

تأثیر گرافیت اصلاح شده در انتشار فرم آلدهید از تخته فیبر نیمه سنگین (MDF)

رضا جزایری^۱، سعید کاظمی نجفی^{۲*}، حبیب‌الله یونسی^۳ و ابوالفضل کارگرفرد^۴

۱- دانش آموخته دکتری علوم و مهندسی چوب و صنایع سلولزی، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، نور، ایران

۲- نویسنده مسئول، استاد، علوم و مهندسی چوب و صنایع سلولزی، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، نور، ایران،

پست الکترونیک: SKAZEMI@modares.ac.ir

۳- استاد، گروه محیط‌زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، نور، ایران

۴- دانشیار پژوهش، بخش تحقیقات علوم چوب و فرآورده‌های آن، مؤسسه تحقیقات جنگلها و مراتع کشور، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی، تهران

ایران

تاریخ پذیرش: آذر ۱۳۹۹

تاریخ دریافت: تیر ۱۳۹۹

چکیده

در این تحقیق اثر گرافیت و دو ماده گرافیتی اصلاح شده در کاهش انتشار فرم آلدهید تخته فیبر نیمه سنگین (MDF) بررسی شد. بدین منظور گرافیت انبساط یافته (EG) از گرافیت (G) و گرافیت انبساط یافته اصلاح شده (MnO₂-EG) از طریق فرایند اینترکالیشن گرافیت انبساط یافته با دی‌اکسید منگنز تولید شدند. آزمون‌های تعیین ویژگی‌های مولکولی شامل تفرق اشعه X (XRD) و طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو X (SEM-EDS) در مورد مواد گرافیتی تولید شده انجام شد. ضمناً آزمون کالریتری روبشی تفاضلی (DSC) برای ارزیابی رفتار حرارتی رزین تحت تأثیر مواد گرافیتی انجام گردید. مواد موصوف به عنوان افزودنی در سه مقدار مصرف ۱، ۲ و ۳ درصد وزنی (وزن خشک رزین) به رزین اوره فرم آلدهید افزوده و بعد از الیاف چسب‌خورده، تخته فیبر نیمه سنگین (MDF) با دانسیته اسمی ۷۵۰ kg/m³ ساخته شد. پس از ساخت تخته، آزمون انتشار فرم آلدهید روی نمونه‌های آزمون به روش دسیکاتور انجام شد. در مجموع MnO₂-EG در مقایسه با شاهد و دو تیمار گرافیتی دیگر نتایج بهتری را نشان داد، به طوری که در مقدار مصرف ۳ درصد، انتشار فرم آلدهید را حدود ۶۱ درصد کاهش داد. به نظر می‌رسد مولکول‌های فرم آلدهید جذب شده به لایه‌های گرافیتی انبساط یافته در معرض اکسیداسیون توسط مولکول‌های دی‌اکسید منگنز قرار گرفتند. از سوی دیگر همان‌گونه که آزمون DSC نشان داد بالاترین میزان آنتالپی واکنش در رزین حاوی MnO₂-EG پدید آمد که نمایانگر افزایش واکنش مولکول‌های فرم آلدهید در ساختار رزین بوده است.

واژه‌های کلیدی: رزین UF، گرافیت انبساط یافته، دی‌اکسید منگنز، انتشار فرم آلدهید.

مقدمه

مورد استفاده قرار می‌گیرد (Dosthosseini, 2007). موارد مصرف و مزایای این محصول باعث شده است که تولید آن رشد فزاینده‌ای در جهان به ویژه در ایران داشته باشد. در ایران تولید تخته فیبر با دانسیته متوسط (MDF) در سال ۲۰۱۸ به ۱۶۶۰۳۹۷ مترمکعب رسید، به طوری که این حجم

تخته فیبر نیمه سنگین MDF از ایجاد اتصال میان الیاف حاصل از گیاهان چوبی و سایر منابع لیگنوسلولزی توسط چسب (رزین اوره فرم آلدهید) در شرایط فرایندی ویژه حاصل می‌گردد و به طور گسترده در محصولات چوبی

کووالانسی به سه اتم کربن دیگر متصل شده‌اند که با مدل هیبریدی sp^2 (تری‌گونال) توصیف می‌گردد و به ازای چرخش ۱۲۰ درجه تقارن دارد (Hosseinzadegan, 2016). ظرفیت چهارم اتم‌های کربن عامل پیوند لایه‌های گرافیت و همچنین رسانایی در گرافیت است (Deshpande & LeRoy, 2012). Kim و Lee (2010) نتیجه گرفتند که گرافیت و گرافیت انبساط یافته انتشار فرم‌آلدهید از تخته MDF را تا حدودی کاهش می‌دهد.

دی‌اکسید منگنز ماده مناسبی برای تجزیه فرم‌آلدهید بوده که در تصفیه‌کننده‌های هوا آزمایش شده است. Sekine (2002) گزارش کرد که دی‌اکسید منگنز مؤثرترین اکسید فلزی در تجزیه فرم‌آلدهید به دی‌اکسید کربن و آب طی واکنش کاتالستی است. Chen و همکاران بیان نمودند که قطر مؤثر ساختار تونلی نسبت به سطح ویژه در ساختار دی‌اکسید منگنز بسیار تأثیرگذارتر است و به این نتیجه رسیدند که نوع کریتوملان به علت برخورداری از قطر دینامیک همخوان با مولکول فرم‌آلدهید بیشترین کارایی را دارد. Lin و همکاران (2017) تأثیر ساختار کریستالی دی‌اکسید منگنز را بر تجزیه فرم‌آلدهید آزمایش و گزارش کردند که نوع $\gamma\text{-MnO}_2$ از بیشترین توانایی در این زمینه برخوردار است. در این مطالعه فرض شد در گرافیت انبساط یافته اصلاح شده ($\text{MnO}_2\text{-EG}$)، لایه‌های گرافیت مولکول‌های فرم‌آلدهید را به میان لایه‌ها جذب می‌کنند و در دسترس دی‌اکسید منگنز قرار می‌دهند که این اکسید فلزی آن را اکسیداسیون و تجزیه می‌کند.

مواد و روش‌ها

ماده اولیه لیگنوسولونی و رزین UF

الیاف پالایش شده از مخلوط چوب گونه‌های بهن‌برگ هیرکانی جنگل‌های شمال ایران از کارخانه صنایع چوب خزر (شرکت کاسپین، چمستان، ایران) تهیه گردید. مشخصات کلی رزین چسب اوره فرم‌آلدهید مورد استفاده که محصول کارخانه بخارا شیمی (اشتهارد، ایران) بود در جدول ۱ مندرج شده است.

از تولید به حدود ۴۷ درصد بیشتر از تخته خرده چوب رسید، درحالی‌که در سال ۲۰۱۴ حدود ۴۵ درصد کمتر بود (Iranian Employers Association of Forest Products, 2019). ضعف اصلی چسب اوره فرمالدهید که برای ساخت فراورده موصوف به‌کار می‌رود حساس بودن به هیدرولیز، در نتیجه مقاومت کم در برابر رطوبت و آب به‌ویژه در دماهای بالا به دلیل برگشت‌پذیر بودن اتصالات آمینومتیلن بوده و این مسئله باعث برگشت واکنش‌های پلیمریزاسیون این رزین می‌گردد که نتیجه آن آزادسازی و انتشار فرم‌آلدهید است (Salthammer, 2010 & Dunky, 1998). با گذشت زمان خطر فرم‌آلدهید به‌صورت فزاینده بیش از آنچه قبلاً تصور شده بود، آشکار گردیده؛ بنابراین منتج به روند نزولی سطح غلظت مجاز آن در هوای محیط توسط سازمان‌های مرجع نیز شده است. در نتیجه، دولت کشورهای توسعه‌یافته مقررات لازم را به لحاظ قانونی تصویب کردند تا انتشار فرم‌آلدهید را محدود نمایند. آژانس بین‌المللی تحقیقات سرطان (IARC, 2004) گزارش نمود که شواهد کافی وجود دارد که نشان می‌دهد فرم‌آلدهید باعث سرطان نازوفارنکس در انسان می‌شود و آن را به‌عنوان آلاینده خطرناک در رده نخست مواد سرطان‌زا گروه‌بندی کرد. سازمان بهداشت جهانی (WHO, 2006) فرم‌آلدهید را که قبلاً در دسته سوم آلاینده سرطان‌زا جای داشت به ردیف اول طبقه‌بندی انتقال داده است. از این رو کاهش انتشار فرم‌آلدهید از چندسازه‌های چوبی به‌صورت یکی از چالش‌های مهم تولیدکنندگان و مصرف‌کنندگان فراورده‌های چندسازه چوبی در دهه‌های اخیر درآمده که اخیراً در کشور ما نیز اهمیت زیادی پیدا کرده است. در پاسخ به این الزامات، تحقیقات قابل توجهی در مورد کاهش انتشار فرم‌آلدهید از فراورده‌های چوبی توسط پژوهشگران ذیربط انجام شده است. اضافه کردن مواد افزودنی در رزین به‌عنوان یکی از راهکارها شناخته شده است. یکی از مواد مناسب افزودنی گرافیت بوده است. گرافیت یکی از آلوتروپ سه بعدی کربن بوده که دارای ساختار لایه‌لایه است. در هر لایه اتم‌های کربن از طریق سه پیوند

جدول ۱- مشخصات رزین اوره فرم آلدهید

محصول	ویسکوزیته (ثانیه)	مواد جامد (%)	زمان گیرایی (ثانیه)	دانسیته (g/cm ³)	اسیدیته	فرم آلدهید آزاد (%)
اوره فرم آلدهید (UF)	۴۰	۵۷	۶۰	۱/۲۴	۷/۲	۲

جدول ۲- مشخصات گرافیت به عنوان ماده پایه

شرکت سازنده	اندازه (میکرومتر)	خلوص (%)	دانسیته (g/cm ³)	دانسیته حجمی (kg/m ³)
مرک (Merk)	۵۰ ≤	۹۹/۵≥	۲/۲	۲۸۰

گرافیت

گرافیت مورد استفاده به عنوان ماده پایه این تحقیق دارای مشخصات مندرج در جدول ۲ بوده است.

مواد شیمیایی مورد استفاده

برای سنتز گرافیت انبساط یافته از سولفوریک اسید (H₂SO₄) و نیتریک اسید (HNO₃) استفاده شد. برای اصلاح گرافیت انبساط یافته به وسیله فرایند اینترکالیشن، نیترات منگنز [Mn(NO₃)₂] مورد استفاده قرار گرفت. از آمونیوم کلراید (NH₄Cl) به عنوان کاتالیزور برای انعقاد بهتر و سریع تر چسب در هنگام پرس استفاده گردید. برای انجام آزمون انتشار فرم آلدهید از استیل استون (C₅H₈O₂)، آمونیوم استات (C₂H₃O₂NH₄) و اسیداستیک (C₂H₄) استفاده شد. علاوه بر ۳ ماده مذکور ید (I₂)، سدیم تیوسولفات (Na₂S₂O₃)، سدیم هیدروکسید (NaOH) و نشاسته به عنوان شناساگر در آزمایش عیارسنجی تیتراسیون به منظور ترسیم منحنی کالیبراسیون مورد استفاده قرار گرفت. مواد شیمیایی مورد استفاده در سنتز و اصلاح گرافیت و همچنین اندازه گیری فرم آلدهید از شرکت Merck آلمان تهیه شد.

روش ها

اصلاح گرافیت

برای تبدیل گرافیت به گرافیت انبساط یافته از روش Tsai و همکاران (۲۰۱۱) استفاده شد. این روش شامل دو مرحله تبدیل شیمیایی (با اسیدسولفوریک غلیظ و بعد اسید نیتریک و در نهایت خالص سازی و تولید گرافیت قابل انبساط) و حرارتی (انبساط لایه های گرافیتی گرافیت قابل انبساط در دمای ۱۰۰°C به مدت ۱۰ ثانیه در کوره تحت خلأ) بود. برای نفوذ نیترات منگنز به لایه های گرافیت و تبدیل آن به دی اکسید منگنز طی فرایند اینترکالیشن از روش آغشته سازی مرطوب شوارتز J.A 1995 استفاده گردید. بدین ترتیب گرافیت (G)، گرافیت انبساط یافته (EG) و گرافیت انبساط یافته اصلاح شده با منگنز اکسید (MnO₂-EG) افزودنی های مورد مطالعه بودند.

شناسایی ویژگی های مولکولی

آشکارسازی عناصر اصلی موجود و مقادیر مربوط به آنها در سطح خارجی گرافیت انبساط یافته اصلاح شده (MnO₂-EG) با استفاده از طیف سنجی پراش انرژی پرتو X (EDS) و به وسیله دستگاه EDS Bruker Q 200 در دانشکده مواد و متالورژی دانشگاه تهران انجام گردید. آزمون پراش پرتو X (XRD) برای توصیف ویژگی های ساختاری مواد گرافیتی به علت تغییر ساختار کریستالی گرافیت بر اثر فرایندهای سنتز و اصلاح انجام شد. در این آزمون تابش پرتو X با طول موج

با استفاده از یک دستگاه همزن آزمایشگاهی با سرعت ۲۰۰ دور بر دقیقه و به مدت ۲۰ دقیقه چسب اوره فرم آلدهید با ماده افزودنی اختلاط یافت. به وسیله دستگاه چسبزن آزمایشگاهی چرخشی استوانه‌ای دوار و از طریق نازل آن محلول چسب در طول مدت چرخش استوانه به تدریج به الیاف اسپری و آغشته شد. پس از مرحله چسب‌زنی، الیاف چسب‌خورده به وسیله ترازوی آزمایشگاهی توزین و به صورت یک لایه یکنواخت در درون یک قالب دارای سطح 350×350 میلی‌متر پراکنده شد. ارتفاع کیک الیاف تشکیل شده حدود ۱۰ سانتی‌متر بود. کیک الیاف با استفاده از یک پرس آزمایشگاهی الیاف فشرده شده و تخته‌های آزمایشگاهی با استفاده از دمای در حدود ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد و با زمان پرس ۳ دقیقه ساخته شد.

با استفاده از مقدار ماده در واحد حجم تعیین شده و همچنین شابلون ۱۰ میلی‌متری، تخته‌های با ضخامت و دانسیته به ترتیب ۱۰ میلی‌متر و 750 Kg/m^3 ساخته شدند. همچنین مقدار مصرف چسب اوره فرم آلدهید برای نمونه شاهد (بدون تیمار افزودنی) ۱۲ درصد در نظر گرفته شد.

اندازه‌گیری میزان انتشار فرم آلدهید

روش دسیکاتور (Desiccator method)، آیین‌نامه ۴-۱۲۴۶۰ استاندارد ISO برای تعیین میزان فرم آلدهید منتشر شده از تخته‌های ساخته شده مورد استفاده قرار گرفت. در مرحله اول ابتدا عیارسنجی (تیتراسیون) و ترسیم منحنی کالیبراسیون برای تعیین غلظت واقعی فرم آلدهید انجام شد. بدین ترتیب که ۲۰ ml از محلول به حجم رسیده فرم آلدهید با غلظت معین بر مبنای غلظت اولیه $37/5$ درصد با ۲۵ ml محلول ید، ۱۰ ml محلول هیدروکسید سدیم و در ادامه پس از ۱۵ دقیقه نگهداری به دور از نور با ۱۵ ml محلول اسید سولفوریک مخلوط شد. سپس با استفاده از محلول تیوسولفات سدیم، تیتراسیون انجام شد. غلظت فرم آلدهید (میلی‌گرم بر لیتر) با استفاده از رابطه ۲ محاسبه گردید.

۰/۱۵۴ نانومتر و سرعت اسکن ۵ درجه در دقیقه در دامنه 2θ از ۱۰ تا ۸۰ درجه و با ولتاژ و شدت جریان کار الکتریکی به ترتیب ۴۰ کیلوولت و ۳۰ میلی‌آمپر به وسیله دستگاه XRD مدل Philips (PW1730) در آزمایشگاه شرکت دانش‌بنیان بیم گستر تابان انجام گردید.

آزمون کالریتری روبشی تفاضلی (DSC)

این آزمون برای ارزیابی رفتار حرارتی رزین تحت تأثیر افزودنی با استفاده از دستگاه SDT Q600 V20.9 در دامنه حرارتی ۱۰ تا ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد با میزان حرارت دهی 10°C بر دقیقه در دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه تربیت مدرس انجام شد. برای تعیین تغییرات دانسیته پیوندهای عرضی نمونه تیمار شده نسبت به شاهد از روش Kumar و همکاران (۲۰۱۴)، طبق رابطه ۱ استفاده شد که در آن $\Delta H(\text{UF})$ تغییر دانسیته عرضی بر مبنای تغییر آنتالپی، $\Delta H(\text{UF})$ آنتالپی رزین شاهد و $\Delta H(\text{UF})$ آنتالپی رزین تیمار شده را نشان می‌دهد.

$$\% CD = \frac{\Delta H(\text{TUF}) - \Delta H(\text{UF})}{\Delta H(\text{UF})} \quad \text{رابطه ۱}$$

مقایسه مساحت زیر منحنی مربوط به تغییرات انرژی حرارتی در آزمون DSC دو نمونه تیمار شده و نشده نمایانگر درصد تغییر دانسیته عرضی در رزین نیز محسوب می‌گردد.

ساخت تخته MDF

در این پژوهش از چسب اوره فرم آلدهید با نسبت ۱۲ درصد نسبت به وزن خشک الیاف به همراه کلرید آمونیوم NH_4Cl به عنوان کاتالیزور با مصرف ۱ درصد وزن خشک چسب در ساخت تخته MDF استفاده شد. با توجه به ۳ نوع ماده افزودنی و سه مقدار مصرف در چسب (۱، ۲ و ۳ درصد) و ۳ تکرار در مجموع ۲۷ تخته ساخته شد. محلول حاوی چسب، کاتالیزور و ماده افزودنی در سطح ۱۲ درصد بر اساس وزن خشک الیاف بود. پیش از چسب زنی به منظور پراکنش مناسب افزودنی در ماتریس رزین

استاندارد، ۶ محلول ۰ ml، ۵ ml، ۱۰ ml، ۲۰ ml، ۵۰ ml و ۱۰۰ ml که بر اساس فرمول یادشده از غلظت‌های معین فرم‌آلدهید برخوردار بودند تهیه و به منظور اسپکتوفتومتری با محلول استیل‌استون-آمونیم استات واکنش داده شد. به تناسب افزایش میزان دی‌استیل دی‌هیدرولوتیدین (DDL) به‌عنوان محصول واکنش (معرف غلظت فرم‌آلدهید در محور عمودی)، عدد جذب قرائت‌شده از اسپکتوفتومتر (محور افقی) افزایش یافت که حاصل آن نمودار منحنی کالیبراسیون (شکل ۱) بوده است.

رابطه ۲:

$$C(\text{HCHO}) = (V_0 - V) * 15 * (\text{Na}_2\text{SO}_3) * (1000/20)$$

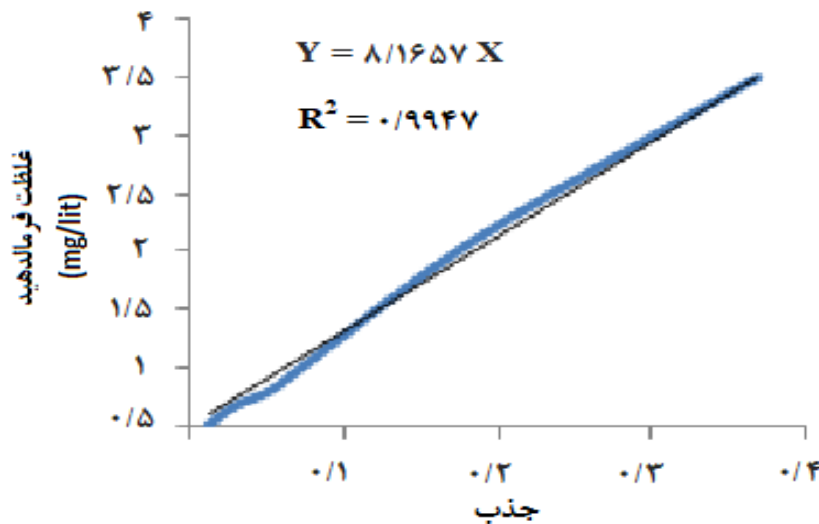
غلظت فرم‌آلدهید (میلی‌گرم بر لیتر): $C(\text{HCHO})$

V_0 : مقدار تیوسولفات مصرفی برای تیتراژ کردن محلول آب دیونیزه (لیتر)

غلظت محلول سدیم تیوسولفات (میلی‌مول بر لیتر): Na_2SO_3

V : مقدار تیوسولفات مصرفی برای تیتراژ کردن محلول فرم‌آلدهیدی (لیتر)

برای ترسیم منحنی کالیبراسیون پس از مراحل مندرج در



شکل ۱- منحنی کالیبراسیون برای اندازه‌گیری فرم‌آلدهید

تنظیم شد تا گاز فرم‌آلدهید متصاعدشده از نمونه‌ها جذب آب دیونیزه گردد و در آن حل شود. مراحل بعد شامل ۲۵ میلی‌لیتر نمونه برداری از محلول حاصل و بعد واکنش با ۲۵ میلی‌لیتر محلول استیل‌استون-آمونیم استات و در نهایت اسپکتوفتومتری (UV visible) در طول موج ۴۱۲ nm بود که از این طریق میزان فرم‌آلدهید جذب‌شده در محلول آبی داخل دسیکاتور تعیین گردید. شایان ذکر است که اندازه‌گیری انتشار فرم‌آلدهید براساس واکنش Hanzsch (تولید دی‌استیل دی‌هیدرولوتیدین (DDL) از واکنش فرم‌آلدهید با یون آمونیم و استیل‌استون) بوده است. غلظت

مرحله دوم تعیین غلظت فرم‌آلدهید نمونه‌های MDF بود. برای تعیین میزان فرم‌آلدهید منتشرشده از تخته‌های ساخته‌شده نمونه به تعداد لازم و به ابعاد ۱۰ × ۱۵ × ۵۰ میلی‌متر تهیه شد. سپس نمونه‌ها به مدت ۷۲ ساعت در درجه حرارت ۲ ± ۲۰ درجه سانتی‌گراد و رطوبت نسبی ۵ ± ۶۵ درصد درون اتاقک انکوباتور مشروط‌سازی گردیدند. پس از مشروط‌سازی، نمونه‌ها بر روی توری کریستالیزور دسیکاتور جای داده شدند. پس از آنکه دسیکاتور به اتاقک انکوباتور انتقال داده شد، دما و رطوبت نسبی به مدت ۲۴ ساعت در شرایط مشروط‌سازی ذکرشده

متغیرهای مورد بررسی بر ویژگی‌های اندازه‌گیری شده، مورد بررسی قرار گرفت. در صورت معنی‌دار بودن، از آزمون چند دامنه دانکن (Duncan) برای مقایسه میانگین‌ها استفاده شد.

نتایج

آنالیز EDS

نتایج طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو X (EDS) میزان عناصر کربن، اکسیژن و منگنز را برحسب وزن اتمی در سطح $\text{MnO}_2\text{-EG}$ به ترتیب ۳۶/۳، ۳۹/۲ و ۲۳/۶ درصد نشان داد. در شکل ۲ آشکار شدن عناصر مورد بحث در $\text{MnO}_2\text{-EG}$ توسط آزمون موصوف نشان داده شده است. در طیف عناصر کربن، اکسیژن و منگنز به ترتیب با O، C و Mn مشخص شده‌اند.

فرم آلدئید (G) به صورت میلی‌گرم در لیتر بیان و مقدار آن از طریق رابطه ۳ محاسبه شد.

$$G = F(ad-ab) * 1800 / A \quad \text{رابطه ۳:}$$

ab: جذب محلول فرم آلدئید زمینه

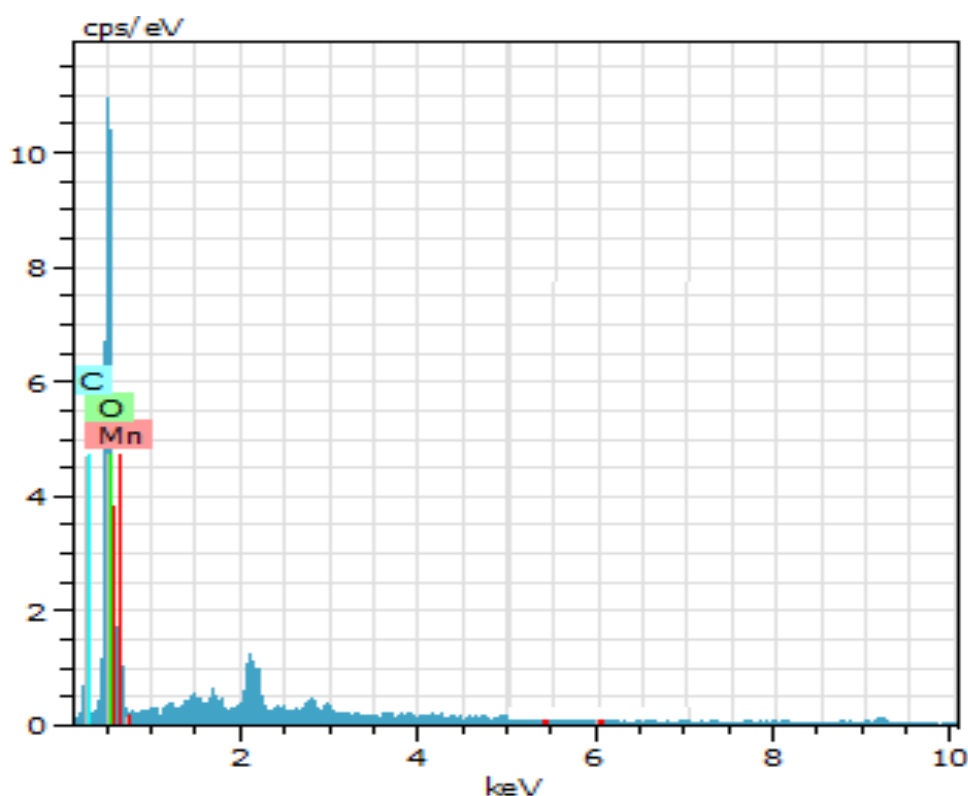
ad: جذب محلول قرار گرفته در دسیکاتور محتوای آزمون

A: مساحت کل آزمون‌ها (سانتی‌متر مربع)

F: شیب منحنی کالیبراسیون

تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها

برای تحلیل داده‌ها، از طرح آماری کاملاً تصادفی در قالب آزمون فاکتوریل با دو فاکتور (نوع ماده افزودنی) و سه مقدار مصرف (۱، ۲ و ۳ درصد) استفاده شد و به وسیله تکنیک تجزیه واریانس، تأثیر معنی‌دار یا عدم معنی‌دار بودن



شکل ۲- آشکار شدن عناصر متشکله در طیف پراش انرژی پرتو X (EDS) نمونه $\text{MnO}_2\text{-EG}$

کریستالی لایه‌های گرافیت پس از اکسیداسیون و اینترکالیشن استفاده شد.

آزمون پراش اشعه X (XRD)

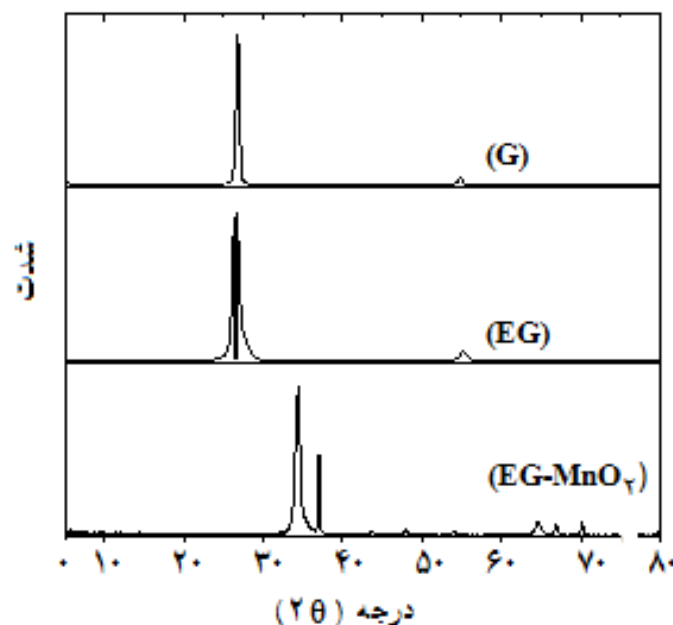
تجزیه و تحلیل XRD برای تعیین تغییرات ساختار

اکسید منگنز محسوب می‌گردد. فاصله بین لایه‌ای طبق قانون براگ محاسبه شد: $n\lambda = 2d\sin\theta$ که n سری پراش، λ طول موج اشعه X ، θ زاویه تابش اشعه ایکس و d فاصله میان لایه‌های گرافیت است. از این رو فاصله صفحات گرافیتی در G ، EG و MnO_2-EG طبق این فرمول به ترتیب 0.333 ، 0.339 و 0.262 نانومتر محاسبه شد.

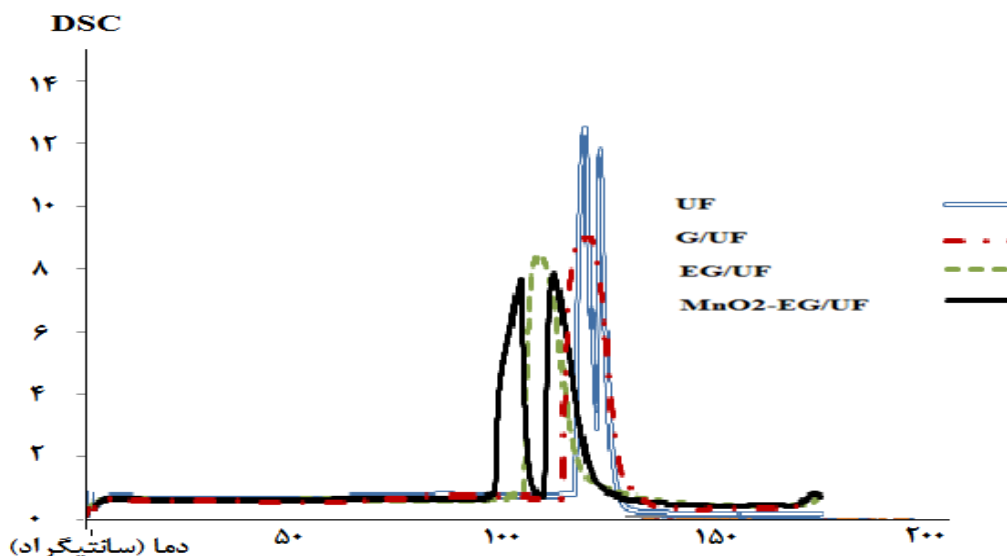
آزمون کالریمتری روبشی تفاضلی (DSC)

آزمون DSC در مورد نمونه رزین اوره فرم آلدهید شاهد زمانی که حاوی یکی از افزودنی‌ها بود انجام شد. در این آزمون برای هر تیمار دماهایی که پلیمریزاسیون رزین آغاز می‌گردد، به اوج می‌رسد و پایان می‌یابد مشخص شده است. به علاوه از طریق اندازه‌گیری مساحت شکل گرفته در زیر منحنی، مقدار انرژی آزاد شده بر اثر روند پلیمریزاسیون رزین تعیین شد. نتایج موارد موصوف در شکل ۴ و در جدول ۳ گردآوری شده است. در این آزمون برای مطالعه اثر نوع ماده افزودنی بر گیرایی رزین UF، از نسبت یکسان ۳ درصد افزودنی در رزین UF استفاده شد.

در شکل ۳ طیف XRD نمونه‌های G ، EG ، MnO_2-EG نشان داده شده‌اند. همان‌گونه که مشاهده می‌شود الگوی مربوط به G به صورت یک پیک بلند و باریک در $2\theta = 26/8^\circ$ آشکار شده که در EG با کمی جابجایی به $2\theta = 26/3^\circ$ انتقال یافته است. اصلاح EG و تبدیل به MnO_2-EG با جابجایی به سمت دو تنه بیشتر همراه بود، به طوری که قوی‌ترین پیک در $2\theta = 34/1^\circ$ آشکار شد. پیک ضعیف‌تری نیز در $2\theta = 40/2^\circ$ مشاهده می‌گردد و سایر پیک‌ها با جابجایی در زاویه بیشتر خیلی ضعیف بودند، از این رو از آنها صرف نظر شد. Sorayan و همکاران (۲۰۱۹)، فرایند اینترکالیشن گرافن اکسید را با دی‌اکسید منگنز برای تولید گرافن اکسید اصلاح شده (MnO_2-GO) انجام دادند که نتیجه آزمون XRD نشان داد که پیک‌های تفرق اشعه X در زوایای دوتتای $11/4^\circ$ ، 25° ، $37/2^\circ$ و $66/7^\circ$ ظاهر شدند. قوی‌ترین پیک در $37/2^\circ$ پدیدار شد که نزدیک به قوی‌ترین پیک در طیف دی‌اکسید منگنز با ساختار پایه بتا-دی‌اکسید منگنز (نوع لایه‌ای) است. این یکی از نشانه‌های مهم اینترکالیشن صفحات گرافیتی با دی



شکل ۳- طیف XRD گرافیت و گرافیت‌های اصلاح شده



شکل ۴- اثر مواد افزودنی بر منحنی DSC رزین UF

حد قابل توجهی کاهش یافته، ضمن آنکه آنتالپی آن افزایش یافته است.

انتشار فرم آلدهید

تجزیه و آریانس نشان داد اثرهای مستقل نوع و مقدار مصرف ماده افزودنی به همراه تأثیر متقابل این دو عامل در میزان انتشار فرم آلدهید از تخته MDF مورد آزمایش در سطح ۵ درصد معنی دار بود.

همان طور که در شکل ملاحظه می‌گردد UF و MnO_2 -EG/UF منحنی DSC را به صورت دمرحله‌ای نشان می‌دهند. دمرحله‌ای بودن می‌تواند به واکنش گرماگیر تبدیل اتصال متیلن اتری به اتصال متیلنی در مرحله اول و بعد ورود فرم آلدهید آزاد شده به واکنش گرمای انققاد رزین در مرحله دوم ارتباط یابد. طبق داده‌های مندرج در جدول ۳ تیمار MnO_2 -EG/UF نتیجه بهتری را نشان داد و بعد از آن تیمار EG/UF قرار داشت. همان طور که مشاهده می‌گردد دمای گیرایی در تیمار MnO_2 -EG/UF در

جدول ۳- دمای گیرایی و آنتالپی واکنش رزین UF خالص و رزین‌های اصلاح شده مستخرج از منحنی‌های DSC

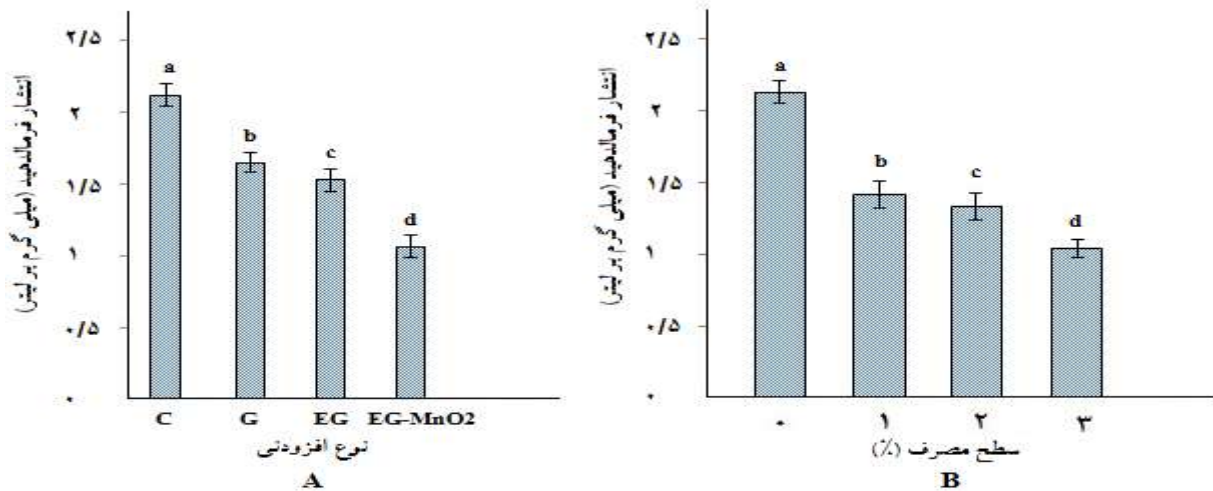
ویژگی تیمار	دمای شروع انققاد °C	دمای اوج انققاد °C	دمای پایانی انققاد °C	آنتالپی پخت J/g	افزایش دانسیته پیوند عرضی %
UF	۱۱۵ و ۱۲۲/۴	۱۱۸/۴ و ۱۲۳/۶	۱۲۲/۳ و ۱۲۸/۱	۴۰۷	-
G/UF	۱۱۰/۶	۱۱۵/۸	۱۳۲/۷	۴۱۰	۱
EG/UF	۹۸/۵	۱۰۳/۸	۱۲۱	۵۵۴/۱	۳۶/۱
EG- MnO_2 /UF	۸۳/۸ و ۱۰۴/۲	۹۷/۱ و ۱۰۸/۳	۱۰۳/۸ و ۱۲۸/۴	۷۵۰/۵	۸۴/۴

نمود. در این زمینه تیمار MnO_2 -EG به‌عنوان تیمار افزودنی برتر در گروه نخست شناخته شد. در مورد مقدار مصرف نیز

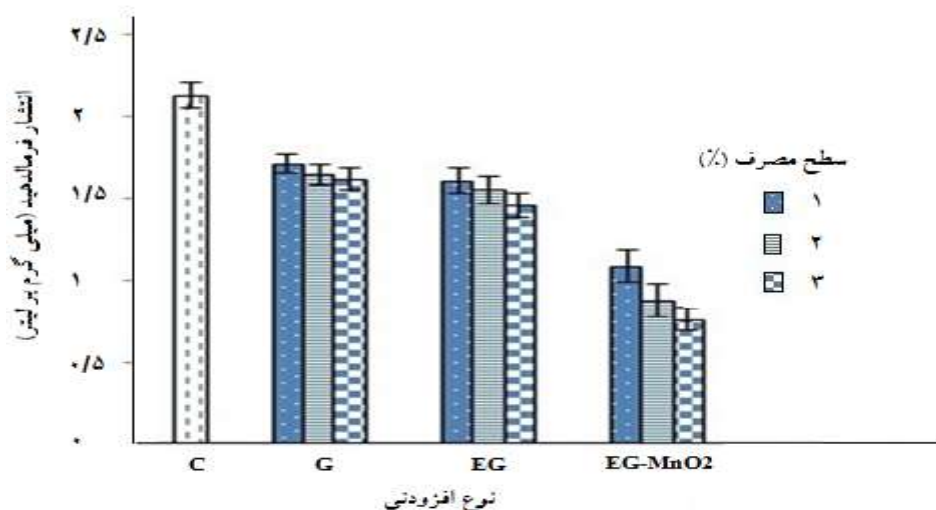
آزمون دانکن طبقه‌بندی را از گروه‌ها به‌عنوان تفاوت معنی دار نوع ماده در مقایسه با هم و همچنین شاهد آشکار

ماده افزودنی را بر میزان انتشار فرم آلدهید نمایان کرده است.

آزمون دانکن مقدار افزودنی ۳ درصد را در گروه اول گروه بندی نمود. شکل ۵ اثرهای مستقل نوع و مقدار مصرف



شکل ۵- اثرهای مستقل نوع (A) و مقدار (B) ماده افزودنی بر میزان انتشار فرم آلدهید در تخته های MDF



شکل ۶- تأثیر متقابل نوع و مقدار ماده افزودنی بر انتشار فرم آلدهید از MDF

کمتر از شاهد به بار آورده است.

بحث

آزمون های ویژگی مولکولی نمایانگر درستی سنتز و اصلاح مواد گرافیتی بوده است، بنابراین به عنوان افزودنی در رزین استفاده گردید. بر اساس آزمون EDS حضور عنصر منگنز به میزان ۲۳/۶ درصد در سطح EG-MnO₂ اندازه گیری

طبق آنالیز واریانس تأثیر متقابل نوع و مقدار مصرف ماده افزودنی بر انتشار فرم آلدهید از تخته های MDF معنی دار بوده است. در شکل ۶ اثرهای متقابل نوع و مقدار مصرف ماده افزودنی بر میزان انتشار فرم آلدهید مشاهده می گردد.

بر اساس داده های نمایش داده شده در میان تیمارهای افزودنی، تیمار EG-MnO₂ در سطح ۳ درصد مصرف بیشترین کاهش انتشار فرم آلدهید را به میزان ۶۱/۹ درصد

در مقایسه با شاهد و دو تیمار دیگر پارامترهای دمای گیرایی و آنتالپی واکنش را بهتر نشان داد. در این رابطه تأثیر استقرار مولکول‌های دی‌اکسید منگنز میان لایه‌های انبساط یافته گرافیت را می‌توان به دو صورت در نظر گرفت. یکی شرکت در واکنش جذب برای تقویت اتصالات عرضی و دیگری واکنش کاتالیستی در اکسیداسیون فرم‌آلدهید. Yuensi kord و kheili و همکاران (۲۰۱۵) بیان نمودند که پیک پهن‌تر در منحنی DSC به مفهوم افزایش اتصالات عرضی کنترل‌شده و ساختار منظم در چسب است که در اینجا پهنای در نمونه‌های تیمار شده بیشتر از شاهد است. Kumar و همکاران (۲۰۱۳) اثر کربن فعال را در رفتار حرارتی رزین اوره فرم‌آلدهید مورد پژوهش قرار دادند. نتایج آنان نشان‌دهنده افزایش میزان پیوندهای عرضی در رزین اوره فرم‌آلدهید بود. همچنین نتیجه گیری شد که سطح زیر منحنی DSC با دانسیته پیوند $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$ تناسب دارد. Kumar و همکاران (۲۰۱۴) نشان دادند که استفاده از نانو لوله کربن در رزین باعث کاهش دمای شروع و پیک انعقاد می‌گردد.

در مورد انتشار فرم‌آلدهید، تیمار رزین با مواد گرافیتی در این مطالعه میزان انتشار این آلاینده را از تخته کاهش داد. در $\text{MnO}_2\text{-EG}$ میزان کاهش به حداکثر رسید، ضمن آنکه در تیمار EG کاهش بیشتری در مقایسه به تیمار G حاصل شد. نتیجه آزمون DSC نشان داده که گیرایی رزین تحت تأثیر مواد گرافیتی بهبود و آنتالپی واکنش افزایش یافته که به مفهوم تقویت اتصالات عرضی بوده است. این موضوع می‌تواند یکی از دلایل کاهش انتشار فرم‌آلدهید به‌شمار رود، زیرا افزایش اتصالات عرضی به مفهوم واکنش تعداد بیشتری از مولکول‌های فرم‌آلدهید آزاد در این مورد بوده است. Darmawan و همکاران (۲۰۱۱)، Kumar و همکاران (۲۰۱۳) در رابطه با تأثیر کربن فعال بر کاهش انتشار فرم‌آلدهید به ریزساختاری کربن فعال اشاره نمودند، همچنین گزارش کردند که کربن فعال باعث افزایش قطبیت و نیروهای بین‌مولکولی ناشی از پیوندهای واندروالسی و هیدروژنی در رزین و تخته گردید، در نتیجه مقادیری از فرم‌آلدهید آزاد جذب شد و انتشار فرم‌آلدهید از تخته کاهش یافت. گرافیت

شد که نمایانگر موفقیت‌آمیز بودن فرایند اینترکالیشن برای تلفیق منگنز دی‌اکسید میان لایه گرافیتی بوده است. Yang و همکاران (۲۰۱۸) مقدار عنصر منگنز را در کامپوزیت گرافن اکسید-منگنز دی‌اکسید ۱۷/۴ درصد گزارش کردند و آن را بیانگر شکل‌گیری این چندسازه بیان نمودند. عدم استفاده از اکسیدکننده قوی مانند پتاسیم‌پرمنگنات در سنتز گرافیت انبساط یافته (EG) توضیحی برای تغییر کم در پیک پراش آزمون XRD آن تلقی می‌گردد. شدت پیک $\text{MnO}_2\text{-EG}$ در مقایسه با EG بر اثر تلفیق ورقه‌های گرافیتی با منگنز دی‌اکسید حدود ۹۸ درصد کاهش یافت. علت، بروز آشفستگی در شبکه منظم و متوالی از فواصل اتمی در لایه‌های گرافیتی بر اثر حضور دی‌اکسید منگنز بوده است. این موضوع و همچنین جابجایی قوی‌ترین پیک از $2\theta = 26/3^\circ$ در EG به $2\theta = 34/1^\circ$ در $\text{MnO}_2\text{-EG}$ نشانه تبدیل EG به $\text{MnO}_2\text{-EG}$ است. Sorayan و همکاران (۲۰۱۶)، قوی‌ترین پیک را در $37/2^\circ$ برای گرافن اکسید اصلاح‌شده ($\text{MnO}_2\text{-GO}$) در طیف XRD به دست آوردند که به قوی‌ترین پیک در طیف دی‌اکسید منگنز با ساختار پایه بتا-دی‌اکسید منگنز (نوع لایه‌ای) نزدیک بود. جابجایی یا پدیدار شدن یک پیک در طیف کامپوزیت بر پایه دی‌اکسید منگنز به نزدیکی قوی‌ترین پیک دی‌اکسید منگنز به‌عنوان یکی از نشانه‌های مهم اینترکالیشن صفحات گرافیتی با دی‌اکسید منگنز محسوب می‌گردد.

آزمون کالریمتری روبشی تفاضلی (DSC) که به‌منظور آنالیز حرارتی رزین تیمار شده با مواد گرافیتی در مقایسه با شاهد استفاده شد نشان داد که رفتار حرارتی رزین تیمار شده بهبود یافت که در $\text{MnO}_2\text{-EG/UF}$ به حداکثر رسید. در واقع هر چه که طی فرایند پلیمریزاسیون اتصالات عرضی در رزین افزایش یابد انرژی حرارتی بیشتری آزاد می‌گردد که نتیجه آن افزایش آنتالپی واکنش به صورت مساحت زیر منحنی در آزمون DSC است. مقایسه منحنی‌های DSC نشان می‌دهد که کمینه و بیشینه مساحت زیر منحنی در مورد شار حرارت نسبت به دما به ترتیب در شاهد (UF) و $\text{MnO}_2\text{-EG/UF}$ حاصل گردید. مطابق جدول ۳ در مجموع $\text{MnO}_2\text{-EG/UF}$

فرم آلدهید از تخته خرده چوب گزارش کرد. Darmawan و همکاران (۲۰۱۱) بیان نمودند که افزودن کربن فعال برابر ۶ درصد بر مبنای وزن خشک رزین ۳۳/۱۶ درصد انتشار فرم آلدهید را کاهش داد. Barazandeh و همکاران (۲۰۱۳) گزارش کردند که به موازات افزایش انرژی حرارتی ناشی از دما و زمان پرس انتشار فرم آلدهید کاهش یافت. البته باید افزایش انرژی حرارتی در حدی تنظیم شود که باعث آسیب جدی به اتصالات لایه سطحی نشود.

در مورد EG-MnO₂ سوابق نشان دهنده مؤثر بودن منگنز دی اکسید در تجزیه فرم آلدهید بوده است که می تواند علت دیگری برای کاهش انتشار فرم آلدهید محسوب شود. Sekine (۲۰۰۲) دی اکسید منگنز را قوی ترین اکسید فازی در تجزیه فرم آلدهید گزارش کرد، به طوری که غلظت فرم آلدهید فضای درون ساختمان را از ۰/۲۱ به ۰/۰۴ میلی گرم در لیتر کاهش داد. Chen و همکاران (۲۰۰۹) تأثیر سه نوع دی اکسید منگنز تحت عناوین کریتوملان، تودوروکیت و پیرولولزیت را که تفاوت آنها در قطر تونل مولکولی بود آزمایش و گزارش کردند، به طوری که این سه ساختار به ترتیب در دماهای ۱۴۰°C، ۱۶۰°C و ۱۸۰°C فرم آلدهید را کاملاً تجزیه نمودند. Zhang و Wang (۲۰۱۵) سازوکار مولکولی را برای تأثیر رطوبت بر کارکرد دی اکسید منگنز لایه ای (birnessite) بر مبنای دخالت گروه هیدروکسیل مولکول آب برای تجزیه سریع تر فرم آلدهید به فرمات و کربنات پیشنهاد دادند. رقابت میان مولکول های آب، هوا و لایه های دی اکسید منگنز (بیرنزیست) دفع کربنات و در نتیجه جلوگیری از تجمع و اخلاص کار کاتالیست بیان شد که باعث بازیابی فعالیت کاتالیستی می شود. در این مطالعه چنین تصور می گردد که قرار گرفتن منگنز دی اکسید میان صفحات گرافیت مسیری را فراهم کرده تا مولکول های فرم آلدهید جذب شده در دسترس منگنز دی اکسید برای اکسیداسیون قرار گیرند. Zhou و همکاران (۲۰۱۱) تأثیر تلفیق دی اکسید منگنز با نانوسلولز را در تجزیه فرم آلدهید آزمایش کردند و به این نتیجه رسیدند که در این مورد چندسازه سلولز/دی اکسید منگنز با نسبت ۸/۸۶ درصد دی اکسید منگنز افزایش تجزیه فرم آلدهید را با توجه به دما

(G) تا اندازه ای از نیروهای بین مولکولی برخوردار است و از سوی دیگر خاصیت پرکنندگی دارد که می تواند مانعی در انتشار مولکول های فرم آلدهید قلمداد گردد، در نتیجه می تواند سرعت خروج آنها را از تخته کاهش دهد ضمن آنکه بخشی هم جذب می گردد. این موضوع در EG که لایه های گرافیتی انبساط یافته اند و ناحیه بیشتری را در تماس با مولکول ها بر اثر افزایش تعامل بین سطحی پوشش می دهند درخور توجه است. Kim و Lee (۲۰۱۰) انتشار فرم آلدهید از تخته MDF را تحت تأثیر رزین تیمار شده با گرافیت و گرافیت انبساط یافته در روزهای اول و هفتم بعد از ساخت اندازه گیری کردند. مقایسه عملکرد این دو ماده گرافیتی نشان داد که با توجه به زمان پس از تولید تخته یکی بر دیگری ترجیح دارد، به طوری که گرافیت طبیعی در روز هفتم با تقلیل دادن انتشار فرم آلدهید به میزان ۱۴/۵۱ و گرافیت انبساط یافته در روز سوم با کاهش ۱۷/۹۸ درصد نتیجه بهتری دادند. در مورد تأثیر افزودنی به رزین در کاهش انتشار فرم آلدهید از پانل چوبی رزین فرم آلدهید پایه تحقیقات متعددی انجام شده است. He و Zhang (۲۰۱۳) تأثیر پخش جاذب PIA (آلومینا اشباع شده با پرمنگنات پتاسیم) را در لایه های پانل چوبی آزمایش و ارزیابی نمودند. نتیجه نشان داد زمانی که تمام جاذب در لایه فوقانی پخش می گردد انتشار فرم آلدهید را به میزان ۷۰ درصد نسبت به زمانی که در کل حجم پانل توزیع می گردد کاهش می دهد. Spengler و همکاران (۲۰۰۱) پیش تر گزارش کرده بودند که جاذب PIA (آلومینا اشباع شده با پرمنگنات پتاسیم) تأثیر خیلی خوبی در کاهش فرم آلدهید محیط دارد. Boran و همکاران (۲۰۱۱) اثر چند اسکونجر (روبنده) آمین دار را در کاهش فرم آلدهید از تخته فیبر نیمه سنگین (MDF) آزمایش و ارزیابی کردند. به طور کلی با توجه به نتایج بدست آمده می توان گفت که افزودن سیکلوپنتیل آمین به چسب، بیشترین اثر را بر کاهش انتشار فرم آلدهید از MDF به میزان ۵۷ درصد نشان داد اما در مقادیر بالای ۱ درصد در رزین و رزین کمتر از ۱۵ درصد نسبت به الیاف، در تخته قابل استفاده نبود. Shabani (۲۰۱۳) تأثیر مصرف ۱۰ درصد کربن فعال در رزین را برابر ۳۷/۶ درصد کاهش انتشار

- Strength, European Committee for Standardization, Brussels, Belgium.
- EN 317 Standard. 1993. Particleboard and Fiberboards. Determination of Swelling in Thickness after Immersion in Water, European Committee for Standardization, Brussels, Belgium.
- EN 319. 1993. Determination of Tensile Strength Perpendicular to the Plane of the Board, European Committee for Standardization, Brussels, Belgium.
- EN 323 Standard. 1999. Wood Based Panels, Determination of the Density, European Committee for Standardization. Brussels, Belgium.
- Hosseinzadegan, A., 2016. Study of graphene-based structures using micro Raman spectroscopy. Laser and Plasma Research Institute, Fotonic Master's Thesis, Shahid Beheshti University, Tehran.
- International Agency for Research on Cancer (IARC), Formaldehyde, 2-butox-yethanol and 1-tert-butoxy-propanol, World Health Organization, Lyon, France, 2006.
- Iranian Employers Association of Forest Products, 2018. Information excerpts from the global and national market for wood composites, http://www.iranwoodind.com/main_fa.asp?status=statistics.
- ISO 12460-4. 2014. Wood-based panels. Determination of formaldehyde Release, Part 4: Desiccator method, Austrian Standards Institute, Austria.
- Kumar, A., Gupta, A., Sharma, K.V., Nasir, M. and Ahmad Khan, T., 2013. Influence of activated charcoal filler on the properties of wood composites. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 46: 34-39.
- Kumar, A., Gupta, A. and Sharma, K.V., 2014. Thermal and mechanical properties of urea-formaldehyde (UF) resin combined with multiwalled carbon nanotubes (MWCNT) as nanofiller and fiberboards prepared by UF-MWCNT. *Holzforschung*, 69(2): 199-205.
- Lee J H & Kim S., 2010. The Confirmation of the Adsorption Performance of Graphite for VOCs and Basic Science Research. Program through the National Research Foundation of Korea (NRF) The Ministry of Education, Science and Technology.
- Lin, H., Chen, D., Liu, H., Zou, X. and Chen, T., 2017. Effect of MnO₂ Crystalline Structure on the Catalytic Oxidation of Formaldehyde. *Aerosol Air Qual Res*, 17: 1011-1020, <https://doi.org/10.4209/aaqr.2017.01.0013>
- Salthammer, T., Mentese, S. and Marutzky, R., 2010. Formaldehyde in the Indoor Environment. *Chem Rev*, 110, P: 2538 *Building and Environment*, 150: 219-232.

(تا ۱۴۰°C) به میزان ۹ تا ۱۷ برابر در مقایسه با دی‌اکسید منگنز لایه‌ای (birnessite) به دنبال داشت. در واقع عامل جذب، مولکول‌های فرم‌آلدهید توسط نانو ذرات سلولز و در ادامه دسترسی بیشتر دی‌اکسید منگنز به آنها بود.

نتیجه‌گیری

نتیجه این مطالعه نشان داد که استفاده از گرافیت معمولی در رزین اوره فرمالدهید به‌عنوان یک افزودنی تا حدی باعث کاهش انتشار فرم‌آلدهید از تخته‌های تولیدی می‌شود. به‌نحوی که با اصلاح گرافیت به صورت انبساط لایه‌ها، این کارایی بهبود می‌یابد. استقرار مولکول‌های دی‌اکسید منگنز میان لایه‌های انبساط‌یافته، قابلیت آن را به‌عنوان یک ماده افزودنی رزین اوره فرم‌آلدهید در کاهش انتشار فرم‌آلدهید از تخته‌ها به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای افزایش می‌دهد.

منابع مورد استفاده

- Barazandeh, M.M., Hosseinkhani, H., Eshaghi, S. and Fakhrian, A., 2013. Evaluation of formaldehyde emissions from composite wood products, *Iranian Journal of Wood and Paper Science Research*, 28 (2): 197-204.
- 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 Journal of Adhesion & Adhesive*, 31: 674-678.
- Chen, T., Dou, H.Y., Li, X.L., Tang, X.F; Li, J.H. and Hao, J.M., 2009. Tunnel structure effect of manganese oxides in complete oxidation of formaldehyde. *Microporous and Mesoporous Materials*, 122: 270-274.
- Darmawan, S., Sofyan, K., Pari, G. and Sugiyanto, K., 2010. Effect of activated charcoal addition on formaldehyde emission of medium density fiberboard. *Journal of Forestry Research*, 2: 100-111.
- Deshpande, A. and LeRoy, B.J., 2012. Scanning probe microscopy of graphene. *Physica*, E44: 743-759.
- Dosthosseini, K., 2007. *Wood Composite Materials*. Tehran University Publication (2487), Iran, 708p.
- Dunky, M., 1998. Urea-formaldehyde (UF) adhesive resins for wood. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 18(2): 95-107.
- EN 310 Standard. 1993. Wood Based Panel. Department of Modulus of Elasticity in Bending and Bending

- World Health Organization WHO 2010, Guidelines for Indoor Air Quality: Selected Pollutants, WHO Regional Office for Europe, Copenhagen.
- Yang, A., Zhu, Y. and Huang, C.P., 2018. Facile preparation and adsorption performance of graphene oxide-manganese oxide composite for uranium. *Scientific Reports*, 8(9058), DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-018-27111-y>.
- Younesi, H., Kazemi Najafi, S. and Behroz, R., 2016. Influence of nanoclay on physiochemical, thermal and structural properties of urea formaldehyde resin. *Journal of Forest and Wood Product (Iranian Journal of Natural resources)*, 69(3): 561-570.
- Zhang, C; He, J X; Kazukiyo, K; Wenhao, Chen. 2013, An improved mechanism-based model for predicting the long-term formaldehyde emissions from composite wood products with exposed edges and seams, *Environment International* Volume 132, November 2019, 105086
- Zhou, L., He, J., Zhang, J., He, Z., Hu, Y., Zhang, C., and He, H., 2011. Facile In-Situ Synthesis of Manganese Dioxide Nanosheets on Cellulose Fibers and their Application in Oxidative Decomposition of Formaldehyde. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115 (34): 16873-16878, DOI: 10.1021/jp2050564.
- Shabani Navir, N., 2013. Modified activated carbon effect on formaldehyde emission from particle board, M.Sc thesis, Tehran University.
- Sekine, Y., 2002. Oxidative decomposition of formaldehyde by metal oxide at room temperature. *Atmospheric Environment*, 36:5543-7.
- Schwarz, J.A., Contescu, C. and Contescu, A., 1995. Methods of preparation of catalytic materials, *Chemical Reviews*, 95:477-510.
- Saroyan, H., Kyzas, G Z. and Deliyann, E.A., 2019. Effective Dye Degradation by Graphene Oxide Supported Manganese Oxide, *Processes*, 7 (40), doi: 10.3390 / pr7010040.
- Spengler, J.D., Samet, J.M., McCarthy, J.F., 2001. *Indoor air quality handbook*. McGraw-Hill Companies, Inc, New York.
- Tsai, K., Kuan, H.C., Chou, H.W., Kuan, C.F., Chen, C.H. and Chiang, C.L., 2011. Preparation of expandable graphite using a hydrothermal method and flame-retardant properties of its halogen-free flame-retardant HDPE composites. *J Polym Res*, 18: 483-488, DOI 10.1007/s10965-010-9440-2.
- Wang, J. and Zhang, P., 2015. Room-Temperature Oxidation of Formaldehyde by Layered Manganese Oxide: Effect of Water. *Environ Sci Technol*, 49 (20): 12372-12379.

Influence of modified graphite on formaldehyde emission from medium density fiberboard (MDF)

R. Jazayeri¹, S. Kazemi Najafi^{2*}, H. Younesi³ and A. Karegarfard⁴

1-Ph.D. Student, Department of Wood and Paper Sciences, Faculty of Natural Resources, Tarbiat Modares University, Noor, Iran

2*-Corresponding author, Prof., Department of Wood and Paper Sciences, Faculty of Natural Resources, Tarbiat Modares University, Noor, Iran, E-mail: SKAZEMI@modares.ac.ir

3-Prof., Department of Environment Sciences, Faculty of Natural Resources, Tarbiat Modares University, Noor

4-Associate Prof., Wood and Forest Products Science Research Division, Research Institute of Forests and Rangelands, Agricultural Research Education and Extension Organization (AREEO)

Received: June, 2020

Accepted: Dec., 2020

Abstract

In this study, the effect of graphite and two modified graphite materials was investigated in reducing formaldehyde emission from medium density fiberboard (MDF). For this purpose, expanded graphite (EG) was synthesized from graphite (G) and modified expanded graphite (MnO₂-EG) was produced through the intercalation process of expanded graphite with manganese dioxide. Thus, three graphite materials were prepared for resin treatment. Molecular tests including X-ray diffraction (XRD) and X-ray diffraction spectroscopy (SEM-EDS) were performed to determine their molecular properties. In addition, the differential scanning calorimetry (DSC) test was performed to evaluate the thermal behavior of the resin under the influence of any graphite materials as an additive. The additives were added to urea formaldehyde resin at three levels of consumption of 1, 2 and 3%, and then medium density fiberboard (MDF) was made from glued fibers with a density of 750 kg/m³. After making the board, the formaldehyde emission test was performed by desiccator method. Overall, MnO₂-EG showed better results than control and two other graphite treatments. The best performance was resulted using MnO₂-EG at 3% and formaldehyde emission was reduced by about 61%. It seems that the formaldehyde molecules absorbed on the expanded graphite layers which are exposed to oxidation by manganese dioxide molecules. On the other hand, as the DSC test showed, the highest enthalpy reaction occurred in MnO₂-EG-incorporated resin, indicating the increased chemical reaction with formaldehyde molecules in the UF resin structure.

Keywords: UF resin, expanded graphite, manganese dioxide, formaldehyde emission.