جنگل و فرآورده‌های چوب، مجله منابع طبیعی ایران
دوره ۶۸، شماره ۳، پاییز ۱۳۹۴
ص ۴۷۹-۴۹۰

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۱۲/۲۷
تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۷/۶

مطالعهٔ رفتار حرارتی و انتشار فرم‌آلدهید رزین‌اوره‌فرم‌آلدهید اصلاح‌شده با فورفورال

❖ **رباب غفاری*؛** کارشناس ارشد صنایع چوب و کاغذ، دانشکدهٔ منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران
❖ **کاظم دوست‌حسینی؛** استاد گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکدهٔ منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران
❖ **سید احمد میرشکرایی؛** استاد دانشکدهٔ علوم، دانشگاه پیام نور تهران، تهران، ایران
❖ **علی عبدالخانی؛** دانشیار گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکدهٔ منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

چکیده

امروزه، برای تهیهٔ چسب‌های چوب منابع کافی وجود دارد، اما کمبود منابع نفتی می‌تواند بر قیمت و دسترسی آیندهٔ این چسب‌های بر پایهٔ نفت تأثیر بگذارد. برای اجتناب از این روند، جست‌وجوی امکان جایگزینی مواد خام نفتی ضروری است. در بررسی حاضر، رفتار حرارتی رزین اوره‌فرم‌آلدهید اصلاح‌شده 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 اوره‌فرم‌آلدهید صنعتی، اوره‌فرم‌آلدهید- فورفورال با ۲۵ درصد جایگزینی و ۵۰ درصد جایگزینی فورفورال با فرم‌آلدهید، به‌منزلهٔ عامل متغیر در نظر گرفته شد. اندازه‌گیری انتشار فرم‌آلدهید از تخته‌خرده‌چوب‌های ساخته‌شده با این چسب‌ها نیز انجام گرفت. نتایج مطالعهٔ حرارتی چسب‌ها نشان داد اصلاح چسب بر خواص حرارتی رزین اوره‌فرم‌آلدهید، به‌خصوص در دماهای بالاتر (محدودهٔ ۲۲۰-۳۸۰ درجهٔ سانتی‌گراد)، اثر بهبوددهنده داشت. طیف‌های به‌دست‌آمده از IR نیز نشان‌دهندهٔ شباهت زیاد گروه‌ها و پیوندهای موجود در چسب صنعتی و چسب اصلاح‌شده بود. اصلاح چسب با فورفورال، انتشار فرم‌آلدهید از تخته‌خرده‌چوب را تا سطح E_1 کاهش داد.

واژگان کلیدی: انتشار فرم‌آلدهید، رزین اوره‌فرم‌آلدهید، رفتار حرارتی، طیف‌سنجی IR، فورفورال، گرما وزن‌سنجی.

* نویسندهٔ مسئول ۰۹۳۷۶۰۳۳۱۳۶
Email:ghafari.robab@yahoo.com

مقدمه

در سال‌های اخیر، توسعهٔ 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 پایهٔ پتروشیمی مانند اوره‌فرم‌آلدهید (UF)، فنل فرم‌آلدهید و ایزوسیانات‌ها، که عمدتاً برای تولید پانل‌های چوبی استفاده می‌شوند، علاوه بر مشکل انتشار فرم‌آلدهید، در طولانی‌مدت در راستای توسعهٔ پایدار نیستند [۱؛ ۲]. درنتیجه، بهبود چسب‌های چوب عاری از فرم‌آلدهید با استفاده از مواد تجدید شونده ضرورت دارد. کاهش ذخایر فسیلی در دسترس به منزلهٔ یک نیروی محرک به سمت پیدا کردن منابع جایگزین است که بتوان آن‌ها را کاملاً یا تاحدی جایگزین مواد شیمیایی و موادی کرد که معمولاً از نفت و زغال‌سنگ تولید می‌شوند. در این میان، تودهٔ زیستی گیاهی نشان‌دهندهٔ 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)، ترپن‌ها، تانن‌ها، روزین‌ها، لیگنین‌ها، سلولز و... که می‌توانند به‌طور مناسب به مونومرها، حلال‌ها، مواد فعال کنندهٔ سطح و تنوعی از مواد پلیمری (مانند قند اصلاح‌شده، روغن‌های صابونی‌شده[1]، فورفورال و مشتقات آن و استات‌های سلولز و...) تبدیل شوند [۳].

افزایشی در توجه بین‌المللی به تولید و استفادهٔ چسب‌های طبیعی برای ساخت و تولید محصولات چوبی به‌وجود 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)[2] و به‌خصوص فرم‌آلدهید از محصولات چوبی و استفادهٔ مواد تجدیدشونده به‌منزلهٔ یک جایگزین مقرون‌به‌صرفه برای چسب‌های بر پایهٔ پتروشیمی‌اند. انتشار فرم‌آلدهید یک فاکتور مهم در ارزیابی اثرهای زیست‌محیطی و سلامت تخته‌های چوبی است. مشکل عمدهٔ این رزین از جزء اصلی آن، یعنی فرم‌آلدهید، ناشی می‌شود [۴؛ ۶]. آژانس بین‌المللی تحقیقات سرطان (IARC)[3] 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، تهیهٔ 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 پایهٔ 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

1. Saponified

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

می‌توانند از همی‌سلولزها، که از ترکیبات اصلی تودهٔ زیستی گیاهی هستند، و به‌وفور در درختان و پس‌ماندهای کشاورزی گیاهان یک‌ساله مثل باگاس، پوستهٔ جودوسر، سبوس ذرت، برنج، و کاه گندم یافت می‌شوند، از طریق هیدرولیز اسیدی پنتوزان‌ها ساخته شوند. در یک بررسی، فورفورال به علت: ۱. واکنش‌پذیری خوب، ۲. قابلیت تشکیل یک پلیمر قوی، ۳. فراریت نسبتاً کم و اینکه ۴. از بافت گیاه به خصوص پسماندهای کشاورزی به‌دست می‌آید، به‌منزلهٔ آلدهید برتر شناخته شد. بنابراین، هم خوب عمل می‌کند و هم از منابع تجدیدشونده حاصل می‌شود [۸]. فورفورال از مهم‌ترین مشتقات اولیهٔ فوران است که به صورت صنعتی و به طور گسترده هم در کشورهای صنعتی و هم در کشورهای در حال توسعه تولید می‌شود [۳]. تولید جهانی فورفورال در دههٔ ۱۹۹۰ از کشورهای توسعه‌یافته به کشورهای در حال توسعه انتقال یافت [۹].

رفتار حرارتی رزین‌ها طی انعقاد، به وسیلهٔ آنالیز گرما وزن‌سنجی (TGA)[1] و گرماسنجی پویشی افتراقی (DSC)[2] [۱۰]، داده‌های به‌دست‌آمده از طیف‌سنجی IR [۱۱] و طیف‌سنجی ^{13}NMR [۱۲] بررسی شده است. سیمر و همکاران (۲۰۰۸) اثر مقدار ملامین در ساختار رزین‌های ملامین‌ــ اوره‌ــ فرم‌آلدهید را با استفاده از TG-DTA و آنالیز طیف‌سنجی C NMR مطالعه کردند. نتایج این بررسی نشان داد حضور حلقهٔ تری‌آزین در ساختار این رزین‌ها پایداری هیدرولیکی و حرارتی بهتری در مقایسه با رزین UF فراهم می‌کند [۱۳].

گزارش های متعددی درمورد چسب‌های حاصل از مواد تجدیدپذیر [۱۴، ۱۵] و از جمله چسب‌های فورانی وجود دارد، اما در این میان تحقیق انجام شده در رابطه با جایگزینی فرم‌آلدهید با فورفورال در چسب اوره‌فرم‌آلدهید و همچنین بررسی در زمینهٔ ثبات حرارتی و فرایند انعقاد این نوع چسب‌ها کم است. بنابراین، هدف از تحقیق حاضر، بررسی امکان جایگزینی فرم‌آلدهید با فورفورال در چسب اوره‌فرم‌آلدهید و مطالعهٔ رفتار حرارتی این چسب‌هاست. مطالعهٔ فرایند انعقاد رزین‌های UF اصلاح‌شده و ثبات حرارتی آن‌ها از هر دو دیدگاه تئوری و عملی از اهمیت زیادی برخوردار است.

مواد و روش‌ها

مواد

چسب ارزیابی‌شده، چسب اوره‌فرم‌آلدهید است که از شرکت صنایع شیمیایی شیراز تهیه شد. این چسب با عنوان چسب اوره‌ـ فرم‌آلدهید صنعتی (شاهد، A) با مشخصاتی که از سوی شرکت سازنده ارائه شد، در این تحقیق استفاده شد (جدول ۱).

آماده‌سازی چسب

چسب اوره‌فرم‌آلدهید آزمایشگاهی با نسبت مولی فرم‌آلدهید به اوره ۱/۱ به ۱ و در دو نوع دیگر چسب با نام اوره‌فرم‌آلدهیدفورفورال که در آن فرم‌آلدهید چسب آزمایشگاهی در دو سطح ۲۵درصد (B) و ۵۰درصد (C) با فورفورال جایگزین شد و به‌ترتیب با نسبت‌های مولی فرم‌آلدهیدـــ فورفورال به اوره (fo+fu/urea) برابر با ۴/۱۶ به ۱ و ۴/۱ به ۱ تهیه شدند. برای تهیهٔ این چسب‌ها از فرم‌آلدهید

1. Thermogravimetric Analysis
2. Differential Scanning Calorimetry

آزمایشگاهی (Cod no. 24110)، اوره (با مصرف کود کشاورزی) و فورفورال (MERCK-Schuchardt) استفاده شد. تهیهٔ رزین‌اوره‌فرم‌آلدهید براساس روش ارائه‌شده از سوی پیزی انجام گرفت [۴]. برای تولید رزین اوره‌فرم‌آلدهیدفورفورال، در مرحلهٔ قلیایی واکنش رزینی‌شدن، فورفورال در دمای ۷۰ درجهٔ سانتی‌گراد به محلول اضافه شد و مابقی مراحل غیر از افزودن اورهٔ دوم مانند مراحل تهیهٔ رزین اوره‌فرم‌آلدهید تا کامل شدن واکنش انجام شد.

اندازه‌گیری خصوصیات فیزیکی و شیمیایی چسب

برخی از خواص فیزیکی و شیمیایی چسب‌های سنتزشده 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 دستگاه Perkin-Elmer Spectrum RXI FT-IR Spectrometer استفاده شد. برای انجام‌دادن این آزمون، نمونهٔ 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 کارخانهٔ Mettler- Toledo سوئیس با برنامه‌نویس دیجیتالی Star^e انجام شد. نمونه‌ها (حدود ۱۰ میلی‌گرم) در بوته‌هایی با جنس آلومینیوم قرار داده شد. یک بوتهٔ خالی نیز به‌منزلهٔ مرجع استفاده شد. نمونه‌ها از دمای محیط تا دمای ۶۰۰ درجهٔ سانتی گراد در اتمسفری از نیتروژن با جریان ۵۰ میلی‌لیتر بر دقیقه و نرخ حرارت‌دهی ۱۰ درجهٔ سانتی‌گراد بر دقیقه حرارت داده شد. در جریان آزمایش ثبت پیوستهٔ دمای نمونه، جرم نمونه و مشتق اول آن انجام شد.

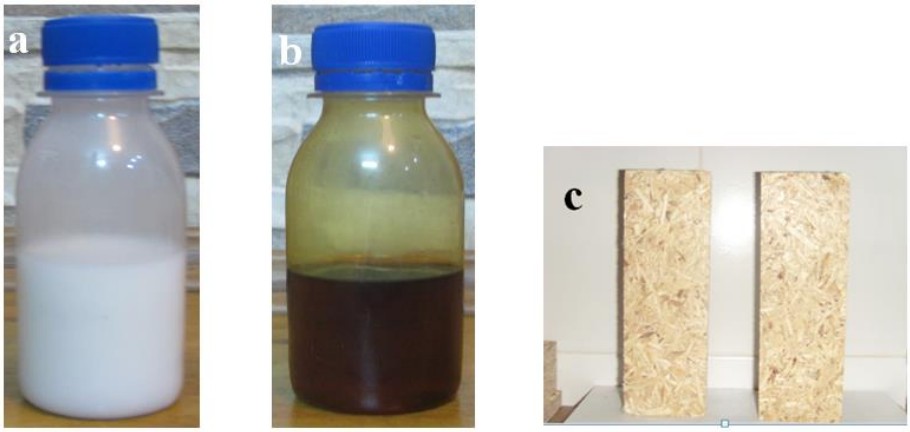
جدول ۱. خصوصیات فیزیکی و شیمیایی چسب‌های سنتزشده

ویژگی	اوره‌فرم‌آلدهید صنعتی (A)	اوره‌فرم‌آلدهید فورفورال ۲۵٪ (B)	اوره‌فرم‌آلدهید فورفورال ۵۰٪ (C)
وضعیت ظاهری	سفید مات	تیره و شفاف	تیره و شفاف
مادهٔ جامد (٪)	۶۲	۵۱/۸۲	۵۰
pH	۷/۵	۷/۵–۸	۷/۵–۸
گرانروی (cp)	۲۷۰	۱۰۰	۱۱۰
دانسیته (gr/cm^3)	۱/۲۹	۱/۱۹	۱/۲۰
زمان ژل‌شدن (s)	۵۷	۷۲	۷۲

ساخت تخته‌های آزمونی جهت اندازه‌گیری انتشار فرم‌آلدهید

جهت ساخت تخته از خرده‌چوب‌های صنوبر (*Populus nigra*، منطقهٔ کرج) با ضریب کشیدگی ۲۶/۰۳ استفاده شد. نوع چسب مصرف‌شده در سه سطح: چسب اوره‌فرم‌آلدهید صنعتی یا چسب شاهد (A)، چسب اوره‌فرم‌آلدهیدفورفورال با ۲۵درصد جایگزینی (B) و چسب اوره‌فرم‌آلدهیدفورفورال با ۵۰درصد جایگزینی (C) بود. دیگر شرایط ساخت تخته شامل دانسیتهٔ تخته با مقدار ۰/۷۱ گرم بر سانتی‌متر مکعب، رطوبت کیک خرده‌چوب ۱۲درصد، مقدار مصرف چسب ۱۰درصد با ۱درصد کاتالیزور (کلرید آمونیوم)، دمای پرس ۱۷۰ درجهٔ سانتی‌گراد، زمان پرس ۷ دقیقه و فشار پرس ۳۵ کیلوگرم بر سانتی‌متر مربع ثابت در نظر گرفته شد. پس از چسب‌زنی خرده‌چوب‌ها، با استفاده از یک پرس آزمایشگاهی BURKLE LA160 به ساخت تخته‌های آزمایشگاهی اقدام شد (شکل ۱). پس از پایان مرحلهٔ پرس، به منظور یکنواخت‌سازی رطوبت تخته‌ها و همچنین متعادل‌سازی تنش‌های داخلی، تخته‌های ساخته‌شده به مدت پانزده روز در اتاق مشروط‌سازی نگهداری شدند.

آماده‌سازی تخته‌های آزمونی و اندازه‌گیری انتشار فرم‌آلدهید براساس استاندارد JIS A 5908 انجام گرفت [۱۶]. برای این منظور از روش دسیکاتور با قطر ۱۲ سانتی‌متر و ارتفاع ۶ سانتی‌متر، حاوی ۳۰۰ میلی‌لیتر 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. فرم‌آلدهید منتشرشده در آب مقطر جذب و این محلول منزلهٔ محلول نمونه استفاده شد. غلظت فرم‌آلدهید موجود در محلول‌های استاندارد و نمونه به وسیلهٔ دستگاه اسپکتروفوتومتر، که قادر به اندازه‌گیری در طول موج ۴۱۰ نانومتر است، توسط منحنی استاندارد تعیین شد (جدول ۲).



شکل ۱. a) رزین اوره‌فرم‌آلدهید، b) رزین اوره‌فرم‌آلدهیدفورفورال، c) تخته‌خرده‌چوب

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 ژل‌شدن چسب (جدول ۱) نشان می‌دهد، زمان لازم برای ژل‌شدن و درواقع انعقاد چسب اصلاح‌شده با فورفورال در مقایسه با چسب اوره‌فرم‌آلدهید طولانی‌تر است.

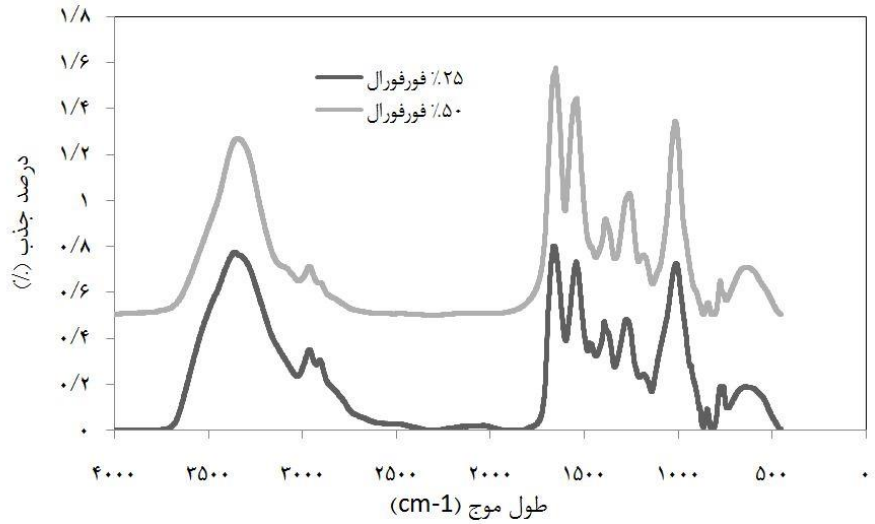
نتایج FTIR

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

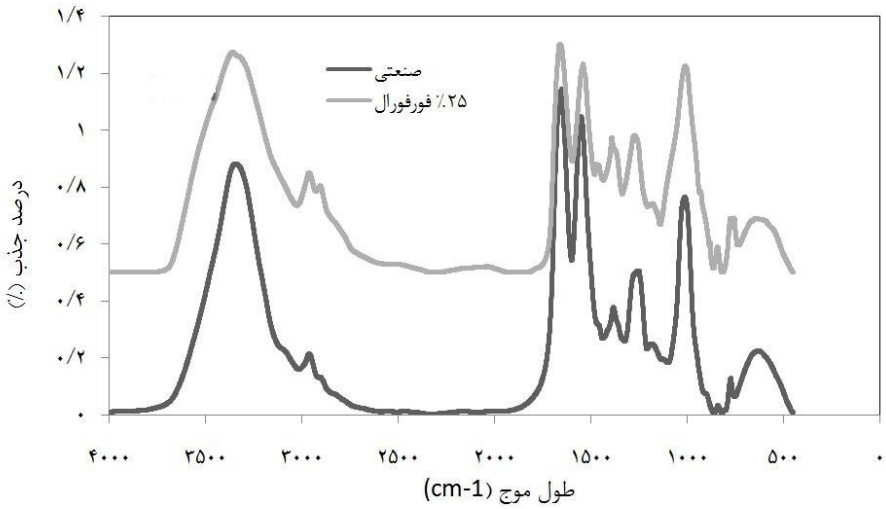
پیک‌های به‌دست‌آمده نشان‌دهندهٔ گروه‌های عاملی رزین مثل آمید نوع اول و دوم و در محدودهٔ $1650-1550\ cm^{-1}$ و CH_2OH ، CH_3 و CN در cm^{-1} $1400-1360$ هستند. پهن‌بودن پیک در $3440cm^{-1}$ می‌تواند نشان‌دهندهٔ محصولات جانبی رزین مثل آب و گروه‌های هیدروکسیل متیلول باشد که باعث می‌شود پیوند هیدروژنی با گروه‌های عاملی واکنشی مثل CH_2OH، NH_2 و NH ایجاد شود. باریک‌شدن و جابه‌جایی این پیک به سمت طول موج $3350cm^{-1}$ نشان‌دهندهٔ تشکیل گروه NH است [۱۷].

طول موج $3359/99cm^{-1}$، که احتمالاً مربوط به پیوند NH کششی باشد، برای هر دو نوع چسب شدت برابر دارد، ولی در چسب اوره‌فرم‌آلدهیدفورفورال ۲۵درصد پهنای بیشتری برای پیک مشاهده می‌شود. در $2959/59cm^{-1}$ پیوند CH کششی وجود دارد که در چسب اوره‌فرم‌آلدهیدفورفورال ۲۵درصد شدت بیشتری پیدا کرده است. پیوندهای -C=C- کششی و CO کششی نامتقارن به ترتیب در طول موج‌های $1651/20cm^{-1}$ و $1540/85cm^{-1}$ در چسب اوره‌فرم‌آلدهیدفورفورال ۵۰درصد خیلی قوی‌تر از چسب دیگر وجود دارند. همچنین، در $1257/10cm^{-1}$ پیوند CN کششی در رزین اوره‌فرم‌آلدهیدفورفورال ۵۰درصد با شدت بیشتری حضور دارد (شکل ۲).

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



شکل ۲. طیف جذب FTIR چسب اوره‌فرم‌آلدهیدفورفورال



شکل ۳. طیف جذب FTIR چسب اوره‌فرم‌آلدهید صنعتی و اوره‌فرم‌آلدهیدفورفورال ۲۵درصد

جدول ۳. ارزیابی طیف IR چسب‌ها

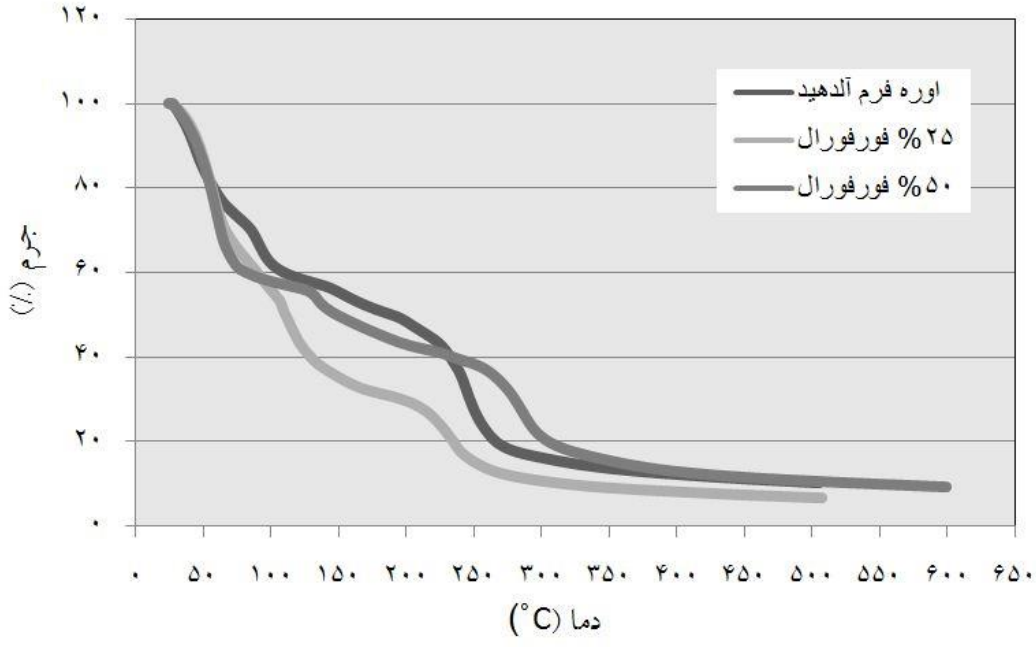
عدد موج (cm^{-1})	گروه عاملی	نوع چسب
۳۳۵۹/۹۹	N-H کششی	اوره‌فرم‌آلدهیدفورفورال
۲۹۵۹/۵۹	C-H کششی	
۱۶۵۱/۲۰	-C=C- کششی	
۱۵۴۰/۸۵	C-O کششی	
۱۲۵۷/۱۰	C-N کششی	
۳۳۴۱/۰۷	O-H کششی	اوره‌فرم‌آلدهید و اوره‌فرم‌آلدهیدفورفورال
۳۳۵۹/۹۹	N-H کششی	
۱۶۵۴/۳۵	-C=C- کششی	
۱۵۵۰/۳۱	C-O کششی نامتقارن	
۱۲۶۰/۲۶	C-N کششی	
۱۰۱۴/۳۴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

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

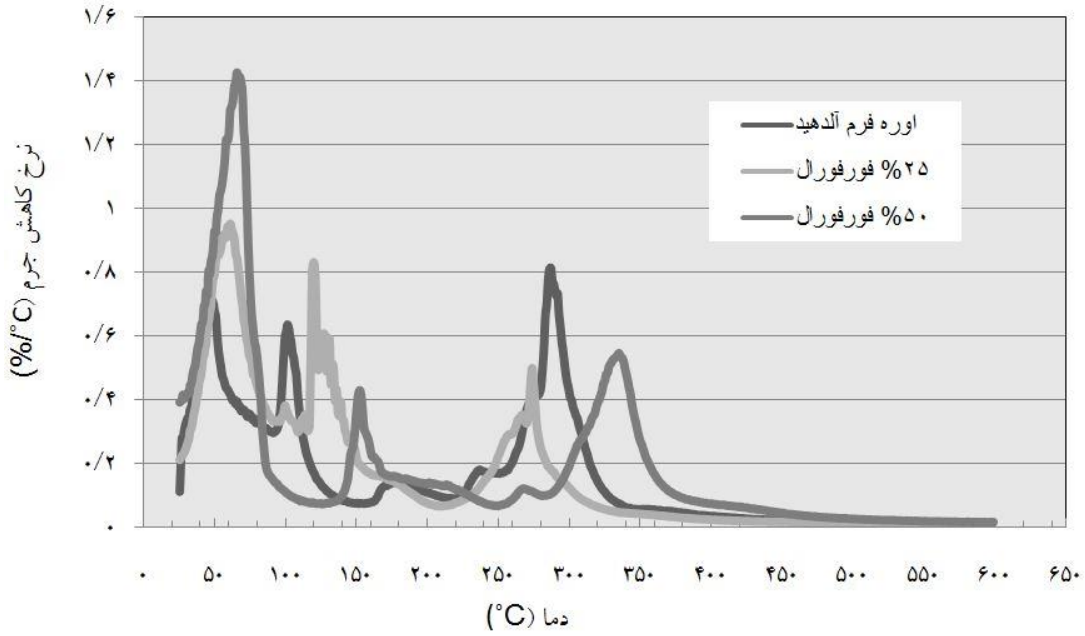
نتایج آنالیز TG/DTG

در تحقیق حاضر، رفتار حرارتی چسب اوره‌فرم‌آلدهید صنعتی با چسب اصلاح‌شده با فورفورال مقایسه شد. نمودار حرارتی و DTG مربوط به چسب‌های سنتزشده 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 درجهٔ سانتی‌گراد تا ۹۵ درجهٔ سانتی‌گراد مربوط به تبخیر محصولات جانبی واکنشی مانند آب است. حداکثر دمای تخریب 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 اوره‌فرم‌الدهید دارد. مقادیر دمای تخریب، نرخ تخریب، کاهش جرم و میزان خاکستر باقی‌مانده در جدول ۴ آورده شده‌اند.

دومین مرحلهٔ تخریب در دمای حدود ۱۰۰ تا ۱۵۰ درجهٔ 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 ۲۲۰ــ۳۸۰ درجهٔ سانتی‌گراد مرحلهٔ سوم تخریب اتفاق می‌افتد. این مرحله از تخریب در چسب اصلاح‌شده با ۵۰درصد فورفورال دیرتر اتفاق می‌افتد و کمترین شدت تخریب همراه با کمترین کاهش جرم مربوط به چسب‌های اصلاح‌شده است.



شکل ۴. منحنی‌های TGA چسب‌های اوره‌فرم‌آلدهید و اوره‌فرم‌آلدهیدفورفورال



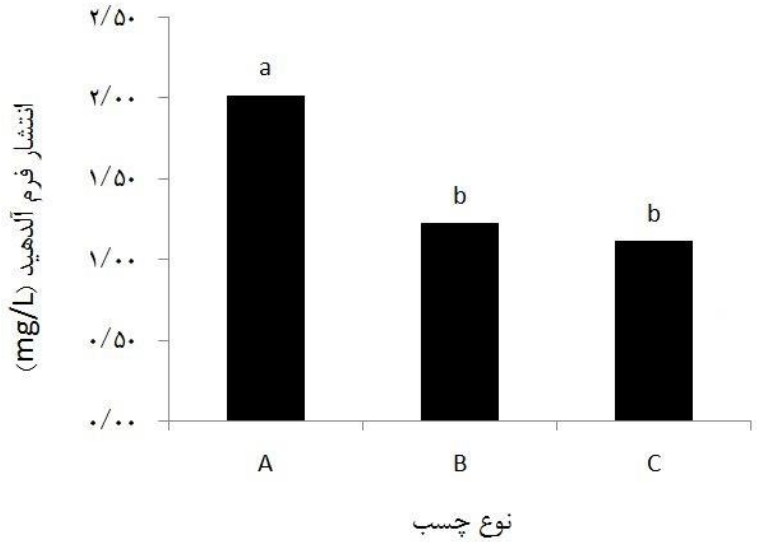
شکل ۵. منحنی‌های DTG چسب‌های اوره‌فرم‌آلدهید و اوره‌فرم‌آلدهیدفورفورال

جدول ۴. تغییرات رفتار حرارتی و درصد خاکستر چسب‌های اوره‌فرم‌آلدهید و اوره‌فرم‌آلدهیدفورفورال

نوع چسب		دامنهٔ دمایی تخریب (°C)	حداکثر دمای تخریب (°C)	نرخ تخریب (٪/°C)	کاهش جرم (٪)	خاکستر باقی‌مانده (٪)
اوره‌فرم‌آلدهید	مرحله ۱	۳۰–۶۵	۴۸	۰/۷۱	۱۸/۶۶	۱۰/۲۰
	مرحله ۲	۹۰–۱۳۰	۱۰۰	۰/۶۳	۱۲/۷۴	
	مرحله ۳	۲۲۰–۳۸۰	۲۸۷	۰/۸۱	۳۵/۱۰	
اوره‌فرم‌آلدهید فورفورال ۲۵٪	مرحله ۱	۳۰–۹۰	۶۶	۰/۹۳	۴۵/۲۲	۶/۹۳
	مرحله ۲	۱۱۶–۱۶۷	۱۲۴	۰/۸۳	۲۶/۵۴	
	مرحله ۳	۲۳۵–۳۷۰	۲۸۰	۰/۴۸	۲۲/۳۱	
اوره‌فرم‌آلدهید فورفورال ۵۰٪	مرحله ۱	۳۰–۸۰	۶۰	۱/۴۲	۴۳/۶۰	۹/۶۰
	مرحله ۲	۱۲۰–۱۴۷	۱۳۴	۰/۴۲	۱۷/۵۰	
	مرحله ۳	۲۴۰–۳۸۰	۳۳۰	۰/۵۲	۲۹/۸۵	

انتشار فرم‌آلدهید

همان‌طور که در شکل ۶ نشان داده شده است، بیشترین انتشار فرم‌آلدهید (۲/۰۱ میلی‌گرم بر لیتر) برای تخته‌های ساخته‌شده با چسب اوره‌فرم‌آلدهید صنعتی است که این نوع چسب را در سطح E_2 قرار می‌دهد. اصلاح چسب‌ها در دو گروه B و C این ویژگی را در تخته‌ها کاهش داده و سطح انتشار فرم‌آلدهید را به E_1 رسانده است.



شکل ۶. اثر نوع چسب بر انتشار فرم‌آلدهید

نتیجه‌گیری

فورفورال نسبت به فرم‌آلدهید واکنش‌پذیری کمتری دارد و در شرایط مشابه پرس برای ساخت تخته به زمان بیشتری احتیاج دارد. بیشتر بودن زمان ژل‌شدن نشان از پایداری بیشتر چسب در شرایط نگهداری را دارد. زمان نگهداری چسب[1] برای رزین‌اوره‌فرم‌آلدهید حداکثر و در بهترین حالت ۶ ماه گزارش شده است. اما چسب اوره‌فرم‌الدهیدفورفورال 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 آهستهٔ انعقاد رزین بر پایهٔ فورفورال احتیاج به زمان پرس طولانی‌تری در مقایسه با چسب‌های فنل‌فرم‌آلدهید رایج دارد [۳].

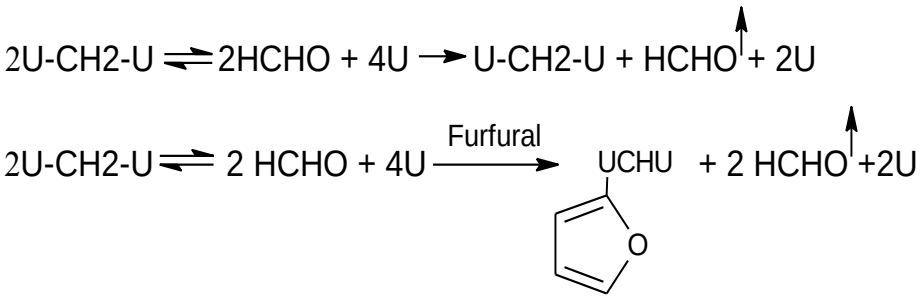
با افزایش دما شدت تخریب چسب‌های اصلاح‌شده کاهش یافته، یعنی در دماهای بالاتر چسب‌های اصلاح‌شده مقاومت به تجزیه بیشتری دارند. حداکثر دمای تخریب در هر سه مرحله در چسب‌های اصلاح‌شده بیشتر از چسب اوره‌فرم‌الدهید است که نشان از دوام و مقاومت بیشتر چسب اصلاح‌شده با فورفورال در مقابل تجزیهٔ حرارتی دارد. ساختارهای با حلقهٔ 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 ملامین‌اوره‌فرم‌آلدهید با مقدار متفاوت ملامین را بررسی کردند. نتایج این بررسی ثبات حرارتیِ بیشتر رزین ملامین‌اوره‌فرم‌آلدهید را نشان داد. حضور حلقهٔ تری‌آزین در ساختار این رزین‌ها ثبات هیدرولیزی و حرارتی بیشتری در مقایسه با رزین اوره‌فرم‌آلدهید فراهم می‌کند [۱۳].

بیشترین نرخ انتشار فرم‌الدهید مربوط است به چسب اوره‌فرم‌آلدهید که می‌توان علت آن را بالابودن

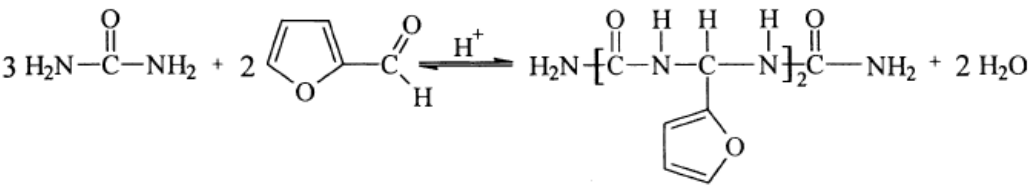
1. Shelf life

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) به‌سرعت جانشین آلدهید اول (فرم‌آلدهید) می‌شود و آن را از محصول نهایی خارج می‌کند (واکنش۱). همین امر درنهایت 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 اوره‌فرم‌آلدهید 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 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 (واکنش۲) که پیوندهای عرضی و ضد آب دارد، اتصال اتری مشاهده نمی‌شود. همین امر می‌تواند نشان‌دهندهٔ پایداری بیشتر پیوندهای موجود در رزین اصلاح‌شده و کاهش انتشار فرم‌آلدهید بر اثر هیدرولیز باشد.



واکنش۱. انتشار فرم‌آلدهید از چسب حاوی فورفورال براساس تحقیق پیزی



واکنش۲. 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 SiO_2 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.