

واژه‌های کلیدی:

چسب چوب پایه‌نشاسته
اصلاح چسب پایه‌نشاسته
مقاومت در برابر آب
استحکام برشی

چسب‌های پایه‌نشاسته: چالش‌ها و روش‌های اصلاح

پریسا شهابی سیرمندی، سمیه قاسمی راد*

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی، گروه مهندسی پلیمر

چکیده ...

در سال‌های اخیر، چسب‌های پایه‌نشاسته به دلیل ضرورت حفظ محیط زیست از طریق کاهش مصرف منابع نفتی، کاهش انتشار فرمالدهید و استفاده از منابع طبیعی تجدیدپذیر مورد استقبال قرار گرفته‌اند. این چسب‌ها به دلیل هزینه کم، محتوای هیدروکسیل بالا و فرآورش آسان برای کاربرد در صنایع چوب و کاغذ ایده‌آل هستند. با این وجود، دو چالش اساسی چسب‌های پایه‌نشاسته، یعنی مقاومت کم در برابر آب و ماندگاری کم ناشی از افزایش گرانشی را، می‌توان با اصلاح نشاسته به روش‌های مختلف بهبود بخشید. بدین منظور، می‌توان از راه‌کارهای مختلفی مانند اکسایش، استری کردن و پیوندزنی نشاسته و افزودن مواد شیمیایی، عوامل جفت‌زنی سیلانی و اتصال عرضی، نانوذرات و سطح‌فعال‌ها به چسب پایه‌نشاسته بهره برد.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

ghasemirad@modares.ac.ir

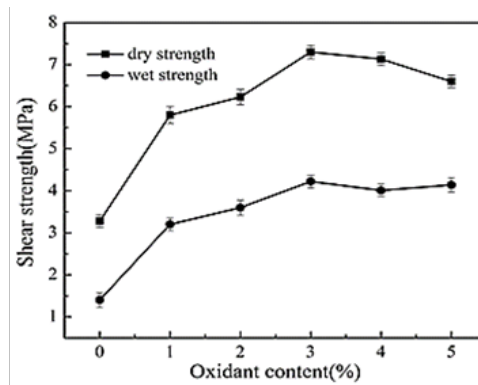
۱ مقدمه

در گذشته، به منظور ساخت لوازم خانگی چوبی از مواد خام طبیعی مانند نشاسته، پروتئین و تانن به عنوان چسب استفاده می‌کردند [۱]. اما به دلیل استحکام ضعیف چسبندگی، استفاده از این چسب‌ها چندان مورد توجه قرار نگرفت. در دهه‌های اخیر، چسب‌های مصنوعی به دلیل استحکام عالی اتصال و مقاومت بالا در برابر آب جایگزین چسب‌های طبیعی در صنعت کامپوزیت چوب شدند. اما به دلیل معایب این چسب‌ها از جمله انتشار سرطان‌زای فرمالدهید، قیمت بالا و وابستگی به محصولات پتروشیمی، مطالعات به سمت استفاده مجدد از چسب‌های طبیعی سوق یافت. چسب‌های پایه‌نشاسته به دلیل هزینه کم، زیست‌تخریب‌پذیری، دسترسی آسان به نشاسته و فراوانی گروه‌های هیدروکسیل در ساختار مورد توجه محققان قرار گرفت. با این وجود، این چسب‌ها در مقایسه با چسب‌های مصنوعی مقاومت در برابر آب پایین و پایداری کم نگهداری ناشی از تغییرات گرانی و بلورینگی زنجیرهای نشاسته دارند که نیازمند بهبود است.

۲ روش‌های اصلاح چسب چوب پایه‌نشاسته

۲-۱ اکسایش

اکسایش یکی از روش‌های اصلاح شیمیایی متداول برای بهبود عملکرد نشاسته است. اکسایش سبب افزایش استحکام برشی خشک و خیس نشاسته می‌شود، شکل ۱ [۲]. طی اکسایش، ابتدا گروه‌های هیدروکسیل به گروه‌های کربونیل و سپس به گروه‌های کربوکسیل تبدیل می‌شوند [۳]، شکل ۲ الف.



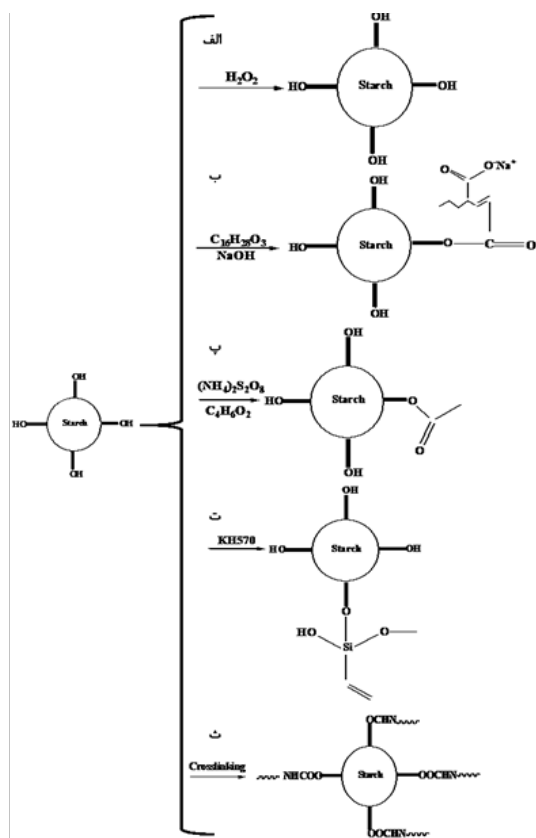
شکل ۱ استحکام برشی خشک و خیس بر حسب مقدار عامل اکسند [۲]

۲-۲ استری کردن

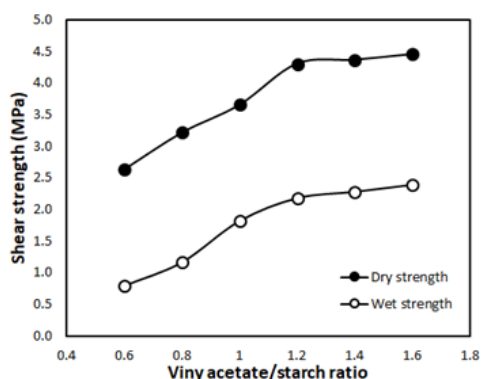
سان و همکاران [۳] با استفاده از آنیدرید دودسنیل سوکسینیک نشاسته را استری کردند، شکل ۲ ب. مقدار بهینه آنیدرید دودسنیل سوکسینیک برای بیشینه بهبود استحکام برشی خشک و خیس ۴٪ بود، شکل ۳.

۲-۳ پیوندزنی

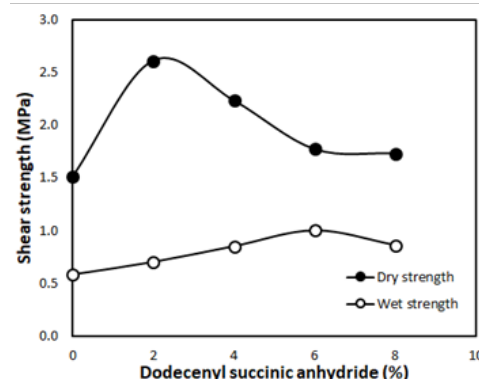
پیوندزنی روشی مهم برای تغییر خواص فیزیکی و شیمیایی پلیمرها به شمار می‌رود. کوپلیمر شدن پیوندی پلیمرهای بر ساختی (Synthetic) روی مازه (Backbone) زنجیر نشاسته راهی برای بهبود خواص چسبندگی آن است. در سال ۲۰۱۲ محققان از طریق پیوندزنی وینیل استات روی نشاسته با استفاده از آغازگر آمونیوم پرسولفات چسب چوبی تجدیدپذیر تهیه کردند، شکل



شکل ۲ الف) نشاسته اکسیدی [۲]، ب) نشاسته استری [۳]، پ) نشاسته پیوندی [۴]، ت) نشاسته سیلانی [۵] و ث) نشاسته اتصال عرضی یافته [۶]



شکل ۴ استحکام برشی خشک و خیس بر حسب نسبت وینیل استات به نشاسته [۷]



شکل ۳ استحکام برشی خیس بر حسب مقدار آنیدرید دودسنیل سوکسینیک [۳]

برخوردار است. در مقایسه با مشتق متوکسی سیلان، مشتقات ایزوپروپوکسی سیلان با ممانعت فضایی بالاتر به مقاومت بیشتر در برابر رطوبت و حرارت می‌انجامند. افزودن ۱۰٪ وینیل تری‌ایزوپروپوکسی سیلان به نشاسته اکسیدی پیوند شده با اکریلامید و بوتیل اکریلات به بیشینه استحکام برشی خشک و خیس به ترتیب به میزان ۷۵٪ و ۸۰٪ منجر شد، شکل ۶.

۲-۵ نانوذرات

در سال ۲۰۱۱، از ذرات ۲۰ نانومتری سیلیکا برای بهبود کیفیت چسب چوب پایه نشاسته استفاده شد [۱۰]. نانوذره سیلیکا به دلیل اندازه کوچک، انرژی سطحی بالا و پیوندهای شیمیایی غیر اشباع روی سطح، عملکرد مواد پلیمری را بهبود می‌بخشد. همچنین، این ماده از استحکام و پایداری حرارتی و شیمیایی بالا مانند مواد معدنی و انعطاف‌پذیری قابل مقایسه با مواد آلی برخوردار است. اخیراً چن و همکاران [۱۱] از ذرات ۶۰ نانومتری تیتانیوم اکسید برای بهبود کیفیت چسب چوب پایه نشاسته استفاده کردند. مقایسه استحکام برشی حالت خشک در این دو مستند علمی نشان‌دهنده عملکرد بهتر نانوذره تیتانیوم اکسید نسبت به نانوذره سیلیکا بود؛ به طوری که با افزودن ۱۰٪ نانوذره سیلیکا استحکام برشی سامانه ۵۰٪ در حالی که با افزودن ۴٪ نانوذره تیتانیوم اکسید استحکام برشی ۴۵٪ افزایش یافت، شکل ۷.

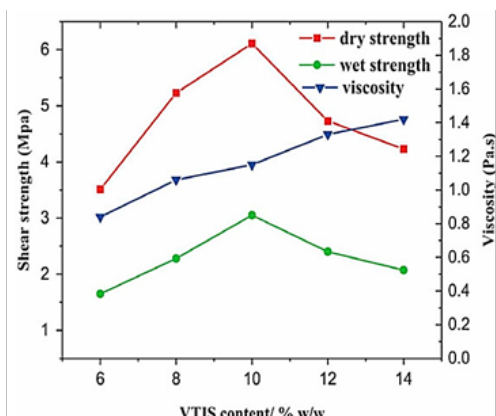
همچنین، اصلاح چسب با نانوذره تیتانیوم اکسید استحکام برشی خیس را نسبت به اصلاح با نانوذره

پ [۷]. بدین ترتیب، استحکام برشی خشک و خیس چسب با نسبت دو به یک وینیل استات به نشاسته به ترتیب حدود ۶۰٪ و ۳۲٪ افزایش یافت، شکل ۴. ژانگ و همکاران [۸] با پیوندزنی مونومر چندعاملی گلیسیدیل متاکریلات روی نشاسته خواص چسب پایه نشاسته را بررسی کردند. با افزودن ۶٪ وزنی گلیسیدیل متاکریلات بر اساس نشاسته ذرت استحکام برشی خیس ۳۵٪ افزایش یافت.

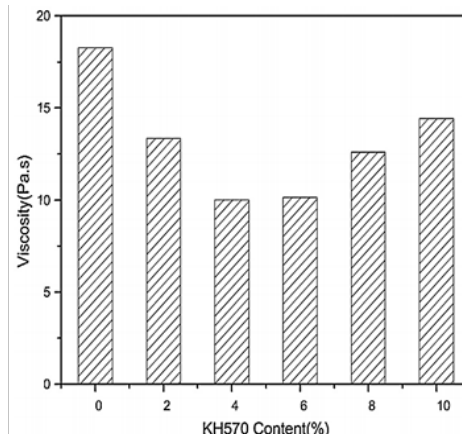
۲-۴ عامل جفت‌زنی سیلانی

چن و همکاران [۹] از یکی از رایج‌ترین عوامل جفت‌زنی سیلانی، ۳- متکریلوکسی پروپیل تری‌متوکسی سیلان (KH570)، برای واکنش بهتر وینیل استات و گروه‌های آسیلوکسی استفاده کردند، شکل ۲ ت. پایداری نگهداری چسب چوب حاوی ۶٪ عامل جفت‌زنی KH570 تا حدود ۱۵۰٪ افزایش یافت، شکل ۵.

سان و همکاران [۵] برای تهیه چسب چوب پایه نشاسته کاساوا با عملکرد بالا فرمول‌بندی هیدروژن پراکسید، اکریلامید، بوتیل اکریلات و عامل اکسایش سیلوکسان آلی، دو کومونومر نرم و سخت و عامل اتصال عرضی را پیشنهاد کردند. افزودن سیلوکسان آلی به کاهش گروه‌های هیدروکسیل، اتصال عرضی نشاسته و بهبود استحکام برشی و مقاومت در برابر آب آن منجر شد. مونومر سیلوکسان آلی و پلیمرهای آن از کشش سطحی و دمای انتقال شیشه‌ای پایین، نفوذپذیری مناسب و مقاومت بالا در برابر آب، حرارت و شرایط آب و هوایی



شکل ۶ استحکام برشی خشک و خیس بر حسب درصد وینیل تری ایزوپروپوکسی سیلان [۵]



شکل ۵ گرانروی پس از یک روز نگهداری در دمای ۲۵°C و رطوبت ۷۰٪ بر حسب درصد عامل جفت‌زنی سیلانی [۹]

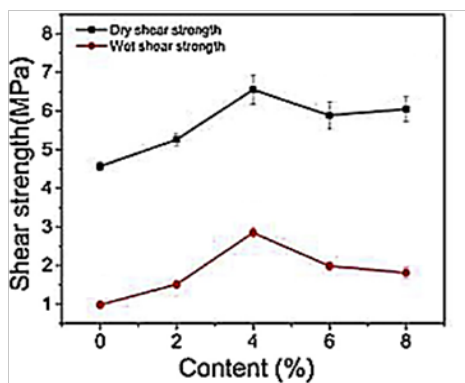
مونت‌موریلونیت استحکام برشی خیس به میزان ۹۰٪ افزایش یافت. به طور کلی، اثر نانوذرات سیلیکا بر افزایش استحکام برشی خشک و خیس در مقایسه با مونت‌موریلونیت کمتر بود.

۲-۶ کوچک مولکول‌ها

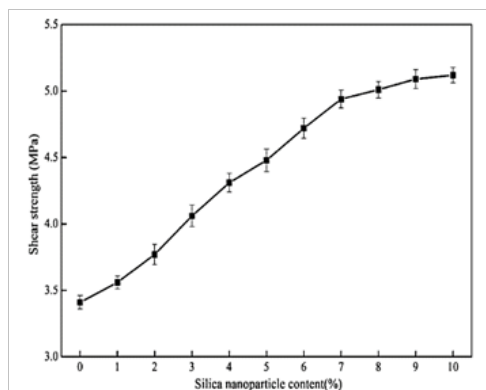
اخیراً محققان اثر سطح‌فعال‌های مختلف آبیونی و غیریونی را بر بهبود خواص چسب چوب پایه‌نشاسته آمیلوزبالا مورد ارزیابی قرار دادند [۱۳]. سطح‌فعال‌ها علاوه بر تأثیر عمده بر واکنش مونومرهای مخلوط شده

سیلیکا بیشتر افزایش داد؛ به طوری که با افزودن ۴٪ نانوذره تیتانیوم اکسید استحکام برشی حالت خیس حدود ۱۵۰٪ افزایش یافت، شکل ۸. این در حالی است که افزودن ۱۰٪ نانوذره سیلیکا موجب بهبود کمتر از دو برابری استحکام برشی حالت خیس شد [۱۰].

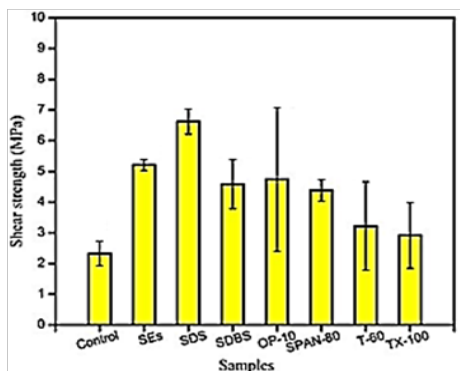
در سال ۲۰۱۵، محققان از مونت‌موریلونیت برای تهیه چسب پایه‌نشاسته استفاده کردند [۱۲]. با افزودن ۵٪ مونت‌موریلونیت استحکام برشی خشک از ۵/۶ به ۱۰/۶ مگاپاسکال افزایش و با افزودن بیشتر آن استحکام برشی خشک کاهش یافت، شکل ۹. با افزودن ۳٪



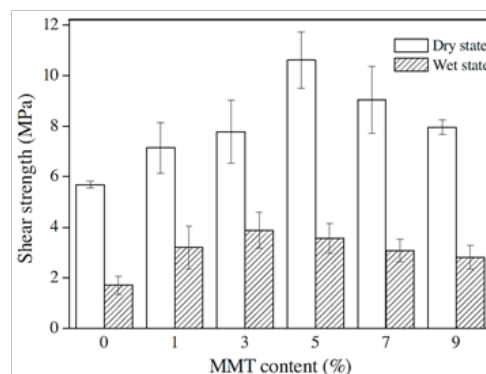
شکل ۸ استحکام برشی خشک و خیس چسب چوب پایه‌نشاسته بر حسب مقدار نانوذرات تیتانیوم اکسید [۱۱]



شکل ۷ استحکام برشی خشک چسب چوب پایه‌نشاسته بر حسب مقدار نانوذرات سیلیکا [۱۰]



شکل ۱۰ اثر سطح‌فعال‌های مختلف بر استحکام برشی [۱۳]



شکل ۹ استحکام برشی چسب پایه‌نشاسته بر حسب مقدار مونت‌موریلونیت [۱۲]

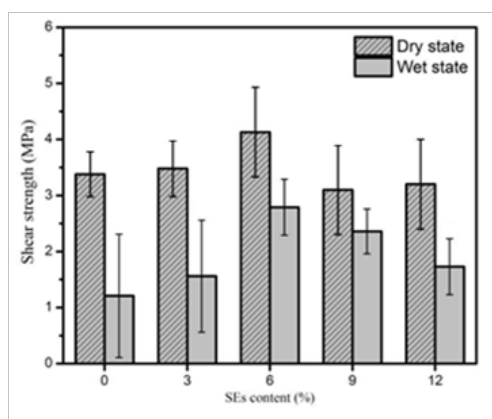
افزایش یافت. استحکام برشی خشک و خیس با افزودن ۲۵٪ روغن زیستی به ترتیب ۱۷/۵٪ و ۵۰٪ افزایش یافت، شکل ۱۲.

و ننگ و همکاران [۱۶] اثر انواع مختلف کومونومر استر اکریلیکی را بر خواص چسب چوب پایه‌نشاسته بررسی کردند. استرهای اکریلیکی شامل متیل اکریلات، اتیل اکریلات، بوتیل اکریلات، ایزوبوتیل اکریلات، ترشیو-بوتیل اکریلات، هگزیل اکریلات، اکتیل اکریلات، دودسیل اکریلات و اکتادکان اکریلات بودند. استحکام برشی خشک و خیس چسب حاوی هگزیل اکریلات به ترتیب ۱۱۰٪ و ۲۷۰٪ افزایش یافت، شکل ۱۳. با افزایش وزن مولکولی استر اکریلیکی و درجه شاخه‌ای شدن گروه متصل به

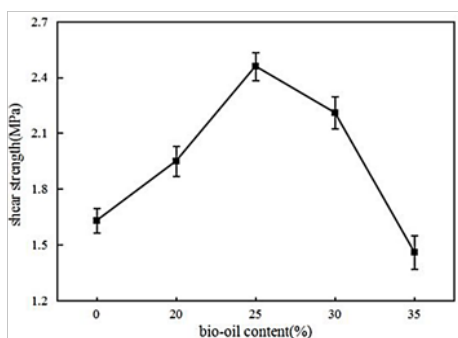
با نشاسته و وزن مولکولی و توزیع وزن مولکولی پلیمر حاصل، بر رفتار ژلینگ و بازآرایی زنجیرهای نشاسته نیز مؤثرند. استحکام برشی خشک چسب چوب حاوی سدیم دودسیل سولفات به میزان ۱۸۵٪ و پایداری نگهداری آن ۲۳۰٪ افزایش یافت، شکل ۱۰.

در سال ۲۰۱۷، گروهی از محققان به منظور تهیه چسب چوب پایه‌نشاسته آمیلوزبالا، استر اسید چرب ساکاروز را قبل از افزودن وینیل استات اضافه کردند [۱۴]. استر اسید چرب ساکاروز سطح‌فعالی متشکل از گروه‌های هیدروکسیل و زنجیرهای آلکیل چرب است. استحکام برشی خشک و خیس چسب چوب حاوی ۶٪ استر اسید چرب ساکاروز به ترتیب ۴/۱ و ۲/۸ مگاپاسکال بود، شکل ۱۱. به علاوه، پایداری نگهداری این چسب چوب حدود ۲۵٪ افزایش یافت.

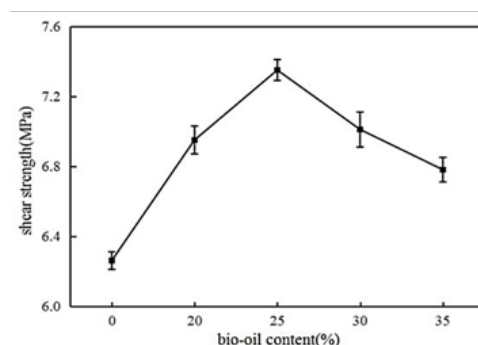
اخیراً گروهی از دانشمندان تأثیر روغن زیستی خاک‌اره کاج اروپایی را بر خواص چسب نشاسته بررسی کردند [۱۵]. روغن زیستی ضمن برخورداری از گروه‌های فنول، آلدهید، کتون و اسید نسبت به روش‌های اصلاح رایج، ارزان و تجدیدپذیر است. گروه‌های کربوکسیل و آلدهید در روغن زیستی با گروه‌های هیدروکسیل در نشاسته واکنش می‌دهند. پلی‌فنول، آلدهید و اسید موجود در روغن زیستی ضد باکتری است و مقاومت چسب را در برابر کپک بهبود می‌بخشد. مقاومت در برابر آب چسب حاوی ۲۰٪، ۲۵٪ و ۳۰٪ روغن زیستی به دلیل اتصالات عرضی و پیوندهای کووالانسی ناشی از واکنش استری شدن به ترتیب ۲/۵٪، ۱۰٪ و ۷/۵٪



شکل ۱۱ استحکام برشی خشک و خیس بر حسب مقدار استر اسید چرب ساکاروز [۱۴]



ب



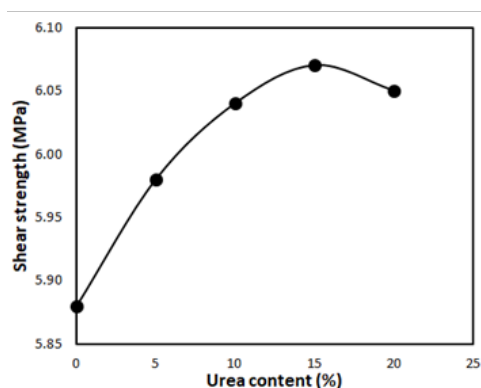
الف

شکل ۱۲ استحکام برشی (الف) خشک و (ب) خیس بر حسب درصد روغن زیستی [۱۵]

حدود ۳ به حدود ۴/۸ ژول بر گرم افزایش یافت. در حالی که نمونه حاوی ۱۰٪ اوره پس از طی ۵ چرخه سرمایش/گرمایش هیچ آنتالپی ذوبی نشان نداد و پس از ۱۰ چرخه مقدار آنتالپی ذوب آن کمتر از نصف آنتالپی ذوب نمونه فاقد اوره بود. نمونه حاوی ۱۵٪ اوره به دلیل جلوگیری از بازآرایی نشاسته حتی پس از طی ۱۰ چرخه آنتالپی ذوب نشان نداد.

۲-۷ عامل اتصال عرضی

تان و همکاران [۱۸] به بررسی خواص چسب نشاسته در حضور ایزوسیانات غیرفعال شده در دمای اتاق به عنوان عامل اتصال عرضی پرداختند، شکل ۲ ث.

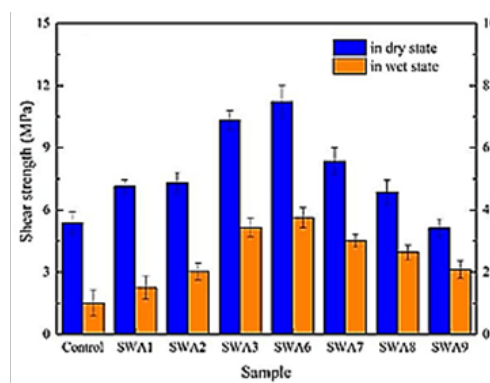


شکل ۱۴ استحکام برشی خشک بر حسب درصد اوره [۱۷]

اکسیژن الکلی در صورت پایین بودن کمینه‌دمای تشکیل فیلم (Minimum Film Formation Temperature) و قابلیت ماده در تشکیل سریع فیلم، استحکام برشی در هر دو حالت خشک و خیس افزایش می‌یابد.

در سال ۲۰۱۳، محققان از اوره به عنوان کنترل‌کننده گرانیوی چسب پایه‌نشاسته استفاده کردند [۱۷]. این ماده باعث تسهیل ژلینگ و مانع از بازآرایی نشاسته می‌شود. با افزودن ۲۰٪ وزنی اوره به چسب پایه‌نشاسته، استحکام برشی به بیش از ۲ برابر افزایش یافت، شکل ۱۴.

آنتالپی ذوب چسب چوب پایه‌نشاسته فاقد اوره با افزایش زمان نگهداری، به دلیل بازآرایی نشاسته، از

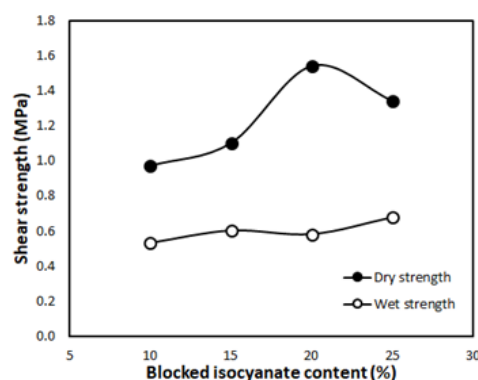


شکل ۱۳ اثر انواع مختلف استر اکریلیکی به ترتیب افزایش وزن مولکولی بر استحکام برشی خشک و خیس. SWA1 تا SWA3 و SWA6 تا SWA9 به ترتیب معرف متیل اکریلات، اتیل اکریلات، بوتیل اکریلات، هگزیل اکریلات، اکتیل اکریلات، دودسیل اکریلات و اکتادکان اکریلات هستند [۱۶].

گروه‌های هیدروکسیل برقرار می‌کند. اتصالات عرضی پلی(وینیل الکل) و مولکول نشاسته موجب افزایش هم‌چسبی، کاهش حجم آزاد سامانه و برهم‌کنش بهتر زنجیرها با سطح چوب شد. افزودن ۳٪ وزنی اسید بوریک پس از گذشت ۴ ساعت و ۴۸ ساعت از زمان خشک شدن مفصل، به ترتیب به بهبود ۷۰ درصدی و ۲۵۰ درصدی استحکام آن انجامید.

۳ نتیجه‌گیری

چسب پایه‌نشاسته، علیرغم کاربرد برای استفاده صنعتی نیازمند بهبود خواص است. محققان از اصلاحات شیمیایی و فیزیکی به منظور بهبود استحکام برشی در هر دو حالت خشک و خیس چسب و پایداری نگهداری آن استفاده کردند. اکسایش، استری کردن، پیوند زنی انواع مونومر و عامل جفت‌زنی سیلانی و افزودن عامل اتصال عرضی در زمره روش‌های اصلاح شیمیایی و افزودن نانوذرات و سطح فعال‌های غیر واکنشی در دسته شیوه‌های اصلاح فیزیکی چسب پایه‌نشاسته قرار می‌گیرند.



شکل ۱۵ استحکام برشی خشک و خیس بر حسب مقدار ایزوسیانات غیرفعال‌شده در دمای اتاق [۱۸]

بیشترین مقدار استحکام برشی خشک و خیس به ترتیب در نسبت وزنی ۲۰ به ۱۰۰ و ۲۵ به ۱۰۰ ایزوسیانات به نشاسته حاصل شد، شکل ۱۵. اخیراً محققان از اسید بوریک به منظور ایجاد اتصال عرضی در مخلوط نشاسته/ پلی(وینیل الکل) استفاده کردند [۱۹]. اسید بوریک برهم‌کنش قوی بین

مراجع

1. Gadhave R., Mahanwar P., Gadekar P., Starch-Based Adhesives for Wood/Wood Composite Bonding: Review, *Polymer Chemistry*, 7, 19-32, **2017**.
2. Zhang Y., Ding L., Gu J., Tan H., Zhu L., Preparation and Properties of a Starch-Based Wood Adhesive with High Bonding Strength and Water Resistance, *Carbohydrate Polymers*, 115, 32-37, **2015**.
3. Sun Y., Gu J., Tan H., Zhang Y., Huo P., Physicochemical Properties of Starch Adhesives Enhanced by Esterification Modification with Dodecyl Succinic Anhydride, *International Journal of Biological Macromolecules*, 112, 1257-1263, **2018**.
4. Qu B., Li H., Niu Y., Graft Copolymerization of Poly(vinyl acetate) onto Starch Using KMnO₄-H₂SO₄ redox system, *Journal of Polymer Engineering*, 33, 521-526, **2013**.
5. Sun J., Li L., Cheng H., Huang W., Preparation, Characterization and Properties of an Organic Siloxane Modified Cassava Starch-Based Wood Adhesive, *The Journal of Adhesion*, 94, 278-293, **2018**.
6. Qiao Z., Gu J., Lv S., Cao J., Tan H., Zhang Y., Preparation and Properties of Isocyanate Prepolymer/Corn Starch Adhesive, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 29, 1368-1381, **2015**.
7. Wang Z., Li Z., Gu Z., Hong Y., Cheng L., Preparation, Characterization and Properties of Starch-Based Wood Adhesive, *Carbohydrate Polymers*, 88, 699-706, **2012**.
8. Zhang S., Zhou L., Gao Q., Guo X., Chen L., Han C., Li J., Preparation and Performance of Bio-adhesive Based on Acorn Starch Graft Glycidyl Methacrylate, *Mechanics and Materials*, 121-126, 293-296, **2012**.
9. Chen L., Wang Y., Din Z., Fei P., Jin W., Xiong H., Wang Z., Enhancing the Performance of Starch-Based Wood Adhesive by Silane Coupling Agent (KH570), *International Journal of Biological Macromolecules*, 104, 137-144, **2017**.
10. Wang Z., Gu Z., Hong Y., Cheng L., Li Z., Bonding Strength and Water Resistance of Starch-Based Wood Adhesive Improved by Silica Nanoparticles, *Carbohydrate Polymers*, 86, 72-76, **2011**.
11. Chen L., Xiong Z., Xiong H., Wang Z., Din Z., Nawaz A., Pengkai W., Chun H., Effects of Nano-TiO₂ on Bonding Performance, Structure Stability and Film-forming Properties of Starch-g-VAc Based Wood Adhesive, *Carbohydrate Polymers*, 200, 477-476, **2018**.
12. Li Z., Wang J., Li C., Gu Z., Cheng L., Hong Y., Effects of Montmorillonite Addition on the Performance of Starch-Based Wood Adhesive, *Carbohydrate Polymers*, 115, 394-400, **2015**.
13. Din Z., Xiong H., Wang Z., Chen L., Ullah I., Fei P., Ahmad N., Effects of Different Emulsifiers on the Bonding Performance, Freeze-Thaw Stability and Retrogradation Behavior of the Resulting High Amylose Starch-Based Wood Adhesive, *Colloids and Surfaces A*, 538, 192-201, **2018**.
14. Din Z., Xiong H., Wang Z., Fei P., Ullah I., Javaid A., Wang Y., Jin W., Chen L., Effects of Sucrose Fatty Acid Esters on the Stability and Bonding Performance of High Amylose Starch-Based Wood Adhesive, *International Journal of Biological Macromolecules*, 104, 846-853, **2017**.
15. Xing J., Li T., Yu Y., Chen C., Chang J., Development and Characterization of a New Bio-Adhesive for Wood Using Cassava Starch and Bio-Oil, *The Journal of Adhesion*, 87, 91-97, **2018**.
16. Wang Z., Hua Z., Huang J., Ge Z., Guo J., Feng X., Xu Q., Improvement of the Bonding Properties of Cassava Starch-Based Wood Adhesives by Using Different Types of Acrylic Ester, *International Journal of Biological Macromolecules*, 126, 603-611, **2019**.
17. Wang Z., Gu Z., Li Z., Hong Y., Cheng L., Effects of Urea on Freeze-Thaw Stability of Starch-Based Wood Adhesive, *Carbohydrate Polymer*, 95, 397-403, **2013**.
18. Tan H., Zhang Y., Weng X., Preparation of the Plywood Using Starch-Based Adhesives Modified with Blocked Isocyanates, *Procedia Engineering*, 15, 1171-1175, **2011**.
19. Gadhave R., Kasbe P., Mahanwar P., Gadekar P., To Study the Effect of Boric Acid Modification on Starch-Polyvinyl Alcohol Blend Wood Adhesive, *Journal of the India Academy of Wood Science*, 15, 190-198, **2018**.