Archive of SID

تأثیر نانوذرات رس بر خواص فیزیکی و مکانیکی تخته خرده چوب حاصل از چسب سبز اوره- لیگنین کرافت- گلی اکسال

حامد یونسی کردخیلی[۱*]
عباس هنربخش رئوف[۲]

[۱] استادیار گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

[۲] استاد دانشکده مهندسی مواد و متالوژی، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

مسئول مکاتبات:
hamed.younesi@semnan.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۰۶/۲۳
تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۰۷/۱۸

چکیده

در این تحقیق از آلدهیدی غیرسمی با دمای جوش بالا به نام گلی اکسال در واکنش با اوره و لیگنین کرافت به‌منظور تهیه چسب سبز اوره- لیگنین- گلی اکسال (LUG) استفاده شد. سپس چسب LUG تهیه شده در ساخت چندسازه تخته خرده چوب مورداستفاده قرار گرفت. در مرحله بعد تأثیر افزودن نانوذرات رس روی ویژگی‌های مختلف تخته خرده چوب ساخته‌شده از چسب جدید LUG بررسی شد. به همین منظور لیگنین کرافت پس از استخراج از لیکور سیاه به میزان ۱۰٪ وزنی جایگزین اوره دوم در فرآیند ساخت چسب اوره- گلی اکسال شد. پس از ساخت چسب در محیط اسیدی و بررسی خواص فیزیکی چسب حاصله، نانوذرات رس با نسبت های مختلف ۰/۵، ۱ و ۱/۵ درصد وزنی (نسبت به وزن خشک چسب) به چسب اضافه شد و سپس در ساخت چندسازه تخته خرده چوب مورداستفاده قرار گرفت. در مرحله بعد کلیه ویژگی‌های فیزیکی- شیمیایی چسب LUG از قبیل ویسکوزیته، زمان ژله‌ای شدن، درصد ماده جامد و دانسیته به همراه ویژگی‌های فیزیکی (جذب آب) و مکانیکی (چسبندگی داخلی، مدول الاستیسیته و مقاومت خمشی) تخته خرده چوب تولیدی مطابق روش‌های استاندارد اندازه‌گیری شد. همچنین به‌منظور بررسی نحوه توزیع نانوذرات رس در چسب اوره- لیگنین- گلی اکسال از آنالیز تفرق پراش ایکس (XRD) استفاده گردید. نتایج بررسی خواص فیزیکی نشان داد که زمان ژله ای شدن چسب LUG بیشتر از چسب اوره فرمالدهید است. افزایش میزان نانوذرات رس از ۰/۵ تا ۱/۵٪ تأثیر قابل‌ملاحظه‌ای روی کاهش زمان ژله‌ای شدن چسب دارد بطوریکه چسب LUG حاوی ۱/۵٪ نانو ذرات رس دارای کمترین زمان ژله‌ای شدن بوده است. نتایج آنالیز XRD این تحقیق نشان داد که نانوذرات بنتونیت در ماتریس پلیمر LUG کاملاً از هم جدا شدند و دارای ساختار لایه‌لایه‌ای می‌شود. همچنین نتایج بررسی خواص مختلف تخته خرده چوب موردمطالعه نشان داد که افزودن نانورس به چسب تولیدی موجب کاهش میزان جذب آب و افزایش معنی‌دار چسبندگی داخلی و مقاومت خمشی تخته می‌شود درحالی‌که روی مدول الاستیسیته تخته خرده چوب تأثیر معنی‌داری ندارد.

واژگان کلیدی: نانورس، آنالیز تفرق پراش ایکس، چسب اوره- لیگنین- گلی اکسال، تخته خرده چوب.

www.SID.ir

Archive of SID

مقدمه

در حال حاضر بیشترین چسب مورداستفاده در صنعت چوب ایران از نوع اوره فرمالدهید (UF) و فنول فرمالدهید (PF) است. مزیت‌های مهم چسب‌های UF و PF مانند واکنشگری مناسب آن‌ها با چوب و همچنین مقاومت‌های مکانیکی زیاد اتصالات آن‌ها توسط محققان گزارش شده است [۲،۱]. علی‌رغم مزیت‌های متعدد استفاده از این چسب‌ها در ساخت چندسازه‌های چوبی، انتشار بالای فرمالدهید در حین تولید و مصرف محصول چوبی به‌ویژه در مورد چسب اوره فرمالدهید، از مهم‌ترین معایب آن‌ها محسوب می‌شود که کاهش یا حذف این معایب توجه محققان زیادی را به سمت خود جلب کرده است [۳]. لذا امروزه محققان صنعت چسب در پی ارتقای ویژگی‌های این چسب‌ها و یا کشف چسب جدید با ویژگی‌های برتر می‌باشند.

یکی از راه‌کارهای مهم حذف فرمالدهید از چسب‌های چوب، استفاده از چسب‌های طبیعی بر پایه لیگنین، تانن، پروتئین و ... در این صنعت است. بااین‌وجود نتایج پژوهش‌های گذشته نشان داده که این گروه از چسب‌ها در مقایسه با چسب‌های مصنوعی دارای مقاومت مکانیکی (مدول الاستیسیته و مقاومت برشی) ضعیفی هستند به همین دلیل می‌بایست در ترکیب با چسب‌های سنتزی مورداستفاده قرار گیرند. همچنین تحقیقات گذشته نشان داد که می‌توان از پلیمر فنولیک لیگنین بجای اوره و فنول به ترتیب در چسب‌های UF و PF استفاده نمود [۴]. استفاده از لیگنین بجای بخشی از اوره تأثیر معنی‌داری روی مقاومت اتصالات چسب در برابر هیدرولیز و همچنین کاهش میزان انتشار فرمالدهید داشته است بطوریکه Younesi- Kordkheiliو همکاران، (۲۰۱۵) نشان داد ویژگی‌های فیزیکی (جذب آب و واکشیدگی ضخامت) تخته لایه با افزودن لیگنین به مونومرهای اوره و فرمالدهید و تهیه چسب اوره- لیگنین- فرمالدهید (LUF) به‌طور معنی‌داری بهبود یافته و انتشار فرمالدهید آن کاهش می‌یابد [۵].

از سوی دیگر یکی از دستاوردهای جدید در زمینه کاهش یا حذف خطرات انتشار فرمالدهید از چندسازه‌های چوبی، جایگزینی فرمالدهید با دیگر آلدهیدهای فعال مانند ایزوبوتیر آلدهید و ساکسین آلدهید است. تحقیقات گذشته نشان داده که گلی اکسال به‌عنوان یک دی آلدئید زردرنگ نتایج بهتری از سایر آلدهیدها در تهیه چسب نشان داده است [۳]. استفاده از گلی اکسال به دلیل سمیت کمتر و دمای جوش بالاتر نسبت به فرمالدهید موجب حذف معایب چندسازه‌های چوبی حاوی فرمالدهید می‌گردد. هدف از این پژوهش تهیه چسب سبز با استفاده از لیگنین، اوره و گلی‌اکسال و استفاده از آن در ساخت چندسازه تخته خرده چوب است. با توجه به مصرف روزافزون چندسازه‌های چوبی در مصارف داخل ساختمان، استفاده از چسب‌های حاوی فرمالدهید در ساختار این چندسازه‌ها می‌تواند تأثیر منفی روی سلامتی انسان داشته باشد؛ لذا امروز محققان و صاحبان صنایع در پی استفاده از چسب‌های سبز (چسب‌های بدون فرمالدهید) در تولید چندسازه‌های چوبی می‌باشند.

علی‌رغم مزیت‌های متعدد استفاده از گلی اکسال در ساخت چسب، Younesi- Kordkheili و همکاران (۲۰۱۵) نشان دادند که ویژگی‌های مکانیکی چسب‌های بر پایه گلی‌اکسال در مقایسه با چسب‌های ساخته‌شده از فرمالدهید ضعیف‌تر است که علت آن را می‌توان کمتر بودن تمایل واکنشگری گلی اکسال با مولکول دیگر (مانند اوره) نسبت به فرمالدهید دانست [۵]. ازآنجایی‌که فرمالدهید مولکول کوچک‌تری نسبت به آلدهیدهای دیگر است ممانعت فضایی کمتری داشته و راحت‌تر موردحمله هسته‌دوست‌ها قرار می‌گیرد. نتایج تحقیقات Deng و همکاران (۲۰۱۴) نشان داد که تخته‌لایه‌هایی که در ساخت آن‌ها از چسب اوره- گلی اکسال استفاده‌شده انتشار فرمالدهید نداشته اما مقاومت برشی آن‌ها در مقایسه با تخته‌هایی که در آن‌ها از چسب اوره فرمالدهید استفاده‌شده ضعیف‌تر است؛ بطوریکه بر اساس استاندارد ملی کشور چین به‌عنوان تخته‌های با درجه سه تقسیم‌بندی شدند [۶]. بنابراین استفاده از دی‌آلدهید غیر سمی گلی اکسال بجای فرمالدهید به همراه استفاده از لیگنین با وجود مزیت‌های متعدد مانند عدم انتشار فرمالدهید و عدم سمیت، احتمالاً موجب کاهش بیشتر مقاومت‌های مکانیکی چندسازه‌های چوبی می‌گردد.

امروزه روش‌های زیادی به‌منظور بهبود ویژگی‌های مکانیکی چسب‌های چوب پیشنهاد شده است [۸،۷]. یکی از بهترین روش‌های پیشنهادشده استفاده از پرکننده‌ها[1] در چسب‌های چوب است. پرکننده‌ها معمولاً مواد ارزان‌قیمتی هستند که ضمن کاهش میزان هم کشیدگی

[1] Filler

www.SID.ir

Archive of SID

و کاهش تنش وارده به خط چسب در برخی از اوقات موجب بهبود مقاومت مکانیکی و سختی چسب می‌شوند. همچنین جریان پذیری چسب با افزودن پرکننده بهبود می‌یابد که دلیل این پدیده محبوس شدن آب موجود در چسب توسط پرکننده است [۱]. با ورود فناوری نانو به صنایع چسب و چوب امروزه استفاده از پرکننده‌های با ابعاد نانو مانند نانوذرات رس و نانو ذرات سیلیس در چسب‌های گرماسخت رو به گسترش است. Lei و همکاران، (۲۰۰۸) و Younesi- Kordkheili و همکاران، (۲۰۱۵) نشان دادند که استفاده از درصد کمی از نانوذرات رس (۱٪ وزنی) به‌عنوان پرکننده به ترتیب موجب بهبود ویژگی‌های فیزیکی- شیمیایی و مکانیکی چسب‌های اوره- فرمالدهید و اوره- گلی اکسال می‌گردد [۹،۱،۷].

هرچند تاکنون تحقیقات زیادی به‌منظور جایگزینی فرمالدهید با گلی اکسال و همچنین جایگزینی بخشی از اوره و فنول با لیگنین در تهیه چسب‌ها صورت گرفته است و تأثیر نانوذرات مختلف روی ویژگی‌های چسب‌های مختلف چوب موردتوجه محققان مختلف قرار گرفته است؛ بااین‌وجود اطلاعاتی در مورد چسب سبز بر پایه لیگنین- اوره- گلی اکسال (LUG) و تأثیر نانوذرات رس روی ویژگی‌های مختلف چندسازه چوبی بر پایه این چسب وجود ندارد. بنابراین هدف از این تحقیق ساخت چسب جدید LUG به همراه بررسی ویژگی‌های مختلف تخته خرده چوب ساخته‌شده با این چسب قبل و بعد از افزودن نانوذرات رس است.

مواد و روش‌ها

مواد

نانورس مورداستفاده از نوع بنتونیت (NaMMT) بوده که از شرکت Southern Clay Products کشور آمریکا خریداری شد. مشخصات نانوذره مورداستفاده در جدول ۱ گزارش شده است. گلی اکسال با غلظت ۴۰٪ از شرکت مرک[1] خریداری شد. اوره موردنیاز نیز از شرکت پتروشیمی بندر امام خمینی تهیه گردید. لیگنین لازم از لیکور سیاه حاصل پخت کرافت پهن برگان از شرکت صنایع چوب و کاغذ ایران (چوکا) با روش Lin و همکاران (۱۹۹۲) استخراج شد [۱۰]. غلظت لیکور سیاه اولیه ۸۰ درصد و pH آن ۱۳ بود. خرده چوب مورداستفاده مخلوطی از گونه‌های پهن‌برگ بوده که از کارخانه آمل روکش تهیه شده و سپس در آون با دمای $100\pm3\ ^{\circ}C$ به مدت ۲۴ ساعت خشک گردید. چسب اوره فرمالدهید موردنیاز نیز از شرکت چسب سازی پارس شمالی تهیه شد. نسبت مولی فرمالدهید به اوره ۱/۳ به ۱ بوده است.

روش‌ها

گلی اکسال کردن لیگنین: مطابق روش El- Mansouri و همکاران (۲۰۰۷) انجام شد [۱۱]. برای این کار، ابتدا پودر لیگنین به آب با نسبت ۶۰٪ وزنی اضافه شد و سپس محلول هیدروکسید سدیم با غلظت ۳۰٪ به مخلوط اضافه شده تا لیگنین کاملاً حل گردد. محلول تهیه‌شده از لیگنین به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد با همزن مکانیکی هم‌زده شد. سپس گلی اکسال به‌آرامی و دوره‌ای به محلول لیگنین اضافه شد و محلول حاصل در شرایط رفلاکس به مدت ۱۰ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد هم زده شد. در انتها، محلول تهیه‌شده صاف، با آب شستشو شده و در هوای آزاد خشک شد. گلی اکساله شدن لیگنین توسط آنالیز طیف‌سنجی FTIR مورد تأیید قرار گرفت.

جدول ۱- مشخصات نانورس استفاده‌شده در تحقیق حاضر

خواص فیزیکی	مقادیر
وزن ویژه (g/cc)	۲/۸۶
چگالی توده‌ای (g/cc)	۰/۳۳۵۶
اندازه ذره (µm)	≤۲/۰۰

[1] Merck

www.SID.ir

Archive of SID

ساخت چسب: ابتدا گلی‌اکسال (با غلظت ۴۰٪) به درون بالن ۵۰۰ میلی‌لیتری مجهز به دماسنج و همزن مکانیکی وارد شده و pH آن با استفاده از محلول هیدروکسید سدیم (۳۰٪) در محدوده ۵-۴ تنظیم شد. سپس بعد از ۳۰ دقیقه هم زدن در دمای $40^{\circ}C$، اوره اول (۸۵٪ اوره کل) به گلی اکسال اضافه شده و دمای مخلوط تا $75^{\circ}C$ افزایش یافت. مخلوط اوره و گلی اکسال تهیه‌شده به مدت دو ساعت در دمای $75^{\circ}C$ به‌وسیله همزن مکانیکی با یکدیگر کاملاً مخلوط شدند. در مرحله بعد، بعد از اضافه کردن لیگنین گلی اکسال شده به مخلوط به میزان ۱۵٪ وزنی، pH آن که در محدوده ۶/۵ بوده با استفاده از اسید فرمیک در محدوده ۵-۴ تنظیم شد. در پایان نیز pH مخلوط با استفاده از هیدروکسید سدیم (۳۰٪) در محدوده ۸-۷ تنظیم شده و تا دمای $25^{\circ}C$ سرد شد. لازم به ذکر است که در این تحقیق، نسبت مولی گلی اکسال به اوره ۱,۳ به ۱ در نظر گرفته شد.

افزودن نانورس به چسب: نانورس با نسبت‌های ۰/۵، ۱ و ۱/۵ درصد وزنی (نسبت به وزن خشک چسب) به چسب LUG اضافه شد [۷]. لازم به ذکر است که از دستگاه التراسونیک شرکت آدیکو با توان ۴۰۰ وات و به مدت ۳۰ ثانیه به‌منظور پخش یکنواخت نانوذرات درون چسب استفاده شد.

بررسی خواص فیزیکی چسب: اندازه‌گیری درصد ماده جامد چسب تهیه‌شده مطابق استاندارد ASTM D 4426–93 انجام شد. برای اندازه‌گیری ویسکوزیته چسب-های موردبررسی مطابق استاندارد ASTM D1200-70 از فنجان فورد[1] ۴ میلی‌متر و به‌منظور اندازه‌گیری دانسیته چسب‌های ساخته‌شده مطابق با استاندارد ASTM D1298-12 از هیدرومتر (با درجه‌بندی ۱/۳-۱/۲) استفاده شد. به‌منظور اندازه‌گیری زمان ژله‌ای شدن[2] چسب نیز ۵ گرم از چسب سنتز شده درون لوله‌آزمایش قرار داده شد و پس از غوطه‌ور کردن لوله‌آزمایش در آب جوش، زمان لازم به‌منظور پلیمر شدن چسب به‌عنوان زمان ژل شدن اندازه-گیری شد.

آنالیز تفرق پراش ایکس: به‌منظور بررسی نحوه توزیع نانوذرات رس در چسب اوره- لیگنین- گلی اکسال از آنالیز XRD استفاده گردید. چسب‌های ساخته‌شده در اون با دمای $100^{o}C$ منعقد شدند و سپس تبدیل به پودر شدند و با استفاده از XRD مدل Philips ساخت کشور هلند با طول‌موج $1/78897\ A^{o}$ مورد آنالیز قرار گرفتند. زاویه تابش $2\theta=2\text{-}16^{o}$ و سرعت اسکن کردن $1^{o}/\ min$ در نظر گرفته شد.

ساخت تخته خرده چوب همسان: چسب LUG سنتز شده حاوی ۰، ۰/۵، ۱ و ۱/۵ نانوذرات با نسبت ۱۰ درصد وزنی خرده چوب به همراه خرده چوب خشک‌شده به وسیله دستگاه چسب زن با یکدیگر مخلوط شده و به پرس گرم منتقل شد. تخته خرده چوب موردنظر در دمای ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد و زمان پرس ۷ دقیقه با ابعاد mm^{3} ۳۵۰×۳۰۰×۱۶ ساخته شد. دانسیته ظاهری تخته‌های تولیدی حدود $700\ kg/cm^{3}$ در نظر گرفته شد. از هر فرمولاسیون چسب، سه تخته ساخته شد. لازم به ذکر است که قبل از چسب زنی خرده چوب‌ها، از کلرید آمونیوم (به میزان ۱٪ وزن خشک چسب) به‌عنوان هاردنر استفاده شد.

بررسی خواص فیزیکی و مکانیکی تخته خرده چوب: اندازه‌گیری چسبندگی داخلی تخته خرده چوب مطابق استاندارد EN-319 انجام شد. جذب آب کوتاه‌مدت نمونه‌ها (۲۴ ساعته) مطابق استاندارد ASTM D4442 – 07 انجام شد. ابعاد نمونه‌های آزمون چسبندگی داخلی و جذب آب ۱۶×۵۰×۵۰ میلی‌متر در نظر گرفته شد. آزمون خمش تخته خرده چوب تولیدی مطابق استاندارد EN-310 صورت پذیرفت. ابعاد نمونه‌های خمشی[3] ۱۶mm×۵۰×۲۵۰ و سرعت بارگذاری mm/min ۵ در نظر گرفته شد. لازم به ذکر است که در کلیه آزمون‌ها سه تکرار از هر تیمار مورد آزمایش قرار گرفت.

تجزیه‌وتحلیل داده‌ها: از طرح آماری کاملاً تصادفی متعادل تحت آزمایش فاکتوریل استفاده شد و در صورت معنی‌دار شدن اثر فاکتورها، از آزمون مقایسه میانگین دانکن در سطح اطمینان ۹۵٪ به‌منظور انتخاب مؤثرترین تیمارها بهره گرفته شد.

[1] Ford Cup
[2] Gelation Time

www.SID.ir

Archive of SID

نتایج و بحث

خواص فیزیکی چسب

جدول ۲ ویژگی‌های فیزیکی چسب LUG حاوی ۰، ۰/۵ و ۱/۵٪ نانوذرات رس را نشان می‌دهد. در بین این خواص، زمان ژله‌ای شدن چسب که نشان‌دهنده سرعت تشکیل اتصالات عرضی است یکی از پارامترهای مهم و تأثیرگذار روی زمان پرس و بازدهی تولید در ساخت چندسازه‌های چوبی است. همان‌طور که جدول ۲ نشان می‌دهد در حضور و عدم حضور نانوذرات رس، چسب LUG دارای زمان ژله‌ای شدن بیشتری نسبت به چسب شاهد (اوره فرمالدهید) است که علت این امر احتمالاً به دلیل پتانسیل واکنش‌گری کمتر گلی اکسال در مقایسه با فرمالدهید است. واکنش‌گری کمتر چسب‌های بر پایه گلی اکسال در مقایسه با فرمالدهید توسط محققان زیادی گزارش شده است [۶].

از سوی دیگر جدول ۲ نشان می‌دهد که خواص فیزیکی چسب LUG تحت تأثیر نانوذرات رس قرار می‌گیرد. افزودن نانوذرات رس به چسب LUG موجب کاهش زمان ژله‌ای شدن و افزایش درصد ماده جامد می‌گردد بطوریکه چسب LUG حاوی ۱/۵٪ نانوذرات رس دارای بیشترین میزان ماده جامد (۶۰٪) و کمترین زمان ژله‌ای شدن (۷۱ S) است. افزودن نانوذرات رس موجب افزایش سرعت تشکیل اتصالات عرضی شده و بدین ترتیب زمان ژله‌ای شدن چسب را می‌کاهد [۹]. جدول ۲ همچنین نشان می‌دهد که دانسیته و ویسکوزیته چسب با افزودن نانوذرات از ۰ به ۱/۵٪ به‌طور پیوسته افزایش می‌یابد. به‌طورکلی علاوه بر عوامل فیزیکی (مثل افزایش دانسیته)، عوامل شیمیایی (مانند تعداد اتصالات عرضی در چسب) نیز بر ویسکوزیته چسب‌ها مؤثر هستند. با افزایش نانوذرات رس، دانسیته چسب افزایش یافته و میزان ویسکوزیته چسب سنتز شده افزایش می‌یابد.

جدول ۲- خواص فیزیکی چسب‌های موردمطالعه

ویژگی / نوع چسب	دانسیته (kg/l)	زمان ژله‌ای شدن (ثانیه)	ویسکوزیته (سانتی پوآز)	ماده جامد (٪)
UF	۱/۲۳۱	۵۵	۳۲۰	۶۲
LUG	۱/۲۱۱	۷۹	۲۵۰	۵۴
LUG+0/5% NaMMT	۱/۲۱۵	۷۵	۲۶۰	۵۶
LUG+1% NaMMT	۱/۲۱۷	۷۳	۲۸۰	۵۸
LUG+1.5% NaMMT	۱/۲۲۰	۷۱	۳۰۰	۶۰

در تهیه چسب اوره- لیگنین- گلی اکسال با توجه به تنوع مواد اولیه و وجود گروه‌های عاملی گوناگون، احتمال وقوع واکنش‌های پیچیده و متعدد وجود دارد. بااین‌وجود احتمال وقوع واکنش افزایشی بین گلی اکسال با گروه‌های NH_2– اوره، واکنش بین حلقه آروماتیک و موقعیت β بخش آلیفاتیک لیگنین گلی اکسال شده با گلی اکسال و واکنش اوره و لیگنین گلی اکسال شده بیشتر به نظر می‌رسد (شکل ۱).

آنالیز XRD

شکل ۲ آنالیز XRD نانوذره بنتونیت، چسب اوره- لیگنین- گلی اکسال و چسب اوره- لیگنین- گلی اکسال حاوی نانوذرات بنتونیت نشان می‌دهد. ناحیه دو تتای مورداستفاده در این پژوهش 2°-16° در نظر گرفته شد [۹]. همان‌طور که مشاهده می‌شود در نانوذره بنتونیت پیک برجسته‌ای در ناحیه دو تتای 7° مشاهده می‌شود اما با افزودن نانوبنتونیت به چسب، این پیک برجسته‌ای که مربوط به فاصله بین لایه‌ها (۱/۲۶ نانومتر) در معادله براگ[1] بوده حذف می‌شود. حذف شدن پیک نانوذره در 7° نشان‌دهنده این است که ساختار اتمی منظم نانورس از بین رفته و نانوذرات در درون پلیمر لایه‌لایه شده‌اند.

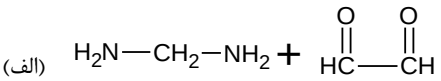
1. Braggs's Law: $n\lambda = 2d\sin\theta$

www.SID.ir

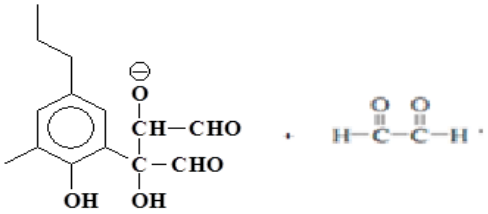
Archive of SID

به‌عبارت‌دیگر بر اساس نتایج آنالیز XRD، نانوذرات بنتونیت در ماتریس چسب به‌خوبی توزیع‌شده‌اند.

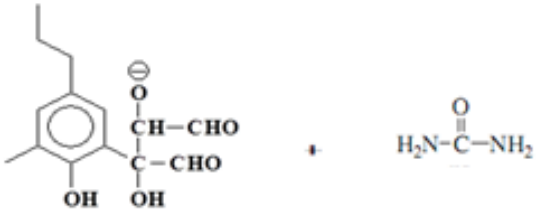
(الف)



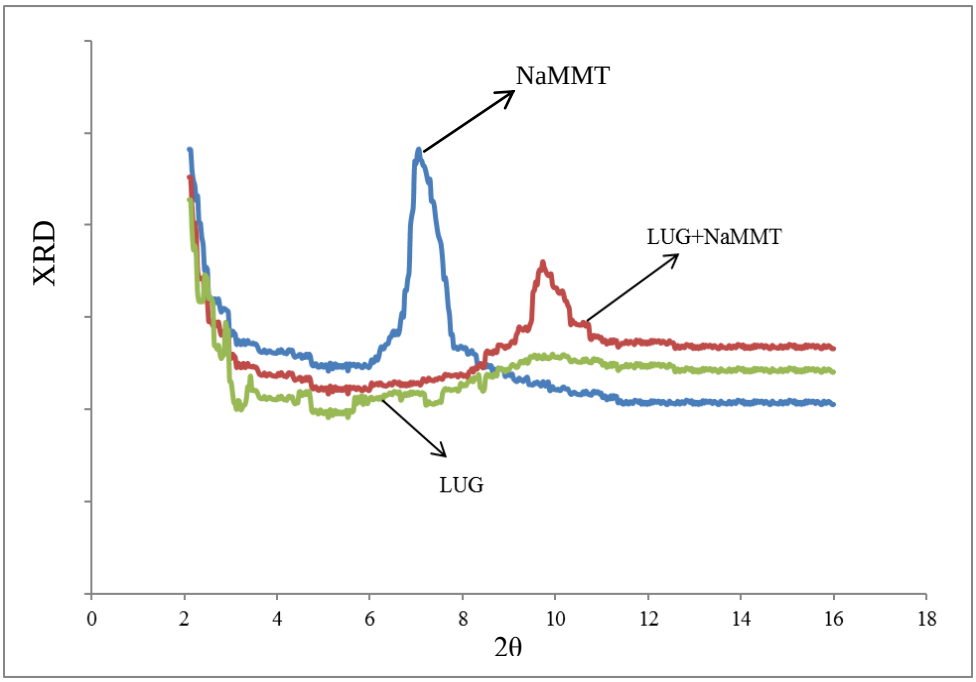
(ب)



(ج)



شکل ۱- واکنش بین (الف) اوره- گلی اکسال، (ب) لیگنین گلی اکسال شده- گلی اکسال و ج) لیگنین گلی اکسال شده- اوره در تهیه چسب اوره- لیگنین-گلی اکسال



شکل ۲- آنالیز XRD نانورس، چسب اوره- لیگنین- گلی اکسال و چسب اوره- لیگنین- گلی اکسال حاوی نانورس

www.SID.ir

Archive of SID

سه حالت پراکندگی نانوذرات در ماتریس پلیمر وجود دارد: ۱) ساختار لایه‌لایه‌ای که صفحات نانورس کاملاً جدا می‌شوند و حتی به ماتریس چسب نفوذ می‌کنند ۲) ساختار بین لایه‌ای که به‌موجب آن فاصله بین صفحات با نفوذ پلیمر افزایش می‌یابد اما به‌صورت گروهی در بسته‌های موازی باقی می‌مانند و ۳) جداسازی فاز که نانورس درون پلیمر پخش می‌شود اما هر ذره به‌صورت صفحات چسبیده باقی می‌ماند و چسب نمی‌تواند به درون صفحات نانو ذرات رس نفوذ کند [۱۲]. به‌منظور اینکه نانوذرات رس با چسب واکنش دهد و ویژگی‌های مقاومتی آن را بهبود دهد می‌بایست لایه‌لایه شده یا حداقل ساختار بین لایه‌ای ایجاد گردد. نتایج آنالیز XRD این تحقیق نشان داد که در ناحیه $2\theta = 7^{\circ}$ هیچ پیکی در چسب حاوی نانوذره مشاهده نشده است که نشان‌دهنده این است نانوذرات بنتونیت در ماتریس پلیمر LUG کاملاً از هم جدا شدند و دارای ساختار لایه‌لایه‌ای می‌شود. از سوی دیگر شکل ۲ نشان می‌دهد که پس از افزودن نانوذرات رس در چسب آمورف LUG، پیک ضعیفی در ناحیه $2\theta = 9^{\circ}$ دیده می‌شود که این پیک ضعیف به دلیل واکنش نانوذرات رس با چسب است.

خواص مکانیکی تخته خرده چوب

مدول الاستیسیته و مدول گسیختگی تخته خرده چوب‌های ساخته‌شده از چسب‌های LUG حاوی ۰، ۰/۵، ۱ و ۱/۵٪ نانوذرات بنتونیت در جدول ۳ و خلاصه تجزیه واریانس نتایج حاصل نیز در جدول ۴ گزارش شده است. جدول ۳ نشان می‌دهد که بیشترین میزان مدول الاستیسیته (۲۱۳۱ MPa) و مقاومت خمشی (۱۸MPa) مشاهده‌شده در بین تیمارها مربوط به تخته خرده چوب-های ساخته‌شده از چسب اوره فرمالدهید بوده درحالی‌که کمترین میزان مدول الاستیسیته و مقاومت خمشی مربوط به تخته‌های ساخته‌شده از چسب LUG خالص است. علت این امر احتمالاً مربوط به ویژگی‌های فیزیکی- شیمیایی بهتر چسب اوره فرمالدهید در مقایسه با چسب لیگنین- اوره- گلی اکسال و پتانسیل واکنش‌گری بیشتر فرمالدهید نسبت به گلی اکسال است [۵]. از سوی دیگر در چندسازه‌های بر پایه چسب اوره فرمالدهید، مقداری فرمالدهید واکنش نداده همیشه در چسب باقی می‌ماند که نقش مهمی در بهبود ویژگی‌های چندسازه خواهد داشت درحالی‌که در چسب‌های LUG حاوی نانوذرات، چنانچه گلی‌اکسال واکنش نداده در سیستم وجود داشته باشد با نانوذرات رس وارد واکنش می‌شود. به‌طورکلی با افزایش آلدهید آزاد موجود در تخته، تعداد پیوندهای تشکیل‌شده با گروه‌های هیدروکسیل چوب بیشتر شده و بدین ترتیب موجب بهبود مقاومت‌های مکانیکی تخته می‌گردد [۱۳].

همچنین نتایج آزمون خمشی نشان داد که افزودن نانوذرات رس به چسب LUG تأثیر مهمی روی خواص خمشی تخته خرده چوب‌های موردمطالعه دارد به‌طوری‌که افزودن ۰/۵، ۱ و ۱/۵ درصدی نانوذرات رس موجب افزایش ۶،۳ و ۷ درصدی مدول الاستیسیته و ۹، ۲۷ و ۵۴ درصدی مدول گسیختگی پانل می‌گردد. نتایج آنالیز آماری خواص خمشی نشان داد که افزودن نانوذرات رس تأثیر معنی‌داری روی مدول الاستیسیته تخته خرده چوب ندارد درحالی‌که موجب افزایش معنی‌دار مدول گسیختگی چندسازه‌ها می‌گردد. تحت‌فشار و گرمای پرس، نانوذرات بنتونیت در درون ماتریس پلیمر نفوذ می‌کند و موجب پر کردن فضاهای خالی موجود در پلیمر (که در اثر همکشیدگی چسب طی فرآیند انعقاد یا تولید گاز اسیدکلریدریک بعد از اضافه کردن کلرید آمونیوم به وجود می‌آید [۱۳] می‌شوند و بدین ترتیب ویژگی‌های مکانیکی چسب (مدول الاستیسیته) و پانل (مدول الاستیسیته، مدول گسیختگی و چسبندگی داخلی) را بهبود می‌دهند. Lei و همکاران (۲۰۰۸) نشان دادند که افزودن انواع مختلف نانورس (HMMT، NaMMT وOMMT) به چسب اوره فرمالدهید، مدول الاستیسیته چسب اوره فرمالدهید و تخته خرده چوب را بهبود می‌دهد [۹]. Younesi Kordkheili و همکاران، (۲۰۱۵) نشان دادند که افزودن ۱٪ نانوذرات رس تأثیر معنی‌داری روی بهبود خواص خمشی (مدول الاستیسیته و مدول گسیختگی) و چسبندگی داخلی تخته‌های ساخته‌شده از چسب‌های بر پایه لیگنین دارد [۷].

www.SID.ir

Archive of SID

جدول ۳- ویژگی‌های مکانیکی تخته خرده چوب ساخته‌شده از چسب‌های تهیه‌شده

خواص مکانیکی تخته / نوع چسب	مدول الاستیسیته (MPa)	مدول گسیختگی (MPa)	چسبندگی داخلی (MPa)
UF	۱۸۳۲±۹۹	۱۴±۱/۱	۰/۶۷±۰/۰۳
LUG	۱۵۱۰±۸۵	۱۱±۱/۳	۰/۴۴±۰/۰۴
LUG+0/5% NaMMT	۱۵۵۳±۱۰۱	۱۲±۱	۰/۵۸±۰/۰۷
LUG+1% NaMMT	۱۶۱۲±۵۶	۱۴±۱/۱	۰/۷۳±۰/۰۵
LUG+1.5% NaMMT	۱۶۲۱±۷۷	۱۷±۱/۴	۰/۸±۰/۰۲

از سوی دیگر یکی از مهم‌ترین معیارهای ارزیابی کیفیت اتصالات چسبی در چندسازه‌های چوبی، میزان چسبندگی داخلی آن‌ها است. چسبندگی داخلی تخته خرده چوب‌های ساخته‌شده در جدول ۳ گزارش شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود در بین چسب‌های ساخته‌شده بیشترین میزان چسبندگی داخلی (۰/۸ مگاپاسکال) در تخته خرده چوب‌های ساخته‌شده از چسب LUG تقویت‌شده با ۱/۵٪ نانورس مشاهده می‌شود. همچنین پانل های ساخته‌شده از چسب LUG خالص کمترین میزان چسبندگی داخلی را نشان دادند (۰/۴۴ مگاپاسکال). نتایج تحقیقات گذشته نشان داده که نانورس‌ها به دلیل دارا بودن نسبت طول به قطر بالا افزایش سطح تماس را سبب می‌شوند و به‌منظور تقویت‌کنندگی پلیمرها مواد مناسبی به شمار می‌آیند [۱۴].

جدول ۴. خلاصه تجزیه واریانس خواص فیزیکی و مکانیکی تخته ساخته‌شده

عامل متغیر / ویژگی	(df)	میزان F			
		٪۰	٪۰/۵	٪۱	٪۱/۵
مدول الاستیسیته	۲	۳/۲۱*	۲/۱۲۱	۱/۲۲۶**	۳/۴۲۴*
مدول گسیختگی	۲	۵/۳۳۴**	۱/۷۷۳*	۳/۳۱۲**	۴/۲۰۳**
چسبندگی داخلی	۲	۴/۲۱۵*	۱/۴۱۳*	۲/۶۲۳*	۱/۵۲۲**
جذب آب	۲	۱/۲۳۱*	۳/۱۲۳*	۲/۱۰۲**	۱/۴۴۲**

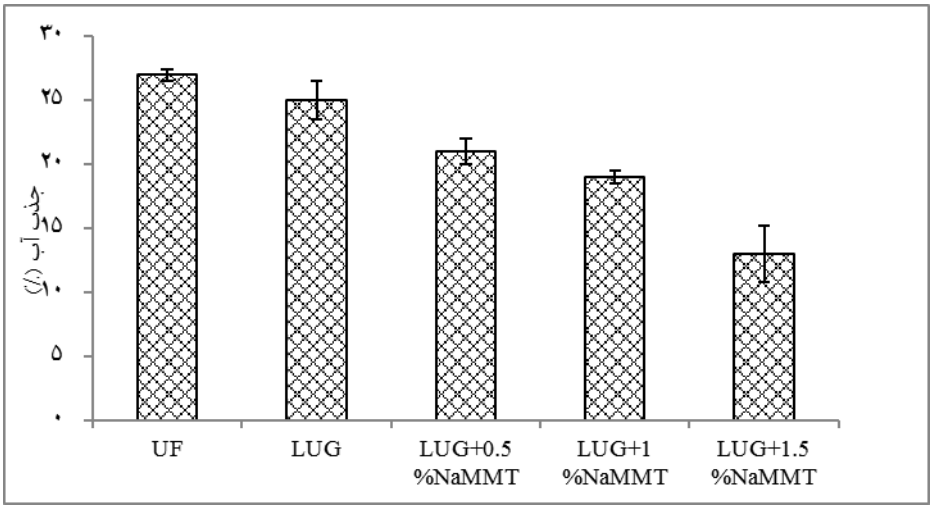
**: معنی‌داری در سطح ٪۱ *: معنی‌داری در سطح ٪۵

جذب آب

میزان جذب آب تخته خرده چوب‌های ساخته‌شده از چسب اوره فرمالدهید، LUG و LUG تقویت‌شده با نانوذرات رس پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در آب در شکل ۳ مشاهده می‌شود. همان‌طور که شکل ۳ نشان می‌دهد هرچند میزان جذب آب تخته‌های حاوی چسب LUG کمتر از تخته‌هایی است که در آن‌ها از چسب UF استفاده‌شده ولی نتایج حاصل از بررسی‌های آماری نشان می‌دهد که اختلاف معنی‌داری بین میزان جذب آب تخته خرده چوب حاوی چسب‌های UF و LUG وجود ندارد (جدول ۴). کاهش اندک میزان جذب آب تخته خرده چوب موردمطالعه حاوی چسب LUG بدون نانوذرات نسبت به چسب اوره فرمالدهید احتمالاً به دلیل جایگزینی اوره آب‌دوست با لیگنین غیر قطبی و آب‌گریز در ساختار چسب است [۱۵].

www.SID.ir

Archive of SID



شکل ۳- میزان جذب آب تخته خرده چوب پس از ۲۴ ساعته غوطه‌وری در آب

از سوی دیگر همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، افزودن ۰/۵، ۱ و ۱/۵٪ نانوذرات بنتونیت به چسب LUG موجب کاهش میزان جذب آب پانل می‌شود. نتایج تحقیقات گذشته Younesi-Kordkheili و همکاران (۲۰۱۵) نشان دادند که با افزودن نانوذرات رس، مقدار اتصال متیلنی در چسب کاهش یافته درحالی‌که سایر پیوندها مانند اتصال C=O افزایش می‌یابد [۷]. ازآنجایی‌که اتصالات کربونیل نسبت به اتصالات متیلنی در برابر رطوبت مقاومت بیشتری دارد لذا در کاهش میزان جذب آب تخته خرده چوب مؤثر است. از سوی دیگر کاهش میزان جذب آب تخته خرده چوب پس از افزودن نانوذرات بنتونیت به پرشدن فضاهای خالی بین چسب و ذرات خرده چوب توسط نانوذرات و کاهش میزان اتصالات C-N پس از افزودن نانوذرات به چسب مربوط می‌شود. کاهش میزان جذب آب پانل های چوبی بعد از افزودن نانوذرات رس توسط محققان زیادی گزارش شده است [۱۶،۷].

نتیجه‌گیری

در این تحقیق چسب سبز اوره- لیگنین- گلی اکسال (LUG) برای نخستین بار سنتز شده و در ساخت تخته خرده چوب مورد استفاده قرار گرفت. همچنین تأثیر افزودن نانوذرات رس روی ویژگی‌های مختلف تخته خرده چوب ساخته‌شده از چسب جدید LUG بررسی شد. نتایج این تحقیق نشان داد که می‌توان از ترکیب لیگنین، اوره و گلی اکسال چسبی سبز با خواص فیزیکی شیمیایی قابل‌قبول برای استفاده در ساخت چندسازه‌های چوبی تولید نمود. هرچند خواص مکانیکی (مدول الاستیسیته، مدول گسیختگی و چسبندگی داخلی) تخته‌های تولیدی از چسب اوره- لیگنین- گلی اکسال ضعیف‌تر از چسب اوره فرمالدهید بوده ولی این تخته‌ها میزان جذب آب کمتری نشان دادند. همچنین بر اساس یافته‌های این پژوهش افزودن نانوذرات رس تأثیر معنی‌داری روی بهبود خواص فیزیکی و مکانیکی چندسازه تخته خرده چوب حاوی چسب LUG دارد بطوریکه میزان جذب آب این تخته‌ها را کاسته و چسبندگی داخلی و مقاومت خمشی آن‌ها را به‌طور معنی‌داری افزایش داده است.

www.SID.ir

Archive of SID

منابع

[1] Younesi-Kordkheili, H., Kazemi-Najafi, S. and Eshkiki, R.B., 2015. Influence of Nanoclay on Physicochmical, Structural and Thermal Properties of Urea Formaldehyde Resin. Journal of Forest and Wood Products, 69(3): 561-570.

[2] Mamza, A.P., Ezeh, E.C., Gimba, E.C. and Ebuka, D., 2014. Comparative Study of Phenol Formaldehyde and Urea Formaldehyde Particleboards from Wood Waste for Sustainable Environment. International Journal of Scientific and Technology Research, 3(9): 53-61.

[3] Younesi-Kordkheili, H., Naghdi, Reza and Amiri, M., 2015. Influence of Nanoclay on Physical, Chemical, Mechanical and Thermal Properties of Urea- Glyoxal Resin. Iranian Journal of Wood and Paper Science Research, 6(1):131-141. (In Persian).

[4] Younesi-Kordkheili, H., Pizzi, A. and Niyatzade, G., 2015. Reduction of Formaldehyde Emission from Particleboard by Phenolated Kraft Lignin. Journal of the adhesion. DOI:10.1080/00218464.2015.1046596

[5] Younesi-Kordkheili, H., Kazemi-Najafi, S., Eshkiki, R.B. and Pizzi, A., 2015. Improving urea formaldehyde resin properties by glyoxalated soda bagasse lignin. European Journal of Wood and Wood Products, 73 (1):77-85.

[6] Deng, S., Du, G., Li, X. and Pizzi, A., 2014. Performance and reaction mechanism of zero formaldehyde-emission urea-glyoxal (UG) resin. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 45: 2029–2038.

[7] Younesi-Kordkheili, H., Kazemi-Najafi, S. and Eshkiki, R.B., 2015. Influence of Nanoclay on Urea-Glyoxalated Lignin -Formaldehyde Resins for Wood Adhesive. Journal of the adhesion. DOI: 10.1080/00218464.2015.1079521.

[8] Xian, D., Semple, K.E., Haghdan, S. and Smith, G.D., 2013. Properties and wood bonding capacity of nanoclay-modified urea and melamine formaldehyde resin. Wood and Fiber Science, 45(4):1-13.

[9] Lei, H., Du, G., Pizzi, A. and Celzard, A., 2008. Influence of nanoclay on urea- formaldehyde resins for wood adhesive and its model. Journal of Applied Polymer Science, 109(4): 2442-2451.

[10] Lin, Y.S. and Dence, C.V., 1992. Methods in Lignin Chemistry. Springer-Verlag (Berlin, New York). Pp 578.

[11] El Mansouri, N.M., Pizzi, A. and Salvado, J., 2007. Lignin-Based Polycondensation Resins for Wood Adhesives. Journal of Applied Polymer Science, 103: 1690-1699.

[12] Vick, C. B., Larsson, P. Mahlberg, C. R. L., Simonson, R. and Rowell, R., 1993. Structural bonding of acetylated Scandinavian softwoods for exterior applications. International Journal of Adhesion and Adhesives, 13(3): 139–149.

[13] Roumeli, E., Papadopoulou, E., Pavlidou, E., Vourlias, G., Bikiaris, D., Paraskevopoulos, K.M. and Chrissafis, K., 2012. Synthesis, Characterization and Thermal Analysis of Urea–Formaldehyde/NanoSiO2 Resins. Thermochimica Acta, 527 (2) 33–39.

[14] Ashori, A. and Nourbakhsh, A., 2009. Effects of Nanoclay as a Reinforcement Filler on the Physical and Mechanical Properties of Wood Based Panel. Journal of Composite Material, 43(18): 1869-1875.

[15] Bhattacharya, A., Rawlins, J.W. and Ray, P., 2009. Polymer Grafting and Crosslinking. Wiley, Newjersy, pp. 325.

[16] Doosthoseini, K. and Zarea- Hosseinabadi, H., 2010. Using Na+ MMT nanoclayas as secondary filler in plywood manufacturing. Journal of Indian Academic Wood Science, 7(1–2):58–64.

www.SID.ir

Archive of SID

The effect of nanoclay on physical and mechanical properties of particleboard made from urea-kraft lignin- glyoxal green adhesive

Abstract

In this study, a nontoxic aldehyde with high boiling point entitled glyoxal was used for reaction with urea and kraft lignin to prepare a green adhesive entitled urea- lignin- glyoxal (LUG). The prepared LUG resin was used in particleboard manufacturing. Then, the influence of nanoclay addition on various properties of particleboard made from LUG resin was investigated. For this reason, the kraft lignin (10 wt%) was used instead of second urea in urea- glyoxal resin synthesis. After synthesizing LUG resin in acidic condition and measuring physicochemical properties of the prepared resins, the prepared LUG resin was mixed with the 0.5, 1 and 1.5% of nanoclay via mechanically stirring for 5 min at room temperature. Then, the prepared resin was used in particleboard manufacturing. The physicochemical properties of the prepared resins such as viscosity, gelation time, solid content and density as well as physical (water absorption) and mechanical (internal bond strength and flexural properties) properties of manufactured panels were measured according to standard methods. Also, x-ray diffractometry (XRD) was used to investigate the distribution of nanoclay in LUG resin. The results of physicochemical test indicated that gelation time of the LUG resin is slower than that of UF resin. Addition of nanocaly from 0.5 to 1.5% accelerated the gelation time of the prepared resins whereas the fastest gelation time was related to the LUG resin containing 1.5% nanocaly. Moreover, XRD analysis indicated that nanoclay could well be separated when mixing with LUG resin. Based on obtained result, the addition of nanoclay significantly decreased the water absorption content of the manufactured panels. The internal bond strength and flexural strength of the panels was increased by adding the nanoclay. Finally, it must be noted that the addition of nanoclay had no significant effect on flexural modulus of the manufactured panels.

Key words: nanoclay, urea- lignin- glyoxal resin, XRD analysis, particleboard.

H. Younesi- Kordkheili[1*]
A. Honarbakhsh- Raof[2]

[1] Assistant Prof., Department of wood and paper sciences and technology, Faculty of natural resources, Semnan university, Semnan, Iran

[2] Professor, Faculty of material and metallurgy engineering, Semnan university, Semnan, Iran

Corresponding author:
hamed.younesi@semnan.ac.ir

Received: 2015/09/14
Accepted: 2016/10/09

www.SID.ir