

بررسی تغییرات ساختاری و خواص حرارتی لیگنین‌های کرافت و سودای اصلاح شده با گلی اکسال

- ❖ **حامد یونسی کردخیلی؛** استادیار گروه مهندسی علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران
- ❖ **سعید کاظمی نجفی؛** استاد گروه چوب و کاغذ دانشگاه تربیت مدرس، نور، ایران
- ❖ **ربیع بهروز*؛** دانشیار گروه چوب و کاغذ دانشگاه تربیت مدرس، نور، ایران
- ❖ **آنتونیو پیزی؛** استاد گروه شیمی صنعتی، دانشگاه نانسی، اپینال، فرانسه

چکیده

یکی از راه‌کارهای مهم افزایش گستره کاربرد لیگنین افزایش گروه‌های عاملی فعال در ساختار آن یا به اصطلاح پلاستیزه کردن لیگنین است. هدف این تحقیق بررسی تغییرات ساختاری و تغییرات دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) لیگنین‌های کرافت و سودای باگاس پس از اصلاح آن‌ها با دی‌آلدئیدی تبخیرنشده به نام گلی اکسال بود. لیکور سیاه کرافت و سودای باگاس مورد نیاز به ترتیب از شرکت چوب و کاغذ ایران (چوکا) و شرکت کاغذسازی پارس تهیه شد و سپس لیگنین مورد نیاز با روش اسیدی از لیکورهای تهیه شده استخراج شد. در نهایت تغییرات ساختاری و گرمایی لیگنین‌های اصلاح شده با گلی اکسال در مقایسه با لیگنین خام، با استفاده از آنالیز طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) و آنالیز گرماسنجی تفاضلی (DSC)، بررسی شد. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد گلی اکسال کردن لیگنین، علاوه بر افزایش گروه‌های عاملی فعال (هیدروکسیل و کربونیل) در ساختار لیگنین، موجب تغییراتی در ساختار لیگنین می‌شود. همچنین آنالیز DSC نشان داد دمای انتقال شیشه‌ای لیگنین‌های مورد مطالعه بعد از گلی اکسال شدن کاهش می‌یابد. به‌طور کلی نتایج آزمون‌های FTIR و DSC نشان داد لیگنین سودای باگاس در مقایسه با لیگنین کرافت بهتر گلی اکسال می‌شود و T_g کمتری دارد.

واژگان کلیدی: آنالیز حرارتی تفاضلی، دمای انتقال شیشه‌ای، طیف‌سنجی مادون قرمز، گلی اکسال، لیگنین.

مقدمه

لیکور سیاه کارخانه‌های خمیر و کاغذ مهم‌ترین منبع لیگنین به‌شمار می‌آیند؛ به‌طوری‌که سالیانه حدود ۵۰ میلیون تن لیگنین در کارخانجات خمیر و کاغذ دنیا تولید می‌شود [۱]. با وجود این، بیش از ۹۸ درصد لیکور سیاه تولیدشده در صنایع خمیر و کاغذ به مصرف سوخت می‌رسد و فقط ۲ درصد از کل لیکور سیاه حاوی لیگنین در تولیدات دیگر، مانند مواد شیمیایی، به‌کار می‌رود [۲، ۳]. ارزش اقتصادی تبدیل هر کیلوگرم لیکور به سوخت ۰/۱۸ دلار است؛ درحالی‌که ارزش اقتصادی تبدیل آن به مواد شیمیایی ۱/۰۸ دلار در هر کیلوگرم است [۴]. از آنجا که امروزه در زمینه بیوریفاینری (پالایش زیستی) استفاده حداکثر از چوب و مواد لیگنوسلولزی مطرح است، پیدا کردن کاربرد جدید با ارزش اقتصادی بیشتر برای لیگنین حاصل از لیکور سیاه کارخانه‌های خمیر و کاغذ مورد توجه محققان مختلف قرار گرفته است. تا کنون کاربردهای مختلفی برای لیگنین پیشنهاد شده است که از آن‌ها می‌توان به استفاده از آن به‌منزله سازگارکننده در چند سازه چوب-پلاستیک، تهیه سوخت، تولید بیوکامپوزیت‌ها، و چسب اشاره کرد [۳، ۵، ۶، ۷، ۸]. لیگنین موجود در لیکور سیاه حاصل از فرایند خمیرسازی سودا و کرافت، به‌واسطه هیدرولیز قلیایی و گسستن پیوندهای آریل اتر در جریان لیگنین‌زدایی، وزن ملکولی کمتر و مقادیر بیشتر گروه‌های عاملی فعال، مانند گروه‌های هیدروکسیل فنلی و آلیفاتیک، نسبت به ماده اولیه لیگنوسلولزی دارند. بنابراین دارای پتانسیل واکنش‌گری بیشترند [۸]. به‌علاوه تا کنون تحقیقات

زیادی به‌منظور افزایش بیشتر واکنش‌گری لیگنین‌های صنعتی از طریق ایجاد مواضع واکنشی فعال به کمک اصلاح شیمیایی صورت گرفته است [۹]. به‌منظور ایجاد مواضع واکنشی فعال در ساختار لیگنین از روش‌های مختلفی مانند اپوکسیداسیون ($\text{NaOH} + \text{NaH}_2\text{PO}_4$)، متوکسیل‌زدایی (حذف گروه‌های OCH_3 از ملکول لیگنین)، هیدرولیز قلیایی (به‌وسیله NaOH)، احیا (به‌وسیله NaBH_4O)، اکسایش (H_2O_2)، متیلول‌دار کردن (افزودن گروه هیدروکسی متیل ($-\text{CH}_2\text{OH}$) به ملکول لیگنین)، و فنول‌دار کردن (افزایش گروه‌های هیدروکسیل فنولی به ساختار لیگنین) استفاده می‌شود. بین روش‌های استفاده‌شده، روش متیلول‌دار کردن^۱ نتایج بهتری داشته است [۱۰]. در اکثر موارد برای متیلول‌دار کردن لیگنین از فرمالدئید استفاده می‌شود که سمیت زیاد و پتانسیل تبخیرپذیری بالایی دارد. بنابراین، پیدا کردن ماده جدید برای متیلولاسیون لیگنین، که سمیت و تبخیرپذیری کمتری داشته باشد، مورد توجه محققان مختلف قرار گرفته است.

گلی‌اکسال^۲ یک آلدئید زردرنگ است [۹] که نسبت به فرمالدئید سمیت و تبخیرپذیری بسیار کمتری دارد و می‌تواند با افزودن گروه‌های عاملی فعال به لیگنین نقشی مهم در افزایش واکنش‌گری آن داشته باشد [۱۰، ۱۱]. نتایج تحقیقات گذشته نشان می‌دهد گلی‌اکساله کردن لیگنین نقش مهمی در افزایش واکنش‌پذیری و افزایش پایداری حرارتی لیگنین کرافت سوزنی‌برگان دارد [۶]. از آنجا که لیگنین یک پلیمر هتروژن است و اندازه ملکول،

1. Methylolation
2. Glyoxal

گلی‌اکسال کردن لیگنین: گلی‌اکسال کردن لیگنین

مطابق روش المنصوری و همکاران انجام شد [۶]. برای این کار، ابتدا پودر لیگنین با آب مخلوط و سپس محلول هیدروکسید سدیم با غلظت ۳۰ درصد به مخلوط اضافه شد تا لیگنین کاملاً حل شود. محلول تهیه‌شده از لیگنین به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد هم زده شد. سپس گلی‌اکسال به آرامی و دوره‌ای به محلول لیگنین اضافه شد و محلول حاصل به مدت ۱۰ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد هم زده شد. در انتها، محلول تهیه‌شده فیلتر، شست‌وشو، و خشک شد.

بررسی تغییرات ساختاری لیگنین: از دستگاه

FTIR مدل Shimadzo FT-IR 8400S به‌منظور مقایسه ساختارهای لیگنین اصلاح‌شده و لیگنین خام استفاده شد. ۳ میلی‌گرم پودر لیگنین با ۳۰۰ میلی‌گرم پودر KBr به‌صورت فیزیکی با هم مخلوط و سپس با استفاده از پرس تبدیل به قرص شد. محدوده طیف‌سنجی این آنالیز ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ cm^{-1} با وضوح 2cm^{-1} بود.

به‌منظور بررسی دقیق‌تر طیف‌های FTIR حاصله، شاخص گلی‌اکسال‌شدن لیگنین با استفاده از روش المنصوری و همکاران [۹] و مطابق روابط ۱ تا ۳ زیر تعیین شد:

$$(1) = \text{میانگین میزان کل گروه‌های هیدروکسیل}$$

$$T_{1510} / (T_{3430}, T_{1364}, T_{1328}, T_{1212})$$

(۲)

$$= \text{میانگین میزان گروه‌های هیدروکسیل فنلی (آروماتیک)}$$

$$T_{1510} / (T_{1364}, T_{1328})$$

(۳)

[۱]. (میزان هیدروکسیل آروماتیک/میزان کل

گروه‌های عاملی، ترکیب شیمیایی، و اتصالات عرضی آن‌ها در گونه‌های مختلف چوبی و غیر چوبی متفاوت است، ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آن بسته به منبع لیگنین و روش تهیه خمیر و کاغذ متفاوت است. تاکنون گزارش‌های متعددی درباره تأثیر گلی‌اکسال‌شدن روی ویژگی‌های مختلف لیگنین سوزنی‌برگان حاصل از فرایند خمیرسازی سولفیت و کرافت ارائه شده است. اما گزارشی درباره تأثیر این دی‌آلدئید بر تغییرات ساختاری و حرارتی لیگنین حاصل از خمیرسازی سودای باگاس و کرافت پهن‌برگان مشاهده نشده است. بنابراین، هدف این تحقیق بررسی تغییرات ساختاری و تغییرات نقطه نرم‌شدگی لیگنین‌های کرافت پهن‌برگان (مستخرج از لیکور سیاه کارخانه چوب و کاغذ ایران (چوکا)) و سودای باگاس (مستخرج از لیکور سیاه شرکت کاغذسازی پارس) پس از اصلاح با گلی‌اکسال با استفاده از طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز^۱ و آنالیز گرماسنجی تفاضلی^۲ است.

مواد و روش‌ها

لیکور سیاه: لیکور سیاه حاصل از پخت سودای باگاس و کرافت مخلوط پهن‌برگان به ترتیب از شرکت کاغذسازی پارس واقع در هفت‌تپه اهواز و کارخانه چوب و کاغذ ایران (چوکا) تهیه شد.

لیگنین: لیگنین مطابق روش Lin و همکاران با

استفاده از اسیدی‌کردن (تا pH=2) لیکور سیاه با اسید سولفوریک استخراج شد. لیگنین استخراج‌شده با آب مقطر به طور کامل شست‌وشو و به‌وسیله دستگاه آسیاب کاملاً پودر شد [۱۲].

1. FTIR
2. DSC

ترتیب در شکل‌های ۱ و ۲ می‌آید. همان‌طور که مشاهده می‌شود طیف هر دو نمونه لیگنین بعد از گلی‌اکساله‌شدن الگوی عمومی تقریباً یکسان است. شکل‌های ۱ و ۲ نشان می‌دهند ساختار لیگنین‌های مطالعه‌شده، پس از گلی‌اکساله‌کردن، تغییر زیادی نمی‌کند و فقط از شدت بعضی پیک‌ها کاسته و بر شدت برخی پیک‌ها افزوده می‌شود.

نتایج آزمون FTIR لیگنین‌های بررسی شده نشان می‌دهد در لیگنین گلی‌اکساله‌شده سودا و کرافت شدت پیک در طول موج $3430-3400\text{ cm}^{-1}$ ، که مربوط به گروه‌های هیدروکسیل لیگنین است (جدول ۱)، تا حدی افزایش می‌یابد.

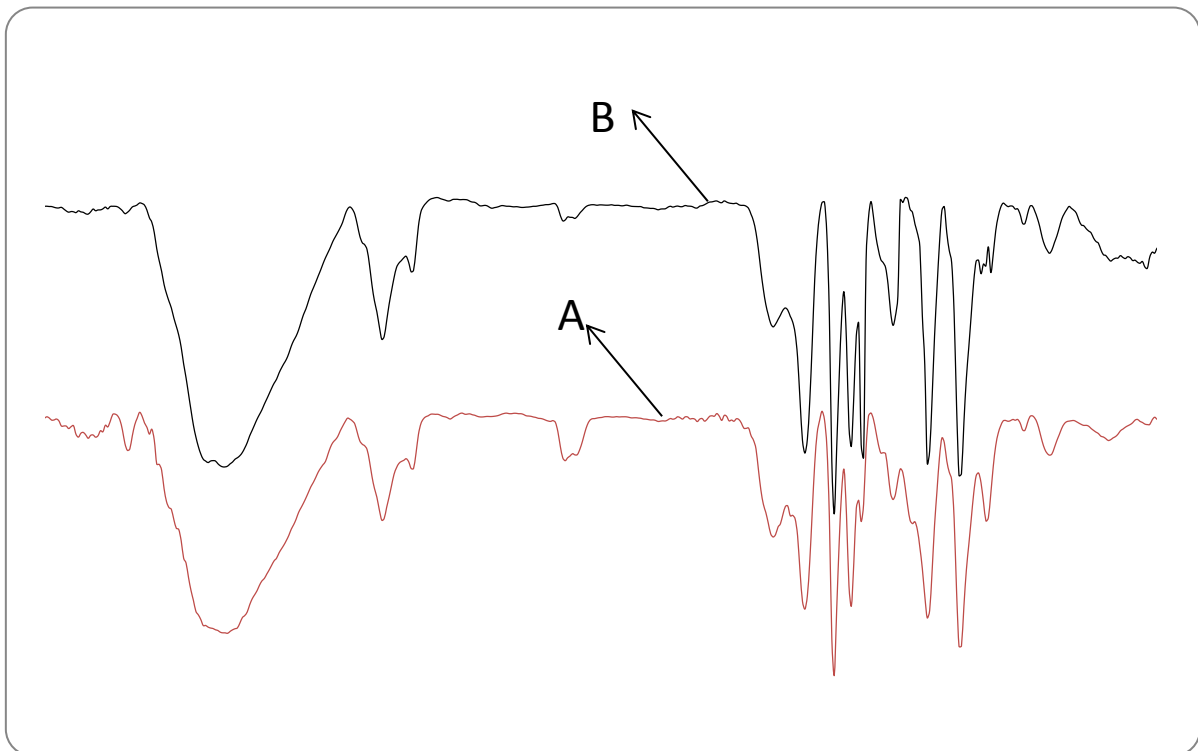
هیدروکسیل) = میزان هیدروکسیل آروماتیک/میزان هیدروکسیل آلیفاتیک = شاخص گلی‌اکساله‌شدن

بررسی تغییرات خواص حرارتی لیگنین: از

دستگاه DSC مدل NETZSCH DSC 200 F3 برای تعیین دمای انتقال شیشه‌ای لیگنین‌های استخراج‌شده استفاده شد. آنالیز DSC با نرخ حرارت‌دهی $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ در اتمسفر نیتروژن و در محدوده دمایی ۲۰ تا ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد. دمای انتقال شیشه‌ای از تغییر در شیب نمودار آنالیز DSC منتج می‌شود.

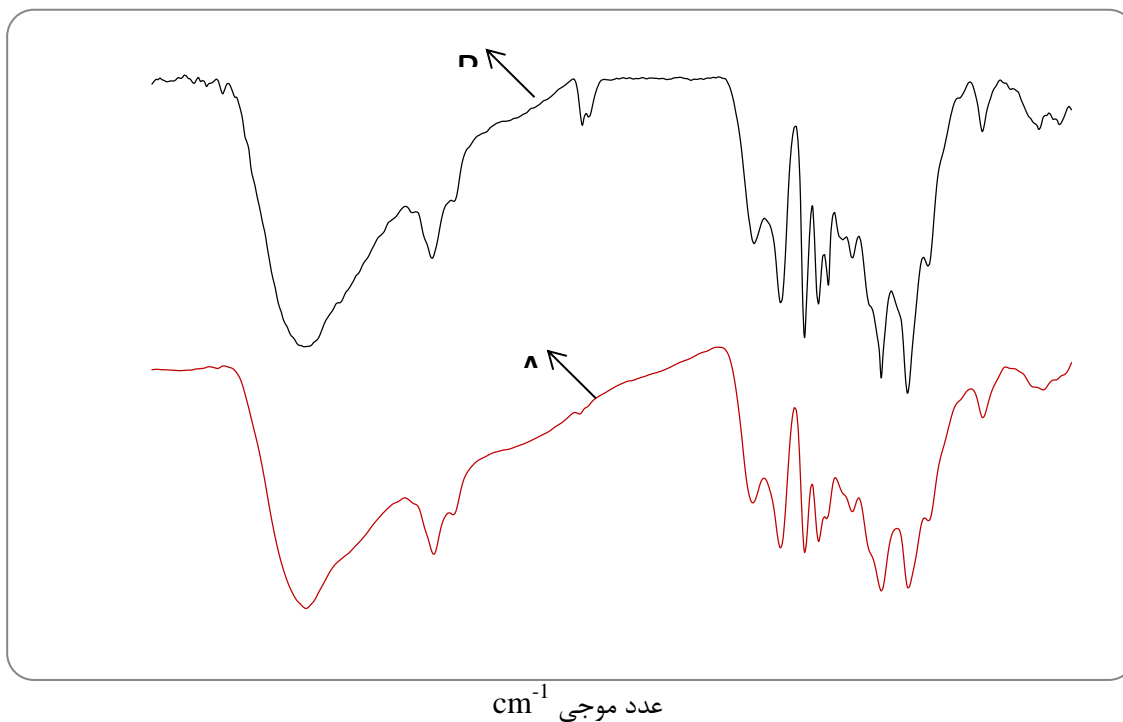
نتایج و بحث

تغییرات ساختاری لیگنین‌های کرافت پهن‌برگ و سودای باگاس قبل و بعد از واکنش با گلی‌اکسال به



عدد موجی cm^{-1}

شکل ۱. طیف FTIR لیگنین کرافت (A قبل از اصلاح و B بعد از اصلاح با گلی‌اکسال)



شکل ۲. طیف FTIR لیگنین سودای باگاس (A قبل از اصلاح و B بعد از اصلاح با گلی‌اکسال)

جدول ۱. جدول FTIR لیگنین [۱۷]

محل جذب cm^{-1}	نوع پیوند
۳۱۰۰-۳۵۰۰	OH الکلی و فنولی
۳۸۴۸-۲۹۳۵	C-H گروه متوکسیل و گروه‌های متیل و متیلنی زنجیره‌های جانبی
۱۷۱۰-۱۷۱۵	C=O در موقعیت β و همچنین COOH
۱۶۵۵	C=O در α و δ
۱۴۶۱	C-H گروه متیلنی
۱۴۲۵-۱۶۰۵	حلقه آروماتیک
۱۳۳۰-۱۳۴۰	ارتعاش OH فنلی سیرینجیل و C-O
۱۲۲۰-۱۲۷۲	ارتعاش OH فنلی گوایاسیل و C-O
۱۱۵۰	C-H در گوایاسیل
۱۱۲۵	C-H در سیرینجیل
۱۰۸۵	C-O در الکل‌های ثانویه و اترهای الیفاتیکی
۱۰۳۵-۱۱۳۰	C-H در حلقه آروماتیک و C-O در الکل نوع دوم
۷۸۰-۹۴۵	C-H متصل به حلقه

افزایش میزان گروه‌های هیدروکسیل می‌تواند موجب افزایش فعالیت حلقه و در نهایت موجب افزایش واکنش‌گری ملکول لیگنین شود. نتایج آنالیز FTIR نشان می‌دهد میزان عبور در طول موج cm^{-1} 1700 ، که مربوط به گروه‌های کربونیل (C=O) است، بعد از گلی‌اکساله‌شدن لیگنین افزایش می‌یابد. این افزایش حاصل واکنش گلی‌اکسال به‌منزله یک دی‌آلدئید با ملکول لیگنین است که واکنش گلی‌اکساله‌شدن لیگنین را تأیید می‌کند. شکل‌های ۱ و ۲ نشان می‌دهند شدت پیک در باند $1211 cm^{-1}$ در لیگنین کرافت و $1220 cm^{-1}$ در لیگنین سودای باگاس، که مربوط به گروه‌های C-O الکی است، افزایش می‌یابد.

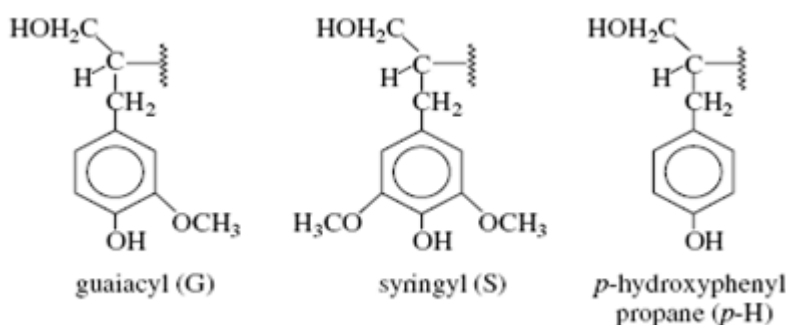
نتایج حاصل از محاسبه میزان نسبی گروه‌های هیدروکسیل و شاخص گلی‌اکساله‌شدن لیگنین، که با استفاده از روابط ۱ تا ۳ حاصل شدند، در جدول ۲ می‌آید.

همان‌طور که در جدول ۲ مشاهده می‌شود، میزان کل گروه‌های هیدروکسیل و شاخص گلی‌اکسال‌شدن لیگنین بعد از واکنش با گلی‌اکسال افزایش می‌یابد؛ درحالی‌که میزان گروه هیدروکسیل فنولی تغییر چندانی پیدا نمی‌کند. المنصوری و همکاران نشان

دادند با افزایش زمان گلی‌اکسال‌کردن (بیشتر از ۱۰ ساعت) میزان گروه‌های هیدروکسیل آروماتیک اندکی کاهش می‌یابد که دلیل احتمالی آن واکنش‌های ثانویه متراکم‌شدن لیگنین است [۹]. با گلی‌اکسال‌کردن لیگنین میزان گروه‌های هیدروکسیل آلیفاتیک به‌طور قابل ملاحظه‌ای (بیش از دو برابر) افزایش می‌یابد. از کاربردهای رو به توسعه لیگنین استفاده از آن‌ها در ساختار چسب‌های سنتزی و در ساخت کامپوزیت‌های چوب-پلاستیک است؛ در صورتی که لیگنین به‌منزله جزئی از چسب‌های سنتزی به‌کار روند، هر اندازه که گروه‌های هیدروکسیل آلیفاتیکی بیشتری داشته باشد واکنش آن با چسب بهتر و بیشتر صورت می‌گیرد. همچنین در صورتی که لیگنین به‌منزله سازگارکننده در کامپوزیت چوب-پلاستیک استفاده شود، به دلیل فعال‌شدن جایگاه‌های واکنش ملکول لیگنین بعد از متیلول‌دارشدن با گلی‌اکسال و افزایش گروه‌های هیدروکسیل آلیفاتیک، احتمالاً واکنش آن با بخش غیر قطبی (پلیمر) و قطبی (چوب) نیز بهتر صورت می‌گیرد و بدین ترتیب لیگنین می‌تواند جایگزینی برای سازگارکننده‌های شیمیایی متداول، مانند مالئیک‌ها، شود.

جدول ۲. درصد نسبی گروه‌های عاملی و شاخص گلی‌اکسال‌شدن لیگنین

نوع لیگنین	هیدروکسیل آروماتیک	میزان کل هیدروکسیل	شاخص گلی‌اکساله‌شدن
کرافت	۰٫۳۶	۱٫۱۲	۲٫۱۲
کرافت گلی‌اکسال‌شده	۰٫۳۸	۱٫۴۱	۲٫۷
سودای باگاس	۰٫۳۷	۱٫۲۲	۲٫۲۹
سودای باگاس گلی‌اکسال‌شده	۰٫۴	۱٫۶۵	۳٫۱۲



شکل ۳. انواع ساختارهای لیگنین موجود در گیاهان [۱۸]

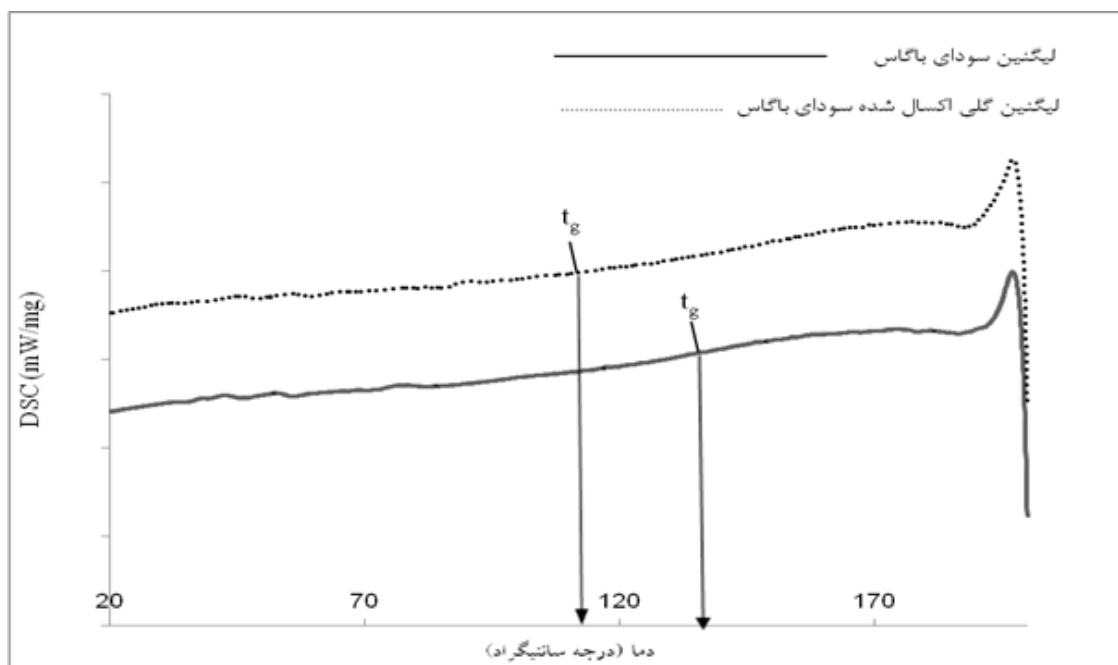
است؛ درحالی‌که برای لیگنین کرافت این مقدار حدود ۰٫۳ است. آن‌ها همچنین گزارش کردند لیگنین سودای باگاس به اندازه‌ای واکنش‌پذیر است که با استفاده از آن همراه رزرسینول می‌توان چسب‌هایی را تولید کرد که پلیمرزاسیون آن‌ها در دمای محیط هم امکان‌پذیر است [۱۴].

لیگنین یک ملکول ترموپلاستیک آمورف است و مانند سایر پلیمرهای آمورف دمای انتقال شیشه‌ای (t_g) دارد. شکل‌های ۴ و ۵ به ترتیب تغییرات دمای انتقال شیشه‌ای لیگنین‌های سودا و کرافت را قبل و بعد از واکنش با گلی‌اکسال نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود با گلی‌اکسال‌کردن لیگنین‌های سودا و کرافت دمای انتقال شیشه‌ای آن‌ها کاهش می‌یابد که دلیل آن احتمالاً کاهش وزن ملکولی لیگنین در اثر شکست اتصالات بین واحدهای فنیل پروپان و کاهش سفتی پلیمر لیگنین است که از افزایش گروه‌های آلدهیدی به ملکول لیگنین حاصل می‌شود [۹]. همچنین افزایش گروه‌های ناپایدار کربونیل در لیگنین‌های گلی‌اکسال‌شده نیز در کاهش دمای انتقال شیشه‌ای آن‌ها مؤثر است. نتایج آنالیز DSC نشان داد لیگنین

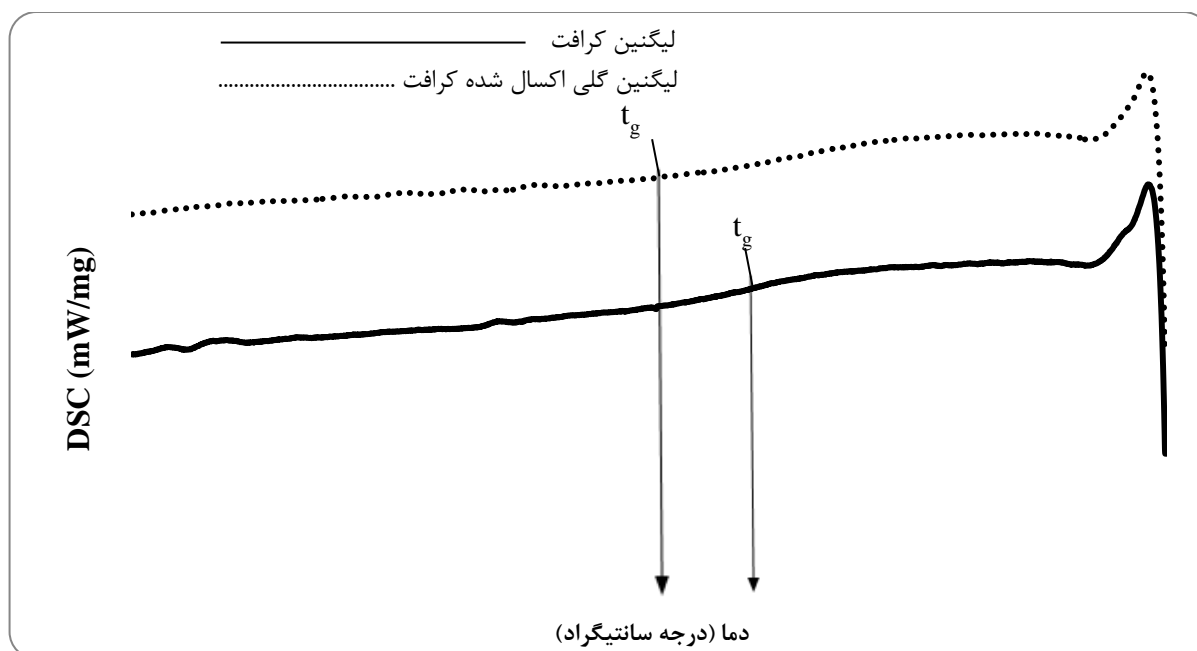
مقایسه شکل‌های ۱ و ۲ و نتایج گزارش‌شده در جدول ۲ نشان می‌دهد میزان گلی‌اکسال‌شدن لیگنین سودای باگاس بیشتر از لیگنین کرافت است. با توجه به اینکه لیگنین گیاه غیر چوبی باگاس از نوع پاراهیدروکسی فنیل و لیگنین پهن‌برگان از نوع گوایاسیل و سیرینجیل است (شکل ۳)، میزان بیشتری از کربن‌های شماره ۳ و ۵ در لیگنین باگاس قابل دسترسی است و به همین دلیل از نظر تئوری این لیگنین باید واکنش‌پذیری بهتری برای گلی‌اکسال‌شدن داشته باشد. هرچند در مورد لیگنین کرافت متوکسیل‌زدایی در pH حدود ۱۲ و تحت تأثیر دما و فشار صورت می‌گیرد که منجر به قابل دسترس شدن مکان‌های ۳ و ۵ روی حلقه می‌شود، میزان آن در مقایسه با لیگنین سودای باگاس کمتر است.

گروه‌های هیدروکسیل فنلی، گروه‌های هیدروکسیل آلیفاتیک، کربن‌های شماره ۳ و ۵ ملکول لیگنین، و ساختارهایی که می‌توانند ترکیبات واسطه‌ای کینون متاید را تشکیل دهند گروه‌های عاملی مهم لیگنین‌اند که پتانسیل واکنش‌پذیری بالایی دارند [۱۳]. وندر کلاشورست و همکاران گزارش کردند که جایگاه واکنش‌پذیر در لیگنین سودای باگاس حدود ۰٫۷ به‌ازای یک واحد فنیل پروپان (C₉)

واکنش‌نداده کرافت t_g کمتری (۱۳۰) درجه سانتی‌گراد) در مقایسه با لیگنین سودای باگاس (۱۳۸) بیشتر اتصالات در فرایند خمیرسازی کرافت است.



شکل ۴. آنالیز DSC لیگنین حاصل از خمیرسازی سودای باگاس قبل و بعد از واکنش با گلی‌اکسال



شکل ۵. آنالیز DSC لیگنین حاصل از خمیرسازی کرافت قبل و بعد از واکنش با گلی‌اکسال

مهمی در بالابودن نقطه انتقال شیشه‌ای آن ایفا می‌کند [۱۶].

نتیجه‌گیری

در این تحقیق تغییرات ساختاری و تغییرات دمایی انتقال شیشه‌ای لیگنین‌های سودای باگاس و کرافت پس از واکنش با گلی‌اکسال بررسی شد. نتایج آنالیزهای FTIR و DSC نشان داد لیگنین پس از واکنش با گلی‌اکسال دچار تغییرات ساختاری و حرارتی می‌شود. گلی‌اکسال‌کردن باعث افزایش میزان گروه‌های هیدروکسیل و کربونیل در ملکول لیگنین می‌شود. همچنین نتایج آنالیز DSC نشان داد دمایی انتقال شیشه‌ای لیگنین پس از گلی‌اکسال‌شدن کاهش می‌یابد. در مقایسه با لیگنین کرافت، لیگنین سودا پس از واکنش با گلی‌اکسال بیشتر گلی‌اکساله می‌شود و دمایی انتقال شیشه‌ای آن نیز کاهش بیشتری می‌یابد.

از آنجا که لیگنین سودای باگاس در مقایسه با لیگنین کرافت بیشتر گلی‌اکساله می‌شود (مطابق جدول ۲)، سفتی پلیمر بیشتر کاهش می‌یابد و دمایی انتقال شیشه‌ای لیگنین گلی‌اکسال‌شده سودای باگاس نسبت به لیگنین گلی‌اکسال‌شده کرافت کاهش بیشتری نشان می‌دهد. به‌طور کلی دمایی انتقال شیشه‌ای لیگنین تحت تأثیر عوامل مختلفی است؛ مانند حضور آب و حلال، وزن ملکولی، سابقه تخریب حرارتی، و میزان اتصال عرضی [۱۵]. در دماهای کمتر از T_g ، لیگنین مانند شیشه سفت و شکننده و بالاتر از آن دما پلیمر لیگنین لاستیکی و نرم است. در مقایسه با اکثر پلیمرهای مصنوعی، لیگنین دارای T_g بیشتری است که علت آن احتمالاً پیوندهای هیدروژنی زیادی است که به سبب حضور گروه‌های هیدروکسیل فنولی در ملکول لیگنین وجود دارد. همچنین حضور حلقه آروماتیکی در لیگنین نقش

References

- [1]. Wang, Z., Bo, N., Liu, Y., Yang, G., Liu, Y., and Zhao, Y. (2013). Preparation of lignin-based anion exchangers and their utilization for nitrate removal. *Bioresources*, 8(3): 3505-3517.
- [2]. Vishtal, A. and Kraslawski, A. (2008). Challenges in industrial applications of technical lignins. *Bioresources*, 6 (3): 3547-3568.
- [3]. Younesi Kordkheili, H., Behrooz, R., and Kazemi Najafi, S. (2010). Using Kraft lignin by solvent method mixing in wood plastic composites. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 30 (3): 69-76.
- [4]. Saeed, M. B. and Zhan, M. S. (2007). Adhesive strength of nano-size particles filled thermoplastic polyamides. Part I: multi-walled carbon nano-tubes-polyamide composites film. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 27: 306-318.
- [5]. El Mansouri, N. E., Yuan, Q., and Huang, F. (2011). Synthesis and characterization of Kraft lignin-based epoxy resins. *Bioresources*, 6(3): 2492-2503.
- [6]. El Mansouri, N. E., Pizzi, A., and Salvado, J. (2007). Lignin-based polycondensation resins for wood adhesives. *Journal of Applied Polymer Science*, 103: 1690-1699.
- [7]. Kleinert, M., Gasson, J. R., Eide, R., Hilmen, A. M., and Barth, T. (2009). Developing solvolytic conversation of lignin to liquid fuel components: optimization of quality and process factors. *Cellulose Chemistry and Technology*, 45(1-2): 3-12.
- [8]. Behrooz, R., Younesi Kordkheili, H., and Kazemi Najafi, S. (2009). Using Kraft lignin as a compatibilizer in wood plastic composites. *Iranian Journal of Wood and Paper Science Researches*, 26(3), 454-465.
- [9]. El Mansouri, N. E., Yuan, Q., and Huang, F. (2011). Study of chemical modification of alkaline lignin by the glyoxalation reaction. *Bioresources*, 6(4): 4523-4536.
- [10]. Hu, L., Pan, H., and Zhou, Y. Z. M. (2011). Methods to improve lignin reactivity as phenol substitute and as replacement for other phenolic compounds: A brief review. *Bioresources*, 6(3): 3515-3525.
- [11]. Lei, H., Pizzi, A., and Du, G. (2008). Environmentally friendly mixed tannin/lignin wood resins. *Journal of Applied Polymer Science*, 107, 203-209.
- [12]. Lin, Y. S. and Dence, C. V. (1992). *Methods in Lignin Chemistry*. Springer-Verlag (Berlin, New York). pp 578.
- [13]. El Mansouri, N. E. and Salvado, J. (2006). Structural characterization of technical lignin for the production of adhesives: application to lignosulfonate, kraft, soda-Anthraquinone, organosolv and ethanol process lignin. *Industrial Crops and Products*, 24: 8-16.
- [14]. Van der Klashorst, G. H., Cameron, F. A., and Pizzi, A. (2008). Lignin based cold setting wood adhesive structural fingerjoints and glulam. *European Wood and Wood Products*, 43: 477-481.
- [15]. Hatakeyama, H. (1992). *Thermal Analysis: Methods in Lignin Chemistry*. Springer-Verlag. Berlin. pp 200-214.
- [16]. Feldman, D., Banu, D., Luchian, C., and Wang, J. (1991). Epoxy lignin polyblends- correlation

- between polymer interaction and curing temperature. *Journal of Applied Polymer Science*, 42 (5), 1307-1318.
- [17]. Mohamad Ebrahim, M. N., Mohamad Yosof, N. N., and Hashim, A. (2007). Comparison studies on soda lignin and soda anthraquinone lignin. *The Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 11(1):206-212.
- [18]. Sjostrom, E. (1993). *Wood Chemistry- Fundamentals and Applications*. Translated by Mirshokraei, S. A., Aeij Press, Tehran. pp 54-66.

