

การสลายพันธะพอลิเมอร์ของลิกนินโดยใช้ตัวทำละลายน้ำและเอทานอล เพื่อสังเคราะห์ เรโซลลิกนินสำหรับขึ้นรูปโฟมลิกนิน

Depolymerization of Lignin using Water and Ethanol Solvents to Synthesize Lignin Resole for Preparing Lignin Foam

ภัทราภรณ์ สุตภักดี (Pattaraporn Suttaphakdee)* พรชญา จินา (Pornchay Jina)**

ณัฐมณ แสงคำสุข (Natthamon Saengkhamasuk)** ดร.สุธาสินี เนรมิตตกพงศ์ (Dr.Sutasinee Neramittagapong)¹***

(Received: September 22, 2020; Revised: October 20, 2020; Accepted: October 22, 2020)

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ใช้ลิกนินเพื่อทดแทนฟีนอลในการสังเคราะห์โฟม โดยศึกษาการสลายพันธะพอลิเมอร์ของลิกนินโดยใช้ตัวทำละลายที่เป็นน้ำ (LS-W) และสารละลายเอทานอล (LS-ETH) เพื่อเป็นส่วนผสมในการสังเคราะห์ลิกนินเรโซล (LR) สำหรับขึ้นรูปลิกนินโฟม (LF) การทดสอบการสลายพันธะของลิกนินปริมาณต่างๆ ที่เวลาทำปฏิกิริยา 30 และ 60 นาที จนได้ภาวะที่เกิดความเข้มข้นของฟีนอลสูงสุดจะถูกประยุกต์ไปสังเคราะห์ LR และขึ้นรูป LF จากผลการทดลองพบว่า LS-ETH ที่มีลิกนินร้อยละ 30.61 โดยน้ำหนัก และเวลา 30 นาที มีค่าความเข้มข้นของฟีนอลสูงสุดคือ 1644 ppm และเลือกปริมาณการเติมลิกนินเพื่อทดแทนฟีนอลร้อยละ 15 โดยน้ำหนักของฟีนอลสำหรับสังเคราะห์ลิกนินเรโซล ผลการวิเคราะห์ FTIR พบว่าลิกนินเรโซลที่ตัวทำละลายต่างกันมีหมู่ฟังก์ชันและโครงสร้างทางเคมีคล้ายคลึงกับฟีนอลเรโซล (PR) ค่าความหนาแน่นและการรับแรงอัดของลิกนินโฟมที่ใช้ตัวทำละลายเป็นน้ำ (LF-W-15) มีค่า 85.68 กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตร และ 152.27 กิโลปาสกาล เปรียบเทียบกับลิกนินโฟมที่ใช้ตัวทำละลายเป็นสารละลายเอทานอล (LF-ETH-15) มีค่า 70.19 กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตร และ 113.7 กิโลปาสกาล ตามลำดับ เมื่อพิจารณาฐานฐานวิทยาของโฟมพบว่ารูพรุนของโฟมโดยส่วนมากมีลักษณะเป็นเซลล์แบบปิด

ABSTRACT

In this study, lignin was used as substitution phenol for synthesis lignin foam. The depolymerizations of lignin by water (LS-W) and ethanol solutions (LS-ETH) were used as components for preparing lignin resole (LR) and forming lignin foam (LF). The LS-W and LS-ETH depolymerized lignin solutions with different lignin contents were determined concentration of phenol with reaction times of 30 and 60 min. The solution with the highest concentration of phenol was applied for LR synthesis and LF preparation. From results, the highest phenol concentration of 1644 ppm was obtained in the LS-ETH with 30.61%wt of lignin at the reaction time of 30 min. Each depolymerized lignin solutions with lignin was used as 15 wt% substitute of phenol to synthesize LR for LF preparation. The FTIR analysis of LR and LF showed the same functional group and chemical structure as the phenol foam (PF). The density and compressive strength were 85.68 kg/m³ and 152.27 kPa for the LF from LS-W, and were 70.19 kg/m³ and 113.71 kPa for the LF from LS-ETH, respectively. The SEM morphology revealed that the foams had a closed-cell structure.

คำสำคัญ: โฟมธรรมชาติ การสลายพันธะพอลิเมอร์ ฟีนอลโฟม

Keywords: Bio-foam, Depolymerization, Phenol foam

¹Corresponding author: sutasineene@kku.ac.th

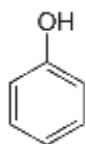
*นักศึกษา หลักสูตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

**นักศึกษา หลักสูตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

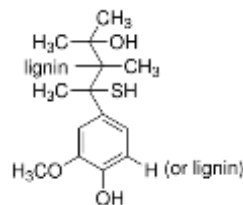
***รองศาสตราจารย์ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

บทนำ

โพลีฟีนอลิกเป็นวัสดุที่นิยมนำมาประยุกต์ใช้เป็นฉนวนกันความร้อน เนื่องจากมีค่าการนำความร้อนต่ำ (0.020 วัตต์ต่อเมตรเคลวิน) [1] และมีความเสถียรทางความร้อนดีที่อุณหภูมิต่ำกว่า 200 องศาเซลเซียส [2] ส่วนมากการประยุกต์ใช้โพลีฟีนอลิกจะถูกนำไปใช้กับอาคารสูง ท่าอากาศยาน และท่อขนส่งสารเคมี [3] โดยทั่วไปการสังเคราะห์โพลีฟีนอลิกจะถูกเตรียมจากเรโซลที่มีฟอรัมาดิไฮด์และฟีนอลเป็นส่วนประกอบหลัก ซึ่งฟีนอลนั้นเป็นผลผลิตหลักจากอุตสาหกรรมปิโตรเลียมที่มีแนวโน้มใช้แล้วหมดไป อีกทั้งการใช้ฟีนอลนั้นยากที่จะควบคุมต้นทุนการผลิตโพลีฟีนอลิก เนื่องจากราคาตลาดการตลาดของน้ำมันมีค่าไม่คงที่ [4-5] ดังนั้นนักวิจัยจึงได้คิดค้นหาผลิตภัณฑ์อื่นจากแหล่งธรรมชาติอื่นเพื่อทดแทนการใช้ฟีนอลจากปิโตรเลียม เช่น สารประกอบฟีนอลิกจากมะขามแขก เลี่ยน มะรุม [6] รวมถึงลิคินิน และแทนนิน ซึ่งเป็นสารประกอบในเปลือกไม้แข็ง [7] ซึ่งสารประกอบดังกล่าวมีลักษณะโครงสร้างทางเคมีบางส่วนคล้ายคลึงฟีนอล



โครงสร้างเคมีของฟีนอล



โครงสร้างเคมีของลิคินิน

โดยทั่วไปในเซลล์พืชจะพบลิคินินเป็นส่วนประกอบประมาณร้อยละ 20 - 30 ซึ่งลิคินินเป็นสารประกอบที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง และเกิดจากการรวมตัวกันของหน่วยย่อยหลายชนิดของคาร์บอน ออกซิเจน และไฮโดรเจน จนกลายเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่มีโครงสร้างทางโมเลกุลใหญ่ [8] ดังนั้นการประยุกต์ใช้ลิคินินเพื่อทดแทนการใช้ฟีนอลจึงจำเป็นต้องมีขั้นตอนในการสลายพันธะพอลิเมอร์ของลิคินิน เช่น การใช้ตัวทำละลายเมทานอล - น้ำ ได้สารประกอบโมโนฟีนอลิกร้อยละ 17.92 (% yield of monophenolic) การเพิ่มอุณหภูมิและความดันในการทำปฏิกิริยา [9] การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา [10] โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้พบฟีนอลที่ความเข้มข้น 23.4 - 33 มิลลิกรัมต่อลิตร นอกจากนี้การนำฟีนอลจากลิคินินไปประยุกต์สร้างสรีรค์ผลิตภัณฑ์กันอย่างกว้างขวาง ลิคินินโพลีถือเป็นหนึ่งในวัสดุที่ใช้ลิคินินทดแทนฟีนอลได้มากถึงร้อยละ 50 โดยน้ำหนัก ซึ่งโครงสร้างเคมีของโพลีลิคินินมีลักษณะคล้ายกับโพลีฟีนอล ค่าการรับแรงอัดที่ 0.37 เมกะปาสกาล [2] อีกทั้งโพลีเหล่านี้ยังสามารถจัดประเภทการใช้งานเป็นฉนวนกันความร้อนด้วยค่าการนำความร้อนที่ต่ำ (0.035-0.038 วัตต์ต่อเมตร-เคลวิน) [11] อย่างไรก็ตามกระบวนการในการสลายลิคินินก่อนนำไปประยุกต์ใช้ยังถือว่ามีความซับซ้อนและขั้นตอนในการเตรียมสารที่ซับซ้อน

ดังนั้นการศึกษานี้จึงมีจุดประสงค์เพื่อศึกษาการสลายพันธะพอลิเมอร์ของลิคินินโดยใช้ตัวทำละลายได้แก่น้ำเปรียบเทียบกับสารละลายเอทานอล เพื่อหาค่าความเข้มข้นของฟีนอลในสารละลายลิคินิน และสังเคราะห์โพลีลิคินินจากลิคินินเรโซลที่ผ่านการสลายพันธะพอลิเมอร์ โดยใช้ลิคินินแทนที่ปริมาณฟีนอลร้อยละ 15 โดยน้ำหนักฟีนอลแล้วทำการศึกษาสมบัติของลิคินินโพลีเพื่อนำเสนอแนวทางในการสังเคราะห์โพลีอย่างง่าย

วิธีการวิจัย

1. วัสดุและสารเคมี

สารเคมีที่ใช้ในการทดลองประกอบด้วย คราฟท์ ลิกนิน (kraft lignin) และ พาราโทลูอินซัลโฟนิก (p-Toluene sulfonic acid : p-TSA) จากบริษัท Sigma-Aldrich ฟีนอลที่มีสถานะเป็นผลึกของแข็ง จากบริษัท Fisher Scientific โซเดียมไฮดรอกไซด์ จากบริษัท Loba Chemie พอร์มาลดีไฮด์ (สารละลายความเข้มข้นร้อยละ 37) กลีเซอรอล จากบริษัท QR&c เฮกเซน จากบริษัท ANAPURE สารลดแรงตึงผิว (Between80) จากบริษัท Ajax FineChem กรดอะซิติก และเอทานอล จากบริษัท RCI Labscan และน้ำกลั่น (Distillate water)

2. การศึกษาการสลายพันธะพอลิเมอร์ของลิกนิน

การศึกษาการสลายพันธะพอลิเมอร์ของลิกนินเพื่อให้ได้สารฟีนอล จะประยุกต์การทดลองร่วมกับงานวิจัยของ Li และคณะ [2] สำหรับปริมาณการใช้ส่วนผสมในการสลายพันธะพอลิเมอร์ของลิกนินแสดงในตารางที่ 1 ลิกนินที่ปริมาณร้อยละ 12.82 – 30.61 โดยน้ำหนัก จะถูกผสมร่วมกับตัวทำละลาย ได้แก่ น้ำ ได้เป็นสารละลายลิกนินด้วยน้ำ (Lignin solution dissolved by water : LS-W) และสารละลายเอทานอลที่อัตราส่วน 1:1 (น้ำ : เอทานอล) ได้เป็นสารละลายลิกนินด้วยสารละลายเอทานอล (Lignin solution dissolved by water and ethanol : LS-ETH) ขั้นตอนการทดลองการสลายพันธะพอลิเมอร์ของลิกนินเริ่มต้นจากการเตรียม ลิกนิน ตัวทำละลายชนิดต่างๆ และตัวเร่งปฏิกิริยาได้แก่โซเดียมไฮดรอกไซด์ในชุดปฏิกิริยาที่เชื่อมต่อกับท่อระบายความร้อนด้วยน้ำเย็น (Cooling condenser) ในอ่างน้ำ (Hot bath) ที่มีความร้อนอุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส พร้อมปั่นกวนสารด้วยแม่เหล็ก (Magnetic stirrer) สารตัวอย่างจะถูกเก็บที่เวลาการเกิดปฏิกิริยา 30 และ 60 นาที ในขวดทดลองแก้วที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส การหาปริมาณของฟีนอลในสารละลายลิกนินจะถูกทดสอบด้วยเทคนิคการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง High Performance Liquid Chromatography (HPLC) (e2695 Separation Module, Water, USA) ร่วมกับคอลัมน์ชนิด Generix C18 โดยที่สารตัวพาเป็นสารผสมระหว่าง เมทานอล (99.99% เกรด HPLC) และกรดอะซิติกร้อยละ (30 : 70 ที่ปริมาตร : ปริมาตร) ที่อัตราการไหล 0.75 มิลลิลิตรต่อนาที ซึ่งสารตัวอย่างที่นำไปทดลองจะถูกแยกตะกอนผ่านตัวกรองขนาด 0.22 ไมโครเมตร

ตารางที่ 1 ปริมาณสารเคมีที่ใช้ในกระบวนการสลายพันธะพอลิเมอร์ของลิกนิน

การทดลอง	น้ำหนัก (ร้อยละ)			
	ลิกนิน	สารละลายเอทานอล	น้ำ	โซเดียมไฮดรอกไซด์/น้ำ (ร้อยละ 50 โดยน้ำหนัก)
LS-W-2	12.82	-	64.10	23.08
LS-W-4	22.73	-	56.82	20.45
LS-W-6	30.61	-	51.02	18.37
LS-ETH-2	12.82	32.05	32.05	23.08
LS-ETH-4	22.73	28.41	28.41	20.45
LS-ETH-6	30.61	25.51	25.51	18.37

3. การสังเคราะห์เรโซล

ในการสังเคราะห์เรโซลชนิด PR, LR-W-15 และ LR-ETH-15 ถูกจัดเตรียมในชุดปฏิกิริยาเดียวกับการศึกษาการสลายพันธะพอลิเมอร์ของลิกนิน โดยเรซิน PR หมายถึง เรซินที่มีลิกนินแทนที่ปริมาณการใช้ฟีนอลที่ร้อยละ 0 ของน้ำหนัก

ฟินอล ในขณะที่ LR-W-15 และ LR-ETH-15 หมายถึง เรซินที่มีลิกนินแทนที่ปริมาณการใช้ฟินอลที่ร้อยละ 15 ของน้ำหนัก ฟินอล แต่ตัวทำละลายลิกนินต่างกันคือ น้ำ และ สารละลายเอทานอล สารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์เรซินแสดงในตารางที่ 2 ขั้นตอนการเตรียมเรซิน ยกตัวอย่างการเตรียม LR-W-15 เริ่มจากการเตรียมฟินอล 34 กรัม ลิกนิน 6 กรัม ตัวทำละลาย (น้ำ) 10 กรัม และโซเดียมไฮดรอกไซด์ 3.6 กรัม ในชุดปฏิกรณ์ พร้อมปั่นกวนเป็นเวลา 30 นาที จากนั้นหยดฟอร์มัลดีไฮด์ (62.4 กรัม) และปั่นกวนต่อเนื่องเป็นเวลา 120 นาที ต่อจากนั้นลดความเย็นของเรซินที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 12 ชั่วโมง ปรับค่าความเป็นกรด-เบสโดยใช้กรดอะซิติกเป็นค่า 5.0 ± 0.5 ด้วยเครื่อง pH – meter (HI2020, HANNA) ที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นทำการระเหยน้ำออกจากตัวอย่างด้วยตู้อบลมร้อนที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส จนตัวอย่างมีค่า Solid content ในช่วงร้อยละ 85±5

ตารางที่ 2 ปริมาณส่วนผสมในการสังเคราะห์เรซิน

ชนิดเรซิน	น้ำหนัก (กรัม)					ฟอร์มัลดีไฮด์
	ฟินอล	ลิกนิน	ตัวทำละลาย		โซเดียมไฮดรอกไซด์	
			น้ำกลั่น	เอทานอล		
PR	40	-	10	-	3.6	62.4
LR – W – 15	34	6	10	-	3.6	62.4
LR – ETH – 15	34	6	5	5	3.6	62.4

4. การสังเคราะห์โฟม

การสังเคราะห์ลิกนินโฟมจากเรซินชนิดต่าง ได้แก่ การสังเคราะห์โฟม PF จากเรซินชนิด PR การสังเคราะห์โฟม LF-W-15 จากเรซินชนิด LR-W-15 และ การสังเคราะห์ LF-ETH-15 จากเรซิน LR-ETH-15 สำหรับปริมาณส่วนผสมทั้งหมดจะถูกจัดเตรียมตามตารางที่ 3 ในขั้นตอนการสังเคราะห์โฟม การเตรียมส่วนผสมของโฟมจะถูกแบ่งออกเป็น 2 ส่วน ซึ่งส่วนแรกเริ่มจากการผสมเรซินปริมาณ 20 กรัม Between 80 ปริมาณ 0.8 กรัม และเฮกเซนปริมาณ 2 กรัม ในแก้วกระดาษโดยใช้เครื่องผสมสารปั่นกวนเป็นเวลา 3 นาที เพื่อให้สารรวมตัวเป็นเนื้อเดียว ส่วนที่สองทำการผสม p – TSA ปริมาณ 2.8 กรัม น้ำกลั่นปริมาณ 1.2 กรัม และกลีเซอรอลปริมาณ 1 กรัม ในอีกภาชนะจนได้สารละลายสีใสเนื้อเดียว หลังจากนั้นนำส่วนผสมที่สองเทใส่ภาชนะที่บรรจุส่วนผสมแรกและทำการปั่นกวนสารเป็นเวลา 3 นาที เพื่อให้ได้สารละลายที่เป็นเนื้อเดียวกันพร้อมนำเข้าเตาอบที่มีอุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 60 นาที ขั้นตอนสุดท้ายทำการตัดแต่งชิ้นงานให้ได้ขนาดที่ต้องการเพื่อใช้ในการทดสอบคุณสมบัติโฟมต่อไป

ตารางที่ 3 ปริมาณส่วนผสมในการขึ้นรูปโฟม

ชนิดของโฟม	น้ำหนัก (กรัม)					
	เรซิน	Between 80	เฮกเซน	p-STA	น้ำกลั่น	กลีเซอรอล
PF	20 (PR)	0.8	2	2.8	1.2	1
LF-W-15	20 (LR-W-15)	0.8	2	2.8	1.2	1
LF-ETH-15	20 (LR-ETH-15)	0.8	2	2.8	1.2	1

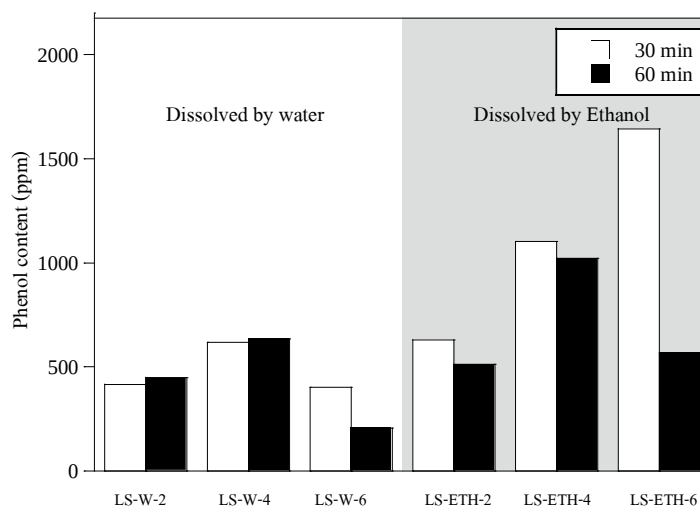
5. การทดสอบสมบัติทางเคมีโฟม

การทดสอบหมู่ฟังก์ชันและโครงสร้างทางเคมีของเรโซลและโฟมจะถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) (TENSOR 27, Bruker) ในช่วงความยาวคลื่น 4000 – 650 เซนติเมตร⁻¹ เพื่อศึกษาลักษณะโครงสร้างทางเคมีและหมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้นระหว่างการเกิดพันธะโมเลกุลของตัวอย่าง การทดสอบสมบัติของโฟม PF LF และ LF-ETH ทำการทดสอบค่าความหนาแน่นตามมาตรฐาน ASTM D 1622 [12] การรับแรงอัดตามมาตรฐาน ASTM D1621 [13] ด้วยเครื่อง Universal Testing Machine (UTM) จากบริษัท INSLR-ETHON ที่อัตราแรงกดที่ 2.5 มิลลิเมตรต่อนาที การศึกษาสัณฐานวิทยาของโฟม PF LF และ LF-ETH ด้วยเทคนิค Desktop Scanning Electron Microscopes (MiniSEM) (SEC, SNE – 4500M) ที่กำลังเครื่องบันทึกภาพขนาดขยาย 50 เท่า

ผลการวิจัย

1. การสลายพันธะพอลิเมอร์ของลิกนิน

การสลายพันธะพอลิเมอร์ของลิกนินเพื่อให้ผลิตภัณฑ์เป็นฟีนอลจะถูกรายงานในรูปแบบความเข้มข้นของฟีนอลโดยความเข้มข้นของ LS-W และ LS-W-ETH แสดงในภาพที่ 1 จากผลการทดลองพบว่าตัวอย่างสารละลายพันธะของลิกนินโดยใช้น้ำที่เวลา 30 และ 60 นาที ของ LS-W-2 มีปริมาณฟีนอลที่ความเข้มข้น 417.08 ppm และ 449.85 ppm สารละลาย LS-W-4 พบปริมาณฟีนอลที่ความเข้มข้น 618.61 ppm และ 634.67 ppm ในขณะที่ LS-W-6 มีปริมาณฟีนอลที่ความเข้มข้น 401.89 ppm และ 205.59 ppm ตามลำดับ สำหรับการสลายพันธะของลิกนินโดยใช้สารละลายเอทานอลพบว่าที่เวลา 30 และ 60 นาที LS-W-ETH-2 มีปริมาณฟีนอลที่ความเข้มข้น 631.46 ppm และ 514.03 ppm สารละลาย LS-W-ETH-14 มีปริมาณฟีนอลที่ความเข้มข้น 1102.1 ppm และ 1023.2 ppm และ LS-W-ETH-6 มีปริมาณฟีนอลที่ความเข้มข้น 1644.0 ppm และ 567.78 ppm



ภาพที่ 1 ความเข้มข้นของฟีนอลจากการสลายพันธะพอลิเมอร์ของลิกนิน

พิจารณาการสลายพันธะของน้ำเปรียบเทียบกับสารละลายเอทานอลที่ปริมาณการเติมลิกนินและเวลาในการทำปฏิกิริยาที่เท่ากัน พบว่าการเติมสารละลายเอทานอลในการทำปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันของลิกนินสามารถสลายพันธะได้ดีกว่าการใช้เพียงน้ำเป็นตัวทำละลาย โดยทั่วไปการเติมแอลกอฮอล์จะช่วยส่งเสริมการสลายพันธะของลิกนิน เนื่องจากช่วย

ให้พันธะอีเธอร์ในโครงสร้างของลิกนินสามารถแตกตัวได้ง่ายขึ้น ส่งผลให้ปริมาณของฟีนอลมีค่าเพิ่มมากขึ้น [14] ในส่วนการเพิ่มปริมาณการเติมลิกนินที่เพิ่มขึ้นของการสลายพันธะลิกนินโดยใช้น้ำ พบว่ามีปริมาณความเข้มข้นของฟีนอลเพิ่มขึ้น โดย LS-W-4 แนวโน้มสลายพันธะได้มากที่สุด เมื่อเพิ่มปริมาณของลิกนินมากขึ้นกลับพบว่าปริมาณความเข้มข้นของฟีนอลมีค่าลดลง โดยผลการทดลองดังกล่าวคาดว่าอาจเกิดจากการเพิ่มปริมาณของลิกนินนั้นเป็นการเพิ่มปริมาณลิกนินนั้นอาจเป็นการเพิ่มสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยาทำให้ได้สามารถสลายพันธะของลิกนินได้ฟีนอลมากขึ้นในขณะเดียวกันผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาอาจเกิดการรีพอลิเมอร์ไรเซชัน (Repolymerization) กับสารผลิตภัณฑ์เองทำให้ปริมาณของฟีนอลมีค่าลดลง เช่นเดียวกับการดีพอลิเมอร์ลิกนินโดยใช้สารละลายเอทานอลพบว่าปริมาณการเพิ่มลิกนินมีแนวโน้มให้ปริมาณความเข้มข้นของฟีนอลที่มากขึ้น ยกเว้นสารละลาย LS-W-ETH-6 ที่เวลา 60 นาที พบว่าสารตัวอย่างมีค่าความเข้มข้นของฟีนอลลดลงมากถึงร้อยละ 65.43 เทียบกับสารชนิดเดียวกันที่เวลาทำปฏิกิริยา 30 นาที ด้วยผลที่เกิดอาจเกิดจากการเติมลิกนินที่มากเกินไปทำให้สามารถสลายพันธะได้มากขึ้นรวมถึงเวลาในการทำปฏิกิริยาที่มากขึ้นอาจทำให้พันธะที่มีปริมาณมากเกิดการควบแน่นด้วยตัวเอง

จากการทดลองพบว่าช่วงเวลาในการทำปฏิกิริยาที่ใช้ในการสลายพันธะพอลิเมอร์ของลิกนินที่ดีที่สุดคือ 30 นาที และสารละลาย LS-W-ETH-6 ที่ปริมาณการเติมลิกนินที่ร้อยละ 30.61 โดยน้ำหนัก มีค่าความเข้มข้นของฟีนอลสูงสุด ทางผู้จัดทำจึงได้เลือกช่วงเวลาและตัวทำละลายที่มีปริมาณดังกล่าวเพื่อศึกษาการสังเคราะห์โพลีลิกนินจากเรโซลที่มีลิกนินแทนที่ปริมาณการใช้ฟีนอล รวมถึงศึกษาสมบัติจากการสังเคราะห์เรโซลและโพลีลิกนิน

2. ค่าความเป็นกรด – เบส และปริมาณของแข็งในเรโซลลิกนิน

ค่าความเป็นกรด – เบสและค่าปริมาณของแข็งในเรโซลชนิดต่างๆ แสดงในตารางที่ 4 โดย LR 15 และ LR-ETH-15 มีค่าความเป็นกรด-เบสก่อนการปรับค่าโดยกรดอะซิติกที่ 9.20 – 9.31 ค่าปริมาณของแข็งในเรโซลโดย LR 5 – 15 และ LR-ETH-15 ที่ผ่านการระเหยความชื้นด้วยตู้อบลมร้อนเป็นเวลา 6 ชั่วโมงมีค่าร้อยละ 80 – 85 ซึ่งเป็นค่าที่การศึกษาของ Kifer แนะนำในการสังเคราะห์เรซินเพื่อผลิตโฟม [15]

ตารางที่ 4 สมบัติของเรโซล

ชนิดของเรโซล	ค่าความเป็นกรด-เบส	Solid content (%)
PR	9.31±0.05	87
LR-W-15%	9.20±0.04	82
LR-ETH-15%	9.22±0.02	80

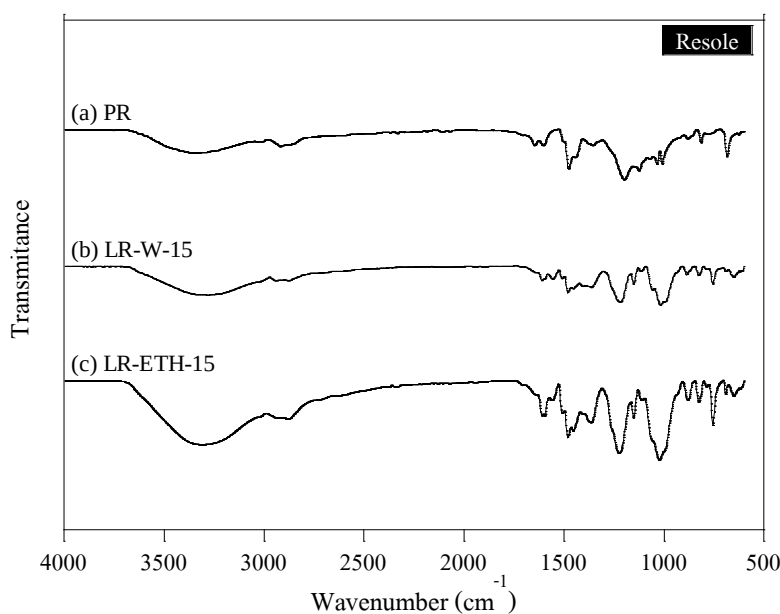
3. สมบัติทางเคมีของเรโซล

การทดสอบวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันและพันธะทางเคมีของเรโซลโดยใช้เทคนิคการวิเคราะห์ FTIR ตำแหน่งเลขคลื่นของเรโซลแสดงในภาพที่ 2 โดยลักษณะเลขคลื่น a b และ c แสดงถึงตำแหน่งเลขคลื่นของ PR LR-W-15 และ LR-ETH-15 ตามลำดับ หมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลปรากฏในเรโซลทุกชนิด โดยแสดงที่ ตำแหน่งเลขคลื่น 3320 เซนติเมตร⁻¹ [16] สัญญาณเลขคลื่นที่ 2980 – 2805 และ 1481 เซนติเมตร⁻¹ แสดงถึงพันธะ C-H แบบยืดของเชื่อมต่อกันด้วยหมู่เมทิลีน[17] ตำแหน่งคลื่นที่ 1700 เซนติเมตร⁻¹ แสดงถึงการเชื่อมต่อนพันธะของกรดอะซิติกกับหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลจากการเกิดปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชัน [7] หมายเลขคลื่นที่ 1610 เซนติเมตร⁻¹ บ่งบอกถึงการเชื่อมต่อนพันธะ C-H แบบวง ซึ่งเกิดจากการทำปฏิกิริยา

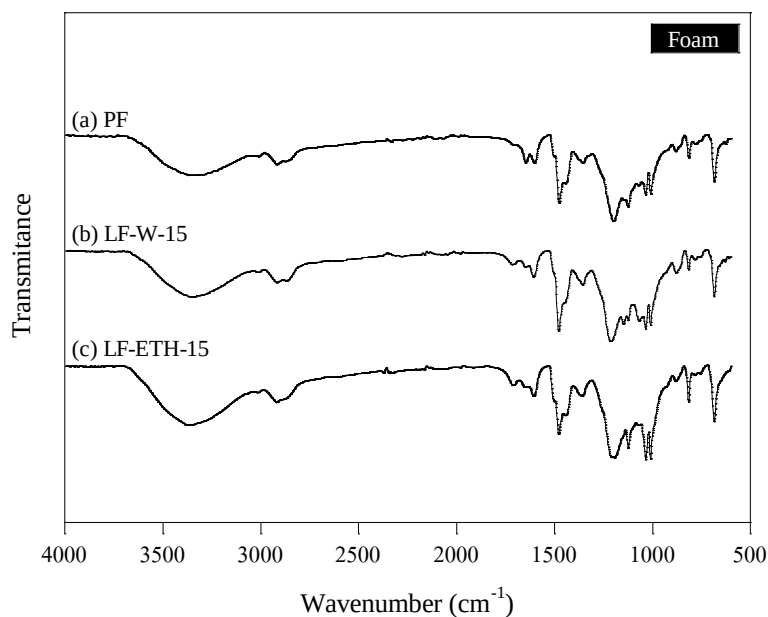
ระหว่างเรโซลและฟอร์มัลดีไฮด์ [18] ลักษณะตำแหน่งเลขคลื่นของฟีนอลิกไฮดรอกซิล และพันธะเอสเทอร์ แสดงตำแหน่งคลื่นที่ 1365 และ 1219 เซนติเมตร⁻¹ รวมถึงการเชื่อมต่อของ C-O-C ของวงแหวนฟีนอลและฟอร์มัลดีไฮด์ พร้อมทั้งพันธะของ C-O แบบยืดที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1034 เซนติเมตร⁻¹ และ 1005 เซนติเมตร⁻¹ ตามลำดับ [19-23] การดูดซับอินฟราเรดของ C-H 1112 และ 918 – 665 เซนติเมตร⁻¹ โดยที่ตำแหน่ง 1112 หมายถึง C-H แบบสั้นในหมู่ฟังก์ชันของลิกนิน [23] อะลิฟาติกของ C-H ปรากฏในตำแหน่งคลื่น 880 เซนติเมตร⁻¹ และอะโรมาติก C-H ของฟีนอล แสดงในตำแหน่ง 828 758 และ 694 เซนติเมตร⁻¹ [16,22,24] เมื่อพิจารณาสเปกตรัมของเรโซลที่ใช้ตัวทำละลายลิกนินที่ต่างชนิดกันพบว่า LR-W-15 และ LR-ETH-15 มีโครงสร้างทางเคมีของหมู่ฟังก์ชัน และพันธะการเชื่อมต่อของกลุ่มโมเลกุลคล้ายคลึงกัน อีกทั้งสเปกตรัมของเรโซลทั้งสองยังมีแนวโน้มใกล้เคียงกับเรโซลที่สังเคราะห์จากฟีนอลเพียงอย่างเดียว (PR) จากผลทดลองแสดงถึงการใช้ลิกนินเพื่อแทนที่ฟีนอลไม่ส่งผลต่อสมบัติทางเคมีระหว่างการสังเคราะห์สารตัวอย่าง

4. สมบัติทางเคมีของโพลีเมอร์

ผลการวิเคราะห์โดยเทคนิค FTIR ในการตรวจสอบโครงสร้างทางเคมีของสารโดยการวัดค่าการดูดกลืนรังสีซึ่งอยู่ในช่วงอินฟราเรดของโพลีเมอร์ PF LR-W-15 และ LR-ETH-15 แสดงในภาพที่ 3 พิจารณาช่วงหมายเลขคลื่นของโพลีเมอร์ที่สังเคราะห์จากลิกนินมีแนวโน้มของช่วงตำแหน่งเลขคลื่นที่คล้ายคลึงกับโพลีเมอร์ที่สังเคราะห์จากฟีนอลเพียงอย่างเดียว โดยตำแหน่งเลขคลื่นที่แสดงถึงหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลแสดงที่ 3358 เซนติเมตร⁻¹ C-H แบบยืดปรากฏที่ 2980 – 2804, 1472 และ 1112 เซนติเมตร⁻¹ C=O ของกลุ่มฟีนอลิกไฮดรอกซิลที่ 1700 เซนติเมตร⁻¹ การเชื่อมต่อของออกซิเจนกับคาร์บอน (C-O-C) ที่ 1034 เซนติเมตร⁻¹ C-O แบบยืดที่ 1005 เซนติเมตร⁻¹ และการเชื่อมต่อพันธะของ C-H ที่ 1365 880 828 758 และ 694 เซนติเมตร⁻¹ จากการปรากฏตำแหน่งเลขคลื่นที่คล้ายคลึงกันแสดงให้เห็นว่าการใช้ลิกนินและการใช้ตัวทำละลายในการสลายพันธะดีพอลิเมอร์ของลิกนินที่แตกต่างกันไม่ส่งผลต่อโครงสร้างหมู่ฟังก์ชันของโพลีเมอร์



ภาพที่ 2 ผลการวิเคราะห์เรโซลด้วยเครื่อง ATR - FTIR



ภาพที่ 3 ผลการวิเคราะห์โฟมด้วยเครื่อง ATR - FTIR

5. ความหนาแน่นของโฟม

ค่าความหนาแน่นถือเป็นหนึ่งในตัวแปรที่สำคัญต่อสมบัติของโฟม ค่าความหนาแน่นของโฟมชนิดต่างๆ แสดงในตารางที่ 6 โดย PF LF-W-15 และ LF-ETH-15 มีค่าความหนาแน่น 35.91 85.68 และ 70.19 กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตร ตามลำดับ อ้างอิงจากผลการทดลองการสลายพันธะพอลิเมอร์ของลิกนินโดยใช้สารละลายเอทานอลเป็นตัวทำละลายสามารถสลายพันธะและได้ค่าความเข้มข้นของฟีนอลมากกว่าการใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย ซึ่งน้ำหนักโมเลกุลของลิกนินโดยทั่วไปนั้นมีค่ามากกว่าฟีนอล ดังนั้นโฟม LF-W-15 ซึ่งมีปริมาณฟีนอลน้อยกว่าโฟม LF-ETH-15 จึงมีค่าความหนาแน่นสูงกว่า [25-26] เช่นเดียวกับโฟม PF ซึ่งสังเคราะห์จากเรโซลที่มีฟีนอลเป็นส่วนประกอบหลัก ดังนั้นค่าความหนาแน่นของโฟม PF จึงมีค่าต่ำกว่าโฟมชนิด LF-W-15 และ LF-ETH-15

6. การรับแรงอัดของโฟม

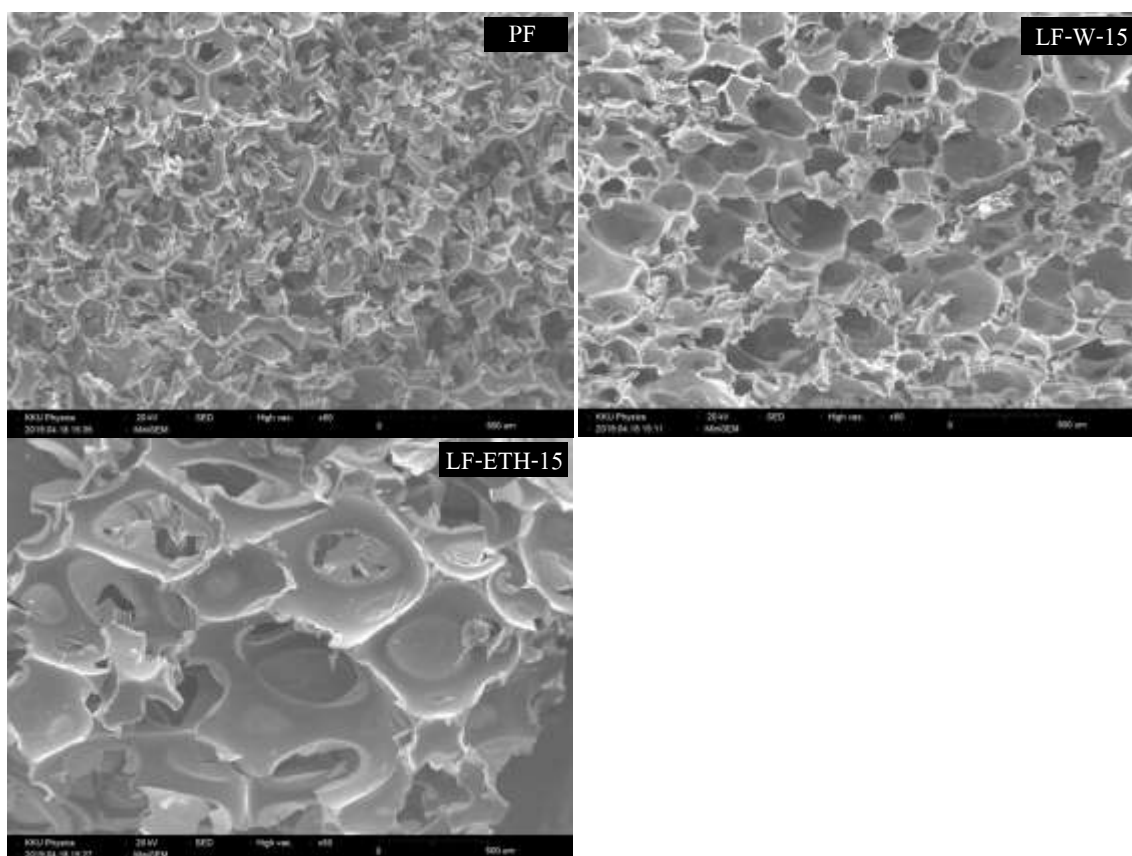
การรับแรงอัดที่ร้อยละ 10 แรงเค้นของโฟมชนิดต่างๆ แสดงในตารางที่ 5 ค่าการรับแรงอัดของโฟม PF LF-W-15 และ LF-ETH-15 มีค่า 80.00 152.27 และ 113.71 กิโลปาสกาล เมื่อเปรียบเทียบสมบัติทางกลระหว่าง PF ร่วมกับ LF-W-15 และ LF-ETH-15 จากผลการทดลองพบว่าโฟม LF-W-15 สามารถรับแรงอัดได้มากที่สุด อ้างอิงจากค่าความหนาแน่นของโฟมพบว่าโฟม LF-W-15 มีค่าความหนาแน่นมากที่สุด ซึ่งค่าการรับแรงอัดของโฟมมักจะขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของโฟม [27] โดยโฟมที่มีค่าความหนาแน่นสูงบ่งบอกถึงลักษณะการมีความพรุนในชิ้นงานที่ต่ำ ทำให้สามารถรับแรงอัดได้มากกว่าโฟมทั้งสองชนิด

ตารางที่ 5 ค่าความหนาแน่นของโฟม

ชนิดของโฟม	ความหนาแน่น (กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตร)	การรับแรงอัด (กิโลปาสกาล)
PF	35.91	80.00
LF-W-15	85.68	152.27
LF-ETH-15	70.19	113.71

7. ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของโฟม

การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาของโฟม PF, LF-W-15 และ LF-ET-15 แสดงในภาพที่ 4 โดยภาพที่ได้จากการวิเคราะห์โดยใช้เทคนิค SEM โครงสร้างรูพรุนของโฟมส่วนใหญ่จะมีลักษณะเป็นเซลล์แบบปิด (Close cell) ในขณะที่รูพรุนบางส่วนอาจเกิดจากการเชื่อมต่อกันจากใช้สารลดแรงตึงผิวซึ่งเชื่อมต่อผนังกันเซลล์ของโฟม หรืออาจเกิดการแตกหักในขั้นตอนการตัดชิ้นงานเพื่อทดสอบ [28-29] เมื่อพิจารณาขนาดของรูพรุน พบว่าการเติมลิกนินส่งผลให้ขนาดของรูพรุนของโฟมมีขนาดใหญ่กว่าโฟม PF เนื่องจากการแทนที่ปริมาณการใช้ฟีนอลของลิกนินส่งผลให้เรโซลมีค่าความหนืดที่สูงขึ้น ทำให้ในกระบวนการเกิดของโฟมเรโซลที่มีความหนืดของโฟมสูงสามารถชะลอการระเหยของสารขยายตัว (Blowing agent) ทำให้โฟมมีขนาดของรูพรุนที่ใหญ่ขึ้น [28] หากพิจารณาขนาดรูพรุนของโฟมที่ใช้สารทำละลายลิกนินแตกต่างกัน จะเห็นได้ว่าโฟม LF-W-15 มีขนาดของรูพรุนใหญ่กว่า LF-ETH-15 ซึ่งสาเหตุอาจเกิดจากรีโซลชนิด LR-W-15 มีปริมาณของฟีนอลน้อยกว่าเรโซล LR-ETH-15 ทำให้ความหนืดของเรโซลมีค่าสูง ซึ่งความหนืดของเรโซลที่มากเกินไปอาจส่งผลให้แรงตึงผิวของเรโซลสูงขึ้นจึงชะลอการขยายตัวของโฟมในขั้นตอนการขึ้นรูปโฟม [11]



ภาพที่ 4 สัณฐานวิทยาของโฟม

สรุปผลการวิจัย

การสังเคราะห์โฟม LF จาก LR โดยใช้ปริมาณการฟีนอลด้วยลิกนินที่ร้อยละ 15 โดยน้ำหนัก ในการทดลองการสลายพันธะพอลิเมอร์ของลิกนินโดยใช้ตัวทำละลายได้แก่ น้ำ และสารละลายเอทานอล พบว่าสารละลาย LS-W-ETH-15 ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที สามารถสลายพันธะได้สารละลายที่มีปริมาณความเข้มข้นของฟีนอลมากที่สุด การผลการทดสอบ FTIR พบว่าการใช้ตัวทำละลายที่แตกต่างกันไม่ส่งผลต่อการจับกลุ่มของหมู่ฟังก์ชันของเรซินและโฟม การเติมลิกนินในโฟมส่งผลให้ค่าความหนาแน่นและค่าการรับแรงอัดมีค่าเพิ่มขึ้นแต่การใช้สารละลายเอทานอลเป็นตัวทำละลายส่งผลให้สมบัติดังกล่าวมีค่าลดลงเล็กน้อย การสังเกตฐานวิทยาของโฟมพบว่าโฟม LF-ETH-15 มีขนาดรูพรุนใหญ่ที่สุด ซึ่งผลการทดลองนี้ถือเป็นแนวทางการประยุกต์ใช้ลิกนินซึ่งมีเอทานอลเป็นตัวทำละลายเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ฟีนอลที่มีปริมาณความเข้มข้นสูง และถือเป็นทางเลือกการใช้ฟีนอลจากแหล่งธรรมชาติที่สามารถทดแทนได้จากพืช

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนทุนวิจัยจากศูนย์ความเป็นเลิศด้านการจัดการสารและของเสียอันตรายมหาวิทยาลัยขอนแก่น และภาควิชาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยขอนแก่น ที่ให้การสนับสนุนอุปกรณ์เครื่องมือและสถานที่ในการทำงานวิจัย

เอกสารอ้างอิง

1. American Society for Testing and Materials (ASTM C1126) Standard Specification for Faced or Unfaced Rigid Cellular Phenolic Thermal Insulation. 2009 :1-5.
2. Li B, Wang Y, Mahmood N, Yuan Z, Schmidt J, (Charles) Xu C. Preparation of bio-based phenol formaldehyde foams using depolymerized hydrolysis lignin. *Ind Crops Prod.* 2017; 97: 409–416.
3. Shen H, Nutt S. Mechanical characterization of short fiber reinforced phenolic foam. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing.* 2003; 34(9): 899–906.
4. Li Y, Ragauskas AJ. Kraft Lignin-Based Rigid Polyurethane Foam. *Journal of Wood Chemistry and Technology.* 2012; 32(3): 210–224.
5. Li B, Zhou M, Huo W, Cai D, Qin P, Cao H, et al. Fractionation and oxypropylation of corn-stover lignin for the production of biobased rigid polyurethane foam. *Industrial Crops and Products.* 2020; 143: 111887.
6. Mwamatope B, Tembo D, Chikowe I, Kampira E, Nyirenda C. Total phenolic contents and antioxidant activity of *Senna singueana*, *Melia azedarach*, *Moringa oleifera* and *Lannea discolor* herbal plants. *Scientific African.* 2020; 9: e00481.
7. Zhang W, Ma Y, Wang C, Li S, Zhang M, Chu F. Preparation and properties of lignin–phenol–formaldehyde resins based on different biorefinery residues of agricultural biomass. *Industrial Crops and Products.* 2013; 43: 326–333.
8. Kirk TK, Farrell RL. Enzymatic “Combustion”: The Microbial Degradation of Lignin. *Annual Review of Microbiology.* 1987; 41(1): 465–501.



9. Leephisuth P, Sriprom P, Neramittagapong S, Neramittagapong A. Optimization of Lignin Degradation to Phenol Using Wet Oxidation Under Mild Condition. *KKU Res J.* 2020; 20(1): 90-101. Thai.
10. Sangnak S, Sriprom P, Neramittagapong A, Neramittagapong S. Degradation of Lignin to High Value-Added Compounds Using Hydrothermal Method Over Ni/Al₂O₃ Catalyst. *KKU Res J.* 2015; 15(4): 36-44. Thai.
11. Wang G, Liu X, Zhang J, Sui W, Jang J, Si C. One-pot lignin depolymerization and activation by solid acid catalytic phenolation for lightweight phenolic foam preparation. *Industrial Crops and Products.* 2018;124: 216-225.
12. American Society for Testing and Materials (ASTM D1622) Standard Test Method for Apparent Density of Rigid Cellular Plastics. 2004; 14: 3-6.
13. American Society for Testing and Materials (ASTM D1621) Standard test method for compressive properties of rigid cellular plastics. 1991 :1621-1673.
14. Ouyang X, Ruan T, Qiu X. Effect of solvent on hydrothermal oxidation depolymerization of lignin for the production of monophenolic compounds. *Fuel Process Technol.* 2016; 144: 181-185.
15. Kifer EW, Colton JP, Stickel JT. Closed cell phenolic foam containing alkyl glucosides. United States patent US 4956394. 1990 Sep 11.
16. Li B, Feng SH, Niasar HS, Zhang YS, Yuan ZS, Schmidt J, et al. Preparation and characterization of bark-derived phenol formaldehyde foams. *RSC Advances.* 2016; 6(47): 40975-81.
17. Paysepar H, Hu Y, Feng S, Yuan Z, Shui H, (Charles) Xu C. Bio-phenol formaldehyde (BPF) resoles prepared using phenolic extracts from the biocrude oils derived from hydrothermal liquefaction of hydrolysis lignin. *Reactive and Functional Polymers.* 2020; 146: 104442.
18. Poljanšek I, Šebenik U, Krajnc M. Characterization of phenol-urea-formaldehyde resin by inline FTIR spectroscopy. *Journal of Applied Polymer Science.* 2006; 99(5): 2016-2028.
19. Abdelaziz O, Hultberg C. Physicochemical Characterisation of Technical Lignins for Their Potential Valorisation. *Waste and Biomass Valorization.* 2016;
20. Tejado A, Peña C, Labidi J, Echeverria JM, Mondragon I. Physico-chemical characterization of lignins from different sources for use in phenol-formaldehyde resin synthesis. *Bioresource Technology.* 2007; 98(8): 1655-1663.
21. Alriols MG, Tejado A, Blanco M, Mondragon I, Labidi J. Agricultural palm oil tree residues as raw material for cellulose, lignin and hemicelluloses production by ethylene glycol pulping process. *Chemical Engineering Journal.* 2009; 148(1): 106-114.
22. Cheng S, D'Cruz I, Yuan Z, Wang M, Anderson M, Leitch M, et al. Use of Biocrude Derived from Woody Biomass to Substitute Phenol at a High-Substitution Level for the Production of Biobased Phenolic Resol Resins. *Journal of Applied Polymer Science.* 2011; 121: 2743-2751.
23. Boukir A, Fellak S, Doumenq P. Structural characterization of *Argania spinosa* Moroccan wooden artifacts during natural degradation progress using infrared spectroscopy (ATR-FTIR) and X-Ray diffraction (XRD). *Heliyon.* 2019; 5(9): e02477.



24. Ren X, Cai H, Du H, Chang J. The Preparation and Characterization of Pyrolysis Bio-Oil-Resorcinol-Aldehyde Resin Cold-Set Adhesives for Wood Construction. *Polymers*. 2017; 9: 232.
25. Santos OSH, Coelho da Silva M, Silva VR, Mussel WN, Yoshida MI. Polyurethane foam impregnated with lignin as a filler for the removal of crude oil from contaminated water. *Journal of Hazardous Materials*. 2017; 324: 406–413.
26. Wells T, Kosa M, Ragauskas AJ. Polymerization of Kraft lignin via ultrasonication for high-molecular-weight applications. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2013; 20(6): 1463–1469.
27. Hu L, Zhou Y, Zhang M, Liu R. Characterization and properties of a lignosulfonate-based phenolic foam. *Bioresources*. 2011;7.
28. Li B, Yuan Z, Schmidt J, (Charles) Xu C. New foaming formulations for production of bio-phenol formaldehyde foams using raw kraft lignin. *European Polymer Journal*. 2019; 111: 1–10.
29. Jalalian M, Jiang Q, Coulon A, Storb M, Woodward R, Bismarck A. Mechanically whipped phenolic froths as versatile templates for manufacturing phenolic and carbon foams. *Materials & Design*. 2019; 168: 107658.