



ความสามารถในการผลิตกาวลิกนินฟีนอลฟอร์มัลดีไฮด์ สำหรับการผลิตปาร์ติเกิลบอร์ดเส้นใย
เปลือกผลปาล์มน้ำมันด้วยลิกนินที่สกัดจากน้ำเสียจากอุตสาหกรรมจากกระบวนการผลิตเยื่อ

กระดาษกราฟท์

THE CAPABILITY OF PRODUCING LIGNIN-BASED PHENOL-FORMALDEHYDE
ADHESIVE FOR OIL PALM MESOCARP FIBER PARTICLEBOARD PRODUCTION WITH

อรฤดี มาสวนจิก

ความสามารถในการผลิตกาวลิกนินฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์ สำหรับการผลิตปาร์ติเกิลบอร์ดเส้นใย
เปลือกผลปาล์มน้ำมันด้วยลิกนินที่สกัดจากน้ำเสียจากอุตสาหกรรมจากระบวนการผลิตเยื่อ
กระดาษคราฟท์



ปริญญานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต สาขาวิชาวัสดุศาสตร์
คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ
ปีการศึกษา 2566
ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

THE CAPABILITY OF PRODUCING LIGNIN-BASED PHENOL-FORMALDEHYDE
ADHESIVE FOR OIL PALM MESOCARP FIBER PARTICLEBOARD PRODUCTION WITH
LIGNIN EXTRACTED FROM INDUSTRIAL WASTE LIQUOR FROM THE KRAFT PULPING
PROCESS



AURUDEE MASUANCHIK

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of MASTER OF SCIENCE
(Materials Science)

Faculty of Science, Srinakharinwirot University

2023

Copyright of Srinakharinwirot University

ปริญญานิพนธ์

เรื่อง

ความสามารถในการผลิตกาวยลิกนินฟีนอลฟอร์มัลดีไฮด์ สำหรับการผลิตปาร์ติเกิลบอร์ดเส้นใย
เปลือกผลปาล์มน้ำมันด้วยลิกนินที่สกัดจากน้ำเสียจากอุตสาหกรรมจากกระบวนการผลิตเยื่อ

กระดาษคราฟท์

ของ

อรฤดี มาสวณจิก

ได้รับอนุมัติจากบัณฑิตวิทยาลัยให้นับเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวัสดุศาสตร์

ของมหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

(รองศาสตราจารย์ นายแพทย์ฉัตรชัย เอกปัญญาสกุล)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

คณะกรรมการสอบปากเปล่าปริญญานิพนธ์

..... ที่ปรึกษาหลัก ประธาน

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อัศวินทร์ บุญสมบัติ)

(ศาสตราจารย์ ดร.จันทร์พร ผลากรกุล)

..... ที่ปรึกษาร่วม

..... กรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร.ณัฐพงศ์ พิณจักษ์)

(อาจารย์ ดร.ฐิติรัตน์ จรุงสุข)

ชื่อเรื่อง	ความสามารถในการผลิตกาวลิกนินฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์ สำหรับการผลิตปาร์ติเกิลบอร์ดเส้นใยเปลือกผลปาล์มน้ำมันด้วยลิกนินที่สกัดจากน้ำเสียจากอุตสาหกรรมจากกระบวนการผลิตเยื่อกระดาษคราฟท์
ผู้วิจัย	อรฤดี มาสวนจิก
ปริญญา	วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต
ปีการศึกษา	2566
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. อัครินทร์ บุญสมบัติ
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	รองศาสตราจารย์ ดร. ณัฐพงศ์ พิณใจคำ

กาวฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์ ถูกนำมาใช้งานอย่างกว้างขวางในการผลิตแผ่นไม้ทดแทน โดยทั่วไปสามารถสังเคราะห์ได้จากฟีนอล และฟอร์มาลดีไฮด์ อย่างไรก็ตามวัตถุดิบเหล่านี้ส่งผลกระทบต่อสุขภาพและสิ่งแวดล้อม และมีราคาสูง ด้วยเหตุนี้ การแทนที่ฟีนอลด้วยลิกนิน ซึ่งเป็นวัสดุธรรมชาติ ไม่เป็นพิษ จึงเป็นทางเลือกที่มีศักยภาพ เนื่องจากมีโครงสร้างที่คล้ายคลึงกับฟีนอล งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาการผลิตกาวทดแทนฟีนอลด้วยลิกนินโดยเตรียมกาวลิกนินฟีนอล-ฟอร์มาลดีไฮด์ (LPF) ในอัตราส่วน 0, 40 และ 100 wt% ของฟีนอล เป็น LPF0, LPF40 และ LPF100 ตามลำดับ และลิกนินชนิดต่างๆ ที่ตกตะกอนจากน้ำดำโดยใช้กรดซัลฟิวริก (LPFS) และกรดอินทรีย์ (อะซิติก (LPFA), ซิตริก (LPFC) และกรดฟอริก (LPFF)) และผลิตปาร์ติเกิลบอร์ดจากเส้นใยเปลือกผลปาล์มน้ำมันด้วยกาวสังเคราะห์อัดขึ้นรูปด้วยความร้อนในสภาวะการอัดร้อน 3 ขั้นตอน ดังนี้ ขั้นแรกอัดที่ความดัน 4 MPa เป็นเวลา 2 นาที, ขั้นที่สอง ลดความดันลงเหลือ 2 MPa เป็นเวลา 2 นาที, และขั้นสุดท้ายอัดที่ความดัน 1 MPa เป็นเวลา 2 นาที ทั้งสามขั้นตอนอัดร้อนที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส ปาร์ติเกิลบอร์ดตัวอย่างมีความหนาแน่นเฉลี่ย 1,013 g/mm³ และทดสอบคุณสมบัติเชิงกลตามมาตรฐาน ASTM D790 พร้อมทั้งทดสอบการพองตัวของความหนา ตามมาตรฐานยุโรป EN317 และความสามารถในการดูดซับน้ำ พบว่าปาร์ติเกิลบอร์ดที่ยึดเกาะกับกาว LPFC40 มีค่า สมบัติเชิงกล MOR และ MOE สูงสุด ที่ 1,810 MPa และ 18.37 MPa ตามลำดับ ในขณะที่การพองตัวตามความหนา และการดูดซับน้ำอยู่ที่ 9.00% และ 20.13% ตามลำดับ นอกจากนี้ ปาร์ติเกิลบอร์ดเส้นใยเปลือกผลปาล์มน้ำมันยึดเกาะกับกาว LPFC40 แสดงศักยภาพที่ดี และประยุกต์ใช้งานสำหรับงานตกแต่งภายใน (รวมถึง เฟอร์นิเจอร์) ในสภาวะแห้ง (P2), ใช้งานที่ไม่รับแรงในสภาวะที่มีความชื้น (P3) ในช่วงความหนา 3 - 4 มิลลิเมตร ตามข้อกำหนดของมาตรฐานยุโรป EN 312 (2003) ดังนั้นกาวลิกนินฟีนอล-ฟอร์มาลดีไฮด์ซึ่งถูกแทนที่ด้วยลิกนินที่ตกตะกอนด้วยกรดซิตริกจึงมีศักยภาพในการทดแทนฟีนอลและเพิ่มคุณสมบัติเชิงกลของปาร์ติเกิลบอร์ด รวมทั้งเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมมากขึ้น

คำสำคัญ : กรดอินทรีย์, น้ำดำ, ปาร์ติเกิลบอร์ด, ลิกนิน, ลิกนินฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์

Title	THE CAPABILITY OF PRODUCING LIGNIN-BASED PHENOL-FORMALDEHYDE ADHESIVE FOR OIL PALM MESOCARP FIBER PARTICLEBOARD PRODUCTION WITH LIGNIN EXTRACTED FROM INDUSTRIAL WASTE LIQUOR FROM THE KRAFT PULPING PROCESS
Author	AURUDEE MASUANCIK
Degree	MASTER OF SCIENCE
Academic Year	2023
Thesis Advisor	Assistant Professor Dr. Akarin Boonsombuth
Co Advisor	Associate Professor Dr. Nattahapong Phinichka

Phenol-formaldehyde (PF) is widely used in the production of wood-based panels. It can generally be synthesized from phenol and formaldehyde. Nevertheless, these raw materials are costly and have negative environmental and health effects. As a result, replacing phenol with lignin as a natural, non-toxic material, is a potential alternative due to its similar structure to phenol. The objective of this research is to study the replacement of phenol with lignin by preparing lignin phenol-formaldehyde (LPF) adhesive by using various types of lignin precipitated from black liquor using sulfuric acid (LPFS) and organic acids (acetic (LPFA), citric (LPFC) and formic acid (LPFF)) at ratios of 0, 40 and 100 wt% of phenol as LPF0, LPF40, and LPF100, respectively. The LPF adhesive was used to produce particleboards from oil palm mesocarp fiber. Particleboards were thermoformed in the hot-pressing condition in three steps: first, at 4 MPa for 2 min, then pressure reduction to 2 MPa for 2 min, and finally at 1 MPa for 2 min at a temperature of 180 °C and tested for mechanical properties in accordance with ASTM D790, plus thickness swelling from EN317 and water absorption. It was found that the particleboards bonded with LPFC40 exhibited the highest MOR and MOE of 18.37 MPa and 1810 MPa respectively followed by LPFS and LPFA while LPFF showed lower mechanical properties than PF. On the other hand, LPFC40 showed the lowest thickness swelling and water absorption of 9.00% and 20.13%, respectively. Furthermore, particleboards from oil palm mesocarp fiber bonded with LPEC40 had good potential and could be applied for and applied to boards for interior work (Including furniture) for use in dry conditions (P2), non-load boards for use in humid conditions (P3), for the thickness range of 3 - 4 mm according to the requirements of the European standard EN 312 (2003). Therefore, lignin-based phenol formaldehyde replaced by citric acid precipitated lignin has potential in phenol replacement and increases mechanical properties of particleboard and is more environmentally friendly.

Keyword : Lignin, Black Liquor, Organic Acid, Particleboard, Lignin Phenol Formaldehyde

กิตติกรรมประกาศ

การศึกษาและวิจัยในครั้งนี้สามารถสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี และบรรลุเป้าหมายได้อย่างสมบูรณ์ ด้วยความเมตตา กรุณา และความช่วยเหลืออย่างหาที่สุคติได้จาก ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. อัครินทร์ บุญสมบัติ อาจารย์ที่ปรึกษาปริญญาโทเป็นหลัก และ รองศาสตราจารย์ ดร.ณัฐพงศ์ พิณิจ คำ อาจารย์ที่ปรึกษาปริญญาโทร่วม ที่คอยชี้แนะแนวทาง ประสบการณ์ ความรู้ ความคิดเห็นที่เป็นประโยชน์ต่อการดำเนินงานวิจัย ให้กำลังใจ รวมทั้งเคียงก่าในยามที่ผู้วิจัยหมดหวัง

ขอขอบคุณ การสนับสนุนทางการเงินที่ได้รับจากสถาบันยุทธศาสตร์ภูมิปัญญาและวิจัย มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ (581/2564) มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ กรุงเทพมหานคร ที่ทำให้ข้าพเจ้าสามารถดำเนินงานวิจัยได้อย่างราบรื่น

ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ภาควิชาวัสดุศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ ที่คอยอำนวยความสะดวกในการใช้ห้องปฏิบัติการ และอุปกรณ์ต่าง ๆ รวมทั้งคำแนะนำต่าง ๆ ที่เป็นประโยชน์ในการดำเนินงานวิจัย

ขอขอบคุณศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง (สจล), ศูนย์บริการวิเคราะห์และทดสอบ วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย (PPC) และศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย (STREC) ที่ทำให้งานวิจัยของข้าพเจ้าบรรลุเป้า

สุดท้ายนี้ขอขอบคุณพ่อ แม่ พี่ น้อง และเพื่อนพ้องทั้งหลาย ที่คอยสนับสนุนทุกด้าน ให้กำลังใจ ผลักดันข้าพเจ้าในยามที่ข้าพเจ้าท้อแท้ และหมดไฟในชีวิต

อรุณี มาสวนจิก

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญรูปภาพ	ฎ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย.....	1
ความมุ่งหมายของงานวิจัย.....	5
ขอบเขตของการวิจัย	6
สมมุติฐานในการวิจัย	6
บทที่ 2 ทบทวนวรรณกรรม.....	7
2.1 ลิกโนเซลลูโลส (Lignocellulosic Biomass)	7
2.1.1 เซลลูโลส (Cellulose).....	8
2.1.2 เฮมิเซลลูโลส (Hemicellulose)	9
2.1.3 ลิกนิน (Lignin)	10
2.2 การกู้คืนลิกนินจากน้ำดำ (Lignin Recovery from Black Liquor)	14
2.2.1 การสกัดลิกนินออกจากชีวมวล.....	14
2.2.2 น้ำดำ (Black Liquor).....	16
2.2.3 การแยกลิกนินออกจากน้ำดำ (Separation of Lignin from Black Liquor)	17
2.3 กาวลิกนินฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์ (Lignin Phenol Formaldehyde: LPF)	23

2.4 เส้นใยเปลือกผลปาล์มน้ำมัน (Oil Palm Mesocarp Fiber)	25
2.5 ปาร์ติเกิลบอร์ด (Particleboard).....	27
2.6 เครื่องมือและวิธีการวิเคราะห์ทดสอบ	29
2.6.1 Fourier Transform Infrared Spectrometer (FTIR)	29
2.6.2 Ultraviolet–Visible (UV–Vis) Spectroscopy.....	30
2.6.3 Klason Lignin.....	31
2.6.4 Thermal Stability	32
2.6.4 วิเคราะห์การพองตัวตามความหนา (Thickness Swelling: TS)	33
2.6.5 วิเคราะห์ความหนาแน่น (Density).....	33
บทที่ 3 วิธีดำเนินงานวิจัย	34
3.1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย.....	34
3.2 เครื่องมือที่ใช้ในงานวิจัย.....	34
3.3 เครื่องมือที่ใช้สำหรับวิเคราะห์.....	35
3.4 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย	36
3.4.1 กระบวนการตะกอนลิกนิน.....	37
3.4.2 กระบวนการสังเคราะห์กาบ	38
3.4.3 กระบวนการขึ้นรูปปาร์ติเกิลบอร์ด	40
3.4.4 การวิเคราะห์คุณลักษณะของลิกนิน	43
3.4.5 การวิเคราะห์กาบลิกนินฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์.....	46
3.4.6 การวิเคราะห์ปาร์ติเกิลบอร์ด	46
บทที่ 4 ผลการดำเนินงานวิจัย	51
4.1 คุณสมบัติของลิกนิน	51
4.1.1 คุณลักษณะทั่วไป และองค์ประกอบของลิกนิน.....	51

4.1.2 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)	54
4.1.3 Thermogravimetric Analysis (TGA)	58
4.2 คุณสมบัติของการลิกนินฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์.....	61
4.3 คุณสมบัติของปาร์ติเกิลบอร์ด.....	63
4.3.1. คุณสมบัติทางกายภาพของปาร์ติเกิลบอร์ด.....	63
4.3.2. คุณสมบัติทางกลของปาร์ติเกิลบอร์ด.....	67
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย อภิปราย และข้อเสนอแนะ.....	73
5.1 สรุปผลการศึกษา.....	73
บรรณานุกรม	76
ภาคผนวก.....	86
ประวัติผู้เขียน.....	101



สารบัญตาราง

	หน้า
ตาราง 1 แสดงปริมาณขององค์ประกอบลิกโนเซลลูโลสในพืช และวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร....	8
ตาราง 2 สัดส่วนหน่วยลิกนินในพืชแต่ละชนิด	12
ตาราง 3 รูปแบบการเชื่อมโยงระหว่างหน่วยย่อยของลิกนิน.....	12
ตาราง 4 The functional groups in lignin per 100 C ₆ C ₃ units	13
ตาราง 5 องค์ประกอบโดยทั่วไป (% Total Dry Solid) ของน้ำดำไม้เนื้ออ่อน (ไม้สน) และไม้เนื้อแข็ง (ไม้เบิร์ช)	16
ตาราง 6 สรุปลค่า pH ที่ใช้สำหรับการตกตะกอนด้วยกรดชนิดต่าง ๆ.....	22
ตาราง 7 คุณสมบัติของกรดที่ใช้ในการตกตะกอนลิกนินจากน้ำดำ.....	37
ตาราง 8 อัตราส่วนและปริมาณที่ใช้ในการแทนที่ฟินอลด้วยลิกนิน	39
ตาราง 9 สัดส่วนการเจือจางสารละลายลิกนินเริ่มต้นสำหรับการสร้างกราฟมาตรฐาน	44
ตาราง 10 องค์ประกอบทางเคมีของลิกนินที่ตกตะกอนด้วยกรดซัลฟิวริก และกรดอินทรีย์ และการกระจายของน้ำหนักโมเลกุล	53
ตาราง 11 สัญญาณการดูดกลืน FT-IR และหมู่ฟังก์ชันที่เกี่ยวข้อง	57
ตาราง 12 ค่าการดูดกลืนหมู่ฟังก์ชันตำแหน่งหมู่ไฮดรอกซิล (OH group)	58
ตาราง 13 การวิเคราะห์ FTIR แบบกึ่งปริมาณของหมู่ไฮดรอกซิลของลิกนินที่ตกตะกอนด้วยกรด	58
ตาราง 14 ผลการวิเคราะห์ Differential Scanning Calorimetry (DSC) และ Solid Content ของตัวอย่างกาวลิกนินฟินอลฟอร์มัลดีไฮด์ที่แทนที่ฟินอลด้วยลิกนินต่างชนิดกัน 100 wt%.....	62
ตาราง 15 ปริมาณของแข็ง (Solid Content) สำหรับกาวลิกนินฟินอลฟอร์มัลดีไฮด์แทนที่ฟินอลด้วยลิกนิน 100 wt%	63

สารบัญรูปภาพ

	หน้า
ภาพประกอบ 1 โครงสร้างเซลลูโลสแบบผลึก	9
ภาพประกอบ 2 ตัวอย่างพอลิเมอร์ไซเลน (Xylan) ในเฮมิเซลลูโลส	10
ภาพประกอบ 3 มอนอเมอร์พื้นฐาน และหมู่ฟังก์ชันหลักของลิกนิน	11
ภาพประกอบ 4 ตัวอย่างโครงสร้างลิกนินที่เกิดจากการเชื่อมโยงของมอนอเมอร์ลิกนิน	14
ภาพประกอบ 5 แบบจำลองของหมู่ฟีนอลิกที่แยกออกมาจากโมเลกุลกราฟลิกนินที่ละลายน้ำดำ	18
ภาพประกอบ 6 การกักเก็บลิกนินด้วยค่า pH สุดท้ายของการตกตะกอนด้วยกรดซัลฟิวริก	19
ภาพประกอบ 7 หลักการทำงานของ FTIR spectroscopy	30
ภาพประกอบ 8 หลักการทำงานของ UV-Vis	31
ภาพประกอบ 9 ตัวอย่างกราฟของการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนที่ได้จาก DSC Thermogram	33
ภาพประกอบ 10 แผนผังการดำเนินงาน	36
ภาพประกอบ 11 ก) แสดงสัดส่วนการเจือจางน้ำดำ ข) ตัวอย่างผงลิกนินสกัดหลังอบ	38
ภาพประกอบ 12 กระบวนการสังเคราะห์กาวลิกนินฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์	40
ภาพประกอบ 13 ขั้นตอนการเตรียมเส้นใยเปลือกผลปาล์ม ก) เส้นใยขณะแช่น้ำ, ข) เส้นใยหลังอบ ที่ 80 องศาเซลเซียส, ค) เส้นใยหลังตัดขนาดน้อยกว่า 1 เซนติเมตร	41
ภาพประกอบ 14 แสดงการนำส่วนผสมบรรจุลงแม่พิมพ์	41
ภาพประกอบ 15 การขึ้นรูปปาร์ติเกิลบอร์ดขณะอัดร้อน	42
ภาพประกอบ 16 ชิ้นงานปาร์ติเกิลบอร์ดตัวอย่าง	42
ภาพประกอบ 17 กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสงกับความเข้มข้น ของสารละลายมาตรฐานอัลคาไลลิกนินเชิงพาณิชย์	44
ภาพประกอบ 18 ตำแหน่งที่วัดความกว้าง ความยาว และความหนาของชิ้นงาน	47

ภาพประกอบ 19 ตำแหน่งการทดสอบการต้านทานแรงดัดและมอดุลัสยืดหยุ่นแบบ 3 จุด..... 49

ภาพประกอบ 20 สเปกตรัมของลิกนินที่ตกตะกอนด้วยกรดซัลฟิวริก (KLS), กรดอะซิติก (KLA), กรดซิติริก (KLC), กรดฟอร์มิก (KLF)..... 55

ภาพประกอบ 21 ก) พื้นที่ใต้กราฟของพีคสัญญาณหมู่ไฮดรอกซิล ข) พื้นที่ใต้กราฟของพีคสัญญาณการสั่นของโครงสร้างอะโรมาติกที่ตำแหน่ง 1600 cm^{-1} 56

ภาพประกอบ 22 ก) เส้นโค้ง TG, ข) เส้นโค้ง DTG ของลิกนินที่ตกตะกอนด้วยกรดชนิดต่าง ๆ 60

ภาพประกอบ 23 DSC ไดอะแกรมของตัวอย่างกาวลิกนินฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์ที่แทนที่ฟีนอลด้วยลิกนินต่างชนิดกัน 100 wt% 62

ภาพประกอบ 24 การพองตัวตามความหนาของปาร์ติเกิลบอร์ดที่ยึดติดด้วยกาวลิกนินฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์ ในสภาวะอัดร้อน 1.4 MPa, 4 นาที ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส 64

ภาพประกอบ 25 การพองตัวตามความหนาของปาร์ติเกิลบอร์ดที่ยึดติดด้วยกาวลิกนินฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์ ภายใต้เงื่อนไขการอัดร้อน 4 MPa 2 นาที, 2 MPa 2 นาที, และ 1 MPa 2 นาที ที่อุณหภูมิคงที่ 180 องศาเซลเซียส 66

ภาพประกอบ 26 การพองตัวตามความหนาของปาร์ติเกิลบอร์ดที่ยึดติดด้วยกาวลิกนินฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์ ภายใต้เงื่อนไขการอัดร้อน 4 MPa 2 นาที, 2 MPa 2 นาที, และ 1 MPa 2 นาที ที่อุณหภูมิคงที่ 180 องศาเซลเซียส 67

ภาพประกอบ 27 มอดุลัสยืดหยุ่นของปาร์ติเกิลบอร์ดที่ยึดติดด้วยกาวลิกนินฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์ ภายใต้เงื่อนไขการอัดร้อน 1.4 MPa, 4 นาที ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส 68

ภาพประกอบ 28 ความต้านทานแรงดัดของปาร์ติเกิลบอร์ดที่ยึดติดด้วยกาวลิกนินฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์ ภายใต้เงื่อนไขการอัดร้อน 1.4 MPa, 4 นาที ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส..... 70

ภาพประกอบ 30 มอดุลัสยืดหยุ่นของปาร์ติเกิลบอร์ดที่ยึดติดด้วยกาวลิกนินฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์ ภายใต้เงื่อนไขการอัดร้อน 4 MPa 2 นาที, 2 MPa 2 นาที, และ 1 MPa 2 นาที ที่อุณหภูมิคงที่ 180 องศาเซลเซียส..... 71

ภาพประกอบ 31 ความต้านทานแรงดัดของปาร์ติเกิลบอร์ดที่ยึดติดด้วยกาวลิกนินฟีนอล
ฟอร์มาลดีไฮด์ ภายใต้เงื่อนไขการอัดร้อน 4 MPa 2 นาที, 2 MPa 2 นาที, และ 1 MPa 2 นาที ที่
อุณหภูมิคงที่ 180 องศาเซลเซียส 72



บทที่ 1

บทนำ

ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย

ปัจจุบันหลายประเทศทั่วโลก รวมถึงประเทศไทย กำลังมีการพัฒนาและขยายตัวพร้อมกับจำนวนประชากรที่เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง ตั้งแต่ปี พ.ศ. 2553 - 2563 ประชากรในประเทศไทยเพิ่มขึ้นประมาณ 2.3 ล้านคน (กรมการปกครอง, 2564) จึงก่อให้เกิดการก่อสร้างอาคาร สถานที่ บ้านเรือน รวมถึงการใช้เฟอร์นิเจอร์ในครัวเรือน ทำให้มีความต้องการผลิตภัณฑ์ไม้และวัสดุ ก่อสร้างจากไม้เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง ด้วยเหตุนี้ส่งผลให้มีการใช้ประโยชน์จากไม้เพิ่มมากขึ้น กรมป่าไม้รายงานว่า ปี พ.ศ. 2563 มีสถิติการนำเข้าผลิตภัณฑ์ไม้มูลค่ากว่า 3 หมื่นล้านบาท (กรมป่าไม้, 2564) นอกจากนี้ราคาไม้ และผลิตภัณฑ์อื่น ๆ ที่เกี่ยวข้องเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง (FAOSTAT, 2021; Group) ในขณะที่เดียวกันพื้นที่ป่าไม้ในช่วงหลายปีที่ผ่านมาลดลงอย่างมาก ข้อเท็จจริงเหล่านี้กระตุ้นความสนใจอย่างมากในการแทนที่ไม้ด้วยวัสดุทดแทนอื่น ๆ ปัจจุบันนักวิจัยหลายคนพยายามค้นหาวัสดุทดแทนที่มีศักยภาพ เพื่อนำมาใช้ในการผลิตวัสดุทดแทนไม้ โดยเฉพาะชีว มวลที่สามารถหาได้จากของเหลือจากป่า กากตะกอนน้ำเสีย และของเสียจากอุตสาหกรรมเกษตร (Auriga และคนอื่น ๆ, 2022; Gontard และคนอื่น ๆ, 2018) เพื่อเป็นการพัฒนาอย่างยั่งยืน และ เกิดประสิทธิภาพสูงสุด

ปาล์มน้ำมันเป็นพืชที่มีความสำคัญทางเศรษฐกิจมากที่สุดชนิดหนึ่งในแถบเอเชีย ตะวันออกเฉียงใต้ โดยเฉพาะในประเทศไทย อินโดนีเซีย และมาเลเซีย โดยผลปาล์มน้ำมัน เป็น วัสดุหลักในการผลิตน้ำมันพืช และทำให้บริสุทธิ์ เพื่อนำไปต่อยอดใช้งานในด้านต่าง ๆ ใน กระบวนการผลิตน้ำมันปาล์ม 1 ตัน จะสร้างชีวมวลจำนวนมากถึง 4 ตัน ได้แก่ กะลาปาล์มน้ำมัน (Oil Palm Kernel Shell, OPKS), ทะลายเปล่า (Empty Fruit Bunches, EFB), และเส้นใยเปลือก ผลปาล์มน้ำมัน (Oil Palm Mesocarp Fiber, OPMF) โดยคิดเป็น 7%, 23%, และ 14% ของ ทะลายปาล์มสดที่นำมาใช้ในการสกัดน้ำมัน ตามลำดับ (Ng, Abd Rahman, และ Koh, 2014) ใน ปี พ.ศ. 2564 มีผลผลิตน้ำมันปาล์มทั่วโลกประมาณ 73 ล้านตัน ซึ่งประเทศไทยมีการผลิตน้ำมัน ปาล์มอยู่ที่ 2.8 ล้านตัน คิดเป็น 4% ของการผลิตน้ำมันปาล์มทั่วโลก (AGRICULTURE, 2021) ดังนั้นเฉพาะในประเทศไทยมีชีวมวล OPMF สูงถึง 1.57 ล้านตัน ปัจจุบัน OPMF มีการจัดการที่ไม่ เหมาะสม ส่วนใหญ่ถูกทิ้งไว้ภายในโรงงานผลิตน้ำมันปาล์มเป็นของเสีย และใช้เป็นเชื้อเพลิงใน หม้อไอน้ำ เพื่อผลิตไอน้ำและผลิตพลังงาน หรือแม้แต่เผาทิ้งอย่างไม่มีประสิทธิภาพ ซึ่งสิ้นเปลืองและ ก่อให้เกิดมลภาวะต่อสิ่งแวดล้อมอย่างมาก (Then, Ibrahim, Zainuddin, Ariffin, และ Wan

Yunus, 2013) ปัจจุบันยังมีการศึกษาไม่มากนักเกี่ยวกับการนำ OPME มาใช้เพิ่มมูลค่าเป็นวัสดุทดแทนไม้ หรือคอมพอลิตชีวภาพ แตกต่างจากทะเลายปาล์มน้ำมันเปล่า (OPEFB) ที่ได้รับการศึกษาอย่างกว้างขวางว่าเป็นวัตถุดิบสำหรับการผลิตผลิตภัณฑ์ชีวภาพต่าง ๆ เช่น ถ่านชีวภาพ เชื้อเพลิงชีวภาพ และปุ๋ยหมักชีวภาพ คอมโพสิตชีวภาพ (Saad, Kasim, Gunawarman, และ Santosa, 2018) เนื่องจากมีปริมาณมาก รวมถึงมีสัดส่วนของเซลลูโลสที่สูงกว่าชีวมวลอื่น และมีเส้นใยที่มีลักษณะยาวสามารถนำมาประยุกต์ใช้งานได้ง่าย อย่างไรก็ตามในฐานะที่เป็นวัสดุลิกโนเซลลูโลส OPMF คล้ายคลึงกับ OPEFB ในแง่ขององค์ประกอบทางเคมี ประกอบไปด้วย เซลลูโลส 47.6%, เฮมิเซลลูโลส 25.7%, และลิกนิน 14.1% (Vakili และคนอื่น ๆ, 2014) นอกจากนี้ยังมีน้ำหนักเบา ความเหนียวสูง และมีความแข็งแรง (Demir, Atikler, Balköse, และ Tihminlioglu, 2013; Lee และ Wang, 2006) ทำให้มีศักยภาพที่น่าสนใจในการศึกษาเพื่อเป็นวัตถุดิบทางเลือกสำหรับการพัฒนาผลิตภัณฑ์ชีวภาพ เช่น ปาร์ติเกิลบอร์ด

ปาร์ติเกิลบอร์ด (Particleboard) เป็นวัสดุทดแทนไม้ผลิตจากเศษไม้ (เช่น เก็ดัด แถบ เก็ดัดใหญ่ ชี๊กบ (เกลียว) เม็ด เศษเล็กเศษน้อย ชี้อ้อย ฯลฯ) วัสดุลิกโนเซลลูโลส หรือแม้แต่เศษวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตร ผสมกับเรซินสังเคราะห์หรือสารยึดติดอื่น ๆ ที่เหมาะสม จากนั้นนำมาอัดขึ้นรูปด้วยความร้อน ปัจจุบันปาร์ติเกิลบอร์ดถูกนำมาใช้งานที่หลากหลายแต่ส่วนใหญ่เป็นการใช้งานภายในมากกว่าการใช้งานภายนอก โดยเฉพาะในอุตสาหกรรมเฟอร์นิเจอร์และงานตกแต่ง นอกจากนี้ยังมีการใช้งานสำหรับการก่อสร้าง หรือบรรจุภัณฑ์ ส่งผลให้มีกำลังการผลิตอยู่ในหลายประเทศทั่วโลก ในปี พ.ศ. 2563 การผลิตปาร์ติเกิลบอร์ดทั่วโลกมีมากกว่า 96 ล้านลูกบาศก์เมตร ซึ่งเพิ่มสูงขึ้นจากปี พ.ศ. 2553 ถึง 24.5% หรือประมาณ 19 ล้านลูกบาศก์เมตร โดยปริมาณการผลิตส่วนใหญ่อยู่ในประเทศแถบเอเชีย (42 ล้านลูกบาศก์เมตร) และยุโรป (40 ล้านลูกบาศก์เมตร) (Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), 2021) และมีแนวโน้มขยายตัวเพิ่มสูงขึ้น จากความต้องการที่มาพร้อมกับการแข่งขันที่เพิ่มขึ้น รวมทั้งวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตรและอุตสาหกรรมมากขึ้น ส่งผลให้นักวิจัยพยายามที่จะพัฒนาคุณภาพของปาร์ติเกิลบอร์ดให้สูงขึ้นเพื่อตอบสนองของความต้องการ ด้วยการแสวงหาทรัพยากรธรรมชาติ วัสดุเหลือใช้ทางการเกษตรและอุตสาหกรรม มาแทนที่วัตถุดิบในการผลิตปาร์ติเกิลบอร์ด (Auriga และคนอื่น ๆ, 2022; Gontard และคนอื่น ๆ, 2018) รวมถึงพัฒนาสารยึดติดเพื่อให้เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม ต้นทุนการผลิตต่ำ และใช้งานได้หลากหลายมากขึ้น

การพัฒนาสารยึดติดมีความสำคัญอย่างยิ่งเนื่องจากเป็นองค์ประกอบสำคัญในกระบวนการผลิตปาร์ติเกิลบอร์ด โดยสารยึด หรือเรซินที่นิยมใช้กันมากที่สุดในอุตสาหกรรม ได้แก่

ฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์ (Phenol-Formaldehyde: PF), ยูเรีย-ฟอร์มาลดีไฮด์ (Urea-Formaldehyde: UF), และเมลามีน-ยูเรีย-ฟอร์มาลดีไฮด์ (Melamine-Urea-Formaldehyde: MUF) ในบรรดาเรซินเหล่านี้ เรซินฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์ มีการใช้งานอย่างกว้างขวางมากกว่า 54% ของการใช้กาวสำหรับไม้ทั่วโลก (Kalami, Arefmanesh, Master, และ Nejad, 2017) เนื่องจากกาวประเภทนี้มีประสิทธิภาพที่ดีเยี่ยมในการต้านทานน้ำและสภาพอากาศ รวมถึงมีความแข็งแรงในการยึดติดสูง ทนทานต่อความร้อน และเสถียรภาพทางเคมี (Hussin และคนอื่น ๆ, 2017; Huzyan, Abdul Aziz, และ Hussin, 2021; Younesi-Kordkheili และ Pizzi, 2021) โดยทั่วไป PF สังเคราะห์ได้โดยใช้ฟีนอล และฟอร์มาลดีไฮด์ ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ทางปิโตรเคมีที่ได้มาจากน้ำมันเบนซินและเมทานอล ที่มีราคาสูง และมีราคาที่สูงขึ้นอย่างมาก เนื่องจากขึ้นกับราคาของน้ำมันดิบ ดังตัวอย่างที่เกิดขึ้นล่าสุดในปี พ.ศ. 2564 เกิดความผันผวนของราคาน้ำมันดิบเบรนท์อย่างมาก ส่งผลได้จากราคาน้ำมันเดือนมกราคมต่ำสุดในรอบปีอยู่ที่ 51.09 ดอลลาร์/บาร์เรล ในขณะที่ เดือนตุลาคมพุ่งขึ้นสูงสุดที่ 86.40 ดอลลาร์/บาร์เรล เดือนพฤศจิกายนร่วงต่ำลงมาอยู่ที่ 78.89 ดอลลาร์/บาร์เรล (Investing, 2564) ซึ่งได้รับผลกระทบจากการระบาดของโรคโควิด-19 และสงครามราคาน้ำมันระหว่างบริษัทน้ำมันยักษ์ใหญ่ อย่างซาอุดีอาระเบีย และรัสเซีย (Stephanie Kelly, 2020) ทำให้วิกฤตพลังงานทวีความรุนแรงยิ่งขึ้น นอกจากนี้กาวฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์ มีการปล่อยอัลดีไฮด์อิสระในระหว่างกระบวนการผลิต และการนำมาประยุกต์ใช้เป็น Artificial Board หรือวัสดุทดแทนไม้สำหรับงานเฟอร์นิเจอร์ และตกแต่งภายใน ซึ่งเป็นสารก่อมะเร็งกลุ่ม 2A ซึ่งเป็นสารก่อมะเร็งในมนุษย์ (Probably Carcinogenic to Humans) นอกจากนี้ยังทำให้เกิดดวงตา ล้าคอ เกิดการระคายเคือง และทำลายทางเดินหายใจ (Chen, Gong, Yang, Li, และ Zhou, 2019) ในความกังวลที่เพิ่มขึ้นต่อสุขภาพของมนุษย์ และกระแสของโลกในการลดปัญหาสิ่งแวดล้อม ส่งผลให้มีการพัฒนากาวสำหรับไม้ที่ปลอดภัย เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมและเศรษฐกิจ ในการทดแทนผลิตภัณฑ์จากปิโตรเคมี หลายสิบที่ผ่านมานักวิจัยได้ศึกษาการแทนที่ฟีนอลด้วยลิกนินซึ่งสามารถสกัดได้จากวัสดุลิกโนเซลลูโลส ในปัจจุบันการผลิตปาร์ติเกิลบอร์ดส่วนใหญ่นิยมใช้กาว UF เป็นหลัก เนื่องจากมีราคาที่ต่ำกว่า แต่ความสามารถในการกันน้ำต่ำ และพฤติกรรมของตัวสูง เมื่อเทียบกับกาว PF ส่งผลให้ปาร์ติเกิลบอร์ดนิยมใช้กับงานภายในมากกว่าภายนอก ด้วยเหตุนี้ นักวิจัยจึงพยายามพัฒนากาว PF ที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ราคาถูก และปลอดภัยต่อการใช้งานอย่างต่อเนื่อง นำไปสู่การแทนที่ฟีนอลด้วยวัสดุที่ปลอดภัยและเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมมากขึ้น

ลิกนิน มีโครงสร้างคล้ายฟีนอล และสามารถสกัดจากวัสดุลิกโนเซลลูโลส โดยจัดเป็นพอลิเมอร์อะโรมาติกธรรมชาติที่มีมากที่สุดในโลก มีโครงสร้างที่ซับซ้อน มีกิ่งก้านสูง และ

ประกอบด้วยหน่วยของมอนอเมอร์ของฟีนิลโพรเพน (Phenylpropane Monomers) ได้แก่ p-Coumaryl alcohol, Coniferyl alcohol, และ Sinapyl alcohol เชื่อมโยงกันด้วยพันธะระหว่างหน่วยย่อย คาร์บอน-คาร์บอน และอีเทอร์หลายชนิด นอกจากนี้ยังมี Active Functional Groups จำนวนมากในลิกนิน เช่น หมู่อะลิฟาติกและฟีนอลไฮดรอกซิล, หมู่คาร์บอนิล, หมู่เมทอกซี, และ หมู่ฟีนิล (Gao และ Fatehi, 2019; Meng, Lu, Cheng, Li, และ Wang, 2019; Tang และคนอื่นๆ, 2020) ส่งผลให้ลิกนินสามารถแทนที่ฟีนอลบางส่วนในการสังเคราะห์กาวฟีนอลฟอร์มัลดีไฮด์ได้อย่างมีประสิทธิภาพ ปัจจุบันมีงานวิจัยน้อยมากที่แทนที่ฟีนอลทั้งหมดด้วยลิกนิน โดยงานวิจัยแรกที่ประสบความสำเร็จในการสังเคราะห์กาวลิกนินแทนที่ฟีนอลทั้งหมด (100%) โดยใช้ลิกนินจากจาก ชั่งข้าวโพด พบว่า มีความแข็งแรงทางกลใกล้เคียงกับกาวฟีนอล-เรซอร์ซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ (PRF) สูตรเชิงพาณิชย์ เมื่อบ่มในสภาวะเดียวกัน (Kalami และคนอื่นๆ, 2017)

นอกจากสกัดได้จากวัสดุลิกนินเซลลูโลสแล้วลิกนินยังเป็นผลพลอยได้จากอุตสาหกรรม การผลิตเยื่อและกระดาษ ซึ่งอยู่ในรูปของน้ำดำ (Black Liquor) และมีการหลุดรอดออกสู่สิ่งแวดล้อม มีการรายงานว่าน้ำเสียจากกระบวนการผลิตเยื่อกระดาษประมาณ 20 - 250 ลูกบาศก์เมตรต่อตันของผลผลิตเยื่อกระดาษ (Yotwadee, Duangduen, และ Viboon, 2020) ปัจจุบันของเสียเหล่านี้มีไว้สำหรับการรีไซเคิลเป็นสารเคมี และการผลิตพลังงานไว้ใช้ใน อุตสาหกรรม อย่างไรก็ตามอุตสาหกรรมเยื่อและกระดาษในประเทศไทยมีกำลังการผลิตเยื่อ กระดาษปี พ.ศ. 2563 เพิ่มสูงขึ้น 3.7% (43,000 ตัน) จากปี พ.ศ. 2562 (Association, 2020) ส่งผลให้ปริมาณน้ำดำที่มีลิกนินเป็นองค์ประกอบมีแนวโน้มเพิ่มมากขึ้น ดังนั้นลิกนินจาก อุตสาหกรรมเยื่อกระดาษเป็นตัวเลือกที่ดีในการนำพัฒนาอย่างยั่งยืน

เนื่องจากลิกนินมีคุณสมบัติที่ไม่ละลายน้ำ แต่สามารถละลายได้ดีในสภาวะต่าง และตัว ทำละลายอินทรีย์บางชนิด ส่งผลให้มีวิธีการสกัดลิกนินด้วยเทคนิคที่แตกต่างกัน ได้แก่ กระบวนการออร์แกโนโซลว (Organosolv), ซัลไฟต์ (Sulfite), โซดา (Soda), และคราฟท์ (Kraft) (Liao, Latif, Trache, Brosse, และ Hussin, 2020; Rico-García และคนอื่นๆ, 2020; Suota และคนอื่นๆ, 2021) ซึ่งกระบวนการคราฟท์ เป็นเทคนิคการสกัดลิกนินที่ได้รับความนิยมมากที่สุด เนื่องจากมีศักยภาพในการแยกลิกนินออกจากเซลลูโลสออกมาในรูปของเหลวที่เรียกว่า น้ำดำ ส่งผลให้เยื่อกระดาษมีคุณสมบัติที่มีความแข็งแรงสูงยิ่งไปกว่านั้นสามารถกู้คืนลิกนินได้ง่ายโดย กระบวนการตกตะกอน ตามรายงานของ VC Uloth และ JT Wearing (Uloth และ Wearing, 1989) การตกตะกอน (Precipitation) ด้วยกรด แสดงความสามารถในการแยกลิกนินที่มี ประสิทธิภาพเหนือกว่าวิธีอัลตราฟิลเตรชัน (Ultrafiltration) เนื่องจากปริมาณใก่น้อยกว่าและให้

ปริมาณลิกนินสกัดสูง งานวิจัยส่วนใหญ่นิยมใช้กรดซัลฟิวริกในการตกตะกอน ด้วยการทำให้เป็นกรดในขั้นตอนเดียวที่ค่า pH 2 - 4 ทำให้ได้ลิกนินในปริมาณสูง (90 - 95%) แต่การใช้กรดซัลฟิวริกปล่อยก๊าซ SO₂ และ H₂S ซึ่งเป็นอันตรายในระหว่างการตกตะกอน (Da Silva, Gordobil, และ Labidi, 2020; Jose, Mishra, Basu, และ Kumarsamanta, 2017; Kamble และ Bhattacharyulu, 2015; Kumar และ Alén, 2014; Uloth และ Wearing, 1989) ก๊าซเหล่านี้ไม่เป็นมิตรต่อสุขภาพและสิ่งแวดล้อม เมื่อไม่นานมานี้ มีการศึกษาแสดงให้เห็นว่าการตกตะกอนลิกนินสามารถทำได้โดยการใช้กรดอินทรีย์ ซึ่งทำให้เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมมากยิ่งขึ้น นอกจากนี้ ผลการศึกษายังพบว่าการใช้กรดอินทรีย์ทำให้ได้ลิกนินที่มีความบริสุทธิ์สูงกว่าการตกตะกอนโดยใช้กรดซัลฟิวริก (Da Silva และคนอื่น ๆ, 2020; Namane และคนอื่น ๆ, 2016)

อย่างไรก็ตาม ยังไม่พบการศึกษาการฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์ที่แทนที่ฟีนอลด้วยลิกนินที่ตกตะกอนด้วยกรดอินทรีย์ โดยการใช้ลิกนินในรูปแบบดังกล่าว น่าจะส่งผลให้กากที่สังเคราะห์ได้มีประสิทธิภาพมากกว่าการใช้ลิกนินที่ตกตะกอนด้วยกรดแก่แบบดั้งเดิม เนื่องจากลิกนินที่ตกตะกอนด้วยกรดอินทรีย์มีความบริสุทธิ์ รวมถึงมีปริมาณหมู่ฟังก์ชันที่พร้อมทำงาน (Active Functional Groups) เช่น หมู่ไฮดรอกซิล ซึ่งมีหน้าที่กระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยา Methylolation สูงกว่า ดังนั้นการศึกษานี้มีวัตถุประสงค์ เพื่อศึกษาการแทนที่ฟีนอลด้วยลิกนินโดยเตรียมลาวลิกนินฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์ (Lignin Phenol Formaldehyde, LPF) โดยใช้ลิกนินที่ผ่านกระบวนการตกตะกอนน้ำดำด้วยกรดอินทรีย์ (กรดซัลฟิวริก) และกรดอินทรีย์ (กรดอะซิติก, กรดซิตริก, และกรดฟอร์มิก) ในอัตราส่วน 0, 40, และ 100 wt% ของฟีนอล และนำกากที่สังเคราะห์มาใช้ในการผลิตปาร์ติเกิลบอร์ดเส้นใยเปลือกผลปาล์มน้ำมันต้นแบบ และทดสอบคุณสมบัติทางกายภาพ และทางกล ตามมาตรฐาน EN 370 และ ASTM D790 ตามลำดับ

ความมุ่งหมายของงานวิจัย

ในการวิจัยครั้งนี้ผู้วิจัยได้ตั้งความมุ่งหมายไว้ดังนี้

1. ศึกษาความเป็นไปได้ในการแยกลิกนินจากน้ำดำที่เป็นของเสียจากอุตสาหกรรมมาใช้ในการผลิตลาวลิกนินฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์โดยใช้กรดอินทรีย์ในการตกตะกอน
2. ศึกษาการแทนที่ฟีนอลด้วยลิกนินสำหรับการสังเคราะห์กากลิกนินฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์
3. ผลิตปาร์ติเกิลบอร์ดต้นแบบจากลาวลิกนินฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์โดยใช้เส้นใยเปลือกผลปาล์มน้ำมัน (Oil Palm Mesocarp Fiber) และตรวจสอบคุณสมบัติทางกายภาพ และทางกล

ขอบเขตของการวิจัย

1. กรดอินทรีย์ที่ใช้ในการตกตะกอนลิกนินจากน้ำดำ คือ อะซิติก, ซิตริก, และฟอร์มิก
2. อัตราส่วนลิกนินที่ใช้ในการแทนที่ฟีนอลที่ศึกษา คือ 0, 40, และ 100 wt% ของฟีนอล
3. ศึกษาคุณสมบัติทางกล ตามมาตรฐานการทดสอบ ASTM D790 ได้แก่ ความต้านทานแรงดัด (Modulus of Rupture: MOR), โมดูลัสยืดหยุ่น (Modulus of Elasticity: MOE) และคุณสมบัติทางกายภาพ ตามมาตรฐานการทดสอบ EN 317 ได้แก่ การพองตัวตามความหนา (Thickness Swelling: TS), ความสามารถในการดูดซับน้ำ (Water Absorption: WA) ของปาร์ติเกิลบอร์ดต้นแบบ

สมมติฐานในการวิจัย

1. การแยกลิกนินออกจากน้ำดำที่เป็นของเสียจากอุตสาหกรรมด้วยกรดอินทรีย์ ส่งผลให้ประสิทธิภาพในการตกตะกอนที่ดี และมีความบริสุทธิ์สูงกว่าการใช้กรดซัลฟิวริก
2. ลิกนินที่ได้จากการตกตะกอนด้วยกรดอินทรีย์ สามารถแทนที่ฟีนอลได้อย่างมีศักยภาพในการสังเคราะห์กาวลิกนินฟีนอลฟอร์มัลดีไฮด์
3. ปาร์ติเกิลบอร์ดต้นแบบที่ขึ้นรูปจากกาวลิกนินฟีนอลฟอร์มัลดีไฮด์ และเส้นใยเปลือกผลปาล์มน้ำมัน แสดงคุณสมบัติทางกลที่ดี ผ่านการทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D790 และมีความสามารถในการกักน้ำได้ โดยผ่านการทดสอบ ตามมาตรฐาน EN 317

บทที่ 2

ทบทวนวรรณกรรม

ในการจัดทำงานวิจัยครั้งนี้ ผู้วิจัยได้ทำการศึกษาเอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง และได้
นำเสนอตามหัวข้อต่อไปนี้

1. ลิกโนเซลลูโลส (Lignocellulose Biomass)
2. การกู้คืนลิกนินจากน้ำดำ (Recover Lignin from Black Liquor)
3. กาวลิกนินฟีนอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ (Lignin Phenol-Formaldehyde Adhesive)
4. เส้นใยเปลือกผลปาล์มน้ำมัน (Oil Palm Mesocarp Fiber)
5. ปาร์ติเกิลบอร์ด (Particleboard)
6. เครื่องมือและวิธีการทดสอบ

2.1 ลิกโนเซลลูโลส (Lignocellulosic Biomass)

ลิกโนเซลลูโลส เป็นทรัพยากรหมุนเวียนที่ได้จากพืช ส่วนใหญ่จะพบในแมคโครไฟบริล (Macrofibrils) และไมโครไฟบริล (Microfibrils) ของผนังเซลล์พืช ซึ่งเป็นส่วนที่ทำให้เซลล์พืช
แข็งแรง คงรูป โดยทั่วไปประกอบไปด้วยพอลิเมอร์ชีวภาพ (Biopolymer) ที่เป็นองค์ประกอบ
สำคัญในพืช 3 ประเภทคือ เซลลูโลส, เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน ซึ่งเชื่อมกันอย่างหนาแน่น พืชแต่
ละชนิดจะมีสัดส่วนขององค์ประกอบแตกต่างกันไป นอกจากนี้สัดส่วนขององค์ประกอบในพืชต้น
เดียวกันอาจจะแตกต่างกันตามอายุ, ระยะเวลาเจริญเติบโต, แม้แต่สภาวะที่ใช้ในการเจริญเติบโต
แสดงในตาราง 1

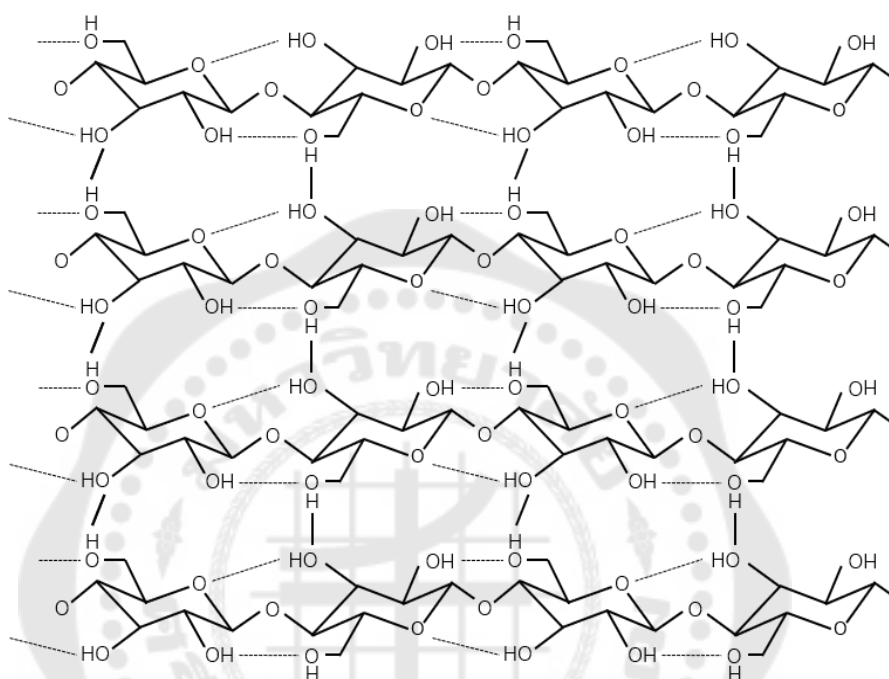
ตาราง 1 แสดงปริมาณขององค์ประกอบลิกโนเซลลูโลสในพืช และวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร

Lignocellulosic materials	Cellulose (%)	Hemicellulose (%)	Lignin (%)	Ref.
Hardwood stems	40-55	24-40	18-25	(Sharma, Xu, และ Qin, 2019)
Softwood stems	45-50	25-35	25-35	(Sharma และคนอื่น ๆ, 2019)
Corn cobs	45	35	15	(Sharma และคนอื่น ๆ, 2019)
Corn stalks	35	16.8	7	(Mussatto และ Teixeira, 2010)
Wheat straw	30	50	15	(Sharma และคนอื่น ๆ, 2019)
Switchgrass	45	31.4	12.0	(Shahzadi และคนอื่น ๆ, 2014)
Sugarcane bagasse	42	25	20	(Shahzadi และคนอื่น ๆ, 2014)
Cotton stalks	58.5	14.4	21.5	(Mussatto และ Teixeira, 2010)
Cotton seed hairs	80-95	5-20	0	(Gaudel, 2014)
Sunflower	42.1	29.7	13.4	(Mussatto และ Teixeira, 2010)
Sweet sorghum	45	27	21	(Shahzadi และคนอื่น ๆ, 2014)
Nut shells	25-30	25-30	30-40	(Shahzadi และคนอื่น ๆ, 2014)
Sponge gourd fibers	66.59	17.44	15.46	(Shahzadi และคนอื่น ๆ, 2014)
Oil Palm Mesocarp	47.6	25.7	14.1	(Vakili และคนอื่น ๆ, 2014)
Oil Palm Empty fruit bunches	49.6	18	21.2	(Vakili และคนอื่น ๆ, 2014)
Oil Palm Kernel shell	27.7	21.6	44	(Vakili และคนอื่น ๆ, 2014)
Oil Palm Frond	25.08	24.06	18.46	(Vakili และคนอื่น ๆ, 2014)

2.1.1 เซลลูโลส (Cellulose)

เซลลูโลส เป็นวัสดุโครงสร้างในผนังเซลล์พืช มีความแข็งแรงมากที่สุดเมื่อเทียบกับเฮมิเซลลูโลส และลิกนิน โดยมีสัดส่วนประมาณ 40-60% ของน้ำหนักชีวมวล (Zoghlami และ Paës, 2019) เป็นโพลีแซคคาไรด์สายยาว (Long Polysaccharide) ไม่มีกิ่งก้านสาขา ประกอบไปด้วยหน่วยย่อยของ D-glucose 500-1400 หน่วย ที่เชื่อมโยงกันด้วยพันธะ β -1,4 glycosidic บริเวณตำแหน่งคาร์บอนที่ 1 และ 4 รวมถึงพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุล และภายในโมเลกุล

อย่างเป็นระเบียบ ดังภาพประกอบ 1 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยประมาณ 100,000 เซลลูโลสสามารถอยู่ในรูปของผลึก เรียกว่าเซลลูโลสแบบผลึก (Crystalline Cellulose) นอกจากนี้ยังมีส่วนเล็ก ๆ ที่ไม่เป็นระเบียบ เรียกเซลลูโลสอสัณฐาน (Amorphous Cellulose)



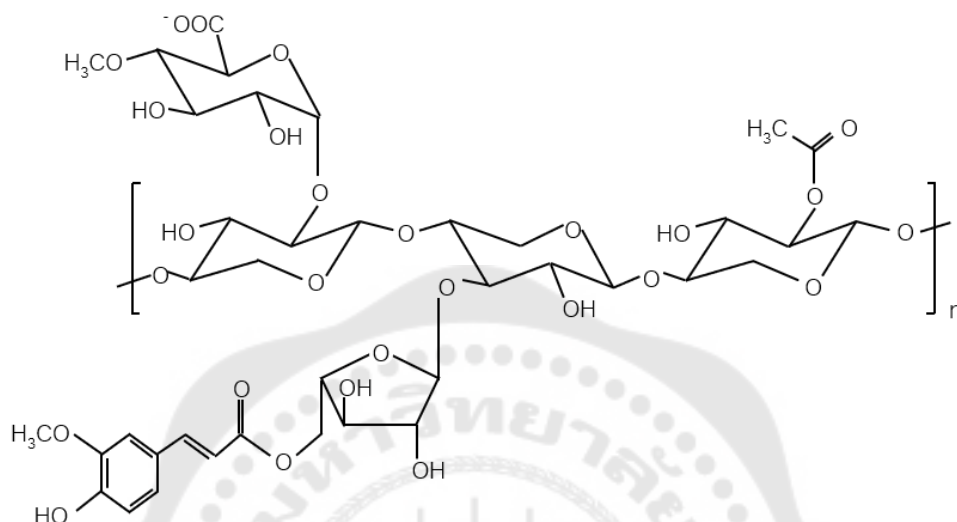
ภาพประกอบ 1 โครงสร้างเซลลูโลสแบบผลึก

ที่มา: ดัดแปลงจาก Quiroz Castañeda และ Folch-Mallol, 2013 (Quiroz Castañeda และ Folch-Mallol, 2013)

2.1.2 เฮมิเซลลูโลส (Hemicellulose)

เฮมิเซลลูโลส เป็นคาร์โบไฮเดรตเชิงซ้อน มีประมาณ 20 - 35% ของน้ำหนักชีวมวล (Zoghalmi และ Paës, 2019) เป็น Heteropolysaccharide ของน้ำตาลหลายชนิดเชื่อมโยงกันเป็นสายยาว และมีกิ่งสาขา ประกอบไปด้วยน้ำตาลเพนโทส (Xylose, Arabinose), น้ำตาลเฮกโซส (Mannose, Glucose, Galactose, Rhamnose) และกรดน้ำตาล (4-O-Methyl-Glucuronic, Galacturonic และ Glucuronic Acids) ด้วยพันธะ β -1,4-glycosidic และพันธะ β -1,3-glycosidic ประมาณ 100 - 200 หน่วย กลายเป็นพอลิเมอร์ไซแลน, แมนแนน, กาแลคแตน, และ

อะราบีแนน แตกต่างกันไปตามประเภทของไม้ โดยที่เฮมิเซลลูโลสมีโครงสร้างเป็นอสังฐานแบบ
 สุ่ม ดังภาพประกอบ 2



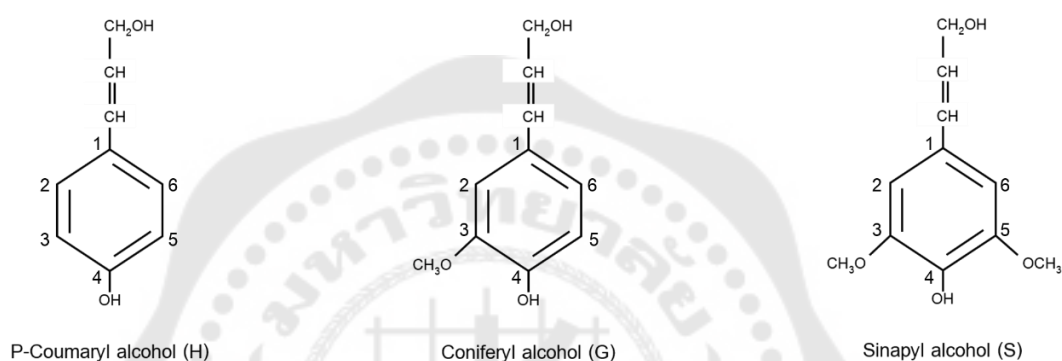
ภาพประกอบ 2 ตัวอย่างพอลิเมอร์ไซเลน (Xylan) ในเฮมิเซลลูโลส

ที่มา: ดัดแปลงจาก Yikrazuul, 2009 (Yikrazuul, 2009)

2.1.3 ลิกนิน (Lignin)

ลิกนิน เป็นพอลิเมอร์ธรรมชาติที่มีมาจากรองจากเซลลูโลส ประมาณ 15 - 40% ของ
 น้ำหนักชีวมวล (Zoghلامي และ Paës, 2019) เป็น Hetero-Biopolymer มีโครงสร้างที่ซับซ้อนมาก
 ไม่ละลายในน้ำ ลิกนินเกิดจากการรวมตัวกันของหน่วยฟีนิลโพรเพน(Phenylpropane) หรือ C₉
 พื้นฐาน 3 หน่วย ได้แก่ p-Coumaryl alcohol, Coniferyl alcohol, และ Sinapyl alcohol ดัง
 ภาพประกอบ 3 มอนอเมอร์เหล่านี้มักถูกเรียกว่า หน่วย p-Hydroxyphenyl (H), Guaiacyl (G),
 และSyringyl (S) ตามลำดับ ซึ่งมีความแตกต่างกันในระดับ Methoxylation ที่ตำแหน่ง 3 และ 5
 ของวงแหวนอะโรมาติก (Aromatic ring) องค์ประกอบของมอนอเมอร์เหล่านี้ อาจแตกต่างกันไป
 ขึ้นอยู่กับชนิดของพืช ซึ่งลิกนินในไม้เนื้ออ่อน เช่น ต้นสน มักจะประกอบด้วยหน่วยย่อย G เป็น
 หลัก, ลิกนินในไม้เนื้อแข็ง มักจะมีการผสมผสานของหน่วยย่อย G และ S, และลิกนินในหญ้า จะมี
 การผสมผสานของหน่วยย่อยทั้ง 3 หน่วย (H, G, และS) (W. Zhang, Ma, Xu, Wang, และ Chu,
 2013) สัดส่วนของหน่วยลิกนินพื้นฐานที่แตกต่างกันตามชนิดของพืชแสดงในตาราง 2 มอนอเมอร์

ลิกนินที่เชื่อมโยงกันแบบสุ่มด้วยพันธะเคมีระหว่างมอนอเมอร์ที่แตกต่างกัน ซึ่งสองในสามของการเชื่อมโยงทั้งหมดเป็นพันธะอีเทอร์ (Ether: C-O-C) ในขณะที่การเชื่อมโยงส่วนอื่น ๆ คือพันธะคาร์บอน - คาร์บอน (C-C) (Gao และ Fatehi, 2019; li, Zhao, Wang, Huber, และ Zhang, 2015; Meng และคนอื่น ๆ, 2019; Tang และคนอื่น ๆ, 2020) โครงสร้างจำลองของการเชื่อมโยงเหล่านี้ และหมู่ฟังก์ชันของลิกนิน แสดงดังตาราง 3 และ 4 ตามลำดับ จนลิกนินกลายเป็นสายโมเลกุลขนาดใหญ่ ดังภาพประกอบที่ 4



ภาพประกอบ 3 มอนอเมอร์พื้นฐาน และหมู่ฟังก์ชันหลักของลิกนิน

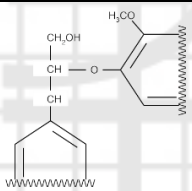
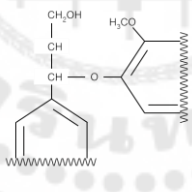
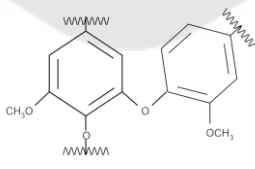
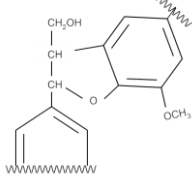
ที่มา: ดัดแปลงจาก Heitner, Dimmel, และ Schmidt, 2010 (Heitner, Dimmel, และ Schmidt, 2010)

ตาราง 2 สัดส่วนหน่วยลิกนินในพืชแต่ละชนิด

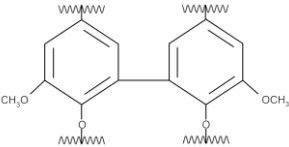
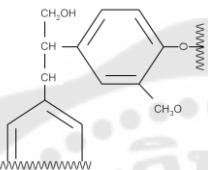
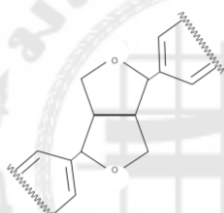
Monolignol	Softwood Lignin	Hardwood Lignin	Grass lignin	Compression wood lignin
Sinapyl alcohol	1%	~50%	25%	~0%
Coniferyl alcohol	95%	~50%	70%	70%
p-Coumaryl alcohol	4%	~2%	5%	30%

ที่มา : Heitner, Dimmel, และ Schmidt, 2010 (Heitner และคนอื่น ๆ, 2010)

ตาราง 3 รูปแบบการเชื่อมโยงระหว่างหน่วยย่อยของลิกนิน

Linkage type	Structure	Softwood (%)	Hardwood (%)
β -O-4		50	60
α -O-4		~8	~8
4-O-5		3-5	3-5
β -5		11	3-6

ตาราง 3 (ต่อ) รูปแบบการเชื่อมโยงระหว่างหน่วยย่อยของลิกนิน

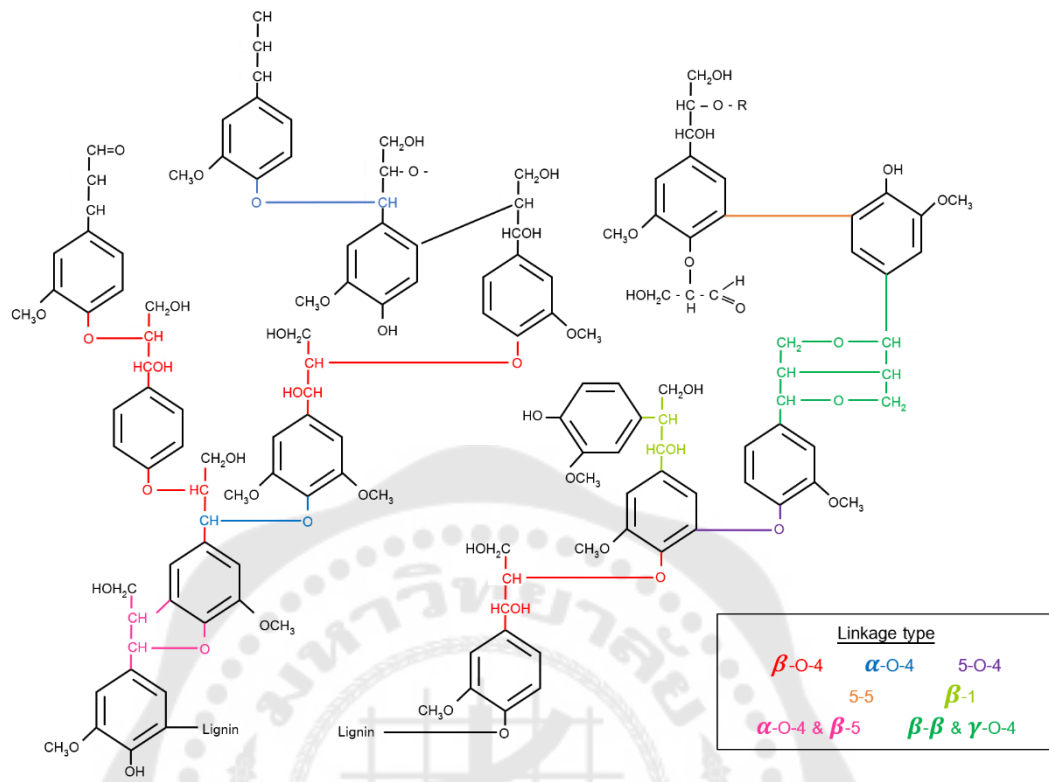
Linkage type	Structure	Softwood (%)	Hardwood (%)
5-5		13-18	3-10
β -1		~7	~7
β - β		2-3	2-3

ที่มา: ดัดแปลงจาก Durruty, 2017 (Durruty, 2017)

ตาราง 4 The functional groups in lignin per 100 C₆C₃ units

Functional group	Softwood Lignin	Hardwood Lignin
Methoxyl	92 - 96	132 - 146
Phenolic hydroxyl	20 - 28	9 - 20
Benzyl hydroxyl	16	-
Aliphatic hydroxyl	120	-
Carbonyl	20	3 - 17
Carboxyl	-	11 -13

ที่มา : li และคนอื่น ๆ, 2015 (li และคนอื่น ๆ, 2015)



ภาพประกอบ 4 ตัวอย่างโครงสร้างลิกนินที่เกิดจากการเชื่อมโยงของมอนอเมอร์ลิกนิน

ที่มา: ดัดแปลงจาก T. Zhang, Li, และ Guo, 2017(T. C. Zhang, Li, และ Guo, 2017)

2.2 การกู้คืนลิกนินจากน้ำดำ (Lignin Recovery from Black Liquor)

2.2.1 การสกัดลิกนินออกจากชีวมวล

การสกัดลิกนินออกจากแหล่งลิกนินเซลลูโลสเป็นหนึ่งในกระบวนการที่รวดเร็วที่สุดเนื่องจากโครงสร้างที่เชื่อมโยงกันทางกายภาพ และความซับซ้อนทางเคมี โดยปกติแล้วลิกนินจะถูกแยกออกในขั้นตอนการปรับสภาพด้วยสารเคมีในกระบวนการผลิตเยื่อกระดาษ ซึ่งจะละลายลิกนินจากชีวมวลลิกนินเซลลูโลสและขจัดออกโดยแยกกากที่เป็นของแข็งออกจากของเหลวที่ใช้แล้ว

1. กระบวนการซัลไฟต์ (Sulfite Process)

กระบวนการผลิตเยื่อแบบซัลไฟต์เป็นกระบวนการผลิตลิกนินซัลไฟต์ ลิกนินถูกสกัดจากเยื่อไม้ด้วยกรดซัลฟูรัส (H_2SO_3) และไบซัลไฟต์ไอออน (HSO_3^-) สามารถดำเนินการได้ที่ค่า pH 2 - 12 (สภาวะกรด, กลาง, และด่าง) แต่ส่วนใหญ่จะดำเนินการภายใต้สภาวะที่เป็นกรด

ลิกนินที่ได้จากกระบวนการนี้จะมีลักษณะโครงสร้างหลากหลาย โดยเฉพาะกลุ่มที่ชอบน้ำ ได้แก่ หมู่คาร์บอกซิล, หมู่ฟีนอลไฮดรอกซิล และหมู่ซัลเฟอร์ มีปริมาณซัลเฟอร์สูง (3 - 8%) และมีน้ำหนักโมเลกุลสูง เมื่อเทียบกับคราฟท์ลิกนิน นอกจากนี้ยังมีความบริสุทธิ์ต่ำ (Luo และ Abu-Omar, 2017)

2. กระบวนการออร์แกโนโซลว (Organosolv Process)

กระบวนการออร์แกโนโซลว เป็นกระบวนการสกัดลิกนินด้วยตัวทำละลายอินทรีย์ ซึ่งตัวทำละลายที่นิยมใช้บ่อย เช่น อะซิโตน เอทานอล ไดออกเซน และกรดอะซิติก ที่อุณหภูมิประมาณ 170 -180 องศาเซลเซียส บางครั้งอาจมีการใช้กรดหรือตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อช่วยให้ผลิตลิกนินคุณภาพสูง การบำบัดด้วยกระบวนการออร์กาโนโซลวนี้ส่วนใหญ่ทำลายการเชื่อมโยงของ α -aryl ether ทำให้เกิดการก่อตัวของกลุ่มฟีนอลิกใหม่ ลิกนินที่ได้จะมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำกว่า และมีความบริสุทธิ์สูงกว่า นอกจากนี้ยังปราศจากกำมะถัน อย่างไรก็ตามลิกนินออร์กาโนโซลก็ผลิตได้ยากในพื้นที่ขนาดใหญ่ เนื่องจากการผูกพันเป็นวงกว้างของอุปกรณ์ และตัวทำละลายที่มีราคาสูง

3. กระบวนการโซดา (Soda Process)

กระบวนการโซดา เป็นการกระบวนการสกัดลิกนินโดยอาศัยสภาวะต่างจากสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ในการละลายลิกนินออกจากเซลลูโลส ที่อุณหภูมิสูงประมาณ 140 - 170 องศาเซลเซียส ส่งผลให้ลิกนินเกิดการเปลี่ยนแปลงภายในหน่วยต่าง ๆ เช่น การเชื่อมโยง β -O-4 และ β -5 โดยส่วนใหญ่จะใช้ในพีชล์มดุก เช่น ฟางข้าวสาลี ชานอ้อย และไม้เนื้อแข็งบางชนิด หลังการ Delignification โซดาลิกนินจะละลายอยู่ในสารละลายต่างสามารถกู้คืนได้โดยการลดค่า pH จุดเด่นโซดาลิกนินคือปราศจากซัลเฟอร์ เหมาะสำหรับการนำไปสังเคราะห์พอลิเมอร์ และคอมพอสิต (Tang และคนอื่น ๆ, 2020)

4. กระบวนการคราฟท์หรือซัลเฟต (Kraft or Sulphate Process)

กระบวนการคราฟท์ เป็นกระบวนการสกัดลิกนิน โดยการใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) และสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ (Na_2S) ที่อุณหภูมิสูงประมาณ 150 - 180 องศาเซลเซียส ซึ่งสภาวะเหล่านี้ลิกนินจะละลาย และแตกออกเป็นโพลิโกเมอร์ โครงสร้างถูกตัดแปลงไปจากเดิม ทำให้หมู่ไฮดรอกซิลของลิกนินมีจำนวนเพิ่มมากขึ้น ในขณะที่น้ำหนักโมเลกุลลดลง และละลายในของเหลวในสภาวะที่เป็นเบส (pH 12 - 14) เนื่องจากเกิดการ Deprotonation ของหมู่ฟังก์ชันฟีนอลิก ส่วนเฮมิเซลลูโลส สารแทรกอื่น ๆ และสารประกอบอินทรีย์ จะถูกละลายอยู่ในของเหลวเช่นเดียวกัน เรียกว่า “น้ำดำ (Black Liquor)” คราฟท์ลิกนินสามารถแยกออกจากน้ำดำได้โดยวิธีการตกตะกอนด้วยกรด (เช่น กรดซัลฟิวริก) ซึ่งลดค่า pH ลง คราฟท์ลิกนินที่ได้มี

ความบริสุทธิ์สูงกว่า เนื่องจากมีสารอินทรีย์เจือปนและคาร์โบไฮเดรตตกค้าง รวมถึงปริมาณซัลเฟอร์น้อยกว่าลิกโนซัลไฟเนต (Bajpai, 2018b)

2.2.2 น้ำดำ (Black Liquor)

น้ำดำ เป็นของเหลวเหลือทิ้งสีดำที่ได้จากขั้นตอนการย่อยและชะล้างด้วยสารเคมีในกระบวนการเยื่อกระดาษคราฟท์หรือโซดา โดยการขจัดลิกนิน เฮมิเซลลูโลส และสารแทรกอื่น ๆ ออกจากไม้ น้ำดำประกอบด้วยสารเคมีตกค้างจำนวนมาก ได้แก่ ลิกนิน, กรดอะลิฟาติก, กรดคาร์บอกซิลิก, และสารอินทรีย์อื่น ๆ ตลอดจนประกอบอินทรีย์ตั้งต้นที่ใช้ในกระบวนการผลิตเยื่อ นอกจากนี้ยังอาจมีองค์ประกอบที่แน่นอนแตกต่างกันไปตามวิธีการทำเยื่อกระดาษ และคุณสมบัติของไม้ ส่วนประกอบของน้ำดำโดยทั่วไปแสดงอยู่ใน ตาราง 5 ส่งผลให้คุณสมบัติของน้ำดำแตกต่างกันไป

ตาราง 5 องค์ประกอบโดยทั่วไป (% Total Dry Solid) ของน้ำดำไม้เนื้ออ่อน (ไม้สน) และไม้เนื้อแข็ง (ไม้เบิร์ช)

Chemical species	Pine	Birch
Alkali lignin	31	25
Aliphatic carboxylic acids		
- Acetic acid	4	8
- Formic acid	6	4
- Hydroxyl acids	19	19
Other organics		
- Extractives	4	3
- Polysaccharides	2	7
Inorganics		
- Inorganic compounds	22	22
- Sodium	11	11

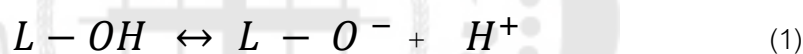
ที่มา: Zhu, 2015 (Zhu, 2015)

2.2.3 การแยกลิกนินออกจากน้ำดำ (Separation of Lignin from Black Liquor)

1. การตกตะกอน (Precipitation)

กระบวนการตกตะกอนด้วยกรดเริ่มขึ้นในปี ค.ศ 1942 ที่โรงผลิตเยื่อกระดาษคราฟท์ในเมืองชาร์ลส์ตัน รัฐเซาท์แคโรไลนา สหรัฐอเมริกา เพื่อทำการผลิตลิกนินทางการค้า และถูกนำมาใช้อย่างต่อเนื่อง โดยมีการศึกษาโดยใช้กรดและเงื่อนไขที่แตกต่างไปเพื่อให้กระบวนการตกตะกอนมีประสิทธิภาพมากที่สุด

การตกตะกอน เป็นกระบวนการทำให้เกิดการ protonation กับไฮดรอกซิลของหมู่ฟีนอลิก เนื่องจากโมเลกุลของลิกนินประกอบไปด้วยหมู่กรดอ่อน (Weakly Acidic Groups) ได้แก่หมู่ฟีนอลิก และหมู่คาร์บอกซิล เมื่ออยู่ในสภาพอัลคาไลน์ หรือสภาพด่างของน้ำดำจะแตกตัวกลายเป็นไฮดรอกไซด์ ส่งผลให้โมเลกุลของลิกนินมีแรงผลักรันโดยเกิดจากอันตรกิริยาไฟฟ้าสถิต (Electrostatic Interaction) ลิกนินจึงมีความเสถียร และแสดงพฤติกรรมคอลลอยด์ในสารละลายน้ำ สามารถเขียนสัญลักษณ์แสดงสมดุลการแตกตัว (Dissociation) ของหมู่ฟีนอลิกในโมเลกุลของลิกนินได้ ดังนี้

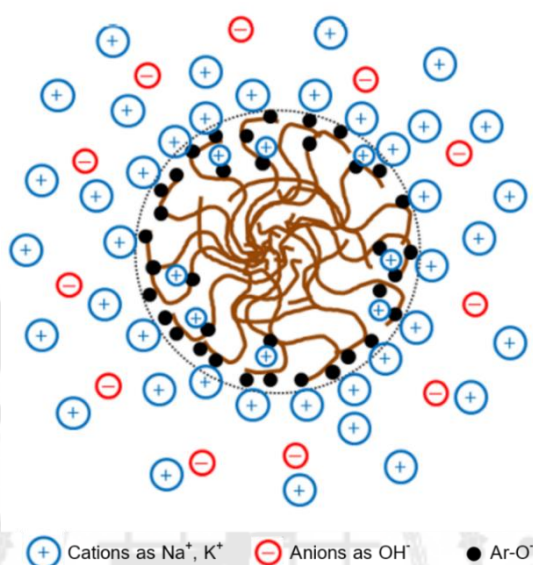


โดยที่ L คือโมเลกุลลิกนิน และ -OH คือหมู่ฟีนอลิกบนวงแหวนอะโรมาติกของหน่วยฟีนิลโพเรน ซึ่งค่าคงที่การแยกตัว (K_a) ของหมู่ฟีนอลสามารถหาได้จากความสัมพันธ์

$$K_a = \frac{\{L - O^-\}\{H^+\}}{\{L - OH\}} \quad (2)$$

ค่าคงที่ลอการิทึม (The logarithmic constant: pK_a) ซึ่งเท่ากับ $-\log_{10} K_a$ ถูกนำมาใช้เพื่ออธิบายการแตกตัวของหมู่ฟีนอลิก ในภาพประกอบที่ 5 แบบจำลองของหมู่ฟีนอลิกที่แยกออกมาจากโมเลกุลคราฟท์ลิกนินที่ละลายน้ำดำ ดังนั้นเมื่อเติมกรดบางชนิดลงในน้ำดำ เมื่อค่า pH ของน้ำดำลดลงใกล้เคียง หรือต่ำกว่าค่า pK_a ของหมู่ฟีนอลิก ความเสถียรของโมเลกุลลิกนินในสารละลายลดลง ส่งผลให้แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของลิกนิน เช่น แรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals interaction) และแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลที่ไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic interaction) อื่น ๆ มากขึ้นโมเลกุลของลิกนินจะรวมตัวเข้าด้วยกันและกลายเป็นตะกอน ในทางตรงกันข้าม ถ้าหากแรงผลักระหว่างโมเลกุลลิกนินมากกว่าแรงผลักรัน ลิกนินจะยังคงละลายได้ในสารละลายเช่นเดิม ซึ่ง

เหตุการณ์ดังกล่าวมาข้างต้น ได้รับอิทธิพลมาจากลักษณะโครงสร้างของลิกนิน (ส่วนใหญ่เป็น น้ำหนักโมเลกุล และหมู่ฟังก์ชัน), สภาพของสารละลาย (เช่น pH อุณหภูมิ และความแข็งแรงของ ไอออนิก), และความเข้มข้นของลิกนิน



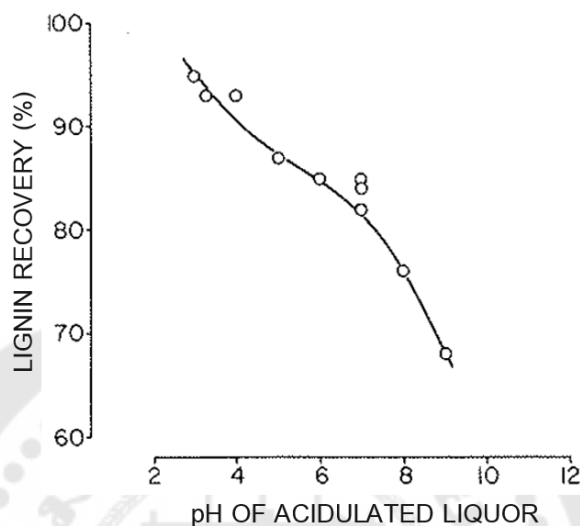
ภาพประกอบ 5 แบบจำลองของหมู่ฟีนอลิกที่แยกออกมาจากโมเลกุลกราฟท์ลิกนินที่ละลายน้ำดำ

ที่มา : Zhu, 2015 (Zhu, 2015)

การตกตะกอนลิกนิน สามารถดำเนินการโดยการทำให้ น้ำดำเป็นกรด โมเลกุล ลิกนินในน้ำดำมีประจุลบ เนื่องมาจากการแตกตัวของหมู่ฟีนอลิก (และหมู่คาร์บอกซิลจำนวน เล็กน้อย) ในสถานะที่เป็นต่าง เมื่อปริมาณของไฮโดรเจนไอออน (Hydrogen Ion: H^+) เพิ่มขึ้น โดย H^+ จากกรดจะเข้าทำปฏิกิริยากับฟีนอลิกที่มีประจุลบ และทำให้ประจุบนผิวโมเลกุล ลิกนินเป็นกลาง แรงผลักระหว่างโมเลกุลของลิกนินจะลดลงและเกิดแรงดูดมากขึ้น โมเลกุลเหล่านี้ จะเริ่มรวมตัวกันและเกิดการตกตะกอนขึ้น

ในปี ค.ศ. 1989 Uloth และ Wearing (Uloth และ Wearing, 1989) ได้นำเสนอ กราฟแสดงผลของค่า pH สู้ดทำยที่ได้จากการเติมกรดแก่ (กรดซัลฟิวริก) ในน้ำดำ ต่อผลผลิต ลิกนินที่ผ่านการตกตะกอนดังภาพประกอบที่ 6 จากศึกษาการกู้คืนลิกนินจากน้ำดำที่มาจากการ ผลิตเยื่อกระดาษฟิซตระกูลสนหลายชนิด ซึ่งทั้งหมดเป็นไม้เนื้ออ่อน ใช้กรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) และคลอรีนไดออกไซด์ (ClO_2) ที่ pH 4 และ 9 พบว่าที่ pH 4 สามารถกู้คืนลิกนินได้สูงถึง

93 - 95% ในขณะที่ pH 9 กู้คืนลิกนินได้เพียง 67 - 77% เท่านั้น แสดงให้เห็นว่าประสิทธิภาพการกู้คืนลิกนินเพิ่มขึ้นตามค่า pH ที่ลดลง



ภาพประกอบ 6 การกู้คืนลิกนินด้วยค่า pH สุดท้ายของการตกตะกอนด้วยกรดซัลฟิวริก

ที่มา: V. C. Uloth และ J. T. Wearing, 1989 (Uloth และ Wearing, 1989)

ในเวลาต่อมา Kamble และ Bhattacharyulu (Kamble และ Bhattacharyulu, 2015) ตกตะกอนคราฟท์ลิกนินจากน้ำดำของไม้เนื้อแข็งและไม้ไผ่ ด้วยกรดอินทรีย์ ได้แก่ กรดไนตริก (HNO_3), กรดไฮโดรคลอริก (HCl), กรดฟอสฟอริก (H_3PO_4), และกรดซัลฟิวริก (H_2SO_4), และกรดอินทรีย์ (อะซิติก) ที่ค่า pH แตกต่างกัน (2, 4, 7, 9, และ 10) พบปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อผลผลิตลิกนิน 2 ประการ ประการแรก อิทธิพลของค่า pH ผลผลิตคราฟท์ลิกนินเพิ่มขึ้น เมื่อค่า pH ลดลง ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้า (Uloth และ Wearing, 1989) ประการที่ 2 อิทธิพลของชนิดของกรด มีการรายงานว่ากรดที่เลือกใช้แสดงความแปรผันกับผลผลิตคราฟท์ลิกนินอย่างมีนัยสำคัญ เมื่อจำนวนอะตอมไฮโดรเจนในกรดเพิ่มขึ้น ค่าผลผลิตลิกนินจะเพิ่มขึ้นตามลำดับ (กรดอะซิติก > H_3PO_4 > H_2SO_4 > HCl > HNO_3) ในขณะที่ Ibrahim และคณะ (Ibrahim, Chuah, และ Wan Daud, 2004) ได้กล่าวถึงการตกตะกอนไซดาลิกนินจากน้ำดำโดยปรับค่าจาก pH 12.45 ลงเหลือเพียง 2 และใช้กรดแร่ที่หลากหลายในการตกตะกอน (H_3PO_4 , H_2SO_4 , HCl , และ HNO_3) ที่ความเข้มข้น 3 ระดับ (20, 60, และ 100 % (v/v)) ผลการกู้คืนไซดาลิกนินจากกรดไฮโดรคลอริก และ กรด

ไนโตริกอยู่ในช่วง 1.23 - 1.33 กรัม/100 มิลลิลิตร ซึ่งต่ำกว่าเมื่อเทียบกับ H_2SO_4 และ H_3PO_4 ที่อยู่ในช่วง 1.42 - 1.50 กรัม/100 มิลลิลิตร แสดงให้เห็นว่าผลผลิตลิกนินที่ได้ขึ้นกับจำนวนไฮโดรเจนไอออนของกรดที่นำมาใช้ในการตกตะกอน สังเกตได้จาก H_3PO_4 ซึ่งมีไฮโดรเจนไอออน 3 ตัวให้ผลผลิตสูงสุด รองลงมาคือ H_2SO_4 , HCl, และ HNO_3 ซึ่งมีไฮโดรเจนไอออนเพียง 2 และ 1 ตัวตามลำดับ แต่อย่างไรก็ตามการข้อสรุปในการพิจารณาเลือกกรดที่ใช้ในการกู้คืนลิกนินเพื่อให้ได้ผลผลิตมากที่สุดยังไม่เป็นที่แน่ชัด เนื่องจากกราฟที่ลิกนินที่ได้จากการตกตะกอนด้วย HCl ที่ค่า pH 2 สูงกว่า H_2SO_4 ถึง 28% (Dos Santos, Erdocia, Gatto, และ Labidi, 2014) นอกจากนี้ลิกนินที่ตกด้วยกรดชนิดเดียวกันภายใต้ความเข้มข้นที่เพิ่มขึ้นจะทำให้ประสิทธิภาพการตกตะกอนลิกนินลดลง สังเกตได้ผลผลิตของโซดาลิกนินที่ตกตะกอนโดยการเพิ่มความเข้มข้นกรดไฮโดรคลอริกจาก 20 เป็น 100%(v/v) ลดผลผลิตลงจาก 1.4% เป็น 1.37% มีการยืนยันผลด้วยงานวิจัยของ Hidayati, Satyajaya, และ Fudholi (Hubbe, Alén, Paleologou, Kannangara, และ Kihlman, 2019) ได้ตรวจสอบผล ที่แยกได้จากทะเลาะลายปาล์มน้ำมันเปลาโดยใช้ HCl ที่ความเข้มข้น 10, 20, 30, และ 40%(v/v) ที่ pH สุดท้าย 2 พบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ HCl ผลผลิตของลิกนินลดลง อยู่ในช่วง 7.14 - 15.61% ในขณะที่ปริมาณหมู่ Methoxyl เพิ่มขึ้น สรุปได้ว่าปริมาณผลผลิตของลิกนินขึ้นกับปัจจัยที่หลากหลาย เช่นความเข้มข้นของกรด, จำนวนไฮโดรเจนไอออน, และค่า pH สุดท้ายของการตกตะกอน เป็นต้น

นักวิจัยบางท่านได้ศึกษาอิทธิพลของพารามิเตอร์ต่อสมมูลของการตกตะกอนลิกนิน Zhu และTheliander (Zhu, 2013) ได้ตกตะกอนลิกนินจากน้ำดำของการผสมไม้เนื้ออ่อน/ไม้เนื้อแข็ง ด้วยกระบวนการ "LignoBoost" ที่ประกอบไปด้วยขั้นตอนการตกตะกอน การกรอง และล้าง ภายใต้เงื่อนไขพารามิเตอร์ pH (9.5, 10, 10.5, และ 11), อุณหภูมิ (45, 55, 65, และ 75), และความแรงของไอออน (Ion Strength) (0, 10, 20 %Na) โดยพิจารณาจาก Klason Lignin และ UV Lignin พบว่า ผลผลิตลิกนินเพิ่มขึ้นเมื่อค่า pH ของน้ำดำ และอุณหภูมิในขั้นตอนการตกตะกอนลดลง เมื่อเพิ่ม Ion Strength ส่งผลให้ผลผลิตลิกนินเพิ่มขึ้น นอกจากนี้พบว่าเมื่อค่า pH ลดลง อิทธิพลของพารามิเตอร์อื่น ๆ ลดลงด้วย แสดงให้เห็นว่าพารามิเตอร์ pH มีความสำคัญและโดดเด่นกว่าพารามิเตอร์อื่น

อย่างไรก็ตาม การใช้กรดแก่ในการตกตะกอนที่นิยมใช้ส่วนใหญ่ เช่น H_2SO_4 ในระหว่างกระบวนการตกตะกอนจะปล่อยก๊าซที่มีกลิ่นเหม็นเช่น SO_2 และ H_2S ออกมาซึ่งเป็นอันตราย (Da Silva และ คนอื่น ๆ, 2020; Jose และ คนอื่น ๆ, 2017; Kamble และ Bhattacharyulu, 2015; Kumar และ Alén, 2014; Uloth และ Wearing, 1989) ต่อสุขภาพ และ

ไม่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม นอกจากนี้การใช้ HCl, HNO₃ และ H₃PO₄ เกิดควันจำนวนมาก ส่งผลให้ไม่กี่ปีมานี้มีศึกษาการตกตะกอนลิกนินด้วยกรดอินทรีย์แทนที่กรดแก่ เพื่อให้เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมมากยิ่งขึ้น

ในปี ค.ศ. 2015 กรดอินทรีย์ถูกนำมาใช้ในกระบวนการตกตะกอนมากขึ้น โดย Namane และคณะ (Namane และคนอื่น ๆ, 2016) ศึกษาการตกตะกอนลิกนินที่ได้จากน้ำดำด้วยกรดอินทรีย์ ได้แก่ กรดฟอร์มิก, กรดซิตริก, และกรดอะซิติก ที่ pH 4 โดยมีกรดซัลฟิวริกเป็นข้อมูลอ้างอิง ดำเนินการปรับค่า pH ด้วยกรด หลังจากนั้นนำไปปั่นเหวี่ยง (Centrifuge) เพื่อให้เกิดการตกตะกอน แล้วนำไปอบให้แห้ง พบว่าลิกนินที่ตกตะกอนด้วยกรดอินทรีย์มีปริมาณซัลเฟอร์น้อยกว่ากรดซัลฟิวริก และไม่เนื่ออ่อนต่ำกว่าไม้เนื้อแข็ง ซึ่งเป็นผลมาจากความแตกต่างขององค์ประกอบทางเคมีระหว่างไม้เนื้อแข็งและไม้เนื้ออ่อน โดยไม้เนื้อแข็งมีกลุ่ม Syringyl จำนวนมาก และยังพบว่าเกิดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H₂S) ระหว่างกระบวนการตกตะกอนด้วยกรด H₂SO₄ และเกิด CO₂ ระหว่างการตกตะกอนของกรดอินทรีย์ สามารถสังเกตได้ว่าเป็นข้อได้เปรียบเพิ่มเติมเนื่องจากก๊าซ CO₂ สามารถนำกลับมาใช้เป็นสารใช้สำหรับตกตะกอนได้ นอกจากนี้ผลการตรวจสอบเสถียรภาพทางความร้อน (TGA) พบว่าลิกนินตกตะกอนด้วยกรดอะซิติก และกรดซิตริก สูญเสียน้ำหนักเพียงเล็กน้อย เมื่อเทียบกับลิกนินที่ตกตะกอนด้วยกรดซัลฟิวริก หรือกรดฟอร์มิก

ในขณะที่ Da Silva และคณะ (Da Silva และคนอื่น ๆ, 2020) ได้ทำการตกตะกอนคราฟท์ลิกนินจากน้ำดำที่ได้จากไม้เนื้อแข็ง (*Eucalyptus sp.*) โดยใช้กรดอินทรีย์ 3 ชนิด (กรดอะซิติก, กรดแลคติก และกรดซิตริก) เทียบกับคราฟท์ลิกนินจากกรดซัลฟิวริก โดยกระบวนการกู้คืนลิกนินได้ดำเนินการด้วยการตะกอน กรอง และล้าง พบว่าประสิทธิภาพการผลิตลิกนินที่ได้จากการใช้กรดอะซิติก 133.0 กรัม/ลิตร, กรดแลคติก 133.1 กรัม/ลิตร และกรดซิตริก 118.4 กรัม/ลิตร ในขณะที่ใช้กรดซัลฟิวริก 120.2 กรัม/ลิตร ที่ค่า pH สุดท้าย 3.6, 4.2, 5.1 และ 4 ตามลำดับ ซึ่งเป็นค่าที่เหมาะสม นอกจากนี้ยังพบว่าลิกนินที่ได้จากการใช้กรดอินทรีย์มีความบริสุทธิ์สูงกว่าลิกนินที่ได้จากการตกตะกอนด้วยกรดซัลฟิวริก พิจารณาได้จาก ปริมาณ Klason Lignin และ Acid Solution Lignin สูง แต่ปริมาณเถ้าและคาร์โบไฮเดรตต่ำ ทั้งนี้ยังรายงานว่าซัลเฟตไอออนที่เกิดจากกรดซัลฟิวริกอาจทำปฏิกิริยากับสารเคมีในน้ำดำที่อยู่ในสถานะไอออนและก่อตัวเป็น H₂S ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้านี้ (Namane และคนอื่น ๆ, 2016) ดังนั้นยืนยันได้ว่ากรดอินทรีย์เหมาะสมที่จะนำมาใช้ในการตกตะกอนลิกนินเพื่อแก้ไขปัญหาสิ่งแวดล้อม

ตาราง 6 สรุปค่า pH ที่ใช้สำหรับการตกตะกอนด้วยกรดชนิดต่าง ๆ

Type of black liquor	Lowest pH reached	Yield of lignin (%)	Ref.
Sulfuric acid			
Softwood Kraft	9	67-77	Uloth & Wearing 1989
	4	93-95	Uloth & Wearing 1989
Pine & bamboo alkaline	3-4	90	Yang et al.2003
Mix Hardwood & bamboo	9	39	Kamble & Bhattacharyulu 2015
Eucalyptus Kraft	4	84.71	Da Silva et al. 2020
Mix softwood & hardwood	9	83	Namane et al. 2015
Eucalyptus Kraft	2	66.19	Witchar 2002
Hydrochloric acid			
Bagasse alkaline	2	50.23	Adly Rahanbis et al.2012
OPEFB alkaline	2	42.96	Adly Rahanbis et al.2012
Acetic acid			
Hardwood & bamboo	9	42.7	Kamble & Bhattacharyulu 2015
Eucalyptus Kraft	3.6	94.2	Da Silva et al. 2020
Citric acid			
Eucalyptus Kraft	5.1	93.5	Da Silva et al. 2020

2. อัลตราฟิลเตรชัน (Ultrafiltration)

อัลตราฟิลเตรชัน เป็นกระบวนการกรองเมมเบรนรูปแบบหนึ่ง ที่คล้ายกับระบบ Reverse Osmosis เป็นกระบวนการแยกสารโมเลกุลขนาดใหญ่ เช่นคอลลอยด์ จุลินทรีย์ และสารอื่น ๆ โดยใช้แรงดันขับเคลื่อนสารผ่านเยื่อกรอง

กระบวนการอัลตราฟิลเตรชันถูกนำมาใช้ในโรงงานผลิตเยื่อและกระดาษเพื่อแยกกลีโคโนซัลไฟเนตออกจากน้ำดำมาหลายทศวรรษ ในขณะที่กราฟฟิกลินินกำลังเป็นที่สนใจมากขึ้นเรื่อย ๆ เนื่องจากสามารถสกัดลิกนินได้โดยไม่ทำให้ pH หรือคุณสมบัติของน้ำดำเปลี่ยนแปลง (Jönsson และ Wallberg, 2009) และความเป็นไปได้ที่จะได้ลิกนินที่มีคุณสมบัติที่สามารถควบคุมได้

อย่างไรก็ตาม การแยก lignin ด้วยการตกตะกอนมีประสิทธิภาพที่เหนือกว่า ตามงานวิจัยของ Uloth และ Wearing (Uloth และ Wearing, 1989) ได้ศึกษาการแยก lignin ด้วยวิธีการตกตะกอนด้วยกรด (H_2SO_4) และอัลตราฟิลเตรชัน พบว่า lignin ที่ได้จากการตกตะกอน มีปริมาณเล็กน้อย, ปริมาณ lignin สกัดสูงถึง 95% ในขณะที่วิธีอัลตราฟิลเตรชัน คุ้มคืนได้เพียง 54% และต้นทุนที่ใช้ในการดำเนินการต่ำ

2.3 การลิกนินฟีนอลฟอร์มัลดีไฮด์ (Lignin Phenol Formaldehyde: LPF)

เรซินฟีนอลฟอร์มัลดีไฮด์ (Phenol Formaldehyde: PF) หรือ เรซินฟีนอลิก เป็นกาสำหรับไม้ที่มีการใช้งานโครงสร้างอย่างกว้างขวาง เช่น แผ่นใยไม้อัดความหนาแน่นปานกลาง (Medium-Density Fiberboard), ไม้ อัด (Plywood), ปาร์ติเกิลบอร์ด (Particleboard) และผลิตภัณฑ์ไม้วิศวกรรมอื่น ๆ เนื่องจากมีประสิทธิภาพที่ดีเยี่ยมในการต้านทานน้ำและสภาพอากาศ รวมถึงมีความแข็งแรงในการยึดติดสูง ทนทานต่อความร้อน และเสถียรภาพทางเคมี

เรซินฟีนอลฟอร์มัลดีไฮด์ แบ่งออกเป็นรีโซลและโนโวแลค โดยความแตกต่างขึ้นอยู่กับอัตราส่วนผสมระหว่างฟีนอลและฟอร์มัลดีไฮด์และระดับ pH ที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา สำหรับรีโซล อัตราส่วนฟอร์มัลดีไฮด์สูงกว่าฟีนอล (F/P มากกว่า 1) ภายใต้สภาวะต่าง อัตราส่วนสำหรับโนโวแลค ฟอร์มัลดีไฮด์ต่ำกว่าฟีนอล (F/P น้อยกว่า 1) ภายใต้สภาวะกรด การสังเคราะห์ใช้ผลิตภัณฑ์ทางปิโตรเคมีที่ได้มาจากน้ำมันเบนซินและเมทานอล ซึ่งมีความผันผวนของราคาน้ำมันดิบเบรนท์อย่างมาก นอกจากนี้กาฟีนอล - ฟอร์มัลดีไฮด์ มีการปล่อยฟอร์มัลดีไฮด์อิสระในระหว่างกระบวนการผลิตและการนำมาประยุกต์ใช้เป็น Artificial Board หรือวัสดุทดแทนไม้สำหรับงานฟอร์นิเจอร์ และตกแต่งภายใน ซึ่งเป็นสารก่อมะเร็งกลุ่ม 2A ซึ่งเป็นสารก่อมะเร็งในมนุษย์

เนื่องจากความกังวลต่อสุขภาพมนุษย์และกระแสด้านสิ่งแวดล้อม Danielson และ Simonson (Danielson และ Simonson, 1998) ได้ศึกษาศักยภาพของลิกนินในการแทนที่ฟีนอล การศึกษานี้ดำเนินการสังเคราะห์เรซินฟีนอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ โดยใช้คราฟท์ลิกนินที่ได้จากการกู้คืนจากน้ำดำด้วยการเติม CO_2 ที่ pH 10 มาแทนที่ฟีนอลบางส่วน (20 - 80 wt%) ในอัตราส่วนโมลระหว่างฟีนอลิกไฮดรอกซิลในฟีนอลและคราฟท์ลิกนินต่อฟอร์มัลดีไฮด์ (PhOH : HCHO) เท่ากับ 1 : 2 หลังการทดสอบคุณสมบัติทางกลเรซินคราฟท์ลิกนินฟีนอลฟอร์มัลดีไฮด์ (KLPF) พบว่าการแทนที่ฟีนอลที่ 50 wt% ของคราฟท์ลิกนิน (50KLPF) เรซินมี Modulus of Elasticity (MOE), Modulus of Rupture (MOR) และ Work-to-Failure (WTF) สูงกว่า PF ในตรงกันข้ามเร

ซิน 50KLPF แสดงคุณสมบัติในการบ่ม (Curing) ต่ำกว่า PF นอกจากนี้การสังเคราะห์เรซิน 50KLPF ลดปริมาณฟอร์มัลดีไฮด์ได้ถึง 40 wt%

ต่อมา Ghorbani และคณะ (Ghorbani และคนอื่น ๆ, 2016) ได้ศึกษาการสังเคราะห์กาว ลิกนินฟีนอลฟอร์มัลดีไฮด์ โดยใช้ลิกนินหลากหลายชนิดที่มีแหล่งที่มาแตกต่างกัน ได้แก่ โซดา ลิกนินจากหญ้า, โซดาลิกนินจากฟางข้าวสาลี, คราฟท์ลิกนินจากสน, และ Indulin AT (คราฟท์ ลิกนินดิบทางการค้า ที่ไม่มีซัลโฟเนตที่มีความบริสุทธิ์สูง) ในการแทนที่ฟีนอลในสัดส่วน 0, 20, และ 40 wt% โดยรักษาอัตราส่วนระหว่างฟอร์มัลดีไฮด์ต่อฟีนอลที่ 2.5 และควบคุมให้มีความหนืดที่ 1000 mPa.s ผลการทดสอบคุณสมบัติทางกล เพื่อหาความสามารถในการยึดติดของกาว พบว่ากาว LPF ทั้งหมดแสดงการยึดติดที่ต่ำกว่ากาว PF ยกเว้นกาว LPF ที่แทนที่ฟีนอลด้วย คราฟท์ลิกนิน จากสน 20 wt% เทียบเท่าได้กับ PF ที่มีความแข็งแรงสูงสุด (Ultimate Strength) 7.7 MPa

จากงานวิจัยข้างต้นแสดงให้เห็นว่าลิกนินสามารถแทนที่ฟีนอลได้อย่างมีศักยภาพ โดยอาศัยโครงสร้างที่คล้ายคลึงกัน อย่างไรก็ตามด้วยโครงสร้างของลิกนินมีความเป็น Steric Hindrance ทำให้เกิดข้อจำกัดในการทำปฏิกิริยากับฟอร์มัลดีไฮด์ นักวิจัยหลายคนพยายามใช้เทคนิคต่าง ๆ ในการดัดแปลงโครงสร้างของลิกนิน เพื่อลดข้อจำกัดเหล่านี้

Zhao และคณะ (Zhao และคนอื่น ๆ, 2016) สังเคราะห์กาวลิกนินฟีนอลฟอร์มัลดีไฮด์ โดยใช้ลิกนินที่ได้จากการระเบิดด้วยไอน้ำที่ผ่านการปรับปรุงโครงสร้างด้วยกระบวนการ Phenolation ส่งผลให้ลิกนินมีปริมาณ Phenolic Hydroxyl ในโครงสร้างเพิ่มขึ้นจาก 1.83 mmol/g เป็น 4.20 mmol/g (หรือเพิ่มขึ้น 130%) นำมาใช้แทนที่ฟีนอลในสัดส่วนต่าง ๆ (10 - 70 wt%) ในอัตราส่วนโมลาร์ฟีนอลต่อฟอร์มัลดีไฮด์ 1 : 1.5 โดยกำหนดให้มีความหนืดอยู่ในช่วง 300 - 700 mPas. และ พบว่าการแทนที่ฟีนอล 40 wt% มีความแข็งแรงการยึดติด (Bonding Strength) สูงสุด 1.11 MPa ในขณะที่ PF อยู่ที่ 1.15 MPa เมื่อแทนที่ฟีนอลเพิ่มขึ้น ความแข็งแรงของการยึดติดลดลง เนื่องจากลิกนินมีเอกทิวติทางเคมีต่ำกว่าฟีนอล และสิ่งเจือปนอื่นในลิกนิน ที่การแทนที่ สูงสุด 70 wt% ความแข็งแรงการยึดเกาะของกาว LPF ยังคงเป็นไปตามมาตรฐานแห่งชาติจีน (GB/T 14732-2006) (≥ 0.7 MPa)

นอกจากการปรับปรุงลิกนินด้วยการกระบวนการ Phenolation และการปรับปรุงลิกนินให้ มีอนุภาคนาโนก็เป็นอีกทางเลือกหนึ่ง ในงานวิจัยของ Chen และคณะ (Chen และคนอื่น ๆ, 2019) ได้ศึกษาการเตรียมเรซินลิกนินฟีนอลฟอร์มัลดีไฮด์ด้วยนาโนลิกนิน (Nano Lignin Phenol Formaldehyde: NLPF) ที่มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 300 nm พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาณรูพรุนที่

5.3765 m²/g และ 0.0092 cm³/g ตามลำดับ แทนที่ฟีนอลในสัดส่วน 0, 10, 20, 30, 40, 50 และ 60 wt% ในอัตราส่วนโมลาร์ของฟีนอล (ลิกนินและฟีนอล) ต่อฟอร์มัลดีไฮด์คงที่ 1.0 : 1.8 หลังการศึกษาพบว่า เรซินมีความหนืด และความหนาแน่นเพิ่มมากขึ้น เมื่อปริมาณนาโนลิกนินเพิ่มสูงขึ้น ในขณะที่เดียวกันความแข็งแรงการยึดติดแบบแห้ง (Dry Bond Strength) เพิ่มสูงขึ้นด้วย และสูงสุดที่แทนที่ฟีนอล 30 wt% (1.59 MPa) แต่เมื่อแทนที่ฟีนอลมากขึ้นเป็น 40 wt% ความแข็งแรงการยึดติดแบบแห้งลดลงเหลือเพียง 1.30 MPa ถึงแม้จะลดลง แต่ เรซินที่แทนที่ด้วยนาโนลิกนินยังคงสูงกว่าเรซินที่แทนที่ด้วยอัลคาไลลิกนิน ที่อัตราการแทนที่เท่ากัน (40 wt%) และสูงกว่ามาตรฐาน GB/T 14732 – 006 ถึง 1.8 เท่า นอกจากนี้เรซิน 40%NLPF แสดงคุณสมบัติในการบ่มด้วยความร้อนที่ต่ำกว่า 40%LPF จาก 186.2 เป็น 145.4 องศาเซลเซียส

จากงานวิจัยข้างต้นการปรับปรุงโครงสร้างลิกนินอาจส่งผลให้เรซินลิกนินฟีนอลฟอร์มัลดีไฮด์มีสมบัติบางประการดีขึ้น อย่างไรก็ตามเทคนิคการปรับปรุงแต่ละวิธีต้องใช้พลังงาน เวลา และวิธีการส่วนใหญ่จะมีการใช้สารเคมีอื่น ๆ เพิ่มมากขึ้น ทำยที่สุดแล้วส่งผลให้ต้นทุนในการปฏิบัติการสูง ทำให้แนวทางการปรับปรุงเหล่านี้ น่าสนใจน้อยลงสำหรับการพัฒนาไปในระดับอุตสาหกรรม

ในปี ค.ศ. 2017 Kalami และคณะ (Kalami และคนอื่น ๆ, 2017) เป็นนักวิจัยกลุ่มแรกที่มีการศึกษาสูตรการที่มีการแทนที่ฟีนอลด้วยลิกนินที่ไม่ผ่านการปรับปรุงโครงสร้างทั้งหมด (100%) กาว LPF สังเคราะห์ขึ้นโดยใช้ลิกนินจากซังข้าวโพดที่ตกตะกอนด้วย H₂SO₄ อัตราส่วนโมลาร์ของลิกนินต่อฟอร์มัลดีไฮด์ที่ 1.0 : 2.0 เมื่อทดสอบคุณสมบัติกับไม้อัดพบว่ากาวที่สังเคราะห์จากลิกนิน 100 wt% มีความแข็งแรงเฉือนแบบเปียก (Wet Shear Strengths) และความแข็งแรงเฉือนแบบแห้ง (Dry Shear Strengths) ที่ 2.6 MPa และ 3.4 MPa ตามลำดับ เทียบกับกาวเชิงพาณิชย์ ไม่พบความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญ ในขณะที่เดียวกันคุณสมบัติทางกลนี้ผ่านมาตรฐานระดับประเทศ (National Standards) (≥ 0.7 MPa)

2.4 เส้นใยเปลือกผลปาล์มน้ำมัน (Oil Palm Mesocarp Fiber)

ปาล์มน้ำมัน เดิมทีมีต้นกำเนิดในแถบแอฟริกา ถูกจัดเป็นพืชตระกูลปาล์มใบเลี้ยงเดี่ยว ซึ่งเป็นไม้ยืนต้นที่ให้ผลผลิตเป็นทะลายปาล์มสดตลอดทั้งปี และมีอายุการเก็บเกี่ยวผลผลิตยืนยาวมากกว่า 25 ปี ซึ่งประกอบไปด้วยผลปาล์ม เริ่มมีเข้าสู่ประเทศไทยโดยผ่านทางอินโดนีเซีย มาเลเซีย โดยพระยาประดิพัทธ์ ภูบาล ต่อมาในปี พ.ศ. 2480 หม่อมเจ้าอมรสมานลักษณ กิติยากร ได้เริ่มปลูกปาล์มเพื่อการค้าในเนื้อที่ประมาณ 1,000 ไร่ ต่อมาปาล์มน้ำมันได้ขยายพื้นที่ปลูกอย่างรวดเร็ว (กรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน, 2559) ปัจจุบันปาล์มน้ำมันมีเนื้อที่ปลูก

มากกว่า 6 ล้านไร่ และกลายเป็นพืชทางเศรษฐกิจที่มีความสำคัญของประเทศไทย โดยผลผลิตปาล์มน้ำมัน เป็นวัตถุดิบหลักในการผลิตน้ำมันพืช และทำให้บริษัท เพื่อนำไปต่อยอดใช้งานในด้านต่าง ๆ ต่อไป

อย่างไรก็ตามกระบวนการผลิตน้ำมันของโรงงานอุตสาหกรรมปาล์มน้ำมัน นอกจากได้วัตถุดิบที่เป็นน้ำมันปาล์ม ยังมีชีวมวลเกิดขึ้นจำนวนมาก ซึ่งของเสียเหล่านี้ถูกจัดการด้วยวิธีการที่แตกต่างกันไป แต่การศึกษาในช่วงหลายปีที่ผ่านมาทะเลลายปาล์มน้ำมันเปล่า ถูกนำมาใช้ผลิตคอมพอสิตชีวภาพมากมาย

ในปี ค.ศ. 2017 Hassan และคณะ (Hassan, Yeo, Sahari, Salit, และ Abdul Aziz, 2017) ได้ศึกษาการเสริมแรงให้กับคอมพอสิตอีพอกซี (Epoxy Composite) ด้วยเส้นใยจากทะเลลายปาล์มเปล่าที่ผ่านการปรับสภาพเส้นใยด้วยสารละลาย 1% NaOH โดยกำหนดทิศทางการวางเส้นใยเพื่อเสริมแรงไปในทิศทางเดียวกัน 3 ทิศทาง ได้แก่ วางทำมุม 0, 45 และ 90 องศา กับแนวยาวของชิ้นงาน พบว่าทิศทางการวางเส้นใยที่แตกต่างกัน ส่งผลต่อคุณสมบัติของคอมพอสิต การวางเส้นใยที่ 0 องศา ให้ค่าความแข็งแรงดึง (Tensile Strength) และความต้านแรงดัดงอ (Flexural Strength) ของคอมพอสิตสูงสุดที่ 30.5 MPa และ 213.04 MPa ตามลำดับ ในขณะที่ 90 องศา แสดงคุณสมบัติทางกลต่ำสุด

ต่อมา Saad และคณะ (Saad และคนอื่น ๆ, 2018) ได้นำทะเลลายปาล์มเปล่าที่ความยาวแตกต่างกัน ตั้งแต่ 0.1 ถึง 8 เซนติเมตร ผสมกับกาวยูเรียฟอร์มัลดีไฮด์ (Urea Formaldehyde: UF) เพื่อผลิตปาร์ติเกิลบอร์ด กัดร้อนที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 และ 20 นาที โดยศึกษาอิทธิพลของความยาวเส้นใย และเวลาในการกดอัดต่อลักษณะเฉพาะของปาร์ติเกิลบอร์ด พบว่าความยาวเส้นใยส่งผลต่อความชื้นของปาร์ติเกิลบอร์ด เมื่อเส้นใยยาวขึ้นความชื้นจะลดลง ซึ่งความชื้นสูงสุด 10.78% ที่ความยาวเส้นใย 1 - 3 เซนติเมตร และความชื้นต่ำสุด 7.84% สำหรับความยาวเส้นใย 4 - 6 เซนติเมตร นอกจากนี้ยังส่งผลต่อคุณสมบัติทางกล ค่า MOR, MOE และ Internal Bonding (IB) ที่มีแนวโน้มลดลงเมื่อความยาวของเส้นใยที่เพิ่มขึ้น เส้นใยที่มีความยาว 0.1 - 1 เซนติเมตร ให้ค่าคุณสมบัติทางกลสูงสุด (MOR: 21.12 MPa, MOE: 1710.86 MPa และ IB: 0.3 MPa)

จากงานวิจัยที่ผ่านมาจะเห็นว่า ทะเลลายปาล์มเปล่าเป็นของเสียจากอุตสาหกรรมผลิตน้ำมันปาล์มเป็นที่นิยมในการนำศึกษา หรือใช้โยชน์จำนวนมาก ของเสียอื่น ๆ อย่างเส้นใยเปลือกผลปาล์มจึงมีศักยภาพที่จะนำมาศึกษาเพื่อเป็นวัตถุดิบทางเลือกสำหรับการผลิตผลิตภัณฑ์ชีวภาพ เช่นวัสดุทดแทนไม้ ด้วยองค์ประกอบทางเคมีคล้ายคลึงกับทะเลลายปาล์มเปล่า ในแง่

ขององค์ประกอบทางเคมี ประกอบไปด้วย เซลลูโลส 47.6% เฮมิเซลลูโลส 25.7% และลิกนิน 14.1% (Vakili และคนอื่น ๆ, 2014)

2.5 ปาร์ติเกิลบอร์ด (Particleboard)

ปาร์ติเกิลบอร์ด (Particleboard) เป็นไววีศวรรกรรมประเภทหนึ่ง นำมาใช้เป็นวัสดุทดแทนไม้ผลิตจากเศษไม้ (เช่น เกล็ด แถบ เกล็ดใหญ่ ชักบ (เกลียว) เม็ด เศษเล็กเศษน้อย ชี้เลื่อย ฯลฯ) หรือเศษวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตร ผสมกับเรซินสังเคราะห์หรือสารยึดติดอื่น ๆ ที่เหมาะสม และยึดติดด้วยแรงกดและอัดร้อน ในทิศทางแรงอัดตั้งฉากกับระนาบของแผ่น อาจทำเป็นแผ่น ๆ หรือทำแบบต่อเนื่อง โดยขึ้นไม้ส่วนใหญ่วางตัวในแนวระนาบของแผ่น ปาร์ติเกิลบอร์ดมีหลายประเภท ขึ้นกับลักษณะของโครงสร้าง ได้แก่

1. ปาร์ติเกิลบอร์ดแบบชั้นเดียว (Single-Layer Particleboard)

ปาร์ติเกิลบอร์ดแบบชั้นเดียว ประกอบด้วยเศษไม้ หรือลิกโนเซลลูโลสที่มีลักษณะและขนาด พร้อมทั้งส่วนผสมของกาวและสารเติมแต่งที่เหมือนกัน ถูกกดเข้าด้วยกัน ส่งผลให้บอร์ดแบนและหนาแน่น เนื่องจากไม่สามารถกันน้ำ (แบบ Waterproof) ได้ แต่ทนน้ำ (Water-Resistance) ได้ เหมาะสำหรับการใช้งานภายใน

2. ปาร์ติเกิลบอร์ดแบบสามชั้น (Three-Layer Particleboard)

ปาร์ติเกิลบอร์ดแบบสามชั้น ประกอบไปด้วยปาร์ติเกิลบอร์ด 3 ชั้น ในแต่ละชั้นประกอบด้วยเศษไม้ หรือวัสดุลิกโนเซลลูโลสที่มีลักษณะและขนาด พร้อมทั้งส่วนผสมของกาวและสารเติมแต่งที่เหมือนกัน นำมาประกบกันโดยชั้นที่อยู่ด้านใน (ชั้นไส้) ซึ่งเป็นชั้นที่อนุภาคของชิ้นไม้ใหญ่และหยาบกว่า ส่วนชั้นนอกจะมีอนุภาคขนาดเล็กและบางกว่า อาจเป็นเศษไม้ต่างชนิดกับชั้นที่อยู่ด้านในได้ และปริมาณกาวที่ชั้นผิวนอกมากกว่า เนื่องจากชั้นนอกมีผิวเรียบเหมาะสำหรับการทาสี

3. ปาร์ติเกิลบอร์ดแบบลดหลั่น (Graduated Particleboard)

ปาร์ติเกิลบอร์ดแบบลดหลั่น ประกอบไปด้วยแผ่นปาร์ติเกิลที่ทำจากเศษไม้ที่มีขนาดและลักษณะต่างกัน โดยประกอบด้วยชั้นเศษไม้ขนาดใหญ่และหยาบกว่าอยู่ชั้นในสุดตรงแนวกลางแผ่นตลอดความหนาจากแนวกลางแผ่น ถูกประกบด้วยเศษไม้ที่มีขนาดลดหลั่นเล็กลงไปยังผิวด้านนอกทั้ง 2 ด้าน โดยไม่ปรากฏชั้นที่แน่นอน เหมาะสำหรับใช้ทำเฟอร์นิเจอร์และตู้

เนื่องจากการผลิตแนวโน้มขยายตัวเพิ่มสูงขึ้น จากความต้องการและการแข่งขันที่เพิ่มขึ้น รวมถึงเศษวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตรและอุตสาหกรรมที่มากขึ้น ส่งผลให้นักวิจัยหลายท่านพยายามที่จะพัฒนาคุณภาพของปาร์ติเกิลบอร์ดให้เพิ่มสูงขึ้นอย่างต่อเนื่อง เพื่อตอบสนอง

ความต้องการ ด้วยการแสวงหาทรัพยากรธรรมชาติมาแทนที่วัตถุดิบในการผลิตปาร์ติเกิลบอร์ด เพื่อให้เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม ต้นทุนต่ำ ใช้งานได้หลากหลายมากขึ้น โดยการตัวแปรที่นักวิจัยพิจารณา ได้แก่ ลักษณะของอนุภาค ชนิดของกาวที่ใช้ ความหนาแน่น และอื่น ๆ ตามลักษณะการนำไปใช้งาน

Cetin และÖzmen (Cetin และ Özmen, 2003) ได้พัฒนาการที่ใช้สำหรับผลิตปาร์ติเกิลบอร์ด โดยศึกษาประสิทธิภาพของเรซินลิกนินฟีนอล - ฟอร์มาลดีไฮด์ ต่อคุณสมบัติทางกายภาพและทางกลของปาร์ติเกิลบอร์ด ซึ่งได้พัฒนาเรซิน PF ด้วยการแทนที่ฟีนอลด้วยออร์แกโนโซลวลิกนิน (Organosolv Lignin) เซิงพาณิชย์ ที่ผ่านการปรับปรุงโครงสร้างด้วยวิธี Methylolated ในสัดส่วนที่แตกต่างกัน (10 - 30 wt%) เมื่อทดสอบคุณสมบัติเฉพาะของเรซิน LPF พบว่า เรซินที่แทนที่ด้วยลิกนิน 20 และ 30 wt% ให้คุณสมบัติดีเทียบเท่าเรซิน PF และมีความเป็นไปได้ดีที่สุดในแทนที่ฟีนอลในปริมาณสูง ปาร์ติเกิลบอร์ดถูกเตรียมขึ้นจากอนุภาค (ความชื้น 30%) และกาว (20, 30%LPF และPF) ความหนาแน่น 650 kg/m^3 หนา 12 มิลลิเมตร ภายใต้สภาวะกดร้อนที่ 180 องศาเซลเซียส 15 นาที ความชื้นสัมพัทธ์ (RH) $65 \pm 5\%$ ผลการทดสอบพบว่าปาร์ติเกิลบอร์ดที่ใช้เรซินลิกนินฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์ แสดงคุณสมบัติทางกล (ค่า MOR, MOE และ IB) และคุณสมบัติทางกายภาพ (Thickness Swelling (TS) และ Water Absorption (WA)) ให้ประสิทธิภาพเทียบได้กับปาร์ติเกิลบอร์ดที่ใช้เรซิน PF ฉะนั้นออร์แกโนโซลวลิกนินสามารถแทนที่ฟีนอลได้ถึง 30%ในเรซิน PF ในการผลิตปาร์ติเกิลบอร์ด

นอกจากการพัฒนาการหรือเลือกการใช้กาวให้เหมาะสม ลักษณะทางกายภาพของอนุภาค และแผ่นปาร์ติเกิลบอร์ด เป็นอีกปัจจัยที่ต้องมีการพัฒนาเพื่อหาขนาดหรือรูปแบบ แม้แต่ชนิดของอนุภาคที่เหมาะสมเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพปาร์ติเกิลบอร์ด Mohd Adnan และคณะ (Adnan, Kasim, และ Sarmin, 2013) ได้พิจารณาอิทธิพลความหนาของแผ่นปาร์ติเกิลบอร์ด และขนาดอนุภาค ต่อคุณสมบัติทางกายภาพและทางกล โดยศึกษาปาร์ติเกิลบอร์ดที่ได้จากต้นปาล์ม น้ำมัน (ความชื้น $< 5\%$) โดยมีขนาดยาว 1 และ 2 มิลลิเมตร และยึดเกาะด้วยฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์ปริมาณ 11 wt% ให้มีลักษณะเป็นเนื้อเดียวกัน กำหนดความหนา 12 และ 16 มิลลิเมตร ที่ความหนาแน่น 700 kg/m^3 ผลการวิจัยพบว่าปาร์ติเกิลบอร์ดจากอนุภาคต้นปาล์ม น้ำมัน ขนาด 1 มิลลิเมตร ให้ค่า MOR, MOE และ IB ต่ำกว่าอนุภาคขนาด 2 มิลลิเมตร เนื่องจากอนุภาคที่เล็กกว่ามีความสามารถในการเติมช่องว่างระหว่างการก่อตัว และนอกจากนี้ยังพบอีกว่าปาร์ติเกิลบอร์ดที่ความหนาเพิ่มขึ้นมีค่า MOR, MOE และ IB ที่ดีขึ้น

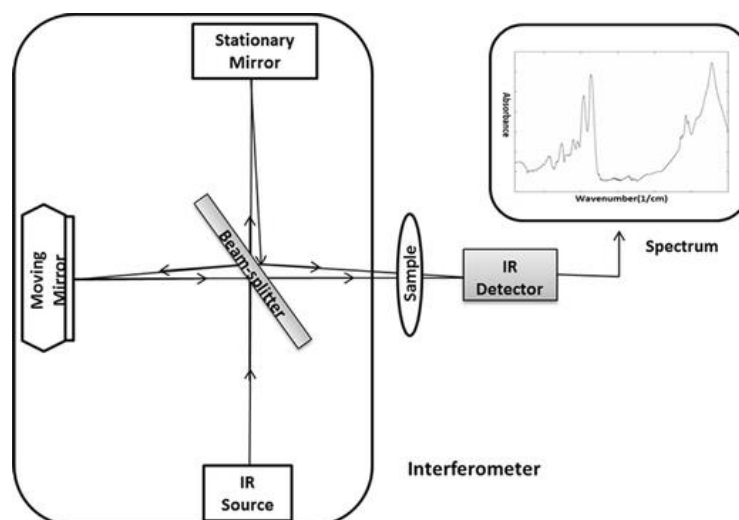
ในขณะที่ Tasdemir และคณะ (Tasdemir, Sahin, Karabulut, และ Guru, 2019) ดำเนินการพัฒนาแผ่นปาร์ติเกิลบอร์ดจากเปลือกส้มและสารยึดเกาะพอลิเมอร์ยูเรีย - ฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์ (Urea - Phenol Formaldehyde: UPF) เพื่อศึกษาความแข็งแรงทางกลและความสามารถในการดูดซับน้ำ แผ่นปาร์ติเกิลบอร์ดขนาด 120 x 60 x 10 มิลลิเมตร ขึ้นรูปด้วยเปลือกส้มขนาด 150 ไมโครเมตร ผสมกับสารยึดเกาะ UPF ในอัตราส่วน 1 : 1, 2 : 1, 3 : 1, และ 4 : 1 อัตราพื้นที่ 2 MPa อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส ดำเนินการทดสอบความแข็งแรงทางกล ตามมาตรฐาน EN310 และความแข็งแรง ตามมาตรฐาน ASTM E92 - 17 พบว่าปาร์ติเกิลบอร์ดที่อัตราส่วนผสมเท่ากัน (1 : 1) มีค่าความแข็งแรงดึง และความแข็งแรงสูงสุดที่ 15 MPa และ 25.9 ตามลำดับ แต่ค่าความสามารถในการดูดซับน้ำต่ำสุดที่ 0.16 g น้ำ/g วัสดุ ในขณะที่ปาร์ติเกิลบอร์ดอัตราส่วนสารเสริมต่อสารยึดติดที่อัตราส่วน 4 : 1 แสดงความสามารถในการดูดซับน้ำสูงสุดอยู่ที่ 0.35 g น้ำ/g วัสดุ

2.6 เครื่องมือและวิธีการวิเคราะห์ทดสอบ

2.6.1 Fourier Transform Infrared Spectrometer (FTIR)

เทคนิค Fourier Transform Infrared Spectrometer (FTIR) เป็นเทคนิควิเคราะห์ขั้นสูงที่สำคัญในการวิเคราะห์สารอินทรีย์ พอลิเมอร์ และในบางกรณีจะเป็นวัสดุอนินทรีย์ เทคนิคนี้มีประโยชน์สำหรับการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของอนุภาคขนาดเล็ก ซึ่งโดยทั่วไปจะมีขนาด 10 - 50 ไมครอน ตลอดจนพื้นที่ขนาดใหญ่บนพื้นผิว ไม่ทำลายตัวอย่าง นอกจากนี้ยังเป็นวิธีที่สะดวก ไม่ยุ่งยาก ใช้เวลาในการตรวจวัดสั้น และมีความปลอดภัยสูงสามารถวัด ชนิดของสารตัวอย่างที่นำมาใช้วิเคราะห์สามารถอยู่ในรูปของแข็งและของเหลวได้

หลักการทำงานทั่วไปของเทคนิค FTIR จะอาศัยรังสีอินฟราเรด (IR) (เลขคลื่นประมาณ $10,000 - 100 \text{ cm}^{-1}$) เมื่อรังสีถูกส่งผ่านเพื่อกระตุ้นสารตัวอย่าง รังสีบางส่วนจะถูกดูดกลืนถูกแปลงเป็นพลังงานการหมุนและ/หรือการสั่นสะเทือน และบางส่วนจะถูกส่งผ่านสัญญาณจะถูกส่งเข้าเครื่องตรวจจับเพื่อประมวลผลข้อมูลความเข้มแสงโดยอาศัยการแปลงฟูเรียร์ (Fourier Transformation) เป็นสเปกตรัม ซึ่งโดยทั่วไปแล้วตั้งแต่ 4000 cm^{-1} ถึง 400 cm^{-1} ที่แสดง 'Fingerprint' ระดับโมเลกุลของตัวอย่าง ประโยชน์ของอินฟราเรดสเปกโตรสโกปีเกิดขึ้นเนื่องจากโครงสร้างทางเคมี (โมเลกุล) ที่แตกต่างกันสร้าง Fingerprint สเปกตรัมที่แตกต่างกัน



ภาพประกอบ 7 หลักการทำงานของ FTIR spectroscopy

ที่มา: Faghihzadeh, F., Anaya, N. M., Schifman, L. A., และ Oyanedel-Craver, V. (2016)(Faghihzadeh, Anaya, Schifman, และ Oyanedel-Craver, 2016)

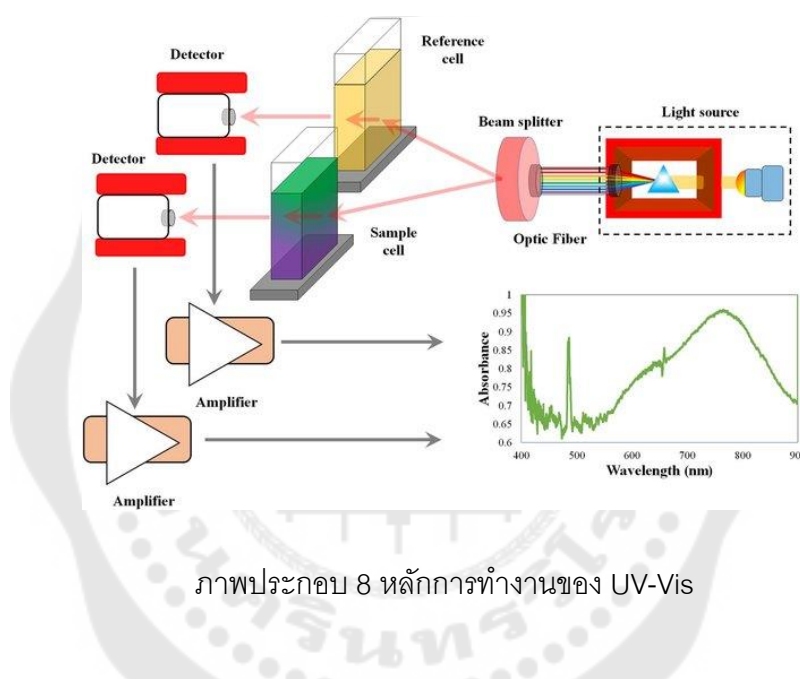
2.6.2 Ultraviolet–Visible (UV–Vis) Spectroscopy

เทคนิค UV-Vis Spectroscopy เป็นเทคนิคที่ถูกนำมาใช้อย่างกว้างขวางในการตรวจวัดเชิงปริมาณของสารละลาย โดยเฉพาะสำหรับการกำหนดความเข้มข้นของตัวถูกละลาย ความง่ายในการทำงาน ความคุ้มค่า และความเร็วในการสุ่มตัวอย่าง ข้อได้เปรียบสำคัญของการใช้งานเทคนิคนี้

หลักการในการทำงานของเทคนิค UV-Vis อาศัยความสามารถในการดูดกลืนแสงอัลตราไวโอเล็ตหรือแสงที่มองเห็น (ส่วนใหญ่ 200 - 900 nm) ได้ของสารประกอบทางเคมีเมื่อลำแสงผ่านสารละลาย ส่งผลให้เกิดการผลิตสเปกตรัมที่แตกต่างกัน สเปกโตรสโคปีขึ้นอยู่กับปฏิสัมพันธ์ระหว่างแสงกับสาร เมื่อสารดูดซับแสง อิเล็กตรอนที่อยู่ในสสารจะถูกกระตุ้นจากสถานะพื้นไปยังสถานะถูกกระตุ้น ความแตกต่างของพลังงานของสถานะพื้นดินและสถานะกระตุ้นของอิเล็กตรอนจะเท่ากับปริมาณรังสีอัลตราไวโอเล็ตหรือรังสีที่มองเห็นได้ซึ่งดูดซับไว้เสมอ ส่งผลให้เกิดการสร้างสเปกตรัม สามารถคำนวณปริมาณแสงที่ถูกดูดกลืนได้โดยอาศัย กฎของ Beer–Lambert (Dyamenahalli, Famili, และ Shandas, 2015)

$$A = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) = \varepsilon \cdot c \cdot L \quad (3)$$

โดยที่	A	คือ ค่าการดูดกลืนแสง
	I_0	คือ ค่าความเข้มของแสงตกกระทบ
	I	คือ ค่าความเข้มของแสงที่ถูกส่งผ่าน
	ϵ	คือ Molar Absorptivity ($L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
	C	คือ ความเข้มข้นของตัวถูกละลาย (mol L^{-1})
	L	คือ Path Length (cm)



ที่มา : (Ashraf Gandomi และคนอื่น ๆ, 2018)

2.6.3 Klason Lignin

Klason Lignin หรือลิกนินที่ไม่ละลายในกรด (Acid-soluble lignin) เป็นของแข็งที่เหลืออยู่จากกระบวนการไฮโดรไลซิสด้วยกรด (Acid Hydrolysis) ที่มีความเข้มข้นสูง ซึ่งเป็นหนึ่งในเทคนิคที่นิยมใช้การตรวจสอบวิเคราะห์ลิกนินเชิงปริมาณ หรือความบริสุทธิ์ของลิกนินที่กู้คืนได้

วิธีการตรวจวัดปริมาณลิกนินทั้งหมดในลิกนินที่สกัดได้จากน้ำดำจากกระบวนการเยื่อกระดาษด้วยเทคนิคนี้ ตัวอย่างลิกนินสกัดจะถูกนำมาบำบัดด้วยกรดซัลฟิวริก ผ่านกระบวนการไฮโดรไลซิสสองขั้นตอน เพื่อละลายคาร์โบไฮเดรตที่หลงเหลืออยู่ ซึ่งสร้างพันธะเกาะอยู่กับโมเลกุลของลิกนิน ของแข็งที่เหลืออยู่คือลิกนินที่ไม่ละลายในกรด หรือเรียกอีกอย่างว่า “Klason Lignin” (Bajpai, 2018a)

2.6.4 Thermal Stability

1. Thermogravimetric Analysis (TGA)

เทคนิค TGA เป็นเทคนิคเชิงปริมาณที่นำมาใช้วิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก (หรือมวล) ของสารตัวอย่างหรือชิ้นงาน โดยฟังก์ชันของอุณหภูมิ และเวลา ในขณะที่ตัวอย่างอยู่ภายใต้การควบคุมอุณหภูมิในบรรยากาศที่มีการควบคุมอาจจะเป็นแก๊สเฉื่อย(เช่น ไนโตรเจน) หรือสภาพแวดล้อมที่มีการออกซิไดซ์ (เช่น อากาศ ออกซิเจน) นอกจากนี้สามารถใช้วิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงสภาพที่เกี่ยวข้องกับการระเหยของน้ำ การตกผลึกเนื่องจากเกิดการเปลี่ยนอุณหภูมิให้ ความร้อน การสลายตัว หรือแม้กระทั่งการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation) และรีดักชัน (Reduction) หรือ ปริมาณสารสัมพันธ์ (Stoichiometry)

หลักการสำคัญของเทคนิค TGA คือวิเคราะห์ความเสถียรของชิ้นงานเมื่อได้รับความร้อนหรือเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้น โดยการวัดการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารตัวอย่างหรืออย่าง ต่อเนื่อง ของทุกช่วงอุณหภูมิที่มีการเปลี่ยนไปด้วยเครื่องชั่งที่มีความไวสูง โดยทั่วไปแล้วจะมีการ ให้อุณหภูมิอยู่ในช่วงกว้าง (25 - 1000 องศาเซลเซียส) (Prime, 2014)

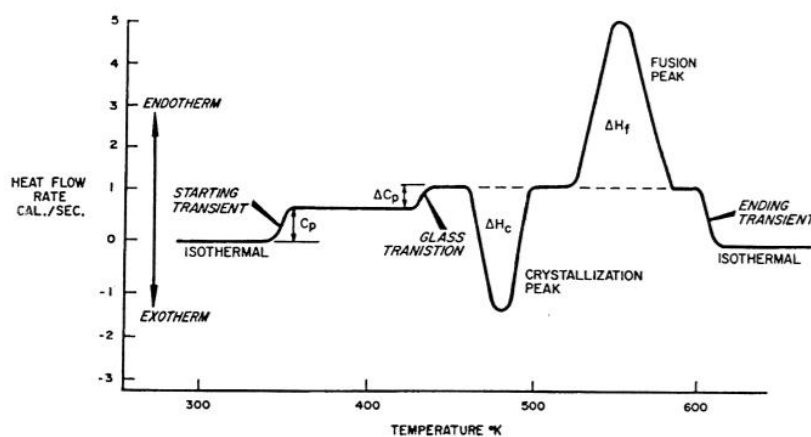
2. Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Differential Scanning Calorimetry (DSC) เป็นเทคนิคการวิเคราะห์สมบัติเชิง ความร้อนที่นิยมใช้ควบคู่กับ TGA เพื่อวัดการเปลี่ยนแปลงของเอนทัลปีอันเนื่องมาจากการ เปลี่ยนแปลงคุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของวัสดุตามหน้าที่ของอุณหภูมิหรือเวลา มัก นิยมใช้ในการช่วยให้สามารถวัดการเปลี่ยนแปลง เช่น การเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (Glass Transition), การหลอมเหลว (Melting), และการตกผลึก (Crystallization) นอกจากนี้ยังสามารถ วัดปฏิกิริยาเคมี เช่น การบ่มด้วยความร้อน (Thermal curing) และความจุความร้อนจำเพาะ (Specific Heat Capacity)

หลักการทำงานพื้นฐานของการวิเคราะห์ DSC จะวัดความแตกต่างระหว่าง Heat Flow ที่ส่งไปยังชิ้นงานตัวอย่างและตัวอย่างอ้างอิง ออกมาเป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิ หรือ เวลา

หลักการพื้นฐานของการวิเคราะห์ DSC สามารถทำได้โดยให้พลังงาน หรือความ ร้อนกับตัวอย่างชิ้นงาน และตัวอย่างอ้างอิง เมื่อเวลาผ่านไปอุณหภูมิของตัวอย่างทั้ง 2 เพิ่มขึ้น ความแตกต่างของพลังงาน (ความร้อน) Input ที่ต้องการเพื่อให้อุณหภูมิของตัวอย่างชิ้นงาน และ ตัวอย่างอ้างอิงเท่ากัน ซึ่งเป็นปริมาณความร้อนส่วนเกิน ถ้าตัวอย่างชิ้นงานดูดซับพลังงาน การ เปลี่ยนแปลงเอนทัลปี เรียกว่า “Endothermic” ได้แก่ การหลอมเหลว (Melting) ถ้าคายพลังงาน

การเปลี่ยนแปลงเอนทาลปี เรียกว่า “Exothermic” ได้แก่ การตกผลึก (Crystallization) (Gill, Moghadam, และ Ranjbar, 2010)



ภาพประกอบ 9 ตัวอย่างกราฟของการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนที่ได้จาก DSC Thermogram

ที่มา: (บุญญาพุทธิพงศ์, 2552)

2.6.4 วิเคราะห์การพองตัวตามความหนา (Thickness Swelling: TS)

เทคนิคการวิเคราะห์การพองตัวตามความหนา เป็นเทคนิคที่สำคัญมากเนื่องจากส่งผลกระทบต่อประสิทธิภาพของชิ้นในทางกายภาพและทางกล สามารถดำเนินการตรวจสอบโดยนำชิ้นงานแช่น้ำ ช่วงเวลาหนึ่ง วัดความหนาของชิ้นงานก่อนแช่น้ำ (t_1) และหลังการแช่น้ำ (t_2) ด้วยไมโครมิเตอร์ นำค่าที่วัดได้มาคำนวณหาค่าการพองตัว ดังสมการ 2

$$\text{Thickness Swelling (\%)} = \frac{t_2 - t_1}{t_1} \times 100 \quad (4)$$

2.6.5 วิเคราะห์ความหนาแน่น (Density)

ความหนาแน่นของชิ้นงานตัวอย่างสามารถหาได้โดยชั่งชิ้นงานให้ได้มวล (m) ที่แน่นอน ในหน่วยกรัม วัดขนาดชิ้นงาน ความกว้าง (W) และความยาว (L) ด้วยเวอร์เนียแคลิเปอร์ ความหนา (T) ด้วยไมโครมิเตอร์ เพื่อคำนวณหาปริมาตร (V)

$$\text{Density} = \frac{\text{Mass (g)}}{\text{Volume (V)}} \quad (5)$$

บทที่ 3

วิธีดำเนินงานวิจัย

ในงานวิจัยครั้งนี้ ผู้วิจัยได้ศึกษาการฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์ที่แทนที่ฟีนอลด้วยลิกนินจากน้ำดำเพื่อผลิตปาร์ติเกิลบอร์ด์

3.1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

1. กรดซัลฟิวริก 98% (Sulphuric Acid 98%) เกรด AR และ 72% (ยี่ห้อ: Qrec, CAS: 7664-93-9)
2. กรดอะซิติก 99.8% (Acetic Acid Glacial 99.8%) เกรด AR (ยี่ห้อ: Qrec, CAS: 64-19-7)
3. กรดซิตริก โมโนไฮเดรต 99.5% (Citric Acid Monohydrate 99.5%) เกรด AR (ยี่ห้อ: Qrec, CAS: 5949-29-1)
4. กรดฟอร์มิก 98% (Formic Acid 98%) เกรด AR (ยี่ห้อ: Fisher, CAS: 64-18-6)
5. โซเดียมไฮดรอกไซด์ 1M (Sodium hydroxide 1M) (ยี่ห้อ: Emsure, CAS: 1310-73-2)
6. ฟีนอล 99% (Phenol Crystalline, 99%) เกรด Synthesis (ยี่ห้อ: Panreac, CAS: 108-95-2)
7. สารละลายฟอร์มาลดีไฮด์ 37% (Formaldehyde Solution 37-38%) (ยี่ห้อ: Qrec, CAS: 50-00-0)
8. กรดไฮโดรคลอริก 37% (Hydrochloric Acid 37%) เกรด AR
9. ลิกนินอัลคาลิ (Lignin, alkali) (ยี่ห้อ: Sigma-Aldrich, CAS: 8068-05-1)
10. โพแทสเซียมโบรไมด์ (Potassium Bromide; KBr) (ยี่ห้อ: Specac)
11. น้ำดำไม้เนื้อแข็ง (ยูคาลิปตัส) จากบริษัท สยามคราฟท์ อุตสาหกรรม จำกัด ผู้ซึ่งผลิตเยื่อคราฟท์จากยูคาลิปตัส

3.2 เครื่องมือที่ใช้ในงานวิจัย

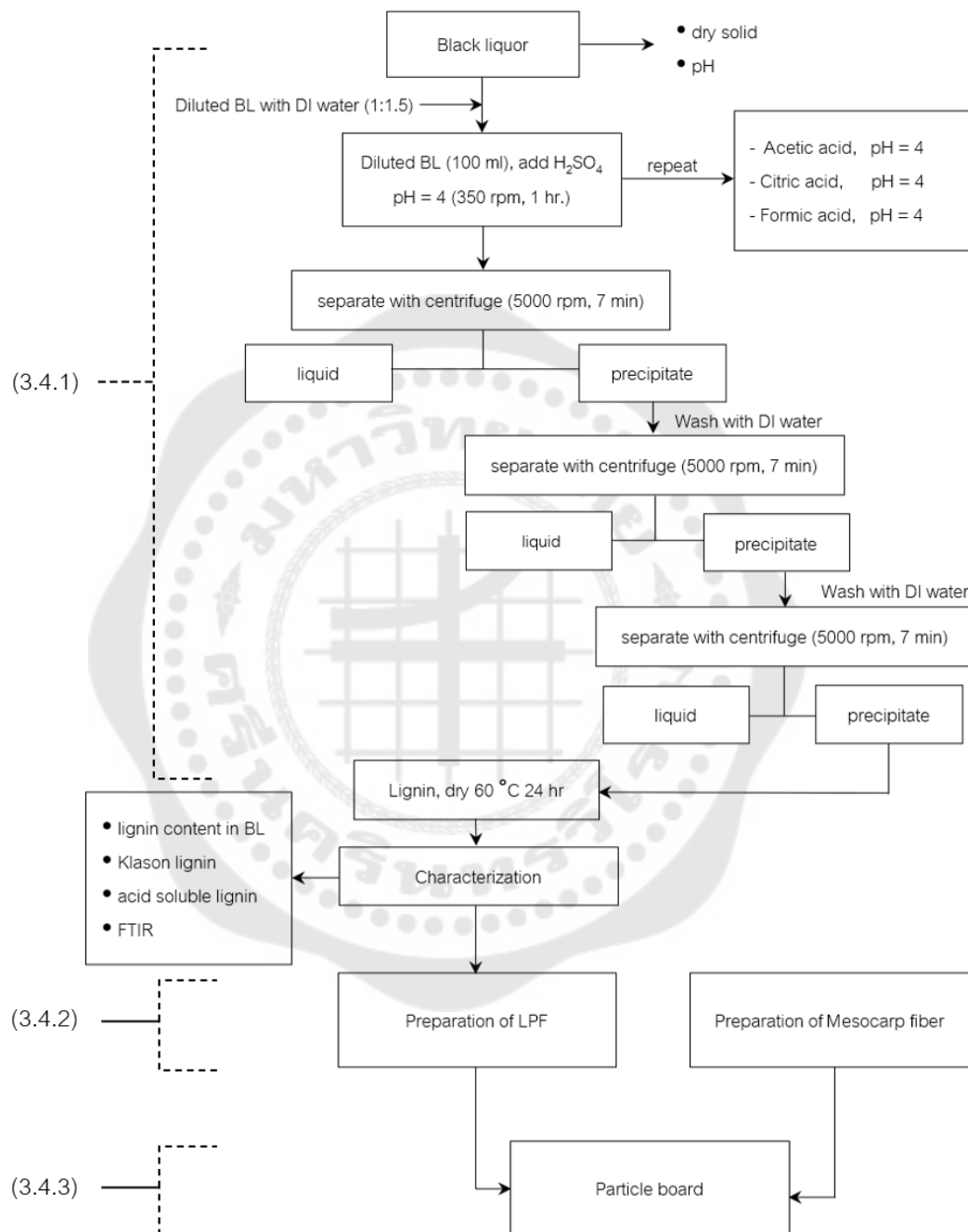
1. เครื่องชั่งดิจิตอลทศนิยม 4 ตำแหน่ง (ยี่ห้อ: METTLER TOLEDO)
2. เครื่องปั่นเหวี่ยง (Centrifuge) (ยี่ห้อ: MPW, รุ่น: MPW-352)
3. เครื่องวัดค่าความเป็นกรดด่าง (pH Meter) (ยี่ห้อ: Eutech, รุ่น: pH700)

4. เครื่องกวนสารละลายพร้อมให้ความร้อน (Hotplate Magnetic Stirrer) (ยี่ห้อ: IKA, รุ่น: RCT basic)
5. อ่างควบคุมอุณหภูมิแบบหมุนวน (Circulating Water Bath) (ยี่ห้อ: PolyScience)
6. เตาดอบ
7. หม้อนึ่งฆ่าเชื้อไอน้ำแรงดันสูง (Autoclave)
8. เครื่องขัดร้อน
9. เครื่องบดเมล็ดพืชไฟฟ้า (Electric Dry Grinder)
10. หลอดเซนติฟิวก์พลาสติก ขนาด 15 และ 50 มิลลิลิตร
11. ไมโครปิเปต (Micropipettes)
12. ตู้ควบคุมอุณหภูมิ (Incubator) (ยี่ห้อ: JSR, รุ่น: JSBI-100C)

3.3 เครื่องมือที่ใช้สำหรับวิเคราะห์

1. เครื่อง Fourier-Transform Infrared (FTIR) Spectrophotometer (ยี่ห้อ: BRUKER, รุ่น: ALPHA II)
2. เครื่อง UV-Vis Spectrophotometer (ยี่ห้อ: SHIMADZU, รุ่น: UV-2450)
3. เครื่อง Thermogravimetric Analyzer (ยี่ห้อ: PERKIN-ELMER, รุ่น: Pyris DIAMOND TG-DTA, RI Technologies)
4. เครื่อง Universal Testing Machine (ยี่ห้อ: Cometech, รุ่น: QC-526D2)
5. เครื่อง Elemental Analyzer (ยี่ห้อ: Thermo Scientific™, รุ่น: THERMO FLASH 2000)

3.4 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย



ภาพประกอบ 10 แผนผังการดำเนินงาน

3.4.1 กระบวนการตะกอนลิกนิน

1. เริ่มจากการตรวจสอบค่า pH ของน้ำดำ จากบริษัท สยามคราฟท์ อุตสาหกรรม จำกัด ด้วย pH Meter หลังจากนั้นตรวจสอบปริมาณของแข็งแห้ง (Dry Solid Content) โดยดำเนินการตามวิธี TAPPI T 650 om - 21 โดยชั่งน้ำดำ 20 กรัม อบที่อุณหภูมิ 105 ± 3 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ทำให้เย็นลงโดยตั้งไว้ที่อุณหภูมิห้องภายในตู้ดูดความชื้น เมื่อน้ำหนักคงที่นำไปชั่งน้ำหนัก เพื่อคำนวณหาปริมาณของแข็งแห้งและปริมาณความชื้นสามารถคำนวณได้จากสมการ

$$\text{Total Dry Solid Content (\%)} = \frac{\text{Weight of Dry Black Liquor (g)}}{\text{Weight of Original Black Liquor (g)}} \times 100 \quad (6)$$

$$\text{Moisture (\%)} = 100 - \text{Total Dry Solid Content (\%)} \quad (7)$$

2. เข้าสู่กระบวนการตกตะกอนลิกนิน โดยทำการเจือจางน้ำดำด้วยน้ำปราศจากไอออน (Deionized Water: DI) ในอัตราส่วน 1:1.5 ดังภาพประกอบ 11 ก) จากนั้นเติมกรดซัลฟิวริก โดยการค่อย ๆ หยดภายใต้การกวนด้วยเครื่องกวนแม่เหล็ก จนกระทั่งได้ค่า pH = 4 (อ้างอิงจากงานวิจัยก่อนหน้า กวนต่อ 30 นาที หลังจากนั้นทำการกู้คืนลิกนินโดยปั่นเหวี่ยงแยกสารด้วยเครื่อง Centrifuge นำของแข็งที่กู้คืนได้ล้างด้วยน้ำ DI 3 ครั้ง (หรือมากกว่านั้นให้ส่วนที่ลอยเหนือตะกอนใสขึ้น) เพื่อขจัดกรดซัลฟิวริกออก และอบแห้งด้วยอุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส สำหรับกรดอินทรีย์ (กรดอะซิติก, กรดซิตริก, และกรดฟอร์มิก) ดำเนินการตกตะกอนด้วยขั้นตอนการกู้คืนลิกนินในกรณีเดียวกับการตกตะกอนด้วยกรดซัลฟิวริก (ค่า pH, ขั้นตอนการหมุนเหวี่ยง ล้าง กรอง และอบ)

ตาราง 7 คุณสมบัติของกรดที่ใช้ในการตกตะกอนลิกนินจากน้ำดำ

ชนิดของกรด	ค่า pK_a ของกรด	pH ที่ใช้ตกตะกอน
กรดซัลฟิวริก (Sulfuric acid)	$pK_{a1} = -2.8, pK_{a2} = 1.99$	4
กรดอะซิติก (Acetic acid)	$pK_a = 4.76$	4
กรดซิตริก (Citric acid)	$pK_{a1} = 3.13, pK_{a2} = 4.76, pK_{a3} = 6.40$	4
กรดฟอร์มิก (Formic acid)	$pK_a = 3.76$	4



ภาพประกอบ 11 ก) แสดงสัดส่วนการเจือจางน้ำดำ ข) ตัวอย่างผงลิกนินสกัดหลังอบ

3. ชื่อเรียกแทนตัวอย่างลิกนินสกัด ดังนี้

- ลิกนินที่ได้จากการตกตะกอนด้วยกรดซัลฟิวริก เรียกชื่อแทน KLS
- ลิกนินที่ได้จากการตกตะกอนด้วยกรดอะซิติก เรียกชื่อแทน KLA
- ลิกนินที่ได้จากการตกตะกอนด้วยกรดซิตริก เรียกชื่อแทน KLC
- ลิกนินที่ได้จากการตกตะกอนด้วยกรดฟอร์มิก เรียกชื่อแทน KLF

3.4.2 กระบวนการสังเคราะห์กาว

การเตรียมกาวลิกนินฟีนอลฟอร์มัลดีไฮด์ เตรียมขึ้นโดยใช้ลิกนินที่ได้จากการตกตะกอนแทนที่ฟีนอลในอัตราส่วนที่แตกต่างกัน (0, 40, และ 100 wt%) ดังแสดงในตาราง 8 ด้วยอัตราส่วนโมลาร์ของฟีนอล (การรวมกันของลิกนินและฟีนอลหรือลิกนินบริสุทธิ์) ต่อฟอร์มัลดีไฮด์คงไว้ที่ 1 : 2 สำหรับการเตรียมตัวอย่างกาวทั้งหมด ขั้นตอนการสังเคราะห์กาวมีดังนี้ (Kalami และคนอื่น ๆ, 2017)

ขั้นตอนที่ 1 ละลายฟีนอล 99 % (และ/หรือลิกนินที่ใช้แทนที่ฟีนอล) ด้วย 1 M โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) 21 มิลลิลิตร ภายในภาชนะที่เตรียมไว้ (Three-Necked Flask) ใช้ Thermostat Water Bath เพื่อรักษาอุณหภูมิรอบ Flask ให้สม่ำเสมอด้วยการกวน เมื่ออุณหภูมิค่อย ๆ เพิ่มขึ้นเป็น 65 องศาเซลเซียส ภายในเวลา 30 นาที พักและรักษาอุณหภูมิไว้ 10 นาที

ขั้นตอนที่ 2 เพิ่มอุณหภูมิขึ้นเป็น 85 องศาเซลเซียส ในขณะที่เดียวกันค่อย ๆ เติมฟอร์มัลดีไฮด์ (37 wt%) 8 มิลลิลิตร จากนั้นให้อุณหภูมิคงที่เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ระหว่างนี้กวนด้วยเครื่องกวนแม่เหล็ก 250 รอบต่อนาที

ขั้นตอนที่ 3 ทิ้งไว้ให้ตัวอย่างที่เตรียมเย็นลงที่อุณหภูมิห้อง และเก็บไว้ที่อุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียส เพื่อหลีกเลี่ยงปฏิกิริยาโพลีเมอไรเซชัน

ตาราง 8 อัตราส่วนและปริมาณที่ใช้ในการแทนที่ฟินอลด้วยลิกนิน

ชนิดของกาว	อัตราส่วน W/W		น้ำหนัก g/30 ml	
	ฟินอล	ลิกนิน	ฟินอล	ลิกนิน
ไม่ถูกแทนที่ด้วยลิกนิน				
PF	100	0	5.05	0.00
แทนที่ฟินอลด้วย KLS				
LPFS 40	60	40	3.03	2.02
LPFS 100	0	100	0.00	5.05
แทนที่ฟินอลด้วย KLA				
LPFA 40	60	40	3.03	2.02
LPFA 100	0	100	0.00	5.05
แทนที่ฟินอลด้วย KLC				
LPFC 40	60	40	3.03	2.02
LPFC 100	0	100	0.00	5.05
แทนที่ฟินอลด้วย KLF				
LPFF 40	60	40	3.03	2.02
LPFF 100	0	100	0.00	5.05



ภาพประกอบ 12 กระบวนการสังเคราะห์กาวลิกนินฟีนอลฟอร์มัลดีไฮด์

3.4.3 กระบวนการขึ้นรูปปาร์ติเกิลบอร์ด

1. เตรียมเส้นใยเปลือกผลปาล์มน้ำมัน (Oil Mesocarp Fiber) จากบริษัท สุขสมบูรณ์น้ำมันปาล์ม จำกัด โดยการล้างด้วยน้ำสะอาดเพื่อขจัดสิ่งสกปรก ฝุ่น หรือสิ่งตกค้างอื่น ๆ ชับน้ำออกจากเส้นใยให้แห้งหรือหมาด อบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ตัดเส้นใยให้มีขนาดไม่เกิน 1 เซนติเมตร อบต่อที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 - 48 ชั่วโมง เพื่อกำจัดความชื้น



ภาพประกอบ 13 ขั้นตอนการเตรียมเส้นใยเปลือกผลปาล์ม ก) เส้นใยขณะแช่น้ำ, ข) เส้นใยหลังอบที่ 80 องศาเซลเซียส, ค) เส้นใยหลังตัดขนาดน้อยกว่า 1 เซนติเมตร

2. ฉีดพ่นกาวลิกนินฟีนอลฟอร์มาดีไฮด์ลงบนเส้นใยเปลือกผลปาล์มให้ทั่ว โดยปริมาณเรซิน (Resin Content) อยู่ที่ 10% โดยมวล และนำส่วนผสมที่เตรียมไว้ใส่แม่พิมพ์สำหรับอัดปาร์ติเกิลบอร์ด จากนั้นนำเข้าเครื่องอัดร้อน ที่อุณหภูมิกดร้อน 180 องศาเซลเซียส ความดันที่ใช้ในการกดอัด 1.4 MPa เป็นเวลา 4 นาที



ภาพประกอบ 14 แสดงการนำส่วนผสมบรรจุลงแม่พิมพ์



ภาพประกอบ 15 การขึ้นรูปปาร์ติเกิลบอร์ดขดระมัดร้อน



ภาพประกอบ 16 ชิ้นงานปาร์ติเกิลบอร์ดตัวอย่าง

3.4.4 การวิเคราะห์คุณลักษณะของลิกนิน

1. ปริมาณลิกนินสกัด (Crude Lignin Yield)

$$\text{Crude Lignin Yield (\%)} = \frac{\text{Weight of Dry Lignin Recovered (g)}}{\text{Weight of Original Black Liquor (g)}} \times 100 \quad (8)$$

2. วิเคราะห์องค์ประกอบธาตุ (Elemental Analysis)

การวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุในตัวอย่งลิกนินสกัดดำเนินการด้วยเครื่องมือ Elemental Analyzer

3. การวิเคราะห์ความบริสุทธิ์ของลิกนิน (Purified Lignin analysis)

3.1 วิเคราะห์ลิกนิน UV-Vis ที่ความยาวคลื่น 280 nm

สร้างกราฟมาตรฐาน (Calibration curve) ของสารละลายลิกนิน โดยให้ อัลคาไลลิกนินเชิงพาณิชย์ เป็นสารมาตรฐานในการทดสอบ ที่ความเข้มข้นต่างกัน 4 ตัวอย่ง ได้แก่ ความเข้มข้นของลิกนิน 18, 35, 70, และ 140 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยอ้างอิงจากงานของ Fu, Dongbao และคณะ (Fu, Mazza, และ Tamaki, 2010) ซึ่งสามารถอธิบายได้ดังนี้

1. เตรียมสารละลายลิกนินเริ่มต้น โดยชั่งลิกนิน 0.0014 กรัม ละลายใน โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) 0.1 M 10 มิลลิตร จากนั้นเจือจางสารละลายลิกนินเริ่มต้น ให้ได้ สารละลายที่มีความเข้มข้นของลิกนิน 18, 35, 70, และ 140 มิลลิกรัมต่อลิตร ด้วย 0.1 M NaOH สัดส่วนการเจือจางสารละลายลิกนินเริ่มต้น แสดงในตาราง 9

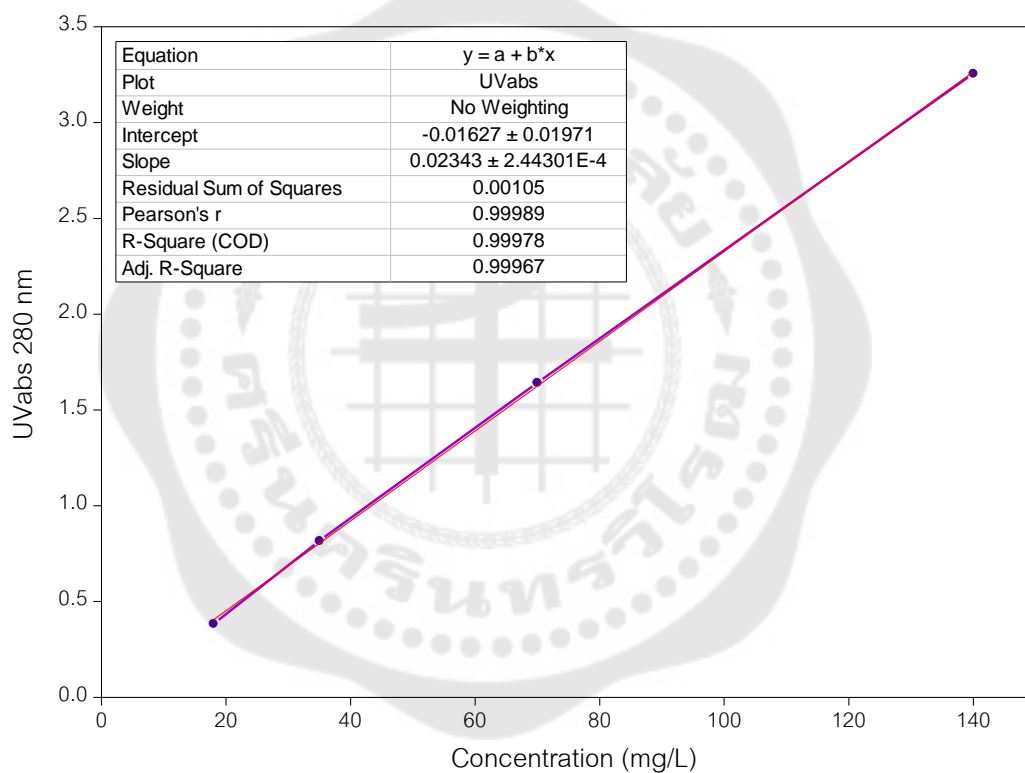
2. นำสารละลายลิกนินมาตรฐาน 4 ความเข้มข้น ตรวจวัดค่าการดูดกลืนแสง ที่ความยาวคลื่น 280 nm ด้วยเครื่อง UV-Vis Spectrophotometer

3. ดำเนินการสร้างกราฟมาตรฐานความเข้มข้นของลิกนิน ได้ดัง ภาพประกอบ 17 ได้กราฟเส้นตรงแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของลิกนินกับค่า ดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 280 nm ตามสมการที่ 9

$$\text{UV absorbance} = (0.0234 \times (\text{Concentration of lignin (mg/L)}) - 0.0163 \quad (9)$$

ตาราง 9 สัดส่วนการเจือจางสารละลายลิกนินเริ่มต้นสำหรับการสร้างกราฟมาตรฐาน

ความเข้มข้นของลิกนิน (mg/L)	สารละลายลิกนินเริ่มต้น (μL)	NaOH (μL)
18	125	875
35	250	750
70	500	500
140	1000	0



ภาพประกอบ 17 กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสงกับความเข้มข้น

ของสารละลายมาตรฐานอัลคาไลลิกนินเชิงพาณิชย์

4. จากนั้นนำลิกนินที่ได้จากการตกตะกอนด้วยกรด ดำเนินการเช่นเดียวกับขั้นตอน 1 และ 2 จากนั้นคำนวณหาค่าความบริสุทธิ์ได้จากสมการที่ 9

3.2 วิเคราะห์ Klason Lignin (Insoluble Lignin)

การวิเคราะห์ Klason Lignin ดำเนินการสอดคล้องการทำงานของ Theander และ Westerlund (1986) ซึ่งดัดแปลงจากมาตรฐาน TAPPI 222 om-8 อธิบายได้ดังนี้ ซึ่งตัวอย่างลิกนินได้จากการตกตะกอน 0.2 กรัม ละลายในกรด H_2SO_4 (72%) 3 มิลลิลิตร และพักไว้ 15 นาที จากนั้นนำไปแช่ไว้ใน Water Bath ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 - 2 ชั่วโมง (ผลึกบอยๆในช่วงเวลานี้เพื่อให้แน่ใจว่าสารละลายสมบูรณ์) เติมน้ำกลั่น 84 มิลลิลิตร ให้ความร้อน 125 องศาเซลเซียส ในหม้อหนึ่งความดัน 1 ชั่วโมง หลังจากกระบวนการไฮโดรไลซิส ตัวอย่างจะถูกกรอง ของแข็งที่ได้จากการกรองนำไปล้างลิกนินด้วยน้ำ DI เพื่อปรับค่า pH จากนั้นอบด้วยอุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เพื่อให้แห้งหนักคงที่ ทำให้เย็นด้วยเครื่องดูดความชื้น ของแข็งที่ไม่ละลายกรด เรียกว่า Klason Lignin

$$\text{Klason Lignin (\%)} = \frac{\text{Weight of Lignin (g)}}{\text{Oven-Dry Weight of Test Specimen (g)}} \times 100 \quad (10)$$

4. การวิเคราะห์โครงสร้างลิกนิน และหมู่ฟังก์ชัน ด้วยเทคนิค Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

นำตัวอย่างลิกนินที่ตกตะกอนด้วยกรด ผสมกับโพแทสเซียมโบรไมด์ (Potassium Bromide: KBr) บดให้มีลักษณะเป็นผงละเอียดเป็นเนื้อเดียวกัน เพื่อขจัดความชื้นออกจากลิกนินสกัด จากนั้นอัดส่วนผสมเป็นแผ่นกลม ภายใต้แรงดันประมาณ 2 ตัน เป็นเวลา 2 นาที นำมาวิเคราะห์โครงสร้างลิกนินด้วยเทคนิค Time-Resolved Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (TR-FTIR) ในโหมด Absorbance ในช่วงเลขคลื่นที่ $4000-500 \text{ cm}^{-1}$ ด้วยความละเอียด 4 cm^{-1} 32 สแกนต่อตัวอย่างผงลิกนินสกัด โดยใช้เครื่องมือ FT-IR Spectrometer

จากนั้นทำการวิเคราะห์หมู่ไฮดรอกซิล (OH group) แบบกึ่งปริมาณ โดยใช้การคำนวณความเข้มสัมพัทธ์ของสัญญาณที่เกี่ยวข้องกับ OH group โดยอาศัยสัญญาณการสั่นของโครงสร้างอะโรมาติก ตามสมการที่ 11 โดยอ้างอิงจากงานวิจัยก่อนหน้า (Rashid, Kait, และ Murugesan, 2016) โดยที่ A_x คือ พื้นที่ใต้พีคที่ปรากฏสัญญาณของหมู่ไฮดรอกซิล และ A_{aromatic} คือ พื้นที่ใต้พีคที่ปรากฏสัญญาณของอะโรมาติกที่เลขคลื่น 1600 cm^{-1}

$$\text{Hydroxyl group} = \frac{A_x}{A_{\text{aromatic}}} \quad (11)$$

5. การวิเคราะห์ลักษณะการสลายตัวทางความร้อนด้วยเทคนิค Thermogravimetric Analysis (TGA)

นำลิกนิน 5 มิลลิกรัม ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 30 - 800 องศาเซลเซียส ที่อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้อัตราการไหลของไนโตรเจน 50 มิลลิเมตรต่อนาที

3.4.5 การวิเคราะห์กาวลิกนินฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์

1. การวิเคราะห์ Differential Scanning Calorimetry (DSC)

ชั่งกาวตัวอย่าง 20 ไมโครกรัม ใส่ลงในบ๊อคเคิลือบ High-Pressure Gold-Plated Steel และวางลงใน DSC Sample Holder ของเครื่อง Differential Scanning Calorimeter ที่อุณหภูมิ 20 - 250 องศาเซลเซียส ที่อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้สภาวะไนโตรเจน อ้างอิงจาก (Pfungen, 2015)

2. การวิเคราะห์ปริมาณของแข็ง (Solid Content)

ดำเนินการวิเคราะห์ปริมาณของแข็ง สำหรับตัวอย่างกาวลิกนินฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์ แทนที่ฟีนอลด้วยลิกนินในอัตราส่วน 100 wt% ตามมาตรฐาน ASTM D4426 - 01 โดยดำเนินการดังนี้:

นำถ้วยเซรามิกห่อหุ้มด้วยแผ่นอะลูมิเนียมฟอยล์ หลังจากนั้นนำไปอบเพื่อกำจัดความชื้นที่อุณหภูมิ 125 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง หลังจากนั้นหยดกาวสังเคราะห์ที่เตรียมไว้ 1 กรัม บริเวณตรงกลางถ้วยเซรามิก หลังจากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 125 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 105 นาที เมื่อเสร็จสิ้น นำไปพักไว้ในตู้ Desiccator 15 นาที และชั่งน้ำหนักหลังอบนำไปคำนวณปริมาณของแข็งจากสมการ 12

$$\text{Solid Content (\%)} = \frac{\text{Weight of Dried Residue (g)}}{\text{Weight of Liquid Resin (g)}} \times 100 \quad (12)$$

3.4.6 การวิเคราะห์ปาร์ติเกิลบอร์ด

1. การวิเคราะห์ความหนาแน่น

นำปาร์ติเกิลบอร์ดที่เตรียมโดยแม่พิมพ์ขนาด 60 × 33 × 3 มิลลิเมตร ชั่งน้ำหนัก (m) วัดขนาดชิ้นงาน ความกว้าง (W) และความยาว (L) ด้วยเวอร์เนียแคลิเปอร์ ความหนา (T) ด้วยไมโครมิเตอร์ เพื่อคำนวณหาปริมาตร (V) และนำไปคำนวณความหนาแน่นโดยใช้สมการที่ 4

2. การวิเคราะห์ปริมาณความชื้น

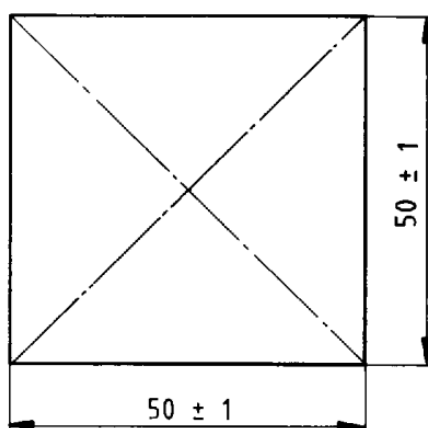
ชิ้นงานทดสอบที่ผ่านการวิเคราะห์ความหนาแน่น มวลที่ได้กำหนดให้เป็นมวลก่อนอบ (m_1) จากนั้นอบชิ้นงานที่อุณหภูมิ 103 ± 2 องศาเซลเซียส จนได้มวลที่คงที่ ซึ่งมวลหลังอบ (m_2) แต่ละครั้งห่างกัน 6 ชั่วโมง ค่าต่างกันไม่เกิน 0.1% บันทึกค่า เพื่อคำนวณหาความชื้นของชิ้นงาน

$$\text{Moisture (\%)} = \frac{m_1 - m_2}{m_2} \times 100 \quad (13)$$

3. การวิเคราะห์ทางกายภาพ

3.1 ทดสอบการพองตัวตามความหนา (Thickness Swelling: TS)

ทำการวัดความหนาของชิ้นงานให้มีความแม่นยำ ± 0.01 มิลลิเมตร ก่อนแช่น้ำ (T_1) โดยทำเครื่องหมายระบุตำแหน่งที่จุดตัดเส้นทแยงมุมตามมาตรฐานยุโรป EN 317 ดังภาพประกอบที่ 18 แช่ชิ้นงานตัวอย่างในน้ำที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส (ควบคุมอุณหภูมิอย่างต่อเนื่องระหว่างทำการทดสอบ) โดยวางตำแหน่งชิ้นงานทดสอบตั้งฉากผิวน้ำ โดยผิวน้ำอยู่สูงกว่าชิ้นงาน 25 มิลลิเมตร เป็นเวลา 24 ชั่วโมง นำชิ้นงานตัวอย่างซับน้ำที่ผิวน้ำออกให้หมด วัดความหนาที่ตำแหน่งเดิมบันทึกค่าความหนาหลังแช่น้ำ (T_2) คำนวณการพองตัวตามความหนา ได้จากสมการ 2 ในหัวข้อ 2.6.4



ภาพประกอบ 18 ตำแหน่งที่วัดความกว้าง ความยาว และความหนาของชิ้นงาน

3.2. ทดสอบความสามารถในการดูดซับน้ำ (Water Absorption: WA)

ทำการชั่งน้ำหนักของชิ้นงานตัวอย่างก่อนแช่น้ำ (W_1) จากนั้นแช่ในน้ำที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส (ควบคุมอุณหภูมิอย่างต่อเนื่องระหว่างทำการทดสอบ) โดยวางตำแหน่งชิ้นงานทดสอบตั้งฉากผิวน้ำ โดยผิวน้ำอยู่สูงกว่าชิ้นงาน 25 มิลลิเมตร เป็นเวลา 24 ชั่วโมง นำชิ้นงานตัวอย่างขึ้นมาสะเด็ดน้ำ ซับพอหมาดเพื่อกำจัดน้ำส่วนเกินออกจากชิ้นงาน จากนั้นชั่งน้ำหนักเดิมบันทึกค่าน้ำหนักหลังแช่น้ำ (W_2) คำนวณความสามารถในการดูดซับน้ำ ได้จากสมการ 14

$$\text{Water Absorption (\%)} = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100 \quad (14)$$

4. การวิเคราะห์สมบัติทางกล

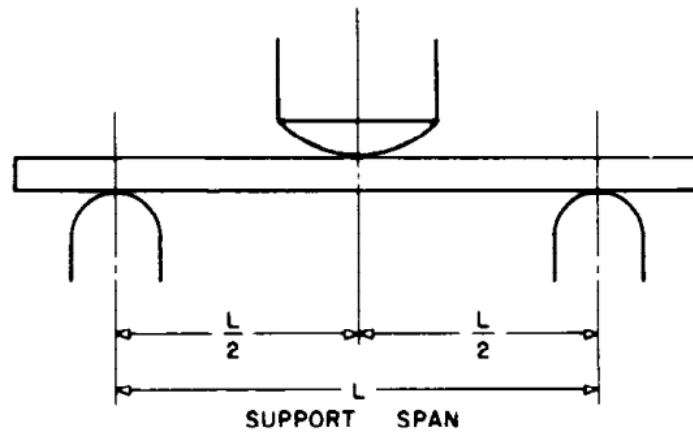
การวิเคราะห์สมบัติทางกลในการศึกษานี้ดำเนินการทดสอบภายใต้ความต้านทานแรงดัด และมอดุลัสยืดหยุ่นของชิ้นงานตัวอย่าง โดยใช้เทคนิคการกดแบบ 3 จุด (3-Points Bending) ตามมาตรฐาน ASTM D790-03 ด้วยเครื่อง Universal Testing Machine (UTM 5 TONS) โดยวางบนเครื่องกดให้มีลักษณะดังภาพประกอบที่ 19 อัตราการเคลื่อนที่หัวกด (Rate of Crosshead Motion) คำนวณได้จากสมการ 15

$$R = \frac{ZL^2}{6d} \quad (15)$$

โดยที่	R	คือ อัตราการเคลื่อนที่หัวกด (มิลลิเมตร/นาที)
	L	คือ ระยะห่างระหว่างจุดรองรับน้ำหนักชิ้นงาน (มิลลิเมตร)
	d	คือ ความหนา (มิลลิเมตร)
	Z	คือ อัตราความเครียดของเส้นใย (มิลลิเมตร/มิลลิเมตร/นาที)

โดยมีค่าเท่ากับ 0.01

ดังนั้นในการทดสอบชิ้นงานตัวอย่างในการศึกษานี้ มีขนาดกว้าง 33 มิลลิเมตร ยาว 60 มิลลิเมตร หนา 3.3 ± 3 มิลลิเมตร ใช้อัตราการเคลื่อนที่หัวกด 1 มิลลิเมตร/นาที



ภาพประกอบ 19 ตำแหน่งการทดสอบการต้านทานแรงดัดและมอดุลัสยืดหยุ่นแบบ 3 จุด

4.1 ความต้านทานแรงดัด (Modulus of Rupture: MOR)

ค่าที่ได้จากการทดสอบแรงดัดข้างต้น สามารถหาค่าความต้านทานแรงดัดได้

จากสมการ

$$\sigma = \frac{3PL}{2bd^2} \quad (16)$$

- โดยที่
- σ คือ ความต้านทานแรงดัด (เมกะพาสคัล)
 - P คือ แรงกดสูงสุดที่ชิ้นงานทดสอบรับได้ (นิวตัน)
 - L คือ ระยะห่างระหว่างจุดรองรับน้ำหนักชิ้นงาน (มิลลิเมตร)
 - b คือ ความกว้างของชิ้นงานทดสอบ (มิลลิเมตร)
 - d คือ ความหนา (มิลลิเมตร)

4.2 มอดุลัสยืดหยุ่น (Modulus of Elasticity: MOE)

ค่าที่ได้จากการทดสอบแรงดัดข้างต้น สามารถหาค่าความต้านทานแรงดัดได้

จากสมการ 17

$$E = \frac{L^3(F_2 - F_1)}{4bd^3(a_2 - a_1)} \quad (17)$$

โดยที่	E	คือ โมดูลัสยืดหยุ่น (เมกะพาสคัล)
	L	คือ ระยะห่างระหว่างจุดรองรับน้ำหนักชิ้นงาน (มิลลิเมตร)
	$F_2 - F_1$	คือ แรงกดที่เพิ่มขึ้น (ในช่วงกราฟเป็นเส้นตรง) (นิวตัน)
	b	คือ ความกว้างของชิ้นงานทดสอบ (มิลลิเมตร)
	d	คือ ความหนา (มิลลิเมตร)
	$a_2 - a_1$	คือ ระยะการแอ่นตัวที่เพิ่มขึ้น (ในช่วงกราฟเป็นเส้นตรง)

(มิลลิเมตร)



บทที่ 4

ผลการดำเนินงานวิจัย

4.1 คุณสมบัติของลิกนิน

4.1.1 คุณลักษณะทั่วไป และองค์ประกอบของลิกนิน

การศึกษาคุณสมบัติของลิกนิน เริ่มจากการนำน้ำดำไม้เนื้อแข็งจากยูคาลิปตัสที่มีคุณลักษณะทั่วไป คือ มีค่า pH เท่ากับ 12.13 และปริมาณของแข็งแห้งเท่ากับ 65% มาใช้ในตกตะกอนด้วยกรดต่างชนิดกัน ได้แก่กรดซัลฟิวริก กรดอะซิติก กรดซิตริก และกรดฟอริก โดยกำหนดให้ค่า pH สุดท้ายเท่ากับ 4 (Da Silva และคนอื่น ๆ, 2020; Dos Santos และคนอื่น ๆ, 2014) จากการศึกษาพบว่าประสิทธิภาพในการสกัดลิกนิน โดยการใช้เทคนิคการตกตะกอนด้วยกรดอะซิติกมีค่าต่ำสุดที่ 22.64% เมื่อเปรียบเทียบกับลิกนินที่ตกตะกอนด้วยกรดซัลฟิวริก และกรดซิตริก ซึ่งจะเห็นได้ว่ากรดซิตริก เป็นกรดไตรโปรติก (Triprotic Acid) ที่เมื่อแตกตัวจะให้ไฮโดรเจนไอออน (Hydrogen ion: H^+) 3 ตัว ให้ปริมาณลิกนินสกัดสูงที่สุด ตามด้วยกรดซัลฟิวริก ที่เป็นกรดไดโปรติก (Diprotic Acid), กรดฟอริก และอะซิติก เป็นกรดมอนอโปรติก (Monoprotic Acid) ตามลำดับ จึงอธิบายได้ว่าจำนวนของไฮโดรเจนไอออน ในกรดที่ใช้ในการตกตะกอนมีอิทธิพลต่อปริมาณลิกนินสกัด (Crude Lignin Yield) ซึ่งสอดคล้องกับการศึกษาของ M.Ibrahim และคณะ (Ibrahim และคนอื่น ๆ, 2004)

นอกจากนี้ค่า pH ที่ใช้ในกระบวนการตกตะกอนลิกนินจากน้ำดำ เป็นหนึ่งในปัจจัยที่สำคัญในการกำหนดปริมาณของลิกนินที่สกัดได้ โดยความแตกต่างของค่าคงที่ในการแตกตัวของกรด (Acid Dissociation Constant: pK_a) แต่ละชนิด จะส่งผลต่อปริมาณลิกนินที่ตกตะกอนได้แตกต่างกันไป กล่าวคือ เมื่อค่า pH ที่ใช้ในกระบวนการตกตะกอน สูงกว่าค่า pK_a ของกรด ความสามารถในการเกิดแตกตัวให้ H^+ น้อย หรือไม่สามารรถแตกตัวได้ ทำให้ปริมาณลิกนินที่สกัดได้น้อยลง ในขณะที่ค่า pH น้อยกว่าค่า pK_a กรดสามารถแตกตัวให้ H^+ มากขึ้น ปริมาณลิกนินที่สกัดได้จากกระบวนการตกตะกอนสูงขึ้น จากความสัมพันธ์นี้สามารถอนุมานได้ว่าการตกตะกอนด้วยกรดซิตริก ซึ่งมีค่า pK_{a1} , pK_{a2} และ pK_{a3} เท่ากับ 3.13, 4.76, และ 6.40 ตามลำดับ ที่ pH 4 กรดซิตริกมีความสามารถในการแตกตัวให้ H^+ สูง ในขั้นที่ 2 และ 3 เนื่องจากค่า pH ที่ใช้ในการตกตะกอนต่ำกว่าค่า pK_a ของกรด สำหรับช่วงที่ 1 สามารถแตกตัวได้เพียงส่วนน้อยเท่านั้น แต่เมื่อพิจารณาปริมาณลิกนินที่ตกตะกอนด้วยกรดฟอริก พบว่าไม่สอดคล้องกับปัจจัยสำคัญที่กล่าวไปข้างต้น อย่างไรก็ตามความสัมพันธ์ และพฤติกรรมดังกล่าวสามารถสังเกตได้ในกรดอ่อนหรือกรดอินทรีย์ ที่ไม่สามารถแตกตัวได้ทั้งหมด ซึ่งแตกต่างกับกรดซัลฟิวริกที่เป็นกรดแก่

สามารถแต่ตัวให้ H^+ ได้หมด (100%) โดยสัมพันธ์ระหว่างค่า pH และ pK_a ไม่ส่งผลอย่างมีนัยสำคัญ ซึ่งงานวิจัยก่อนหน้ามีการรายงานว่ ปริมาณลิกนินที่สกัดจากน้ำดำด้วยเทคนิคการตกตะกอน อาจมีปัจจัยอื่นร่วมด้วย ได้แก่ความเข้มข้นของกรด, อุณหภูมิที่เหมาะสมเฉพาะของกรด, หรือแม้แต่ลักษณะการเติมกรด และกรดที่เหลืออยู่ระหว่างการล้าง ของกระบวนการตกตะกอน อาจส่งผลต่อปริมาณลิกนินที่สกัดได้เช่นกัน (Han, 2020)

การศึกษาก่อนหน้าของ Namane และคณะ (Namane และคนอื่น ๆ, 2016) รายงานว่าในระหว่างกระบวนการตกตะกอนด้วยกรดซัลฟิวริก มีการปล่อยก๊าซที่ก่อให้เกิดอันตราย (อาจจะเป็น H_2S และ CO_2) ในขณะที่ตกตะกอนด้วยกรดอินทรีย์มีการปลดปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) เป็นหลัก ดังนั้นผลการศึกษาทั้งหมดนี้แสดงให้เห็นว่ากระบวนการตกตะกอนด้วยกรดอินทรีย์เป็นมิตรต่อมนุษย์และสิ่งแวดล้อมมากกว่ากรดซัลฟิวริก

การวิเคราะห์องค์ประกอบ (Elemental analysis) ถูกนำมาใช้เพื่อตรวจสอบปริมาณธาตุที่ประกอบอยู่ในลิกนิน รวมถึงน้ำดำ (BL) คาร์บอน (C), ไฮโดรเจน (H), ออกซิเจน (O) เป็นองค์ประกอบของลิกนินที่สังเกตได้ทั่วไป นอกจากนี้ยังรวมไปถึง ไนโตรเจน (N), และซัลเฟอร์ (S) จากตาราง 11 ปริมาณคาร์บอน ของ KLS, KLA, KLC และ KLF สูงกว่าน้ำดำ (BL) ในขณะที่ปริมาณออกซิเจนลดลงอย่างมาก ซึ่งเกิดจากการที่องค์ประกอบอื่น ๆ ที่ไม่ใช่ลิกนิน โดยเฉพาะเฮมิเซลลูโลส ที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบหลัก (Y. Zhang, Wang, Sun, Wang, และ Liu, 2021) ที่ไม่สามารถตกตะกอนได้ในระหว่างกระบวนการตกตะกอนด้วยกรด (Risanto และ Hermiati, 2014) อย่างไรก็ตามการศึกษานี้ได้ผลที่เกี่ยวข้องกับปริมาณซัลเฟอร์แตกต่างจากที่พบในหลายงานวิจัยก่อนหน้า โดยปกติน้ำดำที่เป็นผลพลอยได้จากกระบวนการเยื่อกระดาษกราฟท์ จะพบปริมาณซัลเฟอร์ 5 – 8 % ซึ่งเป็นผลมาจากการสารเคมี ได้แก่ โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium Hydroxide: NaOH) และโซเดียมซัลไฟด์ (Sodium Sulfide: NaS_2) ที่ใช้ในกระบวนการผลิตเยื่อกระดาษ (Gellerstedt และ Henriksson, 2008; Zhu, Westman, และ Theliander, 2014) ในขณะที่น้ำดำที่ศึกษาพบเพียง 0.22 % เท่านั้น โดยยืนยันผลที่ชัดเจนจากการตรวจซ้ำ อย่างไรก็ตามเมื่อผ่านการตกตะกอนด้วยกรด พบว่าลิกนินสกัดทั้งหมดปริมาณซัลเฟอร์ลดลง เมื่อผ่านกระบวนการตกตะกอนด้วยกรดซัลฟิวริก SO_4^{2-} จะเข้าทำปฏิกิริยากับสารเคมีที่หลงเหลืออยู่ในน้ำดำ ซึ่งอยู่ในสถานะไอออนเช่นเดียวกัน ได้แก่ (Na^+ , HS^- , OH^- , CO_3^{2-}) ทำให้เกิด Na_2SO_4 , Na_2S , H_2S หรือ Na_2CO_3 ซึ่งจะละลายในน้ำ และถูกชะล้างออกไป ระหว่างกระบวนการตกตะกอน ส่งผลให้ปริมาณซัลเฟอร์ลดลง

เมื่อพิจารณาความบริสุทธิ์ของลิกนินในน้ำดำ และลิกนินที่สกัดได้จากกระบวนการตกตะกอน ด้วยเครื่อง UV-Vis spectrophotometer ที่ความยาวคลื่น 280 nm โดยมีอัลคาไลลิกนิน (Alkali Lignin) เชิงพาณิชย์เป็นสารมาตรฐาน ตาราง 10 แสดงให้เห็นว่ากรดอินทรีย์ (กรดอะซิติก, กรดซิตริก, และกรดฟอริก) ส่งผลให้ลิกนินที่ได้มีความบริสุทธิ์สูง (63 - 89%) มากกว่าลิกนินที่ผ่านการตกตะกอนด้วยกซัลฟิวริก (57.6%) มีแนวโน้มที่สอดคล้องกับงานวิจัยของ Da Silva และคณะ (Da Silva และคนอื่น ๆ, 2020) ตามที่รายงานพบว่าลิกนินที่ตกตะกอนด้วยกรดอินทรีย์มีความบริสุทธิ์สูง 93 - 95% ในขณะที่กรดซัลฟิวริกให้ความบริสุทธิ์ 81.8% นอกจากนี้ยังสอดคล้องกับงานวิจัยอื่นก่อนหน้า (Namane และคนอื่น ๆ, 2016) โดยทั่วไปการแยกลิกนินด้วยกระบวนการตกตะกอนสามารถพบสิ่งเจือปนต่าง ๆ ที่ส่งผลให้ลิกนินไม่สามารถบริสุทธิ์ได้ 100% ซึ่งสิ่งเจือปนเหล่านี้มาจากสารประกอบเชิงซ้อนลิกนิน - คาร์โบไฮเดรต (Lignin-Carbohydrate Complexes: LCCs) ที่ตำแหน่ง α ของหน่วยฟีนิลโพรเพนของลิกนิน ซึ่งสารประกอบ LCCs เกิดขึ้นจากการเชื่อมโยงกันของลิกโนเซลลูโลสในพืช ระหว่างลิกนิน และเฮมิเซลลูโลส หลังจากกระบวนการผลิตเยื่อกระดาษ สารประกอบนี้ส่วนใหญ่จะถูกละลายด้วยสารเคมี และมีเพียงบางส่วนเล็กน้อยเท่านั้นที่ยังเชื่อมต่อกับโครงสร้างของลิกนิน (Carvalho, Lahtinen, Lawoko, และ Mikkonen, 2020; Zhu, 2013)

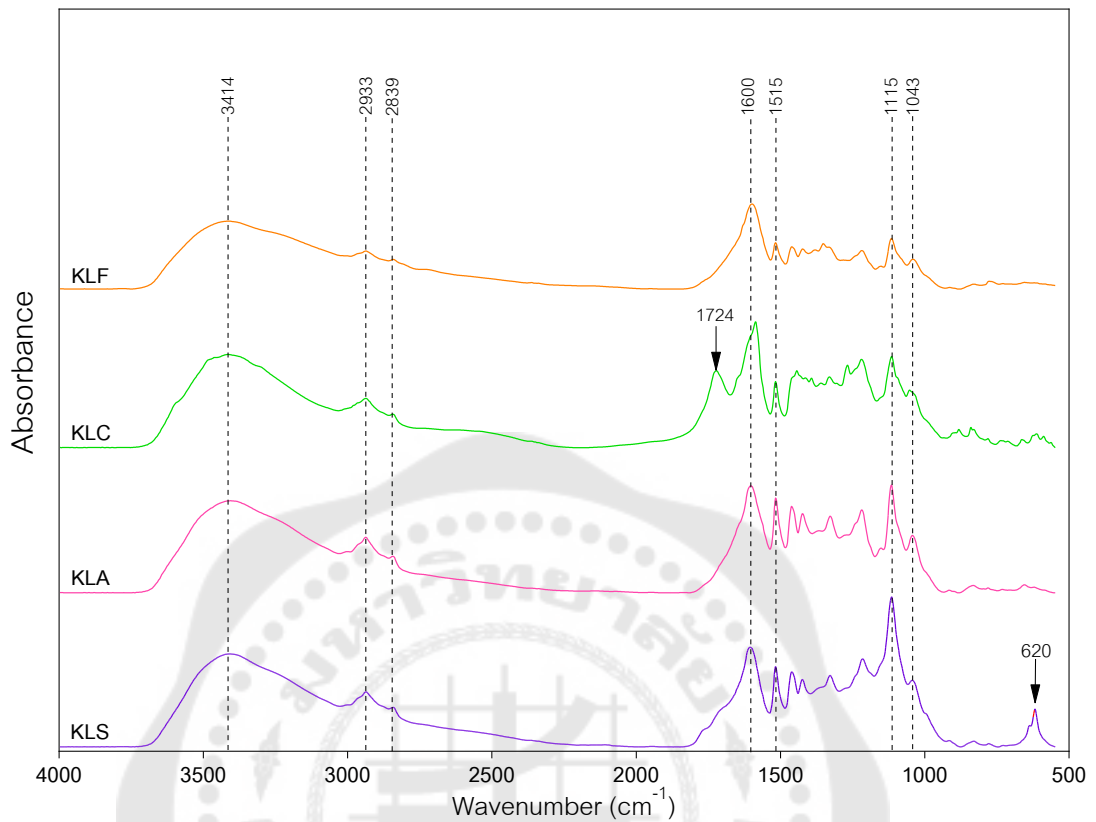
ตาราง 10 องค์ประกอบทางเคมีของลิกนินที่ตกตะกอนด้วยกรดซัลฟิวริก และกรดอินทรีย์ และการกระจายของน้ำหนักโมเลกุล

	BL	KLS	KLA	KLC	KLF
C (%)	31.57±0.09	40.57±0.49	54.5±1.71	47.53±0.84	42.38±0.88
H (%)	4.46±0.72	4.12±0.04	5.22±0.07	4.79±0.07	4.29±0.25
O (%)	63.51±0.79	55.10±0.57	39.71±0.93	47.50±0.97	53.10±1.97
N (%)	0.24±0.01	0.21±0.04	0.22±0.02	0.18±0.01	0.22±0.007
S (%)	0.22±0.01	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00
Yield of Lignin (%)	Control	59.98±3.44	22.64±1.41	66.08±1.61	60.72±0.96
Lignin UV 280 nm (%)	44.93±0.76	54.51±3.11	88.81±0.58	63.33±1.64	71.88±1.38
Klason Lignin	-	52.67±0.58	77.76±0.88	52.38±3.25	43.47±0.27

4.1.2 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

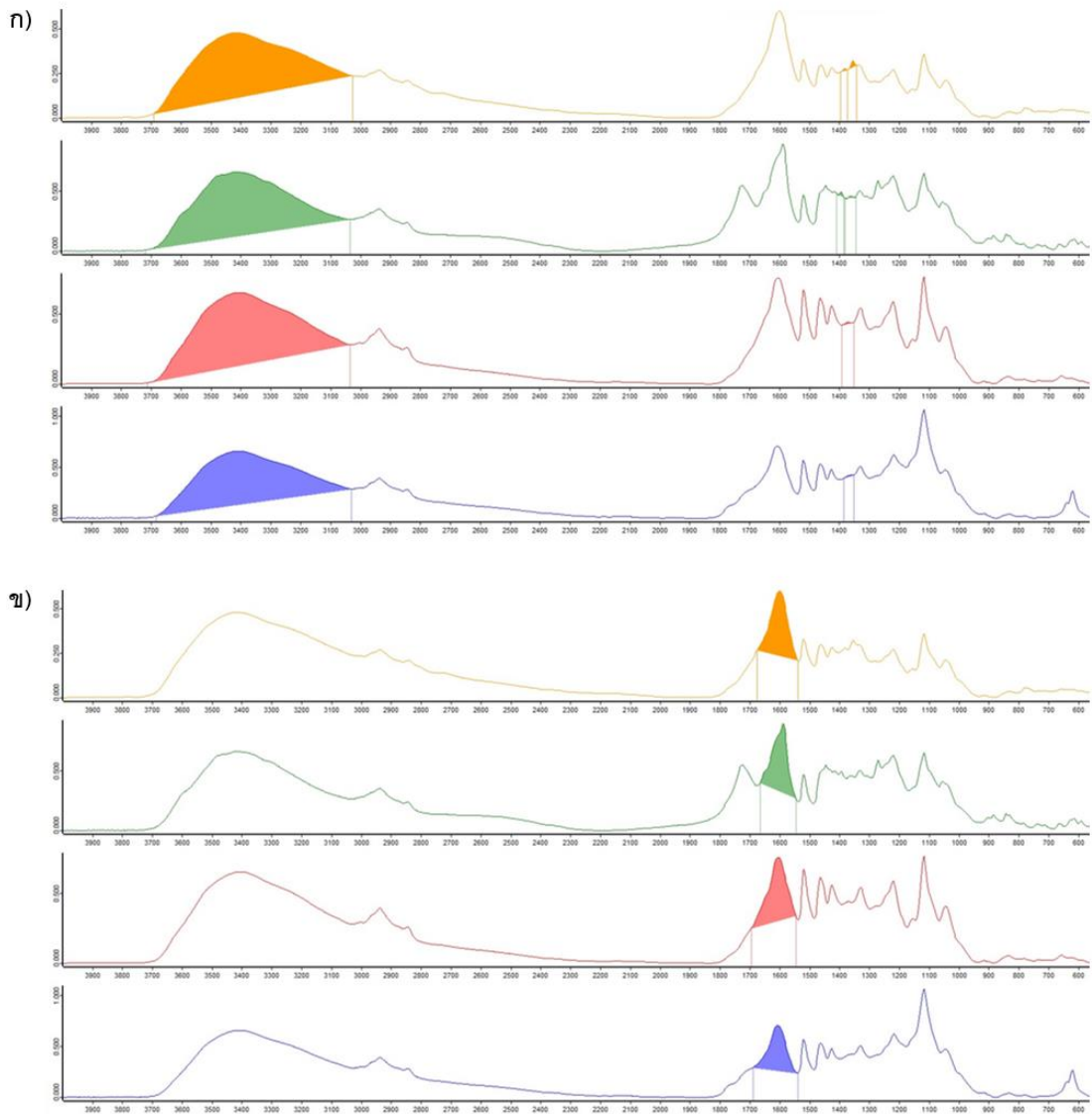
เทคนิค Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) นำมาใช้ในการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันทางเคมีของลิกนินสกัด จากภาพประกอบ 20 แสดงผลการวิเคราะห์ในรูปแบบสเปกตรัมการดูดกลืน ช่วงเลขคลื่น $4000 - 500 \text{ cm}^{-1}$ ของ KLS, KLA, KLC, และ KLF พบว่าลิกนินสกัดทั้ง 4 ชนิดแสดงลักษณะของสเปกตรัมที่คล้ายคลึงกัน พบความแตกต่างกันเพียงเล็กน้อย ตัวอย่างลิกนินทั้งหมดตรวจพบพีคที่มีความกว้าง (Broad Peak) อย่างเด่นชัด ที่เลขคลื่นประมาณ $3700 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ ซึ่งเกิดจากการสั่นแบบยืดของ O-H (O-H Stretching) ในโครงสร้างฟีนอลและอะลิฟาติก พีคที่ 2937 cm^{-1} สอดคล้องกับพฤติกรรมของการสั่นแบบยืดของ C-H (C-H Stretching) ในหมู่เมทิลีน (Methylene: CH_2) และ/หรือหมู่เมทิล (Methyl: CH_3) ของโซ่ด้านข้าง (Side Chain) นอกจากนี้ พบพีคการดูดกลืนที่คมชัดที่ตำแหน่ง 2842 cm^{-1} เกิดจากการสั่นแบบยืดของ C-H (C-H Stretching) ของหมู่เมทอกซิล (Methoxy) (ตำแหน่ง C_3 และ C_5 ของวงแหวนอะโรมาติก) (Da Silva และคนอื่น ๆ, 2020 สำหรับพีค 1724 cm^{-1} พบเฉพาะใน KLC อันเนื่องมาจากการสั่นแบบยืดของพันธะ C=O ของหมู่คีโตน, คาร์บอนิล, และหมู่เอสเทอร์ที่เป็นผลมาปฏิกิริยาระหว่างหมู่คาร์บอกซิลของกรดซिटริก และหมู่ไฮดรอกซิลของลิกนิน (Da Silva และคนอื่น ๆ, 2020; Lubis, Dewi, Risanto, Zaini, และ Hermiati, 2014)

นอกจากนี้มีการรายงานว่าช่วงพีค $1600-600 \text{ cm}^{-1}$ เป็นลักษณะเฉพาะ (Fingerprint) ที่บ่งบอกถึงหมู่ฟังก์ชันของลิกนิน พบพีคการดูดซับที่ตำแหน่ง 1600 และ 1515 cm^{-1} เกิดจากพันธะ C=C ในโครงสร้างอะโรมาติกของลิกนิน และพีคที่ 1115 และ 1043 cm^{-1} บ่งชี้ถึงการเสี้ยวรูปของ C-H ในหน่วยไซริงิล (Syringyl) และกัวเอซิล (Guaiacyl) ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับหน่วยฟีนิลโพรเพนในโมเลกุลลิกนิน (Hidayati, Satyajaya, และ Fudholi, 2020; Monteil-Rivera, Phuong, Ye, Halasz, และ Hawari, 2013; Namane และคนอื่น ๆ, 2016) ยิ่งไปกว่านั้น พบว่ามีเพียงสเปกตรัมของ KLS เท่านั้นที่ปรากฏพีคที่ตำแหน่ง 620 cm^{-1} ที่เกี่ยวข้องกับการสั่นแบบยืดของ C-S (C-S Stretching) ซึ่งเกิดจากการใช้กรดซिटริกฟิวริกตกตะกอนลิกนินจากน้ำดำ (Hidayati และคนอื่น ๆ, 2020; Ibrahim และคนอื่น ๆ, 2004) การปรากฏพีคเหล่านี้เป็นหลักฐานยืนยันว่าประสบความสำเร็จในการตกตะกอนลิกนินโดยใช้กรดชนิดต่าง ๆ



ภาพประกอบ 20 สเปกตรัมของลิกนินที่ตกตะกอนด้วยกรดซัลฟิวริก (KLS), กรดอะซิติก (KLA), กรดซิตริก (KLC), กรดฟอร์มิก (KLF)

สำหรับการวิเคราะห์หมู่ไฮดรอกซิลในลิกนินแบบกึ่งปริมาณ โดยมีการคำนวณความเข้มสัมพัทธ์ของพีคสัญญาณหมู่ไฮดรอกซิล และใช้สัญญาณการสั่นของโครงสร้างอะโรมาติกที่บริเวณ $1589 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ เป็นแถบอ้างอิง จากอัตราส่วนของ A_x/A_{1600} (Rashid และคนอื่น ๆ, 2016) โดยที่ X คือเลขคลื่นที่มีหมู่ไฮดรอกซิลปรากฏ บริเวณแถบสัญญาณ $3414, 1392,$ และ 1360 cm^{-1} ค่าการดูดซับสัญญาณของโครงสร้างอะโรมาติกที่บริเวณ $1593 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ ของ KLS, KLA, KLC และ KLF คือ 29.5080, 31.5010, 32.3100, และ 24.7790 ตามลำดับ



ภาพประกอบ 21 ก) พื้นที่ใต้กราฟของพีคสัญญาณหมู่ไฮดรอกซิล ข) พื้นที่ใต้กราฟของพีค

สัญญาณการสั่นของโครงสร้างอะโรมาติกที่ตำแหน่ง 1600 cm^{-1}

ตาราง 11 สัญญาณการดูดกลืน FT-IR และหมู่ฟังก์ชันที่เกี่ยวข้อง

ชนิดของลิกนิน				ชนิดพันธะ และหมู่ฟังก์ชัน
KLS	KLA	KLC	KLF	
3413	3414	3414	3418	O-H stretching ในโครงสร้าง phenolic OH และ aliphatic OH
2937	2937	2937	2937	C-H stretching ในหมู่เมทิลีน (CH ₂) และ/หรือหมู่เมทิล (CH ₃) ของ Side Chain
2842	2843	2843	2841	C-H stretching ในหมู่เมทอกซิล
-	-	1722	-	C=O stretching (ในหมู่ unconjugated ketone, carbonyl, และ ester)
1602	1602	1593	1599	C=C ของ Aromatic lignin skeletal
1515	1515	1515	1515	C=C ของ Aromatic lignin skeletal
1461	1461	1445	1461	C-H deformation in -CH ₃ และ -CH ₂
1424	1424	1423	1424	C-C Stretching ของ Aromatic ring
-	-	1392	1390	Phenolic hydroxyls and aliphatic C-H in methyl groups
1365	1367	1361	1362	Phenolic and aliphatic hydroxyls
1327	-	1328	1332	Aromatic ring breathing in syringyl rings (S) C-O bonds stretching of alcoholic ether group
-	1271	1268	-	C-O, C=O stretching with guaiacyl rings (G) breathing
1215	-	1219	1218	C-O stretching of phenolic, C-OH and phenolic C-O(Ar) in guaiacyl and syringyl unit
1115	1116	1115	1115	Aromatic C-H in-plane deformation of syringyl rings (S)
1043	1043	1044	1043	Aromatic C-H in-plane deformation of guaiacyl rings (G)
620	-	-	-	C-S stretching of sulfuric acid

ตาราง 12 ค่าการดูดกลืนหมู่ฟังก์ชันตำแหน่งหมู่ไฮดรอกซิล (OH group)

KLS		KLA		KLC		KLF	
Band	Abs	Band	Abs	Band	Abs	Band	Abs
3415	189.4590	3409	192.6800	3407	193.5470	3415	140.0550
1606	29.5080	1602	31.5010	1589	32.3100	1595	24.7790
-	0.0000	-	0.0000	1392	0.0960	1390	0.1550
1365	0.1780	1367	0.1210	1360	0.0760	1362	0.4370

ตาราง 13 การวิเคราะห์ FTIR แบบกึ่งปริมาณของหมู่ไฮดรอกซิลของลิกนินที่ตกตะกอนด้วยกรด

KLS		KLA		KLC		KLF	
Band	Ax/A _{aromatic}	Band	Ax/A _{aromatic}	Band	Ax/A _{aromatic}	Band	Ax/A _{aromatic}
3415	6.4205	3409	6.1166	3407	5.9903	3415	5.6522
1606	1.0000	1602	1.0000	1589	1.0000	1595	1.0000
-	0.0000	-	0.0000	1392	0.0030	1390	0.0063
1365	0.0060	1367	0.0038	1361	0.0024	1362	0.0176
Total	7.4265		7.1204		7.4605		6.6761
OH group							

จากตาราง 13 แสดงปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลของตัวอย่างลิกนินที่ตกตะกอนด้วยกรด พบว่าลิกนินสกัด KLC มีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลสูงสุดที่ 7.4605 บ่งชี้ว่าในระหว่างกระบวนการกู้คืนลิกนินจากน้ำดำโดยวิธีการตกตะกอน กรดซिटริกได้เข้าไปทำลายพันธะ β -O-4 ภายในโมเลกุลของลิกนิน หลังจากแตกออกจึงเกิดหมู่ไฮดรอกซิลจำนวนมาก (Rashid และคนอื่น ๆ, 2016) งานวิจัยก่อนหน้านี้ได้รายงานถึงความสำคัญของ Phenolic hydroxyls เป็นหมู่ฟังก์ชันที่สำคัญที่สุดในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน ในกระบวนการสังเคราะห์กาวฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์ (W. Zhang, Ma, Wang, และคนอื่น ๆ, 2013) ซึ่งเป็นตัวกระตุ้นวงแหวนอิสระ (free ring) เพื่อให้เข้าทำปฏิกิริยากับฟอร์มาลดีไฮด์

4.1.3 Thermogravimetric Analysis (TGA)

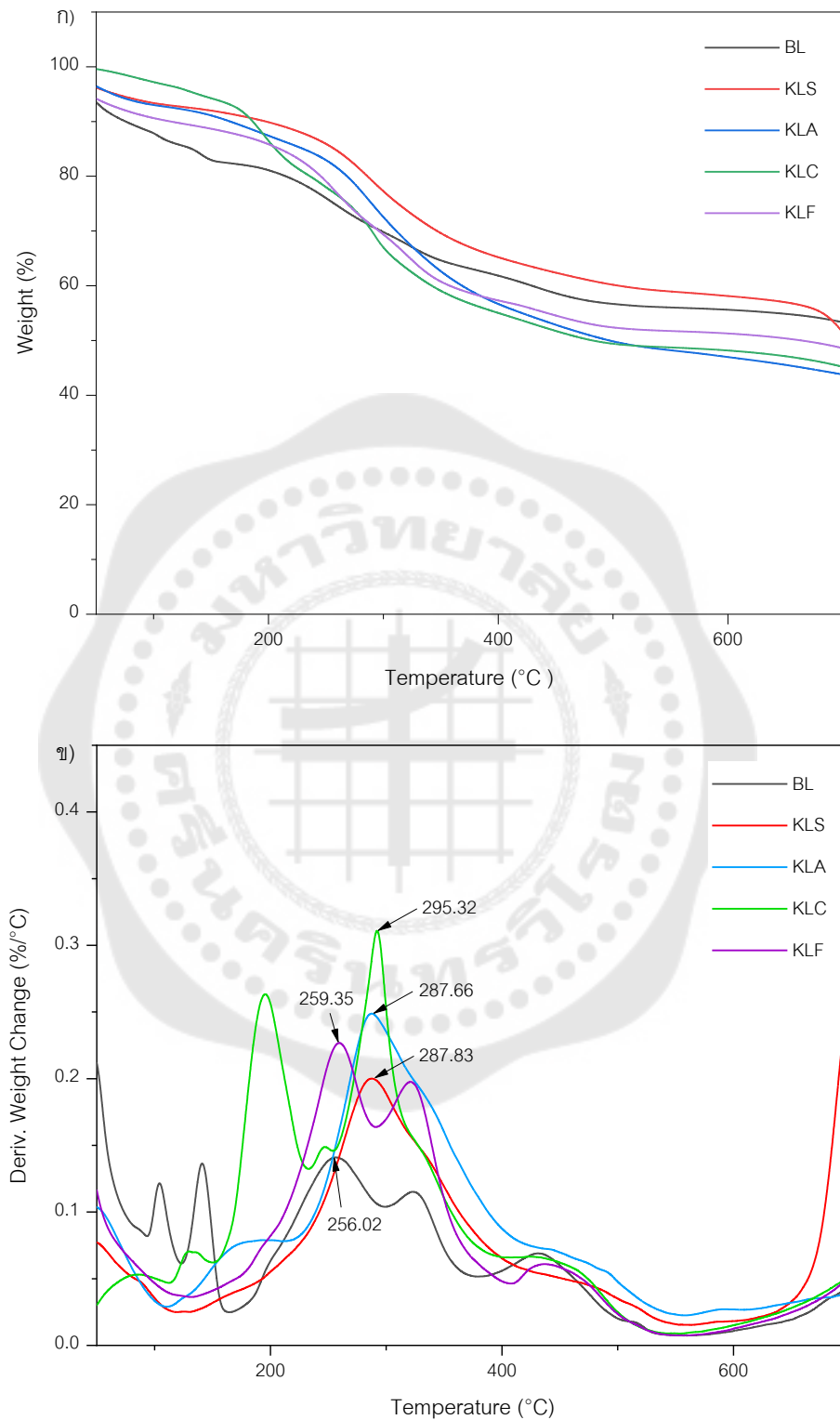
เส้นโค้งเทอร์โมกราวิเมตริก (Thermogravimetric Analysis: TGA) และอนุพันธ์ของเทอร์โมกราวิเมตริก (Derivative thermogravimetric analysis: DTG) ที่ได้จากการวิเคราะห์ผงลิกนินสกัดภายใต้สภาวะไนโตรเจน แสดงให้เห็นพฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อน จาก

ภาพประกอบ 22 ก) สามารถอธิบายขั้นตอนหลัก 3 ขั้นตอน ของพฤติกรรมเปลี่ยนแปลงทางความร้อน ได้ดังนี้:

ระยะแรก เริ่มต้นที่อุณหภูมิในช่วง 30 - 100 องศาเซลเซียส สอดคล้องกับการระเหยของความชื้น ผ่านการดูดซับทางกายภาพ ในขณะที่อุณหภูมิ 125 - 195 องศาเซลเซียส ซึ่งเกี่ยวข้องกับน้ำ (H_2O) และหมู่ไฮดรอกซิลในลิกนิน ที่ถูกทำให้อ่อนลงเนื่องจากปฏิกิริยาการคายน้ำ (Yan, Arango, Li, และ Cai, 2021) ในทางตรงกันข้าม BL ที่อุณหภูมิ 100 - 200 องศาเซลเซียส ปรากฏพิคแสดงการสูญเสียน้ำหนักอย่างชัดเจน 2 พิค บ่งชี้ว่านอกจากการระเหยของความชื้น ยังเกิดการสลายตัวของสารประกอบอื่น ๆ ที่ไม่ใช่ลิกนิน เช่น คาร์โบไฮเดรต กรดไขมัน เป็นต้น ซึ่งปะปนอยู่ในน้ำดำ เนื่องจากสารประกอบเหล่านี้มีความเสถียรภาพทางความร้อนต่ำกว่าลิกนิน (Risanto และ Hermiati, 2014)

ระยะที่สอง อุณหภูมิช่วง 200 - 300 องศาเซลเซียส เกิดการสลายตัวของเฮมิเซลลูโลสที่ตกค้างในโมเลกุลลิกนิน และเกิดการแยกส่วน β -aryl และ α -aryl ether ระหว่างหน่วยย่อย Phenylpropanoid ของลิกนิน (Mohamad Ibrahim, Zakaria, Sipaut, Sulaiman, และ Hashim, 2011; Risanto และ Hermiati, 2014) จากภาพประกอบ 22 ข) พบอัตราการสลายตัวทางความร้อนสูงสุดของ BL, KLS, KLA, KLC และ KLF พบที่ 256.02, 287.83, 287.66, 292.35 และ 259.35 องศาเซลเซียส ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่า BL มีเสถียรภาพทางความร้อนต่ำที่สุด รองลงมาคือ KLF ในขณะที่ KLC แสดงค่า เสถียรภาพทางความร้อนสูงสุด

ระยะสุดท้าย อุณหภูมิช่วง 300 - 600 องศาเซลเซียส การสลายตัวในระยะสุดท้ายนี้ ช่วงแรกที่อุณหภูมิประมาณ 300 องศาเซลเซียส หมู่อะลิฟาติก ณ ตำแหน่งโซ่ด้านข้าง (Side Chain) เริ่มแยกตัวออกจากวงแหวนอะโรมาติก เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นหลังจากนั้น เกิดการแยกออกจากกันของพันธะเมทิล - อะริลอีเทอร์ และพันธะ C - C ระหว่างหน่วยย่อยลิกนิน (Da Silva และ คนอื่น ๆ, 2020)



ภาพประกอบ 22 ก) เส้นโค้ง TG, ข) เส้นโค้ง DTG ของลิกนินที่ตกตะกอนด้วยกรดชนิดต่าง ๆ

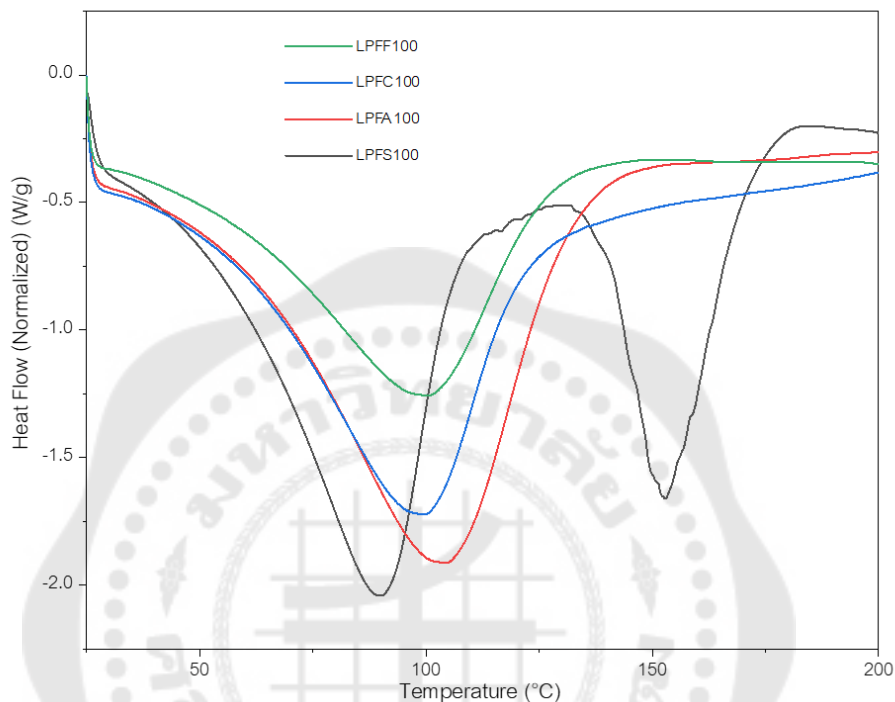
4.2 คุณสมบัติของกาวลิกนินฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Differential Scanning Calorimetry (DSC) เพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพ และปฏิกิริยาทางเคมีของกาวลิกนินฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์ที่แทนที่ฟีนอล 100 wt% ด้วยลิกนินต่างชนิดกัน (LPFS100, LPFA100, LPFC100 และ LPFF100) (Hafiz และคนอื่น ๆ, 2020) รวมไปถึงพฤติกรรมทางความร้อน ที่อุณหภูมิสูงสุด 250 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียส/นาที ความร้อนทั้งหมดที่ตรวจพบในระหว่างการวิเคราะห์จะเสมือนกับความร้อนที่เกิดจากปฏิกิริยาการบ่ม ผลการวิเคราะห์ อุณหภูมิที่จุดสูงสุด (Peak Temperature: T_{peak}), อุณหภูมิที่จุดเริ่มต้น (Onset Temperature: T_{onset}), ΔT ($T_{peak} - T_{onset}$), และ เอนทาลปี แสดงดังภาพประกอบ 24 และตาราง 14 กาวทุกชนิดปรากฏพีค Exothermic เพียงตำแหน่งเดียว ยกเว้น LPFS100 ที่ปรากฏพีคตำแหน่งที่สองเกิดขึ้น งานวิจัยก่อนหน้านี้ได้มีการรายงานถึงความสัมพันธ์ของค่าที่ได้จากการวิเคราะห์กับสมบัติของกาว ด้วยเทคนิค DSC ว่า ค่า ΔT สอดคล้องกับกระบวนการเกิดปฏิกิริยาการควบแน่น (Condensation) และ เอนทาลปี สอดคล้องกับจำนวน cross-linking ภายในโครงสร้างกาวฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์ กล่าวคือ เมื่อค่า ΔT ต่ำ กระบวนการบ่มกาวจะเกิดปฏิกิริยาการควบแน่นได้อย่างรวดเร็ว ถ้าพลังงานเอนทาลปีสูง จำนวน cross-linking จะมากขึ้น ซึ่งจำเป็นต้องใช้พลังงานในการบ่ม เพื่อให้เกิดการพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่นสูง (Galdino และคนอื่น ๆ, 2023)

ตัวอย่างกาวลิกนินฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์ทั้งหมด พบพีคแรกที่อุณหภูมิประมาณ 88.92 - 104.25 องศาเซลเซียส เมื่อพิจารณากาวที่ปรากฏพีค Exothermic เพียงพีคเดียว พบว่า LPFC100 แสดงค่า ΔT ต่ำที่สุด ซึ่งให้เห็นว่ากาวนี้สามารถควบแน่นได้เร็วกว่ากาวชนิดอื่น ซึ่งสอดคล้องกับปริมาณหมู่ฟีนอลิกไฮดรอกซิลของลิกนินสกัด KLC สูงที่สุด (Galdino และคนอื่น ๆ, 2023) เมื่อเทียบกับลิกนินชนิดอื่นที่ได้จากการตกตะกอนด้วยกรดอินทรีย์ ส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาระหว่างลิกนิน KLC และฟอร์มาลดีไฮด์สูงจึงเกิดการควบแน่นได้อย่างรวดเร็ว

ในขณะที่ LPFS100 การปรากฏพีค Exothermic สองตำแหน่ง ที่อุณหภูมิ 88.92 องศาเซลเซียส และ 152 องศาเซลเซียส ตามลำดับ จากการวิเคราะห์ปริมาณของแข็งที่เกิดขึ้นร่วมด้วยนั้น ไม่สอดคล้องกับพฤติกรรมโดยทั่วไปซึ่งพีคแรก สอดคล้องปฏิกิริยาระหว่างฟีนอลและฟอร์มาลดีไฮด์ หรือกระบวนการเมทิลโลเลชัน (Methylation) และเกิดการพอลิเมอไรเซชันที่ไม่สมบูรณ์ ณ ตำแหน่งที่สอง เกิดปฏิกิริยาการควบแน่น (Younesi-Kordkheili และ Pizzi, 2023) อย่างไรก็ตามแนวโน้มที่เกิดขึ้นเป็นไปได้ คืออุณหภูมิสอดคล้องกันกับการกระจายน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย กล่าวคือลิกนินที่สกัดได้จากกรดซัลฟิวริกนั้น มีสัดส่วนของน้ำหนักโมเลกุล (MW) ที่

แตกต่างกันอย่างมาก ส่วนที่มี MW สูง คุณสมบัติที่ใช้ในการบ่ม หรือการควบแน่นต่ำ ส่วนที่ MW ต่ำ คุณสมบัติที่ใช้ในการบ่มสูง ดังนั้น LPFS100 จึงแสดงพีค Exothermic สองพีคในการตรวจสอบด้วยเทคนิค DSC (Thébault และคนอื่น ๆ, 2020)



ภาพประกอบ 23 DSC ไดอะแกรมของตัวอย่างกาวลิกนินฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์ที่แทนที่ฟีนอลด้วยลิกนินต่างชนิดกัน 100 wt%

ตาราง 14 ผลการวิเคราะห์ Differential Scanning Calorimetry (DSC) และ Solid Content ของตัวอย่างกาวลิกนินฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์ที่แทนที่ฟีนอลด้วยลิกนินต่างชนิดกัน 100 wt%

ชนิดของกาว	T_{onset} (°C)	T_{peak} (°C)	ΔT (°C)	Enthalpy (J/g)
LPFS100	51.60	88.92	37.92	347.92
	140.14	152.31	12.17	152.49
LPFA100	55.93	104.25	48.08	442.19
LPFC100	53.65	99.35	45.70	353.06
LPFF100	51.36	100.20	48.84	260.70

สำหรับการตรวจวิเคราะห์ปริมาณของแข็ง (Solid Content) เป็นการยืนยันผลที่ปรากฏในการวิเคราะห์ DSC ตามมาตรฐานการทดสอบ ASTM D4426 – 01 ที่อุณหภูมิ 125 องศาเซลเซียส

ตาราง 15 ปริมาณของแข็ง (Solid Content) สำหรับกาวลิกนินฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์แทนที่ฟีนอลด้วยลิกนิน 100 wt%

ชนิดของกาว	ปริมาณของแข็ง (%)
LPFS100	17.540 ± 1.144
LPSA100	17.891 ± 0.332
LPFC100	18.525 ± 1.965
LPFF100	18.057 ± 0.862

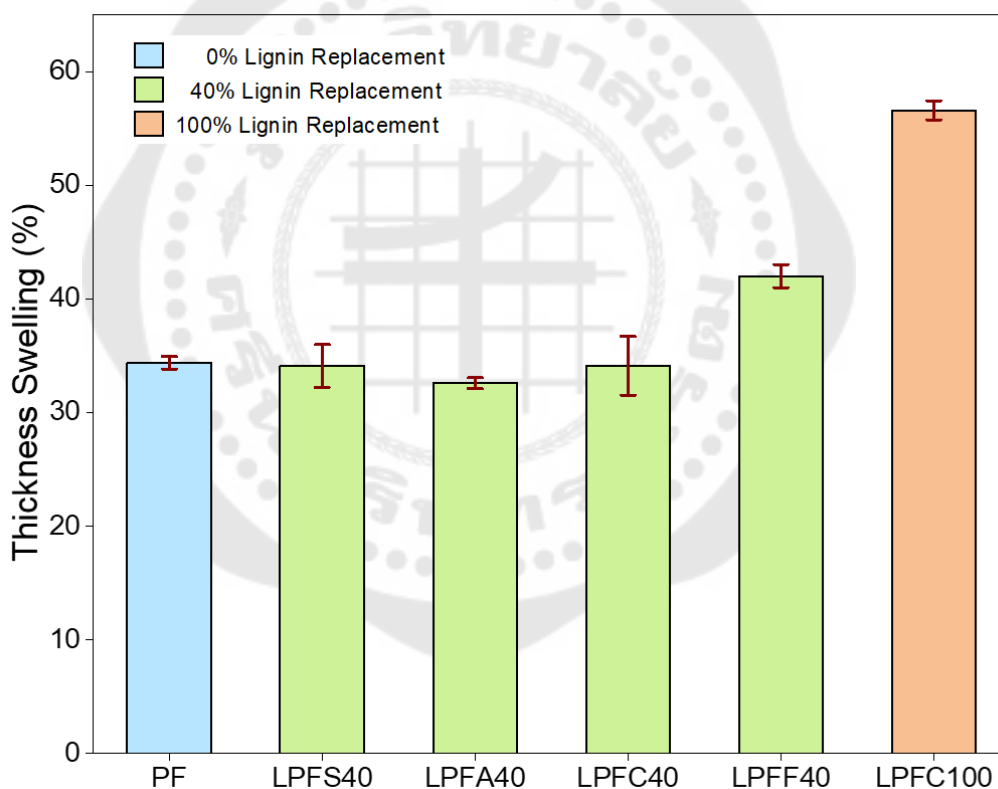
จากตาราง 15 พบว่าตัวอย่างกาวลิกนินฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์แทนที่ฟีนอลด้วยลิกนิน 100 wt% ทั้งหมดปรากฏปริมาณของแข็งเกิดขึ้น เป็นข้อพิสูจน์ได้ว่ากาวลิกนินฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์มีการเกิด cross-linking ขึ้น เมื่อให้บ่มที่อุณหภูมิ 125 องศาเซลเซียส จึงเกิดการควบแน่นและกลายเป็นของแข็ง นอกจากนี้เมื่อพิจารณาผลเปรียบเทียบกับวิเคราะห์ DSC สามารถสรุปได้ว่าตำแหน่งพีก Exothermic เพียงพีกเดียวสำหรับกาวลิกนินฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์แทนที่ฟีนอลด้วยลิกนินจากกรดอินทรีย์นั้นสอดคล้องกับกระบวนการเกิดปฏิกิริยาการควบแน่น

4.3 คุณสมบัติของปาร์ติเกิลบอร์ด

4.3.1. คุณสมบัติทางกายภาพของปาร์ติเกิลบอร์ด

การศึกษาคุณสมบัติการพองตัวตามความหนา (Thickness Swelling: TS) เพื่อระบุถึงความสามารถในการกั้นน้ำของปาร์ติเกิลบอร์ด ดำเนินการโดยนำปาร์ติเกิลบอร์ดต้นแบบที่ผ่านการอัดขึ้นรูปภายใต้เงื่อนไขการอัดร้อนที่ ความดันกดอัด 1.4 MPa เป็นเวลา 4 นาที ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส แช่น้ำที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ตามมาตรฐานการทดสอบ EN 317 ผลการศึกษา แสดงในภาพประกอบ 25 พบว่าปาร์ติเกิลบอร์ดที่ขึ้นรูปด้วยกาวที่ได้จากการแทนที่ฟีนอลด้วยลิกนินชนิดต่าง ๆ ที่ 40 wt% แสดงการพองตัวตามความหนาไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ (P-value > 0.9) โดยที่ PF, LPFS40, LPFA40, LPFC40, และ LPFF40 มีค่าการพองตัวตามความหนาเฉลี่ยอยู่ที่ 34.38, 34.09, 32.59, 34.12 และ 42.01% ตามลำดับ

ในทางตรงกันข้าม ปาร์ติเกิลบอร์ดที่ได้จากการที่มีการแทนที่ฟีนอล 100 wt% แสดงลักษณะการพองตัวตามความหนาแตกต่างกันอย่างสิ้นเชิง ซึ่งพบว่าปาร์ติเกิลบอร์ดจากกาว LPFS100, LPFA100, และ LPFF100 หลังผ่านการแช่น้ำ 24 ชั่วโมง ชี้นงานไม่สามารถคงรูปอยู่ได้ แตกและละลายไปกับน้ำที่ใช้ทดสอบ ยกเว้นปาร์ติเกิลบอร์ดที่ขึ้นรูปด้วยกาว LPFC100 ยังคงรูป ชี้นงาน และสามารถตรวจสอบการพองตัวตามความหนาได้ 56.60% เหตุนี้อาจเป็นผลมาจากปริมาณการแทนที่ด้วยลิกนินเพิ่มขึ้นทำให้ปาร์ติเกิลบอร์ดบวมน้ำมากขึ้น แสดงให้เห็นถึงความสามารถในการกั้นน้ำลดลง (Çetin และ Özmen, 2002) อย่างไรก็ตามปาร์ติเกิลบอร์ดต้นแบบเหล่านี้ ยังไม่มีความเหมาะสมที่เพียงพอให้สมบัติทางกายภาพที่ดีที่สุดสำหรับการใช้งานของปาร์ติเกิลบอร์ดในประเภทต่าง ๆ ตามข้อกำหนดที่ระบุไว้ในมาตรฐาน BS - EN 312: 2003



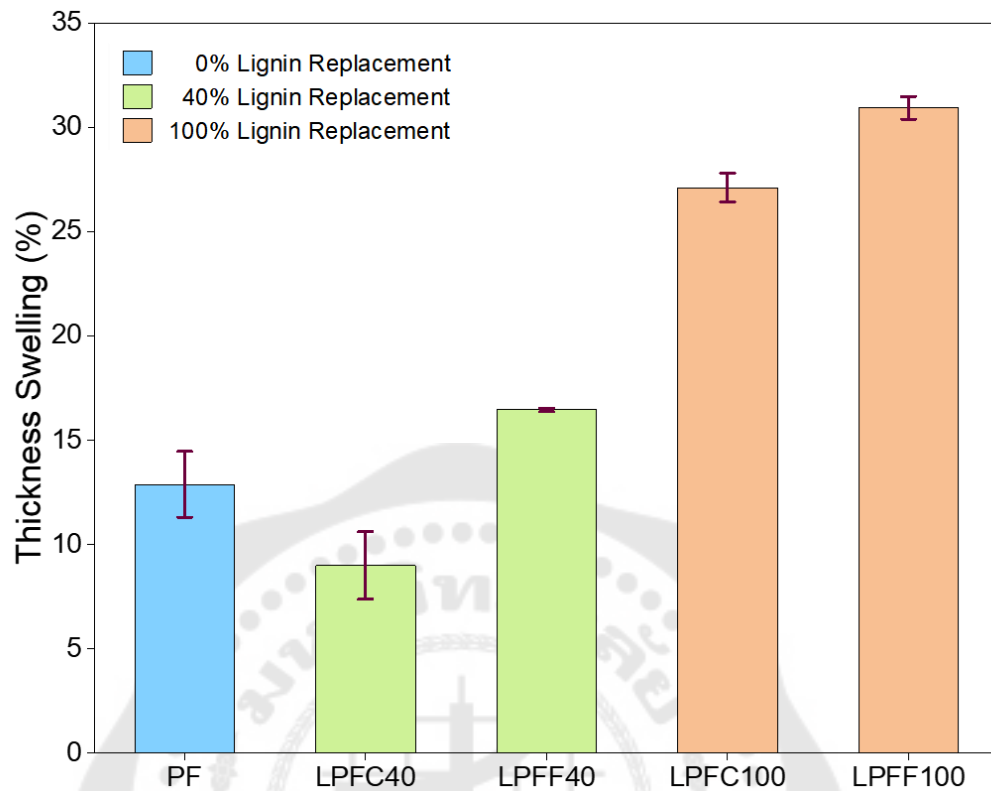
ภาพประกอบ 24 การพองตัวตามความหนาของปาร์ติเกิลบอร์ดที่ยึดติดด้วยกาวลิกนินฟีนอล

ฟอร์มาลดีไฮด์ ในสภาวะอัดร้อน 1.4 MPa, 4 นาที ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส

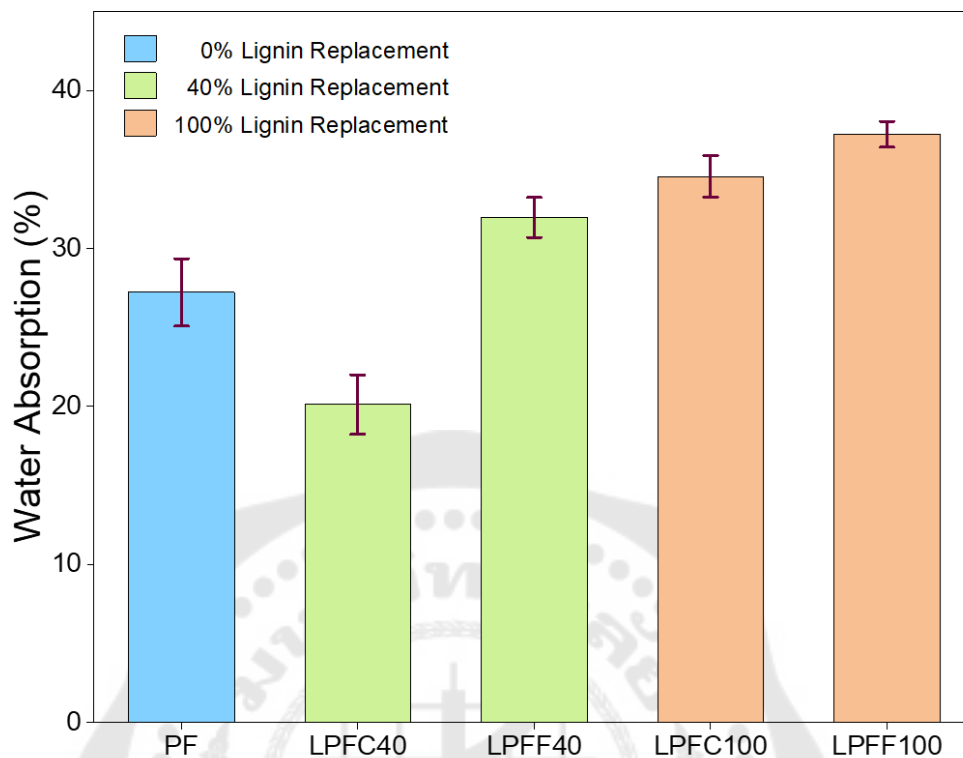
เมื่อพิจารณาข้อผิดพลาดที่เป็นไปได้ งานวิจัยนี้จึงได้ปรับเงื่อนไขการอัดขึ้นรูปให้มีความเหมาะสมมากขึ้น เพื่อพัฒนาคุณสมบัติของปาร์ติเกิลบอร์ดต้นแบบให้ดีขึ้น โดยการดัดแปลง

เงื่อนไขการอัดร้อนจากงานวิจัยของ Chiang, Hamdan, และ Osman (Chiang, Hamdan, และ Osman, 2016) โดยดำเนินการอัดร้อน 3 ขั้นตอน ดังนี้ ขั้นแรกอัดที่ความดัน 4 MPa เป็นเวลา 2 นาที, ขั้นที่สอง ลดความดันลงเหลือ 2 MPa เป็นเวลา 2 นาที, และขั้นสุดท้ายอัดที่ความดัน 1 MPa เป็นเวลา 2 นาที ทั้งสามขั้นตอนอัดร้อนที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส สำหรับปาร์ติเกิลบอร์ดที่ยึดติดด้วยกาวลิกนินฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์ ที่แทนที่ฟีนอลด้วยลิกนินจากกรดซิตริก และกรดฟอร์มิก (LPFC40, LPFF40, LPFC100, และ LPFF100) เนื่องจาก LPFC100 แสดงศักยภาพในการกั้นน้ำที่โดดเด่น (ยังคงตัวเป็นแผ่นเมื่อผ่านการแช่น้ำ) ในทางกลับกันถึงแม้ LPFF100 จะไม่สามารถคงรูปอยู่ได้เช่นเดียวกับชนิดอื่น (LPFS100 และ LPFA100) แต่เมื่อพิจารณาที่การแทนที่ 40 wt% LPFF40 แสดงการพองตัวตามความหนามากที่สุด ดังนั้นกาว LPFC และ LPFF จึงเหมาะสมกับการนำมาพิจารณาเพิ่มเติม โดยมี PF เป็นกาวควบคุม หลังการทดสอบคุณสมบัติ TS และการดูดซับน้ำ (Water Absorption: WA) จากภาพประกอบ 26 และ 27 จะเห็นได้ว่าตัวอย่างทั้งหมดแสดงค่า TS ลดลง เมื่อเปรียบเทียบกับเงื่อนไขการอัดร้อนก่อนหน้า บ่งชี้ว่าการใช้เวลา และความดันในการอัดร้อนมากขึ้น ส่งผลกาวเกิดการถ่ายเท หรือการไหลของกาวไประหว่างเส้นใยได้มากขึ้น ช่องว่าง หรือระยะห่างระหว่างเส้นใยลดลง รวมถึงการสุกตัวของกาวที่ดีขึ้น ทำให้ปาร์ติเกิลบอร์ดมีความหนาแน่นขึ้นส่งผลให้การดูดซับน้ำลดลง และการพองตัวตามความหนาของปาร์ติเกิลบอร์ดลดลงตามไปด้วย โดยที่ TS อยู่ที่ 12.89, 9.00 และ 16.56% ตามลำดับ ในส่วนของ WA อยู่ที่ 27.57, 20.13 และ 31.97% สำหรับปาร์ติเกิลบอร์ด PF, LPFC40 และ LPFF40 ตามลำดับ

ตัวอย่างปาร์ติเกิลบอร์ดเส้นใยเปลือกผลปาล์มน้ำมันต้นแบบโดยใช้กาวลิกนินฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์ ที่ 40 wt% (สำหรับการแทนที่ด้วยลิกนินทุกชนิด) และ PF ควบคุม ที่ขึ้นรูปภายใต้เงื่อนไขการที่ได้รับการปรับปรุง แสดงคุณสมบัติ TS น้อยกว่า 23% ซึ่งเป็นข้อกำหนดตามหลักมาตรฐานยุโรป BS - EN 312: 2003 ในการแบ่งประเภทปาร์ติเกิลบอร์ด ปาร์ติเกิลบอร์ดเหล่านี้สามารถจัดอยู่ใน ปาร์ติเกิลบอร์ดประเภทที่ 3 (P3) สำหรับการใช้งานที่ไม่รับแรงในสถานะที่มีความชื้น (TS < 17%) และ ประเภทที่ 4 (P4) สำหรับการใช้งานรับแรงในสถานะที่มีความชื้น (TS < 23%) ในช่วงความหนา 3 - 4 มิลลิเมตร



ภาพประกอบ 25 การพองตัวตามความหนาของปาร์ติเกิลบอร์ดที่ยึดติดด้วยกาวลิกนินฟีนอล
ฟอร์มาลดีไฮด์ ภายใต้เงื่อนไขการอัดร้อน 4 MPa 2 นาที, 2 MPa 2 นาที, และ 1 MPa 2 นาที ที่
อุณหภูมิคงที่ 180 องศาเซลเซียส

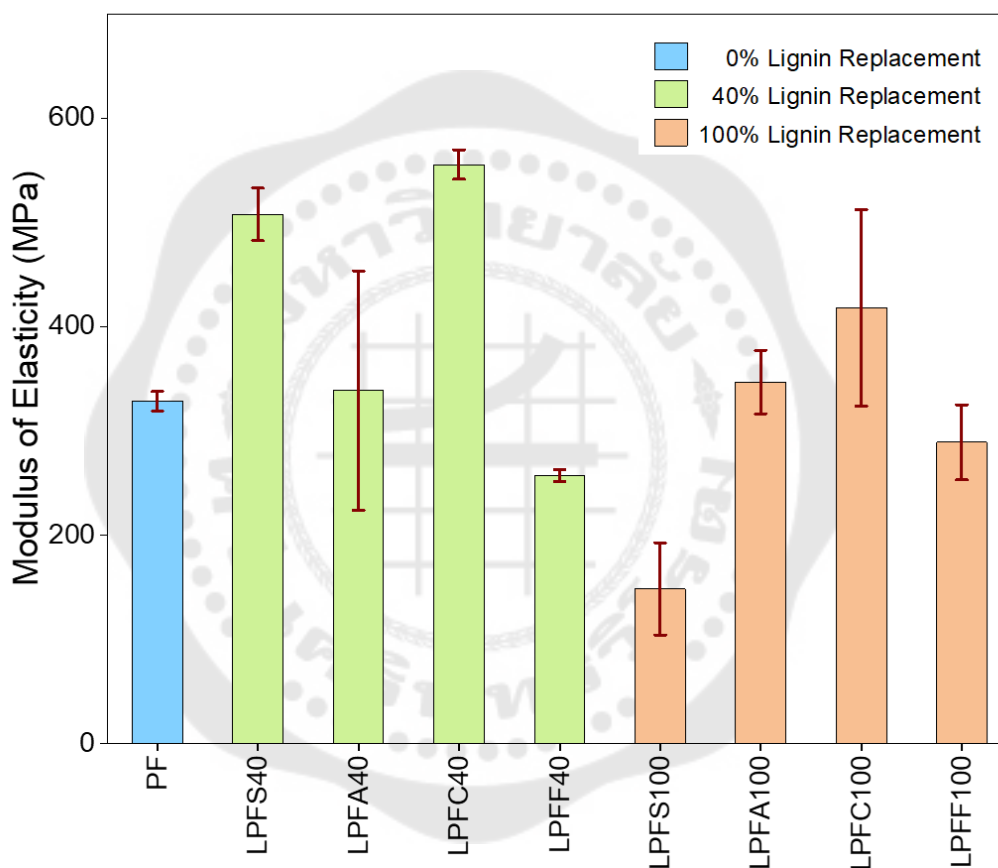


ภาพประกอบ 26 การพองตัวตามความหนาของปาร์ติเกิลบอร์ดที่ยึดติดด้วยกาวลิกนินฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์ ภายใต้เงื่อนไขการอัดร้อน 4 MPa 2 นาที, 2 MPa 2 นาที, และ 1 MPa 2 นาที ที่อุณหภูมิคงที่ 180 องศาเซลเซียส

4.3.2. คุณสมบัติทางกลของปาร์ติเกิลบอร์ด

กาวลิกนินฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์ที่สังเคราะห์ขึ้น นำมาใช้ในการผลิตปาร์ติเกิลบอร์ด เพื่อแสดงศักยภาพในการยึดเกาะที่ดี เนื่องจากตัวอย่างทั้งหมดสามารถคงตัวได้ที่อุณหภูมิห้อง ภาพประกอบ 28 และ 29 แสดงผลการทดสอบแรงดัดที่บันทึกตามมาตรฐาน ASTM D 790 ของปาร์ติเกิลบอร์ดเส้นใยเปลือกผลปาล์มปาล์มน้ำมันที่อัตราส่วนการแทนที่ฟีนอลต่างกัน และลิกนินต่างประเภทกัน โดยเปรียบเทียบกับกาว PF ซึ่งนำมาใช้ที่เป็นตัวควบคุม พบว่าปริมาณการแทนที่ฟีนอล และชนิดของลิกนินที่ใช้ในสูตรกาวสังเคราะห์มีผลต่อความแข็งแรงดัด เมื่อเทียบกับลิกนินชนิดเดียวกัน จะเห็นว่าเมื่อมีอัตราส่วนการแทนที่ฟีนอลเพิ่มขึ้นจาก 40 wt% เป็น 100 wt% ค่ามอดุลัสยืดหยุ่น (MOE) และความต้านทานแรงดัด (MOR) ของปาร์ติเกิลบอร์ดต้นแบบจะลดลง เป็นผลมาจากการมีลิกนินมากเกินไป ด้วยลิกนินมีโครงสร้างที่มีลักษณะเป็น Steric Hindrance

ทำให้มีข้อจำกัดในการทำปฏิกิริยา และมี Reactive Site ที่พร้อมทำปฏิกิริยากับฟอร์มัลดีไฮด์ น้อยกว่าฟีนอล จึงเป็นผลให้เกิดการสังเคราะห์กาวลิกนินฟีนอลฟอร์มัลดีไฮด์ไม่สมบูรณ์ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้านี้ (Chiang และคนอื่น ๆ, 2016; Maree, Görgens, และ Tyhoda, 2022) อย่างไรก็ตาม กาว LPFC40 ที่สังเคราะห์ขึ้นโดยใช้ลิกนินที่ตกตะกอนด้วยกรดซัลฟูริก แสดงค่า MOE และ MOR สูงสุด 555.67 MPa และ 6.41 MPa ตามลำดับ และ LPFF40 ต่ำสุด



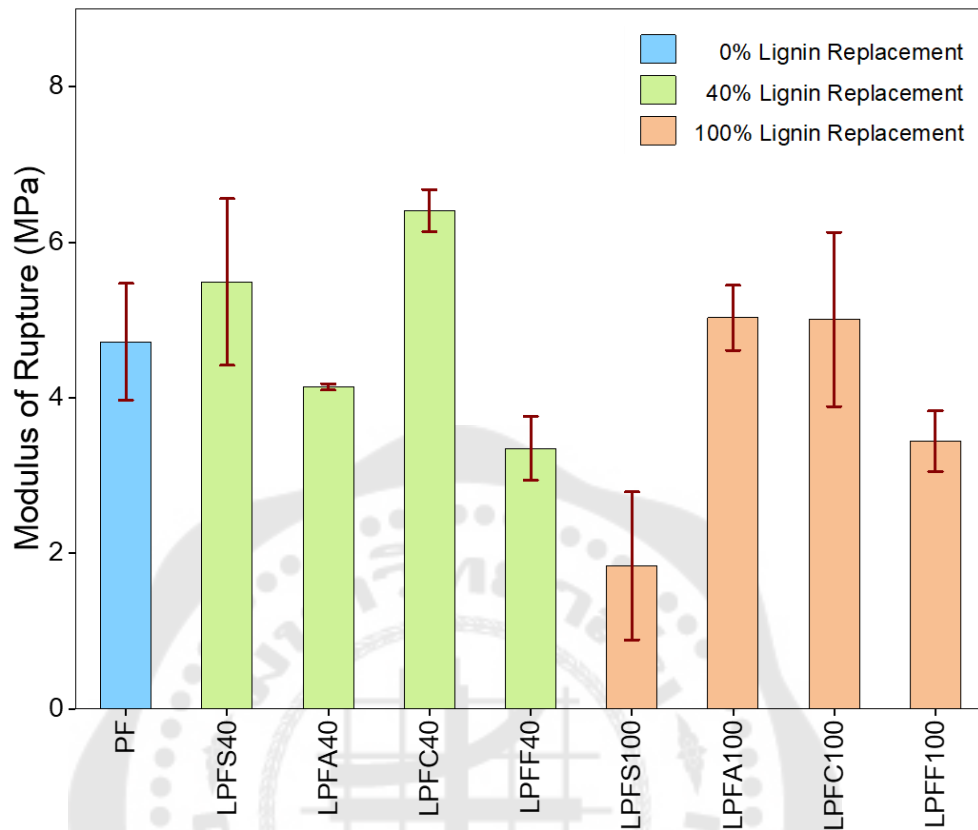
ภาพประกอบ 27 มอดุลัสยืดหยุ่นของปาร์ติเกิลบอร์ดที่ยึดติดด้วยกาวลิกนินฟีนอลฟอร์มัลดีไฮด์

ภายใต้เงื่อนไขการอัดร้อน 1.4 MPa, 4 นาที ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส

จากการสังเกตพบว่าแนวโน้มคุณสมบัติทางกล MOE และ MOR ของกาวลิกนินฟีนอลฟอร์มัลดีไฮด์แทนที่ฟีนอลที่ 40 wt% สอดคล้องกับปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลในลิกนินที่นำมาใช้ในการสังเคราะห์กาว สามารถกล่าวได้ว่าลิกนินที่มีความเข้มข้นของหมู่ไฮดรอกซิลสูงจะส่งผลให้คุณสมบัติทางกล MOE และ MOR ของกาวลิกนินฟีนอลฟอร์มัลดีไฮด์แทนที่ฟีนอลที่

40 wt% สูง ซึ่งสอดคล้องกับความสำคัญของ Phenolic hydroxyls ที่เป็นหมู่ฟังก์ชันที่สำคัญที่สุดในการเกิดปฏิกิริยาโพลีเมอไรเซชัน ในกระบวนการสังเคราะห์กาวฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์ ซึ่งเป็นตัวกระตุ้นวงแหวนอิสระ (free ring) เพื่อให้เข้าทำปฏิกิริยากับฟอร์มาลดีไฮด์ (El Mansouri และ Salvadó, 2006; W. Zhang, Ma, Wang, และคนอื่นๆ, 2013) เป็นผลให้คุณสมบัติทางกลสูงขึ้น อย่างไรก็ตามเมื่อมีการแทนที่ฟีนอลด้วยลิกนิน 100 wt% จะแสดงแนวโน้ม MOR และ MOE ที่ต่างออกไป สอดคล้องกับนักวิจัยบางท่าน (Thring, Ni, และ Aharoni, 2004) ได้ระบุว่าการมีปริมาณฟีนอลลิคไฮดรอกซิลในโครงสร้างลิกนินปริมาณมากเกินไปเกินความเหมาะสม จะส่งผลต่อปฏิกิริยาที่ไม่ใช่ปฏิกิริยาโควาเลนต์สูงขึ้นด้วย ทำให้ลิกนินแสดงพฤติกรรมเป็นโมเลกุลขนาดใหญ่ อาจส่งผลให้คุณสมบัติทางกลลดลง ทั้งนี้อาจเกิดจากชนิดของหน่วยย่อยฟีนิลโพรเพนในลิกนินที่ประกอบด้วยย่อยชนิด S มากกว่า G ในทางตรงกันข้าม ถ้าลิกนินมีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลรวมต่อหน่วยย่อยลิกนิน (ฟีนิลโพรเพน) มาก ส่งผลให้ลิกนินนั้นเหมาะสำหรับการเตรียมกาวฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์ (Khan et al., 2004a)

นอกจากนี้จะสังเกตเห็นว่าลิกนินที่ตกตะกอนด้วยซิติริกมีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยสูงที่สุด โดยอ้างอิงจากการศึกษาของ Da Silva และคณะ ที่ลิกนินที่ตกตะกอนด้วยซิติริกมีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยที่ 4,187 กรัมต่อโมล ในขณะที่ลิกนินที่ตกตะกอนด้วยกรดซัลฟิวริก และกรดซิติริกอยู่ที่ 2,416 และ 1,824 กรัมต่อโมล ตามลำดับ จึงมีข้อสังเกตว่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้ MOE และ MOR เพิ่มขึ้นตามไปด้วย

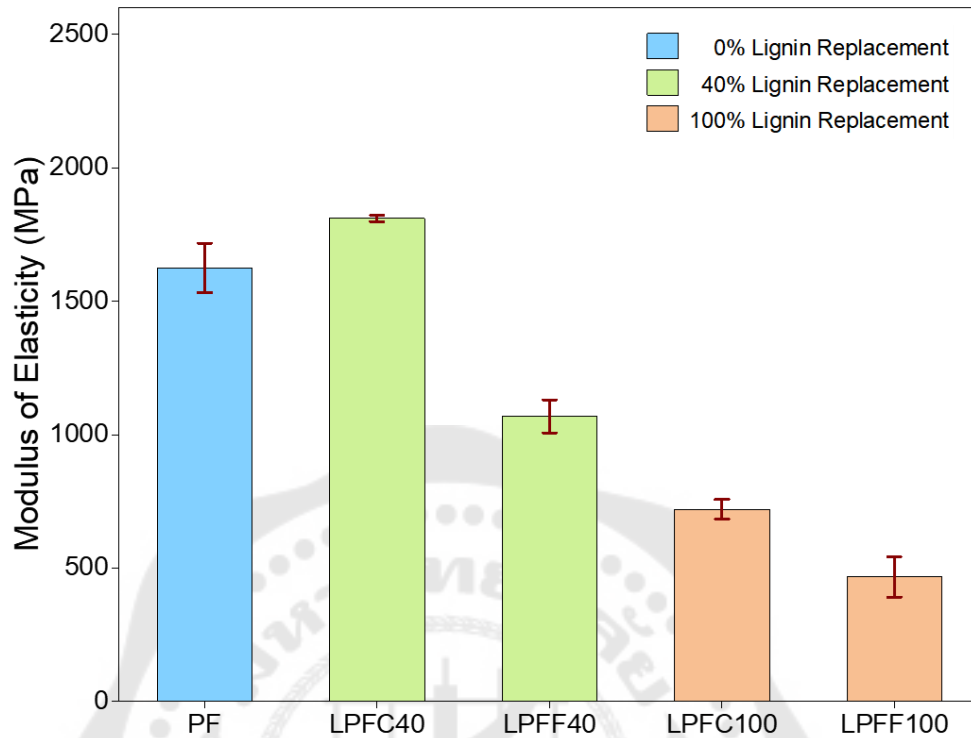


ภาพประกอบ 28 ความต้านทานแรงดัดของปาร์ติเกิลบอร์ดที่ผลิตด้วยกาว

ลิกนินฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์ ภายใต้เงื่อนไขการอัดร้อน 1.4 MPa, 4 นาที ที่อุณหภูมิ 180 องศา

เซลเซียส

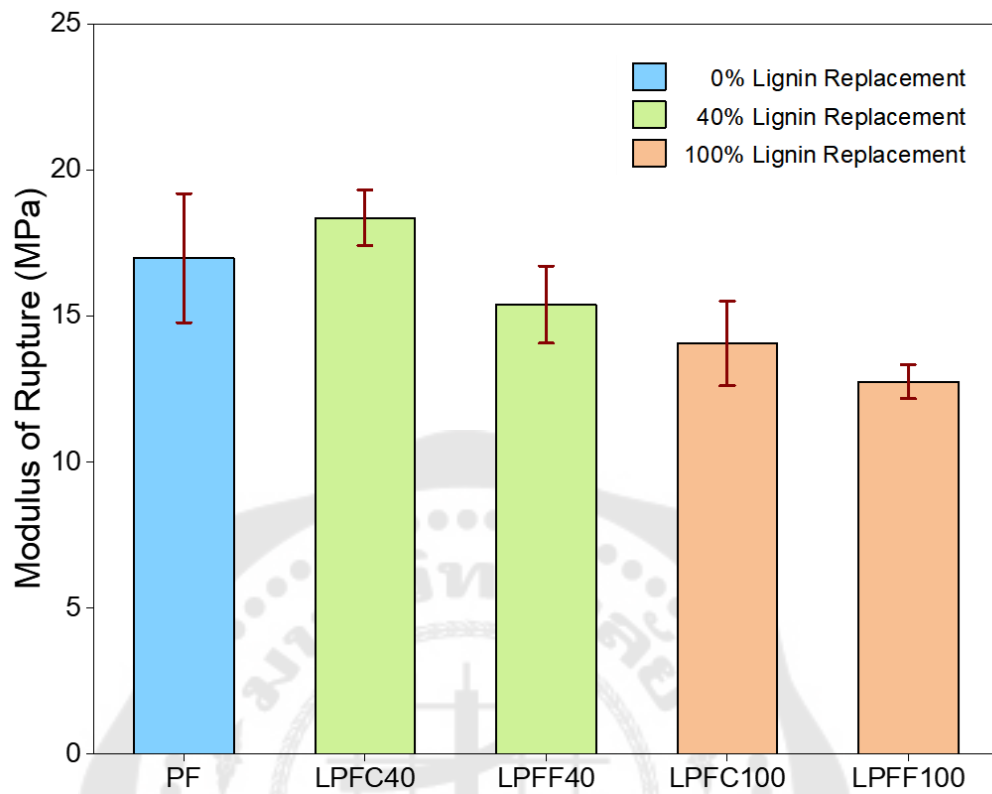
เมื่อมีการปรับเงื่อนไขการอัดร้อน เพื่อให้สอดคล้องกับการทดสอบสมบัติทางกายภาพดังที่กล่าวไปข้างต้นในหัวข้อ 4.3.1 จากภาพประกอบ 30 และ 31 แสดงผลมอดุลัสยืดหยุ่น และความต้านทานแรงดัดของปาร์ติเกิลบอร์ด ตามลำดับ ซึ่งพบว่าปาร์ติเกิลบอร์ดต้นแบบแสดงคุณสมบัติ MOE และ MOR สูงกว่าเงื่อนไขการกดอัดเดิมมากกว่าสองเท่า ซึ่งให้เห็นว่าการพัฒนาเงื่อนไขที่ใช้ในการอัดร้อน ภายใต้การเพิ่มระยะเวลากระบวนการอัด ส่งผลให้กาวเกิดการเป็นพอลิเมอร์ไรเซชัน (Polymerization) ได้อย่างสมบูรณ์ นอกจากนี้ความดันสำหรับการอัดร้อนที่เปลี่ยนไป ส่งผลให้กาวแทรกซึมผ่านเข้าไปเติมเต็มช่องว่างระหว่างเส้นใยเปลือกผลปาล์มน้ำมันได้ง่ายขึ้น และสามารถสร้างการยึดเกาะดีขึ้น ส่งผลให้ปาร์ติเกิลบอร์ดมีความแข็งแรงเพิ่มขึ้น



ภาพประกอบ 30 มอดุลัสยืดหยุ่นของปาร์ติเกิลบอร์ดที่ยึดติดด้วยกาวลิกนินฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์ ภายใต้เงื่อนไขการอัดร้อน 4 MPa 2 นาที, 2 MPa 2 นาที, และ 1 MPa 2 นาที ที่อุณหภูมิคงที่ 180

องศาเซลเซียส

ปาร์ติเกิลบอร์ดเส้นใยเปลือกผลปาล์มน้ำมันที่ขึ้นรูปด้วยกาว LPFC40 แสดงค่า MOE และ MOR สูงสุดที่ 1810 MPa และ 18.37 MPa ตามลำดับ ซึ่งสูงกว่าค่าขั้นต่ำที่กำหนดตามหลักมาตรฐานยุโรป BS - EN 312: 2003 ปาร์ติเกิลบอร์ดประเภทที่ 2 (P2) ใช้สำหรับงานตกแต่งภายใน (รวมเฟอร์นิเจอร์) ในสภาวะแห้ง และ ปาร์ติเกิลบอร์ดประเภทที่ 3 (P3) สำหรับการใช้งานที่ไม่รับแรงในสภาวะที่มีความชื้น ในช่วงความหนา 3 - 4 มิลลิเมตร



ภาพประกอบ 31 ความต้านทานแรงดัดของปาร์ติเกิลบอร์ดที่ยึดติดด้วยกาวลิกนินฟีนอล
ฟอร์มาลดีไฮด์ ภายใต้เงื่อนไขการอัดร้อน 4 MPa 2 นาที, 2 MPa 2 นาที, และ 1 MPa 2 นาที ที่
อุณหภูมิคงที่ 180 องศาเซลเซียส

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย อภิปราย และข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการศึกษา

งานวิจัยนี้ได้ดำเนินการศึกษาการแทนที่ฟีนอลด้วยลิกนินโดยเตรียมกาฟีนอลพอร์มาลดีไฮด์ (LPF) ที่มีกาฟีนอลที่ฟีนอลด้วยลิกนินที่ผ่านกระบวนการตกตะกอนจากน้ำดำ ด้วยกรดอินทรีย์ (กรดซัลฟิวริก) และกรดอินทรีย์ (กรดอะซิติก กรดซิตริก และกรดฟอร์มิก) ในอัตราส่วน 0, 40 และ 100 wt% ของฟีนอล จากนั้นนำมาใช้เป็นตัวประสานในการขึ้นรูปปาร์ติเกิลบอร์ดเส้นใยเปลือกผลปาล์มน้ำมัน เพื่อศึกษาสมบัติทางกล และกายภาพ

จากการดำเนินการตกตะกอนลิกนินด้วยกรดต่างชนิดกัน พบว่าปริมาณลิกนินสกัดที่สามารถกู้คืนได้จากน้ำดำ ด้วยกระบวนการตกตะกอนด้วยกรดซิตริกให้ค่าสูงสุดที่ 66.08% ในขณะที่กรดอะซิติกให้ค่าต่ำสุดที่ 22.64% แสดงให้เห็นว่า เมื่อใช้กรดต่างชนิดกัน ปริมาณลิกนินสกัดที่ได้จะเพิ่มขึ้น เมื่อจำนวนไฮโดรเจนไอออน (H^+) ของกรดที่ใช้ในการตกตะกอนเพิ่มขึ้น รวมทั้ง ค่า pH ที่ใช้ในกระบวนการตกตะกอนลิกนินจากน้ำดำต้องสัมพันธ์กับความสามารถในการแตกตัวของกรด หรือค่า pK_a ของกรด นอกจากนี้มีปัจจัยอื่นร่วมด้วย ได้แก่ ความเข้มข้นของกรด, อุณหภูมิที่เหมาะสมเฉพาะของกรด, หรือแม้แต่ ลักษณะการเติมกรด และกรดที่เหลืออยู่ระหว่างการล้าง ของกระบวนการตกตะกอน อาจส่งผลต่อปริมาณลิกนินที่สกัดได้เช่นกัน

เมื่อพิจารณาความบริสุทธิ์ของลิกนินสกัดและปริมาณหมู่ไฮดรอกซิล พบว่าลิกนินที่สกัดได้จากกรดอินทรีย์ ให้ความบริสุทธิ์ที่สูงกว่าการใช้กรดซัลฟิวริก ซึ่งเป็นเป็นกรดแก่ สังเกตได้จากปริมาณ Klason Lignin และ ปริมาณลิกนินที่วิเคราะห์ด้วย UV-Vis ที่ความยาวคลื่น 280 nm โดยที่ลิกนินที่ตกตะกอนด้วยอะซิติก (KLA) มีความบริสุทธิ์สูงสุดที่ 78.83% (Klason Lignin) และ 88.81% (Lignin UV 280 nm) ในขณะที่ลิกนินที่สกัดได้จากกรดซิตริก (KLC) ให้ปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลสูงสุดที่ 7.4605 อย่างไรก็ตามแม้ว่า KLA จะให้ความบริสุทธิ์ดีที่สุด แต่ในการศึกษานี้ KLC แสดงศักยภาพที่เหนือกว่า KLA เนื่องจากปริมาณหมู่ไฮดรอกซิล มีส่วนสำคัญต่อกระบวนการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน ในกระบวนการสังเคราะห์กาฟีนอลพอร์มาลดีไฮด์ ซึ่งเป็นตัวกระตุ้นวงแหวนอิสระ (free ring) เพื่อให้เข้าทำปฏิกิริยากับพอร์มาลดีไฮด์

กาฟีนอลพอร์มาลดีไฮด์ เตรียมขึ้นโดยใช้ลิกนินที่ได้จากการตกตะกอนด้วยกรดต่างชนิดกัน แทนที่ฟีนอลในอัตราส่วนที่แตกต่างกัน (0, 40, และ 100 wt%) จากนั้นนำมาวิเคราะห์ผ่านการขึ้นรูปปาร์ติเกิลบอร์ดจากเส้นใยเปลือกผลปาล์มน้ำมันต้นแบบ ภายใต้เงื่อนไขการอัดร้อน ที่ความดันกดอัด 1.4 MPa เป็นเวลา 4 นาที ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส และทดสอบคุณสมบัติ

ทางกายภาพ และคุณสมบัติทางกล พบว่าปาร์ติเกิลบอร์ตันแบบ ที่ขึ้นรูปด้วยการที่ได้จากการ แทนที่ฟีนอลด้วยลิกนินที่ 40 wt% แสดงการพองตัวตามความหนา (TS) ไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญในการแทนที่ด้วยลิกนินต่างชนิดกัน แต่แตกต่างกันอย่างสิ้นเชิงสำหรับจากการแทนที่ ฟีนอล 100 wt% ด้วยปาร์ติเกิลบอร์ตันที่ขึ้นรูปด้วยการ LPFC100 ยังคงรูปเป็นแผ่น ในขณะที่ขึ้นรูป ด้วยการ LPFS100, LPFA100, และLPFF100 ไม่สามารถคงรูปอยู่ได้ ขึ้นงานแตก และละลายรวม กับน้ำที่ใช้ในการทดสอบ

การวิเคราะห์คุณสมบัติทางกล พิจารณาจากค่ามอดุลัสยืดหยุ่น (MOE) และความต้านทานแรงดัด (MOR) พบว่าปาร์ติเกิลบอร์ตันจากลิกนินฟีนอลฟอร์มัลดีไฮด์ มีค่า MOE และ MOR ลดลง เมื่อการมีอัตราส่วนแทนที่ฟีนอลสูงขึ้นจาก 40 wt% เป็น 100 wt% (ลิกนินชนิดเดียวกัน) การแทนที่ฟีนอลเพิ่มมากขึ้นจะส่งผลให้การมีปริมาณลิกนินมากเกินไป เนื่องด้วยลิกนิน มีโครงสร้างที่มีลักษณะเป็น Steric Hindrance ทำให้มีข้อจำกัดในการทำปฏิกิริยากับฟอร์มัลดีไฮด์ และทำปฏิกิริยาได้น้อยกว่าเมื่อเทียบกับฟีนอล เป็นเหตุให้เกิดการสังเคราะห์กาว ลิกนินฟีนอลฟอร์มัลดีไฮด์ที่ไม่สมบูรณ์ อย่างไรก็ตามการลิกนินฟีนอลฟอร์มัลดีไฮด์ อัตราแทนที่ 40 wt% ด้วยลิกนินจากกรดซิตริก (LPFC40) มีศักยภาพทางกลสูงที่สุด เมื่อเทียบกับลิกนินที่ได้ จากกรดชนิดอื่น รวมถึงกาวฟีนอลฟอร์มัลดีไฮด์ (PF)

อย่างไรก็ตามปาร์ติเกิลบอร์ตันแบบที่ขึ้นรูปภายใต้เงื่อนไขการอัดร้อนที่ความดันกดอัด 1.4 MPa เป็นเวลา 4 นาที ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส มีศักยภาพทางกายภาพ และทางกล ไม่มีความเหมาะสมเพียงพอ สำหรับการใช้งานของปาร์ติเกิลบอร์ตันในประเภทต่าง ๆ ตามข้อกำหนด ที่ระบุไว้ในมาตรฐาน BS - EN 312: 2003 งานวิจัยนี้จึงได้ปรับเงื่อนไขการอัดร้อนให้มีความเหมาะสมมากขึ้น เพื่อพัฒนาคุณสมบัติของปาร์ติเกิลบอร์ตันแบบให้ดีขึ้น โดยปรับเงื่อนไขการอัด ร้อน 3 ขั้นตอน ภายใต้ความดัน 4 MPa 2 นาที, 2 MPa 2 นาที, และ 1 MPa 2 นาที ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส

หลังการปรับเงื่อนไขการอัดขึ้นรูป พบว่าตัวอย่างปาร์ติเกิลบอร์ตันแบบ PF, LPFC40 และ LPFF40 แสดงความประสิทธิภาพการต้านทานน้ำที่ดีขึ้น โดยมีการพองตัวตามความหนา (TS) และการดูดซับน้ำ (WA) อยู่ในช่วง 9.00 -16.56% และ 20.13 - 31.97% ตามลำดับ นอกจากนี้ยังแสดงคุณสมบัติ MOE และ MOR สูงกว่าเงื่อนไขการกดอัดเดิมมากกว่าสองเท่า ภายใต้กาวชนิดเดียวกัน โดย LPFC 40 แสดงค่า MOE และ MOR สูงสุดที่ 1,810 MPa และ 18.37 MPa ตามลำดับ จะเห็นได้ว่าการพัฒนาเงื่อนไขที่ใช้ในการอัดร้อน ภายใต้การเพิ่ม ระยะเวลา และความดันในกระบวนการอัดร้อนมากขึ้น ทำให้กาวเกิดการถ่ายเท หรือการไหลของ

กาวแทรกซึมผ่านเข้าไประหว่างเส้นใยได้มากขึ้น ช่องว่างระหว่างเส้นใยลดลง และสามารถสร้างการยึดเกาะดีขึ้น นอกจากนี้ยังส่งผลให้กาวลิกนินฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์ เกิดการพอลิเมอไรเซชัน (Polymerization) ได้อย่างสมบูรณ์ ด้วยเหตุนี้ ส่งผลให้ปาร์ติเกิลบอร์ดมีการดูดซับน้ำ และการพองตัวตามความหนาของปาร์ติเกิลบอร์ดลดลง ความแข็งแรงเพิ่มขึ้น

ตัวอย่างปาร์ติเกิลบอร์ดเส้นใยเปลือกผลปาล์มน้ำมันยึดเกาะโดยใช้กาวลิกนินฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์ แทนที่ฟีนอล 40 wt% ด้วยลิกนินจากกรดซิตริก แสดงศักยภาพที่ดีที่สุด และสามารถประยุกต์ใช้งานสำหรับงานตกแต่งภายใน (รวมเฟอร์นิเจอร์) ในสภาวะแห้ง (P2), ใช้งานที่ไม่รับแรงในสภาวะที่มีความชื้น (P3) ในช่วงความหนา 3 - 4 มิลลิเมตร ได้ตามข้อกำหนดของมาตรฐานยุโรป

ดังนั้นกาวลิกนินฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์ซึ่งถูกแทนที่ด้วยลิกนินที่ตกตะกอนด้วยกรดซิตริก จึงมีศักยภาพในการทดแทนฟีนอล และเพิ่มคุณสมบัติทางกลของปาร์ติเกิลบอร์ด รวมทั้งเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมมากขึ้น

บรรณานุกรม

- Adnan, M., Kasim, J., และ Sarmin, S. N. (2013). Mechanical Properties of Particleboard from Oil Palm Trunk (*Elaeis Guineensis* Jacq) Using Phenol Formaldehyde Adhesive in Relation to Particle Sizes and Board Thickness. *Applied Mechanics and Materials*, 372, 101-103.
- AGRICULTURE, U. S. D. O. (2021). Palm Oil Explorer. Retrieved from https://ipad.fas.usda.gov/cropexplorer/cropview/commodityView.aspx?startrow=1&cropid=4243000&sel_year=2020&rankby=Production
- Ashraf Gandomi, Y., Aaron, D., Houser, J., Daugherty, M., Clement, J., Pezeshki, A., . . . Mench, M. M. (2018). Critical Review—Experimental Diagnostics and Material Characterization Techniques Used on Redox Flow Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 165, A970-A1010.
- Association, T. T. P. a. P. I. (2020). *TPPIA Directory 2020-2022*. In. <https://fliphtml5.com/nbrnr/ykkn/basic>
- Auriga, R., Auriga, A., Borysiuk, P., Wilkowski, J., Fornalczyk, O., และ Ochmian, I. (2022). Lignocellulosic Biomass from Grapevines as Raw Material for Particleboard Production. *Polymers*, 14(12), 2483.
- Bajpai, P. (2018a). Chapter 19 - Pulp Bleaching P. Bajpai *Biermann's Handbook of Pulp and Paper (Third Edition)* (465-491): Elsevier.
- Bajpai, P. (2018b). Pulping Fundamentals P. Bajpai *Biermann's Handbook of Pulp and Paper (Third Edition)* (Chapter 12, p 295-351). Amsterdam: Elsevier.
- Carvalho, D. M. d., Lahtinen, M. H., Lawoko, M., และ Mikkonen, K. S. (2020). Enrichment and Identification of Lignin–Carbohydrate Complexes in Softwood Extract. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8(31), 11795-11804.
- Cetin, N., และ Özmen, N. (2003). Studies on lignin-based adhesives for particleboard panels. *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*, 27, 183-189.
- Çetin, N. S., และ Özmen, N. (2002). Use of organosolv lignin in phenol-formaldehyde resins for particleboard production: II. Particleboard production and properties.

International Journal of Adhesion and Adhesives, 22(6), 481-486.

- Chen, Y., Gong, X., Yang, G., Li, Q., and Zhou, N. (2019). Preparation and characterization of a nanolignin phenol formaldehyde resin by replacing phenol partially with lignin nanoparticles. *RSC Advances*, 9(50), 29255-29262.
- Chiang, T., Hamdan, S., and Osman, M. (2016). Properties of Sago Particleboards Resinated with UF and PF Resin. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2016, 1-12.
- Da Silva, S. H. F., Gordobil, O., and Labidi, J. (2020). Organic acids as a greener alternative for the precipitation of hardwood kraft lignins from the industrial black liquor. *International Journal of Biological Macromolecules*, 142, 583-591.
- Danielson, B., and Simonson, R. (1998). Kraft lignin in phenol formaldehyde resin. Part 1. Partial replacement of phenol by kraft lignin in phenol formaldehyde adhesives for plywood. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 12(9), 923-939.
- Demir, H., Atikler, U., Balköse, D., and Tihminlioglu, F. (2013). The effect of fiber surface treatments on the tensile and water sorption properties of polypropylene-luffa fiber composites. *Composites Part A Applied Science and Manufacturing*, 447-456.
- Dos Santos, P., Erdocia, X., Gatto, D. A., and Labidi, J. (2014). Characterisation of Kraft lignin separated by gradient acid precipitation. *Industrial Crops and Products*, 55, 149-154.
- Durruty, J. (2017). *On the Local Filtration Properties of LignoBoost lignin: Studies of the influence of xylan and ionic strength*.
- Dyamenahalli, K., Famili, A., and Shandas, R. (2015). 3 - Characterization of shape-memory polymers for biomedical applications L. H. Yahia *Shape Memory Polymers for Biomedical Applications* (35-63): Woodhead Publishing.
- El Mansouri, N.-E., and Salvadó, J. (2006). Structural characterization of technical lignins for the production of adhesives: Application to lignosulfonate, kraft, soda-anthraquinone, organosolv and ethanol process lignins. *Industrial Crops and Products*, 24(1), 8-16.
- Faghihzadeh, F., Anaya, N. M., Schifman, L. A., and Oyanedel-Craver, V. (2016). Fourier

transform infrared spectroscopy to assess molecular-level changes in microorganisms exposed to nanoparticles. *Nanotechnology for Environmental Engineering*, 1(1), 1.

- FAOSTAT. (2021). Forestry production and trade. <https://www.fao.org/faostat/en/#data/FO>
- Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), F. P. S. (2021). Production and trade. <http://www.fao.org/forestry/statistics/80577/en/>
- Fu, D., Mazza, G., และ Tamaki, Y. (2010). Lignin Extraction from Straw by Ionic Liquids and Enzymatic Hydrolysis of the Cellulosic Residues. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58(5), 2915-2922.
- Galdino, D. S., Kondo, M. Y., De Araujo, V. A., Ferrufino, G. L. A. A., Faustino, E., Santos, H. F. d., . . . Campos, C. I. d. (2023). Thermal and Gluing Properties of Phenol-Based Resin with Lignin for Potential Application in Structural Composites. *Polymers*, 15(2), 357.
- Gao, W., และ Fatehi, P. (2019). Lignin for polymer and nanoparticle production: Current status and challenges. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 97(11), 2827-2842.
- Gaudel, R. (2014). *Pressurized hot water extraction (PHWE) and alkaline extraction of spruce*.
- Gellerstedt, G., และ Henriksson, G. (2008). Chapter 9 - Lignins: Major Sources, Structure and Properties M. N. Belgacem และ A. Gandini *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources* (201-224). Amsterdam: Elsevier.
- Ghorbani, M., Liebner, F., Van Herwijnen, H., Pfungen, L., Krahofer, M., Budjav, E., และ Konnerth, J. (2016). Lignin Phenol Formaldehyde Resoles: The Impact of Lignin Type on Adhesive Properties. *BioResources*, 11, 6727-6741.
- Gill, P., Moghadam, T. T., และ Ranjbar, B. (2010). Differential scanning calorimetry techniques: applications in biology and nanoscience. *Journal of biomolecular techniques : JBT*, 21(4), 167-193.
- Gontard, N., Sonesson, U., Birkved, M., Majone, M., Bolzonella, D., Celli, A., . . . Broeze, J. (2018). A research challenge vision regarding management of agricultural waste in

- a circular bio-based economy. *Critical reviews in environmental science and technology*, 48(6), 614-654.
- Group, I. *Particle Board Market: Global Industry Trends, Share, Size, Growth, Opportunity and Forecast 2022-2027*. <https://www.imarcgroup.com/particle-board-market>
- Hafiz, N., M. Tahir, P., Lee, S. H., Abidin, Z., Sabaruddin, F., Mohd Yunus, N. Y., . . . H.P.S, A. (2020). Curing and thermal properties of co-polymerized tannin phenol–formaldehyde resin for bonding wood veneers. *Journal of Materials Research and Technology*, 9, 6994-7001.
- Han, K. (2020). Characteristics of Precipitation of Rare Earth Elements with Various Precipitants. *Minerals*, 10, 178.
- Hassan, C. S., Yeo, C. W., Sahari, B., Salit, M. S., และ Abdul Aziz, N. (2017). Mechanical properties of unidirectional oil palm empty fruit bunch (OPEFB) fiber reinforced epoxy composite. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 206(1), 012045.
- Heitner, C., Dimmel, D., และ Schmidt, J. (2010). *Lignin and Lignans: Advances in Chemistry* Boca London: CRC Press.
- Hidayati, S., Satyajaya, W., และ Fudholi, A. (2020). Lignin isolation from black liquor from oil palm empty fruit bunch using acid. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(5), 11382-11391.
- Hubbe, M., Alén, R., Paleologou, M., Kannangara, M., และ Kihlman, J. (2019). Lignin recovery from spent alkaline pulping liquors using acidification, membrane separation, and related processing steps: A review. *BioResources*, 14, 2300-2351.
- Hussin, M. H., Han Zhang, H., Aziz, N. A., Samad, N. A., Faris, A. H., Mohamad Ibrahim, M. N., . . . Mohamad Haafiz, M. K. (2017). Preparation of environmental friendly phenol-formaldehyde wood adhesive modified with kenaf lignin. *Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences*, 6(4), 409-418.
- Huzyan, H. I., Abdul Aziz, A., และ Hussin, M. H. (2021). Ecofriendly wood adhesives from date palm fronds lignin for plywood. *BioResources*, 16(2), 4106-4125.
- Ibrahim, M., Chuah, S., และ Wan Daud, W. R. (2004). Characterization of Lignin

- Precipitated From The Soda Black Liquor of Oil Palm Empty Fruit Bunch Fibers by Various Mineral Acids. *Asian Journal on Science and Technology for Development*, 21.
- Investing. (2564). สัญญาซื้อขายล่วงหน้าน้ำมันเบรนท์. สืบค้นจาก <https://th.investing.com/commodities/brent-oil-historical-data>
- Jönsson, A.-S., และ Wallberg, O. (2009). Cost estimates of kraft lignin recovery by ultrafiltration. *Desalination*, 237(1), 254-267.
- Jose, S., Mishra, L., Basu, G., และ Kumarsamanta, A. (2017). Study on Reuse of Coconut Fiber Chemical Retting Bath. Part II---Recovery and Characterization of Lignin. *Journal of Natural Fibers*, 1-9.
- Kalami, I., Arefmanesh, M., Master, E., และ Nejad, M. (2017). Replacing 100% of phenol in phenolic adhesive formulations with lignin. *Journal of Applied Polymer Science*, 134.
- Kamble, S. V., และ Bhattacharyulu, Y. C. (2015). Selective separation of biomass from black liquor waste by inorganic and organic acids. *International Journal of Advanced Research*, 3(1), 684-692.
- Kumar, H., และ Alén, R. (2014). Partial Recovery of Aliphatic Carboxylic Acids and Sodium Hydroxide from Hardwood Black Liquor by Electrodialysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53, 9464-9470.
- Lee, S.-H., และ Wang, S. (2006). Biodegradable Polymers/Bamboo Fiber Biocomposite With Bio-Based Coupling Agent. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 37, 80-91.
- li, C., Zhao, X., Wang, A., Huber, G., และ Zhang, T. (2015). Catalytic Transformation of Lignin for the Production of Chemicals and Fuels. *Chemical reviews*, 115.
- Liao, J. J., Latif, N. H. A., Trache, D., Brosse, N., และ Hussin, M. H. (2020). Current advancement on the isolation, characterization and application of lignin. *International Journal of Biological Macromolecules*, 162, 985-1024.
- Lubis, M. A. R., Dewi, A. R., Risanto, L., Zaini, L. H., และ Hermiati, E. (2014). *Isolation and Characterization of Lignin from Alkaline Pretreatment Black Liquor of Oil Palm*

Empty Fruit Bunch and Sugarcane Bagasse. Paper presented at the Proceeding ASEAN COSAT 2014, In Indonesian.

Luo, H., and Abu-Omar, M. (2017). Chemicals From Lignin.

Maree, C., Görgens, J. F., and Tyhoda, L. (2022). Lignin Phenol Formaldehyde Resins Synthesised Using South African Spent Pulping Liquor. *Waste and Biomass Valorization*, 13(8), 3489-3507.

Meng, Y., Lu, J., Cheng, Y., Li, Q., and Wang, H. (2019). Lignin-based hydrogels: A review of preparation, properties, and application. *International Journal of Biological Macromolecules*, 135, 1006-1019.

Mohamad Ibrahim, M. N., Zakaria, N., Sipaut, C. S., Sulaiman, O., and 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*, 86(1), 112-119.

Monteil-Rivera, F., Phuong, M., Ye, M., Halasz, A., and Hawari, J. (2013). Isolation and characterization of herbaceous lignins for applications in biomaterials. *Industrial Crops and Products*, 41, 356-364.

Mussatto, S., and Teixeira, J. (2010). Lignocellulose as raw material in fermentation processes (2, 897-907).

Namane, M., García-Mateos, F., Sithole, B., Ramjugernath, D., Rodríguez-Mirasol, J., and Cordero, T. (2016). Characteristics of lignin precipitated with organic acids as a source for valorisation of carbon products. *Cellulose Chemistry and Technology*, 50, 355-360.

Ng, J., Abd Rahman, A., and Koh, S. L. (2014). *Potential of palm biomass as renewable energy source from data analysis of Sua Manggis palm oil mill in Linggi, Negeri Sembilan, Malaysia* (186).

Park, Y., Doherty, W. O. S., and Halley, P. J. (2008). Developing lignin-based resin coatings and composites. *Industrial Crops and Products*, 27(2), 163-167.

Pfunggen, L. (2015). Lignin phenol formaldehyde wood adhesives. *Master's thesis*. University of Natural Resources and Life Sciences, Vienna.

- Prime, R. B. (2014). Thermoset Characterization Part 12: Introduction to Thermogravimetric Analysis (TGA). Retrieved from <https://polymerinnovationblog.com/thermoset-characterization-part-12-introduction-thermogravimetric-analysis-tga/>
- Quiroz Castañeda, R., and Folch-Mallol, J. (2013). Hydrolysis of biomass Mediated by Cellulases for the Production of Sugars A. K. Chandel and S. S. d. Silva *Degradation of Lignocellulosic Biomass - Techniques, Applications and Commercialization* (Chapter 6, p.122). London: InTech.
- Rashid, T., Kait, C. F., and Murugesan, T. (2016). A “Fourier Transformed Infrared” Compound Study of Lignin Recovered from a Formic Acid Process ☆. *Procedia Engineering*, 148, 1312-1319.
- Rico-García, D., Ruiz-Rubio, L., Pérez-Alvarez, L., Hernández-Olmos, S. L., Guerrero-Ramírez, G. L., and Vilas-Vilela, J. L. (2020). Lignin-Based Hydrogels: Synthesis and Applications. *Polymers*, 12(1), 81.
- Risanto, L., and Hermiati, E. (2014). Properties of Lignin from Oil Palm Empty Fruit Bunch and Its Application for Plywood Adhesive. *Makara Journal of Technology*, 18.
- Saad, A., Kasim, A., Gunawarman, G., and Santosa. (2018). Effect of fiber length of the oil palm empty fruit bunch on manufacture particle board with urea formaldehyde adhesive toward the characteristics. *International Journal of Scientific and Technology Research*, 7, 108-114.
- Shahzadi, T., Mehmood, S., Irshad, M., Anwar, Z., Afroz, A., Zeeshan, n., and Sughra, K. (2014). Advances in lignocellulosic biotechnology: A brief review on lignocellulosic biomass and cellulases. *Advances in Bioscience and Biotechnology*, 05, 246-251.
- Sharma, H. K., Xu, C., and Qin, W. (2019). Biological Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Biofuels and Bioproducts: An Overview. *Waste and Biomass Valorization*, 10(2), 235-251.
- Stephanie Kelly, D. K. K. (2020). A historic oil price collapse, with worries headed into 2021. <https://www.reuters.com/article/us-global-oil-year-end-graphic-idUKKBN2930FJ>
- Suota, M., Kochevka, D., Moura, M., Pirih, C., Matos, M., Magalhães, W., and Pereira

- Ramos, L. (2021). Lignin Functionalization Strategies and the Potential Applications of Its Derivatives - A Review. *BioResources*, 16, 6471-6511.
- Tang, Q., Qian, Y., Yang, D., Qiu, X., Qin, Y., และ Zhou, M. (2020). Lignin-Based Nanoparticles: A Review on Their Preparations and Applications. *Polymers*, 12(11), 2471.
- Tasdemir, H. M., Sahin, A., Karabulut, A., และ Guru, M. (2019). Production of useful composite particleboard from waste orange peel. *Cellulose Chemistry and Technology*, 53, 517-526.
- Then, Y. Y., Ibrahim, N. A., Zainuddin, N., Ariffin, H., และ Wan Yunus, W. M. Z. (2013). Oil Palm Mesocarp Fiber as New Lignocellulosic Material for Fabrication of Polymer/Fiber Biocomposites. *International Journal of Polymer Science*, 2013, 797452.
- Thring, R., Ni, P., และ Aharoni, S. (2004). Molecular weight effects of the soft segment on the ultimate properties of lignin-derived polyurethanes. *International Journal of Polymeric Materials*, 53(6), 507-524.
- Uloth, V. C., และ Wearing, J. T. (1989). Kraft lignin recovery: acid precipitation versus ultrafiltration. I: Laboratory test results. *Pulp & Paper Canada*, 90(9), T310-T314.
- Vakili, M., Rafatullah, M., Ibrahim, M., Abdullah, A. Z., Salamatinia, B., และ Gholami, Z. (2014). Oil Palm Biomass as an Adsorbent for Heavy Metals. *Reviews of environmental contamination and toxicology*, 232, 61-88.
- Yan, Q., Arango, R., Li, J., และ Cai, Z. (2021). Fabrication and characterization of carbon foams using 100% Kraft lignin. *Materials & Design*, 201, 109460.
- Yikrazuul. (2009). Structure of xylan. Retrieved from <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Xylan.svg> [accessed 1 december 2021]
- Yotwadee, H., Duangduen, A., และ Viboon, S. (2020). Lignin Isolation from Black Liquor for Wastewater Quality Improvement and Bio-material Recovery. *International Journal of Environmental Science and Development*, 11, 365-371.
- Younesi-Kordkheili, H., และ Pizzi, A. (2021). A Comparison among Lignin Modification Methods on the Properties of Lignin-Phenol-Formaldehyde Resin as Wood

- Adhesive. *Polymers*, 13(20), 3502.
- Zhang, T. C., Li, X., และ Guo, L. (2017). Initial Reactivity of Linkages and Monomer Rings in Lignin Pyrolysis Revealed by ReaxFF Molecular Dynamics. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 33 42, 11646-11657.
- Zhang, W., Ma, Y., Wang, C., Li, S., Zhang, M., และ Chu, F. (2013). Preparation and properties of lignin–phenol–formaldehyde resins based on different biorefinery residues of agricultural biomass. *Industrial Crops and Products*, 43, 326-333.
- Zhang, W., Ma, Y., Xu, Y., Wang, C., และ Chu, F. (2013). Lignocellulosic ethanol residue-based lignin–phenol–formaldehyde resin adhesive. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 40, 11-18.
- Zhang, Y., Wang, H., Sun, X., Wang, Y., และ Liu, Z. (2021). Separation and characterization of biomass components (cellulose, hemicellulose, and lignin) from corn stalk. *BioResources*, 16, 7205-7219.
- Zhao, M., Jing, J., Zhu, Y., Yang, X., Wang, X., และ Wang, Z. (2016). Preparation and performance of lignin–phenol–formaldehyde adhesives. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 64, 163-167.
- Zhu, W. (2013). *Equilibrium of Lignin Precipitation: The Effects of pH, Temperature, Ion Strength and Wood Origins*. (LICENTIATE OF ENGINEERING). Gothenburg, Sweden. (Chemical and Biological Engineering).
- Zhu, W. (2015). *Precipitation of Kraft Lignin: Yield and Equilibrium*. (DOCTOR OF PHILOSOPHY). CHALMERS UNIVERSITY OF TECHNOLOGY. (Chemistry and Chemical Engineering). (978-91-7597-188-9)
- Zhu, W., Westman, G., และ Theliander, H. (2014). Investigation and Characterization of Lignin Precipitation in the LignoBoost Process. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 34(2), 77-97.
- Zoghلامي, A., และ Paës, G. (2019). Lignocellulosic Biomass: Understanding Recalcitrance and Predicting Hydrolysis. *Frontiers in Chemistry*, 7(874).

กรมการปกครอง, ส. (2564). ประกาศสถิติจำนวนประชากรประจำปี. สืบค้นจาก

<https://stat.bora.dopa.go.th/stat/statnew/statMenu/newStat/home.php>

กรมป่าไม้. (2564). ข้อมูลสถิติกรมป่าไม้ ปี 2564. สืบค้นจาก

<https://forestinfo.forest.go.th/Content.aspx?id=10408>

กรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน. (2559). ศักยภาพพลังงานชีวมวลจากปาล์มน้ำมัน

: กรณีศึกษาทะลายเปล่า (Empty Fruit Bunch) สืบค้นจาก <http://webkc.dede.go.th/testmax/node/2529>

บุญญาพุทธิพงศ์, ว. (2552). บทปฏิบัติการ *Differential Scanning Calorimetry (DSC)* [เอกสารประกอบการสอน]. อุบลราชธานี: มหาลัยอุบลราชธานี.

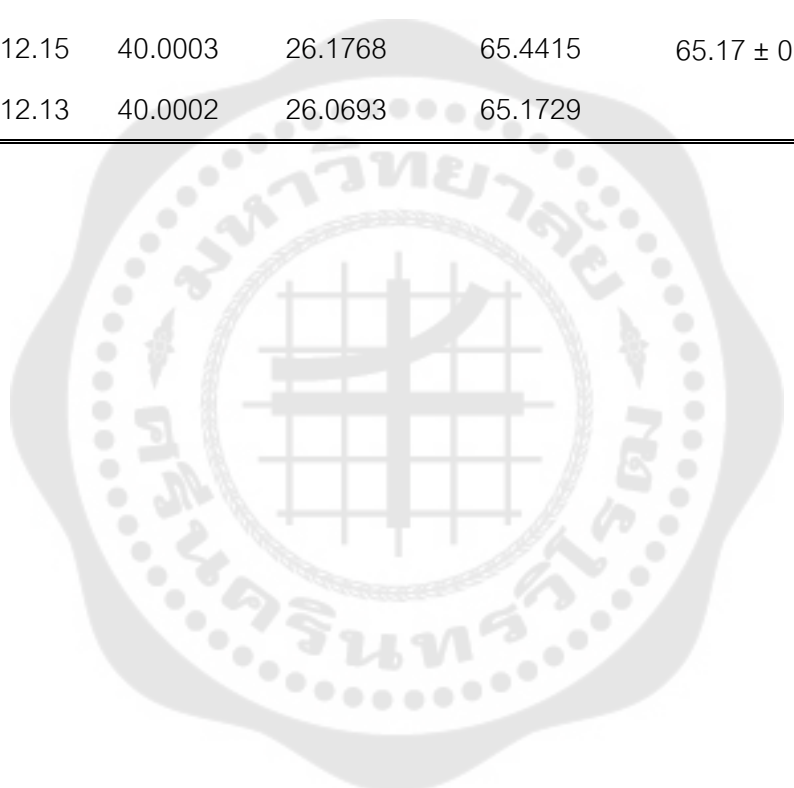




ภาคผนวก ก การวิเคราะห์คุณลักษณะทั่วไปของน้ำดำ

ตารางภาคผนวก 1 ผลการวิเคราะห์คุณลักษณะทั่วไปของน้ำดำ

	pH	น้ำหนักก่อน อบ (กรัม)	น้ำหนักหลัง อบ (กรัม)	ปริมาณของแข็ง แห้ง(%)	ปริมาณของแข็ง แห้งเฉลี่ย \pm SD (%)	ความชื้น (%)
BL 1	12.13	40.0002	25.9581	64.8948		35.1052
BL 2	12.15	40.0003	26.1768	65.4415	65.17 \pm 0.39	34.5585
BL 3	12.13	40.0002	26.0693	65.1729		34.8271



ภาคผนวก ข การวิเคราะห์ประสิทธิภาพในการสกัดลิกนิน (Yield of Lignin)

ตารางภาคผนวก 2 ผลการวิเคราะห์ประสิทธิภาพในการสกัดลิกนิน (Yield of Lignin) ที่ตกตะกอนด้วยกรดซัลฟิวริก, กรดอะซิติก, กรดซิตริก, และกรดฟอรั่มิก

ชนิดของลิกนิน	pH	น้ำหนักตะกอน (กรัม)	Yield Lignin (%)	ค่าเฉลี่ย \pm SD (%)
KLS 1	11.94	15.0950	57.9061	
KLS 2	11.93	15.1392	58.0756	59.98 \pm 3.44
KLS 3	11.93	16.6713	63.9530	
KLA 1	11.96	6.2375	23.9278	
KLA 2	11.94	5.9562	22.8487	22.64 \pm 1.41
KLA 3	11.93	5.5097	21.1358	
KLC 1	11.95	17.3247	66.4595	
KLC 2	11.93	17.5861	67.4623	66.08 \pm 1.61
KLC 3	11.94	16.7636	64.3071	
KLF 1	11.93	15.6316	59.9646	
KLF 2	11.94	16.1091	61.7963	60.72 \pm 0.96
KLF 3	11.93	15.7431	60.3923	

ภาคผนวก ค การวิเคราะห์ความบริสุทธิ์ของลิกนินโดยใช้ UV 280 nm

จากกราฟมาตรฐานความเข้มข้นของลิกนิน ดังภาพประกอบ 18 กราฟเส้นตรงแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของลิกนิน กับค่าดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 280 nm ตามสมการ

$$\text{ค่าดูดกลืนแสง (UV abs)} = 0.0234 (\text{Concentration}) - 0.0163$$

ตารางภาคผนวก 3 ผลวิเคราะห์ความบริสุทธิ์ของลิกนินในน้ำดำ และลิกนินที่ตกตะกอนด้วยกรดกรดซัลฟิวริก, อะซิติก, ซิตริก, และฟอร์มิกโดยใช้เทคนิค UV-Vis ที่ความยาวคลื่น 280 nm

ชนิดของลิกนิน	UVabs	Purity (%)	ค่าเฉลี่ย \pm SD(%)
BL 1	1.446	44.637	
BL 2	1.437	44.362	44.93 \pm 0.76
BL 3	1.484	45.797	
KLS 1	1.735	56.429	
KLS 2	1.697	55.714	57.86 \pm 3.11
KLS 3	1.876	61.429	
KLA 1	2.711	88.196	
KLA 2	2.736	89.356	88.81 \pm 0.58
KLA 3	2.718	88.868	
KLC 1	1.929	61.975	
KLC 2	1.954	62.860	63.33 \pm 1.64
KLC 3	1.947	65.150	
KLF 1	2.388	73.391	
KLF 2	2.300	70.705	71.88 \pm 1.38
KLF 3	2.327	71.529	

ภาคผนวก ง. การวิเคราะห์หาความบริสุทธิ์ของลิกนินด้วยเทคนิค Klason Lignin

ตารางภาคผนวก 4 ผลการวิเคราะห์หาความบริสุทธิ์ของลิกนินด้วยเทคนิค Klason Lignin

ชนิดของลิกนิน	ตัวอย่าง (กรัม)	ตัวอย่างที่เหลือ (กรัม)	Klason (%)	ค่าเฉลี่ย \pm SD(%)
KLS 1	0.2008	0.1071	53.3367	
KLS 2	0.2006	0.1052	52.4427	52.67 \pm 0.58
KLS 3	0.2006	0.1048	52.2432	
KLA 1	0.2006	0.1573	78.4148	
KLA 2	0.2005	0.1539	76.7581	77.76 \pm 0.88
KLA 3	0.2005	0.1556	78.1047	
KLC 1	0.2005	0.1037	51.7207	
KLC 2	0.2005	0.0992	49.4763	52.36 \pm 3.25
KLC 3	0.2006	0.1121	55.8824	
KLF 1	0.2006	0.0886	44.1675	
KLF 2	0.2005	0.0878	43.7905	43.47 \pm 0.27
KLF 3	0.2007	0.0852	42.4514	

ภาคผนวก จ. การวิเคราะห์หาความหนาแน่น และความชื้นในปาร์ติเกิลบอร์ด์

ภาคผนวก จ-1 อัดร้อนภายใต้เงื่อนไขความดัน 1.4 MPa, 4 นาที, 180 องศาเซลเซียส

ตารางภาคผนวก 5 ผลวิเคราะห์หาความหนาแน่นอัดร้อนภายใต้เงื่อนไขความดัน 1.4 MPa, 4 นาที, 180 องศาเซลเซียส

ชนิดกาวที่ใช้อัดไม้	ตัวอย่าง	ความหนา (mm)	ความกว้าง (mm)	ความยาว (mm)	น้ำหนัก (กรัม)	ความหนาแน่น (g/mm ³)	ค่าเฉลี่ย ± SD
PF	1	3.09	34.86	60.02	6.91	1068.80	1063.21 ± 12.33
	2	3.06	34.80	60.02	6.85	1071.75	
	3	3.11	34.90	60.12	6.84	1049.07	
LPFS 40	1	3.16	34.98	60.05	7.01	1056.59	1031.90 ± 23.91
	2	3.26	34.98	60.02	7.04	1028.12	
	3	3.32	34.94	60.00	7.04	1010.10	
LPFA 40	1	3.13	34.98	60.02	6.98	1061.83	1054.32 ± 19.19
	2	3.11	34.98	60.05	6.99	1068.63	
	3	3.22	34.94	60.06	6.98	1032.51	
LPFC 40	1	3.15	35.08	60.05	7.02	1058.59	1029.92 ± 30.15
	2	3.41	34.80	60.02	7.10	998.49	
	3	3.27	34.92	60.02	7.07	1032.67	
LPFF 40	1	3.60	34.92	60.10	7.16	950.06	993.44 ± 41.30
	2	3.31	34.94	60.02	7.16	1032.28	
	3	3.43	34.96	60.15	7.21	997.99	
LPFS 100	1	3.39	34.96	60.00	7.09	998.13	1017.50 ± 25.21
	2	3.19	34.94	60.06	7.00	1046.01	
	3	3.34	34.96	60.02	7.11	1008.36	
LPFA 100	1	3.58	34.96	60.09	7.13	947.00	953.54 ± 10.50
	2	3.59	34.98	60.00	7.14	947.75	
	3	3.55	34.96	60.01	7.19	965.54	

ตารางภาคผนวก 6 (ต่อ)

ชนิดกาวที่ใช้อัดไม้	ตัวอย่าง	ความหนา (mm)	ความกว้าง (mm)	ความยาว (mm)	น้ำหนัก (กรัม)	ความหนาแน่น (g/mm ³)	ค่าเฉลี่ย ± SD
LPFC 100	1	3.37	34.94	59.96	7.04	996.44	1001.64 ± 5.60
	2	3.35	35.08	60.18	7.08	1001.70	
	3	3.39	35.00	60.02	7.18	1007.64	
LPFF 100	1	3.46	35.34	60.02	7.06	963.37	982.84 ± 16.86
	2	3.37	35.28	60.00	7.07	992.26	
	3	3.40	35.40	60.01	7.17	992.87	

ตารางภาคผนวก 7 ผลวิเคราะห์ความชื้นอัดร้อนภายใต้เงื่อนไขความดัน 1.4 MPa, 4 นาที, 180 องศาเซลเซียส

ชนิดกาวยา ใช้อัดไม้	ตัวอย่าง	น้ำหนักก่อนอบ (กรัม)	น้ำหนักหลังอบ (กรัม)	ความชื้น (%)	ค่าเฉลี่ย \pm SD
PF	1	7.04	6.91	2.46	2.47 \pm 0.29
	2	6.99	6.85	2.77	
	3	6.94	6.84	2.19	
LPFS 40	1	7.21	7.01	3.56	3.98 \pm 0.37
	2	7.30	7.04	4.26	
	3	7.27	7.03	4.12	
LPFA 40	1	7.18	6.98	3.15	3.20 \pm 0.08
	2	7.19	6.99	3.29	
	3	7.18	6.98	3.15	
LPFC 40	1	7.17	7.01	2.71	3.49 \pm 0.71
	2	7.35	7.10	4.08	
	3	7.28	7.07	3.68	
LPFF 40	1	7.45	7.16	4.61	4.00 \pm 0.54
	2	7.39	7.16	3.63	
	3	7.44	7.21	3.75	
LPFS 100	1	7.36	7.09	4.52	3.92 \pm 0.57
	2	7.24	7.00	3.86	
	3	7.32	7.11	3.38	
LPFA 100	1	7.35	7.13	3.23	3.68 \pm 0.49
	2	7.43	7.14	4.20	
	3	7.44	7.19	3.62	

ตารางภาคผนวก 7 (ต่อ)

ชนิดกาที่ ใช้อัดไม้	ตัวอย่าง	น้ำหนักก่อนอบ (กรัม)	น้ำหนักหลังอบ (กรัม)	ความชื้น	ค่าเฉลี่ย \pm SD
LPFC 100	1	7.26	7.04	3.27	3.90 \pm 0.63
	2	7.36	7.08	4.52	
	3	7.45	7.18	3.90	
LPFF 100	1	7.37	7.06	4.67	4.42 \pm 0.25
	2	7.36	7.07	4.38	
	3	7.45	7.17	4.19	

ภาคผนวก ข การวิเคราะห์หาคุณสมบัติทางกายภาพของปาร์ติเกิลบอร์ด

ภาคผนวก ข-1 การวิเคราะห์หาคุณสมบัติทางกายภาพของปาร์ติเกิลบอร์ด ภายใต้เงื่อนไขความดัน 1.4 MPa 4 นาที, 180 องศาเซลเซียส

ตารางภาคผนวก 8 ผลการวิเคราะห์การพองตัวตามความหนา (Thickness Swelling)

ชนิดกาวที่ใช้อัดไม้	ตัวอย่าง	ความหนา ก่อนแช่ (mm)	ความหนา หลังแช่ (mm)	การพองตัวตาม ความหนา(%)	ค่าเฉลี่ย ± SD
PF	1	3.080	4.127	33.994	34.38 ± 0.54
	2	3.015	4.063	34.760	
LPFS 40	1	3.136	4.530	32.749	34.09 ± 1.89
	2	3.263	4.695	35.428	
LPFA 40	1	3.122	4.129	32.255	32.59 ± 0.47
	2	3.101	4.122	32.925	
LPFC 40	1	3.148	4.280	35.959	34.12 ± 2.60
	2	3.416	4.519	32.289	
LPFF 40	1	3.309	4.725	42.792	42.01 ± 1.10
	2	3.434	4.850	41.235	
LPFS 100	1	3.189	ND	ND	ND
	2	3.385	ND	ND	ND
LPFA 100	1	3.590	ND	ND	ND
	2	3.615	ND	ND	ND
LPFC 100	1	3.375	5.265	56.000	56.60 ± 0.84
	2	3.392	5.332	57.193	
LPFF 100	1	3.359	ND	ND	ND
	2	3.391	ND	ND	ND

ภาคผนวก ฉ-2 การวิเคราะห์หาคณสมบัติทางกายภาพของปาร์ติเกิลบอร์ด ภายใต้เงื่อนไขการอัดร้อนที่ 4 MPa 2 นาที, 2 MPa 2 นาที, และ 1 MPa 2 นาที, 180 องศาเซลเซียส

ตารางภาคผนวก 6 ผลวิเคราะห์การพองตัวตามความหนา (Thickness Swelling)

ชนิดกาวที่ใช้อัดไม้	ตัวอย่าง	ความหนาก่อนแช่ (กรัม)	ความหนาลงแช่ (กรัม)	การพองตัวตามความหนา (%)	ค่าเฉลี่ย \pm SD
PF	1	3.438	3.910	13.729	12.89 \pm 1.32
	2	3.191	3.554	11.376	
	3	3.173	3.603	13.552	
LPFC 40	1	3.101	3.417	10.190	9.00 \pm 1.62
	2	3.186	3.414	7.156	
	3	3.128	3.430	9.655	
LPFF 40	1	3.713	4.328	16.563	16.47 \pm 0.08
	2	3.188	3.711	16.405	
	3	3.297	3.839	16.439	
LPFC 100	1	3.009	3.802	26.354	27.12 \pm 0.69
	2	3.082	3.935	27.677	
	3	3.250	4.138	27.323	
LPFF 100	1	3.229	4.236	31.186	30.94 \pm 0.54
	2	3.067	3.997	30.323	
	3	3.091	4.059	31.317	

ตารางภาคผนวก 10 ผลการวิเคราะห์ความสามารถในการดูดซับน้ำ (Water Absorption)

ชนิดกาวยา ใช้อัดไม้	ตัวอย่าง	น้ำหนักก่อนแช่ (กรัม)	น้ำหนักหลังแช่ (กรัม)	การดูดซับน้ำ (%)	ค่าเฉลี่ย ± SD
PF	1	7.9425	10.2001	28.4243	27.57 ± 2.08
	2	7.9979	10.0133	25.1991	
	3	7.9826	10.3047	29.0895	
LPFC 40	1	7.9638	9.4557	18.7335	20.13 ± 1.89
	2	7.9079	9.4401	19.3756	
	3	7.9552	9.7275	22.2785	
LPFF 40	1	8.2486	10.9991	33.3451	31.97 ± 1.26
	2	8.0903	10.5888	30.8827	
	3	8.0996	10.6650	31.6732	
LPFC 100	1	7.8328	10.6577	36.0650	34.57 ± 1.33
	2	8.2490	11.0128	33.5047	
	3	8.2080	11.0100	34.1374	
LPFF 100	1	8.0601	10.9845	36.2824	37.22 ± 0.81
	2	7.8552	10.8161	37.6935	
	3	7.8502	10.8091	37.6920	

ภาคผนวก ข การวิเคราะห์หาคุณสมบัติทางกลของปาร์ติเกิลบอร์ด

ภาคผนวก ข-1 การวิเคราะห์หาคุณสมบัติทางกายภาพของปาร์ติเกิลบอร์ด ภายใต้เงื่อนไขการอัดร้อน 1.4 MPa, 4 นาที, 180 องศาเซลเซียส

ตารางภาคผนวก 7 การวิเคราะห์หาความต้านทานแรงดัด (MOR) และมอดุลัสยืดหยุ่น (MOE)

ชนิดกาวที่ใช้อัด	ตัวอย่าง	MOR (MPa)	ค่าเฉลี่ย \pm SD	MOE (MPa)	ค่าเฉลี่ย \pm SD
ไม้	1	3.94		318	
	2	5.44	4.72 \pm 0.75	332	328.67 \pm 9.45
	3	4.77		336	
LPFS 40	1	6.39		536	
	2	5.78	5.49 \pm 1.07	487	508.00 \pm 25.24
	3	4.31		501	
LPFA 40	1	4.16		228	
	2	4.09	4.14 \pm 0.04	332	339.00 \pm 114.66
	3	4.17		457	
LPFC 40	1	6.51		555	
	2	6.11	6.41 \pm 0.27	570	555.67 \pm 14.01
	3	6.62		542	
LPFF 40	1	3.17		257	
	2	3.06	3.35 \pm 0.41	252	257.33 \pm 5.51
	3	3.82		263	
LPFS 100	1	2.29		198	
	2	0.75	1.84 \pm 0.95	113	148.67 \pm 44.12
	3	2.48		135	
LPFA 100	1	5.51		320	
	2	4.77	5.03 \pm 0.42	380	347.00 \pm 30.45
	3	4.81		341	

ตารางภาคผนวก 11 (ต่อ)

ชนิดกาบที่ใช้อัด ไม้	ตัวอย่าง	MOR (MPa)	ค่าเฉลี่ย \pm SD	MOE (MPa)	ค่าเฉลี่ย \pm SD
LPFC 100	1	4.90		334	
	2	6.19	5.01 \pm 1.12	520	418.33 \pm 94.20
	3	3.95		401	
LPFF 100	1	3.03		290	
	2	3.81	3.44 \pm 0.39	325	289.33 \pm 36.00
	3	3.47		253	

ภาคผนวก ข-2 การวิเคราะห์หาคุณสมบัติทางกายภาพของปาร์ติเกิลบอร์ด ที่ภายใต้เงื่อนไขการอัดร้อนที่ 4 MPa 2 นาที, 2 MPa 2 นาที, และ 1 MPa 2 นาที, 180 องศาเซลเซียส

ตารางภาคผนวก 8 การวิเคราะห์หาความต้านทานแรงดัด (MOR) และมอดุลัสยืดหยุ่น (MOE)

ชนิดกาวที่ใช้อัด ไม้	ตัวอย่าง	MOR (MPa)	ค่าเฉลี่ย \pm SD	MOE (MPa)	ค่าเฉลี่ย \pm SD
PF	1	17.4864		1601.13	
	2	18.6024	18.33 \pm 0.75	1546.04	1624.67
	3	18.9072		1726.84	\pm 92.67
LPFC 40	1	17.41		1800.52	
	2	18.39	18.37 \pm 0.95	1807.94	1810.81
	3	19.31		1823.96	\pm 11.98
LPFF 40	1	16.85		1006.51	
	2	14.29	15.40 \pm 1.31	1131.03	1068.56
	3	15.05		1068.15	\pm 62.26
LPFC 100	1	14.87		687.70	
	2	14.95	14.07 \pm 1.45	713.72	720.35
	3	12.39		759.61	\pm 36.41
LPFF 1000	1	12.81		430.33	
	2	12.15	12.76 \pm 0.58	416.62	467.10
	3	13.31		554.36	\pm 75.88

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	อรฤดี มาสวนจิก
วัน เดือน ปี เกิด	10 สิงหาคม 2537
สถานที่เกิด	กรุงเทพมหานคร
วุฒิการศึกษา	พ.ศ. 2560 วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ พ.ศ. 2565 วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต สาขาวิชาวัสดุศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ
ที่อยู่ปัจจุบัน	21/1 ม.4 ตำบลเขาสมอคอน อำเภอท่าม่วง จังหวัดลพบุรี 15180
ผลงานตีพิมพ์	Capability of producing lignin-based phenol formaldehyde adhesive for oil palm mesocarp fiber particleboard production with lignin extracted from industrial waste liquor from the kraft pulping process