

อิทธิพลของชนิดและปริมาณของลิกนินต่อการสังเคราะห์
ลิกนินฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์เรซิน



ปริญญานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต

คณะวิศวกรรมศาสตร์ สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปีการศึกษา 2566

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อิทธิพลของชนิดและปริมาณของลิกนินต่อการสังเคราะห์
ลิกนินฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์เรซิน



ปริญญานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต

คณะวิศวกรรมศาสตร์ สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปีการศึกษา 2566

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Effect of Lignin Types and their Additions on Lignin-Phenol-Formaldehyde Resin Synthesis




Kritsanaphon Tokamma

A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT
OF THE REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF
BACHELOR OF ENGINEERING IN CHEMICAL ENGINEERING
SCHOOL OF ENGINEERING
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG
ACADEMIC YEAR 2023

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปริญญาานิพนธ์เรื่อง อธิพลของชนิดและปริมาณของลิกนินต่อการสังเคราะห์
ลิกนินฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์เรซิน
โดย นายกฤษณพล โทคำมา รหัสนักศึกษา 63010039
อาจารย์ที่ปรึกษา ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ณัฐนนท์ ไพบูลย์ศิลป์
ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปริญญาานิพนธ์นี้ได้รับการพิจารณาอนุมัติให้นับเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต ภาควิชาวิศวกรรมเคมี
คณะกรรมการตรวจสอบปริญญาานิพนธ์


ประธานกรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ณัฐนนท์ ไพบูลย์ศิลป์)


กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.พรสวรรค์ อิศวแสงรัตน์)


กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ภัทรานิษฐ์ วงศ์พร้อมรัตน์)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปริญญาานิพนธ์	อิทธิพลของชนิดและปริมาณของลิกนินต่อการสังเคราะห์	
	ลิกนินฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์เรซิน	
โดย	นายกฤษณพล โทคำมา	รหัสนักศึกษา 63010039
ปริญญา	วิศวกรรมศาสตร์บัณฑิต	
สาขาวิชา	วิศวกรรมเคมี	
ปีการศึกษา	2566	
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ณัฐนนท์ ไพบูลย์ศิลป์	

บทคัดย่อ

ลิกนินเป็นองค์ประกอบหลักส่วนหนึ่งของวัสดุลิกโนเซลลูโลส มีโครงสร้างเป็นพอลิเมอร์ขนาดใหญ่ประกอบขึ้นจากมอนอเมอร์ที่มีโครงสร้างคล้ายคลึงกับฟีนอล การใช้ลิกนินซึ่งเป็นทรัพยากรหมุนเวียนทดแทนการใช้ฟีนอลจึงเป็นแนวทางการแก้ปัญหาคาขาดแคลนทรัพยากรในอนาคตได้ งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาอิทธิพลของชนิดและปริมาณของลิกนินต่อการสังเคราะห์ลิกนินฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์เรซินที่มีผลต่อเวลาในการทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันที่เหมาะสม โดยใช้กราฟฟลิกนิน และลิกนินจากซานอ้อย จากผลการทดลองสังเคราะห์ฟีนอลิกเรซิน (PF Resin) ลิกนินฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์เรซินจากกราฟฟลิกนิน (KLPF Resin) และลิกนินที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลลิควิแพกซ์ (HLLPF Resin) โดยแทนที่ฟีนอลด้วยกราฟฟลิกนินร้อยละ 10, 20, 30, 40 และ 50 โดยมวล และแทนที่ด้วยลิกนินจากซานอ้อยที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลลิควิแพกซ์ร้อยละ 10 และ 30 โดยมวล ใช้เวลาทำปฏิกิริยาที่ 30, 60, 90 และ 120 นาที พบว่าที่เวลา 30 นาที เพียงพอสำหรับการสังเคราะห์เรซินแล้ว เนื่องจากร้อยละผลได้ของมวลเรซินไม่ได้เพิ่มขึ้นหากใช้เวลาในการทำปฏิกิริยานานขึ้น และเมื่อใช้ลิกนินแทนที่ฟีนอลปริมาณมากขึ้นส่งผลให้ร้อยละผลได้ของมวลเรซินน้อยลง จากการดูลมมวลสารในกระบวนการสังเคราะห์เรซินที่ศึกษา พบว่าพฤติกรรมการสูญเสียน้ำหนักมีความแตกต่างกัน โดยร้อยละการสูญเสียน้ำหนักของฟีนอลิกเรซินมีค่ามากกว่าของลิกนินฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์เรซินในขั้นตอนการทำปฏิกิริยาสังเคราะห์เรซิน ซึ่งคาดว่าเนื่องมาจากการระเหยของฟีนอลระหว่างทำปฏิกิริยา ในส่วนของขั้นตอนการอบเรซินเป็นของแข็ง ร้อยละการสูญเสียน้ำหนักของลิกนินฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์เรซินมีค่ามากกว่าฟีนอลิกเรซิน คาดว่าเกิดจากสารตั้งต้นที่ทำปฏิกิริยาไม่สมบูรณ์และสารประกอบอื่นที่ระเหยได้ รวมทั้งน้ำที่เป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้จากขั้นตอนการสังเคราะห์เรซิน และในขั้นตอนการสกัดด้วยไซลีน พบว่าร้อยละการสูญเสียน้ำหนักของฟีนอลิกเรซินมากกว่าลิกนินฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์เรซิน คาดว่าเกิดจากสารประกอบที่ไม่ทำปฏิกิริยาและระเหยยาก จึงต้องสกัดออกจากเรซินของแข็งด้วยไซลีน ทั้งนี้ชนิดของลิกนินที่มาจากพืชต่างประเภท ได้แก่ ไม้ และพืชใบเลี้ยงเดี่ยว ส่งผลให้การสังเคราะห์เรซินมีพฤติกรรมที่แตกต่างกันด้วย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Thesis Title	Effect of Lignin Types and their Additions on Lignin-Phenol-Formaldehyde Resin Synthesis	
By	Kritsanaphon Tokamma	Student ID 63010039
Degree	Bachelor of Engineering	
Program	Chemical Engineering	
Year	2023	
Thesis Advisor	Asst. Prof. Dr. Natthanon Phaiboonsilpa	

ABSTRACT

Lignin is the main composition of lignocellulosic material which is Large-scale polymers are made up of monomers structured with phenolic compounds. Utilizing lignin is an alternative approach to reduce phenol consumption which can be limited in the future. This study was carried out to investigate the effect of lignin types and their additions on lignin-phenol-formaldehyde resin synthesis by using kraft lignin and lignin from sugarcane. After that, the appropriate polymerization time of the lignin-phenol-formaldehyde synthesis will be monitored. According to phenolic resin synthesis (PF Resin), lignin phenol formaldehyde resin from kraft lignin (KLPF Resin) and hydrothermal liquefaction lignin (HLLPF Resin) by substituting Kraft lignin claims 10, 20, 30, 40, and 50 wt% and by substituting lignin from hydrothermal liquefaction of 10 and 30 %wt, reacting with different times at 30, 60, 90 and 120 minutes. As a result, the time of 30 minutes is sufficient for synthesized the resins due to the yield of resin is not increase anymore with time. In case of a larger amount of lignin substitution, it affects the smaller amount of resin yield. The mass balance in resin synthesis process, the results were found that weight loss behaviors are totally different i.e. percentage of mass losing during synthesis in PF resin is greater than LPF resin in polymerization step. The reason of weight loss might come from vaporization of phenol during the polymerization. In step of resin drying process as curing, percentage of mass loss of LPF resin is greater than PF resin, the reason might come from incomplete reaction of the reactants and also easily volatile including water as by product. For xylene extraction procedure as a result of the phenolic mass loss, found that the losing occurred in PF resin more than LPF resin, the reason might come from the unreacted compounds and non-volatile content. So it required the extraction from the solid by xylene. However, types of lignin from different plants e.g., woods, monocotyledons, or dicotyledons could affect to the resin synthesis behavior as well.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กิตติกรรมประกาศ

ปริญญาานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จได้ด้วยความกรุณาจากผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ณัฐนนท์ ไพบูลย์ศิลป์ อาจารย์ที่ปรึกษาปริญญาานิพนธ์ ที่คอยให้คำแนะนำ ความช่วยเหลือ ความเมตตากรุณา ตลอดจนถ่ายทอด ความรู้และประสบการณ์ที่ดี ตลอดจนคำชี้แนะในการเขียนปริญญาานิพนธ์ฉบับนี้ให้สมบูรณ์

ขอขอบคุณรองศาสตราจารย์ .ดร.พรสวรรค์ อัครแสงรัตน์ และขอบคุณผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ภัทรานิษฐ์ วงศ์พร้อมรัตน์ กรรมการตรวจสอบ ปริญญาานิพนธ์ที่ให้คำแนะนำในการสอบ ปริญญาานิพนธ์ ที่ทำให้ปริญญาานิพนธ์ฉบับนี้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอพระคุณคณาจารย์ประจำภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ถ่ายทอดวิชาความรู้ เทคนิค และประสบการณ์ ทางวิศวกรรมศาสตร์ ให้ผู้ศึกษามีความรู้และพร้อมเผชิญกับโลกภายนอก

กราบขอพระคุณ มารดา และครอบครัวที่เป็นที่ยึดเหนี่ยวทางจิตใจ คอยให้กำลังใจ และให้การสนับสนุนในทุก ๆ ด้านผู้ศึกษารู้สึกซาบซึ้งและสำนึกในพระคุณอย่างยิ่ง

ขอพระคุณสถานที่ ห้องปฏิบัติการ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง บัณฑิตวิทยาลัยร่วมด้านพลังงานและสิ่งแวดล้อม ที่ให้ความช่วยเหลือเกี่ยวกับทรัพยากรในการวิจัยนี้

ขอบคุณนายจิรภัทร ร่มแก้ว และนายพรเทพ วงศ์ใจคำ ที่คอยให้คำแนะนำ ให้ความช่วยเหลือในการทดลองของการวิจัยนี้

ขอบคุณเพื่อนร่วมชั้นเรียนและภาควิชาวิศวกรรมเคมีทุกท่านที่ให้ความช่วยเหลือ และมีส่วนทำให้ปริญญาานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จสมบูรณ์ไปได้ด้วยดี

กฤษณพล โทคำมา

สารบัญ

	หน้า
ABSTRACT	III
กิตติกรรมประกาศ	IV
สารบัญ	V
สารบัญรูป	VIII
สารบัญตาราง	IX
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ที่มาและความสำคัญ	1
1.2 วัตถุประสงค์	2
1.3 ขอบเขตการศึกษา	2
1.4 ผลลัพธ์ที่คาดหวัง	2
บทที่ 2 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง	3
2.1 องค์ประกอบและโครงสร้างของซีมวอล	3
2.1.1 ลิกโนเซลลูโลส	3
2.1.2 เซลลูโลส	3
2.1.3 เฮมิเซลลูโลส	4
2.1.4 ลิกนิน	5
2.2 วิธีการแยกลิกนิน	6
2.2.1 Delignification โดยกระบวนการทำเยื่อกระดาษกราฟท์	6
2.2.2 Delignification โดย Klason lignin method	6
2.2.3 Delignification โดย Organosolv method	6
2.3 การเปลี่ยนลิกนินให้เป็นฟีนอลิกมอนอเมอร์	7
2.4 ฟีนอลิกเรซิน	7

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.4.1 รีโซลเรซิน	8
2.4.2 โนโวแลคเรซิน.....	9
2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	10
2.5.1 การแทนที่ของฟีนอลิกมอนอเมอร์ในฟีนอลิกเรซิน	10
2.5.2 two-stage depolymerization ของลิกนินจากชานอ้อยภายใต้สภาวะที่เป็นเบส	11
2.5.3 ลักษณะเฉพาะของลิกนินและสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์	13
2.5.4 วิธีการทดสอบมาตรฐานสำหรับการกำหนดปริมาณเจลและอัตราการบวมตัวของ การเชื่อมขวางของพลาสติกเอทิลีน.....	14
2.5.5 การเลือกแทนอัตราส่วนของกราฟท์ลิกนินเพื่อแทนที่ฟีนอลในการสังเคราะห์....	15
ฟีนอลิกเรซิน: ความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติและโครงสร้าง	15
2.5.6 โฟมฉนวนกันความร้อนจากลิกนินฟีนอลฟอร์มัลดีไฮด์เรซิน.....	16
บทที่ 3 วิธีการดำเนินการ.....	20
3.1 การทำให้ชานอ้อยเป็นของเหลวด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลลิกวิแฟกชัน.....	20
3.1.1 วัสดุและสารเคมี	20
3.1.2 อุปกรณ์.....	20
3.1.3 ขั้นตอนการทดลอง	20
3.2 การสกัดสารประกอบลิกนิน.....	21
3.2.1 วัสดุและสารเคมี	21
3.2.2 อุปกรณ์.....	21
3.2.3 ขั้นตอนการทดลอง	21
3.3 การสังเคราะห์ฟีนอลิกเรซิน	22
3.3.1 วัสดุและสารเคมี	22
3.3.2 อุปกรณ์.....	22
3.3.3 ขั้นตอนการทดลอง	22

3.4 การสังเคราะห์ลิกนินฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์เรซิน.....	23
3.4.1 วัสดุและสารเคมี	23
3.4.2 อุปกรณ์.....	23
3.4.3 ขั้นตอนการทดลอง	23
3.5 การตรวจสอบร้อยละระดับการเชื่อมขวาง (cross-linking degree)	24
ของฟีนอลิกเรซินและลิกนินฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์เรซิน	24
3.5.1 วัสดุและสารเคมี	24
3.5.2 อุปกรณ์.....	24
3.5.3 ขั้นตอนการทดลอง	24
3.5.4 การคำนวณร้อยละระดับการเชื่อมขวาง (cross-linking degree).....	25
3.6 การควบคุมในกระบวนการผลิตฟีนอลิกเรซินและลิกนินฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์เรซิน.....	25
3.6.1 การคำนวณการสูญเสียน้ำหนักทั้ง 3 ขั้นตอน.....	26
3.6.2 การคำนวณร้อยละการสูญเสียน้ำหนัก (%mass loss).....	26
3.6.3 การคำนวณร้อยละผลได้ (%yield).....	26
บทที่ 4 ผลการดำเนินงาน	27
4.1 การตรวจสอบร้อยละระดับการเชื่อมขวาง (cross-linking degree)	27
4.2 การควบคุมในกระบวนการผลิตฟีนอลิกเรซินและลิกนินฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์เรซิน.....	30
บทที่ 5 สรุปผลการศึกษาและข้อเสนอแนะ.....	32
5.1 สรุปผลการศึกษา	32
5.2 ข้อเสนอแนะ	32
บรรณานุกรม.....	33
ภาคผนวก	36

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
รูปที่ 2.1 โครงสร้างเซลล์ลูโลสที่ถูกเชื่อมด้วยพันธะไฮโดรเจนแสดงในโมเลกุลเซลล์ลูโลส แทนด้วยสัญลักษณ์ (---) [25]	4
รูปที่ 2.2 ตัวอย่างของพอลิเมอร์ที่ถูกจัดเป็นเฮมิเซลล์ลูโลส (xylan)	5
รูปที่ 2.3 ส่วนประกอบของลิกนินประกอบด้วย 3 ประเภทหลักของ monolignols ได้แก่ p-coumaryl alcohol, coniferyl alcohol, and sinapyl alcohol ตามลำดับ [4]	5
รูปที่ 2.4 โครงสร้างระดับมาโครโมเลกุลของลิกนินที่มีพันธะเคมีในโมเลกุลที่แตกต่างกัน (β -O-4', β -5', β - β ', 4-O-5' และ 5-5') [13]	6
รูปที่ 2.5 การสังเคราะห์รีโซลเรซิน [21]	9
รูปที่ 2.6 การสังเคราะห์โนโวแลคเรซิน [21]	9
รูปที่ 2.7 (1) การเกิดปฏิกิริยาในขั้นตอนแรกจะเกิดที่ตำแหน่ง 2-, 4- และ 6- ของวงฟีนอล	10
รูปที่ 2.8 การเกิด cross-linking ระหว่างลิกนินกับฟอร์มัลดีไฮด์ [14]	10
รูปที่ 2.9 ตัวอย่างของ GC-MS โครมาโตแกรมของมาตรฐานตัวบ่งชี้ของสารประกอบมอนอเมอร์ [27]	12
รูปที่ 2.10 โครมาโตแกรมของผลิตภัณฑ์ออกซิเดชันโดยใช้ลิกนินเหลวจาก 1 st -stage บำบัดโดยใช้ 4% w/v NaOH ที่ 140 °C และ 2 nd -stage ที่ 190 °C เป็นเวลา 30 นาที [27]	12
รูปที่ 2.11 การกระจายมวลโมเลกุลของ first-step delignification จากขานอ้อย ลำดับที่ 0.5, 2, 4, 8, และ 12 %w/v NaOH ที่ 210, 180, 140, 120 และ 100°C, ตามลำดับ [27]	13
รูปที่ 2.12 การกระจายมวลโมเลกุลของการออกซิเดชันดีพอลิเมอร์ไรเซชัน one-step และ two-step ของลิกนินในสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ [27]	13
รูปที่ 2.13 อุปกรณ์สำหรับการสกัด	14
รูปที่ 3.1 อุปกรณ์รีฟลักซ์และเตาหลุมให้ความร้อน	25
รูปที่ 4.1 ร้อยละระดับการเชื่อมขวางของเรซินหลังสกัดด้วยไซลีนของปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชัน ณ เวลาต่าง ๆ (ปริมาณลิกนินร้อยละ 10 โดยมวล)	27
รูปที่ 4.2 ร้อยละระดับการเชื่อมขวางของเรซินหลังสกัดด้วยไซลีนของปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชัน ณ เวลาต่าง ๆ (ปริมาณลิกนินร้อยละ 30 โดยมวล)	28

สารบัญตาราง

ตารางที่

หน้า

ตารางที่ 4.1 การควบคุมมลพิษในกระบวนการผลิตฟีนอลิกเรซินและลิกนินฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์เรซิน.....26



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
IX
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญ

พินอลฟอร์มาลดีไฮด์เรซิน (PF) หรือ พินอลิกเรซิน มีการใช้กันอย่างแพร่หลาย มีการนำไปใช้งานที่หลากหลาย เช่น กาว สารเคลือบ ฉนวนกันความร้อน ลามิเนต ใช้ในโรงหล่อและการขึ้นรูป ใช้ในอุตสาหกรรมยางและพลาสติก เป็นต้น [26] สามารถใช้งานได้อย่างหลากหลาย เพราะพินอลฟอร์มาลดีไฮด์เรซินต้านทานความร้อนได้ดี มีความแข็งแรงเชิงกลสูง เป็นฉนวนไฟฟ้าและฉนวนความร้อนได้ดี และทนต่อสารเคมีได้ดี [23]

พินอลฟอร์มาลดีไฮด์เรซิน (PF) หรือ พินอลิกเรซิน เตรียมโดยการควบแน่นของพอลิเมอไรเซชันระหว่างพินอลและฟอร์มาลดีไฮด์ โดยใช้กรดหรือเบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในการใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำให้เกิดเป็นเรซินชนิดโนโวแลค และในการใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำให้เกิดเป็นเรซินชนิดรีโซล [5] การสังเคราะห์ชนิดของเรซินสามารถเลือกได้โดยอัตราส่วนโมลาร์ที่แตกต่างกันของฟอร์มาลดีไฮด์ต่อพินอล อย่างไรก็ตาม พินอลที่ใช้ในพินอลิกเรซินนั้นมาจากแหล่งปิโตรเลียม ซึ่งปัจจุบันนี้โลกกำลังเผชิญกับปัญหาการขาดแคลนปิโตรเลียม ดังนั้น การค้นหาวิธีการที่จะทดแทนพินอลที่ใช้ในการสังเคราะห์พินอลิกเรซิน จึงเป็นเรื่องสำคัญ

อ้อยเป็นหนึ่งในผลิตภัณฑ์ทางการเกษตรที่สำคัญทางเศรษฐกิจในประเทศไทย ข้อมูลการผลิตอ้อยทั้งหมดในปี 2565/2566 อยู่ที่ประมาณ 93.89 ล้านตัน [20] อ้อยใช้ในการผลิตน้ำตาลเป็นหลัก ขณะที่ขานอ้อยและกากน้ำตาล ซึ่งเป็นของเสียจากการผลิต จะใช้ในการผลิตไฟฟ้าและเอทานอลตามลำดับ [1] ขานอ้อยมีส่วนประกอบเหมือนกับชีวมวลอื่น ๆ ประกอบด้วยส่วนประกอบ 3 อย่าง ได้แก่ เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน อัตราส่วน 40%, 30% และ 30% โดยมวล ตามลำดับ ขานอ้อยจากอุตสาหกรรมน้ำตาลเป็นตัวเลือกที่เหมาะสมที่สามารถนำมาทดแทนการใช้สารเคมีจากแหล่งปิโตรเลียมได้

ลิกนินเป็นมวลที่พบเจอได้สูงเป็นอันดับสองของพอลิเมอร์ธรรมชาติรองจากเซลลูโลส และมีความแข็งแรงเชิงกลเป็นอันดับสอง [18] โครงสร้างของลิกนินมีความซับซ้อนเนื่องจากมีโครงข่ายของฟีนิลโพรพานอยด์ที่แตกกิ่งอยู่มาก ประกอบด้วย 3 หน่วย ได้แก่ methoxylated coumaryl, coniferyl, and sinapyl alcohols [7] ลิกนินได้รับการตรวจสอบโดยนักวิจัยเป็นจำนวนมากสำหรับการนำไปใช้งาน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การศึกษาก่อนหน้านี้ได้มีการพิสูจน์แล้วว่าลิกนินสามารถเชื่อมติดกับฟีนอลและฟอร์มาลดีไฮด์ได้ ดังนั้น ในการผลิตฟีนอลิกเรซิน จึงสามารถสังเคราะห์เป็นลิกนินฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์เรซินได้

เพื่อตรวจสอบว่าลิกนินจากขานอ้อยสามารถแทนที่ฟีนอลในฟีนอลิกเรซินได้ จึงต้องมีการตรวจสอบสมบัติการเชื่อมติดของฟีนอลิกเรซินเปรียบเทียบกับลิกนินฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์เรซินในการศึกษาก่อนหน้านี้มีการตั้งเงื่อนไข และวิธีการสกัดลิกนินที่เหมาะสม และจะถูกนำมาใช้ในการศึกษาครั้งนี้

1.2 วัตถุประสงค์

- 1.2.1 สังเคราะห์ลิกนินฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์เรซิน โดยใช้กราฟท์ลิกนินและลิกนินจากขานอ้อย
- 1.2.2 ศึกษาอิทธิพลของชนิดและปริมาณของลิกนินต่อการสังเคราะห์ลิกนินฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์เรซิน

1.3 ขอบเขตการศึกษา

- 1.3.1 สังเคราะห์ฟีนอลิกเรซินและลิกนินฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์เรซินจากกราฟท์ลิกนินและลิกนินจากขานอ้อยที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลลิควิแฟกชัน
- 1.3.2 ศึกษาหาเวลาที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของฟีนอลิกเรซินและลิกนินฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์เรซินโดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาที่ 30, 60, 90 และ 120 นาที
- 1.3.3 แทนที่ฟีนอลด้วยลิกนินโดยนำลิกนินที่ได้จากกราฟท์ลิกนินแทนที่ร้อยละโดยมวลที่ 10, 20, 30, 40 และ 50 กับลิกนินจากขานอ้อยแทนที่ร้อยละ 10 และ 30
- 1.3.4 ดุลมวลในกระบวนการสังเคราะห์ฟีนอลิกเรซินและลิกนินฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์เรซิน

1.4 ผลลัพธ์ที่คาดหวัง

- 1.4.1 ลิกนินสามารถแทนที่ฟีนอลในการสังเคราะห์ลิกนินฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์เรซิน
- 1.4.2 ลิกนินฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์เรซินควรมีเวลาในการทำปฏิกิริยาคัลลี่ยหรือใช้เวลาต่ำกว่าฟีนอลิกเรซิน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2

ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

บทนี้จะกล่าวถึงส่วนประกอบของชีวมวลและส่วนที่สำคัญที่สุดของชีวมวล ซึ่งก็คือ ลิกโนเซลลูโลส รายละเอียดของแต่ละองค์ประกอบในลิกโนเซลลูโลส ได้แก่ เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และ ลิกนิน รวมถึงทฤษฎีที่เกี่ยวข้องของฟีนอลิกเรซิน

2.1 องค์ประกอบและโครงสร้างของชีวมวล

ชีวมวลเป็นสารประกอบอินทรีย์ที่หมายถึง มวลของสิ่งมีชีวิตทั้งพืชและสัตว์ ชีวมวลที่พบมากที่สุด คือ พืช ไม้ และของเสีย ชีวมวลเป็นหนึ่งในทางเลือกในการทดแทนทรัพยากรจากแหล่งปิโตรเลียม พลังงานชีวมวลสามารถแปลงเป็นพลังงานไปใช้ในรูปแบบอื่นได้ เช่น พลังงานไฟฟ้า หรือ เชื้อเพลิงชีวภาพ โดยทั่วไป ชีวมวลประกอบด้วยองค์ประกอบหลัก 3 ประการ

1. ความชื้นเป็นส่วนประกอบของน้ำที่มีอยู่ในชีวมวล ส่วนใหญ่พบชีวมวลที่ได้จากการเกษตร
2. สารที่ติดไฟได้ คือ ไฮโดรคาร์บอนที่ประกอบด้วยอะตอมของคาร์บอน ไฮโดรเจน และ ออกซิเจน สามารถจำแนกออกเป็น 2 ประเภท คือ สารระเหย (volatile matter) และ คาร์บอนคงตัว (fixed carbon)
3. เถ้าหรือสารที่ไม่ติดไฟเป็นสารประกอบอินทรีย์ที่ไม่สามารถแปลงเป็นพลังงานไปใช้งานได้

ประเทศไทยเป็นผู้ผลิตอ้อยและน้ำตาลรายใหญ่ที่สุดในอาเซียนและเป็นผู้ส่งออกรายใหญ่เป็นอันดับที่สองของโลก [17] ชานอ้อยเป็นผลพลอยได้จากการผลิตน้ำตาล การเพิ่มมูลค่าของชีวมวลคือ ชานอ้อยได้รับความสนใจในการวิจัยครั้งนี้ สารที่เหลือที่เป็นเส้นใยยังคงเหลืออยู่ หลังจากที่อ้อยถูกรีดเพื่อผลิตเอาน้ำตาล ชานอ้อยประกอบด้วย เซลลูโลส 45% เฮมิเซลลูโลส 28% ลิกนิน 20% น้ำตาล 5% เถ้า 2% และแร่ธาตุ 1%

2.1.1 ลิกโนเซลลูโลส

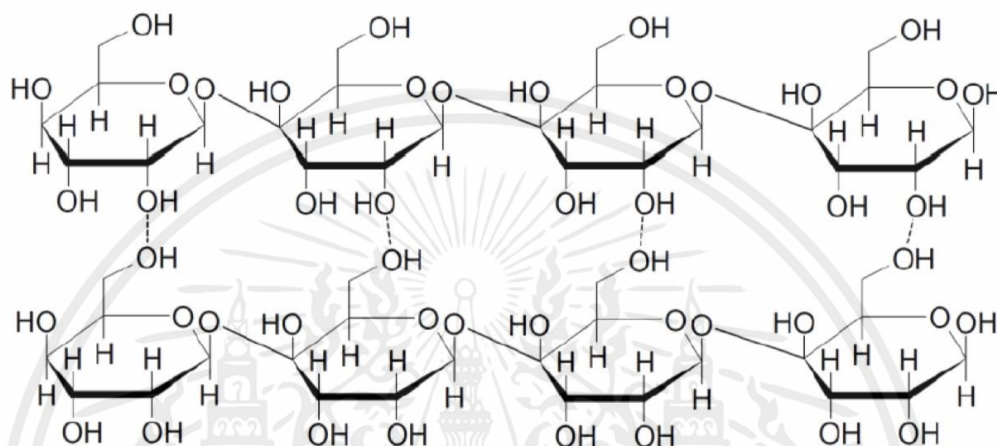
ลิกโนเซลลูโลสมีมากในวัสดุหมุนเวียนทางชีวภาพบนโลกซึ่งประกอบด้วยองค์ประกอบหลัก 3 องค์ประกอบ ได้แก่ เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน ส่วนใหญ่พบในผนังเซลล์ของเซลล์พืชทั้งพืชใบเลี้ยงเดี่ยวและพืชใบเลี้ยงคู่ โดยเฉลี่ยแล้วลิกโนเซลลูโลสประกอบด้วย เซลลูโลส 40-50% โดยมวล เฮมิเซลลูโลส 20-30% โดยมวล และลิกนิน 20-30% โดยมวล [15]

2.1.2 เซลลูโลส

เซลลูโลสเป็นสารประกอบอินทรีย์ที่พบในเซลล์พืชในรูปแบบของพอลิแซคคาไรด์ โดยสายโซ่ของโฮโมพอลิแซคคาไรด์ถูกสร้างขึ้นจาก D-anhydro-glucopyranose เชื่อมพันธะกับ β -1,4-glycosidic linkages เกิดเป็นสารประกอบที่มีสูตรโมเลกุลเป็น $(C_6H_{10}O_5)_n$ เมื่อ n แสดงถึง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้拿去ใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

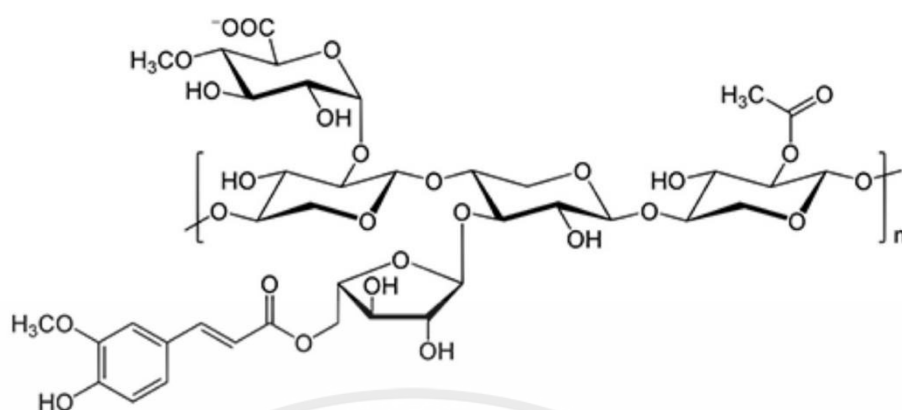
repeating units มีค่าตั้งแต่ 10-10,000 หน่วย โครงสร้างของพอลิเมอร์เป็นโซ่ตรงที่ประกอบด้วย repeating units ของเซลลูโลส เรียกว่า เซลโลบิโอส โซ่ตรงแต่ละเส้นจะถูกเรียกว่า ไฟบริล ซึ่งถูกเชื่อมกันไว้ด้วยพันธะไฮโดรเจนระหว่างหมู่ไฮดรอกซิล ทำให้มีลักษณะคล้ายคริสตัลทำให้โครงสร้างนั้นแข็ง และไม่เปราะเปียบ อย่างไรก็ตาม ความไม่เป็นระเบียบของโครงสร้างทำให้เกิดเป็นโครงสร้างแบบกึ่งคริสตัล เซลลูโลสสามารถทนต่อตัวทำละลายแอลกอฮอล์ที่มีความเข้มข้นได้ถึง 17.5 wt% และตัวรับอิเล็กตรอน แต่จะถูกสลายพันธะได้ง่ายเมื่อใช้กรด



รูปที่ 2.1 โครงสร้างเซลลูโลสที่ถูกเชื่อมด้วยพันธะไฮโดรเจนแสดงในโมเลกุลเซลลูโลส แทนด้วยสัญลักษณ์ (---) [25]

2.1.3 เฮมิเซลลูโลส

เฮมิเซลลูโลสเป็นพอลิเมอร์แบบโซ่กิ่งและมีมวลโมเลกุลสูงกว่าเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสประกอบด้วย มอนอแซคคาไรด์ที่มีคาร์บอน 5 ตัว กับมอนอแซคคาไรด์ที่มี 6 ตัว และมีหมู่แอลคิลเชื่อมกับโซ่กิ่ง ทำให้มีโครงสร้างเป็นอสัณฐาน การสลายพันธะของเฮมิเซลลูโลสนั้นทำได้ง่ายกว่าเซลลูโลส พันธะที่เชื่อมระหว่างมอนอแซคคาไรด์ที่มี 5 ตัว และ 6 ตัว คือพันธะ β -1,4-glycosidic linkages

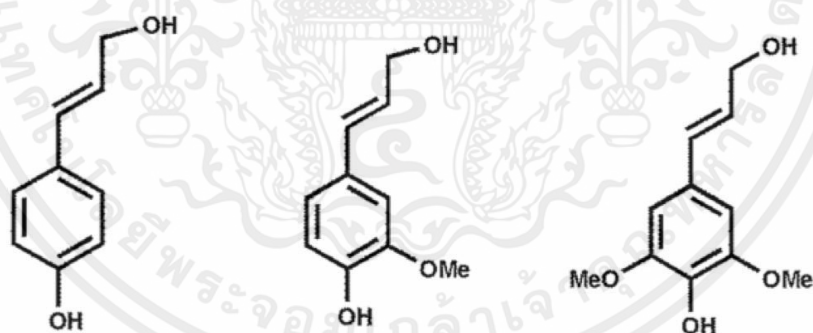


รูปที่ 2.2 ตัวอย่างของพอลิเมอร์ที่ถูกจัดเป็นเฮมิเซลลูโลส (xylan)

เฮมิเซลลูโลสช่วยให้ผนังเซลล์พืชแข็งแรงและมีความยืดหยุ่น และเนื่องจากเฮมิเซลลูโลสเป็นสารประเภท hydrophilic ทำให้สามารถกักน้ำไว้ให้คงอยู่ในเซลล์พืช [3]

2.1.4 ลิกนิน

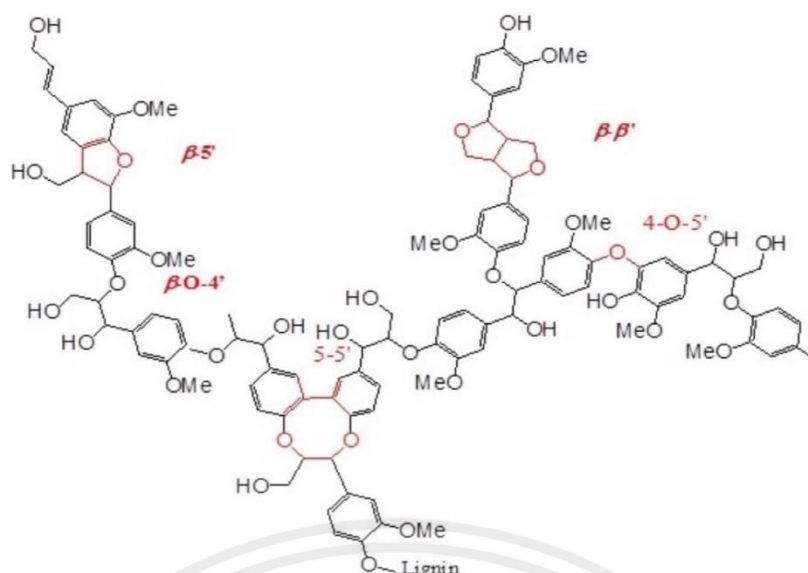
ลิกนินเป็นส่วนประกอบที่สำคัญในพืช อนุพันธ์ของลิกนินแสดงดังรูปที่ 2.3 ได้แก่ p-coumaryl alcohol, coniferyl alcohol, and sinapyl alcohol ซึ่งสารทั้ง 3 ชนิดนี้ สร้างขึ้นจากหมู่ฟีนอลิกไฮดรอกซิล หมูเมทอกซี และโซ่กิ่งโพรพิลที่มีกลุ่มเมทอกซี (OMe)



รูปที่ 2.3 ส่วนประกอบของลิกนินประกอบด้วย 3 ประเภทหลักของ monolignols ได้แก่ p-coumaryl alcohol, coniferyl alcohol, and sinapyl alcohol ตามลำดับ [4]

โครงสร้างระดับมาโครโมเลกุลของลิกนินประกอบด้วย ฟีนิลโพรพานอยด์ 3 หน่วย ที่ทำพันธะเคมีกับ aryl ether (β -O-4'), phenylcoumaran (β -5'), resinol (β - β'), biphenyl ether (4-O-5'), และ dibenzodioxocin (5-5') แสดงดังรูปที่ 2.4

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.4 โครงสร้างระดับมาโครโมเลกุลของลิกนินที่มีพันธะเคมีในโมเลกุลที่แตกต่างกัน (β -O-4', β -5', β - β' , 4-O-5' และ 5-5') [13]

2.2 วิธีการแยกลิกนิน

การแยกลิกนินเป็นวิธีการที่ใช้ในการแยกลิกนินออกจากสารประกอบอื่น ๆ ซึ่งมีหลายวิธี วิธีที่นิยมใช้คือ วิธีกระบวนการทางเคมี เช่น กระบวนการทำเยื่อกระดาษคราฟท์, Klason lignin method และ Organosolv method

2.2.1 Delignification โดยกระบวนการทำเยื่อกระดาษคราฟท์

คราฟท์ลิกนินเป็นอุตสาหกรรมชนิดหนึ่งที่ได้จากกระบวนการทำเยื่อกระดาษคราฟท์หรือกระบวนการทำเยื่อไม้ด้วยโซดาภายใต้สภาวะที่เป็นเบส โดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์และโซเดียมซัลไฟด์เพื่อสกัดลิกนิน ลิกนินที่สกัดได้จะอยู่ในรูปของของเหลวสีดำ (black liquor) และกากของแข็งที่มีเซลลูโลสกับสารประกอบอื่น ๆ ของลิกโนเซลลูโลส ปฏิกิริยาทางเคมีเกิดขึ้นโดย Na^+ จับกับหมู่ฟีนอลิกไฮดรอกซิล (-OH) และหมู่กรดคาร์บอกซิลิก (-COOH) ของลิกนินได้เป็นฟีนอลิกโซเดียม (-CONa) กับหมู่คาร์บอกซิเลทโซเดียม (-COONa) [8] เนื่องจากแอลคาลีนลิกนินละลายในน้ำ ดังนั้นเกลือโซเดียมในของเหลวสีดำจะมีอยู่ 2 รูปแบบ ได้แก่ โซเดียมไฮดรอกไซด์กับโซเดียมคาร์บอเนต

2.2.2 Delignification โดย Klason lignin method

การแยกลิกนินโดยวิธีนี้จะใช้น้ำร้อนหรือกรดแก่ เพื่อทำให้เกิดคาร์โบไฮเดรตไฮโดรไลซิส จากนั้นนำไปเจือจางด้วยน้ำ กรอง ล้าง และอบแห้ง ของแข็งที่เหลือจากกระบวนการจะได้เป็นลิกนิน [6]

2.2.3 Delignification โดย Organosolv method

สารเคมีที่ปราศจากซัลเฟอร์จะถูกใช้ในกระบวนการนี้ตัวทำละลายที่นิยมใช้คือ เอทานอล เมทานอล กรดอะซิติก และกรดฟอร์มิก กระบวนการแยกลิกนินด้วยตัวทำละลายเหล่านี้จะ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ทำที่อุณหภูมิ 170-190 °C ซึ่งเมื่อใช้ตัวทำละลายที่มีจุดเดือดสูงจะทำให้ delignification เกิดได้ดีที่ความดันบรรยากาศ และส่งผลให้พันธะลิกนิน-คาร์โบไฮเดรตส่วนใหญ่ถูกทำลาย ในขณะที่พันธะ β -O-4' มีแนวโน้มที่จะถูกทำลายน้อยกว่า ทำให้โครงสร้างของลิกนินคงรักษาสภาพไว้ได้โดยไม่ถูกทำลายจากตัวทำละลาย นอกจากนี้ กระบวนการนี้มีความเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม เพราะไม่มีสารประกอบกำมะถัน ทำได้ง่าย และเพิ่มมูลค่าให้กับลิกนินได้ [16]

2.3 การเปลี่ยนลิกนินให้เป็นฟีนอลิกมอนอเมอร์

การศึกษาการเปลี่ยนลิกนินใน first-stage และ second-stage ไปเป็นฟีนอลิกมอนอเมอร์จากการเปรียบเทียบเบื้องต้น วิธีการใน one-stage พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะที่ไม่ละลายน้ำบนเป็อนเป็นสารตกค้างใน cellulose-rich ซึ่งจะกีดขวางการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้น การเปลี่ยนลิกนินเป็นฟีนอลิกมอนอเมอร์ใน second-stage จึงได้รับความสนใจ เฮมิเซลลูโลสและลิกนินในผนังเซลล์พืชถูกทำให้เป็นของเหลวด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลลิควิแฟกชันภายใต้สภาวะที่เป็นเบส โดยไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะใน first-stage ของเหลวใน first-stage ถูกนำมาใช้ต่อใน second-stage ด้วยวิธีการ oxidative depolymerization โดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์กับคอปเปอร์ (II) ออกไซด์ และไอร์ออน (III) ซัลเฟต เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จากการศึกษาพบว่าเซลลูโลสในชานอ้อยค่อนข้างบริสุทธิ์นั้นได้มาจากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลลิควิแฟกชันใน first-stage และการทำของเหลวเป็นมอนอเมอร์ฟีนอลิก-แอลดีไฮด์ได้จาก second-stage ด้วยวิธีการ oxidative depolymerization [1]

จากการศึกษาพบว่า เงื่อนไขที่ดีที่สุดในการทำการทดลองนี้ คือ การใช้ลิกนินเหลวที่มีความเข้มข้น 4 %w/v ที่อุณหภูมิ 140 °C ใน first-stage และ second-stage ใช้อุณหภูมิที่ 190 °C จะได้ %yield ของฟีนอลิกมอนอเมอร์สูงที่สุด และมีความเข้มข้น 11.2 wt% และองค์ประกอบของฟีนอลิกมอนอเมอร์ ประกอบไปด้วย hydroxybenzaldehyde and hydroxybenzoic และมีลิกนิน p-type เป็นผลิตภัณฑ์หลัก [22]

2.4 ฟีนอลิกเรซิน

ฟีนอลิกเรซินจัดเป็นพอลิเมอร์สังเคราะห์ที่ผลิตขึ้นในทางการค้าชนิดแรก ผลิตภัณฑ์ขึ้นแรกได้จากปฏิกิริยาระหว่างฟีนอลกับฟอร์มาลดีไฮด์ ซึ่งพบโดย Dr. Baekeland ในปี 1907 ในปัจจุบันวัสดุชนิดนี้ถูกใช้งานอย่างกว้างขวาง เช่น อุปกรณ์ทางไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์ ใช้ในรูปแบบฟิล์ม กาว วัสดุเคลือบผิว ใช้ในงานก่อสร้าง เป็นต้น เนื่องจากมีต้นทุนต่ำ และมีสมบัติทางกลที่ดี ทนความร้อนและสารเคมีได้ดี

หมู่ไฮดรอกซิลของฟีนอลและหมู่เมทิลีนที่อยู่ในโมเลกุลของฟีนอลิกเรซินสามารถออกซิไดซ์ได้โดยง่าย การสลายตัวทางความร้อนจะเกิดขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 250 °C ซึ่งส่งผลโดยตรงต่อสมบัติการทนความร้อน และการทนต่อการเกิดออกซิเดชัน วงเบนซีนในโครงสร้างโมเลกุลของฟีนอลิกเรซิน

จะถูกเชื่อมโยงด้วยหมู่เมทิลีน ทำให้หมู่เบนซีนมีความหนาแน่นสูง การที่โมเลกุลเกาะกันแน่น มีความ
เกาะสูง และความอิสระในการเกิดพันธะต่ำ ทำให้โครงสร้างของผลิตภัณฑ์มีความเหนียวต่ำด้วย

ปัจจัยที่ส่งผลต่อโครงสร้างของฟีนอลิกเรซิน ได้แก่ สัดส่วนโมลของมอนอเมอร์ จำนวนหมู่
ฟังก์ชันของมอนอเมอร์ และประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งมีตัวเร่งปฏิกิริยา 3 ประเภทที่นิยมใช้ในการ
เตรียมฟีนอลิกเรซิน ได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นแอลคาไลน์ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นแอลคาไลน์เอิร์ธ
และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด สำหรับตัวเร่งประเภทแอลคาไลน์ที่นิยมใช้ คือ NaOH ความเข้มข้น
25 wt%, BaOH และสารละลายแอมโมเนีย สำหรับตัวเร่งประเภทออกไซด์ของโลหะแอลคาไลน์เอิร์ธ
ที่นิยมใช้ คือ BaO, MgO, CaO และ ZnO ซึ่งผลของตัวเร่งประเภทออกไซด์ของโลหะแอลคาไลน์
เอิร์ธนั้นมีผลกระทบน้อยกว่าตัวเร่งประเภทแอลคาไลน์ แต่การใช้ตัวเร่งประเภทออกไซด์ของโลหะ
แอลคาไลน์เอิร์ธสามารถใช้ในการเตรียม high-ortho phenol resin ได้ สำหรับตัวเร่งประเภทกรด
นิยมใช้ HCl, H₂CO₃ และกรดอินทรีย์ [24]

กลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่างฟีนอลและฟอร์มัลดีไฮด์เริ่มจากการที่หมู่ไฮดรอกซิลเข้ามาจับ
กับวงเบนซีนในตำแหน่ง ortho- และ para- ซึ่งผลลัพท์ขึ้นอยู่กับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ หากเลือกใช้
ตัวเร่งที่มีฤทธิ์เป็นเบส จะได้รีโซล ในขณะที่การเลือกใช้ตัวเร่งที่มีฤทธิ์เป็นกรดจะได้โนโวแลค [19]

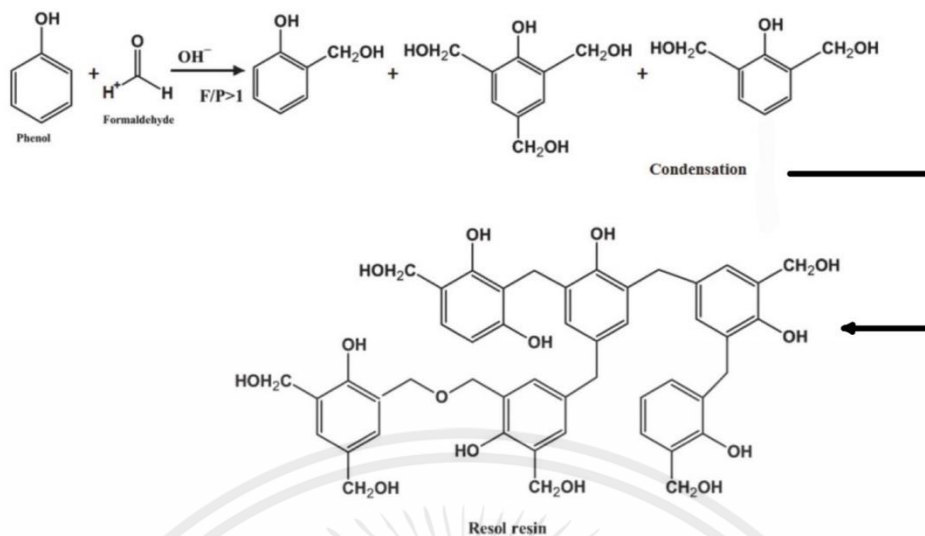
2.4.1 รีโซลเรซิน

ฟีนอลิกเรซินชนิดรีโซลเกิดจากควบแน่นพอลิเมอร์โซลด้วยอัตราส่วนโมลาร์ของ
ฟอร์มัลดีไฮด์ต่อฟีนอลตั้งแต่ 1 หรือมากกว่าโดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาแอลคาไลน์อุณหภูมิที่ 80-100 °C
เป็นเวลา 1 ชั่วโมง อัตราส่วนโมลาร์ทั่วไปคือ 1.1-1.5 รีโซลเรซินเป็นเทอร์โมพลาสติกที่ละลายน้ำได้
กระบวนการสามารถเริ่มจากการให้ความร้อน หลังจากให้ความร้อนโมเลกุลของรีโซลจะใหญ่ขึ้น
เนื่องจากเกิด methylene cross-links และจะได้น้ำเป็นผลพลอยได้

ปฏิกิริยาของรีโซล สามารถแบ่งเป็น 3 ขั้นตอน

1. A-stage หรือ resole
2. B-stage หรือ resitol
3. C-stage หรือ resite

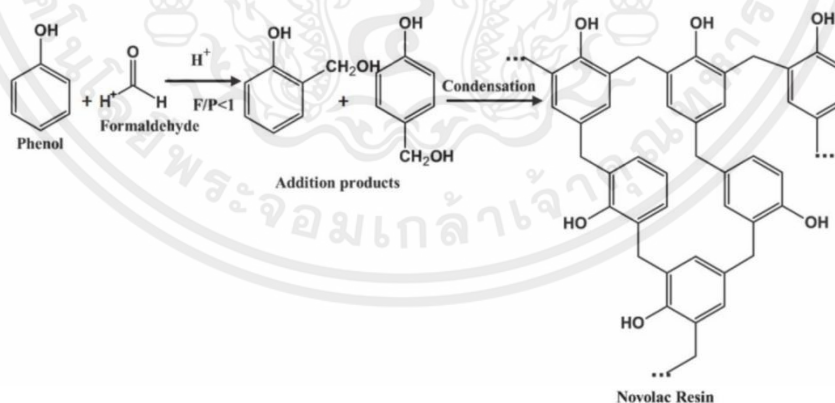
ผลิตภัณฑ์ใน A-stage ส่วนใหญ่เป็นวงเบนซีนที่มีหมู่แอลกอฮอล์ เรซินในช่วงนี้เป็น
เทอร์โมพลาสติกและสามารถละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ได้ ที่ B-stage ระดับของการควบแน่น
และ cross-linking ระหว่างเรซินจะสูงขึ้น เมื่อน้ำหนักโมเลกุลและความหนืดเพิ่มขึ้น และ
ความสามารถในการละลายลดลง ในระหว่างขั้นตอนนี้เรซินหลอมได้เมื่อให้ความร้อน แต่จะแข็งและ
เปราะเมื่อเย็นลง ที่ C-stage ระดับของพอลิเมอร์โซลและ cross-linking นั้นสูงมาก เรซินในระยะ
นี้ไม่สามารถละลายและไม่สามารถซึมผ่านได้ [19]



รูปที่ 2.5 การสังเคราะห์รีโซลเรซิน [21]

2.4.2 โนวอลแคเรซิน

การเกิดพอลิเมอร์ของโนวอลแคเรซิน จะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีฤทธิ์เป็นกรดกรดซัลฟิวริกและกรดออกซาลิกเป็นกรดที่ใช้มากที่สุด อัตราส่วนโมลาร์ของฟอร์มัลดีไฮด์ต่อฟีนอลคือ 0.8 ในขั้นตอน pre-polymerization ปฏิกิริยาทำได้โดยให้ความร้อนกับสารผสมเป็นเวลา 2-4 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 160 °C ได้โครงสร้างที่มีลักษณะคล้ายแก้วซึ่งสามารถถูกทำลาย หรือถูกทำให้โค้งงอได้จาก curing agent



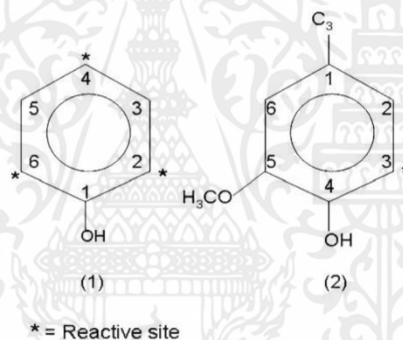
รูปที่ 2.6 การสังเคราะห์โนวอลแคเรซิน [21]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

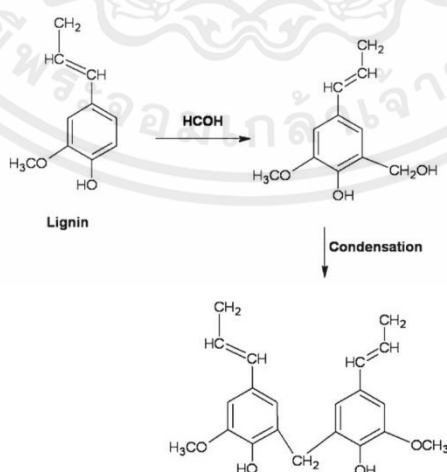
2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.5.1 การแทนที่ของฟีนอลิกมอนอเมอร์ในฟีนอลิกเรซิน

จากการศึกษาของ Nair, et al. สามารถสรุปได้ว่า หน่วย G (guaiacyl-type) เป็นตำแหน่งที่มีศักยภาพในการเกิดพอลิเมอร์เซชันได้ดีที่สุด ฟีนอลและฟอร์มาลดีไฮด์เกิดการควบแน่นในสภาวะที่มีเบส เพื่อสร้าง methylolphenol แสดงดังรูปที่ 2.7 การเกิดปฏิกิริยาในขั้นตอนแรกจะเกิดที่ตำแหน่ง 2-, 4- และ 6- ของวงฟีนอล อันตรกิริยาของหมู่ methylol กับฟีนอลหรือ methylolphenol ในขั้นตอนที่ 2 นั้นทำให้เกิดพอลิเมอร์เส้นตรง จากนั้นจึงจะพัฒนาเป็นโครงสร้างที่แข็งและโครงสร้างที่มีกิ่งมาก สิ่งที่เหมาะสมระหว่างหน่วย G ของลิกนินและฟีนอลเผยให้เห็นว่าลิกนินประเภท G สามารถทำปฏิกิริยากับฟอร์มาลดีไฮด์ได้ และปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นยังเป็นในรูปแบบเดียวกับปฏิกิริยาระหว่างฟีนอลและฟอร์มาลดีไฮด์อีกด้วย ดังแสดงในรูปที่ 2.7 ท้ายที่สุด ตำแหน่งที่ 3- ของลิกนินประเภท G ที่ไม่ได้ทำปฏิกิริยาจะให้ผลลัพธ์ที่มีค่านัยสำคัญเมื่อเทียบกับลิกนินประเภท S ที่มีตำแหน่งที่ 3- และ 5- ทำพันธะอยู่กับหมู่เมทอกซี ซึ่งขัดขวางกระบวนการพอลิเมอร์เซชัน [14]



รูปที่ 2.7 (1) การเกิดปฏิกิริยาในขั้นตอนแรกจะเกิดที่ตำแหน่ง 2-, 4- และ 6- ของวงฟีนอล
(2) โครงสร้างของลิกนินทั่วไปที่มีตำแหน่ง 1 reactive site : ตำแหน่งที่ 3- [14]



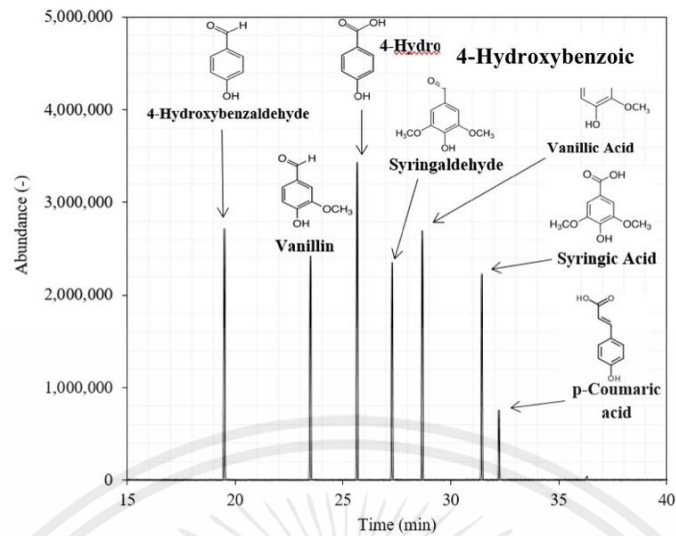
รูปที่ 2.8 การเกิด cross-linking ระหว่างลิกนินกับฟอร์มาลดีไฮด์ [14]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

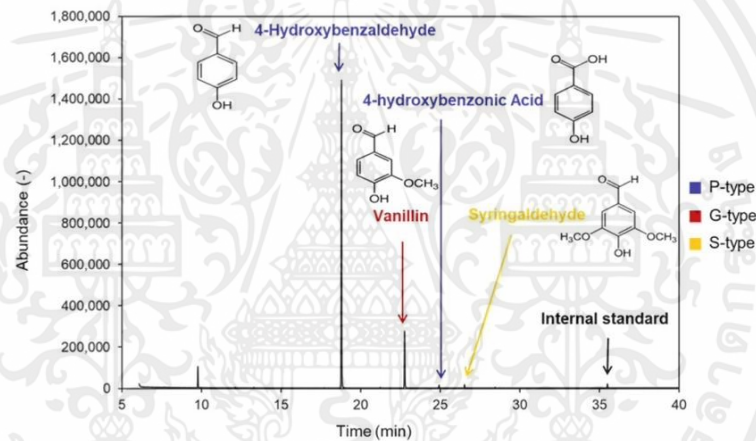
2.5.2 two-stage depolymerization ของลิกนินจากขานอ้อยภายใต้สภาวะที่เป็นเบส

จากการศึกษาของ Youchang and Srimahaprom [27] เป็นการศึกษาเกี่ยวกับการแยกลิกนินออกจากผนังเซลล์ของอ้อยให้ออกมาในรูปของเหลวสีดำ โดยวิธีการทำให้เป็นของเหลวด้วยไฮโดรเทอร์มอลลิควิแฟกชันเงื่อนไขในการทำปฏิกิริยาในการศึกษานี้คือ สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 0.5–12 w/v.% และใช้อุณหภูมิในช่วง 100–210 °C รวมถึงการใช้สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ สารละลายแบริยมไฮดรอกไซด์ สารละลายแคลเซียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้น 4 w/v.% ที่อุณหภูมิ 140 °C ในการศึกษาอิทธิพลของตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทแอลคาไลน์ต่อกระบวนการ depolymerization of sugarcane bagasse lignin ของเหลวที่ได้จากกระบวนการในขั้นตอนแรกจะถูกนำไปใช้ในขั้นตอนถัดไป ภายใต้สภาวะที่เป็นเบส เพื่อเปลี่ยนลิกนินให้กลายเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ โดยการใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์คู่กับคอปเปอร์ (II) ออกไซด์ และไฮรอน (III) ซัลเฟต เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับขั้นตอนนี้ ใช้อุณหภูมิ 210–250 °C ในกรณีที่ใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ และอุณหภูมิ 170–210 °C ในกรณีที่ใช้สารละลายแอลคาไลน์อื่น ๆ ในปฏิกิริยา จากขั้นตอนแรก เงื่อนไขที่เหมาะสมที่สุดในการแยกลิกนินออกจากโครงสร้างของผนังเซลล์พืชของอ้อย คือ การใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้นและอุณหภูมิของกระบวนการดังนี้ (หน่วย w/v.% และ °C) (0.5,210), (1,200), (2,180), (3,160), (4,140), (5,140), (6,130), (8,120), (10,110) และ (12,100) และในขั้นตอนที่สอง ผลผลิตของฟีนอลิกมอนอเมอร์จะได้ค่าความเข้มข้นสูงสุดถึง 10.6–11.5 wt% ที่อุณหภูมิ 180–210 °C โดยการใช้ลิกนินเหลวที่ได้จากขั้นตอนแรก โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 4 w/v.% เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และอุณหภูมิของระบบเป็น 140–180 °C

อ้อยที่ปราศจากสารสกัดจะทำปฏิกิริยากับของเหลวที่ได้จากขั้นตอนแรก โดยใช้เงื่อนไขที่เหมาะสมที่สุดในการแยกลิกนินออกจากโครงสร้างของผนังเซลล์พืชและของเหลวที่ได้จากขั้นตอนแรก ของเหลวที่ได้จากขั้นตอนนี้ จะถูกแยกโดยใช้เอทิลอะซิเตท และทำปฏิกิริยากับ silylate derivatization กับ N,O-bis (trimethylsilyl) trifluoroacetamide และ pyridine ก่อนจะนำไปวิเคราะห์ด้วย GC-MS เพื่อระบุประเภทและปริมาณของสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ที่เกิดขึ้น



รูปที่ 2.9 ตัวอย่างของ GC-MS โครมาโตแกรมของมาตรฐานตัวบ่งชี้ของสารประกอบมอนอเมอร์ [27]



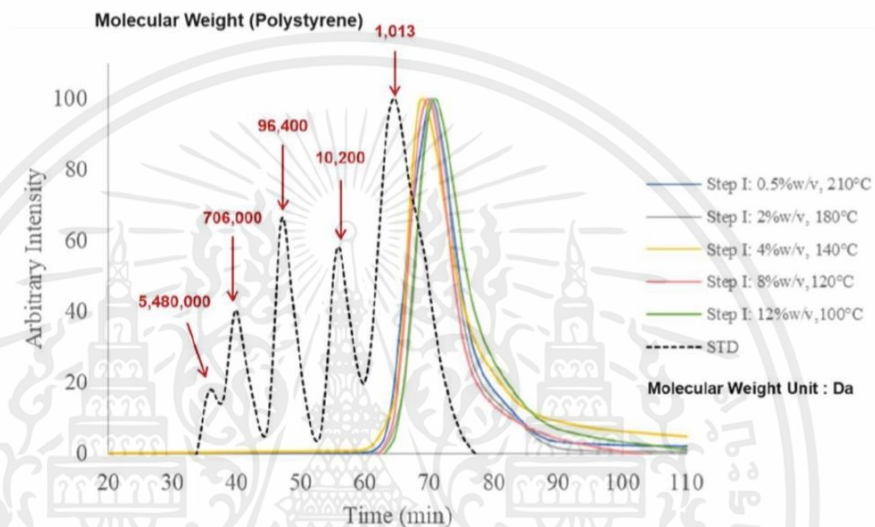
รูปที่ 2.10 โครมาโตแกรมของผลิตภัณฑ์ออกซิเดชันโดยใช้ลิกนินเหลือจาก 1st-stage บำบัดโดยใช้ 4% w/v NaOH ที่ 140 °C และ 2nd-stage ที่ 190 °C เป็นเวลา 30 นาที [27]

จากรูปที่ 2.9 และ 2.10 แสดงผลิตภัณฑ์หลัก 4 ชนิดของฟีนอลิกมอนอเมอร์ ได้แก่ 4-ไฮดรอกซีเบนซาลดีไฮด์, วานิลิน, กรด 4-ไฮดรอกซีเบนโซอิก และไซริงกัลดีไฮด์ ที่จุดสูงสุด 4-ไฮดรอกซีเบนซาลดีไฮด์ และ 4-ไฮดรอกซีเบนโซอิก จะถูกพบว่าเป็นผลิตภัณฑ์หลัก การวิเคราะห์เชิงปริมาณของฟีนอลิกมอนอเมอร์สามารถสรุปได้ว่า ลิกนินจากขั้นตอนที่ 2 ประกอบไปด้วย p-type, g-type และ s-type ที่ความเข้มข้น 9.7, 1.7 และ 0.1 wt% ของมาโครลิกนินตามลำดับ

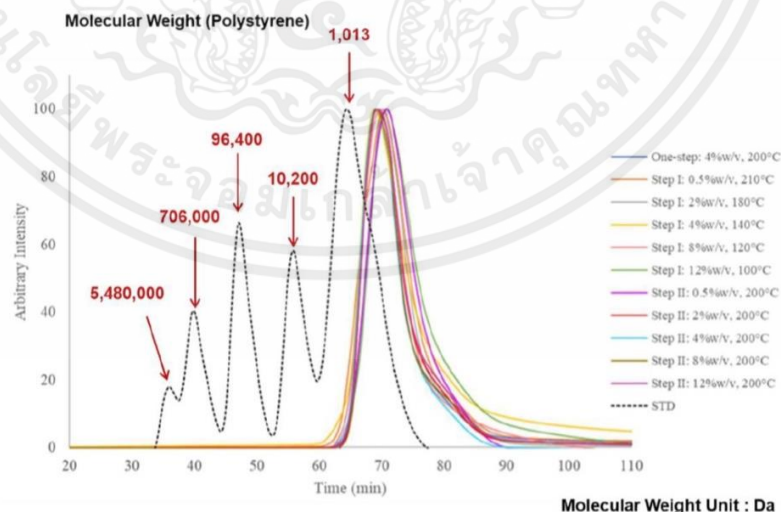
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.5.3 ลักษณะเฉพาะของลิกนินและสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์

จากการศึกษาของ Youchang and Srimahaprom [27] ทำการศึกษามวลโมเลกุลของลิกนินและสารประกอบฟีนอลิกจากกระบวนการ two-stage depolymerization of lignin โดยวิธี GPC chromatogram ผลลัพธ์ที่ได้เป็นดังรูปที่ 2.11 ลิกนินและฟีนอลิกมอนอเมอร์ที่ได้จากกระบวนการแสดงทิศทางเดียวกัน มวลโมเลกุลเฉลี่ยมีค่าต่ำกว่า 1,000 Da อย่างไรก็ตาม มวลโมเลกุลเฉลี่ยจากการศึกษานี้ไม่น่าจะแม่นยำ เนื่องจากการกระจายตัวของมวลโมเลกุลนั้นอยู่นอกเหนือจากช่วงมาตรฐาน 1,013 – 5,480,000 ดังนั้นการคำนวณจึงไม่สามารถเทียบกับมาตรฐานได้



รูปที่ 2.11 การกระจายมวลโมเลกุลของ first-step delignification จากขานอ้อย ลำดับที่ 0.5, 2, 4, 8, และ 12 %w/v NaOH ที่ 210, 180, 140, 120 และ 100°C, ตามลำดับ [27]



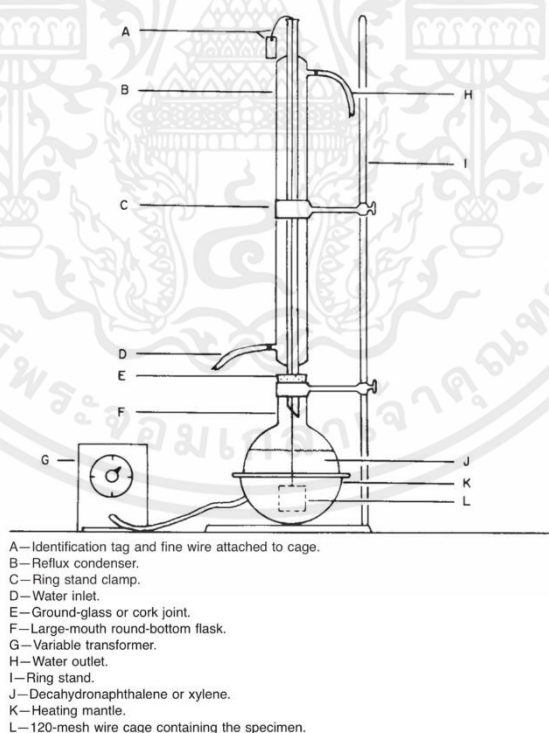
รูปที่ 2.12 การกระจายมวลโมเลกุลของการออกซิเดชันดีพอลิเมอร์ไรเซชัน one-step และ two-step ของลิกนินในสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ [27]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.5.4 วิธีการทดสอบมาตรฐานสำหรับการกำหนดปริมาณเจลและอัตราการบวมตัวของ การเชื่อมขวางของพลาสติกเอทิลีน

ปริมาณเจล (ส่วนที่ไม่ละลายน้ำ) ที่ผลิตในพลาสติกเอทิลีนโดยการเชื่อมขวางสามารถ กำหนดได้โดยการสกัดด้วยตัวทำละลาย เช่น เดคาไฮโดรแนพทาลินหรือไซลีน วิธีการทดสอบการสกัด ดังกล่าวถูกอธิบายไว้ในที่นี้ ใช้ได้กับพลาสติกเอทิลีนเชื่อมขวางที่มีความหนาแน่น

วิธีทดสอบ A ซึ่งสกัดได้สมบูรณ์ที่สุดโดยใช้เวลาน้อยที่สุดจะถูกนำมาพูดถึงในงานวิจัยนี้ โดยวิธีการทดลองคือใช้พลาสติกเอทิลีนจากฉนวนกันความร้อนของลวดที่ขนาดความลึกของชั้น พลาสติกเอทิลีนที่ต่างกันทั้งหมด 6 ชั้น ใช้รีเอเจนท์ คือ เดคาไฮโดรแนพทาลิน จุดเดือด 189-191°C หรือใช้ไซลีน จุดเดือด 138-141°C และใช้สารต้านอนุมูลอิสระ คือ 2,2-เมทิลีน-บิส (4-เมทิล-6-เทอ เทียร์บิวทิลฟีนอล) พลาสติกเอทิลีนจะถูกบดละเอียดและกรองผ่านตะแกรงร่อนเมช 30 และใส่ผง พลาสติกเอทิลีนลงในผ้าสแตนเลสทรงสี่เหลี่ยมจัตุรัสขนาด 40x40 มิลลิเมตร ทำการชั่งน้ำหนัก ผ้าสแตนเลสและผงพลาสติกเอทิลีน จากนั้นจุ่มลงในขวดก้นกลมขนาด 500 มิลลิลิตร ที่ใส่ตัวทำ ละลายเดคาไฮโดรแนพทาลินหรือไซลีน และละลายสารต้านอนุมูลอิสระ 1 wt% ของตัวทำละลาย ประกอบอุปกรณ์ดังรูปที่ 2.13



รูปที่ 2.13 อุปกรณ์สำหรับการสกัด

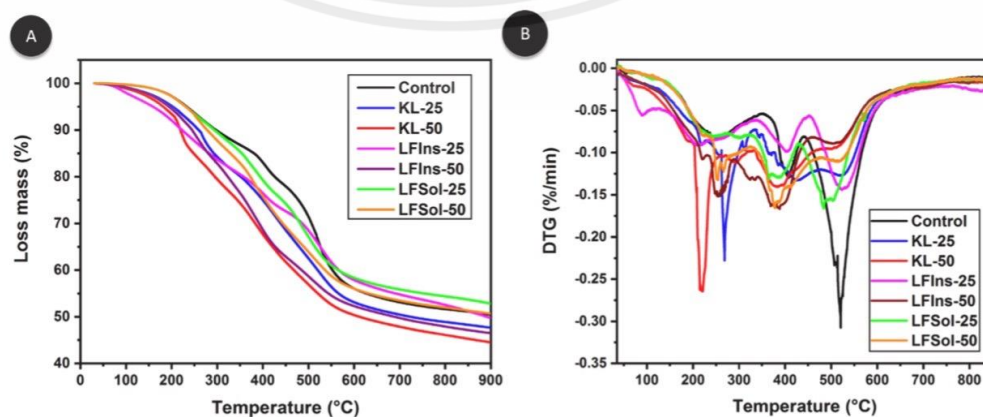
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ทำการต้มให้ความร้อนจนเดือดและควบแน่นเป็นที่น่าสนใจ ใช้เวลาต้มเป็นเวลา 6 ชั่วโมง สำหรับการใส่เดคาไฮโดรแนพทาลิน และใช้เวลาต้มเป็นเวลา 12 ชั่วโมง สำหรับการใส่ไซลีน หลังจากทำปฏิกิริยาเสร็จสิ้นทำการอบแห้งที่อุณหภูมิ 150 °C ซึ่งน้ำหนักและคำนวณ ได้ผลลัพธ์ร้อยละการสกัด ตัวอย่างที่ 1, 2, 3, 4, 5 และ 6 คือ 19.57, 20.57, 18.59, 18.97, 10.71 และ 14.09 ตามลำดับ [2]

2.5.5 การเลือกแทนอัตราส่วนของกราฟท์ลิกนินเพื่อแทนที่ฟินอลในการสังเคราะห์

ฟินอลิกเรซิน: ความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติและโครงสร้าง

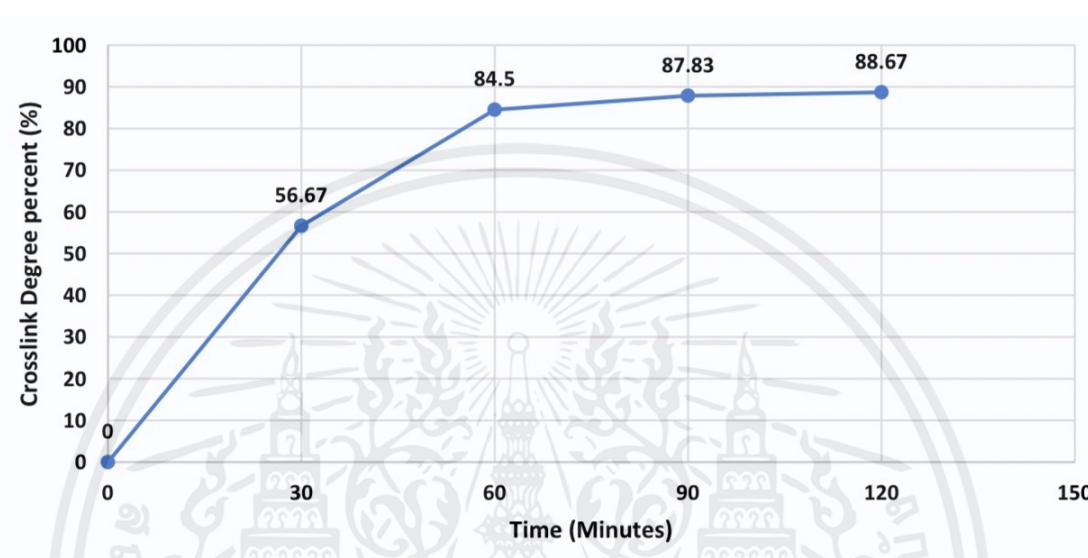
จากการศึกษาของ Jessica S. Rodrigues [9] ได้ทำการสังเคราะห์ฟินอลิกเรซินโดยจะนำลิกนินมาแทนที่ฟินอลเนื่องจากลิกนินมีโครงสร้างที่คล้ายคลึงกับฟินอล โดยทำการสังเคราะห์เรซินทั้งหมด 3 ชนิด คือ ฟินอลิกเรซิน ลิกนินฟินอลฟอร์มัลดีไฮด์เรซินที่ใช้กราฟท์ลิกนินเชิงพาณิชย์ (KL) และลิกนินฟินอลฟอร์มัลดีไฮด์เรซินที่ใช้ลิกนินที่สกัดมาจากไม้ยูคาลิปตัส ในขั้นตอนการสกัดลิกนินจากไม้ยูคาลิปตัส ลิกนินจะถูกแยกด้วยเอทิลอะซิเตทจะได้ลิกนินแยกชั้นออกเป็น 2 ส่วน คือ ส่วนที่ละลายในเอทิลอะซิเตท (LFSol) และส่วนที่ไม่ละลายในเอทิลอะซิเตท (LFIns) โดยใช้ลิกนินแทนที่ ฟินอลที่ 25% และ 50% โดยมวล ในขั้นตอนการสังเคราะห์จะใช้ขวดก้นกลมสามคอขนาด 250 มิลลิลิตร ใส่ฟินอลประมาณ 6 กรัม โซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.3 กรัม (5 wt% ของฟินอล) และฟอร์มัลดีไฮด์ 9.5 มิลลิลิตร (ความเข้มข้น 37 wt%) ที่ติดตั้งเครื่องกวนสารและให้ความร้อนคอนเดนเซอร์ เทอร์โมมิเตอร์ และอ่างกรีนเซอร์ริน ใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาประมาณ 80 °C เป็นเวลา 20 นาที จากนั้นนำไปวิเคราะห์องค์ประกอบ ปริมาณกลุ่มฟังก์ชัน และสมบัติทางความร้อน จากผลชี้ให้เห็นว่า LFSol แสดงความแข็งแรงในการยึดเกาะ อุณหภูมิการเปลี่ยนผ่านของแก้ว และความเสถียรทาง ความร้อนด้วยค่าที่ใกล้เคียงกับฟินอลิกเรซิน ความเป็นเนื้อเดียวกันของลิกนินฟินอลฟอร์มัลดีไฮด์ เรซินที่ใช้ลิกนินจาก LFSol ที่การแทนที่ฟินอล 25% ส่งผลให้มีสมบัติคล้ายกับฟินอลิกเรซินที่เป็นตัวควบคุม



รูปที่ 2.14 TGA และ DTG ของเรซิน: ตัวควบคุม, KL-25, KL-50, LFIns-25, LFIns-50, LFSol-25 และ LFSol-50 เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.5.6 โฟมฉนวนกันความร้อนจากลิกนินฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์เรซิน

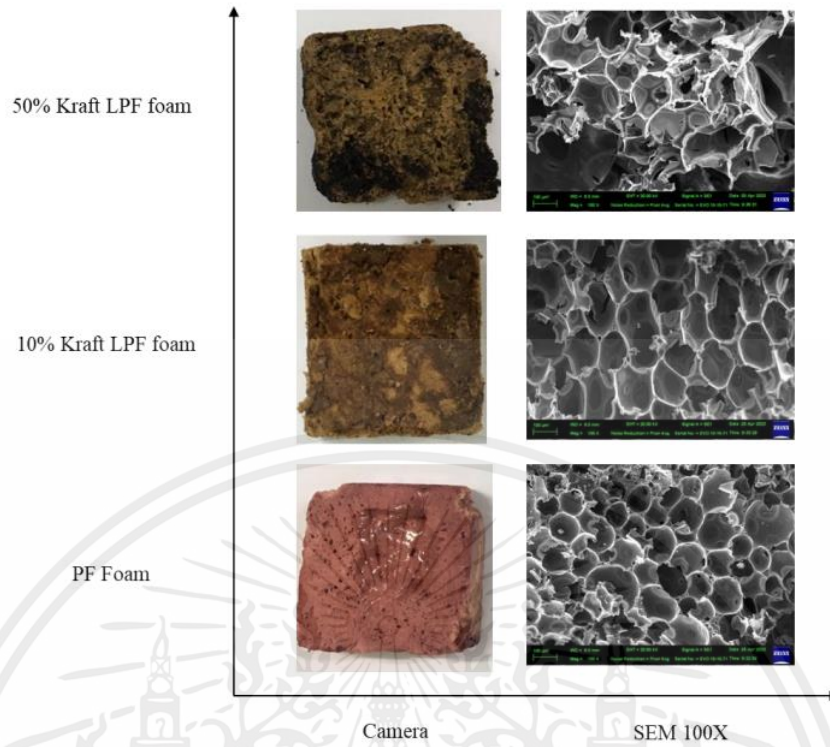
จากงานวิจัยของ R. Jiraphat และ W. Pornthep [10] ได้มีศึกษาหาเวลาในการทำปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันที่เหมาะสมโดยทำการทดลองสังเคราะห์ฟีนอลิกเรซินที่เวลา 30, 60, 90 และ 120 นาที พบว่าที่เวลา 60 นาที เป็นเวลาที่เหมาะสมที่สุดในกระบวนการทำพอลิเมอร์ไรเซชัน



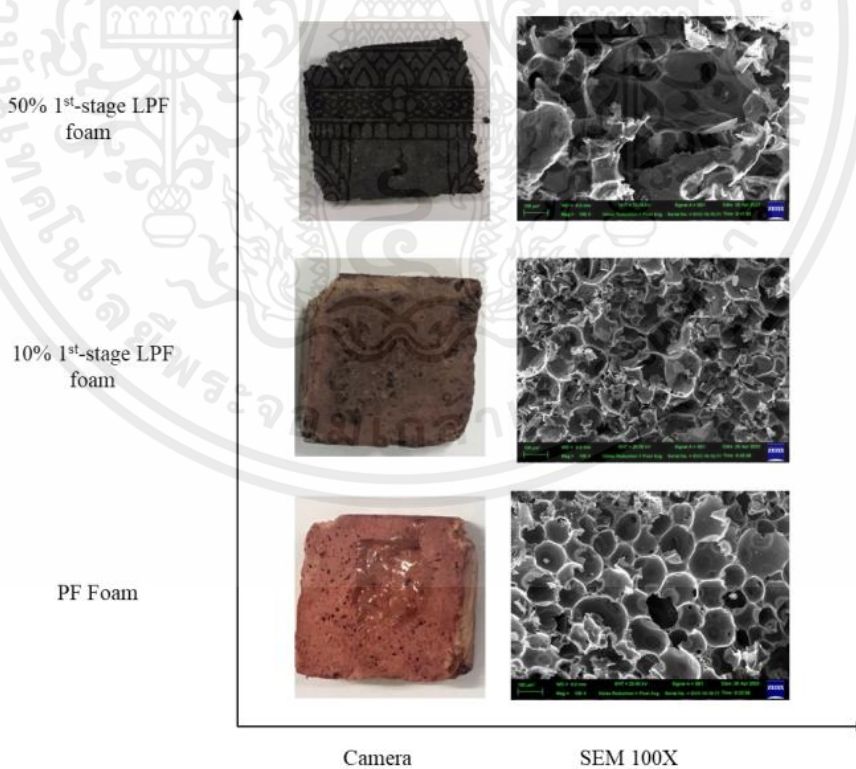
รูปที่ 2.15 ร้อยละระดับการเชื่อมขวางของการสังเคราะห์ฟีนอลิกเรซิน ณ เวลาต่าง ๆ

จากรูปที่ 2.15 จะเห็นได้ว่าที่เวลา 60 นาที ร้อยละระดับการเชื่อมขวางสูงถึง 84.5 ซึ่งเมื่อเพิ่มเวลาทำปฏิกิริยานานขึ้น ร้อยละระดับการเชื่อมขวางไม่ได้สูงขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ สรุปได้ว่าที่เวลา 60 นาที เป็นเวลาที่เหมาะสมที่สุดในการสังเคราะห์ฟีนอลิกเรซิน

จากนั้นได้ทำการศึกษาโดยสกัดลิกนินจากชานอ้อยนำมาแทนที่ฟีนอลในการสังเคราะห์ลิกนินฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์เรซิน โดยใช้ลิกนินจากคราฟท์ลิกนินเชิงพาณิชย์ และลิกนินจาก first-stage กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลลิกวิแฟกชันกับลิกนินจาก two-stage ดีพอลิเมอร์ไรเซชัน หนึ่งในการใช้งานของฟีนอลิกเรซินคือการนำไปทำเป็นโฟมฉนวนกันความร้อน โดยวิเคราะห์ผลจากคุณสมบัติเชิงกายภาพ สันฐานวิทยาและการนำความร้อนของโฟมเรซินจะถูกสังเคราะห์ขึ้นและนำไปขึ้นรูปโฟมโดยใช้อัตราส่วนการแทนที่ลิกนินที่ 10% และ 50%

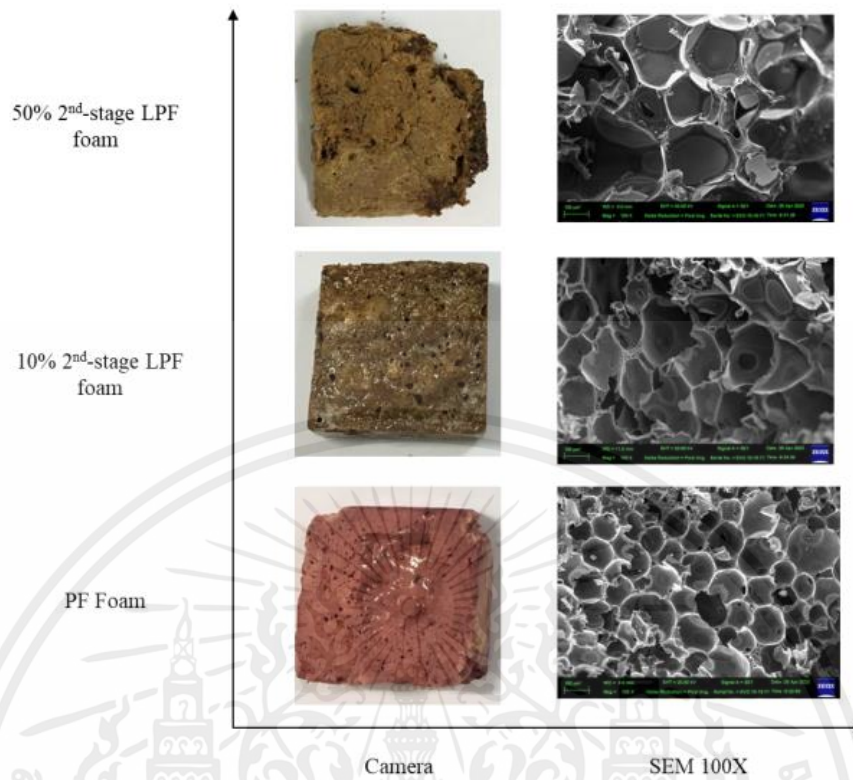


รูปที่ 2.16 ภาพ SEM ของ PF foam, 10% Kraft LPF foam และ 50% Kraft LPF foam

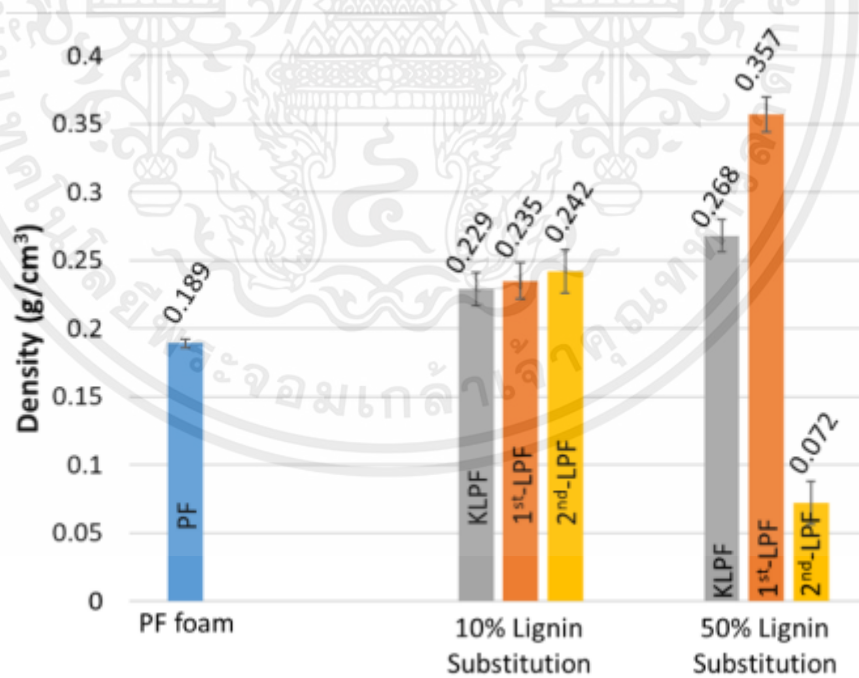


รูปที่ 2.17 ภาพ SEM ของ PF foam, 10% 1st-stage LPF foam และ 50% 1st-stage LPF foam

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

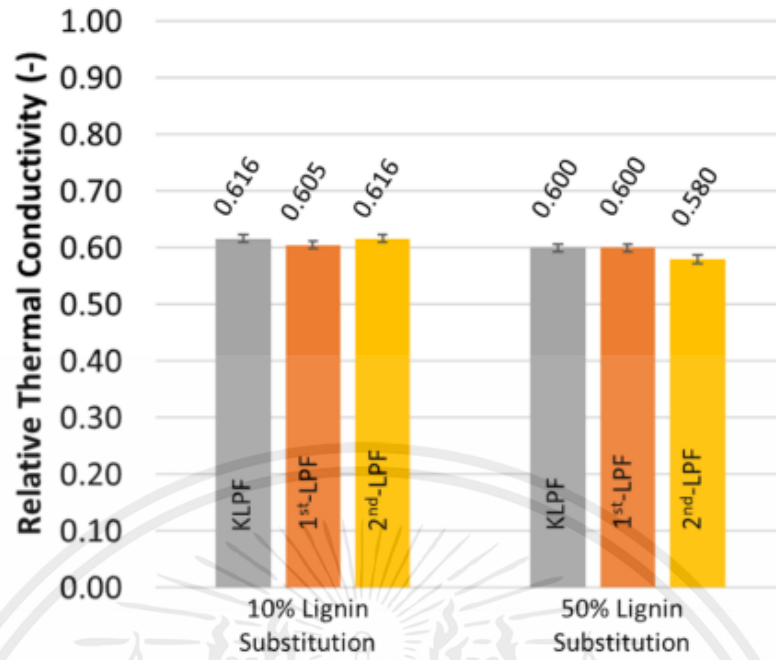


รูปที่ 2.18 ภาพ SEM ของ PF foam, 10% 2nd-stage LPF foam และ 50% 2nd-stage LPF foam



รูปที่ 2.19 ความหนาแน่นของ PF foam และ LPF foams

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.20 ค่าการนำความร้อนของ PF foam และ LPF foams

ผลลัพธ์ที่ได้แสดงให้เห็นถึงแนวโน้มที่ดีขึ้นเมื่อแทนที่ฟีนอลด้วยลิกนิน ขนาดเส้นผ่าน-
ศูนย์กลางรูพรุนและความหนาแน่นของโฟมเพิ่มขึ้นเมื่อแทนที่ฟีนอลด้วยลิกนิน นอกจากนี้ หลังจากมี
การแทนที่ของลิกนินแล้วการลดลงอย่างเห็นได้ชัดของค่าการนำความร้อนโดยที่จำนวนที่ใส่เพิ่ม
ไม่ส่งผลมากนัก ผลลัพธ์ที่ได้สนับสนุนความเป็นไปได้ของการแทนที่ลิกนินในฉนวนกันความร้อน
ฟีนอลิกโฟม

บทที่ 3

วิธีการดำเนินการ

3.1 การทำให้ขานอ้อยเป็นของเหลวด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลลิควิแฟกชัน

การนำขานอ้อยเข้าไปอบในตู้อบเพื่อทำให้เป็นของเหลว จากนั้นทำการแยกกลีทินออกจากลิกโนเซลลูโลสโดยดำเนินการภายใต้สภาวะที่เป็นเบส ซึ่งสภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาคือการใช้ 4 %w/v ของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์และอุณหภูมิประมาณ 140 °C

3.1.1 วัสดุและสารเคมี

1. ขานอ้อยที่ผ่านการอบแห้ง
2. สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 4 %w/v
3. แก๊สไนโตรเจนความบริสุทธิ์ 99.99 wt%

3.1.2 อุปกรณ์

1. เครื่องปฏิกรณ์ Autoclave Parr ที่ความจุ 1.5 L
2. ตัวกรองสุญญากาศ
3. กระจาดกรอง (PTFE membrane, 0.45 μm)
4. ปิเปตแก้วปริมาตร 1 mL
5. อ่างน้ำเย็น

3.1.3 ขั้นตอนการทดลอง

1. ใส่ขานอ้อยที่ปราศจากสารสกัด 20 g ลงในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์
2. เติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 1 L ลงในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ ชั้นฝาเครื่องปฏิกรณ์ให้แน่นแล้วอัดแรงดันด้วยแก๊สไนโตรเจนที่ 2.5 MPa และตรวจสอบการรั่วไหล
3. ติดตั้งเครื่องปฏิกรณ์ Autoclave เข้ากับเครื่องทำความร้อนและบอร์ดควบคุม ตั้งค่าอุณหภูมิที่ 140 °C และเปิดระบบ
4. ปลดปล่อยให้เครื่องทำปฏิกิริยา 30 นาที จากนั้นทำการลดอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์โดยการนำไปแช่ในอ่างน้ำเย็นเป็นเวลา 30 นาที

3.2 การสกัดสารประกอบลิกนิน

3.2.1 วัสดุและสารเคมี

1. ของเหลวจากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลลิควิแฟกชัน
2. กรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 72 wt%
3. เอทิลอะซิเตท

3.2.2 อุปกรณ์

1. ปิเปตแก้วปริมาตร 1 mL
2. ปิเปตปาสเตอร์
3. หลอดทดลองปริมาตร 5 mL

3.2.3 ขั้นตอนการทดลอง

1. ทำการกรองของเหลวจากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลลิควิแฟกชันโดยใช้ตัวกรองสุญญากาศ
2. ทำสารที่ผ่านการกรองให้เป็นกลางด้วยกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 72 wt%
3. ใส่ของเหลวที่ถูกรวายเป็นกลาง 200 mL ลงในกรวยแยก
4. เติมเอทิลอะซิเตท 15 mL ลงในกรวยแยก
5. ชั่นกรวยแยกให้แน่นแล้วเขย่าด้วยมือ จากนั้นปล่อยให้สารละลายและอะซิเตทตกตะกอนแยกชั้น
6. รอให้ลิกนินแพร่เข้าสู่ชั้นเอทิลอะซิเตทและเปิดวาล์วเพื่อนำสารละลายสีเหลืองออกจากกรวยแยก
7. เก็บชั้นเอทิลอะซิเตทลงในปิ๊กเกอร์และปล่อยให้แห้งในเครื่องดูดควัน
8. เมื่อลิกนินและเกลือตกผลึกให้ทำการบดให้เป็นผง
9. ละลายผงในน้ำแล้วเทลงในหลอดปั่นแยก
10. ตั้งค่าความเร็วรอบที่ 8000 rpm และกดเริ่ม เมื่อเสร็จสิ้นให้นำสารละลายออกและวัดค่า pH ด้วย pH indicator ใส่น้ำเข้าไปในหลอดและทำซ้ำ 8-13 ครั้ง
11. หลังจากทำซ้ำแล้ว ให้นำน้ำออกและคงไว้ที่ระดับต่ำเพื่อให้แน่ใจว่ามีลิกนินอยู่และกวนส่วนที่เหลือให้กลายเป็นของแข็งแขวนลอย แล้วเทใส่ปิ๊กเกอร์ จากนั้นปล่อยให้แห้งในเครื่องดูดควัน

3.3 การสังเคราะห์ฟีนอลิกเรซิน

สำหรับการสังเคราะห์ฟีนอลิกเรซิน (PF) ขึ้นอยู่กับอัตราส่วนโมลาร์ของฟีนอลต่อฟอร์มัลดีไฮด์ และชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา การวิจัยในครั้งนี้เลือกที่จะสังเคราะห์เรซินชนิดรีโซลด้วยอัตราส่วน P/F ฟีนอลต่อฟอร์มัลดีไฮด์ เป็น 1:2 และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเบส เนื่องจากเรซินชนิด รีโซลมีการใช้งานที่หลากหลายกว่าเมื่อเทียบกับเรซินชนิดโนโวแลค และहार้อยละการสูญเสียน้ำหนักหลังจากทำปฏิกิริยา

3.3.1 วัสดุและสารเคมี

1. ฟีนอล AG 99.6%
2. สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 10%w/v
3. สารละลายฟอร์มัลดีไฮด์ความเข้มข้น 37 wt%

3.3.2 อุปกรณ์

1. ขวดก้นกลมสามคอปริมาตร 250 mL และรีฟลักซ์คอนเดนเซอร์
2. เทอร์โมมิเตอร์
3. เครื่องกวนสารละลายและให้ความร้อนและแท่งแม่เหล็กกวนสาร
4. ชุดขาตั้งและแคลมป์
5. ปีกเกอร์
6. ไมโครปิเปต

3.3.3 ขั้นตอนการทดลอง

1. ชั่งน้ำหนักขวดก้นกลมสามคอและบันทึก
2. ใส่สารละลายฟอร์มัลดีไฮด์ความเข้มข้น 37 wt% 9.8 mL และฟีนอล 6.20 g ลงในขวดก้นกลมสามคอ
3. หยดสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 2.4 mL ลงในขวดก้นกลมสามคอ
4. ชั่งน้ำหนักขวดก้นกลมสามคอพร้อมกับสารทั้ง 3 ชนิดและบันทึก
5. ตั้งอ่างน้ำมันวางบนเครื่องกวนสารละลายและให้ความร้อน
6. ประกอบชุดขาตั้งและแคลมป์เข้ากับขวดก้นกลมสามคอ ใส่แท่งแม่เหล็กกวนสารลงในขวดก้นกลมสามคอ และวางบนอ่างน้ำมัน รักษาอุณหภูมิไว้ที่ 80-90 °C เป็นเวลา 30 นาที
7. เทผลิตภัณฑ์ออกจากขวดก้นกลมลงในปีกเกอร์และเทลงแม่พิมพ์ ชั่งน้ำหนักและบันทึก
8. ทำซ้ำอีก 3 ตัวอย่างโดยใช้เวลาทำปฏิกิริยา ณ เวลาต่าง ๆ คือ 60, 90 และ 120 นาที ตามลำดับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.4 การสังเคราะห์ลิกนินฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์เรซิน

ในการสังเคราะห์ลิกนินฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์เรซิน ขั้นตอนและอุปกรณ์ที่ใช้จะคล้ายกับการสังเคราะห์ฟีนอลิกเรซิน แต่มีความแตกต่างของการแทนที่ฟีนอลกับลิกนิน โดยจะใส่คราฟท์ลิกนินและใส่ลิกนินที่ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลลิควิแฟกชันและหาร้อยละการสูญเสียน้ำหนักหลังจากทำปฏิกิริยา

3.4.1 วัสดุและสารเคมี

1. ฟีนอล AG 99.6%
2. สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 10%w/v
3. สารละลายฟอร์มาลดีไฮด์ความเข้มข้น 37 wt%
4. ลิกนินที่ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลลิควิแฟกชัน
5. คราฟท์ลิกนิน (Lignin, Alkali Commercial grade)

3.4.2 อุปกรณ์

1. ขวดก้นกลมสามคอปริมาตร 250 mL และรีฟลักซ์คอนเดนเซอร์
2. เทอร์โมมิเตอร์
3. เครื่องกวนสารละลายและให้ความร้อนและแท่งแม่เหล็กกวนสาร
4. ชุดขาตั้งและแคลมป์
5. ปีกเกอร์
6. ไมโครปิเปต

3.4.3 ขั้นตอนการทดลอง

1. ชั่งน้ำหนักขวดก้นกลมสามคอและบันทึก
2. ใส่สารละลายฟอร์มาลดีไฮด์ความเข้มข้น 37 wt% 9.8 mL แทนที่ฟีนอลกับลิกนิน โดยจะใส่คราฟท์ลิกนินแทนที่ฟีนอลที่ 10, 20, 30, 40 และ 50 wt% ตามลำดับ และใส่ลิกนินที่ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลลิควิแฟกชันที่ 10 และ 30 wt% ลงในขวดก้นกลมสามคอ
3. หยดสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 2.4 mL ลงในขวดก้นกลมสามคอ
4. ชั่งน้ำหนักขวดก้นกลมสามคอพร้อมกับสารทั้ง 3 ชนิดและบันทึก
5. ตั้งอ่างน้ำมันวางบนเครื่องกวนสารละลายและให้ความร้อน
6. ประกอบชุดขาตั้งและแคลมป์เข้ากับขวดก้นกลมสามคอ ใส่แท่งแม่เหล็กกวนสารลงในขวดก้นกลมสามคอ และวางบนอ่างน้ำมัน รักษาอุณหภูมิไว้ที่ 80-90 °C เป็นเวลา 30 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

7. เทพลีทภัณฑ์ออกจากขวดก้นกลมลงในบีกเกอร์และเทลงแม่พิมพ์ ชั่งน้ำหนักและบันทึก
8. ทำซ้ำอีก 3 ตัวอย่างโดยใช้เวลาทำปฏิกิริยา ณ เวลาต่าง ๆ คือ 60, 90 และ 120 นาที ตามลำดับ

3.5 การตรวจสอบร้อยละระดับการเชื่อมขวาง (cross-linking degree)

ของฟีนอลิกเรซินและลิกนินฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์เรซิน

การทดลองเพื่อตรวจสอบร้อยละระดับการเชื่อมขวาง (cross-linking degree) ดำเนินการตามวิธีทดสอบมาตรฐาน ASTM D2765 สำหรับการหาปริมาณเจลและอัตราส่วนการขยายตัวและการเชื่อมติดของพลาสติก เพื่อศึกษาเวลาที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาของฟีนอลิกเรซิน และในส่วนของลิกนินฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์เรซิน จะมีขั้นตอนและอุปกรณ์ที่ใช้เหมือนกับการตรวจสอบร้อยละระดับการเชื่อมขวางของฟีนอลิกเรซิน

3.5.1 วัสดุและสารเคมี

1. กรดนิโคตินิก (วิตามินบี 3) ใช้เป็นสารต้านอนุมูลอิสระ
2. ไซลีน AG จุดเดือด 138-141 °C

3.5.2 อุปกรณ์

1. ขวดก้นกลมปริมาตร 250 mL
2. เตาทลุมให้ความร้อน
3. รีฟลักซ์คอนเดนเซอร์
4. ชุดขาตั้งและแคลมป์
5. ตู้อบ

3.5.3 ขั้นตอนการทดลอง

1. นำฟีนอลิกเรซินและลิกนินฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์เรซิน เข้าอบในตู้อบเพื่ออบเรซินให้เป็นพลาสติกแข็งเป็นเวลา 1 วัน
2. ชั่งน้ำหนักของสารตัวอย่าง (W_1)
3. ประกอบอุปกรณ์ดังแสดงในรูปที่ 3.1
4. ละลายสารต้านอนุมูลอิสระ 1.5 g (1 wt% ของไซลีน) ในไซลีน เพื่อยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาอื่นของสารตัวอย่าง แล้วใส่ลงในขวดก้นกลม
5. ปรับรีฟลักซ์ของไซลีนในอุปกรณ์ ปล่อยให้ทำปฏิกิริยา 10 ชั่วโมง

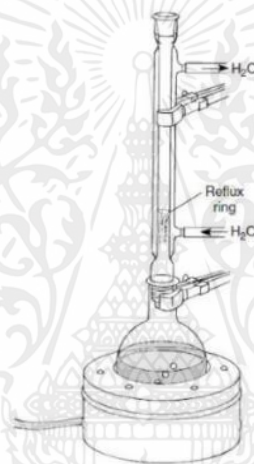
6. นำสารตัวอย่างออกจากขวดกั้นกลมเข้าตุ๋นแห้ง เพื่อให้โซลินที่เหลือในสารตัวอย่างแห้ง ที่อุณหภูมิ 150°C เป็นเวลา 1 คืน
7. ชั่งน้ำหนักของสารตัวอย่าง (W_2)

3.5.4 การคำนวณร้อยละระดับการเชื่อมขวาง (cross-linking degree)

$$\text{ร้อยละระดับการเชื่อมขวาง} = \frac{W_2}{W_1} \times 100 \%$$

เมื่อ W_1 คือ น้ำหนักของสารตัวอย่างที่ผ่านการอบก่อนรีฟลักซ์

W_2 คือ น้ำหนักของสารตัวอย่างที่ผ่านการอบหลังรีฟลักซ์



รูปที่ 3.1 อุปกรณ์รีฟลักซ์และเตาหลุมให้ความร้อน

3.6 การควบคุมผลในกระบวนการผลิตพีนอลิกเรซินและลิกนินพีนอลฟอร์มาลดีไฮด์เรซิน

การควบคุมผลในกระบวนการผลิตพีนอลิกเรซินและลิกนินพีนอลฟอร์มาลดีไฮด์เรซิน เพื่อศึกษาพฤติกรรมการสูญเสียของน้ำหนักในแต่ละขั้นตอนของกระบวนการผลิตพีนอลิกเรซินและลิกนินพีนอลฟอร์มาลดีไฮด์เรซิน โดยจะแบ่งเป็น 3 ขั้นตอน คือ

1. ขั้นตอนการทำปฏิกิริยาสังเคราะห์เรซิน
2. ขั้นตอนการอบเป็นของแข็ง
3. ขั้นตอนการสกัดด้วยโซลิน

โดยจะนำข้อมูลของพีนอลิกเรซินและลิกนินพีนอลฟอร์มาลดีไฮด์เรซิน ร้อยละการแทนที่ลิกนินที่ 10 และ 30 โดยมวล มาเปรียบเทียบซึ่งมีสูตรการคำนวณและตัวแปรดังนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

M_1 คือ น้ำหนักก่อนทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน (กรัม)

M_2 คือ น้ำหนักหลังทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน (กรัม)

M_3 คือ น้ำหนักหลังอบเป็นของแข็ง (กรัม)

M_4 คือ น้ำหนักหลังสกัดด้วยไซลีน (กรัม)

3.6.1 การคำนวณการสูญเสียน้ำหนักทั้ง 3 ขั้นตอน

1. ขั้นตอนการทำปฏิกิริยาสังเคราะห์เรซิน

$$\Delta_1 \text{ (กรัม)} = M_1 - M_2$$

2. ขั้นตอนการอบเป็นของแข็ง

$$\Delta_2 \text{ (กรัม)} = M_2 - M_3$$

3. ขั้นตอนการสกัดด้วยไซลีน

$$\Delta_3 \text{ (กรัม)} = M_3 - M_4$$

3.6.2 การคำนวณร้อยละการสูญเสียน้ำหนัก (%mass loss)

$$\text{ร้อยละการสูญเสียน้ำหนัก} = \frac{\text{น้ำหนักของสารตัวอย่างทั้งหมด} - \text{น้ำหนักของสารตัวอย่างที่เหลือ (กรัม)}}{\text{น้ำหนักของสารตัวอย่างทั้งหมด (กรัม)}} \times 100 \%$$

3.6.3 การคำนวณร้อยละผลได้ (%yield)

$$\text{ร้อยละผลได้} = \frac{\text{น้ำหนักของผลผลิตที่ได้ (กรัม)}}{\text{น้ำหนักของสารที่ใส่เริ่มต้น (กรัม)}} \times 100 \%$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

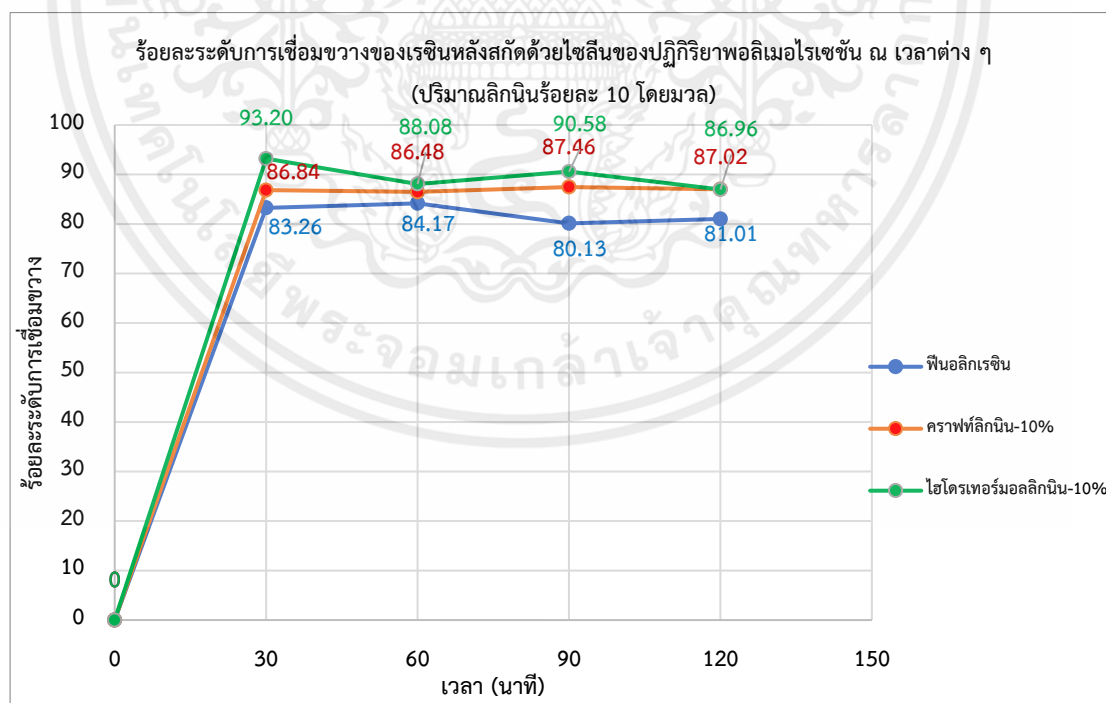
บทที่ 4

ผลการดำเนินงาน

บทนี้จะกล่าวถึงผลลัพธ์ที่ได้เกี่ยวกับการสังเคราะห์ฟีนอลิกเรซิน และลิกนินฟีนอล-ฟอร์มัลดีไฮด์เรซินโดยใช้กราฟท์ลิกนิน กับลิกนินที่ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลลิควิแพกชัน โดยมีข้อมูล คือ 1. การตรวจสอบร้อยละระดับการเชื่อมขวาง 2. การควบคุมในกระบวนการผลิตฟีนอลิกเรซินและลิกนินฟีนอลฟอร์มัลดีไฮด์เรซิน

4.1 การตรวจสอบร้อยละระดับการเชื่อมขวาง (cross-linking degree)

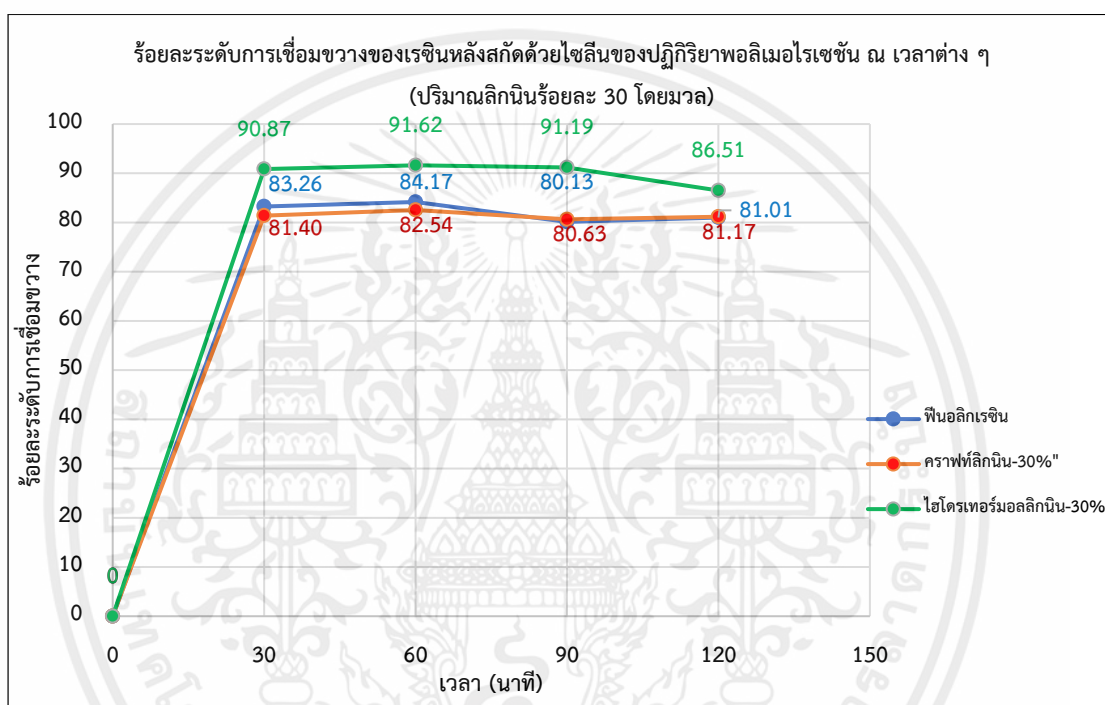
การสังเคราะห์ฟีนอลิกเรซินและลิกนินฟีนอลฟอร์มัลดีไฮด์เรซินโดยใช้เวลาทำปฏิกิริยาที่ต่างกันที่เวลา 30, 60, 90 และ 120 นาที หลังจากอบเป็นของแข็ง จากนั้นนำปรับรีฟลักซ์ด้วยไซลีน ตามมาตรฐาน ASTM D2765 เพื่อสกัดส่วนที่ทำปฏิกิริยาไม่สมบูรณ์ออกจากของแข็ง บันทึกผลหาร้อยละระดับการเชื่อมขวาง เพื่อประมาณความสมบูรณ์ของปฏิกิริยาและจะสามารถหาเวลาในการทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันที่เหมาะสมได้ แสดงดังรูปที่ 4.3 เพื่อแสดงให้เห็นว่าเวลาในการทำปฏิกิริยาส่งผลต่อปฏิกิริยาของพอลิเมอไรเซชัน



รูปที่ 4.1 ร้อยละระดับการเชื่อมขวางของเรซินหลังสกัดด้วยไซลีนของปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน ณ เวลาต่าง ๆ (ปริมาณลิกนินร้อยละ 10 โดยมวล)

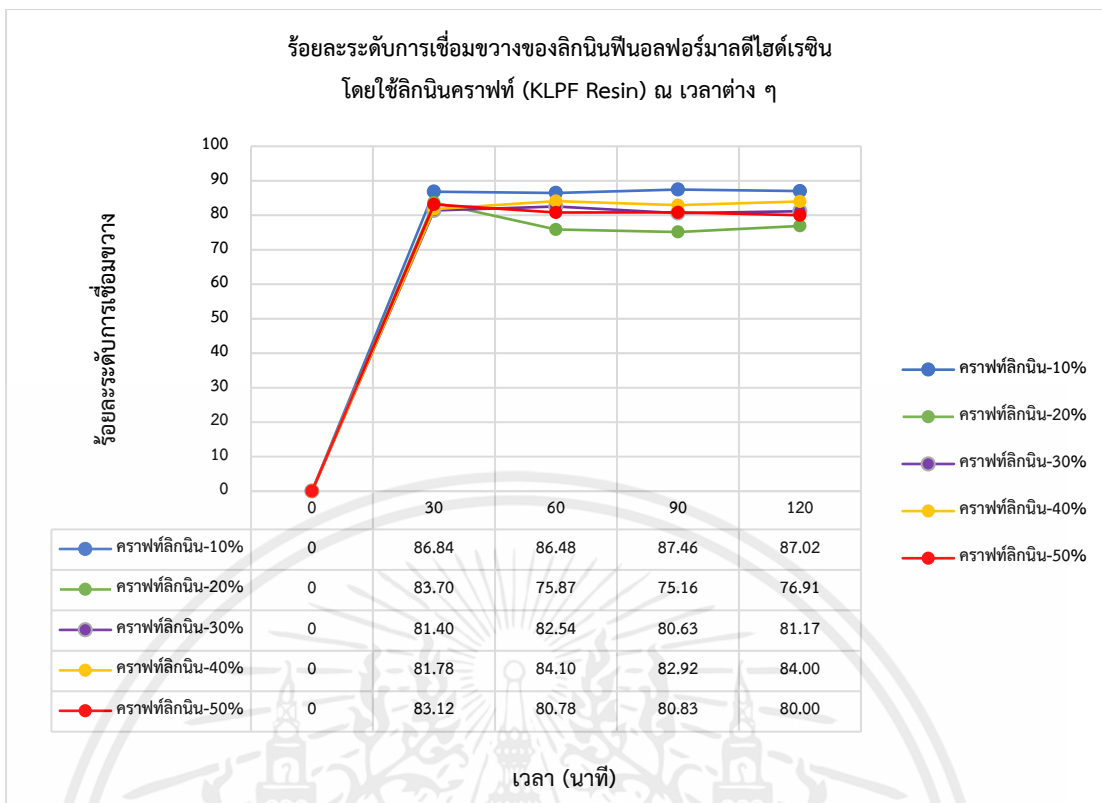
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 4.1 แสดงให้เห็นถึงร้อยละระดับการเชื่อมขวางของเรซินหลังสกัดด้วยไซลีนของปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน ณ เวลาต่าง ๆ (ปริมาณลิกนินร้อยละ 10 โดยมวล) ร้อยละระดับการเชื่อมขวางที่สูงแสดงให้เห็นว่าที่เวลาทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันนั้น ๆ มีค่าการสูญเสียมวลของเรซินน้อย แสดงว่าที่เวลานั้น ๆ ทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันได้สมบูรณ์ดีกว่าที่เวลาอื่น ๆ จากรูป 4.1 แสดงให้เห็นว่าที่เวลา 30 นาที มีร้อยละระดับการเชื่อมขวางของเรซินสูงที่สุดที่ 93.20 และจากกราฟแสดงให้เห็นถึงแนวโน้มที่ลดลง เมื่อใช้เวลาทำปฏิกิริยานานขึ้น สรุปได้ว่าที่เวลา 30 นาที เพียงพอและเป็นเวลาที่เหมาะสมในการสังเคราะห์เรซินเนื่องจากการสูญเสียมวลของเรซินน้อยที่สุด



รูปที่ 4.2 ร้อยละระดับการเชื่อมขวางของเรซินหลังสกัดด้วยไซลีนของปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน ณ เวลาต่าง ๆ (ปริมาณลิกนินร้อยละ 30 โดยมวล)

จากรูปที่ 4.2 แสดงให้เห็นถึงร้อยละระดับการเชื่อมขวางของเรซินหลังสกัดด้วยไซลีนของปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน ณ เวลาต่าง ๆ (ปริมาณลิกนินร้อยละ 30 โดยมวล) จากรูปแสดงให้เห็นว่าที่เวลา 30 นาที มีร้อยละระดับการเชื่อมขวางของเรซินสูงที่สุดที่ 90.87 และจากกราฟแสดงให้เห็นถึงแนวโน้มที่ลดลง เมื่อใช้เวลาทำปฏิกิริยานานขึ้น ซึ่งคล้ายกับการแทนที่ลิกนินร้อยละ 10 โดยมวล แต่จากกราฟแสดงให้เห็นว่าเมื่อแทนที่พีนอลด้วยลิกนินมากขึ้นจะมีแนวโน้มทำให้ระดับการเชื่อมขวางลดลง



รูปที่ 4.3 ร้อยละระดับการเชื่อมขวางของลิกนินฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์เรซินโดยใช้คราฟท์ลิกนิน (KLPF Resin) ณ เวลาต่าง ๆ

จากรูปที่ 4.3 แสดงให้เห็นถึงร้อยละระดับการเชื่อมขวางของลิกนินฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์เรซินโดยใช้คราฟท์ลิกนิน (KLPF Resin) หลังสกัดด้วยไซลีน ของปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน ณ เวลาต่าง ๆ (ปริมาณลิกนินร้อยละ 10-50 โดยมวล) จากรูปแสดงให้เห็นว่าที่เวลา 30 นาที แทนที่ลิกนินร้อยละ 10 โดยมวล มีร้อยละระดับการเชื่อมขวางของเรซินสูงที่สุดที่ 86.64 และจากกราฟมีข้อมูลและแนวโน้มที่คล้ายกับรูปที่ 4.1 และรูปที่ 4.2

4.2 การควบคุมในกระบวนการผลิตฟีนอลิกเรซินและลิกนินฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์เรซิน

การการควบคุมในกระบวนการผลิตฟีนอลิกเรซินและลิกนินฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์เรซิน เพื่อศึกษาพฤติกรรมการสูญเสียของน้ำหนักในแต่ละขั้นตอนของกระบวนการผลิตฟีนอลิกเรซินและลิกนินฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์เรซิน โดยจะแบ่งเป็น 3 ขั้นตอน คือ 1. ขั้นตอนการทำปฏิกิริยาสังเคราะห์เรซิน 2. ขั้นตอนการอบเป็นของแข็ง 3. ขั้นตอนการสกัดด้วยไซลีน โดยจะนำข้อมูลของฟีนอลิกเรซินและลิกนินฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์เรซิน ร้อยละการแทนที่ลิกนินที่ 10 และ 30 โดยมวล มาเปรียบเทียบ

จากตารางที่ 4.1 ในขั้นตอนการทำปฏิกิริยาสังเคราะห์เรซิน ร้อยละการสูญเสียน้ำหนักของฟีนอลิกเรซินมากกว่าลิกนินฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์เรซิน ซึ่งคาดว่าน้ำที่เปื้อนผลพลอยได้ของการทำปฏิกิริยาและม็อด์ประกอบที่ระเหยได้ เกิดการระเหยระหว่างทำปฏิกิริยาทำให้สูญเสียน้ำหนักในขั้นตอนนี้ ในขั้นตอนการอบเป็นของแข็ง ร้อยละการสูญเสียน้ำหนักของลิกนินฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์เรซินมากกว่าฟีนอลิกเรซิน คาดว่าน้ำที่เปื้อนผลพลอยได้ มีสารประกอบที่ระเหยได้และมีฟีนอลกับฟอร์มาลดีไฮด์ที่ทำปฏิกิริยาไม่สมบูรณ์ เกิดการระเหยระหว่างอบทำให้สูญเสียน้ำหนักในขั้นตอนนี้ และในขั้นตอนการสกัดด้วยไซลีน ร้อยละการสูญเสียน้ำหนักของฟีนอลิกเรซินมากกว่าลิกนินฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์เรซิน คาดว่าสารประกอบที่ไม่ทำปฏิกิริยาและเป็นสารไม่ระเหยถูกไซลีนสกัดออกจากของแข็งเรซิน ทำให้สูญเสียน้ำหนักในขั้นตอนนี้

ร้อยละผลได้ทั้งกระบวนการผลิตของฟีนอลิกเรซินและลิกนินฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์เรซินจากกราฟที่ลิกนินมีร้อยละผลได้มากกว่าลิกนินฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์เรซินจากไฮโดรเทอร์มอลลิควิแฟกชันที่สกัดจากชานอ้อย คาดว่าลิกนินจากไฮโดรเทอร์มอลลิควิแฟกชันที่สกัดจากชานอ้อยได้นั้นมีขนาดโมเลกุลของลิกนินที่ใหญ่กว่ากราฟที่ลิกนิน ทำให้การทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันไม่สมบูรณ์มากพอเมื่อเทียบกับ ฟีนอลิกเรซินและลิกนินฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์เรซินจากกราฟที่ลิกนินที่มีขนาดโมเลกุลของลิกนินที่ เล็กกว่า ส่งผลให้มีร้อยละผลได้ที่น้อย แสดงดังตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 การควบคุมมวลในกระบวนการผลิตฟีนอลิกเรซินและลิกนินฟีนอลฟอร์มัลดีไฮด์เรซิน

เรซิน			เวลา (นาที)	M ₁ (กรัม)	Δ1 (กรัม)	ร้อยละการสูญเสีย น้ำหนัก	M ₂ (กรัม)	Δ2 (กรัม)	ร้อยละการสูญเสีย น้ำหนัก	M ₃ (กรัม)	Δ3 (กรัม)	ร้อยละการสูญเสีย น้ำหนัก	M ₄ (กรัม)	ร้อยละ ผลได้
ฟีนอลิก			30	19.18	2.65	13.81	16.53	7.25	43.85	9.28	1.55	16.74	7.73	40.30
			60	19.13	1.39	7.27	17.74	8.25	46.49	9.49	1.50	15.83	7.99	41.76
			90	19.41	1.56	8.03	17.85	7.96	44.60	9.89	1.97	19.94	7.92	40.79
			120	19.21	2.13	11.08	17.08	7.52	44.03	9.56	1.81	18.99	7.74	40.32
ลิกนินฟีนอล ฟอร์มัลดีไฮด์	คราฟท์ลิกนิน	10%	30	18.96	1.06	5.56	17.91	8.66	48.36	9.25	1.22	13.16	8.03	42.35
			60	19.23	1.03	5.36	18.20	8.63	47.44	9.56	1.29	13.52	8.27	43.02
			90	19.28	1.88	9.75	17.40	7.92	45.51	9.48	1.19	12.54	8.29	43.01
			120	19.38	1.12	5.80	18.25	8.77	48.02	9.49	1.23	12.99	8.25	42.60
		30%	30	19.27	0.85	4.41	18.42	8.85	48.03	9.57	1.78	18.60	7.79	40.44
			60	19.20	1.49	7.75	17.71	8.12	45.85	9.59	1.67	17.46	7.92	41.23
			90	19.11	0.89	4.63	18.22	8.96	49.18	9.26	1.79	19.37	7.47	39.08
			120	18.99	1.83	9.65	17.16	7.41	43.15	9.76	1.84	18.83	7.92	41.69
	ไฮโดรเทอร์- มอลลิควิแพกซ์	10%	30	18.72	1.03	5.50	17.69	9.86	55.74	7.83	0.53	6.80	7.30	38.98
			60	19.01	1.02	5.38	17.99	9.50	52.80	8.49	1.01	11.92	7.48	39.34
			90	18.99	1.05	5.55	17.94	9.34	52.05	8.60	0.81	9.42	7.79	41.02
			120	19.20	0.79	4.10	18.41	9.61	52.18	8.80	1.15	13.04	7.65	39.88
		30%	30	19.02	1.61	8.47	17.40	10.49	60.28	6.91	0.63	9.13	6.28	33.03
			60	19.17	1.37	7.13	17.80	10.46	58.76	7.34	0.62	8.38	6.72	35.09
			90	19.08	1.79	9.35	17.30	9.69	55.99	7.61	0.67	8.81	6.94	36.37
			120	19.22	1.30	6.74	17.93	9.66	53.86	8.27	1.12	13.49	7.15	37.22

* M₁ คือ น้ำหนักก่อนทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน, M₂ คือ น้ำหนักหลังทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน, M₃ คือ น้ำหนักหลังอบเป็นของแข็ง, M₄ คือ น้ำหนักหลังสกัดด้วยไซลีน

บทที่ 5

สรุปผลการศึกษาและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการศึกษา

วัตถุประสงค์ของการวิจัยนี้ คือ เพื่อศึกษาอิทธิพลของชนิดและปริมาณของลิกนินต่อการสังเคราะห์ลิกนินฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์เรซิน โดยใช้คราฟท์ลิกนิน และลิกนินจากชานอ้อย ที่มีผลต่อเวลาในการทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันที่เหมาะสม และจะสามารถหาเวลาในการทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันที่เหมาะสมได้ของฟีนอลิกเรซิน (PF Resin) ลิกนินฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์เรซินจากคราฟท์ลิกนิน (KLPF Resin) และลิกนินจากชานอ้อยที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลลิควิแพกชัน (HLLPF Resin) แทนที่ฟีนอลด้วยลิกนินโดยนำลิกนินที่ได้จากคราฟท์ลิกนินแทนที่ร้อยละ 10, 20, 30, 40 และ 50 โดยมวล และลิกนินที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลลิควิแพกชัน แทนที่ร้อยละ 10 และ 30 โดยมวล

ลิกนินสามารถแทนที่ฟีนอลในการสังเคราะห์ลิกนินฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์เรซิน จากผลการทดลอง แสดงให้เห็นว่าที่เวลา 30 นาที มีร้อยละระดับการเชื่อมขวางของเรซินสูงที่สุดที่ 93.20 และจากกราฟแสดงให้เห็นถึงแนวโน้มที่ลดลง เมื่อใช้เวลาทำปฏิกิริยานานขึ้น สรุปได้ว่าที่เวลา 30 นาทีเพียงพอและเป็นเวลาที่เหมาะสมในการสังเคราะห์เรซิน และเมื่อใช้ลิกนินแทนที่ฟีนอลปริมาณมากขึ้นส่งผลให้ร้อยละผลได้ของมวลเรซินน้อยลง

จากการดูลมมวลสารในกระบวนการสังเคราะห์เรซินที่ศึกษา พบว่าพฤติกรรมการสูญเสียน้ำหนักในแต่ละขั้นตอนมีความแตกต่างกัน โดยร้อยละการสูญเสียน้ำหนักของฟีนอลิกเรซินมีค่ามากกว่าของลิกนินฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์เรซินในขั้นตอนการทำปฏิกิริยาสังเคราะห์เรซิน ซึ่งคาดว่าเนื่องมาจากการระเหยของฟีนอลระหว่างทำปฏิกิริยา ในส่วนของขั้นตอนการอบเรซินเป็นของแข็ง ร้อยละการสูญเสียน้ำหนักของลิกนินฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์เรซินมีค่ามากกว่าฟีนอลิกเรซิน คาดว่าเกิดจากสารตั้งต้นที่ทำปฏิกิริยาไม่สมบูรณ์และสารประกอบอื่นที่ระเหยได้ รวมทั้งน้ำที่เป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้จากขั้นตอนการสังเคราะห์เรซิน และในขั้นตอนการสกัดด้วยไซลีน พบว่าร้อยละการสูญเสียน้ำหนักของฟีนอลิกเรซินมากกว่าลิกนินฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์เรซิน คาดว่าเกิดจากสารประกอบที่ไม่ทำปฏิกิริยาและระเหยยาก จึงต้องสกัดออกจากเรซินของแข็งด้วยไซลีน

5.2 ข้อเสนอแนะ

ควรดำเนินการทดลองในการแทนที่ลิกนินจาก Second-stage ดีพอลิเมอไรเซชันของลิกนินเหลวให้เป็นฟีนอลิกมอนอเมอร์เนื่องจากลิกนินมีขนาดโมเลกุลที่เล็กกว่า อาจทำให้ระดับการเชื่อมขวางเกิดขึ้นดีกว่า และการเกิดพอลิเมอไรเซชันอาจสมบูรณ์กว่า

บรรณานุกรม

- [1] Anantkijthamrong, A. (2016). Conversion of Lignin to Phenolic Monomers under Alkaline Conditions by using Hydrogen Peroxide with Copper (II) Oxide and Iron (III) Sulfate Catalysts.
- [2] ASTM D2765. Standard Test Methods for Determination of Gel Content and Swell Ratio of Crosslinked Ethylene Plastic.
- [3] B. Kamm, M. Gerhardt, G. Dautzenberg. (2013). Catalytic Processes of Lignocellulosic Feedstock Conversion for Production of Furfural, Levulinic Acid, and Formic Acid-Based Fuel Components. In *New and Future Developments in Catalysis* (pp. 91-113). Elsevier.
- [4] Caihong, W., Xiaowei, P., & Yejun, H. (2021). Depolymerization and conversion of lignin to value-added bioproducts by microbial and enzymatic catalysis. *Biotechnology for Biofuels*, 14-84.
- [5] Daothong, P., & Yingsirisit, N. (2021). Synthesis of bioplastic from lignin of sugarcane bagasse.
- [6] G. Calvo-Flores, F., A. Dobado, J., Isac-Garcia, J., & J. Martin-Martinez, F. (2015). What is Lignin? In *Lignin and Lignans as Renewable Raw Materials* (pp. 11- 41). John Wiley & Sons, Ltd.
- [7] Grishechko, L. I., Amaral-Labat, G., Szczurek, A., Fierro, V., Kuznetsov, B. N., & Celzard, A. (2018) . Lignin-phenol-formaldehyde aerogels and cryogels. *Microporous and Mesoporous Materials*, 19-29.
- [8] Guo, D.-l., Wu, S.-b., Liu, B., Yin, X.-l., & Yang, Q. (2012). Catalytic effects of NaOH and Na₂CO₃ additives on alkali lignin pyrolysis and gasification. *Applied Energy*, 22-30.
- [9] Jessica S. Rodrigues. (2023). Selection of kraft lignin fraction as a partial substitute for phenol in synthesis of phenolic resin: Structure-property correlation.

- [10] Jiraphat R., Pornthep W. (2022). Thermal Insulation Foam from Lignin-Phenol-Formaldehyde Resin.
- [11] Li, X., Wang, Z., & Tsai, T. (2016). One-step in situ synthesis of a novel α -zirconium phosphate/graphene oxide hybrid and its application in phenolic foam with enhanced mechanical strength, flame retardancy and thermal stability. *RSC Advances*, 74903-74912.
- [12] Mougel, C., Garnier, T., Cassagnau, P., & Sintès-Zydowicz, N. (2019). Phenolic foams: A review of mechanical properties, fire resistance and new trends in phenol substitution. *Polymer*, 86-117.
- [13] Naseem, A., Tabasum, S., Zia, K. M., Zuber, M., Ali, M., & Noreen, A. (2016). Lignin-derivatives based polymers, blends and composites: A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 296-313.
- [14] Nasir, M., Ibrahim, M., Zakaria, N., Sipaut, C. S., Sulaiman, O., & Hashim, R. (2011). Chemical and thermal properties of lignins from oil palm biomass as a substitute for phenol in a phenol formaldehyde resin production. *Carbohydrate Polymers*, 112-119.
- [15] Nunes, C. S., & Kunamneni, A. (2018). Laccases—properties and applications. In *Enzymes in Human and Animal Nutrition* (pp. 133-161). Academic Press.
- [16] O. V. Arapova, A. V. Chistyakov, M. V. Tsodikov, I. I. Moiseev . (2020). Lignin as a Renewable Resource of Hydrocarbon Products and Energy Carriers (A Review). *Petroleum Chemistry*, 227-243.
- [17] Office of the Cane and Sugar Board. (2021). Situation Report of Sugarcane Planting: Production year 2020/2021. Office of the Cane and Sugar Board.
- [18] Pfungen, L. (2015). Lignin phenol formaldehyde wood adhesives.
- [19] Pizzi, A., & Ibeh, C. C. (2014). Phenol-Formaldehydes. In *Handbook of Thermoset Plastics (Third Edition) (pp. 13-44) . William Andrew Applied Science Publishers.*

- [20] Prasara-A, J., Gweewala, S. H., Silalertruksa, T., Pongpat, P., & Sawaengsak, W. (2019) . Environmental and social life cycle assessment to enhance sustainability of sugarcane-based products in Thailand. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 1447-1458.
- [21] Sarika, P. R., Nancarrow, P., Khansaheb, A., & Ibrahim, T. (2020). Bio-Based Alternatives to Phenol and Formaldehyde for the Production of Resins. *Polymers*.
- [22] Srichan, T. (2020) . Optimization of Two-step Lignin Depolymerization from Sugarcane Bagasse to Phenolic Monomer Compounds under Alkaline Conditions.
- [23] Takeichi, T., & Furukawa, N. (2012). Epoxy resins and phenol-formaldehyde resins. In A. S. Abd-El-Aziz, H. Abe, Y. Abe, V. Abetz, T. W. Abraham, D. Achten, . . . A. Avgeropoulos, *Polymer Science: A Comprehensive Reference* (pp. 723-751).
- [24] Tang, K., Zhang, A., Ge, T., Liu, X., Tang, X., & Li, Y. (2020). Research progress on modification of phenolic resin. *Materials Today Communications*.
- [25] V.Karpe, A. (2015). Biodegradation of winery biomass wastes by developing a symbiotic multi-fungal consortium.
- [26] Yang, W., Jiao, L., Wang, X., Wu, W., Lian, H., & Dai, H. (2020). Formaldehyde-free self-polymerization of lignin-derived monomers for synthesis of renewable phenolic resin. *International Journal of Biological Macromolecules*.
- [27] Youchang, J., & Srimahaprom, P. (2021). Two-step Depolymerization of Sugarcane Bagasse Lignin under Alkaline Conditions.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ก

ข้อมูลผลการทดลอง

ตารางที่ ก.1 แสดงผลการสูญเสียน้ำหนักของฟีนอลิกเรซิน (PF Resin) หลังจากการทำปฏิกิริยา ณ เวลาต่าง ๆ

Reaction times (Minutes)	น้ำหนักก่อนทำปฏิกิริยา	น้ำหนักหลังทำปฏิกิริยา	ร้อยละการสูญเสีย น้ำหนัก
30	19.17700	16.52900	13.80821
60	19.13400	17.74300	7.26978
90	19.41200	17.85300	8.03111
120	19.20600	17.07800	11.07987

ตารางที่ ก.2 แสดงผลการสูญเสียน้ำหนักของฟีนอลิกเรซิน (PF Resin) หลังจากอบเป็นของแข็ง ณ เวลาต่าง ๆ

Reaction times (Minutes)	น้ำหนักก่อนอบ	น้ำหนักหลังอบ	ร้อยละการสูญเสีย น้ำหนัก
30	16.09600	9.28100	42.33971
60	17.20900	9.49400	44.83119
90	17.26800	9.89100	42.72064
120	15.92000	9.55800	39.96231

ตารางที่ ก.3 แสดงผลการตรวจสอบหาค่าระดับการเชื่อมขวาง (cross-linking degree) ของฟีนอลิกเรซิน ณ เวลาต่าง ๆ

Reaction times (Minutes)	น้ำหนักก่อนเข้า Reflux (W_1)	น้ำหนักหลังเข้า Reflux (W_2)	Crosslinking Degree (%)
30	0.73788	0.61437	83.26151
60	0.61090	0.51420	84.17090
90	0.66392	0.53151	80.13237
120	0.73536	0.59575	81.01474

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ก.4 แสดงผลการสูญเสียน้ำหนักของลิกนินฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์เรซินโดยใช้คราฟท์ลิกนิน (KLPF Resin) หลังจากทำปฏิกิริยา ร้อยละการแทนที่ลิกนินที่ 10 และ 30 โดยมวล ณ เวลาต่าง ๆ

ร้อยละการแทนที่ลิกนิน	Reaction times (Minutes)	น้ำหนักก่อนทำปฏิกิริยา	น้ำหนักหลังทำปฏิกิริยา	ร้อยละการสูญเสียน้ำหนัก
10	30	18.72400	17.69400	5.50096
	60	19.01300	17.99100	5.37527
	90	18.99100	17.93700	5.55000
	120	19.19600	18.40900	4.09981
30	30	19.01500	17.40400	14.90000
	60	19.16700	17.80000	7.13205
	90	19.08300	17.29800	9.35388
	120	19.22100	17.92500	15.75300

ตารางที่ ก.5 แสดงผลการสูญเสียน้ำหนักของลิกนินฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์เรซินโดยใช้คราฟท์ลิกนิน (KLPF Resin) หลังจากอบเป็นของแข็ง ร้อยละการแทนที่ลิกนินที่ 10 และ 30 โดยมวล ณ เวลาต่าง ๆ

ร้อยละการแทนที่ลิกนิน	Reaction times (Minutes)	น้ำหนักก่อนทำปฏิกิริยา	น้ำหนักหลังทำปฏิกิริยา	ร้อยละการสูญเสียน้ำหนัก
10	30	18.72400	17.69400	5.50096
	60	19.01300	17.99100	5.37527
	90	18.99100	17.93700	5.55000
	120	19.19600	18.40900	4.09981
30	30	19.01500	17.40400	14.90000
	60	19.16700	17.80000	7.13205
	90	19.08300	17.29800	9.35388
	120	19.22100	17.92500	15.75300

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ก.6 แสดงผลการตรวจสอบหาระดับการเชื่อมขวาง (cross-linking degree) ของลิกนินฟีนอล-ฟอร์มาลดีไฮด์เรซินโดยใช้คราฟท์ลิกนิน (KLPF Resin) ร้อยละการแทนที่ลิกนินที่ 10-50 โดยมวล ณ เวลาต่าง ๆ

ร้อยละการแทนที่ลิกนิน	Reaction times (Minutes)	น้ำหนักก่อนเข้า Reflux (W_1)	น้ำหนักหลังเข้า Reflux (W_2)	Crosslinking Degree (%)
10	30	0.58334	0.50660	86.84472
	60	0.92933	0.80371	86.48273
	90	1.02629	0.89759	87.45968
	120	1.00710	0.87625	87.01502
20	30	0.93170	0.78432	83.69651
	60	0.97432	0.73923	75.87138
	90	1.05220	0.79081	75.15776
	120	0.94685	0.72826	76.91398
30	30	0.99146	0.80709	81.40419
	60	0.86954	0.71775	82.54364
	90	0.78128	0.62996	80.63178
	120	0.99711	0.80939	81.17359
40	30	0.82552	0.66618	81.78953
	60	0.70970	0.59683	84.09610
	90	0.76371	0.63328	82.92153
	120	0.75330	0.63280	84.00372
50	30	0.74019	0.61523	83.11785
	60	0.70850	0.57236	80.78476
	90	0.70175	0.56724	80.83221
	120	0.71196	0.56954	79.99607

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ก.7 แสดงผลการสูญเสียน้ำหนักของลิกนินฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์เรซินโดยใช้ลิกนินจากไฮโดรเทอร์มอลลิกวิแพกซ์ (HLLPF Resin) หลังจากการทำปฏิกิริยา ร้อยละการแทนที่ลิกนินที่ 10 และ 30 โดยมวล ณ เวลาต่าง ๆ

ร้อยละการแทนที่ลิกนิน	Reaction times (Minutes)	น้ำหนักก่อนทำปฏิกิริยา	น้ำหนักหลังทำปฏิกิริยา	ร้อยละการสูญเสียน้ำหนัก
10	30	18.72400	17.69400	5.50096
	60	19.01300	17.99100	5.37527
	90	18.99100	17.93700	5.55000
	120	19.19600	18.40900	4.09981
30	30	19.01500	17.40400	14.90000
	60	19.16700	17.80000	7.13205
	90	19.08300	17.29800	9.35388
	120	19.22100	17.92500	15.75300

ตารางที่ ก.8 แสดงผลการสูญเสียน้ำหนักของลิกนินฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์เรซินโดยใช้ลิกนินจากไฮโดรเทอร์มอลลิกวิแพกซ์ (HLLPF Resin) หลังจากอบเป็นของแข็ง ร้อยละการแทนที่ลิกนินที่ 10 และ 30 โดยมวล ณ เวลาต่าง ๆ

ร้อยละการแทนที่ลิกนิน	Reaction times (Minutes)	น้ำหนักก่อนอบ	น้ำหนักหลังอบ	ร้อยละการสูญเสียน้ำหนัก
10	30	15.88300	7.83200	50.68942
	60	19.99500	8.49100	50.03825
	90	16.71600	8.60000	48.55229
	120	17.09000	8.80300	48.49035
30	30	14.90000	6.91200	53.61074
	60	15.63100	7.34000	53.04203
	90	15.72300	7.61200	51.58685
	120	15.75300	8.27000	47.50206

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ก.9 แสดงผลการตรวจสอบหาระดับการเชื่อมขวาง (cross-linking degree) ของลิกนินฟีนอล-ฟอร์มาลดีไฮด์เรซินโดยใช้ลิกนินจากไฮโดรเทอร์มอลลิกวิแฟกซ์ (HLLPF Resin) ร้อยละการแทนที่ลิกนินที่ 10 และ 30 โดยมวล ณ เวลาต่าง ๆ

ร้อยละการแทนที่ลิกนิน	Reaction times (Minutes)	น้ำหนักก่อนเข้า Reflux (W_1)	น้ำหนักหลังเข้า Reflux (W_2)	Crosslinking Degree (%)
10	30	0.56455	0.52615	93.19812
	60	0.63425	0.55865	88.08041
	90	0.57150	0.51766	90.57918
	120	0.58020	0.50453	86.95795
30	30	0.59284	0.53870	90.86769
	60	0.56915	0.52146	91.62084
	90	0.62704	0.57179	91.18876
	120	0.61405	0.53124	86.51413

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ก.10 การควบคุมผลในกระบวนการผลิตฟีนอลิกเรซินและลิกนินฟีนอลฟอร์มัลดีไฮด์เรซิน

เรซิน			เวลา (นาที)	M ₁ (กรัม)	Δ1 (กรัม)	ร้อยละการสูญเสีย น้ำหนัก	M ₂ (กรัม)	Δ2 (กรัม)	ร้อยละการสูญเสีย น้ำหนัก	M ₃ (กรัม)	Δ3 (กรัม)	ร้อยละการสูญเสีย น้ำหนัก	M ₄ (กรัม)	ร้อยละ ผลได้
ฟีนอกลิค			30	19.18	2.65	13.81	16.53	7.25	43.85	9.28	1.55	16.74	7.73	40.30
			60	19.13	1.39	7.27	17.74	8.25	46.49	9.49	1.50	15.83	7.99	41.76
			90	19.41	1.56	8.03	17.85	7.96	44.60	9.89	1.97	19.94	7.92	40.79
			120	19.21	2.13	11.08	17.08	7.52	44.03	9.56	1.81	18.99	7.74	40.32
ลิกนินฟีนอล ฟอร์มัลดีไฮด์	คราฟท์ลิกนิน	10%	30	18.96	1.06	5.56	17.91	8.66	48.36	9.25	1.22	13.16	8.03	42.35
			60	19.23	1.03	5.36	18.20	8.63	47.44	9.56	1.29	13.52	8.27	43.02
			90	19.28	1.88	9.75	17.40	7.92	45.51	9.48	1.19	12.54	8.29	43.01
			120	19.38	1.12	5.80	18.25	8.77	48.02	9.49	1.23	12.99	8.25	42.60
		30%	30	19.27	0.85	4.41	18.42	8.85	48.03	9.57	1.78	18.60	7.79	40.44
			60	19.20	1.49	7.75	17.71	8.12	45.85	9.59	1.67	17.46	7.92	41.23
			90	19.11	0.89	4.63	18.22	8.96	49.18	9.26	1.79	19.37	7.47	39.08
			120	18.99	1.83	9.65	17.16	7.41	43.15	9.76	1.84	18.83	7.92	41.69
	ไฮโดรเทอร์- มอลลิควิแพกซ์	10%	30	18.72	1.03	5.50	17.69	9.86	55.74	7.83	0.53	6.80	7.30	38.98
			60	19.01	1.02	5.38	17.99	9.50	52.80	8.49	1.01	11.92	7.48	39.34
			90	18.99	1.05	5.55	17.94	9.34	52.05	8.60	0.81	9.42	7.79	41.02
			120	19.20	0.79	4.10	18.41	9.61	52.18	8.80	1.15	13.04	7.65	39.88
		30%	30	19.02	1.61	8.47	17.40	10.49	60.28	6.91	0.63	9.13	6.28	33.03
			60	19.17	1.37	7.13	17.80	10.46	58.76	7.34	0.62	8.38	6.72	35.09
			90	19.08	1.79	9.35	17.30	9.69	55.99	7.61	0.67	8.81	6.94	36.37
			120	19.22	1.30	6.74	17.93	9.66	53.86	8.27	1.12	13.49	7.15	37.22

* M₁ คือ น้ำหนักก่อนทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน, M₂ คือ น้ำหนักหลังทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน, M₃ คือ น้ำหนักหลังอบเป็นของแข็ง, M₄ คือ น้ำหนักหลังสกัดด้วยไซลีน

ภาคผนวก ข

การคำนวณ

1. การตรวจสอบระดับการเชื่อมขวาง (Cross-linking degree)

การทดลองเพื่อตรวจสอบร้อยละระดับการเชื่อมขวาง (Cross-linking degree) ดำเนินการตามวิธีทดสอบมาตรฐาน ASTM D2765 สำหรับการหาร้อยละการเชื่อมติดของพลาสติก เพื่อศึกษาเวลาที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยา มีการคำนวณดังนี้

$$\text{ร้อยละระดับการเชื่อมขวาง} = \frac{W_2}{W_1} \times 100 \%$$

เมื่อ W_1 คือ น้ำหนักของสารตัวอย่างที่ผ่านการอบก่อนรีฟลักซ์ (กรัม)

W_2 คือ น้ำหนักของสารตัวอย่างที่ผ่านการอบหลังรีฟลักซ์ (กรัม)

2. การคำนวณการสูญเสียน้ำหนักทั้ง 3 ขั้นตอน

1. ขั้นตอนการทำปฏิกิริยาสังเคราะห์เรซิน

$$\Delta_1 \text{ (กรัม)} = M_1 - M_2$$

2. ขั้นตอนการอบเป็นของแข็ง

$$\Delta_2 \text{ (กรัม)} = M_2 - M_3$$

3. ขั้นตอนการสกัดด้วยไซลีน

$$\Delta_3 \text{ (กรัม)} = M_3 - M_4$$

เมื่อ M_1 คือ น้ำหนักก่อนทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน (กรัม)

M_2 คือ น้ำหนักหลังทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน (กรัม)

M_3 คือ น้ำหนักหลังอบเป็นของแข็ง (กรัม)

M_4 คือ น้ำหนักหลังสกัดด้วยไซลีน (กรัม)

3. การคำนวณร้อยละการสูญเสียน้ำหนัก (%mass loss)

$$\text{ร้อยละการสูญเสียน้ำหนัก} = \frac{\text{น้ำหนักของสารตัวอย่างทั้งหมด} - \text{น้ำหนักของสารตัวอย่างที่เหลือ (กรัม)}}{\text{น้ำหนักของสารตัวอย่างทั้งหมด (กรัม)}} \times 100 \%$$

4. การคำนวณร้อยละผลได้ (%yield)

$$\text{ร้อยละผลได้} = \frac{\text{น้ำหนักของผลผลิตที่ได้ (กรัม)}}{\text{น้ำหนักของสารที่ใส่เริ่มต้น (กรัม)}} \times 100 \%$$



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้