

Substitution of furfural instead of formaldehyde in urea formaldehyde resin and improvement of its properties using nano clay

Taghi Tabarsa^{*1}, Seyed Kazem Hosseini², Alireza Shakeri³, Hamid Reza Edalat⁴

1. Corresponding Author, Professor, Dept. of Wood Technology and Engineering, Faculty of Wood and Paper Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran. E-mail: tabarsa@gau.ac.ir
2. Ph.D. Student in Wood Technology and Engineering, Faculty of Wood and Paper Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran. E-mail: sayedkazemhosseini@yahoo.com
3. Professor, Faculty of Chemistry, Tehran University, Tehran, Iran. E-mail: alireza.shakeri@ut.ac.ir
4. Assistant Prof., Dept. of Wood Technology and Engineering, Faculty of Wood and Paper Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran. E-mail: h.edalat@gau.ac.ir

Article Info

Article type:
Full Length Research Paper

Article history:
Received: 03.29.2023
Revised: 05.27.2023
Accepted: 06.12.2023

Keywords:
Nano clay,
Shear strength,
Solid content,
Urea furfural,
Viscosity

ABSTRACT

Background and Objectives: Urea Formaldehyde is an inexpensive and essential resin used in cellulosic industries. However, it exhibits weakness in moist conditions and emits formaldehyde during both manufacturing and usage, which poses risks to human health. Furfural, an aldehyde chemical compound, can react with urea similarly to formaldehyde. This study aimed to explore the substitution of furfural for formaldehyde in the manufacturing of urea furfural resin and to enhance the manufactured resin by incorporating nano clay.

Material and Methods: Furfural and urea were combined in different molar ratios of 1 to 1, 1 to 2.2, and 1 to 3.5. Two dried beech strands were bonded together using urea furfural resin and subsequently cured in an oven. The tensile load was applied to the assembly, and the resulting bond shear strength was measured. Based on the shear test results, the urea furfural resin with a molar ratio of 1 to 2.2 exhibited the highest performance. To enhance this resin, nano clay was added at varying amounts of 0.5%, 1%, and 2% (based on the oven-dry weight of the resin). Properties such as density, solid content, viscosity, and gel time were measured. Additionally, spectroscopy FTIR, imaging FESEM, and XRD analyses were conducted to study the reaction of the nano-clay and its distribution within the resin.

Results: The results demonstrated that the urea furfural resin with a molar ratio of 1 to 2.2, which exhibited the highest bond shear strength, outperformed the other resins. The addition of nano clay at three levels (0.5%, 1%, and 2%) to this resin resulted in improvements in resin properties. Specifically, the solid content increased from 56% in the control resin to 56.5%, 56.65%, and 56.8% in the resins containing 0.5%, 1%, and 2% nano clay, respectively. The density also increased from 1.1 gr/cm³ in the control resin to 1.135 gr/cm³, 1.14 gr/cm³, and 1.145 gr/cm³ in the resins containing 0.5%, 1%, and 2% nano clay, respectively. Similarly, the viscosity increased from 95 seconds in the control resin to 135 seconds, 140 seconds, and 143 seconds in the resins containing 0.5%, 1%, and 2% nano clay, respectively. Bond strength increased from 1.7 MPa in the control resin to 2.7 MPa by adding 0.5% nano clay but reduced to 0.6 MPa and 0.8 MPa by adding 1% and 2% nano clay respectively. Additionally, the gel time decreased from 180 seconds in the control resin to 160

seconds, 145 seconds, and 140 seconds in the resins containing 0.5%, 1%, and 2% nano clay, respectively.

Conclusion: The findings of this study revealed that the urea furfural resin with urea to furfural molar ratio of 1 to 2.2 exhibited the highest bond shear strength, measuring at 1.62 MPa. The addition of 0.5 percent Nano clay to this resin resulted in improvements in bond shear strength, density, solid content, viscosity, and gel time. Based on these results, it can be concluded that the produced urea furfural resin, with a urea-to-furfural molar ratio of 1 to 2.2 and the inclusion of 0.5 percent nano clay, presents a suitable alternative to urea-formaldehyde resin. Therefore, it is recommended for use in particleboard and medium-density fiberboard industries.

Cite this article: Tabarsa, Taghi, Hosseini, Seyed Kazem, Shakeri, Alireza, Edalat, Hamid Reza. 2023. Substitution of furfural instead of formaldehyde in urea formaldehyde resin and improvement of its properties using nano clay. *Journal of Wood and Forest Science and Technology*, 30 (2), 71-85.



© The Author(s).

DOI: 10.22069/JWFST.2023.21193.2014

Publisher: Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources

جایگزینی فورفورال بجای فرم آلدئید در رزین اوره فرم آلدئید و اصلاح خواص رزین با نانورس

تقی طبرسا*^۱، سید کاظم حسینی^۲، علیرضا شاکری^۳، حمیدرضا عدالت^۴

۱. نویسنده مسئول، استاد گروه تکنولوژی و مهندسی چوب، دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران. رایانامه: tabarsa@gau.ac.ir
۲. دانشجوی دکتری تکنولوژی و مهندسی چوب، دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران. رایانامه: sayedkazemhoseini@yahoo.com
۳. استاد دانشکده شیمی، دانشگاه تهران، تهران، ایران. رایانامه: alireza.shakeri@ut.ac.ir
۴. استادیار گروه تکنولوژی و مهندسی چوب، دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران. رایانامه: h.edalat@gau.ac.ir

اطلاعات مقاله	چکیده
نوع مقاله: مقاله کامل علمی- پژوهشی	سابقه و هدف: رزین اوره فرم آلدئید یک رزین بی‌رنگ و ارزان است و در صنایع تولید فرآورده‌های سلولزی مهم است، اما در مقابل رطوبت ضعیف است و هنگام تولید محصولات و مصرف آن‌ها گاز فرم آلدئید که برای انسان مضر است انتشار می‌یابد. فورفورال یک ماده شیمیایی آلدئیدی می‌باشد که می‌تواند همانند فرم آلدئید با اوره واکنش نماید. هدف این پژوهش بررسی جایگزینی فورفورال بجای فرم آلدئید و تولید رزین اوره فورفورال و تقویت رزین حاصل با نانورس بود.
تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۱/۰۹ تاریخ ویرایش: ۱۴۰۲/۰۳/۰۶ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۳/۲۲	
واژه‌های کلیدی: اوره فورفورال، مقاومت اتصال، میزان جامدات، نانورس، ویسکوزیته	مواد و روش‌ها: فورفورال و اوره با سه نسبت مولی اوره به فورفورال: ۱ به ۱، ۱ به ۲/۲ و ۱ به ۳/۵ با هم مخلوط گردیدند. انتهای دو تراشه خشک راش با رزین اوره فورفورال آغشته گردید و در آن گیرا گردید. مجموعه تحت بار کشش قرار گرفت و مقاومت برشی اتصال اندازه‌گیری گردید. بر اساس نتایج آزمون مقاومت برشی اتصال رزین اوره فورفورال با نسبت مولی ۱ به ۲/۲ بهترین رزین شناخته شد. به این رزین نانورس بنتولیت در سه سطح ۰/۵، ۱ و ۲ درصد اضافه گردید و خواص رزین مانند دانسیته، میزان جامدات، ویسکوزیته و زمان انعقاد اندازه‌گیری گردید. طیف‌سنجی FTIR و تصویربرداری FESEM و XRD برای بررسی واکنش نانورس و توزیع آن در رزین انجام گرفت.
	یافته‌ها: نتایج نشان داد که در رزین تولیدشده از اختلاط فورفورال و اوره با نسبت مولی اوره به فورفورال ۱ به ۲/۲ با داشتن بالاترین استحکام برشی چسب (۱/۶۲ مگا پاسکال) بهترین رزین

در میان سایر رزین‌ها می‌باشد. به این رزین نانورس در سه سطح ۰/۵٪، ۱٪ و ۲٪ اضافه شد که باعث بهبود خواص رزین گردید. به طوری که میزان جامدات از ۵۴ درصد نمونه‌های شاهد به ۵۶/۵، ۵۶/۶۵ و ۵۶/۸ درصد به ترتیب برای نمونه‌های حاوی ۰/۵٪، ۱٪ و ۲٪ نانورس افزایش یافت. دانسیته رزین از ۱/۱ گرم بر سانتی‌مترمکعب برای نمونه شاهد به ۱/۱۳۵، ۱/۱۴ و ۱/۱۴۵ گرم بر سانتی‌مترمکعب برای نمونه‌های حاوی ۰/۵٪، ۱٪ و ۲٪ نانورس افزایش یافت. ویسکوزیته از ۹۵ ثانیه برای نمونه شاهد به ۱۳۵، ۱۴۰ و ۱۴۳ ثانیه برای نمونه‌های حاوی ۰/۵٪، ۱٪ و ۲٪ نانورس افزایش یافت و مقاومت برشی اتصال چسب از ۱/۷ مگا پاسکال برای نمونه شاهد به ۲/۷ مگاپاسکال برای نمونه‌های حاوی ۰/۵٪ نانورس افزایش یافت اما برای نمونه حاوی ۱٪ نانورس به ۰/۶ مگاپاسکال و برای نمونه حاوی ۲٪ نانورس به ۰/۸ مگاپاسکال کاهش یافت. زمان انعقاد رزین برای نمونه شاهد ۱۸۰ ثانیه بود که به ترتیب برای نمونه حاوی ۰/۵٪، ۱٪ و ۲٪ به ۱۶۰ ثانیه، ۱۴۵ ثانیه و ۱۴۰ ثانیه کاهش یافت.

نتیجه‌گیری: یافته‌های این پژوهش نشان داد که رزین اوره فورفورال با نسبت مولی اوره به فورفورال ۱ به ۲/۲ بالاترین مقاومت اتصال برشی (۱/۶۲ مگاپاسکال) را دارا بود. افزودن نانورس به این رزین باعث بهبود مقاومت برشی، دانسیته، میزان جامدات، ویسکوزیته و زمان گیرایی رزین گردید. بر اساس نتایج فوق می‌توان نتیجه‌گیری نمود رزین اوره فورفورال تهیه شده با نسبت مولی اوره به فورفورال ۱ به ۲/۲ و افزودن ۰/۵٪ نانورس جایگزین مناسبی برای رزین اوره فرم‌آلدئید است که می‌تواند برای صنعت تخته‌خرده‌چوب و تخته فیبر توصیه گردد.

استناد: طبرسا، تقی، حسینی، سید کاظم، شاکری، علیرضا، عدالت، حمیدرضا (۱۴۰۲). جایگزینی فورفورال بجای فرم‌آلدئید در رزین اوره فرم‌آلدئید و اصلاح خواص رزین با نانورس. نشریه پژوهش‌های علوم و فناوری چوب و جنگل، ۳۰ (۲)، ۸۵-۷۱.

DOI: 10.22069/JWFST.2023.21193.2014



© نویسندگان.

ناشر: دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

مقدمه

کردند که ساقه نیشکر مملو از پنتوزان می‌باشند در مرحله اول با یک کاتالیزور اسیدی مثل سولفونات گرافن مواد لیگنوسلولزیک مثل نیشکر هیدرولیز اسیدی می‌شوند و تبدیل به پنتوز می‌شوند بعد پنتوزها آبیگری می‌شوند و تبدیل به فورفورال می‌شوند (۱۱). اسد و همکاران (۲۰۲۰) در پژوهشی اثر جایگزینی فرم‌آلدئید با فورفورال در فرمولاسیون چسب فنل فرم‌آلدئید بر خواص تخته‌لایه را بررسی نمودند. نتایج نشان داد که تخته‌لایه‌های به‌دست‌آمده مقاومت خوبی در برابر غوطه‌وری در آب داغ داشتند اما انعقاد رزین فنل فورفورال آهسته‌تر انجام شد و زمان پرس طولانی‌تری اعمال گردید (۱۲). استفاده از نانو مواد برای تقویت خواص فرآورده‌های چندسازه معمول شده است. سالاری و همکاران (۲۰۱۲) در یک مطالعه اثر نانورس مونت‌موریلونیت بر بعضی خواص کاربردی تخته تراشه جهت‌دار بررسی نمودند و اعلام نمودند که با افزایش ۵ درصد نانورس به رزین اوره فرم‌آلدئید مورد استفاده در ساخت تخته‌ها خواص فیزیکی و مکانیکی آن‌ها بهبود یافت و انتشار گاز فرم‌آلدئید کاهش یافت (۱۳). اهداف این پژوهش شامل جایگزین نمودن فورفورال بجای فرم‌آلدئید در ترکیب رزین اوره فرم‌آلدئید، یافتن بهترین نسبت مولی فورفورال به اوره و تقویت خواص رزین اوره فورفورال تولید شده با نانورس تعیین گردید. در مقاله حاضر گزارش فعالیت‌های انجام شده ارائه می‌گردد.

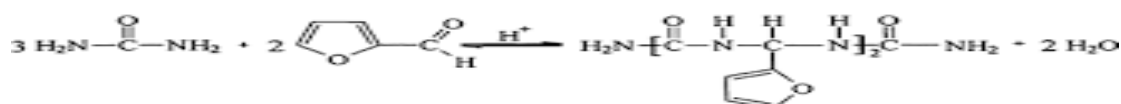
مواد و روش‌ها

فورفورال با دانسیته ۱/۱۶ و درصد خلوص ۹۹/۳ تولید شده از باگاس نیشکر از شرکت بهران تهیه و توسط یک دستگاه تقطیر آزمایشگاهی مجهز به پمپ خالص‌سازی گردید. اوره در یک همزن در دمای

چسب اوره فرم‌آلدئید، ارزان بوده، حلالش آب است، استفاده‌اش آسان است، بعد از گیرا شدن بی‌رنگ می‌شود، در محیط‌های خشک داخلی اتصال قوی دارد و به همین جهت اتصال‌دهنده مهم در تولید فرآورده‌های چندسازه‌های چوبی می‌باشد (۱). جیانگ و همکاران (۲۰۰۲) اعلام کردند که فرم‌آلدئید آزاد به‌صورت گاز هنگام تولید متصاعد می‌شود که موجب سوزش چشم می‌شود (۲). چروباک و همکاران (۲۰۰۰) در یک مقاله مروری گزارش نمودند که از محصولات تولیدشده با رزین اوره فرم‌آلدئید در شرایط گرم و مرطوب گاز فرم‌آلدئید متصاعد می‌شود (۳). در گزارش‌های علمی منتشر شده توسط لیانگ و همکاران (۲۰۲۱) و غفاری و همکاران (۲۰۱۴) اشاره شده است که گاز فرم‌آلدئید برای سلامتی انسان مضر می‌باشد (۴ و ۵). پارک و همکاران (۲۰۰۹)، آکوز و همکاران (۲۰۱۰) و بوران و همکاران (۲۰۱۱) تلاش نمودند با تغییر نسبت مولی اوره با فرم‌آلدئید انتشار گاز فرم‌آلدئید را کاهش دهند (۶، ۷ و ۸). یکی از روش‌های کاهش انتشار گاز فرم‌آلدئید جایگزین نمودن آلدئیدهای غیرمضر بجای فرم‌آلدئید می‌باشد. بلقاسم و قندینی (۲۰۰۳) و گارسیا و همکاران (۲۰۰۴) در گزارش‌های علمی خود اعلام کردند که فورفورال به‌علت واکنش‌پذیری خوب، قابلیت تشکیل پلیمر، فراریت نسبتاً کم و منشأ زیستی آلدئید زیست‌سازگار شناخته شده است. چسب‌های اوره-فورفورال تیره‌رنگ، ضدآب و دارای پیوندهای عرضی هستند (۹ و ۱۰). فورفورال از منابع تجدیدپذیر مثل پسماندهای ساقه نیشکر، ذرت، پوسته برنج و جو دوسر یا پسماندهای لیگنوسلولزی توسط هیدرولیز اسیدی تولید می‌شود ترانگ و همکاران (۲۰۲۰) اعلام

دقیقه انجام گردید. واکنش در محدوده ۵۰ تا ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد انجام گرفت (۱۰). واکنش فورفورال با اوره در محیط بازی انجام می‌شود بنابراین هنگام واکنش فورفورال با اوره pH محلول به صورت پیوسته اندازه‌گیری گردید و میزان آن در محدوده ۷-۸ کنترل گردید. در شکل ۱ واکنش اوره و فورفورال مشاهده می‌گردد.

۵۰ تا ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد در آب حل گردید. مقدار آب لازم برای حل کردن اوره نیم سی‌سی به‌زای هر ۰/۶ گرم اوره بود. پس از حل شدن اوره دمای محلول در حد ۵۰ درجه سانتی‌گراد برای واکنش با فورفورال حفظ گردید. سپس فورفورال تقطیرشده با نسبت‌های مولی فورفورال به اوره ۱ به ۱، ۱ به ۲/۲ و ۱ به ۳/۵ به محلول اوره اضافه گردید. افزودن فورفورال به محلول اوره در یک همزن با سرعت ۱۵۰۰ دور در



شکل ۱- واکنش اوره با فورفورال (۱۰).

Figure 1. Reaction of urea with furfural (10).

ابعاد ۰/۵ × ۲۰ × ۸۰ میلی‌متر استفاده گردید. سطح انتهایی هر تراشه به ابعاد ۲۰ میلی‌متر × ۵ میلی‌متر با رزین فورفورال- اوره که با نانورس اصلاح شده بود به مقدار ۱۵۰ گرم بر مترمربع آغشته گردید و دو تراشه روی هم قرار گرفت و با دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد و با فشار ۴ کیلوگرم بر سانتی‌مترمربع به مدت ۹۰ ثانیه پرس شدند. تعداد ۱۰ تکرار برای هر تیمار انجام شد. نمونه‌های ساخته‌شده پس از خنک‌سازی با دستگاه آزمون مکانیکی ستام مدل STM-1 با سرعت ۱/۳ میلی‌متر بر دقیقه تحت کشش قرار گرفتند. جهت محاسبه تنش برشی خط چسب از مقدار نیرو در لحظه شکست استفاده شد. با توجه به این‌که در ساخت رزین در دو مرحله انجام گردید و هر مرحله هم فقط یک متغیر مورد بررسی قرار گرفته است برای تعیین نسبت مولی مناسب در مرحله ساخت رزین اوره فورفورال از روش تجزیه و تحلیل آماری طرح کاملاً تصادفی با آزمون یک‌طرفه استفاده

زمان گیرایی رزین با استفاده از استاندارد DIN 16945 تعیین گردید. آزمون‌های ویسکوزیته، دانسیته و میزان جامدات رزین با استفاده از استاندارد DIN 68763 صورت پذیرفت. ویسکوزیته چسب با استفاده از فنجان دین اندازه‌گیری شد. فنجان از رزین فورفورال اوره پر گردید و زمان خروج رزین از فنجان بر حسب ثانیه ثبت گردید. نانورس بنتولیت با دانسیته ۲/۸۶ گرم بر سانتی‌مترمکعب و اندازه کم‌تر از دو میکرون از نوع صفحه‌ای به نسبت‌های ۰/۵، ۱ و ۲ درصد وزن خشک رزین افزوده شد. اختلاط نانورس با رزین در دو مرحله صورت گرفت ابتدا افزودن نانورس در یک همزن مکانیکی با سرعت ۱۵۰۰ دور در دقیقه به مدت ۲۰ دقیقه هم‌زده شد سپس به مدت ۱۰ دقیقه با سامانه فراصوت پراکنش مواد همگن‌سازی شدند. عملکرد رزین فورفورال اوره اصلاح‌شده با نانورس با آزمون استحکام برشی چسب انجام گردید. برای انجام این آزمون از تراشه‌های چوب راش به

نمونه‌های ساخته‌شده با رزین اوره فورفورال با نسبت ۱ به ۲/۲ با میانگین مقاومت برشی ۱/۶۲ مگاپاسکال بالاترین مقاومت برشی اتصال را دارا می‌باشند؛ اما در سایر نسبت‌های مولی مقاومت برشی اتصال پایین‌تر می‌باشد. وقتی اوره با فورفورال با نسبت مولی ۱ به ۱ مخلوط می‌گردد به علت عدم اتصالات عرضی زنجیرهای بلند پلیمر شکل نمی‌گیرد و هنگامی که این دو ماده با نسبت مولی ۱ به ۳/۵ با هم مخلوط می‌شوند به علت ازدحام فضایی واکنش صورت نمی‌گیرد. گارسیا و همکاران (۲۰۰۴) نیز در گزارش علمی خود اشاره نموده بودند که نسبت‌های مولی کم‌وبیش از حد مانع واکنش بین دو ماده اوره و فورفورال می‌شوند (۱۰).

گردید که تفاوت بین سطوح عامل متغیر را معین می‌کند بعد از تعیین معنی‌دار بودن تفاوت از آزمون دانکن برای گروه‌بندی سطوح عامل متغیر استفاده شد. در مرحله دوم که اثر نانورس روی ویژگی‌های رزین اوره ملامین مورد بررسی قرار گرفت باز هم از روش طرح کاملاً تصادفی با آزمون یک‌طرفه استفاده شد.

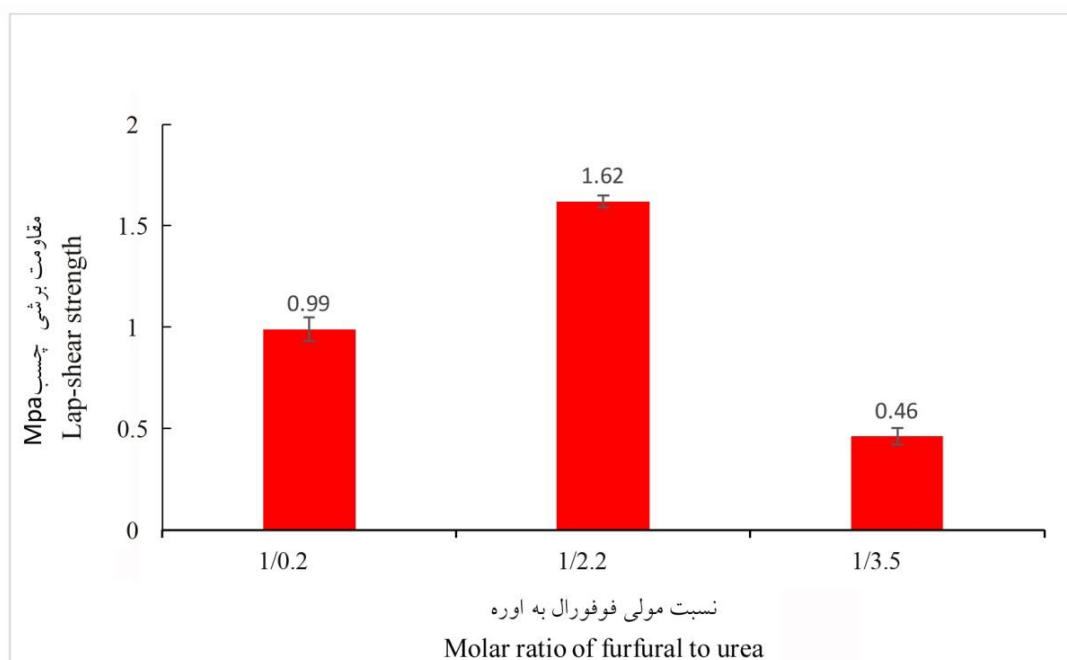
نتایج

نتایج تجزیه واریانس اثر نسبت‌های مولی اوره به فورفورال بر استحکام برشی رزین اوره فورفورال در جدول ۱ آمده است. اثر نسبت‌های مولی بر استحکام برشی رزین اوره فورفورال با ۹۵ درصد اطمینان معنی‌دار می‌باشد. اثر مستقل نسبت‌های مولی بر مقاومت برشی رزین اوره فورفورال قبل از اضافه کردن نانورس در شکل ۲ آمده است. مطابق شکل ۲

جدول ۱- جدول تجزیه واریانس اثر عوامل متغیر بر ویژگی‌های رزین.

Table 1. Analysis of variances of the effect of variables on resin properties.

معنی‌داری Sig.	مقدار F	میانگین مربعات Mean square	درجه آزادی Df	مجموع مربعات Sam of squares	ویژگی Property	متغیر Variable
0.05	53.420	1.367	2	2.734	مقاومت برشی Shear strength	نسبت مولی اوره به ملامین Ratio of urea to furfural
0.03	91.138	742.39	3	2227.188	زمان گیرایی Gel time	نانورس Nano clay
0.02	9228.51	5.537	3	16.610	میزان جامدات Solid content	نانورس Nano clay
0.04	15.902	0.004	3	0.012	دانسیته Density	نانورس Nano clay
0.01	711.859	2.794	3	8.382	مقاومت برشی Shear strength	نانورس Nano clay

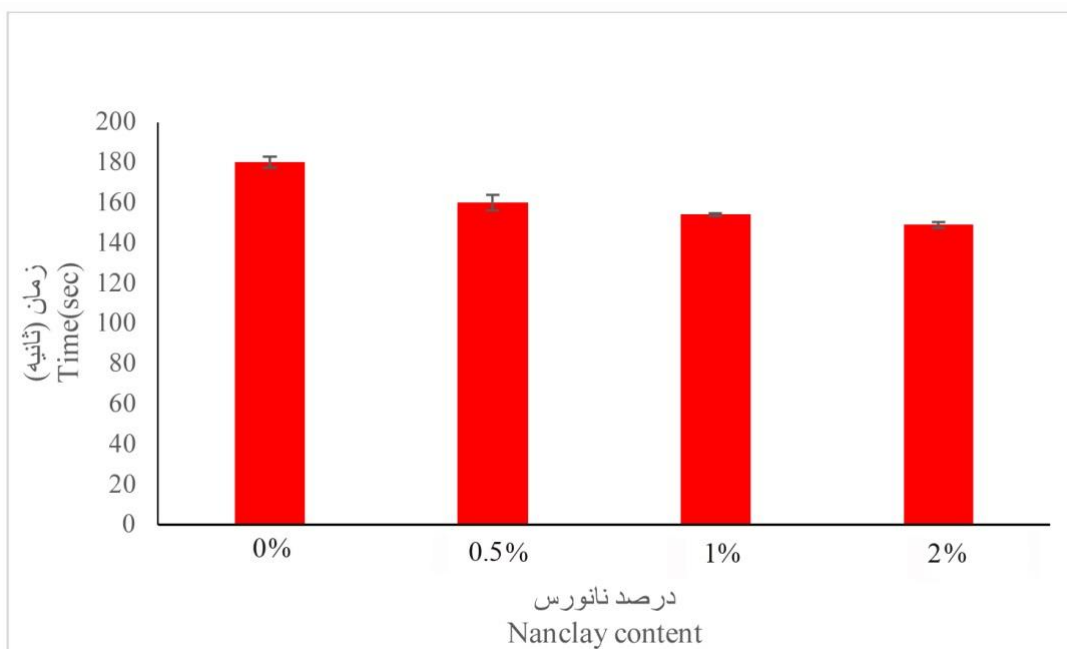


شکل ۲- اثر نسبت مولی فورفورال به اوره بر استحکام برشی رزین اوره فورفورال بدون نانورس.

Figure 2. Effect of ratios of furfural to urea on lap-shear strength of free nano clay UFF resin.

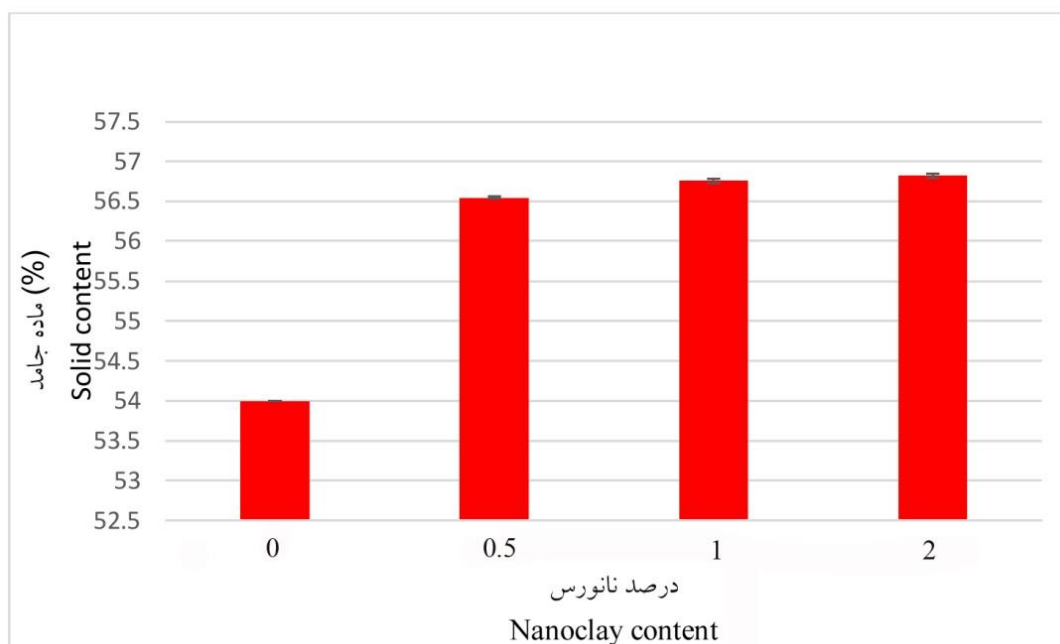
افزودن نانورس باعث افزایش میزان جامدات رزین گردید (شکل ۴). در جدول ۱ نتایج تجزیه واریانس اثر نانورس بر دانسیته رزین آمده است. بر اساس نتایج اعلام شده افزودن نانورس موجب تغییرات معنی داری در دانسیته رزین شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌گردد با افزودن نانورس دانسیته رزین اوره فورفورال افزایش داشته است و از ۱/۱ به ترتیب به ۱/۱۳۷، ۱/۱۴۱ و ۱/۱۴۷ افزایش یافته است (شکل ۵). دانسیته بالاتر نانورس (۲/۸۶) گرم بر سانتی‌متر مکعب نسبت به رزین اوره فورفورال عامل اصلی افزایش دانسیته رزین می‌باشد.

نتایج تجزیه واریانس اثر نانورس بر زمان گیرایی (جدول ۲) نشان می‌دهد که اثر نانورس بر زمان انعقاد رزین معنی‌دار می‌باشد. با افزودن نانورس به میزان ۰/۵ درصد زمان انعقاد رزین از ۱۸۰ ثانیه به ۱۶۰ ثانیه کاهش می‌یابد. افزودن مقادیر بیشتر نانورس (۱ و ۲ درصد) تأثیری بر زمان انعقاد رزین ندارد (شکل ۳). یونسی و همکاران (۲۰۱۶) و سالاری و همکاران (۲۰۱۲) اعلام کردند که نانورس به‌علت داشتن سطح زیاد با گروه‌های فعال رزین اوره فرم‌آلدئید اتصال عرضی برقرار می‌نماید که باعث کاهش زمان انعقاد رزین می‌گردد (۱۳ و ۱۴).



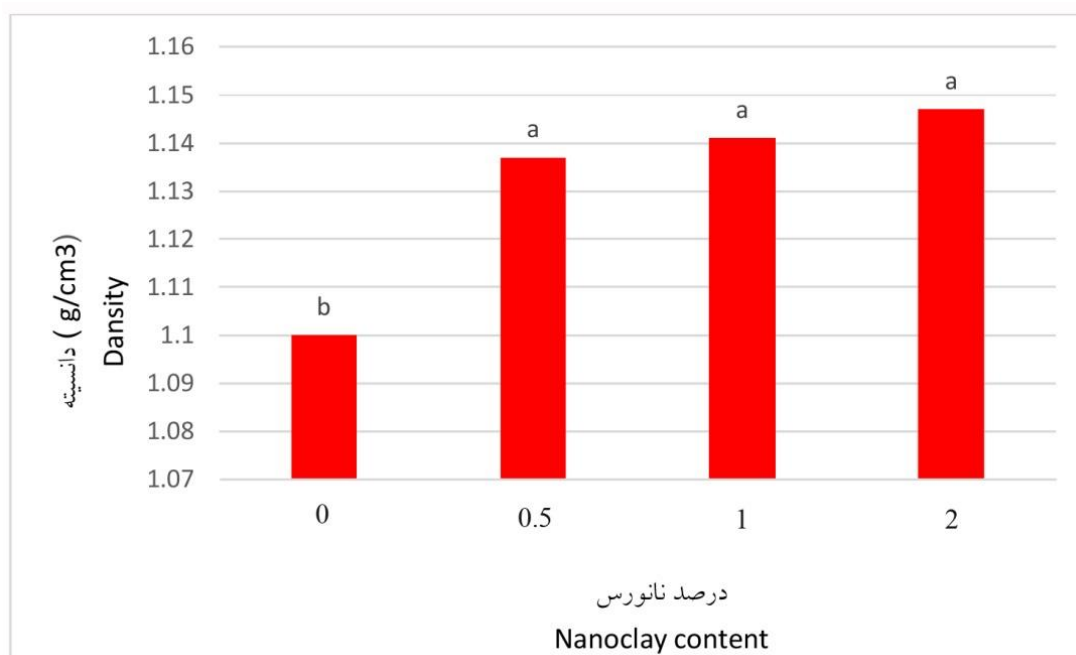
شکل ۳- اثر نانورس بر زمان انعقاد رزین اوره فورفورال.

Figure 3. Effect of Nanoclay content on the gel time of UFF resin.



شکل ۴- اثر نانورس بر میزان جامدات رزین اوره فورفورال.

Figure 4. Effect of Nanoclay content on the solid content of UFF resin.

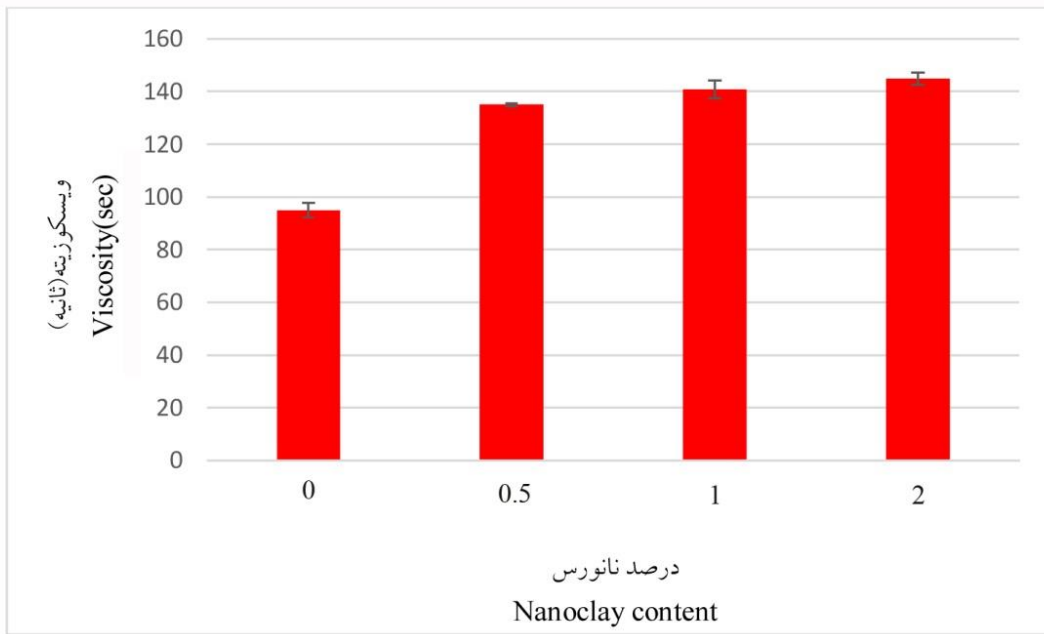


شکل ۵- اثر نانورس بر دانسیته رزین اوره فورفورال.

Figure 5. Effect of Nanoclay content on the density of UFF resin.

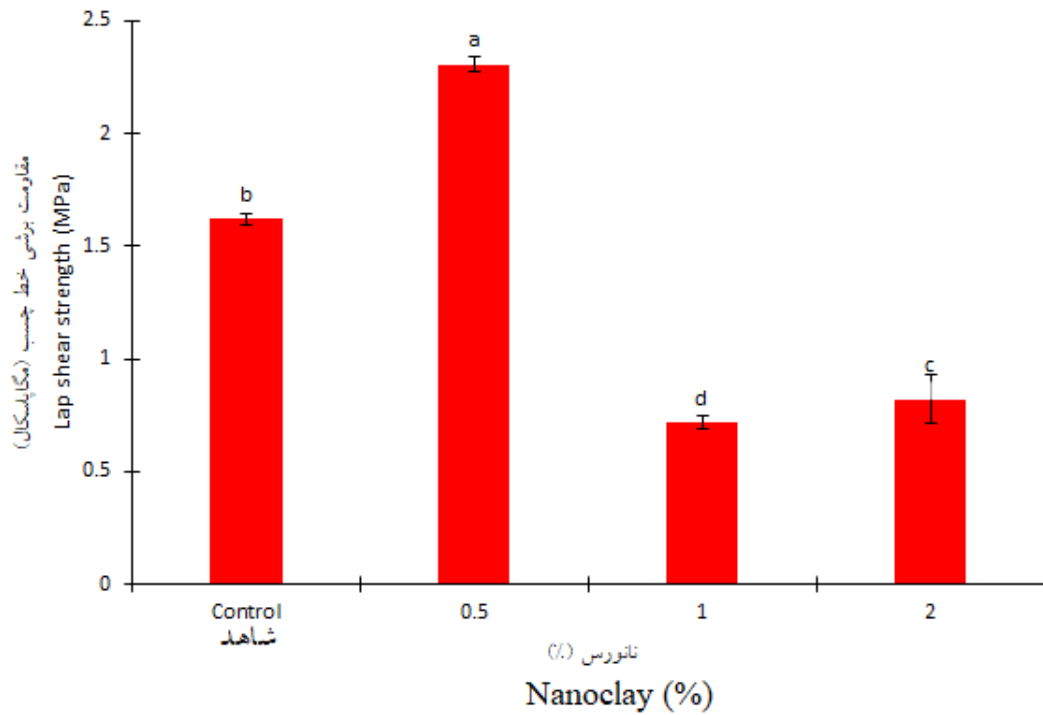
افزایش یافت که بیش از ۴۰٪ افزایش می‌باشد (شکل ۷)؛ اما با افزودن مقدار بیش‌تر نانورس مقاومت برشی کاهش داشته است که به نظر می‌رسد ذرات نانو به علت سطح بالا با همدیگر برهمکنش داشته تشکیل کلوخه یا تجمع می‌دهند و مقاومت مکانیکی کاهش می‌یابد. این نتایج در ۲٪ هم به خوبی خود را نشان داده است به طوری که نتایج خواص مکانیکی مقاومت کششی برای ۱٪ و ۲٪ هم به ترتیب ۰/۷۱ و ۰/۸۲ مگاپاسکال می‌باشد. سالاری و همکاران (۲۰۱۲) گزارش نمودند که افزودن نانورس به رزین اوره فرم‌آلدئید باعث بهبود خواص مکانیکی تخته تراشه‌های ساخته شده گردید (۱۴).

نانورس باعث افزایش در مقدار ویسکوزیته چسب اوره فورفورال می‌شود (شکل ۶). یونسی و همکاران (۲۰۱۶) اعلام نمودند که نانورس بین زنجیرهای پلیمری قرار گرفته و همانند یک عامل اتصال‌دهنده بین زنجیرها برهمکنش ایجاد کرده و مانع از تحرک آن‌ها نسبت به هم می‌شود و این امر موجب افزایش ویسکوزیته می‌گردد (۱۳). نتایج آزمون استحکام برشی نشان می‌دهد با افزودن نانورس به رزین اوره فورفورال مقاومت برشی چسب افزایش می‌یابد به طوری که مقاومت برشی از ۱/۶۲ مگاپاسکال برای چسب اوره فورفورال بدون نانورس به ۲/۳۰ مگاپاسکال برای چسب دارای ۰/۵ درصد نانورس



شکل ۶- اثر نانورس بر ویسکوزیته رزین اوره فورفورال.

Figure 6. Effect of Nanoclay content on the viscosity of different adhesives.



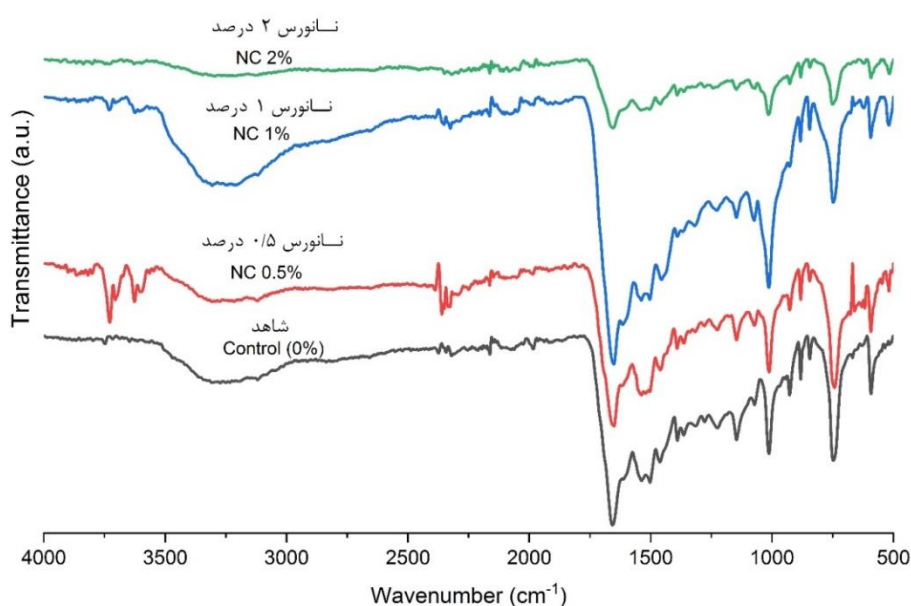
شکل ۷- اثر نانورس بر مقاومت برشی رزین اوره فورفورال.

Figure 7. Effect of Nano clay on UFFresin shear strength.

پیوندهای متیلن و متیلن اتر است. طیف در عدد موجی 747 cm^{-1} متعلق به $C=O$ تغییر شکل یافته ساختار اسکلت NCON اوره است (۱۳).

در شکل ۹ توزیع نانورس در رزین اوره فورفورال را نشان می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌گردد قله الگوی پراش $\theta 2$ در محدوده ۲۰ تا ۴۰ برای چسب دارای نانورس کاهش پیدا کرده است و به سمت زوایای کم‌تر جابجا شده که این نشان از آن است که نه تنها نانوذرات در چسب توزیع شده‌اند بلکه بر روی بلورینگی چسب نیز اثر گذاشته‌اند. این کاهش جابجایی براساس معادله براگ شکل ۱۰، نشان‌دهنده آنست که پدیده بین‌لایه‌ای برای نانورس اتفاق افتاده است. به‌طوری‌که زنجیرهای چسب اوره فورفورال بین لایه‌های صفحه‌های سیلیکاتی نانورس وارد شده است و بنابراین فاصله بین صفحات (d) افزایش و در نتیجه زوایای $\theta 2$ الگوی پراش به زوایای کم‌تر جابجا شده است (۱۳).

ساختار چسب اوره فورفورال با طیف‌سنجی FTIR مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۸)؛ در طیف FTIR پیوندهای پهن گسترده از $3100-3600\text{ cm}^{-1}$ حضور گروه‌های NH آزاد و گروه‌های هیدروکسیل متیلول را مشخص می‌کند. پیوند $C=O$ ارتعاش کششی از عدد موجی حدود 1650 cm^{-1} و ارتعاش کششی C-N آمیدها با عدد موجی 1657 cm^{-1} آشکار می‌گردد که می‌تواند با طیف کربونیل همپوشانی داشته باشد. نوار جذبی 1390 cm^{-1} مشخصه ارتعاش کششی $C-H$ در CH_2 و CH_3 است. عدد موجی 1224 cm^{-1} بیانگر ارتعاش کششی $C-O$ حلقه فوران است درحالی‌که ظهور پیوند در عدد موجی 883 cm^{-1} حلقه فوران در فورفورال را نشان می‌دهد. این دلیل محکمی است که فورفورال به‌طور مؤثر با اوره ترکیب یافته است. به همین ترتیب پیکها در 1072 cm^{-1} و 1012 cm^{-1} نشان‌دهنده ارتعاش کششی $C-O$ اتر آلیفاتیک و ارتعاش کششی $C-N$ یا پیوندهای متیلن NCH_2N است. که بیانگر تشکیل چسب اوره فورفورال؛ به‌وسیله

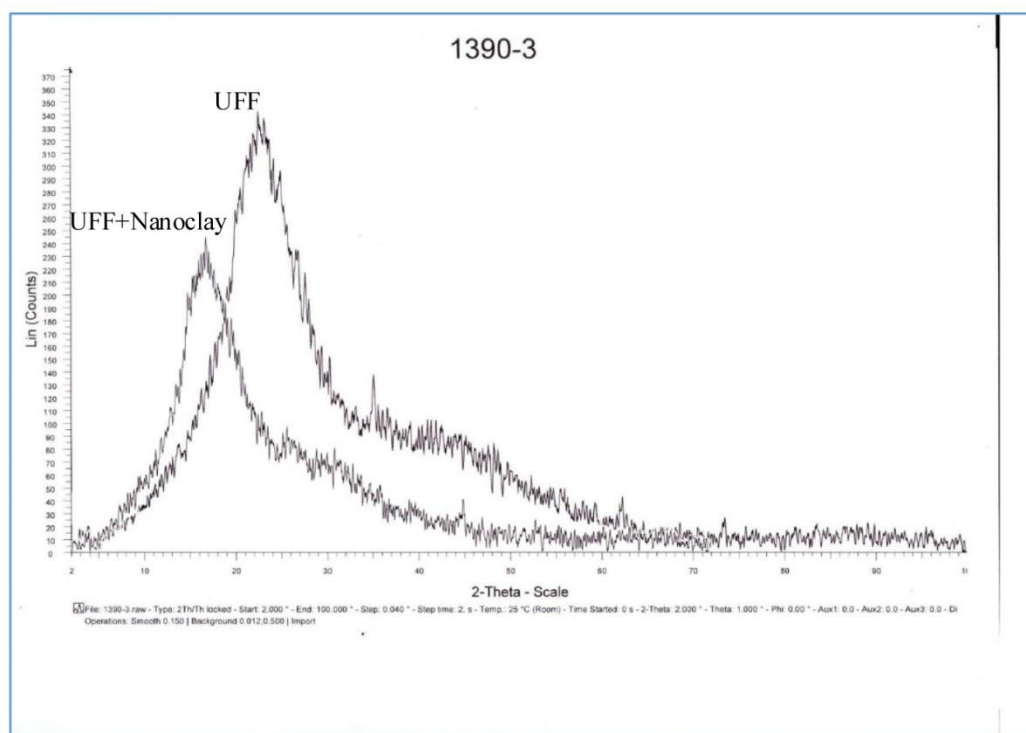


شکل ۸- طیف‌های FTIR نمونه شاهد و نمونه‌های رزین اوره فورفورال حاوی نانورس.

Figure 8. The FTIR spectrums of control and UFF resin samples contain nano clay.

نشان می‌دهد. به طوری که نانورس از بستر چسب خارج شده و خلل و فرج‌هایی در سطح چسب مشاهده می‌شود. همان‌طور که در شکل (۱۱-ج) مشخص می‌باشد در مقادیر ۲ درصد وزنی بارگذاری نانورس در چسب، ذرات نانورس به علت داشتن سطح بالا و برهم‌کنش‌های خوب بین نانوذرات به هم چسبیده و تشکیل تجمع‌هایی دادند و اصولاً ماده پلیمر چسب علی‌رغم اعمال هم زدن‌های مکانیکی و فراصوت‌دهی نتوانستند بین صفحات نانورس قرار گیرند که این تجمع و کلوخه شدن نانوذرات سبب تمرکز تنش در چندسازه می‌شود و این کلوخه شدن بیانگر آن است که توزیع و پراکنش نانوذرات در بستر چسب در میزان ۲ درصد نانورس مطلوب نمی‌باشد (۱۴).

تصاویر FESEM از سطح شکست چسب حاوی مقادیر مختلف نانورس در شکل ۱۱ نشان داده شده است. این نتایج تأیید می‌کند وقتی مقدار نانورس به میزان ۰/۵ درصد به چسب اضافه شود نانورس به خوبی در بستر پلیمری چسب پراکنش و توزیع می‌شود. همان‌طوری که در شکل ۱۱-الف مشخص است نانو صفحات رس کاملاً توسط چسب در برگرفته شده‌اند و برهم‌کنش و اتصالات خوبی بین گروه‌های عاملی صفحات نانورس و گروه‌های عاملی زنجیره‌های بستر چسب برقرار شده است و فاصله و حفراتی بین نانوذرات رس و بستر پلیمر وجود ندارد. وقتی مقدار نانورس در چسب به ۱٪ بارگذاری می‌شود عمل در برگرفتن چسب با صفحات نانورس کم‌تر شده است (شکل ۱۱-ب) و بین نانو صفحات رس و بستر پلیمر فاصله در سطح شکست چسب

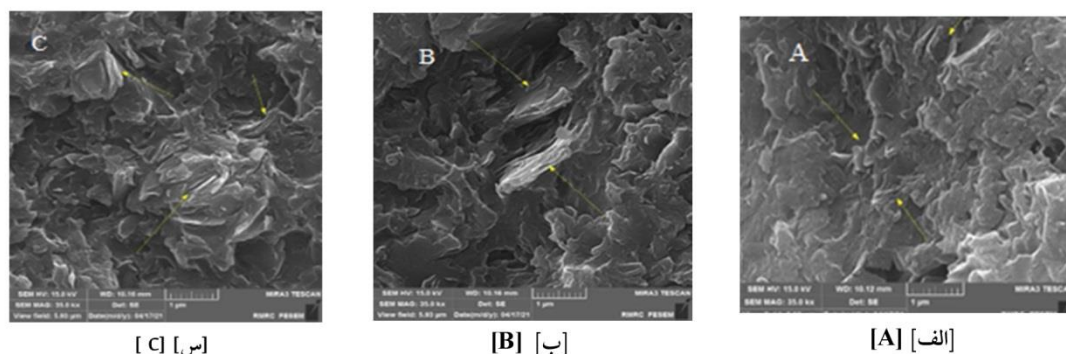


شکل ۹- الگوهای XRD چسب اوره فورفورال بدون نانورس و با نانورس.

Figure 9. XRD patterns of urea furfural resin contain and free nano clay.

که معمولاً $1/54$ آنگستروم لحاظ می‌شود، d فاصله بین لایه‌ها است و θ زاویه پراش است.

معادله براگ $n\lambda = 2d\sin\theta$
 در معادله براگ، n مرتبه انعکاس است که معمولاً ۱ در نظر گرفته می‌شود، λ طول موج اشعه ایکس است



شکل ۱۰- تصاویر FESEM سطح شکست چسب با درصد‌های متفاوت نانورس (الف) ۰/۵ درصد (ب) ۱ درصد و (س) ۲ درصد.
Figure 10. FESEM images of the failure area of UFF resin contain Nano clay (A) 0.5% (B) 1% (C) 2%.

میزان جامدات، ویسکوزیته و مقاومت برشی اتصال گردید و زمان انعقاد یا گیرایی رزین کاهش یافت. مشاهدات FTIR نشان داد که بین اوره و فورفورال واکنش‌های شیمیایی صورت گرفته است. آزمون XRD و تصاویر FESEM توزیع ذرات نانورس در رزین اوره فورفورال را تأیید نمود. نتایج فوق دلالت بر این دارد که با جایگزینی فرم‌آلدئید با فورفورال در ترکیب رزین اوره فورفورال با نسبت مولی ۱ به ۲/۲ و افزودن نانورس به میزان ۰/۵ درصد می‌توان رزین مناسبی برای تولید تخته‌خرده‌چوب یا تخته فیبر دانسیته متوسط تولید نمود.

نتیجه‌گیری کلی

در این پژوهش جایگزینی فرم‌آلدئید با فورفورال در رزین اوره فرم‌آلدئید بررسی گردید. سه نسبت مولی اوره به فورفورال (۱ به ۱، ۱ به ۲/۲ و ۱ به ۳/۵) مطالعه گردید. براساس مقاومت برشی اتصال رزین‌های اوره فورفورال تولید شده مشاهده شد که رزین اوره فورفورال تهیه‌شده با نسبت مولی اوره به فورفورال ۱ به ۲/۲ بهترین ترکیب می‌باشد. به این رزین نانورس در سه درصد وزنی ۰/۵، ۱ و ۲ درصد افزوده گشت و خواص رزین‌های اصلاح شده با نانورس آزمون گردید. نتایج نشان داد که افزودن نانورس در سطح ۰/۵ درصد باعث افزایش دانسیته،

منابع

1. Nuryawan, A., Risnasari, I., Iswant, A., & Dewi, R. (2017). Urea-formaldehyde resins production and application and testing. *Polymer Science and Technology*. 67 (3), 56-52.
2. Jiang, T., Gardner, D. J., & Boumann, M. G. D. (2002). Volatile compound emissions arise from the hot pressing of mixed hardwood particleboard. *Forest Products J.* 52 (11), 66-77.
3. Chrobak, J., Howska, J., & Chrobok, A. (2022). Formaldehyde-free resins for the wood-base panels' industry: alternatives to formaldehyde and novel hardeners. *Molecules*. 27 (25), 1-16.

4. Liang, J., Wu, J., & Xu, J. (2021). Low-formaldehyde emission composite particleboard manufactured from waste chestnut. *J. of Wood Science*. 67 (21), 43-56.
5. Ghafari, R., Doost Hosseini, K., Abdulkhani A., & Mirshokraie, S. A., (2016). Replacing formaldehyde by furfural in urea-formaldehyde resin: effect on formaldehyde emission and physical-mechanical properties of particleboards. *European J. of Wood and Wood Products*. 74, 609-616.
6. Park, B. D., Lee, S. M., & Roh, J. K. (2009). Effects of formaldehyde/urea mole ratio and melamine content on the hydrolytic stability of cured urea-melamine-formaldehyde resin. *European J. of Wood and Wood products*. 67 (1), 121-123.
7. Akyuz, K. C., Nemil, G., Baharoglu, M., & Zekovic, E. (2010). Effects of acidity of the particles and amount of hardener on the physical and mechanical properties of particleboard composite bonded with urea formaldehyde. *International J. of Adhesion and Adhesives*. 30 (3), 166-169.
8. Boran, S., Usta, M., & Gumuskaya, E. (2011). Decreasing formaldehyde emission from medium-density fiberboard panels produced by adding different amine compounds to urea-formaldehyde resin. *International J. of Adhesion and Adhesives*. 31 (7), 674-678.
9. Belgacem, M. N., & Gandini, A. (2003). Pt. 3: Adhesive classes. Chapter 30: Furan-based adhesives. *J. of Forest Products*. 34 (3), 608-627.
10. Garcia, A. M., Ortiz, M., Martinez, R., Ortiz, P., & Reguera, E. (2004). The condensation of furfural with urea. *Industrial Crops and Products*. 19 (2), 99-106.
11. Trung, T. Q., Thinh, D. B., Anh, T. N., Nguyet, D. M., Quan, T. H., Viet, N. Q., Tuan, T. T., Dat, N. M., Nam, H. M., Hieu, N. H., & Phong, M. T. (2020). Synthesis of furfural from sugarcane bagasse by hydrolysis method using magnetic sulfonated graphene oxide catalyst. *Vietnam J. Chem*. 58 (2), 245-250.
12. Asad, M. Z., Mahmood, A., & Shah, S. T. H. (2020). Phenol-Furfural Resin/Montmorillonite Based High-Pressure Green Composite from Renewable Feedstock (*Saccharum munja*) with Improved Thermo-Mechanical Properties. *Polymers*. 12 (7), 345-360.
13. Yonesi Kord Khili, H., Kazemi Najafi, S., & Behroz, R. (2016). Effects of nano clay on physical-chemical, structure and thermal properties of urea formaldehyde resin. *J. of Forest and Wood Products*. 69 (3), 561-570.
14. Salary, A., Tabarsa, T., Khazaeian, A., & Saraeian, A. (2012). Effect of nano clay on some applied properties of oriented strand board made from underutilized paulownia wood. *J. of wood science*. 58, 513-524.

