

## بررسی تأثیر نانوذرات رس روی ویژگی‌های فیزیکی - شیمیایی، مکانیکی و حرارتی چسب اوره - گلی‌اکسال

### چکیده

به منظور کاهش انتشار فرمالدهید از محصولات چوبی ساخته شده با چسب اوره فرمالدهید، در این تحقیق اوره با دی آلدئیدی غیرسمی با دمای جوش بالا به نام گلی‌اکسال واکنش یافت تا چسب جدید اوره - گلی‌اکسال تشکیل شود. سپس کلیه ویژگی‌های فیزیکی - شیمیایی، مکانیکی و حرارتی چسب اوره - گلی‌اکسال تولیدی اندازه‌گیری شد. همچنین در این پژوهش تأثیر نانوذرات رس به‌عنوان پرکننده روی ویژگی‌های مختلف چسب اوره - گلی‌اکسال تولیدی مورد بررسی قرار گرفت. به همین منظور، پس از ساخت چسب اوره - گلی‌اکسال در محیط اسیدی و بررسی خواص چسب حاصله، نانوذرات رس با نسبت‌های مختلف ۱، ۰، ۲ و ۳ درصد وزنی (نسبت به وزن خشک چسب) به چسب اضافه شده و کلیه ویژگی‌های فیزیکی - شیمیایی آن از قبیل ویسکوزیته، زمان ژله‌ای شدن، درصد ماده جامد و دانسیته مطابق روش‌های استاندارد اندازه‌گیری شد. همچنین به‌منظور ارزیابی ویژگی‌های مقاومتی چسب اوره - گلی‌اکسال حاوی نانوذرات از آزمون برشی تخته لایه استفاده شد. تأثیر نانوذرات رس روی دمای انعقاد چسب اوره - گلی‌اکسال نیز به‌وسیله آنالیز گرماسنجی تفاضلی (DSC) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این تحقیق نشان داد که با افزودن نانوذرات رس به چسب اوره فرمالدهید، دانسیته، ویسکوزیته و درصد ماده جامد چسب افزایش یافته درحالی که زمان ژله‌ای شدن چسب کاهش می‌یابد. نتایج آزمون برشی نشان داد که افزودن نانوذرات رس از ۱ به ۳٪، موجب بهبود پیوسته ویژگی‌های مقاومتی چسب می‌گردد به‌طوری که بیشترین میزان مقاومت برشی و درصد شکست چوب در نمونه مربوط به چسب اوره - گلی‌اکسال حاوی ۳٪ نانوذرات رس اندازه‌گیری شد. همچنین بر اساس نتایج حاصل از آنالیز DSC، افزودن نانوذرات رس، انعقاد چسب اوره گلی‌اکسال را به‌طور قابل توجهی تسریع کرده و آنتالپی واکنش ( $\Delta H$ ) را می‌کاهد.

**واژگان کلیدی:** چسب اوره - گلی‌اکسال، نانورس، ویژگی‌های فیزیکی شیمیایی، مقاومت برشی، ویژگی‌های حرارتی.

حامد یونسی کردخیلی<sup>۱\*</sup>  
رضا نقدی<sup>۲</sup>  
مجتبی امیری<sup>۲</sup>

۱، ۲، ۳ استادیار، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ،  
دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه سمنان

مسئول مکاتبات:  
Hamed.younesi@semnan.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۰۹/۰۲

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۰۲/۰۵

## مقدمه

در حال حاضر چسب اوره فرمالدهید (UF) به دلیل ارزانی، انحلال پذیری خوب در آب، بی‌رنگی، سختی بالا، دمای انعقاد پایین و خواص حرارتی مناسب پرمصرف‌ترین چسب مورد استفاده در صنایع چوب است [۱]. علی‌رغم مزیت‌های متعدد چسب UF، این چسب دارای عیوب مهمی است که از مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به انتشار بالای فرمالدهید در حین ساخت چسب و هنگام تولید و مصرف محصول چوبی اشاره کرد. از آنجایی که فرمالدهید گازی سمی است که حتی مقدار کم آن موجب حساسیت پوستی و سرطان می‌گردد لذا تاکنون تلاش‌های زیادی به منظور کاهش یا حذف انتشار فرمالدهید از محصولات چوبی ساخته شده با چسب اوره فرمالدهید صورت گرفته است که از جمله آن‌ها می‌توان به تغییر در روش ساخت چسب اوره فرمالدهید، تغییر در نوع کاتالیزور مصرفی و استفاده از مواد افزودنی در حین ساخت چسب اشاره کرد [۲،۳].

یکی از روش‌های جدید به منظور کاهش انتشار فرمالدهید از مواد مرکب چوبی ساخته شده با چسب اوره فرمالدهید، تغییر نوع آلدئید مصرفی در چسب است. بدین منظور تاکنون آلدئیدهای مختلفی مانند پروپیون آلدئید و ایزوبوتیر آلدئید به عنوان جایگزین فرمالدهید در چسب اوره فرمالدهید پیشنهاد شده‌اند [۴]. در این تحقیق با توجه به قیمت و سمیت کمتر، قابلیت تخریب زیستی و نقطه جوش بالا از گلی‌اکسال به‌عنوان جانشین فرمالدهید در چسب بر پایه اوره استفاده شد. گلی‌اکسال دی آلدئیدی آلی با فرمول شیمیایی OCHCHO است که به شکل مایع زرد رنگ وجود دارد. از کاربردهای مهم گلی‌اکسال می‌توان به عامل اتصال‌دهنده و حلال در پلیمرها، کاغذهای اندود شده و نساجی اشاره کرد [۵]. با وجود مزیت‌های متعدد استفاده از گلی‌اکسال در تهیه چسب، واکنش‌گری گلی‌اکسال در مقایسه با فرمالدهید به مراتب کمتر است [۶]؛ بنابراین وقتی از گلی‌اکسال بجای فرمالدهید در ترکیب با اوره استفاده می‌شود موجب تولید چسبی با ویژگی‌های فیزیکی-شیمیایی، حرارتی و مکانیکی ضعیف‌تری می‌گردد. به همین دلیل استفاده از گلی‌اکسال در صنعت چسب چندان توسعه پیدا نکرده است [۶،۷]. این تحقیق در پی یافتن راه حلی به منظور

ارتقای ویژگی‌های چسب اوره-گلی‌اکسال و توسعه کاربرد این چسب غیرسمی در تولید فرآورده‌های چندسازه چوب است. اگرچه تاکنون روش‌های زیادی به منظور ارتقای ویژگی‌های مختلف چسب‌های مصنوعی گزارش شده است اما یکی از جدیدترین روش‌های ارتقای ویژگی‌های چسب، استفاده از پرکننده‌های معدنی با ابعاد نانو است [۸]. نتایج تحقیقات گذشته نشان داده است که به‌طور کلی استفاده از نانوذرات در چسب‌ها موجب کاهش انتشار فرمالدهید، کاهش زمان ژله‌ای شدن و افزایش مقاومت‌های مکانیکی چسب می‌گردد. مهم‌ترین نانوذراتی که به عنوان پرکننده در صنعت چسب مورد استفاده قرار می‌گیرند نانوذرات کربنات کلسیم، اکسید سیلیسیم و نانوذرات رس می‌باشند. در بین این نانوذرات، نانوذرات رس به دلیل ارزان بودن، فراوانی و سازگاری بیشتر با چسب اوره فرمالدهید مورد توجه بیشتری قرار گرفته است [۹]. نتایج بررسی Lei و همکاران (۲۰۰۸)، نشان داده که استفاده از نانوذرات رس در چسب اوره فرمالدهید تأثیر مثبتی روی خواص تخته‌خرده چوب دارند به طوری که درصد زیادی از میزان جذب آب و انتشار فرمالدهید آن را کاسته و به میزان قابل توجهی موجب کاهش زمان پرس، افزایش اتصالات عرضی و در نهایت افزایش چسبندگی داخلی و کاهش میزان جذب آب تخته‌خرده چوب می‌گردند [۱۰].

اگرچه تاکنون تحقیقات زیادی در مورد تأثیر نانوذرات رس به عنوان پرکننده روی ویژگی‌های مختلف فیزیکی، مکانیکی و حرارتی چندسازه‌های چوبی حاوی چسب اوره فرمالدهید و فنول فرمالدهید صورت گرفته است [۱۱-۱۴]؛ با این وجود تأثیر نانوذرات رس روی ویژگی‌های چسب جدید اوره-گلی‌اکسال مورد توجه محققان قرار نگرفته است. بنابراین، این تحقیق با هدف بررسی تأثیر نانوذرات رس روی ویژگی‌های فیزیکی-شیمیایی، حرارتی و مکانیکی چسب اوره-گلی‌اکسال انجام گرفت.

## مواد و روش‌ها

### مواد

نانورس مورد استفاده از نوع بنتونیت (NaMMT) بوده که از شرکت Southern Clay Products کشور آمریکا خریداری شد. مشخصات نانوذره مورد استفاده در جدول ۱ گزارش شده است. گلی‌اکسال با غلظت ۴۰٪ از شرکت

Merck خریداری شد. اوره مورد نیاز از شرکت پتروشیمی بندر امام خمینی تهیه گردید. همچنین در این تحقیق از نکاچوب تهیه شده بود، استفاده شد. در انتخاب لایه‌ها نیز

سعی شد که از لایه‌های دارای حداقل معایب استفاده گردد. لایه‌ها به ابعاد ۴۵×۴۵ سانتی‌متر برش داده شده و تا رطوبت ۳ درصد خشک شدند.

جدول ۱- مشخصات نانورس استفاده شده در تحقیق حاضر

مقادیر	خواص فیزیکی
۲/۸۶	وزن ویژه (g/cc)
۰/۳۳۵۶	چگالی توده‌ای (g/cc)
≤۲/۰۰	اندازه ذره (μm)

## روش‌ها

ساخت چسب اوره - گلی‌اکسال: ساخت چسب اوره - گلی‌اکسال مطابق روش Deng و همکاران، (۲۰۱۴) صورت گرفت. ابتدا گلی‌اکسال (با غلظت ۴۰٪) به درون بالن مجهز به دماسنج و همزن مکانیکی وارد شده و pH آن با استفاده از محلول هیدروکسید سدیم (۳۰٪) در محدوده ۴-۵ تنظیم شد. سپس اوره اول به گلی‌اکسال درون بالن اضافه شده و دمای مخلوط تا ۷۵ °C افزایش یافت. مخلوط اوره و گلی‌اکسال تهیه شده به مدت دو ساعت در دمای ۷۵ °C به وسیله همزن مکانیکی با یکدیگر کاملاً مخلوط شدند. در مرحله بعد، بعد از اضافه کردن اوره دوم به مخلوط، pH آن با استفاده از اسید فرمیک در محدوده ۴-۵ تنظیم شد. در پایان نیز pH مخلوط با استفاده از هیدروکسید سدیم (۳۰٪) در محدوده ۷-۸ تنظیم شده و تا دمای ۲۵ °C سرد شد. لازم به ذکر است که در این تحقیق، نسبت وزنی اوره اول به اوره دوم ۲ به ۱ بوده و نسبت مولی گلی‌اکسال به اوره کل ۱/۳ به ۱ در نظر گرفته شد.

ASTM D 4426-93 انجام شد [۱۵]. حدود ۵ گرم از چسب سنتز شده به مدت ۲ ساعت در آون با دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. سپس نمونه چسب از آون خارج شده و توزین گردید. از اختلاف وزن نمونه‌ها، درصد ماده جامد چسب محاسبه شد. برای اندازه‌گیری ویسکوزیته چسب‌های مورد بررسی از فورده کاپ ۴ میلی‌متر مطابق با استاندارد ASTM D1200-70 [۱۶] و به منظور اندازه‌گیری دانسیته چسب‌های ساخته شده از هیدرومتر با درجه‌بندی ۱/۴-۱/۲ مطابق با استاندارد ASTM D1298-12 [۱۷] استفاده شد. به منظور اندازه‌گیری زمان ژله‌ای شدن چسب اوره گلی‌اکسال، مطابق روش Younesi و Kordkheili و همکاران (۲۰۱۵)، پنج گرم از چسب سنتز شده درون لوله آزمایش قرار داده شد و پس از غوطه‌ور کردن لوله آزمایش در آب جوش، زمان لازم به منظور پلیمر شدن چسب به عنوان زمان ژل شدن اندازه‌گیری شد [۱۷].

## ارزیابی مقاومت مکانیکی چسب

به منظور مقایسه کیفیت اتصالات چسب‌های سنتز شده از روش ارزیابی مقاومت برشی تخته لایه مطابق استاندارد ASTM D 906-98 استفاده شد. به همین منظور ابتدا روکش‌های تهیه شده با ضخامت ۲ mm به مدت ۲۴ ساعت در آون با دمای ۱۰۰ ± ۳ درجه سانتی‌گراد کاملاً خشک شدند [۱۸]. سپس هر دو طرف روکش لایه مرکزی به میزان ۲۵۰ g/m<sup>2</sup> چسب‌زنی شده و بعد از متقاطع قرار دادن لایه‌ها در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۵ دقیقه با استفاده از پرس گرم به نمونه‌های تخته سه لایه

## افزودن نانورس به چسب اوره - گلی‌اکسال

نانورس با نسبت‌های ۱، ۲ و ۳ درصد وزنی (نسبت به وزن خشک چسب) به چسب اوره - گلی‌اکسال اضافه شد. لازم به ذکر است که از دستگاه هموژنایزر التراسونیک به منظور پخش یکنواخت نانوذرات درون چسب استفاده شد.

## بررسی ویژگی‌های فیزیکی - شیمیایی چسب

اندازه‌گیری درصد ماده جامد چسب مطابق استاندارد



موجب افزایش میزان ماده در واحد حجم شده و در نتیجه موجب افزایش دانسیته و درصد ماده جامد چسب می-گردد.

جدول ۲ همچنین نشان می‌دهد که با افزایش میزان نانوذرات رس از ۱ به ۳٪، زمان ژله‌ای شدن چسب به‌طور معنی‌داری کاهش می‌یابد به‌طوری‌که چسب اوره-گلی-اکسال حاوی ۳٪ نانوذرات رس دارای کمترین زمان ژله‌ای شدن (۷۰ ثانیه) و چسب UG بدون نانوذرات دارای بیشترین زمان ژله‌ای شدن (۹۲ ثانیه) است. هنگامی‌که نانوذرات به چسب اوره-گلی-اکسال اضافه می‌شوند به خاطر اندازه، سطح ویژه و واکنش‌پذیری بالا، سطوح آن‌ها به‌راحتی می‌توانند با گروه‌های فعال موجود در چسب UG اتصال عرضی برقرار کنند و بدین ترتیب علاوه بر اینکه می‌توانند موجب افزایش چسبندگی درونی و مقاومت اتصال چسب اوره-گلی-اکسال گردند، زمان ژله‌ای شدن چسب را نیز کاهش می‌دهند. Lie و همکاران (۲۰۰۸) تأثیر نانوذرات رس را روی ویژگی‌های چسب اوره فرمالدهید موردبررسی قراردادند [۱۰]. آن‌ها نشان دادند که افزودن نانوذرات رس اتصالات عرضی بین چسب را افزایش داده و موجب ارتقای ویژگی‌های فیزیکی شیمیایی چسب می‌گردند.

از سوی دیگر، تأثیر افزودن ۱،۲ و ۳ درصدی نانوذرات رس روی ویژگی‌های فیزیکی- شیمیایی چسب اوره-گلی-اکسال در جدول ۲ گزارش شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزودن نانوذرات رس به چسب اوره-گلی-اکسال، دانسیته، ویسکوزیته و درصد ماده جامد افزایش یافته درحالی‌که زمان ژله‌ای شدن چسب به‌طور معنی‌داری کاهش می‌یابد. جدول ۲ نشان می‌دهد که چسب اوره-گلی-اکسال حاوی ۳٪ نانوذرات رس دارای بیشترین میزان درصد ماده جامد (۶۷٪)، دانسیته ( $1/23 \text{ g/cm}^3$ ) و ویسکوزیته (۲۲۹ سانتی‌پواز) است؛ در حالی‌که کمترین میزان درصد ماده جامد (۵۱٪)، دانسیته ( $1/213 \text{ g/cm}^3$ ) و ویسکوزیته (۲۱۰ سانتی‌پواز) مربوط به چسب اوره-گلی-اکسال بدون نانوذرات رس (نمونه شاهد) است. افزایش ویسکوزیته با افزودن نانوذرات رس به دلایل فیزیکی (افزایش دانسیته چسب) و شیمیایی (افزایش اتصالات عرضی و بزرگ شدن اندازه مولکول) است. همچنین افزایش ویسکوزیته چسب حاوی نانوذرات را می‌توان به پیوند هیدروژنی یا نیروهای واندروالسی متعددی که بین نانوذرات و چسب اوره-گلی-اکسال تشکیل می‌شود نیز نسبت داد که موجب افزایش نیروهای بین‌مولکولی و در نتیجه افزایش مقاومت درونی مایع و ویسکوزیته چسب می‌گردد. از سوی دیگر افزودن نانوذرات به محلول چسب

جدول ۲- ویژگی‌های فیزیکی- شیمیایی چسب اوره- گلی‌اکسال حاوی نانوذرات

ویژگی نوع چسب	دانسیته (kg/l)	زمان ژله‌ای شدن (ثانیه)	ویسکوزیته (سانتی پواز)	ماده جامد (%)
UG	$1/213 \pm 0/02$	$92 \pm 2$	$210 \pm 12$	$51 \pm 2$
UG + ۱٪ نانورس	$1/219 \pm 0/01$	$73 \pm 4$	$217 \pm 14$	$55 \pm 1$
UG + ۲٪ نانورس	$1/226 \pm 0/015$	$71 \pm 3$	$221 \pm 10$	$62 \pm 2$
UG + ۳٪ نانورس	$1/23 \pm 0/012$	$70 \pm 2$	$229 \pm 15$	$67 \pm 0/5$

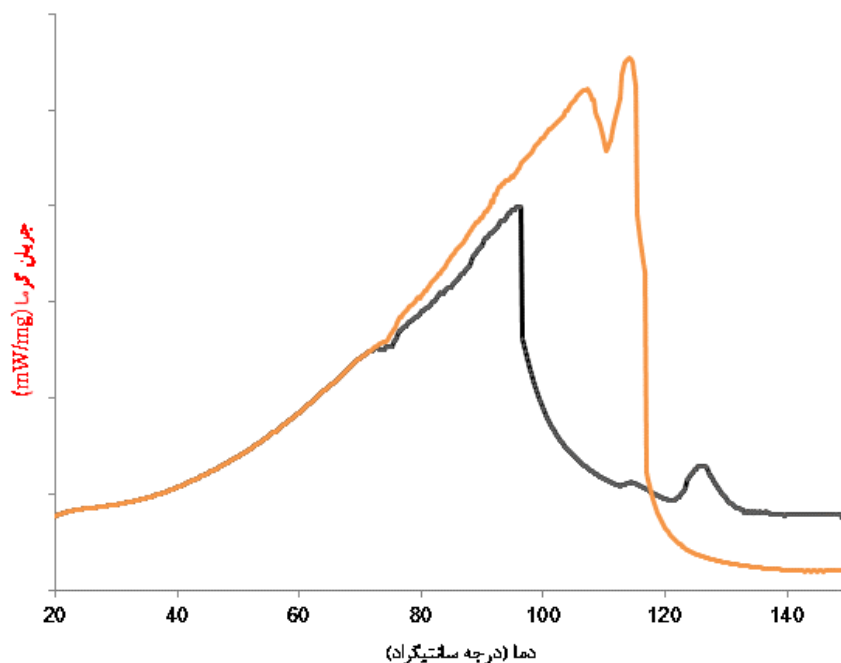
۳ نشان می‌دهد که پیک‌های گرمای چسب اوره- گلی-اکسال تحت تأثیر نانوذرات رس قرار می‌گیرد. نانوذرات رس انعقاد چسب اوره- گلی-اکسال را تسریع می‌کند به‌طوری‌که با افزودن ۳٪ این نانوذرات، پیک انعقاد چسب از ۱۱۷ به ۹۵ درجه سانتی‌گراد کاهش می‌یابد. انعقاد سریع‌تر چسب به معنی نیاز به دمای کمتر پرس و همچنین مصرف انرژی کمتر در حین ساخت تخته است

### تأثیر نانوذرات رس روی ویژگی‌های حرارتی چسب اوره گلی‌اکسال

شکل ۳ انعقاد چسب اوره- گلی‌اکسال و تأثیر افزودن ۳٪ نانوذرات رس روی دمای انعقاد این چسب را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود انعقاد چسب اوره- گلی‌اکسال خالص و حاوی ۳٪ نانوذرات رس مانند سایر چسب‌های گرماسخت از نوع گرمازا است. همچنین شکل

چسب اوره گلی اکسال حاوی نانوذرات رس مشاهده می-شود که احتمالاً مربوط به انعقاد ثانویه چسب است.

که با توجه به صرفه اقتصادی و افزایش بهره‌وری، این امر مورد توجه صاحبان صنایع چوب است. علاوه بر این، پیک گرمایی در ناحیه ۱۲۰ تا ۱۳۲ درجه سانتی‌گراد در



شکل ۳- آنالیز گرماسنجی تفاضلی چسب‌های مورد مطالعه

گرم و در نتیجه عملکرد آن‌ها متفاوت خواهد بود.

### تأثیر نانوذرات رس بر ویژگی‌های مکانیکی

#### چسب اوره-گلی اکسال

مقاومت برشی آزمونی مهم برای ارزیابی عملکرد اتصالات چسبی به شمار می‌آید. درصد شکست چوب محاسبه شده در آزمون برشی تخته لایه نیز معیاری از مقاومت اتصال چسبی را بیان می‌کند. در جدول ۳ مقاومت برشی به همراه درصد شکست چوب تخته لایه‌های تولید شده از چسب‌های سنتز شده گزارش شده است. همان‌طور که جدول ۳ نشان می‌دهد با افزایش درصد به‌کارگیری نانوذرات از ۰ به ۳ درصد، مقاومت برشی و درصد شکست چوب تخته لایه به‌طور مداوم افزایش می‌یابد. به‌طوری‌که مقاومت برشی تخته لایه‌های حاوی ۱، ۲ و ۳ درصد نانوذرات رس به ترتیب ۱۶، ۱۹ و ۳۵٪ بیشتر از تخته لایه‌هایی است که در عدم حضور این نانوذرات (نمونه شاهد) ساخته شدند. هنگامی که ۳٪ نانوذرات رس

از سوی دیگر، در آنالیز گرماسنجی تفاضلی چسب، سطح زیر منحنی DSC نشان‌دهنده مقدار آنتالپی (میزان گرمای آزاد شده یا جذب شده در طی یک واکنش شیمیایی) است. نتایج آنالیز DSC چسب‌های مورد مطالعه نشان می‌دهد که با افزودن ۳٪ نانوذرات رس، مقدار آنتالپی کاهش زیادی می‌یابد که احتمالاً به دلیل کاهش دمای انعقاد چسب با افزودن نانوذرات رس می‌باشد. کاهش آنتالپی به معنی تولید گرمای کمتر در طی انعقاد چسب است. Xian و همکاران (۲۰۱۳) و همچنین Lei و همکاران، (۲۰۰۸)، نشان دادند که افزودن نانوذرات رس روی ویژگی‌های حرارتی چسب اوره فرمالدهید تأثیر می‌گذارد و موجب کاهش دمای انعقاد و آنتالپی چسب می‌گردد [۱۰، ۱۳]. بنابراین به‌طور کلی می‌توان گفت که در تهیه پانل‌های چوبی از چسب‌های اوره-گلی اکسال حاوی نانوذرات رس به دلیل متفاوت بودن ویژگی‌های گرمایی و خواص فیزیکی شیمیایی آن‌ها، رفتار آن‌ها در طی پرس

لایه‌های ساخته‌شده از چسب اوره-گلی‌اکسال حاوی ۲ و ۳٪ نانوذرات مشاهده نمی‌شود. بهبود خواص مکانیکی چسب مورد مطالعه با افزودن نانوذرات رس احتمالاً به‌خاطر ویژگی‌های فیزیکی شیمیایی بهتر (دانسیته، درصد ماده جامد و ویسکوزیته بیشتر) آن‌ها است (جدول ۲).

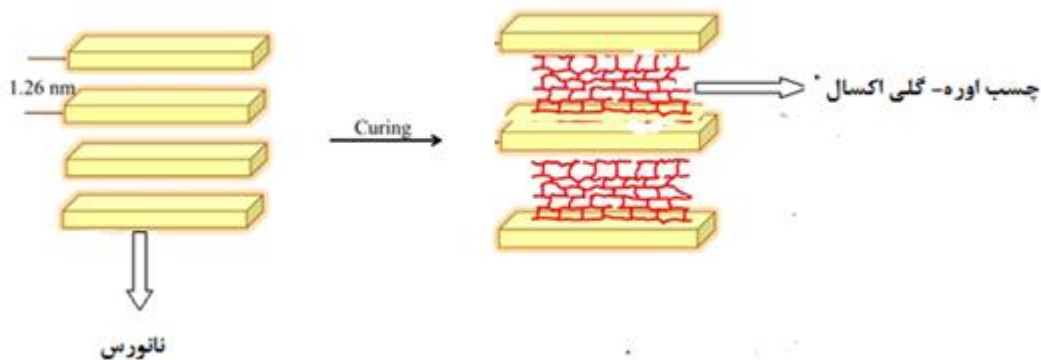
به چسب اوره-گلی‌اکسال اضافه می‌شود مقاومت برشی تخته لایه ۱/۱۱ مگا پاسکال (در درصد شکست چوب ۵۵٪) است در حالی که در چسب UG بدون نانوذرات، مقاومت برشی تخته لایه به ۰/۸۲ مگا پاسکال (در درصد شکست چوب ۴۵٪) می‌رسد. همچنین جدول ۳ نشان می‌دهد که اختلاف معنی‌داری بین مقاومت برشی تخته-

جدول ۳- ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی تخته لایه‌های ساخته‌شده با چسب اوره-گلی‌اکسال

ویژگی تخته نوع چسب	مقاومت برشی (مگا پاسکال)	درصد شکست چوب (%)	دانسیته (kg/m <sup>3</sup> )	رطوبت (%)
UG	۰/۸۲±۰/۰۳	۴۵	۶۴۵±۱۷	۷
UG+۱٪ نانورس	۰/۹۵±۰/۰۳۲	۴۵	۶۵۱±۱۲	۷
UG+۲٪ نانورس	۰/۹۸±۰/۰۴۱	۵۰	۶۶۳±۱۸	۷
UG+۳٪ نانورس	۱/۱۱±۰/۰۲۵	۵۵	۶۷۰±۸	۷

مونتوریلونیت اصلاح‌شده با اسید (HMMT) در مقایسه با مونتوریلونیت اصلاح‌شده با نمک آلی (OMMT) عملکرد بهتری در چسب UF دارند [۱۰]. از سوی دیگر، گروه‌های -NH<sub>2</sub> که بخش مهمی از چسب UG را تشکیل می‌دهند جزء اصلی ترکیبات آمینو اسیدی هستند که به عنوان اینترکلیتور MMT استفاده می‌شوند. شباهت ساختاری اوره-گلی‌اکسال و اینترکلیتور آمینو اسیدی احتمالاً به توزیع نانوذرات کمک می‌کنند. شکل ۴ نحوه انعقاد چسب اوره-گلی‌اکسال حاوی نانوذرات رس را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود در طی انعقاد چسب، فاصله بین صفحات نانورس افزایش می‌یابد که این افزایش لازمه توزیع مناسب این نوع از نانوذرات در ماتریس پلیمر است. اگر درصدی از یک سیلیکات لایه‌ای مانند نانورس به‌خوبی در زمینه پلیمری پراکنده شود، سطح تماس بسیار بیشتری برای برهم‌کنش پلیمر با فاز پراکنده به وجود می‌آید. بسته به استحکام برهم‌کنش‌های بین سطحی پلیمر و سیلیکات لایه‌ای و ساختمان ذرات رس در ماتریس پلیمری، از نظر ترمودینامیکی چندین ساختمان مختلف ممکن است حاصل شود [۹].

علاوه بر این، یکی از فاکتورهای مهمی که روی مقاومت برشی تخته لایه تأثیرگذار است، کیفیت اتصالات عرضی است. همان‌طور که در جدول ۲ مشاهده می‌شود زمان ژل شدن چسب با افزایش مقدار جایگزینی نانوذرات کاهش می‌یابد که به‌موجب آن نرخ تشکیل اتصالات عرضی، دانسیته چسب و در نهایت دانسیته تخته (جدول ۳) افزایش می‌یابد. تاکنون محققان زیادی نشان دادند که با افزایش دانسیته چسب و تخته، مقاومت برشی تخته افزایش می‌یابد [۷، ۲۰]. از آنجایی که نانورس‌ها دارای خاصیت انتقال حرارتی بیشتری نسبت به چوب می‌باشند لذا موجب انتقال بهتر دما به قسمت میانی تخته شده و احتمالاً موجب پلیمر شدن کامل‌تر چسب و افزایش مقاومت برشی تخته می‌گردند؛ هرچند به‌دلیل ضخامت کم خط چسب در تخته، احتمالاً تأثیر این عامل اندک باشد. همچنین نانورس‌ها به‌دلیل دارا بودن نسبت طول به قطر بالا که بین ۱۰:۱ تا ۱۰۰۰:۱ متغیر است به منظور تقویت‌کنندگی مواد مناسبی به شمار می‌آیند [۱۴]. سازگاری مناسب بین چسب اوره-گلی‌اکسال و لایه‌های سیلیکاتی نیز موجب می‌شود که لایه‌های سیلیکاتی به‌خوبی در ماتریس پلیمر جدا شوند. به همین دلیل مونتوریلونیت اصلاح‌شده با نمک سدیم (NaMMT) و



شکل ۴- انعقاد چسب اوره- گلی اکسال حاوی نانوذرات رس

### نتیجه‌گیری

امروزه اکثر محصولات چوبی با استفاده از چسب اوره فرمالدهید و فنول فرمالدهید ساخته می‌شوند. انتشار فرمالدهید از محصولات چوبی ساخته شده با این دسته از چسب‌ها، یکی از معایب مهم چندسازه‌های چوبی است که مانع توسعه کاربرد آن‌ها در مصارف داخل ساختمان می‌گردد. در این تحقیق برای اولین بار گلی اکسال به عنوان آلدھید غیرسمی با دمای جوش بالا جایگزین فرمالدهید در واکنش با اوره گردیده و خواص فیزیکی شیمیایی، حرارتی و مکانیکی چسب جدید و غیرسمی اوره- گلی- اکسال مورد بررسی قرار گرفت. همچنین تأثیر نانوذرات رس به عنوان پرکننده در سطوح مختلف (۱ تا ۳٪ وزنی) روی ویژگی‌های مختلف این چسب بررسی شد. نتایج این تحقیق نشان داد که استفاده از نانوذرات رس موجب بهبود خواص چسب جدید اوره- گلی اکسال می‌شود به طوری که زمان ژله‌ای شدن چسب را کاهش، انعقاد چسب را تسریع و مقاومت چسب را افزایش می‌دهد. همچنین بر اساس یافته‌های این تحقیق، چسب اوره- گلی اکسال حاوی ۳٪ نانوذرات رس، کمترین زمان ژله‌ای شدن، کمترین دمای لازم برای انعقاد و بیشترین مقاومت را نشان داد.

از سوی دیگر نتایج این تحقیق نشان داد که درصد شکست چوب در کلیه تخته‌لایه‌های مورد مطالعه بیشتر از ۴۰٪ بوده است؛ هرچند با افزودن نانوذرات از ۰ به ۳٪ میزان شکست چوب نیز افزایش می‌یابد. درصد بالای شکست چوب در آزمون برشی نشان‌دهنده میزان استحکام اتصالات چسب-چسب و چسب-چوب در مقایسه با سطح چوب است [۱۱] که ارتباط مستقیمی با کیفیت چسب دارد [۷]. نانوذرات رس به دلیل دارا بودن ابعاد کوچک و سطح ویژه زیاد، قابلیت پرکنندگی چسب پس از انعقاد را داشته و بدین ترتیب روی ویژگی‌های فیزیکی (دانسیتته) و مکانیکی (مقاومت برشی) چسب تأثیر بسزایی ایفا می‌کنند. همچنین نانوذرات رس به طور ذاتی دارای ویژگی‌های مکانیکی بالایی هستند که این عامل احتمالاً تأثیر زیادی روی بهبود ویژگی‌های مقاومتی چسب و افزایش درصد شکست چوب دارا می‌باشد. تحت فشار و گرمای پرس، نانوذرات رس در درون ماتریس پلیمر نفوذ می‌کند و موجب پر کردن فضاهای خالی موجود در پلیمر (که در اثر همکشیدگی چسب طی فرآیند انعقاد یا تولید گاز اسید کلریدریک بعد از اضافه کردن کلرید آمونیوم به وجود می‌آید) می‌شوند و بدین ترتیب ویژگی‌های مکانیکی چسب و پانل را بهبود می‌دهند [۲۱]. Xian و همکاران (۲۰۰۸)، نشان دادند که با افزودن درصد کمی از نانوذرات رس به چسب اوره فرمالدهید، عملکرد این چسب در تخته‌لایه و تخته‌خرده‌چوب به طور معنی‌داری بهبود می‌یابد [۱۳].



## مراجع

- [1] Fathy, L., Faezipour, M. and Bahmani, M., 2010. Effect of UF and MUF resins on the practical properties of particleboard produced from rice straw and aspen particles. *Iranian Journal of Wood and Paper Science Research*, 25 (33): 321-331.
- [2] Kim, J.W., Carlborn, K., Matuana, M. and Heiden, P.A., 2005. Thermoplastic modification of urea-formaldehyde wood adhesives to improve moisture resistance. *Journal of Applied Polymer Science*, 101(6): 4222-4229.
- [3] Jiuyin, P., Sunchaun, A., Shicheng, Z. and Haixing, C., 2010. Study of modification of urea formaldehyde with keratine, *Advanced Material Research*, 113(14): 1787-1791.
- [4] Deng, S., Pizzi, A., Du, G., Zhang, J. and Zhang, J., 2014a. Synthesis, structure and characterization of glyoxal-urea-formaldehyde cocondensed resins. *Journal of Applied Polymer Science*, 131(21): 41009-41019.
- [5] Pauliukatie, R., Ghica, M.E., Fatibello-Filho, O. and Brett, M.A., 2009. Comparative Study of Different Cross-Linking Agents for the Immobilization of Functionalized Carbon Nanotubes within a Chitosan Film Supported on a Graphite-Epoxy Composite Electrode. *Analytical Chemistry*, 81(13): 5364-5372.
- [6] El Mansouri, N.E., Yuan, Q. and Huang, F., 2011. Study of chemical modification of alkaline lignin by the glyoxalation reaction. *Bioresources*, 6(4): 4523-4536.
- [7] Younesi-Kordkheili, H., Kazemi-Najafi, S., Behrooz, R. and Pizzi, A., 2015. Improving urea formaldehyde resin properties by glyoxalated soda bagasse lignin. *Journal of European Wood and Wood Products*, 73(1): 77-85.
- [8] Pizzi, A. and Mittal, K.L., 2003. *Handbook of adhesive technology*, CRC Press, Marcel Dekker, New York, 1024 p.
- [9] Younesi Kordkheili, H., Kazemi Najafi, S., Behrooz, R. and Pizzi A., 2015. Investigation Effect of Nanoclay on Physicochemical, Structural and Thermal Properties of UF Resin. *Journal of Forest and Wood Products*, In press.
- [10] Lei, H., Du, G., Pizzi, A. and Celzard, A., 2008. Influence of nanoclay on urea- formaldehyde resins for wood adhesive and its model. *Journal of Applied Polymer Science*, 109(4): 2442-2451.
- [11] Doosthoseini, K. and Zarea- Hosseinabadi, H., 2010. Using Na<sup>+</sup> MMT nanoclayas as secondary filler in plywood manufacturing. *Journal of Indian Academic Wood Science*, 7(1-2): 58-64.
- [12] Zhang, X. and Smith, G.D., 2011. Natural nanotube as novel filler for particle board production. *Joint International Symposium on Wood Composite and Veneer Processing and Products*, April 5-7 Washington, USA, p 220-228.
- [13] Xian, D., Semple, K.E., Haghdan, S. and Smith, G.D., 2013. Properties and wood bonding capacity of nanoclay-modified urea and melamine formaldehyde resin. *Wood and Fiber Science*, 45(4): 1-13.
- [14] Ashori, A. and Nourbakhsh, A., 2009. Effects of nanoclay as a reinforcemnet filler on the physical and mechanical properties of wood based panel. *Journal of Composite Material*, 43(18): 1869-1875.
- [15] Determination of Percent Nonvolatile Content of Liquid Phenolic Resins Used for Wood Laminating. *Standard Test Method for Philadelphia, PA, American Society for Testing and Materials (ASTM), ASTM D 4426, 1993.*

- [16] Standard Method of Test for Viscosity of Paints, Varnishes, and Lacquers by Ford Viscosity Cup. American Society for Testing and Materials (ASTM), ASTM, Philadelphia, PA, D 1200-70.
- [17] Standard Test Method for Density, Relative Density, or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method. American Society for Testing and Materials (ASTM), ASTM, Philadelphia, PA, D1298 - 12b.
- [18] Standard Test Method for Strength Properties of Adhesives in Plywood Type Construction in Shear by Tension Loading, American Society for Testing and Materials (ASTM), ASTM, West Conshohocken, PA, D 906, 1998.
- [19] Deng, S., Du, G., Li, X. and Pizzi, A., 2014. Performance and reaction mechanism of zero formaldehyde-emission urea-glyoxal (UG) resin. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45: 2029–2038.
- [20] Andrews, E.H. and Kinloch, A.J., 2003. Elastomeric Adhesives: Effect of Cross Link Density on Joint Strength. *Journal of Polymer Science Polymer Physics*, 11(2): 269–273.
- [21] 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/NanoSiO<sub>2</sub> Resins. *Thermochimica Acta*, 527: 33–39.

## The effect of nanoclay on physicochemical, mechanical and thermal properties of new urea- glyoxal resin

### Abstract

In order to eliminate the environmental harm of formaldehyde emission from panels bonded with UF resin, a type of urea (U) with low volatility and a nontoxic dialdehyde -glyoxal (G)- were reacted to prepare urea-glyoxal (UG) resin as a new type of wood adhesive and a substitute for the conventional urea-formaldehyde (UF) resin. The urea-glyoxal (UG) resin was synthesized under weak acid conditions, and its physico-chemical, mechanical and thermal properties were determined. The effect of nanoclay on the properties of UG resin was also investigated. For this purpose, the prepared UG resin was mixed with 0, 1, 2, and 3 wt% nanoclay under mechanical stirring for 5 min at room temperature. The physico-chemical properties such as SPG, viscosity, solid content, and gelation time, and dry shear strength of the prepared resin were determined according to standard methods. The strength properties of UG resin and the effect of nanoclay on curing temperature of UG resin were analyzed by shear test and Differential Scanning Calorimetry (DSC) device, respectively. The physico-chemical test results indicated that addition of nanoclay increased SPG, viscosity, and solid content of UG resin, while gelation time of the prepared resin decreased. Dry shear strength test results showed that increasing nanoclay content from 1 to 3 wt% increased shear strength of UG resin, as the panels containing 3% nanoclay exhibited the highest values of shear strength and wood failure percentages. Based on DSC test results, hardening rate as well as enthalpy value of the prepared UG resin decreased by addition of nanoclay.

**Keywords:** urea-glyoxal resin, nanoclay, physico-chemical properties, shear strength, thermal properties.

**H. Younesi-Kordkheili** <sup>1\*</sup>

**R. Naghdi** <sup>2</sup>

**M. Amiri** <sup>3</sup>

<sup>1, 2, 3</sup> Assistant professor, Department of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources, Semnan University

Corresponding author:  
younesi1363@gmail.com

Received: 2014.11.23

Accepted: 2015.02.24

