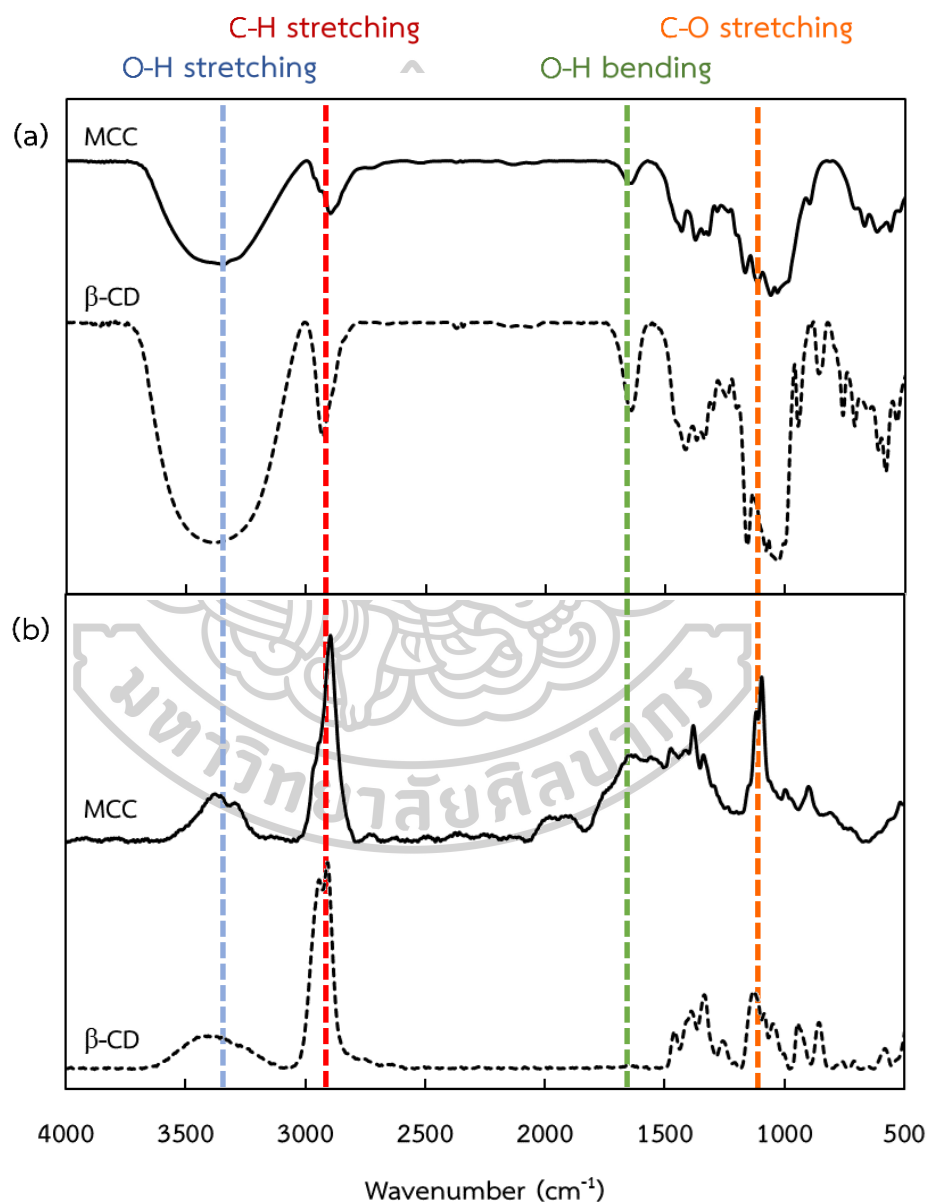
และผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการเตรียมด้วยวิธีการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางแบบ TDI นั้นจะมีลักษณะเป็นก้อนละเอียดคล้ายผง เนื่องจากในกระบวนการ TDI ซึ่งใช้ตัวทำละลายเป็นสารละลายไพรดีนจะมีการละลายของเซลลูโลสที่ค่อนข้างจำกัด กล่าวคือมีสายโซ่เซลลูโลสเพียงบางส่วนที่สามารถละลายหรือบวมตัวได้ และความว่องไวของโมเลกุลดังกล่าวอาจมีไม่มากพอ ที่จะเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางระหว่างโมเลกุลในบริเวณกว้างจนกลายเป็นโครงสร้างขนาดใหญ่ อีกทั้งยังมีเซลลูโลสบางส่วนที่ไม่ละลายและยังคงสภาพเป็นผงอยู่ ดังนั้นจึงได้ผลิตภัณฑ์หลังจากการอบแห้งที่มีลักษณะเป็นก้อนเล็กละเอียด

#### 4.1.2 การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของไฮโดรเจลที่เตรียมด้วยวิธีการเตรียมที่แตกต่างกัน

การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของสารตั้งต้นและไฮโดรเจลที่เตรียมได้ จะนำไปทดสอบด้วยเทคนิค FTIR และ Raman spectroscopy โดยจะแสดงผลการทดสอบในช่วงเลขคลื่น (wavenumber) 500 ถึง 4000  $\text{cm}^{-1}$

ในการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีจะทำการวิเคราะห์ด้วย 2 เทคนิค ได้แก่ เทคนิค FTIR และเทคนิค Raman spectroscopy ซึ่งสเปกตรัมที่ได้จากการทดสอบด้วย 2 เทคนิคจะมีความแตกต่างกัน เนื่องจากเทคนิค FTIR เมื่อมีการให้พลังงานจากแหล่งกำเนิดแสง สารตัวอย่างจะมีการดูดกลืนแสงบางส่วนเข้าไปเพื่อสั่นพันธะ (ซึ่งสารอินทรีย์แต่ละชนิดจะมีความถี่จำเพาะที่ใช้ในการสั่นพันธะแตกต่างกันจึงสามารถใช้เทคนิคนี้ในการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของสารตัวอย่างได้) และจะมีการวัดค่าพลังงานของแสงบางส่วนที่สามารถส่องผ่านสารตัวอย่างออกมา เมื่อถูกแปลงสัญญาณด้วยเครื่องตรวจจับจึงได้เป็นกราฟ %Transmittance แต่ในส่วนของเทคนิค Raman spectroscopy จะ

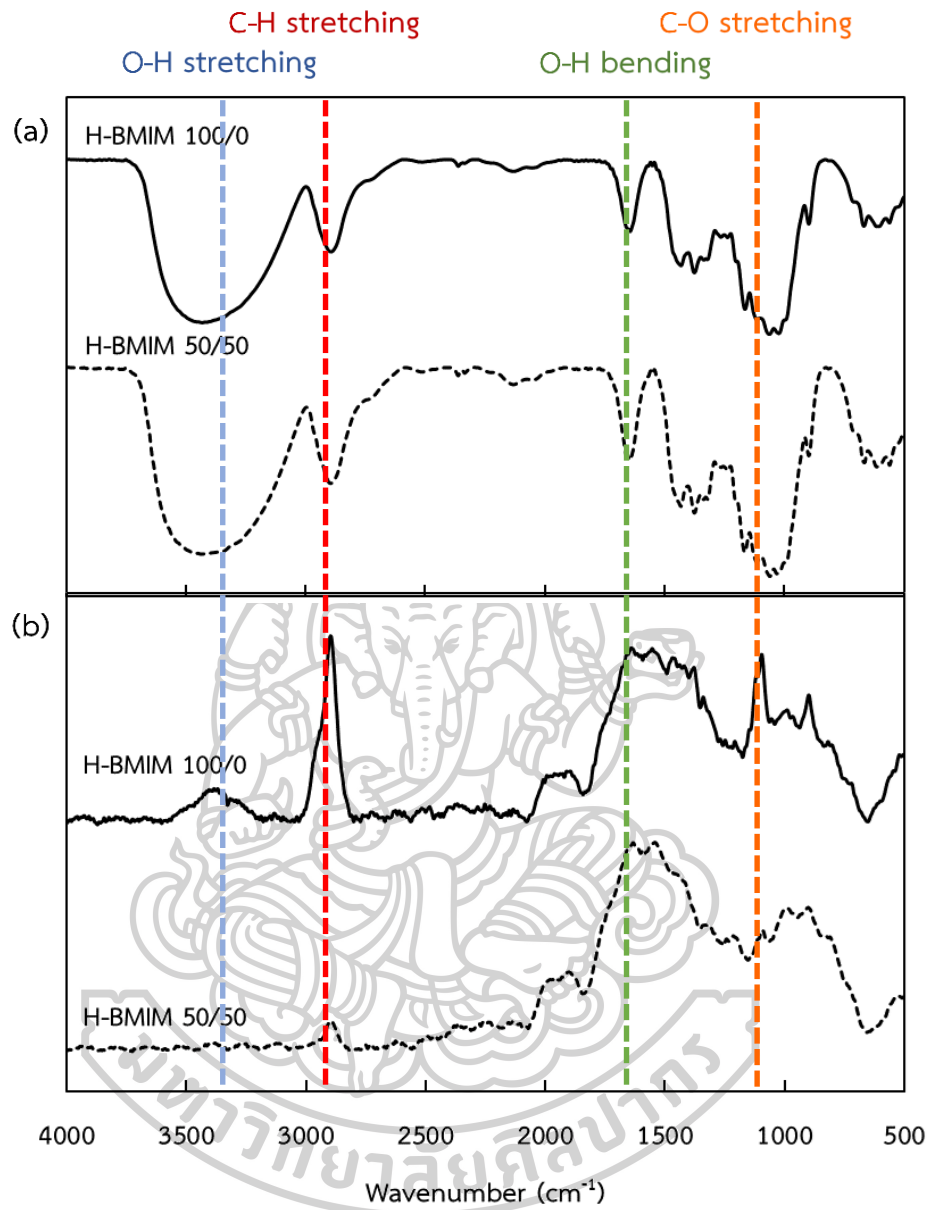
เป็นการวัดค่าพลังงานของแสงที่เกิดการกระเจิง ซึ่งสัมพันธ์กันกับค่าพลังงานในการสั่นของพันธะ กล่าวคือเป็นค่าพลังงานที่ถูกดูดกลืนเข้าไปเพื่อใช้ในการสั่นของพันธะ จึงได้เป็นกราฟ Absorbance ซึ่งมีลักษณะเส้นกราฟที่คล้ายกันกับเส้นกราฟจากเทคนิค FTIR แต่เทคนิค Raman spectroscopy สามารถใช้ในการวิเคราะห์พีคที่เกิดจากการสั่นแบบสมมาตร ซึ่งจะไม่ปรากฏหรือสังเกตได้ไม่ชัดเจนในเส้นกราฟจากเทคนิค FTIR [24] ซึ่งเมื่อพิจารณาทั้งสองเทคนิคประกอบกันจะได้ผลการทดสอบที่ชัดเจนมากยิ่งขึ้น



ภาพที่ 4.1 แสดง (a) FTIR และ (b) Raman spectra ของเซลลูโลส (MCC) และเบต้าไซโคลเดกซ์ทริน ( $\beta$ -CD)

จากภาพที่ 4.1 แสดงเส้นสเปกตรัมของเซลลูโลสและเบต้าไซโคลเดกซ์ตริน (MCC และ  $\beta$ -CD แทนด้วยเส้นทึบและเส้นประตามลำดับ) ซึ่งผลจากการทดสอบด้วยเทคนิค FTIR และเทคนิค Raman spectroscopy จะพบพีคเอกลักษณ์ที่เลขคลื่นประมาณ  $3400\text{ cm}^{-1}$  แสดงถึง O-H stretching, ประมาณ  $2900\text{ cm}^{-1}$  แสดงถึง C-H stretching, ประมาณ  $1600\text{ cm}^{-1}$  แสดงถึง O-H bending และ ประมาณ  $1100\text{ cm}^{-1}$  แสดงถึง C-O stretching [21, 25] จะเห็นได้ว่าสารทั้งสองชนิดมีลักษณะของเส้นสเปกตรัมที่คล้ายคลึงกัน เนื่องจากสารทั้งสองมีหน่วยซ้ำเป็นน้ำตาลกลูโคสเหมือนกัน จึงมีโครงสร้างทางเคมีที่คล้ายกัน

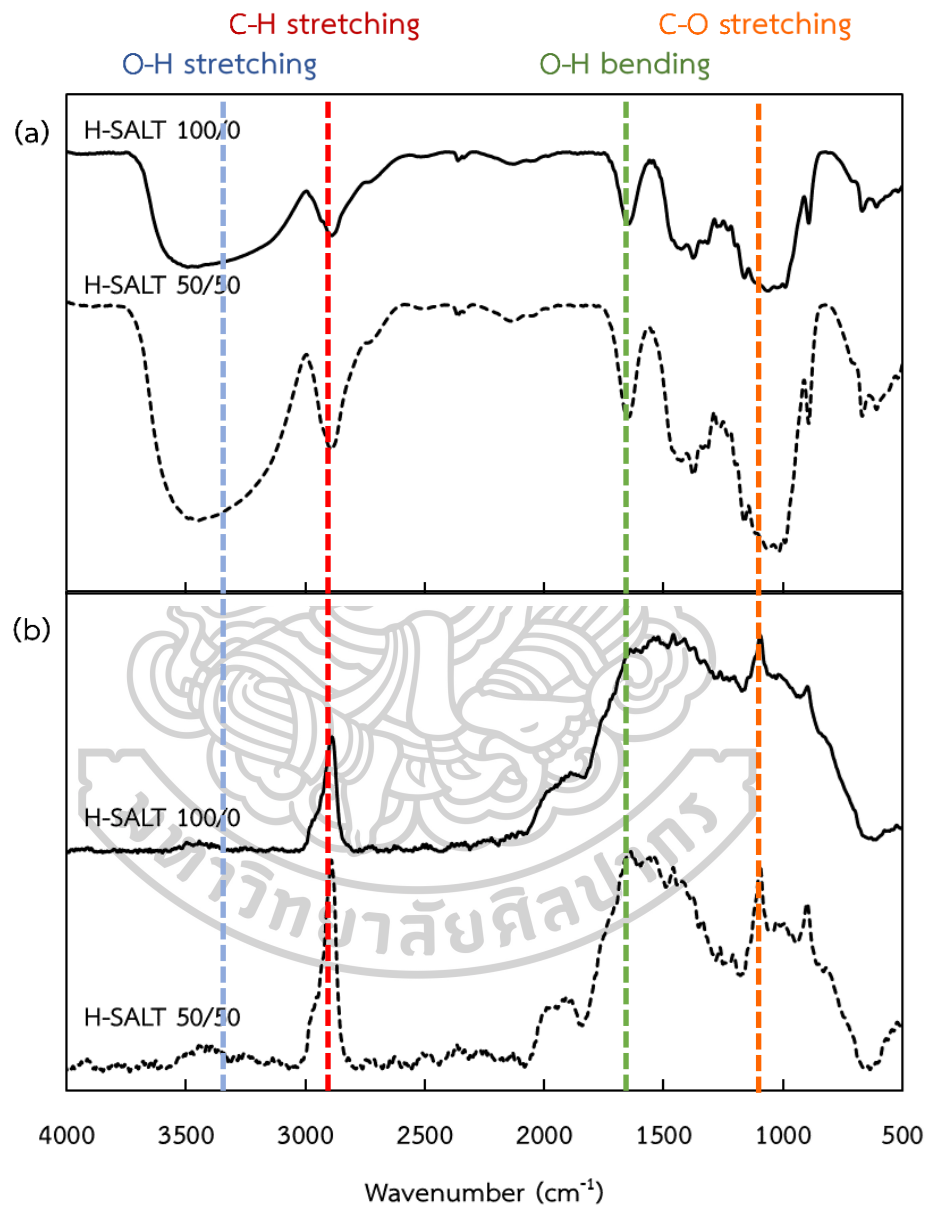




ภาพที่ 4.2 แสดง (a) FTIR และ (b) Raman spectra ของผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้จากวิธีการตกตะกอนร่วมในระบบของเหลวไอออนิก (BMIM)

เมื่อพิจารณาภาพที่ 4.2 ที่แสดงเส้นสเปกตรัมของ H-BMIM 100/0 และ H-BMIM 50/50 ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่เตรียมแบบตกตะกอนร่วมในระบบของเหลวไอออนิก จะสังเกตเห็นพีกเอกลักษณ์ คือ ที่เลขคลื่นประมาณ  $3400\text{ cm}^{-1}$  แสดงถึง O-H stretching, ประมาณ  $2900\text{ cm}^{-1}$  แสดงถึง C-H stretching, ประมาณ  $1600\text{ cm}^{-1}$  แสดงถึง O-H bending และประมาณ  $1100\text{ cm}^{-1}$  แสดงถึง C-O stretching ซึ่งพีกดังกล่าวใกล้เคียงกับพีกเอกลักษณ์ของเซลลูโลสและเบต้าไซโคลเดกซ์ทริน อาจ

เนื่องมาจากวิธีการเตรียมไฮโดรเจลแบบ BMIM เป็นกระบวนการที่ทำการละลายสารตั้งต้นแล้ว ตกตะกอนกลับมา โดยที่ไม่ได้เติมสารชนิดอื่น ๆ เข้าไปเพื่อให้เกิดปฏิกิริยา เมื่อล้างตะกอนและ นำไปอบให้แห้งแล้ว จึงมีเพียงเซลลูโลสและ/หรือเบต้าไซโคลเดกซ์ทรินอยู่ในไฮโดรเจลดังกล่าว และ ไม่สังเกตเห็นความแตกต่างทางโครงสร้างเคมีของผลิตภัณฑ์และสารตั้งต้น

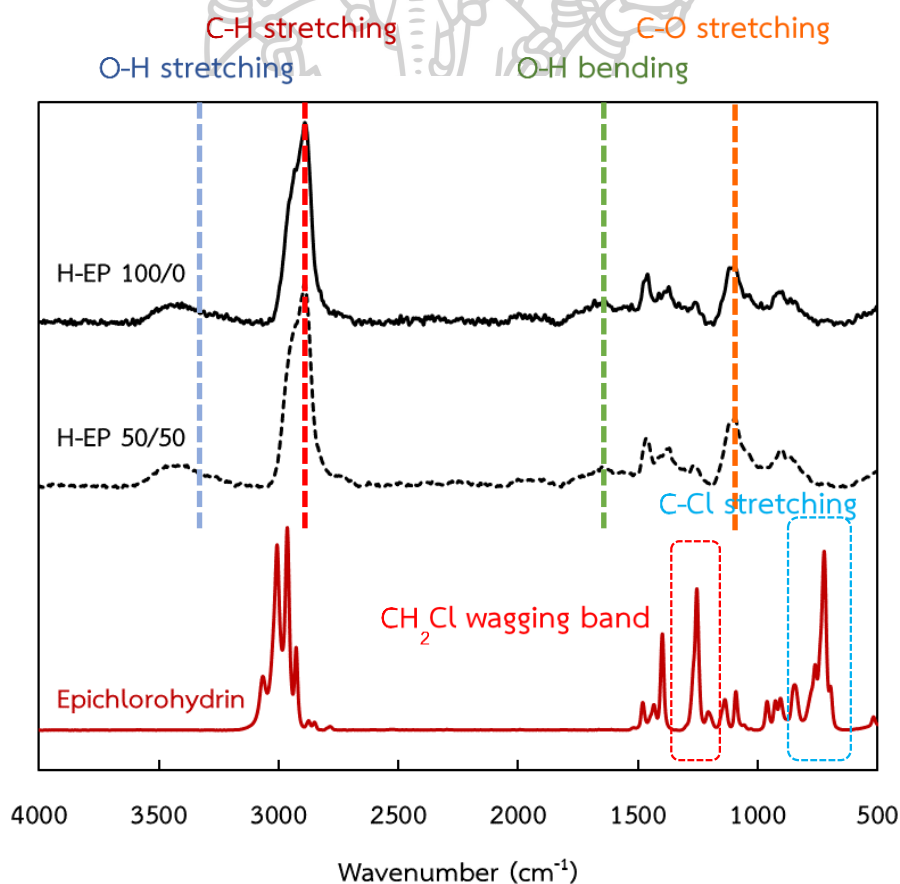


ภาพที่ 4.3 แสดง (a) FTIR และ (b) Raman spectra ของผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้จากวิธีการตกตะกอนร่วมในระบบสารละลายเกลือ (SALT)



ซึ่งเมื่อพิจารณาภาพที่ 4.3 ที่แสดงเส้นสเปกตรัมของ H-SALT 100/0 และ H-SALT 50/50 เป็นผลิตภัณฑ์ที่เตรียมแบบตกตะกอนในระบบสารละลายผสมระหว่าง NaOH/urea ซึ่งจะสังเกตเห็นฟิสิกส์ลักษณะเป็นเช่นเดียวกันกับไฮโดรเจลที่เตรียมแบบตกตะกอนในระบบของเหลวไอออนิก กล่าวคือเมื่อละลายสารตั้งต้นในระบบสารละลายผสมโดยไม่มีการเติมสารชนิดอื่น ๆ เข้าไปเพื่อให้เกิดปฏิกิริยา เมื่อตกตะกอนกลับลงมาและล้างตะกอนจนน้ำล้างตะกอนเป็นกลางแล้วนำไปอบให้แห้ง ก็จะมีเพียงสารตั้งต้นได้แก่ เซลลูโลสและ/หรือเบต้าไซโคลเดกซ์ทรินอยู่ในผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้ จึงไม่มีความแตกต่างกันของโครงสร้างทางเคมี

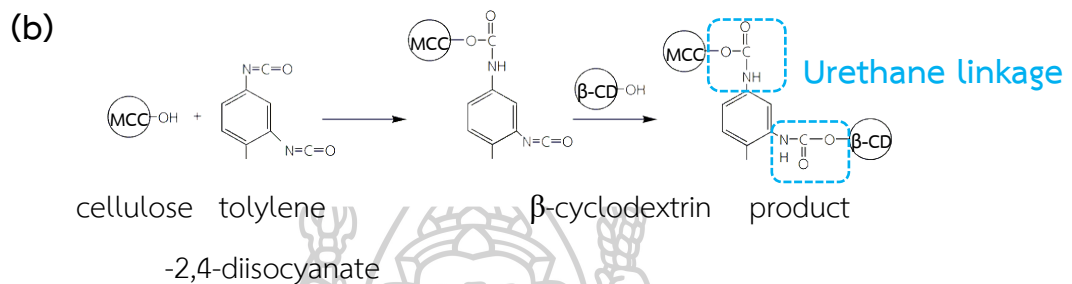
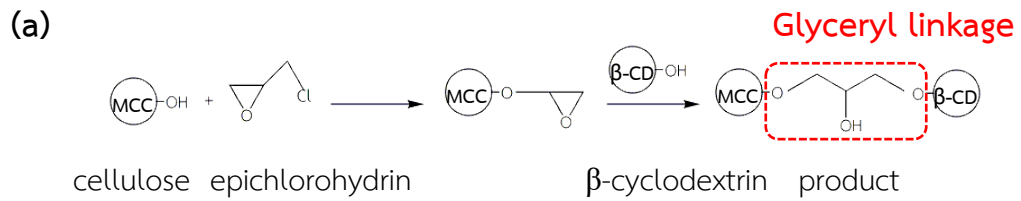
จากการวิเคราะห์ผลโครงสร้างทางเคมีของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากวิธีการเตรียมแบบตกตะกอนร่วมทั้งในระบบของเหลวไอออนิก และระบบสารละลายผสมระหว่าง NaOH/urea ซึ่งเป็นระบบที่ไม่มีการเติมสารชนิดอื่น ๆ เข้ามาเพื่อทำให้เกิดปฏิกิริยา จึงมีเพียงเซลลูโลสและ/หรือเบต้าไซโคลเดกซ์ทรินอยู่ในโครงสร้างของผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้



ภาพที่ 4.4 Raman spectra ของอีพิคลอโรไฮดริน และผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้จากวิธีการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางด้วยอีพิคลอโรไฮดริน (EP)

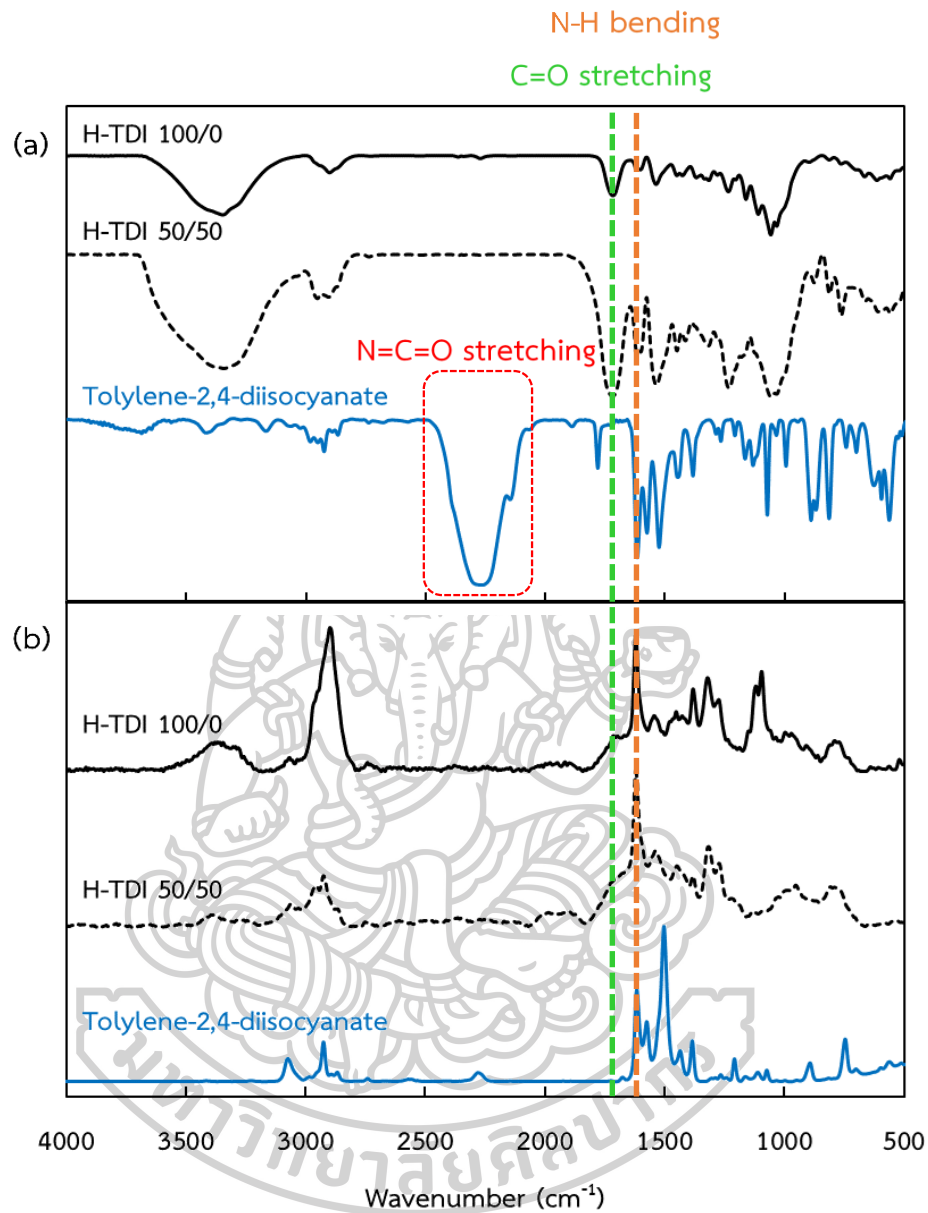
เนื่องจากการเตรียมไฮโดรเจลแบบการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางในระบบสารละลายผสมระหว่าง NaOH/urea โดยใช้สารเชื่อมขวางเป็นอีพิกลอโรไฮดริน จะได้ผลิตภัณฑ์ที่เมื่อนำไปอบแห้งแล้วจะกลายเป็นตะกอนที่แข็งและเหนียว (ดังภาพในตารางที่ 4.1) จึงไม่สามารถทำการทดสอบด้วยเทคนิค FTIR ซึ่งต้องทำการบดสารตัวอย่างร่วมกับ KBr แล้วนำไปอัดเป็นแผ่น แต่จะแสดงเพียงผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Raman spectroscopy ดังภาพที่ 4.4

จากภาพที่ 4.4 แสดงเส้นสเปกตรัมของ H-EP 100/0, H-EP 50/50 และสารเชื่อมขวางชนิดอีพิกลอโรไฮดริน ซึ่งจากเส้นสเปกตรัมของสารเชื่อมขวางจะสังเกตเห็นพีคเอกลักษณ์ของ  $\text{CH}_2\text{Cl}$  wagging band และ C-Cl stretching ที่ตำแหน่งเลขคลื่นประมาณ  $1250\text{ cm}^{-1}$  และ  $700\text{ cm}^{-1}$  ตามลำดับ [26] แต่เมื่อเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางกับโมเลกุลของสารตั้งต้นและกลายเป็นผลิตภัณฑ์ จะไม่พบพีคดังกล่าวในเส้นสเปกตรัมของทั้ง H-EP 100/0 และ H-EP 50/50 แต่จะสังเกตเห็นการลดลงของค่าการดูดกลืนในช่วงของ O-H stretching (ประมาณ  $3400\text{ cm}^{-1}$ ) และมีการดูดกลืนเพิ่มขึ้นในช่วงของ C-H stretching (ประมาณ  $2900\text{ cm}^{-1}$ ) เมื่อเทียบกับเส้นสเปกตรัมของสารตั้งต้น ซึ่งอาจเป็นผลมาจากการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางโดยมีสารเชื่อมขวางเป็นอีพิกลอโรไฮดริน จะเกิดการเปิดวงอีพอกไซด์ของอีพิกลอโรไฮดรินและเกิดเป็น glyceryl linkage เชื่อมขวางระหว่างโมเลกุลของสารตั้งต้น โดยที่โครงสร้างของทั้งเซลลูโลสและเบต้าไซโคลเดกซ์ตริน จะมีหมู่ไฮดรอกซิลซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยากับสารเชื่อมขวางได้ ทำให้ความเข้มของพีค O-H stretching ลดลง ในขณะที่ เมื่อเกิดการเปิดวงอีพอกไซด์จะทำให้โครงสร้างของอีพิกลอโรไฮดรินเปลี่ยนแปลงไปและทำให้ความเข้มของพีค C-H stretching เพิ่มขึ้นได้ [10, 27] โดยจะแสดงปฏิกิริยาที่อาจเป็นไปได้ดังภาพที่ 4.5(a)



ภาพที่ 4.5 ปฏิกริยาที่เป็นไปได้ในการเกิดการเชื่อมขวางโมเลกุลของเซลลูโลส และเบต้าไซโคลเดกซ์ตริน (a) ด้วยสารเชื่อมขวางชนิดอีพิกลอร์ไฮดริน และ (b) สารเชื่อมขวางชนิดโทลีน-ทูไฟร์-ไดไอโซไซยาเนต

จากภาพที่ 4.4 และภาพที่ 4.5(a) แม้ว่าการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางที่ใช้อีพิกลอร์ไฮดรินเป็นสารเชื่อมขวางจะไม่มีหมู่ฟังก์ชันใหม่เกิดขึ้น แต่การหายไปของพีคเอกลักษณ์ของสารเชื่อมขวาง ได้แก่ C-Cl stretching และการลดลงของพีค O-H stretching ในเส้นสเปกตรัมของ H-EP 100/0 และ H-EP 50/50 อาจเป็นหลักฐานที่บ่งบอกได้ว่าสารเชื่อมขวางดังกล่าวเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางกับสารตั้งต้นได้จริง



ภาพที่ 4.6 แสดง (a) FTIR และ (b) Raman spectra ของโพลียูรีน-ทูโพร-ไดไอโซไซยาเนต และผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้จากวิธีการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางด้วยโพลียูรีน-ทูโพร-ไดไอโซไซยาเนต (TDI)

ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการเตรียมแบบการเกิดปฏิกิริยา-เชื่อมขวางในระบบสารละลายไพรีดีน ซึ่งใช้สารเชื่อมขวางเป็นโพลียูรีน-ทูโพร-ไดไอโซไซยาเนต แสดงดังภาพที่ 4.6 โดยที่ทำการเปรียบเทียบกันสามตัวอย่างคือ H-TDI 100/0, H-TDI 50/50 และสารเชื่อมขวางชนิดโพลียูรีน-ทูโพร-ไดไอโซไซยาเนต ซึ่งเมื่อพิจารณาที่เส้นสเปกตรัมของสารเชื่อมขวางจะสังเกตเห็นพีกเอกลักษณ์ที่เด่นชัดปรากฏที่เลขคลื่นประมาณ  $2250 \text{ cm}^{-1}$  แสดงถึง  $\text{N}=\text{C}=\text{O}$

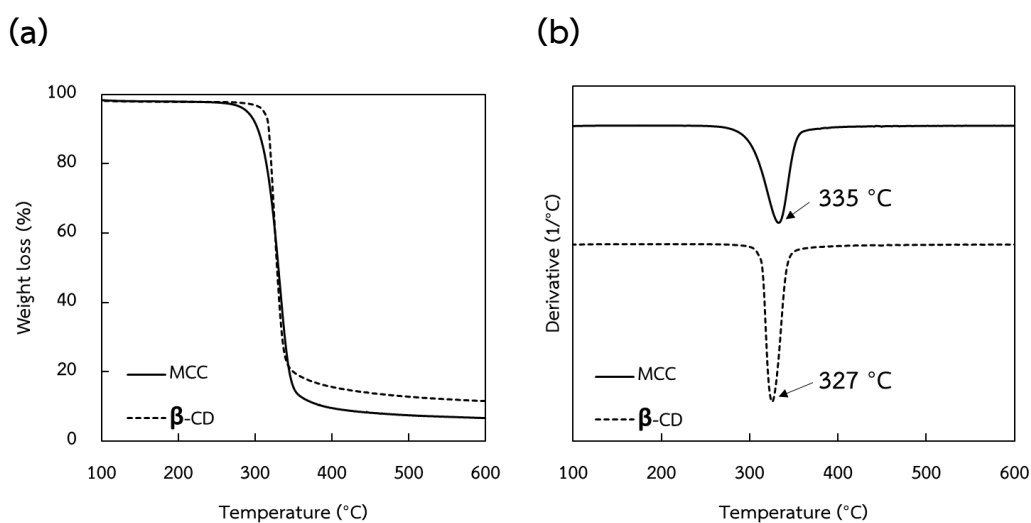
stretching หรือหมู่ไอโซไซยาเนตซึ่งเป็นหมู่ฟังก์ชันหลักในโครงสร้างของสารเชื่อมขวางชนิดนี้ ซึ่งพีดดังกล่าวสามารถสังเกตเห็นได้อย่างชัดเจนในเส้นสเปกตรัมที่ได้จากการทดสอบด้วยเทคนิค FTIR แต่เมื่อเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางกับสารตั้งต้น จะไม่พบพีดดังกล่าวในสเปกตรัมของทั้ง H-TDI 100/0 และ H-TDI 50/50 แต่พบพีดที่เพิ่มขึ้นจากเส้นสเปกตรัมของสารตั้งต้นทั้งสองชนิด คือที่ตำแหน่งเลขคลื่นประมาณ  $1720$  และ  $1620\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งแสดงถึง C=O stretching และ N-H bending ตามลำดับ อีกทั้งยังพบว่าความเข้มของพีดที่ตำแหน่ง O-H stretching ลดลง เนื่องจากในโครงสร้างของเซลลูลอสและเบต้าไซโคลเดกซ์ตรินมีหมู่ไฮดรอกซิลซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยากับหมู่ไอโซไซยาเนตของสารเชื่อมขวาง และเกิดเป็น urethane linkage เชื่อมขวางระหว่างโมเลกุลของสารตั้งต้น โดยจะแสดงปฏิกิริยาที่เป็นไปได้ดังภาพที่ 4.5(b)

จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR และ Raman spectroscopy สามารถยืนยันได้ว่าไฮโดรเจลที่เตรียมแบบการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางในระบบสารละลายพรีดีน โดยมีสารเชื่อมขวางเป็นโพลีลีน-ทูโพร-ไดไอโซไซยาเนต เกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางขึ้นได้จริง

จากการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้จากวิธีการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางทั้งการเชื่อมขวางด้วยอีพิกโลโรไฮดรินและโพลีลีน-ทูโพร-ไดไอโซไซยาเนต สามารถเตรียมเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีการเชื่อมขวางกันในโครงสร้างได้ แต่ในสูตรที่มีการเติมเบต้าไซโคลเดกซ์ตรินยังไม่สามารถสรุปได้ว่าการเชื่อมขวางเบต้าไซโคลเดกซ์ตรินเข้าไปในโครงสร้างดังกล่าวหรือไม่ ซึ่งจะมีการวิเคราะห์ด้วยการทดสอบเสถียรภาพทางความร้อนและการทดสอบหาปริมาณของเบต้าไซโคลเดกซ์ตรินในผลิตภัณฑ์เป็นลำดับถัดไป

#### 4.1.3 การทดสอบเสถียรภาพทางความร้อนของไฮโดรเจลที่เตรียมได้จากวิธีการเตรียมที่แตกต่างกัน

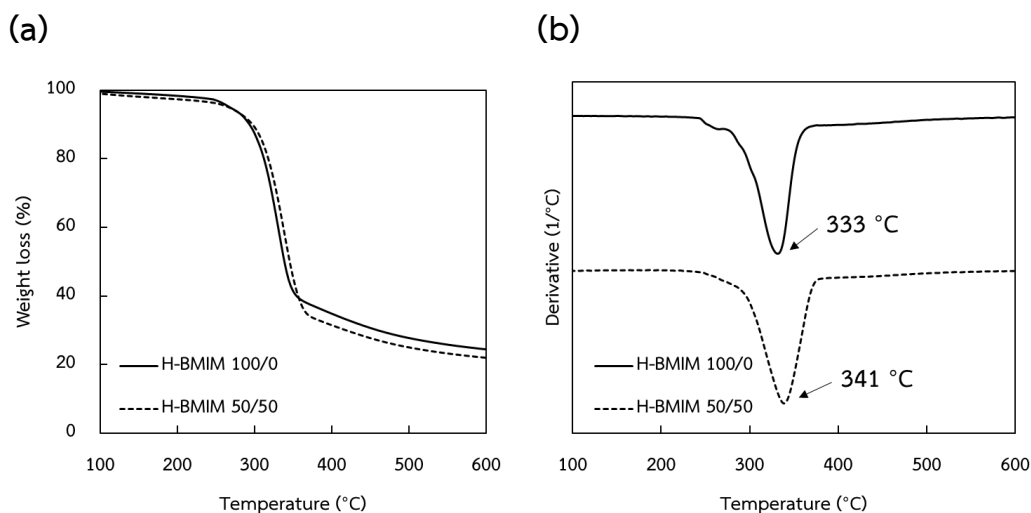
การทดสอบเสถียรภาพทางความร้อนของสารตั้งต้นที่ใช้เตรียมไฮโดรเจล และผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้จากวิธีที่แตกต่างกัน สามารถทดสอบด้วยเทคนิค TGA ในสถานะไนโตรเจน ในช่วงอุณหภูมิ 50 ถึง 600 °C โดยจะศึกษาทั้งร้อยละของน้ำหนักที่มีการสลายตัวเมื่อเทียบกับอุณหภูมิ (TGA) และศึกษาอัตราการสลายตัวเมื่อเทียบกับอุณหภูมิ (DTG)



ภาพที่ 4.7 แสดง (a) TGA และ (b) DTG thermogram ของเซลลูโลส (MCC) และเบต้าไซโคลเดกซ์ทริน ( $\beta$ -CD)

จากภาพที่ 4.7 จะสังเกตเห็นว่าสารตั้งต้นในการเตรียมไฮโดรเจล ได้แก่ เซลลูโลส (MCC) และเบต้าไซโคลเดกซ์ทริน ( $\beta$ -CD) มีการสลายตัวเพียงขั้นเดียว โดยอุณหภูมิที่มีการสลายตัวสูงสุดของ  $\beta$ -CD และ MCC เกิดที่ประมาณ 327 °C และ 335 °C ตามลำดับ ซึ่งการสลายตัวที่อุณหภูมิดังกล่าวของทั้ง  $\beta$ -CD และ MCC นั้นเกิดจากการสลายตัวของหน่วยย่อยกลูโคสที่เป็นโครงสร้างหลักของสารทั้งสองชนิด แต่เนื่องมาจาก  $\beta$ -CD มีหน่วยซ้ำเป็นกลูโคส 7 หน่วยต่อกันเป็นวง ซึ่งอาจมีการแพ็คตัวกันได้ไม่แน่นเท่ากับเซลลูโลส (MCC) ที่มีหน่วยซ้ำเป็นกลูโคสต่อกันเป็นสายยาว ส่งผลให้การสลายตัวของหน่วยกลูโคสใน  $\beta$ -CD เกิดได้ง่ายกว่า อุณหภูมิการสลายตัวสูงสุดของ  $\beta$ -CD จึงต่ำกว่าอุณหภูมิการสลายตัวสูงสุดของ MCC เล็กน้อย [8, 28]

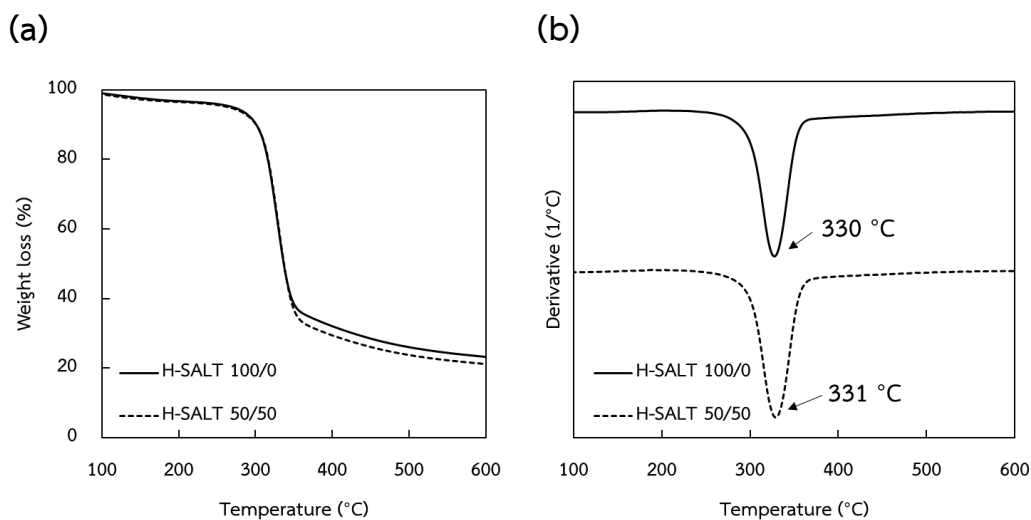




ภาพที่ 4.8 แสดง (a) TGA และ (b) DTG thermogram ของผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้ จากวิธีการตกตะกอนร่วมในระบบของเหลวไอออนิก (BMIM)

จากภาพที่ 4.8 จะสังเกตเห็นว่าทั้ง thermogram ของ H-BMIM 100/0 และ H-BMIM 50/50 มีการสลายตัวเพียงขั้นเดียว โดย H-BMIM 100/0 มีอุณหภูมิการสลายตัวสูงที่สุดอยู่ที่ประมาณ 333 °C ซึ่งมีค่าที่ใกล้เคียงกับสารตั้งต้นชนิด MCC เนื่องจาก H-BMIM 100/0 เป็นไฮโดรเจลที่เตรียมโดยใช้สารตั้งต้นเพียงชนิดเดียวคือ MCC โดยที่วิธีการเตรียมไฮโดรเจลแบบตกตะกอนร่วมในระบบของเหลวไอออนิก สามารถทำได้โดยการละลายสารตั้งต้นในของเหลวไอออนิกชนิด BMIM-Cl แล้วตกตะกอนด้วยเอทานอล จากนั้นจึงล้างไฮโดรเจลด้วยน้ำกลั่นแล้วนำไปอบ จึงได้ผลิตภัณฑ์ที่มีเพียงเซลลูโลส (MCC) เป็นส่วนประกอบและไม่มีการเกิดปฏิกิริยาใด ๆ ที่จะส่งผลให้เสถียรภาพทางความร้อนมีการเปลี่ยนแปลงไป

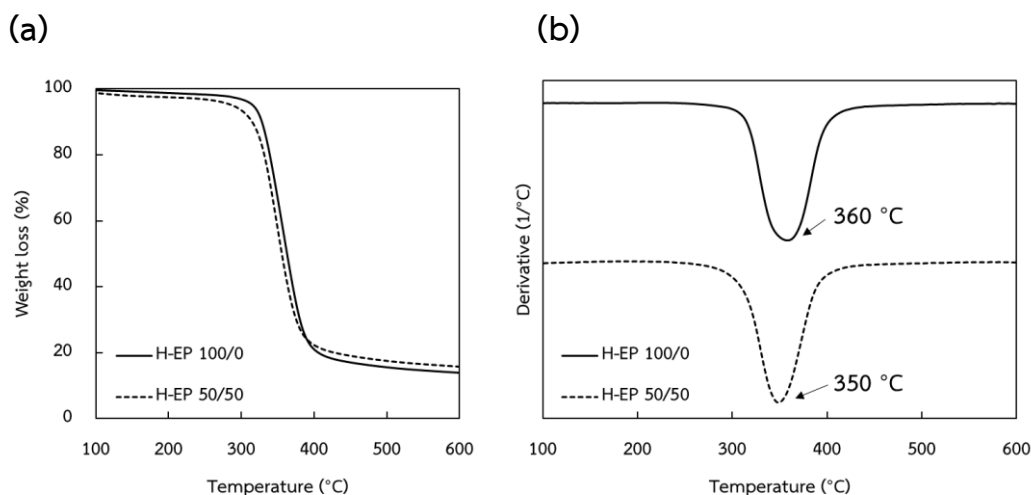
เมื่อพิจารณาที่ thermogram ของ H-BMIM 50/50 จะเห็นได้ว่ามีอุณหภูมิการสลายตัวสูงที่สุดอยู่ที่ประมาณ 341 °C ซึ่งใกล้เคียงกับอุณหภูมิการสลายตัวสูงสุดของสารตั้งต้นชนิด MCC และ H-BMIM 100/0 แสดงให้เห็นว่า H-BMIM 50/50 แม้ว่าในขั้นตอนการเตรียมจะมีสารตั้งต้นทั้ง MCC และ  $\beta$ -CD แต่ในผลสุดท้ายแล้ว ผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้อาจมีส่วนประกอบเพียง MCC อย่างเดียว เนื่องจากโมเลกุลของ  $\beta$ -CD มีขนาดที่เล็กมากเมื่อเทียบกับโมเลกุลของ MCC ซึ่งอาจเกิดการหลุดออกในระหว่างกระบวนการเตรียมไฮโดรเจล ซึ่งจะมีการพิสูจน์ในขั้นตอนต่อไป



ภาพที่ 4.9 แสดง (a) TGA และ (b) DTG thermogram ของผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้ จากวิธีการตกตะกอนร่วมในระบบสารละลายเกลือ (SALT)

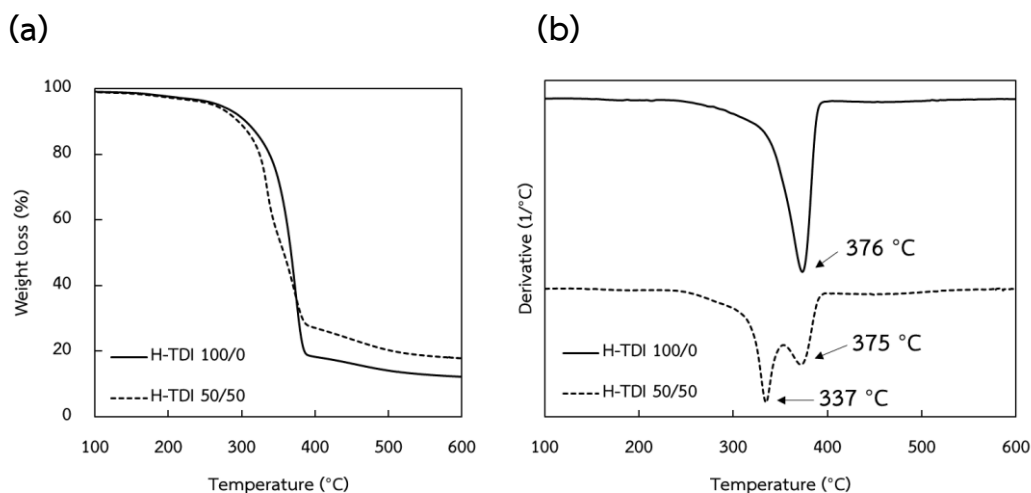
จากภาพที่ 4.9 แสดง thermogram ของ H-SALT 100/0 และ H-SALT 50/50 ซึ่งมีการสลายตัวเพียงขั้นเดียว โดยมีอุณหภูมิการสลายตัวสูงสุดที่อยู่ที่ประมาณ 330 และ 331 °C ตามลำดับ จะเห็นได้ว่าอุณหภูมิในการสลายตัวสูงสุดของสารตั้งต้นชนิด MCC, H-SALT 100/0 และ H-SALT 50/50 มีค่าที่ใกล้เคียงกัน เนื่องจากวิธีการเตรียมไฮโดรเจลแบบตกตะกอนร่วมในระบบสารละลายผสมระหว่าง NaOH/urea หลังจากละลายสารตั้งต้นในสารละลายผสมแล้วทำการตกตะกอนด้วยเอทานอล จากนั้นล้างไฮโดรเจลด้วยน้ำกลั่นและนำไปอบ โดยที่ในระหว่างการเตรียมไฮโดรเจล อาจมีการหลุดออกของโมเลกุล  $\beta$ -CD จึงทำให้ H-SALT 50/50 อาจมีส่วนประกอบเป็นเพียง MCC อย่างเดียว

จากผลการทดสอบเสถียรภาพทางความร้อนของไฮโดรเจลที่เตรียมแบบตกตะกอนร่วม ทั้งในระบบของเหลวไอออนิกและระบบสารละลายผสมระหว่าง NaOH/urea เนื่องจากไม่มีการเติมสารอื่นที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาและช่วยปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนของไฮโดรเจล อีกทั้งอาจมีการหลุดออกของโมเลกุล  $\beta$ -CD ในระหว่างการเตรียม ดังนั้นไฮโดรเจลที่เตรียมได้จากวิธีการตกตะกอนจึงมีเสถียรภาพทางความร้อนที่ใกล้เคียงกับสารตั้งต้นชนิด MCC



ภาพที่ 4.10 แสดง (a) TGA และ (b) DTG thermogram ของผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้ จากวิธีการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางด้วยอีพิกลอโรไฮดริน (EP)

เมื่อพิจารณา thermogram ของ H-EP 100/0 และ H-EP 50/50 ดังภาพที่ 4.10 พบว่ามีอุณหภูมิในการสลายตัวสูงสุดอยู่ที่ประมาณ 360 และ 350 °C ตามลำดับ กล่าวคือเมื่อมีการเติมสารเชื่อมขวางชนิดอีพิกลอโรไฮดรินเข้าไปในระหว่างการเตรียมไฮโดรเจลในระบบสารละลายผสมของ NaOH/urea จะส่งผลให้เสถียรภาพทางความร้อนของผลิตภัณฑ์สูงขึ้นเมื่อเทียบกับสารตั้งต้น (MCC มีอุณหภูมิการสลายตัวสูงสุดอยู่ที่ประมาณ 335 °C) เนื่องจากเมื่อมีการเชื่อมขวางโมเลกุลของเซลลูโลสให้มีขนาดใหญ่ขึ้น จึงต้องใช้พลังงานที่มากขึ้นในการสลายพันธะที่เชื่อมกันไว้ ซึ่งผลการทดสอบเสถียรภาพทางความร้อนนี้ สามารถยืนยันการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางที่เกิดขึ้นภายในโครงสร้างของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการเตรียมแบบเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางด้วยสารเชื่อมขวางชนิดอีพิกลอโรไฮดริน (ในหัวข้อที่ 4.1.2) และยังสนับสนุนลักษณะทางกายภาพของผลิตภัณฑ์ที่เตรียมด้วยวิธีการดังกล่าว ซึ่งมีลักษณะที่แข็งและเหนียว ต่างจากผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการเตรียมแบบตกตะกอนร่วม (ในหัวข้อที่ 4.1.1) แต่อย่างไรก็ตามการสลายตัวของ H-EP 100/0 และ H-EP 50/50 ก็ยังสังเกตเห็นเพียงขั้นตอนเดียว อีกทั้งอุณหภูมิการสลายตัวของ H-EP 50/50 ยังใกล้เคียงกับอุณหภูมิการสลายตัวของ H-EP 100/0 แสดงให้เห็นว่าการเตรียมไฮโดรเจลแบบเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางด้วยสารเชื่อมขวางชนิดอีพิกลอโรไฮดริน อาจทำได้เพียงเชื่อมขวางโมเลกุลของ MCC เข้าด้วยกัน จึงส่งผลให้เสถียรภาพทางความร้อนหรืออุณหภูมิในการสลายตัวของไฮโดรเจลมีค่าสูงขึ้นมากกว่าสารตั้งต้นชนิด MCC



ภาพที่ 4.11 แสดง (a) TGA และ (b) DTG thermogram ของผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้ จากวิธีการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางด้วยโพลีลีน-ทูไฟร์-ไดไอโซไซยาเนต (TDI)

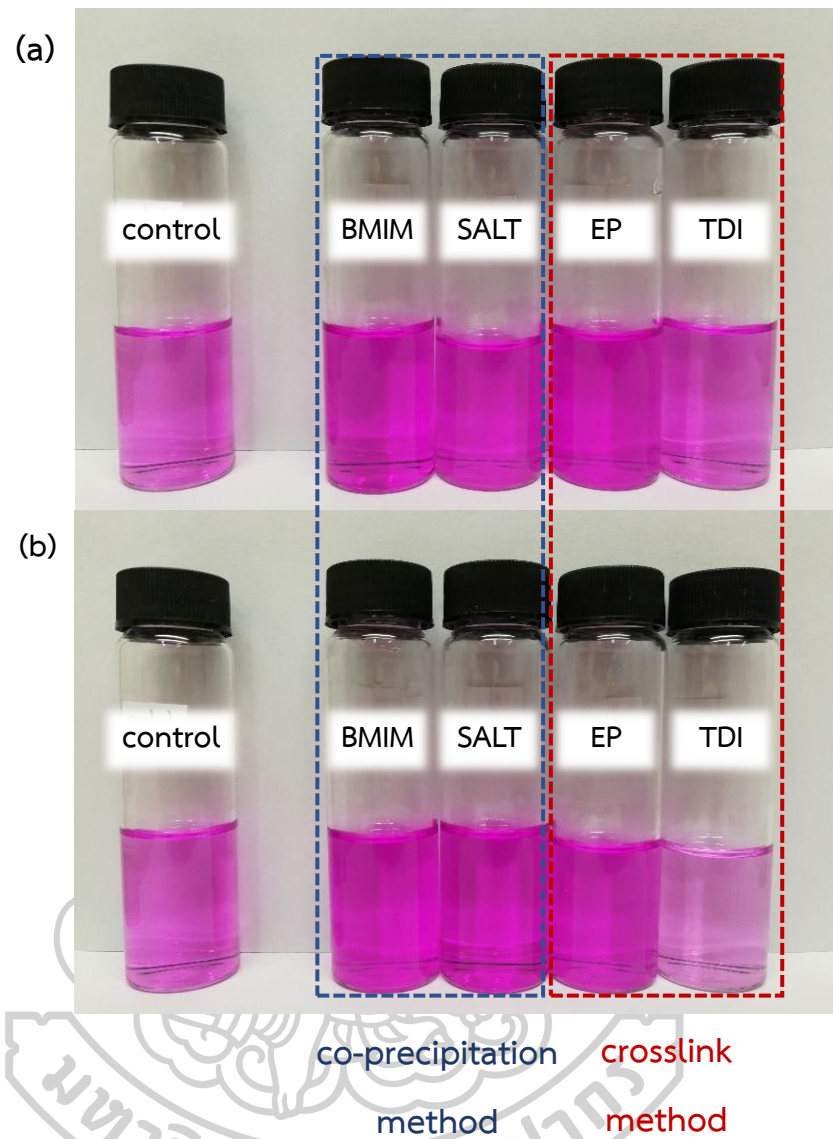
จากภาพที่ 4.11 ซึ่งเป็นผลการทดสอบไฮโดรเจลที่เตรียมแบบเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางด้วย โพลีลีน-ทูไฟร์-ไดไอโซไซยาเนต เมื่อพิจารณาที่ thermogram ของ H-TDI 100/0 พบว่ามีอุณหภูมิ การสลายตัวสูงสุดเพียงขั้นเดียวที่ประมาณ 376 °C ซึ่งมากกว่าอุณหภูมิการสลายตัวสูงสุดของสารตั้ง- ต้นชนิด MCC ที่มีอุณหภูมิการสลายตัวสูงสุดประมาณ 335 °C แสดงถึงการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวาง ระหว่างโมเลกุลเซลลูโลส (MCC) ด้วยสารเชื่อมขวางดังกล่าว จึงทำให้ H-TDI 100/0 มีเสถียรภาพ ทางความร้อนมากกว่าสารตั้งต้น และเมื่อพิจารณา thermogram ของ H-TDI 50/50 จะสังเกตเห็น การสลายตัวถึงสองขั้น คือที่ประมาณ 337 และ 375 °C ซึ่งที่อุณหภูมิ 375°C เป็นค่าที่ใกล้เคียงกับ อุณหภูมิการสลายตัวของ H-TDI 100/0 กล่าวคือเป็นการสลายตัวของโมเลกุลเซลลูโลสที่ถูกเชื่อม ขวางด้วยสารเชื่อมขวางชนิดโพลีลีน-ทูไฟร์-ไดไอโซไซยาเนต และในส่วนของ การสลายตัวในช่วงแรกที่ อุณหภูมิประมาณ 337°C อาจเป็นการสลายตัวของโมเลกุล  $\beta$ -CD ที่เกิดการเชื่อมขวางเข้าด้วยกันเอง หรือเชื่อมขวางเข้ากับโมเลกุลของ MCC ซึ่งสามารถยืนยันการมีอยู่ของเบต้าไซโคลเดกซ์ทรินใน ผลิตภัณฑ์ H-TDI 50/50 ได้จากการผลการทดสอบหาปริมาณเบต้าไซโคลเดกซ์ทริน (หัวข้อที่ 4.1.4)

จากผลการทดสอบเสถียรภาพทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA พบว่าไฮโดรเจลที่เตรียมแบบ การเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวาง ทั้งระบบที่ใช้สารเชื่อมขวางเป็นอีพิกลอร์ไฮดรินและโพลีลีน-ทูไฟร์- ไดไอโซไซยาเนต มีเสถียรภาพทางความร้อนที่สูงกว่าสารตั้งต้น ซึ่งสามารถยืนยันได้ว่าไฮโดรเจลดัง กล่าวเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางขึ้นจริง

#### 4.1.4 การหาปริมาณของเบต้าไซโคลเดกซ์ทรินที่อยู่ในไฮโดรเจลที่เตรียมด้วยวิธีการเตรียมที่แตกต่างกัน

เพื่อเป็นการยืนยันการมีอยู่ของโมเลกุลเบต้าไซโคลเดกซ์ทรินในไฮโดรเจลที่ได้จากวิธีการเตรียมที่แตกต่างกัน จึงได้มีการทดสอบหาปริมาณของ  $\beta$ -CD โดยใช้สารละลายฟีนอล์ฟทาลีนซึ่งละลายอยู่ในสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต ด้วยสมบัติความเป็นอินดิเคเตอร์ของฟีนอล์ฟทาลีนซึ่งจะเปลี่ยนสีจากสารละลายใสเป็นสีชมพูม่วง ที่ค่าความเป็นกรด-เบส (pH) ประมาณ 8.3-10.0 และโซเดียมคาร์บอเนตเมื่อละลายน้ำจะมีความเป็นเบส จึงทำให้เปลี่ยนสีสารละลายฟีนอล์ฟทาลีนเป็นสีชมพูม่วงได้ และโดยหลักการการดูดจับโมเลกุลที่เหมาะสมของเบต้าไซโคลเดกซ์ทริน จะสามารถดูดจับโมเลกุลของฟีนอล์ฟทาลีนเข้าไปในโพรงได้ ทำให้สีของสารละลายผสมจางลง [28, 29]

ผลการทดสอบหาปริมาณของเบต้าไซโคลเดกซ์ทรินในไฮโดรเจลที่ได้จากวิธีการเตรียมที่แตกต่างกัน แสดงดัง ภาพที่ 4.12 ซึ่งจะเห็นได้ว่าสีของสารละลายผสมของฟีนอล์ฟทาลีน/โซเดียมคาร์บอเนตของไฮโดรเจลที่มีอัตราส่วนของ MCC/ $\beta$ -CD เป็น 100/0 ที่ได้จากวิธีการเตรียมที่ต่างกัน (แสดงดังภาพที่ 4.12(a)) จะมีสีชมพูม่วงเข้มและค่อนข้างใกล้เคียงกับสีของสารละลายควบคุม (เป็นสารละลายผสมที่ไม่มีการเติมไฮโดรเจลลงไป ซึ่งในภาพแทนด้วย control) แสดงให้เห็นว่าในไฮโดรเจลที่ไม่มีการเติมเบต้าไซโคลเดกซ์ทรินในระหว่างการเตรียมและมีเพียงเซลล์ลูโลสอยู่เป็นส่วนประกอบ จะไม่มีการดูดจับโมเลกุลของฟีนอล์ฟทาลีนแล้วทำให้สีของสารละลายผสมเปลี่ยนแปลงไป แต่เมื่อพิจารณาไฮโดรเจลที่มีอัตราส่วนของ MCC/ $\beta$ -CD เป็น 50/50 (แสดงดังภาพที่ 4.12(b)) จะเห็นได้อย่างชัดเจนว่าไฮโดรเจลที่เตรียมแบบเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางด้วยโกลีติน-ทูโพร์-ไดไอโซไซยาเนต จะทำให้สีของสารละลายอ่อนลงเมื่อเทียบกับทั้งสีของสารละลายควบคุม และสีของสารละลายขวดอื่น ๆ ดังนั้นจึงสามารถยืนยันได้ว่า ไฮโดรเจลที่เตรียมแบบเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางด้วยโกลีติน-ทูโพร์-ไดไอโซไซยาเนต ที่มีอัตราส่วนของ MCC/ $\beta$ -CD เป็น 50/50 เป็นไฮโดรเจลที่มีทั้งโมเลกุลของเซลล์ลูโลสและเบต้าไซโคลเดกซ์ทรินเป็นส่วนประกอบอยู่ในไฮโดรเจล

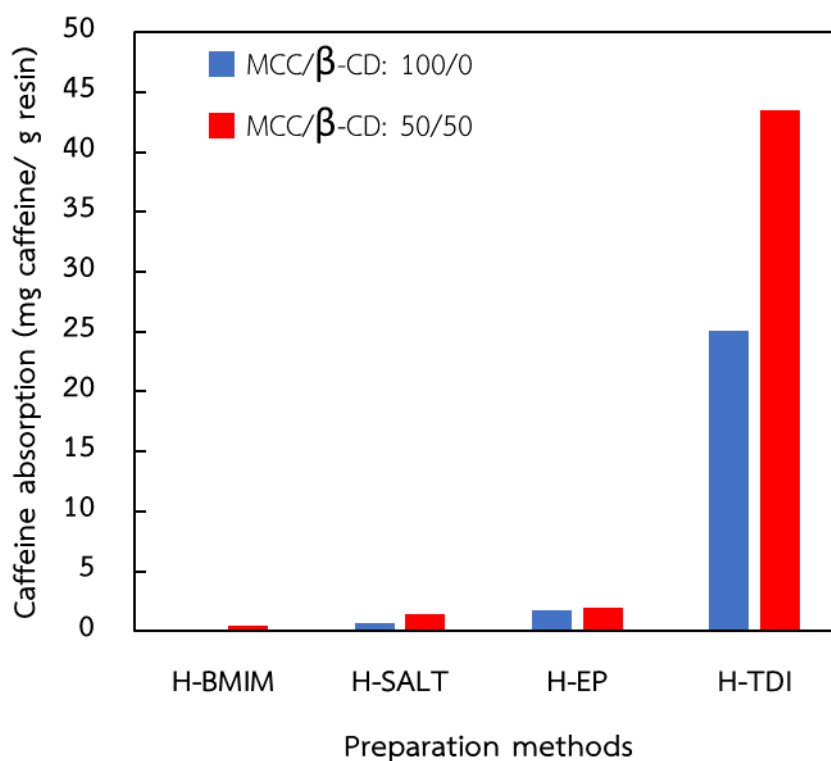


ภาพที่ 4.12 ผลการทดสอบหาปริมาณเบต้าไซโคลเดกซ์ทรินของไฮโดรเจลที่ได้ จากวิธีการเตรียมที่ต่างกัน โดยมีอัตราส่วนของ MCC/β-CD เป็น a) 100/0 และ b) 50/50



#### 4.1.5 การทดสอบการดูดซับคาเฟอีนของไฮโดรเจลที่เตรียมด้วยวิธีการเตรียมที่แตกต่างกัน

ในลำดับต่อไปจะนำผลิตภัณฑ์ที่ได้จากวิธีการเตรียมที่แตกต่างกันทั้ง 4 วิธี ทั้งที่มีอัตราส่วนในการเตรียม MCC/ $\beta$ -CD เป็น 100/0 และ 50/50 มาทำการทดสอบการดูดซับคาเฟอีน โดยจะใช้ปริมาณคาเฟอีนเริ่มต้นที่เท่ากันคือ 15 มิลลิกรัม แต่จะมีความเข้มข้นของสารละลายคาเฟอีนที่แตกต่างกัน เนื่องจากไฮโดรเจลที่ได้จากการเตรียมแต่ละวิธีจะมีความสามารถในการบวมตัวในน้ำกลั่นที่ไม่เท่ากัน ดังนั้นจึงต้องมีการเจือจางสารละลายคาเฟอีนที่ต่างกัน (แสดงดังในภาคผนวก ก.) โดยที่ควบคุมสภาวะอื่น ๆ ให้เหมือนกัน กล่าวคือ ทำให้ไฮโดรเจลบวมตัวในน้ำกลั่น 60 นาที จากนั้นเติมสารละลายคาเฟอีนและใช้เวลาในการดูดซับ 5 นาที ที่อุณหภูมิ  $35 \pm 2$  °C (การศึกษา ระยะเวลาในการดูดซับและอุณหภูมิที่ใช้ดูดซับสารละลายคาเฟอีน จะแสดงในหัวข้อที่ 4.2.5) ซึ่งจะแสดงผลการทดสอบดังภาพที่ 4.13

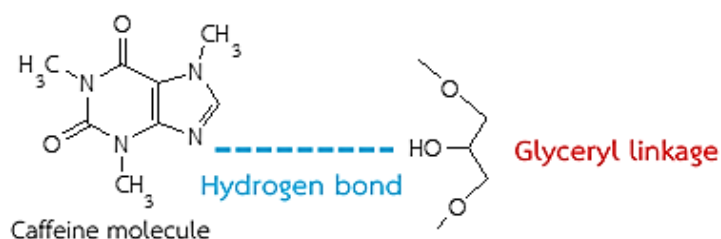


ภาพที่ 4.13 ผลการทดสอบความสามารถในการดูดซับคาเฟอีนของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากวิธีการเตรียมที่แตกต่างกัน

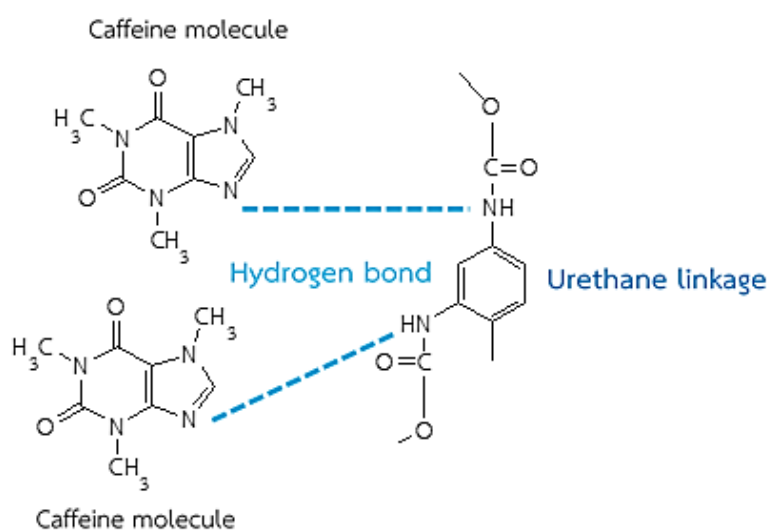
จากภาพที่ 4.13 จะเห็นได้ชัดเจนว่าไฮโดรเจลที่เตรียมได้จากวิธีการเตรียมแบบตกตะกอนร่วมทั้งในระบบของเหลวไอออนิก (H-BMIM) และในระบบสารละลายผสมระหว่าง NaOH/urea (H-SALT) รวมถึงไฮโดรเจลที่เตรียมได้จากวิธีการเตรียมแบบเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางด้วยอีพิดลอโรไฮดริน (H-EP) มีการดูดซับคาเฟอีนได้ในปริมาณที่น้อยกว่า 5 มิลลิกรัมคาเฟอีน/กรัมเรซิน เนื่องจากไฮโดรเจล ดังกล่าวมีเพียงเซลลูโลส และไม่มีเบต้าไซโคลเดกซ์ทรินอยู่ในโครงสร้าง สามารถยืนยันได้จากการทดสอบหาปริมาณเบต้าไซโคลเดกซ์ทรินด้วยการดูดซับสารละลายฟีนอล์ฟทาลีน/โซเดียมคาร์บอเนตดังที่ได้กล่าวไปแล้วในหัวข้อที่ 4.1.4

เมื่อพิจารณาความสามารถในการดูดซับคาเฟอีนของไฮโดรเจลแบบเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางด้วยโทลีสีน-ทูโพร-ไดไฮโซไซยานเนต จะเห็นได้ว่าไฮโดรเจลที่เตรียมด้วยอัตราส่วนของ MCC/ $\beta$ -CD เป็น 100/0 สามารถดูดซับคาเฟอีนได้ถึงประมาณ 25 มิลลิกรัมคาเฟอีน/กรัมเรซิน แม้ว่าไฮโดรเจลดังกล่าวจะมีสารตั้งต้นเป็นเพียงโมเลกุลของเซลลูโลส (MCC) อาจเนื่องมาจากในระบบการเตรียมไฮโดรเจลแบบเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางด้วยโทลีสีน-ทูโพร-ไดไฮโซไซยานเนต ได้ใช้เฟรดินเป็นตัวทำละลาย จึงสามารถทำให้โมเลกุลเซลลูโลสบวมตัวหรือละลายได้เป็นบางส่วน ซึ่งสารเชื่อมขวางชนิดโทลีสีน-ทูโพร-ไดไฮโซไซยานเนต ที่มีหมู่ฟังก์ชันสำคัญเป็นหมู่ไฮโซไซยานเนต เมื่อเกิดการเชื่อมขวางระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลของสายโซ่เซลลูโลส จะเกิดเป็นการเชื่อมขวางแบบยูรีเทน (urethane linkage) (ดังที่ได้กล่าวไว้ในหัวข้อที่ 4.1.2) ซึ่งอะตอม NH ที่อยู่ใน urethane linkage ดังกล่าวนี้อาจเกิดพันธะไฮโดรเจนกับอะตอมไนโตรเจนที่อยู่ในโครงสร้างของคาเฟอีนได้ [30] โดยจะแสดงตัวอย่างดังภาพที่ 4.14(b)

(a)



(b)



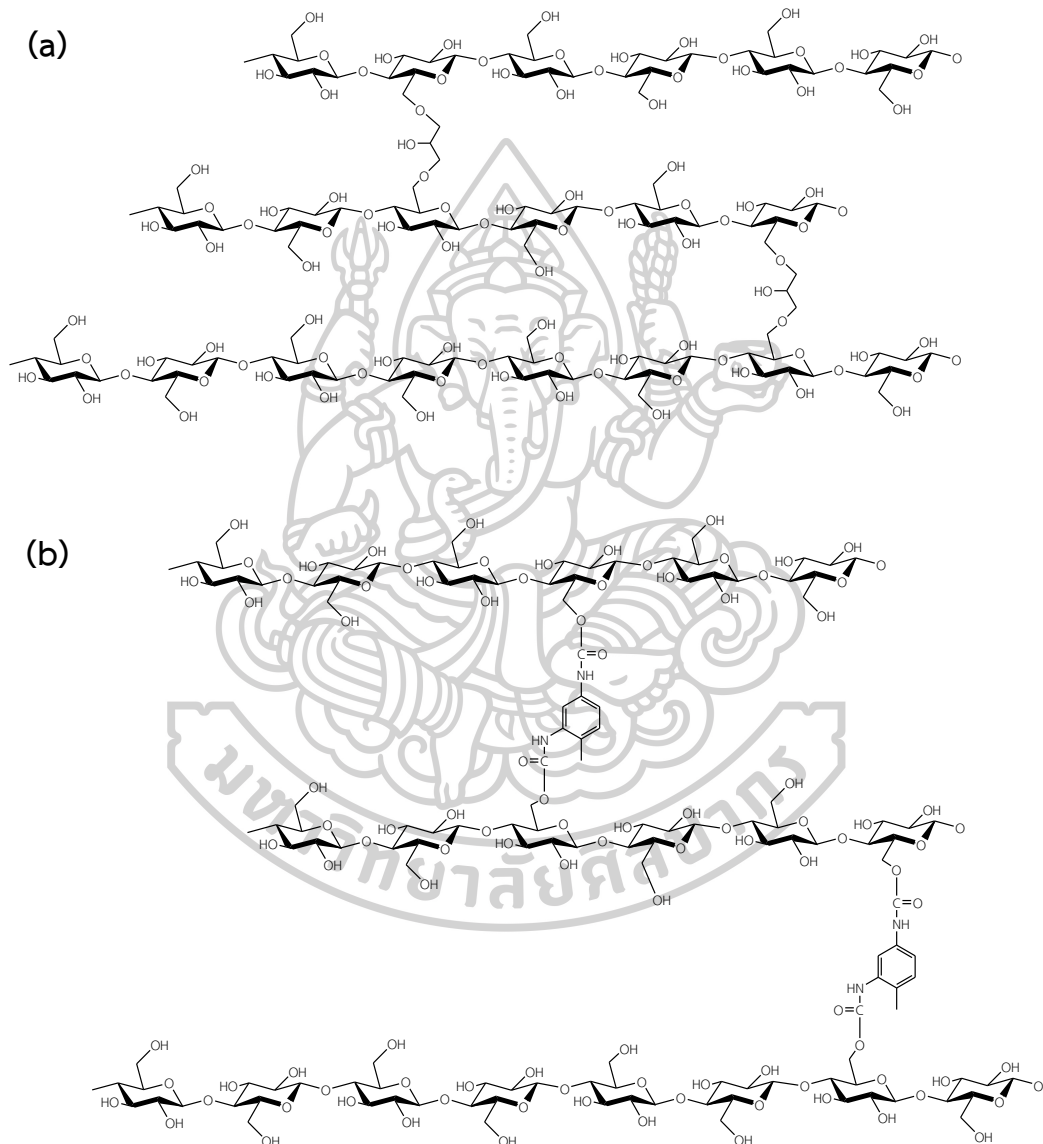
ภาพที่ 4.14 ตัวอย่างการเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลคาเฟอีนและ

(a) glyceryl linkage และ (b) urethane linkage

ในทำนองเดียวกัน ระบบการเตรียมไฮโดรเจลแบบเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางด้วยอีพิกโลโรไฮ-  
 ดรีน ที่เตรียมด้วยอัตราส่วนของ MCC/ $\beta$ -CD เป็น 100/0 ซึ่งเกิดการเชื่อมขวางแบบกลีเซอรอล  
 (glyceryl linkage) ระหว่างสายโซ่เซลลูโลส และอะตอม OH ที่อยู่ใน glyceryl linkage ก็สามารถ  
 เกิดพันธะไฮโดรเจนกับอะตอมไนโตรเจนที่อยู่ในโครงสร้างของคาเฟอีนได้เช่นกัน ดังตัวอย่างในภาพที่  
 4.14(a)

แต่เมื่อพิจารณาปัจจัยด้านขนาดของสารเชื่อมขวางและขนาดของการเชื่อมขวางที่เกิดขึ้น จะ  
 พบว่า glyceryl linkage ที่เกิดจากสารเชื่อมขวางชนิดอีพิกโลโรไฮดรีนที่มีขนาดโมเลกุลเล็ก จะส่งผล  
 ให้เมื่อเกิดการเชื่อมขวางระหว่างสายโซ่เซลลูโลสแล้วจะเกิดเป็นโพรงที่มีขนาดเล็กกว่า เมื่อเทียบกับ  
 โพรงที่เกิดจาก urethane linkage ที่เชื่อมขวางระหว่างสายโซ่เซลลูโลส (แสดงดังภาพที่ 4.15)  
 ดังนั้นโอกาสที่โมเลกุลคาเฟอีนจะแพร่เข้าไปในโพรงและเกิดพันธะไฮโดรเจนกับ glyceryl linkage จึง  
 เกิดได้ยากกว่า อีกทั้งโอกาสในการเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลคาเฟอีนกับ glyceryl linkage

มีเพียงตำแหน่งเดียว ในขณะที่การเกิดกับ urethane linkage อาจเกิดได้ถึงสองตำแหน่ง (ดังในภาพที่ 4.14) ดังนั้นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการเตรียมแบบเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางด้วยอีพิกลอโรไฮดริน (H-EP) จึงมีความสามารถในการดูดซับสารละลายคาเฟอีนที่ต่ำกว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการเตรียมแบบเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางด้วยโทลิลีน-ทูโพร-ไดไอโซไซยาเนต (H-TDI)



ภาพที่ 4.15 ตัวอย่างการเชื่อมขวางสายไซโมเลกุลของเซลลูโลสด้วยสารเชื่อมขวางชนิด

(a) อีพิกลอโรไฮดริน และ (b) โทลิลีน-ทูโพร-ไดไอโซไซยาเนต

และเมื่อพิจารณาความสามารถในการดูดซับคาเฟอีนของไฮโดรเจลที่มีการเตรียมแบบเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางด้วยโทลิลีน-ทูโพร-ไดไอโซไซยาเนต (H-TDI) โดยใช้อัตราส่วนของ MCC/ $\beta$ -CD

เป็น 50/50 พบว่า มีความสามารถในการดูดซับคาเฟอีนได้มากกว่า 40 มิลลิกรัมคาเฟอีน/กรัมเรซิน เนื่องจากในโครงสร้างของไฮโดรเจลมีส่วนประกอบของเบต้าไซโคลเดกซ์ตริน (ยืนยันได้จากผลการทดสอบหาปริมาณเบต้าไซโคลเดกซ์ตรินในผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้ ในหัวข้อที่ 4.14) ซึ่งมีโครงสร้างเป็นโพรงที่มีความเหมาะสมในการดูดจับโมเลกุลคาเฟอีน อีกทั้งยังมีโพรงที่เกิดจากการเชื่อมขวางกันของโมเลกุลเซลลูโลสที่สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนกับโมเลกุลคาเฟอีนได้อีกด้วย

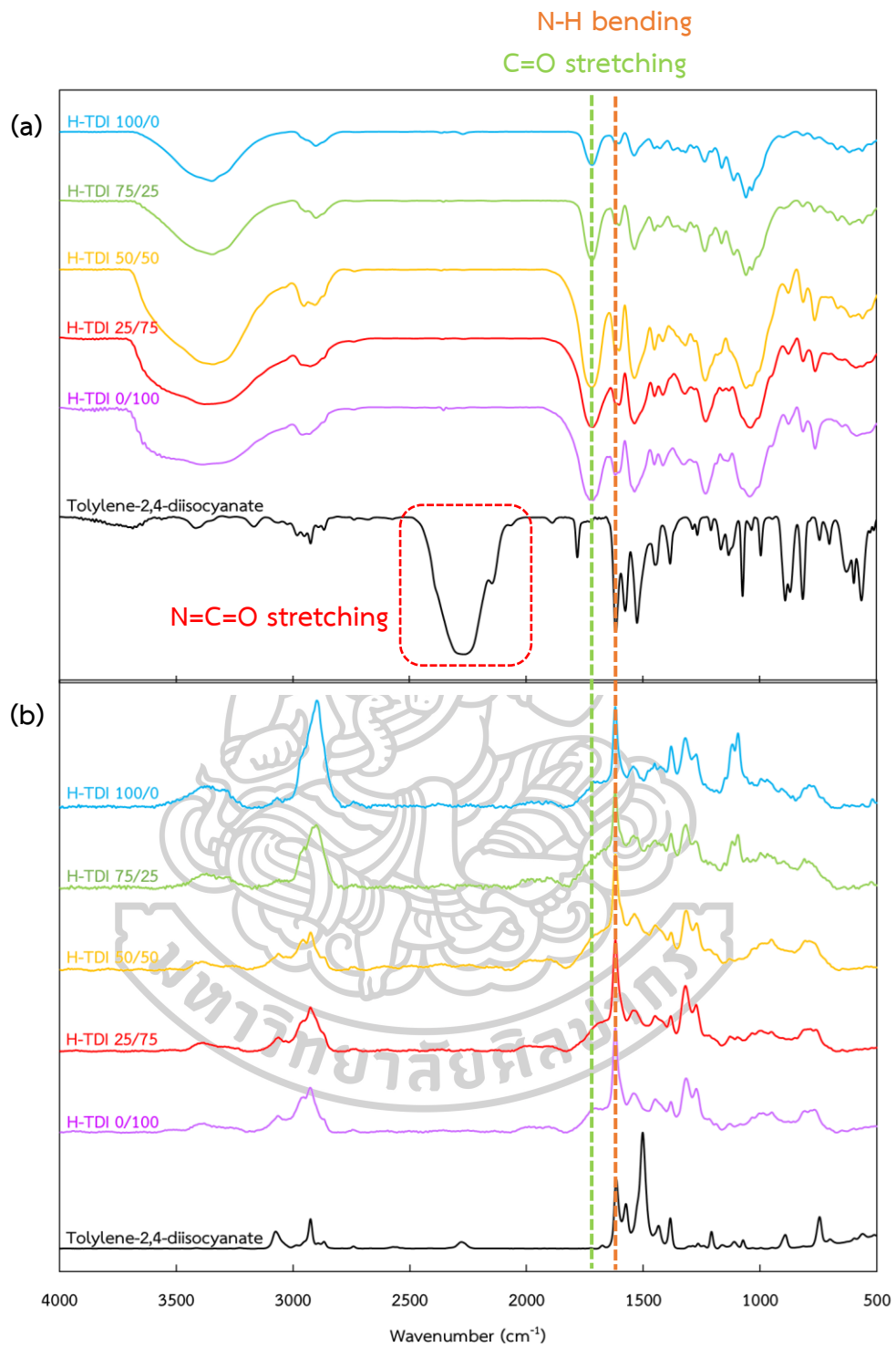
จากผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมี การทดสอบเสถียรภาพทางความร้อน และการหาปริมาณเบต้าไซโคลเดกซ์ตรินที่อยู่ในผลิตภัณฑ์ ได้แสดงให้เห็นว่าผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้จากวิธีการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางในระบบสารละลายไพรดีน ซึ่งมีสารเชื่อมขวางเป็นโพลีลีน-ทูโพร์-ไดไอโซไซยาเนต สามารถเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางและมีส่วนประกอบของเบต้าไซโคลเดกซ์ตรินอยู่ในโครงสร้างได้จริง อีกทั้งเมื่อนำผลิตภัณฑ์ดังกล่าวไปทดสอบการดูดซับสารละลายคาเฟอีนยังสามารถดูดซับได้มากกว่าผลิตภัณฑ์ที่เตรียมจากระบบอื่น ๆ อย่างชัดเจน จึงได้เลือกระบบนี้มาทำการทดสอบในลำดับถัดไป

#### 4.2 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของไฮโดรเจลที่เตรียมโดยใช้วิธีการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางในระบบสารละลายไพรดีน โดยใช้สารเชื่อมขวางชนิดโพลีลีน-ทูโพร์-ไดไอโซไซยาเนต

จากผลการพิสูจน์เอกลักษณ์และการทดสอบสมบัติของไฮโดรเจลที่เตรียมได้จากวิธีที่แตกต่างกันตามที่ได้กล่าวไปแล้วในหัวข้อที่ 4.1 พบว่าไฮโดรเจลที่เตรียมแบบการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางด้วยโพลีลีน-ทูโพร์-ไดไอโซไซยาเนตมีความเหมาะสมมากที่สุด จึงได้มีการเตรียมไฮโดรเจลด้วยวิธีการดังกล่าวโดยเพิ่มอัตราส่วนของ MCC/ $\beta$ -CD เป็น 5 อัตราส่วน คือ 100/0, 75/25, 50/50, 25/75 และ 0/100 จากนั้นได้ทำการพิสูจน์เอกลักษณ์และทดสอบสมบัติของผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้ดังหัวข้อต่อไป

##### 4.2.1 การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของไฮโดรเจลที่เตรียมด้วยระบบ TDI

การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของไฮโดรเจลที่เตรียมได้ทั้ง 5 อัตราส่วน จะทดสอบด้วยเทคนิค FTIR และ Raman spectroscopy โดยจะแสดงผลการทดสอบในช่วงเลขคลื่น 500 ถึง  $4000 \text{ cm}^{-1}$  ดังในภาพที่ 4.16



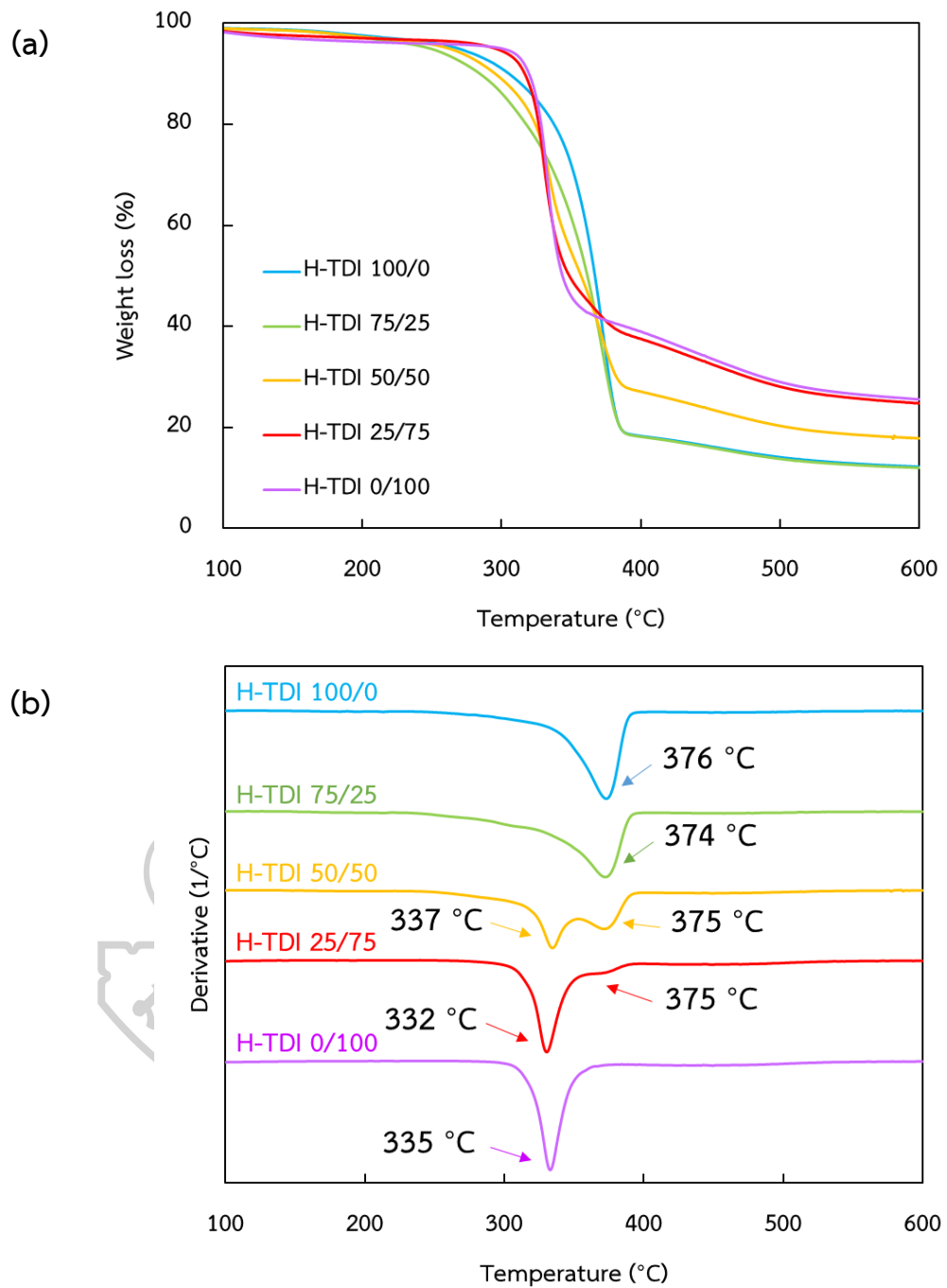
ภาพที่ 4.16 แสดง (a) FTIR และ (b) Raman spectra ของโพลียูรีน-ทูลีน-ไดไอโซไซยาเนต และผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้จากวิธีการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางด้วยโพลียูรีน-ทูลีน-ไดไอโซไซยาเนต (TDI) ที่แต่ละอัตราส่วน



จากภาพที่ 4.16 แสดงผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการเตรียมแบบการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางในระบบสารละลายไพรีดีน ซึ่งใช้สารเชื่อมขวางเป็นโทลีน-ทูฟอร์-ไดไอโซไซยาเนต โดยมีอัตราส่วนของ MCC/ $\beta$ -CD เป็น 100/0, 75/25, 50/50, 25/75 และ 0/100 เมื่อพิจารณาเส้นสเปกตรัมจากเทคนิค FTIR ของสารเชื่อมขวาง (ภาพที่ 4.16(a)) จะพบว่า มีพิกเอกลักษณะที่เด่นชัดที่เลขคลื่นประมาณ  $2250\text{ cm}^{-1}$  แสดงถึง N=C=O stretching หรือหมู่ไอโซไซยาเนตซึ่งเป็นหมู่ฟังก์ชันสำคัญในโครงสร้างของสารเชื่อมขวางชนิดนี้ แต่เมื่อมีการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางกับหมู่ไฮดรอกซิลของโมเลกุลของเซลลูโลสหรือเบต้าไซโคลเดกซ์ตรินแล้ว จะเปลี่ยนเป็น urethane linkage (แสดงปฏิกิริยาที่เป็นไปได้ดังในภาพที่ 4.5(b)) พิจารณาได้จากไฮโดรเจลที่ทุก ๆ อัตราส่วน จะปรากฏพิกเอกลักษณะที่เลขคลื่นประมาณ  $1720$  และ  $1620\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งแสดงถึง C=O stretching และ N-H bending ตามลำดับ อีกทั้งพิกที่ช่วงเลขคลื่นประมาณ  $3400\text{ cm}^{-1}$  จะมีความเข้มที่ลดลง เนื่องจากหมู่ไฮดรอกซิลบางส่วนของโมเลกุลสารตั้งต้นมีจำนวนลดลงเพราะเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางกับสารเชื่อมขวางนั่นเอง

#### 4.2.2 การทดสอบเสถียรภาพทางความร้อนของไฮโดรเจลที่เตรียมด้วยระบบ TDI

การทดสอบเสถียรภาพทางความร้อนของไฮโดรเจลที่เตรียมได้ทั้ง 5 อัตราส่วน จะทดสอบด้วยเทคนิค TGA ในสภาวะไนโตรเจน ที่ช่วงอุณหภูมิ  $50$  ถึง  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  โดยจะแสดงผลการทดสอบในรูปแบบของร้อยละของน้ำหนักที่มีการสลายตัวเมื่อเทียบกับอุณหภูมิ (TGA) และอัตราการสลายตัวเมื่อเทียบกับอุณหภูมิ (DTG) ดังในภาพที่ 4.17



ภาพที่ 4.17 แสดง (a) TGA และ (b) DTG thermogram ของผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้ จากวิธีการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางด้วยโพลีลีน-ทูลูไฟร์-ไดไอโซไซยาเนต (TDI) ที่แต่ละอัตราส่วน

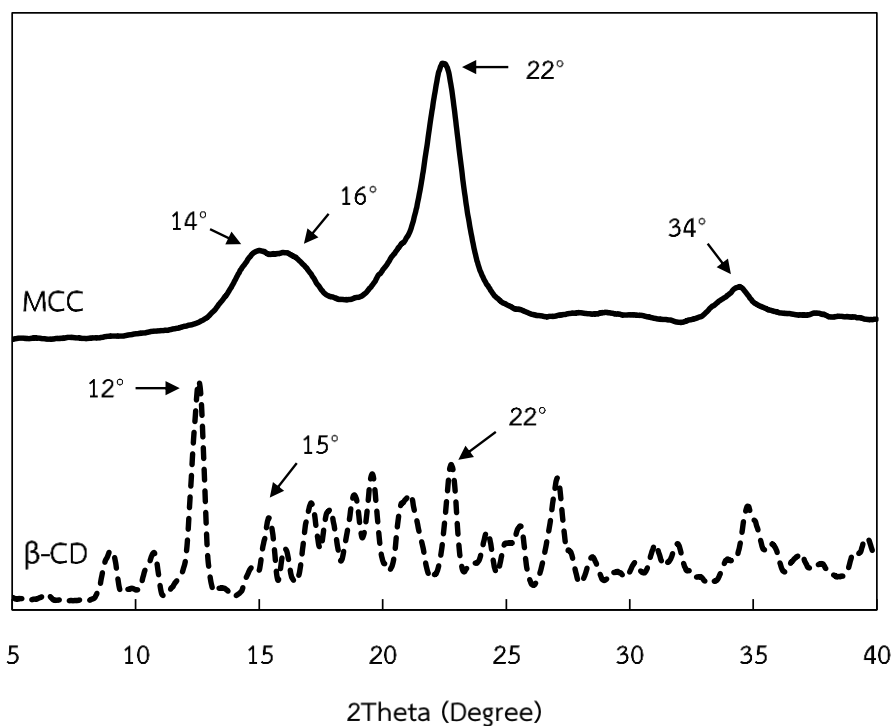
จากภาพที่ 4.17 เมื่อพิจารณา thermogram ของผลิตภัณฑ์ที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วนของ MCC/ $\beta$ -CD ที่ 100/0 (H-TDI 100/0) ซึ่งเป็นอัตราส่วนที่ใช้สารตั้งต้นเป็นเพียง MCC เมื่อเติม

สารเชื่อมขวางชนิดโทลีน-ฟูโพร-ไดไฮโดรไซยานเนตเข้าไป จึงเกิดการเชื่อมขวางกันของโมเลกุล เซลลูโลสเกิดเป็นพอลิเมอร์ขึ้น ซึ่งส่งผลให้มีเสถียรภาพทางความร้อนมากกว่า MCC (อุณหภูมิการสลายตัวสูงสุดเปลี่ยนแปลงจาก 335 เป็น 376 °C) ในทำนองเดียวกัน เมื่อพิจารณา thermogram ของผลิตภัณฑ์ที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วนของ MCC/ $\beta$ -CD เป็น 0/100 (H-TDI 0/100) ซึ่งเป็นอัตราส่วนที่ใช้สารตั้งต้นเป็นเพียง  $\beta$ -CD เมื่อเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางระหว่างโมเลกุลด้วยสารเชื่อมขวางก็เกิดเป็นพอลิเมอร์ และส่งผลให้มีเสถียรภาพทางความร้อนมากกว่า  $\beta$ -CD อีกเช่นกัน (อุณหภูมิการสลายตัวสูงสุดเปลี่ยนแปลงจาก 327 เป็น 335 °C) เมื่อพิจารณาผลิตภัณฑ์ที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วนของ MCC/ $\beta$ -CD ที่ 75/25, 50/50 และ 25/75 จะสังเกตเห็นว่า ที่อัตราส่วน 50/50 และ 25/75 มีการสลายตัวถึงสองขั้น ซึ่งมีค่าอุณหภูมิการสลายตัวที่ใกล้เคียงกับการสลายตัวของพอลิเมอร์เซลลูโลสและพอลิเมอร์เบต้าไซโคลเดกซ์ทริน จึงอาจกล่าวได้ว่า ในไฮโดรเจลที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วนดังกล่าวมีองค์ประกอบของทั้ง MCC และ  $\beta$ -CD แต่เมื่อพิจารณาไฮโดรเจลที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วนของ MCC/ $\beta$ -CD เป็น 75/25 จะสังเกตเห็นการสลายตัวที่ชัดเจนเพียงขั้นเดียว โดยมีค่าอุณหภูมิการสลายตัวที่ใกล้เคียงกับพอลิเมอร์เซลลูโลส เนื่องจากโมเลกุลเบต้าไซโคลเดกซ์ทรินมีปริมาณที่น้อยจนเกินไป จึงไม่สามารถสังเกตเห็นได้จากการทดสอบด้วยเทคนิคนี้

จากผลการทดสอบเสถียรภาพทางความร้อนของไฮโดรเจลที่เตรียมในอัตราส่วนของ MCC/ $\beta$ -CD ที่แตกต่างกัน จะสังเกตเห็นว่ามีการสลายตัวที่อุณหภูมิประมาณ 375 °C มากขึ้น เมื่ออัตราส่วนของเซลลูโลสที่ใช้ระหว่างการเตรียมไฮโดรเจลเพิ่มมากขึ้น

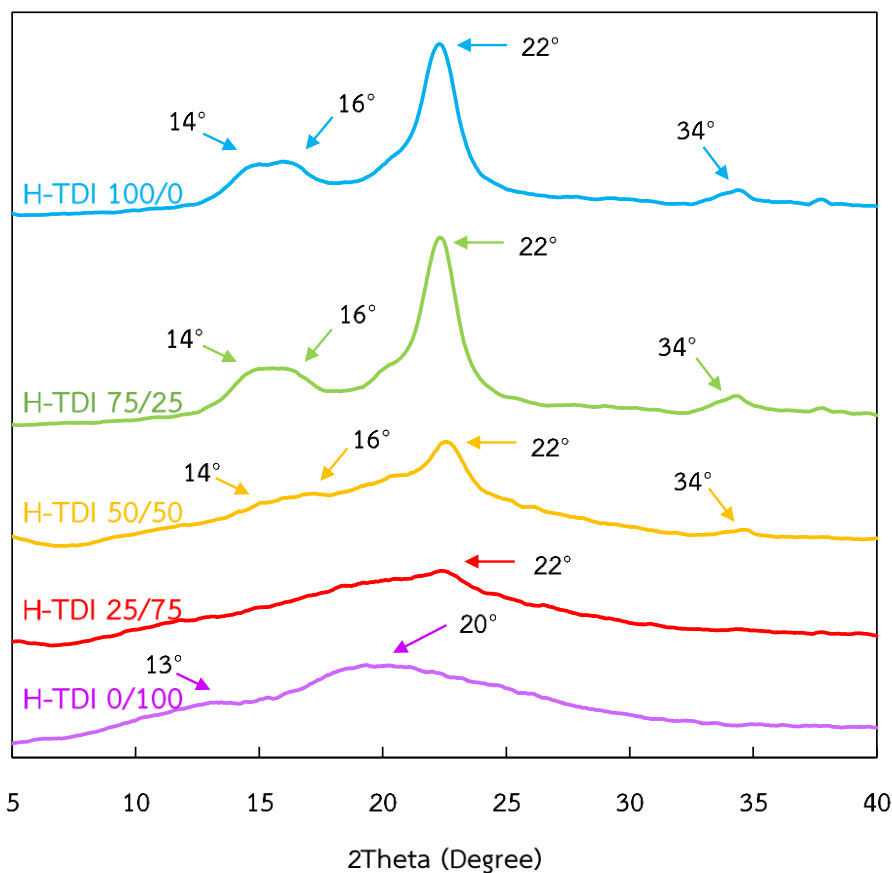
#### 4.2.3 การทดสอบลักษณะความเป็นผลึกของไฮโดรเจลที่เตรียมด้วยระบบ TDI

การใช้เทคนิค XRD ในการศึกษารูปแบบและปริมาณของผลึกในไฮโดรเจลที่เตรียมได้ โดยใช้หลักการของการยิงรังสีเอ็กซ์ไปตกกระทบสารตัวอย่าง แล้วเกิดการเลี้ยวเบนหรือสะท้อนออกมาที่มุมแตกต่างกัน และถูกวัดด้วยเครื่องตรวจจับ ซึ่งสารแต่ละชนิดจะมีมุมในการเลี้ยวเบนและสะท้อนที่ต่างกัน ซึ่งทั้งเซลลูโลสและเบต้าไซโคลเดกซ์ทรินจะมีรูปแบบที่เป็นเอกลักษณ์เฉพาะตัว เมื่อนำไฮโดรเจลที่เตรียมโดยใช้สารทั้งสองชนิดเป็นสารตั้งต้นมาทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD จะแสดง XRD pattern ที่เป็นเอกลักษณ์ของสารแต่ละชนิด จึงสามารถใช้เทคนิคนี้ในการวิเคราะห์องค์ประกอบของไฮโดรเจลได้



ภาพที่ 4.18 XRD pattern ของเซลลูโลส (MCC) และเบต้าไซโคลเดกซ์ตริน (β-CD)

จากภาพที่ 4.18 แสดง XRD pattern ของเซลลูโลส (MCC) และเบต้าไซโคลเดกซ์ตริน (β-CD) โดยจะแทนด้วยเส้นทึบและเส้นประตามลำดับ ซึ่งเมื่อพิจารณา XRD pattern ของ MCC จะสังเกตเห็นพีคเอกลักษณ์ขึ้นที่ตำแหน่งมุม 2theta ประมาณ 14, 16, 22 และ 34° ซึ่งแสดงถึงรูปแบบผลึกแบบ cellulose I [31] และสามารถคำนวณปริมาณผลึกของ MCC ได้ประมาณ 50% ในขณะที่เมื่อพิจารณา XRD pattern ของ β-CD จะสังเกตเห็นพีคที่เด่นชัดที่ตำแหน่งมุม 2theta ประมาณ 12, 15 และ 22°



ภาพที่ 4.19 XRD pattern ของผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้จากวิธีการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางด้วยโทลิลีน-ทูปอร์-ไดไอโซไซยานเนต (TDI) ที่แต่ละอัตราส่วน

จากภาพที่ 4.19 เมื่อพิจารณา XRD pattern ของ H-TDI 0/100 ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้จาก  $\beta$ -CD จะไม่พบพีคเอกลักษณ์ของ  $\beta$ -CD เนื่องจากในระบบสารละลายไพริดีน โมเลกุลของ  $\beta$ -CD ถูกละลายอย่างสมบูรณ์และถูกแยกให้กระจายตัวออกจากกัน เมื่อถูกเชื่อมขวางด้วยโมเลกุลของสารเชื่อมขวาง จึงไม่สามารถกลับมาแพ็คตัวให้เป็นผลึกได้ เมื่อนำมาทดสอบด้วยเทคนิค XRD จึงไม่พบความเป็นผลึกของพอลิเมอร์เบต้าไซโคลเดกซ์ทริน

จากนั้นพิจารณา XRD pattern ของผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้ในอัตราส่วนอื่นๆ จะสังเกตเห็นพีคเอกลักษณ์ของรูปแบบผลึกแบบ cellulose I ที่ตำแหน่งมุม 2theta ประมาณ 14, 16, 22 และ 34° ซึ่งพีคเอกลักษณ์ดังกล่าวจะปรากฏใน XRD pattern ของผลิตภัณฑ์ที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วนของ MCC/ $\beta$ -CD เป็น 100/0, 75/25, 50/50 และ 25/75 โดยความชัดเจนของพีคจะลดลงตามปริมาณ

ของ MCC ที่น้อยลงตามลำดับ ซึ่งจากการทดสอบด้วยเทคนิค XRD สามารถคำนวณปริมาณผลึกแบบ cellulose I ของผลิตภัณฑ์ที่เตรียมแต่ละอัตราส่วนได้ดังตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 ปริมาณผลึกแบบ cellulose I ของผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้จากวิธีการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางด้วยโพลีลีน-ทูปอร์-ไดไอโซไซยาเนต (TDI) ที่แต่ละอัตราส่วน

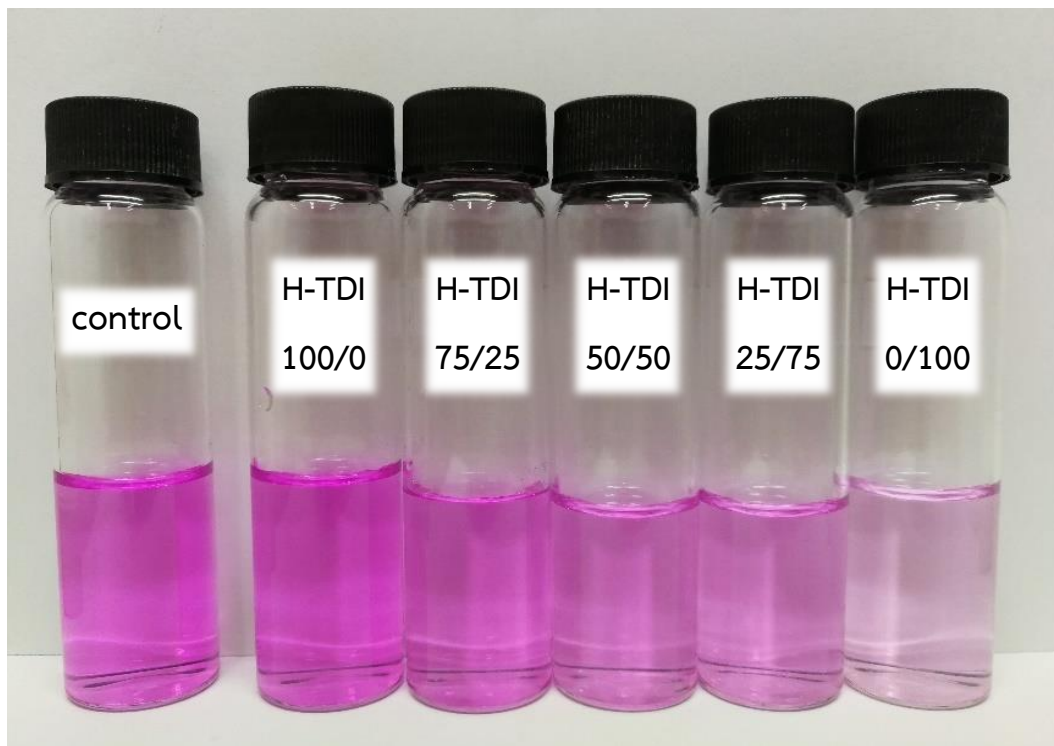
Sample	MCC	MCC/ $\beta$ -CD ratios			
		100/0	75/25	50/50	25/75
% crystallinity	50	40	40	6	2

จากตารางที่ 4.2 แสดงให้เห็นว่าปริมาณผลึกแบบ cellulose I จะลดลง เมื่ออัตราส่วนของ MCC ลดลง ซึ่งจะสัมพันธ์กันกับความชัดเจนของพีคเอกลักษณ์ของ cellulose I ดังในภาพที่ 4.19 อีกทั้งยังพบว่าเมื่อมีการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางจะทำให้ปริมาณผลึกของ cellulose I ลดลง เนื่องจากเมื่อนำโมเลกุลเซลลูโลสไปทำให้บวมตัวในสารละลายไพรีดีนและเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางกับโมเลกุลอื่น ๆ ในโครงสร้างของสายโซ่เซลลูโลสจะมีความเกะกะมากขึ้น จึงทำให้กลับมาแพ็คตัวกันเป็นผลึกได้ยากขึ้น และเมื่อเพิ่มปริมาณของเบต้าไซโคลเดกซ์ทรินในระหว่างการเตรียมไฮโดรเจล ก็อาจส่งผลให้เกิดการรบกวนการเกิดผลึกของเซลลูโลส จึงทำให้ไฮโดรเจลที่เตรียมได้มีปริมาณผลึกเซลลูโลสลดลง

#### 4.2.4 การหาปริมาณของเบต้าไซโคลเดกซ์ทรินที่อยู่ในไฮโดรเจลที่เตรียมด้วยระบบ TDI

ในการทดสอบเพื่อหาปริมาณของเบต้าไซโคลเดกซ์ทรินที่อยู่ในไฮโดรเจล สามารถทำได้โดยอาศัยหลักการการดูดซับโมเลกุลที่เหมาะสมกับโพรงของเบต้าไซโคลเดกซ์ทริน โดยเตรียมสารละลายผสมระหว่างพินอล์ฟทาลีนและโซเดียมคาร์บอเนต ซึ่งสารละลายผสมดังกล่าวมีความเป็นเบสและด้วยคุณสมบัติในการเป็นอินดิเคเตอร์ของพินอล์ฟทาลีน จะเปลี่ยนให้สารละลายผสมกลายเป็นสีชมพูม่วง และเมื่อเติมไฮโดรเจลที่เตรียมได้จากการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางด้วยโพลีลีน-ทูปอร์-ไดไอโซไซยาเนต ซึ่งมีการปรับเปลี่ยนอัตราส่วนของเบต้าไซโคลเดกซ์ทรินที่เติมเข้าไปในขั้นตอนการเตรียมไฮโดรเจล ซึ่งการที่เบต้าไซโคลเดกซ์ทรินไปดูดซับโมเลกุลพินอล์ฟทาลีนจะทำให้สีของสารละลายจางลง จึงสามารถใช้วิธีนี้เพื่อทดสอบหาปริมาณของเบต้าไซโคลเดกซ์ทรินที่อยู่ในไฮโดรเจลได้





ภาพที่ 4.20 ผลการทดสอบหาปริมาณเบต้าไซโคลเดกซ์ตรินในผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้ จากวิธีการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางด้วยโทลิลีน-ทูโฟร์-ไดไอโซไซยาเนต (TDI) ที่แต่ละอัตราส่วน

จากภาพที่ 4.20 แสดงผลการทดสอบหาปริมาณ  $\beta$ -CD ของไฮโดรเจลที่เตรียมโดยใช้วิธี TDI จะเห็นว่าสีของสารละลายผสมมีสีที่จางลงเมื่ออัตราส่วนของ  $\beta$ -CD ในขั้นตอนการเตรียมไฮโดรเจล เพิ่มขึ้น โดยที่เมื่อนำไปทดสอบด้วยเทคนิค UV-VIS spectrophotometry เพื่อวัดค่าการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 552 นาโนเมตร และคำนวณหาปริมาณของ  $\beta$ -CD โดยเทียบกับกราฟเทียบมาตรฐานในภาคผนวก ข. แล้ว จะได้ผลดังตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 ปริมาณของเบต้าไซโคลเดกซ์ตรินที่คำนวณได้จากการทดสอบด้วยเทคนิค UV-VIS spectrophotometry

ตัวอย่าง	ตัวควบคุม	อัตราส่วนของ MCC/ $\beta$ -CD ในระหว่างการเตรียม				
		H-TDI 100/0	H-TDI 75/25	H-TDI 50/50	H-TDI 25/75	H-TDI 0/100
ค่าการดูดกลืนแสง	0.777	0.776	0.717	0.451	0.357	0.184
ความเข้มข้นของ $\beta$ -CD ( $\times 10^{-5}$ mol/L)	-	0.00	0.36	2.67	4.56	29.17
ปริมาณของ $\beta$ -CD (mg)	-	0.00	0.04	0.30	0.52	3.31
% ของ $\beta$ -CD เทียบกับน้ำหนักของตัวอย่าง	-	0.00	0.92	6.89	12.02	75.24
% ของ $\beta$ -CD เทียบกับน้ำหนักของตัวอย่างตามทฤษฎี *	-	0.0	12.5	25.0	37.5	50.0

\* เป็นค่าที่คำนวณตามทฤษฎี ในกรณีที่สารทุกชนิด (เซลลูโลส เบต้าไซโคลเดกซ์ตริน และโพลีลีน-ทูโพวี-ไดไอโซไซยานต) เข้าทำปฏิกิริยาทั้งหมด

เมื่ออัตราส่วนของ  $\beta$ -CD ในระหว่างการเตรียมไฮโดรเจลเพิ่มขึ้น สีของสารละลายผสมจะมีสีที่จางลง เนื่องจากโมเลกุลของพินอล์ฟทาลินที่ละลายอยู่ในระบบเกลือโซเดียมคาร์บอเนต แพร่เข้าไปในโพรงของเบต้าไซโคลเดกซ์ตริน ทำให้หลงเหลือโมเลกุลของพินอล์ฟทาลินที่ละลายอยู่ร่วมกับโซเดียมคาร์บอเนตมีน้อยลง สีของสารละลายจึงจางลง และเมื่อนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 552 นาโนเมตร ซึ่งเป็นช่วงการดูดกลืนแสงของสีม่วงชมพูหรือช่วงการดูดกลืนแสงของสารละลายพินอล์ฟทาลินในระบบที่เป็นเบส [10] ด้วยเทคนิค UV-VIS spectrophotometry จะพบว่ามีการดูดกลืนแสง (absorbance) ในตำแหน่งความยาวคลื่นดังกล่าวลดลง

จากตารางที่ 4.3 เมื่อพิจารณาผลของการทดสอบหาปริมาณของเบต้าไซโคลเดกซ์ตรินที่อยู่ในผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้ ในอัตราส่วนที่มีองค์ประกอบของทั้ง MCC และ  $\beta$ -CD (H-TDI 75/25, H-TDI 50/50 และ H-TDI 25/75) จะเห็นว่าปริมาณของ  $\beta$ -CD ในไฮโดรเจลน้อยกว่าค่าที่คำนวณได้ตาม

ทฤษฎี อาจเป็นผลเนื่องมาจากในการเตรียมไฮโดรเจลแบบการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางด้วยสารเชื่อมขวางชนิดโทลีน-ฟูร์-ไดไอโซไซยาเนต โดยใช้ตัวทำละลายเป็นไพรีดีน ซึ่งไม่สามารถละลาย เซลลูโลส (MCC) ได้อย่างสมบูรณ์ มีเพียงบางส่วนที่ถูกละลายหรือทำให้เกิดการบวมตัวและสามารถเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางเป็นโมเลกุลขนาดใหญ่ขึ้นได้ ซึ่งโมเลกุลขนาดใหญ่เหล่านั้นสามารถตกตะกอนได้ง่ายและมีโอกาสตกตะกอนได้มากกว่า อีกทั้งยังมีเซลลูโลสบางส่วนที่ไม่ละลาย ซึ่งจะถูตกตะกอนลงมารวมกันอีกด้วย ในทางกลับกันสารละลายไพรีดีนสามารถละลายเบต้าไซโคลเดกซ์ทรินได้อย่างสมบูรณ์ โมเลกุลของ  $\beta$ -CD ที่มีขนาดเล็กมากเมื่อเทียบกับสายโซ่เซลลูโลสจึงถูกทำให้แยกตัวออกจากกัน เมื่อเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางระหว่างกัน เกิดเป็นโมเลกุลที่ยังคงมีขนาดเล็กมาก ซึ่งจะมีโอกาสตกตะกอนลงมาได้น้อยกว่าโมเลกุลของ MCC อีกทั้งการมี MCC อยู่ในระบบ อาจรบกวนการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางระหว่างโมเลกุล  $\beta$ -CD เนื่องจาก MCC เป็นโมเลกุลขนาดใหญ่ที่มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาต่ำ

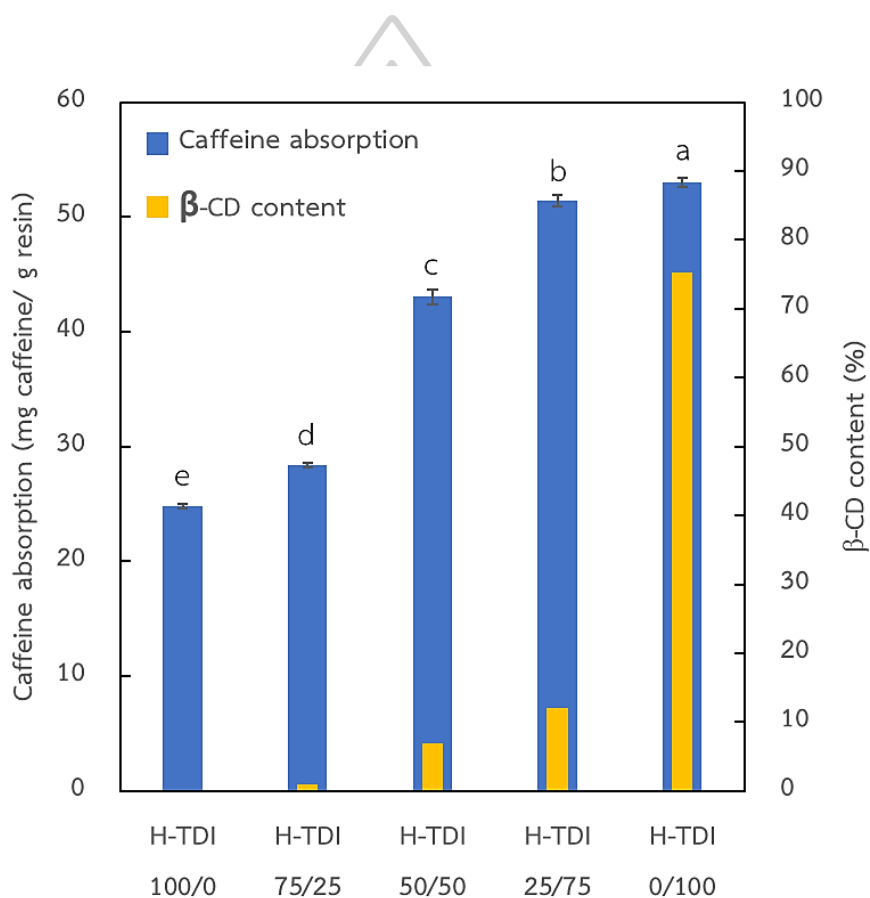
แต่ในกรณีของ H-TDI 0/100 ซึ่งเป็นอัตราส่วนที่มีองค์ประกอบเป็นเพียงเบต้าไซโคลเดกซ์ทริน และสารเชื่อมขวางเท่านั้น กลับมีปริมาณของ  $\beta$ -CD ในไฮโดรเจลมากกว่าค่าที่คำนวณได้จากทฤษฎี อาจเป็นผลมาจากการที่ในระบบมีเพียง  $\beta$ -CD ซึ่งเป็นโมเลกุลขนาดเล็ก ที่มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาสูง เมื่อไม่มีโมเลกุลของ MCC มาขัดขวาง จึงสามารถเกิดการเชื่อมขวางได้มากและเกิดเป็นโมเลกุลที่มีขนาดใหญ่มากพอที่จะตกตะกอนลงมาได้ และการที่มีปริมาณของ  $\beta$ -CD มากกว่าค่าที่คำนวณได้จากทฤษฎีอาจเป็นไปได้ว่าสารเชื่อมขวางไม่ได้เข้าทำปฏิกิริยาทั้งหมด

#### 4.2.5 การทดสอบการดูดซับสารละลายคาเฟอีนของไฮโดรเจลที่เตรียมด้วยระบบ TDI

ในการทดสอบการดูดซับสารละลายคาเฟอีนของไฮโดรเจลที่เตรียมด้วยระบบ TDI จะมีการศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อความสามารถในการดูดซับที่หลากหลาย ได้แก่ ผลของอัตราส่วนระหว่าง MCC/ $\beta$ -CD ในระหว่างการเตรียม, ขนาดของอนุภาคที่ใช้ในการดูดซับ, เวลาที่ใช้ในการดูดซับ และอุณหภูมิที่ใช้ในการดูดซับ โดยจะใช้ปริมาณคาเฟอีนเริ่มต้นที่เท่ากันคือ 15 มิลลิกรัม และใช้ปริมาณเรซิน 0.25 กรัม ในการศึกษาทุก ๆ ปัจจัย

#### 4.2.5.1 การศึกษาผลของอัตราส่วนระหว่าง MCC/ $\beta$ -CD ที่มีต่อความสามารถในการดูดซับคาเฟอีน

ในการศึกษาผลของอัตราส่วนระหว่าง MCC/ $\beta$ -CD ที่มีต่อความสามารถในการดูดซับคาเฟอีนนั้น จะใช้ไฮโดรเจลที่เตรียมด้วยวิธีแบบ TDI ซึ่งมีการปรับเปลี่ยนอัตราส่วนของ MCC/ $\beta$ -CD ในระหว่างการเตรียมเป็น 5 อัตราส่วนคือ 100/0, 75/25, 50/50, 25/75 และ 0/100 โดยทำการบดและคัดขนาดให้อยู่ในช่วง 38-75 ไมโครเมตร ซึ่งนำหนักเรซินและทำให้บวมตัวในน้ำกลั่นเป็นเวลา 60 นาที แล้วเติมสารละลายคาเฟอีนและใช้เวลาในการดูดซับ 5 นาที ทดสอบที่อุณหภูมิ  $35 \pm 2$  °C ซึ่งจะแสดงผลการทดสอบการดูดซับคาเฟอีนดังภาพที่ 4.21



ภาพที่ 4.21 ผลของอัตราส่วนระหว่าง MCC/ $\beta$ -CD และปริมาณของเบต้าไซโคลเดกซ์ตรินในไฮโดรเจลต่อความสามารถในการดูดซับคาเฟอีน

จากภาพที่ 4.21 ซึ่งแสดงผลของการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนของ MCC/ $\beta$ -CD และปริมาณของเบต้าไซโคลเดกซ์ตรินในไฮโดรเจล (เป็นการศึกษาจากหัวข้อที่ 4.2.4) ต่อความสามารถในการดูดซับคาเฟอีน เมื่อพิจารณาความสามารถในการดูดซับคาเฟอีนของไฮโดรเจล (แท่งกราฟสีฟ้า) จะเห็นว่า

เมื่ออัตราส่วนของเบต้าไซโคลเดกซ์ตรินในระหว่างการเตรียมเพิ่มขึ้น จะสามารถดูดซับคาเฟอีนได้มากขึ้น ซึ่งจะเป็นผลมาจากปริมาณของเบต้าไซโคลเดกซ์ตรินในไฮโดรเจลที่เตรียมได้ (แท่งกราฟสี่เหลี่ยม) มีปริมาณที่เพิ่มขึ้นเช่นกัน

ตารางที่ 4.4 ความสามารถในการดูดซับคาเฟอีนและปริมาณของเบต้าไซโคลเดกซ์ตรินในไฮโดรเจลที่มีอัตราส่วนระหว่าง MCC/ $\beta$ -CD ในระหว่างการเตรียมที่แตกต่างกัน

ตัวอย่าง	อัตราส่วนของ MCC/ $\beta$ -CD ในระหว่างการเตรียม				
	H-TDI 100/0	H-TDI 75/25	H-TDI 50/50	H-TDI 25/75	H-TDI 0/100
ความสามารถในการดูดซับคาเฟอีน (มิลลิกรัมคาเฟอีน/กรัมเรซิน)	24.81 $\pm 0.24^e$	28.39 $\pm 0.21^d$	43.04 $\pm 0.65^c$	51.42 $\pm 0.47^b$	53.03 $\pm 0.38^a$
ปริมาณของ $\beta$ -CD ในเรซิน (%)	0.00	0.92	6.89	12.02	75.24

เมื่อพิจารณาข้อมูลจากตารางที่ 4.4 จะเห็นได้ว่าในสูตรที่สารตั้งต้นมีเพียงเซลลูโลส (H-TDI 100/0) ก็สามารถดูดซับสารละลายคาเฟอีนได้ถึง 24.81 มิลลิกรัมคาเฟอีน/กรัมเรซิน เนื่องจากการเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลคาเฟอีนและ urethane linkage ในโครงสร้าง (ดังที่เคยได้กล่าวไว้ในหัวข้อที่ 4.1.5) และเมื่อมีการเติมเบต้าไซโคลเดกซ์ตรินในระหว่างการเตรียมเพิ่มขึ้นในสูตร H-TDI 75/25 ซึ่งมีปริมาณของ  $\beta$ -CD ในเรซินเพียง 0.92% ทำให้ความสามารถในการดูดซับคาเฟอีนเพิ่มขึ้นจาก 24.81 เป็น 28.39 มิลลิกรัมคาเฟอีน/กรัมเรซิน เนื่องจากโครงสร้างของเบต้าไซโคลเดกซ์ตรินมีความเหมาะสมในการดูดจับโมเลกุลคาเฟอีนได้ดีกว่าการเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลคาเฟอีนและ urethane linkage ด้วยขนาดของโพรงเบต้าไซโคลเดกซ์ตรินที่ใกล้เคียงกับขนาดของโมเลกุลคาเฟอีน และความเป็นไฮโดรโฟบิกภายในโพรงที่ดึงดูดโมเลกุลคาเฟอีนที่มีขั้วต่ำเข้ามาอยู่ภายใน ดังนั้นแม้จะมีปริมาณของเบต้าไซโคลเดกซ์ตรินในเรซินน้อย แต่จะส่งผลให้ความสามารถในการดูดซับคาเฟอีนเพิ่มขึ้นได้มาก ซึ่งจะเห็นได้อย่างชัดเจนในสูตร H-TDI 50/50 ที่ปริมาณของ  $\beta$ -CD ในเรซินเพิ่มจาก 0.92 เป็น 6.89% แต่ทำให้ความสามารถในการดูดซับสารละลายคาเฟอีนเพิ่มขึ้นจาก 28.39 เป็น 43.04 มิลลิกรัมคาเฟอีน/กรัมเรซิน (เพิ่มขึ้นประมาณ 51.6%) แต่เมื่อปริมาณของเบต้าไซโคลเดกซ์ตรินในเรซินเพิ่มมากขึ้น (H-TDI 25/75 และ H-TDI 0/100) จะพบว่าความสามารถ

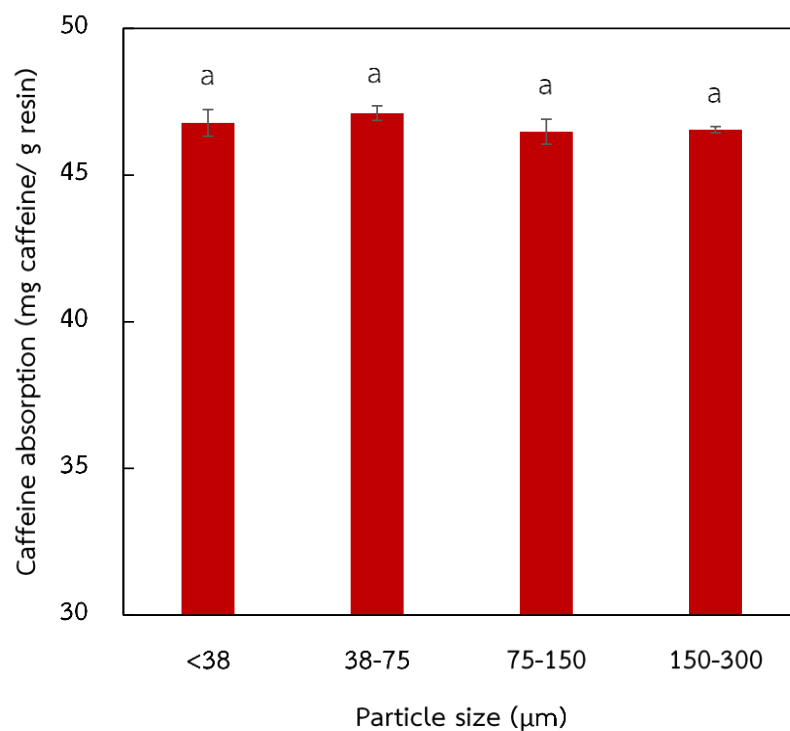
ในการดูดซับคาเฟอีนเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย อาจเนื่องมาจากในระบบที่มีการเติมเบต้าไซโคลเดกซ์ตริน ในปริมาณมาก จะมีโอกาสเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางระหว่างโมเลกุลของเบต้าไซโคลเดกซ์ตรินได้มาก (ดังที่กล่าวไว้ในหัวข้อที่ 4.2.4) และการเกิดการเชื่อมขวางระหว่างโมเลกุลได้มาก อาจส่งผลให้มีการ แพ็คตัวกันของโมเลกุลเบต้าไซโคลเดกซ์ตรินกลายเป็นโครงสร้างพอลิเมอร์ที่มีขนาดใหญ่ขึ้น และมี โมเลกุลบางส่วนที่ไม่ได้สัมผัสกับสิ่งแวดล้อม (ในกรณีนี้หมายถึงสารละลายคาเฟอีน) ทำให้โมเลกุล คาเฟอีนมีโอกาสแพร่เข้าไปภายในโพรงของเบต้าไซโคลเดกซ์ตรินได้น้อย และถูกดูดซับอยู่แค่เพียง รอบนอกของโครงสร้างพอลิเมอร์เบต้าไซโคลเดกซ์ตริน

จากตารางที่ 4.4 หากพิจารณาเพียงความสามารถในการดูดซับสารละลายคาเฟอีน จะเห็นได้ ชัดเจนว่าเมื่อเลือกใช้ผลิตภัณฑ์ที่เตรียมจากเบต้าไซโคลเดกซ์ตรินเพียงอย่างเดียว (H-TDI 0/100) จะ สามารถดูดซับคาเฟอีนได้สูงสุดประมาณ 53.03 มิลลิกรัมคาเฟอีน/กรัมเรซิน แต่หากพิจารณาร่วมกับ ปริมาณของเบต้าไซโคลเดกซ์ตรินที่ใช้ร่วมด้วยแล้ว จะพบว่าสูตร H-TDI 25/75 สามารถดูดซับ คาเฟอีนได้ 51.42 มิลลิกรัมคาเฟอีน/กรัมเรซิน ซึ่งต่ำกว่าค่าการดูดซับของ H-TDI 0/100 เพียง 3% เท่านั้น แม้ว่าทั้งสองสูตรจะใช้ปริมาณเบต้าไซโคลเดกซ์ตรินในระหว่างการเตรียมต่างกันถึง 25%

#### 4.2.5.2 การศึกษาผลของขนาดอนุภาคที่มีต่อความสามารถในการดูดซับคาเฟอีน

ในการศึกษาผลของขนาดอนุภาคที่มีต่อความสามารถในการดูดซับคาเฟอีนนั้น จะทำการบด และคัดขนาดของไฮโดรเจลที่เตรียมได้จากวิธีแบบ TDI โดยเลือกใช้อัตราส่วนในระหว่างการเตรียม ของ MCC/ $\beta$ -CD เป็น 25/75 และคัดขนาดเป็น 4 ขนาดคือ ขนาด 150-300 ไมโครเมตร, ขนาด 75-150 ไมโครเมตร, ขนาด 38-75 ไมโครเมตร และขนาดเล็กกว่า 38 ไมโครเมตร โดยในการทดสอบ การดูดซับคาเฟอีนจะทำให้ไฮโดรเจลบวมตัวในน้ำกลั่น 60 นาที จากนั้นเติมสารละลายคาเฟอีนและ ใช้เวลาในการดูดซับ 5 นาที ที่อุณหภูมิ  $35 \pm 2$  °C โดยจะแสดงผลการทดสอบดังภาพที่ 4.22



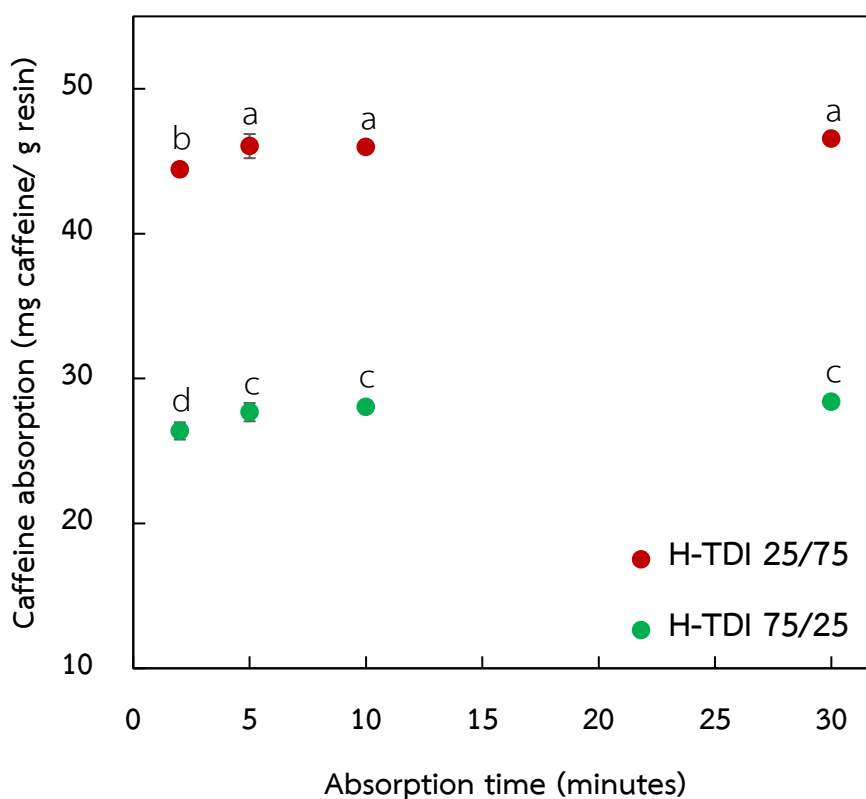


ภาพที่ 4.22 ผลของขนาดอนุภาคต่อความสามารถในการดูดซับคาเฟอีน

จากภาพที่ 4.22 จะเห็นว่าไฮโดรเจลที่มีขนาดไม่เกิน 300 ไมโครเมตรสามารถดูดซับคาเฟอีนได้มากกว่า 45 มิลลิกรัมคาเฟอีน/กรัมเรซิน ซึ่งจากการวิเคราะห์ผลทางสถิติด้วยเทคนิค one-way ANOVA โดยวิธีการจัดกลุ่มของ Tukey จะพบว่าการดูดซับสารละลายคาเฟอีนโดยใช้ไฮโดรเจลที่มีขนาดอนุภาคแตกต่างกันนั้น จะไม่สังเกตเห็นผลการดูดซับที่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ แสดงให้เห็นว่าผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้นี้สามารถบวมตัวได้ดี โมเลกุลคาเฟอีนจึงสามารถแพร่เข้าไปได้ง่าย และถูกดูดซับได้อย่างมีประสิทธิภาพทั้งที่บริเวณพื้นผิวและภายในของอนุภาค

#### 4.2.5.3 การศึกษาผลของระยะเวลาในการดูดซับคาเฟอีนที่มีต่อความสามารถในการดูดซับคาเฟอีน

ในการทดสอบผลของเวลาที่ใช้ในการดูดซับที่มีต่อความสามารถในการดูดซับคาเฟอีนนั้น จะเลือกใช้ไฮโดรเจลที่เตรียมจากวิธีแบบ TDI โดยอัตราส่วนในระหว่างการเตรียมของ MCC/ $\beta$ -CD เป็น 25/75 และ 75/25 ซึ่งมีการคัดขนาดของอนุภาคให้อยู่ในช่วง 38-75 ไมโครเมตร ในการทดสอบการดูดซับสารละลายคาเฟอีน จะทำให้ไฮโดรเจลบวมตัวในน้ำกลั่นเป็นเวลา 60 นาที จากนั้นเติมสารละลายคาเฟอีนและปรับเปลี่ยนเวลาที่ใช้ในการดูดซับเป็น 2, 5, 10 และ 30 นาที โดยทำการทดสอบที่อุณหภูมิ  $35 \pm 2$  °C และแสดงผลการทดสอบดังภาพที่ 4.23



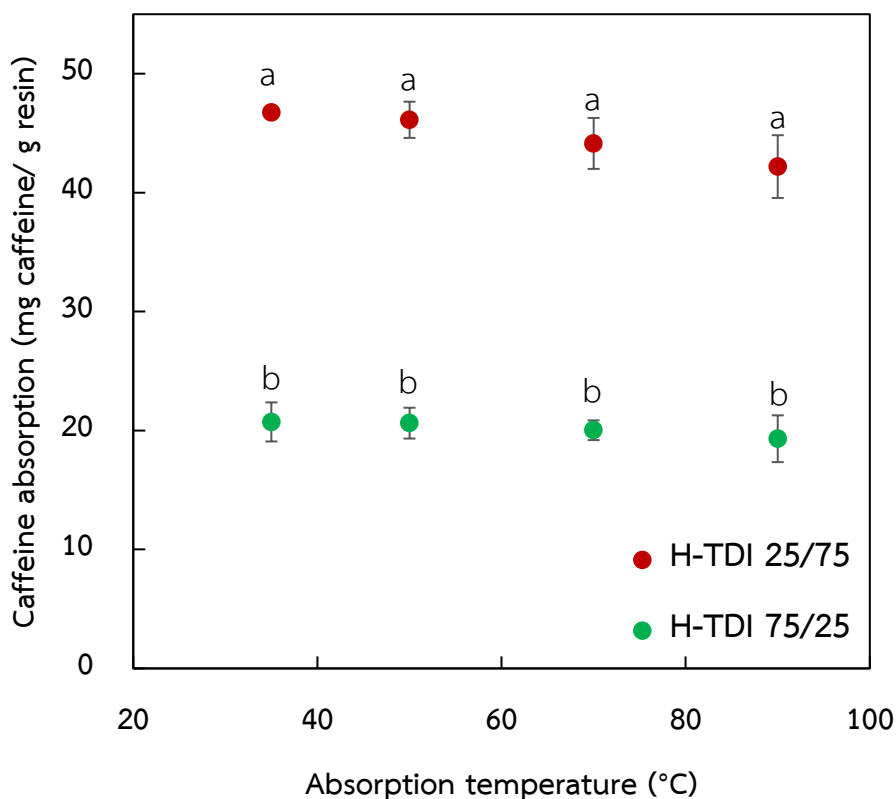
ภาพที่ 4.23 ผลของเวลาในการดูดซับต่อความสามารถในการดูดซับสารละลายคาเฟอีน

จากผลการทดสอบการดูดซับสารละลายคาเฟอีนในภาพที่ 4.23 จะสังเกตเห็นว่าไฮโดรเจลที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วนของ MCC/ $\beta$ -CD เป็น 25/75 (แทนด้วยจุดสีแดง) จะสามารถดูดซับคาเฟอีนได้มากกว่า 44 มิลลิกรัมคาเฟอีน/กรัมเรซิน แต่ไฮโดรเจลที่ใช้อัตราส่วนของ MCC/ $\beta$ -CD เป็น 75/25 (แทนด้วยจุดสีเขียว) จะสามารถดูดซับคาเฟอีนได้น้อยกว่า โดยจะอยู่ที่ประมาณ 26 มิลลิกรัมคาเฟอีน/กรัมเรซิน ซึ่งจากการวิเคราะห์ผลทางสถิติด้วยเทคนิค one-way ANOVA โดยวิธีการจัด

กลุ่มของ Tukey พบว่าการดูดซับคาเฟอีนของไฮโดรเจลที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วนของ MCC/ $\beta$ -CD เป็น 25/75 และ 75/25 ที่เวลาในการดูดซับเป็น 2 นาทีมีความสามารถในการดูดซับคาเฟอีน แตกต่างจากที่เวลาในการดูดซับเป็น 5, 10 และ 30 นาทีของแต่ละอัตราส่วนอย่างมีนัยสำคัญ ซึ่งที่เวลาในการดูดซับ 2 นาทีมีความสามารถในการดูดซับคาเฟอีนที่น้อยกว่า เนื่องจากระยะเวลาที่ใช้ในการแพร่ของโมเลกุลคาเฟอีนเข้าไปในโครงสร้างของไฮโดรเจลน้อยจนเกินไป จึงยังแพร่ได้ไม่เต็มประสิทธิภาพ เมื่อเพิ่มเวลาในการดูดซับเป็น 5 นาทีจะมีความสามารถในการดูดซับเพิ่มขึ้น แต่เมื่อเพิ่มเวลาในการดูดซับไปจนถึง 30 นาทีก็พบว่าความสามารถในการดูดซับคาเฟอีนของไฮโดรเจลยังคงดูดซับได้ใกล้เคียงกับที่ 5 นาที จึงอาจกล่าวได้ว่าโมเลกุลคาเฟอีนสามารถแพร่เข้าไปอยู่ภายในโครงสร้างของไฮโดรเจลได้ภายในเวลาเพียง 5 นาที

#### 4.2.5.4 การศึกษาผลของอุณหภูมิในการดูดซับคาเฟอีนที่มีต่อความสามารถในการดูดซับคาเฟอีน

ในการศึกษาผลของอุณหภูมิของระบบที่มีต่อความสามารถในการดูดซับคาเฟอีนนั้น จะมีการควบคุมอุณหภูมิทั้งในขั้นตอนที่ทำให้ไฮโดรเจลบวมตัวเป็นเวลา 60 นาที และขั้นตอนการดูดซับสารละลายคาเฟอีนเป็นเวลา 5 นาที โดยปรับเปลี่ยนเป็น 4 ช่วงอุณหภูมิด้วยกัน คือ  $35\pm 2$ ,  $50\pm 2$ ,  $70\pm 2$  และ  $90\pm 2^{\circ}\text{C}$  ในการทดสอบจะเลือกใช้ไฮโดรเจลที่เตรียมด้วยวิธีแบบ TDI ที่ใช้อัตราส่วนในระหว่างการเตรียมของ MCC/ $\beta$ -CD เป็น 25/75 และ 75/25 โดยคัดขนาดให้มีขนาดอนุภาคเป็น 38-75 ไมโครเมตร ซึ่งจะแสดงผลการทดสอบการดูดซับคาเฟอีนดังภาพที่ 4.24



ภาพที่ 4.24 ผลของอุณหภูมิในการดูดซับต่อความสามารถในการดูดซับคาเฟอีน

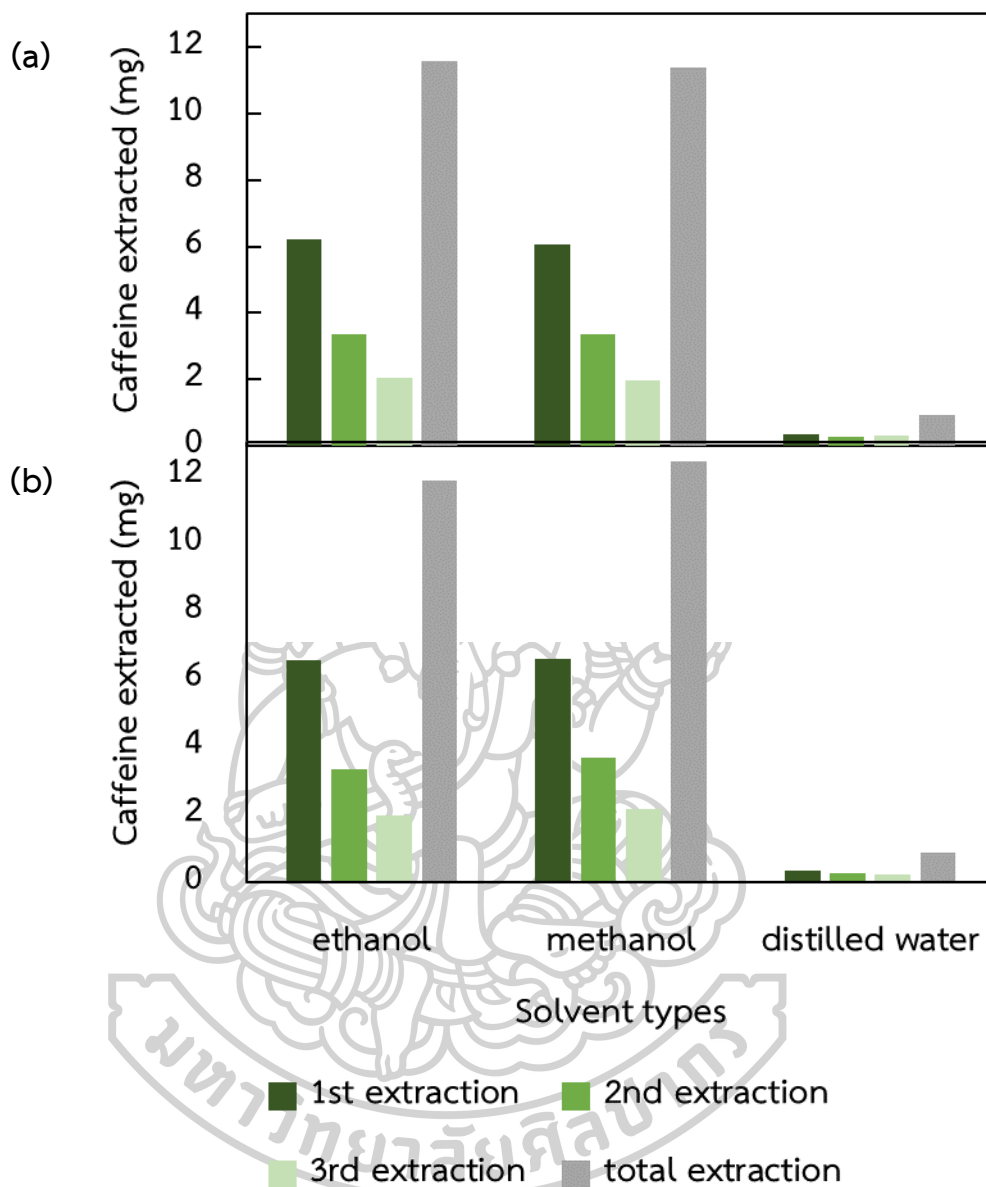
จากผลการทดสอบการดูดซับคาเฟอีนในภาพที่ 4.24 แสดงให้เห็นว่าไฮโดรเจลที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วนของ MCC/ $\beta$ -CD เป็น 25/75 (แทนด้วยจุดสีแดง) และ 75/25 (แทนด้วยจุดสีเขียว) สามารถดูดซับคาเฟอีนได้ประมาณ 45 และ 20 มิลลิกรัมคาเฟอีน/กรัมเรซิน ตามลำดับ ซึ่งผลของการทดสอบการดูดซับคาเฟอีนในแต่ละอัตราส่วนเมื่อวิเคราะห์ด้วยเทคนิค one-way ANOVA และจัดกลุ่มข้อมูลด้วยวิธีของ Tukey จะพบว่าการดูดซับคาเฟอีนโดยมีการปรับเปลี่ยนอุณหภูมิในระหว่างการบวมตัวและการดูดซับ จะไม่สังเกตเห็นความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ แม้ว่าการใช้อุณหภูมิที่สูงจะทำให้เกิดการบวมตัวของไฮโดรเจลได้ดี อาจเกิดการแพร่ของโมเลกุลคาเฟอีนได้ดีและทำให้ดูดซับคาเฟอีนได้มากขึ้น แต่อย่างไรก็ตามการเพิ่มอุณหภูมิของระบบ อาจส่งผลให้พลังงานจลน์สูงขึ้นเกิดการสั่นไหวของโมเลกุลได้มากขึ้น และอัตราการระเหยของโมเลกุลคาเฟอีนกับเบต้าไซโคลเดกซ์-ทรินลดลง ทำให้มีการดูดซับกันได้ลดลง โดยจะสังเกตเห็นค่าการดูดซับสารละลายคาเฟอีนของ H-TDI 25/75 มีค่าเฉลี่ยที่มีแนวโน้มลดลง

### 4.3 การศึกษาการนำไฮโดรเจลกลับมาใช้ในการดูดซับสารละลายคาเฟอีนซ้ำ

หลังจากการศึกษาผลของปัจจัยต่าง ๆ ที่อาจส่งผลกระทบต่อความสามารถในการดูดซับคาเฟอีน จึงได้มีการศึกษาในส่วนของ การนำไฮโดรเจลกลับมาใช้ซ้ำ เพื่อให้ทราบถึงความเสื่อมประสิทธิภาพของไฮโดรเจลที่ผ่านการใช้งานแล้ว โดยจะมีการศึกษาหาตัวทำละลายที่เหมาะสมในการชะล้างคาเฟอีนที่ถูกดูดซับไว้ในไฮโดรเจล จากนั้นจึงศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับคาเฟอีนซ้ำของไฮโดรเจลเป็นลำดับถัดไป

#### 4.3.1 การศึกษาตัวทำละลายที่เหมาะสมในการชะล้างคาเฟอีนออกจากไฮโดรเจล

ในการศึกษาตัวทำละลายที่เหมาะสมในการชะล้างคาเฟอีนออกจากไฮโดรเจลนั้น จะเลือกใช้ไฮโดรเจลที่เตรียมได้จากวิธีแบบ TDI ที่อัตราส่วนของ MCC/ $\beta$ -CD เป็น 25/75 และ 0/100 โดยนำไฮโดรเจลไปดูดซับสารละลายคาเฟอีนในสถานะที่ใช้เวลาบวมตัวในน้ำกลั่น 60 นาที แล้วเติมสารละลายคาเฟอีนและใช้เวลาในการดูดซับอีก 5 นาที ที่อุณหภูมิ  $35 \pm 2^\circ\text{C}$  แล้วบันทึกผลและคำนวณปริมาณของคาเฟอีนที่ถูกดูดซับไว้ในไฮโดรเจล จากนั้นนำไฮโดรเจลดังกล่าวมาชะล้างคาเฟอีนด้วยตัวทำละลาย ซึ่งเป็นตัวทำละลายที่ใช้กันอย่างแพร่หลายและมีความอันตรายต่ำ ได้แก่ เอทานอล เมทานอล และน้ำกลั่น โดยนำตัวทำละลายมาชะล้างคาเฟอีนออก แล้วนำสารละลายที่ได้ไปทดสอบด้วยเทคนิค UV-VIS spectrophotometry เพื่อหาปริมาณของคาเฟอีนที่ถูกชะล้างออกไป โดยจะทำการชะล้างด้วยตัวทำละลาย 3 ครั้ง และแสดงผลการเปรียบเทียบปริมาณคาเฟอีนที่ถูกชะออกด้วยตัวทำละลายต่าง ๆ ได้ดังภาพที่ 4.25



ภาพที่ 4.25 ผลการชะล้างคาเฟอีนออกจากไฮโดรเจลที่ดูดซับคาเฟอีนแล้ว ด้วยตัวทำละลายที่ต่างกัน โดย (a) H-TDI 0/100 และ (b) H-TDI 25/75

จากผลการทดสอบการชะล้างคาเฟอีนด้วยตัวทำละลายต่าง ๆ ดังภาพที่ 4.25 จะเห็นได้ชัดว่า เอทานอลและเมทานอลสามารถชะล้างคาเฟอีนออกจากไฮโดรเจลได้มากกว่าน้ำกลั่น ทั้งในไฮโดรเจลที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วนของ MCC/ $\beta$ -CD เป็น 25/75 และ 0/100 ซึ่งอาจเป็นผลมาจากสภาพขั้วของตัวทำละลาย กล่าวคือเอทานอลและเมทานอลมีสภาพขั้วที่ต่ำกว่าน้ำกลั่น [32] เมื่อพิจารณาโครงสร้างของไฮโดรเจลทั้งสองอัตราส่วนนั้น จะมีส่วนประกอบเป็นโมเลกุลเบต้าไซโคลเดกซ์ทรินที่มี

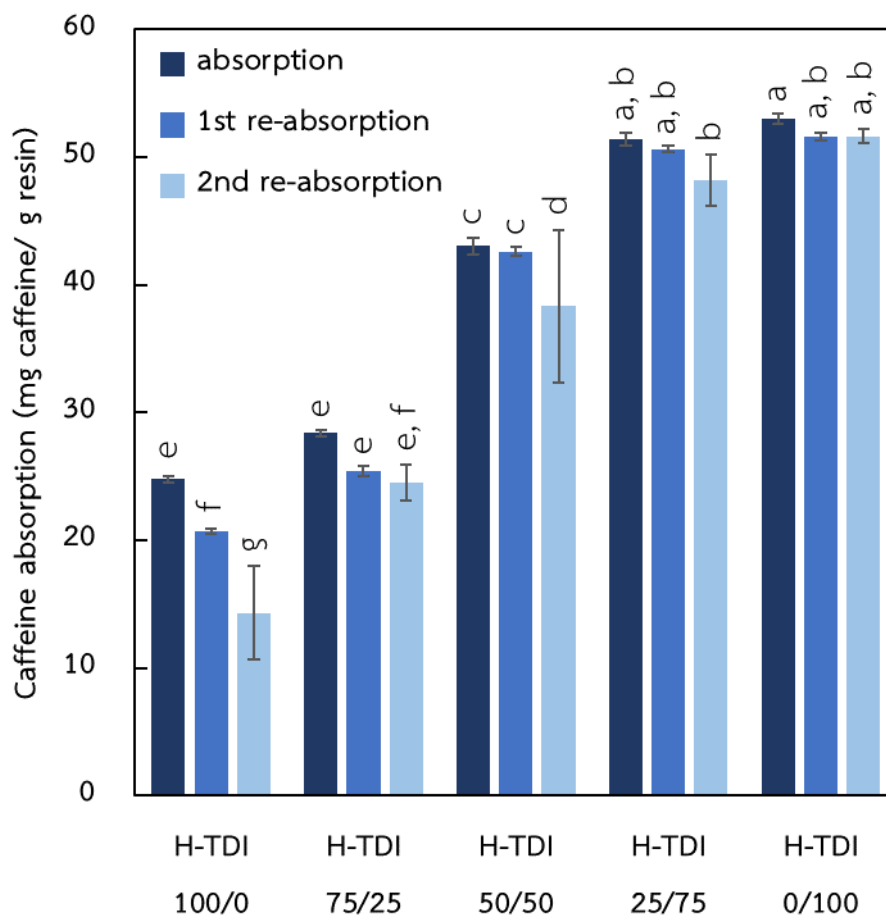


ลักษณะเป็นรูปทรงกรวยสั้น ซึ่งโพรงด้านในจะมีความเป็นไฮโดรโฟบิกมากกว่าเมื่อเทียบกับผิวด้านนอก เมื่อเกิดการดูดซับโมเลกุลคาเฟอีนไว้ในโพรงดังกล่าว แล้วทำการชะด้วยแอลกอฮอล์ซึ่งมีสภาพขั้วที่ต่ำกว่าน้ำ จึงอาจทำให้โมเลกุลของแอลกอฮอล์สามารถแพร่เข้าไปแทนที่โมเลกุลคาเฟอีนได้ เนื่องจากมีสภาพขั้วที่เหมาะสมกับความเป็นไฮโดรโฟบิกของด้านในโพรง และทำให้โมเลกุลคาเฟอีนหลุดออกจากโพรงและละลายอยู่ร่วมกับตัวทำละลายได้ อย่างไรก็ตามแม้ว่าเมทานอลและเอทานอลมีความสามารถในการชะล้างคาเฟอีนออกจากไฮโดรเจลได้ใกล้เคียงกัน แต่เมทานอลเป็นแอลกอฮอล์ที่เป็นอันตรายมากกว่าเอทานอล ทั้งอันตรายต่อร่างกายและสิ่งแวดล้อม ดังนั้นตัวทำละลายที่เหมาะสมจะใช้ในการชะล้างคาเฟอีนออกจากไฮโดรเจลก็คือเอทานอล

#### 4.3.2 การศึกษาความสามารถในการดูดซับคาเฟอีนซ้ำ

การทดสอบการดูดซับคาเฟอีนซ้ำได้เลือกใช้ไฮโดรเจลที่เตรียมได้จากวิธีแบบ TDI ที่ใช้อัตราส่วนของ MCC/ $\beta$ -CD ในระหว่างการเตรียมเป็น 100/0, 75/25, 50/50, 25/75 และ 0/100 ซึ่งจะทดสอบการดูดซับคาเฟอีน (absorption) และการดูดซับคาเฟอีนซ้ำ (1<sup>st</sup> re-absorption, 2<sup>nd</sup> re-absorption) โดยหลังการดูดซับคาเฟอีนในแต่ละครั้งจะทำการชะล้างไฮโดรเจลด้วยเอทานอลแล้วจึงนำไปดูดซับคาเฟอีนซ้ำ ซึ่งจะแสดงผลการทดสอบการดูดซับคาเฟอีนซ้ำดังภาพที่ 4.26



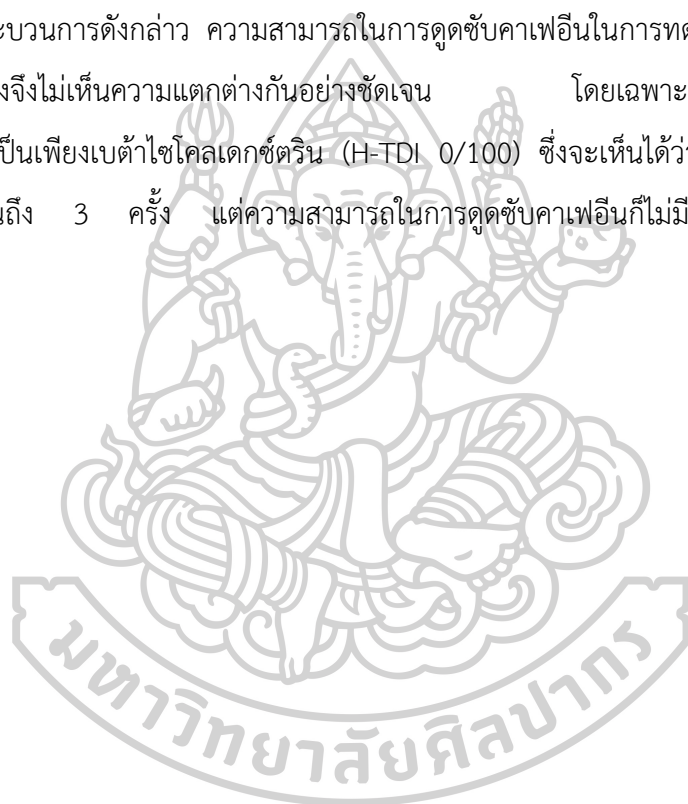


ภาพที่ 4.26 ผลการทดสอบความสามารถในการดูดซับคาเฟอีนของไฮโดรเจลที่นำกลับมาใช้ซ้ำ

จากผลการทดสอบการดูดซับคาเฟอีนดังภาพที่ 4.26 จะเห็นว่าผลการดูดซับคาเฟอีนของไฮโดรเจลแต่ละอัตราส่วน เมื่อทดสอบดูดซับคาเฟอีนซ้ำในครั้งที่ 1 และครั้งที่ 2 จะมีความสามารถในการดูดซับคาเฟอีนได้ลดลงตามลำดับ โดยเมื่อพิจารณาความสามารถในการดูดซับคาเฟอีนของสูตรที่ใช้สารตั้งต้นเป็นเพียง MCC (H-TDI 100/0) จะสังเกตเห็นความแตกต่างได้ชัดเจน ซึ่งอาจเป็นผลมาจากในการทดสอบการดูดซับคาเฟอีนซ้ำจะต้องนำไฮโดรเจลไปทำการชะล้างและอบไล่ตัวทำละลายจนแห้ง เพื่อนำมาชั่งน้ำหนักและทดสอบใหม่ ซึ่งการอบด้วยความร้อนสูง (ประมาณ 80°C) อาจส่งผลให้ไฮโดรเจลมีการหดตัว เมื่อนำมาทำให้บวมตัวในน้ำกลั่นก่อนทดสอบดูดซับคาเฟอีน โพร่งที่เกิดขึ้นจากการเชื่อมขวางกันของโมเลกุลเซลลูโลสและสารเชื่อมขวางชนิด TDI มีการขยายตัวได้ไม่มากเท่าเดิม โมเลกุลของคาเฟอีนจึงแพร่เข้าไปได้ยากกว่าในการดูดซับครั้งแรก อีกทั้งแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลคาเฟอีนกับโพร่งของเซลลูโลสที่เกิดจากการเชื่อมขวางเป็นพันธะไฮโดรเจน ที่มีความแข็งแรงมากกว่าแรงดึงดูดระหว่างหัวของโมเลกุลคาเฟอีนกับเอทานอลที่นำมาชะล้าง จึงอาจชะล้างเอา

โมเลกุลคาเฟอีนออกจากไฮโดรเจลได้ไม่หมด ดังนั้นไฮโดรเจลที่มีองค์ประกอบเป็นเพียง MCC เมื่อนำมาทำการดูดซับคาเฟอีนซ้ำจึงเกิดการเสื่อมได้อย่างรวดเร็ว

ในขณะที่ไฮโดรเจลที่มีการเติม  $\beta$ -CD ในระหว่างการเตรียมเพิ่มเข้ามา จะมีการดูดซับโมเลกุลคาเฟอีนเข้าไปที่โพรงของเบต้าไซโคลเดกซ์ทรินเกิดร่วมด้วย ซึ่งการแพร่ดังกล่าวมีความสม่ำเสมอมากกว่าการแพร่เข้าไปที่โพรงที่เกิดจากการเชื่อมขวางระหว่างโมเลกุลเซลลูโลส เนื่องจากโมเลกุลเบต้าไซโคลเดกซ์ทรินมีความเสถียรสูง แม้ว่าไฮโดรเจลอาจจะเกิดการหดตัวเนื่องจากความร้อนในระหว่างการอบ แต่โครงสร้างที่มีลักษณะเป็นทรงกรวยสั้นของเบต้าไซโคลเดกซ์ทรินยังไม่ถูกทำลายไปในระหว่างกระบวนการดังกล่าว ความสามารถในการดูดซับคาเฟอีนในการทดสอบการดูดซับคาเฟอีนซ้ำในแต่ละครั้งจึงไม่เห็นความแตกต่างกันอย่างชัดเจน โดยเฉพาะอย่างยิ่งกับไฮโดรเจลที่มีองค์ประกอบเป็นเพียงเบต้าไซโคลเดกซ์ทริน (H-TDI 0/100) ซึ่งจะเห็นได้ว่าแม้ผ่านการทดสอบการดูดซับคาเฟอีนถึง 3 ครั้ง แต่ความสามารถในการดูดซับคาเฟอีนก็ไม่มี ความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ



## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการทดลอง

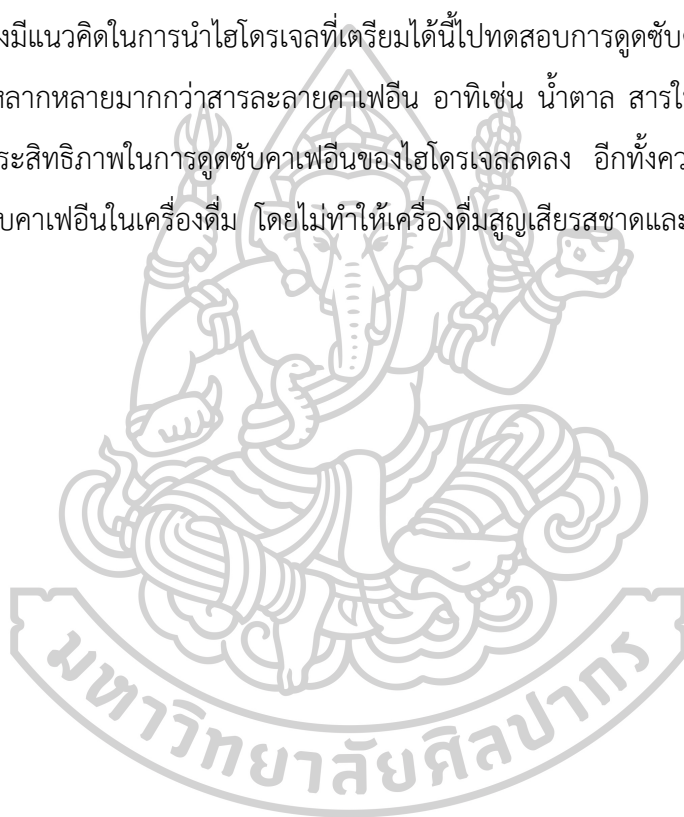
จากการศึกษาการเตรียมไฮโดรเจลด้วยวิธีการที่แตกต่างกัน โดยใช้อัตราส่วนของ MCC/ $\beta$ -CD ในระหว่างการเตรียมเป็น 100/0 และ 50/50 เมื่อนำไฮโดรเจลที่เตรียมได้ไปทดสอบด้วยเทคนิค FTIR, Raman spectroscopy, TGA และการหาปริมาณของเบต้าไซโคลเดกซ์ทริน พบว่าไฮโดรเจลที่เตรียมได้จากวิธีการตกตะกอนร่วมทั้งในระบบของเหลวไอออนิกและระบบสารละลายผสมระหว่าง NaOH/urea จะเตรียมได้ผลิตภัณฑ์ที่มีเพียงเซลลูโลสเป็นองค์ประกอบเท่านั้น ส่วนไฮโดรเจลที่เตรียมแบบการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางด้วยสารเชื่อมขวางชนิดอีพิกโลโรไฮดริน พบว่าเกิดการเชื่อมขวางขึ้นภายในโครงสร้าง แต่ไม่มีเบต้าไซโคลเดกซ์ทรินอยู่ในโครงสร้างของไฮโดรเจลที่เตรียมได้ ซึ่งจะมีเพียงไฮโดรเจลที่เตรียมจากการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางด้วยสารเชื่อมขวางชนิดโทลิลิน-ทูปอร์-ไดไอโซไซยาเนต ที่สามารถเตรียมเป็นไฮโดรเจลที่มีการเชื่อมขวางกันระหว่างเซลลูโลสและเบต้าไซโคลเดกซ์ทรินได้ นอกจากนั้นแล้วเมื่อทำการทดสอบการดูดซับคาเฟอีน จะพบว่าไฮโดรเจลที่เตรียมจากวิธีการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางด้วยสารเชื่อมขวางชนิดโทลิลิน-ทูปอร์-ไดไอโซไซยาเนตเท่านั้นที่สามารถดูดซับคาเฟอีนได้ดี

เมื่อนำไฮโดรเจลที่เตรียมได้จากการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางด้วยโทลิลิน-ทูปอร์-ไดไอโซไซยาเนต ที่มีใช้อัตราส่วนระหว่างการเตรียมของ MCC/ $\beta$ -CD เป็น 100/0, 75/25, 50/50, 25/75 และ 0/100 มาศึกษาการดูดซับคาเฟอีน พบว่าเมื่ออัตราส่วนของ  $\beta$ -CD ในไฮโดรเจลเพิ่มมากขึ้น จะทำให้ความสามารถในการดูดซับคาเฟอีนสูงขึ้น โดยไฮโดรเจลที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วนของ MCC/ $\beta$ -CD เป็น 0/100 จะมีความสามารถในการดูดซับคาเฟอีนประมาณ 53 มิลลิกรัมคาเฟอีน/กรัมเรซิน ซึ่งการดูดซับคาเฟอีนสามารถดูดซับได้เต็มที่ภายในเวลา 5 นาที โดยที่ขนาดของไฮโดรเจลและอุณหภูมิในการดูดซับไม่ส่งผลต่อการดูดซับคาเฟอีนของไฮโดรเจลดังกล่าว อีกทั้งไฮโดรเจลที่ผ่านการดูดซับคาเฟอีนแล้ว เมื่อนำไปชะล้างคาเฟอีนด้วยตัวทำละลายเอทานอล จะยังสามารถนำมาใช้ดูดซับคาเฟอีนซ้ำได้อีกอย่างน้อย 2 ครั้งโดยที่ความสามารถในการดูดซับคาเฟอีนซ้ำลดลงอย่างไม่มีนัยสำคัญ

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

จากผลการพิสูจน์เอกลักษณ์ของไฮโดรเจลที่เตรียมได้จากการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางด้วย โทลีน-ทูฟร์-ไดไอโซไซยาเนต ซึ่งพบว่าเกิดการเชื่อมขวางขึ้นได้จริง อีกทั้งยังมีเซลลูโลสและเบต้าไซโคลเดกซ์ทรินที่เติมในระหว่างการเตรียมเป็นส่วนประกอบในไฮโดรเจลที่เตรียมได้ เมื่อนำไฮโดรเจลที่เตรียมได้ไปทดสอบการดูดซับสารละลายคาเฟอีน จะพบว่าสามารถดูดซับคาเฟอีนได้ตั้งแต่ 25 ไปจนถึง 52 มิลลิกรัมคาเฟอีน/กรัมเรซิน ซึ่งความสามารถในการดูดซับคาเฟอีนดังกล่าวนั้น เป็นการทดสอบโดยใช้สารละลายคาเฟอีน ที่มีเพียงโมเลกุลคาเฟอีนละลายอยู่ในน้ำกลั่นเท่านั้น

ผู้วิจัยจึงมีแนวคิดในการนำไฮโดรเจลที่เตรียมได้นี้ไปทดสอบการดูดซับคาเฟอีนในเครื่องดื่ม ที่มีองค์ประกอบหลากหลายมากกว่าสารละลายคาเฟอีน อาทิเช่น น้ำตาล สารให้ความหวาน นมสด ซึ่งอาจส่งผลให้ประสิทธิภาพในการดูดซับคาเฟอีนของไฮโดรเจลลดลง อีกทั้งควรศึกษาการนำไฮโดรเจลไปทำการดูดซับคาเฟอีนในเครื่องดื่ม โดยไม่ทำให้เครื่องดื่มสูญเสียรสชาติและกลิ่นที่เป็นเอกลักษณ์ไปด้วย









ภาคผนวก ก.1 ผลการทดสอบการบวมตัวในน้ำกลั่นของไฮโดรเจลที่เตรียมได้จากวิธีการที่แตกต่างกัน

ทดสอบได้โดยนำไฮโดรเจลที่เตรียมได้ไปอบแห้งแล้วชั่งน้ำหนักเริ่มต้น จากนั้นจึงนำไปแช่ในน้ำกลั่น และชั่งน้ำหนักของไฮโดรเจลหลังจากการบวมตัวแล้วที่เวลาต่าง ๆ เพื่อคำนวณหา % การบวมตัวของไฮโดรเจล โดยใช้สมการดังต่อไปนี้

$$\% \text{ การบวมตัว} = \left( \frac{\text{น้ำหนักไฮโดรเจลหลังแช่ในน้ำกลั่น} - \text{น้ำหนักไฮโดรเจลเริ่มต้น}}{\text{น้ำหนักไฮโดรเจลเริ่มต้น}} \right) \times 100$$

ตารางผนวก ก.1 ผลการทดสอบการบวมตัวในน้ำกลั่นของไฮโดรเจลที่เตรียมด้วยวิธีที่แตกต่างกัน

time	weight (g)					
	BMIM		SALT		EP	
	100/0	50/50	100/0	50/50	100/0	50/50
W <sub>0</sub>	0.0118	0.0123	0.0104	0.0117	0.0107	0.0105
W <sub>10min</sub>	0.0210	0.0212	0.0544	0.0503	0.0583	0.1150
W <sub>20min</sub>	0.0211	0.0216	0.0544	0.0503	0.0689	0.1373
W <sub>30min</sub>	-	-	-	-	0.0777	0.1540
W <sub>1hr</sub>	-	-	-	-	0.1057	0.1969
W <sub>2hr</sub>	-	-	-	-	0.1497	0.2213
W <sub>4hr</sub>	-	-	-	-	0.1727	0.2362
W <sub>6hr</sub>	-	-	-	-	0.1872	0.2416
W <sub>12hr</sub>	-	-	-	-	0.2080	0.2460
W <sub>24hr</sub>	-	-	-	-	0.2080	0.2464

ตารางผนวก ก.2 % การบวมตัวในน้ำกลั่นของไฮโดรเจลที่เตรียมด้วยวิธีที่แตกต่างกัน

sample	BMIM		SALT		EP	
	100/0	50/50	100/0	50/50	100/0	50/50
% swell	78.8	75.6	423.1	329.9	1843.9	2246.7

จากผลการทดสอบการบวมตัวจะเห็นว่าไฮโดรเจลที่เตรียมจากวิธีแบบ BMIM, SALT และ EP มีความสามารถในการบวมตัวในน้ำกลั่นได้มากขึ้นตามลำดับ ดังนั้นในขั้นตอนของการบวมตัวใน

น้ำกลั่นก่อนทำการทดสอบการดูดซับคาเฟอีนจึงใช้ปริมาณของน้ำกลั่นที่แตกต่างกัน โดยที่ระบบ BMIM และ SALT ใช้ น้ำกลั่น 5 มิลลิลิตร และระบบ EP ใช้ น้ำกลั่น 11 มิลลิลิตร

\* หมายเหตุ: เนื่องจากไฮโดรเจลที่เตรียมได้จากวิธีแบบ TDI มีลักษณะเป็นผง จึงไม่สามารถทดสอบการทดสอบการบวมตัวในน้ำกลั่นได้



ภาคผนวก ข.  
กราฟเทียบมาตรฐานของสารละลายคาเฟอีน และสารละลายฟีนอล์ฟทาลีน/โซเดียมคาร์บอเนต

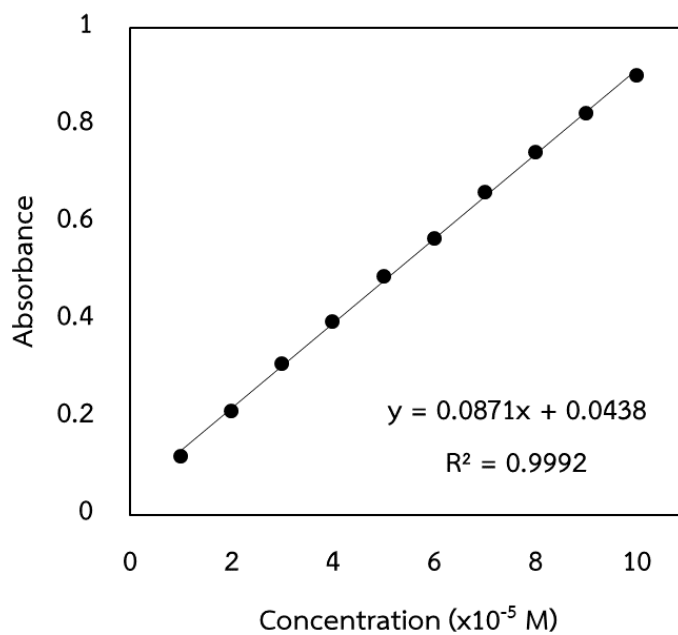


ภาคผนวก ข.1 กราฟเทียบมาตรฐานของสารละลายคาเฟอีนในน้ำกลั่น

เตรียมสารละลายคาเฟอีนในน้ำกลั่น โดยมีความเข้มข้นอยู่ในช่วง  $1 \times 10^{-5}$  ถึง  $10 \times 10^{-5}$  M แล้วนำมาวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 272 nm ด้วยเทคนิค UV-VIS spectrophotometry โดยใช้ น้ำกลั่นเป็นสารอ้างอิง และแสดงข้อมูลดังต่อไปนี้

ตารางผนวก ข.1 แสดงข้อมูลของกราฟเทียบมาตรฐานสารละลายคาเฟอีนในน้ำกลั่น ของเครื่อง UV-Visible Spectrophotometer [V-530, Jasco, Japan]

No.	concentration ( $\times 10^{-5}$ M)	absorbance
1	1	0.12000
2	2	0.21341
3	3	0.30926
4	4	0.39684
5	5	0.48914
6	6	0.56654
7	7	0.66194
8	8	0.74433
9	9	0.82548
10	10	0.90232



ภาพผนวก ข.1 กราฟเทียบมาตรฐานของสารละลายคาเฟอีนในน้ำกลั่น  
ของเครื่อง UV-Visible Spectrophotometer [V-530, Jasco, Japan]

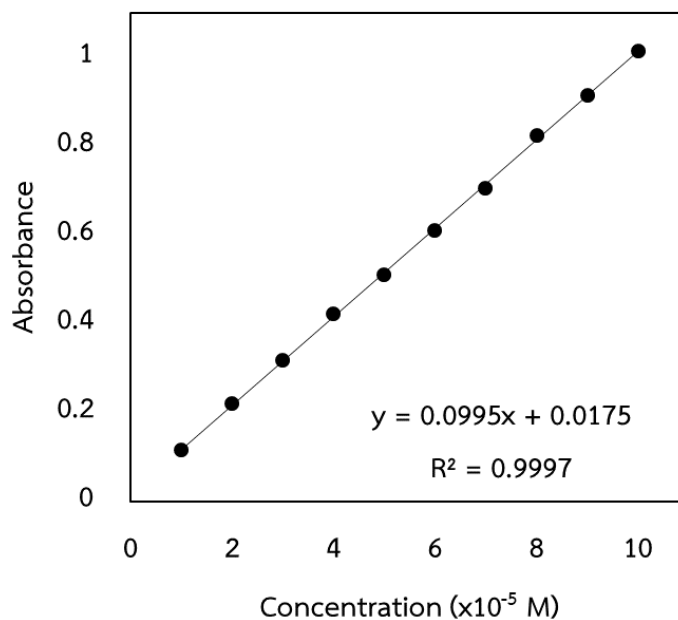
ซึ่งกราฟเทียบมาตรฐานที่ได้ จะมีสมการของเส้นแนวโน้มเป็น  $y = 0.0871x + 0.0438$   
และมีค่า  $R^2$  เป็น 0.9992





ตารางผนวก ข.2 แสดงข้อมูลของกราฟเทียบมาตรฐานสารละลายคาเฟอีนในน้ำกลั่น ของเครื่อง UV-Visible Spectrophotometer [UV-1800, Shimadzu, Japan]

No.	concentration ( $\times 10^{-5}$ M)	absorbance
1	1	0.116
2	2	0.219
3	3	0.317
4	4	0.421
5	5	0.511
6	6	0.609
7	7	0.704
8	8	0.823
9	9	0.913
10	10	1.014



ภาพผนวก ข.2 กราฟเทียบมาตรฐานของสารละลายคาเฟอีนในน้ำกลั่น ของเครื่อง UV-Visible Spectrophotometer [UV-1800, Shimadzu, Japan]

ซึ่งกราฟเทียบมาตรฐานที่ได้ จะมีสมการของเส้นแนวโน้มเป็น  $y = 0.0995x + 0.0175$   
และมีค่า  $R^2$  เป็น 0.9997

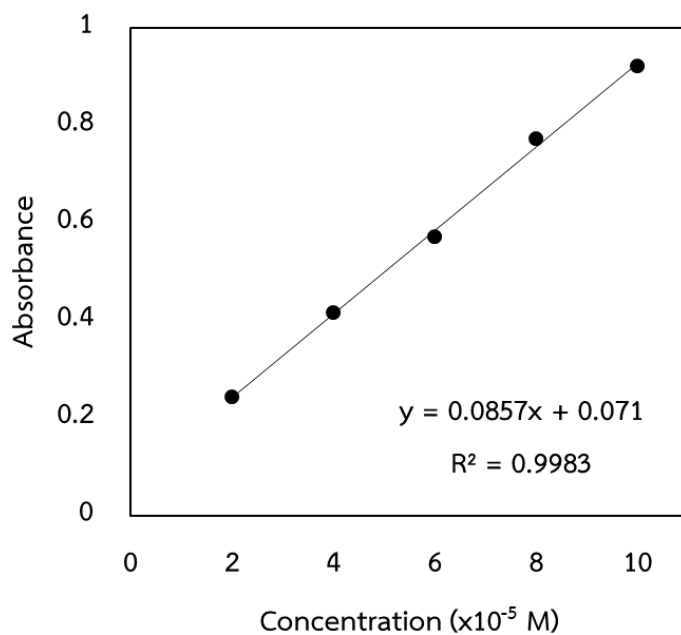
ภาคผนวก ข.2 กราฟเทียบมาตรฐานของสารละลายคาเฟอีนในเอทานอล

เตรียมสารละลายคาเฟอีนในเอทานอล โดยมีความเข้มข้นอยู่ในช่วง  $2 \times 10^{-5}$  ถึง  $10 \times 10^{-5}$  M  
แล้วนำมาวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 272 nm ด้วยเทคนิค UV-VIS spectrophotometry โดยใช้สารละลายเอทานอลเป็นสารอ้างอิง และแสดงข้อมูลดังต่อไปนี้

ตารางผนวก ข.3 แสดงข้อมูลของกราฟเทียบมาตรฐานสารละลายคาเฟอีนในเอทานอล ของเครื่อง  
UV-Visible Spectrophotometer [V-530, Jasco, Japan]

No.	concentration ( $\times 10^{-5}$ M)	absorbance
2	2	0.24392
4	4	0.41590
6	6	0.57059
8	8	0.77241
10	10	0.92235





ภาพผนวก ข.3 กราฟเทียบมาตรฐานของสารละลายคาเฟอีนในเอทานอล ของเครื่อง UV-Visible Spectrophotometer [V-530, Jasco, Japan]

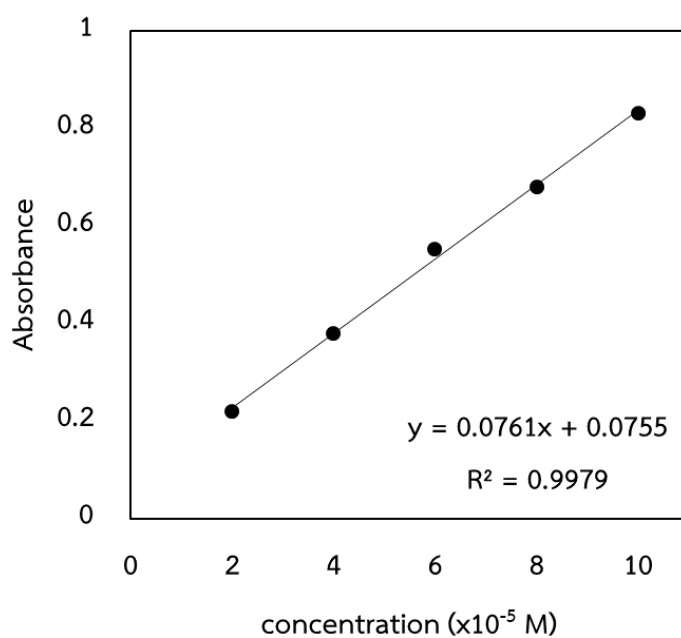
ซึ่งกราฟเทียบมาตรฐานที่ได้ จะมีสมการของเส้นแนวโน้มเป็น  $y = 0.0857x + 0.071$  และมีค่า  $R^2$  เป็น 0.9983

ภาคผนวก ข.3 กราฟเทียบมาตรฐานของสารละลายคาเฟอีนในเมทานอล

เตรียมสารละลายคาเฟอีนในเมทานอล โดยมีความเข้มข้นอยู่ในช่วง  $2 \times 10^{-5}$  ถึง  $10 \times 10^{-5}$  M แล้วนำมาวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 272 nm ด้วยเทคนิค UV-VIS spectrophotometry โดยใช้สารละลายเมทานอลเป็นสารอ้างอิง และแสดงข้อมูลดังต่อไปนี้

ตารางผนวก ข.4 แสดงข้อมูลของกราฟเทียบมาตรฐานสารละลายคาเฟอีนในเมทานอล ของเครื่อง UV-Visible Spectrophotometer [V-530, Jasco, Japan]

No.	concentration ( $\times 10^{-5}$ M)	absorbance
1	2	0.21960
2	4	0.37934
3	6	0.55151
4	8	0.68011
5	10	0.83031



ภาพผนวก ข.4 กราฟเทียบมาตรฐานของสารละลายคาเฟอีนในเมทานอล ของเครื่อง UV-Visible Spectrophotometer [V-530, Jasco, Japan]

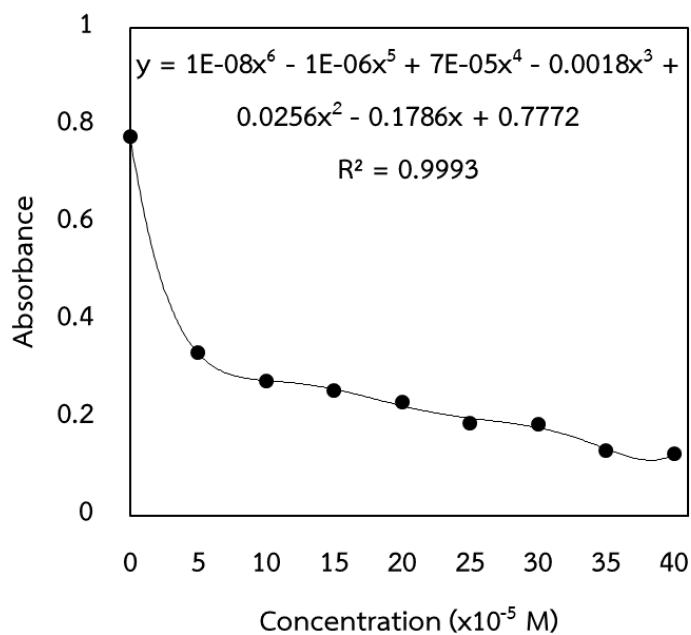
ซึ่งกราฟเทียบมาตรฐานที่ได้ จะมีสมการของเส้นแนวโน้มเป็น  $y = 0.0761x + 0.0755$  และมีค่า  $R^2$  เป็น 0.9979

ภาคผนวก ข.4 กราฟเทียบมาตรฐานของสารละลายฟีนอล์ฟทาลีน/โซเดียมคาร์บอเนต

ในการหาปริมาณของเบต้าไซโคลเดกซ์ทริน จะเทียบได้จากการผสมสารละลายเบต้าไซโคลเดกซ์ทรินและสารละลายฟีนอล์ฟทาลีน/โซเดียมคาร์บอเนตเข้าด้วยกัน โดยจะเตรียมสารละลายฟีนอล์ฟทาลีนในตัวทำละลายเอทานอล/น้ำกลั่นในอัตราส่วนเป็น 1/1 โดยปริมาตร ให้มีความเข้มข้นเป็น  $5.92 \times 10^{-4}$  M ส่วนสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตในน้ำกลั่น มีความเข้มข้นเป็น 0.0448 M และเตรียมสารละลายเบต้าไซโคลเดกซ์ทรินในน้ำกลั่นให้มีความเข้มข้นเป็น  $5.0 \times 10^{-4}$  M จากนั้นผสมสารละลายฟีนอล์ฟทาลีน/สารละลายโซเดียมคาร์บอเนต/สารละลายเบต้าไซโคลเดกซ์ทรินในอัตราส่วน 0.5 มิลลิลิตร/0.5 มิลลิลิตร/0 ถึง 8 มิลลิลิตร แล้วปรับปริมาตรให้เป็น 10 มิลลิลิตรด้วยน้ำกลั่น ซึ่งจะทำให้ได้สารละลายฟีนอล์ฟทาลีน/โซเดียมคาร์บอเนต ที่มีความเข้มข้นของเบต้าไซโคลเดกซ์ทรินอยู่ในช่วง 0 ถึง  $35 \times 10^{-5}$  M แล้วนำมาวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 552 nm ด้วยเทคนิค UV-VIS spectrophotometry โดยใช้สารละลายผสมของเอทานอลและน้ำกลั่นเป็นสารอ้างอิงและแสดงข้อมูลดังต่อไปนี้

ตารางผนวก ข.5 แสดงข้อมูลของกราฟเทียบมาตรฐานสารละลายฟีนอล์ฟทาลีน/โซเดียมคาร์บอเนตของเครื่อง UV-Visible Spectrophotometer [UV-1800, Shimadzu, Japan]

No.	concentration ( $\times 10^{-5}$ M)	absorbance
1	0	0.777
2	5	0.333
3	10	0.275
4	15	0.257
5	20	0.232
6	25	0.189
7	30	0.187
8	35	0.134
9	40	0.126



ภาพผนวก ข.5 กราฟเทียบมาตรฐานของสารละลายฟีนอล์ฟทาลีน/โซเดียมคาร์บอเนตของ เครื่อง UV-Visible Spectrophotometer [UV-1800, Shimadzu, Japan]

ซึ่งกราฟเทียบมาตรฐานที่ได้ จะมีสมการของเส้นแนวโน้มเป็น

$$y = (9.7 \times 10^{-9})x^6 - (1.3 \times 10^{-6})x^5 + (6.9 \times 10^{-5})x^4 - (1.8 \times 10^{-3})x^3 + (2.5 \times 10^{-2})x^2 - (0.178)x + 0.7772$$

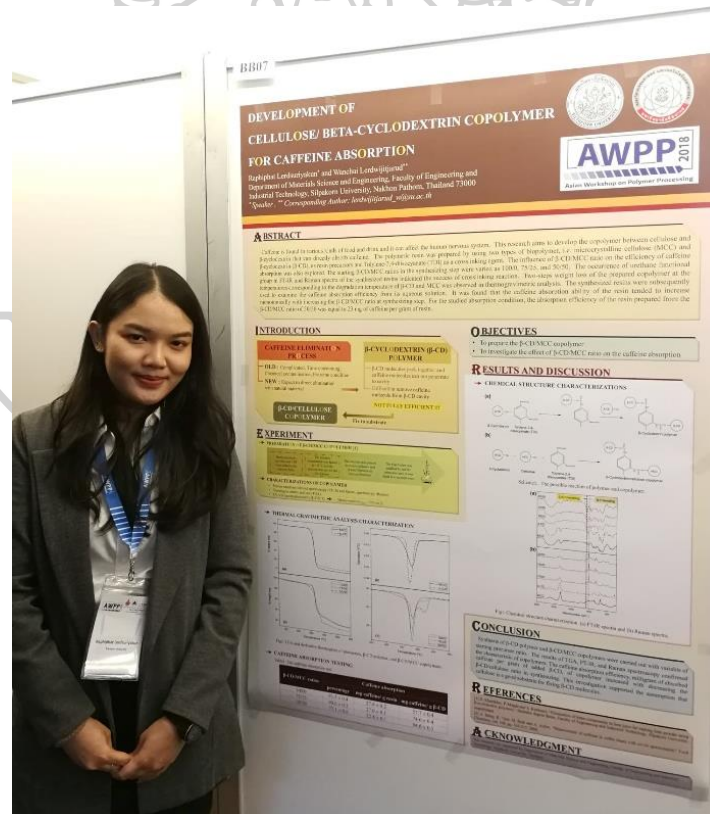
และมีค่า  $R^2$  เป็น 0.9971











**DEVELOPMENT OF CELLULOSE/ BETA-CYCLODEXTRIN COPOLYMER FOR CAFFEINE ABSORPTION**

Raphiphat Lerdsuriyakun\* and Wanchai Lerdwijitjarud\*  
 \*Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering and  
 Material Technology, Silpakorn University, Mahavithayalai, Thailand 73000  
 \*E-mail: raphiphat@silpakornu.ac.th

**ABSTRACT**

Caffeine is used in various drinks and it can affect the human nervous system. This research aims to develop the copolymer between cellulose and cyclodextrin for caffeine adsorption. The copolymer was prepared by using two types of hydrophilic,  $\alpha$ - and  $\beta$ -cyclodextrin, cellulose (CMC) and Poly(ethylene glycol) (PEG) as crosslinkers for the copolymerization of the cellulose and cyclodextrin. The influence of CMC and PEG on the efficiency of cellulose and cyclodextrin for caffeine adsorption was investigated. The results showed that the copolymer with 20% CMC and 20% PEG showed the highest adsorption capacity for caffeine. The adsorption capacity of the copolymer was 22.1 mg/g. The adsorption capacity of the copolymer was 22.1 mg/g. The adsorption capacity of the copolymer was 22.1 mg/g.

**INTRODUCTION**

**CAFFEINE ADSORPTION**  
 Caffeine is used in various drinks and it can affect the human nervous system. This research aims to develop the copolymer between cellulose and cyclodextrin for caffeine adsorption. The copolymer was prepared by using two types of hydrophilic,  $\alpha$ - and  $\beta$ -cyclodextrin, cellulose (CMC) and Poly(ethylene glycol) (PEG) as crosslinkers for the copolymerization of the cellulose and cyclodextrin. The influence of CMC and PEG on the efficiency of cellulose and cyclodextrin for caffeine adsorption was investigated. The results showed that the copolymer with 20% CMC and 20% PEG showed the highest adsorption capacity for caffeine. The adsorption capacity of the copolymer was 22.1 mg/g. The adsorption capacity of the copolymer was 22.1 mg/g.

**EXPERIMENT**

**Materials**  
 Cellulose,  $\alpha$ -cyclodextrin,  $\beta$ -cyclodextrin, PEG, CMC, and caffeine were used in this study. The copolymer was prepared by using two types of hydrophilic,  $\alpha$ - and  $\beta$ -cyclodextrin, cellulose (CMC) and Poly(ethylene glycol) (PEG) as crosslinkers for the copolymerization of the cellulose and cyclodextrin. The influence of CMC and PEG on the efficiency of cellulose and cyclodextrin for caffeine adsorption was investigated. The results showed that the copolymer with 20% CMC and 20% PEG showed the highest adsorption capacity for caffeine. The adsorption capacity of the copolymer was 22.1 mg/g. The adsorption capacity of the copolymer was 22.1 mg/g.

**Characterization**  
 The copolymer was characterized by FTIR, SEM, and TGA. The results showed that the copolymer with 20% CMC and 20% PEG showed the highest adsorption capacity for caffeine. The adsorption capacity of the copolymer was 22.1 mg/g. The adsorption capacity of the copolymer was 22.1 mg/g.

**RESULTS AND DISCUSSION**  
 The results showed that the copolymer with 20% CMC and 20% PEG showed the highest adsorption capacity for caffeine. The adsorption capacity of the copolymer was 22.1 mg/g. The adsorption capacity of the copolymer was 22.1 mg/g.

**CONCLUSION**  
 The copolymer with 20% CMC and 20% PEG showed the highest adsorption capacity for caffeine. The adsorption capacity of the copolymer was 22.1 mg/g. The adsorption capacity of the copolymer was 22.1 mg/g.

**REFERENCES**  
 1. ...  
 2. ...

**ACKNOWLEDGMENT**  
 The authors would like to thank ...

บันทึกงานประชุม (Proceeding)

**Asian Workshop on Polymer Processing**

MTEC  
a member of NSTDA

สมาคมโพลีเมอร์แห่งประเทศไทย  
Polymer Society of Thailand

**AWPP 2018**  
Asian Workshop on Polymer Processing  
10-13 DECEMBER 2018  
Chiang Mai, Thailand

**AWPP 2018**

**CONFERENCE PROCEEDING**

**December 10-13, 2018**

**Chiangmai Grandview Hotel  
& Convention Center, Chiang Mai, Thailand**

**Jointly organized by**

Rajamangala University of Technology Thanyaburi (Thailand)  
National Metal and Materials Technology Center (Thailand)  
POLYMER SOCIETY OF THAILAND (Thailand)

**TPAC** **TPCC** **KISTLER**  
measure. analyze. innovate.



# Development of Cellulose/Beta-Cyclodextrin Copolymer for Caffeine Absorption

Raphiphat Lerdsuriyakun and Wanchai Lerdwijitjarud\*

Department of Materials Science and Engineering,  
Faculty of Engineering and Industrial Technology, Silpakorn University,  
Nakhon Pathom, Thailand 73000

\* Corresponding Author: lerdwijitjarud\_w@su.ac.th

**Abstract**—Caffeine is found in various kinds of food and drink and it can affect the human nervous system. This research aims to develop the copolymer between cellulose and beta-cyclodextrin that can directly absorb caffeine. The polymeric resin was prepared by using two types of biopolymer, i.e. microcrystalline cellulose (MCC) and beta-cyclodextrin (beta-CD), as resin precursors and Toluene-2,4-diisocyanate (TDI) as a crosslinking agent. The influence of beta-CD/MCC ratio on the efficiency of caffeine absorption was also explored. The starting beta-CD/MCC ratios in the synthesizing step were varied as 100/0, 75/25, and 50/50. The occurrence of urethane functional group in FT-IR and Raman spectra of the synthesized resins indicated the success of crosslinking reaction. Two-steps weight loss of the prepared copolymer at the temperatures corresponding to the degradation temperature of beta-CD and MCC was observed in thermogravimetric analysis. The synthesized resins were subsequently used to examine the caffeine absorption efficiency from its aqueous solution. It was found that the caffeine absorption ability of the resin tended to increase monotonically with increasing the beta-CD/MCC ratio at synthesizing step. For the studied absorption condition, the absorption efficiency of the resin prepared from the beta-CD/MCC ratio of 50/50 was equal to 23 mg of caffeine per gram of resin.

**Keywords**—Cellulose, Beta-Cyclodextrin, Caffeine Absorption

## I. INTRODUCTION

Caffeine is found in various kinds of food and drink such as coffee, tea, cocoa, and cola. Although consumption of caffeine-containing beverage is popular, excessive consumption can affect the nervous system. There are many processes to eliminate caffeine from raw material, which are extraction with water, organic solvent, or supercritical carbon dioxide [1]. However, these processes are complicated, time-consuming, and risk of chemical contamination. In addition, it may affect the quality of coffee beans due to the caffeine elimination process from raw material was usually carried out with high temperature and high pressure [2]. Therefore, the simple process for direct caffeine elimination from the beverage is more interesting, especially direct caffeine elimination with natural materials.

β-cyclodextrin (β-CD), a cyclic oligosaccharide consisting of seven glucose units, is produced by

enzymatic degradation of starch. A shape of β-CD molecule seems like a doughnut. The internal cavity with hydrophobic properties and the external surface is hydrophilic. In general, β-CD is soluble in water and can form complexes with suitable molecules cause its special structure [3]. Therefore, the β-CD is widely used as a sorbent [4], catalyst [5] and drug deliverer [6-8]. One of the substances that can be absorbed in β-CD is caffeine. Although the β-CD has a good structure to absorb caffeine molecule, it may be not fully efficient because of some important drawbacks. The relatively low water solubility of β-CD, i.e. 18.5 g/L at 25°C [9], limits its absorption efficiency. The undissolved β-CD molecules packs together in solid forms and caffeine molecule cannot thus penetrate into the cavity of β-CD located inside the packed solid. Another major weakness is the difficulty of the β-CD removal after the absorption process. When β-CDs absorb caffeine in caffeine solution, the β-CD/caffeine complexes still dissolve in an aqueous solution. A precipitation step has to add after absorption process. In order to solve these difficulties, the material that contains β-CD molecules fixed in polymeric substrate should be developed.

Cellulose is an abundant natural polymer. Its structure consists of glucose repeating units linked by β-1,4 glucosidic bonds. Natural cellulose is found in almost plants' cell walls. It is usually found in combination with other substances, such as hemicellulose, lignin, and wax. Alternatively, we can choose high-purity cellulose e.g. bacterial cellulose or microcrystalline cellulose. Cellulose is normally insoluble in water [10] because of its strong intermolecular bond and its high crystallinity. Since monomer units of cellulose and β-CD are similar, these materials are compatible. Cellulose is a good substrate for fixing β-CD molecules.

This work involves the development of an efficient caffeine absorption material. As mentioned above, the idea is to use β-CD as a caffeine adsorbent. The copolymers composed of β-CD molecules fixed on the cellulose substrate were prepared. The influence of β-CD/cellulose ratio on the efficiency of caffeine absorption is also investigated.

## II. EXPERIMENT

### A. Materials

The copolymer was prepared by used microcrystalline cellulose (Fluka, Japan) and  $\beta$ -cyclodextrin (Sigma-Aldrich, Germany) as resin precursors. Toluene-2,4-diisocyanate (Fluka, Switzerland) was used as crosslinking agent. Pyridine (Kemaus, Australia) was used for the preparation of copolymer. Caffeine anhydrous (Fluka, Japan) was used for testing the caffeine absorption performance of prepared resins.

### B. Preparation of $\beta$ -Cyclodextrin/Cellulose Copolymer

The copolymer preparation was modified from [11]. Resin precursors 2.5 g and pyridine 50 ml were poured into three-necked round bottom flask. The temperature of the reaction was set to 80 °C. Then, toluene-2,4-diisocyanate (TDI) was added to the reaction flask with continuous stirring vigorously. The reaction temperature was heated to 115°C. When the reaction was carried out for 4 hours. The reaction mixture was cooled to ambient temperature and it was subsequently poured to excess methanol with stirring. It was filtered with vacuum filtration. The filtered copolymer was purified by soxhlet extraction with ethanol and methanol, respectively. Finally, the copolymer was dried in a vacuum oven at 80°C until reach a constant weight. The starting resin precursor ratios of  $\beta$ -CD/MCC were 100/0, 75/25, and 50/50 and the mole of crosslinking agent was 7 times higher than that of resin precursors.

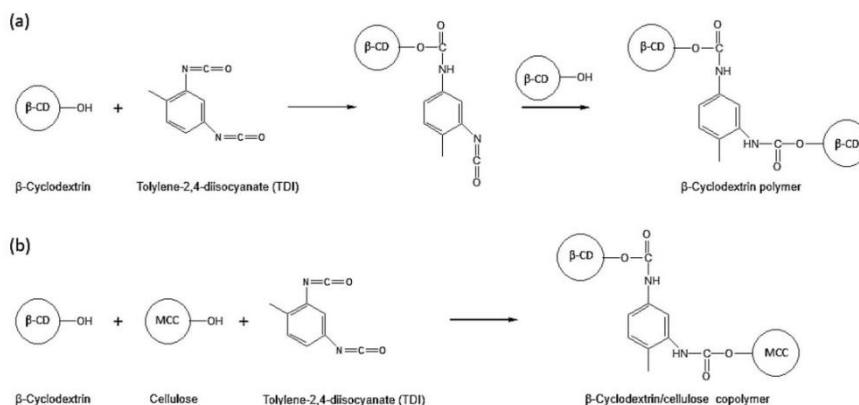
### C. Characterizations of Copolymer

The chemical structure of copolymers was confirmed by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR, Bruker, Vertex 70, Germany) and Raman spectroscopy (Raman, Bruker, Senterra, Germany). The FT-IR spectra were collected with a resolution of 4  $\text{cm}^{-1}$  and averaging 32 scans in 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  wavenumber range. The Raman spectra were collected with 4500-50  $\text{cm}^{-1}$  wavenumber range.

The thermal stability of copolymers was characterized by Thermogravimetric analysis (TGA, Mettler Toledo, TGA/DSC 1, Switzerland) that operated with a heating rate of 10°C/min from 50°C to 600°C under nitrogen atmosphere.

### D. Caffeine Absorption Testing

The absorption method was modified from [11], the dried copolymer 0.5 g was put into the centrifuge tube and then 2 ml of distilled water were added. The tube was stirred at ambient temperature for 60 minutes. After that, 1 ml of caffeine solution with a concentration of 15mg/ml was added to the tube and continuous stirring for 5 minutes at 33±2°C. The tube was centrifuged to separate the copolymer and the solution. Then, the upper solution was collected. The caffeine absorption measurements were carried out by UV/VIS spectrophotometry (UV/VIS, Jasco, V-530, Japan) at  $\lambda_{\text{max}} = 272 \text{ nm}$  [12]. The absorbance was determined at room temperature and using distilled water as a blank. The caffeine-absorption percentage of the copolymer was calculated by comparing with the initial concentration of prepared caffeine solution.



Scheme 1 The possible reaction of polymer and copolymer.



### III. RESULTS AND DISCUSSION

#### A. Chemical Structure Characterizations

The possible reactions are presented in Scheme 1. The scheme shows that the hydroxyl group of  $\beta$ -CD can react with one of the isocyanate group of TDI and the other isocyanate group reacts with other molecules of  $\beta$ -CD. Accordingly,  $\beta$ -CD network with urethane linkages is obtained. Similarly, cellulose molecules can also be crosslinked with  $\beta$ -CDs by using TDI as a crosslinker because both cellulose and  $\beta$ -CD have similar hydroxyl groups in their chemical structures.

The chemical structure of  $\beta$ -CD, cellulose,  $\beta$ -CD polymer, and  $\beta$ -CD/cellulose copolymers were confirmed by FT-IR and Raman spectrophotometer. Their spectra are shown in Fig. 1. The spectrum of  $\beta$ -CD and cellulose exhibited the characteristic absorption bands at  $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$  corresponding to the O-H stretching, at  $\sim 2900\text{ cm}^{-1}$  corresponding to the C-H stretching, at  $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$  corresponding to O-H bending, and  $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$  corresponding to C-O stretching [13, 14]. After the precursors were converted to  $\beta$ -CD polymer and  $\beta$ -CD/cellulose copolymer by crosslinking with TDI, the absorption band at  $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$  became weak compared to that of  $\beta$ -CD and cellulose. In addition, the new characteristic peaks appeared at wavenumber  $1720\text{ cm}^{-1}$  and  $1620\text{ cm}^{-1}$  corresponding to C=O stretching and N-H bending of urethane functional group respectively were found in the spectra of the prepared polymer and copolymers. The results of both FT-IR and Raman spectroscopy were similar. These data supported the occurrence of crosslinking reaction.

#### B. Thermal Gravimetric Analysis (TGA) Characterization

The TGA and derivative thermogram of MCC and  $\beta$ -CD are shown as Fig. 2 (a) and 2 (b). Fig. 2 (c) and 2 (d) present the TGA and derivative thermogram of prepared polymers at  $\beta$ -CD/MCC ratio of 100/0, 75/25, and 50/50. It was found that the decomposition temperature of the  $\beta$ -CD polymer ( $\beta$ -CD/MCC = 100/0) was higher than that of the  $\beta$ -CD precursor, i.e.  $\sim 335^\circ\text{C}$  and  $\sim 327^\circ\text{C}$ , respectively. When  $\beta$ -CD was combined together using TDI as a crosslinking agent to form the polymer network, the synthesized polymer had a higher heat-resistance property.

The obtained copolymers with the  $\beta$ -CD/MCC ratios in the synthesizing step of 75/25 and 50/50 represented two-steps decomposition at temperatures of about  $332^\circ\text{C}$  and  $375^\circ\text{C}$ , corresponding to the disintegration temperature of  $\beta$ -CD polymer and cellulose polymer respectively. Moreover, the peak area of derivative thermogram at the temperature of about  $375^\circ\text{C}$  increased with increasing the amount of MCC in the synthesizing step.

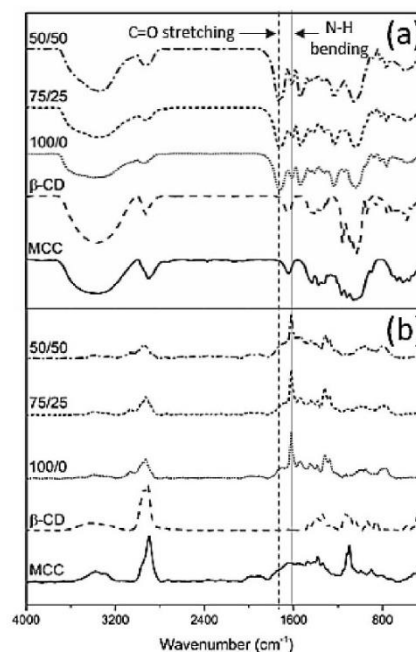


Fig. 1. Chemical structure characterization (a) FT-IR spectra and (b) Raman spectra.

#### C. Caffeine Absorption Testing

The results of the caffeine absorption test are shown in Table I. It was found that the percentage of caffeine absorption of  $\beta$ -CD polymer ( $\beta$ -CD/MCC = 100/0) was relatively high. For  $\beta$ -CD/MCC copolymer, the percentage of caffeine absorption decreased with decreasing the  $\beta$ -CD/cellulose ratio in the copolymer synthesizing step. However, when calculating the caffeine absorption efficiency based on the amount of  $\beta$ -CD used in the copolymer preparation, the milligram of absorbed caffeine increased with decreasing  $\beta$ -CD/cellulose ratio. The absorption efficiency of  $\beta$ -CD polymer ( $\beta$ -CD/MCC = 100/0) was  $57.7 \pm 0.4\text{ mg caffeine/g } \beta\text{-CD}$ , whereas the absorption efficiency of the copolymer prepared by using the  $\beta$ -CD/MCC weight ratio of 50/50 was  $94.6 \pm 0.5\text{ mg caffeine/g } \beta\text{-CD}$ . The results supported the assumption that each  $\beta$ -CD unit was separately fixed on the cellulose substrate and the caffeine molecules could easily diffuse into the cavity of  $\beta$ -CDs.

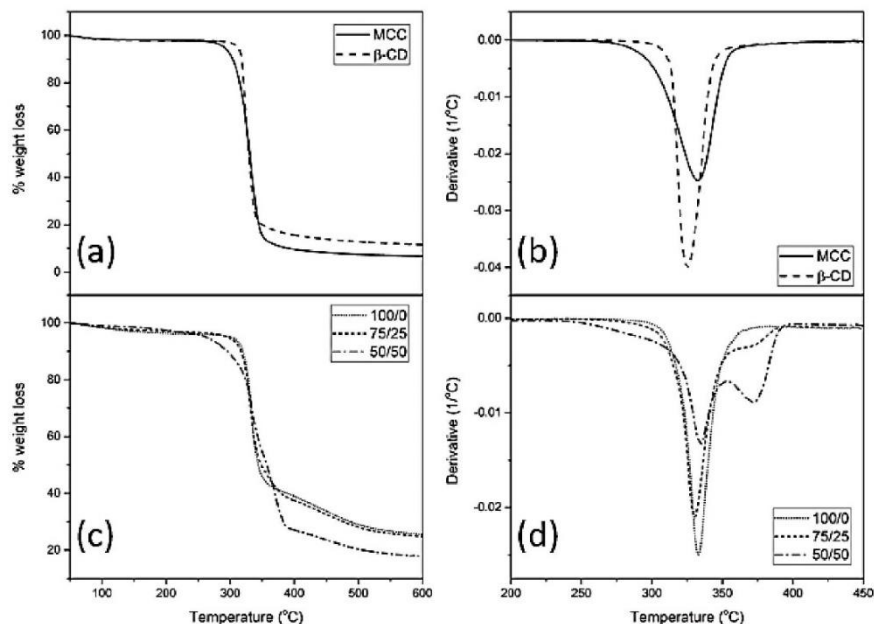


Fig. 2. TGA and derivative thermogram of precursors,  $\beta$ -CD polymer, and  $\beta$ -CD/MCC copolymers; (a) TGA of MCC and  $\beta$ -CD, (b) Derivative thermogram of MCC and  $\beta$ -CD, (c) TGA of  $\beta$ -CD/MCC copolymers (100/0, 75/25, and 50/50), and (d) Derivative thermogram of  $\beta$ -CD/MCC copolymers (100/0, 75/25, and 50/50).

TABLE I. THE CAFFEINE ADSORPTION TEST

$\beta$ -CD/MCC ratios	Caffeine adsorption		
	percentage	mg caffeine/g resin	mg caffeine/g $\beta$ -CD
100/0	93.5 $\pm$ 0.4	27.9 $\pm$ 0.2	57.7 $\pm$ 0.4
75/25	90.6 $\pm$ 0.2	27.0 $\pm$ 0.1	74.6 $\pm$ 0.4
50/50	77.1 $\pm$ 0.6	22.8 $\pm$ 0.1	94.6 $\pm$ 0.5

The caffeine adsorption capacity of our synthesized  $\beta$ -CD polymer is calculated with the following equation;

$$Q_e = (C_0 - C_e) V/W \quad (1)$$

TABLE II. THE COMPARISON OF CAFFEINE ADSORPTION CAPACITIES

Sample	$C_0$ (mg/ml)	$C_e$ (mg/ml)	V (ml)	W (g)	$Q_e$ (mg/g)	References
$\beta$ -CD polymer	0.05	0.00347	10	0.50	0.928	Present work
PVP-DEGMA-TAIC resin <sup>a</sup>	0.04	0.03932	25	0.05	0.840	R. Zhao et al, 2008 [15]
Grape Stalk resin	0.02	0.01138	100	1.00	0.862	R. Portinho et al, 2017 [16]
Modified Grape Stalk resin	0.02	0.01088	100	1.00	0.912	R. Portinho et al, 2017 [16]

<sup>a</sup> Macroporous copolymer of N-vinyl-2-pyrrolidone, ethylene glycol dimethacrylate and triallyl isocyanurate

## IV. CONCLUSION

Synthesis of  $\beta$ -CD polymer and  $\beta$ -CD/MCC copolymers were carried out with variable of starting precursor ratio. The results of TGA, FT-IR, and Raman spectroscopy confirmed the characteristic of copolymers. The caffeine absorption efficiency, milligram of absorbed caffeine per gram of added  $\beta$ -CD, of copolymer increased with decreasing the  $\beta$ -CD/cellulose ratio in synthesizing. This investigation supported the assumption that cellulose is a good substrate for fixing  $\beta$ -CD molecules.

## ACKNOWLEDGMENT

This research was supported by Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering and Industrial Technology, Silpakorn University, Thailand.

## REFERENCES

- [1] Decaffeination 101: four ways to decaffeinate coffee. [cited 13 July 2016]. Available from: <http://www.coffeeconfidential.org/health/decaffeination/>
- [2] THE SCIENCES, "How is caffeine removed to produce decaffeinated coffee?," *Scientific American*, 1999.
- [3] N.M.Crini and G. Crini, "Environmental applications of water-insoluble  $\beta$ -cyclodextrin-epichlorohydrin polymers," *Progress in Polymer Science*, vol. 38, pp. 344-368, 2013.
- [4] I.A. Udoetok, R.M. Dimmick, L.D. Wilson and J.V. Headley, "Adsorption properties of cross-linked cellulose-epichlorohydrin polymers in aqueous solution," *Carbohydrate Polymers*, vol. 136, pp. 329-340, 2016.
- [5] C.J. Easton, "Cyclodextrin-based catalysts and molecular reactors," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 77, pp. 1865-1871, 2005.
- [6] B. Gidwani and A. Vyas, "Synthesis, characterization and application of epichlorohydrin- $\beta$ -cyclodextrin polymer," *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 114, pp. 130-137, 2014.
- [7] V.S. Ghorpade, A.V. Yadav and R.J. Diasa, "Citric acid crosslinked cyclodextrin/hydroxypropylmethylcellulose hydrogel films for hydrophobic drug delivery," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 93, pp. 75-86, 2016.
- [8] S. Liu, W. Luo and H. Huang, "Characterization and behavior of composite hydrogel prepared from bamboo shoot cellulose and  $\beta$ -cyclodextrin," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 89, pp. 527-534, 2016.
- [9] J. Szejtli, *Cyclodextrin technology*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherland, 1988, pp. 12-15.
- [10] Carbohydrate. [cited 5 April 2016]. Available from: [http://www.geocities.ws/chemist\\_40/ebook/carbohydrates.pdf](http://www.geocities.ws/chemist_40/ebook/carbohydrates.pdf)
- [11] D. Khumkhet, P. Mugda and S. Kunkaew, "Elimination of bitter components in lime juice for making lime powder using  $\beta$ -cyclodextrin polymers," Bachelor degree thesis, Faculty of Engineering and Industrial Technology, Silpakorn University, unpublished.
- [12] A. Belay, K. Ture, M. Redi and A. Asfaw, "Measurement of caffeine in coffee beans with uv/vis spectrometer," *Food Chemistry*, vol. 108, pp. 310-315, 2008.
- [13] L. Zhang, J. Zhou and L. Zhang, "Structure and properties of  $\beta$ -cyclodextrin/cellulose hydrogels prepared in NaOH/urea aqueous solution," *Carbohydrate Polymers*, vol. 94, pp. 386-393, 2013.
- [14] D. Chao, Y. Li, L. Guang, H. Bei and N. Hui, "Preparation of antimicrobial cellulose fibers by grafting  $\beta$ -cyclodextrin and inclusion with antibiotics," *Materials Letters*, vol. 124, pp. 181-183, 2014.
- [15] R. Zhao, Y. Yan, M. Li and H. Yan, "Selective adsorption of tea polyphenols from aqueous solution of the mixture with caffeine on macroporous crosslinked poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)," *Reactive & Functional Polymers*, vol. 68, pp. 768-774, 2008.
- [16] R. Portinho, O. Zanella and L.A. Feris, "Grape stalk application for caffeine removal through adsorption," *Journal of Environmental Management*, vol. 202, pp. 178-187, 2017.

## รายการอ้างอิง

- [1] Abebe Belay, Kassahun Ture, Mesfin Redi and Araya Asfaw. (2008). "Measurement of caffeine in coffee beans with UV/vis spectrometer." **Food Chemistry** 108, 1: 310-315.
- [2] ศาสตราจารย์เกียรติคุณ แพทย์หญิง พวงทอง ไกรพิบูลย์. กาเฟอีน คาเฟอีน (**Caffeine**). เข้าถึงเมื่อ 10 มีนาคม 2562. เข้าถึงได้จาก <http://haamor.com/th/>
- [3] Sally Satel. (2006). "Is Caffeine Addictive?—A Review of the Literature." **The American Journal of Drug and Alcohol Abuse** 32, 493-502.
- [4] Scientific American. **How is caffeine removed to produce decaffeinated coffee?** . เข้าถึงเมื่อ 17 กรกฎาคม 2559. เข้าถึงได้จาก <http://www.scientificamerican.com/article/how-is-caffeine-removed-t/>
- [5] Center for Science in the Public Interest. **Caffeine Chart**. เข้าถึงเมื่อ 17 กรกฎาคม 2559. เข้าถึงได้จาก <https://cspinet.org/caffeine-chart>
- [6] Lorenzo Emden. **Decaffeination 101: Four Ways to Decaffeinate Coffee**. เข้าถึงเมื่อ 13 กรกฎาคม 2559. เข้าถึงได้จาก <http://coffeeconfidential.org/health/decaffeination/>
- [7] Bruno Medronho, Rodrigo Andrade, Vera Vivod, Asa Ostlund, Maria da Graça Miguel, Björn Lindman, Bojana Vončina and Artur Valente. (2013). "Cyclodextrin-grafted cellulose: physico-chemical characterization." **Carbohydrate Polymers** 93, 1: 324-330.
- [8] Inimfon Udoetok, Raquel M. Dimmick, Lee Wilson and John Headley. (2016). "Adsorption properties of cross-linked cellulose-epichlorohydrin polymers in aqueous solution." **Carbohydrate Polymers** 136, 329-40.
- [9] Christopher Easton. (2005). "Cyclodextrin-based catalysts and molecular reactors." **Pure and Applied Chemistry** 77, 11: 1865-1871.
- [10] Shumin Liu, Wenchao Luo and Huihua Huang. (2016). "Characterization and behavior of composite hydrogel prepared from bamboo shoot cellulose and beta-cyclodextrin." **International Journal of Biological Macromolecules** 89, 527-34.
- [11] József Szejtli. (1988). **Cyclodextrins**. Dordrecht: Springer Netherlands: 12-15.
- [12] ศุภิมน ตันวิเชียร ดุษฎี สุริยพรรณพงศ์, จิตติมา มานะกิจ และ ดวงรัตน์ ชูวิสิษฐกุล. (2553). การสกัดและประเมินคุณลักษณะของเซลลูโลสจากชานอ้อย ผักตบชวา และรูปฤๅษี. คณะเภสัชศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ:

- [13] **Caffeine**. เข้าถึงเมื่อ 18 กรกฎาคม 2559. เข้าถึงได้จาก  
<http://www.molbase.com/en/58-08-2-moldata-4397.html#tabs>
- [14] **Caffeine content for coffee, tea, soda and more**. เข้าถึงเมื่อ 17 กรกฎาคม 2559. เข้าถึงได้จาก <http://www.mayoclinic.org/healthy-lifestyle/nutrition-and-healthy-eating/in-depth/caffeine/art-20049372?pg=2>
- [15] Eva Maria Martin Del Valle. (2004). "Cyclodextrins and their uses: a review." **Process Biochemistry** 39, 9: 1033-1046.
- [16] Jiawen Zhou, Helmut Ritter. (2010). "Cyclodextrin functionalized polymers as drug delivery systems." **Polymer Chemistry** 1, 10:
- [17] ปิยาณี ลิ้มโสภารธรรม. (2550). การเตรียม  **$\beta$ -Cyclodextrin** ที่เชื่อมกับผ้าฝ้ายสำหรับใช้ในงานด้านสิ่งทอ. วิทยานิพนธ์ (วศ.ม. (วิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์)) สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร:
- [18] **Cellulose**. เข้าถึงเมื่อ 19 กรกฎาคม 2559. เข้าถึงได้จาก  
[http://www.nature.com/scitable/content/ne0000/ne0000/ne0000/ne0000/14464273/rubin\\_nature07190-f2.2\\_1\\_2.jpg](http://www.nature.com/scitable/content/ne0000/ne0000/ne0000/ne0000/14464273/rubin_nature07190-f2.2_1_2.jpg)
- [19] คาร์โบไฮเดรต (**Carbohydrate**). เข้าถึงเมื่อ 5 เมษายน 2559. เข้าถึงได้จาก  
[http://www.geocities.ws/chemist\\_40/ebook/carbohydrates.pdf](http://www.geocities.ws/chemist_40/ebook/carbohydrates.pdf)
- [20] Mohammad Soheilmoghaddam, Ghorbanali Sharifzadeh, Raheleh Heidar Pour, Mat Uzir Wahit, Wong Tuck Whye and Xiau Yeen Lee. (2014). "Regenerated cellulose/ **$\beta$** -cyclodextrin scaffold prepared using ionic liquid." **Materials Letters** 135, 210-213.
- [21] Chao Dong, Li-Ying Qian, Guang-Lei Zhao, Bei-Hai He and Hui-Ning Xiao. (2014). "Preparation of antimicrobial cellulose fibers by grafting  **$\beta$** -cyclodextrin and inclusion with antibiotics." **Materials Letters** 124, 181-183.
- [22] Rodrigo Portinho, Odivan Zanella and Liliana Amaral Feris. (2017). "Grape stalk application for caffeine removal through adsorption." **Journal of Environmental Management** 202, Pt 1: 178-187.
- [23] ดำรงค์ คุ่มเขตร์, พัชชา มุกดา และ สุภาณี กันแก้ว. (2544). "การกำจัดสารที่ทำให้เกิดรสขมออกจากน้ำมะนาวเพื่อทำมะนาวผงโดยใช้พอลิเมอร์เบต้า-ไซโคลเดกซ์ทริน." สาขาวิชาปิโตรเคมีและวัสดุพอลิเมอร์ ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ มหาวิทยาลัยศิลปากร.
- [24] Jatuphorn Wootthikanokkhan. เอกสารประกอบการสอนวิชา **MTT 656 Polymer**

**Characterization and Analysis.** คณะพลังงานสิ่งแวดล้อมและวัสดุ: มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี:

[25] Lingzhi Zhang, Jinping Zhou and Lina Zhang. (2013). "Structure and properties of beta-cyclodextrin/cellulose hydrogels prepared in NaOH/urea aqueous solution."

**Carbohydrate Polymers** 94, 1: 386-93.

[26] Bina Gidwani, Amber Vyas. (2014). "Synthesis, characterization and application of epichlorohydrin-beta-cyclodextrin polymer." **Colloids Surf B Biointerfaces** 114, 130-7.

[27] Estelle Renard, André Deratani, Gisèle Volet and Bernard Sébille. (1997).

"Preparation and characterization of water soluble high molecular weight  $\beta$ -cyclodextrin-epichlorohydrin polymers." **European Polymer Journal** 33, 1: 49-57.

[28] Vishwajeet Sampatrao Ghorpade, Adhikrao Vyankatrao Yadav and Remeth Jacky Dias. (2016). "Citric acid crosslinked cyclodextrin/hydroxypropylmethylcellulose hydrogel films for hydrophobic drug delivery." **International Journal of Biological Macromolecules** 93, Pt A: 75-86.

[29] Mauri Makela, Timo Korpela and Simo Laakso. (1987). "Colorimetric determination of  $\beta$ -cyclodextrin: two assay modifications based on molecular complexation of phenolphthalein." **Journal of Biochemical and Biophysical Methods** 14, 85-92.

[30] Samy Abdel Azeem, Samah Ali and Mohamed El-Shahat. (2011). "Sorption Characteristics of Caffeine onto Untreated Polyurethane Foam: Application to Its Determination in Human Plasma." **ANALYTICAL SCIENCES** 27, 1133-1137.

[31] Bingqian Guo, Wufeng Chen and Lifeng Yan. (2013). "Preparation of Flexible, Highly Transparent, Cross-Linked Cellulose Thin Film with High Mechanical Strength and Low Coefficient of Thermal Expansion." **ACS Sustainable Chemistry & Engineering** 1, 11: 1474-1479.

[32] **Solvent Polarity Chart.** เข้าถึงเมื่อ 22 มีนาคม 2562. เข้าถึงได้จาก [https://www.researchgate.net/profile/YOGESH\\_TRIPATHI/post/What\\_is\\_the\\_polarity\\_order\\_of\\_solvents\\_such\\_as\\_acetone\\_ethanol\\_and\\_methanol/attachment/](https://www.researchgate.net/profile/YOGESH_TRIPATHI/post/What_is_the_polarity_order_of_solvents_such_as_acetone_ethanol_and_methanol/attachment/)

## ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	ระพีพัชร เลิศสุริยะกุล
วัน เดือน ปี เกิด	22 ตุลาคม 2535
สถานที่เกิด	นครราชสีมา
วุฒิการศึกษา	วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต (วศ.บ.) ปีโตรเคมีและวัสดุพอลิเมอร์
ที่อยู่ปัจจุบัน	บ้านเลขที่ 392 ถ.สีบศิริ ต.ในเมือง อ.เมือง จ.นครราชสีมา 30000
ผลงานตีพิมพ์	Raphiphat Lerdsuriyakun and Wanchai Lerdwijitjarud "Development of Cellulose/Beta-Cyclodextrin Copolymer for Caffeine Absorption" Proceeding in Asian Workshop on Polymer Processing 2018 (AWPP2018), Chiangmai, Thailand, December 10-13, 2018
รางวัลที่ได้รับ	ทุนการศึกษาและทุนนักศึกษาผู้ช่วยสอน จากภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร ใน ปีพ.ศ. 2558-2561

