

جنگل و فرآورده‌های چوب، مجله منابع طبیعی ایران
دوره ۶۷، شماره ۲، پاییز ۱۳۹۳

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۰۴/۰۳

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۰۹/۱۱

ص ۴۷۵-۴۸۷

اصلاح چسب اوره فرم آلدهید با فورفورال برای کاهش

انتشار فرم آلدهید از تخته خرده چوب

- ❖ رباب غفاری*؛ کارشناس ارشد صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران
- ❖ کاظم دوست‌حسینی؛ استاد گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران
- ❖ علی عبدالخانی؛ دانشیار گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران
- ❖ سیداحمد میرشکرایی؛ استاد دانشکده علوم، دانشگاه پیام نور تهران، تهران، ایران
- ❖ محمدمهدی فائزی‌پور؛ استاد گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

چکیده

در این مطالعه اثر جایگزینی بخشی از فرم آلدهید با فورفورال در چسب اوره فرم آلدهید بر انتشار فرم آلدهید و خواص فیزیکی و مکانیکی تخته خرده چوب بررسی شد. خواص مکانیکی شامل مدول گسیختگی (MOR)، مدول الاستیسیته (MOE)، و چسبندگی داخلی (IB)، و خواص فیزیکی شامل جذب آب (WA)، واکشیدگی ضخامت (TS)، و انتشار فرم آلدهید و همچنین گروه‌ها و پیوندهای موجود در چسب‌های سنتز شده توسط طیف مادون قرمز (FTIR) تعیین و اندازه‌گیری شدند. نتایج نشان دادند جایگزینی بخشی از فرم آلدهید با فورفورال در چسب اوره فرم آلدهید، انتشار فرم آلدهید، مدول گسیختگی، و مدول الاستیسیته تخته‌ها را کاهش می‌دهد. تخته‌های ساخته شده با چسب اصلاح شده در سطح ۵۰ درصد فورفورال بالاترین چسبندگی داخلی را داشتند. جذب آب تخته‌ها بعد از ۲ و ۲۴ ساعت غوطه‌وری بر خلاف واکشیدگی ضخامت با اصلاح چسب‌ها کاهش یافت. کمترین میزان واکشیدگی ضخامت در تخته‌های ساخته شده با چسب اوره فرم آلدهید صنعتی مشاهده شد. می‌توان بهترین تیمار و شرایط ساخت تخته‌ها را از نظر MOR و MOE و پایداری ابعاد، استفاده از چسب اوره فرم آلدهید (بدون در نظر گرفتن انتشار فرم آلدهید)، و از نظر IB و جذب آب، استفاده از چسب اصلاح شده با ۵۰ درصد فورفورال معرفی کرد. کمترین میزان انتشار فرم آلدهید را تخته‌های ساخته شده با چسب اوره فرم آلدهید آزمایشگاهی داشتند.

واژگان کلیدی: انتشار فرم آلدهید، چسب اوره فرم آلدهید، فورفورال، مدول الاستیسیته، مدول گسیختگی.

مقدمه

در سال‌های اخیر، به سبب وابستگی زیاد انسان به نفت و گاز طبیعی برای انرژی و محصولات متنوع، توسعه پایدار^۲ مورد توجه زیادی قرار گرفته که بهبود آن در گرو پیشبرد محصولات بر پایه پتروشیمی به سمت محصولات بر پایه مواد تجدیدشونده است. امروزه چسب‌های بر پایه پتروشیمی مانند اوره فرم‌آلدهید، فنل فرم‌آلدهید، و ایزوسیانات‌ها که عمدتاً برای تولید پانل‌های چوبی استفاده می‌شوند، علاوه بر مشکل انتشار فرم‌آلدهید، در طولانی‌مدت دوام‌پذیر نیستند [۱۷، ۱۸]. بنابراین، بهبود چسب‌های چوب‌کاری از فرم‌آلدهید به کمک مواد تجدیدپذیر نیازی ضروری است.

انتشار فرم‌آلدهید عاملی مهم برای ارزیابی آثار زیست‌محیطی و سلامت تخته‌های چوبی است. معمولاً، فعالیت‌های علمی در این زمینه با تمرکز بر سه موضوع اصلی انجام می‌شوند: چگونگی اندازه‌گیری انتشار فرم‌آلدهید؛ عوامل اثرگذار بر انتشار فرم‌آلدهید؛ و چگونگی کاهش انتشار فرم‌آلدهید [۱۹]. یکی از راه‌های کاهش انتشار فرم‌آلدهید که تا به حال چندان بررسی نشده، استفاده از آلدهیدهای جایگزین غیر فرار و غیر سمی برای تولید رزین‌های بر پایه اوره است [۵].

فورفورال از منابع تجدیدپذیر مثل ضایعات کشاورزی یا صنعتی (چوب ذرت، پوسته برنج و جوی دوسر، و...) توسط هیدرولیز اسیدی پنتوزان‌های پلیمری به دنبال آب‌زدایی اسیدی آلدوپنتوزان‌ها تولید می‌شود [۲۰]. منبع اصلی تجاری فورفورال، باگاس و پسماندهای کشاورزی است. در یک بررسی، فورفورال به‌علت ۱. واکنش‌پذیری خوب، ۲. قابلیت تشکیل یک پلیمر قوی، ۳. فراریت نسبتاً کم، و اینکه ۴. از بافت گیاه مخصوصاً پسماندهای کشاورزی به‌دست می‌آید، آلدهید برتر

رزین‌های آمینوپلاستیک، به‌ویژه رزین اوره فرم‌آلدهید، اتصال‌دهنده‌های اصلی مورد استفاده در ساخت فرآورده‌های مرکب چوبی‌اند. رزین‌های اوره فرم‌آلدهید رزین‌هایی‌اند که به‌سرعت منعقد می‌شوند و عملکرد خوبی دارند [۱]. اگرچه تخته‌های ساخته‌شده با این رزین مقاومت محدودی در برابر رطوبت و حرارت دارند، حلالیت در آب، غیر رنگی بودن بسیار منعقدشده، هزینه کم، خواص گرمایی عالی، و سازگاری با انواع شرایط منعقدکردن از مزایای دیگر این رزین‌هاست [۱-۴]. تقریباً سالانه یازده میلیون تن رزین اوره فرم‌آلدهید در جهان تولید و مصرف می‌شود. بزرگ‌ترین سهم استفاده آن به‌عنوان اتصال‌دهنده برای محصولات چوبی است [۵، ۶]. مشکل اصلی این رزین از جزء اصلی آن، یعنی فرم‌آلدهید، ناشی می‌شود [۲، ۶، ۷، ۸]. IARC^۱ با یک ارزیابی روی فرم‌آلدهید به این نتیجه رسید که شواهد کافی دال بر این وجود دارد که این ماده به سرطان حلق و بینی در انسان منجر می‌شود [۹].

علت اصلی انتشار فرم‌آلدهید در فضای داخل ساختمان، مواد مرکب چوبی اتصال‌یافته با چسب‌های بر پایه فرم‌آلدهید است [۴، ۹]. مقدار انتشار فرم‌آلدهید از تخته‌های ساخته‌شده با رزین اوره فرم‌آلدهید به عواملی مانند نسبت مولی فرم‌آلدهید به اوره، مقدار رزین، مقدار و ترکیب شیمیایی کاتالیزور، مقدار رطوبت و توزیع آن در کیک خرده‌چوب، مدت‌زمان ذخیره‌سازی تخته قبل از استفاده [۱، ۱۰، ۱۱]، و دمای پرس [۱۲، ۱۳] وابسته است. فرم‌آلدهید در رزین اوره فرم‌آلدهید عمدتاً از دو منبع انتشار می‌یابد: ۱. فرم‌آلدهید آزاد موجود در چسب، ۲. فرم‌آلدهید آزادشده توسط هیدرولیز رزین منعقدشده در محصول [۱۴-۱۶].

خرد شدند - و از چسب UF استفاده شد. نوع چسب مصرف‌شده در چهار سطح: چسب اوره فرم‌آلدهید صنعتی یا چسب شاهد (A)، چسب اوره فرم‌آلدهید آزمایشگاهی (B)، چسب اوره فرم‌آلدهید - فورفورال با ۲۵ درصد جایگزینی (C)، و چسب اوره فرم‌آلدهید - فورفورال با ۵۰ درصد جایگزینی (D) بود که به‌عنوان عامل متغیر در نظر گرفته شد. دیگر شرایط ساخت تخته شامل دانسیته تخته با مقدار ۰/۷۱ گرم بر سانتی‌متر مکعب، رطوبت یک خرده‌چوب ۱۲ درصد، میانگین رطوبت تخته‌ها ۸/۷ درصد، مقدار مصرف چسب ۱۰ درصد (بر اساس وزن خشک خرده‌چوب)، زمان پرس ۷ دقیقه، و فشار پرس ۳۵ کیلوگرم بر سانتی‌متر مربع ثابت در نظر گرفته شد. مقدار هاردنر (کلرید آمونیوم) ۱ درصد بر حسب وزن خشک چسب استفاده شد.

چسب اوره فرم‌آلدهید آزمایشگاهی با نسبت مولی فرم‌آلدهید به اوره ۱/۱ به ۱ و در دو نوع دیگر چسب با نام اوره فرم‌آلدهید - فورفورال و فرم‌آلدهید چسب آزمایشگاهی در دو سطح ۲۵ درصد و ۵۰ درصد با فورفورال جایگزین شد و به‌ترتیب با نسبت‌های مولی فرم‌آلدهید - فورفورال به اوره (fo+fu/urea) برابر با ۴/۱۶ به ۱ و ۴/۱ به ۱ سنتز شدند. برای تهیه این چسب‌ها از فرم‌آلدهید آزمایشگاهی (Cod no. 24110)، اوره (با مصرف کود کشاورزی)، و فورفورال (MERCK-Schuchardt) استفاده شد. سنتز رزین اوره فرم‌آلدهید بر اساس روش Pizzi انجام گرفت [۲۴]. برای تولید رزین اوره فرم‌آلدهید فورفورال، در مرحله قلیایی واکنش رزینی شدن، فورفورال در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد به محلول اضافه شد و بقیه مراحل، غیر از افزودن اوره دوم، مانند مراحل اشاره‌شده تا کامل شدن واکنش انجام شد. ویژگی‌های فیزیکی چسب‌های سنتز شده و مورد استفاده در تحقیق در جدول ۱ نشان داده شده است.

شناخته شد. بنابراین، هم خوب عمل می‌کند و هم از منابع تجدیدپذیر حاصل می‌شود [۲۱]. صرف‌نظر از این واقعیت که تحقیقات متعددی در مورد امکان ترکیب کردن فوران‌ها در فرمولاسیون چسب چوب انجام شده، اما بهره‌برداری صنعتی آن‌ها هنوز نسبتاً کم است. علاقه به این نوع فرایندها به دلیل کاهش مقدار فرم‌آلدهید و در نهایت انتشار کمتر آن در عمر کاری رزین بود [۲۲]. در تحقیقی اثر جایگزینی فرم‌آلدهید با فورفورال (به دست‌آمده از کاه گندم) در فرمولاسیون چسب فنل فرم‌آلدهید بر خواص تخته‌لایه بررسی شد. نتایج این بررسی نشان داد تخته‌لایه‌های به دست‌آمده مقاومت به آب جوش خوبی داشتند. همچنین سرعت آهسته انعقاد رزین بر پایه فورفورال، احتیاج به زمان پرس طولانی‌تر را در مقایسه با چسب‌های فنل فرم‌آلدهید رایج تأیید می‌کند [۲۳].

از ترکیبات گوناگونی که اثر جایگزینی فرم‌آلدهید با آن‌ها بررسی شده است فوران‌ها، مانند فورفورال و فورفوریل‌الکل، هستند. از طرفی، در رابطه با جایگزینی فرم‌آلدهید با فورفورال در چسب اوره فرم‌آلدهید پژوهش‌های کمی صورت گرفته و هیچ مطالعه‌ای در زمینه تأثیر این جایگزینی بر خواص کاربردی تخته خرده‌چوب انجام نشده است. بنابراین، هدف این تحقیق، علاوه بر بررسی امکان جایگزینی فرم‌آلدهید با فورفورال در چسب اوره فرم‌آلدهید و اثر آن بر انتشار فرم‌آلدهید، بررسی تأثیر این جایگزینی بر خواص فیزیکی و مکانیکی تخته‌های ساخته‌شده با این نوع رزین است.

مواد و روش‌ها

برای انجام این بررسی از خرده‌چوب‌های صنوبر (*nigra Populus*، منطقه کرج) با ضریب کشیدگی ۲۶/۰۳ - که به کمک خردکن آزمایشگاهی Pallmann

جدول ۱. خصوصیات فیزیکی و شیمیایی چسب‌های سنتز شده

ویژگی	اوره فرم آلدهید صنعتی	اوره فرم آلدهید آزمایشگاهی	اوره فرم آلدهید - فورفورال ۲۵٪	اوره فرم آلدهید - فورفورال ۵۰٪
وضعیت ظاهری	سفید مات	سفید مات	تیره و شفاف	تیره و شفاف
ماده جامد (%)	۶۲	۶۴/۱	۵۱/۸۲	۵۰
pH	۷/۵	۷-۷/۵	۷/۵-۸	۷/۵-۸
گرانروی (cp)	۲۷۰	۱۱۰	۱۰۰	۱۱۰
دانسیته (gr/cm ³)	۱/۲۹	۱/۲۲	۱/۱۹	۱/۲۰
زمان ژل شدن (s)	۵۷	۶۴	۷۲	۷۲

ساخته شده با چسب اوره فرم آلدهید آزمایشگاهی، و همان طور که ملاحظه می شود، اصلاح چسب با فورفورال در سطح ۲۵ درصد به کاهش مدول گسیختگی منجر شد؛ در حالی که در سطح ۵۰ درصد جایگزینی، اختلاف چشمگیری با چسب اوره فرم آلدهید صنعتی نداشت (شکل ۱).

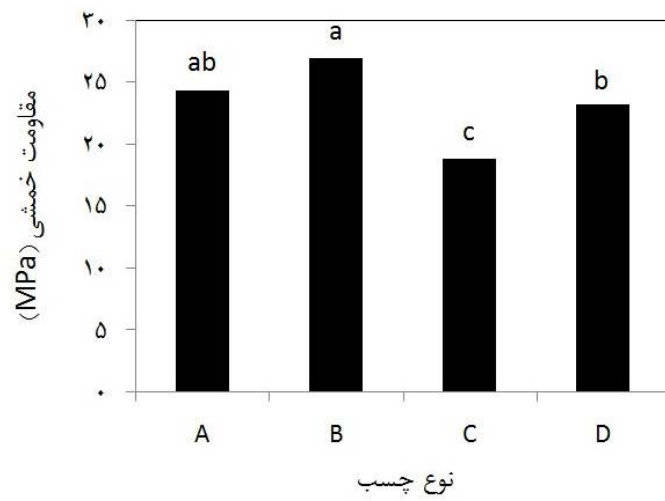
همان طور که شکل ۲ نشان می دهد، بیشترین مدول الاستیسیته (۴۱۷۰/۳۱ MPa) مربوط به تخته‌های ساخته شده با چسب اوره فرم آلدهید صنعتی است. اصلاح چسب باعث کاهش این ویژگی در تخته‌ها شد. اما چسب اصلاح شده C در مقایسه با چسب اوره فرم آلدهید آزمایشگاهی (B) حدوداً ۴ درصد مدول الاستیسیته تخته‌ها را افزایش داد.

بیشترین مقاومت چسبندگی داخلی (۱/۰۵ MPa) مربوط به تخته‌های ساخته شده با چسب اصلاح شده D است، اما اختلاف معنی داری با مقاومت چسبندگی داخلی تخته‌های ساخته شده با اوره فرم آلدهید آزمایشگاهی ندارد. همچنین، اصلاح چسب در گروه C در مقاومت تخته‌های ساخته شده با این چسب در مقایسه با چسب اوره فرم آلدهید صنعتی اختلاف معنی دار ایجاد نکرد (شکل ۳).

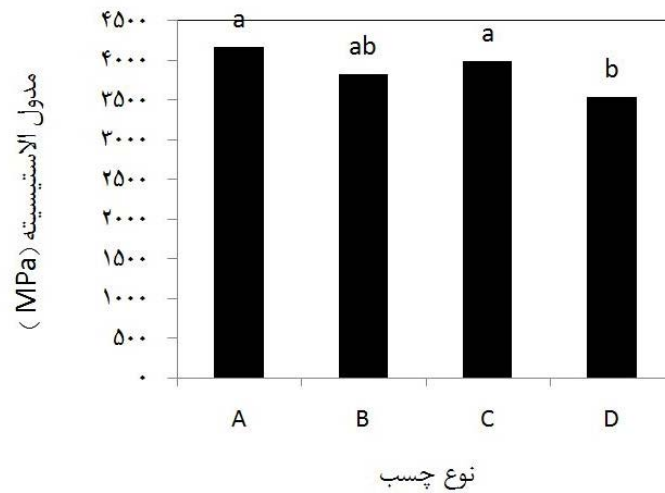
پس از چسب زنی خرده چوب‌ها، با استفاده از یک پرس آزمایشگاهی BURKLE LA160 تخته‌های آزمایشگاهی ساخته شد. بعد از پایان مرحله پرس، برای یکنواخت سازی رطوبت تخته‌ها و همچنین متعادل سازی تنش‌های داخلی، تخته‌های ساخته شده به مدت پانزده روز در اتاق کلیما نگهداری شدند. نمونه‌های آزمون برای تعیین خواص فیزیکی و مکانیکی تخته‌ها بر اساس استاندارد EN 310-317 و نمونه‌های انتشار فرم آلدهید بر اساس استاندارد JIS A 5908 تهیه شدند. مقاومت خمشی (MOR)، مدول الاستیسیته (MOE)، چسبندگی داخلی (IB)، واکنش ضخامت (TS)، و جذب آب (WA) بعد از ۲ و ۲۴ ساعت غوطه‌وری در آب تخته‌ها بر اساس استاندارد اندازه‌گیری شدند. در این بررسی، از آزمون فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی استفاده شد. تجزیه و تحلیل داده‌ها با استفاده از نرم افزار آماری SPSS و مقایسه میانگین داده‌ها با استفاده از آزمون چنددامنه‌ای دانکن در سطح اطمینان ۹۵ درصد انجام گرفت.

نتایج

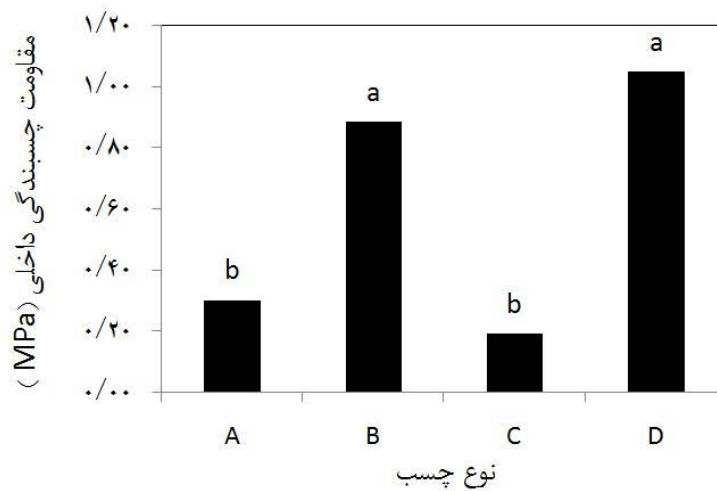
بیشترین مقاومت خمشی مربوط است به تخته‌های



شکل ۱. اثر نوع چسب بر مقاومت خمشی



شکل ۲. اثر نوع چسب بر مدول الاستیسیته

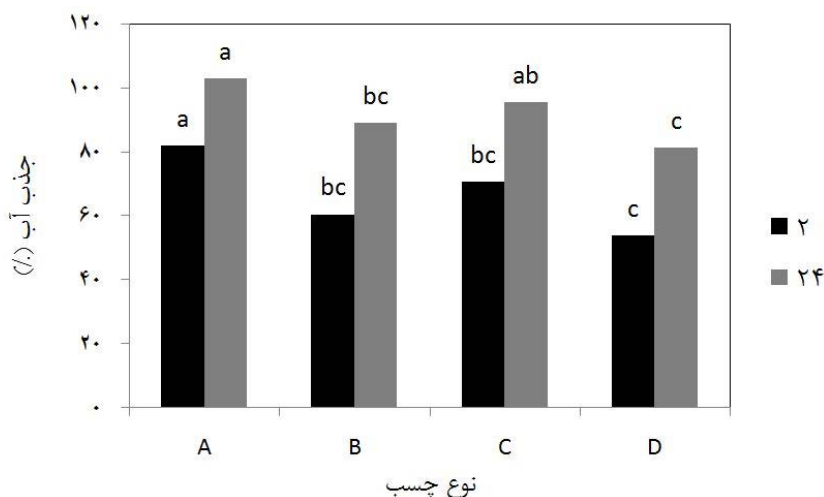


شکل ۳. اثر نوع چسب بر مقاومت چسبندگی داخلی

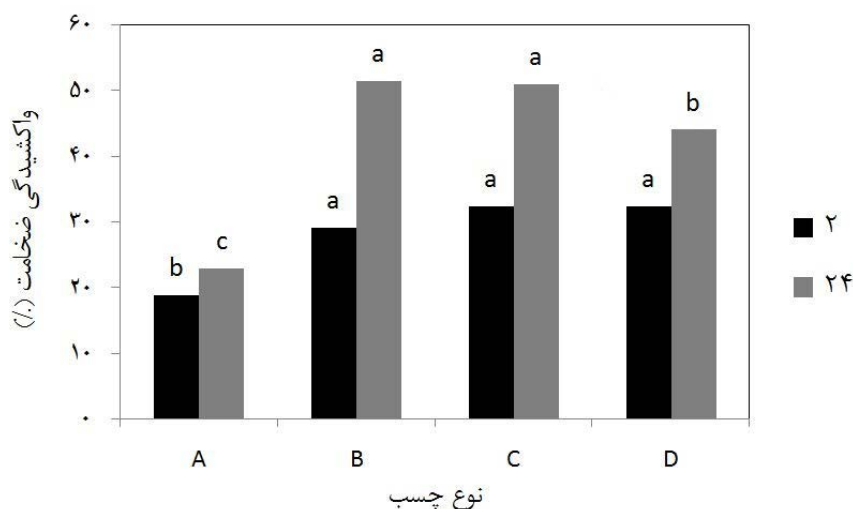
تخته‌ها شده است. این ویژگی در تخته‌های ساخته‌شده با چسب اوره فرم‌آلدهید صنعتی کمتر از مقدار آن در تخته‌های ساخته‌شده با چسب اوره فرم‌آلدهید آزمایشگاهی است. کمترین مقدار واکنش‌دهی ضخامت ۲۴ ساعت (۲۲/۸۴ درصد) برای تخته‌های ساخته‌شده با چسب اوره فرم‌آلدهید صنعتی است و بعد از آن تخته‌های ساخته‌شده با چسب D قرار دارند. میانگین واکنش‌دهی ضخامت تخته‌های ساخته‌شده با دو گروه چسب B و C اختلاف معنی‌داری با هم نشان ندادند (شکل ۵).

بیشترین جذب آب ۲ ساعت (۸۲/۰۳ درصد) مربوط به تخته‌های ساخته‌شده با چسب اوره فرم‌آلدهید صنعتی است و اصلاح چسب در هر دو گروه C و D باعث کاهش جذب آب تخته‌های مورد مطالعه شد. مقادیر میانگین جذب آب ۲۴ ساعت تخته‌ها نشان می‌دهد بیشترین جذب آب (۱۰۲/۸۶ درصد) مربوط به تخته‌های ساخته‌شده با چسب اوره فرم‌آلدهید صنعتی است که با اصلاح چسب این ویژگی کاهش و مقاومت به جذب آب افزایش یافته است (شکل ۴).

اصلاح چسب باعث افزایش واکنش‌دهی ضخامت



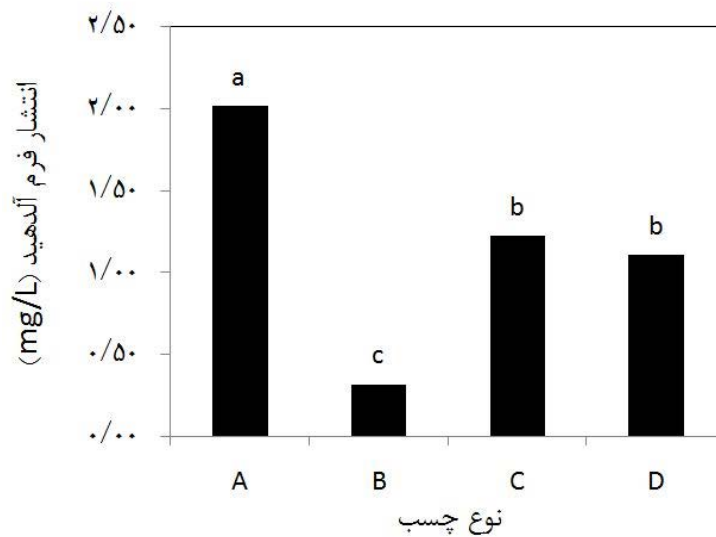
شکل ۴. اثر نوع چسب بر جذب آب ۲ و ۲۴ ساعت



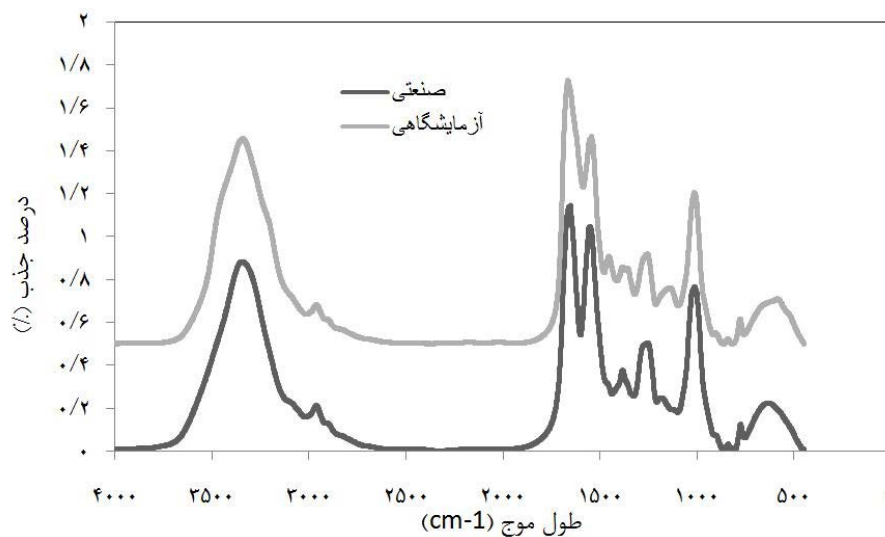
شکل ۵. اثر نوع چسب بر واکنش‌دهی ضخامت ۲ و ۲۴ ساعت

فرایند تشکیل چسب با استفاده از طیف‌سنجی مادون قرمز کنترل شد. شکل‌های ۷ تا ۹ طیف مادون قرمز چسب‌های تهیه‌شده را نشان می‌دهد. براساس طیف‌های جذب مربوط به چسب‌های اوره فرم آلدهید صنعتی، اوره فرم آلدهید آزمایشگاهی، اوره فرم آلدهید - فورفورال (۲۵ درصد)، و اوره فرم آلدهید - فورفورال (۵۰ درصد) گروه‌های عاملی و پیوندهای موجود در چسب‌ها به این شرح تعیین شدند.

همان‌طور که شکل ۶ نشان می‌دهد، بیشترین انتشار فرم آلدهید ($2/01 \text{ mg/L}$) برای تخته‌های ساخته‌شده با چسب اوره فرم آلدهید صنعتی است که این نوع چسب را در سطح E_4 قرار می‌دهد. اصلاح چسب‌ها در دو گروه C و D این ویژگی را در تخته‌ها کاهش داده و سطح انتشار فرم آلدهید را به E_1 رسانده است. کمترین مقدار انتشار فرم آلدهید ($0/32 \text{ mg/L}$) مربوط به تخته‌های ساخته‌شده با چسب اوره فرم آلدهید آزمایشگاهی با سطح E است.



شکل ۶. اثر نوع چسب بر انتشار فرم آلدهید



شکل ۷. طیف جذب FTIR چسب اوره فرم آلدهید (صنعتی، آزمایشگاهی)

فرم‌آلدهید صنعتی با شدت بیشتری پیوند CO کششی نامتقارن دارد. پیوند CN کششی نیز در طول موج $1253/95\text{cm}^{-1}$ در چسب اوره فرم‌آلدهید صنعتی شدت و پهنای بیشتری دارد (شکل ۷).

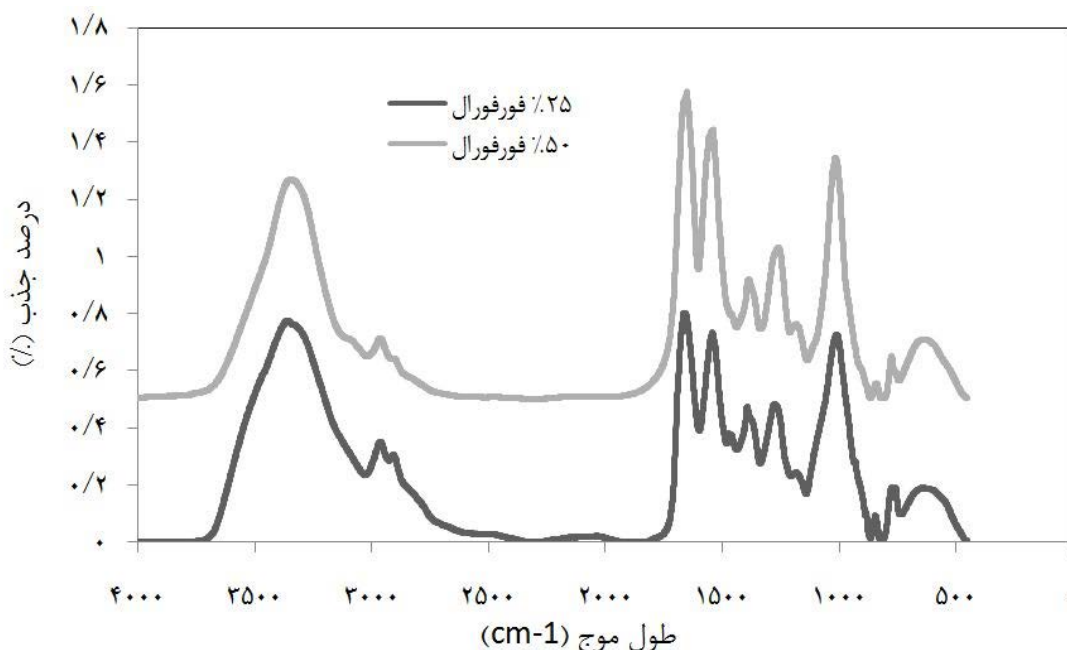
اوره فرم‌آلدهید - فورفورال

پیوند NH کششی در طول موج $3359/99\text{cm}^{-1}$ برای هر دو نوع چسب شدت برابر دارد، ولی در چسب اوره فرم‌آلدهید - فورفورال ۲۵ درصد پهنای بیشتری برای پیک مشاهده می‌شود. در $2959/59\text{cm}^{-1}$ پیوند CH کششی وجود دارد که در چسب اوره فرم‌آلدهید - فورفورال ۲۵ درصد شدت بیشتری یافته است. پیوندهای -C=C- کششی و CO کششی نامتقارن به ترتیب در طول موج‌های $1651/20\text{cm}^{-1}$ و $1540/85\text{cm}^{-1}$ در چسب اوره فرم‌آلدهید - فورفورال ۵۰ درصد خیلی قوی‌تر از چسب دیگر وجود دارند. همچنین، در $1257/10\text{cm}^{-1}$ پیوند CN کششی در رزین اوره فرم‌آلدهید - فورفورال ۵۰ درصد با شدت بیشتری حضور دارد (شکل ۸).

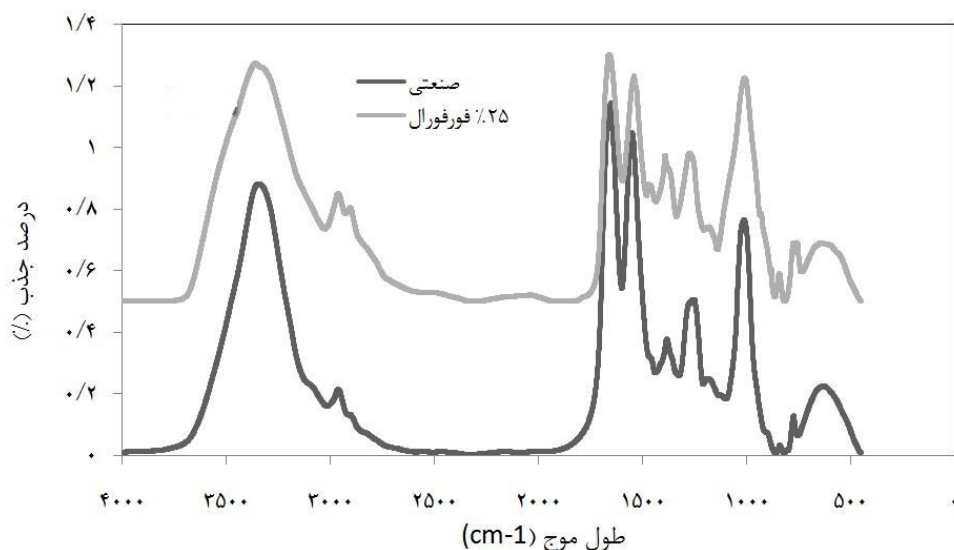
اوره فرم‌آلدهید

پیک‌های به‌دست‌آمده نشان‌دهنده گروه‌های عاملی رزین مثل آمید نوع اول و دوم و C=O در محدوده $1650-1550\text{cm}^{-1}$ و $1400-1360\text{cm}^{-1}$ هستند. پهن‌بودن پیک در 3440cm^{-1} می‌تواند نشان‌دهنده محصولات جانبی رزین مثل آب و گروه‌های هیدروکسیل متیلول باشد که باعث می‌شود پیوند هیدروژنی با گروه‌های عاملی واکنشی مثل CH_2OH ، NH_2 ، و NH ایجاد کند. باریک‌شدن و جابه‌جایی این پیک به سمت طول موج 3350cm^{-1} نشان‌دهنده تشکیل گروه NH است [۲۵].

پیک $3341/07\text{cm}^{-1}$ مربوط به NH کششی است که در چسب اوره فرم‌آلدهید آزمایشگاهی شدت و پهنای بیشتری دارد. پهنای بیشتر نشان‌دهنده وجود گروه‌های OH و پیوند هیدروژنی است. چسب اوره فرم‌آلدهید آزمایشگاهی در طول موج $1663/81\text{cm}^{-1}$ شدت بیشتری از پیوند -C=C- کششی را نشان می‌دهد. در طول موج $1547/16\text{cm}^{-1}$ چسب اوره



شکل ۸. طیف جذب FTIR چسب اوره فرم‌آلدهید - فورفورال



شکل ۹. طیف جذب FTIR چسب اوره فرم آلدهید صنعتی و اوره فرم آلدهید - فورفورال ۲۵ درصد

جدول ۲. ارزیابی طیف IR چسبها

عدد موج (cm^{-1})	گروه عاملی	نوع چسب
۳۳۴۱/۰۷	O-H ، N-H کششی	اوره فرم آلدهید (صنعتی، آزمایشگاهی)
۱۶۶۳/۸۱	C=C- کششی	
۱۵۴۷/۱۶	C-O کششی نامتقارن	
۱۲۵۳/۹۵	C-N کششی	
۳۳۵۹/۹۹	N-H کششی	اوره فرم آلدهید - فورفورال
۲۹۵۹/۵۹	C-H کششی	
۱۶۵۱/۲۰	C=C- کششی	
۱۵۴۰/۸۵	C-O کششی	
۱۲۵۷/۱۰	C-N کششی	
۳۳۴۱/۰۷	O-H کششی	اوره فرم آلدهید و اوره فرم آلدهید - فورفورال
۳۳۵۹/۹۹	N-H کششی	
۱۶۵۴/۳۵	C=C- کششی	
۱۵۵۰/۳۱	C-O کششی نامتقارن	
۱۲۶۰/۲۶	C-N کششی	
۱۰۱۴/۳۴	CH کششی	

نشان دهنده کاهش OH کششی و افزایش NH کششی است. پیوند C=C- کششی و CO کششی نامتقارن به ترتیب با طول موجهای $1654/35\text{cm}^{-1}$ و 31cm^{-1} و 1550 در چسب اوره فرم آلدهید صنعتی با شدت

همان طور که در شکل ۹ مشاهده می شود، پیک $3341/07\text{cm}^{-1}$ در چسب اوره فرم آلدهید صنعتی به 3360cm^{-1} در چسب اوره فرم آلدهید - فورفورال ۲۵ درصد جابه جا و همچنین باریک تر شده که

چسب اصلاح شده با ۵۰ درصد فورفورال دارد. معمولاً چسب‌های اوره فرم‌آلدهید صنعتی نیز درصد فرم‌آلدهید آزاد بیشتری دارند که نهایتاً در مرحله پرس به صورت بخار از تخته خارج می‌شود. در یک زمان ثابت پرس، هرچه فشار بخار آب و گازهای داخل تخته بیشتر باشد، منجر به شکست و ضعف اتصالات بین ذرات چوب می‌شود.

اشنایدر و همکاران (۱۹۹۶) نشان دادند تخته‌های ساخته شده با چسب اوره فرم‌آلدهید پلی فورفوریل الکل خواص مقاومتی کمتر اما مقاومت به آب بالاتری دارند. در سنتز چسب اوره فرم‌آلدهید، واکنش متیلولاسیون اوره طوری کنترل می‌شود که یک مول از اوره با دو مول فرم‌آلدهید ترکیب شود و عمدتاً دی متیلول اوره به دست می‌آید [۲۶]. با توجه به ساختار مولکولی دی متیلول اوره $(\text{NH}_2\text{CON}(\text{CH}_2\text{OH})_2)$ گروه هیدروکسیل در چسب اوره فرم‌آلدهید در مقایسه با چسب اوره فرم‌آلدهید - فورفورال بیشتر است و حضور این گروه عاملی باعث افزایش جذب آب در محصول نهایی می‌شود.

همان‌طور که قبلاً گفته شد، واکنش پذیری فرم‌آلدهید بیشتر از آلدهیدهای دیگر است. در چسب اصلاح شده با فورفورال به دلیل حضور کمتر فرم‌آلدهید برای واکنش با اوره، اتصالات چسب کمتر و ضعیف تر است. بر این اساس، اصلاح چسب اوره فرم‌آلدهید با فورفورال، واکنش پذیری ضخامت تخته‌ها را افزایش می‌دهد. ضعف در اتصالات چسب اوره فرم‌آلدهید - فورفورال را می‌توان با افزایش دما یا زمان پرس یا با افزایش مقدار مصرف رزین بهبود بخشید. در این زمینه باید واکنش پذیری پلیمر بررسی شود. به نظر می‌رسد حجم مولکولی بزرگ‌تر فورفورال در مقایسه با فرم‌آلدهید، فضای بیشتری ایجاد می‌کند و به متورم شدن بیشتر آن منجر می‌شود. اسکالتز (۱۹۹۰) نشان داد که تخته‌های ساخته شده بر اساس فورفوریل الکل و پارا فرم‌آلدهید در مقایسه با

خیلی بیشتری حضور دارند. طول موج $1260/26\text{cm}^{-1}$ که مربوط به CN کششی است در هر دو نوع چسب با شدت برابر مشاهده می‌شود. طول موج cm^{-1} ۱۰۱۴/۳۴ در هر دو چسب مشاهده شد که باریک‌تر شدن این پیک در رزین اوره فرم‌آلدهید صنعتی می‌تواند نشان‌دهنده حضور CH باشد. ارزیابی مربوط به باندهای مشاهده شده در طیف مادون قرمز چسب‌های تهیه شده در جدول ۲ نشان داده شده است.

نتیجه گیری

بررسی داده‌های مربوط به اندازه‌گیری ویژگی‌های مکانیکی تخته‌ها نشان داد که اصلاح چسب با فورفورال در سطح ۲۵ درصد منجر به کاهش مدول گسیختگی شد؛ در حالی که در سطح ۵۰ درصد اختلاف معنی‌داری با چسب اوره فرم‌آلدهید صنعتی نداشت. فورفورال نسبت به فرم‌آلدهید واکنش‌پذیری کمتری دارد و در شرایط مشابه پرس برای ساخت تخته احتیاج به زمان بیشتری دارد. سینق و جوشی (۱۹۹۳) نشان دادند که سرعت آهسته انقباض رزین بر پایه فورفورال احتیاج به زمان پرس طولانی‌تری در مقایسه با چسب‌های فنل فرم‌آلدهید رایج دارد. مدول گسیختگی ماکزیمم مقاومت خمشی پانل‌های فشرده چوبی است و کیفیت اتصالات لایه سطحی تخته را نشان می‌دهد که در این تحقیق برای بهبود کیفیت این لایه لازم بود زمان پرس تخته‌های ساخته شده با چسب اصلاح شده طولانی‌تر شود [۲۳].

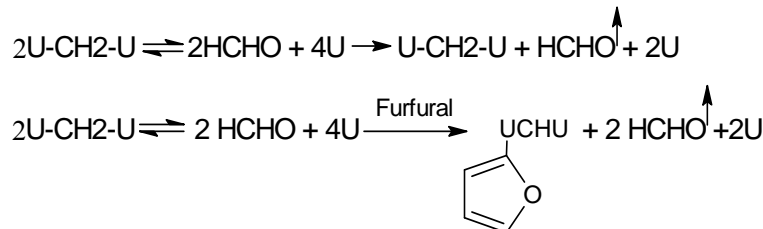
اگر زمان پرس آنقدر کافی باشد که بخار آب و گازهای تجمع یافته فرصت خروج از تخته را داشته باشند، مقاومت چسبندگی داخلی تخته بر اثر تکمیل گیرایی رزین و ایجاد اتصالات قوی‌تر، افزایش می‌یابد. بیشترین مقدار چسبندگی داخلی را تخته‌های ساخته شده با چسب اصلاح شده با ۵۰ درصد فورفورال دارند. چسب اصلاح شده با ۲۵ درصد فورفورال، درصد فرم‌آلدهید بیشتری در مقایسه با

افزایش چشمگیر در انتشار فرم‌آلدهید از تخته می‌شود. این سرعت در جانشینی و خروج مقدار بیشتری از فرم‌آلدهید آزاد به کاهش نرخ انتشار فرم‌آلدهید در زمان کوتاه‌تری نسبت به نرخ انتشار فرم‌آلدهید از تخته‌های ساخته‌شده با چسب اصلاح‌نشده منجر می‌شود [۲۸].

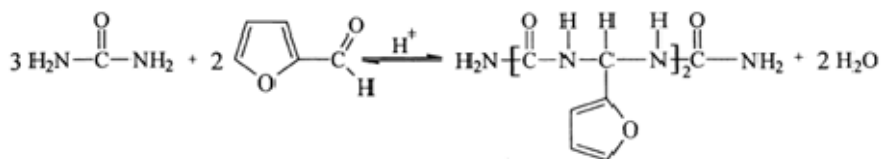
همان‌طور که قبلاً گفته شد، در رزین اوره فرم‌آلدهید وقتی دو گروه متیلول (مونو-، دی-، یا تری-) با همدیگر ترکیب می‌شوند یک مولکول آب از دست می‌دهند و بین آن‌ها یک اتصال اتری به‌وجود می‌آید. از ویژگی‌های این اتصال اتری این است که ضعیف است و در محیط گرم و مرطوب شکسته می‌شود و به‌دنبال آن یک مولکول فرم‌آلدهید آزاد می‌شود و همین مسئله به انتشار فرم‌آلدهید بر اثر هیدرولیز رزین منجر می‌شود. در حالی که در ساختار مولکولی رزین‌های اوره فورفورال (شکل ۱۱) که پیوندهای عرضی و ضد آب دارد اتصال اتری مشاهده نمی‌شود. همین مسئله می‌تواند نشان‌دهنده پایداری پیوندهای موجود در رزین اصلاح‌شده و کاهش انتشار فرم‌آلدهید بر اثر هیدرولیز باشد. مشاهده می‌شود که چسب‌های اصلاح‌شده دارای سطح انتشار فرم‌آلدهید E_1 هستند که می‌تواند به‌علت کم‌تر بودن بخش آلدهیدی (درواقع فرم‌آلدهید) این چسب‌ها در مقایسه با چسب صنعتی باشد.

سیستم‌های چسب‌زنی متداول زمان طولانی‌تری برای انعقاد نیاز دارند [۲۷].

انتشار فرم‌آلدهید از تخته‌های ساخته‌شده با چسب اوره فرم‌آلدهید آزمایشگاهی به‌طور چشمگیری کمتر از انتشار فرم‌آلدهید از تخته‌های ساخته‌شده با چسب اوره فرم‌آلدهید صنعتی است و از سطح E_2 تا سطح E_0 (در تخته‌های حاصل از اوره فرم‌آلدهید آزمایشگاهی) کاهش یافته است. می‌توان علت آن را بالابودن نسبت مولی فرم‌آلدهید به اوره در چسب‌های صنعتی دانست. اصلاح چسب با فورفورال در مقایسه با چسب اوره فرم‌آلدهید آزمایشگاهی به افزایش انتشار فرم‌آلدهید منجر شده است. انتشار فرم‌آلدهید از تخته خرده‌چوب با اتصال‌دهنده اوره - فورفورال - فرم‌آلدهید نشان داد که یک جانشینی جزئی از فرم‌آلدهید با فورفورال منجر به انتشار بیشتر فرم‌آلدهید از تخته می‌شود. درواقع، در رزین‌هایی که حاوی هر دو آلدهید فرم‌آلدهید و فورفورال‌اند، پایداری بالاتر نسبت به هیدرولیز اتصالات فورفورال - اوره منجر به انتشار بیشتر فرم‌آلدهید از محصول نهایی می‌شود [۲۸]. به‌سبب پایداری بیشتر پیوند عرضی تشکیل‌شده در مقابل هیدرولیز در رزین‌های اصلاح‌شده، آلدهید دوم (فورفورال) به‌سرعت جانشین آلدهید اول (فرم‌آلدهید) می‌شود و آن را از محصول نهایی خارج می‌کند (شکل ۱۰). همین مسئله نهایتاً منتج به یک



شکل ۱۰. انتشار فرم‌آلدهید از چسب حاوی فورفورال بر اساس تحقیق [۲۸]



شکل ۱۱. واکنش فورفورال با اوره

References

- [1]. Roffael, E., Johnsson, B., and Engstrom, B. (2010). On the measurement of formaldehyde release from low-emission wood-based panels using the perforator method. *Wood Science and Technology*, 44(3):369-377.
- [2]. Pizzi, A. (1994). *Advanced Wood Adhesives Technology*. New York. Marcel Dekker, 289 pp.
- [3]. Boran, S., Usta, M., and Gumuskaya, E. (2011). Decreasing formaldehyde emission from medium density fiberboard panels produced by adding different amine compounds to urea formaldehyde resin. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 31(7):674-678.
- [4]. Akyuz, K.C., Nemil, G., Baharoglu, M., and 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 Journal of Adhesion and Adhesives*, 30(3):166-169.
- [5]. Park, B.D., Kang, E.Ch., Park, S.B., and Park, J.Y. (2011). Empirical correlation between test methods of measuring formaldehyde emission of plywood, particleboard and medium density fiberboard. *European Journal of Wood and Wood Products*, 69(2):311-316.
- [6]. Despres, A., Pizzi, A., Vu, C., and Delmotte, L. (2010). Colourless formaldehyde-free urea resin adhesives for wood panels. *European Journal of Wood and Wood Products*, 68(1):13-20.
- [7]. Maloney, T.M. (1993). *Modern particleboard and dry-process fiberboard manufacturing*. San Francisco, CA, USA, Miller Freeman Publications, 94-105.
- [8]. Conner, H.A. (1996). Urea-formaldehyde adhesive resin. In: Joseph, C., Salamone, J. Clapal, Demby A., Aller M., editors. *Encyclopedia of Polymer Material*, 2:8495-500.
- [9]. Dunky, M. (1998). Urea formaldehyde adhesive resins for wood. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 18(2):95-107.
- [10]. Salem, M.Z.M., Bohm, M., Berankova, J., and Srba, J. (2011). Effects of some manufacturing variables on formaldehyde release from particleboard: relationship between different test methods. *Building and Environment*, 46(10):1946-1953.
- [11]. Que, Z., Furuno, T., Katoh, S., and Nishino, Y. (2007). Effects of urea-formaldehyde resin mole ratio on the properties of particleboard. *Journal of Building and Environment*, 42(3):1257-1263.
- [12]. Que, Z., Furuno, T., Katoh, S., and Nishino, Y. (2007). Evaluation of three test methods in determination of formaldehyde emission from particleboard bonded with different mole ratio in the urea-formaldehyde resin. *Journal of Building and Environment*, 42(3):1242-1249.
- [13]. Wang, W.L., Gardener, D.J., and Baumann, M.G.D. (2002). Volatile organic compound emissions during hot-pressing of southern pine particleboard: panel size effects and trade-off between press time and temperature. *Forest Products Journal*, 52(4):24-30.
- [14]. Jiang, T., Gardner, D.J., and Boumann, M.G.D. (2002). Volatile compound emissions arising from the hot-pressing of mixed hardwood particleboard. *Forest Products Journal*, 52(11):66-77.
- [15]. Park, B.D., Lee, S.M., and Roh, J.K. (2009). Effects of formaldehyde/urea mole ratio and melamine content on the hydrolytic stability of cured urea-melamine-formaldehyde resin. *European Journal of Wood and Wood Products*, 67(1):121-123.
- [16]. Tomita, B. (1980). How chemical structure of UF resin affects formaldehyde emission (in Japanese). *Mokuzai Kogyo*, 35(5):193-199.
- [17]. Ko, K. (1976). How to control pollution of formaldehyde for formaldehyde series thermosetting resin adhesives (in Japanese). *Settyaku Kyokaiishi*, 12(5):160-166.
- [18]. Prasittisopin, L., and Li, K. (2010). A new method of making particleboard with a formaldehyde-free soy-based adhesive. *Composites: Part A*, 41:1447-1453.

- [19].Jang, Y.W., Huang, J., and Li, K. (2011). A new form aldehyde-free wood adhesive from renewable materials. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 31(7):754-759.
- [20].Schafer, M., and Roffael, E. (2000). On the form aldehyde release of wood. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 58(4):259-264.
- [21].Garcia, A.M., Ortiz, M., Martinez, R., Ortiz, P., and Reguera, E. (2004). The condensation of furfural with urea. *Industrial Crops and Products*, 19:99-106.
- [22].Schneider, M.H., and Phillips, J.g. (2010). Furfural-urea resins and adhesives and their methods of production. Patent no.: US 7,781,521 B2.
- [23].Belgacem, M. N., and Gandini, A. (2003). Pt. 3: Adhesive Classes. Chapter 30: Furan-Based Adhesives. Pizzi A. and Mittal K.L.: *Handbook of Adhesive Technology*. Second Edition. *MARCEL DEKKER*, Inc, 608-627.
- [24].Pizzi, A. (2003). Pt. 3: Adhesive Classes. Chapter 31: Urea-Formaldehyde Adhesives. Pizzi A. and Mittal K.L.: *Handbook of Adhesive Technology*. Second Edition. *MARCEL DEKKER*, INC. 608-627.
- [25].Zorba, T., Papadopoulou, E., Hatjiissaak, A., Paraskevopoulos, K.M., and Chrissafis. K. (2008). Urea-formaldehyde resins characterized by thermal analysis and FTIR method. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 92(1): 29-33.
- [26].Schneider, M.H., Chui, Y.H., and Ganey, S.B. (1996). Properties of particleboard made with a poly Furfuryl-alcohol/urea-formaldehyde adhesive. *Forest Product Journal*, 46(9): 79-83.
- [27].Schultz, T.P. (1990). Exterior ply wood resin formulated from furfuryl alcohol and para formaldehyde. *Holzforchung*, 44(6): 467-468.
- [28].Pizzi, A. (1990). Furfural-enhanced formaldehyde emission from UF particleboard. *Holz RohWerkst*, 48(10): 376.