

## استفاده از پلی‌اسید حاصل از لیگنین مالئیک‌دار شده به‌عنوان کاتالیزور در چسب اوره-لیگنین-

### گلی‌اکسال

#### چکیده

در حال حاضر یافتن کاتالیزور باکیفیت بالا و دوستدار محیط‌زیست برای چسب‌های گرماسخت از اهمیت بالایی برخوردار می‌باشد. هدف از این تحقیق، بررسی تأثیر استفاده از پلی‌اسید حاصل از لیگنین مالئیک‌دار شده به‌عنوان کاتالیزور در چسب اوره-لیگنین-گلی‌اکسال می‌باشد. به همین منظور در مرحله اول، واکنش فنولاسیون لیگنین به‌منظور افزایش گروه‌های هیدروکسیل انجام شد. سپس لیگنین اصلاح شده با مالئیک‌انیدرید واکنش داده شد تا پلی‌اسید بر پایه لیگنین مالئیک‌دار شده حاصل گردد. در مرحله بعد، مقادیر متفاوت کاتالیزور تولیدی (۲، ۱، ۰ و ۳ درصد) به چسب اوره-لیگنین-گلی‌اکسال اضافه گردید و چسب تهیه‌شده در ساخت تخته خرده چوب استفاده شد. ویژگی‌های مختلف چسب و تخته تولیدی مطابق روش‌های استاندارد اندازه‌گیری شد و با تخته‌هایی که در آنها از کاتالیزور کلرید آمونیوم استفاده‌شده بود (به‌عنوان نمونه شاهد) مقایسه گردید. همچنین رفتار حرارتی چسب قبل و بعد از افزودن کاتالیزور با استفاده از دستگاه آنالیز گرماسنج روبشی تفاضلی (DSC) مورد بررسی قرار گرفت. به‌طور کلی نتایج این تحقیق نشان داد که پلی‌اسید حاصل از لیگنین مالئیک‌دار شده می‌تواند به‌عنوان کاتالیزور مؤثر برای چسب اوره-لیگنین-گلی‌اکسال مورد استفاده قرار گیرد. نتایج بررسی‌های فیزیکی شیمیایی چسب نشان داد که با افزایش میزان کاتالیست تا ۳ درصد، میزان pH و زمان ژله‌ای شدن چسب به‌طور پیوسته کاهش می‌یابد. آنالیز DSC نشان داد که افزودن کاتالیست پلی‌اسید موجب کاهش بیشتر دمای انعقاد چسب در مقایسه با کلرید آمونیوم می‌گردد. بر اساس نتایج به‌دست‌آمده از بررسی‌های فیزیکی و مکانیکی تخته‌های تولیدی، افزودن ۳ درصد پلی‌اسید بر پایه لیگنین موجب بهبود معنی‌دار مقاومت‌های مکانیکی (چسبندگی داخلی، مدول الاستیسته و مقاومت خمشی) و پایداری ابعاد تخته خرده چوب می‌گردد.

**واژگان کلیدی:** پلی‌اسید، کاتالیزور، چسب چوب، ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی، لیگنین.

حامد یونسی کردخیلی<sup>\*۱</sup>

<sup>۱</sup> استادیار، عضو هیئت‌علمی گروه صنایع چوب و کاغذ دانشگاه سمنان، ایران

مسئول مکاتبات:

[Hamed.younesi@semnan.ac.ir](mailto:Hamed.younesi@semnan.ac.ir)

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۱/۱۴

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۶/۲۵

#### مقدمه

چسب اوره فرمالدهید، مهم‌ترین چسب مورد استفاده در تولید پانل‌های چوبی در جهان محسوب می‌شود.

علی‌رغم داشتن مزیت‌های متعدد، جذب آب و انتشار فرمالدهید از مهم‌ترین معایب پانل‌های حاوی چسب اوره فرمالدهید محسوب می‌شوند. به همین دلیل تاکنون

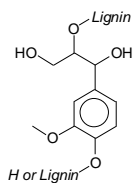
کاتالیزور برای چسب‌های گرماسخت استفاده شوند [۷]. در این روش، یک ماده سازنده اسید آلی مانند مالئیک انیدرید با لیگنین واکنش می‌دهد تا پلی‌اسید تشکیل گردد. پیوند زدن اسید آلی به لیگنین موجب کاهش سمیت و هزینه کاتالیزور می‌گردد. اگرچه استفاده از لیگنین به‌عنوان ماده اولیه در تهیه پلی‌اسید دارای مزیت‌های متعددی است اما مکان‌های فعال در فنیل پروپان به‌منظور انجام واکنش کم می‌باشد؛ بنابراین، مولکول لیگنین قبل از انجام هرگونه واکنشی باید اصلاح گردد. تاکنون روش‌های اصلاح زیادی برای ساختار لیگنین پیشنهاد شده است [۸]. یکی از بهترین روش‌های پیشنهاد شده به‌منظور افزایش مکان‌های واکنشی لیگنین، روش فنولاسیون می‌باشد. هدف از فنولاسیون، افزایش گروه‌های هیدروکسیل فنولی مولکول لیگنین که گروه‌های با فعالیت شیمیایی بالایی محسوب می‌شوند می‌باشد؛ بنابراین لیگنین اصلاح شده با فنول می‌تواند با مالئیک انیدرید وارد واکنش شده و پلی‌اسید بر پایه لیگنین تشکیل گردد. Gao و همکاران (۲۰۲۰) نشان دادند که استفاده از پلی‌اسید بر پایه لیگنین اصلاح شده با فرمالدهید به‌عنوان کاتالیزور نه‌تنها موجب بهبود ویژگی‌های مکانیکی می‌گردد بلکه موجب بهبود پایداری ابعاد تخته فیبر با دانسیته متوسط (MDF) نیز می‌شود [۷]؛ بنابراین افزودن پلی‌اسید بر پایه لیگنین به‌عنوان کاتالیزور به چسب نه‌تنها موجب حذف کلرید آمونیوم می‌گردد بلکه احتمالاً موجب ارتقای ویژگی‌های پانل حاصل از چسب ULG نیز خواهد شد. تاکنون تأثیر انواع مختلف کاتالیست روی چسب‌های چوب مورد مطالعه قرار گرفته است؛ Sun و همکاران (۲۰۱۴) تأثیر کاتالیزورهای  $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $H_3PO_4$ , and  $NaOH/NH_4OH$  بر خواص چسب اوره فرمالدهید را مورد بررسی قرار دادند [۹]. همچنین Fan و همکاران (۲۰۰۹) از کاتالیزورهای  $ZnO$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $CaO$ ،  $MgO$  به‌منظور تسریع واکنش چسب فنول-اوره فرمالدهید در دمای پایین استفاده کردند [۱۰].

با این وجود، در مورد تأثیر پلی‌اسیدهای بر پایه لیگنین اصلاح شده به‌عنوان کاتالیزور روی ویژگی‌های چسب گزارشی مشاهده نشده است. از آنجایی که نوع و مقدار کاتالیست به‌طور مستقیم روی انعقاد چسب و عملکرد

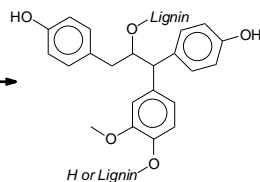
تحقیقات زیادی به‌منظور غلبه بر این معایب ارائه شده است [۱-۲]. در مطالعات قبلی (Younesi-Kordkheili (۲۰۱۷)، چسب اوره-لیگنین-گلی‌اکسال (ULG) به‌عنوان چسب سبز با پایداری ابعاد مناسب به‌عنوان جایگزین چسب اوره فرمالدهید برای ساخت پانل‌های چوبی معرفی گردید [۳]. چسب ULG همانند سایر چسب‌های گرماسخت، نیازمند محیط اسیدی برای انعقاد می‌باشد. به همین منظور از کلرید آمونیوم به‌عنوان کاتالیزور رایج در چسب ULG استفاده شد. در مقایسه با انواع دیگر کاتالیست‌ها، کلرید آمونیوم ارزان‌تر، مؤثرتر، بدون محصولات جانبی و با کاربرد آسان محسوب می‌شود. علی‌رغم مزیت‌های اشاره شده برای کاتالیزور کلرید آمونیوم، استفاده از آن معایبی نیز دارد. از جمله اینکه کلر موجود در این کاتالیزور، ماده‌ای سمی محسوب می‌شود. همچنین تجزیه این کاتالیزور در پرس گرم موجب تولید حباب‌هایی در خط چسب می‌گردد که به همراه اسید باقی‌مانده در خط چسب موجب کاهش مقاومت‌های مکانیکی چسب و در نهایت کاهش استحکام پانل‌های ساخته شده می‌گردد [۴]؛ بنابراین با توجه به ماهیت سبز و مقاومت‌های مکانیکی کم چسب ULG، یافتن کاتالیزور با کیفیت بالا و دوستدار محیط‌زیست برای این چسب از اهداف این تحقیق بوده است. در این تحقیق استفاده از اسید آلی به‌عنوان کاتالیزور جدید برای چسب ULG مورد توجه قرار گرفت. مطالعات قبلی در این زمینه نشان داد زمانی که اسیدهای آلی به‌عنوان ملکول‌های آلی کوچک و به‌صورت خالص به‌عنوان کاتالیزور در چسب مورد استفاده قرار گیرند در طول پرس گرم تبخیر شده و از دسترس خارج می‌شوند. بخارهای آلی منتشر شده موجب آلودگی محیط پیرامون و همچنین تأثیر منفی روی سلامتی انسان می‌گردند [۵]. با این وجود، نتایج تحقیقات گذشته نشان داد که پیوند زدن اسیدهای آلی به درشت ملکول‌ها می‌تواند این مشکل را تا حد زیادی حل نماید. از سوی دیگر سالانه بیش از ۵۰ میلیون تن لیگنین در کارخانه‌های خمیر و کاغذ تولید می‌شود که اکثر آن به مصرف سوخت می‌رسد و تنها ۲ درصد در مصارف با ارزش افزوده بالا مانند تولید مواد زیستی، چندسازه‌ها و مواد شیمیایی استفاده می‌شوند [۶]. تحقیقات قبلی نشان داد که پلی‌اسیدهای بر پایه لیگنین می‌توانند به‌عنوان

**آنالیز FTIR:** تغییرات ساختاری لیگنین اصلاح شده با روش فنولاسیون در مقایسه با لیگنین بکر توسط FTIR بررسی گردید. در ابتدا لیگنین بکر و اصلاح شده در اون خشک گردید و سپس تبدیل به پودر شد. ۳ میلی گرم پودر لیگنین با ۳۰۰ میلی گرم پودر KBr به صورت فیزیکی باهم مخلوط شده و سپس با استفاده از پرس تبدیل به قرص شدند. محدوده طیفسنجی این آنالیز، ۴۰۰ تا  $4000\text{ cm}^{-1}$  با وضوح  $2\text{ cm}^{-1}$  بوده است.

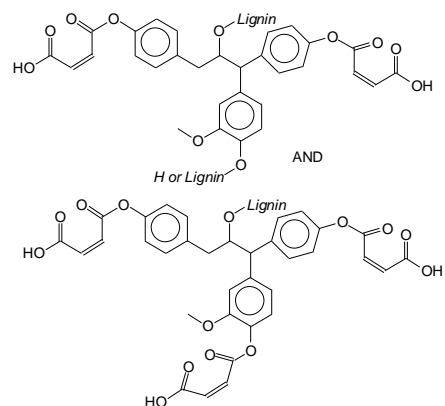
**سنتز کاتالیزور پلی اسید:** پلی اسید بر پایه لیگنین مطابق روش Gao و همکاران (۲۰۲۰) ساخته شد [۷]. ابتدا ۱۵ گرم لیگنین اصلاح شده با فنول در ۵۰ میلی لیتر DMSO درون بالن مجهز به کندانسور و همزن مکانیکی حل شد. سپس ۲۰۰ میکرولیتر ۱- متیل ایمیدازول به صورت تدریجی به محلول لیگنین اضافه گردید. در مرحله بعد ۲۰ گرم مالئیک انیدرید به محلول اضافه شده و دمای بالن به ۸۰ درجه سانتی گراد افزایش یافت و به مدت سه ساعت در همین دما به طور پیوسته هم زده شد. بعد از این مرحله، محلول سرد شده و در pH برابر ۳ رسوب داده شد تا لیگنین مالئیک دار شده حاصل گردد. ماده جامد حاصله به طور پیوسته شستشو داده شد تا مالئیک انیدرید واکنش نداده خارج گردد. در انتها ماده جامد باقی مانده در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد خشک گردید که به این لیگنین، MA-PL گفته می شود. شکل ۱ مراحل مختلف تهیه پلی اسید از لیگنین را به صورت شماتیک نشان می دهد.



ج



ب



الف

شکل ۱- فرآیند تهیه پلی اسید بر پایه لیگنین الف) لیگنین خام ب) لیگنین اصلاح شده با فنول ج) لیگنین مالئیک دار شده

محصول تاثیرگذار می باشد، بنابراین هدف از این مطالعه، بررسی اثر کاتالیزوری پلی اسید بر پایه لیگنین اصلاح شده با روش فنولاسیون روی ویژگی های فیزیکی و مکانیکی تخته خرده چوب های پیوند خورده با چسب اوره- لیگنین- گلی اکسال می باشد.

## مواد و روش ها

**مواد:** لیکور سیاه سودای باگاس با  $\text{pH} = 13$  و ماده جامد ۸۰ درصد به عنوان منبع لیگنین از شرکت کاغذسازی پارس واقع در هفت تپه تهیه شد. لیگنین مورد نیاز با استفاده از اسیدسولفوریک استخراج شد. درجه خلوص لیگنین استخراج شده بالای ۹۰ درصد بوده است. کلیه مواد شیمیایی مورد استفاده در این تحقیق از شرکت مرک خریداری گردید.

## روش ها

**فنولاسیون لیگنین:** فنولاسیون لیگنین مطابق روش Younesi-Kordkheili و همکاران (۲۰۱۵) انجام شد [۱۱]. ابتدا ۱۰۰ گرم فنول مذاب به بالن مجهز به دامسج، همزن و کندانسور ریخته شد. سپس ۲۰ گرم لیگنین به صورت تدریجی به بالن اضافه گردید. در مرحله بعد، اکسالیک اسید به عنوان کاتالیزور به مخلوط اضافه گردید. با استفاده از حمام روغن، دمای مخلوط واکنش تا دمای ۱۳۰ درجه سانتی گراد افزایش یافت و به مدت ۵۰ دقیقه در این دما نگهداری شد. سپس رفلکس به مدت یک ساعت انجام شد. در انتها نمونه از بالن خارج و با اسید هیدروکلریک یک مولار تا  $\text{pH}$  برابر ۷ اسیدی شد.

آن اندازه‌گیری شد. سپس مقادیر مختلف کاتالیزور به چسب اضافه و در هر مرحله بعد از ۵ دقیقه هم زدن، تغییرات pH اندازه‌گیری شد. برای اندازه‌گیری pH در دمای بالا، دمای چسب در ابتدا به حدود ۵۰ درجه سانتی‌گراد افزایش یافت و سپس مقادیر مختلف MA-PL به چسب اضافه شد. pH اندازه‌گیری شده در این دما به‌عنوان pH گرم محسوب شد. به‌منظور اندازه‌گیری زمان ژله‌ای شدن چسب نیز ۵ گرم از چسب سنتز شده درون لوله آزمایش قرار داده شد و پس از غوطه‌ور کردن لوله آزمایش در آب جوش، زمان لازم به‌منظور پلیمر شدن چسب به‌عنوان زمان ژل شدن اندازه‌گیری شد. ساخت تخته خرده چوب: نمونه‌های تخته خرده چوب همسان مطابق روش Younesi-Kordkheili and Pizzi (۲۰۱۶) ساخته شدند [۱۲]. چسب ULG سنتز شده حاوی کاتالیزور با نسبت ۱۰ درصد وزنی خرده چوب به همراه خرده چوب خشک‌شده به‌وسیله دستگاه چسب زن با یکدیگر مخلوط شده و به پرس گرم منتقل شد. تخته خرده چوب موردنظر در دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد و زمان پرس ۷ دقیقه با ابعاد  $350 \times 300 \times 16 \text{ mm}^3$  ساخته شد. دانسیته ظاهری تخته‌های تولیدی حدود  $700 \text{ kg/cm}^3$  در نظر گرفته شد. از هر فرمولاسیون چسب، سه تخته ساخته شد. بررسی ویژگی‌های تخته خرده چوب؛ آزمون خمش سه‌نقطه‌ای تخته خرده چوب تولیدی مطابق استانداردهای EN-310 و با استفاده از رابطه ۱ و ۲ صورت گرفت.

$$MOE = \frac{(F_2 - F_1)l_1^3}{4bt^3(a_2 - a_1)} \quad \text{رابطه ۱}$$

$$MOR = \frac{3F_{max}l_1}{2bt^2} \quad \text{رابطه ۲}$$

اندازه‌گیری چسبندگی داخلی تخته خرده چوب مطابق استاندارد EN-319 با استفاده از رابطه ۳ صورت پذیرفت.

$$IB \text{ strength (MPa)} = F_{max}/(ab) \quad \text{رابطه ۳}$$

جذب آب و واکنشیدگی ضخامت نمونه‌ها بعد از ۲۴ ساعت مطابق استاندارد ASTM 1037 و با استفاده از رابطه ۴ و ۵ محاسبه شد.

**سنتز چسب:** به‌منظور سنتز چسب ULG، ابتدا گلی-اکسال (۴۰ درصد) درون بالن ۵۰۰ میلی‌لیتری مجهز به کندانسور، دماسنج و همزن مکانیکی اضافه گردید. سپس pH محلول با استفاده از هیدروکسید سدیم (۳۰ درصد) در محدوده ۵-۶ تنظیم گردید. در مرحله بعد، اوره اول (۸۵ درصد اوره کل) به بالن اضافه گردید. بعد از ۳۰ دقیقه هم زدن در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد، دما به ۷۵ درجه سانتی‌گراد افزایش یافته و به مدت ۲ ساعت در این دما نگهداری شد. سپس ۱۵ درصد وزنی لیگنین اصلاح شده (نسبت به وزن کل اوره) به بالن اضافه گردید. در مرحله بعد اسید فرمیک به‌منظور کاهش pH به محدوده ۴-۴/۵ به مخلوط اضافه شد. در انتها بعد از رسیدن ویسکوزیته به محدوده موردنظر (حدود ۲۰۰ سانتی پواز)، محلول با استفاده از هیدروکسید سدیم (۳۰ درصد) خنثی شد و جداسازی آب باقی‌مانده در بالن با استفاده از پمپ خلأ در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت یک ساعت صورت پذیرفت. لازم به ذکر است که نسبت مولی گلی اکسال به اوره در این تحقیق، ۱/۳ به ۱ در نظر گرفته شد.

#### افزودن کاتالیزور به چسب: مقادیر مختلف MA-

PL (۰، ۱، ۲ و ۳ درصد وزن خشک چسب) به چسب ULG در دمای اتاق اضافه شد. برای مقایسه عملکرد MA-PL با کلرید آمونیوم، چسب ULG با ۱ درصد وزنی کلرید آمونیوم (محلول ۱۰ درصد) به‌عنوان نمونه شاهد آماده-سازی شد. این چسب‌ها بلافاصله پس از افزودن کاتالیزور در ساخت پانل مورد استفاده قرار گرفتند. آنالیز DSC برای مقایسه دمای لازم برای انعقاد چسب‌های ULG بدون کاتالیزور، ULG همراه با کاتالیزور MA-PL و ULG با کلرید آمونیوم از آزمون آنالیز گرماسنجی تفاضلی (DSC) استفاده شد. از دستگاه DSC مدل NETZSCH DSC 200 F3 برای تعیین دمای انعقاد چسب استفاده شد. آنالیز DSC با نرخ حرارت دهی ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه در اتمسفر نیتروژن و در محدوده دمایی ۲۰ تا ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد. ویژگی‌های فیزیکی-شیمیایی چسب: مقدار pH چسب در دمای محیط و دماهای بالاتر با pH متر مدل لیمناساخت کشور ایتالیا اندازه‌گیری شد. در ابتدا ۲۰۰ گرم چسب داخل لوله آزمایش ریخته شد و pH

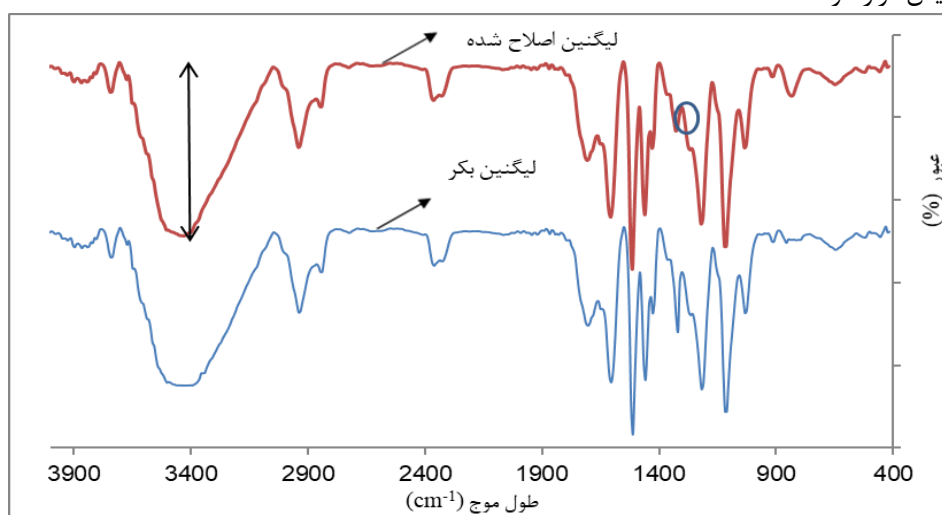
## نتایج و بحث

**آنالیز FTIR:** نتایج آنالیز FTIR لیگنین بکر و لیگنین اصلاح شده با روش فنولاسیون در شکل ۲ نشان داده شده است.

$$WA_{24} = \frac{W_{24} - W_0}{W_0} \times 100 \quad \text{رابطه ۴}$$

$$TS_{24} = \frac{T_{24} - T_0}{T_0} \times 100 \quad \text{رابطه ۵}$$

لازم به ذکر است که در کلیه آزمون‌ها سه تکرار از هر تیمار مورد آزمایش قرار گرفت.



شکل ۲- آنالیز FTIR لیگنین بکر و اصلاح شده

در طول موج  $1330 \text{ cm}^{-1}$  که مربوط به گروه C-O در اثرهای آلیفاتیک می‌باشد کاهش می‌یابد. کاهش اتصالات اتری موجب کاستن وزن ملکولی لیگنین می‌گردد که این امر در نهایت موجب بهبود پتانسیل واکنش‌گری لیگنین می‌گردد [۸]. به‌طور کلی نتایج آنالیز طیف‌سنجی FTIR نشان داد که عمل فنولاسیون لیگنین احتمالاً به‌طور کامل اتفاق افتاده است.

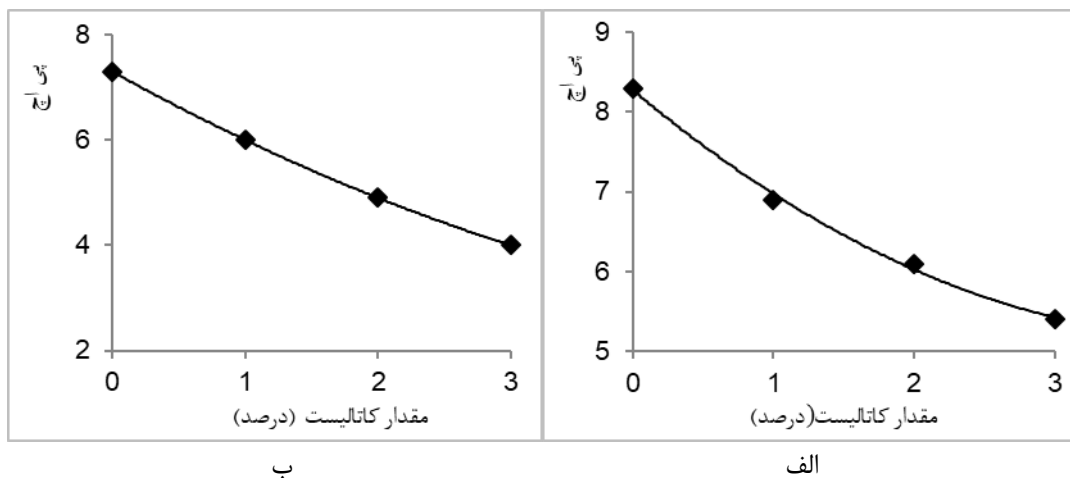
مقایسه بین این دو نوع لیگنین نشان می‌دهد که شدت باند در طول موج  $3420 \text{ cm}^{-1}$  که مربوط به پیوند O-H می‌باشد (جدول ۱) در لیگنین اصلاح شده به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای بیشتر می‌باشد. علت این امر مربوط به افزایش گروه‌های هیدروکسیل فنولی با عمل فنولاسیون می‌باشد (Younesi-Kordkheili و همکاران، ۲۰۱۸). در مقایسه با لیگنین بکر، در لیگنین اصلاح شده شدت طیف

جدول ۱- باندهای جذب لیگنین در آنالیز FTIR

محل جذب $\text{cm}^{-1}$	نوع پیوند
۳۵۰۰-۳۱۰۰	OH الکلی و فنولی
۲۹۳۵-۲۸۴۸	C-H گروه متوکسیل و گروه‌های متیل و متیلنی زنجیره‌های جانبی
۱۷۱۵-۱۷۱۰	C=O در موقعیت $\beta$ و همچنین COOH
۱۶۵۵	C=O در $\alpha$ و $\delta$
۱۴۶۱	C-H گروه متیلنی
۱۶۰۵-۱۴۲۵	حلقه آروماتیک
۱۳۴۰-۱۳۳۰	ارتعاش OH فنلی سیرینجیل و C-O
۱۲۷۲-۱۲۲۰	ارتعاش OH فنلی گواپاسیل و C-O
۱۱۵۰	C-H در گواپاسیل
۱۱۲۵	C-H در سیرینجیل
۱۰۸۵	C-O در الکل‌ها ثانویه و اثرهای الیفاتیک
۱۱۳۰-۱۰۳۵	C-H در حلقه آروماتیک و C-O در الکل نوع دوم
۹۴۵-۷۸۰	C-H متصل به حلقه

نتیجه مشابه نتایج پژوهش‌های قبلی در مورد تأثیر کلرید آمونیوم و مایعات یونی به‌عنوان کاتالیزور روی pH چسب اوره فرمالدهید می‌باشد. Younesi-Kordkheili و همکاران (۲۰۱۶) نشان دادند که pH چسب‌های اوره فرمالدهید و اوره- گلی اکسال با افزودن کلرید آمونیوم و مایع یونی خیلی سریع شروع به کاهش می‌کند اما تغییر مقدار pH با افزودن مقادیر بیشتر کاتالیزور کمتر می‌شود [۱۲]. شکل ۳ (ب) نشان می‌دهد که افزایش MA-PL به ۳ درصد در دماهای بالاتر نیز مقدار pH چسب را کاهش می‌دهد. این یافته‌ها نکات مهمی در مورد رفتار چسب ULG تحت شرایط پرس گرم به ما می‌دهد. مطابق نتایج حاصل از شکل ۳ (ب)، pH چسب بعد از افزودن ۳ درصد کاتالیزور MA-PL همچنان بالای ۴ می‌باشد که نشان می‌دهد ماده لیگنوسولوزی با افزودن این میزان کاتالیست تخریب نمی‌گردد. بر پایه نتایج به‌دست‌آمده، مقدار pH چسب بعد از افزودن ۱ درصد کلرید آمونیوم به ۴٫۱ کاهش می‌یابد.

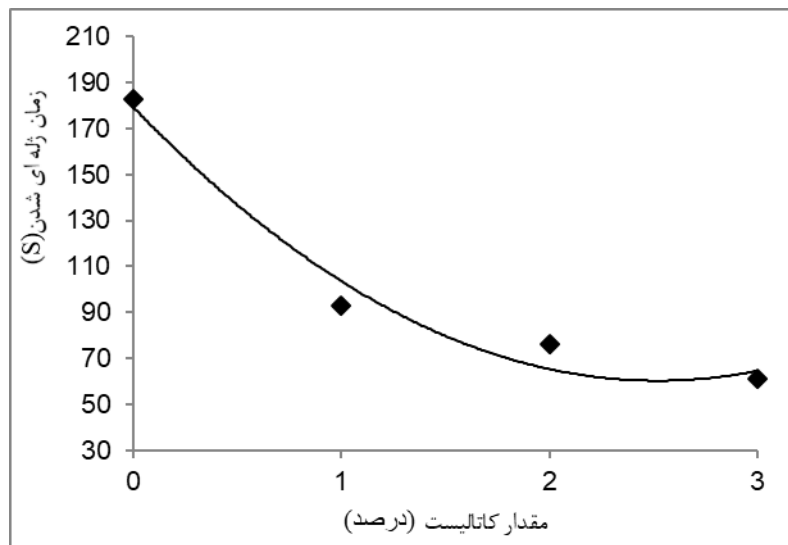
**اثر مقدار کاتالیزور روی خواص فیزیکی- شیمیایی چسب:** شکل ۳ تأثیر مقدار کاتالیزور MA-PL روی pH چسب را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش مقدار کاتالیزور از ۰ به ۳ درصد، مقدار pH چسب به‌طور پیوسته کاهش می‌یابد. مطابق شکل ۳، در مقادیر کم استفاده از کاتالیست، کاهش pH سرعت زیادی داشته ولی با افزایش مقدار استفاده از کاتالیست سرعت آن کاسته شده و شیب نمودار کم می‌گردد. گروه‌های اسیدی MA-PL شبیه یک کاتالیزور اسیدی عمل کرده و فرآیند انعقاد را تسریع می‌کند. در واقع تأثیر MA-PL روی انعقاد چسب ULG مربوط به آزادسازی یون  $H^+$  می‌باشد که با افزایش مقدار این یون در سیستم، نرخ آزادسازی آن احتمالاً کاهش می‌یابد؛ بنابراین pH چسب در ابتدا سریع کاهش یافته و سپس سرعت آن کاهش می‌یابد (شکل ۳). همچنین بکار بردن ۱ درصد کلرید آمونیوم به چسب ULG مقدار pH را تا ۳/۹ کاهش می‌دهد. این



شکل ۳- تغییرات مقدار pH چسب در برابر مقدار کاتالیزور (الف) در دمای محیط (ب) در دمای بالا

کاتالیزور به دلیل کاهش مقدار pH می‌باشد. آزاد شدن بخش اسیدی کاتالیزور به دلیل دمای بالا در طول پرس گرم می‌تواند سخت شدن رزین را تسریع کند. اگرچه نمونه شاهد (چسب حاوی ۱ درصد کلرید آمونیوم) دارای زمان ژله‌ای شدن کمتری (۶۳ ثانیه) نسبت به آن‌هایی است که دارای ۱ و ۲ درصد MA-PL می‌باشند باین‌وجود اختلاف معنی‌داری بین زمان ژله‌ای شدن چسب حاوی ۳ درصد MA-PL و ۱ درصد  $NH_4Cl$  وجود ندارد.

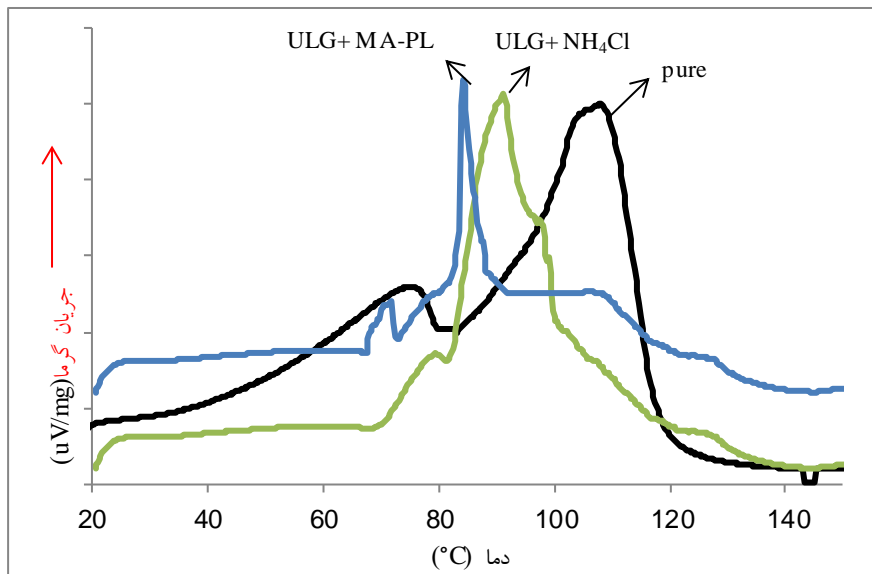
تأثیر مقدار MA-PL روی زمان ژله‌ای شدن چسب ULG در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود افزایش مقدار MA-PL از ۱ به ۳ درصد به‌طور معنی‌داری موجب کاهش زمان ژله‌ای شدن چسب می‌گردد. ایجاد شرایط اسیدی قوی موجب افزایش سرعت انعقاد چسب می‌گردد. کاهش زمان ژله‌ای شدن چسب بعد از افزودن کاتالیزور نشان می‌دهد که سرعت تشکیل اتصالات عرضی بین مونومرها بعد از افزودن MA-PL افزایش می‌یابد. کاهش زمان ژله‌ای شدن با افزایش



شکل ۴- اثر مقدار کاتالیزور MA-PL روی زمان ژله ای شدن چسب ULG

نشان می‌دهد که این نوع کاتالیزور فرآیند سخت شدن چسب را تسریع می‌کند. همچنین آنالیز DSC نشان داد که دمای انعقاد اولیه چسب ( $T_0$ ) با افزودن ۳ درصد کاتالیزور MA-PL از ۷۳ درجه سانتی‌گراد به ۶۵ درجه سانتی‌گراد کاهش می‌یابد که نشان می‌دهد افزودن کاتالیزور به چسب ULG انرژی فعال‌سازی چسب را کاهش می‌دهد. برای چسب شاهد حاوی ۱ درصد کلرید آمونیوم، دمای انعقاد اولیه حدود ۷۶ درجه سانتی‌گراد بوده که بیشتر از چسب ULG حاوی ۳ درصد MA-PL بوده است. همچنین نتایج آنالیز DSC نشان داد که آنتالپی ( $\Delta H$ ) چسب حاوی کاتالیزور لیگنینی کمتر از چسب بدون کاتالیزور می‌باشد که نشان‌دهنده تولید گرمای کمتر در طی واکنش انعقاد می‌باشد.

**آنالیز DSC:** تأثیر کاتالیزور MA-PL روی رفتار حرارتی چسب ULG توسط آنالیز DSC مورد بررسی قرار گرفت. روند انعقاد چسب ULG بدون کاتالیزور، با ۳ درصد MA-PL و ۱ درصد کلرید آمونیوم (نمونه شاهد) در شکل ۵ نشان داده شده است. همان‌طور که شکل ۵ نشان می‌دهد رفتار انعقاد چسب ULG در حضور و عدم حضور کاتالیزور مانند سایر چسب‌های گرماسخت از نوع گرماسخت است. شکل ۵ نشان می‌دهد که پیک گرمای چسب ULG تحت تأثیر حضور کاتالیزور می‌باشد. در عدم حضور کاتالیزور، دمای انعقاد چسب حدود ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد. افزودن MA-PL موجب کاهش دمای انعقاد به ۸۳ درجه سانتی‌گراد می‌گردد در حالی که چسب حاوی کلرید آمونیوم به‌عنوان نمونه شاهد دمای انعقاد  $90^\circ\text{C}$  را نشان می‌دهد. کاهش دمای انعقاد چسب حاوی MA-PL



شکل ۵- آنالیز DSC چسب‌های ULG، ULG+NH<sub>4</sub>Cl و ULG+MA-PL

چسب و همچنین تبخیر HCl در خط چسب در طول پرس گرم می‌گردد که این حفره‌ها موجب کاهش مقاومت مکانیکی چسب و پانل تولیدی می‌گردد.

چسبندگی داخلی (IB) پانل‌های تولیدی نیز در جدول ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود به‌طور کلی چسبندگی داخلی پانل‌ها با افزودن هر دو نوع کاتالیزور به چسب تولیدی افزایش می‌یابد که علت آن به امکان ایجاد شبکه اتصالات قوی و مستحکم در ساختار چسب بعد از افزودن کاتالیزور برمی‌گردد. چسبندگی داخلی پانل‌های حاوی ۱، ۲ و ۳ درصد MA-PL به ترتیب ۲۵ درصد، ۶۰ درصد و ۸۶ درصد نسبت به نمونه‌های بدون کاتالیزور بیشتر بوده است. چسبندگی داخلی بالاتر پانل‌های حاوی پلی‌اسید به پلیمرزاسیون بهتر چسب در لایه مرکزی تخته برمی‌گردد. علاوه بر عملکرد کاتالیزوری، استفاده از درصد بالاتر لیگنین ممکن است مثل یک پرکننده عمل کرده باشد و موجب ارتقای مقاومت مکانیکی پانل گردد. تاکنون محققان زیادی نشان دادند که پلیمرزاسیون کامل‌تر چسب در لایه مرکزی موجب افزایش چسبندگی داخلی پانل می‌گردد [۱۴]. مشابه نتایج به‌دست‌آمده برای مقاومت خمشی، پانل‌های حاوی ۲ و ۳ درصد MA-PL، مقاومت چسبندگی داخلی بیشتری نسبت به پانل‌هایی که در آنها از ۱ درصد کلرید آمونیوم استفاده شده دارا می‌باشند که علت آن احتمالاً ویژگی‌های

ویژگی‌های مکانیکی تخته خرده چوب: مدول

الاستیسیته و مقاومت خمشی پانل‌های حاوی ۱، ۲ و ۳ درصد MA-PL در مقایسه با پانل‌هایی که در آنها از کلرید آمونیوم استفاده شده و نمونه شاهد (بدون کاتالیزور) در جدول ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود افزودن MA-PL تأثیر معنی‌داری روی خواص خمشی پانل‌های تولیدی از چسب ULG دارد به طوری که افزایش مقدار آن به ۳ درصد موجب بهبود ویژگی‌های خمشی به‌طور پیوسته می‌گردد. بیشترین مدول الاستیسیته (۲۴۲۱ مگاپاسکال) و مقاومت خمشی (۱۹،۹ مگا پاسکال) متعلق به چسب حاوی ۳ درصد سازگار کننده می‌باشد در حالی که چسب بدون کاتالیزور کمترین مقدار مدول الاستیسیته (۱۷۸۰) و مقاومت خمشی (۱۱ مگاپاسکال) را نشان می‌دهد. مطالعات گذشته نشان داد که خط چسب می‌تواند نقطه تمرکز تنش در آزمون خمشی باشد [۱۳]؛ بنابراین مدول الاستیسیته و مقاومت خمشی بیشتر پانل‌های تولیدشده از چسب حاوی MA-PL مربوط به بهبود ویژگی‌های چسب می‌باشد. نتایج این تحقیق همچنین نشان داد که پانل‌های حاوی MA-PL، مدول الاستیسیته و مقاومت خمشی بیشتری نسبت به پانل‌هایی که در آن از کلرید آمونیوم به‌عنوان کاتالیزور استفاده شده دارا می‌باشند. استفاده از کلرید آمونیوم موجب ایجاد حفره‌های متعددی به دلیل هم کشیدگی



نه تنها موجب ارتقای ویژگی‌های مقاومتی می‌گردند بلکه موجب بهبود ثبات ابعادی پانل‌های تخته فیبر تولیدی می‌گردند [۷].

فیزیکی شیمیایی بهتر خط چسب در حضور کاتالیزور پلی‌اسید می‌باشد. Gao و همکاران (۲۰۲۰) نشان دادند که کاتالیست‌های بر پایه لیگنین در چسب اوره فرمالدهید

جدول ۲- ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی پانل‌های تولیدی

نوع چسب ویژگی‌ها	LUG	۱ درصد LUG+ NH <sub>4</sub> Cl	LUG + ۱ MA-PL درصد	LUG + ۲ MA-PL درصد	LUG + ۳ MA-PL درصد
دانسیته (g/cm <sup>3</sup> )	۵۹۹±۱۴	۶۰۹±۱۱	۶۰۶±۱۰	۶۰۱±۱۱	۶۱۰±۶
چسبندگی داخلی (MPa)	۰/۴۳±۰/۱۲	۰/۶۳±۰/۱۰	۰/۵۴±۰/۰۲	۰/۶۹±۰/۰۳	۰/۸۰±۰/۰۴
مدول الاستیسیته (MPa)	۱۷۸۰±۴۵	۲۳۰۰±۴۱	۲۳۰۷±۲۸	۲۳۸۱±۲۰	۲۴۲۱±۲۶
مقاومت خمشی (MPa)	۱۱±۱/۲	۱۵±۱/۱	۱۶±۰/۰۶	۱۷/۲±۰/۱۹	۱۹/۹±۰/۲
جذب آب (درصد)	۱۵±۱/۴	۱۲±۱/۳	۱۱±۰/۱	۱۰±۰/۳۳	۹±۰/۳
واکشیدگی ضخامت (درصد)	۱۱±۰/۲	۹±۰/۲	۸±۰/۳	۶±۰/۱	۵±۰/۳

موجب این امر موجب هیدرولیز چسب‌های گرماسخت می‌گردد [۱۶]. زمانی که هیدرولیز اتصالات چسبی رخ می‌دهد مقاومت اتصالات کاهش می‌یابد؛ بنابراین پیوند زدن مالٹیک انیدرید به‌عنوان اسید آلی کوچک به لیگنین می‌تواند از هیدرولیز اتصالات جلوگیری نماید.

### نتیجه‌گیری

در این تحقیق اثر پلی‌اسید بر پایه لیگنین مالٹیک‌دار شده (MA-PL) به‌عنوان کاتالیزور روی ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی تخته خرده چوب پیوند خورده با چسب اوره-لیگنین-گلی‌اکسال (ULG) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این تحقیق نشان داد که لیگنین به‌عنوان منبع تجدید پذیر امکان استفاده به‌عنوان کاتالیزور در چسب ULG را دارا است. زمان ژله‌ای شدن چسب با افزایش مقدار MA-PL کاهش می‌یابد. همچنین ژله‌ای شدن چسب حاوی ۳ درصد MA-PL سریع‌تر از چسب حاوی ۱ درصد کلرید آمونیوم اتفاق می‌افتد. نتایج آنالیز DSC نشان داد که چسب ULG حاوی MA-PL دمای انعقاد کمتری به ترتیب در مقایسه با چسب‌هایی که در آنها از کلرید آمونیوم استفاده شده و نمونه شاهد داراست. بر اساس یافته‌های این تحقیق، پانل‌های تخته خرده چوب تهیه شده از کاتالیزور MA-PL مقاومت مکانیکی و پایداری ابعاد بالاتری به ترتیب در مقایسه با چسب حاوی کلرید آمونیوم و بدون کاتالیزور نشان دادند. با توجه به تأثیر نوع

جذب آب و واکشیدگی ضخامت: جذب آب و واکشیدگی ضخامت کوتاه مدت (۲۴ ساعته) پانل‌های تولیدی در جدول ۲ گزارش شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود پانل‌های بدون کاتالیزور بیشترین جذب آب (۱۵ درصد) و واکشیدگی ضخامت (۱۱ درصد) را نشان دادند. با افزایش کاتالیزور MA-PL از ۱ به ۳ درصد، جذب آب و واکشیدگی ضخامت کاهش می‌یابد به طوری که پانل‌های حاوی ۳ درصد کاتالیزور پلی‌اسید کمترین میزان جذب آب و واکشیدگی ضخامت را نشان دادند. جذب آب و واکشیدگی ضخامت بالاتر پانل‌های تهیه شده از کلرید آمونیوم در مقایسه با MA-PL احتمالاً به دلیل جدا شدن HCl در طول پرس گرم می‌باشد که موجب ایجاد منافذ و فضاهای خالی در خط چسب می‌گردد [۱۵]. Younesi-Kordkheili and Pizzi (۲۰۱۶) نشان دادند که این فضاهای خالی مکان‌های مناسبی برای قرار گرفتن مولکول‌های آب در آنها و افزایش جذب آب و واکشیدگی ضخامت محسوب می‌شوند [۱۲]. در صورت استفاده از کاتالیزور MA-PL، احتمالاً خط چسب صاف‌تر و بدون فضای خالی بوده و بنابراین توانایی کمتری برای نفوذ آب به‌ویژه در درصدهای بالاتر استفاده از کاتالیزور خواهد داشت. از سوی دیگر ماهیت آب‌گریز لیگنین نیز می‌تواند در بهبود ثبات ابعاد پانل تأثیرگذار باشد. مطالعات گذشته نشان داده که وقتی اسیدهای آلی به‌تنهایی مورد استفاده قرار می‌گیرند چسب‌ها تمایل به جذب رطوبت از هوا را دارند که

دار شده (MA-PL) روی سایر چسبها موردبررسی قرار گیرد.

و روش اصلاح روی خواص کاتالیزوری لیگنین، پیشنهاد می‌شود در تحقیقات بعدی به این موضوعات پرداخته شود. همچنین اثر کاتالیزوری پلی‌اسید بر پایه لیگنین مالئیک

#### منابع

- [1] Moubarik, A., Mansouri, H.R., and Pizzi, A., 2013. Improving UF particleboard adhesives water resistance by small albumin and sunflower oil additions. *Holz Roh Werckst* 71: 277-279.
- [2] Lubis, MAR., Park, B.D., and Lee, S.M., 2017. Modification of urea-formaldehyde resin adhesives with blocked isocyanates using sodium bisulfite. *International Journal of Adhesion and Adhesive* 73: 118-124.
- [3] Younesi-Kordkheili, H., and Pizzi, A., 2017. Improving Physical and Mechanical Properties of New Lignin-Urea- Glyoxal Resin by Nanoclay. *Holz Roh Werckst* 75: 885-891.
- [4] Xing, C., Zhang, S.Y., Deng, J., and Wang, S., 2007. Urea-formaldehyde-resin gel time as affected by the pH value, solid content, and catalyst. *Journal of Applied Polymer Science*. 103: 1566–1569.
- [5] Pizzi, A., 1994. *Advanced Wood Adhesives Technology*; CRC Press: Boca Raton, FL, USA.
- [6] Lu, Z., Wu, Q., and Mc, NS., 2000. Chemical coupling in wood fiber and polymer composites: A review of coupling agents and treatments. *Wood and Fiber Science*. 32: 88-104.
- [7] Gao, S., Liu, Y., Wang, C., Chu, F., Xu, F., and Zhang, D., 2020. Synthesis of Lignin- Based Polyacid Catalyst and Its Utilization to Improve Water Resistance of Urea-formaldehyde Resins. *Polymers*. 12: 2-12.
- [8] Hu, L., Pan, H., Zhou, Y., and Zhang, M., 2011. Methods to improve lignin reactivity as a phenol substitute and as a replacement for other phenolic compounds: A brief review. *Bioresources*. 6:3515-3525,
- [9] Sun, Q.N., H.S.E Cy., and Shupe., T.F., 2014. Effect of different catalysts on urea-formaldehyde resin synthesis. *Journal of Applied Polymer*. 131: 1-7.
- [10] Fan, D., Li, J., and Chang, J., 2009. On the structure and cure acceleration of phenol–urea-formaldehyde resins with different catalysts. *European Polymer Journal*. 45: 2849-2857.
- [11] Younesi-Kordkheili, H., 2015. Reduction of Formaldehyde Emission from Particleboard by Phenolated Kraft Lignin. *Journal of Adhesion*. 92:150527102921008.
- [12] Younesi-Kordkheili, H., and Pizzi, A., 2016. Acid Ionic Liquids as a New Hardener in Urea-Glyoxal Adhesive Resins. *Polymers*. 8: 1-14.
- [13] Younesi-Kordkheili, H., and Pizzi, A., 2017. Ionic Liquids as Enhancers of Urea-Glyoxal Panel Adhesives as Substitutes for Urea-Formaldehyde Resins. *Holz Roh Werckst*. 75: 481-483.
- [14] Sackey, E., Semple, K.E., Oh, SW., and Smith, G.D., 2008. Improving core bond strength of particleboard through particle size redistribution. *Wood and fiber science: Journal Society of Wood Science and Technology*. 40:214-224.
- [15] Kardos, J.L., Dudu, K., and Dave, R. 1986. Void growth and resin transport during the processing of thermosetting—Matrix composites. *Advanced Polymer Science*. 80: 101–123.
- [16] Cui, H.W., and Du, G.B., 2013. Development of a novel polyvinyl acetate type emulsion curing agent for urea Formaldehyde resin. *Wood Science and Technology*. 47: 105–119.

## The Use of Maleated Lignin based Polyacid as Catalyst in Urea-Lignin-Glyoxal Wood Adhesive

### Abstract

Nowadays, finding a catalyst with high quality and eco-friendly thermoset resins is very valuable. This study aimed to investigate the effect of maleated lignin-based polyacid (MA-PL) as a catalyst in urea-lignin-glyoxal (ULG) resin. For this reason, a phenolate reaction was done to increase the hydroxyl groups of lignin. Then the modified lignin was reacted with maleic anhydride to obtain polyacid based on maleated lignin. In the next step, different content of MA-PL catalyst (0, 1, 2, and 3 wt%) was added to ULG resin and prepared resins were used in particleboard panels production. Different properties of synthesized resins and panels were measured according to standard methods and were compared with those using ammonium chloride as the control sample. In addition, the thermal behavior of resin before and after adding catalyst was analyzed with Differential Scanning Calorimetry (DSC). Generally, the results of this research indicated that polyacids based lignin could be used as a suitable catalyst for ULG resin. Physical and mechanical test analysis indicated that the addition of catalyst from zero to 3 wt% continuously decrease pH and gelation time. DSC analysis showed that adding extra MA-PL reduces the curing temperature of resin compared with ammonium chloride. Based on the obtained results from manufactured panels, mechanical strength (MOE, MOR, and IB strength) and dimensional stability of the panels was improved by adding 3 wt %MA-PL.

**Keywords:** Polyacid, catalyst, wood adhesive, physical and mechanical properties, lignin.

**H. Younesi Kordkheili<sup>1\*</sup>**

<sup>1</sup> Assistant Professor, Department of Wood and Paper Sciences and Technology, Semnan University, Semnan, Iran

Corresponding author:

[Hamed.younesi@semnan.ac.ir](mailto:Hamed.younesi@semnan.ac.ir)

Received: 2021/04/03

Accepted: 2021/09/16