بررسی خواص حرارتی رزین زیستی تانیک اسید و گالیک اسید به همراه فورفورال

چکیده

در سال‌های اخیر، بشر به دلیل کمبود منابع فسیلی و نگرانی‌های زیست‌محیطی به دنبال توسعه و جایگزینی منابع تجدید پذیر به جای منابع فسیلی می‌باشد. ازآنجایی‌که امروزه مصرف پانل‌های چوبی در حال گسترش است تقاضای زیادی در جهت جایگزینی چسب‌های برپایه‌ی منابع فسیلی با چسب‌های طبیعی به دلیل تجدید ناپذیری، وابستگی به قیمت نفت و انتشار فرمالدهید از UF و رزین‌های مربوطه که تهدید جدی برای سلامتی انسان محسوب می‌شود، وجود دارد. بر این اساس مطالعات متعددی باهدف جایگزینی رزین‌های مصنوعی با رزین‌های طبیعی در جریان است. در این تحقیق از تانیک اسید و گالیک اسید به‌عنوان ماده اولیه سازگار با محیط زیست و اتصال‌دهنده‌های عرضی فورفورال، پلی‌اتیلن‌ایمین، سیریسین و گلوتارآلدئید رزین تهیه شد. ابتدا مواد اولیه با اتصال دهنده عرضی فورفورال ترکیب و سپس اتصال‌دهنده‌های دیگر با نسبت متفاوت به ترکیب اضافه شد و در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت نیم ساعت مخلوط شد. از سنتز این مواد ۱۲ نوع ترکیب مختلف رزین تهیه شد که جهت شناسایی گروه‌های عاملی و بررسی خواص حرارتی آن‌ها تحت طیف‌سنجی FT-IR و آنالیزهای TGA، DSC قرار گرفته شد. نتایج نشان داد که ترکیبات دارای پلی اتیلن ایمین در برابر تخریب حرارتی مقاومت خوبی داشتند و فورفورال نیز باعث بهبود ویژگی‌های چسب‌ها شده است. ترکیب مواد اولیه، فوفورال، پلی اتیلن ایمین در آزمون DSC دارای بیشترین پایداری حرارتی بوده است.

واژگان کلیدی: رزین زیستی، تانیک اسید، گالیک اسید، فورفورال.

علی عبدالخانی [۱*]
فائزه عسکری [۲]
داود غلامی [۳]
جابر حسین زاده [۴]
علی ملکی [۵]

[۱] دانشیار گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

[۲] دانشجوی دکتری مهندسی صنایع خمیر و کاغذ، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشگاه تهران، کرج، ایران

[۳] کارشناسی ارشد مهندسی صنایع خمیر و کاغذ، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشگاه تهران، کرج، ایران

[۴] دکتری مهندسی صنایع خمیر و کاغذ، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشگاه تهران، کرج، ایران

[۵] کارشناسی ارشد مهندسی صنایع خمیر و کاغذ، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشگاه تهران، کرج، ایران

مسئول مکاتبات:
abdolkhani@ut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۱۲/۰۳
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۲/۱۴

مقدمه

ازآنجایی‌که چسب‌های مبتنی برمواد فسیلی دارای قیمت بالا و اثرات زیست‌محیطی هستند ازاین‌رو کاربردهایشان در صنایع سبز محدود شده است، بنابراین جایگزینی مواد شیمیایی مبتنی بر منابع فسیلی با پلیمرهای زیستی جدید و دوستدار محیط زیست مورد توجه قرار گرفته است و همچنین در سال‌های اخیر به دلیل برخی آگاهی‌های زیست‌محیطی و عمدتاً ملاحظات ایمنی و بسته‌بندی مواد غذایی، به دنبال جایگزینی رزین‌های زیستی جدید با سمیت کمتر و همچنین مواد خام با ویژگی‌های مطلوب هستند. از سوی دیگر، مواد خام شیمیایی مبتنی بر منابع تجدید پذیر اغلب اهمیت پیدا کرده و به‌طور فزاینده‌ای به‌عنوان مواد خام یا جایگزین برای محصولات غیرقابل تجزیه‌پذیر نفتی رقابتی‌تر

می‌شوند [۱]. در چند دهه گذشته استفاده از چسب‌ها به‌ویژه در کاربردهای صنعتی بسیار افزایش‌یافته است. اهمیت محصولات تولیدشده با استفاده از اتصال چسب روزبه‌روز در حال افزایش است. دلیل این افزایش را می‌توان به تأثیر بحرانی عملکرد خط چسب در کارایی محصول نهایی نسبت داد [۲]. چسب‌های مورداستفاده در صنایع چوب به دودسته طبیعی و مصنوعی تقسیم می‌شوند. چسب‌های مصنوعی شامل: ملامین فرمالدهید، اوره فرمالدهید، فنول فرمالدهید، پلی وینیل استات، ایزوسیانات و... می‌باشند. چسب‌های طبیعی نیز شامل: چسب‌های پروتئینی، لیگنینی، تانن‌ها و... است [۳]. رزین‌های آمینوپلاستیک به‌ویژه رزین اوره فرمالدهید اتصال‌دهنده‌های اصلی مورداستفاده در ساخت فرآورده‌های مرکب چوبی‌اند؛ زیرا اوره فرمالدهید به‌سرعت منعقد می‌شود و عملکرد خوبی دارد [۴]. استفاده از مواد طبیعی (عمدتاً انواع بیوفنولیک) در فناوری‌های رزین که خواص مشابهی با مواد مصنوعی مانند مدول، پخت و استحکام مکانیکی ارائه می‌کند، هنوز یک چالش بسیار مهم است. در میان این بیومواد، تانیک اسید و گالیک اسیدها به‌عنوان نمونه‌ای از فنل‌های زیستی، ترکیبات طبیعی پیچیده و بی‌شکل بزرگی را دارا بوده که از اتصال بسیاری از واحدهای فنلی به دست می‌آیند و منبع تجدید پذیر مولکول‌های آروماتیک طبیعی (فنولی) را نشان می‌دهند [۵]. اسید تانیک‌ها (TA[1]) شکل خاصی از تانن‌ها هستند که دارای ترکیبات پلی فنولی با وزن مولکولی بالا و محلول در آب بوده که بیشتر از گیاهان و میکروارگانیسم‌ها استخراج می‌شوند. این ماده یک ساختار ماکرو مولکولی متشکل از واحدهای گالی و گروه‌های هیدروکسیل فنلی انتهایی فراوان دارد. به دلیل چنین ساختاری، TA خواص قابل‌توجهی از خود نشان می‌دهد و به‌طور گسترده در بسیاری از کاربردها مانند پوشش‌ها، مواد جذبی و ضد باکتریایی، ترکیبات چسبنده، جداکننده باتری‌های لیتیوم یون و نانو مواد استفاده می‌شود [۶]. اسید گالیک در واقع یک اسیدتری هیدروکسی بنزوئیک با فرمول شیمیایی $C_6H_2(OH)_3CO_2H$ است و به‌عنوان اسید فنولیک طبقه‌بندی می‌شود. اسید گالیک (GA[2]) ترکیب پلی فنلی طبیعی است که می‌توان آن را با هیدرولیز اسید گالوتانیک طبیعی از گیاهان استخراج کرد که به عنوان یک آنتی‌اکسیدان، ضد باکتری، ضد سرطان و سایر فعالیت‌های بیولوژیکی در طبیعت به وفور یافت می‌شود. GA را می‌توان در پزشکی، سنتز آلی، غذا، کشاورزی و سایر زمینه‌ها و برای تهیه مواد پلیمری زیست سازگار استفاده کرد [۷و۸]. فورفورال یک ماده واسطه آلی است که از منابع تجدید پذیر مثل ضایعات کشاورزی یا صنعتی (چوب ذرت، پوسته برنج و جوی دوسر و...) توسط هیدرولیز اسیدی پنتوزانهای پلیمری تولید می‌شود. منبع اصلی فورفورال، باگاس و پسماندهای کشاورزی است. در واقع فورفورال‌ها به علت واکنش‌پذیری خوب، قابلیت تشکیل یک پلیمر قوی، فراریت نسبتاً کم، و اینکه از بافت گیاه مخصوصاً پسماندهای کشاورزی به دست می‌آید، آلدئید برتر شناخته شد [۹]. با توجه به نگرانی‌های محیط زیستی و پیشرفت‌های اخیر در صنعت پانل‌های چوبی، تقاضای گسترده‌ای در جهت جایگزینی برای چسب‌های مصنوعی به دلیل تجدیدناپذیری و قیمت وابسته به نفت و از سوی دیگر به دلیل سرطان‌زا بودن وجود دارد. بر این اساس، تحقیقات گسترده‌ای در جهت جایگزینی رزین‌های مصنوعی با رزین‌های طبیعی یا سبز صورت گرفته است [۱۰]. Ghahri و همکاران (۲۰۱۸) به بررسی اصلاح چسب سویا از اسیدتانیک به‌عنوان تانن هیدرولیز شدنی پرداختند. نتایج حاصل از طیف‌سنجی FTIR آن نشان دادند که اصلاح چسب سویا و اسید تانیک باعث افزایش گرانروی چسب و کاهشPH آن شد. از طرفی نیز افزودن اسیدتانیک به ترکیب چسب سویا- اوره سبب کاهش جذب آب و واکشیدگی ضخامت و درنتیجه افزایش مقاومت تخته‌های فیبر در برابر آب شد. Xu و همکاران (۲۰۱۹) به سنتز گروه پلی فنل چسب پرداختند. آنها به‌منظور به دست آوردن چسب موردنظر، اسید گالیک (۳، ۴، ۵-تری هیدروکسی بنزوئیک اسید) به‌عنوان ترکیب مؤثر در جهت اصلاح کو پلیمر هیدروکسیل آکریلات انتخاب کردند. خواص رئولوژیکی و خزشی چسب حاصل

[1] Tannic acid

[2] Gallic acid

نشان داد که مقاومت به چسبندگی و مقاومت در برابر خستگی هر دو افزایش‌یافته است. Lee و همکاران (۲۰۲۰) چسب غیر سمی مورداستفاده در زیرآب بر پایه پلی وینیل الکل و تانیک اسید را موردمطالعه قراردادند. آن‌ها از ترکیب پلی وینیل الکل (PVA) و اسید تانیک (TA)، چسب تهیه کردند و مورد ارزیابی قراردادند. نتایج نشان داد که این چسب از استحکام و چسبندگی بالا و قابلیت استفاده مجدد برخوردار است. همچنین این نوع چسب تقریباً ۱۰۰٪ نیروی چسبندگی اولیه خود را حتی پس از ۱۰ تکرار چرخه اتصال-جدا کردن حفظ کرد. نتایج سمیت این چسب در زیرآب نشان داد که هیچ‌گونه سمیتی برای موجودات نداشته است. Patil و همکاران (۲۰۱۷) سنتز رزین اپوکسی پایه زیستی از اسید گالیک با نسبت‌های مختلف اپوکسی و اثرات آن بر خواص پوششی را مورد ارزیابی قراردادند. رزین‌های اپوکسی پایه زیستی از ترکیب اسید گالیک (GA) با اپی کلروهیدرین (ECH) سنتز شدند. واکنش در حضور هیدروکسید سدیم (NaOH) و کاتالیزور انتقال فاز تترا بوتیلامونیوم برومید انجام شد. نتایج نشان داد که پوشش‌های اپوکسی زیستی مبتنی از خواص مکانیکی، شیمیایی و حرارتی بهتری در مقایسه با رزین اپوکسی معمولی برخوردار بودند. تاکنون پژوهشی در ارتباط با ساخت رزین زیستی تانیک اسید و گالیک اسید با اتصال‌دهنده‌های فورفورال/پلی اتیلن ایمین/گلوتارآلدئید/ سیریسین به‌منظور بررسی خواص حرارتی آن صورت نگرفته است بنابراین این تحقیق به تولید رزین زیستی تانیک اسید و گالیک اسید با اتصال‌دهنده‌های عرضی با هدف جایگزینی مناسب بر پایه مواد زیستی و همچنین مقاوم در برابر حرارت نسبت به رزین‌هایی بر پایه مواد پتروشیمی مورداستفاده در صنعت پانل‌های چوبی می‌پردازد.

مواد و روش‌ها

مواد شیمیایی مورداستفاده در این پژوهش نظیر تانیک اسید، گالیک اسید، فورفورال، پلی اتیلن ایمین، گلوتارآلدئید و سیریسین همگی با کیفیت آزمایشگاهی و از شرکت Merckو آلدریچ تهیه گردید. در این تحقیق ۱۲ نمونه رزین از ترکیب مواد اولیه (تانیک اسید و گالیک اسید) و اتصال‌دهنده‌های عرضی (فورفورال، پلی اتیلن ایمین، گلوتارآلدئید و سیریسین) تهیه شد. جداول زیر نسبت اختلاط این مواد را نشان می‌دهد.***جدول ۱- نسبت اختلاط مواد در نمونه‌های دارای تانیک اسید و اتصال‌دهنده‌ها (اعداد به گرم است)***

تیمار	تانیک اسید	فورفورال	پلی اتیلن	گلوتارآلدئید	سیریسین
TA	۰/۴	___	___	___	___
TA-1	۰/۴	۵	۰/۴	___	___
TA-2	۰/۴	۵	___	۰/۵	___
TA-3	۰/۴	۵	___	___	۵
TA-4	۰/۴	۵	۰/۴	___	۵
TA-5	۰/۴	۵	___	___	___

جدول ۲- نسبت اختلاط مواد در نمونه‌های دارای گالیک اسید و اتصال‌دهنده‌ها (اعداد به گرم است)

تیمار	گالیک اسید	فورفورال	پلی اتیلن	گلوتارآلدئید	سیریسین
G	۰/۴	___	___	___	___
G-1	۰/۴	۵	۰/۴	___	___
G-2	۰/۴	۵	___	۰/۵	___
G-3	۰/۴	۵	___	___	۵
G-4	۰/۴	۵	۰/۴	___	۵
G-5	۰/۴	۵	___	___	___

ساخت رزین

در نمونه‌های تهیه‌شده با دو ترکیب اتصال دهنده عرضی ابتدا تانیک اسید و گالیک اسید با اتصال دهنده عرضی فورفورال در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت ترکیب شد. سپس اتصال‌دهنده‌های عرضی پلی اتیلن ایمین، گلوتارآلدهید و سیریسین هریک جداگانه به ترکیب اضافه‌شده و به مدت یک ساعت هم‌زده شد. در نمونه‌های تهیه‌شده با سه ترکیب اتصال دهنده عرضی فورفورال، پلی اتیلن ایمین و سیریسین تمام مراحل فوق انجام شد و اتصال دهنده عرضی سیریسین به ترکیب اضافه شد و به مدت نیم ساعت مخلوط شد.

آزمون طیف‌سنجی FT-IR:

آزمون FT-IR توسط دستگاه Thermo مدل AVATAR، درعدد موج ۴۰۰ الی ۴۰۰۰ انجام شد.

آزمون گرماسنجی تفاضلی (DSC)

آزمون DSC توسط دستگاه TA و مدل Q600 در شرایط، بیشینه دما ۶۰۰ درجه و نرخ تغییر دما۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه در محیط گازی انجام شد.

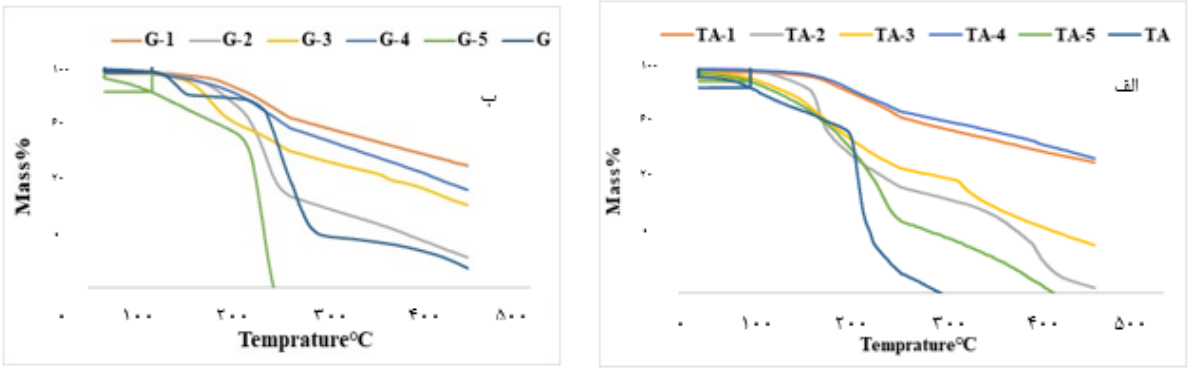
آنالیز توزین حرارتی (TGA)

آزمون TGA توسط دستگاه sanaf مدلSTGA انجام شد. در این آزمون نمونه‌ها از دمای محیط تا دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد با دامنه ۱۰ درجه بر دقیقه در محیط گاز نیتروژن حرارت داده شد و نرخ تخریب اندازه‌گیری گردید.

نتایج و بحث

آنالیز توزین حرارتی (TGA):

مقاومت در برابر تخریب حرارتی ترکیب‌های مختلف چسب‌های ساخته‌شده توسط آنالیز توزین حرارتی موردبررسی قرار گرفت. شکل ۱ تخریب حرارتی نمونه‌های مختلف را نشان می‌دهد.



شکل ۱ - تخریب حرارتی نمونه‌های دارای الف) تانیک اسید و اتصال‌دهنده‌ها، ب) گالیک اسید و اتصال‌دهنده‌ها.

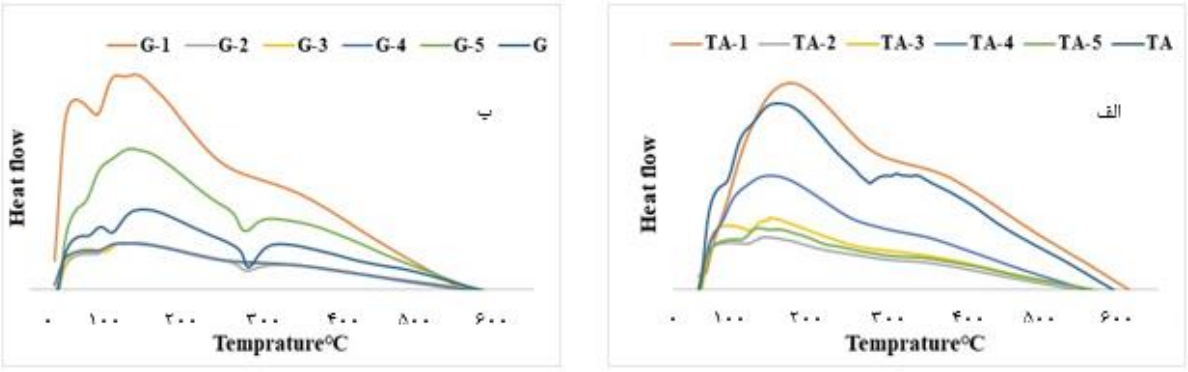
جدول ۳- ویژگی‌های حرارتی رزین‌ها در اثر تخریب حرارتی

نمونه	دمای شروع تخریب°C	دمای پایان تخریب°C	درصد باقی‌مانده در انتهای تخریب°C۴۳۰
TA	۸۵	۲۷۲	۰
TA-1	۱۴۰	۴۳۰	۵۸
TA-2	۱۰۰	۴۳۰	۲
TA-3	۷۰	۴۳۰	۲۱
TA-4	۱۴۰	۴۳۰	۶۰
TA-5	۸۵	۳۹۴	۰
G	۱۰۰	۴۳۰	۸/۶
G-1	۱۵۰	۴۳۰	۵۵
G-2	۱۳۰	۴۳۰	۱۳
G-3	۱۲۰	۴۳۰	۳۷
G-4	۱۰۰	۴۳۰	۴۴
G-5	۳۰	۲۱۳	۰

شکل ۱ نمودار مربوط به آزمون TGA می‌باشد که مقادیر کاهش وزن را به عنوان تابعی از درجه حرارت نشان می‌دهند. با توجه به نتایج و شکل۱ و جدول ۱ می‌توان مشاهده کرد که تمامی نمونه‌ها دارای چند گام تخریبی مختلف می‌باشند. تخریب در نمونه G که مربوط به گالیک اسید خالص است از ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد شروع شده و در دمای ۴۳۰ درجه سانتی‌گراد یک کاهش در مقدار سیگنال (کاهش جرم) شدید مشاهده گردید که به دلیل بخار شدن آب موجود در این چسب می‌باشد که دقیقاً مقدار این کاهش جرم در حدود ۸ درصد می‌باشد و پس‌ازآن پیک، کاهش جرم مشهودی به وجود نیامده و نمودار به‌صورت نزولی و ثابت کاهش داشته است. درحالی‌که نمونه TA که مربوط به تانیک اسید خالص می‌باشد از ۸۵ درجه سانتی‌گراد شروع به تخریب شده و در دمای ۲۷۹درجه سانتی‌گراد پایان یافته است. از طرفی حضور فورفورال در گالیک اسید باعث کاهش در دمای شروع تخریب آن شده است که در واقع رزین گالیک اسید از پیوند استری در ساختار اصلی تشکیل‌شده‌اند و این پیوند در دمای پایین در مقایسه با بقیه ساختار اتصال دهنده عرضی تخریب می‌شود. چگالی اتصالات عرضی رزین‌هایی با گروه فعال افزایش یافته و اتصال دهنده عرضی دارای پایداری حرارتی بسیار بالایی نیز می‌باشد. مولکول‌های گالیک اسید تقریباً چهار حلقه اپوکسی در هر حلقه آروماتیک دارند، که منجر به اتصال عرضی بیشتر شده که این امر منجر به افزایش و پایداری حرارتی حلقه آروماتیک رزین گالیک اسید با حضور سه اتصال دهنده عرضی شده است. اما حضور فورفورال به‌تنهایی باعث شکستن زنجیره پلیمری در گالیک اسید شده و دمای شروع تخریب را کاهش می‌یابد [۱۳]. از طرفی کاهش دمای تخریب تانیک اسید به دلیل احتراق ترکیبات فرار تولیدشده در طی تخریب حرارتی تانیک اسید بوده است [۱۵].

آنالیز گرماسنجی تفاضلی (DSC):

آنالیز گرماسنجی تفاضلی برای ترکیبات مختلف انجام شد. در شکل۲، دفراکتوگرام‌آنالیزها قابل‌مشاهده است.

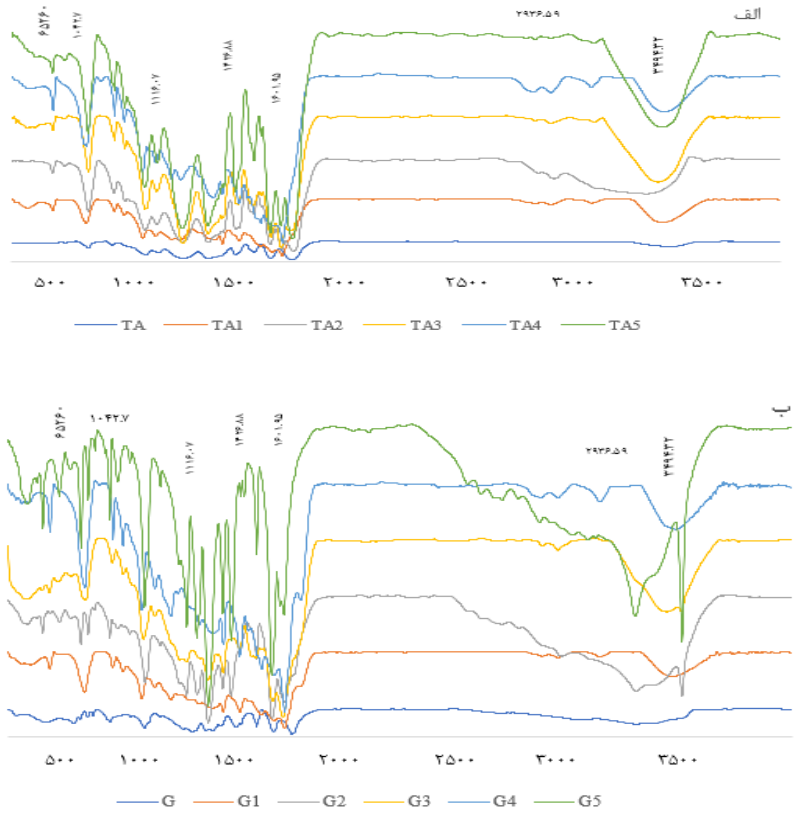


شکل ۲- آنالیز گرماسنجی تفاضلی نمونه‌های دارای الف) تانیک اسید و اتصال‌دهنده‌ها، ب) گالیک اسید و اتصال‌دهنده‌ها.

شکل۲- نمودار حاصل از آزمون DSC را نشان می‌دهد که به بررسی خواص حرارتی و تغییرات دمایی مواد می‌پردازد. نمودار الف در شکل۲ مربوط به رزین تانیک اسید خالص می‌باشد که در پیک دمایی ۱۳۰ درجه شروع و ناحیه گیرایی پلیمر در دمای ۱۱۰ تا ۱۵۵ درجه اتفاق افتاده است و همچنین آنتالپی تخریب و قله گرمازا ۲۶۰ می‌باشد که این نشان‌دهنده از دست دادن رطوبت ماده است [۱۵]. نمونه‌ی G نمودار ب مربوط به گالیک اسید است که در دمای ۱۳۵ درجه شروع و در ناحیه‌ی گیرایی پلیمر ۱۱۰ تا ۱۵۰ درجه آنتالپی تخریب ۹۸۸j/g و ۲۰۶ و قله گرماگیر ۱۰۹ و ۲۵۷ است. و به‌طور کل با افزودن اتصال دهنده پلی اتیلن و فورفورال در هردو ترکیب افزایش پیک و افزایش ناحیه گیرایی پلیمر و افزایش آنتالپی تخریب و قله گرمازا رخ داده است و از طرفی حضور فورفورال به‌تنهایی در هردو ترکیب باعث کاهش پیک و کاهش در ناحیه و کاهش آنتالپی تخریب و قله گرمازا شده است که در واقع چگالی اتصال دهنده عرضی به گروه‌های عاملی موجود در مولکول‌ها بستگی دارد و هر چه گروه‌های عاملی موجود بیشتر باشد، ساختار سه‌بعدی اتصال دهنده عرضی بیشتر می‌شود و بنابراین ساختار چگالی اتصال دهنده عرضی دارای مقدار Tg بالاتری نسبت به ترکیبات سخت شده (گیرایی پلیمر) با اتصال دهنده عرضی کمتر هستند. در نتیجه چگالی اتصال دهنده عرضی می‌تواند در مقدار Tg مؤثر باشد [۱۳].

نتایج طیف‌سنجی FT-IR:

شکل ۳ نتایج حاصل از FTIR نمونه‌های تانیک اسید و گالیک اسید با اتصال‌دهنده‌های عرضی مختلف می‌باشد. این شکل نشان می‌دهد که در نمونه‌های TA-TA5 نمونه‌های دارای تانیک اسید و اتصال دهنده بوده که باند گسترده $^{-1}$ ۳۴۰۰cm مربوط به گروه هیدروکسیل و پیک $^{-1}$ ۱۷۱۴cm مربوط به گروه کربونیل (C=O و C-O) متعلق به تانیک اسید می‌باشد. باند جذب $^{-1}$ cm ۱۷۰۰و۱۱۰۰ به ترتیب به ارتعاشات حلقه آروماتیک C=C و ارتعاش کششی C=O موجود در گالیک اسید نسبت داده می‌شود. باند جذب $^{-1}$۲۹۲۵cm مربوط به پیوند C-H بوده است و همچنین پیک$^{-1}$ ۳۱۱۷ cm مربوط به N-H پلی اتیلن ایمین و$^{-1}$ ۸۸۱ cm نیز مربوط به حلقه فوران فورفورال می‌باشد [۱۱]. پیک‌های دیده‌شده در بازه $^{-1}$ cm ۱۶۲۰-۱۶۱۰ و پیک$^{-1}$ ۲۹۰۰ cm به ترتیب به گروه H_2Nو C- H گلوتارآلدهید مرتبط است. باند موجود در $^{-1}$ ۷۵۰cm نیز مربوط به گروه CH_2N و پیک‌های$^{-1}$cm-1 ۱۶۷۰ -۱۶۵۰ و ۸۸۳ مربوط به گروه H_2N در سیریسین است. از طرفی در تمامی آزمون‌های گرفته‌شده در تیمارهای چسب وجود یک باند جذبی در $^{-1}$ ۳۵۰۰cm متعلق به گروه OH است و در تمامی نمونه‌های دارای فورفورال پیک ($^{-1}$۸۸۳cm) وجود دارد که متعلق به حلقه فوران است. [۱۷].



شکل ۳- آنالیز FTIR دارای الف) تانیک اسید و اتصال‌دهنده‌ها، ب) گالیک اسید و اتصال‌دهنده‌ها.

نتیجه‌گیری

نتایج این پژوهش نشان داد که رزین کاملاً طبیعی تانیک / فورفورال از ویژگی‌های مناسبی در برابر مقاومت به حرارت و پایداری حرارتی برخوردار است. در این پژوهش، نسبت‌های مختلفی از تانیک اسید و گالیک اسید و فورفورال با سایر اتصال‌دهنده‌های دیگر در شرایط مختلف برای ساخت رزین با یکدیگر ترکیب شدند. رزین بهینه بر مبنای پایداری حرارتی مناسب و مقاومت به حرارت موردبررسی قرار گرفت. با توجه به تقاضای زیاد مبتنی بر استفاده از مواد طبیعی به نظر می‌رسد که امکان استفاده از پلیمر تانیک اسید/ فورفورال در صنایع چوب وجود دارد .در واقع فورفورال به دلیل داشتن گروه‌های الکلی باعث شکست و تشدید پدیده خشک شدگی و کاهش مقاومت حرارتی رزین گالیک اسید شده است از طرفی فورفورال در هر دو رزین در آزمون DSC منجر به تغییر شکل نامطلوب این رزین‌ها گریده است و باعث کاهش در پیک و آنتالپی آن‌ها شده است همچنین حضور اتصال‌دهنده‌های عرضی بیشتر به دلیل حضور گروه‌های عاملی مانند فنل، آلدهید، کربوکسیلات و آمید و افزایش چگالی رزین منجر به افزایش پایداری حرارتی آن‌ها شده است.

منابع

[1] Ghahri, S. and Hajihassani, R., 2021. Use of Modified Soy Adhesive for Manufacturing Fiberboard from Wood and OCC Fiber. Iranian Journal of Wood and Paper Industries, 12(2), 247-257.

[2] Modzel, G., Kamke, F. A. and De Carlo, F., 2011. Comparative analysis of a wood: adhesive bondline. Wood Science and Technology, 45, 147-158.

[3] Zhao, Z., Umemura, K. and Kanayama, K., 2015. Effects of the addition of citric acid on tannin-sucrose adhesive and physical properties of the particleboard. BioResources, 11(1), 1319-1333.

[4] Roffael, E., Dix, B. and Okum, J., 2000. Use of spruce tannin as a binder in particleboards and medium density fiberboards (MDF). Holz als Roh-und Werkstoff, 58(5), 0301-0305.

[5] Shnawa, H. A., 2021. Curing and thermal properties of tannin-based epoxy and its blends with commercial epoxy resin. Polymer Bulletin, 78, 1925-1940.

[6] Fei, X., Zhao, F., Wei, W., Luo, J., Chen, M. and Liu, X., 2016. Tannic acid as a bio-based modifier of epoxy/anhydride thermosets. Polymers, 8(9), 314.

[7] Chen, S., Lv, S., Hou, G., Huo, L. and Gao, J., 2015. Mechanical and thermal properties of biphenyldiol formaldehyde resin/gallic acid epoxy composites enhanced by graphene oxide. Journal of Applied Polymer Science, 132(41).

[8] Hou, G., Gao, J., Xie, J. and Li, B., 2016. Preparation and properties characterization of gallic acid epoxy resin/succinic anhydride bionanocomposites modified by green reduced graphene oxide. Soft Materials, 14(1), 27-37.

[9] Gaffari,R., Dosthosseini,K., Abdolkhani,A., Mirshukrai,S.A., and Faizipur, M.M., 2013. Modification of urea formaldehyde glue with furfural to reduce Release of formaldehyde from chipboard. Forest and wood products, Iranian Natural Resources Journal, Volume 67, Number 3. (In Persian).

[10] Ostendorf, K., Reuter, P. and Euring, M., 2020. Manufacturing medium-density fiberboards and wood fiber insulation boards using a blood albumin adhesive on a pilot scale. BioResources, 15(1), 1531-1546.

[11] Ghahri, S., Mohebby, B., Pizzi, A., Mirshokraie, A. and Mansouri, H. R., 2018. Improving water resistance of soy-based adhesive by vegetable tannin. Journal of Polymers and the Environment, 26, 1881-1890.

[12] Lee, D., Hwang, H., Kim, J. S., Park, J., Youn, D., Kim, D. and Lee, H., 2020. VATA: a poly (vinyl alcohol)-and tannic acid-based nontoxic underwater adhesive. ACS applied materials & interfaces, 12(18), 20933-20941.

[13] Patil, D. M., Phalak, G. A. and Mhaske, S. T., 2017. Synthesis of bio-based epoxy resin from gallic acid with various epoxy equivalent weights and its effects on coating properties. Journal of Coatings Technology and Research, 14, 355-365.

[14] Laoutid, F., Karaseva, V., Costes, L., Brohez, S., Mincheva, R. and Dubois, P., 2018. Novel bio-based flame retardant systems derived from tannic acid. Journal of Renewable Materials, 6(6), 559.

[15] da Silva Soares, B., de Carvalho, C. W. P. and Garcia-Rojas, E. E., 2021. Microencapsulation of sacha inchi oil by complex coacervates using ovalbumin-tannic acid and pectin as wall materials. Food and Bioprocess Technology, 14, 817-830.

[16] Ghahri, S- M., Behbood,Pizzi, A., Mirshokraie, A. and Mansouri, H,R., 2018. Improving water resistance of soy-based adhesive by vegetable tannin. Journal of Polymers and The Environment. 26: 1881-1890.

[17] Jahanshahi, SH., Tabarsa, T., Asghari, z. and Resalati, H., 2018.Investigating the amount of tannic acid in the bark of Mazo long oak (Quercus castanifolia). Iranian Journal of Wood and Paper Industries, N (1), 34(3), 207-231. (In Persian).

Investigating the thermal properties of bio -adhesive Tannic acid and Gallic acid with furfural

A. Abdolkhani[1*]
F. Askari[2]
D. Gholami[3]
J. Hosseinzade [4]
A. Maliki [5]

[1] Assoc., Prof., Department of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, I.R.

[2] Ph.D. Student in Pulp and Paper Industries Engineering, Department of Wood and Paper Sciences and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, I.R. Iran

[3] Masters in Pulp and Paper Industries Engineering, Department of Wood and Paper Sciences and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, I.R. Iran

[4] Ph.D in Pulp and Paper Industries Engineering, Department of Wood and Paper Sciences and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, I.R. Iran

[5] Masters in Pulp and Paper Industries Engineering, Department of Wood and Paper Sciences and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, I.R. Iran

Corresponding author:
abdolkhani@ut.ac.ir

Received: 2023/02/22
Accepted: 2023/05/04

Abstract

In recent years, due to the lack of fossil resources and environmental concerns, mankind is looking for the development and replacement of renewable resources instead of fossil resources. Since today the consumption of wooden panels is expanding, there is a great demand to replace adhesives based on fossil resources with natural adhesives due to non-renewability, dependence on oil prices and the release of formaldehyde from UF and related resins, which is considered a serious threat to human health. , There is. Based on this, there are many studies aimed at replacing synthetic resins with natural resins. In this research, resin was prepared from tannic acid and gallic acid as environmentally friendly raw materials and furfural, polyethyleneimine, sericin and glutaraldehyde crosslinkers. First, the raw materials were mixed with furfural crosslinker and then other binders were added in different proportions and mixed at 80°C for half an hour. From the synthesis of these materials, 12 different types of resin compounds were prepared, which were subjected to FT-IR spectroscopy and TGA, DSC analyzes in order to identify functional groups and investigate their thermal properties. The results showed that compounds containing polyethyleneimine had good resistance to thermal degradation and furfural also improved the characteristics of adhesives. The combination of raw materials, furfural, polyethylene imine has the highest thermal stability in the DSC test.

Keywords: Bio- Resin, Tannic Acid, Gallic Acid, furfural.