

بررسی استفاده از لیکورسیاه و نانو گرافن اکسید در چسب اوره فرمالدهید برای بهبود خواص فیزیکی و مکانیکی تخته خرده چوب

مصطفی یحیوی دیزج^{۱*}، ابوالقاسم خزاعیان^۲ و علیرضا شاکری^۳

*۱- نویسنده مسئول، دانشجوی دکترای صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

پست الکترونیک: Yahyavi@gau.ac.ir

۲- دانشیار، صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

۳- دانشیار، دانشکده شیمی، دانشگاه تهران

تاریخ دریافت: اسفند ۱۳۹۵ تاریخ پذیرش: مرداد ۱۳۹۶

چکیده

هدف از این پژوهش امکان استفاده از لیکورسیاه و نانوغرافن اکسید (GO) برای ساخت تخته خرده چوب سه لایه بود که در سطح آزمایشگاهی بررسی شد. نسبت لیکورسیاه در ترکیب چسب در ۴ سطح ۰، ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد و همچنین مقدار نانوغرافن اکسید در سه سطح ۰، ۲۵/۰ و ۵/۰ درصد بر اساس وزن خشک چسب مصرفی بود. خواص مکانیکی و فیزیکی تخته‌های تولید شده شامل مقاومت خمشی، مدول الاستیسیته، چسبندگی داخلی، و اکسیدگی ضخامت و جذب آب پس از ۲ و ۲۴ ساعت غوطه‌وری در آب مطابق با استاندارد EN اندازه‌گیری شد. با استفاده از نرم‌افزار SPSS و روش آنالیز واریانس در قالب طرح آزمایش فاکتوریل تأثیر هر یک از عوامل متغیر بر خواص مورد مطالعه در سطح اطمینان ۹۵ درصد مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. نتایج آزمایش نشان داد که با افزایش لیکورسیاه مقاومت خمشی، مدول الاستیسیته و چسبندگی داخلی کاهش یافت. نتایج آزمون واکسیدگی ضخامت و جذب آب پس از ۲ و ۲۴ ساعت غوطه‌وری در آب نشان داد که با افزایش مقدار لیکورسیاه و نانوغرافن اکسید درصد واکسیدگی ضخامت و جذب آب افزایش یافته است. همچنین با افزایش درصد نانوغرافن اکسید مقاومت خمشی، مدول الاستیسیته و چسبندگی داخلی افزایش یافت.

واژه‌های کلیدی: لیکورسیاه، نانوغرافن اکسید، خواص فیزیکی و مکانیکی، تخته خرده چوب.

مقدمه

به‌طور کلی صنایع، پسماند تولید شده را می‌سوزانند یا در زمین دفن می‌کنند که هر دو روش معایب مهمی دارد. پسماند ارزش حرارتی چندانی ندارد و سوزاندن آن به‌عنوان یک آلاینده هوا استفاده از دستگاه‌های خاص تصفیه این آلاینده‌ها را اجباری می‌کند. دفن این مواد در زمین باعث اشغال وسعت زیادی می‌شود و امکان راهیابی این مواد به آب‌های زیرزمینی و ورود مواد سمی به محیط‌زیست را به وجود می‌آورد. ملاحظات مختلفی که منجر به وضع قوانین سخت‌گیرانه در کشورهای پیشرفته شده است این اقدامات

در بین صنایع مختلفی که از منابع لیگنوسلولزی به‌عنوان ماده اولیه استفاده می‌کنند، صنایع خمیر و کاغذ به دلیل فراوری شیمیایی عمده این مواد ترکیبات متنوعی به‌عنوان پسماند تولید می‌کنند. از آنجاکه اغلب این فراوری‌ها منجر به تبدیلات و تغییرات اساسی مواد خام می‌شوند دور از انتظار نیست که در ضایعات این صنایع نیز موادی کاملاً متفاوت و متنوع یافت شود. این مسئله توجه ویژه به ضایعات این بخش از صنایع سلولزی یا لیگنوسلولزی را برمی‌انگیزد.

حرارتی و در نتیجه آن گرا شدن چسب می‌باشد. نانوگرافن دارای ساختاری دوبعدی، از یک لایه منفرد شبکه لانه زنبوری کربنی می‌باشد که به علت داشتن خواص فوق‌العاده در رسانندگی گرمایی ($5000 \text{ Wm}^{-1}\text{k}^{-1}$)، چگالی پائین و خواص مکانیکی خوب (مدول یانگ ۱۱۰۰ Gpa و مقاومت بالا در برابر شکست ۱۲۵ Gpa) بسیار مورد توجه است، به دلیل اینکه نانوگرافن با خاصیت هدایت حرارتی بالایی که دارد می‌تواند موجب انتقال گرما به لایه میانی تخته شده و با افزایش دما شرایط برای پلیمر شدن بهتر چسب مهیا می‌شود (Daneshmand *et al.*, 2014). در سال‌های اخیر تحقیقاتی در زمینه استفاده از لیکور انجام شده است که می‌توان به موارد زیر اشاره کرد. Saxena و Sharma (۱۹۹۳) با جایگزینی چسب فنل فرمالدهید تا ۶۰ درصد با لیکور سیاه برای مواد ارزان قیمت موجب بهبود مقاومت به آتش و مقاومت فیزیکی شدند. Ten و Vermerris (۲۰۱۵) گزارش کردند که لیگنین ماده‌ای بسیار مناسب برای تولید کامپوزیت‌های پیشرفته می‌باشد که مزایای اقتصادی و زیست‌محیطی بسیار زیادی دارد. Ghahremani و Hejazi (۲۰۱۵) طی تحقیقات خود اعلام کردند گرافن ماده‌ای بسیار جالب است که هدایت الکتریکی بالا، خواص مکانیکی و مقاومتی بسیار بالایی را از خود نشان می‌دهد. Yahyavi و همکاران (۲۰۱۳) از نانورس برای تقویت اتصال و گیرایی بهتر چسب استفاده کردند، نتایج آنان نشان داد با افزایش مقدار نانورس در ترکیب چسب، خواص فیزیکی و مکانیکی تخته‌ها بهبود یافت. هدف از انجام این پژوهش، استفاده از لیکور سیاه پسماند صنایع کاغذسازی برای کاهش هزینه چسب مصرفی، به‌عنوان یک اکستندر و پرکننده جایگزین قسمتی از چسب اوره فرمالدهید در ساخت تخته‌خرده چوب و تقویت اتصال مواد در کیک خرده چوب با نانوگرافن اکسید می‌باشد.

مواد و روش‌ها

برای انجام این تحقیق، خرده چوب صنعتی از کارخانه نئویان شموشک تهیه و به کارگاه دانشگاه علوم کشاورزی

را روزبه‌روز با دشواری‌های بیشتری رو به رو می‌سازد (Mirzaie & Doosthoseiny, 2012). یکی از پسماند کارخانه‌های خمیرسازی، لیکور سیاه است. لیکور سیاه محصول جانبی فرایند کاغذسازی و محلولی رقیق از باقی‌مانده‌های لیگنین، پلی‌ساکاریدها و مواد شیمیایی مورد استفاده در فرایند تولید خمیرکاغذ است. رنگ سیاه لیکور به طور اساسی به علت وجود ترکیبات پیچیده حاصل از واکنش بین لیگنین و مواد شیمیایی پخت در طی فرایند خمیرسازی است. ماده جامد لیکور سیاه حاوی حدود ۷۰ درصد ماده آلی و ۳۰ درصد ماده غیر آلی است که بخش عمده ماده آلی آن را لیگنین تشکیل می‌دهد (Rastegarfar *et al.*, 2011). لیگنین پلیمری شبکه‌ای و بی‌شکل از واحدهای فنیل پروپان است که از اتصالات اتری و کربن-کربن تشکیل شده و دارای سه مونومر گویاسیل، سیرینجیل و پارا هیدروکسی فنیل پروپان می‌باشد. مولکول‌های لیگنین شامل تعدادی از گروه‌های هیدروکسیل فنلی، کربوکسیل و کربونیل است (Wang *et al.*, 2014). سالانه مقدار زیادی لیگنین از فرایندهای پخت از جمله کاغذسازی بدست می‌آید (Laurichesse & Averous, 2014). لیگنین استخراج شده از لیکور سیاه می‌تواند در تولید پلی‌اورتان، رزین‌های فنلی و اپوکسی، مواد سوختی، حشره‌کش‌ها و تثبیت‌کننده‌های آلی استفاده شود. از این‌رو لیکور سیاه می‌تواند به‌عنوان منبع مناسبی برای تولید چسب نیز بشمار رود. نکته‌ای که وجود دارد هسته آروماتیک در لیگنین به دلیل تعداد کمتر موقعیت‌های آزاد، به‌طور قابل‌توجهی واکنش‌پذیری کمتری دارد. برای حل این مشکل و استفاده بهینه از لیگنین تلاش‌های زیادی انجام شده است، از جمله افزودن گروه‌های عاملی و افزایش نقاط واکنش‌پذیر مورد نظر پژوهشگران می‌باشد (Chauhan *et al.*, 2014). همچنین بسیاری از محققان دما و زمان بالای پرس یا غلظت اسید بالا مانند اسیدسولفوریک را برای پلیمر شدن این چسب در پرس ضروری می‌دانند. یکی از راه‌حل‌های غلبه بر واکنش‌پذیری کمتر لیگنین و تقویت اتصال آن در پانل‌های چوبی استفاده از نانوذرات برای انتقال بهتر هدایت

این بررسی از چسب اوره فرمالدهید شرکت شیمیایی فارس و لیکور سیاه تهیه شده از کارخانه چوب و کاغذ مازندران استفاده شد (جدول ۱). همچنین یک درصد ماده - سخت کننده از نوع کلرید آمونیوم (NH_4Cl) بر حسب ماده خشک چسب توزین و به چسب افزوده شد.

و منابع طبیعی گرگان منتقل شد. ابتدا خرده چوب‌ها الک شدند و بعد خرده چوب‌های مناسب برای ساخت تخته توسط آون در دمای 103 ± 2 خشک و برای جلوگیری از جذب رطوبت تا زمان ساخت تخته‌های آزمونی در کیسه های پلاستیکی مقاوم و عایق رطوبتی نگهداری شدند. در

جدول ۱- مشخصات چسب اوره فرمالدهید و لیکور سیاه

| اسیدیته | زمان ژله‌ای شدن (Sec) | ویسکوزیته (C.P) | مواد جامد (%) | دانسیته (gr/cm^3) | نوع رزین |
|---------|-----------------------|-----------------|---------------|-----------------------|----------------|
| ۷/۶ | ۵۵ | ۶۵ | ۶۲ | ۱/۲۸۵ | اوره فرمالدئید |
| ۱۱ | - | ۱۵۰ | ۵۲ | ۱/۲۱ | لیکور سیاه |

از تشکیل کیک و فشردن اولیه آن، به وسیله پرس گرم آزمایشگاهی تا ضخامت اسمی ۱۰ میلی‌متر فشرده شدند. برای یکنواخت شدن رطوبت و متعادل‌سازی تنش‌های داخلی نمونه‌های ساخته شده به مدت یک هفته در شرایط آزمایشگاهی با رطوبت نسبی ۶۵ درصد و درجه حرارت ۲۰ درجه سانتی‌گراد نگهداری شدند. برای تهیه نمونه‌های آزمونی از تخته‌های ساخته شده، ابتدا تخته‌ها به وسیله دستگاه اره گرد کناره‌بری و بعد نمونه‌های لازم برای آزمون مقاومت خمشی، مدول الاستیسیته، چسبندگی داخلی، جذب آب و واکنش‌دهی ضخامت مطابق استاندارد EN تهیه شدند (جدول ۲).

برای تخته‌های دارای تیمار نانو، مقدار نانوگرافن اکسید (با اندازه ضخامت صفحات ۲ تا ۱۸ نانومتر که از روش اصلاح شده هامر تهیه شده بود) بر حسب ماده خشک چسب توزین و به همراه چسب به وسیله همزن مخلوط و برای پراکنش در چسب به مدت ۵ دقیقه فراصوت‌دهی شد. نسبت لیکور سیاه به چسب اوره فرمالدهید در چهار سطح ۱۰۰، ۹۰/۱۰، ۸۰/۲۰ و ۷۰/۳۰ انتخاب شد. ذرات خرده چوب به طور جداگانه در داخل دستگاه چسب‌زن استوانه‌ای آزمایشگاهی چسب‌زنی شده و شکل‌دهی کیک خرده چوب به صورت دستی انجام شد. برای تشکیل کیک از یک قالب چوبی به ابعاد 35×35 سانتیمتر استفاده شد. پس

جدول ۲- ابعاد نمونه‌های آزمونی

| شماره استاندارد | ابعاد (mm) | نوع آزمایش |
|-----------------|---------------------------|------------|
| EN 310 | $250 \times 50 \times 10$ | MOR |
| EN 319 | $50 \times 50 \times 10$ | IB |
| EN 317 | $50 \times 50 \times 10$ | WA و TS |

درصد متفاوت لیکور و چسب اوره فرمالدهید ساخته شد و پس از بررسی خواص آن، به جهت آنکه نمونه‌های حاوی لیکور سیاه بیشتر خواص ضعیف‌تری را ارائه دادند، از این رو برای برطرف کردن این مشکل، از سه سطح نانوگرافن اکسید برای تقویت این نمونه استفاده شد.

در این تحقیق از آزمون فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی استفاده شد. تجزیه و تحلیل داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار آماری SPSS و مقایسه میانگین داده‌ها با استفاده از آزمون دانکن در سطح اطمینان ۹۵ درصد انجام شد. قابل ذکر است که در این تحقیق ابتدا نمونه‌های حاوی چهار

نتایج

لیکور سیاه و نانوگرافن بر روی خواص فیزیکی و مکانیکی در زیر آمده است.

براساس نتایج بدست آمده، جدول تجزیه واریانس تأثیر

جدول ۳- تجزیه واریانس اثر لیکور سیاه بر خواص فیزیکی و مکانیکی

| منبع | مجموع مربعات | درجه آزادی | میانگین مربعات | معنی داری |
|------------------------|--------------|------------|----------------|-----------|
| مقاومت خمشی | ۱/۶۹ | ۳ | ۰/۵۶ | n.s./۱۱ |
| مدول الاستیسیته | ۴۹۵۶۰/۸۷ | ۳ | ۱۶۵۲۰/۲۹ | n.s./۳۵ |
| چسبندگی داخلی | ۰/۰۵۱ | ۳ | ۰/۰۱ | */۰۰۲ |
| جذب آب ۲ ساعت | ۴۵۳/۶ | ۳ | ۱۵۱/۲ | */۰۰۱۷ |
| جذب آب ۲۴ ساعت | ۲۰۷۸/۲۲ | ۳ | ۶۹۲/۷۴ | */۰۰۰۳ |
| واکشیدگی ضخامت ۲ ساعت | ۲۲۸/۱۵ | ۳ | ۷۶/۰۵ | */۰۰۱۸ |
| واکشیدگی ضخامت ۲۴ ساعت | ۱۶۵/۱۶ | ۳ | ۵۵/۰۵ | */۰۰۱۳ |

*: معنی دار در سطح ۵ درصد n.s.: معنی دار نمی باشد

جدول ۴- تجزیه واریانس اثر نانوگرافن بر خواص فیزیکی و مکانیکی

| منبع | مجموع مربعات | درجه آزادی | میانگین مربعات | معنی داری |
|------------------------|--------------|------------|----------------|-----------|
| مقاومت خمشی | ۳/۰۴ | ۲ | ۱/۵۲ | */۰۰۵ |
| مدول الاستیسیته | ۷۶۷۸/۳۰ | ۲ | ۳۸۳۹/۱۵ | */۰۰۵ |
| چسبندگی داخلی | ۰/۰۱ | ۲ | ۰/۰۰۹ | */۰۰۱ |
| جذب آب ۲ ساعت | ۸۸/۶۴ | ۲ | ۴۴/۳۲ | n.s./۰۰۸ |
| جذب آب ۲۴ ساعت | ۲۴/۶۲ | ۲ | ۱۲/۳۱ | n.s./۰۵۵ |
| واکشیدگی ضخامت ۲ ساعت | ۵۰/۰۰ | ۲ | ۲۵/۰۰ | n.s./۰۰۶ |
| واکشیدگی ضخامت ۲۴ ساعت | ۱۶/۳۶ | ۲ | ۸/۱۸ | n.s./۰۰۱ |

*: معنی دار در سطح ۵ درصد n.s.: معنی دار نمی باشد

مقاومت خمشی (MOR)

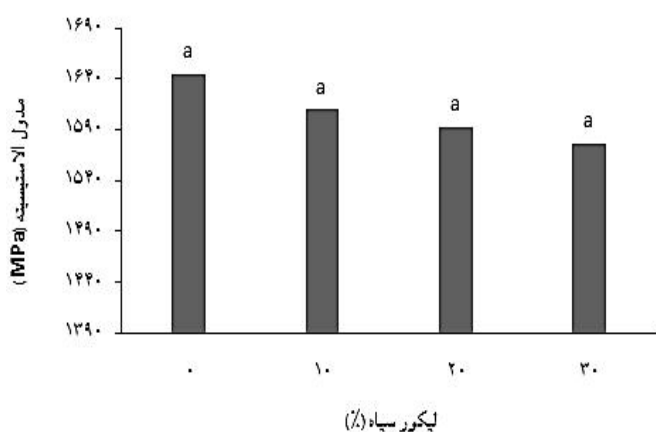
تأثیر ترکیب لیکور سیاه با چسب اوره فرمالدهید بر مقاومت خمشی

همان طوری که در شکل ۱ مشاهده می شود نتایج مقاومت خمشی نشان داد با افزایش درصد لیکور سیاه در ترکیب چسب نهایی مقاومت خمشی کاهش یافت، به طوری که بیشترین مقاومت خمشی مربوط به نمونه بدون لیکور حاوی

۱۰۰ درصد چسب اوره فرمالدهید می باشد. نتایج تجزیه واریانس نشان داد که از لحاظ آماری در سطح ۹۵ درصد این کاهش معنی دار نیست. بنابراین می توان گفت با افزودن لیکور سیاه تا سطح ۳۰ درصد به ترکیب چسب، مقاومت خمشی کاهش معنی داری نسبت به نمونه شاهد پیدا نکرده است. همچنین تا سطح ۲۰ درصد لیکور سیاه، مقاومت خمشی در حد استاندارد ایران (۱۳ Mpa) می باشد.

تأثیر مقدار لیکور سیاه بر مدول الاستیسیته

شکل ۳ نشان می‌دهد با افزایش مقدار لیکور سیاه در ترکیب با چسب اوره فرمالدهید مدول الاستیسیته کاهش یافت. نتایج تجزیه واریانس نیز نشان می‌دهد که افزودن لیکور سیاه به چسب تأثیر معنی‌داری در سطح ۹۵ درصد بر مدول الاستیسیته ندارد.



شکل ۳- تأثیر مستقل درصد لیکور سیاه بر مدول الاستیسیته

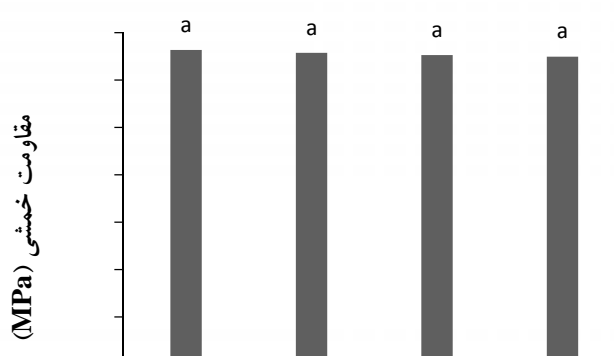
تأثیر مقدار نانوگرافن بر مدول الاستیسیته

نتایج شکل ۴ نشان می‌دهد با افزایش درصد نانوذرات گرافن اکسید در ترکیب نهایی چسب مورد نظر مدول الاستیسیته تخته‌ها افزایش یافت. به طوری که بیشترین مقدار مدول الاستیسیته زمانی بدست آمد که از سطوح بالاتر نانو ذرات استفاده شده بود. همچنین نتایج گروه‌بندی دانکن نیز نشان از اختلاف معنی‌دار نمونه شاهد با ۰/۵ درصد نانوگرافن دارد. نمونه‌های با درصد نانوگرافن بالاتر خواص مدول الاستیسیته بالاتری را نسبت به استاندارد ایران از خود نشان می‌دهد.

چسبندگی داخلی (IB)

تأثیر مقدار لیکور سیاه بر چسبندگی داخلی

نتایج آماری نشان می‌دهد با افزایش مقدار لیکور سیاه در ترکیب چسب، چسبندگی داخلی تخته‌ها کاهش یافت.

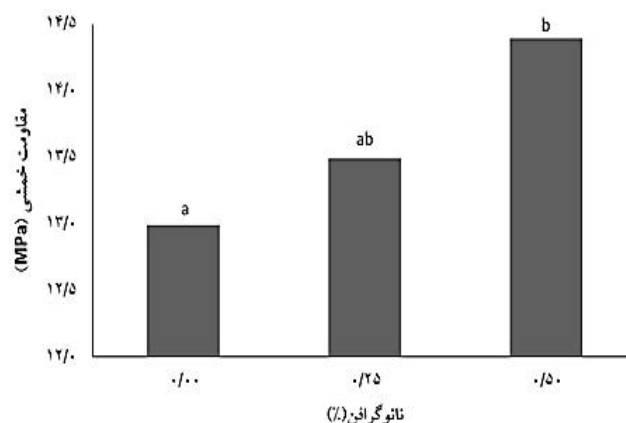


لیکور سیاه (%)

شکل ۱- تأثیر مستقل درصد لیکور سیاه بر مقاومت خمشی

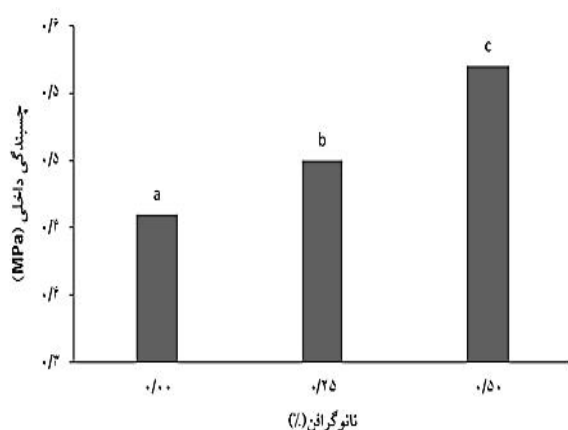
تأثیر درصد نانوگرافن بر مقاومت خمشی

نتایج نشان داد با افزایش مقدار نانوگرافن اکسید به چسب اوره فرمالدهید- لیکور سیاه مقاومت خمشی افزایش یافت (شکل ۲). به طوری که بیشترین مقدار مقاومت خمشی زمانی حاصل شد که در ترکیب چسب از درصد بالای نانوگرافن اکسید استفاده شده بود. همچنین نتایج حاصل از گروه‌بندی دانکن نیز نشان داد که سطوح مختلف نانوگرافن در گروه‌های مختلف قرار می‌گیرد و با افزودن حتی ۰/۲۵ درصد نانوگرافن مقاومت خمشی آن (۱۴ Mpa) بالاتر از استاندارد ایران می‌باشد.



شکل ۲- تأثیر مستقل درصد نانوگرافن اکسید بر مقاومت

خمشی



شکل ۶- تأثیر مستقل درصد نانوگرافن اکسید بر چسبندگی داخلی

جذب آب (WA)

تأثیر لیکورسیاه بر جذب آب

نتایج نشان داد با افزایش درصد لیکورسیاه درصد جذب آب نمونه‌ها افزایش پیدا کرد. نتایج تجزیه واریانس نیز نشان داد که تأثیر لیکورسیاه بر درصد جذب آب معنی دار است.

تأثیر نانوگرافن بر جذب آب

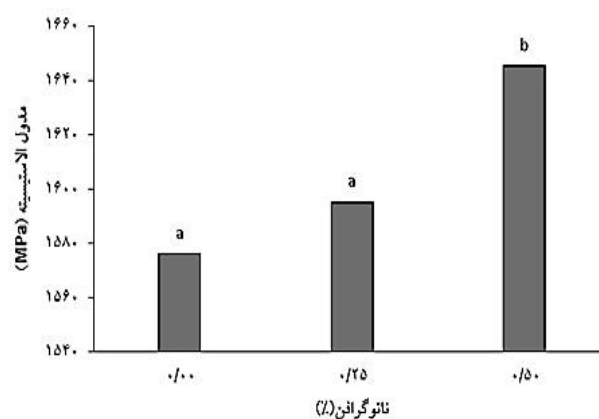
نتایج شکل ۸ نشان داد با افزایش درصد نانوگرافن مقدار جذب آب به طور جزئی افزایش یافته است. نتایج تجزیه واریانس نیز نشان داد که این افزایش در سطح احتمال ۹۵ درصد معنی دار نمی باشد.

واکسیدگی ضخامت (TS)

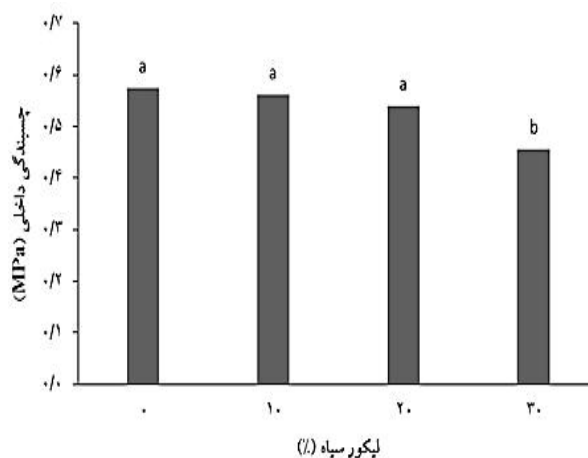
تأثیر ترکیب لیکورسیاه با چسب اوره فرمالدهید بر واکسیدگی ضخامت

نتایج حاصل نشان داد با افزایش درصد لیکورسیاه از ۰ تا ۳۰ درصد در ترکیب چسب اوره فرمالدهید باعث افزایش واکسیدگی ضخامت نمونه‌ها شد (شکل ۷). همچنین نتایج تجزیه واریانس نشان داد که تأثیر لیکورسیاه بر واکسیدگی ضخامت در سطح احتمال ۹۵ درصد معنی دار می باشد.

این کاهش در سطح آماری ۹۵ درصد معنی دار است. شکل ۵ نشان می دهد که بیشترین مقدار چسبندگی مربوط به نمونه شاهد بدون لیکور می باشد. همچنین حتی با افزودن ۳۰ درصد لیکورسیاه نیز چسبندگی داخلی نمونه‌ها (۰/۴ Mpa) در حد استاندارد ایران بود.



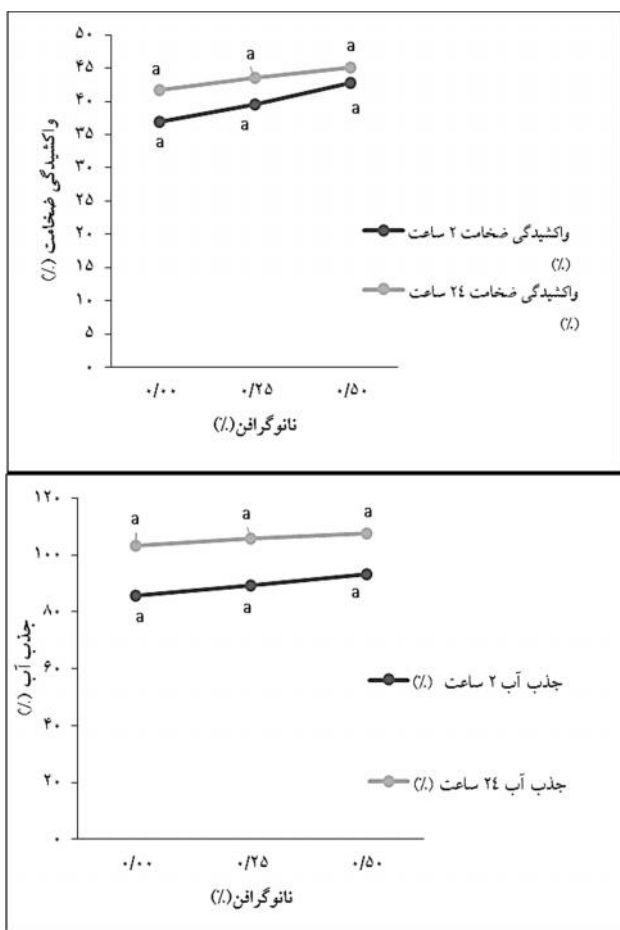
شکل ۴- تأثیر مستقل نانوگرافن اکسید بر مدول الاستیسیته



شکل ۵- تأثیر مستقل درصد لیکورسیاه بر چسبندگی داخلی

تأثیر نانوگرافن اکسید بر چسبندگی داخلی

شکل ۶ به خوبی نشان می دهد با افزایش مقدار نانوگرافن اکسید مقدار چسبندگی داخلی تخته‌ها افزایش یافت. نتایج گروه بندی دانکن نیز نشان داد که سطوح مختلف نانوگرافن در گروه‌های متفاوتی قرار گرفته است.

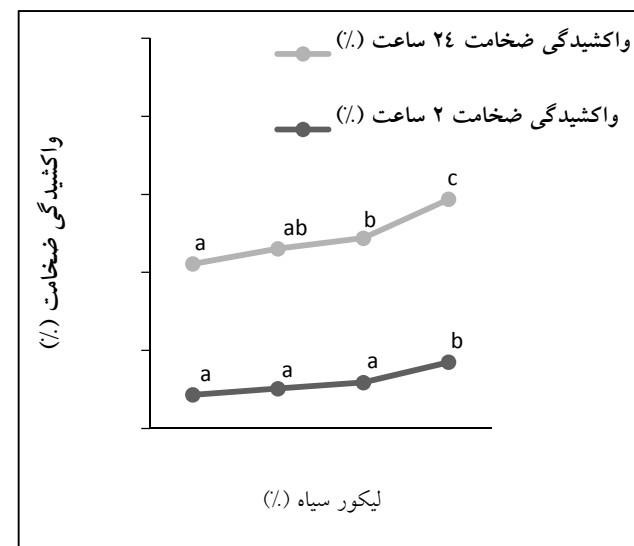
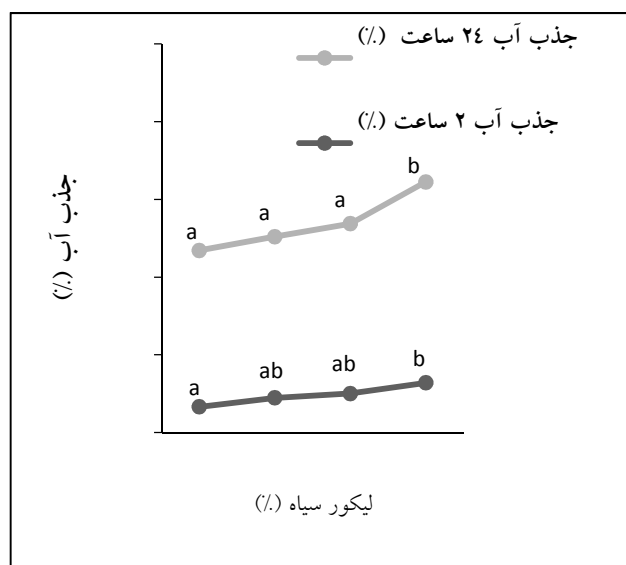


شکل ۸- تأثیر مستقل مقدار نانوگرافن اکسید بر جذب آب و واکسیدگی ضخامت ۲ و ۲۴ ساعت

بحث

به نظر می‌رسد لیگنین موجود در لیکور در طی مراحل خمیرسازی در اثر فرایند اکسایشی تخریب شده و به فرآورده‌های کوچک تبدیل و پیوندهای دوگانه جدیدی از نوع استیرنی و استیلبنی پدیدار می‌شود (Maghsodlou, Nazarnezhad, 2011; Rad, & Shakeri, 2013). بنابراین به دلیل آنکه در لیکور، لیگنین تخریب شده است، با افزایش لیکور که کوچک مولکول می‌باشد در ترکیب چسب اوهره فرمالدئید مقاومت مکانیکی کاهش پیدا کرده است. برای تقویت و حفظ خواص مکانیکی باید لیگنین متراکم شده و اتصالات عرضی در آن شکل گیرد که نیازمند حرارت بالای پرس می‌باشد، در نتیجه در این تحقیق از

تأثیر نانوگرافن اکسید بر واکسیدگی ضخامت نتایج شکل ۸ به خوبی نشان می‌دهد که مقدار واکسیدگی ضخامت تخته‌ها با افزایش درصد نانوگرافن در ترکیب چسب اوهره فرمالدئید-لیکورسیاه به طور جزئی افزایش می‌یابد. به طوری که نتایج گروه بندی دانکن سطوح مختلف نانوگرافن را در یک گروه قرار داد.



شکل ۷- تأثیر مستقل درصد لیکور سیاه بر جذب آب و واکسیدگی ضخامت ۲ و ۲۴ ساعت

چسب برقرار کنند، از این رو باعث کاهش مقاومت خمشی تخته شده است. علت کاهش مدول الاستیسیته با افزایش لیکور این است که این کاهش ناشی از کمتر بودن مدول لیکور نسبت به مدول ذرات چوب و چسب است که تخته حاصل مدول آن کاهش یافته است. نانوذرات گرافن اکسید دارای سطح ویژه زیاد، هدایت حرارتی بالا، مقاومت زیاد و وزن کم می‌باشد. همچنین وقتی اندازه ذرات کاهش می‌یابد، نسبت سطح مؤثر به حجم ذرات افزایش یافته، اثرات سطحی قوی‌تر شده و خواص افزایش می‌یابد، از طرفی هنگامی که گرافن اکسید به عنوان تقویت‌کننده چسب UF در تخته‌خرده چوب استفاده می‌شود با توزیع بهتر تنش‌ها استحکام مناسبی را به وجود می‌آورد (Mousavi et al. 2012). افزایش مدول الاستیسیته با افزایش مقدار گرافن اکسید می‌تواند ناشی از مدول بالای خود نانو ذرات و پراکنش خوب نانو ذرات در چسب و سطح تماس بالای نانو ذرات گرافن اکسید باشد. بنابراین به نظر می‌رسد نانو ذرات گرافن اکسید با داشتن سطح زیاد به راحتی می‌توانند با گروه‌های عاملی مواد لیگنوسلولزی و همچنین با چسب و لیکور برهم‌کنش داشته و اتصال بین ذرات خرده چوب و چسب را افزایش دهند. Ghadiri () معتقد است که نانوذرات به دلیل خواص هدایت حرارتی بالایی که دارند حرارت را به خوبی انتقال می‌دهند. با هدایت و انتقال گرما به تمام نقاط تخته، چسب موجود در کیک به خوبی گرا شده و شرایط برای یک اتصال قوی بین الیاف و چسب فراهم می‌شود. در نتیجه مقدار مدول الاستیسیته افزایش می‌یابد. در مقادیر بالای لیکور این ذرات باهم تجمع و باعث ایجاد خلل و فرج و حفره در چسب شده، از این رو مقدار جذب آب افزایش یافت. افزایش لیکور به چسب سبب ایجاد حفره‌های ریز بین ذرات چسب قطبی و ماده لیکور تقریباً غیر قطبی به علت عدم چسبندگی بین این دو ماده شده و همچنین عدم اتصال قوی لیکور و ذرات چوب باعث می‌شود که تخته حاصل آب را جذب کرده و واکنشیده شود. Nazarneshad () تغییر ساختار لیکور و افزایش رطوبت‌پذیری آن را دلیل افزایش خواص فیزیکی دانسته بیان می‌کند که احتمالاً اتصالات

نانوگرافن اکسید برای این منظور استفاده شده است. بنابراین مشاهده می‌شود با افزایش مقدار نانوگرافن اکسید مقاومت مکانیکی افزایش یافته است که به نظر می‌رسد وجود ذرات رسانای نانوگرافن سبب انتقال حرارت و پخت و گیراشدن چسب در مقایسه با نمونه‌های بدون نانوذرات شده است، ضمن آنکه خود ذرات نانوگرافن به علت داشتن گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار مانند کربونیل و هیدروکسیل و ... و داشتن سطح تماس بالا در افزایش این مقاومت نقش مؤثری را داشته است. Ghadiri () نیز طی تحقیقی نشان داد که دلیل این امر آن است که با افزایش درصد نانو در چسب موجود در کیک، نانوذرات به دلیل هدایت حرارتی بالا، حرارت را به خوبی انتقال داده و موجب بهبود چسبندگی و فشردگی بهتر الیاف شده و باعث بالاتر رفتن سطح تماس و ارتباط آنها و در نتیجه خواص مکانیکی شده است. همچنین افزایش انتقال حرارت در تمام قسمت‌های کیک تخته‌خرده چوب موجب سخت شدن چسب و ایجاد یک اتصال کارآمد در تخته‌خرده چوب شد، در نتیجه خواص مکانیکی افزایش یافت. Casey () و Moslemi () در تحقیقات خود نشان دادند که هنگام عمل پرس وجود دو عامل گرما و رطوبت در الیاف، باعث افزایش خاصیت پلاستیکی آنها و در نتیجه در برابر فشار پرس مقاومت کمتری نشان داده و به راحتی فشرده می‌شوند. از این رو با افزایش درصد نانوذرات گرمای پرس به خوبی انتقال پیدا کرده و شرایط لازم را برای پلیمر شدن چسب اوره فراهم کرده، بنابراین شرایط برای ایجاد یک فشردگی مطلوب در سطوح تخته‌ها فراهم شده و باعث افزایش مقاومت خمشی و مدول الاستیسیته شده است. همچنین Rangavar و همکاران () نیز تأیید کردند که نانو ذرات سبب افزایش انتقال حرارت در تخته فیبر دانسیته متوسط شده و موجب بهبود خواص مکانیکی شد. همچنین لیکور از یک طرف به علت کوچک بودن، شکست در زمان پخت و تهیه خمیر قادر به اتصالات فیزیکی با زنجیرهای چسب از نوع گره خوردگی نیستند و از طرف دیگر نمی‌تواند پیوندهای قوی با ذرات چوب و زنجیرهای پلیمری

Sciences and Natural Resources University, Gorgan (In Persian).

- Gahreman, S. and Hejazi, S., 2013. Graphene, a material emerging applications in the paper and packaging industry. National Conference of wood and lignocellulosic products, Gonbad.
- Laurichesse, S. and Averous, L., 2014. Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers. *Progress in Polymer Science*. 9:3. 1266-1290
- Maghsodlou Rad, S. and Shakeri, A., 2013. Vanillin Production from kraft Liquor of *Pinus eldarica*. *Iranian Journal of Wood and Paper Science Research*. 4:1. 143-150. (In Persian)
- Mirshokraie, A., 2002. *Wood Chemistry, Principles and Applications*. Ayezh Press.
- Mirzaei, B. and Doosthoseini, K., 2014. Influence of paper mill sludge on the long term hygroscopic behavior of flat pressed wood-plastic composites. *Iranian Journal of Wood and Paper Science Research*, 27: 81-88. (In Persian)
- Moslemi, A.A., 1974. *Particleboard*. Vol.2: Technology. Carbondale III Southern Illinois Univ. Press.
- Mousavi, M. J. Faezipour, M. and Yousefi, H. 2012. Effect of nanoclay on the properties of medium density fiberboard (MDF). *Iranian Journal of Wood and Paper Science Research*, 26:4. 699-707. (In Persian)
- Nazarnazhad, N., 2011. Study of particleboard manufacture by nonconventional bonding. *Iranian Journal of Wood and Paper Science Research*, 26:1. 1-9. (In Persian)
- Rangavar, H., Taghiyari, H.R. and Mehr, M., 2007. Effects of Nanocopper on Physical and Mechanical Properties of Medium Density Fiberboard (MDF). *J. tropical forest product*.
- Rastegarfar, N. Behrooz, R. and Bahramifar, N., 2011. Elimination of Phenol and Color from Pulping Black Liquor Using Electrocoagulation Process. *J. Water & Wastewater*, 2: 45-52. (In Persian)
- Saxena, N.K. and Sharma, S.K., 1993. Black liquor substituted phenolic adhesive for fire retardant particle board. *Polymer master*, 10: 137-144.
- Ten, E. and Vermerris, W., 2015. Recent developments in polymers derived from industrial lignin. *Applied Polymer*, 132:24.
- Wang, K.-q., Chen, J.-p., Chen, L., Wu, X.-f., Su, X.-j., Amartey, S. and Qin, W., 2014. Isolation and irradiation-modification of lignin specimens from black liquor and evaluation of their effects on wastewater purification. *Bio resources*, 9: 6476-6489.
- Yahyavi, M., Khozeini, A. and Tabarsa, T., 2013. The manufacture of particleboard using mixture of golestan province wheat straw and cotton bolls reinforced with nano-clay particles. *Iranian Journal of Wood and Paper Science Research*, 28: 24-34 (In Persian).

داخلی در لیکور و یا اتصالات ایجاد شده بین لیکور و ذرات چوب از نوع اتصالات غیر مقاوم به آب می باشد. Mirshokraie () بیان می کند که لیگنین تخریب نشده نمی پذیرد و محلول در آب نیست. با وجود این، در طی خمیرسازی به طور فنی، به دلیل تخریب جزئی و تبدیل شدن به گروه های سولفونیک اسیدی (SO_3H^-) لیگنین محلول در آب می شود و نقاط واکنش پذیر آن افزایش می یابد. در نتیجه لیکور کارخانه کاغذسازی محلول در آب بوده و به علت داشتن گروه های قطبی در ساختار خود باعث افزایش جذب آب نمونه ها و واکنش پذیری ضخامت می شود. نانوگرافن اکسید باعث افزایش خیلی کمی در مقدار خواص فیزیکی تخته ها شد اما این تغییرات از لحاظ آماری در سطح احتمال ۹۵ درصد معنی دار نبود که علت این افزایش می تواند ناشی از وجود گروه های عاملی هیدروکسیل، کربوکسیلیک و ... فراوان در سطح ذرات گرافن اکسیدی باشد که در قسمت بیرونی تخته ها می توانند آب را جذب کنند، باشد. در پایان می توان چنین نتیجه گرفت که برای استفاده از پسماند کارخانه های کاغذسازی می توان از لیکور به خوبی در ترکیب با چسب استفاده کرد و برای جبران کاهش مقاومت ها از نانوذرات گرافن اکسید استفاده کرد. هر چند نانوگرافن ماده ای نوظهور می باشد و برای اقتصادی کردن آن باید تحقیقات بیشتری بر روی آن انجام شود.

منابع مورد استفاده

- Casey, L.J., 1987. Changes in wood-flake properties in relation to heat, moisture and pressure during.
- Chauhan, M., Gupta, M., Singh, B., Singh, A.K. and Gupta, V.K., 2014. Effect of functionalized lignin on the properties of lignin-isocyanate prepolymer blends and composites. *European Polymer Journal*. 52: 32-43.
- Daneshman, S.H., Zakeri, M., Shojaei, T., Mohammadbeigy, A. and Nazari, A., 2013. The effect of graphene percent on mechanical properties of Cu/graphene nanocomposites. *Journal of Advanced Materials and Technologies*, 3: 37-43. (In Persian)
- Ghadiri, H., 2016. The use of lignin as an adhesive and reinforcing it with copper oxide nanoparticles to produce medium density fiberboard. M.Sc. thesis, Department of Wood and Paper, The Agricultural

The use of black liquor and nano-graphene oxide addition to urea formaldehyde adhesive to improve the mechanical and physical properties of particleboard

M. Yahyavi*¹, A. Khazaeian², and A. Shakeri³

1*-Corresponding author, Ph.D. Student, wood and paper science, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Iran, Email:Yahyavi@Gau.ac.ir

2-Associate Professor, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Iran

3-Associate Professor, School of chemistry, collage of science, University of Tehran, Iran

Received: March, 2017

Accepted: Aug., 2017

Abstract

The aim of this research was to investigate the effect of black liquor and nano Graphene oxide (GO) addition to urea formaldehyde resin for making three layer particle board. In this study, the amount of black liquor was as 0, 10, 20 and 30 percent and Graphene oxide was 0, 0.25 and 0.5 percent (based on oven dried weight of UF). After blending and mat forming, the mat was pressed using a laboratory hydraulic press. Mechanical and physical properties (modulus of rupture, modulus of elasticity, internal bonding, water absorption and thickness swelling after 2 and 24h soaking in water) of the produced boards were measured according to EN standards. The effect of each variables on the properties was measured and analyzed at 95 percent confidence level using SPSS software and variance analysis method and factorial design. The results showed that increasing black liquor resulted in decreasing the modulus of rupture, modulus of elasticity and internal bonding. The results also indicated that water absorption and thickness swelling after 2 and 24h soaking in water increased with increased black liquor and Graphene oxide percent. The results show that increasing of Nano ghraphene resulted in increasing modulus of rupture, modulus of elasticity and internal bonding.

Keywords: Black liquor, graphene oxide, physical and mechanical properties, particle board