



University of Tehran

Comparison between the performance of nanolignin and modified lignin with ionic liquid as a compatibilizer in wood-plastic composites

Hamed Younesi-Kordkheili 

Department of Wood and Paper Science and Technology, Semnan University, Semnan, I.R. Iran. Email: hamed.younesi@semnan.ac.ir

ARTICLE INFO

Article type:
Research Article

Article History:
Received 13 November 2022
Revised 28 January 2023
Accepted 28 January 2023
Published online 15 June 2023

Keywords:
FTIR,
Lignin,
Nanoparticle,
Physical and mechanical properties.

ABSTRACT

The aim of this study was to compare nanolignin and ionic liquid (IL)-treated lignin as new compatibilizers in Wood-Plastic Composites (WPC). For this purpose, lignin was extracted from black liquor and modified with [Emim][OAc]. Then, the modified lignin was used as a compatibilizer in the WPC. Nanolignin was prepared by an acidic method, and its performance was compared to that of ionic-liquid-treated lignin as a compatibilizer in the composites. Nanolignin and ionic liquid-modified lignin at the same levels (1, 3, and 5 wt%) were added to the wood flour and polypropylene mixture, and WPCs were manufactured using the hot press method. In the next step, all physical and mechanical properties of the prepared panels were analyzed using standard methods. FTIR analysis indicated that modification of lignin by an ionic liquid can change some chemical bonds and even produce new bonds. However, the chemical structures of the virgin lignin and nanolignin were similar. The physical and mechanical properties of the prepared composites indicated that the addition of both forms of lignin significantly increased the dimensional stability, bending properties (flexural modulus and flexural strength), and impact strength of the composites. Based on the findings of this research, IL-treated lignin exhibited better physical and mechanical results as a coupling agent in wood plastic composites compared to nanolignin; thus, the composites with 5 wt% have the highest mechanical strength and dimensional stability among all lignin-containing samples.

Cite this article: Younesi-Kordkheili, H. (2023). Comparison between the performance of nanolignin and modified lignin with ionic liquid as a compatibilizer in wood-plastic composites. *Journal of Forest and Wood Products*, 76 (1), 43-53. DOI: <http://doi.org/10.22059/jfwf.2023.351121.1222>



© The Author(s) **Publisher:** University of Tehran Press.
DOI: <http://doi.org/10.22059/jfwf.2023.351121.1222>



دانشگاه تهران

نشریه جنگل و فرآورده‌های چوب

سایت نشریه: <https://jfwf.ut.ac.ir>

شاپا الکترونیکی: ۰۵۳۰-۲۳۸۲

مقایسه عملکرد بین نانو لیگنین و لیگنین اصلاح شده با مایع یونی به‌عنوان سازگار کننده در کامپوزیت چوب-پلاستیک

حامد یونسی کردخیلی

گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران. رایانامه: hamed.younesi@semnan.ac.ir

اطلاعات مقاله

چکیده

نوع مقاله:

پژوهشی

تاریخ‌های مقاله:

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۸/۲۲

تاریخ بازنگری: ۱۴۰۱/۱۱/۰۸

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۱۱/۰۸

تاریخ انتشار: ۱۴۰۲/۰۳/۲۵

کلیدواژه:

طیف‌سنجی فرورسرخ تبدیل فوریه،

لیگنین،

نانوذرات،

ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی.

هدف از این پژوهش، مقایسه عملکرد بین نانوذرات لیگنین و لیگنین اصلاح شده با مایع یونی به‌عنوان سازگار کننده جدید در کامپوزیت چوب-پلاستیک بود. به همین منظور، لیگنین مورد نیاز از مایع پخت سیاه باقی مانده کارخانه خمیر کاغذ پارس هفت تپه استخراج و پس از اصلاح با مایع یونی ا-تیل ۳- متیل ایمیدازولیوم به‌عنوان سازگار کننده در کامپوزیت چوب-پلاستیک مورد استفاده قرار گرفت. همچنین نانولیگنین با روش اسیدی تهیه شده و عملکرد آن به‌عنوان سازگار کننده با لیگنین اصلاح شده با مایع یونی مورد مقایسه قرار گرفت. نانوذرات لیگنین و لیگنین اصلاح شده با مایع یونی به‌میزان مشابه ۱، ۳ و ۵ درصد وزنی به ترکیب آرد چوب و پلی پروپیلن اضافه گردید و نمونه‌های کامپوزیت با روش پرس گرم ساخته شدند. نتایج آنالیز FTIR نشان داد که اصلاح لیگنین با مایع یونی موجب تغییر برخی از پیوندها و ایجاد پیوندهای جدید شیمیایی می‌گردد در صورتی که تبدیل لیگنین به نانولیگنین تغییری در ساختار شیمیایی آن ایجاد نمی‌کند. نتایج آزمون‌های فیزیکی و مکانیکی نشان داد که با افزودن هر دو نوع لیگنین، ثبات ابعاد و ویژگی‌های خمشی و مقاومت به ضربه کامپوزیت به‌طور معنی‌داری افزایش یافت. همچنین براساس یافته‌های این پژوهش، لیگنین اصلاح شده با مایع یونی عملکرد بهتری نسبت به نانولیگنین به‌عنوان سازگار کننده در کامپوزیت چوب-پلاستیک نشان داد؛ به طوری که کامپوزیت‌های حاوی ۵ درصد لیگنین اصلاح شده با مایع یونی دارای بیشترین مقاومت مکانیکی و بالاترین ثبات ابعاد در بین کلیه نمونه‌های ساخته شده دارای لیگنین بودند.

استناد: یونسی کردخیلی، حامد (۱۴۰۲). مقایسه عملکرد بین نانو لیگنین و لیگنین اصلاح شده با مایع یونی به‌عنوان سازگار کننده در کامپوزیت چوب-پلاستیک. نشریه جنگل و

فرآورده‌های چوب، ۷۶ (۱)، ۴۳-۵۳.

DOI: <http://doi.org/10.22059/jfwf.2023.351121.1222>

ناشر: مؤسسه انتشارات دانشگاه تهران.

© نویسندگان.

DOI: <http://doi.org/10.22059/jfwf.2023.351121.1222>



۱. مقدمه

سازگارکننده‌ها یکی از اجزای مهم و تأثیرگذار در ترکیب کامپوزیت‌های چوب-پلاستیک می‌باشند؛ به طوری که نوع و میزان استفاده از آن تأثیر مستقیمی روی خواص و ویژگی‌های کامپوزیت تولیدی دارد. به همین منظور تاکنون سازگارکننده‌های متعددی به منظور استفاده در کامپوزیت‌های چوب-پلاستیک معرفی شده‌اند که از جمله مهمترین آن‌ها می‌توان به مالئیک انیدرید، سیلان و ایزوسیانات اشاره کرد. با وجود این، اکثر این سازگارکننده‌های شیمیایی دارای قیمت و سمیت زیادی هستند. به همین دلیل، محققان در تلاش برای یافتن سازگارکننده‌های جدید با کیفیت بالا و دوستدار محیط زیست برای کامپوزیت‌های چوب-پلاستیک می‌باشند [۱]. از سوی دیگر، سالانه بیش از ۵۰ میلیون تن مایع پخت سیاه در کارخانه‌های خمیر کاغذ تولید می‌شوند که بیشتر آن‌ها بدون هیچ گونه کاربرد ارزشمندی تنها به مصرف سوخت می‌رسند. اخیراً کاربردهای جدیدی برای لیگنین موجود در مایع پخت سیاه مانند استفاده از آن‌ها در تولید چسب، مواد زیست‌تخریب‌پذیر، اسیدهای زیستی و غیره پیشنهاد شده است [۲]. یکی از کاربردهای مهم و جدید لیگنین استفاده از آن به عنوان سازگارکننده در کامپوزیت‌های چوب-پلاستیک می‌باشد [۳]. لیگنین مانند سایر سازگارکننده‌ها دارای ساختار آمفیفیلیک بوده به طوری که هم دارای بخش آبدوست (هیدروفیل) به منظور اتصال با بخش لیاف سلولزی و هم بخش آبگریز (هیدروفوب) به منظور اتصال با بخش پلیمری در ساختار شیمیایی خود می‌باشد. لیگنین را می‌توان از همه منابع مایع پخت سیاه کارخانه‌های خمیر کاغذ استخراج کرد اما نتایج تحقیقات گذشته نشان داده که لیگنین‌های قلیایی مانند لیگنین کرافت و سودا بهترین نتایج را به عنوان سازگارکننده در بین انواع لیگنین مختلف از خود نشان داده‌اند [۴]. با این وجود، لیگنین بکر به دلیل واکنش‌گری شیمیایی کمتر در مقایسه با سازگارکننده‌های شیمیایی، نمی‌تواند نیازمندی‌های لازم برای تولید کامپوزیت چوب-پلاستیک با ویژگی‌های استاندارد را برطرف سازد. به همین دلیل، می‌بایست ساختار شیمیایی لیگنین اصلاح گردد و گروه‌های عاملی جدید با قابلیت پیوند زیاد در آن ایجاد گردد. فنولاسیون، اکسیداسیون، احیا و متیلاسیون از جمله روش‌های رایج به منظور اصلاح ساختار شیمیایی لیگنین می‌باشند Younesi-Kordkheili و همکاران (۲۰۲۰) روش‌های مختلف اصلاح لیگنین را مورد مقایسه قرار دادند. نتایج آن‌ها نشان داد که اصلاح لیگنین با مایع یونی به دلیل دوستدار محیط زیست بودن، کاهش قابل توجه گروه‌های متوکسی و افزایش قابلیت واکنش‌گری لیگنین دارای عملکرد بهتری نسبت به سایر روش‌های اصلاح لیگنین است [۵]. از سوی دیگر، با پیشرفت علم نانوفناوری، اخیراً توانایی تولید نانولیگنین از لیگنین ایجاد شده است. تولید نانولیگنین پیچیدگی‌های ساختار درشت مولکول لیگنین را به مقدار زیادی کاهش می‌دهد و از این طریق موجب بهبود عملکرد و توزیع یکنواخت لیگنین در ساختار چندسازه می‌گردد. هتروزن بودن و پراکندگی ویژگی‌های لیگنین بکر از تنوع زیاد منابع لیگنوسلولزی و روش شیمیایی مورد استفاده برای جداسازی لیگنین ناشی می‌گردد. با تبدیل لیگنین به نانوذرات لیگنین، درصد زیادی از این تغییرات کاسته خواهد شد و لیگنین همگن‌تر و یکنواخت‌تری به دست می‌آید.

تولید نانوذرات لیگنین با ریخت‌شناسی متفاوت با کنترل شرایط واکنش مانند دما، اسیدیت و غیره صورت می‌گیرد. محققان مختلفی نشان دادند که نانوذرات لیگنین به علت غیر سمی بودن، پایداری مناسب و سازگاری مناسب، می‌توانند به عنوان آنتی‌اکسیدان، پایدارکننده گرما/نور و تقویت‌کننده کامپوزیت‌ها مورد استفاده قرار گیرند [۶]. Yang و همکاران (۲۰۲۱) به بررسی ویژگی‌های مختلف نانو کامپوزیت‌های بر پایه پلی‌وینیل الکل تقویت‌شده با مقادیر مختلف نانولیگنین پرداختند. نتایج آن‌ها نشان داد که پایداری حرارتی این نانو کامپوزیت‌ها با افزودن نانولیگنین به طور معنی‌داری افزایش می‌یابد. همچنین آن‌ها بیان کردند که مقاومت کششی کامپوزیت‌ها از ۲۶ مگاپاسکال در نمونه شاهد به ۳۸ مگاپاسکال در نانو کامپوزیت‌های حاوی ۳ درصد نانولیگنین افزایش می‌یابد [۷].

تاکنون در مورد تأثیر لیگنین به عنوان سازگارکننده روی خواص کامپوزیت‌های چوب-پلاستیک گزارش‌های فراوانی منتشر شده است [۸-۹] همچنین محققان زیادی در مورد تأثیر نانوذرات مختلف روی خواص کامپوزیت به پژوهش پرداخته‌اند [۱۰-۱۳]. با این وجود، تاکنون در مورد تأثیر لیگنین اصلاح شده با مایع یونی و نانوذرات لیگنین به عنوان سازگارکننده روی خواص کامپوزیت‌های چوب-پلاستیک گزارشی ارائه نشده است. بنابراین هدف از این مطالعه، مقایسه عملکرد لیگنین اصلاح شده با مایع یونی و نانوذرات لیگنین به عنوان سازگارکننده روی خواص فیزیکی و مکانیکی کامپوزیت چوب-پلاستیک می‌باشد.

۰۲. روش‌شناسی پژوهش

لیگنین سودای باگاس مورد نیاز از مایع پخت سیاه کارخانه خمیرکاغذ پارس هفت تپه با روش اسیدی استخراج شد [۱۴]. پلی‌پروپیلن با شاخص جریان مذاب ۱۰ g/۱۰min از شرکت پتروشیمی بندر امام تهیه شد. مالتیک انیدرید پلی‌پروپیلن^۱ مورد نیاز نیز از شرکت کیمیا جاوید اصفهان با شاخص جریان مذاب ۱۰۰ g/۱۰min تهیه شد. در این تحقیق از آرد چوب راش به‌عنوان مادهٔ پرکننده استفاده شد. مایع یونی ۱- اتیل ۳- متیل ایمیدازولیم^۲ و کلیهٔ مواد شیمیایی مورد نیاز نیز از شرکت مرک تهیه شد.

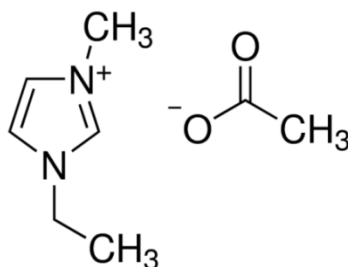
۲-۱. مراحل انجام کار

۲-۱-۱. تهیهٔ نانوذرات لیگنین: تهیهٔ نانوذرات لیگنین مطابق روش Chen و همکاران (۲۰۱۹) انجام شد [۱۵]. ۱/۴ گرم لیگنین در ۵۰ میلی‌لیتر اتیلن گلیکول حل شد، بعد از ۴ ساعت همزنی محلول کلیهٔ ناخالصی‌های غیرقابل حل با عمل فیلتراسیون جدا شدند. سپس هیدروکلریک اسید (۰/۰۲۵ مولار) به‌صورت ۴ قطره در هر دقیقه به محلول اضافه شد. محلول در ظرف ۳ لیتری به مدت سه روز با تعویض آب سه بار در روز با استفاده از لولهٔ دیالیز، با عدد دالتون ۱۰۰۰-۲۰۰۰۰ دیالیز شد. نانوذرات لیگنین پس از رسوب در اسید کلریدریک رقیق در pH=۲ و سپس سانتریفیوژ و اولتراسونیک برای رسیدن به pH خنثی بازیابی شدند. نانولیگنین به‌دست آمده در دمای ۴۰ درجهٔ سانتی‌گراد به مدت ۴۸ ساعت در آون کاملاً خشک گردید. ویژگی‌های ریخت‌شناختی لیگنین و نانولیگنین شامل اندازه‌گیری سطح ویژه، متوسط حجم منافذ و متوسط اندازهٔ منافذ با روش BET در دمای ۲۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد اندازه‌گیری شد که نتایج آن در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱. ویژگی‌های ریخت‌شناختی لیگنین و نانولیگنین

متوسط اندازه منافذ (mm)	متوسط حجم منافذ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	سطح ویژه ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	
۸/۸۵	۰/۰۰۰۷	۰/۰۵۳۷۱	لیگنین
۵/۹۹	۰/۰۰۹۸	۶/۱۷۶۶	نانو لیگنین

۲-۱-۲. اصلاح لیگنین با مایع یونی: لیگنین براساس روشی که توسط Qu و همکاران (۲۰۰۵) گزارش شده بود، اصلاح شد [۱۶]. برای بررسی تأثیر یک تیمار مایع یونی بر خواص حرارتی لیگنین، استات ۱- اتیل ۳- متیل ایمیدازولیموم ([Emim][OAc]) (شکل ۱) با لیگنین باگاس سودا با نسبت ۲۵:۱ مخلوط شد. پس از حرارت دادن در دمای ۱۲۰ درجهٔ سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه، آب دیونیزه شده به نسبت وزنی ۵:۱ اضافه شد و سپس با فیلتراسیون خلاء بازیابی شد. مادهٔ جامد بازیافت شده به‌طور مکرر تا زمان تمیز شدن نسبی فیلتر قبل از خشک شدن در کورهٔ خلاء در دمای ۴۰ درجهٔ سانتی‌گراد با آب دیونیزه دوباره شسته شد.



شکل ۱. مایع یونی استات ۱- اتیل ۳- متیل ایمیدازولیموم

1- MAPP

۲- [Emim][OAc]

۲-۱-۳. طیف سنجی FTIR: تغییرات در ساختار لیگنین پس از اصلاح با یک مایع یونی و پس از تبدیل به نانولیگنین توسط طیف سنجی فرسرخ تبدیل فوریه (Shimadzu FTIR 8400S) (FTIR، ژاپن) تجزیه و تحلیل شد. طیف FTIR از نمک KBr مخلوط با ۱ درصد جرمی لیگنین پودری در محدوده 4000 تا 400 cm^{-1} به دست آمد.

۲-۱-۴. تولید کامپوزیت چوب-پلاستیک: پلی پروپیلن، نانو لیگنین، لیگنین تیمار شده با IL یا MAPP به عنوان عامل سازگارکننده، و آرد چوب براساس جدول ۲ در مخلوط کن ترکیب شدند. اختلاط در دمای 180 درجه سانتی گراد و 40 دور در دقیقه (RPM) به مدت 10 دقیقه انجام شد. بعد از آسیاب مواد حاصل، نمونه‌ها در دمای 180 درجه سانتی گراد و فشار 3 مگاپاسکال تحت پرس گرم قرار گرفتند. نمونه‌ها در شرایط کنترل شده (50 درصد رطوبت نسبی و 23 درجه سانتی گراد) به مدت دو هفته قبل از آزمایش نگهداری شدند.

جدول ۲. نحوه ترکیب مواد اولیه در تهیه کامپوزیت‌های چوب-پلاستیک مورد مطالعه

مالئیک انیدرید پلی پروپیلن (درصد)	نانولیگنین (درصد)	لیگنین اصلاح شده با مایع یونی (درصد)	آرد چوب (درصد)	پروپیلن (درصد) پلی	
۰	۰	۰	۶۰	۴۰	WPC
۲	۰	۰	۶۰	۳۸	WPCM
۰	۰	۱	۶۰	۳۹	WPC11
۰	۰	۳	۶۰	۳۷	WPC13
۰	۰	۵	۶۰	۳۵	WPC15
۰	۱	۰	۶۰	۳۹	WPCN1
۰	۳	۰	۶۰	۳۷	WPCN3
۰	۵	۰	۶۰	۳۵	WPCN5

۲-۱-۵. بررسی خواص فیزیکی و مکانیکی: جذب آب و واکنشیدگی ضخامت پانل‌ها براساس استاندارد ASTM D-7031-04 اندازه‌گیری شد. آزمون خمش کامپوزیت‌ها به ترتیب مطابق با مشخصات ASTM D790-03 با استفاده از دستگاه 6205 Instron انجام شد. آزمون ضربه براساس ASTM-D256 با استفاده از دستگاه تست IZOD انجام شد.

۲-۱-۶. تجزیه و تحلیل داده‌ها: از طرح آماری کاملاً تصادفی متعادل تحت آزمایش فاکتوریل استفاده شد و در صورت معنی دار شدن اثر پارامترها، از آزمون مقایسه میانگین دانکن در سطح اطمینان 95 درصد به منظور انتخاب مؤثرترین تیمارها بهره گرفته شد.

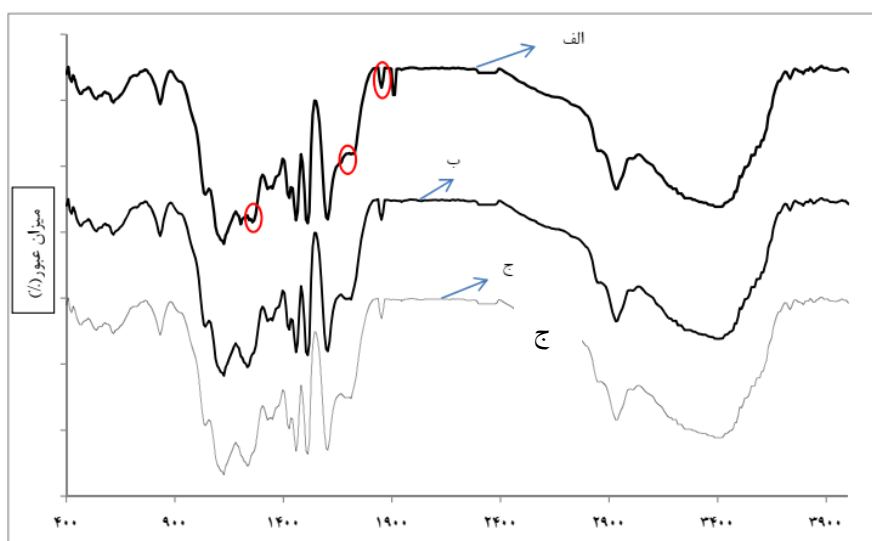
۳- یافته‌های پژوهش و بحث

۳-۱. طیف سنجی FTIR

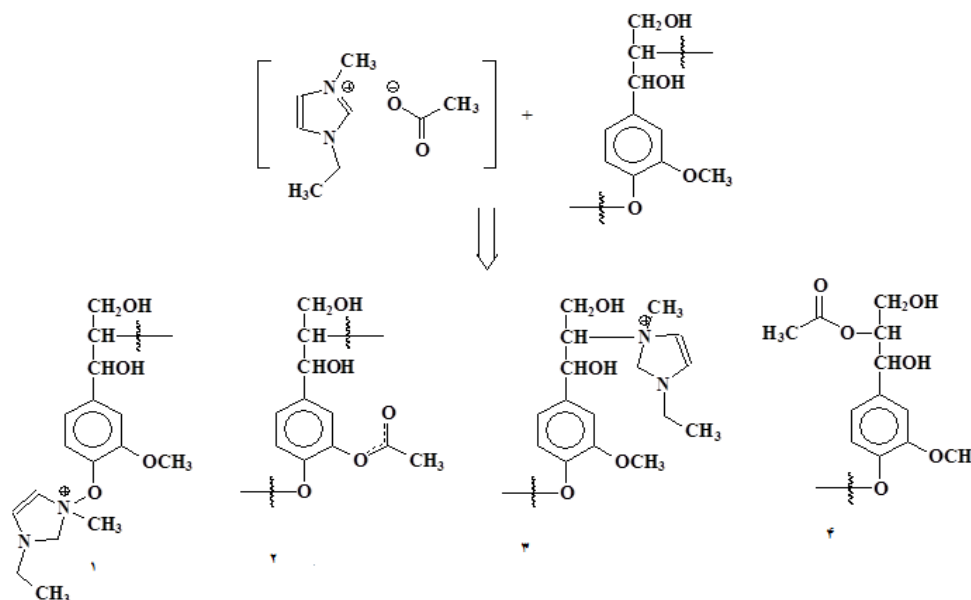
شکل ۲ طیف مادون قرمز لیگنین اصلاح شده با مایع یونی و نانولیگنین را در مقایسه با لیگنین بکر نشان می‌دهد. براساس نتایج، برخی از پیک‌ها در ساختار لیگنین بکر بعد از اصلاح با مایع یونی دچار تغییر شده‌اند. در مقایسه با لیگنین بکر، لیگنین اصلاح شده با مایع یونی میزان هیدروکسیل کمتری در باند 3440 cm^{-1} نشان می‌دهد که احتمالاً به دلیل واکنش گروه‌های عاملی مایع یونی با گروه‌های هیدروکسیل لیگنین می‌باشد. همچنین لیگنین اصلاح شده با مایع یونی کاهش معنی‌داری در پیک‌های cm^{-1} 1215 و 1685 نشان می‌دهد. کاهش در باند 1215 cm^{-1} نشان می‌دهد که شدت باند C-H و C-C در لیگنین اصلاح شده با مایع یونی کمتر است. کاهش این پیک‌ها احتمالاً بیانگر شکافتن بخش آلفاتیکی لیگنین بعد تیمار با مایع یونی می‌باشد. پیک در 1685 cm^{-1} مربوط به گروه C=O موجود در گروه‌های کربوکسیل، کربونیل و گروه‌های کینون می‌باشد. کاهش این پیک نشان‌دهنده شکاف یا ایزومریزاسیون پیوندهای استری و گروه‌های کربونیل کتون در طول تیمار با مایع یونی می‌باشد. لیگنین

اصلاح شده با مایع یونی دارای پیک جدیدی در 1900 cm^{-1} می‌باشد که احتمالاً مربوط به تشکیل پیوند C-N بین مایع یونی و لیگنین می‌باشد [۵]. شکل ۳ واکنش احتمالی نانولیگنین و مایع یونی را نشان می‌دهد.

از سوی دیگر بین طیف‌های مادون قرمز لیگنین و نانولیگنین هیچ تفاوت محسوسی مشاهده نمی‌شود (شکل ۲). این بدین معنی است که وقتی اندازه ملکول لیگنین به اندازه نانو کاهش پیدا می‌کند ساختار شیمیایی آن دچار تغییر نمی‌شود. Zikeli و همکاران (۲۰۱۹) ساختار لیگنین و نانو لیگنین را با طیف‌سنجی FTIR مورد بررسی قرار دادند [۱۷]. آن‌ها نیز نشان دادند که طیف این دو کاملاً مشابه همدیگر هستند.



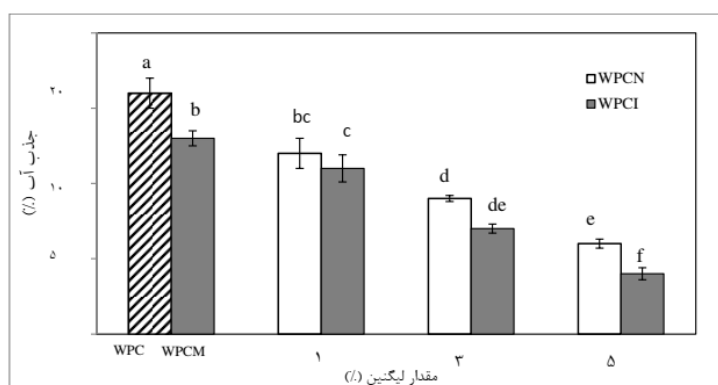
شکل ۲. طیف‌سنجی FTIR لیگنین اصلاح شده با الف) مایع یونی، ب) نانولیگنین و ج) لیگنین بکر



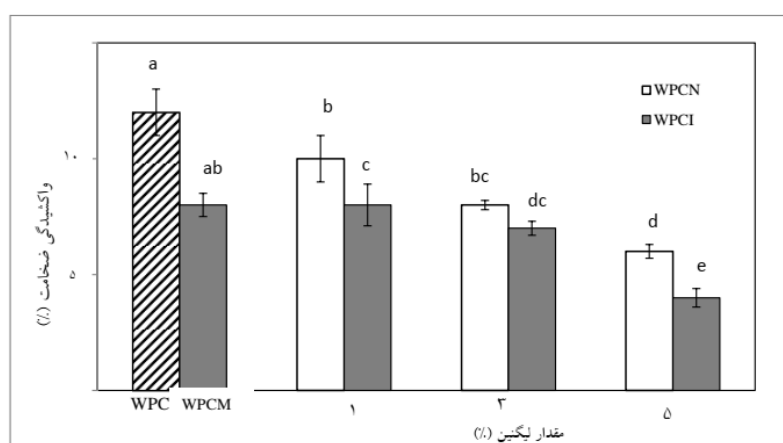
شکل ۳. واکنش‌های احتمالی نانوذرات لیگنین و مایع یونی

۲-۳. خواص فیزیکی کامپوزیت چوب-پلاستیک: شکل ۴ به ترتیب جذب آب و واکنش‌پذیری ضخامت کامپوزیت‌های ساخته شده، لیگنین اصلاح شده با مایع یونی و نانوذرات لیگنین را بعد از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در آب مقطر را نشان می‌دهد. این شکل‌ها نشان می‌دهند که افزودن لیگنین به عنوان سازگارکننده موجب کاهش میزان جذب آب و واکنش‌پذیری ضخامت کامپوزیت چوب-پلاستیک می‌گردد که علت این موضوع به ماهیت آب‌گریز لیگنین برمی‌گردد که به دلیل وجود زنجیر هیدروکربن غیرقطبی

و حلقه آروماتیک به عنوان یک دفع کننده آب عمل می کند. همچنین مولکول های لیگنین می تواند برخی از شکاف های ریز موجود در ساختار کامپوزیت را پر کرده و مانع از نفوذ آب به بخش های عمیق تر کامپوزیت گردند. شکل ۴ نشان می دهد که در مقایسه با کامپوزیت های حاوی نانوذرات لیگنین، اصلاح لیگنین با مایع یونی موجب کاهش بیشتر میزان جذب آب و واکنش پذیری ضخامت کامپوزیت می گردد؛ به طوری که جذب آب کامپوزیت های حاوی ۱، ۳ و ۵ درصد لیگنین اصلاح شده با مایع یونی به ترتیب ۸، ۲۲ و ۳۳ درصد کمتر از کامپوزیت حاوی نانولیگنین بوده است. جذب آب و واکنش پذیری ضخامت کمتر کامپوزیت های حاوی لیگنین تیمار شده با مایع یونی را می توان به واکنش پذیری بالاتر در ملکول لیگنین اصلاح شده نسبت به نانو لیگنین و لیگنین اصلاح نشده مرتبط دانست. واکنش پذیری بالاتر لیگنین اصلاح شده با مایع یونی، پیوند لیگنین را به الیاف طبیعی و پلی پروپیلن بهبود و احتمالاً از این طریق ثبات ابعادی پانل ها را افزایش می دهد. افزایش نسبت لیگنین اصلاح شده از ۱ به ۵ درصد وزنی، احتمالاً پیوند بین گروه های هیدروکسیل الیاف طبیعی و گروه های عاملی پلیمر را افزایش می دهد. همچنین با تبدیل لیگنین به نانولیگنین، تعداد مکان های واکنش پذیر به طور قابل توجهی بیشتر شده و میزان جذب آب کامپوزیت حاوی نانوذرات لیگنین به میزان زیادی کاهش می یابد. براساس یافته های این پژوهش، کمترین میزان جذب آب و واکنش پذیری ضخامت برای پانل های ساخته شده با ۵ درصد لیگنین اصلاح شده مشاهده شد، در حالی که بیشترین مقدار جذب مربوط به پانل های ساخته شده در عدم حضور مواد سازگارکننده بود. تأثیر مثبت لیگنین به عنوان عوامل جفت کننده بر پایداری ابعادی کامپوزیت چوب-پلاستیک توسط محققین گزارش شده است [۱۴].



الف



ب

شکل ۴. جذب آب (الف) و واکنش پذیری ضخامت (ب) کامپوزیت های مورد مطالعه بعد از ۲۴ ساعت غوطه وری

۳-۳. خواص مکانیکی کامپوزیت چوب-پلاستیک

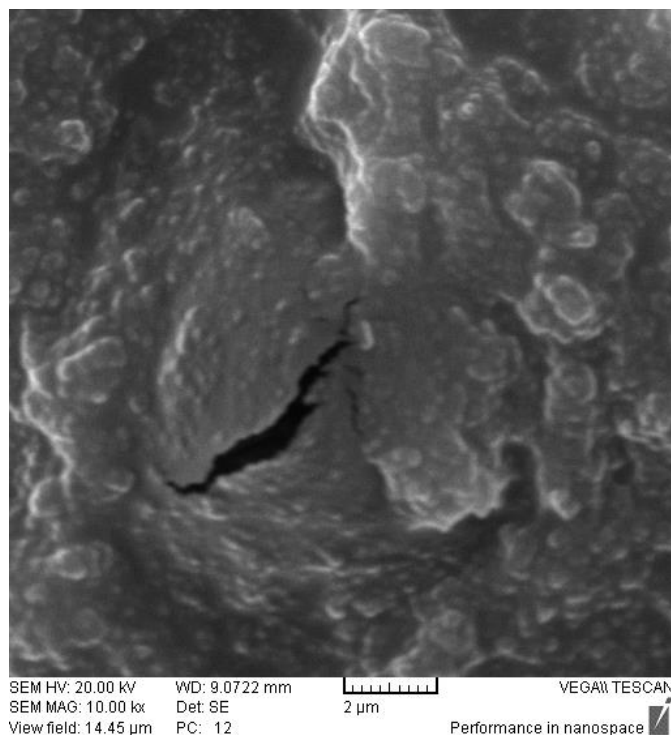
مدول و مقاومت خمشی کامپوزیت‌های ساخته شده در جدول ۳ ارائه شده است. نتایج نشان می‌دهد که افزودن لیگنین به عنوان سازگارکننده موجب افزایش معنی‌دار مدول و مقاومت خمشی کامپوزیت‌ها می‌گردد. براساس یافته‌های حاصل، در بین کامپوزیت‌های حاوی لیگنین، کامپوزیت‌های شامل ۵ درصد لیگنین اصلاح شده با مایع یونی دارای بالاترین خاصیت کشسانی (۲۸۷۵ مگاپاسکال) بوده در حالی که کامپوزیت‌های دارای ۱ درصد نانولیگنین کمترین مدول خاصیت کشسانی (۱۱۳۲ مگاپاسکال) را نشان دادند. همچنین در یک سطح ثابت استفاده از لیگنین، کامپوزیت‌های اصلاح شده با مایع یونی خاصیت کشسانی و مقاومت خمشی بالاتری نسبت به کامپوزیت‌های حاوی نانولیگنین داراست که علت آن احتمالاً به تفاوت در میزان واکنش‌پذیری این دو نوع لیگنین بر می‌گردد [۵]. مایع یونی موجب کاهش گروه‌های متوکسی و کاهش وزن ملکولی لیگنین شده و از طریق موجب افزایش مکان‌های واکنشی فعال در ساختار لیگنین می‌گردد [۱۸]. بهبود واکنش‌پذیری لیگنین بعد از اصلاح با مایع یونی موجب افزایش بیشتر اتصالات عرضی بین اجزای کامپوزیت شده و احتمالاً از این طریق موجب افزایش سفتی و اتصالات داخلی در کامپوزیت چوب-پلاستیک می‌گردد. در مورد بهبود ویژگی‌های مکانیکی کامپوزیت بعد از افزودن نانوذرات می‌توان به کاهش اندازه ذرات لیگنین و در پی آن افزایش سطح ویژه و مکان‌های واکنشی لیگنین اشاره کرد که موجب افزایش میزان اتصالات عرضی بین اجزای کامپوزیت می‌گردد [۱۹]. همچنین نانوذرات لیگنین توانایی پر کردن شکاف‌های موجود در ماتریس پلیمر و حذف‌های ایفای طبیعی-پلی پروپیلن که در فرآیند ساخت به وجود می‌آید را دارند و از این طریق می‌تواند موجب ارتقاء خواص خمشی کامپوزیت گردد. جدول ۳ همچنین نشان می‌دهد که مقاومت خمشی کامپوزیت‌های دارای لیگنین اصلاح شده با مایع یونی به صورت پیوسته از ۱ به ۵ درصد افزایش می‌یابد به طوری که کامپوزیت‌های چوب-پلاستیک حاوی ۵ درصد لیگنین اصلاح شده دارای بیشترین مقاومت خمشی بوده‌اند (۴۱ مگاپاسکال). این در حالی است که در مورد کامپوزیت‌های حاوی نانوذرات لیگنین حداکثر مقاومت خمشی در کامپوزیت‌های حاوی ۳ درصد نانولیگنین مشاهده می‌شود (۳۴ مگاپاسکال) که علت این امر احتمالاً تجمع لیگنین در درصدهای بالای استفاده از آن در تهیه کامپوزیت می‌باشد.

جدول ۳. ویژگی‌های مکانیکی کامپوزیت‌های چوب-پلاستیک مورد مطالعه

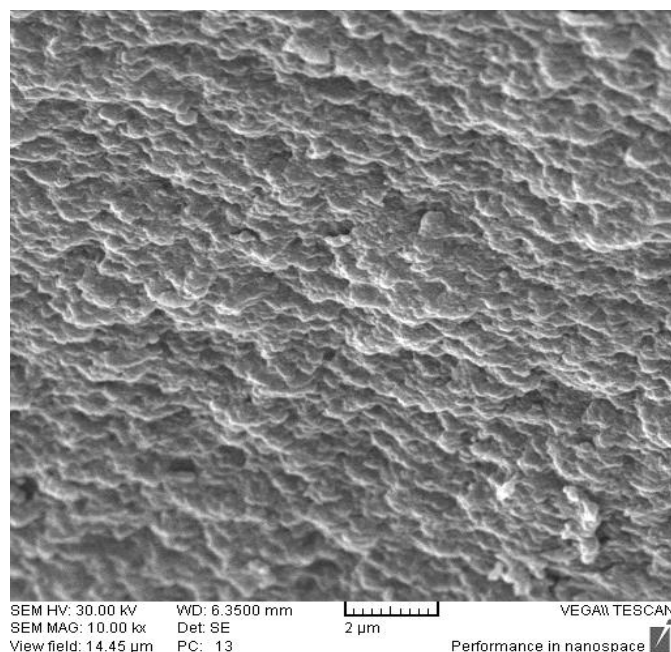
مقاومت خمشی (MPa)	مقاومت به ضربه (J/m ²)	مدول الاستیسیته (MPa)	
۲۲±۳	۸۰۰±۳۴	۱۸۰۳±۱۱۲*	WPC
۴۴±۶	۱۵۵۰±۶۶	۲۹۰۸±۱۴۳	WPCM
۲۹±۳	۱۱۹۲±۸۲	۲۲۲۵±۸۷	WPC11
۳۸±۲	۱۴۲۰±۴۴	۲۷۴۶±۷۸	WPC13
۴۱±۵	۱۴۹۶±۲۳	۲۸۷۵±۱۰۹	WPC15
۲۷±۲	۱۱۳۲±۸۰	۲۲۰۵±۸۲	WPCN1
۳۴±۱	۱۳۴۰±۴۲	۲۶۴۳±۶۰	WPCN3
۳۲±۳	۱۴۲۵±۲۴	۲۷۷۵±۸۱	WPCN5

* این اعداد نشان‌دهنده انحراف معیار می‌باشند.

همچنین مقاومت به ضربه کامپوزیت‌های چوب-پلاستیک ساخته شده نیز در جدول ۳ گزارش شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود در بین کامپوزیت‌های حاوی لیگنین، بیشترین میزان مقاومت به ضربه (۱۴۹۶ مگاپاسکال) در کامپوزیت‌های حاوی ۵ درصد لیگنین اصلاح شده با مایع یونی مشاهده می‌شود. همچنین پانل‌های ساخته شده در عدم حضور سازگارکننده کمترین میزان مقاومت به ضربه را نشان دادند (۸۰۰ مگاپاسکال). بهبود پتانسیل واکنش‌گری لیگنین بعد از اصلاح با مایع یونی موجب افزایش بیشتر اتصالات عرضی بین اجزای کامپوزیت شده و از این طریق موجب افزایش مقاومت به ضربه کامپوزیت می‌گردد [۵]. تصویر میکروسکوپ الکترونی تهیه شده از کامپوزیت‌های دارای لیگنین اصلاح شده با مایع یونی توزیع یکنواخت‌تر لیگنین در ماتریس پلیمر را نشان می‌دهد (شکل ۵، ب).



الف



ب

شکل ۵- تصاویر میکروسکوپی کامپوزیت‌های الف) بدون سازگارکننده ب) اصلاح شده با مایع یونی

ازسوی دیگر براساس یافته‌های حاصل، افزودن مالئیک انیدرید پلی‌پروپیلن تأثیر مثبتی روی خواص خمشی و مقاومت به ضربه کامپوزیت‌های چوب-پلاستیک دارد. افزایش مقاومت‌های مکانیکی با افزودن MAPP به انتقال مؤثر تنش بین الیاف و پلیمر برمی‌گردد. تاکنون گزارش‌های متعددی در مورد تأثیر مثبت افزودن MAPP روی خواص مختلف مکانیکی کامپوزیت‌ها ارائه شده است [۲۰].

۴. نتیجه‌گیری و پیشنهادها

لیگنین فراوان‌ترین پلیمر آروماتیک تجدیدپذیر روی زمین است. در سال‌های اخیر، استفاده از لیگنین به دلیل ویژگی‌های مناسب آن مورد توجه قرار گرفته است. هدف از این پژوهش، مقایسه عملکرد بین نانوذرات لیگنین و لیگنین اصلاح شده با مایع یونی به‌عنوان سازگارکننده جدید در کامپوزیت چوب-پلاستیک بود. نتایج طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه نشان داد که اصلاح لیگنین با مایع یونی موجب تغییر در ساختار شیمیایی آن می‌گردد. این در حالی است که بین ساختار شیمیایی لیگنین و نانولیگنین تفاوتی مشاهده نمی‌شود. نتایج آزمون‌های فیزیکی و مکانیکی کامپوزیت‌های مورد مطالعه نشان داد که با افزودن هر دو نوع لیگنین کلیه ویژگی‌های مورد بررسی به‌طور معنی‌داری افزایش می‌یابد. همچنین براساس یافته‌ها، لیگنین اصلاح شده با مایع یونی عملکرد بهتری نسبت به نانولیگنین به‌عنوان سازگارکننده در کامپوزیت چوب-پلاستیک نشان داده است؛ به‌طوری‌که کامپوزیت‌های حاوی ۵ درصد لیگنین اصلاح شده با مایع یونی دارای بیشترین مقاومت‌های مکانیکی و بالاترین ثبات ابعاد در بین کلیه نمونه‌های ساخته شده دارای لیگنین بود. براساس نتایج این تحقیق، می‌توان از لیگنین استخراجی از مایع پخت سیاه خمیر کاغذ که امروزه کاربرد ارزشمندی برای آن‌ها یافت نشده به‌عنوان سازگارکننده دوست‌دار محیط زیست به‌جای سازگارکننده‌های شیمیایی رایج در کامپوزیت‌های چوب-پلاستیک استفاده نمود.

۵. منابع

- [1]. Shen, Z., Ye, Z., Li, K., & Qi, C. (2021). Effects of coupling agent and thermoplastic on the interfacial bond strength and the mechanical properties of oriented wood strand-thermoplastic composites. *Polymers*, 13(23), 1-11.
- [2]. Rozman, H.D., Tan, K.W., Kumar, R.N., Abubakar, A., Ishak, M., & Ismail, H. (2000). Effect of lignin as a compatibilizer on the physical properties of coconut fiber-polypropylene composites. *European Polymer Journal*, 36(7), 1483-1494.
- [3]. Xu, K., Li, K., Zhong, T., Guan, L., Xie, C., & Li, S. (2014). Effect of chitosan as biopolymer coupling agent on the thermal and rheological properties of polyvinyl chloride/wood flour composites. *Composites Part B: Engineering*, 58(2), 392-399.
- [4]. Younesi-Kordkheili, H., Pizzi, A., & Niyatzade, G. (2016). Reduction of formaldehyde emission from particleboard by phenolated kraft lignin. *The Journal of Adhesion*, 92(6), 485-497.
- [5]. Younesi-Kordkheili, H., & Pizzi, A. (2020). Ionic liquid- modified lignin as a bio- coupling agent for natural fiber- recycled polypropylene composites. *Composite part B- Engineering*, 181(2020), 1-6.
- [6]. Qi, G., Yang, W., Puglia, D., Wang, H., Xu, P., Dong, W., Zheng, T., & Ma, P. (2020). Hydrophobic, UV resistant and dielectric polyurethane-nanolignin composites with good reprocess ability. *Materials and Design*, 196(2020), 1-11.
- [7]. Yang, W., Ding, H., Qi, G., Li, C., Xu, P., Zheng, T., Zhu, X., Kenny, J.M., Puglia, D., & Ma, P. (2021). Highly transparent PVA/nanolignin composite films with excellent UV shielding, antibacterial and antioxidant performance. *Reactive and Functional Polymers*, 162(2021), 1-12.
- [8]. Mariotti, N. (2014). Combination of esterified kraft lignin and mape as coupling agent for bark/hdpe composites. *Journal of Materials Science Research*, 3(2), 8-22.
- [9]. Luo, S., Cao, J., & Sun, W. (2017). Evaluation of Kraft lignin as natural compatibilizer in wood flour/polypropylene composites. *Polymer Composites*, 38(11), 2387-2394.
- [10]. Younesi-Kordkheili, H., Farsi, M., & Rezazadeh, Z. (2013). Physical, mechanical and morphological properties of polymer composites manufactured from carbon nanotubes and wood flour. *Composites Part B: Engineering*, 44(1), 750-755.
- [11]. Deka, B.D., & Maji, T.K. (2012). Effect of nanoclay and ZnO on the physical and chemical properties of wood polymer nanocomposite. *Journal of Applied Polymer Science*, 124(4), 2919- 2929.
- [12]. Younesi-Kordkheili, H., Naghdi, R., & Amiri, M. (2015). Influence of nanoclay on urea-glyoxalated lignin-formaldehyde resins for wood adhesive. *The Journal of Adhesion*, 93(6), 431-443.
- [13]. Younesi-Kordkheili, H. (2017). Improving physical and mechanical properties of new lignin- urea-glyoxal resin by nanoclay. *European Journal of Wood and Wood Products*, 75(6), 885-891.
- [14]. Behroz, R., Younesi-Kordkheili, H., & Kazemi, S. (2012). Physical properties of lignin added wood flour-polypropylene composites: a comparison of direct and solvent mixing techniques. *Asian Journal of Chemistry*, 24(1), 157-167.

- [15]. Chen, Y., Gong, X., Yang, G., Li, Q., & Zhou, N. (2019). Preparation and characterization of a nanolignin phenol formaldehyde resin by replacing phenol partially with lignin nanoparticles. *RSC Advances*, 9(2020): 29255-29262.
- [16]. Qu, Y., Luo, H., Li, H., & Xu. (2015). Comparison on structural modification of industrial lignin by wet ball milling and ionic liquid pretreatment. *Journal of Biotechnology Report*, 6(2015): 1-7.
- [17]. Zikeli, F., Vinciguerra, V., Annibale, A., Capitani, D., Romagnoli, M., and Mugnozza, G.S. (2019). Preparation of lignin nanoparticles from wood waste for wood surface treatment. *Nanomaterials*, 9(2019): 1-18.
- [18] Qu, Y., Luo, H., Li, H., & Xu, J. (2015). Comparison on structural modification of industrial lignin by wet ball milling and ionic liquid pretreatment. *Biotechnology Reports*, 6(2015): 1-7.
- [19]. Younesi-Kordkheili, H., & Pizzi, A. (2022). A Improving the properties of phenol-lignin-glyoxal as a wood adhesive by lignin nanoparticles. *European Journal of Wood and Wood Products*, 81(2): 507-512.
- [20]. Li, Y. (2012). Effect of coupling agent concentration, fiber content, and size on mechanical properties of wood/HDPE composites. *International Journal of Polymer Materials*, 61(11): 82-890.