University of Tehran

Journal of Forest and Wood Products

Online ISSN: 2383-0530

Home Page: https://jfwp.ut.ac.ir

Investigation on thermal and chemical properties of bio-adhesive based on tannin and lignosulfonate

Ali Abdolkhani[1*] | Ali Maliki[2] | Jaber Hosseinzade[3] | Faezeh Askari[4] | Sahab Hedjazi[5] | Davood Gholami[6]

1. Corresponding Author, Department of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran. Email: abdolkhani@ut.ac.ir
2. Department of Wood and Paper Sciences and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran. Email: ali.malekii@gmail.com
3. Department of Wood and Paper Sciences and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran. Email: j.hosseinzade@ut.ac.ir
4. Department of Wood and Paper Sciences and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran. Email: Faezeh.askari2010@gmail.com
5. Department of Wood and Paper Sciences, Faculty of Natural Resources, University of Gorgan, Gorgan, Iran. Email: shedjazi@ut.ac.ir
6. Department of Wood and Paper Sciences and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran. Email: davood.gholami@ut.ac.ir

ARTICLE INFO

Article type:
Research Article

Article History:
Received 30 November 2022
Revised 17 April 2023
Accepted 15 May 2023
Published online 14 September 2023

Keywords:
Crosslinkers,
Natural adhesive,
Furfural,
Polyethyleneimin.

ABSTRACT

In recent years, there has been a great demand to replace fossil materials with environmentally friendly and sustainable ones. One of these materials is the adhesives that are usually produced from fossil sources and are commonly used in wood products. Formaldehyde-based resins are the most common commercial crosslinker used in the wood industry, which is considered one of the biggest sources of environmental pollution in cases based on wood products and endangers human health. Therefore, research on natural adhesives based on lignin and tannin is currently increasing, and today many efforts are underway to replace natural adhesives with synthetic adhesives. In this research, an adhesive was prepared from tannin and lignosulfonate as an environmentally friendly raw material. Furfural and polyethyleneimine, siricin, and glutaraldehyde were used as crosslinkers. Initially, 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. By mixing these materials, 12 types of different adhesive compounds were prepared. These compounds were subjected to FT-IR spectroscopy to identify the functional groups and to check the thermal properties of different adhesive treatments such as TGA and DSC analysis. The results showed that compounds containing polyethyleneimine had good resistance to thermal degradation, and furfural also improved the characteristics of the adhesives. The combination of raw materials, furfural, polyethyleneimine, and sericin showed the most stability in the TGA test. In fact, the presence of more crosslinkers led to an increase in the thermal stability of the adhesives due to the presence of functional groups and the increase in the density of resin joints.

Cite this article: Abdolkhani, A., Maliki, A., Hosseinzade, J., Askari, F., Hedjazi, S., Gholami, D. (2023). Investigation on thermal and chemical properties of bio-adhesive based on tannin and lignosulfonate. *Journal of Forest and Wood Products*, 76 (2), 113-121. DOI: http//doi.org/10.22059/jfwp.2023.351864.1228

© The Author(s) **Publisher:** University of Tehran Press.
DOI: http//doi.org/10.22059/jfwp.2023.351864.1228

دانشگاه تهران

نشریهٔ جنگل و فرآورده‌های چوب

سایت نشریه: https://jfwp.ut.ac.ir

شاپا الکترونیکی: ۰۵۳۰-۲۳۸۳

بررسی خواص حرارتی و شیمیایی رزین زیستی برپایهٔ تانن و لیگنوسولفونات

علی عبدالخانی[۱*] | علی ملکی[۲] | جابر حسین‌زاده[۳] | فائزه عسکری[۴] | سحاب حجازی[۵] | داود غلامی[۶]

۱. نویسنده مسئول، گروه علوم و صنایع چوب، دانشکدهٔ منابع طبیعی، دانشگاه تهران، تهران، ایران. رایانامه: abdolkhani@ut.ac.ir

۲. گروه علوم و صنایع چوب، دانشکدهٔ منابع طبیعی، دانشگاه تهران، تهران، ایران. رایانامه: ali.malekii@gmail.com

۳. گروه علوم و صنایع چوب، دانشکدهٔ منابع طبیعی، دانشگاه تهران، تهران، ایران. رایانامه: j.hosseinzade@ut.ac.ir

۴. گروه علوم و صنایع چوب، دانشکدهٔ منابع طبیعی، دانشگاه تهران، تهران، ایران. رایانامه: faezeh.askari2010@gmail.com

۵. گروه علوم و صنایع چوب، دانشکدهٔ منابع طبیعی، دانشگاه گرگان، گرگان، ایران. رایانامه: shedjazi@ut.ac.ir

۶. گروه علوم و صنایع چوب، دانشکدهٔ منابع طبیعی، دانشگاه تهران، تهران، ایران. رایانامه: davood.gholami@ut.ac.ir

اطلاعات مقاله

نوع مقاله:
پژوهشی

تاریخ‌های مقاله:
تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۹/۰۹
تاریخ بازنگری: ۱۴۰۲/۰۱/۲۸
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۲/۲۵
تاریخ انتشار: ۱۴۰۲/۰۳/۱۹

کلیدواژه:
اتصال دهنده‌های عرضی،
چسب طبیعی،
فورفورال،
پلی ایتلن ایمین.

چکیده

در سال‌های اخیر، تقاضای زیادی برای جایگزینی مواد فسیلی با مواد سازگار با محیط زیست و پایدار وجود داشته است که از جمله این مواد می‌توان به جایگزینی چسب‌هایی که به‌طور معمول از منابع فسیلی تولید می‌شوند و در محصولات چوبی بیشترین کاربرد را دارند، اشاره کرد. رزین‌های مبتنی بر فرمالدهید متداول‌ترین اتصال‌دهنده‌های تجاری مورد استفاده در صنایع چوب هستند که در موارد مبتنی بر محصولات چوبی از بزرگ‌ترین منابع آلودگی محیط زیستی به‌شمار می‌آیند و سلامت انسان را نیز به‌خطر می‌اندازد. از این‌رو، تحقیقات بر روی چسب‌های طبیعی مبتنی بر لیگنین و تانن در حال حاضر رو به افزایش است و امروزه تلاش‌های زیادی جهت جایگزینی رزین‌های طبیعی با رزین‌های مصنوعی در جریان است. در این تحقیق از تانن و لیگنوسولفونات به‌عنوان مادهٔ اولیه سازگار با محیط زیست و اتصال‌دهنده‌های عرضی فورفورال، پلی‌اتیلن‌ایمین، سیریسین و گلوتارآلدئید چسب تهیه شد. ابتدا مواد اولیه با اتصال‌دهندهٔ عرضی فورفورال ترکیب و سپس اتصال دهنده‌های دیگر با نسبت متفاوت به ترکیب اضافه شد و در دمای ۸۰ درجهٔ سانتی‌گراد به مدت نیم ساعت مخلوط شد. از اختلاط این مواد، ۱۲ نوع ترکیب مختلف رزین تهیه شده که جهت شناسایی گروه‌های عاملی تحت طیف‌سنجی FT-IR و همچنین جهت بررسی خواص حرارتی رزین آنالیزهای TGA و DSC مورد استفاده قرار گرفته است. نتایج نشان داد که ترکیبات دارای پلی‌اتیلن ایمین در برابر تخریب حرارتی مقاومت خوبی داشتند و فورفورال نیز باعث بهبود ویژگی‌های چسب‌ها شده است. ترکیب مواد اولیه، فوفورال، پلی‌اتیلن ایمین و سیریسین در آزمون TGA دارای بیشترین ثبات بوده است. در واقع حضور اتصال‌دهنده‌های عرضی بیشتر به‌دلیل حضور گروه‌های عاملی و افزایش چگالی اتصالات رزین منجر به افزایش پایداری حرارتی آن‌ها شده است.

استناد: عبدالخانی، علی؛ ملکی، علی؛ حسین‌زاده، جابر؛ عسکری؛ فائزه، حجازی؛ سحاب، غلامی؛ داود (۱۴۰۲). بررسی خواص حرارتی و شیمیایی رزین زیستی برپایهٔ تانن و لیگنوسولفونات. *نشریهٔ جنگل و فرآورده‌های چوب*، ۷۶ (۲)، ۱۲۱-۱۱۳.

DOI: http//doi.org/10.22059/jfwp.2023.351864.1228

© نویسندگان.

ناشر: مؤسسه انتشارات دانشگاه تهران.

DOI: http//doi.org/10.22059/jfwp.2023.351864.1228

۱. مقدمه

رزین‌ها به‌طور معمول در محصولات چوبی مانند تخته خرده‌چوب، تخته لایه، تخته فیبر استفاده می‌شوند. تقریباً دو سوم صنایع چوب در حال حاضر از فنول فرمالدهید (PF) به‌عنوان چسب تجاری استفاده می‌کنند. رزین‌های فنول فرمالدهید از مواد پتروشیمیایی، فنول و فرمالدهید در حضور کاتالیزورهای اسیدی و یا قلیایی تولید می‌شوند. رزین‌های فنول فرمالدهید دارای مزایایی از جمله استحکام مکانیکی بالا، مقاومت در برابر رطوبت، مقاومت در برابر هوازدگی و پایداری عالی در برابر دما هستند. علی‌رغم مزایای رزین‌های PF، قیمت آن‌ها تحت تأثیر قیمت نفت است؛ که مانع از کاربرد وسیع آن در مصنوعات چوبی می‌شود. علاوه بر این، هم فنول و هم فرمالدهید مواد ناسازگار با محیط زیست و سمی هستند که در سال ۲۰۰۴ توسط آژانس بین‌المللی تحقیقات سرطان (IARC 2004, EPA 2017) فرمالدهید به‌عنوان یک ترکیب خطرناک و سمی شناسایی شده است [۲،۱]. از طرفی روند مصرف فرمالدهید از سال ۲۰۰۸ پس از معرفی توسط آژانس حفاظت از محیط زیست (EPA[1]) به‌عنوان یک مادهٔ سرطان‌زا به شدت کاهش پیدا کرد. بنابراین، نیاز به گسترش مواد جایگزینی وجود دارد که انتظار می‌رود سازگار با محیط زیست، ایمن‌تر برای استفادهٔ انسان، مقرون به‌صرفه (ترجیحاً مستقل از قیمت نفت) و دارای خواص مکانیکی قابل مقایسه با رزین PF باشد [۱].

در سال‌های اخیر، تقاضا برای جایگزینی مواد فسیلی با مواد سازگار با محیط زیست و پایدار به‌وجود آمده است. از جمله مواد سازگار بامحیط زیست می‌توان به رزین‌های زیستی مبتنی بر تانن اشاره کرد که این رزین‌ها اولین بار در اوایل دههٔ ۱۹۷۰ در آفریقای جنوبی با موفقیت توانست جایگزین مواد فسیلی و تجاری شوند. در واقع تانن‌ها، پلی فنول‌های طبیعی هستند که به دو دسته از ترکیبات شیمیایی با ماهیت عمدتاً فنلی تقسیم می‌شوند: تانن‌های قابل هیدرولیز و تانن‌های متراکم. این ماده به‌طور طبیعی در پوست، چوب، برگ‌ها و میوه‌های گونه‌های مختلف گیاهی وجود دارند، اما تنها تعداد کمی از گیاهان دارای غلظت کافی هستند که استخراج آن‌ها ارزشمند باشد. عصارهٔ تانن موجود در بازار و پهن‌برگان به‌طورمعمول حاوی ۸۰-۷۰ درصد از پلیمرهای فنلی طبیعی است، درحالی‌که تانن حاصل از کاج فقط حاوی ۶۰-۵۰ درصد از پلیمرهای فنلی طبیعی هستند [۳]. این تانن‌های قابل هیدرولیز نیز به‌طور موفقیت‌آمیزی توانستند به‌عنوان جایگزین‌های جزئی (تا۵۰ درصد) فنل در ساخت رزین‌های فنل فرمالدهید استفاده شوند [۴]. تولید فنل‌ها به‌دلیل ساختار مولکولی و واکنش‌پذیری کم و هزینه بالایی که دارند در سراسر جهان محدود شده و باعث جایگزینی تانن‌های به علت واکنش‌پذیری بالا شده است [۲].

به‌طور کلی بکارگیری تانن‌ها به عنوان چسب در پانل‌های چوبی عمدتاً به محتوای پلی فنل‌های واکنش‌پذیر و واکنش‌پذیری این اجزا نسبت به فرمالدهید بستگی دارد. تانن‌ها را می‌توان به‌عنوان چسب به‌تنهایی (با یک جزء فرمالدهید به‌عنوان اتصال‌دهنده) یا در ترکیب با رزین‌های آمینوپلاستیک یا فنولیک استفاده کرد [۵]. رزین‌های تانن به‌تنهایی به‌دلیل حضور ناخالصی‌هایی مانند صمغ، قابلیت استفاده در محصولات چوبی، مقاومت در برابر آب ندارند. بنابراین با استفاده از مواد افزودنی مانند اتصال‌دهندهٔ می‌توان مشکلات آب‌گریزی رزین تانن را برطرف کرده و باعث افزایش خصوصیات فیزیکی و مکانیکی به‌ویژه مقاومت در برابر هوازدگی را برطرف کنند [۶-۸]. از طرفی، انتشار فرمالدهید مورد استفاده در فرآورده‌های چوبی از جمله تخته خرده‌چوب، علاوه بر تحریک بینی و چشم‌ها،به‌عنوان ماده سرطان‌زا نشان داده شده است. بنابراین، از سال ۱۹۷۰، حد انتشار فرمالدهید به‌طور مداوم رو به کاهش است [۹]. علاوه بر این تحقیقات نشان داد که افزودن مقادیر مختلف لیگنین کرافت یا لیگنوسولفونات‌ها در رزین‌های PF و UF می‌توانند انتشار فرمالدهید را کاهش دهد. در واقع لیگنین صنعتی (لیگنین کرافت یا لیگنوسولفونات) که پس از جداسازی شیمیایی سلولز از لیگنین به‌دست می‌آیند به‌عنوان یک ترکیب شیمیایی و چسب زیستی محسوب شده که انتشار فرمالدهید را کاهش می‌دهد [۹]. از این‌رو، رزین‌هایی بر پایهٔ تانن و لیگنین به‌دلیل منشاء فنلی و فراوانی طبیعی، به‌عنوان رزین طبیعی برای جایگزینی چسب‌های مصنوعی در نظر گرفته می‌شوند [۶]. Saražin و همکاران (۲۰۲۰) به بررسی مقاومت برشی چسب تانن-لیگنین-هگزامین با پایهٔ زیستی پرداختند. نتایج نشان داد که مقاومت برشی تخته تولید شده با چسب تانن-لیگنین از نوع کرافت نسبت به لیگنین ارگانوسولو به‌طور قابل‌توجهی افزایش داشته است. همچنین Chupin و

[1]Environmental Protection Agency

همکاران (۲۰۱۵)، پایداری حرارتی چسب تانن–لیگنوسولفونات را مورد مطالعه قرار دادند. آن‌ها از تانن و لیگنوسولفونات میموزا در فرمولاسیون چسب‌های چوب برای جایگزینی رزین‌های مبتنی بر فرمالدهید استفاده کردند. نتایج آنالیز DSC و TGA نشان داد که پایداری حرارتی رزین‌های تهیه‌شده، بهبود یافته و تا ۲۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد افزایش یافته است. Arias و همکاران (۲۰۲۱) به بررسی رزین‌های زیستی مبتنی بر تانن در محصولات چوبی به‌عنوان جایگزین‌هایی زیستی و پایدار برای رزین‌های پتروشیمی پرداختند. در این مطالعه، پنج رزین مبتنی بر تانن (تانن–پارافورمالدئید، تانن–گلیوکسال، تانن–هگزامین، تانن پلی‌اورتان غیر ایزوسیانات (NIPU[1]) با هیدروکسید آمونیوم و تانن NIPU با چسب‌های زیستی (HDMA[2]) را تهیه کردند. نتایج نشان داد که رزین زیستی میتنی بر تانن NIPU با هیدروکسید آمونیوم بیشترین کاهش اثرات محیط زیستی را داشته است. تاکنون پژوهشی در ارتباط با ساخت رزین زیستی تانن و لیگنوسولفونات با اتصال‌دهنده‌های فورفورال/پلی‌اتیلن ایمین/گلوتارآلدئید/سیریسین به‌منظور بررسی خواص حرارتی آن صورت نگرفته است. بنابراین در این تحقیق، به تولید رزین زیستی تانن و لیگنوسولفونات با اتصال دهنده‌های عرضی با هدف جایگزینی مناسب برپایهٔ مواد زیستی و همچنین مقاوم در برابر دما نسبت به رزین‌هایی بر پایهٔ مواد پتروشیمی مورد استفاده در صنعت پانل‌های چوبی، پرداخته شد.

۲. روش‌شناسی پژوهش

تانن از پوست درخت توسکا طبق استاندارد T 207-cm–08 آیین‌نامه TAPPI استخراج شد. مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش نظیر لیگنوسولفونات، فورفورال، پلی‌اتیلن ایمین، گلوتارآلدئید و سیریسین همگی با کیفیت آزمایشگاهی و از شرکت مرک و آلدریچ تهیه گردید. در این تحقیق، ده نمونه رزین از ترکیب مواد اولیه (تانن و لیگنوسولفونات) و اتصال‌دهنده‌های عرضی (فورفورال، پلی‌اتیلن ایمین، گلوتارآلدئید و سیریسین) تهیه شد. جدول‌های ۱ و ۲ نسبت اختلاط این مواد را نشان می‌دهد.

جدول ۱. نسبت اختلاط مواد در نمونه‌های دارای تانن و اتصال‌دهنده‌ها (اعداد به گرم است)

تیمار	تانن	فورفورال	پلی اتیلن	گلوتارآلدئید	سیریسین
T	۰/۴	___	___	___	___
T-1	۰/۴	۵	۰/۴	___	___
T-2	۰/۴	۵	___	۰/۵	___
T-3	۰/۴	۵	___	___	۵
T-4	۰/۴	۵	۰/۴	___	۵
T-5	۰/۴	۵	___	___	___

جدول ۲. نسبت اختلاط مواد در نمونه‌های دارای لیگنوسولفونات و اتصال‌دهنده‌ها (اعداد به گرم است)

تیمار	لیگنوسو لفونات	فورفورال	پلی‌اتیلن	گلوتارآلدئید	سیریسین
L	۰/۴	___	___	___	___
L-1	۰/۴	۵	۰/۴	___	___
L-2	۰/۴	۵	___	۰/۵	___
L-3	۰/۴	۵	___	___	۵
L-4	۰/۴	۵	۰/۴	___	۵
L-5	۰/۴	۵	___	___	___

[1] Non-isocyanate polyurethane
[2] Hexamethylenediamine

۲-۱. ساخت رزین

در نمونه‌های تهیه‌شده با ۲ ترکیب اتصال‌دهندهٔ عرضی ابتدا تانن و لیگنوسولفونات با اتصال‌دهندهٔ عرضی فورفورال در دمای ۸۰ درجهٔ سانتی‌گراد به‌مدت یک ساعت ترکیب شد. سپس اتصال دهنده‌های عرضی پلی‌اتیلن ایمین، گلوتارآلدهید و سیریسین هریک جداگانه به ترکیب اضافه شده و به‌مدت یک ساعت هم‌زده شد. در نمونه‌های تهیه شده با ۳ ترکیب اتصال‌دهندهٔ عرضی فورفورال، پلی‌اتیلن ایمین و سیریسین تمام مراحل فوق انجام شد و اتصال‌دهندهٔ عرضی سیریسین به ترکیب اضافه شد و به‌مدت نیم ساعت مخلوط شد.

۲-۲. آزمون طیف‌سنجی (FT-IR[1])

آزمون FT-IR توسط دستگاه Thermo مدل AVATAR، در عدد موج ۴۰۰ الی ۴۰۰۰ cm^{-1} انجام شد.

۲-۳. آزمون گرماسنجی تفاضلی (DSC[2])

آزمون (DSC) توسط دستگاه TA، مدل Q600، در شرایط، بیشینهٔ دما ۶۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد و ریت ۱۰ درجه بر دقیقه انجام شد.

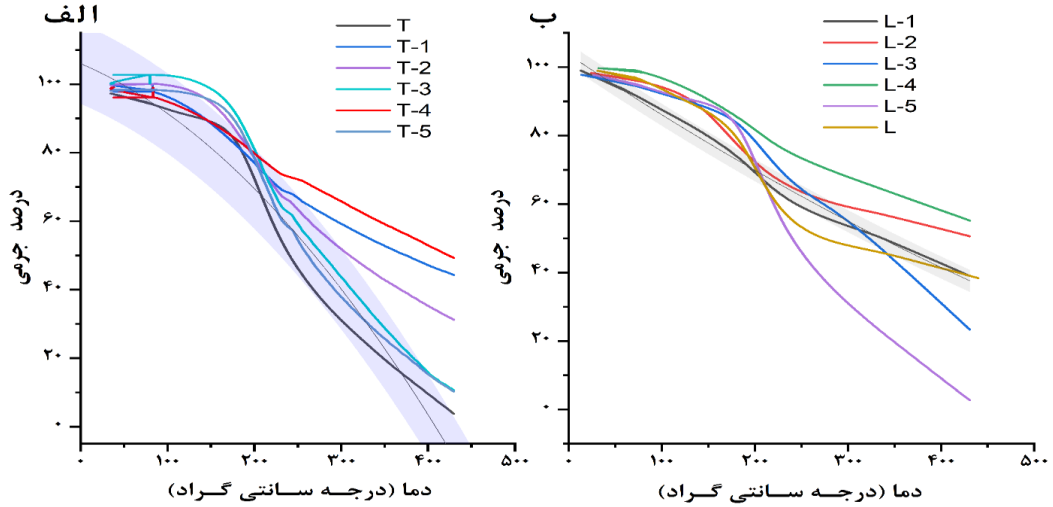
۲-۴. آنالیز توزین حرارتی (TGA[3])

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

۳. یافته‌های پژوهش و بحث

۳-۱. آنالیز توزین حرارتی (TGA)

مقاومت در برابر تخریب حرارتی ترکیب‌های مختلف چسب‌های ساخته‌شده توسط آنالیز توزین حرارتی مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۱).



شکل ۱ . تخریب حرارتی نمونه‌های دارای الف) لیگنوسولفونات و اتصال‌دهنده‌ها، ب) تانن و اتصال دهنده‌ها

[1]Fourier transformed infrared
[2]Differential scanning calorimetry
[3]Thermal gravimetric analysis

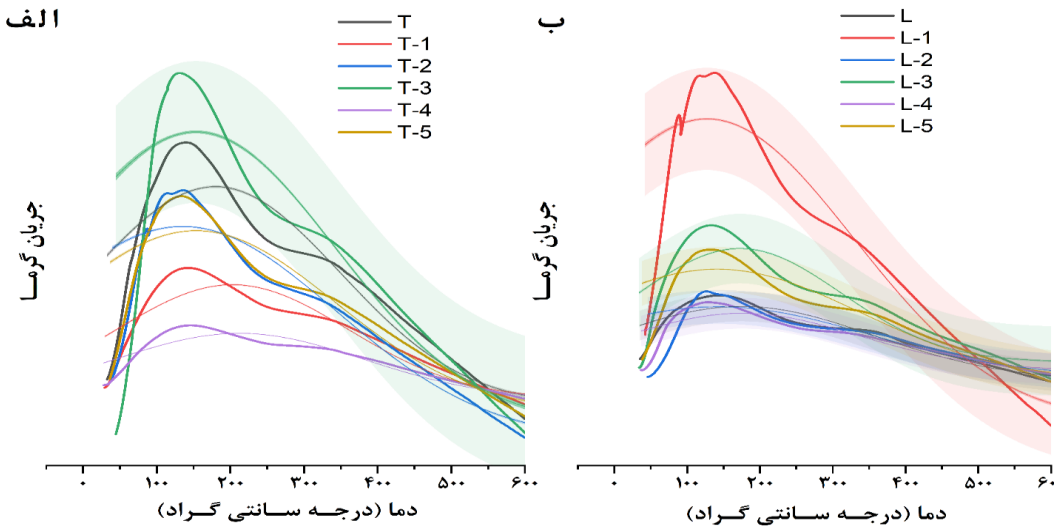
جدول ۳. ویژگی‌های حرارتی رزین‌ها در اثر تخریب حرارتی

نمونه	دمای شروع تخریب درجهٔ سانتی‌گراد	دمای پایان تخریب درجهٔ سانتی‌گراد	درصد باقی‌مانده در انتهای تخریب ۴۳۰ درجهٔ سانتی‌گراد
T	۷۰	۴۳۰	۱/۶
T-1	۱۰۰	۴۳۰	۴۲
T-2	۱۲۵	۴۳۰	۲۹
T-3	۱۴۵	۴۳۰	۹
T-4	۸۰	۴۳۰	۴۸
T-5	۱۳۵	۴۳۰	۷
L	۸۰	۴۳۰	۳۷
L-1	۵۵	۴۳۰	۳۹
L-2	۸۰	۴۳۰	۴۹
L-3	۶۰	۴۳۰	۲۶
L-4	۸۵	۴۳۰	۵۷
L-5	۱۰۰	۴۳۰	۳۰

شکل یک، نمودار مربوط به آزمون TGA می‌باشد که مقادیر کاهش وزن را به‌عنوان تابعی از دما نشان می‌دهند. باتوجه به نتایج (شکل ۱ و جدول ۳) همان‌طور که مشاهده می‌شود، تمامی نمونه‌ها دارای چند گام تخریبی مختلف می‌باشند. تخریب در رزین تانن در دمای ۷۰ درجهٔ سانتی‌گراد آغاز شده و در دمای ۴۳۰ درجهٔ سانتی‌گراد پایان یافته است که در واقع تجزیهٔ تانن از دمای ۱۵۰ درجهٔ سانتی‌گراد صورت گرفته است زیرا در این دما پیوند پایین‌تر از تانن شکسته و باعث آزاد شدن فنل‌های موجود در تانن می‌شوند. از طرفی بعد از شروع، تجزیهٔ نمونه به‌طور مستمر انجام شده و وزن نمونه نسبت به دمای اولیه کاهش می‌یابد. به علاوه، در رزین لیگنوسولفونات به‌دلیل حضور گروه‌های کربوکسیلیک بیشتری که نسبت به تانن دارد باعث افزایش قابلیت پذیرش آب و افزایش خواص مکانیکی مواد می‌شود به‌همین دلیل نسبت به تانن در دمای ۸۰ درجهٔ سانتی‌گراد شروع به تخریب کرده که این امر بدین‌دلیل است که حرارت کافی برای شروع فرآیند پخت و تبدیل رزین به فاز جامد وجود دارد همچنین در این دما، آب موجود در رزین تبخیر شده و باعث خشک شدن آن می‌شود [۱۲]. از طرفی، حضور فورفورال در ترکیبات رزین تانن می‌تولند بهبود قابل توجهی در خواص حرارتی و مقاومت به حرارت این ترکیبات داشته باشد. در واقع فورفورال یک ترکیب شیمیایی است که به‌عنوان یک مادهٔ افزودنی در تولید رزین‌های فنولیک اضافه می‌شود و واکنش پلیمر شدن را تسریع می‌بخشد چرا که ساختار حلقه‌ای و وزن مولکولی بیشتر فورفورال باعث افزایش پیوند عرضی و در نتیجه افزایش مقاومت حرارتی رزین حاصل می‌شود [۱۲]. در حالی‌که فورفورال در رزین لیگنوسولفونات به‌دلیل حضور گروه‌های الکل در ساختار آن باعث افزایش دمای تخریب رزین می‌شود که این امر باعث تقویت پیوند هیدروژنی در رزین و همچنین افزایش نقطهٔ ذوب و دمای تخریب این رزین شده است. در واقع فورفورال و ترکیبات فنلی ساختار شبکه‌ای بزرگ‌تر و پیچیده‌تری را تشکیل می‌دهند که باعث پایداری حرارتی برتر رزین شده و این امر منجر به شروع تخریب رزین لیگنوسولفونات در دمای ۱۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد نیز شده است [۱۳]. از طرفی مقاومت حرارتی در ترکیبات فورفورال، پلی‌اتیلن و سیستترین به‌دلیل حضور گروه‌های عاملی مانند فنل، آلدهید، کربوکسیلات و آمید در آن‌ها باعث افزایش چگالی اتصالات عرضی در رزین‌ها و در نتیجه افزایش مقاومت حرارتی و دمای تخریب آن‌ها شده است [۱۴].

۲-۳. آنالیز گرماسنجی تفاضلی (DSC)

آنالیز گرماسنجی تفاضلی برای ترکیبات مختلف انجام شد. در شکل ۲، دفراکتوگرام‌آنالیزها قابل‌مشاهده است.



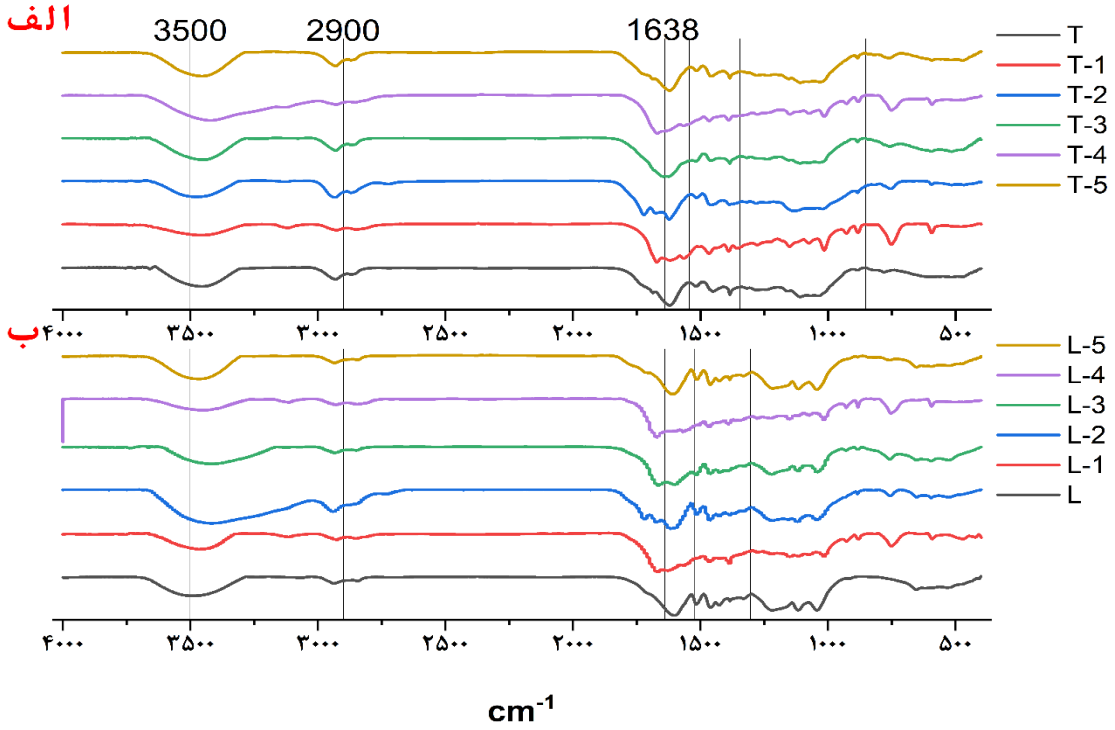
شکل ۲. آنالیز گرماسنجی نمونه‌های دارای الف) لیگنوسولفونات و اتصال‌دهنده‌ها و ب) تانن و اتصال‌دهنده‌ها.

نتایج نشان داد که نمونهٔ T دارای آنتالپی تخریب بالایی است که در دمای ۱۵۰ درجهٔ سانتی‌گراد یک پیک جذب بزرگ مشاهده شد که نشان‌دهندهٔ یک واکنش گسترده در این تیمار بوده است که این امر به‌دلیل ساختار پیچیده تانن بوده و در بعضی مواقع تغییر در محدودهٔ دمایی منحنی نیز ممکن می‌باشد. دمای انتقال شیشه‌ای تانن در حدود ۱۱۶ درجهٔ سانتی‌گراد گزارش شده است که با مطالعات صورت گرفته نیز مطابقت دارد [۱۵] همچنین نمونه‌های دارای لیگنوسولفونات در تمام رزین‌های تولید شده دارای آنتالپی تخریب بالایی است نمونهٔ L بالاترین پیک دما را دارد و همانند نمونه‌های تانن افزودن اتصال‌دهنده باعث کاهش دمای گیرایی کامل چسب شده است. در واقع یک انتقال گرماگیر در دمای ۱۳۶ درجهٔ سانتی‌گراد در لیگنوسولفونات رخ می‌دهد که همان دمای انتقال شیشه‌ای لیگنوسولفونات می‌باشد. گرماهایی که در دمای ۱۹۰ تا ۲۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد و در دمای ۲۱۰ تا ۲۳۵ درجهٔ سانتی‌گراد رخ می‌دهند، با تخریب لیگنوسولفونات‌ها مطابقت دارد که نتیجهٔ شکست پیوندهای متیلن در ساختارفنولی است. ساختار آروماتیک تا این دما پایدار است و در بالای ۶۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد شروع به تخریب می‌کند. در این محدوده، ساختار آروماتیک با کاهش وزن بسیار کم شروع به تخریب کرده است [۱۶]. در واقع در رزین تانن به‌دلیل خود پلیمریزاسیون خطی فورفوریل الکل و کوپلیمریزاسیون آن با فورفورال و همچنین اتصال عرضی الیگومرها و گروه‌های فنولی بیشتری نسبت به رزین لیگنوسولفونات باعث گیرایی بالاتر آن شده است. علاوه بر این، رزین تانن به دلیل وزن مولکولی بالاتر و ساختار پلیمری پیچیده‌تری که دارد در مقایسه با رزین لیگنوسولفونات از گیرایی بیشتری برخوردار است [۱۷]. اتصال‌دهندهٔ فورفورال نیز به‌عنوان یک مادهٔ فعال سطحی در رزین تانن و لیگنوسولفونات باعث کاهش دمای ذوب و افزایش پایداری حرارتی آن‌ها شده است [۱۲].

۳-۳. نتایج طیف‌سنجی FT-IR

شکل ۳ نتایج حاصل از FTIR نمونه‌های تانن و لیگنوسولفونات با اتصال‌دهنده‌های عرضی مختلف را نشان می‌دهد. براساس نتایج باند جذب گسترده در $3541cm^{-1}$ به‌دلیل اتیلن گلیکول و باند $1517cm^{-1}$ مربوط به حلقهٔ آروماتیک تانن می‌باشد. همچنین باند $1384cm^{-1}$ مربوط به هیدروکسیل فنولی تانن می‌باشد. باند جذب $2925cm^{-1}$ مربوط به پیوند C-H بوده است و همچنین پیک $3117\ cm^{-1}$ مربوط به N-H پلی‌اتیلن ایمین و $881\ cm^{-1}$ نیز مربوط به حلقهٔ فوران فورفورال می‌باشد [۱۸].

پیک‌های دیده شده در بازهٔ ۱۶۲۰–۱۶۱۰cm^{-1} و پیک ۲۹۰۰cm^{-1} به‌ترتیب به گروه H_2N و C- H گلوتارآلدهید مرتبط است. باند موجود در ۷۵۰cm^{-1} نیز مربوط به گروه CH_2N و پیک‌های ۱۶۷۰–۱۶۵۰cm-1 و ۸۸۳ مربوط به گروه H_2N در سیریسین است. از طرفی، در تمامی آزمون‌های گرفته‌شده در تیمارهای چسب، وجود یک باند جذبی در ۳۵۰۰cm^{-1} متعلق به گروه OH است و در تمامی نمونه‌های دارای فورفورال، پیک (۸۸۳cm^{-1}) وجود دارد که متعلق به حلقهٔ فوران است. همچنین پیوندهای موجود در لیگنوسولفونات شامل C=C,C-H,S-O به‌ترتیب در عدد موج‌های ۱۴۶۰،۶۵۲ و ۱۶۰۱ مشاهده می‌شود [۱۹].



شکل ۳. آنالیز FTIR دارای الف) تانن و اتصال‌دهنده‌ها و ب) لیگنوسولفونات و اتصال‌دهنده‌ها.

۴. نتیجه‌گیری

با توجه به نتایج می‌توان بیان کرد که حضور اتصال‌دهندهٔ عرضی فورفورال به ترکیب رزین تانن باعث بهبود مقاومت حرارتی آن در مقایسه با رزین لیگنوسولفونات در آنالیزهای TGA و DSC شده است در واقع فورفورال با افزایش وزن مولکولی باعث افزایش پایداری و بهبود ویژگی‌های حرارتی رزین نیز می‌شود. از طرفی، حضور اتصال‌دهنده‌های عرضی بیشتر به‌دلیل حضور گروه‌های عاملی و افزایش چگالی اتصالات رزین منجر به افزایش پایداری حرارتی آن‌ها شده است. بنابراین رزین حاصل از تانن–فورفورال–سیستین در مقایسه با همین ترکیب در رزین لیگنوسولفونات از مقاومت بهتری در برابر دما و در شرایط مختلف دمایی برخوردار می‌باشد چرا که با افزایش دما لیگنوسولفونات‌ها به‌دلیل شکست پیوندهای متیلن در ساختار فنولی و کاهش و تخریب ساختار آروماتیکی آن‌ها از مقاومت و پایداری حرارتی کمتری برخوردار هستند.

۵. منابع

[1]. Dongre, P., Driscoll, M., Amidon, T., & Bujanovic, B. (2015). Lignin-Furfural based adhesives. *Energies*, 8(8), 7897-7914.

[2]. Antov, P., Savov, V., & Neykov, N. (2020). Sustainable bio-based adhesives for eco-friendly wood composites. a review. *Wood Research*, 65(1), 51-62.

[3]. Zhou, X., & Du, G., 2020. Tannins-Structural properties, biological properties and current knowledge. Edite by Alfredo Aires, pp. 97-103.

[4]. Pizzi, A. (2006). Recent developments in eco-efficient bio-based adhesives for wood bonding: opportunities and issues. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 20(8), 829-846.

[5]. Sowunmi, S., Ebewele, R.O., Peters, O., & Conner, A.H. (2000). Differential scanning calorimetry of hydrolysed mangrove tannin. *Polymer International*, 49(6), 574-578.

[6]. Saražin, J., Schmied, D., Pizzi, A., & Sernek, M. (2020). Bio-Based adhesive mixtures of pine tannin and different types of lignins. *Bioresources*, 15(4), 9401.

[7]. Gao, Z., Yuan, J.L., & Wang, X.M. (2007). Phenolated larch-bark formaldehyde adhesive with multiple additions of sodium hydroxide. *Pigment and Resin Technology*, 36(5), 279-285.

[8]. Efhamisisi, D., Thevenon, M. F., Hamzeh, Y., Karimi, A., Pizzi, A., & Pourtahmasi, K. (2016). Induced tannin adhesive by boric acid addition and its effect on bonding quality and biological performance of poplar plywood. *Acs Sustainable Chemistry and Engineering*. 4(5), 2734-2740.

[9]. Balea, G., Lunguleasa, A., Zeleniuc, O., & Coşereanu, C. (2022). Three adhesive recipes based on magnesium lignosulfonate, used to manufacture particleboards with low formaldehyde emissions and good mechanical properties. *Forests*, 13(5), 737.

[10]. Chupin, L., Charrier, B., Pizzi, A., Perdomo, A., & Bouhtoury, C.E. (2015). Study of thermal durability properties of tannin–lignosulfonate adhesives. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 119(3), 1577-1585.

[11]. Arias, A., González-García, S., Feijoo, G., & Moreira, M.T. (2022). Tannin-based bio-adhesives for the wood panel industry as sustainable alternatives to petrochemical resins. *Journal of Industrial Ecology*, 26(2), 627-642.

[12]. Yi, Z., Wang, W., Zhang, W., & Li, J. (2016). Preparation of tannin-formaldehydefurfural resin with pretreatment of depolymerization of condensed tannin and ring opening of furfural. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 30(9), 947-959.

[13]. Zhang, Y., Li, N., Chen, Z., Ding, C., Zheng, Q., Xu, J., & Meng, Q. (2020). Synthesis of high-water-resistance lignin-phenol resin adhesive with furfural as a crosslinking agent. *Polymers*, 12(12), 2805.

[14]. Faris, A. H., Rahim, A. A., Ibrahim, M. N. M., Alkurdi, A.M., & Shah, I. (2016). Combination of lignin polyol–tannin adhesives and polyethylenimine for the preparation of green water-resistant adhesives. *Journal of Applied Polymer Science*, 133(20), 43437.

[15]. Mosiewicki, M., Aranguren, M.I., & Borrajo, J. (2004). Thermal and mechanical properties of woodflour/tannin adhesive composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 91(5), 3074-3082.

[16]. Khan, M. A., Ashraf, S. M., & Malhotra, V.P. (2004). Development and characterization of a wood adhesive using bagasse lignin. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 24(6), 485-493.

[17]. Li, X., Nicollin, A., Pizzi, A., Zhou, X., Sauget, A., & Delmotte, L. (2013). Natural tannin–furanic thermosetting moulding plastics. *RSC Advances*, 3(39), 17732-17740.

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

[19]. Magina, S., Gama, N., Carvalho, L., Barros-Timmons, A., & Evtuguin, D.V. (2021). Lignosulfonate-based polyurethane adhesives. *Materials*, 14(22), 7072.