



ص ۴۷۹-۴۹۰

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۱۲/۲۷

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۷/۶

مطالعه رفتار حرارتی و انتشار فرم آلدهید رزین اوره فرم آلدهید اصلاح شده با فورفورال

- ❖ 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
- ❖ سید احمد میرشکرایی؛ استاد دانشکده علوم، دانشگاه پیام نور تهران، تهران، ایران
- ❖ علی عبدالخانی؛ دانشیار گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

چکیده

امروزه، برای تهیه چسب‌های چوب منابع کافی وجود دارد، اما کمبود منابع نفتی می‌تواند بر قیمت و دسترسی آینده این چسب‌های بر پایه نفت تأثیر بگذارد. برای اجتناب از این روند، جست‌وجوی امکان جایگزینی مواد خام نفتی ضروری است. در بررسی حاضر، رفتار حرارتی رزین اوره فرم آلدهید اصلاح شده با فورفورال بررسی شد. برای این منظور، از گرما وزن‌سنجی (TG/DTG) استفاده شد. همچنین، برای تعیین گروه‌های عاملی موجود در چسب‌ها از طیف‌سنجی IR استفاده شد. در این بررسی، نوع چسب در سه سطح اوره فرم آلدهید صنعتی، اوره فرم آلدهید فورفورال با ۲۵ درصد جایگزینی و ۵۰ درصد جایگزینی فورفورال با فرم آلدهید، به‌منزله عامل متغیر در نظر گرفته شد. اندازه‌گیری انتشار فرم آلدهید از تخته‌خرده‌چوب‌های ساخته شده با این چسب‌ها نیز انجام گرفت. نتایج مطالعه حرارتی چسب‌ها نشان داد اصلاح چسب بر خواص حرارتی رزین اوره فرم آلدهید، به‌خصوص در دماهای بالاتر (محدوده ۲۲۰-۳۸۰ درجه سانتی‌گراد)، اثر بهبوددهنده داشت. طیف‌های به‌دست‌آمده از IR نیز نشان‌دهنده شباهت زیاد گروه‌ها و پیوندهای موجود در چسب صنعتی و چسب اصلاح شده بود. اصلاح چسب با فورفورال، انتشار فرم آلدهید از تخته‌خرده‌چوب را تا سطح E_1 کاهش داد.

واژگان کلیدی: انتشار فرم آلدهید، رزین اوره فرم آلدهید، رفتار حرارتی، طیف‌سنجی IR، فورفورال، گرما وزن‌سنجی.

مقدمه

چوبی به وجود آمده است. تمایل به این چسب‌ها به دلیل شماری از دلایل افزایش یافته است که مهم‌ترین آن به حداقل رساندن اثرهای سلامتی مربوط به انتشارهای مواد آلی فرار (VOCs)^۲ و به خصوص فرم‌آلدهید از محصولات چوبی و استفاده مواد تجدیدشونده به منزله یک جایگزین مقرون‌به‌صرفه برای چسب‌های بر پایه پتروشیمی‌اند. انتشار فرم‌آلدهید یک فاکتور مهم در ارزیابی اثرهای زیست‌محیطی و سلامت تخته‌های چوبی است. مشکل عمده این رزین از جزء اصلی آن، یعنی فرم‌آلدهید، ناشی می‌شود [۴؛ ۶]. آژانس بین‌المللی تحقیقات سرطان (IARC)^۳ در سال ۲۰۰۴ با یک ارزیابی روی فرم‌آلدهید به این نتیجه رسید که شواهد کافی وجود دارد که این ماده به سرطان حلق و بینی در انسان منجر می‌شود [۷]. به‌تازگی، تقاضا برای رزین‌های UF با انتشار فرم‌آلدهید کم افزایش یافته است. بنابراین، تهیه رزین‌های UF با انتشار فرم‌آلدهید کم با استفاده از اصلاح‌کننده‌های گوناگون مثل ملامین، فنل، رزورسینول، و بوراکس توسط محققان مختلف بررسی شده است [۶].

به‌تازگی، در یک بررسی محققان به استفاده از مونومرهای فورانیک برای آماده‌سازی مواد پلیمری توجه کردند و نشان دادند مونومرهای بر پایه نفت (به‌خصوص مشتقات معطر) می‌توانند از طریق ترکیبات مشابه فورانیک جایگزین شوند. بنابراین، تنوعی از فورانیک‌ها، پلیمرهای آروماتیک- فورانیک و آلیفاتیک- فورانیک ویژگی‌هایی مثل (و گاهی بهتر از) آن‌ها نشان می‌دهند. مونومرهای فورانیک

در سال‌های اخیر، توسعه پایدار به دلیل وابستگی شدید به نفت و گاز طبیعی برای انرژی و محصولات متنوع، مورد توجه زیادی قرار گرفته است. در حال حاضر، چسب‌های بر پایه پتروشیمی مانند اوره فرم‌آلدهید (UF)، فنل فرم‌آلدهید و ایزوسیانات‌ها، که عمدتاً برای تولید پانل‌های چوبی استفاده می‌شوند، علاوه بر مشکل انتشار فرم‌آلدهید، در طولانی‌مدت در راستای توسعه پایدار نیستند [۱؛ ۲]. در نتیجه، بهبود چسب‌های چوب‌کاری از فرم‌آلدهید با استفاده از مواد تجدیدشونده ضرورت دارد. کاهش ذخایر فسیلی در دسترس به منزله یک نیروی محرک به سمت پیدا کردن منابع جایگزین است که بتوان آن‌ها را کاملاً یا تا حدی جایگزین مواد شیمیایی و موادی کرد که معمولاً از نفت و زغال‌سنگ تولید می‌شوند. در این میان، توده زیستی گیاهی نشان‌دهنده یک منبع بسیار امیدوارکننده است و تنوع وسیعی از مونومرهای بالقوه، الیگومرها و پلیمرها را دارد که بعضی از آن‌ها را می‌توان استخراج و استفاده کرد؛ از جمله محصولاتی مثل روغن‌ها، پروتئین‌ها (به‌خصوص پروتئین سویا)، تریپن‌ها، تانن‌ها، روزین‌ها، لیگنین‌ها، سلولز و... که می‌توانند به‌طور مناسب به مونومرها، حلال‌ها، مواد فعال‌کننده سطح و تنوعی از مواد پلیمری (مانند قند اصلاح‌شده، روغن‌های صابونی‌شده^۱، فورفورال و مشتقات آن و استات‌های سلولز و...) تبدیل شوند [۳].

افزایشی در توجه بین‌المللی به تولید و استفاده چسب‌های طبیعی برای ساخت و تولید محصولات

2. Volatile Organic Compounds
3. International Agency of Research on Cancer

1. Saponified

گزارش های متعددی در مورد چسب های حاصل از مواد تجدیدپذیر [۱۴، ۱۵] و از جمله چسب های فورانی وجود دارد، اما در این میان تحقیق انجام شده در رابطه با جایگزینی فرم آلدهید با فورفورال در چسب اوره فرم آلدهید و همچنین بررسی در زمینه ثبات حرارتی و فرایند انعقاد این نوع چسب ها کم است. بنابراین، هدف از تحقیق حاضر، بررسی امکان جایگزینی فرم آلدهید با فورفورال در چسب اوره فرم آلدهید و مطالعه رفتار حرارتی این چسب هاست. مطالعه فرایند انعقاد رزین های UF اصلاح شده و ثبات حرارتی آن ها از هر دو دیدگاه تئوری و عملی از اهمیت زیادی برخوردار است.

مواد و روش ها

مواد

چسب ارزیابی شده، چسب اوره فرم آلدهید است که از شرکت صنایع شیمیایی شیراز تهیه شد. این چسب با عنوان چسب اوره- فرم آلدهید صنعتی (شاهد، A) با مشخصاتی که از سوی شرکت سازنده ارائه شد، در این تحقیق استفاده شد (جدول ۱).

آماده سازی چسب

چسب اوره فرم آلدهید آزمایشگاهی با نسبت مولی فرم آلدهید به اوره ۱/۱ به ۱ و در دو نوع دیگر چسب با نام اوره فرم آلدهید فورفورال که در آن فرم آلدهید چسب آزمایشگاهی در دو سطح ۲۵ درصد (B) و ۵۰ درصد (C) با فورفورال جایگزین شد و به ترتیب با نسبت های مولی فرم آلدهید- فورفورال به اوره (fo+fu/urea) برابر با ۴/۱۶ به ۱ و ۴/۱ به ۱ تهیه شدند. برای تهیه این چسب ها از فرم آلدهید

می توانند از همی سلولزها، که از ترکیبات اصلی توده زیستی گیاهی هستند، و به وفور در درختان و پس مانده های کشاورزی گیاهان یک ساله مثل باگاس، پوسته جودوسر، سبوس ذرت، برنج، و کاه گندم یافت می شوند، از طریق هیدرولیز اسیدی پنتوزان ها ساخته شوند. در یک بررسی، فورفورال به علت: ۱. واکنش پذیری خوب، ۲. قابلیت تشکیل یک پلیمر قوی، ۳. فراریت نسبتاً کم و اینکه ۴. از بافت گیاه به خصوص پسماندهای کشاورزی به دست می آید، به منزله آلدهید برتر شناخته شد. بنابراین، هم خوب عمل می کند و هم از منابع تجدیدشونده حاصل می شود [۸]. فورفورال از مهم ترین مشتقات اولیه فوران است که به صورت صنعتی و به طور گسترده هم در کشورهای صنعتی و هم در کشورهای در حال توسعه تولید می شود [۳]. تولید جهانی فورفورال در دهه ۱۹۹۰ از کشورهای توسعه یافته به کشورهای در حال توسعه انتقال یافت [۹].

رفتار حرارتی رزین ها طی انعقاد، به وسیله آنالیز گرما وزن سنجی (TGA)^۱ و گرماسنجی پویشی افتراقی (DSC)^۲ [۱۰]، داده های به دست آمده از طیف سنجی IR [۱۱] و طیف سنجی ¹³NMR [۱۲] بررسی شده است. سیمر و همکاران (۲۰۰۸) اثر مقدار ملامین در ساختار رزین های ملامین- اوره- فرم آلدهید را با استفاده از TG-DTA و آنالیز طیف سنجی C NMR مطالعه کردند. نتایج این بررسی نشان داد حضور حلقه تری آزین در ساختار این رزین ها پایداری هیدرولیکی و حرارتی بهتری در مقایسه با رزین UF فراهم می کند [۱۳].

1. Thermogravimetric Analysis
2. Differential Scanning Calorimetry

دستگاه Perkin-Elmer Spectrum RXI FT-IR Spectrometer استفاده شد. برای انجام دادن این آزمون، نمونه مورد نظر با KBr مخلوط و قرصی از آن تهیه می‌شود. این قرص را در مقابل منبعی از نور IR قرار می‌دهند و مقادیر جذبی که با این قرص انجام می‌گیرد اندازه‌گیری و به صورت طیف ثبت می‌شود.

آنالیز TG/DTG

آنالیز حرارتی با یک TGA/DS1 ساخت کارخانه Mettler- Toledo سوئیس با برنامه‌نویس دیجیتالی Star^e انجام شد. نمونه‌ها (حدود ۱۰ میلی‌گرم) در بوتلهایی با جنس آلومینیوم قرار داده شد. یک بوتله خالی نیز به منزله مرجع استفاده شد. نمونه‌ها از دمای محیط تا دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد در اتمسفری از نیتروژن با جریان ۵۰ میلی‌لیتر بر دقیقه و نرخ حرارت دهی ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه حرارت داده شد. در جریان آزمایش ثبت پیوسته دمای نمونه، جرم نمونه و مشتق اول آن انجام شد.

آزمایشگاهی (Cod no. 24110)، اوره (با مصرف کود کشاورزی) و فورفورال (MERCK-Schuchardt) استفاده شد. تهیه رزین اوره فرم‌آلدهید براساس روش ارائه شده از سوی پیزی انجام گرفت [۴]. برای تولید رزین اوره فرم‌آلدهید فورفورال، در مرحله قلیایی واکنش رزینی شدن، فورفورال در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد به محلول اضافه شد و مابقی مراحل غیر از افزودن اوره دوم مانند مراحل تهیه رزین اوره فرم‌آلدهید تا کامل شدن واکنش انجام شد.

اندازه‌گیری خصوصیات فیزیکی و شیمیایی

چسب

برخی از خواص فیزیکی و شیمیایی چسب‌های سنتز شده اندازه‌گیری شدند. نتایج این اندازه‌گیری‌ها در جدول ۱ نشان داده شده است.

طیف‌سنجی FTIR

برای بررسی پیوندها و گروه‌های عاملی موجود در چسب و همچنین شدت و مقدار این پیوندها، آزمون FTIR روی نمونه‌ها انجام گرفت. در این آزمون، از

جدول ۱. خصوصیات فیزیکی و شیمیایی چسب‌های سنتز شده

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

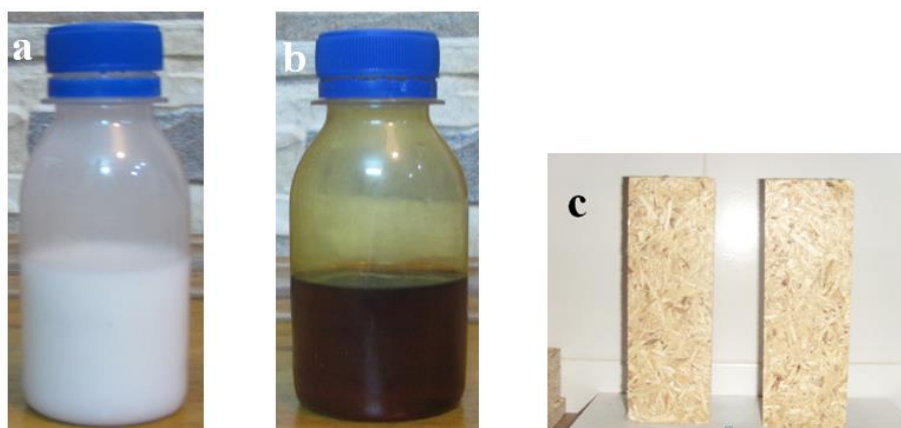
پرس، به منظور یکنواخت سازی رطوبت تخته‌ها و همچنین متعادل سازی تنش‌های داخلی، تخته‌های ساخته شده به مدت پانزده روز در اتاق مشروط سازی نگهداری شدند.

آماده سازی تخته‌های آزمونی و اندازه گیری انتشار فرم آلدهید بر اساس استاندارد JIS A 5908 انجام گرفت [۱۶]. برای این منظور از روش دسیکاتور با قطر ۱۲ سانتی متر و ارتفاع ۶ سانتی متر، حاوی ۳۰۰ میلی لیتر آب مقطر در کف آن استفاده شد. نمونه‌های آزمونی با ابعاد مشخص در این دسیکاتور با حجم داخلی ۱۰ لیتر به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفتند. فرم آلدهید منتشر شده در آب مقطر جذب و این محلول منزله محلول نمونه استفاده شد. غلظت فرم آلدهید موجود در محلول‌های استاندارد و نمونه به وسیله دستگاه اسپکتروفوتومتر، که قادر به اندازه گیری در طول موج ۴۱۰ نانومتر است، توسط منحنی استاندارد تعیین شد (جدول ۲).

ساخت تخته‌های آزمونی جهت اندازه گیری

انتشار فرم آلدهید

جهت ساخت تخته از خرده چوب‌های صنوبر (*nigra Populus*, منطقه کرج) با ضریب کشیدگی ۲۶/۰۳ استفاده شد. نوع چسب مصرف شده در سه سطح: چسب اوره فرم آلدهید صنعتی یا چسب شاهد (A)، چسب اوره فرم آلدهید فورفورال با ۲۵ درصد جایگزینی (B) و چسب اوره فرم آلدهید فورفورال با ۵۰ درصد جایگزینی (C) بود. دیگر شرایط ساخت تخته شامل دانسیته تخته با مقدار ۰/۷۱ گرم بر سانتی متر مکعب، رطوبت یک خرده چوب ۱۲ درصد، مقدار مصرف چسب ۱۰ درصد با ۱ درصد کاتالیزور (کلرید آمونیوم)، دمای پرس ۱۷۰ درجه سانتی گراد، زمان پرس ۷ دقیقه و فشار پرس ۳۵ کیلوگرم بر سانتی متر مربع ثابت در نظر گرفته شد. پس از چسب زنی خرده چوب‌ها، با استفاده از یک پرس آزمایشگاهی BURKLE LA160 به ساخت تخته‌های آزمایشگاهی اقدام شد (شکل ۱). پس از پایان مرحله



شکل ۱. (a) رزین اوره فرم آلدهید، (b) رزین اوره فرم آلدهید فورفورال، (c) تخته خرده چوب

جدول ۲. طبقه‌بندی انتشار فرم‌آلدهید براساس استاندارد

طبقه‌بندی	علامت	مقدار انتشار فرم‌آلدهید
نوع E_0	E_0	$\leq 0.5mg/l$
نوع E_1	E_1	$\leq 1.5mg/l$
نوع E_2	E_2	$\leq 5mg/l$

نتایج

اندازه‌گیری‌های مربوط به زمان ژل شدن چسب (جدول ۱) نشان می‌دهد، زمان لازم برای ژل شدن و در واقع انعقاد چسب اصلاح شده با فورفورال در مقایسه با چسب اوره فرم‌آلدهید طولانی‌تر است.

نتایج FTIR

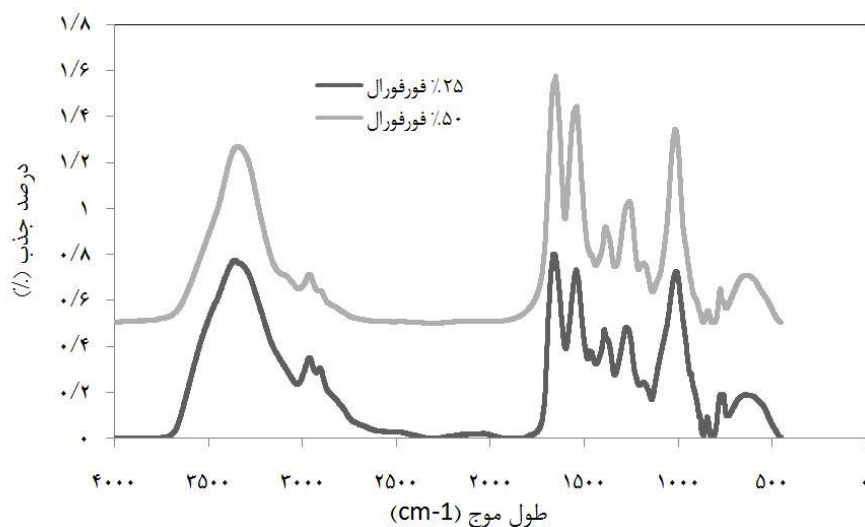
فرایند تشکیل چسب با استفاده از طیف‌سنجی مادون قرمز کنترل شد. شکل‌های ۲ و ۳ طیف مادون قرمز چسب‌های تهیه شده را نشان می‌دهد. براساس طیف‌های جذب مربوط به چسب‌های: اوره فرم‌آلدهید صنعتی، اوره فرم‌آلدهید فورفورال (۲۵ درصد) و اوره فرم‌آلدهید فورفورال (۵۰ درصد) گروه‌های عاملی و پیوندهای موجود در چسب‌ها بدین شرح تعیین شدند.

پیک‌های به دست آمده نشان‌دهنده گروه‌های عاملی رزین مثل آمید نوع اول و دوم و در محدوده $1650-1550\text{ cm}^{-1}$ و $1400-1360\text{ cm}^{-1}$ در CN و CH_3 ، CH_2OH و 3440 cm^{-1} پهن بودن پیک در 3340 cm^{-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 شود. باریک شدن و جابه‌جایی این پیک به سمت طول موج 3350 cm^{-1}

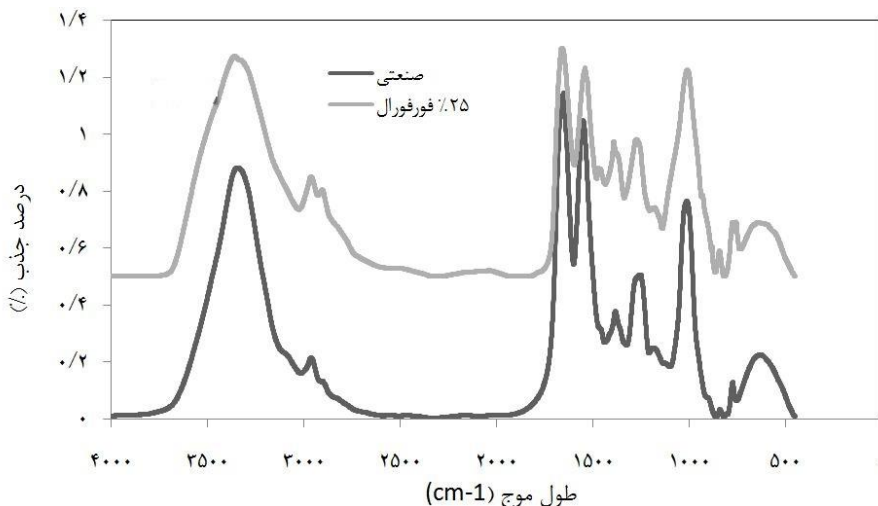
نشان‌دهنده تشکیل گروه NH است [۱۷].

طول موج $3359/99\text{ cm}^{-1}$ ، که احتمالاً مربوط به پیوند NH کششی باشد، 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 پیدا کرده است. پیوندهای $\text{C}=\text{C}$ - 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 ۲).

همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، پیک $3341/07\text{ cm}^{-1}$ در چسب اوره فرم‌آلدهید صنعتی به 3360 cm^{-1} در چسب اوره فرم‌آلدهید فورفورال ۲۵ درصد جابه‌جا و همچنین باریک‌تر شده است که نشان‌دهنده کاهش OH کششی و افزایش NH کششی است. پیوند $\text{C}=\text{C}$ - کششی و CO کششی نامتقارن به ترتیب با طول موج‌های $1654/35\text{ cm}^{-1}$ و $1550/31\text{ cm}^{-1}$ در چسب اوره فرم‌آلدهید صنعتی با شدت خیلی بیشتری حضور دارند.



شکل ۲. طیف جذب FTIR چسب اوره فرم آلدهید فورفورال



شکل ۳. طیف جذب FTIR چسب اوره فرم آلدهید صنعتی و اوره فرم آلدهید فورفورال ۲۵ درصد

جدول ۳. ارزیابی طیف IR چسبها

نوع چسب	گروه عاملی	عدد موج (cm ⁻¹)
اوره فرم آلدهید فورفورال	N-H کششی	۳۳۵۹/۹۹
	C-H کششی	۲۹۵۹/۵۹
	-C=C- کششی	۱۶۵۱/۲۰
	C-O کششی	۱۵۴۰/۸۵
	C-N کششی	۱۲۵۷/۱۰
اوره فرم آلدهید و اوره فرم آلدهید فورفورال	O-H کششی	۳۳۴۱/۰۷
	N-H کششی	۳۳۵۹/۹۹
	-C=C- کششی	۱۶۵۴/۳۵
	C-O کششی نامتقارن	۱۵۵۰/۳۱
	C-N کششی	۱۲۶۰/۲۶
	CH کششی	۱۰۱۴/۳۴

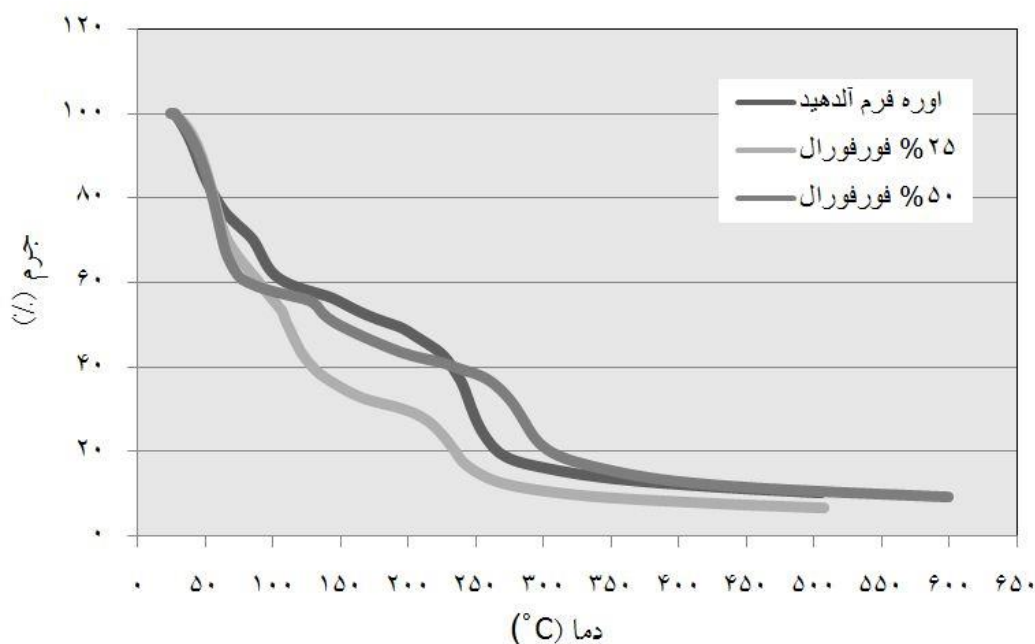
در چسب‌های اصلاح‌شده بیشتر از چسب اوره‌فرم‌آلدهید صنعتی است و این بدین معناست که چسب‌های اصلاح‌شده در این مرحله دیرتر تخریب می‌شوند. که این کاهش وزن در چسب‌های اصلاح‌شده شدت و مقدار بیشتری نسبت به چسب اوره‌فرم‌آلدهید دارد. مقادیر دمای تخریب، نرخ تخریب، کاهش جرم و میزان خاکستر باقی‌مانده در جدول ۴ آورده شده‌اند.

دومین مرحله تخریب در دمای حدود ۱۰۰ تا ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد اتفاق می‌افتد که در این مرحله نیز چسب‌های اصلاح‌شده دیرتر دچار تخریب می‌شوند. کمترین شدت تخریب مربوط به چسب اصلاح‌شده با ۲۵ درصد فورفورال می‌شود. در دمای حدود ۲۲۰-۳۸۰ درجه سانتی‌گراد مرحله سوم تخریب اتفاق می‌افتد. این مرحله از تخریب در چسب اصلاح‌شده با ۵۰ درصد فورفورال دیرتر اتفاق می‌افتد و کمترین شدت تخریب همراه با کمترین کاهش جرم مربوط به چسب‌های اصلاح‌شده است.

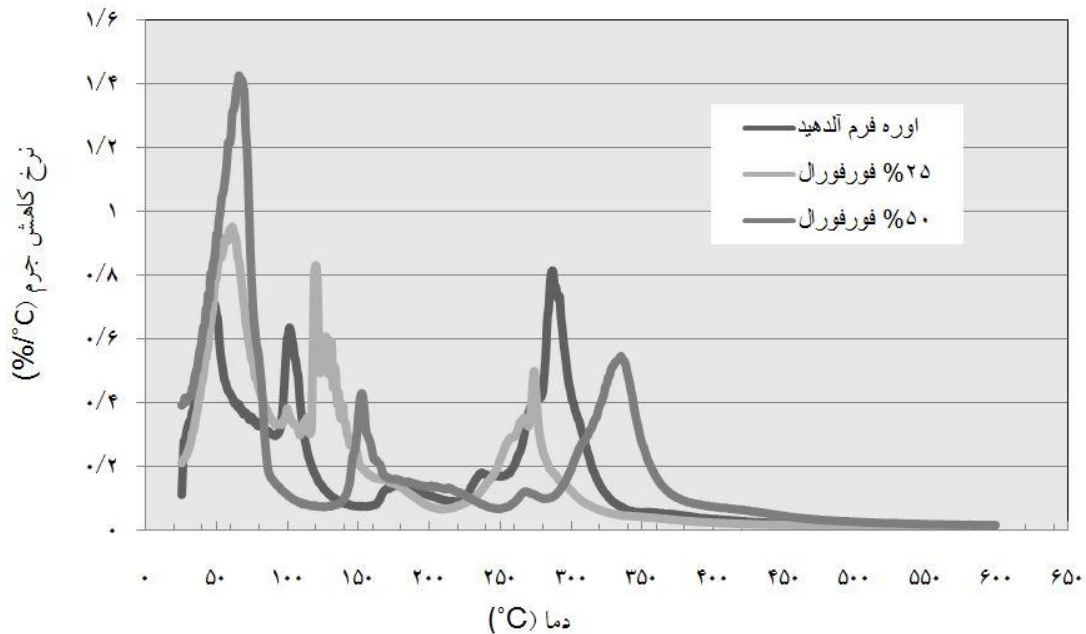
طول موج $1260/26\text{cm}^{-1}$ ، که مربوط به CN کششی است، در هر دو نوع چسب با شدت برابر مشاهده می‌شود. طول موج $1014/34\text{cm}^{-1}$ در هر دو چسب مشاهده شد که باریک‌تر شدن این پیک در رزین اوره‌فرم‌آلدهید صنعتی می‌تواند نشان‌دهنده حضور CH باشد. ارزیابی مربوط به باندهای مشاهده‌شده در طیف مادون قرمز چسب‌های تهیه‌شده در جدول ۳ نشان داده شده است.

نتایج آنالیز TG/DTG

در تحقیق حاضر، رفتار حرارتی چسب اوره‌فرم‌آلدهید صنعتی با چسب اصلاح‌شده با فورفورال مقایسه شد. نمودار حرارتی و DTG مربوط به چسب‌های سنتز شده در شکل‌های ۴ و ۵ آورده شده‌اند. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، تخریب حرارتی در سه مرحله انجام شده است. کاهش وزن ابتدایی در هر نمونه از حدود ۳۰ درجه سانتی‌گراد تا ۹۵ درجه سانتی‌گراد مربوط به تبخیر محصولات جانبی واکنشی مانند آب است. حداکثر دمای تخریب



شکل ۴. منحنی‌های TGA چسب‌های اوره‌فرم‌آلدهید و اوره‌فرم‌آلدهید فورفورال



شکل ۵. منحنی‌های DTG چسب‌های اوره فرم آلدهید و اوره فرم آلدهید فورفورال

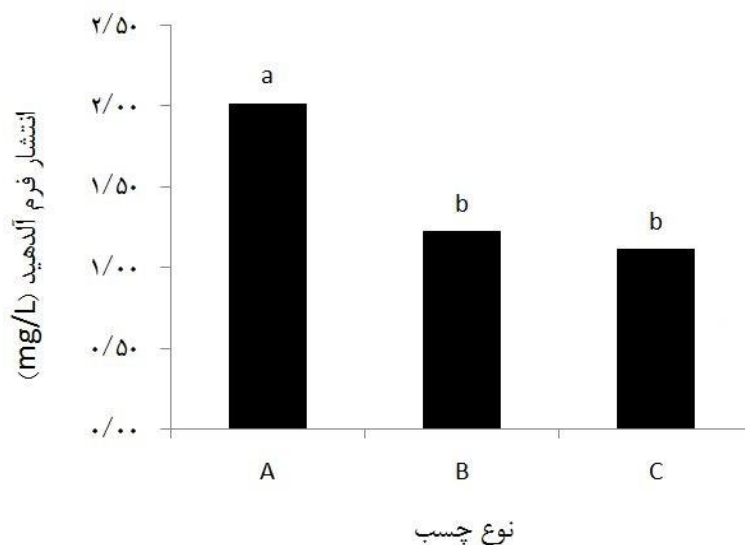
جدول ۴. تغییرات رفتار حرارتی و درصد خاکستر چسب‌های اوره فرم آلدهید و اوره فرم آلدهید فورفورال

نوع چسب	دامنه دمایی تخریب (°C)	حداکثر دمای تخریب (°C)	نرخ تخریب (%/°C)	کاهش جرم (%)	خاکستر باقی مانده (%)
اوره فرم آلدهید	مرحله ۱	۳۰-۶۵	۰/۷۱	۱۸/۶۶	۱۰/۲۰
	مرحله ۲	۹۰-۱۳۰	۰/۶۳	۱۲/۷۴	
	مرحله ۳	۲۲۰-۳۸۰	۰/۸۱	۳۵/۱۰	
اوره فرم آلدهید فورفورال ۲۵٪	مرحله ۱	۳۰-۹۰	۰/۹۳	۴۵/۲۲	۶/۹۳
	مرحله ۲	۱۱۶-۱۶۷	۰/۸۳	۲۶/۵۴	
	مرحله ۳	۲۳۵-۳۷۰	۰/۴۸	۲۲/۳۱	
اوره فرم آلدهید فورفورال ۵۰٪	مرحله ۱	۳۰-۸۰	۱/۴۲	۴۳/۶۰	۹/۶۰
	مرحله ۲	۱۲۰-۱۴۷	۰/۴۲	۱۷/۵۰	
	مرحله ۳	۲۴۰-۳۸۰	۰/۵۲	۲۹/۸۵	

صنعتی است که این نوع چسب را در سطح E₂ قرار می‌دهد. اصلاح چسب‌ها در دو گروه B و C این ویژگی را در تخته‌ها کاهش داده و سطح انتشار فرم آلدهید را به E₁ رسانده است.

انتشار فرم آلدهید

همان‌طور که در شکل ۶ نشان داده شده است، بیشترین انتشار فرم آلدهید (۲/۰۱ میلی‌گرم بر لیتر) برای تخته‌های ساخته شده با چسب اوره فرم آلدهید



شکل ۶. اثر نوع چسب بر انتشار فرم آلدهید

چسب‌های اصلاح شده مقاومت به تجزیه بیشتری دارند. حداکثر دمای تخریب در هر سه مرحله در چسب‌های اصلاح شده بیشتر از چسب اوره فرم آلدهید است که نشان از دوام و مقاومت بیشتر چسب اصلاح شده با فورفورال در مقابل تجزیه حرارتی دارد. ساختارهای با حلقه آروماتیکی مقاومت کلی و مخصوصاً مقاومت به حرارت بیشتری دارند. فورفورال نیز به علت داشتن ساختار آروماتیکی این مقاومت حرارتی را دارند. سیمر و همکاران (۲۰۰۸) رفتار حرارتی رزین‌های ملامین اوره فرم آلدهید با مقدار متفاوت ملامین را بررسی کردند. نتایج این بررسی ثبات حرارتی بیشتری رزین ملامین اوره فرم آلدهید را نشان داد. حضور حلقه تری آزین در ساختار این رزین‌ها ثبات هیدرولیزی و حرارتی بیشتری در مقایسه با رزین اوره فرم آلدهید فراهم می‌کند [۱۳].

بیشترین نرخ انتشار فرم آلدهید مربوط است به چسب اوره فرم آلدهید که می‌توان علت آن را بالابودن

نتیجه گیری

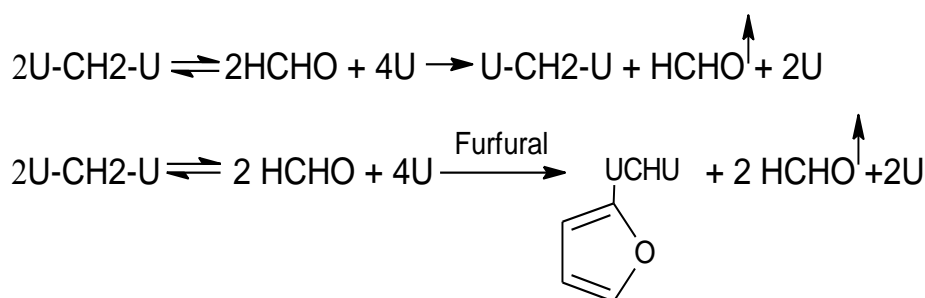
فورفورال نسبت به فرم آلدهید واکنش پذیری کمتری دارد و در شرایط مشابه پرس برای ساخت تخته به زمان بیشتری احتیاج دارد. بیشتر بودن زمان ژل شدن نشان از پایداری بیشتر چسب در شرایط نگهداری را دارد. زمان نگهداری چسب برای رزین اوره فرم آلدهید حداکثر و در بهترین حالت ۶ ماه گزارش شده است. اما چسب اوره فرم آلدهید فورفورال با توجه به مشاهدات تجربی تا یک سال بدون هیچ تغییری در خواص آن قابلیت نگهداری دارد. سینق و جوشی (۱۹۹۳) نشان دادند که سرعت آهسته انعقاد رزین بر پایه فورفورال احتیاج به زمان پرس طولانی‌تری در مقایسه با چسب‌های فنل فرم آلدهید رایج دارد [۳].

با افزایش دما شدت تخریب چسب‌های اصلاح شده کاهش یافته، یعنی در دماهای بالاتر

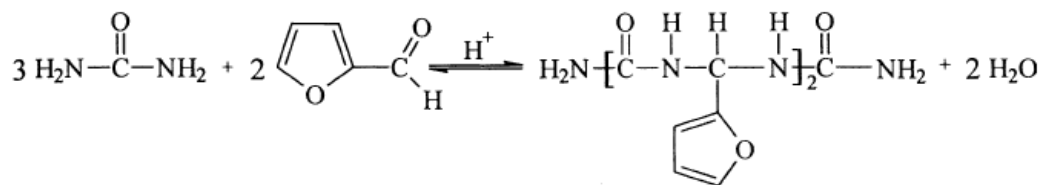
1. Shelf life

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 به وجود می‌آید. از ویژگی‌های این اتصال اتری این است که ضعیف است و در محیط گرم و مرطوب شکسته می‌شود و به دنبال آن یک مولکول فرم‌آلدهید آزاد می‌شود و همین امر به انتشار فرم‌آلدهید بر اثر هیدرولیز رزین منجر می‌شود. درحالی‌که در ساختار مولکولی رزین‌های اوره‌فورفورال (واکنش ۲) که پیوندهای عرضی و ضد آب دارد، اتصال اتری مشاهده نمی‌شود. همین امر می‌تواند نشان‌دهنده پایداری بیشتر پیوندهای موجود در رزین اصلاح‌شده و کاهش انتشار فرم‌آلدهید بر اثر هیدرولیز باشد.

نسبت مولی فرم‌آلدهید به اوره در چسب‌های صنعتی دانست. به دلیل پایداری بیشتر پیوند عرضی تشکیل‌شده در مقابل هیدرولیز در رزین‌های اصلاح‌شده، آلدهید دوم (فورفورال) به سرعت جانشین آلدهید اول (فرم‌آلدهید) می‌شود و آن را از محصول نهایی خارج می‌کند (واکنش ۱). همین امر در نهایت به یک افزایش قابل ملاحظه در انتشار فرم‌آلدهید از تخته منتج 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 [۱۸]. همان‌طور که قبلاً گفته شد، در رزین



واکنش ۱. انتشار فرم‌آلدهید از چسب حاوی فورفورال براساس تحقیق پیزی



واکنش ۲. واکنش فورفورال با اوره

References

- [1]. Prasittisopin, L., and Li, K. (2010). A new method of making particleboard with a formaldehyde-free soy-based adhesive. *Composites: Part A*, 41(10):1447-1453.
- [2]. Jang, Y.W., Huang, J., and Li, K. (2011). A new formaldehyde-free wood adhesive from renewable materials. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 31(7):754-759.
- [3]. Pizzi, A., and Mittal, K.L. (2003). *Handbook of Adhesive Technology*, CRC Press, New York.
- [4]. Pizzi, A. (1994). *Advanced Wood Adhesives Technology*, CRC Press, New York.
- [5]. Conner, H.A. (1996). Urea-formaldehyde adhesive resin. In: Joseph, C., Salamone, J., Clapol, D.A., and Aller M. (ed.). *Encyclopedia of Polymer Material*, 2:8495-500.
- [6]. Siimer, K., Kaljuvee, T., Pehk, T., and Lasn, I. (2010). Thermal behavior of melamine-modified urea-formaldehyde resins. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 99(3):755-762.
- [7]. Salem, M.Z.M., Bohm, M., Berankova, J., and Srba, J. (2011). Effect of some manufacturing variables on formaldehyde release from particleboard: relationship between different test methods. *Building and Environment*, 46(10):1946-1953.
- [8]. 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.
- [9]. Tin Win, D. (2005). Furfural Gold from Garbage. Faculty of Science and Technology, Assumption University Banykok, Thailand, 8(4): 185-190.
- [10]. Roumeli, E., Papadopoulou, E., Pavlidou, E., Vourlias, G., Bikiaris, D., Paraskevopoulos, K.M., and Chrissafis, K. (2012). Synthesis, characterization and thermal analysis of urea-formaldehyde/nano SiO₂ resins. *Thermochimica Acta*, 527:33-39.
- [11]. Pan, Z., Cathcart, A., and Wang, D. (2005). Thermal and chemical treatments to improve adhesive property of rice bran. *Industrial Crops and Products*, 22(3):233-240.
- [12]. Jiang, X., Li, C., Chi, Y., and Yan, J. (2010). TG- FTIR study on urea-formaldehyde resin residue during pyrolysis and combustion. *Journal of Hazardous Materials*, 173(1):205-210.
- [13]. Siimer, K., Christjanson, P., Kaljuvee, T., Pehk, T., Lasn, I., and Saks, I. (2008). TG-DTA study of melamin-urea-formaldehyde resins. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 92(1):19-27.
- [14]. Wang, Zh., Li, Zh., Gu, Zh., Hong, Y., and Cheng, L. (2012). Preparation, characterization and properties of starch-based wood adhesive. *Carbohydrate Polymers*, 88(2):699-706.
- [15]. Liu, Y., and Li, K. (2007). Development and characterization of adhesives from soy protein for bonding wood. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 27(1):59-67.
- [16]. JIS. Standard Test Methods for evaluation formaldehyde emission from particleboards, JIS A 5908: UDC 691.14-413:674.817, 1994.
- [17]. 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.
- [18]. Pizzi, A. (1990). Furfural-enhanced formaldehyde emission from UF particleboard. *Holz Roh Werkst*, 48(10): 376.