

## استخراج و بررسی درستی دانه بندی و وزن ملکولی پلی‌ال‌های زیستی لیگنین پایه جهت تولید پوشش‌های پلی‌اورتانی

فاطمه حسنی خورشیدی<sup>۱</sup>، سعید کاظمی نجفی<sup>۱</sup>، فرهود نجفی<sup>۲\*</sup>، ربیع بهروز<sup>۱</sup>، آنتونیو پیزی<sup>۳</sup>

۱- گروه علوم و مهندسی صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس

۲- دانشیار، گروه رزین و افزودنی‌ها، پژوهشکده پوشش‌های سطح و فناوری‌های نوین، پژوهشگاه رنگ

۳- گروه شیمی صنعتی، دانشگاه لورین، نانسی، فرانسه

اخیراً، علاقه به کاوش لیگنین به عنوان دومین پلیمر زیستی فراوان، در کاربردهای پیشرفته به سرعت افزایش یافته است. به ویژه، مواد میکرو و نانولیگنین که کاربردهای با ارزش افزوده بالایی دارند. در این مقاله، مسیر سنتز لیگنین به مواد میکرو و نانولیگنین بررسی شد. سپس با انجام آزمون‌های متفاوت اشکال مختلف، ریزساختارهای نانولیگنین با لیگنین معمولی مقایسه شد.

در ابتدا نتایج آزمون GPC از لیگنین و لیگنین آسیاب شده نشان داد، متوسط وزن ملکولی برای لیگنین اولیه برابر با ۱۶۸۱۴/۱۶ دالتون و متوسط وزن ملکولی برای لیگنین اصلاح و آسیاب شده برابر با ۲۶۵ دالتون می‌باشد. نتایج آزمون DLS نیز نشان داد، اندازه متوسط ذرات لیگنین آسیاب شده در حالت محلول در اتیلن گلیکول حدود ۰/۵۲۰ میکرومتر می‌باشد. سپس پوشش‌هایی بر پایه لیگنین آسیاب شده سنتز و بر روی بسترهای فولادی اعمال شد. در نهایت، تصاویر FE-SEM و زبری سنجی از سطح پوشش‌های پلی‌اورتانی بر پایه لیگنین آسیاب شده تهیه گردید که نتایج به وضوح حاکی از شکل‌گیری ذرات نانولیگنین طی فرآیند آسیاب فراصوت و ماهواره‌ای بوده است.

چکیده

تاریخ دریافت:

۱۴۰۲/۰۶/۰۴

تاریخ پذیرش:

۱۴۰۲/۰۷/۱۵

میکرو لیگنین، نانولیگنین، پلی‌ال

واژگان کلیدی

## Extracting and investigating the accuracy of granulation and molecular weight of lignin based biological polyols for the production of polyurethane coating

Fatemeh Hassani Khorshidi<sup>1</sup>, Saeed Kazemi Najafi<sup>1</sup>, Farhood Najafi<sup>2,\*</sup>, Rabee Behrouz<sup>1</sup>, Antonio Pizzi<sup>3</sup>

1- Department of Wood and Paper Industry Science and Engineering, Faculty of Natural Resources and Marine sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

2- Department of Resin and Additives, Institute for Color Science and Technology, Tehran, Iran

3- Department of Industrial Chemistry, Lorraine University, Nancy, France

### Abstract

Recently, interest in studying lignin as the second most abundant biopolymer in advanced applications has increased. In particular, micro and nano-lignin materials have high value-added applications. The present study investigated the path of lignin synthesis to nano-lignin materials. Subsequently, through performing different tests, the microstructures of these nano-lignin materials were compared with normal lignin.

At first, the GPC test results of lignin and milled lignin showed that the average molecular weight for lignin was 16814.16 Daltons and the average molecular weight for milled lignin was 265 Daltons.

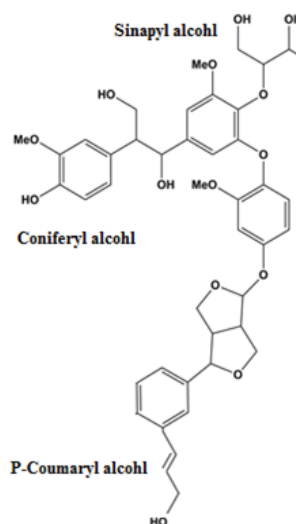
The results of the DLS test also indicated that the average size of the milled lignin particles when dissolved in ethylene glycol is about 0/520  $\mu\text{m}$ . Next, coatings based on milled lignin were synthesized and applied on steel substrates. Finally, FE-SEM and roughness measurement images of the surface of polyurethane coatings based on milled lignin were prepared, and the results clearly indicated the formation of nano-lignin particles during the ultrasonic and ball mill process.

### Keywords

Micro lignin, nano-lignin, polyol

## ۱- مقدمه

یکی از پوشش‌های متداول در صنعت، پوشش‌های پلی‌اورتانی (PU<sup>1</sup>) است. پلی‌اورتان با کلاسی از متنوع‌ترین پلیمرها تقریباً ۶٪ از بازار جهانی را در بر می‌گیرد [۱]. پلی‌اورتان‌ها از واکنش افزایشی میان گروه‌های عاملی ایزوسیانات و عامل هیدروکسیلی (پلی‌ال‌ها) تشکیل می‌شوند. پلی‌اورتان‌ها معمولاً با پلی‌ال‌های پایه نفتی تولید می‌شوند، اما در سال‌های اخیر با افزایش قیمت پلی‌ال‌های پایه نفتی و به منظور کاهش وابستگی به منابع نفتی بر استفاده از پلی‌ال‌های تجدیدپذیر، تاکید می‌شود [۲]. از طرفی مصرف فرآورده‌های نفتی با رهاسازی CO<sub>2</sub> موجب نگرانی‌های زیست محیطی می‌شود، بخشی از این مشکلات می‌تواند با تولید پلی‌ال‌ها از منابع تجدیدپذیر و پلیمرهای زیست تخریب پذیر رفع گردد [۳]. تولید این پلی‌ال‌ها، ۹۳٪ مصرف انرژی و ۳۶٪ نشت گاز CO<sub>2</sub> را کاهش داده است [۴]. از میان پلیمرهای زیستی، لیگنین به عنوان منشاء پلی‌ال در ساخت پوشش‌های پلی‌اورتانی مورد توجه قرار گرفت. لیگنین دومین پلیمر زیستی فراوان، منبعی امیدوارکننده از مواد حاوی کربن تجدیدپذیر و منبع اصلی ساختارهای آروماتیک است. لیگنین به عنوان یک پلیمر فنلی پیچیده متشکل از بخش‌های کوماریل‌الکل، کانفیریل‌الکل و سیناپیل‌الکل، بسته به گونه لیگنوسولولزی از ۲۰-۳۵٪ از منابع لیگنوسولولزی را تشکیل می‌دهد (شکل ۱). لیگنین یک محصول جانبی از صنایع کاغذسازی و خمیر کاغذ است که کاربردهایی با ارزش افزوده نسبتاً کمی دارد [۵].



شکل ۱. ساختار مونومرهای لیگنین

لیگنین در درجه اول برای تولید انرژی سوزانده می‌شود [۶]. کاربرد ارزش افزوده بالا یک چالش بزرگ پیش روی لیگنین است [۷]. اخیراً، علاقه به کاوش لیگنین در کاربردهای پیشرفته به سرعت

افزایش یافته است. به ویژه، موادی بر پایه نانولیگنین کاربردهای ارزش افزوده بالایی دارند. نانومواد به ذرات بسیار ریز با اندازه‌هایی در محدوده ۱ تا ۱۰۰ نانومتر اطلاق می‌شود. نانوتکنولوژی به عنوان یک فناوری تولید انقلابی در قرن بیست و یکم شناخته شده است. بدیهی است که نانومواد مبتنی بر لیگنین می‌توانند کاربردهای بالقوه‌ای در موادی با کاربردهای پیشرفته، بیومواد و بایوپلیمرها پیدا کنند [۸].

Ago و همکاران در اوایل سال (۲۰۱۲)، نانوالیافی بر پایه نانو ذرات لیگنین الکتروزیسی شده و لایه‌های تقویت‌شده با نانوبلورهای سلولز از پراکنندگی‌های آبی لیگنین به دست آوردند. آن‌ها اعلام کردند الیاف نانولیگنین به دست آمده دارای میانگین اندازه  $89 \pm 2$  و  $148 \pm 4$  نانومتر بوده است [۹]. Yaqoob و همکاران (۲۰۱۷)، از لیگنین پالم نخل جهت تولید پوشش‌های بیوپلاستیکی بهره بردند. به این منظور از روش آسیاب ماهواره‌ای با ۱۷۰ دور در دقیقه طی مدت ۲۴ ساعت برای تبدیل ذرات لیگنین به نانو ذرات لیگنین با اندازه‌های حدود ۳۸ تا ۱۰۰ نانومتر استفاده کردند [۱۰]. Gonzalez و همکاران (۲۰۱۷)، ذرات لیگنین را که به مدت ۶ ساعت تحت آسیاب فراصوت بوده است به نانو ذراتی با اندازه ۱۰-۵۰ نانومتر تبدیل کردند. این ذرات با شکلی نامنظم در بیوکامپوزیت‌های پلی‌اورتانی مورد استفاده قرار گرفت [۱۱].

هدف از این تحقیق، بررسی درستی دانه بندی و وزن ملکولی مواد زیر میکرو و نانولیگنین به عنوان پلی‌ال‌های زیستی جهت تولید پوشش‌های پلی‌اورتانی است. شکل‌ها، ریزساختارها و خواص مختلف نانولیگنین در مقایسه با لیگنین معمولی برجسته شده‌اند. مشکلات موجود در روند اندازه‌گیری و دانه‌بندی مواد مبتنی بر لیگنین نیز پیشنهاد شده است.

بدین منظور لیگنین جدا شده از لیکور مکانیکی-شیمیایی کارخانه چوب و کاغذ مازندران با آمین و پروپیلن کربنات اصلاح شد، سپس با استفاده از آسیاب فراصوت و آسیاب ماهواره‌ای به اندازه کمتر از یک میکرو و نانو ذرات لیگنین تجزیه شد. در نهایت ذرات در پوشش‌های پلی‌اورتانی گنجانده شدند و خصوصیات مورفولوژیکی و فیزیکی آن‌مورد مطالعه قرار گرفت.

## ۲- تجربی

### ۲-۱- مواد

برای فرآوری لیگنین، لیکور سیاه غلیظ کارخانه چوب و کاغذ مازندران (ساری، ایران) تهیه گردید که از فرایند خمیر سازی به روش مکانیکی استفاده می‌کند. ماده اولیه این کارخانه مخلوط چوب‌های پهن برگ می‌باشد. برای آمین‌دار کردن لیگنین نیز از گریدهای آزمایشگاهی اتیلن دی‌آمین (EDA) با وزن ملکولی

1- polyurethane

جدول ۱. علائم اختصارى و كدهاى مورد استفاده در مقاله حاضر

علامت اختصارى	نام ماده
L	ليگنين ليكور
L-EDA-PC	ليگنين اصلاح شده با اتيلن دى آمين و پلى كربنات
L-DETA-PC	ليگنين اصلاح شده با ترياتيلن دى آمين و پلى كربنات
NL-EDA-PC	نانوليگنين اصلاح شده با اتيلن دى آمين و پلى كربنات
NL-DETA-PC	نانوليگنين اصلاح شده با ترياتيلن دى آمين و پلى كربنات
PU	پوشش پلى اورتانى شاهد
PUL-EDA-PC	پوشش پلى اورتانى بر پايه ليگنين اصلاح شده با اتيلن دى آمين
PUL-DETA-PC	پوشش پلى اورتانى بر پايه ليگنين اصلاح شده با دى اتيلن ترى آمين
PUNL-EDA-PC	پوشش پلى اورتانى بر پايه ليگنين اصلاح شده با اتيلن دى آمين
PUNL-DETA-PC	پوشش پلى اورتانى بر پايه ليگنين اصلاح شده با دى اتيلن ترى آمين
NCO-N75	ايزوسيانات N75
AC782	پلى اول اكريليك AC 782

ليگنين از آن شد. سپس ليگنين بدست آمده در دماى حدود ۴۰ درجه سانتى گراد در اون خشك شد و در نهايت پودر بدست آمده مجدداً سه بار توسط متانول شست و شو داده شد [۱۲].

### ۲-۲-۲- اصلاح ليگنين با آمين (EDA<sup>1</sup> و DETA<sup>2</sup>)

برای آمين دار کردن ليگنين ابتدا ۱۰ گرم از ليگنين استخراج شده به همراه ۳ گرم از آمين DETA در ۵۰ سي سي از محلول متانول و ۵۰ سي سي محلول زابلن به نسبت ۱:۱ و در دماى ۷۵ درجه سانتى گراد به مدت شش ساعت حرارت داده شد. پس از اتمام واكنش، مخلوط واكنش در دماى محيطى خنك شده و رسوب حاصل از غشای پلى اتر سولفون با اندازه منافذ ۰/۲۲ μm عبور داده شده و با متانول شسته شد. سپس باقى مانده جامد، يعنى ليگنين آمينه ۴ مرتبه با محلول متانول شسته شد و در نهايت در گرمخانه خلأ در دماى ۳۰ °C خشك شد. سپس مراتب فوق ذكر برای اصلاح ليگنين با آمين اتيلن دى آمين نيز تکرار شد.

### ۲-۲-۳- اصلاح ليگنين آمينه با پروپيلن كربنات (PC<sup>3</sup>)

برای واكنش بين ليگنين آمين دار شده با پروپيلن كربنات از روش

(۶۰/۱۰ g/mol) و دى اتيلن ترى آمين (DETA) با وزن ملكولى (۱۰۳/۱۶ g/mol) ساخت شركت مرک (آلمان) استفاده شده است. همچنين از پلى ال اكريليك AC ۷۸۲ با ويسكوزيته ۶۰۰ تا ۱۴۰۰ و هگزامتيلن دى ايزوسيانات (ايزوسيانات N75) برای تهيه پوشش استفاده شد كه از شركت تاك رزين كاوه (تهران، ايران) تهيه گرديد. سپس از صفحه فولادى تهيه شده از شركت فولاد مباركه (اصفهان، ايران) به عنوان بستر فلزى و چوب كاج وارداتى به عنوان بستر چوبى جهت پوشش دهى استفاده شد. ساير مواد شيميايى مورد استفاده عبارتند از: اسيد سولفوريك، متانول، سدیم هيدروكسيد، هيدروكلريك اسيد، فرمالدهيد، كربنات پتاسيم و ... كه از شركت هاى معتبر داخلى و يا خارجى تهيه شده است.

### ۲-۲-۲- روش كار

#### ۲-۲-۱- استخراج ليگنين از ليكور

از ليكور سياه غليظ فرآيند مكانيكى شيميايى كارخانه چوب و كاغذ سازان برای تهيه ليگنين استفاده شد. سپس برای تهيه ليگنين مورد نياز، بر گرفته از روش Lin و همكاران (۲۰۱۲)، pH يك ليتر از ليكور كه در حدود ۱۲ تا ۱۳ بوده است، با اضافه نمودن اسيد سولفوريك ۲۰٪ به حدود ۲-۳ رسانده شد، كه سبب رسوب دهى

1- Ethylene Diamine  
2- Diethylene triamine  
3- Propylene carbonate



به مدت یک هفته در دمای اتاق (۲۰ °C) خشک شد.

## ۲-۳-۳- آزمون‌های شیمیایی، فیزیکی و مکانیکی

### ۲-۳-۱- کروماتوگرافی ژل تراوایی (GPC)

آزمون کروماتوگرافی ژل تراوایی بر اساس استاندارد ASTM D6579-11(2020) برای تعیین جرم مولکولی و شناسایی و همچنین جداسازی ملکول‌های نمونه پودری لیگنین آمینه کربناته انجام شد. جداسازی پلیمرهای لیگنین آمینه اصلاح شده با پلی‌پروپیلن کربنات در حلال آلی تتراهیدروفوران (THF<sup>1</sup>) و توسط فاز ساکن پلی‌استرین انجام گرفت. لیگنین در تتراهیدروفوران حل و به ستون تزریق شد. از تتراهیدروفوران به‌عنوان فاز متحرک با سرعت ۱ min/mL استفاده شد.

### ۲-۳-۲- تجزیه و تحلیل پراکندگی نور دینامیکی (DLS)

برای به دست آوردن اندازه ذرات و بررسی چگونگی پراکندگی و فراوانی ذرات لیگنین آسیاب شده، مخلوط سوسپانسیون پنج درصد وزنی از لیگنین و الکل، به مدت ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ شد. سپس پراکندگی و فراوانی در زاویه ۹۰ درجه، دمای نگهداری ۲۵ درجه سانتی گراد، ویسکوزیته محیط پراکندگی ۰/۸۹۵ mPa.s، فرم توزیع تک پراکنی و نرخ شمارش ۶۸ kCPS مورد بررسی و محاسبه قرار گرفت.

### ۲-۳-۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی FE-SEM

برای بررسی مورفولوژی و توزیع ذرات، تصاویری عرضی از سطح پوشش پلی‌اورتان نانولیگنین پایه توسط دستگاه FESEM مدل (HITACHI 4160-S) تهیه گردید.

### ۲-۳-۴- بررسی زبری سطح

زبری سطح با استفاده از دستگاه زبری سنج Surface Roughness Tester، طبق استاندارد ISO4287 در جهت عمود بر الیاف به روش پروفیلومتری اندازه‌گیری شد.

مانیچ استفاده شد. بدین منظور ۹ گرم از لیگنین آمین‌دار شده با ۱۰ گرم از پروپیلن کربنات و ۱۵۰ سی‌سی کلروفرم حل شد. سپس، مقدار معینی از کاتالیزور دی‌بوتیل تین دی‌لورات به مخلوط واکنش اضافه شد. واکنش به مدت ۶ ساعت در دمای ۶۵ درجه سانتی‌گراد در فشار اتمسفر پیش رفت. پس از اتمام واکنش، مخلوط واکنش در دمای محیط خنک شده و رسوب حاصل از غشای پلی‌اتر سولفون با اندازه منافذ ۰/۲۲ μm عبور داده شد و با متانول شسته شد. سپس محصول جدا شده در گرم‌خانه خلأ در دمای ۳۰ °C خشک شد.

### ۲-۲-۴- تهیه نانولیگنین

تولید نانو ذرات لیگنین در دو مرحله انجام شد:

(۱) آسیاب صنعتی پرمیل (هموژنایزر التراسونیک): لیگنین به شکل محلول در بوتیل استات تحت نیروهای ضربه‌ای و برشی حاصل از امواج التراسونیک (در فرکانس ۲۰ کیلوهرتز با ایجاد فروپاشی یا انفجار در ذرات) با دستگاه FAPAN 1200UMH ساخت کشور ایران به ذرات کوچکتری تبدیل شد. (۲) آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای: سپس لیگنین‌ها با استفاده از یک آسیاب گلوله‌ای با سرعت بالا به مدت چهار ساعت به شکل محلول در بوتیل استات آسیاب شد. در نهایت نانو ذرات لیگنین تولید گردید.

### ۲-۲-۵- نحوه تشکیل فیلم و پوشش دهی نمونه‌ها

پوشش پلی‌اورتانی سنتز شده با توجه به جدول ۲ تهیه شد. سپس به روش فیلم‌کش با قابلیت تنظیم ضخامت و عرض بر سطح نمونه‌های چوبی (در جهت مماس بر الیاف چوب) و فلزی به ابعاد ۱۰ در ۵ سانتی‌متر اعمال شد. مقدار پلی‌اورتان مصرفی برای هر متر مربع حدود ۱۰±۱۵ گرم بود که در یک مرحله با ضخامتی معادل ۱۲۰ میکرومتر بر روی نمونه‌ها اعمال شد. سپس پوشش‌ها

جدول ۲. پوشش‌های پلی‌اورتان مبتنی بر لیگنین

شماره تیمار	NCO-N75 (g)	AC 782 (g)	L-EDA-PC (%)*	L-DETA-PC (%)*	NL-EDA-PC (%)*	NL-DETA-PC (%)*
۱- شاهد	۲/۷	۱۰	-	-	-	-
۲	۲/۷	۹/۷	۳	-	-	-
۳	۲/۶	۹/۳	۷	-	-	-
۴	۲/۶	۹/۷	-	۳	-	-
۵	۲/۷	۹/۳	-	۷	-	-
۶	۲/۶	۹/۷	-	-	۳	-
۸	۲/۷	۹/۳	-	-	۷	-
۹	۲/۶	۹/۷	-	-	-	۳
۱۰	۲/۷	۹/۳	-	-	-	۷

\* بر اساس درصد وزنی پلی‌ال اکریلیک AC782

در رابطه ۱ وزن مولكولى گروه‌هاى آمين پروپيلن كربنات‌دار شده اضافه شده كه برابر با  $112,17 \text{ g/mol} + 102,09 \text{ g/mol}$  است. عدد ۱ در  $(M_{AP}-1)$  نشان‌دهنده پروتون حذف شده از OH ليگنين حين واكنش آمين‌دار شدن است.

وزن ليگنين آمين پروپيلن كربناته مى‌باشد و  $M_{PAL}$  وزن ليگنين آمين پروپيلن كربنات‌دار شده است. با بازآرايى رابطه ۱، رابطه ۲ به دست مى‌آيد. در اين صورت، مول گروه‌هاى هيدروكسيل به ازاي ۱ g از ليگنين آمين پروپيلن كربنات‌دار شده محاسبه مى‌شود:

$$\frac{n'_{OH}}{m_L} (\text{mol/g}) = \frac{\frac{n_{OH}}{m_L}}{1 + \frac{n_{OH}}{m_L} - (M_{AP}-1)} \quad \text{رابطه ۲}$$

با داشتن  $N'_{OH}/m_{AP}$  با كمك رابطه ۳ و ۴ گروه‌هاى هيدروكسيل

از پروفيلومتر براى اندازه‌گيرى مقادير زبرى سطح متوسط  $(R_a)$  و ميانگين ۱۰ نقطه شامل ۵ قله و ۵ دره  $(R_z)$  استفاده شد.

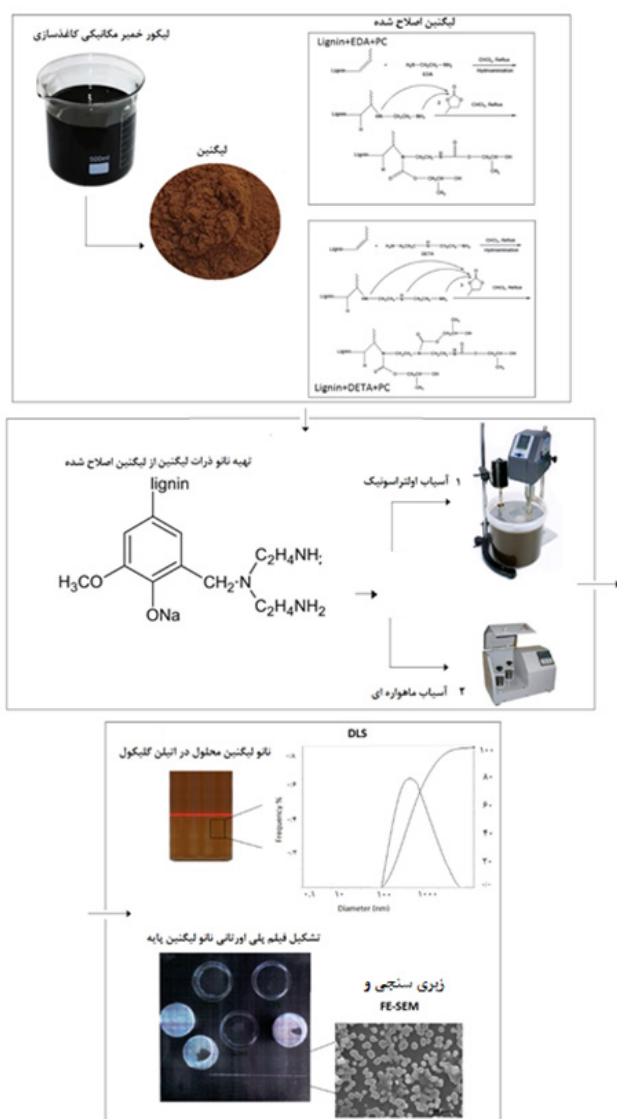
### ۳- نتايج و بحث

#### ۳-۱- تجزيه و تحليل GPC

نتايج گروماتوگرافى تراوش زلى ليگنين و نانوليگنين اصلاح شده در جدول ۳ و شكل ۳ نشان داده شده است.

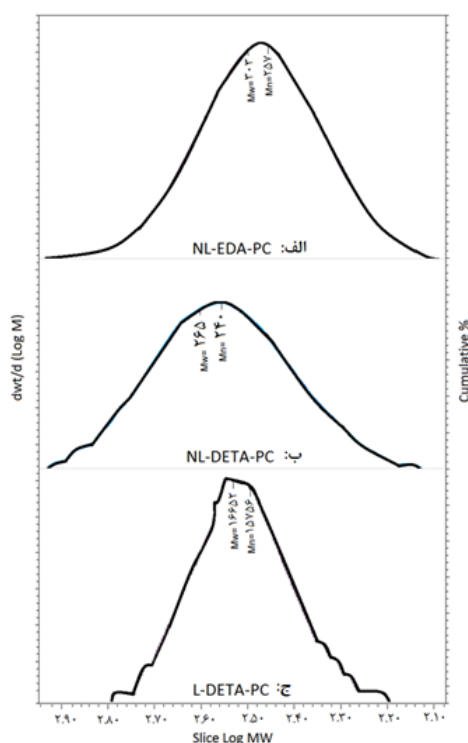
براى به دست آوردن مقدار مول گروه‌هاى هيدروكسيل به ازاي ۱ g از ليگنين اصلاح شده (جهت بدست آوردن وزن ملكولى ليگنين خالص) لازم است، وزن گروه‌هاى  $(MAP)$  اضافه شده به ليگنين يعنى دى اتيلن تری آمين و پروپيلن كربنات محاسبه شود.

$$\frac{n_{OH}}{m_L} (\text{mol/g}) = \frac{1}{\frac{1}{\frac{n'_{OH}}{m_{AP}}} - (M_{AP}-1)} \quad \text{رابطه ۱}$$



شكل ۲. مراحل توليد ليگنين آسياب شده و انجام آزمون‌هاى مختلف از آن

نتایج حاصل از مقایسه کروماتوگرام‌های لیگنین و نانولیگنین نیز نشان داد، که به‌طور کلی تفاوت چشمگیری در مقادیر وزن ملکولی متوسط (Mw) و متوسط عددی وزن ملکولی (Mn) لیگنین اصلاح شده و نانولیگنین اصلاح شده وجود دارد که نتیجه این تفاوت در شاخص بسپاشیدگی (PDI) آن‌ها منعکس شده‌است. لذا می‌توان گفت به‌طور کلی نانولیگنین اصلاح شده و اجزاء محلول و نامحلول آن دارای توزیع وزن مولکولی کوتاه‌تری نسبت به لیگنین‌ها هستند. همچنین در لیگنین اصلاح شده وزن مولکولی متوسط و شاخص بسپاشیدگی نسبت به استاندارد لیگنین خالص استخراج شده کمتر می‌باشد. این بدان معناست که در اثر فرآیند جزء‌سازی و اصلاح لیگنین، اجزاء محلولی با وزن مولکولی و بسپاشیدگی کمتر نسبت به لیگنین اولیه به‌دست می‌آید.



شکل ۳. توزیع وزن ملکولی، الف: نانولیگنین اصلاح شده با اتیلن‌دی‌آمین و پروپیلن کربنات، ب: نانولیگنین اصلاح شده با دی‌اتیلن‌تری‌آمین و پروپیلن کربنات، ج: لیگنین اصلاح شده با دی‌اتیلن‌تری‌آمین و پروپیلن کربنات

## ۳-۲- تجزیه و تحلیل DLS

نتایج آزمون DLS ذرات آسیاب شده لیگنین در جدول ۵ و شکل ۴ نشان می‌دهد که یک توزیع یک وجهی از ذرات لیگنین آسیاب شده با میانگین اندازه ۵۰۰/۵ میکرومتر وجود دارد. نمودار توزیع ذرات DLS نشان دهنده گسترش منحنی به سمت ذراتی با اندازه ۱ میکرومتر می‌باشد که در نتیجه‌ی پراکندگی نوری بیشتر، از این ذرات هیبریدی می‌باشد. این آزمون در مورد ذرات

لیگنین به ازای ۱ mol زنجیر از آن و وزن مولکولی متوسط عددی لیگنین محاسبه شد:

$$\text{رابطه ۳} \quad \frac{n_{\text{OH}}}{n_{\text{L}}} (\text{mol/mol}) = \frac{n_{\text{OH}}}{m_{\text{L}}} (M_{n,\text{AP}}) = \frac{n'_{\text{OH}}}{m_{\text{AP}}} (M_{n,\text{AP}})$$

$$\text{رابطه ۴} \quad m_{n,\text{L}} = \frac{\frac{n'_{\text{OH}}}{m_{\text{APL}}} \times (M_{n,\text{APL}})}{\frac{n_{\text{OH}}}{m_{\text{L}}}}$$

در روابط ۳ و ۴  $M_{n,\text{AP}}$  وزن مولکولی لیگنین آمین پروپیلن کربنات‌دار،  $n_{\text{L}}/n_{\text{OH}}$  مول گروه‌های هیدروکسیل لیگنین به ازای ۱ mol زنجیر لیگنین و  $M_{n,\text{L}}$  وزن مولکولی متوسط عددی لیگنین است.

جدول ۳ وزن‌های مولکولی متوسط وزنی و عددی و توزیع وزن مولکولی لیگنین‌های مختلف را به همراه نتایج محاسبات برای وزن مولکولی عددی لیگنین و مول گروه‌های هیدروکسیل لیگنین به ازای ۱ mol زنجیر لیگنین را نشان می‌دهد. برای مقایسه بهتر در جدول ۴ وزن ملکولی لیگنین سوزنی‌برگان و پهن‌برگان، حاصل از آزمون GPC آورده شده‌است. همان‌طور که در جدول ۳ مشاهده می‌شود وزن مولکولی متوسط عددی در لیگنین آمینه اصلاح شده با پروپیلن کربنات برابر با ۱۶۶۵۲ Daltons، وزن مولکولی متوسط وزنی آن ۱۵۷۶۵ Daltons و توزیع وزن مولکولی آن برابر با ۱/۰۵ Daltons می‌باشد.

Murayama و همکاران (۲۰۰۵) و Allauddin و همکارانش (۲۰۱۲) در تحقیقات خود پلی‌ال‌های نفت‌پایه مختلفی را سنتز کردند. در تمامی این بررسی‌ها جرم مولکولی متوسط پلی‌ال حدود ۲۰۰۰ g/mol گزارش شده است [۱۳-۱۴].

می‌توان گفت نتایج کروماتوگرافی تراوش ژلی لیگنین اصلاح شده و وزن ملکولی متوسط لیگنین مستخرج شده از لیکور کارخانه چوب و کاغذ مازندران نشان داد که لیگنین پس از اصلاح به وزن‌های مولکولی کمتر تبدیل و تخریب شده‌است. مقایسه نتایج با داده‌ها و مقالات مشابه نیز آورده شد که پلی‌ال لیگنین پایه تهیه شده در این تحقیق دارای وزن مولکولی کمتری نسبت به پلی‌ال‌های سنتزی و طبیعی موجود می‌باشد، که می‌تواند ناشی از تخریب مکانیکی لیگنین در جریان تهیه و اصلاح آن باشد.

لیگنین موجود در لیکور سیاه حاصل از فرآیند خمیرسازی، به واسطه‌ی هیدرولیز قلیایی و گسستن پیوندهای آریل اثر در جریان لیگنین زدایی، وزن ملکولی کمتر و مقادیر بیشتر گروه‌های عاملی فعال، مانند گروه‌های هیدروکسیل فنلی و آلفاتیکی، نسبت به ماده‌ی اولیه لیگنوسولوزی دارند. بنابراین دارای پتانسیل واکنش‌گری بیشتری نیز می‌باشند.

جدول ۳. شاخص‌های وزن ملکولی لیگنین‌های مورد مطالعه

Mn (Daltons)	Mw (Daltons)	MP (Daltons)	Mz (Daltons)	$M_{z+1}$	PDI	نام نمونه
۱۴۱۴۹/۶۶	۱۶۸۱۴/۱۶	-	-	-	۱/۱۸	L
۱۵۷۵۶	۱۶۶۵۲	۱۷۲۳۰	۱۷۵۳۲	۱۸۳۹۸	۱/۰۵	L-DETA-PC
۲۴۳	۲۶۵	۲۵۸	۲۸۸	۳۱۲	۱/۰۹	NL-DETA-PC
۲۷۵	۳۰۳	۲۸۵	۳۷۶	۳۷۶	۱/۱۰۱	NL-EDA-PC

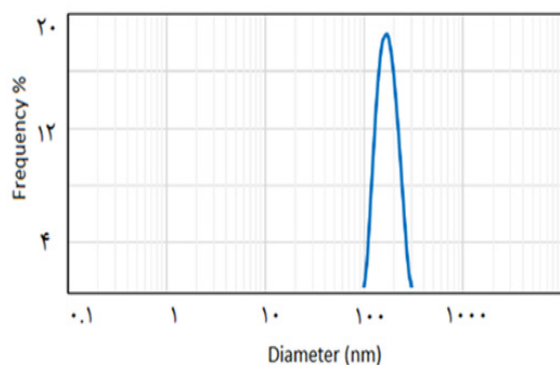
Mn: متوسط عددی، Mw: متوسط وزنی، Mz: میانگین شدت وزنی شعاع هیدرودینامیک ذرات،  $M_{z+1}$ : میانگین وزنی های بالاتر و PDI: شاخص بسپاشیدگی

جدول ۴. وزن ملکولی لیگنین سوزنی‌برگان و پهن‌برگان، حاصل از آزمون GPC (Brodin, 2009)

Mw / Mn	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	گونه
۳/۴۶	۳۹۸۰۰۰	۱۱۵۰۰۰	سوزنی‌برگان
۲,۲	۳۳۰۰۰	۱۵۰۰۰	پهن‌برگان
۱/۹۴	۱۸۵۱	۹۵۴	لیگنین کارخانه کاغذ سازی

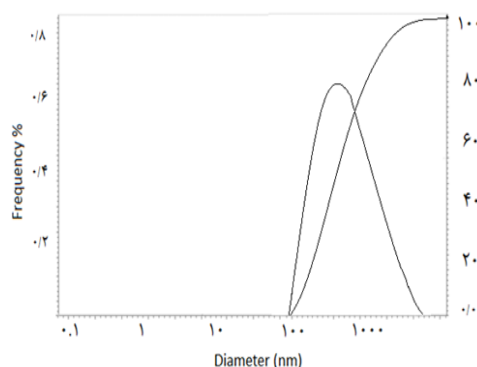
جدول ۵. نتایج آزمون DLS ذرات لیگنین آسیاب شده مورد مطالعه

Mode (nm)	S. D. (nm)	S.P.Area Ratio	شماره پیک
۳۳/۵	۴۲۵/۹	۱/۰۰	۱
-	-	-	۲
-	-	-	۳
۳۳۵/۵	۵۵۰/۲	۱/۰۰	کل



شکل ۵. نتایج آزمون DLS ذرات نانولیگنین حاصل از کاه گندم [۹]

در تحقیقی دیگر Li و همکاران (۲۰۱۷)، میانگین اندازه ذرات آسیاب شده لیگنین را در دو کسر اندازه متفاوت با قطر ۰/۶۰۰-۰/۵۰۰ میکرومتر برای ذرات کوچکتر و ۰/۲۰۰-۰/۱۰۰ میکرومتر برای ذرات بزرگتر زیرمیکرو به‌دست آوردند [۱۶].



شکل ۴. نمودار توزیع نرمال اندازه ذرات لیگنین آسیاب شده مورد مطالعه

کوچکتر، تنها گسترشی جزئی را نشان می‌دهد. نتایج حاصل از نمودار توزیع DLS ذرات آسیاب شده لیگنین در تحقیقات Xiong و همکاران (۲۰۱۷) برابر با ۰/۵۶۶ میکرومتر بوده است [۱۵].



نفی) رانشان می‌دهد، که بر بستر چوبی گونه‌ی کاج اعمال شده است.

مورفولوژی معمولی برای لیگنین آسیاب شده در شکل ۶ مشخص است، شکلی گرد یا نیمه کروی با حجم‌های باز و سطحی ناهموار. چنین مورفولوژی ممکن است به دلیل فرآیند استخراج لیگنین از لیکور باشد. صرف نظر از این، یک شکل کروی می‌تواند از نظر ترمودینامیکی در مقایسه با سایر اشکال ذرات پایدارتر باشد. تصاویر منافذ میان آگلومره‌های لیگنین آسیاب شده ممکن است به دلیل حمله بازی قوی در اثر اصلاحات آمینی به ساختار آن باشد، که منجر به انقباض ساختار و شکستن پیوندها می‌شود [۱۸].

از مقایسه نتایج تحقیق حاضر و نتایج تحقیقات Del Buono

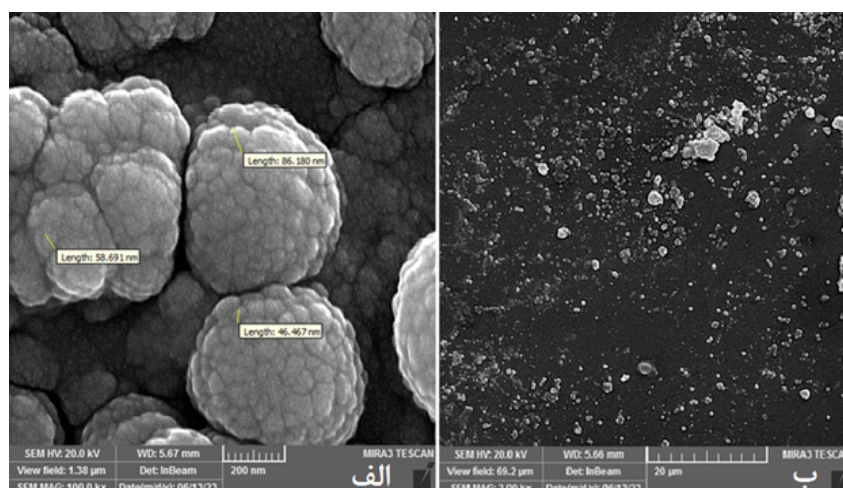
ولی نتایج اندازه ذرات حاصل از تصاویر FE-SEM و زبری سطح خلاف نتایج به‌دست آمده از DLS را بیان می‌کند. یافته‌های Xiong و همکاران (۲۰۱۷) و یوسفی و همکاران (۲۰۲۱) (شکل ۵) نیز این عدم تطبیق نتایج را تایید می‌کند [۱۵ و ۱۷]. لذا می‌توان گفت DLS آزمون مناسبی برای بررسی ذرات نانولیگنین نمی‌باشد، زیرا به دلیل تفاوت در سینتیک تشخیص، تنها قادر به شناسایی آگلومره‌ها می‌باشد و توانایی ایجاد پراکندگی مناسب را برای نانو ذرات لیگنین ندارد.

### ۳-۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی FE-SEM

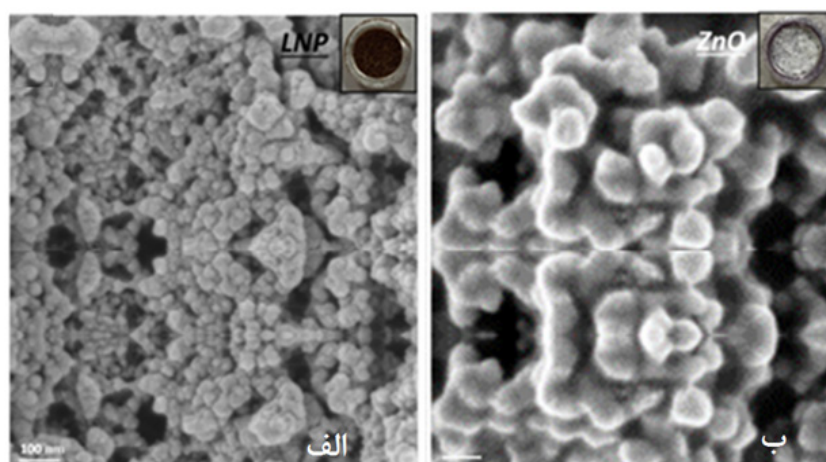
شکل ۴-۹ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی از سطح پوشش پلی‌اورتانی بر پایه نانولیگنین (۷ درصد وزن پلی‌ال

جدول ۶. لیستی از جزییات اندازه ذرات لیگنین آسیاب شده مورد مطالعه در آزمون DLS

ردیف	قطر (nm)	فراوانی (%)	ذرات کوچکتر (%)	ردیف	قطر (nm)	فراوانی (%)	ذرات کوچکتر (%)
۱	۱۱۸/۷۴	۰/۲۳۹	۰/۲۳۹	۱۹	۱۰۶۸/۵۲	۳/۱۷۴	۸۹/۴۶۷
۲	۱۳۴/۱۶	۰/۹۲۸	۰/۲۳۹	۲۰	۱۲۰۷/۲۴	۲/۶۵۰	۹۲/۱۱۷
۳	۱۵۱/۵۷	۱/۹۳۹	۱/۶۸	۲۱	۱۳۶۳/۹۷	۲/۱۶۸	۹۴/۲۸۶
۴	۱۷۱/۲۵	۳/۰۵۷	۶/۱۶۴	۲۵	۱۵۴۱/۰۴	۱/۷۳۳	۹۶/۰۱۹
۵	۱۹۳/۴۸	۴/۱۴۲	۱۰/۳۰۶	۲۶	۱۷۴۱/۱۰	۱/۷۳۳	۹۷/۳۶۶
۶	۲۱۸/۶۰	۵/۱۰۹	۱۵/۴۱۴	۲۷	۱۹۶۷/۱۴	۱/۰۰۹	۹۸/۳۷۵
۷	۲۴۶/۹۸	۵/۹۰۲	۲۱/۳۱۷	۲۸	۲۲۲۲/۵۱	۰/۷۲۰	۹۹/۰۹۵
۸	۲۷۹/۰۴	۶/۴۹۲	۲۱/۳۱۷	۲۹	۲۵۱۱/۰۵	۰/۴۷۶	۹۹/۵۷۰
۹	۳۱۵/۲۷	۶/۸۶۵	۳۴/۶۷۳	۳۰	۲۸۳۷/۰۴	۰/۲۷۷	۹۹/۸۴۷
۱۰	۳۵۶/۲۰	۷/۰۲۵	۴۱/۶۹۸	۳۱	۳۲۰۵/۳۵	۰/۱۲۵	۹۹/۹۷۲
۱۱	۴۰۲/۴۴	۶/۹۸۹	۴۸/۶۸۷	۳۲	۳۶۲۱/۴۸	۰/۰۲۸	۱۰۰/۰۰۰
۱۲	۴۵۴/۶۹	۶/۷۸۳	۵۵/۴۷۰	۳۳	۳۶۲۱/۴۸	۰/۰۲۸	۱۰۰/۰۰۰
۱۳	۵۱۳/۷۱	۶/۴۳۷	۶۱/۹۰۸	۳۴	۴۶۲۲/۸۱	۰/۰۰۰	۱۰۰/۰۰۰
۱۴	۵۸۰/۴۱	۵/۹۸۶	۶۷/۸۹۴	۳۵	۵۲۲۲/۹۶	۰/۰۰۰	۱۰۰/۰۰۰
۱۵	۶۵۵/۷۶	۵/۴۶۲	۷۳/۳۵۶	۳۶	۵۹۰۱/۰۲	۰/۰۰۰	۱۰۰/۰۰۰
۱۶	۷۴۰/۸۹	۴/۸۹۵	۷۸/۲۵۱	۳۷	۶۶۶۷/۱۰	۰/۰۰۰	۱۰۰/۰۰۰
۱۷	۸۳۷/۰۷	۴/۳۱۱	۸۲/۵۶۱	۳۸	۷۵۳۲/۶۵	۰/۰۰۰	۱۰۰/۰۰۰
۱۸	۹۴۵/۷۴	۳/۷۳۲	۸۲/۵۶۱	۳۹	۸۵۱۰/۵۶	۰/۰۰۰	۱۰۰/۰۰۰



شکل ۵. تصاویر FE-SEM از سطح پوشش پلی‌اورتانی بر پایه نانولیگنین، الف: مقیاس بزرگنمایی ۲۰۰ nm. ب: مقیاس بزرگنمایی ۲۰ μm



شکل ۶. تصویر FE-SEM الف: کامپوزیت‌های مبتنی بر نانوذرات هیبریدی لیگنین ب: کامپوزیت‌های مبتنی بر نانوذرات اکسید روی [۱۰]

بردند. به این منظور از روش آسیاب ماهواره‌ای و آسیاب فراصوت (طی مدت زمان حداقل ۱ ساعت) برای تولید نانو ذرات لیگنین استفاده کردند. همان‌طور که مشاهده می‌شود در اکثر این تحقیقات تولید این نانوذرات با موفقیت صورت گرفته است.

### ۳-۴- تست زبری پوشش

اثر اندازه ذرات و یکنواختی توزیع آن‌ها بر صافی پوشش پلیمری پلی‌اورتان با استفاده از آزمایش زبری مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در جدول ۸ بیانگر آن است که اندازه ذرات لیگنین و توزیع و ترکیب آن‌ها در زیرلایه بر زبری سطح پوشش تأثیر گذار است. از تجزیه و تحلیل فرکانس‌های نسبی و تجمعی اندازه ذرات لیگنین، مشخص شد که برخی از پوشش‌ها با افزایش جزئی در مقادیر Ra همراه است.

زبری سطح پلی‌اورتان کنترلی علاوه بر اثر سنباده کاری زیرلایه، می‌تواند به وجود حباب در حین اجرای پوشش مربوط باشد. در واقع علی‌رغم اعمال فشار توسط لایه‌بردار، همچنان امکان به دام افتادن حباب‌ها در ضخامت پوشش وجود دارد. منشا حباب‌های

و همکاران (۲۰۲۲) در شکل ۷ به نظر می‌رسد، بر خلاف آن چه که در ظاهر فرآورده‌های لیگنین پایه به نظر می‌آید، تصاویر نشان دهنده عدم پراکندگی نانو ذرات به طور یکنواخت در کل بستر پلی‌اورتانی می‌باشد. همچنین تصاویر گویای آن است که فرآورده‌ها شامل آگلومره‌هایی از همچسبی نانو ذرات می‌باشد. بزرگترین نانوذرات با انرژی سطحی بالا، علت تمایل شدید به همچسبی ذرات می‌باشد [۱۸].

همان‌طور که در تصاویر قابل مشاهده است، ذرات لیگنین تا ابعاد ۴۰ نانومتر و کمتر از آن آسیاب شده است. وجود آگلومره‌های زیرمیکرو با میانگین اندازه ۰/۵۰۰ میکرومتر در شکل ۶ و نتایج حاصل از آزمون DLS حاکی از آن است که همچسبی نانوذرات و تشکیل ذرات زیرمیکرو مربوط به قبل از سنتز و اعمال پوشش پلی‌اورتانی بوده است. برای مقایسه‌ی بهتر در جدول ۷ نتایج مورفولوژی کارهای قبلی سنتز نانوذرات لیگنین آورده شده است. تمامی تحقیقات حاضر در این جدول از لیگنین جهت تولید محصولات مختلف از جمله بیوکامپوزیت‌های پلی‌اورتانی بهره

جدول ۷. کارهای قبلی سنتز نانوذرات لیگنین آسیاب شده

منبع زیست توده	کاربرد	مورفولوژی	روش سنتز
لیگنین کرافت چوب نرم	بیوکامپوزیت‌های پلی‌اورتانی	۵۰-۱۰ نانومتر، شکل نامنظم	آسیاب فراصوت به مدت ۶ ساعت (۲۰ کیلوهرتز، ۱۳۰ وات، دامنه ۹۵٪، لیگنین ۰٫۱ درصد وزنی)
لیگنین کاه گندم و لیگنین علف سرکندا	بیوکامپوزیت‌های پلی‌اورتان	۰/۰۵ - ۰/۰۱ میکرومتر، شکل نامنظم	آسیاب فراصوت به مدت ۱ ساعت (۲۰ هرتز، ۶۰۰ وات، ۰٫۷ درصد لیگنین)
لیگنین قلیایی	هیدروژل نانوکامپوزیت برای کاربردهای زیست فناوری	۲۰۰ نانومتر، غیر کروی	فراصوت به مدت ۱ ساعت (۲۵ کیلوهرتز، ۸۰۰ وات، لیگنین ۱۶٪ وزنی بر حجم)
لیگنین از نی‌های غول پیکر	نانوکامپوزیت برای صنایع بسته بندی	۵۰-۱۰ نانومتر، نامنظم	آسیاب فراصوت
لیگنین پالم نخل	امولسیفایر	۵۰ نانومتر، سطح ناهموار	همگن سازی فراصوت (۱۰۴۰۰- ۱۲۴۰۰ دور در دقیقه برای ۱ ساعت، لیگنین ۱ درصد وزنی) همراه با ۱۰ دقیقه فراصوت
لیگنین پالم نخل	N/A	۲۸۳ نانومتر، نامنظم	همگن سازی با فشار بالا
لیگنین پالم نخل	امولسیفایر	۲۰-۱۳ نانومتر، نامنظم	همگن سازی (۶۴۰۰-۱۲۴۰۰ دور در دقیقه برای ۱ تا ۴ ساعت)
لیگنین پالم نخل	پوشش‌های بیوپلاستیک	۱۰۶-۳۸ نانومتر، نامنظم	آسیاب ماهواره‌ای (۱۷۰ دور در دقیقه به مدت ۲۴ ساعت)

جدول ۸. زبری سطح پوشش پلی‌اورتانی اعمال شده

ردیف	نمونه	Rz (μ)	Ra (μ)	تکرار
۱	PU	۰/۲۳	۰/۰۵	۳
۲	PUL-DETA-PC (7%)	۰/۷۰	۰/۱۷	۳
۳	PUL-DETA-PC (3%)	۰/۳۶	۰/۱۰	۳
۴	PUNL-DETA-PC (7%)	۰/۲۰	۰/۰۷	۳
۵	PUNL-DETA-PC (3%)	۰/۱۵	۰/۰۴	۳

نسب پلی‌اورتان شاهد افزایش چشم‌گیری داشته است در حالی که دیده می‌شود پلی‌اورتان نانولیگنین پایه نسبت به پلی‌اورتان شاهد و لیگنین پایه میزان زبری کمتری را داشته است. می‌توان گفت نانوذرات لیگنین پایه تا حدودی نیز باعث کاهش تشکیل حباب در سنتز پوشش می‌گردد. از طرفی نیز می‌توان نتیجه گرفت میانگین ارتفاع ذرات در پوشش نانولیگنین پایه کمتر از ۱۰۰ نانومتر می‌باشد که تاییدی بر نتایج به دست آمده از تصاویر FE-SEM می‌باشد.

#### ۴- نتیجه گیری

نتایج آزمون GPC نشان داد، متوسط وزن ملکولی لیگنین ۶۰۰ برابر بیشتر از متوسط وزن ملکولی لیگنین آسیاب شده بوده است. نتایج

هوای محبوس شده را می‌توان به محصولات جانبی تشکیل شده در واکنش پخت پوشش پلی‌اورتانی نسبت داد [۲۵]. همچنین به دلیل حالت خمیری پوشش، احتمال گیر افتادن هوا در حین اجرای آن وجود دارد [۲۶].

نور مرئی تابش شده بر روی سطح پوشش، طی فرآیند انعکاس مکرر جذب ذرات شد. بنابراین با افزایش اندازه ذرات، میزان جذب و زبری نیز افزایش یافت [۲۷].

Ra عبارت است از میانگین ارتفاعات زبری سطح و Rz نیز نشان دهنده میانگین بلندترین ارتفاعات زبری معرفی می‌شود. همان طور که مشاهده می‌شود اندازه زبری در پلی‌اورتان لیگنین پایه به



## ۵- مراجع

- [1] M. Stoneking, An Introduction to Molecular Anthropology. Wiley-Blackwell: Hoboken, NJ, USA 1(2014): 003.
- [2] Z. Zhou, F. Chen, Z. Hui, J. Wang, Preparation of a polyhydric aminated lignin and its use in the preparation of polyurethane film. *Journal of Wood Chemistry and Technology* 37(2017): 1-11.
- [3] S.P. Gautam, Bio-degradable Plastics- Impact on Environment, www. Cpcb. nice. in/ upload/ NewItems/ NewItems Plastics Waste, (2013).
- [4] F. Zaher, Kinetics of Oxirane Cleavage Epoxidized Soybean Oil. *ournal of the American Oil Chemists' Society*, 66(1989): 698-700.
- [5] M. Allah Dadi, A. Abdulkhani, S. Hijazi, Preparation and investigation of properties of hydrogel based on amine lignin, *Iranian Journal of Wood and Paper Industries*, 12(2020), 551-560.
- [6] Z. J. Shi, M.G. Ma, Synthesis, structure, and applications of lignin-based carbon materials: a review. *Sci. Adv. Mater*, (11), 18-32.
- [7] S. Ghahrani, S. Hejazi, S. Izdiyar, S., Fisher, A. Abdulkhani, Production of nanocrystals and nanofibrils from unbleached and bleached soda paper pulp with ECF dyeing sequence and comparison of their morphological and thermal characteristics. *Iranian Journal of Wood and Paper Industries*, 13(2022), 457-471.
- [8] J. Chen, X.L. Fan, L. D. Zhang, X.J. Chen, S. L. Sun, R.C. Sun, Research progress in lignin based slow/controlled release fertilizer. *ChemSusChem*, 13 (2020), 4356-4366.
- [9] M. Ago, J.E. Jakes, L. Johansson, S. Park, O.J. Rojas, Interfacial properties of lignin-based electrospun nanofibers and films reinforced with cellulose nanocrystals. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 4(2012): 6849-6856.
- [10] A.A. Yaqoob, S.H. Sekeri, M.B.H. Othman, M.N.M. Ibrahim, Z. H. Feizi, Thermal degradation and kinetics stability studies of oil palm (*Elaeis Guineensis*) biomass-derived lignin nanoparticle and its application as an emulsifying agent, *Arab. J. Chem.*, 14(2021), 103182.
- [11] M.N. Gonzalez, M. Levi, S.u Turri, G. Griffini, Lignin nanoparticles by ultrasonication and their incorporation in waterborne polymer nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci*, 10(2017), 1002.
- [12] T. Murayama, Y. Nakano, S. Murata, polyester, US Pat, application publication, 0038224 A1, 2005.
- [13] S. Allauddin, K. K. Jena, A.K. Mishara, K.R.

آزمون DLS نیز نشان داد، اندازه متوسط ذرات لیگنین آسیاب شده در حالت محلول در اتیلن گلیکول حدود ۰/۵۲۰ میکرومتر است. از طرفی تصاویر FE-SEM و زبری سنجی سطح پوشش‌های پلی‌اورتانی بر پایه لیگنین آسیاب شده به وضوح شکل‌گیری ذرات کمتر از یک میکرو و نانو را تایید می‌کند. بر اساس بررسی‌های صورت گرفته می‌توان گفت، تبدیل لیگنین به ذراتی با اندازه زیرمیکرو و نانو از طریق تبدیل دو مرحله‌ای آسیاب التراسونیک و آسیاب ماهواره‌ای عملی می‌باشد. نتایج همچنین نشان داد، بهترین روش جهت تشخیص تشکیل نانو ذرات لیگنین، تهیه تصاویر FE-SEM می‌باشد در حالی که می‌توان گفت DLS آزمون معتبری جهت بررسی اندازه ذرات نانولیگنین نمی‌باشد.



Radhika, K. Raju, Synthesis and characterization of benzaldehyde modified acetoacetylated polyesters for polyurethane/urea coatings. *Progress in Organic Coatings*, 75(2012), 131-138.

[14] Y.S. Lin, C.V. Dence, *Methods in Lignin Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin, New York, 1992, 578.

[15] F. Xiong, Y. Han, S. Wang, G. Li, T. Qin, Y. Chen, F. Chu, Preparation and formation mechanism of renewable lignin hollow nanospheres with a single hole by self-assembly. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 5(2017), 2273–2281.

[16] H. Li, Y. Deng, J. Liang, Y. Dai, B. Li, Y. Ren, X. Qiu, C. Li, CDirect preparation of hollow nanospheres with kraft lignin: A facile strategy for effective utilization of biomass waste, *BioResources*, 11(2016), 3073–3083.

[17] R. Yousefi, T. Behzad, effects of the bioethanol production process from wheat straw. *International Conference on Interdisciplinary Studies in Nanotechnology*, 2021, 1-8.

[18] D. Del Buono, F. Luzi, C. Tolisano, D. Puglia, A. Di Michele, Synthesis of a Lignin/Zinc Oxide Hybrid Nanoparticles System and Its Application by Nano-Priming in Maize. *Nanomaterials*, 12(2022): 568.

[19] Gilca, V.I. Popa, C. Crestini, Obtaining lignin nanoparticles by sonication *Ultrason, Sonochem*, 23(2015), 369-375.

[20] Y. Chen, K. Zheng, L. Niu, Y. Zhang, Y. Liu, C. Wang, F. Chu, Highly mechanical properties nanocomposite hydrogels with biorenewable lignin nanoparticles, *Int. J. Biol. Macromol*, 128(2019), 414-420.

[21] K. Ingtipi, V.S. Moholkar, Sonochemically synthesized lignin nanoparticles and its application in the development of nanocomposite hydrogel *Materials Today*, *Proceedings*, 10(2019), 1016.

[22] S.H. Sekeri, M.N.M. Ibrahim, K. Umar, A.A. Yaqoob, M.N. Azmi, M.H. Hussin, M.B.H. Othman, M.F.I.A. Malik, Preparation and characterization of nanosized lignin from oil palm (*Elaeis guineensis*) biomass as a novel emulsifying agent, *Int. J. Biol. Macromol*, 164(2020), 3114-3124.

[23] S. Nair, S. Sharma, U. Pu, Q. Sun, S. Pan, J. Zhu, Y. Deng, A. J. Ragauskas, high shear homogenization of lignin to nanolignin and thermal stability of nanolignin-polyvinyl alcohol blends, *ChemSusChem*, 2014, 1-9.

[24] S. Rizal, T. Alfatah, H.P.S. Abdul Khalil, E.B. Yahya, C.K. Abdullah, E.M. Mištar, I. Ikramullah, R. Kurniawan, R.D. Bairwan, Enhanced func-

tional properties of bioplastic films using lignin nanoparticles from oil palm-processing residue, *Polymers*, 14(2023), 5126.

[25] U. Perera, M. Foo, I. Chew, Synthesis and characterization of lignin nanoparticles isolated from oil palm empty fruit bunch and application in biocomposites, *Sustainable Chemistry for Climate Action*, 2(2023), 100011.

[26] M. Khaghanipour, A. Salimi, Modified silane polymer hb adhesive: effect of aluminum substrate treatment methods and the adhesive thickness on adhesive durability and joint strength, *Iranian Journal of Polymer Science and Technology*, 34(2021), 43–54.

[27] X. Ma, C. Zhang, P. Gnanasekar, Mechanically robust, solar-driven, and degradable lignin-based polyurethane adsorbent for efficient crude oil spill remediation, *Chemical Engineering Journal*, 2(2021), 1474–1480.