

(OPEN ACCESS)

Modifying the structure of lignin with the purpose of increasing its use in phenol-formaldehyde adhesives

Hamed Younesi-Kordkheili*

* Corresponding Author, Associate Prof., Dept. of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources, Semnan University, Semnan, Iran. E-mail: hamed.younesi@semnan.ac.ir

Article Info	ABSTRACT
Article type: Full Length Research Paper	Background and Objectives: One of the potential applications of lignin, due to its structural similarity to phenol, is in the production of phenol-formaldehyde (PF) wood adhesives. The main challenge in this area is lignin's lower chemical activity compared to phenol, which has made it impossible to use large quantities of lignin in preparing phenol-formaldehyde adhesives. In the previous researches, different methods have been used to modify the lignin structure, but none of these methods have enabled the use of large amounts of lignin in this adhesive. In the present study, a two-stage method was used to enhance lignin properties. At first lignin with deep eutectic solvents of the amino acid-based lysine type (lys-AADES) has been modified and then methylation of AADES-modified lignin by the non-toxic aldehyde entitled glyoxal was employed. The modified lignin was substituted for phenol in phenol-formaldehyde adhesive in large quantities and the properties of them was measured according to standard methods.
Article history: Received: 04.30.2026 Revised: 07.12.2026 Accepted: 07.17.2026	
Keywords: Chemical modification, Glass transition point, Lignin, Physical and mechanical properties, Wood adhesives	
	Materials and Methods: The chemical modification of lignin was carried out in two stages: first, the lignin network structure was separated with a lysine-based amino acid deep eutectic liquid (Lys-AADES) and then methylation reaction was performed by reaction of lignin with a non-toxic aldehyde entitled glyoxal. The thermal and structural properties of lignin were measured before and after chemical modification. Then, the 70, 80, and 90% modified lignin as substitute of phenol was used in phenol-formaldehyde adhesives to prepare lignin-phenol-formaldehyde (LPF) resin, and the resulting adhesive was used to make plywood. Finally, the various properties of the prepared adhesive together with the physical and mechanical properties of the produced plywood were investigated according to standard methods.
	Results: The results of FTIR analysis confirmed the excellent cleavages of the ether bonds in lignin network and the introduction of the amino group (NH ₂) into the lignin structure by AADES treatment. Also the introduction of reactive methylol groups (CH ₂ OH) to lignin structure after the methylation process has been confirmed by FTIR analysis. The results of differential scanning calorimetry (DSC) analysis also showed that the glass transition temperature (T _g) of virgin lignin decreased from 91°C to 79°C

after AADES treatment, and then it more decreased to 71°C after glyoxalation. The physicochemical properties of the prepared adhesive showed that LPF adhesives containing modified lignin had faster gelation time and higher viscosity compared to those adhesives containing virgin lignin. Also the plywood containing LPF adhesive with modified lignin showed greater shear strength (dry and wet), higher dimensional stability, and lower formaldehyde emission compared to LPF adhesive containing virgin lignin.

Conclusion: It should be noted that, based on the results of this research, modifying of lignin with lysine-based amino acid deep eutectic solvent and then glyoxalation of it has enabled the use large quantities of lignin in the structure of PF adhesives. The properties of the produced LPF adhesive and the plywood produced from it are comparable to those of conventional PF adhesives. The results of this research can help open new windows for developing the application of lignin in the adhesive and wood industries.

Cite this article: Younesi-Kordkheili, Hamed. 2026. Modifying the structure of lignin with the purpose of increasing its use in phenol-formaldehyde adhesives. *Journal of Wood and Forest Science and Technology*, 33 (2), 123-142.



© The Author(s).

DOI: 10.22069/jwfst.2026.24665.2160

Publisher: Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources

اصلاح ساختار لیگنین با هدف افزایش میزان استفاده از آن در چسب فنول-فرمالدهید

حامد یونسی کردخیلی*

* نویسنده مسئول، دانشیار 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: مقاله کامل علمی-پژوهشی	سابقه و هدف: یکی از کاربردهای بالقوه لیگنین به علت دارا بودن شباهت ساختاری با فنول در تهیه چسب فنول-فرمالدهید می‌باشد. مشکل اصلی موجود در این زمینه، فعالیت شیمیایی کم‌تر لیگنین در مقایسه با فنول می‌باشد که استفاده از مقادیر زیاد لیگنین در تهیه چسب فنول فرمالدهید را غیرممکن ساخته است. در پژوهش‌های گذشته از روش‌های مختلفی به منظور اصلاح لیگنین استفاده شده که هیچ‌کدام از این روش‌ها نتوانستند استفاده از لیگنین در مقادیر زیاد در این چسب را ممکن سازند. در تحقیق حاضر به منظور ارتقای خواص لیگنین از یک روش دومرحله‌ای استفاده گردید؛ بدین ترتیب که بعد از اصلاح لیگنین با مایعات یونی عمیق از نوع آمینواسید بر پایه لیزین از فرآیند متیلول‌دار لیگنین با آلدئید غیرسمی گلی‌اکسال استفاده شد. لیگنین اصلاح‌شده در مقادیر زیاد جایگزین فنول در چسب فنول-فرمالدهید گردید و خواص چسب تهیه‌شده مطابق روش‌های استاندارد اندازه‌گیری شد.
واژه‌های کلیدی: اصلاح شیمیایی، چسب چوب، خواص فیزیکی و مکانیکی، دمای انتقال شیشه‌ای، لیگنین	مواد و روش‌ها: اصلاح شیمیایی لیگنین در دو مرحله صورت پذیرفت: در ابتدا ساختار شبکه‌ای لیگنین با مایع یوتکتیک عمیق از نوع آمینواسید بر پایه لیزین (Lys-AADES) جداسازی شد و سپس در واکنش با آلدئید غیرسمی به نام گلی‌اکسال، متیلول‌دار گردید. خواص حرارتی و ساختاری لیگنین قبل و بعد از انجام اصلاحات شیمیایی اندازه‌گیری شد. سپس لیگنین اصلاح‌شده به میزان ۷۰، ۸۰ و ۹۰ درصد وزنی فنول در چسب فنول-فرمالدهید مورد استفاده قرار گرفته و چسب تهیه‌شده برای ساخت تخته سه‌لایه به کار رفت. در انتها خواص مختلف چسب تهیه‌شده به همراه خواص فیزیکی و مکانیکی تخته‌لایه‌های تولیدی مطابق روش‌های استاندارد مورد بررسی قرار گرفت.
	یافته‌ها: نتایج آنالیز FTIR تفکیک شبکه ساختاری لیگنین و ورود گروه آمینی (NH_2) به ساختار لیگنین در اثر تیمار با مایع یوتکتیک عمیق و ورود گروه‌های واکنش‌پذیر متیلول

(CH₂OH) پس از فرآیند متیلولاسیون را تأیید نمود. نتایج آنالیز گرماسنج روبشی تفاضلی (DSC) نیز نشان داد که دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) لیگنین بکر در ابتدا پس از تیمار با AADES از ۹۱ درجه سانتی‌گراد به ۷۹ درجه سانتی‌گراد کاهش یافته و سپس با گلی‌اکساله نمودن لیگنین تیمار شده و ورود گروه متیلول به ساختار آن به ۷۱ درجه سانتی‌گراد کاهش می‌یابد. خواص فیزیکی - شیمیایی چسب تهیه‌شده نشان داد که چسب‌های لیگنین - فنول - فرمالدهید (LPF) حاوی لیگنین اصلاح‌شده دارای زمان ژله‌ای شدن سریع‌تر و ویسکوزیته بیش‌تری در مقایسه با چسب‌های حاوی لیگنین بکر بودند. بر اساس یافته‌های این پژوهش، تخته‌لایه‌های حاوی چسب LPF با لیگنین اصلاح‌شده مقاومت برشی (خشک و مرطوب) و ثبات ابعادی بیش‌تر و انتشار فرمالدهید کم‌تری را در مقایسه با چسب LPF حاوی لیگنین بکر نشان دادند.

نتیجه‌گیری: لازم به ذکر است که بر اساس نتایج این تحقیق، اصلاح لیگنین با مایع یوتکتیک عمیق از نوع آمینواسید بر پایه لیزین و سپس گلی‌اکساله‌کردن آن امکان استفاده از لیگنین در مقادیر زیاد (تا ۹۰٪ وزنی فنول مورد استفاده) در ساختار چسب فنول - فرمالدهید را فراهم آورده؛ به‌طوری‌که ویژگی‌های چسب LPF تولیدی و تخته‌لایه تولید شده از آن مشابه با چسب رایج فنول - فرمالدهید می‌باشد. نتایج این پژوهش می‌تواند به گشودن پنجره‌های جدیدی برای توسعه کاربرد لیگنین در صنایع چسب و چوب کمک شایانی نماید.

استناد: یونسی کردخیلی، حامد (۱۴۰۵). اصلاح ساختار لیگنین با هدف افزایش میزان استفاده از آن در چسب فنول - فرمالدهید.

نشریه پژوهش‌های علوم و فناوری چوب و جنگل، ۲۳ (۲)، ۱۴۲-۱۲۳.

DOI: 10.22069/jwfst.2026.24665.2160



© نویسندگان.

ناشر: دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

مقدمه

چسب فنول- فرمالدهید (PF) به دلیل خواص منحصر به فردی مانند مقاومت مکانیکی زیاد، پایداری حرارتی عالی و جذب آب کم، یکی از مهم‌ترین چسب‌های مورد استفاده در صنایع چوب می‌باشد (۱). با این وجود، سمیت زیاد فنول به همراه قیمت زیاد آن از موانع اصلی توسعه کاربرد چسب PF در صنایع چوب می‌باشد. طی سالیان اخیر، مطالعات زیادی با هدف کاهش معایب چسب PF و توسعه کاربردهای آن صورت گرفته است. یکی از بهترین روش‌های پیشنهاد شده جایگزینی فنول با لیگنین در ساختار چسب فنول- فرمالدهید می‌باشد. امروزه استفاده از لیگنین (به‌ویژه آن‌هایی که در کارخانجات خمیر و کاغذ در مقادیر زیادی به‌عنوان پسماند تولید می‌شوند و تنها به مصرف سوخت می‌رسند) به‌عنوان یک پلیمر طبیعی ارزان، فراوان و دوستدار محیط‌زیست در تهیه چسب‌های چوب به‌ویژه فنول- فرمالدهید رو به گسترش است. با این وجود، ساختار فنولیک پیچیده و ناهمگن، تنوع زنجیره آلفاتیک و گروه‌های موجود در روی حلقه آروماتیک به همراه مقادیر بالای گروه‌های متوکسیل روی کربن ۳ و ۵، لیگنین را تبدیل به یک ماکرومولکول ناهمگن و با واکنش‌پذیری کم نموده است (۲). از همین رو، تحقیقات گذشته نشان داده است که هرچند لیگنین از نظر ساختار شیمیایی بسیار مشابه با فنول می‌باشد اما فعالیت شیمیایی آن به‌مراتب کم‌تر از فنول بوده و در نتیجه چسب فنول- لیگنین- فرمالدهید تهیه‌شده (به‌ویژه در حجم زیاد استفاده از لیگنین) دارای ویژگی‌های حرارتی و مکانیکی ضعیف‌تری در مقایسه با چسب فنول- فرمالدهید می‌باشد. در همین راستا، وانگ و همکاران (۲۰۲۲) نشان دادند استفاده از لیگنین در مقادیر بالا، فرآیند انعقاد چسب فنول- فرمالدهید را به تأخیر انداخته و پایداری حرارتی آن

را به‌طور قابل‌توجهی می‌کاهد (۳). تاکنون روش‌های متعددی به‌منظور غلبه بر معایب لیگنین پیشنهاد شده است. یکی از بهترین روش‌های پیشنهاد شده تغییر ساختار شیمیایی لیگنین از طریق فرآیندهایی مانند متیلولاسیون، فنولاسیون، هیدرولیز و اکسایش می‌باشد (۴ و ۵). تحقیقات گذشته نشان داده که اگرچه روش‌های مذکور موجب تغییر معنی‌داری روی بهبود عملکرد لیگنین می‌شوند اما اکثر این روش‌ها از مواد شیمیایی سمی و گران استفاده کرده و لیگنین‌های اصلاح‌شده هم‌چنان دارای فعالیت شیمیایی کم‌تری در مقایسه با فنول می‌باشند. در همین راستا می‌توان به تحقیقات یونسی کردخیلی و همکاران (۲۰۲۲) اشاره کرد (۱). آن‌ها لیگنین را با مالئیک انیدرید اصلاح کرده و سپس به‌جای ۳۰، ۴۰ و ۵۰٪ از فنول مصرفی در ساختار چسب فنول فرمالدهید استفاده کردند. نتایج آن‌ها نشان داد که ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی تخته‌لایه پیوند خورده با چسب لیگنین- فنول- فرمالدهید با افزایش میزان لیگنین از ۳۰٪ به ۵۰٪ کاهش می‌یابد؛ بنابراین هدف از این پژوهش، یافتن یک روش جدید و با کارایی بالاتر به‌منظور اصلاح ساختار لیگنین و با هدف جایگزینی مقادیر بیش‌تر لیگنین به‌جای فنول در تهیه چسب چوب فنول- فرمالدهید بوده است.

از سوی دیگر، امروزه مایعات یوتکتیک عمیق (DES) به دلیل دارا بودن ویژگی‌هایی مانند غیرسمی بودن، قیمت کم، فرآیند تولید آسان و فشار بخار کم در فرآیندهایی مانند استخراج، تهیه مواد فعال و کاتالیست به‌طور وسیعی در حال استفاده هستند (۶، ۷ و ۸). نتایج تحقیقات گذشته نشان داده است که از مایعات یونی عمیق می‌توان در فرآیند اصلاح ساختار لیگنین نیز استفاده کرد (۹). این مایعات در یک فرآیند اسیدی ملایم قادرند اتصالات اتری بین شبکه لیگنین را از بین برده و بدین ترتیب موجب

دپلمرزاسیون لیگنین گردند. شکست اتصالات 4-6-0 ساختار لیگنین موجب کاهش وزن مولکولی آن شده و بدین ترتیب میزان همگنی آن را می‌افزاید (۱۰). تحقیقات گذشته نشان داده که مایعات یوتکتیک عمیق برپایه آمینو اسید (AADES) به دلیل ویژگی‌هایی مانند سمیت بسیار کم، زیست‌تخریب‌پذیری بهتر، متنوع بودن و قابلیت تجدیدپذیری در بین انواع مختلف مایعات یوتکتیک عمیق نتایج بهتری را نشان می‌دهند (۱۱). در همین راستا، یونسی کردخیلی و پیزی (۲۰۲۲) نشان دادند که چسب چوب حاوی لیگنین اصلاح‌شده با مایعات یوتکتیک عمیق ویژگی‌های فیزیکی، مکانیکی و حرارتی بهتری را در مقایسه با چسب‌های حاوی لیگنین‌های اصلاح‌شده با سایر روش‌ها نشان دادند (۵). با این وجود آن‌ها نشان دادند که هم‌چنان امکان استفاده از لیگنین اصلاح‌شده با مایعات یوتکتیک عمیق در مقادیر بالا در تهیه چسب‌های چوب امکان‌پذیر نمی‌باشد. بنابراین به‌منظور رسیدن به این هدف هم‌چنان ساختار لیگنین نیاز به اصلاح شیمیایی بیش‌تری دارد تا فعالیت شیمیایی آن بیش‌تر شده و کارایی آن به فنول نزدیک گردد. به همین دلیل در تحقیق حاضر برای نخستین بار به‌منظور ارتقای خواص لیگنین از یک روش دومرحله‌ای استفاده شد بدین‌صورت که بعد از اصلاح لیگنین با مایعات یونی عمیق از فرآیند متیلول‌دار لیگنین با آلدهید غیرسمی گلی‌اکسال استفاده گردید. متیلول‌دار کردن لیگنین می‌تواند موجب افزایش تعداد گروه‌های هیدروکسیل فنولی و ایجاد مکان‌های جدید در کربن شماره ۳ و ۵ گردد که این امر در فرآیند تولید چسب بسیار مهم می‌باشد؛ بنابراین در این پژوهش، در ابتدا به‌منظور گسست پیوندهای اتری ساختار لیگنین از مایعات یوتکتیک عمیق از نوع آمینواسید بر پایه لیزین استفاده شد و سپس فرآیند گلی‌اکساله‌کردن لیگنین با هدف ورود گروه‌های عاملی

واکنش‌پذیر جدید به ساختار لیگنین انجام گردید. درنهایت نیز لیگنین اصلاح‌شده در مقادیر زیاد (۷۰، ۸۰ و ۹۰ درصد وزنی فنول) به‌جای فنول در ساخت چسب فنول-فرمالدهید به کار رفت و ویژگی‌های چسب تهیه‌شده به همراه خواص فیزیکی و مکانیکی تخته لایه تولیدشده مطابق روش‌های استاندارد مورد بررسی قرارگرفت. با وجود مزایای قابل‌توجه روش اصلاح دومرحله‌ای لیگنین با مایعات یوتکتیک عمیق و گلی‌اکسال، این روش نیز با محدودیت‌هایی همراه است. مهم‌ترین نقطه‌ضعف آن، احتمالاً به افزایش پیچیدگی فرآیند تولید در مقایسه با روش متداول تهیه چسب فنول-فرمالدهید برمی‌گردد؛ به‌گونه‌ای که انجام دو مرحله اصلاح شیمیایی، زمان فرآیند، هزینه، مصرف انرژی و تعداد مراحل عملیاتی را افزایش می‌دهد.

مواد و روش‌ها

مواد: لیکور سیاه سودای باگاس با $\text{pH}=13$ و ماده جامد ۸۰٪ به‌عنوان منبع لیگنین از شرکت کاغذسازی پارس واقع در هفت‌تپه تهیه شد. لیگنین مورد نیاز با استفاده از اسیدسولفوریک استخراج شد. درجه خلوص لیگنین استخراج‌شده بالای ۹۰٪ بوده است. هم‌چنین در این تحقیق از لایه‌های چوبی گونه راش که با روش لوله‌بری تهیه‌شده بود، استفاده شد. گلی‌اکسال (با غلظت ۴۰٪) و سایر مواد شیمیایی مورد استفاده در این تحقیق از شرکت سیگما آلد ریچ خریداری گردید.

روش‌ها

آماده‌سازی مایع یوتکتیک عمیق: در ابتدا L-لیزین آمینو اسید به‌عنوان HBA و گلیسرول به‌عنوان HBD با نسبت مولی ۱:۵ با یکدیگر مخلوط و با سرعت ۶۰۰ rpm و در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد هم زده

شدند تا این که مایع همگن AADES را تشکیل دهند.

اصلاح لیگنین توسط AADES: اصلاح لیگنین با استفاده از AADES بر اساس روش لی و همکاران (۲۰۲۵) انجام شد (۱۲). در یک بالن ته گرد، لیگنین خشک شده با AADES با نسبت جامد-مایع ۸ به ۱ ترکیب شده و در حمام روغن در دمای ۱۲۰ درجه سانتی گراد به مدت ۵ ساعت هم زده شدند. سپس مخلوط تهیه شده تا دمای اتاق خنک شده و به یک کیسه دیالیز با وزن مولکولی ۱۵۰۰ دالتون منتقل شد. نمونه در برابر آب دیونیزه دیالیز شد. جایگزینی آب هم به صورت هر ۶ ساعت یکبار و به مدت ۲ روز انجام شد. سپس نمونه دیالیز شده با استفاده از خشک کن انجمادی خشک شد و نمونه های تهیه شده برای انجام آنالیزهای بعدی در دسیکاتور نگهداری شدند.

گلی اکسال کردن لیگنین اصلاح شده با AADES: گلی اکسال کردن لیگنین مطابق روش المنصوری و همکاران (۲۰۰۷) انجام شد (۱۳). برای این کار، ابتدا لیگنین اصلاح شده با مایع یوتکتیک عمیق با آب مخلوط شده و سپس محلول هیدروکسید سدیم با غلظت ۳۰٪ به مخلوط اضافه شده تا لیگنین کاملاً حل گردد. محلول تهیه شده از لیگنین به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد هم زده شد. سپس گلی اکسال به آرامی و دوره ای به محلول لیگنین اضافه شد و محلول حاصل به مدت ۱۰ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد هم زده شد. در انتها، محلول تهیه شده فیلتر، شستشو و خشک شد.

تهیه چسب فنول-فرمالدهید: چسب فنول-فرمالدهید (PF) به عنوان نمونه شاهد در یک بالن ته گرد چهار دهانه مجهز به دماسنج، همزن، کندانسور و دهانه ورود ماده اولیه تهیه شد. در ابتدا، فنول مذاب، محلول فرمالدهید (فرمالین ۳۷٪)، آب مقطر و اتانول به بالن

اضافه گردید. سپس مخلوط تا دمای ۸۰ درجه سانتی گراد حرارت داده شد و سپس سدیم هیدروکسید به آن اضافه شد و واکنش به مدت ۴ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد ادامه یافت. بعد از ۴ ساعت واکنش، واکنش تا دمای محیط سرد شد تا واکنش متوقف گردد. نسبت مولی فرمالدهید به فنول ۲٫۲ به ۱ در نظر گرفته شد.

تهیه چسب لیگنین-فنول-فرمالدهید: شرایط و تجهیزات مورد استفاده برای تهیه چسب لیگنین-فنول-فرمالدهید (LPF) مشابه چسب فنول-فرمالدهید بود. لیگنین بکر و اصلاح شده برای جایگزینی ۷۰، ۸۰ و ۹۰ درصد فنول به همراه فنول، هیدروکسید سدیم، اتانول و آب در یک بالن چهاردهانه با یکدیگر مخلوط شدند. در مرحله بعد دمای واکنش در حمام آب گرم تا ۸۰ درجه سانتی گراد افزایش داده شد و سپس فرمالین با غلظت ۳۷٪ به صورت قطره ای و تحت همزدن شدید به آن اضافه شد. بعد از ۴ ساعت واکنش، واکنش تا دمای محیط سرد شد تا واکنش متوقف گردد. اتانول موجود در مخلوط نیز توسط روتاری در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد حذف شد تا یک محلول رزین ویسکوز به رنگ قهوه ای تولید گردد. در تهیه این چسب نسبت مولی فرمالدهید به فنول ۲٫۲ به ۱ در نظر گرفته شد.

آنالیز FTIR: تغییرات ساختاری لیگنین بعد از اصلاح در مقایسه با لیگنین بکر توسط FTIR مورد بررسی قرار گرفت. در ابتدا لیگنین های بکر و اصلاح شده در آون خشک شده و سپس تبدیل به پودر شدند. ۳ میلی گرم پودر لیگنین با ۳۰۰ میلی گرم پودر KBr به صورت فیزیکی با هم مخلوط شده و سپس با استفاده از پرس تبدیل به قرص شدند. محدوده طیف سنجی این آنالیز، ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ cm^{-1} با وضوح ۲ cm^{-1} بوده است.

آنالیز DSC: برای مقایسه دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) لیگنین قبل و بعد از اصلاح شیمیایی از آزمون آنالیز گرماسنجی تفاضلی (DSC) مدل NETZSCH DSC 200 F3 استفاده شد. آنالیز DSC با نرخ حرارت‌دهی $10^\circ\text{C}/\text{min}$ در اتمسفر نیتروژن و در محدوده دمایی ۲۰ تا ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد.

بررسی ویژگی‌های فیزیکی - شیمیایی چسب: ژل تایم، ویسکوزیته، درصد مواد جامد و دانسیته رزین‌های سنتز شده مطابق با روش‌های استاندارد اندازه‌گیری شدند. درصد مواد جامد رزین‌ها طبق استاندارد ASTM D4426-01 (روش آزمون استاندارد برای تعیین درصد مقدار ماده جامد رزین‌های فنولیک مایع مورد استفاده در فرآورده‌های چوبی، با استفاده از خشک کردن در آون در دمای ۱۲۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت) تعیین شد. ویسکوزیته رزین‌ها در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد با استفاده از فنجان فورده اندازه‌گیری و به $\text{mPa}\cdot\text{s}$ تبدیل شد. دانسیته رزین‌های تهیه‌شده با هیدرومتر اندازه‌گیری شد. برای اندازه‌گیری زمان ژله‌ای شدن، ۵ گرم از چسب در یک لوله آزمایش قرار داده شد و سپس یک فنر سیمی نازک در لوله قرار گرفت. لوله آزمایش در حمام روغن با دمای ثابت قرار داده شد و فنر سیمی نازک به آرامی با دست بالا و پایین برده شد و زمان لازم برای تشکیل ژل با کرنومتر اندازه‌گیری شد. آزمون ژل شدن در دمای ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد. هر یک از این آزمون‌ها سه بار تکرار شد و میانگین آن در این تحقیق گزارش شد.

کروماتوگرافی نفوذ ژل: وزن مولکولی و پراکندگی نمونه‌های لیگنین قبل و بعد از اصلاح با استفاده از کروماتوگرافی نفوذ ژل (GPC)، (LC-20A) مدل شیمادزو، کیوتو، ژاپن) تعیین شد. استیل‌اسیون لیگنین

قبل از آزمون وزن مولکولی انجام شد. غلظت لیگنین در تتراهیدروفوران (THF) حدود ۵ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر بود. دمای ستون ۴۰ درجه سانتی‌گراد و سرعت جریان ۱ میلی‌لیتر بر دقیقه بود. وزن مولکولی میانگین لیگنین بکر و اصلاح‌شده با روش استاندارد خارجی اندازه‌گیری شد که در آن پلی استایرن به‌عنوان ترکیب استاندارد به کار گرفته شد.

ساخت تخته‌لایه: به‌منظور ساخت تخته‌لایه ابتدا روکش‌های تهیه‌شده که دارای ضخامت ۲ mm بودند به مدت ۲۴ ساعت در آون با دمای $100 \pm 3^\circ\text{C}$ درجه سانتی‌گراد کاملاً خشک شدند. سپس هر دو طرف روکش لایه مرکزی به میزان $270\text{g}/\text{m}^2$ چسب‌زنی شده و بعد از متقاطع قرار دادن لایه‌ها در دمای ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۵ دقیقه با استفاده از پرس گرم به نمونه‌های تخته سه‌لایه تبدیل شدند. از هر فرمولاسیون چسب ساخته شده، تعداد سه تخته ساخته شد.

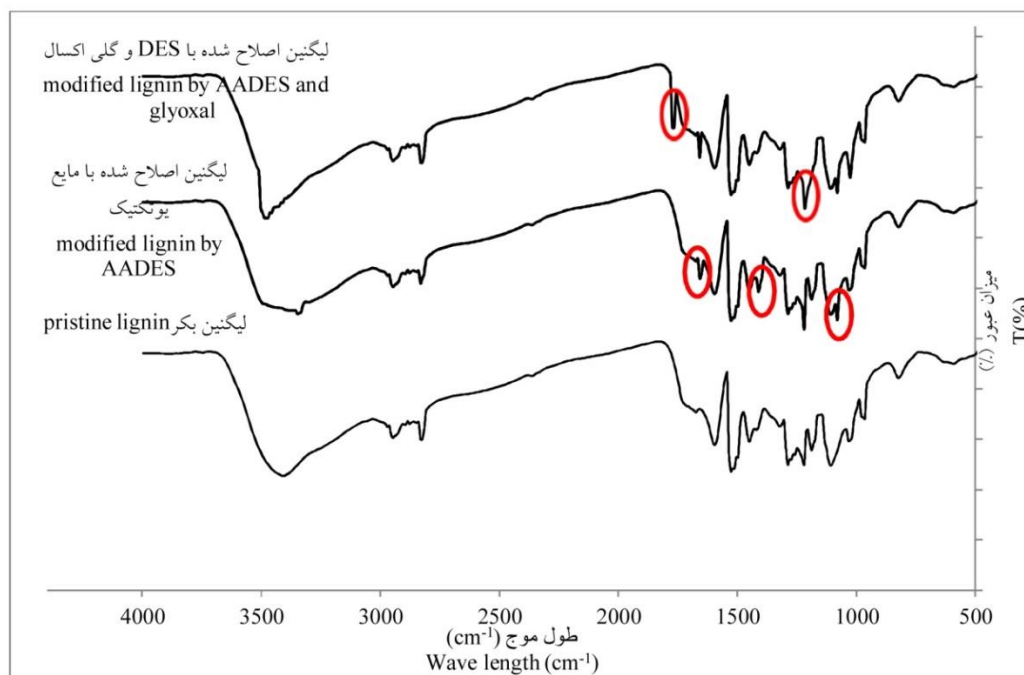
ارزیابی ویژگی‌های تخته لایه تولیدی: به‌منظور مقایسه کیفیت اتصالات چسب‌های سنتز شده از روش ارزیابی مقاومت برشی (خشک و تر) تخته لایه مطابق استاندارد ASTM D 906-98 استفاده شد. آزمون جذب آب و واکنشیدگی ضخامت تخته لایه‌های تولیدی مطابق استاندارد ASTM D4442 انجام شد. اندازه‌گیری میزان انتشار فرمالدهید از تخته‌لایه‌های تولیدی نیز مطابق استاندارد EN-717 انجام شد. لازم به ذکر است که قبل از انجام آزمون‌ها، تخته‌لایه تولیدی به مدت دو هفته در دمای $23 \pm 2^\circ\text{C}$ و رطوبت $60 \pm 5\%$ درصد متعادل‌سازی رطوبتی شدند.

نتایج و بحث

آنالیز FTIR: شکل ۱ تغییرات در ساختار شیمیایی لیگنین بکر پس از اصلاح با AADES و AADES و

DES، شکسته شدن پیوندهای اتری β -O-4 بین واحدهای لیگنین رخ می‌دهد (۱۴). هم‌چنین شکل ۱ نشان می‌دهد که تیمار AADES تأثیری روی اسکلت آروماتیک لیگنین ندارد. در مقایسه با لیگنین بکر، لیگنین اصلاح شده مقادیر بالاتری از پیوندهای C-C/C-H را نشان می‌دهد. این تفاوت به واکنش لیگنین با اسیدهای آمینه برای تشکیل پیوندهای C-C جدید یا واکنش‌های تراکمی لیگنین نسبت داده می‌شود. طبق یافته‌های این تحقیق، مقدار گروه‌های هیدروکسیل فنولیک مشاهده شده در طول موج ۱۳۹۸ سانتی‌متر بر ثانیه پس از تیمار AADES به‌طور قابل توجهی افزایش می‌یابد؛ بنابراین به‌طور خلاصه می‌توان گفت که پیش تیمار لیگنین با AADES نه تنها از یک سو موجب شکسته شدن پیوند β -O-4 می‌شود بلکه از سوی دیگر موجب افزایش مقدار گروه هیدروکسیل فنولیک لیگنین می‌گردد. هم‌چنین با تغییر باندهای O-H، CH-، C-N و NH-، می‌توان نتیجه گرفت که سطح لیگنین با موفقیت با گروه‌های لیزین عامل دار شده است.

گلی اکسال توسط طیف‌سنجی مادون قرمز فوری (FTIR) را نشان می‌دهد. تمام تغییرات مشاهده شده در طول موج‌ها و شدت پیک‌های گروه‌های عاملی را می‌توان به واکنش‌های شیمیایی مختلفی که در طول تیمارهای AADES و گلی اکسال در لیگنین رخ می‌دهد، نسبت داد. همان‌طور که شکل ۱ نشان می‌دهد لیگنین اصلاح شده با AADES دارای پیک جدیدی در طول موج ۱۰۷۹ سانتی‌متر بر ثانیه است که نشان‌دهنده ارتعاش کششی C-N بوده و احتمالاً به دلیل واکنش آمیناسیون بین اسیدهای آمینه و گروه‌های کربونیل لیگنین می‌باشد. علاوه بر این، ارتعاش کششی N-H که در طول موج ۱۶۲۰ سانتی‌متر بر ثانیه در لیگنین اصلاح شده مشاهده می‌شود، نشان‌دهنده واکنش بین اسیدهای آمینه و لیگنین است. این واکنش‌ها شامل شکسته شدن پیوندهای اتری β -O-4 و β - β و واکنش برخی گروه‌های هیدروکسیل در لیگنین با اسیدهای آمینه موجود در AADES‌ها است. ژو و همکاران (۲۰۲۴) نشان دادند که در طول تیمار



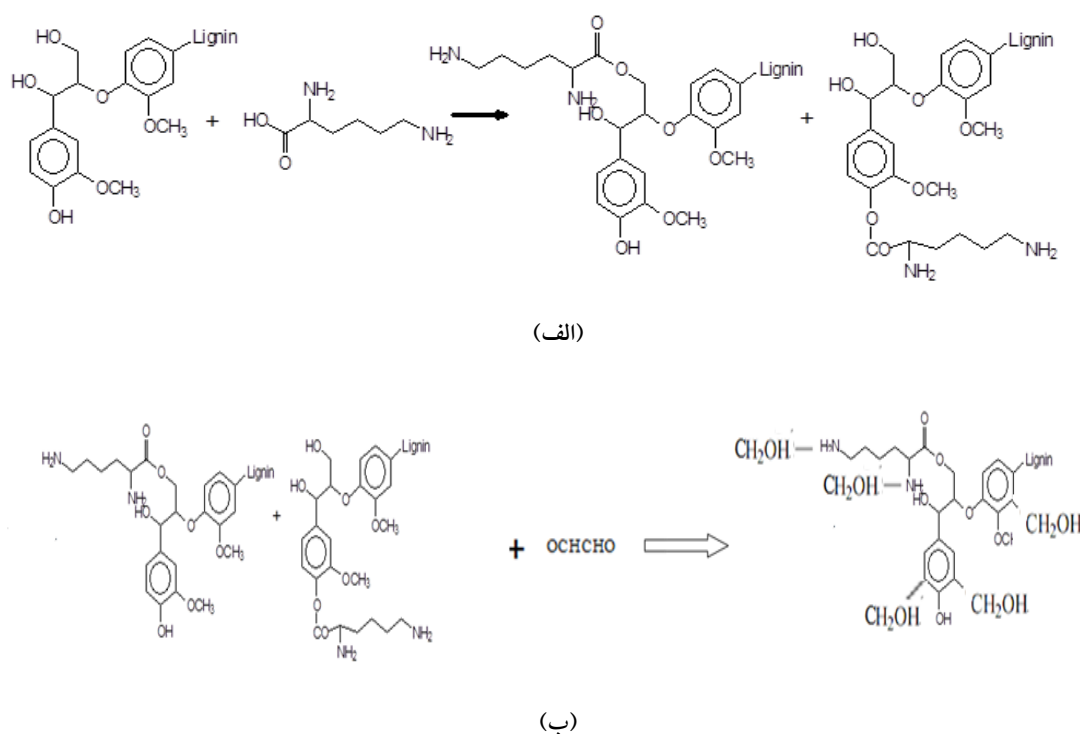
شکل ۱- آنالیز FTIR لیگنین.

Figure 1. FTIR analysis of lignin.

گلی‌اکساله‌شدن لیگنین می‌یابد که این افزایش مؤید واکنش گلی‌اکساله‌شدن لیگنین می‌باشد. همچنین شکل ۱ نشان می‌دهد که شدت پیک در باند 1211 cm^{-1} در لیگنین گلی‌اکساله شده که مربوط به گروه‌های C-O الکی می‌باشد افزایش می‌یابد.

در پایان لازم به ذکر است که بر اساس نتایج حاصل از آنالیز FTIR، با اصلاحات انجام‌شده در لیگنین توسط AADES و گلی‌اکسال نه‌تنها میزان گروه‌های هیدروکسیل فنولی و الکی لیگنین به‌عنوان گروه‌های فعال شیمیایی افزایش می‌یابد بلکه گروه‌های آمینی که روی بخش آلفاتیک لیگنین قرار می‌گیرند موجب بهبود معنی‌دار فعالیت شیمیایی لیگنین می‌گردند. شکل ۲ شماتیک اصلاح واکنش لیگنین با مایع یوتکتیک عمیق و گلی‌اکسال را نشان می‌دهد.

از سوی دیگر، شکل ۱ آزمون FTIR لیگنین اصلاح‌شده با مایع یوتکتیک عمیق پس از متیلولاسیون را نشان می‌دهد. همان‌طور که شکل ۱ نشان می‌دهد در لیگنین گلی‌اکسال‌شده، شدت پیک در طول‌موج $3400-3430\text{ cm}^{-1}$ که مربوط به گروه‌های هیدروکسیل لیگنین می‌باشد تا حدی افزایش می‌یابد. افزایش میزان گروه‌های هیدروکسیل می‌تواند موجب افزایش فعالیت حلقه و درنهایت موجب افزایش واکنشگری مولکول لیگنین گردد. یونسی کردخیلی (۱۳۹۴) نشان داد که با گلی‌اکسال کردن لیگنین میزان گروه‌های هیدروکسیل آلفاتیک به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای (بیش از ۲ برابر) گروه هیدروکسی فنولی افزایش می‌یابد (۱۵). همچنین میزان عبور در طول‌موج 1700 cm^{-1} که مربوط به گروه‌های کربونیل (C=O) می‌باشد بعد از

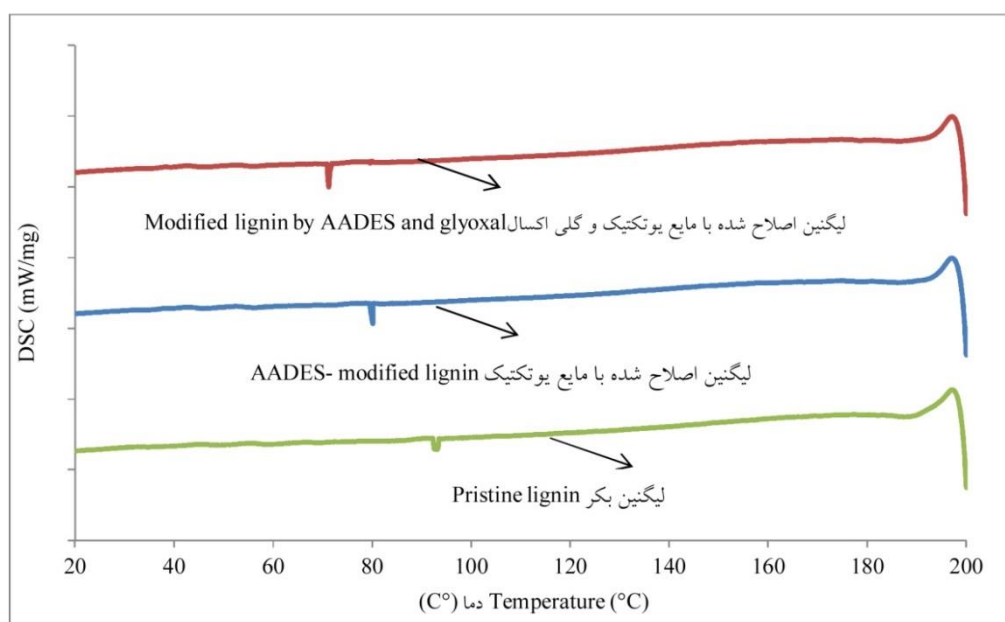


شکل ۲- شماتیک واکنش الف) لیگنین بکر با مایع یوتکتیک عمیق ب) واکنش لیگنین اصلاح‌شده با گلی‌اکسال.

Figure 2. Schematic reactions a) pristine lignin with deep eutectic solvent, b) AADES-modified lignin with glyoxal.

نتایج حاصل از تجزیه و تحلیل FTIR و GPC (جدول ۱) نشان داد واکنش AADES با لیگنین موجب گسست پیوندهای β -O-4 و β - β در واحدهای لیگنین شده که این امر در نهایت منجر به کاهش وزن مولکولی و نقطه T_g آن می‌شود. لی و همکاران (۲۰۲۵) نشان دادند که مقدار هیدروکسیل فنولیک لیگنین را می‌توان با شکستن واحدهای لیگنین با AADES تا حدود ۵۰٪ افزایش داد (۱۰). افزایش گروه‌های فنولیک -OH به این معنی است که وزن مولکولی لیگنین اصلاح شده به طور قابل توجهی کاهش یافته است که این امر به کاهش بیش تر نقطه انتقال شیشه‌ای لیگنین کمک شایانی می‌نماید.

آنالیز DSC: لیگنین یک مولکول ترموپلاستیک آمورف است فلذا مانند سایر پلیمرهای آمورف دارای دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) می‌باشد. شکل ۳ تغییرات جریان حرارتی لیگنین بکر و لیگنین پیش تیمار شده با AADES را به همراه لیگنین متیلول دار شده بعد از پیش تیمار با مایع یونکتیک عمیق را نشان می‌دهد. منحنی‌های DSC حاصله نشان می‌دهند که لیگنین تیمار شده با AADES به طور قابل توجهی دارای مقدار T_g پایین تری (۷۹ درجه سانتی‌گراد) نسبت به لیگنین اصلاح نشده (۹۱ درجه سانتی‌گراد) می‌باشد. دمای انتقال لیگنین به شدت تحت تأثیر وزن مولکولی و مقدار اتصال عرضی قرار دارد (۱۶). همان طور که



شکل ۳- آنالیز DSC لیگنین‌های مورد مطالعه.

Figure 3. DSC analysis of prepared lignin.

شیشه‌ای لیگنین می‌گردد به طوری که T_g لیگنین بعد از واکنش با گلی‌اکسال به ۷۱ درجه سانتی‌گراد کاهش می‌یابد. به طور کلی دمای انتقال شیشه‌ای لیگنین تحت تأثیر عوامل مختلفی مانند حضور آب و حلال، وزن مولکولی، سابقه تخریب حرارتی و میزان اتصال

از سوی دیگر، شکل ۳ تغییرات دمای انتقال شیشه‌ای لیگنین گلی‌اکساله شده بعد از پیش تیمار با مایع یونکتیک عمیق را نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌شود گلی‌اکساله کردن لیگنین بعد از پیش تیمار با AADES موجب کاهش بیش تر دمای انتقال

عرضی است. نتایج تحقیقات گذشته نشان داده است که در بین عوامل ذکر شده، وزن مولکولی از اهمیت بیش‌تری در مقدار T_g لیگنین برخوردار است. بنابراین در این تحقیق، وزن مولکولی (M_n و M_w) و شاخص پراکندگی وزن مولکولی (PDI) نمونه‌های لیگنین قبل و بعد از اصلاح با استفاده از کروماتوگرافی نفوذ ژل (GPC) تعیین شد (جدول ۱). همان‌طور که مشاهده می‌شود هر دو شاخص وزن مولکولی M_n و M_w لیگنین با اصلاحات صورت گرفته کاهش یافته است. این بدان معناست که زنجیره‌های مولکولی پس از اصلاح لیگنین با AADES و سپس گلی‌اکسال شکسته شده‌اند. هم‌چنین جدول ۱ نشان می‌دهد که PDI لیگنین گلی‌اکساله شده بعد از اصلاح با مایع یوتکتیک عمیق کم‌تر از لیگنین اصلاح‌شده با AADES و لیگنین بکر بود. این نتایج نشان می‌دهد که همگنی لیگنین پس از انجام اصلاحات بهبود

می‌یابد. مقادیر کم‌تر وزن مولکولی و شاخص پراکندگی می‌تواند به‌طور قابل‌توجهی بر بهبود واکنش‌پذیری شیمیایی لیگنین تأثیر بگذارد. در واقع، تجزیه و تحلیل GPC نتایج تحلیل FTIR را تأیید می‌کند که اصلاحات صورت گرفته با مایع یوتکتیک عمیق و گلی‌اکسال بخش زیادی از پل‌های شیمیایی بین واحدهای لیگنین را می‌شکند؛ بنابراین، کاهش دمای انتقال شیشه‌ای لیگنین بعد از فرآیند متیلولاسیون را می‌توان به کاهش بیش‌تر وزن مولکولی لیگنین در اثر شکست اتصالات بین واحدهای فنیل پروپان و کاهش سفتی پلیمر لیگنین نسبت داد که این امر حاصل افزایش گروه‌های آلدئیدی به مولکول لیگنین می‌باشد. هم‌چنین افزایش گروه‌های ناپایدار کربونیل در لیگنین‌های گلی‌اکسال شده نیز در کاهش دمای انتقال شیشه‌ای آن‌ها نقش مؤثری دارد.

جدول ۱- وزن مولکولی و شاخص پراکندگی وزن مولکولی لیگنین بکر و اصلاح‌شده.

Table 1. Molecular weight and polydispersity of lignin.

PDI(M_w/M_n)	M_n	M_w	نوع
3	2435	7323	لیگنین بکر (pristine lignin)
1.1	1244	1989	لیگنین اصلاح‌شده با مایع یوتکتیک (AADES) modified lignin
1.3	1430	2150	لیگنین اصلاح‌شده با مایع یوتکتیک و گلی‌اکسال (AADES and glyoxalated-lignin)

خواص فیزیکی - شیمیایی چسب: خواص فیزیکی - شیمیایی چسب‌های تهیه‌شده در جدول ۲ گزارش شده است. نتایج نشان داد که ویسکوزیته و زمان ژله‌ای شدن چسب PF (نمونه شاهد) به ترتیب ۳۷۲ سانتی پواز و ۳۳۷ ثانیه بوده است. پس از افزودن ۷۰، ۸۰ و ۹۰٪ لیگنین اصلاح‌نشده به‌عنوان جایگزین فنول در چسب فنول - فرمالدهید، ویسکوزیته چسب به‌طور مداوم کاهش یافته و زمان ژله‌ای شدن به‌تدریج کند شد. ویسکوزیته کم‌تر چسب LPF حاوی لیگنین

اصلاح‌نشده نسبت به رزین PF را احتمالاً می‌توان به اثرات فیزیکی مانند کاهش مقدار ماده جامد و دانسیته چسب و اثرات شیمیایی مانند کاهش اتصالات عرضی بین اجزای چسب با افزودن لیگنین بکر نسبت داد. هم‌چنین واکنش‌پذیری شیمیایی کم‌تر لیگنین نسبت به فنول در برابر فرمالدهید می‌تواند بر زمان ژله‌ای شدن رزین‌های حاوی لیگنین اصلاح‌نشده تأثیر منفی داشته باشد.

جدول ۲- ویژگی‌های فیزیکی- شیمیایی چسب‌های تهیه شده.

Table 2. Physicochemical properties of prepared resins.

ویژگی	ویژگی	ویژگی	ویژگی	ویژگی
Properties	ویژگی	ویژگی	ویژگی	ویژگی
نوع چسب	ویژگی	ویژگی	ویژگی	ویژگی
Adhesive type	ویژگی	ویژگی	ویژگی	ویژگی
ماده جامد (%)	ویسکوزیته (سانتی پواز)	زمان ژله‌ای شدن (ثانیه)	دانسیته (kg/l)	ویژگی
Solid content (%)	Viscosity(cp)	Gel time(S)	Density (kg/l)	ویژگی
57±2	372±14	337±3	1.223±0.03	PF
54±2	37±12	385±5	1.214±0.02	۷۰٪ لیگنین بکر + LPF (LPF+70% Pristine lignin)
53±1	321±11	391±3	1.210±0.02	۸۰٪ لیگنین بکر + LPF (LPF+80% Pristine lignin)
51±0.5	309±13	398±4	1.206±0.01	۹۰٪ لیگنین بکر + LPF (LPF+90% Pristine lignin)
55±1	347±11	365±3	1.219±0.03	۷۰٪ لیگنین اصلاح شده + LPF (LPF+70% modified lignin)
56±1	367±14	358±2	1.213±0.02	۸۰٪ لیگنین اصلاح شده + LPF (LPF+80% modified lignin)
56±2	377±10	328±4	1.220±0.01	۹۰٪ لیگنین اصلاح شده + LPF (LPF+90% modified lignin)

طریق روش تبادل کاتیونی ساده اصلاح کند زیرا هم‌گروه‌های بازی (NH_2) و هم‌گروه اسیدی (COOH) را در ساختار خود دارد. وجود گروه‌های NH_2 که از نظر شیمیایی بسیار فعال هستند روی سطح لیگنین اصلاح شده می‌تواند پیوند عرضی بین مواد را به‌طور قابل‌توجهی افزایش دهد. گلی‌اکساله کردن لیگنین بعد از پیش تیمار با AADES نیز تأثیر زیادی روی بهبود ویژگی‌های چسب دارد. این امر نتیجه افزودن گروه‌های واکنش‌پذیر (متیلول) اضافه شده به مولکول لیگنین و همچنین تغییر در مقدار ماده جامد چسب است. افزایش واکنش‌پذیری لیگنین با فرآیند متیلولاسیون توسط محققان زیادی گزارش شده است (۱۷، ۱۸، ۱۹). لیگنین گلی‌اکساله شده قادر است با رزین PF پیوند عرضی برقرار کرده و تشکیل کوپلیمر می‌دهد، درحالی‌که لیگنین

از سوی دیگر، جدول ۲ نشان می‌دهد که افزودن لیگنین اصلاح شده با AADES و گلی‌اکسال از ۷۰٪ تا ۹۰٪ وزنی به‌طور مداوم موجب افزایش ویسکوزیته و کاهش زمان ژله‌ای شدن چسب LPF می‌گردد؛ به‌طوری‌که چسب‌های LPF حاوی لیگنین اصلاح شده ویسکوزیته بیش‌تر و زمان ژله‌ای شدن سریع‌تری را نسبت به چسب LPF حاوی لیگنین بکر در یک درصد ثابت لیگنین مورد استفاده نشان دادند که این امر را می‌توان به واکنش‌پذیری شیمیایی بالاتر لیگنین اصلاح شده در مقایسه با لیگنین اصلاح نشده نسبت داد. لیزین دارای زنجیره‌های بلند و انعطاف‌پذیری است که پیوندهای هیدروژنی متعددی با گلیسرول تشکیل می‌دهد و تحرک مولکول‌های DES را مهار کرده و در نتیجه می‌تواند ویسکوزیته بالاتری در سطح ماکروسکوپی ایجاد نماید. لیزین می‌تواند لیگنین را از

اصلاح‌نشده واکنش‌پذیری بسیار کمی برای انجام این کار دارند. چندین واکنش شیمیایی در سنتز چسب LPF حاوی لیگنین اصلاح‌شده رخ می‌دهد، از جمله: الف) واکنش $PF-CH_2OH$ با گروه‌های فعال و واکنش‌پذیر لیگنین؛ ب) واکنش گروه متیلول لیگنین با گروه‌های متیلول در PF؛ ج) واکنش فرمالدهید آزاد موجود در چسب با PF و لیگنین. با این حال، جزئیات شیمیایی واکنش لیگنین اصلاح‌شده با مایع یوتکتیک عمیق، گلی‌اکسال و فنول نیاز به مطالعات بیشتری دارد. جدول ۲ هم‌چنین نشان می‌دهد که افزودن لیگنین بکر از ۷۰ به ۹۰ درصد به رزین PF موجب کاهش تدریجی و مداوم دانسیته و درصد ماده جامد رزین PF می‌شود به‌طوری‌که چسب PF با ۹۰٪ لیگنین اصلاح‌نشده کم‌ترین دانسیته (۱/۲۰۶ کیلوگرم بر لیتر) و درصد ماده جامد (۵۱٪) را در بین تمام چسب‌ها نشان داد. لازم به ذکر است که طبق نتایج به‌دست‌آمده در جدول ۲، چسب‌های اصلاح‌شده حاوی لیگنین اصلاح‌شده با مایع یوتکتیک عمیق و گلی‌اکسال دارای ویژگی‌های فیزیکی-شیمیایی مطلوبی هستند و با چسب PF به‌عنوان نمونه شاهد دارای اختلاف معنی‌داری نیستند.

خواص مکانیکی تخته‌لایه‌های تولیدی: مقادیر مقاومت برشی (خشک و تر) به همراه درصد شکست چوب تخته‌لایه‌های ساخته شده از چسب‌های تهیه‌شده در جدول ۳ گزارش شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود مقاومت برشی در هر دو حالت تر و خشک و درصد شکست چوب در تخته‌های حاوی چسب PF بیش‌تر از تخته‌های حاوی لیگنین بکر می‌باشد؛ به‌طوری‌که تخته‌لایه‌های اتصال یافته با چسب LPF حاوی ۹۰٪ وزنی لیگنین بکر، کم‌ترین مقاومت برشی (۰/۸ مگا پاسکال) و درصد شکست چوب (۶۰٪) را در بین تمام تخته‌لایه‌های ساخته شده نشان دادند. تاکنون محققان زیادی نشان داده‌اند که

افزودن لیگنین بکر و اصلاح‌نشده به‌ویژه در مقادیر زیاد به‌عنوان جایگزین فنول در چسب PF اثر منفی بر استحکام مکانیکی فرآورده‌های چوبی تولیدشده از آن دارد (۲۰ و ۲۱). هم‌چنین جدول ۳ نشان می‌دهد که تخته‌لایه‌های چسبانده شده با رزین LPF حاوی لیگنین اصلاح‌شده با AADES و گلی‌اکسال، مقاومت برشی و درصد شکست چوب بالاتری نسبت به تخته‌های حاوی لیگنین بکر نشان می‌دهند؛ به‌طوری‌که تخته‌لایه‌های با ۷۰، ۸۰ و ۹۰ درصد وزنی لیگنین اصلاح‌شده به ترتیب ۴۰، ۶۶ و ۱۰۰٪ مقاومت برشی خشک بیش‌تر و ۳۷، ۱۰۰ و ۱۲۰٪ استحکام برشی مرطوب (تر) بیش‌تری نسبت به تخته‌های حاوی لیگنین اصلاح‌نشده نشان دادند. گروه‌های هیدروکسیل فنولی، گروه‌های هیدروکسیل آلیفاتیک، کربن‌های شماره ۳ و ۵ مولکول لیگنین و ساختارهایی که می‌توانند ترکیبات واسطه‌ای کینون متاید را تشکیل دهند، گروه‌های عاملی مهم لیگنین می‌باشند که پتانسیل واکنش‌پذیری زیای دارند (۴). با اصلاحات شیمیایی صورت گرفته در ساختار لیگنین، نه‌تنها مقدار گروه‌های عاملی لیگنین افزایش یافته بلکه گروه‌های عاملی جدید به ساختار لیگنین اضافه گردید که این امر تأثیر زیادی روی بهبود مقاومت‌های مکانیکی تخته‌لایه داشته است. یکی دیگر از علت‌های تفاوت در خواص مشاهده‌شده به تفاوت در خواص فیزیکی-شیمیایی موجود در بین انواع چسب‌ها مربوط می‌شود (جدول ۲). به‌طورکلی در مکانسیم چسبندگی، میزان و نوع اتصال عرضی (cross-linking) بین اجزای چسب یکی از عوامل اصلی تأثیرگذار محسوب می‌شود. هم‌چنین تحقیقات قبلی نشان داده‌اند که خواص فیزیکی-شیمیایی چسب مانند چگالی اتصال عرضی، تأثیر قابل‌توجهی بر استحکام چسب دارند (۲۲). همان‌طور که جدول ۲ نشان داد چسب‌های LPF حاوی لیگنین اصلاح‌شده با

AADES و گلی اکسال، خواص فیزیکی- شیمیایی بهتری نسبت به سایر چسبها دارا بودند. به همین دلیل، تخته لایه های تولید شده با این نوع چسب، مقاومت برشی و درصد شکست چوب بالاتری به ترتیب نسبت به تخته های ساخته شده از چسب های حاوی لیگنین بکر از خود نشان دادند. ژان و همکاران (۲۰۲۱) نشان دادند که پیش تیمار لیگنین کرافت با DES موجب افزایش گروه های هیدروکسیل فنولی، کاهش گروه های متوکسی و بهبود استحکام چسب LPF می شود. هم چنین امکان جایگزینی ۷۰٪ فنول با لیگنین اصلاح شده را با حفظ عملکرد مناسب نشان داد (۲۳).

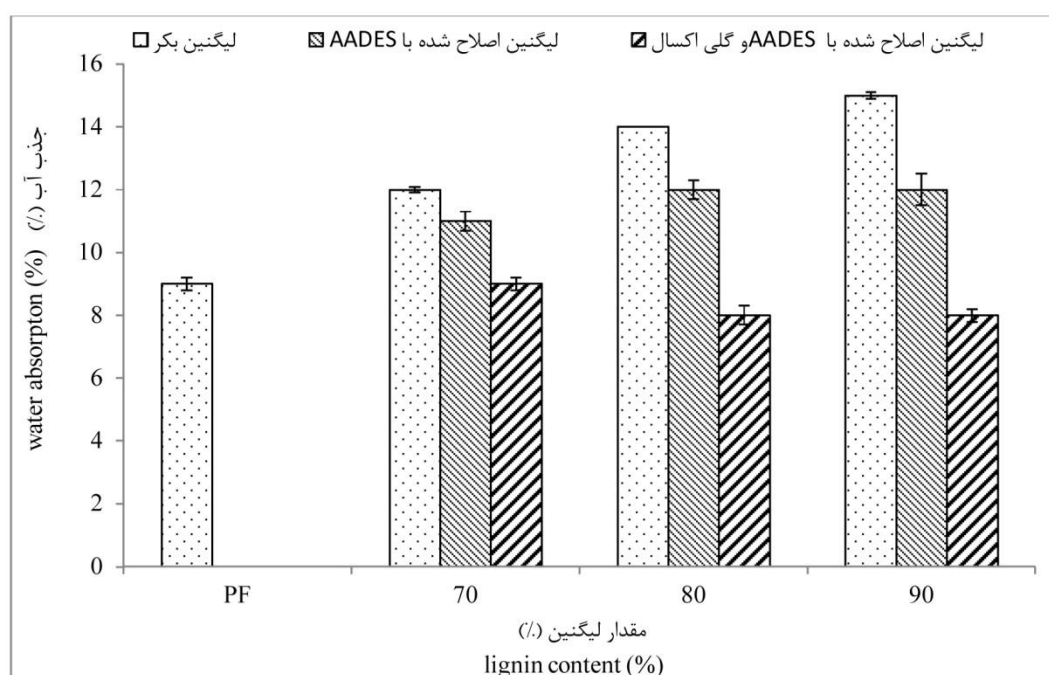
جدول ۳- ویژگی های مکانیکی تخته لایه های ساخته شده.

Table 3. Mechanical properties of prepared plywood panels.

Table 3. Mechanical properties of prepared plywood panels.					
دانسیته (kg/m ³) Density (Kg/m ³)	حالت تر		حالت خشک		ویژگی
	Wet		Dry		Properties
	درصد شکست	مقاومت برشی	درصد شکست	مقاومت برشی	نوع چسب
	چوب (%)	(MPa)	چوب (%)	(MPa)	Adhesive type
710±15	80	1.3 ^a ±0.04	100	1.7 ^a ±0.07	PF
691±11	60	0.8 ^c ±0.03	75	1 ^{bc} ±0.02	+LPF ۷۰٪ لیگنین بکر (LPF+70% pristine lignin)
693±11	50	0.6 ^{cd} ±0.03	70	0.9 ^c ±0.04	+LPF ۸۰٪ لیگنین بکر (LPF+80% pristine lignin)
700±8	45	0.53 ^d ±0.04	60	0.8 ^c ±0.02	+LPF ۹۰٪ لیگنین بکر (LPF+90% pristine lignin)
710±8	70	1.1 ^b ±0.01	80	1.4 ^b ±0.03	+LPF ۷۰٪ لیگنین اصلاح شده (LPF+70% modified lignin)
705±8	70	1.2 ^a ±0.02	85	1.5 ^a ±0.07	+LPF ۸۰٪ لیگنین اصلاح شده (LPF+80% modified lignin)
709±8	75	1.2 ^a ±0.01	95	1.6 ^a ±0.06	+LPF ۹۰٪ لیگنین اصلاح شده (LPF+90% modified lignin)

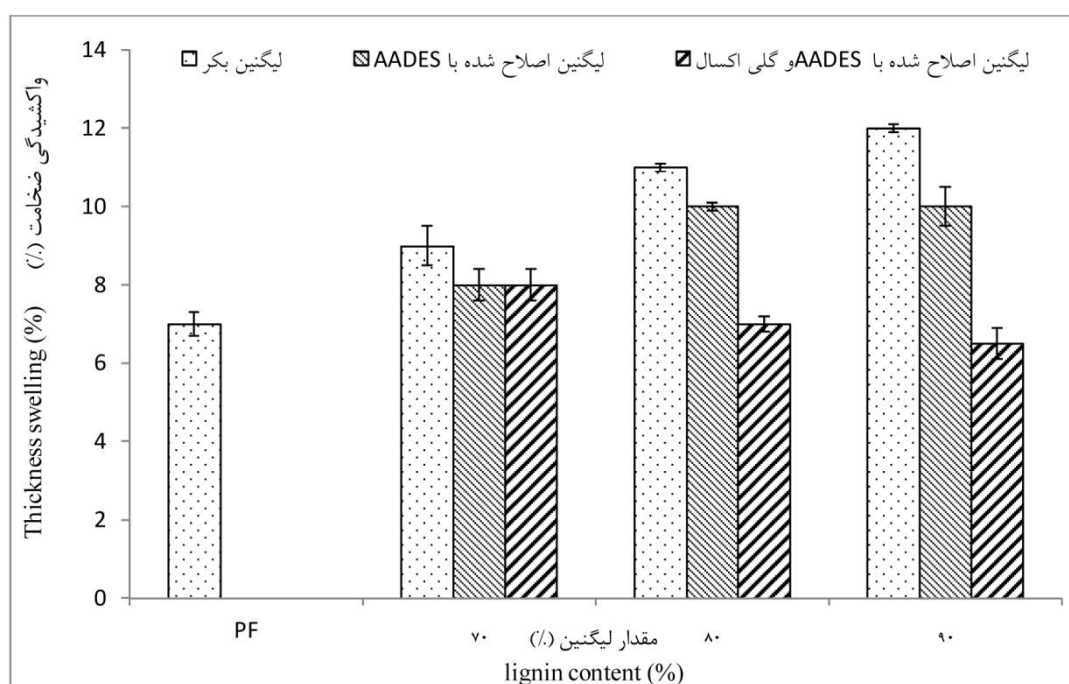
آب در پانل های تخته لایه حاوی ۷۰، ۸۰ و ۹۰ درصد وزنی لیگنین اصلاح شده با AADES به ترتیب ۸، ۱۶ و ۲۵٪ کمتر از تخته های حاوی لیگنین بکر بود. میزان واکنش پذیری ضخامت پانل های تخته لایه حاوی ۷۰، ۸۰ و ۹۰ درصد وزنی لیگنین اصلاح شده با AADES نیز به ترتیب ۱۲، ۱۰ و ۲۰٪ کمتر از تخته های حاوی لیگنین بکر بود. تأثیر اصلاح لیگنین با مایعات یونی عمیق روی بهبود ثبات ابعاد فرآورده های مرکب چوبی توسط محققان زیادی گزارش شده است (۶).

جذب آب و واکنش پذیری ضخامت تخته لایه های تولیدی: پارامتر جذب آب یک ویژگی مهم از خواص فرآورده های چوبی است که بر استفاده نهایی آنها تأثیر می گذارد. به همین منظور در این تحقیق از روش اندازه گیری جذب آب ۲۴ ساعته برای اندازه گیری میزان جذب آب و واکنش پذیری ضخامت تخته لایه های ساخته شده استفاده شد (شکل های ۴ و ۵). به طور کلی نتایج آزمون جذب آب نشان داد که افزودن لیگنین به شکل اصلاح نشده (بکر) در همه مقادیر مورد استفاده، جذب آب تخته لایه اتصال یافته با چسب PF را می افزاید. شکل های ۴ و ۵ نشان می دهد که جذب



شکل ۴- جذب آب تخته‌لایه‌های مورد مطالعه.

Figure 4. Water absorption of prepared plywood panels.



شکل ۵- واکنشیدگی ضخامت تخته‌لایه‌های مورد مطالعه.

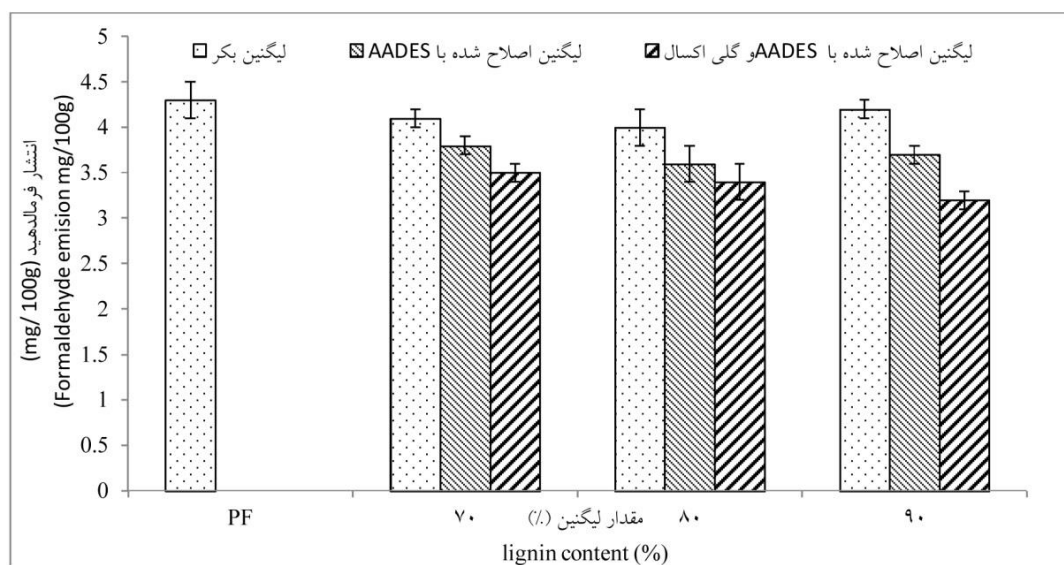
Figure 5. Thickness swelling of prepared plywood panels.

از سوی دیگر، طبق یافته‌های این تحقیق، اصلاح مجدد لیگنین پیش‌تیمار شده با آلدئید غیرسمی گلی‌اکسال موجب کاهش معنی‌دار میزان جذب آب و واکنشیدگی ضخامت تخته لایه می‌گردد. شکل‌های ۴ و ۵ نشان می‌دهند که اختلاف معنی‌داری بین جذب آب و واکنشیدگی ضخامت تخته‌لایه‌های اصلاح‌شده با مایع یوتکتیک عمیق و گلی‌اکسال و تخته‌لایه پیوند خورده با چسب فنول- فرمالدهید وجود ندارد؛ به‌طوری‌که ثبات ابعاد تخته‌لایه پیوند خورده با چسب LPF در ۸۰ و ۹۰ درصد لیگنین اصلاح‌شده تقریباً مشابه با تخته‌های پیوند خورده با چسب PF بوده است. لو و همکاران (۲۰۲۶) نشان دادند که تیمار لیگنین با DES مقدار گروه‌های هیدروکسیل فنولی را بیش از دو برابر افزایش داده و در نتیجه واکنش‌پذیری لیگنین برای تولید چسب‌های زیست‌پایه به‌طور چشمگیری بهبود می‌یابد (۲۴). با بهبود واکنش‌پذیری شیمیایی لیگنین پس از اصلاح با AADES و سپس گلی‌اکسال، نه تنها نیروهای درون‌مولکولی بین اجزای چسب بلکه چسبندگی بین چسب و چوب (نیروهای بین‌مولکولی) بهبود می‌یابد. افزایش پیوندهای شیمیایی در میان عناصر چسب‌ها، ساختاری مقاوم‌تر و غیرقابل نفوذ در برابر آب ایجاد می‌کند. دلیل احتمالی دیگر برای پایداری ابعادی بالاتر پانل‌های حاوی لیگنین تیمار شده با AADES و گلی‌اکسال می‌تواند به تفاوت در تعداد و نوع پیوندهای بین لیگنین اصلاح‌شده در مقایسه با لیگنین بکر با فنول و فرمالدهید نسبت داده شود. در همین راستا، یونسی کردخیلی و پیزی (۲۰۲۶) گزارش کردند که اصلاح لیگنین با مایعات یوتکتیک عمیق، از طریق کاهش وزن مولکولی و افزایش دسترسی گروه‌های فنولی، موجب بهبود خواص مکانیکی و مقاومت رطوبتی چسب‌های لیگنین- فنول-فرمالدهید نسبت به لیگنین اصلاح‌نشده شد (۱۱).

انتشار فرمالدهید تخته‌لایه‌های تولیدی: کاهش انتشار فرمالدهید به‌عنوان گاز سمی و سرطان‌زا از فرآورده‌های چوبی یکی از اهداف مهم محققان در طی سال‌های اخیر بوده است. میزان انتشار فرمالدهید از تخته‌لایه‌های تهیه‌شده در شکل ۶ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود مقدار انتشار فرمالدهید از تخته‌لایه‌های پیوند خورده با چسب LPF حاوی لیگنین اصلاح‌شده با مایع یوتکتیک عمیق به‌طور قابل‌توجهی کم‌تر از چسب LPF تشکیل شده از لیگنین اصلاح‌نشده و رزین PF (نمونه شاهد) است. AADES حاوی L- لیزین، در کاهش فرمالدهید از رزین‌های PF نقش مؤثری دارد. فرمالدهید آزاد موجود در چسب به‌راحتی می‌تواند جذب لیزین (به دلیل گروه‌های NH_2 واکنش‌پذیر در ساختار آن) گردد. لی و همکاران (۲۰۲۱) گروه‌های عاملی آمینو را بر روی سطح کربن مبتنی بر ویسکوز وارد کردند که این امر به‌طور قابل‌توجهی ظرفیت جذب آن را برای غلظت‌های پایین فرمالدهید بهبود بخشید (۲۵). علاوه بر این، کاهش انتشار فرمالدهید در تخته‌لایه‌های حاوی لیگنین اصلاح‌شده با AADES را می‌توان به شبکه پیوند هیدروژنی دینامیک در داخل DES نسبت داد که می‌تواند انحلال و انتشار مولکول‌های فرمالدهید را تسهیل نماید. امروزه عملکرد عالی DES در جذب گازها مانند تولوئن، استون و غیره اخیراً توجه زیادی را به خود جلب کرده است. به‌طور کلی، مایعات یوتکتیک عمیق برپایه اسیدآمینه (AADESS) مانند L- لیزین که دارای گروه‌های عاملی کربوکسیل و آمینو به همراه پلی‌اول‌ها هستند از دهنده‌های پیوند هیدروژنی رایج محسوب می‌شوند؛ بنابراین، این نوع از مایعات یوتکتیک دارای لیگاندهای متعدد و فعالی هستند که می‌توانند مولکول‌های فرمالدهید را جذب کنند.

کردن لیگنین پیش تیمار شده، واکنش‌پذیری لیگنین به شدت افزایش می‌یابد. به عبارت دیگر، گروه‌های متیلول واکنش‌پذیر روی لیگنین که پس از متیلولاسیون تشکیل می‌شود می‌تواند با فرمالدهید آزاد موجود در سیستم واکنش داده و آن را به سمت خود جذب کند. تأثیر افزودن لیگنین گلی‌اکساله شده روی کاهش انتشار فرمالدهید از فرآورده‌های چوبی توسط محققان زیادی گزارش شده است (۲۶ و ۲۷). سیاه‌کمری و همکاران (۲۰۲۵) گزارش کردند که جایگزینی فرمالدهید با گلی‌اکسال در رزین‌های بر پایه لیگنین امکان تولید چسب‌های زیست‌پایه با انتشار بسیار کم یا بدون انتشار فرمالدهید را فراهم می‌کند و این رزین‌ها می‌توانند به عنوان جایگزینی پایدار برای چسب‌های متداول فنول-فرمالدهید در تولید تخته‌لایه و OSB مورد استفاده قرار گیرند (۲۸).

از سوی دیگر شکل ۶ نشان می‌دهد تخته لایه پیوند خورده با چسب LPF حاوی ۹۰٪ لیگنین تیمار شده با AADES و گلی‌اکسال کم‌ترین سطح انتشار فرمالدهید را نشان می‌دهد ($3.2 \text{ mg}/100\text{g}$). کاهش انتشار فرمالدهید در چسب LPF تهیه‌شده با لیگنین اصلاح‌شده با مایع یوتکتیک عمیق و گلی‌اکسال می‌تواند به عملکرد خوب این نوع از لیگنین به عنوان یک جذب‌کننده فرمالدهید (به علت دارا بودن فعالیت شیمیایی زیاد) در چسب مرتبط باشد؛ بنابراین، واکنش‌پذیری بالای لیگنین تیمار شده با AADES و گلی‌اکسال، فرمالدهید آزاد بیشتری را در مقایسه با لیگنین تیمار شده با AADES به تنهایی و اصلاح‌نشده به خود جذب می‌کند. نتایج تحقیقات گذشته نشان داده است که AADES تنها امکان اصلاح شیمیایی جزئی لیگنین را فراهم می‌کند بنابراین با گلی‌اکسال



شکل ۶- انتشار فرمالدهید از تخته‌لایه‌های مورد مطالعه.

Figure 6. Formaldehyde emission from prepared plywood panels.

نتیجه‌گیری کلی

داشتند. هم‌چنین تخته‌لایه‌های حاوی لیگنین اصلاح‌شده، مقاومت برشی و ثبات ابعادی بالاتری نسبت به لیگنین بکر نشان دادند و با نمونه‌های فنول-فرمالدهید اختلاف معنی‌داری نداشتند. افزون بر این، انتشار فرمالدهید به‌طور معنی‌داری کاهش یافت. درمجموع، این روش امکان استفاده از ۷۰ تا ۹۰٪ لیگنین در چسب فنول-فرمالدهید را فراهم می‌کند که از منظر پالایش زیستی و هم‌چنین از جنبه اقتصادی دارای اهمیت است.

در این پژوهش، لیگنین با مایع یونکتیک عمیق آمینواسیدی بر پایه لیزین اصلاح و سپس گلی‌اکساله شد تا امکان جایگزینی بیش‌تر آن به‌جای فنول در چسب فنول-فرمالدهید فراهم شود. نتایج FTIR، DSC و GPC نشان داد که این اصلاحات موجب تفکیک شبکه، ورود گروه‌های فعال، کاهش وزن مولکولی و کاهش اتصالات عرضی لیگنین می‌شود. چسب‌های لیگنین-فنول-فرمالدهید حاصل، خواص فیزیکی-شیمیایی مشابه چسب فنول-فرمالدهید

منابع

1. Younesi-Kordkheili, H. (2022). Maleated lignin coreaction with phenol-formaldehyde resins for improved wood adhesives performance. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 113, 103080.
2. Tejado, A., Kortaberria, G., Pena, C., Labidi, J., Echeveria, J. M., & Monderagon, I. (2008). Isocyanate curing of novolac-type ligno-phenol-formaldehyde resins. *Industrial crops and products*. 27, 208-213.
3. Wang, M., Leitch, M., & Xu, C. (2009). Synthesis of phenol-formaldehyde resol resins using organosolv pine lignins. *European Polymer Journal*. 45, 3380-3388.
4. Younesi-Kordkheili, H. (2025). Biologic Applications of Lignin Nanoparticles. Semnan University Press. Pp: 1-375.
5. Younesi-Kordkheili, H., & Pizzi, A. (2021). A Comparison among Lignin Modification Methods on the Properties of Lignin-Phenol-Formaldehyde Resin as Wood Adhesive. *Polymers*. 13(20), 1-12.
6. Unlu, A. Z., Arikaya, A., & Takac, S., (2019). Use of deep eutectic solvents as catalyst: a minireview. *Green Process and Synthesis*. 8, 355-372.
7. Amoroso, R., Hollmann, F., & Maccallini, C. (2021) Choline chloride-based DES as solvents/ catalysts/chemical donors in pharmaceutical synthesis. *Molecules*. 26, 6286.
8. Smith, E. L., Abbott, P. A. S., & Ryder, K. (2014). Deep eutectic solvents (DESs) and their applications. *Chemistry Review*. 114, 11060-11082.
9. Younesi-Kordkheili, H., & Pizzi, A. (2024). Modification of nanolignin by deep eutectic solvent to improve the properties of phenol-formaldehyde resin. *European Journal of Wood and Wood Products*. 82(6), 2099-2108.
10. Li, W., & Wu, S. (2025). Depolymerization and product evolution of kraft lignin in novel acid deep eutectic solvents (DESs). *Industrial Crops and Products*. 225, 120476.
11. Younesi-Kordkheili, H., & Pizzi, A. (2026). Nanolignin modified by amino acid-derived deep eutectic solvent as formaldehyde scavenger in urea-formaldehyde resin. *International journal of adhesion and adhesive*. 147, 104283.
12. Li, X., Huang, S., Wu, X., Deng, J., Lian, H., & Liimatainen, H. (2025). Reactive amino acid-derived deep eutectic solvents for tailored lignin modification. *International Journal of Biological Macromolecule*. 307, 142003.
13. El Mansouri, N. E., Pizzi, A., & Salvado, J. (2007). Lignin-based

- polycondensation resins for wood adhesives. *Journal of Applied Polymer Science*. 103, 1690-1699.
14. Zhou, J., Wu, S., & Liu, Y. (2024). Structural changes of poplar lignin during the ternary deep eutectic solvent (DES) treatment and synergetic alkali-DES treatment. *Industrial Crops and Products*. 208, 117782.
15. Younesi-Kordkheili, H., Kazemi-Najafi, S., Behrooz, R., & Pizzi, A. (2015). Investigation Changes in Structure and Thermal Properties of Glyoxalated Soda and Kraft Lignins. *Forest and Wood Products*. 68, 169-179.
16. Zhang, X., Li, Z., Pizzi, A., Qin, Z., Zhu, G., Li, X., Du, G., & Deng, S. (2025). Development of an environmentally friendly lignosulfonate-chitosan adhesive with excellent water resistance through epoxidation modification. *International Journal of Biological Macromolecules*. 320, 145846.
17. El Mansouri, N. E., Yuan, Q., & Huang, F. (2011). Synthetic and characterization of Kraft lignin based-epoxy resins. *Bioresource*. 6(3), 2492-2503.
18. Navarete, P., Pizzi, A., Pasch, H., & Delmotte, L. (2012). Study on Lignin-Glyoxal reaction by MALDI-TOF and CP-MAS ¹³C NMR. *Journal of Adhesion Science and Technology*. 26, 1069-1082.
19. Navarete, P., Pizzi, A., Tapin-Lingua, S., Benjelloun-Mlayah, B., Pasch, H., oK, DelmotteL, & Rigolet, S. (2011). Low formaldehyde emitting biobased wood adhesives manufactured from mixtures of tannin and glyoxylated lignin. *Journal of Adhesion Science and Technology*. 26(10-11), 1667-1684.
20. Li, Zh., Wenjie, L., Yu, Ch., Jingwen, Zh., Dong, T., Mei, H., & Fei, Sh. (2024). Preparation and evaluation of lignin-phenol-formaldehyde resin as wood adhesive using unmodified lignin, *Industrial Crops and Products*, 211, 118168.
21. Cetin, N. S., & Ozmen, L. (2002). Use of organosolv lignin in phenol-formaldehyde resins for particleboard production: I. Organosolv lignin modified resins. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 22(6), 477-480.
22. Andrews, E. H., & Kinloch, A. J. (2003). Elastomeric adhesives: Effect of cross link density on joint strength. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 11(2), 269-273.
23. Xian, X., Wu, S., Wei, W., & Zhang, F. (2021). Pretreatment of Kraft Lignin by Deep Eutectic Solvent and its Utilization in Preparation of Lignin-Based Phenolic Formaldehyde Adhesive. *BioResources*, 16(2), 3103-3120.
24. Lu, Q. Y., He, X. T., Shi, H. C., Dai, L. C., Yang, H., & Xu, Z. X. (2026). Liberating Phenolic Hydroxyl of Lignin via Deep Eutectic Solvent for Wood Bioadhesives. *ACS Applied Polymer Materials*. 11, 8682-8693.
25. Li, K., Zong, K., Zhou, Z., & Deng, D. (2021). Highly efficient absorption and separation of NH₃ by simple lithium deep eutectic solvents. *Separation and Purification Technology*. 279, 119763.
26. Younesi-Kordkheili, H., & Pizzi, A. (2020). Improving the properties of urea-lignin-glyoxal resin as a wood adhesive by small addition of epoxy. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 102, 102281.
27. Younesi-Kordkheili, H., & Pizzi, A. (2016). A comparison between lignin modified by ionic liquids and glyoxalated lignin as modifiers of urea-formaldehyde resin. *Journal of Adhesion*. 2016, 1-15.
28. Siahkamari, M., Debnath, D., Wang, T., & Nejad, M. (2025). A fundamental study of lignin reactions with formaldehyde and glyoxal. *Green Chemistry*, 27, 2342-2358.