

تهیه و بررسی خواص فیزیکی رزین‌های زیستی بر پایه فورفورال به روش هیدرولیز اسیدی با استفاده از گاز هیدروژن کلرید

چکیده

چسب‌ها و رزین‌های استفاده‌شده در صنعت فراورده‌های مرکب چوبی به دلیل وابستگی به قیمت نفت، افزایش آلودگی محیط‌زیست همچنین خطرات ایجادشده برای سلامتی انسان بسیار دچار محدودیت شده‌اند. از این رو رزین‌های زیستی حاصل از مواد لیگنوسلولزی به دلیل تجدید پذیری، در دسترس بودن ماده اولیه و کاهش آلودگی زیست‌محیطی می‌توانند جایگزین‌های مناسبی برای چسب‌ها و رزین‌های حاصل از منابع فسیلی باشند. هدف از این پژوهش استفاده بهینه از ضایعات حاصل از کناره‌بری تخته فیبر با دانسیته متوسط (MDF)، ضایعات باگاس نیشکر، ضایعات چوب توس و چوب سرو برای تهیه رزین زیستی بر پایه فورفورال است. در این پژوهش رزین زیستی از طریق هیدرولیز اسیدی مواد لیگنوسلولزی به وسیله گاز HCl تولید شد. سپس برای شناسایی گروه‌های عاملی، در چهار نوع رزین تولیدشده، طیف‌سنجی FTIR انجام شد. ویژگی‌های فیزیکی رزین از جمله درصد مواد جامد، ویسکوزیته، گرانروی، دانسیته، pH و مقاومت به آبشویی برای هر یک از رزین‌ها مورد ارزیابی قرار گرفتند. همچنین مقاومت چسبندگی برشی رزین‌های تهیه‌شده نیز اندازه‌گیری شد. بر طبق نتایج به‌دست‌آمده رزین حاصل از باگاس (R.B) به دلیل کاهش ویسکوزیته (۲۰/۶۱ ثانیه)، نفوذ بهتر به ساختار متخلخل چوب، چسبندگی قوی‌تر و همچنین مقاومت به آبشویی بهتر، نسبت به سایر رزین‌ها خواص بهتری نشان داد. نتایج این پژوهش می‌تواند چشم‌انداز امیدوارکننده‌ای برای ساخت رزین سازگار با محیط‌زیست از مواد اولیه لیگنوسلولزی باشد. به‌ویژه زمانی که مسائل زیست‌محیطی و سلامت انسان مورد توجه باشد.

واژگان کلیدی: رزین زیستی، هیدرولیز اسیدی، گاز HCl، فورفورال، مواد لیگنوسلولزی.

فائزه عسکری^۱

علی عبدالخانی^{۲*}

محمد آزاد فلاح^۳

یحیی همزه^۴

^۱ دانشجوی دکتری گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشکدگان کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه تهران، کرج، ایران

^۲ استاد گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشکدگان کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه تهران کرج، ایران

^۳ دانشیار گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشکدگان کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه تهران، کرج، ایران

^۴ استاد گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشکدگان کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه تهران کرج، ایران

مسئول مکاتبات:

abdulkhani@ut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۲/۰۶

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۳/۲۷

مقدمه

توسعه رزین‌ها و چسب‌ها برای صنعت کامپوزیت های چوبی، به دلیل برآورده ساختن تقاضا و تولید کامپوزیت‌های چوبی به‌صورت اقتصادی و مطابقت با استانداردهای توسعه‌یافته توسط نهادهای مختلف

استانداردسازی انجام شده است. نزدیک به دوسوم صنایع چوب در حال حاضر از چسب‌های بر پایه فرمالدهید به‌عنوان چسب تجاری استفاده می‌کنند [۱]. به‌طور معمول چسب‌های متداول برای تولید کامپوزیت‌های چوبی عمدتاً از منابع فسیلی مشتق

زیست‌محیطی بسیاری از محصولات کامپوزیتی را بهبود بخشد [۴]. چسب‌های زیست‌پایه که از منابع طبیعی به دست می‌آیند به دلیل نداشتن نگرانی‌های زیست‌محیطی مرتبط با چسب‌های مصنوعی به شدت مورد توجه قرار گرفته‌اند. تانن‌ها و لیگنین‌ها به دلیل منشاء فنولی و فراوانی طبیعی فراوان به‌عنوان اجزای طبیعی پتانسیل امیدوارکننده‌ای برای جایگزینی و استفاده در چسب‌های مصنوعی در نظر گرفته می‌شوند [۷]. منابع زیست‌توده مختلف مانند لیگنین، نشاسته، تانن‌ها و غیره به‌عنوان مواد خام تجدید پذیر برای تولید چسب‌های زیستی استفاده شده است. لیگنین به دلیل داشتن تعداد زیادی گروه‌های هیدروکسیل فنولیک و هیدروکسیل آلیفاتیک در ساختار آن و ویژگی تجدید پذیری در طبیعت، پتانسیل مناسبی برای جایگزین کردن فنول و استفاده در ساخت رزین‌های نسبتاً طبیعی رزین لیگنین-فنول-فرمالدئید^۱ (LPF) را دارند [۸]. همچنین فورفورال با فرمول شیمیایی C_5H_2O ، ماده آلی است که از طریق هیدرولیز اسیدی پنتوزان‌های پلیمری، به دنبال آبدیاسی اسیدی آلدوپنتوزان‌ها تولید می‌شود. منبع اصلی تجاری فورفورال باگاس و پسماندهای کشاورزی است و به علت واکنش‌پذیری خوب، قابلیت تشکیل پلیمر قوی، فراربت نسبتاً کم و نیز با توجه به اینکه از بافت گیاهی به دست می‌آید، به منزله آلدئید برتر شناخته شده است [۹]. تحقیقات صورت گرفته بر روی رزین‌های لیگنین-فورفورال نیز نشان داده است که رزین‌های زیست‌پایه می‌توانند جایگزین مناسبی برای چسب‌های مصنوعی محسوب شوند. Zhang و همکاران (۲۰۲۰) به سنتز رزین لیگنین-فنول با مقاومت بالا در برابر آب به وسیله فورفورال به‌عنوان یک عامل اتصال دهنده پرداختند. نتایج این پژوهش نشان داد چسب لیگنین-فنول-فرمالدئید اصلاح‌شده با فورفورال دارای مقاومت عالی در برابر آب، مقاومت بالا و پایداری حرارتی مناسب است [۸]. Singh و همکاران (۲۰۲۲) به بررسی چسب‌های زیستی

شده‌اند. این چسب‌ها دارای قدرت چسبندگی بسیار زیادی می‌باشند و از نظر اقتصادی مقرون‌به‌صرفه هستند [۲]. مقرون‌به‌صرفه بودن چسب‌های بر پایه فرمالدئید از جمله اوره فرمالدئید باعث شده این چسب خصوصاً در صنعت چوب کاربردهای زیادی داشته باشد. با این حال خیلی از افراد، اطلاعات کافی در مورد این چسب ندارند. نکات مهمی در مورد ساختار این چسب و برخی از مزایا و معایب آن وجود دارد که باید در مورد آن‌ها آگاه بود. بیشتر چسب‌های استفاده‌شده در صنعت چوب شامل فرمالدئید می‌باشد که یک ترکیب بسیار واکنش‌پذیر است و آن را برای کاربرد در نظر گرفته شده مناسب می‌کند. با این حال، فرمالدئید به‌عنوان یک سخت‌کننده خطرناک و سمی شناسایی شده است و در سال ۲۰۰۴ توسط آژانس بین‌المللی تحقیقات سرطان (IARC 2004, EPA 2017) از «سرطان‌زای احتمالی انسان» به «سرطان‌زای شناخته‌شده انسانی» طبقه‌بندی شد [۳]؛ بنابراین، افزایش آگاهی از مسائل زیست‌محیطی و همچنین قوانین جدید و سخت‌گیرانه زیست‌محیطی در مورد استفاده از آلدئیدهای سمی باعث ایجاد نگرانی در مورد انتشار فرمالدئید آزاد از کامپوزیت‌های چوبی، به‌ویژه در کاربردهای داخلی شده است [۴]. از این رو جایگزین کردن رزین‌های مصنوعی سنتی بر پایه فرمالدئید با چسب‌های جدید زیست‌پایه برای تولید کامپوزیت‌های چوبی سازگار با محیط‌زیست می‌تواند راهکاری مناسب برای کاهش مسائل زیست‌محیطی باشد. بدین ترتیب اخیراً تمایل به سمت جایگزینی جزئی یا کامل مواد اولیه در فرآیند سنتزی رزین-های طبیعی صورت گرفته است [۵ و ۶]. این امر به دلیل (۱) حرکت به سمت منابع زیستی پایدارتر (۲) بهبود سلامت و ایمنی در طول ساخت و استفاده در شرایط سرویس و (۳) افزایش ویژگی‌های عملکرد رزین می‌باشد. چسب‌های زیستی به دلیل برآورده کردن الزامات زیست‌محیطی و بهداشتی، می‌توانند به‌عنوان جایگزینی مناسب برای چسب‌های بر پایه منابع فسیلی باشند. همچنین این امر می‌تواند اثرات

¹ Lignin-Phenol-Formaldehyde

شده است تا راه را برای یافتن جایگزینی مناسب برای چسب‌های سنتزی مرسوم در صنعت کامپوزیت‌های چوبی هموار سازد.

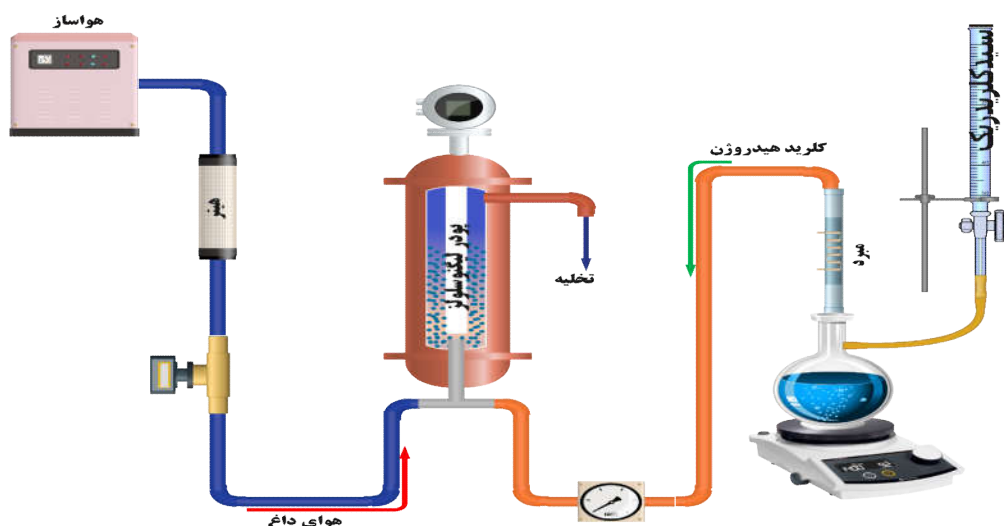
مواد و روش

باگاس موردنیاز برای ساخت رزین از کارخانه هفت‌تپه خوزستان تهیه شد. ضایعات کناره بری MDF، چوب توس و چوب سرو از کارگاه مبلمان و فرآورده‌های مرکب چوبی دانشگاه تهران تهیه شد. از هیدروکلریک اسید (۳۷ درصد) و کلسیم کربنات ساخت شرکت دکتر مجللی به‌منظور فرآیند هیدرولیز اسیدی استفاده شد.

تهیه رزین

ابتدا پیش تیمار اسیدی مواد اولیه لیگنوسلولزی طبق روش Gebre و همکاران (۲۰۱۵) با هیدروکلریک اسید (۱۰ درصد) به‌منظور افزایش واکنش‌پذیری به مدت ۲۴ ساعت انجام شد [۱۲]. سپس نمونه پیش تیمار شده تحت هیدرولیز اسیدی گاز هیدروژن کلرید (شکل ۱) (۱۰۰ درصد) به مدت ۱۵ دقیقه قرار گرفت.

مشق شده از لیگنین، با بازده بالا پرداختند. نتایج نشان داد که کامپوزیت‌های ساخته‌شده از این چسب‌ها از مدول الاستیسیته، مقاومت پیوند داخلی و مقاومت فیزیکی - مکانیکی بالایی در محیط‌های خنثی، اسیدی ($\text{pH} = 3/08$) یا بازی ($\text{pH} = 10/22$) برخوردار هستند [۱۰]. Zhang و همکاران (۲۰۲۱) به تولید رزین‌های طبیعی نشاسته با فورفورال، فورفوریل الکل و رزین اپوکسی به‌عنوان عامل تشکیل پیوند عرضی پرداختند. نتایج نشان داد که این نوع رزین از مقاومت خوبی در برابر آب برخوردار می‌باشند [۱۱]. تاکنون پژوهشی در ارتباط با ساخت رزین لیگنین- فورفورال به روش هیدرولیز اسیدی با استفاده از گاز هیدروژن کلرید صورت نگرفته است. هدف از این پژوهش تولید رزین طبیعی فورفورال - پایه از طریق هیدرولیز اسیدی و تغلیظ فورفورال به روش اکسیداسیون مواد لیگنوسلولزی باگاس، چوب سرو، چوب توس و ضایعات MDF با گاز HCl تحت شرایط کنترل‌شده است. این کار با هدف تولید چسب طبیعی از ضایعات و بررسی تأثیر فورفورال بر چسبندگی لیگنین و قابلیت کاربرد آن در تولید کامپوزیت‌های چوبی سازگار با محیط‌زیست انجام



شکل ۱- شماتیک کلی فرآیند تولید گاز هیدروژن کلرید

کننده دوار تحت فرایند تغلیظ سازی قرار داده شد تا رزین فورفورال پایه با غلظت مدنظر تولید شود. شرح رزین‌های سنتز شده از مواد اولیه مختلف و علائم اختصاری در جدول ۱ خلاصه شده است.

سپس ضایعات هیدرولیز شده لیگنوسولوزی تحت باد داغ با دمای 97 ± 3 درجه سانتی‌گراد خشک و با آب گرم 100 درجه سانتی‌گراد شستشو داده شد. در نهایت محلول فورفورال به دست آمده در مرحله قبل با استفاده از تبخیر-

جدول ۱: شرح رزین‌های سنتز شده از مواد اولیه مختلف لیگنوسولوزی به وسیله هیدرولیز اسیدی توسط HCl

شماره	شرح رزین	کد اختصاری
۱	رزین حاصل از ضایعات تخته فیبر با دانسیته متوسط	R. MDF
۲	رزین حاصل از ضایعات نیشکر (باگاس)	R. B
۳	رزین حاصل از ضایعات چوب سرو	R. C
۴	رزین حاصل از ضایعات چوب توس	R. Be
۵	رزین صنعتی اوره فرمالدهید	UF

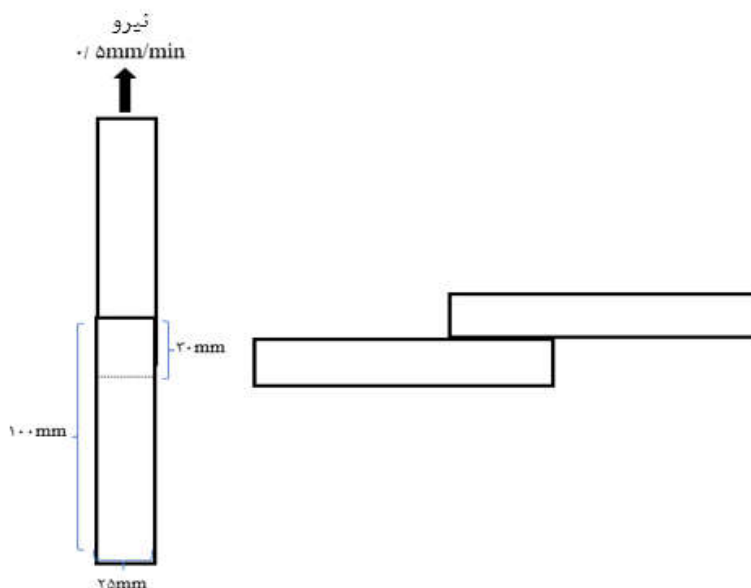
اندازه‌گیری ویژگی‌های رزین

پس از ساخت رزین‌ها ویژگی‌های فیزیکی آن‌ها طبق استانداردهای مربوطه اندازه‌گیری شدند. ویسکوزیته رزین‌ها با استفاده از ویسکومتر بروکفیلد طبق استاندارد ASTM D 1084-16 (۲۰۲۱) اندازه‌گیری شد [۱۳]. دانسیته رزین‌ها با استفاده از هیدرومتر اندازه‌گیری شد. زمان ژله‌ای شدن رزین‌ها نیز طبق استاندارد ملی چین GB/T 14074 (۲۰۰۶) اندازه‌گیری شد [۱۴]. اندازه‌گیری میزان مقاومت در برابر آبشویی رزین خشک شده (پلیمر) با روش توصیف شده توسط Tond و همکاران (۲۰۱۷) انجام شد [۱۵]. برای این کار ابتدا رزین‌ها در دمای 80 درجه سانتی‌گراد (به مدت ۲۴ ساعت) قرار داده شدند تا خشک شدند. سپس یک گرم پودر خشک رزین آسیاب شده به وسیله هاون آزمایشگاهی در 100 میلی‌لیتر آب در دمای 20 درجه سانتی‌گراد مخلوط شده و به مدت ۱ ساعت هم زده شد. سپس مخلوط با کاغذ صافی (۱۲۵

میکرومتر) صاف شد. وزن خشک کاغذ صافی در دمای 103 درجه سانتی‌گراد به دست آمده و در نهایت وزن خشک پودر حل نشده در آب ثبت شده و بر اساس آن درصد مقاومت در برابر آبشویی رزین بر مبنای مقدار پلیمر خشک اولیه رزین گزارش شد. همچنین آزمون تعیین مقاومت چسبندگی برشی رزین‌ها نیز طبق استاندارد ASTM D906 بر روی نمونه توس با ابعاد 100×25 mm توسط دستگاه آزمون مکانیکی چوب با سلول بار 30 کیلونیوتن و سرعت بارگذاری 0.5 mm/min انجام شد.

طیف‌سنجی مادون‌قرمز تبدیل فوریه (FTIR) بر روی رزین‌ها صورت گرفت. آزمون FTIR با استفاده از دستگاه مدل Equinox 55 ساخت شرکت Bruker آمریکا انجام شد. برای انجام این آزمون، نمونه‌ها به صورت پودر تهیه و استفاده شدند. طیف‌سنجی در دامنه عدد موجی $1\text{-}cm$ 4000 - 400 انجام شد.

² Fourier – transform in infrared spectroscopy



شکل ۲: آزمون مقاومت چسبندگی برشی

باشد به همین دلیل از محتوای جامد بالاتری برخوردار بودند [۱۸]. بررسی نتایج حاصل از ویسکوزیته رزین‌ها نشان می‌دهد که رزین R.Be که دارای کمترین میزان ماده جامد بود از بیشترین ویسکوزیته به میزان ۵۸ ثانیه و رزین R.B حاوی بیشترین میزان ماده جامد بود دارای کمترین میزان ویسکوزیته است [۸]. زمان ژله‌ای شدن در رزین‌های مختلف نشان داد که رزین R.B با زمان ۵۲۵/۵۸ ثانیه و R.MDF با زمان ۲۹۲/۴۳ ثانیه به ترتیب بیش‌ترین و کم‌ترین زمان ژله‌ای شدن را داشتند. این موضوع را می‌توان به محتوای لیگنین و تفاوت در مواد سازنده آن نسبت داد که زمان ژله‌ای شدن رزین R.B را طولانی‌تر از سایر مواد می‌سازد. در واقع رزین با مقدار ماده جامد کمتر زمان ژله‌ای شدن کوتاه‌تر و سریع‌تری دارد که این تفاوت ممکن است مربوط به تفاوت‌هایی باشد که در ساختار شبکه‌ای این چسب‌ها رخ داده است. در واقع در رزین R.MDF احتمال پلیمر فرمالدهید واکنش نداده برای رزین‌های با محتوای جامد کمتر وجود داشته که در رزین R.B به دلیل حضور لیگنین در این نوع رزین و مقدار کمتر آلدهید لازم برای شرکت در واکنش، زمان ژل شدن طولانی‌تری را دارا می‌باشد [۱۹].

نتایج و بحث

ویژگی‌های فیزیکی رزین‌های تولیدشده

جدول ۲ و ۳ نتایج حاصل از اندازه‌گیری ویژگی‌های فیزیکی رزین‌های حاصل از مواد لیگنوسلولزی متفاوت را نشان می‌دهد. نتایج نشان داد که دانسیته رزین‌ها در محدوده ۰/۷۷ تا ۱/۰۷ گرم بر سانتی مترمکعب بود که بیشترین میزان دانسیته مربوط به رزین R.Be در ۲/۴۵ pH= و کمترین مقدار دانسیته نیز مربوط به رزین R.B در pH=۱/۰۷ بود. در واقع ترکیبات شیمیایی رزین R.Be نسبت به رزین R.B متفاوت می‌باشد که به دلیل حضور احتمالی میزان بالایی از ترکیبات آلی پیچیده مانند ترپن-ها، فنولیک‌ها و اسیدهای رزینی و به دلیل ساختار مولکولی آن‌ها منجر به افزایش دانسیته این نوع رزین شده است. همچنین این نوع رزین به دلیل داشتن میزان لیگنین کمتر از اتصال عرضی کمتری نسبت به رزین R.C برخوردار بوده است [۱۶ و ۱۷]. نتایج بررسی درصد ماده جامد نیز نشان داد که در رزین مربوط به R.B بیشترین میزان درصد ماده جامد به مقدار ۵۸/۱۸ درصد و کمترین مقدار درصد ماده جامد مربوط به رزین R.Be با ۴۸/۰۶ درصد بود که به دلیل ترکیبات فنولی غنی موجود در ساختار لیگنین رزین R.B در مقایسه با رزین R.Be می-

ویسکوزیته نیز نشان داد که اختلاف معنی‌داری بین میانگین ویسکوزیته وجود دارد و گروه‌بندی دانکن داده‌ها را در ۳ گروه دسته‌بندی کرد که رزین‌های R.MDF و R.B به‌طور مشترک در گروه A و رزین‌های R.Be و R.C در گروه B قرار گرفت. همچنین نتایج تجزیه واریانس زمان ژله‌ای شدن رزین‌ها نشان داد که اختلاف معنی‌داری بین میانگین زمان ژله‌ای شدن وجود دارد و آنالیز گروه-بندی دانکن، داده‌ها را در ۴ گروه دسته‌بندی کرد و رزین‌های R.MDF و R.Be به‌طور مشترک در یک گروه قرار گرفت.

با توجه به نتایج مربوط به تجزیه واریانس که در جدول ۳ نشان داده‌شده است، بین میانگین داده‌ها اختلاف معنی‌دار ($\text{sig} = 0/000$) وجود داشت. به‌طور کلی اختلاف معنی‌داری بین میانگین درصد مواد جامد رزین‌ها مشاهده شد و گروه‌بندی دانکن هرکدام از میانگین داده‌ها را در ۴ گروه دسته‌بندی کرد که رزین R.MDF و R.Be به‌طور مشترک در دسته A قرار گرفته‌اند. همچنین آنالیز واریانس دانسیته نشان داد که اختلاف معنی‌داری بین میانگین دانسیته وجود داشته است و گروه‌بندی دانکن داده‌ها را در ۵ گروه دسته‌بندی کرد. نتایج آنالیز واریانس

جدول ۲- درصد مواد جامد، دانسیته، گرانی و زمان ژله‌ای شدن رزین‌های فورفورال پایه از مواد لیگنوسلولزی متفاوت.

نوع رزین / چسب	درصد ماده جامد (%)	دانسیته (g/cm^3)	ویسکوزیته (ثانیه)	زمان ژله‌ای شدن (ثانیه)	pH
R. MDF	$47/37 \pm 1/22^A$	$0/97 \pm 0/02^C$	$20/69 \pm 2/08^A$	$292/43 \pm 11/17^B$	۱/۱۶
R. Be	$48/06 \pm 1/50^A$	$1/07 \pm 0/02^D$	$58/17 \pm 3/18^B$	$298/79 \pm 5/92^B$	۲/۴۵
R. C	$53/13 \pm 1/57^B$	$0/91 \pm 0/02^B$	$53/99 \pm 2/90^B$	$551/41 \pm 10/47^C$	۱/۳۷
R. B	$58/18 \pm 2/61^C$	$0/77 \pm 0/08^A$	$20/61 \pm 4/68^A$	$525/58 \pm 15/30^D$	۱/۰۷
UF چسب صنعتی	$64/18 \pm 1/05^D$	$1/23 \pm 0/04^E$	$84/23 \pm 3/36^C$	$47/98 \pm 1/49^A$	۸

*گروه‌بندی دانکن به‌صورت حروف لاتین در جدول مشخص شده است

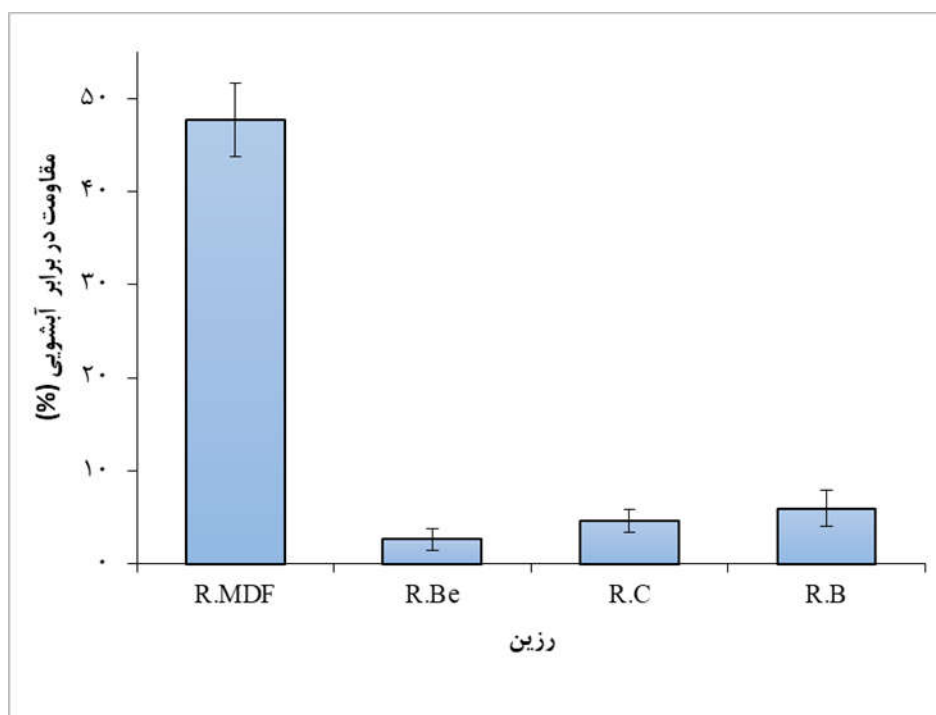
جدول ۳- نتایج تجزیه واریانس درصد مواد جامد، دانسیته، گرانی و زمان ژله‌ای شدن رزین‌های فورفورال پایه از مواد لیگنوسلولزی متفاوت.

Sig	فاکتور F	میانگین مربعات	درجه آزادی	مجموع مربعات	گروه	
0/000	49/664	141/139	4	564/556	بین گروه	مواد جامد
		2/842	10	28/419	درون گروه	
			14	592/975	کل	
0/000	366/180	0/092	4	0/372	بین گروه	دانسیته
		0/000	10	0/003	درون گروه	
			14	0/372	کل	
0/000	196/743	2210/213	4	8840/854	بین گروه	ویسکوزیته
		11/234	10	112/340	درون گروه	
			14	8953/194	کل	
0/000	1250/119	126553/695	4	506214/779	بین گروه	زمان ژله‌ای شدن
		101/233	10	1012/333	درون گروه	
			14	507227/112	کل	

مقاومت در برابر آبشویی رزین‌ها

شکل ۳ نتایج حاصل از اندازه‌گیری مقاومت در برابر آبشویی رزین‌های زیستی فورفورال پایه را نشان می‌دهد. نتایج نشان داد که رزین R.MDF بیشترین مقاومت را در برابر آبشویی برابر ۴۷/۷۱ درصد و رزین R.Be از کمترین میزان مقاومت در برابر آبشویی برابر ۲/۶۷ درصد برخوردار بودند. این موضوع می‌تواند به دلیل ناخالصی‌ها و پلیمرهای حاصل از چسب‌های سنتزی از پیش استفاده‌شده در ساخت فراورده مرکب MDF باشد. در واقع رزین‌های حاصل از MDF به دلیل امکان حضور چسب اوره فرمالدهید به هنگام تولید رزین زیستی و ایجاد پیوند عرضی بیشتر از مقاومت در برابر آبشویی بهتری نسبت به

سایر رزین‌ها برخوردار هستند [۲۰]. از طرفی حضور فورفورال منجر به افزایش اتصالات عرضی رزین و تشکیل یک ساختار شبکه‌ای پیچیده شده و منجر به افزایش مقاومت در برابر آبشویی می‌شود [۸]. پیش‌تر Tondi (۲۰۱۷) و Ahmadi و همکاران (۲۰۲۰) آبشویی شبکه پلیمری حاصل از رزین‌های بر پایه فورفورال و دیگر خشک‌کن‌ها را بررسی کردند. این پژوهشگران به صورت مشابه مقدار آبشویی بالایی برای رزین‌های طبیعی گزارش کردند. به صورت کلی می‌توان گفت رزین‌های طبیعی از مقاومت کمتری در برابر آب برخوردار هستند و در شرایط مرطوب با محدودیت همراه هستند [۱۵ و ۲۱].



شکل ۳- مقادیر مربوط به آبشویی رزین‌های طبیعی فورفورال پایه، سنتز شده از مواد لیگنوسولولزی متفاوت.

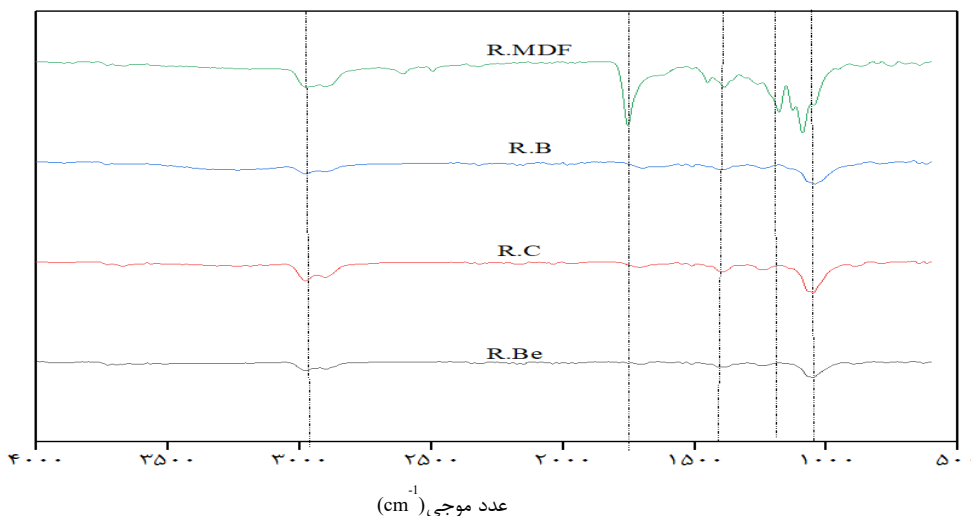
طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR)

شکل ۴ نتایج حاصل از طیف‌سنجی FTIR رزین‌های مختلف را نشان می‌دهد. طیف‌سنجی FTIR در واقع به بررسی ساختار مواد می‌پردازد. پیک موجود در ناحیه cm^{-1} ۲۵۰۰-۳۳۰۰^۱ مربوط به ارتعاش کششی O-H و پیوند

هیدروژنی می‌باشد که شدت پیک در رزین R.MDF و R.C بیشتر می‌باشد. پیک موجود در ناحیه cm^{-1} ۲۸۰۰ و ۲۹۷۷ مربوط به گروه C-H متوکسی و آلیفاتیک است که این پیک فقط در رزین R.MDF وجود دارد. پیک cm^{-1} ۱۷۰۰ مربوط به مقاومت کششی گروه هیدروکسیل در

داده و حلقه آروماتیکی لیگنین موجود در رزین می‌باشد [۲۵]. در رزین R.MDF شدت این پیک بیشتر می‌باشد [۲۴]. میزان جذب سایر گروه‌های عاملی مانند نوارهای آروماتیک C=C موجود در پیک 1600 cm^{-1} می‌باشد. در واقع در شرایط اسیدی لیگنین و فورفورال تحت واکنش احتمالی پلیمریزاسیون قرار گرفته که منجر به افزایش چگالی الکترونی بر روی کربن‌های C2 و C6 واحدهای فنیل پروپان شده است. در واقع در اثر القای گروه آلکیل پر موقعیت ۱ و اثر رزونانس جفت الکترون بر روی اکسیژن متوکسیل منجر به جایگزینی الکتروفیل و متراکم شدن با کربن موجود در کربنیل آلدهید الکتروفیل در موقعیت‌های C2 و C6 شد [۲۶].

فورفورال می‌باشد. وجود پیک در ناحیه 1740 cm^{-1} - 1720 نشان‌دهنده وجود گروه کربونیل (C=O) موجود در آلدهید می‌باشد [۲۲]. شدت این پیک نیز در رزین R.MDF بیشتر می‌باشد. پیک مربوط به 1704 مربوط به $\text{C}=\text{O}$ کتون می‌باشد. پیک موجود در طول موج $1300-1100$ مربوط به ارتعاش خمشی C-H مولکول‌های آروماتیک و پل CH_2 را نشان می‌دهد [۲۳]. پیک‌های موجود در این ناحیه در رزین‌های R.Be و R.B یکسان بوده و در رزین R.MDF با شدت بسیار کم وجود دارد. پیک 1126 cm^{-1} مربوط به تغییر شکل C-H آروماتیک موجود در سیرینجیل می‌باشد که فقط در رزین R.MDF قابل مشاهده است. پیک موجود در ناحیه 1458 و 1510 cm^{-1} به ترتیب مربوط به C-H تغییر شکل



شکل ۴- طیف‌های FTIR رزین‌های طبیعی فورفورال پایه، سنتز شده از مواد لیگنوسلولزی متفاوت.

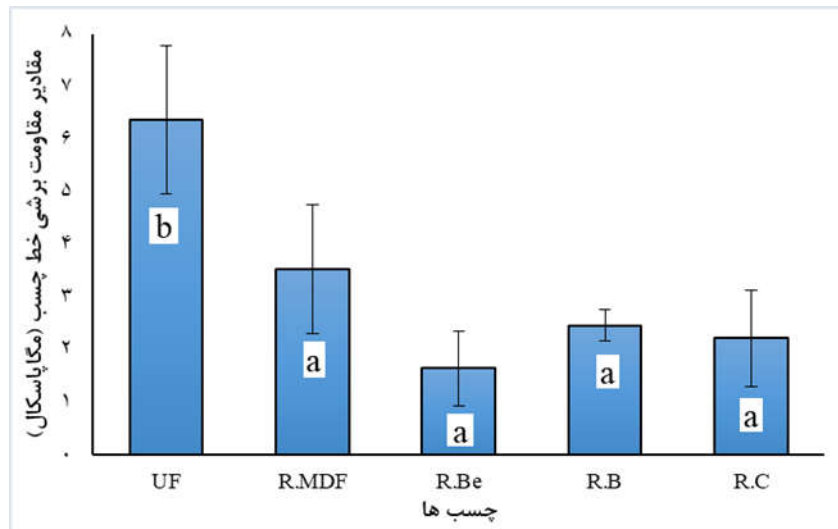
پاسکال و رزین R. Be برابر $1/64$ مگا پاسکال مشاهده شد. در میان رزین‌های طبیعی سنتز شده در آزمایشگاه، رزین R.MDF بیشترین مقاومت چسبندگی برشی برابر $3/53$ مگا پاسکال را نشان داد. دلیل افزایش مقاومت رزین R.MDF می‌تواند ناشی از حضور چسب اوره فرمالدهید موجود در ساختار ماده اولیه آن باشد که در اثر تهیه رزین حاصل از این ماده منجر به افزایش اتصالات عرضی بیشتری شد و از این رو منجر به افزایش مقاومت برشی آن نیز گردید [۲۷]. در واقع نتایج آزمون مقاومت برشی خط

مقاومت چسبندگی برشی

نتایج حاصل از اندازه‌گیری مقاومت چسبندگی برشی رزین‌های مختلف در شکل ۵ ارائه شده است. نتایج نشان می‌دهد که مقاومت چسبندگی چسب صنعتی UF استفاده شده به صورت معنی‌داری بیشتر از رزین‌های طبیعی فورفورال-پایه بوده است ($\text{sig} = 0/001$)، به طوری که از نظر گروه‌بندی آماری هم در گروه مجزا قرار گرفته‌اند. بیشترین و کمترین مقاومت به ترتیب در تخته‌های چسبانده شده با چسب اوره فرمالدهید برابر $6/36$ مگا

زیست‌پایه سنتز شده اختلاف‌هایی در میانگین داده‌ها دیده می‌شود اما از نظر آماری این اختلاف معنی‌دار نبوده و طبق گروه‌بندی دانکن آن‌ها در یک گروه دسته‌بندی شده‌اند. شکل ۶ فرم‌های شکست برشی انواع چسب‌ها و مقاومت چسبندگی برشی هر یک از آن‌ها را نشان می‌دهد.

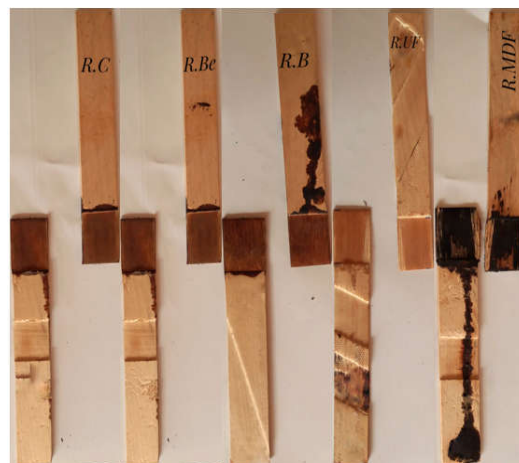
چسب نیز نتایج مقاومت به آبشویی را تأیید می‌کند و در خصوص رزین R.B می‌توان بیان داشت که کاهش ویسکوزیته و افزایش مقدار ماده جامد باعث شد که چسب بهتر به ساختار متخلخل چوب نفوذ کند و چسبندگی قوی‌تری و همچنین مقاومت به آبشویی بهتری نسبت به سایر رزین‌ها داشته باشد [۸]. اگرچه در میان رزین‌های



شکل ۵- مقادیر مربوط به مقاومت چسبندگی برشی رزین‌های طبیعی فورفورال پایه، سنتز شده از مواد لیگنوسلولزی متفاوت.

جدول ۴- نتایج تجزیه واریانس تأثیر تیمارهای مختلف بر مقاومت چسبندگی برشی رزین‌های فورفورال پایه از مواد لیگنوسلولزی متفاوت.

بین گروه	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	درجه آزادی	Sig
بین گروه	۴۲/۳۹۵	۴	۱۰/۵۹۹	۱۰/۷۰۶	۰/۰۰۱
درون گروه	۹/۹۰۰	۱۰	۰/۹۹۰		
کل	۵۲/۲۹۵	۱۴			



شکل ۶: فرم‌های شکست برشی انواع چسب‌ها

همچنین مقاومت به آبشویی بهتری نسبت به سایر رزین‌ها داشته باشد. نتایج این پژوهش می‌تواند چشم‌انداز امیدوارکننده‌ای برای ساخت رزین سازگار با محیط‌زیست از مواد اولیه لیگنوسولوزی باشد. به‌ویژه زمانی که مسائل زیست‌محیطی و سلامت انسان مورد توجه باشد. پیشنهاد می‌شود که برای ارتقا کیفیت چسبندگی و همچنین کاهش میزان آبشویی رزین مطالعات بیشتری انجام شود. همچنین از این رزین در سایر کاربردها از جمله شرایط سرویس داخل ساختمان نیز استفاده شود.

سپاسگزاری

این پژوهش با بهره‌مندی از حمایت مالی بنیاد ملی علوم ایران (INSF) تحت گونت شماره ۴۰۰۵۶۳۲ انجام شده است. نویسندگان بدین‌وسیله مراتب سپاس و قدردانی خود را از این حمایت ارزشمند اعلام می‌دارند.

نتیجه‌گیری

نتایج این پژوهش نشان داد که رزین‌های کاملاً طبیعی فورفورال- پایه از ویژگی‌های مناسبی برای استفاده در کامپوزیت‌های چوبی برخوردار می‌باشند. در این پژوهش، از انواع ضایعات مواد لیگنوسولوزی با استفاده از روش هیدرولیز اسیدی به‌وسیله گاز HCl برای تهیه رزین-های زیستی استفاده شد. این روش تولید به دلیل مدت‌زمان کوتاه در فرآیند هیدرولیز و همچنین بازیافت و بهره‌برداری از میزان اسید مصرفی منجر به کاهش خطرات زیست‌محیطی و همچنین کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای می‌شود. از میان رزین‌های تولیدشده نیز رزین به‌دست‌آمده از هیدرولیز اسیدی باگاس (R.B) به‌عنوان رزین بهینه انتخاب شد چرا که به دلیل کاهش ویسکوزیته و افزایش مقدار ماده جامد باعث شد که بهتر به ساختار متخلخل چوب نفوذ کند و چسبندگی قوی‌تری و

منابع

- [1] Malleki, A., Hosseinzade, J., Askari, F., Hedjazi, S. and Gholami, D., 2023. Investigation on Thermal and Chemical Properties of Bio-Adhesive Based on Tannin and Lignosulfonate. *Forest and Wood Products*, 76(2), 113-121.
- [2] Topa Esfandiyari, M. R., Talaei Poor, M., Khademi Eslam, H., Mirshokraie, S. A. and Baziyar, B., 2021. Use Soda Lignin and Modify It with Furfural as Adhesive to Make Plywood. *Iranian Journal of Wood and Paper Science Research*, 36(4), 293-304.
- [3] Antov, P., Savov, V. and Neykov, N., 2020. Sustainable Bio-Based Adhesives for Eco-Friendly Wood Composites. A Review. *Wood Res*, 65(1), 51-62.
- [4] Eisen, A., Bussa, M. and Röder, H., 2020. A Review of Environmental Assessments of Biobased Against Petrochemical Adhesives. *Journal of cleaner production*, 277, 124277.
- [5] Tabarsa, T., Hosseini, S. K., Shakeri, A. and Edalat, H., 2023. Substitution Furfural Instead of Formaldehyde in Urea Formaldehyde Resin and Improvement Resin Properties Using Nano Clay. *Journal of Wood and Forest Science and Technology*, 30(2), 71-85.
- [6] Pizzi, A. and Mittal, K. L. (Eds.), 2010. *Wood adhesives*. Rancho Cordova, CA, USA: VSP.
- [7] Saražin, J., Schmiedl, D., Pizzi, A. and Sernek, M., 2020. Bio-Based Adhesive Mixtures of Pine Tannin and Different Types of Lignins. *Bioresources*, 15(4), 9401.
- [8] Zhang, Y., Li, N., Chen, Z., Ding, C., Zheng, Q., Xu, J. and Meng, Q., 2020. Synthesis of High-Water-Resistance Lignin-Phenol Resin Adhesive With Furfural as A Crosslinking Agent. *Polymers*, 12(12), 2805.

- [9] Esfandiari, M. T., Talaeipour, M., Khademieslam, H., Mirshokraee, S. A. and Bazyar, B., 2021. Use Soda Lignin and Modify It With Furfural as Adhesive to Make Plywood. : Iranian Journal of Wood and Paper Science Research, 36 (4), 293-303.
- [10] Singh, S. K., Ostendorf, K., Euring, M. and Zhang, K., 2022. Environmentally Sustainable, High-Performance Lignin-Derived Universal Adhesive. Green Chemistry, 24(6), 2624-2635.
- [11] Zhang, J., Liu, B., Zhou, Y., Essawy, H., Chen, Q., Zhou, X. and Du, G., 2021. Preparation of A Starch-Based Adhesive Cross-Linked with Furfural, Furfuryl Alcohol and Epoxy Resin. International Journal of Adhesion and Adhesives, 110, 102958.
- [12] Gebre, H., Fisha, K., Kindeya, T. and Gebremichal, T., 2015. Synthesis of Furfural from Bagasse. International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy, 57, 72-84.
- [13] ASTM D1084-16., 2021. Standard Test Methods for Viscosity of Adhesives. ASTM International, West Conshohocken, PA.
- [14] GB/T 14074., 2006. Testing Methods for Wood Adhesives and Their Resins. Standardization Administration of the People's Republic of China, Beijing, China.
- [15] Tondi, G., 2017. Tannin-Based Copolymer Resins: Synthesis and Characterization By Solid State ¹³C NMR and FT-IR Spectroscopy. Polymers, 9(6), 223.
- [16] Doosthoseini, K., Zarea-Hosseiniabadi, H. and Moradpour, P., 2010. Low Resin Medium Density Fiberboard Made from Chemical Activated Hardwoods Fibers. Journal of the Indian Academy of Wood Science, 7, 36-42
- [17] Mattos, A. L. A., Lomonaco, D., de Oliveira, B. S., Kotzebue, L. R. V., da Silva Vieira, J. D., Duarte, M. S. and Leitão, R. C., 2023. Resins and Fibers from Sugarcane Bagasse to Produce Medium-Density Fiberboard. Biomass Conversion and Biorefinery, 1-8.
- [18] Mattos, A. L. A., Lomonaco, D., de Oliveira, B. S., Kotzebue, L. R. V., da Silva Vieira, J. D., Duarte, M. S. and Leitão, R. C., 2023. Resins and Fibers from Sugarcane Bagasse to Produce Medium-Density Fiberboard. Biomass Conversion and Biorefinery, 1-8
- [19] Galdino, D. S., Kondo, M. Y., De Araujo, V. A., Ferruffino, G. L. A. A., Faustino, E., Santos, H. F. D. and Campos, C. I. D., 2023. Thermal and Gluing Properties of Phenol-Based Resin With Lignin for Potential Application in Structural Composites. Polymers, 15(2), 357.
- [20] Mattos, A. L. A., Lomonaco, D., de Oliveira, B. S., Kotzebue, L. R. V., da Silva Vieira, J. D., Duarte, M. S. and Leitão, R. C., 2023. Resins and Fibers from Sugarcane Bagasse to Produce Medium-Density Fiberboard. Biomass Conversion and Biorefinery, 1-8
- [21] Ahmadi, P., Efhamisisi, D., Thevenon, M. F., Zare Hosseinabadi, H., Oladi, R. and Gerard, J., 2022. The Properties of Natural Tannin-Furfural Resin Applied to Poplar Wood Modification.
- [22] Mohamad, N., Abd-Talib, N. and Yong, T. L. K., 2020. Furfural Production from Oil Palm Frond (OPF) Under Subcritical Ethanol Conditions. Materials Today: Proceedings, 31, 116-121.
- [23] Ab Rahim, A. H., Man, Z., Sarwono, A., Wan Hamzah, W. S., M. Yunus, N. and D. Wilfred, C., 2018. Extraction and Comparative Analysis of Lignin Extract from Alkali and Ionic Liquid Pretreatment. In Journal of Physics: Conference Series (Vol. 1123, p. 012052). IOP Publishing.
- [24] Xu, C., Liu, F., Alam, M. A., Chen, H., Zhang, Y., Liang, C. and Wang, Z., 2020. Comparative Study on The Properties of Lignin Isolated from Different Pretreated Sugarcane Bagasse and Its Inhibitory Effects on Enzymatic Hydrolysis. International journal of biological macromolecules, 146, 132-140.
- [25] Ferdosian, F., Yuan, Z., Anderson, M. and Xu, C. C., 2014. Synthesis of Lignin-Based Epoxy Resins: Optimization of Reaction Parameters Using Response Surface Methodology. Rsc Advances, 4(60), 31745-31753.

- [26] Dongre, P., Driscoll, M., Amidon, T. and Bujanovic, B., 2015. Lignin-Furfural Based Adhesives. *Energies*, 8(8), 7897-7914.
- [27] Mattos, A. L. A., Lomonaco, D., de Oliveira, B. S., Kotzebue, L. R. V., da Silva Vieira, J. D., Duarte, M. S. and Leitão, R. C., 2023. Resins and Fibers from Sugarcane Bagasse to Produce Medium-Density Fiberboard. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1-8.

Preparation and investigation the physical properties of furfural-based bio-resins by acid hydrolysis using hydrogen chloride gas

Abstract

The adhesives and resins used in the wood composite products industry are very limited due to dependence on the price of oil, the increase in environmental pollution, as well as the risks created for human health. therefore. Bio-resins obtained from lignocellulosic materials can be suitable alternatives for adhesives and resins obtained from fossil sources due to their renewable nature, availability of raw material and reduction of environmental pollution. The aim of this research is to optimally use the waste from cutting the side of medium density fiberboard (MDF), sugarcane bagasse waste, birch wood waste and cedar wood to prepare resin. In this research, bioresin was produced through acid hydrolysis of lignocellulosic materials by HCl gas. Then, FTIR spectroscopy was performed in four types of produced resins to identify functional groups. The physical characteristics of the resin, including the percentage of solids, viscosity, density, and pH were evaluated for each of the resins. The shear adhesion strength of the prepared resins was also measured. According to the obtained results, the resin obtained from bagasse (R.B) showed better properties than other resins due to the reduction of viscosity (20.61 seconds), better penetration into the porous structure of wood, stronger adhesion and better washing resistance. The results of this research can be a promising prospect for making environmentally friendly resin from lignocellulosic raw materials. Especially when environmental issues and human health are considered.

Keywords: Bio-based resin, acid hydrolysis, HCl gas, furfural, lignocellulosics.

F. Askari¹
A. Abdulkhani^{2*}
M. Azadfallah³
Y. Hamzeh⁴

¹ Ph.D. Student, Department of Wood and Paper Sciences and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran

² Professor, Department of Wood and Paper Sciences and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran

³ Associate Professor, Department of Wood and Paper Sciences and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran

⁴ Professor, Department of Wood and Paper Sciences and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran

Corresponding author:
abdulkhani@ut.ac.ir

Received: 2024/04/25
Accepted: 2024/06/16