

کاربرد نانوکریستال سلولز استیله شده در چسب بر پایه سویای اصلاح شده برای تخته لایه

چکیده

با هدف ارائه یک چسب بدون فرم‌آلدهید قابل رقابت با چسب‌های مورد استفاده در صنعت چوب، از آرد دانه سویا (SF) که ماده‌ای فراوان، دوستدار محیط‌زیست و تجدید پذیر است و با سدیم هیدروکسید (NaOH)، پلی‌اتیلن ایمین (PEI) و نانوکریستال سلولز (NCC) استیله شده در دو سطح ۱ و ۳ درصد وزنی SF/PEI به‌عنوان مواد اصلاح‌کننده SF، فرمول‌بندی‌های متفاوتی سنتز شدند. مواد اصلاح‌کننده چسب‌های سویا با هدف کاهش ضعف‌های سویا مانند مقاومت اتصال و مقاومت به آب پایین و بهبود ویژگی‌های چسب به کار می‌روند. ویژگی‌های فیزیکی چسب‌ها مانند میزان ماده جامد، pH، ژل تایم و ویسکوزیته، مطابق استاندارد اندازه‌گیری شدند. با فرمول‌بندی‌های سنتز شده، تخته لایه‌های راش (*Fagus orientalis*) ساخته شد و مقاومت به آب و مقاومت برشی نمونه‌ها در حالت تر و خشک مطابق استانداردهای مربوطه اندازه‌گیری و نتایج آن‌ها با نتایج تخته‌های فنول‌فرم‌آلدهید (PF) مقایسه شد. تغییرات ساختاری چسب‌ها با طیف‌سنجی FTIR بررسی شد. با بررسی NCC استیله شده، اصلاح گروه‌های هیدروکسیل و جایگزینی آن‌ها با گروه‌های استری با طیف‌سنجی FTIR تأیید، درجه استخلاف آن‌ها به روش تیتراسیون ۰/۳۴ و آنالیز X-Ray کاهش شاخص بلورینگی را پس از استیلاسیون نشان داد. با افزودن مواد اصلاح‌کننده به SF ماده جامد و ویسکوزیته افزایش یافت. تخته لایه‌های با فرمول SF/PEI/NaOH/NCC در دو سطح NCC استیله شده دارای مقاومت برشی و مقاومت به آب مشابه چسب PF بودند. نتایج FTIR نشان داد NaOH، SF را واسرشت و دسترسی به گروه‌های آمینی محصور در ساختار آن را بیشتر کرد. طیف SF/PEI/NaOH در مقایسه با SF/NaOH تغییر مکان‌های کوچکی را در پیک‌های جذبی نشان داد. طیف فرمول‌بندی SF/PEI/NaOH/NCC حاکی از حذف یا کاهش شدید آمین‌های نوع اول و دوم بود. با در نظر گرفتن گروه‌های عاملی آرد سویا و گروه‌های آمینی PEI که پتانسیل واکنش با گروه‌های عاملی هیدروکسیل و کربونیل NCC استیله شده را دارند، پیوندهای هیدروژنی بین اجزای چسب ایجاد شده است.

واژگان کلیدی: چسب طبیعی، آرد دانه سویا، تخته لایه، نانو کریستال سلولز.

فرناز اصلاح^{۱*}
 مهدی جنوبی^۲
 مهدی فائزی پور^۳
 علی اکبر عنایتی^۴
 مریم افشار پور^۵

^۱ دانشجوی دکتری گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشگاه تهران، کرج، ایران

^۲ استادیار گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشگاه تهران، کرج، ایران

^۳ استاد گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشگاه تهران، کرج، ایران

^۴ استاد گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشگاه تهران، کرج، ایران

^۵ استادیار گروه شیمی معدنی، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، تهران، ایران

مسئول مکاتبات:

farnaz.eslah@gmail.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۰۳/۰۸

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۰۵/۲۵

رزین‌هایی هستند که در صنایع چندسازه‌های چوبی مورد استفاده قرار می‌گیرند. استفاده از این چسب‌ها به دلیل مشکلات ناشی از انتشار گاز فرم‌آلدهید، داشتن مواد

مقدمه

چسب‌های دارای فرم‌آلدهید مانند رزین‌های اوره فرم آلدهید، ملامین فرم‌آلدهید و فنول فرم‌آلدهید متداول‌ترین

چوبی می‌شوند [۸]. در سال‌های اخیر ظهور فناوری نانو فرصت‌های تازه‌ای را برای عرصه علم و صنعت به ارمغان آورده است تا بتوان فرآورده‌های جدیدی با کیفیت و عملکرد بالا تولید کرد. سلولز فراوان‌ترین پلیمر آلی موجود در بیوسفر و بخش اصلی تشکیل‌دهنده چوب است. در نانو کریستال سلولز^۲ (NCC) بر پایه چوب، قسمت‌های کریستالین حدود ۱۰-۳ nm قطر و ۱۰۰-۳۰۰ nm طول دارند [۹]. مدول الاستیسیته نانو الیاف سلولز بین ۱۵۰-۱۳۰ GPa است [۱۰]. همین خصوصیت مقاومتی بالا امکان استفاده از آن‌ها به جای پرکننده‌های ساخت بشر مانند الیاف شیشه و کربن و ... را در ساخت زیست چندسازه‌ها فراهم می‌کند [۱۰]. از دیگر ویژگی‌های جالب قابل توجه نانوکریستال‌های سلولز می‌توان به داشتن دانسیته کم (حدود $1/5 \text{ g/cm}^3$) در مقایسه با پرکننده‌های معدنی و دارا بودن سطح ویژه بالا ($150 \text{ m}^2/\text{g}$) اشاره کرد [۱۱]. همچنین، NCC ها فراوان و تجدید شنی هستند و در ترکیب با ماتریس‌های مختلف مانند نشاسته [۱۲]، پلی وینیل استات [۱۱]، سویا [۸] و دیگر رزین‌های طبیعی و مصنوعی خواص تقویت‌کنندگی قابل‌توجهی را از خود نشان می‌دهند. حضور گروه‌های هیدروکسیل در نانو سلولزها سبب افزایش آبدوستی آن‌ها و در نتیجه موجب افزایش آبدوستی ماتریس پلی‌مر موردنظر که به آن افزوده می‌شوند (در مورد این بررسی، ماتریس چسب سویا)، می‌شود. بدین منظور روش‌های مختلف شیمیایی برای اصلاح و تغییر آن‌ها پیشنهاد شده است. در میان روش‌های مختلف، استیلاسیون گروه‌های هیدروکسیل، یکی از روش‌های مناسب اصلاح شیمیایی بوده که در آن، گروه‌های هیدروکسیل با گروه‌های کمتر آبدوست استیل جایگزین می‌شوند [۱۳]. در این تحقیق با استفاده از آرد دانه سویا، سدیم هیدروکسید (به‌عنوان عامل واسرشت‌کننده^۳)، پلی‌اتیلن ایمین (به‌عنوان عامل اتصال‌دهنده عرضی) و نانو کریستال سلولز استیل شده (به‌عنوان عامل تقویت‌کننده ماتریس این چسب)، فرمول‌بندی‌های جدیدی از این چسب دوستدار محیط‌زیست ارائه شده است. با توجه به این نکته که بخش

آلی فرار^۱ (VOCs) و وابستگی ترکیبات تشکیل‌دهنده آن‌ها به منابع نفت خام باعث افزایش نگرانی‌های زیست‌محیطی شده و در نتیجه تلاش‌های زیادی در جهت رفع این مشکلات صورت می‌گیرد [۱]. در قرن ۲۱، توجه ویژه‌ای به تولید چسب‌های طبیعی حاصل از منابع تجدیدشده گیاهی و دوستدار محیط‌زیست معطوف گشته است [۲]. پروتئین دانه سویا یکی از مهم‌ترین شکل‌های پروتئین طبیعی است چراکه میزان تولید آن زیاد، زیست‌تخریب‌پذیر و نیز به مقدار فراوان در دسترس است [۳]. چسب‌های چوب بر پایه آرد دانه سویا دارای مزایایی مانند قیمت پایین آرد دانه سویا نسبت به سایر چسب‌های طبیعی مانند کازئین و آلبومین و نیز چسب‌های مصنوعی مانند فنول‌فرم‌آلدهید، سهولت حمل‌ونقل ماده اصلی تشکیل‌دهنده آن‌ها یعنی سویا (با توجه به جامد و بی‌خطر بودن انتقال این ماده)، نیاز به دمای نسبتاً پایین در پرس گرم و ... می‌باشند [۲، ۴]؛ اما عملکرد ضعیف این چسب‌ها به‌عنوان ماده اتصال‌دهنده، مانند مقاومت اتصال پایین، مقاومت به آب پایین و ویسکوزیته بالا، کاربرد آن‌ها را به‌عنوان چسب چوب و تولید فرآورده‌های مرکب چوبی چوب پایه دچار محدودیت می‌کند [۴]. در پاره‌ای از موارد تلاش‌های محققان برای بهبود خواص و عملکرد این چسب‌ها موفقیت‌آمیز بوده است، مانند ساخت نانوکامپوزیت‌های پروتئین سویا با استفاده از نانوکریستال کلسیم کربنات برای استفاده به‌عنوان چسب چوب با الگوبرداری زیستی از مواد چسبناک پای مارمولک [۵] و اصلاح چسب بر پایه سویا با اوره و گوانیدین هیدروکلراید [۶]. در برخی از موارد نیز فرمول‌بندی‌های اصلاح‌شده قابل‌رقابت با رزین‌های مصنوعی متداول در صنعت چوب نبودند [۷]. در بررسی‌های صورت گرفته تاکنون، کاربرد چسب‌های بر پایه سویا در گونه‌های سوزنی‌برگ به‌وفور مورد مطالعه قرار گرفته است [۴، ۵، ۶، ۷]؛ اما در مورد گونه‌های پهن‌برگ هنوز مطالعه‌ای صورت نگرفته است. در صنایع فرآورده‌های لایه‌ای چوب، برای اتصال لایه‌ها از مخلوط چسب و موادی به نام تقویت‌کننده (اکستندر) استفاده می‌شود. این مواد منشأ آلی یا معدنی دارند و باعث بهبود تقویت و بهبود خواص چسبندگی چسب و ایجاد اتصال بهتر با لایه‌های

¹ Volatile organic compounds

² Nanocrystalline cellulose

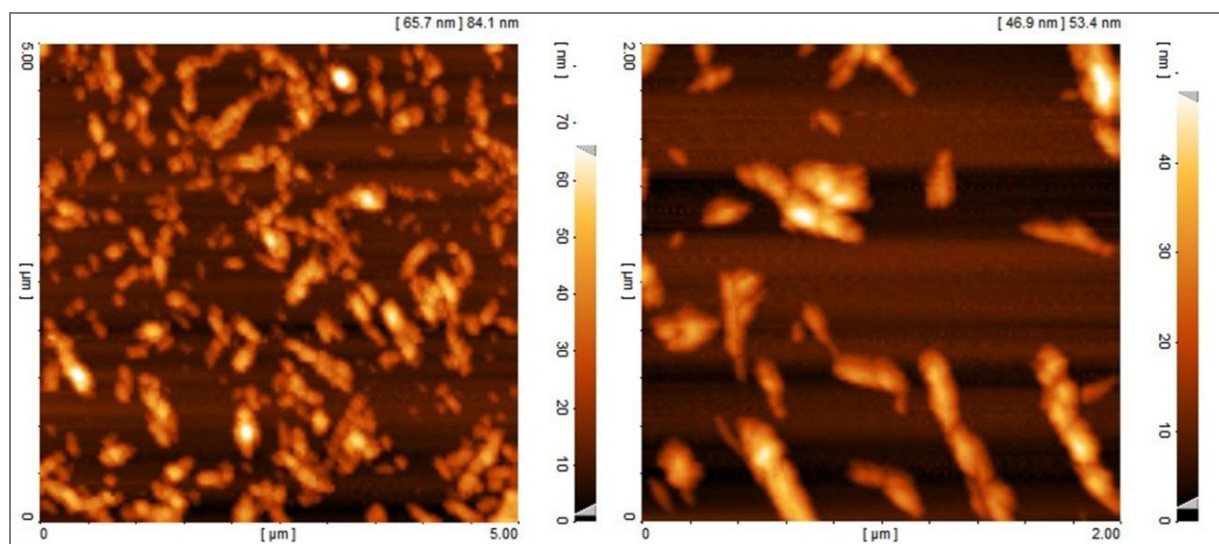
³ Denaturing agent

محلول آبی ۵۰ درصدی پلی اتیلن ایمین (PEI) با وزن مولکولی ۷۵۰۰۰۰ از شرکت سیگما آلد ریچ آمریکا خریداری شدند. نانو کریستال سلولز (NCC) به روش هیدرولیز اسیدی لینتر پنبه تهیه شد. مکانیسم هیدرولیز اسیدی بر پایه سه مرحله زیر انجام شد. اولین گام، اختلاط ماده خام با آب دیونیزه (یون زدوده) بود. سپس، سوسپانسیون در دمای مشخصی (در حدود ۷۰ درجه سانتی گراد) با اسید به مدت ۳۰ دقیقه مخلوط و پس از آن به وسیله سانتریفیوژهای متوالی شستشو داده شد. مرحله سانتریفیوژ تا زمان کدر شدن مایع رویی (pH در حدود ۵) ادامه یافت. سپس مایع رویی، جمع آوری شده و با استفاده از کیسه های دیالیز تا حصول pH ثابت، خنثی (به مدت تقریباً ۵ روز) شد [۱۴]. در شکل ۱، تصویر میکروسکوپی AFM نانو کریستال های تولید شده مشاهده می شود.

عمده این فرمول بندی ها از آرد دانه سویا که ماده ای به نسبت ارزان قیمت است، تشکیل شده است و مواد اصلاح کننده مورد اشاره با درصد های پایینی به آن اضافه می شوند، می توان عنوان داشت که استفاده از این نوع چسب در صنعت چوب توجه اقتصادی دارد. با این وجود لازم است با مشخص نمودن نسبت دقیق اجزای تشکیل دهنده این نوع چسب و با توجه به امکانات موجود در ایران، با هدف تولید مقرون به صرفه این چسب در مقیاس صنعتی، بررسی های دقیقی در تحقیقات دیگری صورت گیرد.

مواد و روش ها

آرد دانه سویا (SF) با میزان رطوبت ۰.۸٪ و میزان پروتئین ۶۴٪ از شرکت فراز به طعم (تاپ سوی)، سدیم هیدروکسید (NaOH) شرکت مرک آلمان تهیه شد،



شکل ۱- تصویر میکروسکوپی AFM نانو ذرات کریستال سلولز

بالن منتقل شد و ابتدا ۴۰ میلی لیتر استیک اسید و ۵۰ میلی لیتر استیک آنیدرید در یک مرحله به آن ها اضافه شد و سپس پیریدین به عنوان کاتالیزور به میزان پنج درصد وزنی نانو کریستال به مخلوط حاصل افزوده شد [۱۵]. سوسپانسیون حاصل توسط همزن مغناطیسی در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد و به مدت ۳ ساعت به هم زده شد. پس از انجام واکنش در مدت زمان تعیین شده،

جهت استیلانسیون نانو کریستال سلولز از روش اصلاح شده ذیل استفاده شد [۱۵]: به منظور حذف آب پیش از انجام استیلانسیون ۵۰ گرم از سوسپانسیون نانو کریستال سلولز با درصد خشکی (۱/۲٪) با ۱۰۰ میلی لیتر اسید استیک به هم زده شد و پس از ۱۰ دقیقه هم زدن آرام، نانو کریستال با استفاده از سانتریفیوژ از محلول استیک اسید جداسازی شد. نانو کریستال باقی مانده به

میلی لیتر اتانول ۷۵٪ در یک ظرف شیشه‌ای قرار گرفت. برای تورم هر چه بهتر نانوکریستال‌ها، ظرف شیشه‌ای در دمای ۶۰-۵۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۳۰ دقیقه گرم شد. سپس ۴۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۵ نرمال سدیم هیدروکسید به نمونه اضافه شد و در دمای ۶۰-۵۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۱۵ دقیقه به هم زده شد. سپس ظرف نمونه به مدت ۴۸ ساعت در دمای اتاق نگهداری شد و پس از آن سدیم هیدروکسید مازاد توسط کلریدریک اسید ۰/۵ نرمال با استفاده از معرف فنول فتالین سنجیده شد. این آزمون یک بار نیز با استفاده از نانوکریستال‌های سلولزی استیله نشده انجام شد (نمونه بلانک). به‌طور کلی، در این آزمون گروه استیل ایجادشده بر روی نانوکریستال‌های سلولز در اثر واکنش با سود (به‌صورت یک‌به‌یک) هیدرولیز می‌شود و باقی‌مانده سدیم هیدروکسید اضافه‌شده با کلریدریک اسید سنجش می‌شود. درصد گروه‌های استیل و درجه استخلاف نانوکریستال‌های اصلاح‌شده با استفاده از روابط زیر محاسبه شد:

$$\% \text{Acetyl} = \frac{[(A-B)-(C-D) \times 2.15]}{W} \quad (3)$$

$$DS = \frac{(3.86 \times \% \text{Acetyl})}{(102.4 - \% \text{Acetyl})} \quad (4)$$

در این روابط، A حجم سدیم هیدروکسید مصرف‌شده (ml) در آزمون با نمونه استیله شده، B حجم سدیم هیدروکسید مصرف‌شده (ml) در آزمون بدون نمونه استیله شده، C حجم کلریدریک اسید مصرف‌شده (ml) در آزمون با نمونه استیله شده، D حجم کلریدریک اسید مصرف‌شده (ml) در آزمون بدون نمونه استیله شده و W وزن نمونه نانوکریستال سلولز (g) است. به‌منظور بررسی تغییرات گروه‌های عاملی موجود در نانوکریستال‌های سلولز، از طیف‌سنجی مادون قرمز استفاده شد. بدین منظور طیف FTIR نمونه‌ها قبل و بعد از تیمار شیمیایی در محدوده $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ با استفاده از طیف‌سنج زیر قرمز Perkin Elmer FTIR مدل RXI Spectrometer تهیه شدند.

فرمول‌بندی‌های مختلف چسب به شرح زیر سنتز

سوسپانسیون حاصل تا رسیدن به دمای اتاق خنک شد و سپس توسط دستگاه سانتی‌فیوژ به‌منظور خارج ساختن محصولات جانبی حاصل از واکنش شیمیایی و اسید باقی‌مانده با آب مقطر جایگزین شد و سوسپانسیون حاصل جهت مطالعات بعدی در داخل یخچال نگهداری شد. بررسی ساختار بلورینگی و درجه بلورینگی نانوکریستال‌های سلولز قبل و بعد از استیلاسیون، با دستگاه پراش‌سنج XRD مدل Hitachi S-4160 Japan انجام گرفت. اسکن حاصل از دستگاه در محدوده 2θ از ۱۰ تا ۴۰ درجه ثبت شد و برای تعیین درصد بلورینگی سلولز موجود در نانوکریستال از رابطه ارائه‌شده توسط Segal و همکاران (۱۹۵۹) استفاده شد [۱۶].

$$X_{Cr} (\%) = \frac{I_{200} - I_{am}}{I_{200}} * 100 \quad (1)$$

که در آن X_{Cr} درجه بلورینگی، I_{200} حداکثر شدت پراش مرتبط با سطح نواحی کریستالین سلولز با شاخص‌های میلر ۲۰۰ است که در ناحیه $2\theta = 22-24^\circ$ ثبت می‌شود و I_{am} شدت پراش مربوط به ناحیه‌های آمورف سلولز با شاخص‌های میلر است که در ناحیه $2\theta = 18/7^\circ$ ثبت می‌شود. برای بررسی اثر تیمار شیمیایی بر ابعاد ضخامت نانوکریستال‌های سلولز، ضخامت آن‌ها با استفاده از رابطه معروف به رابطه شریر^۱ محاسبه شد [۱۷].

$$D_{hkl} = \frac{I_{200} - I_{am}}{B_{hkl} \cos\theta} \quad (2)$$

که در آن D_{hkl} اندازه کریستال در جهت عمود بر سطح شبکه بلورین (برحسب نانومتر)، k ثابت ضریب شکل (۰/۹۴)، لاندا طول موج اشعه X (۰/۱۵۴۲ نانومتر)، B_{hkl} پهنای (پهنای پیک در نصف ارتفاع پیک حداکثر)^۲ پیک پراش (برحسب گرادیان) و θ زاویه براگ^۳ است. درجه استخلاف در نانوکریستال‌های تیمار شده با روش تیتراسیون معکوس تعیین شد [۱۵]. بدین منظور یک نمونه سوسپانسیون حاوی ۱۰۰ میلی‌گرم از نانوکریستال‌های سلولزی تیمار شده با استفاده از استون و با سانتی‌فیوژ تا حد امکان تغلیظ شد و سپس همراه با ۴۰

^۱ Scherrer

^۲ Full width at half maximum (FWHM)

^۳ Bragg angle

نتایج و بحث

ژل تایم و pH فرمول بندی های چسب

جدول یک، pH و ژل تایم چسب های سنتز شده را نشان می دهد.

جدول ۱- مقادیر pH و ژل تایم فرمول بندی های چسب سنتز شده

| فرمول بندی | pH | Gel Time (min) |
|------------|-------|----------------|
| A | ۱۰/۳۶ | ۳۰/۲ |
| B | ۱۰/۵۳ | ۲۶/۶ |
| C | ۱۰/۲۸ | ۲۵/۷ |
| D | ۱۰/۳۲ | ۲۵/۶ |

محدوده 1180 cm^{-1} نشان دهنده ایجاد گروه های استیلته شده در نانوکریستال های اصلاح شده است. عدم وجود پیک جذبی در ناحیه 1700 cm^{-1} (مربوط به گروه های کربوکسیل)، نشان دهنده این است که NCC استیلته شده فاقد استیک اسید به عنوان فرآورده جانبی است [۲۰، ۲۳].
درجه استخلاف گروه های استیل نانو کریستال های سلولزی اصلاح شده با استفاده از روش تیتراسیون معکوس ۰/۳۴ تعیین شد که بیانگر انجام موفقیت آمیز استیلاسیون است. مقدار درصد وزنی استیل ایجاد شده در NCC اصلاح شده مطابق فرمول، ۷/۵۵ درصد محاسبه شد.

بررسی ساختار بلورینگی و درجه بلورینگی نانو

کریستال های سلولز قبل و بعد از استیلاسیون

بر اساس روش سگال، پیک موجود در ناحیه ۲۵، حدوداً برابر با ۱۸ درجه، نشان دهنده مناطق آمورف و پیک موجود در ناحیه ۲۵، حدوداً برابر با ۲۲-۲۴ درجه، نشان دهنده مناطق بلورین سلولز هستند. نتایج حاصل از بررسی ساختار بلورینگی NCC بکر و استیلته شده در شکل ۳ نشان داده شده است. مشاهده می شود که شدت پیک ها در NCC استیلته شده و بکر متفاوت است و در هر پیک شاخص نیز اندکی تغییر مکان مشاهده می شود. در اثر استیلاسیون، پیک $22/08$ به ناحیه $22/27$ تغییر مکان داده و پهنای پیک در ناحیه 2θ نیز افزایش یافته است. این موضوع در اثر کاهش اندازه کریستال های سلولز در اثر

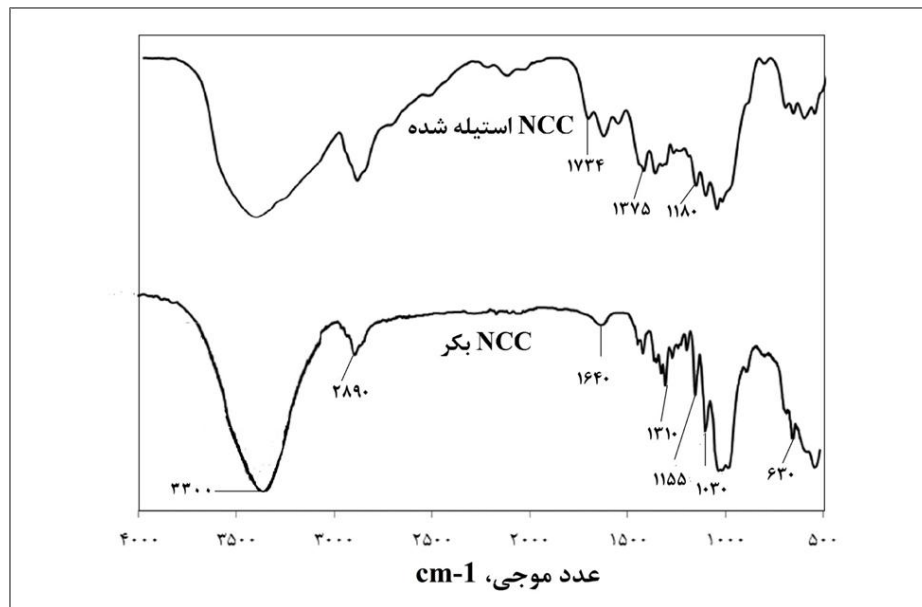
واریانس (ANOVA) در سطح ۱٪ و گروه بندی میانگین ها با آزمون دانکن انجام شد. جهت مقایسه بهتر سه نوع چسب سنتز شده و بررسی تغییرات آن ها، طیف سنجی FTIR مورد استفاده قرار گرفت.

بررسی تغییرات گروه های عاملی نانوکریستال سلولز قبل و بعد از استیلاسیون با طیف سنجی FTIR

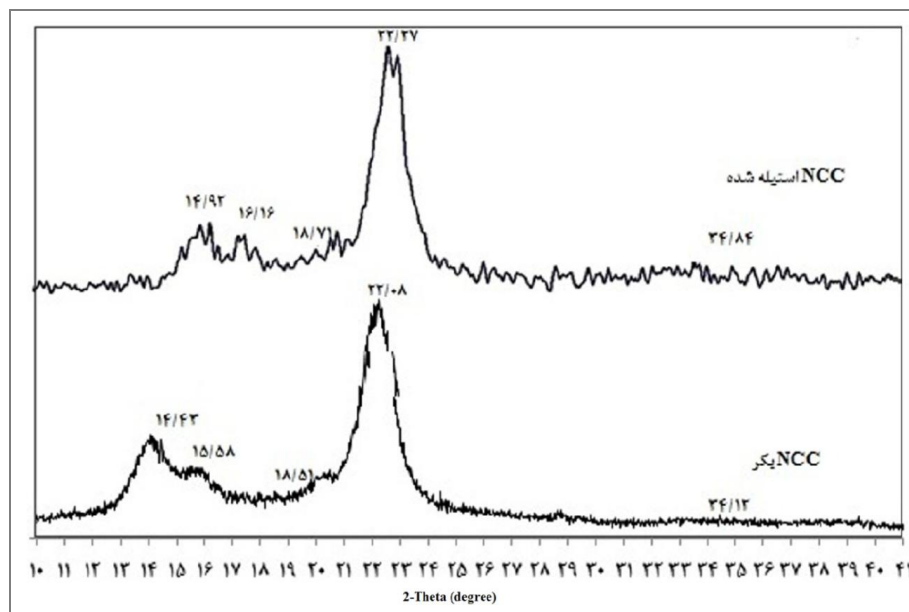
شکل ۲ طیف های FTIR نمونه NCC بکر و استیلته شده را نشان می دهد. پیک های در محدوده 3260 cm^{-1} و 3300 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه های هیدروکسیل آزاد و پیک 2890 cm^{-1} مربوط به کشش در گروه های C-H مولکول سلولز است [۲۰]. پیک موجود در محدوده 1640 cm^{-1} مربوط به آب جذب شده توسط بخش های بلورین سلولز است [۲۱]. پیک های جذب شده در ناحیه 1155 cm^{-1} و 630 cm^{-1} به ترتیب مربوط به کشش غیرمتقارن C-O-C و گروه های هیدروکسیل الکلی هستند. پیک های محدوده $1340-1310 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاشات خمشی C-H و C-O حلقه های آروماتیک در پلی ساکاریدها هستند [۲۱].
کشش C-O و O-H در محدوده $1030-1000 \text{ cm}^{-1}$ مشاهده شد [۲۰، ۲۲]. گروه های عاملی مورد اشاره در سطور فوق در هر دو نمونه NCC بکر و استیلته شده وجود دارند. با توجه به شکل ۲، طیفی در محدوده 1730 cm^{-1} (کشش مربوط به C=O گروه کربونیل در اتصالات استری) در NCC بکر مشاهده نشد. در طیف مربوط به NCC استیلته شده، وجود این پیک کاملاً مشهود است. کشش مربوط به گروه های کربونیل C=O در ناحیه 1734 cm^{-1} و گروه های متیل -(C=O)-CH_3 پیوند یافته در ناحیه 1375 cm^{-1} و کشش مربوط به گروه های استیل C-O در

[۲۴]. اندازه نانوکریستال در جهت عمود بر سطح شبکه بلورین نیز در نانوکریستال‌های بکر ۵/۶ نانومتر بود و در نانوکریستال‌های استیله شده به ۳/۵۳ نانومتر کاهش یافت.

تیمار شیمیایی است [۱۶]. با استفاده از رابطه دو، درجه بلورینگی NCC بکر (۰/۸۶) و برای NCC استیله شده (۰/۸۳) محاسبه شد. این کاهش به سبب جایگزینی گروه‌های هیدروکسیل با گروه‌های استیل است که منجر به شکست پیوندهای هیدروژنی درونی سلولز می‌گردد



شکل ۲- طیف‌سنجی FTIR نمونه‌های NCC بکر و استیله شده



شکل ۳- آنالیز اشعه ایکس NCC بکر و NCC استیله شده

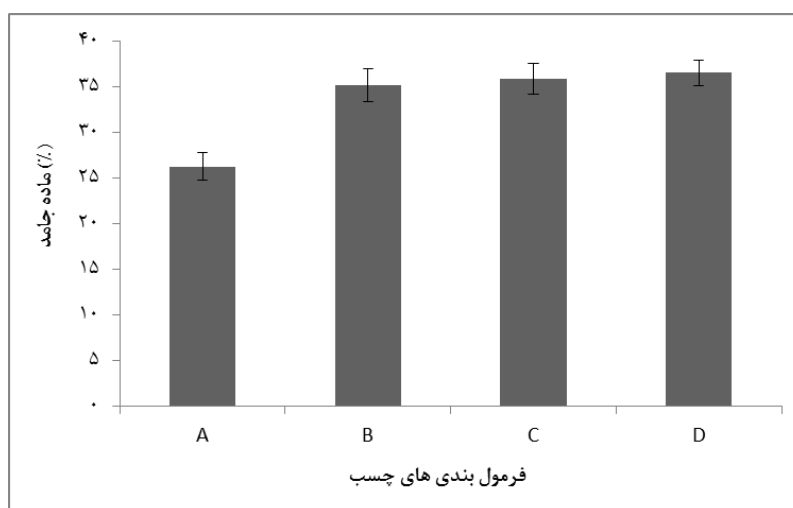
جدول ۲- نتایج حاصل از آنالیز اشعه ایکس نانوکریستال‌های مورد بررسی

| نوع ذرات | 2θ (درجه) | FWHM (گرادیان) | Dkhl (نانومتر) | درجه بلورینگی (روش سگال) |
|------------------------------------|---------------------|-------------------|-------------------|-----------------------------|
| نانوکریستال‌های سلولزی بکر | ۲۲/۰۸ | ۰/۰۲۶۳۴ | ۵/۶ | ۰/۸۶ |
| نانوکریستال‌های سلولزی استیلته شده | ۲۲/۲۷ | ۰/۰۴۱۸۶ | ۳/۵۳ | ۰/۸۳ |

میزان ماده جامد فرمول‌بندی‌های چسب

شکل ۴ میزان ماده جامد فرمول‌بندی‌های مختلف چسب را نشان می‌دهد. با توجه به اینکه چسب‌های پروتئین سویا، بر پایه آب هستند، اگر میزان ماده جامد تشکیل‌دهنده چسب کم‌تر از ۳۰٪ باشد، در طول فرآیند پرس گرم آب بیشتری از کامپوزیت خارج شده و در نهایت منجر به کاهش مقاومت کامپوزیت خواهد شد [۲۵].

میزان ماده جامد مناسب برای چسب‌های بر پایه سویا در دامنه ۳۲٪ تا ۳۶٪ است [۲۵]. میزان ماده جامد فرمول‌بندی‌های چسب در دامنه ۲۶/۳٪ تا ۳۶/۶٪ قرار داشت. واضح است که با تیمار شیمیایی SF و افزودن مواد اصلاح‌کننده به آن، میزان ماده جامد فرمول‌بندی‌های چسب افزایش می‌یابد.



شکل ۴- میزان ماده جامد فرمول‌بندی‌های مختلف چسب

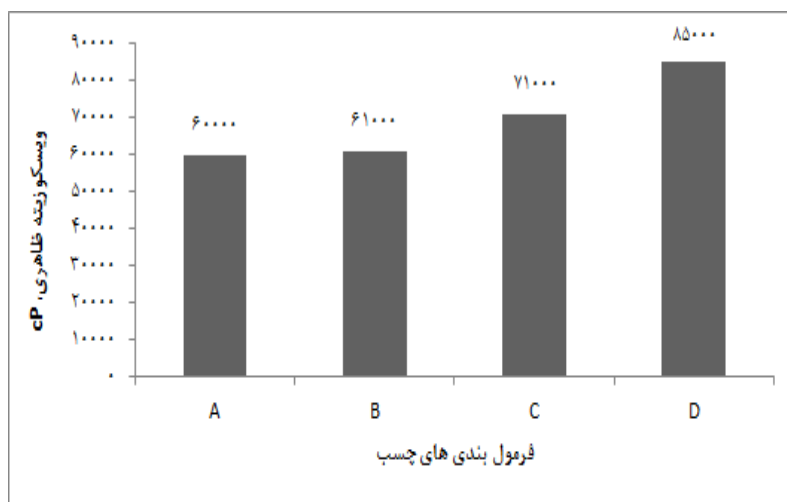
ویسکوزیته ظاهری فرمول‌بندی‌های چسب

شکل ۵ ویسکوزیته ظاهری فرمول‌بندی‌های مختلف چسب را نشان می‌دهد. ویسکوزیته چسب SF/NaOH ۶۰۰۰۰ سانتی‌پواز بود. به‌طور کلی NaOH به‌عنوان عامل واسرشت‌کننده، موجب افزایش ویسکوزیته می‌گردد [۸]. ویسکوزیته فرمول‌بندی SF/PEI/NaOH نیز به ۶۳۰۰۰ سانتی‌پواز رسید. این امر به علت افزایش گره خوردگی درون مولکولی پروتئین پس از واسرشت شدن توسط NaOH و نیز برهم‌کنش بین جزء SF و PEI است [۸، ۲۵].

ویسکوزیته چسب‌های با فرمول‌بندی SF/PEI/NCC/NaOH به ترتیب ۷۱۰۰۰ و ۸۵۰۰۰ سانتی‌پواز بود (نسبت وزنی NCC به SF/PEI به ترتیب ۱٪ و ۳٪ انتخاب شد). ویسکوزیته این فرمول‌ها نسبت به فرمول‌بندی SF/NaOH به ترتیب ۱۵٪ و ۳۵٪ افزایش یافت. با توزیع و پراکنش مناسب NCC در ماتریس چسب، پیوندهای هیدروژنی بین SF و NCC، گره‌خوردگی‌های درون‌مولکولی را افزایش می‌دهد [۶] (در تفسیر طیف‌های FTIR فرمول‌بندی‌های چسب در بخش‌های بعدی این

این فرمول‌بندی‌ها افزایش می‌یابد [۸،۲۵]. ضمن اینکه افزایش ویسکوزیته تحت تأثیر افزایش میزان ماده چسب نیز است.

مقاله، این موضوع مورد بررسی قرار گرفت. افزون بر این، پس از افزودن NaOH و واسرشت شدن SF، زنجیره باز شده مولکول‌های پلیمری پروتئین، گره خوردگی بین مولکولی پروتئین را افزایش داده و در نتیجه ویسکوزیته



شکل ۵- ویسکوزیته ظاهری فرمول‌بندی‌های چسب

رزین PF قابل‌مقایسه بود. همچنین بالاترین میزان مقاومت برشی تر، در نمونه‌های آزمون‌ی ساخته شده با فرمول‌بندی D مشاهده شد (۰/۵۴ مگا پاسکال). می‌توان بیان داشت که نمونه‌های تخته لایه ساخته شده با چسب‌های سویای اصلاح شده فرمول‌بندی‌های C و D قابل‌مقایسه با نمونه‌های شاهد بوده و حتی در مواردی نیز تخته‌هایی با مقاومت برشی بالاتر از تخته‌های ساخته شده با چسب PF را ارائه دادند.

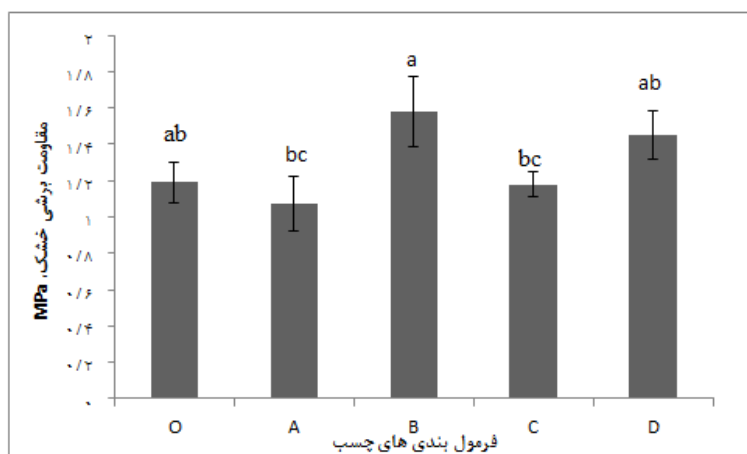
مقاومت به آب تخته‌های آزمون‌ی

جدول ۳ مقاومت به آب نمونه‌های تخته لایه ساخته شده با فرمول‌بندی‌های بر پایه SF و نمونه‌های شاهد ساخته شده با PF را نشان می‌دهد. ستون‌های جدول، تعداد نمونه‌های متورق شده را پس از هر دوره خیس‌اندن/خشکاندن نشان می‌دهند. در نمونه‌های ساخته شده با فرمول‌بندی SF/NaOH، پس از اولین دوره خیس‌اندن/خشکاندن، ۵ نمونه از ۱۰ نمونه آزمون‌ی و هر ۱۰ نمونه، پس از سومین دوره خیس‌اندن/خشکاندن متورق شدند.

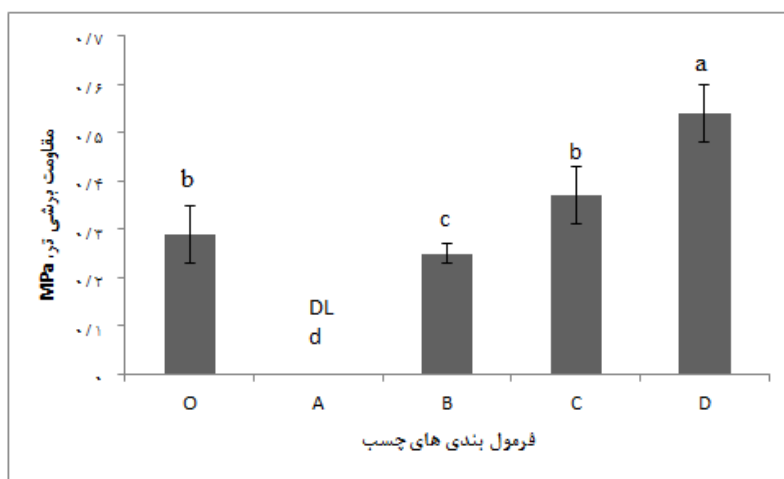
مقاومت برشی نمونه‌های تخته لایه آزمون‌ی در حالت خشک و تر

مقاومت برشی نمونه‌های تخته لایه آزمون‌ی در حالت خشک و تر در شکل‌های ۶ و ۷ نشان داده شده است. نتایج تجزیه واریانس حاکی از این بود که اثر نوع فرمول‌بندی چسب بر مقاومت برشی (در حالت تر و خشک) تخته‌های آزمون‌ی در سطح ۱٪ معنی‌دار است. نمونه‌های آزمون‌ی ساخته شده با فرمول‌بندی SF/NaOH، پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در آب، متورق^۱ شدند. در تخته‌های آزمون‌ی ساخته شده با فرمول‌بندی SF/PEI/NaOH میزان مقاومت برشی در حالت خشک و تر به میزان قابل‌توجهی افزایش یافت. مقاومت برشی خشک نمونه‌های آزمون‌ی ساخته شده با فرمول‌بندی‌های SF/PEI/NCC /NaOH با نمونه‌های شاهد ساخته شده با

^۱ استاندارد ANSI/HPVA HP-1، متورق شدن (Delamination) تخته لایه را این‌گونه تعریف می‌کند: هر گونه منفذ ممتد بین دو لایه که بلندتر از ۲ اینچ (۵/۸ سانتی‌متر) و عمیق‌تر از ۰/۲۵ اینچ (۰/۶۳۵ سانتی‌متر) و عریض‌تر از ۰/۰۳ اینچ (۰/۰۰۷ سانتی‌متر) باشد [۱۹].



شکل ۶- مقاومت برشی (در حالت خشک) نمونه‌های تخته لایه



شکل ۷- مقاومت برشی (در حالت تر) نمونه‌های تخته لایه با فرمول‌بندی‌های مختلف چسب (Delaminated) DL: نشان‌دهنده نمونه‌های متورق شده است.

جدول ۳- مقاومت به آب تخته‌های آزمونی ساخته‌شده با فرمول‌بندی‌های مختلف چسب

| فرمول‌بندی‌های چسب | دوره اول | دوره دوم | دوره سوم | رد/قبول |
|--------------------|----------|----------|----------|---------|
| O | ۰ | ۰ | ۱ | قبول |
| A | ۵ | ۶ | ۱۰ | رد |
| B | ۱ | ۴ | ۵ | رد |
| C | ۰ | ۰ | ۱ | قبول |
| D | ۰ | ۰ | ۰ | قبول |

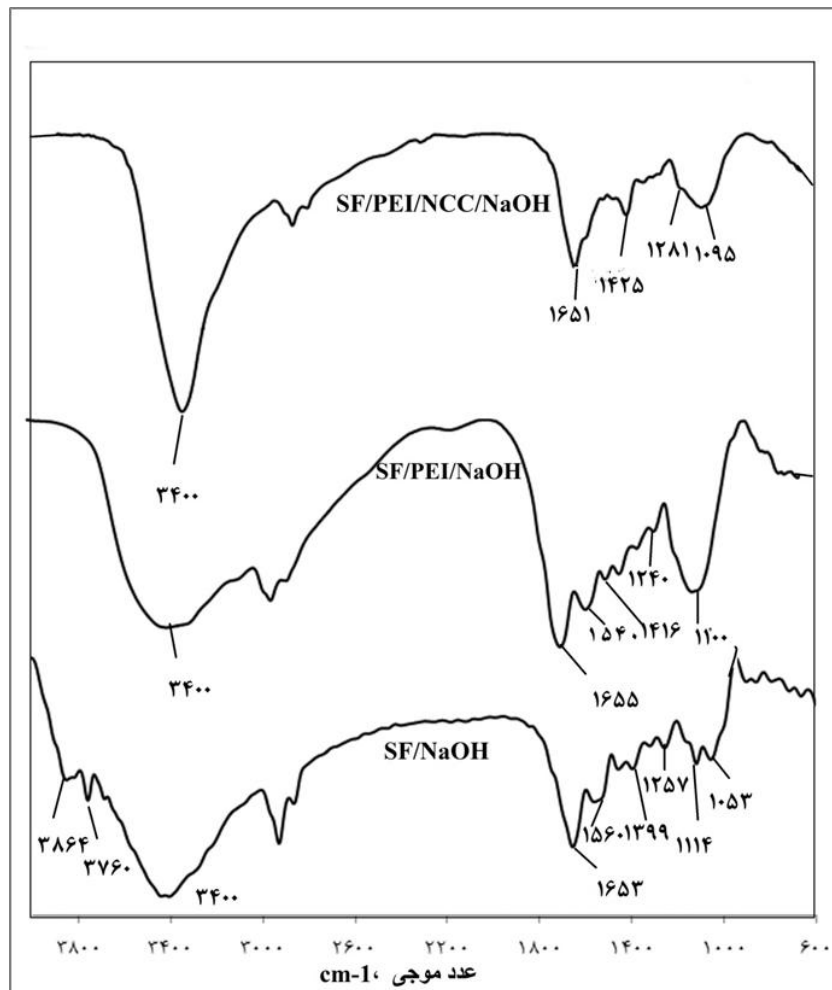
جذب‌شده در محدوده 1653 و 1560 cm^{-1} به ترتیب مربوط به باندهای ارتعاشی آمید نوع I و II می‌باشند. باندهای ارتعاشی مربوط به آمید نوع III در محدوده cm^{-1} 1260 قرار گرفتند. پیک‌های جذب‌شده در ناحیه 1053 و 1114 cm^{-1} مربوط به باندهای C-N کششی آمین‌های آلیفاتیک است [۲۶]. پیک جذبی ناحیه 2920 cm^{-1} نشان‌دهنده مخلوطی از ارتعاشات کششی N-H و C-H آمید نوع یک است [۲۹]. پیک‌های جذبی مربوط به گروه‌های آزاد O-H و N-H در محدوده 3760 و 3864 cm^{-1} مشاهده شدند. این امر نشان می‌دهد که NaOH، SF را واسرشت کرده و ساختار مارپیچی دوم پروتئین باز شده است [۳۰]؛ بنابراین دسترسی به گروه‌های آمینی محصور در ساختار پروتئین سویا بیشتر شده است و پتانسیل بالایی برای ایجاد اتصالات هیدروژنی درون مولکولی بین گروه‌های هیدروکسیل، آمین و مابین گروه‌های هیدروکسیل و آمین وجود دارد [۳۱]. پیک هم‌جوار مشاهده‌شده در محدوده 3400 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی N-H آمین نوع اول می‌باشند [۲۷]. فرمول‌بندی SF/PEI/NaOH در مقایسه با فرمول‌بندی SF/NaOH فاقد پیک‌های جذبی مربوط به گروه‌های آزاد O-H و N-H در محدوده 3760 و 3864 cm^{-1} است. پیک جذبی در محدوده 1654 cm^{-1} مربوط به باندهای ارتعاشی آمید نوع I و پیک جذب‌شده در ناحیه 1100 cm^{-1} مربوط به باندهای C-N کششی آمین‌های آلیفاتیک بلندتر شده است. پیک‌های محدوده $800-600$ cm^{-1} مربوط به ارتعاشات تکانی N-H خارج از صفحه (آمین‌های اولیه و ثانویه) هستند [۲۷]. در نمونه SF/PEI/NaOH نسبت به نمونه SF/NaOH شدت این پیک‌ها کمتر شده است. دو پیک هم‌جوار مشاهده‌شده در محدوده 3400 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی N-H آمین نوع اول در نمونه SF/NaOH وجود دارد اما در نمونه SF/PEI/NaOH در محدوده 3400 cm^{-1} تنها یک پیک دیده شد که نشان‌دهنده کاهش میزان آمین نوع اول و تبدیل به آمین نوع دوم (که واکنش‌پذیری کمتری دارد) در این نمونه است [۲۷].

در نمونه‌های آزمونی ساخته‌شده با فرمول‌بندی SF/PEI/NaOH مقاومت به آب تخته‌ها نسبت به موارد فوق‌الذکر بهبود یافت. چراکه تعداد نمونه‌های متورق شده پس از سه دوره خیساندن/خشکاندن، از ۱۰ نمونه به پنج نمونه کاهش یافت. در تخته‌های آزمونی ساخته‌شده با فرمول‌بندی C یک نمونه پس از سومین دوره خیساندن/خشکاندن متورق شد. در تخته‌های با فرمول‌بندی D هیچ‌یک از نمونه‌های آزمونی پس از سه دوره خیساندن/خشکاندن متورق نشدند. برابر استاندارد ANSI/HPVA HP-1 (۲۰۰۴) [۱۹]، نمونه‌های تخته لایه آزمونی با فرمول‌بندی‌های C و D سه دوره خیساندن/خشکاندن را با موفقیت گذراندند. نتایج حاصل از این فرمول‌بندی‌ها با نتایج نمونه‌های آزمونی ساخته‌شده با PF مشابه بود. لازم به ذکر است که NCC استیله شده نسبت به NCC، جذب آب به مراتب پایین‌تری داشته و استفاده از آن به‌عنوان یکی از اجزاء تشکیل‌دهنده چسب منجر به تقویت ماتریس چسب شده و به بهبود مقاومت به آب و در نتیجه مقاومت برشی تخته‌های ساخته‌شده کمک کرد.

طیف‌سنجی FTIR فرمول‌بندی‌های چسب

شکل ۸ طیف‌سنجی FTIR چسب‌های سنتز شده را نشان می‌دهد. لازم به ذکر است که به دلیل تشابه نتایج مقاومت برشی و مقاومت به آب تخته‌های ساخته شده با فرمول‌بندی‌های C و D و نیز به‌منظور بررسی دقیق‌تر تأثیر افزودن NCC استیله شده به ماتریس چسب، از فرمول‌بندی D (SF/PEI/NCC/NaOH) با ۳٪ NCC استیله شده نسبت به وزن خشک (SF/PEI) جهت بررسی طیفی استفاده شد. دو باند جذبی اصلی در پروتئین‌ها، پیک‌های محدوده $1690-1600$ و $1580-1420$ cm^{-1} هستند که به ترتیب مربوط به باندهای ارتعاشی C=O کششی آمید نوع I و C-N کششی و N-H خمشی آمید نوع II می‌باشند. همچنین N-H خمشی آمین‌های نوع اول، در محدوده $1640-1540$ cm^{-1} و N-H خمشی آمین‌های نوع دوم در محدوده 1500 cm^{-1} قرار می‌گیرند [۲۶، ۲۷]. باندهای ارتعاشی مربوط به آمید نوع III مربوط به ارتعاشات کششی O-H و N-H هستند و در محدوده 1240 cm^{-1} قرار می‌گیرند [۲۶، ۲۸]. در بررسی طیف FTIR چسب با فرمول‌بندی SF/NaOH می‌توان عنوان داشت که پیک‌های

^۱ ساختار دوم: به نظم‌های موضعی گفته می‌شود که پروتئین در حین تاشدگی به خود می‌گیرد [۳۰].



شکل ۸- طیف‌سنجی FTIR چسب‌های سنتز شده

آمید نوع II در دو نمونه قبل به صورت پیک مشخصی در محدوده 1540 cm^{-1} ظاهر شد؛ اما در این فرمول‌بندی آمید نوع II در محدوده 1425 cm^{-1} ظاهر شد. همان‌طور که قبلاً نیز اشاره شد، N-H خمشی آمین‌های نوع اول در محدوده $1640\text{--}1540\text{ cm}^{-1}$ و N-H خمشی آمین‌های نوع دوم در محدوده 1500 cm^{-1} قرار می‌گیرند. در این نمونه، در این محدوده پیکی مشاهده نشد. همچنین در محدوده $800\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ (مربوط به ارتعاشات تکانی N-H آمین‌های نوع اول و دوم) پیک مشخصی مشاهده نشد. با توجه به اینکه پیک جدیدی در طیف مربوط به این فرمول‌بندی تشکیل نشده است، نمی‌توان نتیجه گرفت که پیوند کووالانسی بین اجزای تشکیل‌دهنده چسب صورت گرفته است؛ اما با در نظر گرفتن حذف پیک‌های آمین نوع

به نظر می‌رسد وجود پیوندهای هیدروژنی و پیوندهای بین‌مولکولی واندروالسی در این فرمول‌بندی، موجب بهبود نسبی خواص چسب و در نتیجه افزایش مقاومت برشی و مقاومت به آب تخته‌های ساخته‌شده با این فرمول‌بندی نسبت به فرمول‌بندی SF/NaOH شده است. در طیف FTIR نمونه SF/PEI/NCC/NaOH پیک‌های جذب‌شده در محدوده 1651 cm^{-1} مربوط به باندهای ارتعاشی آمید نوع I هستند. در مقایسه با دو نمونه فوق، در این نمونه پیک بسیار ضعیفی در محدوده 1281 cm^{-1} مشاهده شد (آمید نوع III). پیک جذب‌شده در ناحیه 1105 cm^{-1} مربوط به باندهای C-N کششی آمین‌های آلیفاتیک مشاهده شد [۳۱]. تک پیک محدوده 3400 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی گروه N-H آمین نوع دوم است [۲۷].

نتیجه‌گیری

نتایج FTIR نشان داد که انجام اصلاح شیمیایی و استیلاسیون NCC مؤثر واقع شده است. نتایج حاصل از پراش پرتوی X نشان داد که تیمار استیلاسیون منجر به کاهش درجه بلورینگی NCC شده است. ویسکوزیته و میزان ماده جامد چسب‌های بر پایه سویا، مرحله به مرحله و با افزودن مواد اصلاح‌کننده افزایش یافت. نمونه‌های تخته لایه ساخته‌شده با چسب‌های سویای اصلاح‌شده فرمول‌بندی‌های C و D (SF/PEI/NCC/NaOH) با NCC استیله شده در سطوح ۱٪ و ۳٪ وزنی نسبت به ماده خشک (SF/PEI) قابل‌مقایسه با نمونه‌های ساخته‌شده با رزین PF بودند. مشخص شد که بهترین تیمار از لحاظ مقاومت برشی خشک و تر تخته‌ها و مقاومت به آب آن‌ها، فرمول‌بندی D (SF/PEI/NCC/NaOH) با ۳ درصد وزنی NCC استیله شده نسبت به ماده خشک (SF/PEI) است. بررسی طیف‌های FTIR فرمول‌بندی‌های چسب سنتز شده نشان داد که NaOH، SF را واسرشت و دسترسی به گروه‌های آمینی و هیدروکسیل محصور در ساختار آن را بیشتر کرده است. طیف فرمول‌بندی SF/PEI/NaOH در مقایسه با SF/NaOH تغییر مکان‌های کوچکی را در پیک‌های جذبی نشان داد. بهبود خواص تخته‌های ساخته‌شده با این چسب احتمالاً به دلیل وجود پیوندهای بین‌مولکولی وان‌دروالس و/یا هیدروژنی بین اجزای چسب، در کنار ایجاد پیوند هیدروژنی بین چوب و چسب در پرس گرم است. طیف فرمول‌بندی SF/PEI/NaOH/NCC حاکی از حذف یا کاهش شدید آمین‌های نوع اول و دوم بود. با در نظر گرفتن گروه‌های عاملی آرد سویا (هیدروکسیل، آمینی کربوکسیل و ...) و گروه‌های آمینی PEI که پتانسیل واکنش با گروه‌های عاملی هیدروکسیل و کربونیل NCC استیله شده را دارند، می‌توان نتیجه گرفت که پیوندهای هیدروژنی بین اجزای چسب ایجاد شده است. در مجموع با توجه به نتایج فوق، اصلاح چسب سویا به‌طور موفقیت‌آمیزی منجر به بهبود خواص آن و در نتیجه، بهبود ویژگی‌های نمونه‌های تخته لایه آزمونی و قابل‌رقابت بودن آن‌ها با رزین PF شد.

اول و دوم در برخی محدوده‌ها، کاهش شدت پیک امید نوع III و تغییر مکان پیک امید نوع II نسبت به دو فرمول‌بندی قبلی مورد بررسی، نیز با در نظر گرفتن گروه‌های عاملی آرد سویا مانند گروه‌های هیدروکسیل (O-H)، کربوکسیل (-COOH) و آمینی (-NH₂) [۳۱] و نیز گروه‌های آمینی PEI که پتانسیل واکنش بالایی با گروه‌های عاملی هیدروکسیل (O-H) و کربونیل (C-O) NCC استیله شده دارند، می‌توان نتیجه گرفت که پیوندهای هیدروژنی بین اجزای چسب ایجاد شده است و سبب بهبود ویژگی‌های چسب و افزایش مقاومت برشی و مقاومت به آب تخته‌های آزمونی (که قابل‌مقایسه با تخته‌های PF هستند) شده است. لازم به ذکر است که در رابطه با نحوه واکنش اجزای SF با دیگر اجزای چسب و ارائه یک واکنش دقیق و حتمی باید نکات مهمی را در نظر داشت. SF ترکیبی از پلیمرهای مختلف و از دو ماده اصلی یعنی پروتئین‌ها و کربوهیدرات‌ها تشکیل شده است [۳۲]. پروتئین‌های SF نیز از ترکیبات متفاوتی تشکیل شده‌اند و همین موضوع درک درست چگونگی واکنش آن‌ها با هر جزء اصلاح‌کننده‌ای را دشوارتر می‌کند. پروتئین‌های موجود در SF از حدود بیست نوع اسیدآمینه تشکیل شده‌اند که برای هر یک از آن‌ها کیفیت و نوع واکنش با جزء اصلاح‌کننده قابل بررسی است. عامل دیگری که سبب پیچیدگی بیشتر درک واکنش‌های SF می‌شود، واکنش‌های بین اجزای خود SF است، مانند واکنش‌هایی که بین پروتئین‌ها، اسیدهای آمینه، آمین‌ها با قندها، آلدئیدها و یا کتون‌ها به دلایلی نظیر حرارت دادن به وجود می‌آیند که این واکنش‌ها به واکنش میلارد^۱ معروف هستند. مکانیسم این واکنش تشکیل پیوند بین گروه کربونیل قند و عامل آمین آزاد اسیدآمینه است. واکنش میلارد در سویا تحت تأثیر عواملی نظیر حرارت، اسیدیته و رطوبت است [۳۳]. با در نظر گرفتن دلایل بیان‌شده و نیز با بررسی طیف‌های FTIR هر فرمول‌بندی، ماهیت برهم‌کنش بین SF و اجزای اصلاح‌کننده در این پژوهش را می‌توان مجموعه‌ای از انواع پیوندهای هیدروژنی و بین‌مولکولی واندروالس در نظر گرفت.

¹ Mailliard Reaction

- [1] Van Langenberg, K., Grigsby, W. and Ryan, G., 2010. Green Adhesives: Options for the Australian industry – summary of recent research into green adhesives from renewable materials and identification of those that are closest to commercial uptake. Prepared for Forest & Wood Products Australia. Project number: PNB 158-0910.
- [2] Sun, X. S., 2005. Soy protein adhesives. *Bio-Based Polymers and Composites*. Elsevier, Amsterdam, the Netherlands, 327-368.
- [3] Lambuth, A. L., 1994. Protein Adhesives for Wood. In *Handbook of Adhesive Technology*, Pizzi, A.; Mittal, K. L., Eds.; Marcel Dekker, New York.
- [4] Gao, Q., Qin, Z., Zhang, S. and Li, J., 2013. Preparation of wood adhesives based on soybean meal modified with PEGDA as a crosslinker and viscosity reducer. *BioResources*, 8(4): 5380-5391.
- [5] Liu, D., Huihuang, C., Chang, P.R., Wu, Q., Li, K. and Guan, L., 2010. Biomimetic soy protein nanocomposites with calcium carbonate crystalline arrays for use as wood adhesive. *Bioresource Technology*, 101: 6235–6241.
- [6] Huang, W.N. and Sun, X., 2000. Adhesive properties of soy proteins modified by urea and guanidine hydrochloride. *Journal of the American oil chemists society*, 77:101–104.
- [7] Hettiarachchy, N. S., Kalapathy, U. and Myers, D. J., 1995. Alkali-modified soy protein with improved adhesive and hydrophobic properties. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 72(12): 1461-1464.
- [8] Gao, Q., Li, J., Shi, Q.S., Liang, K. and Zhang, X., 2012. Soybean meal –based adhesive reinforced with cellulose nano whiskers. *BioResources*, 7(4), 5622-5633.
- [9] Bondeson, D., Mathew, A. and Oksman, K., 2006. Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis. *Cellulose*, 13(2), 171-180.
- [10] Chang, Y. R., Lee, H. Y., Chen, K., Chang, C. C., Tsai, D. S., Fu, C. C. and Fann, W., 2008. Mass production and dynamic imaging of fluorescent nanodiamonds. *Nature Nanotechnology*, 3(5): 284-288.
- [11] Kaboorani, A., Riedl, B., Blanchet, P., Fellin, M. Hosseini, O. and Wang, S., 2012. Nano crystalline cellulose (CNW): A renewable nano-material for polyvinyl acetate (PVA) adhesive. *European Polymer Journal*, 48(11): 1829-1837.
- [12] Angles, M. N. and Dufresne, A., 2001. Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposite materials. 2. Mechanical behavior. *Macromolecules*, 34(9), 2921-2931.
- [13] Nogi, M., Abe, K., Handa, K., Nakatsubo, F., Ifuku, S. and Yano, H., 2006. Property enhancement of optically transparent bionanofiber composites by acetylation. *Applied Physics Letters*, 89: 233123.
- [14] Jonoobi, M., Harun, J., Mathew, A. P. and Oksman, K., 2010. Mechanical properties of cellulose nanofiber (CNF) reinforced polylactic acid (PLA) prepared by twin-screw extrusion. *Composites Science and Technology*, 70(12), 1742-1747.
- [15] Bulota, M., Kreitsmann, K., Hughes, M. and Paltakari, J., 2012. Acetylated microfibrillated cellulose as a toughening agent in poly (lactic acid). *Journal of Applied Polymer Science*, 126: E449-E458.
- [16] Segal, L., Creely, J., Martin, A. and Conrad, C., 1959. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. *Textile Research Journal*, 29: 786-794.

- [17] Holzwarth, U. and Gibson, N., 2011. The Scherrer equation versus the 'Debye-Scherrer equation'. *Nature Nanotechnology*, 6(9):534-534.
- [18] Annual Book of ASTM Standards., 2004. D906-98, ASTM International, West Conshohocken, PA, 15.06: 1-4.
- [19] American National Standards Institute. 2004. American National Standard for Hardwood and Decorative Plywood, Sec. 4.4: Cyclic-Boil Shear Test. ANSI/HPVA Hp-1.
- [20] Khalil, H.P.A., Ismail, H., Rozman, H.D., Ahmad, M.N. 2001. The effect of acetylation on interfacial shear strength between plant fiber and various matrices. *Eur Polym J* 37(5):1037–1045.
- [21] Jonoobi, M., Harun, J., Shakeri, A., Misra, M. and Oksman, K., 2009. Chemical composition, crystallinity and thermal degradation of bleached and unbleached kenaf bast (*Hibiscus cannabinus*) pulp and nanofibers. *BioResources*, 4(2):626–639.
- [22] Nacos, M., Katapodis, P., Pappas, C., Daferera, D., Tarantilis, P.A., Christakopoulos, P. and Polissiou, M., 2006. Kenaf xylan - a source of biologically active acidic oligosaccharides. *Carbohydrate Polymers*, 66(1): 126 -134.
- [23] Cetin, N.S., Tingaut, P., Özmen, N., Henry, N., Harper, D., Dadmun, M. and Sebe, G., 2009. Acetylation of cellulose nanowhiskers with vinyl acetate under moderate conditions. *Macromolecular Bioscience*, 9: 997-1003.
- [24] Ifuku, S., Nogi, M., Abe, K., Handa, K., Nakatsubo, F. and Yano, H., 2007. Surface modification of bacterial cellulose nanofibers for property enhancement of optically transparent composites: dependence on acetyl-group DS. *Biomacromolecules*, 8(6): 1973-1978.
- [25] Huang, J. and Li, K., 2008. A new soy flour-based adhesive for making interior type II plywood. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 85:63–70.
- [26] Nakanshi, K., Solomon. P.H. *Infrared absorption spectroscopy*. USA: Holden- Day, Inc.; 1977 (p. 8–45).
- [27] Silverstein, R.M. and Webster, F.X., 1997. *Infrared spectrometry*. In: *Spectrometric identification of organic compounds*, 6th edn. John Wiley & Sons, Inc., New York, pp 97–99.
- [28] Zhong, Z.K., Sun, X.S., Wang, D.H. and Ratto, J.A., 2003. Wet strength and water resistance of modified soy protein adhesives and effects of drying treatments. *Journal of Polymers and the Environment*, 11(4): 137-144.
- [29] Jackson, M. and Mantsch, H. H., 1995. The use and misuse of FTIR spectroscopy in the determination of protein structure. *Critical reviews in biochemistry and molecular biology*, 30(2), 95-120.
- [30] Chiang, Y. S., Gelfand, T. I., Kister, A. E. and Gelfand, I. M., 2007. New classification of supersecondary structures of sandwich-like proteins uncovers strict patterns of strand assemblage. *Proteins: Structure, Function, and Bioinformatics*, 68(4), 915-921.
- [31] Lin, Q., Chen, N., Bian, L. and Fan, M., 2012. Development and mechanism characterization of high performance soy-based bio-adhesives. *International journal of adhesion and adhesives*, 34: 11-16.
- [32] Frihart, C.R., Birkeland, M.J., Allen, A.J. and Wescott, J.M., 2010. Soy Adhesives that Can Form Durable Bonds for Plywood, Laminated Wood Flooring, and Particleboard, *Proceedings of the International Convention of Society of Wood Science and Technology and United Nations Economic Commission for Europe – Timber Committee* October 11-14, Geneva, Switzerland.
- [33] Guerra-Hernandez, E., Corzo, N. and Garcia-Villanova, B., 1999. Maillard Reaction Evaluation by Furosine Determination during Infant Cereal Processing. *Journal of Cereal Science*, 29: 171–176.

Application of acetylated nanocrystalline cellulose in modified soy-based adhesive for plywood

Abstract

Aimed to develop a formaldehyde-free adhesive that can compete with conventional adhesives in wood industry, soy flour (SF), an abundant, environmentally friendly and renewable material, was used. Using sodium hydroxide (NaOH), polyethylene imine (PEI) and acetylated nanocrystalline cellulose (NCC) at two levels (one and three percent by weight of the dry weight of SF / PEI) as modifying agents, different formulations were prepared. Modifying agents help to improve the soy adhesive properties. Physical properties of synthesized adhesives such as the solid content, pH, gel time and viscosity of adhesives were measured. Beech (*Fagus orientalis*) plywood samples were made by each formulation and their water resistance, dry and wet shear strength were measured in accordance with related standards. The results were compared with those of PF samples. Adhesive structural changes were evaluated with FTIR spectroscopy. With evaluation of acetylated NCC, modification of hydroxyl groups and replacing them to ester groups confirmed by FTIR spectroscopy, and the DS determined by titration was 0.34. X-ray analysis showed that the acetylation process reduced the crystallinity. Solid content and viscosity of adhesives were increased by adding modifying materials. Plywood samples with formulation of SF/PEI/NaOH/NCC in both two levels of acetylated NCC had shear strength and water resistance similar to PF adhesive. FTIR analysis indicated that NaOH denatures SF; amino groups buried inside the compact protein structure become available. Compared to SF/NaOH, SF/PEI/NaOH showed small shifts in absorbance peaks. Primary and secondary amines in SF/PEI/NaOH diminished or disappeared. Considering functional groups of SF and amino groups of PEI which have potential to react hydroxyl and carbonyl groups of acetylated NCC, hydrogen bonds within adhesive component were developed.

Key words: natural adhesive, soybean flour, plywood, cellulose nanocrystalline.

F. Eslah^{1*}
M. Jonoobi²
M. Faezipour³
A. A. Enayati⁴
M. Afsharpour⁵

¹Ph.D Student, Department of wood and paper science and technology, Faculty of natural resources, University of Tehran, Karaj, Iran

² Assistant Prof., Department of wood and paper science and technology, Faculty of natural resources, University of Tehran, Karaj, Iran

³ Professor, Department of wood and paper science and technology, Faculty of natural resources, University of Tehran, Karaj, Iran

⁴ Professor, Department of wood and paper science and technology, Faculty of natural resources, University of Tehran, Karaj, Iran

⁵ Assistant Prof., Chemistry & chemical engineering research center of Iran, 14335-186, Tehran, Iran

Corresponding author:
farnaz.eslah@gmail.com

Received: 2016/05/28
Accepted: 2016/08/15