تأثیر افزودنی عصاره گیاه گندمی (*Chlorophytum comosum*) بر ویژگی‌های فیزیکی- شیمیایی، ساختاری و مقاومتی چسب اوره فرمالدهید

فرزانه حیدری[۱]
حمیدرضا منصوری[۲*]
زیبا سوری‌نظامی[۳]
محمد دهمرده قلعه‌نو[۴]
آنتونیو پیزی[۵]

[۱] دانشجوی دکتری، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی دانشگاه زابل، زابل، ایران

[۱۲] دانشیار، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی دانشگاه زابل، زابل، ایران

[۳] استادیار، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه دانشگاه زابل، زابل، ایران

[۴] استادیار، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی دانشگاه زابل، زابل، ایران

[۵] استاد، گروه شیمی صنعتی، دانشگاه لورین، اپینال، فرانسه

مسئول مکاتبات:
hamidreza.mansouri@gmail.com

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۴/۱۳
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۸/۱۱

چکیده

در تحقیق حاضر اثر افزودنی عصاره گیاه گندمی (*Chlorophytum comosum*) بر ویژگی‌های فیزیکی- شیمیایی، ساختاری و مقاومت برشی چسب اوره فرمالدهید بررسی شد. عصاره‌گیری از برگ گیاه گندمی طبق روش Bondareva و همکاران (۲۰۱۷) انجام شد و در دو سطح ۵ و ۱۰ درصد (نسبت به وزن خشک چسب) به چسب اوره فرمالدهید اضافه گردید. خصوصیات چسب مانند درصد مواد جامد، زمان ژله‌ای شدن، pH، دانسیته و مقدار فرمالدهید آزاد آن قبل و بعد از افزودن عصاره اندازه‌گیری شدند. برای شناسایی ساختارهای شیمیایی محتمل از واکنش بین اجزای تشکیل‌دهنده چسب و عصاره و بررسی پیوندها و میزان شدت واکنش‌ها به ترتیب آنالیز واجذب و یونش لیزری با ماتریکس (MALDI ToF) و طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه (FTIR) انجام شد. به منظور ارزیابی ویژگی مقاومتی چسب حاوی عصاره از آزمون مقاومت برشی تخته لایه طبق استاندارد EN 314-2 استفاده شد. بر اساس نتایج ویژگی‌های فیزیکی- شیمیایی، تشکیل پیوند هیدروژنی متعدد بین گروه‌های عاملی فعال چسب و عصاره منجر به افزایش نیروهای بین مولکولی و افزایش مقاومت چسبندگی چسب گردید، در نتیجه مقدار فرمالدهید آزاد چسب با بیشترین مقدار افزودنی عصاره ۱۶/۶۷ درصد کاهش یافت. ساختارهای شیمیایی محتمل از واکنش برخی از گروه‌های عاملی فعال عصاره با چسب اوره فرمالدهید توسط طیف جرمی MALDI TOF تائید شد. افزودنی عصاره گندمی شدت جذب پیک‌های چسب اوره فرمالدهید را تضعیف کرد که نشان‌دهنده این است که گروه-های فعال موجود در عصاره، تشکیل پیوندهای شیمیایی از جمله پیوندهای متیلن و اتری در چسب را کاهش دادند. بهبود معنی‌دار مقاومت برشی تخته‌لایه حاصل از چسب‌های حاوی عصاره را می‌توان به کیفیت اتصالات عرضی و افزایش دانسیته چسب نسبت داد به طوری که بیشترین مقاومت برشی مربوط به تخته لایه‌های حاوی چسب ۱۰ درصد عصاره (۲/۰۷ مگا پاسکال) بود.

واژگان کلیدی: عصاره گیاه گندمی، چسب اوره فرمالدهید، مقدار فرمالدهید آزاد، آزمون مقاومت برشی.

مقدمه

اوره فرمالدهید (UF) به عنوان اوره متانال از سال ۱۹۱۵ شناخته شده است. تولید تجاری آن از سال ۱۹۲۸ انجام شد و امروزه حدود ۱۵ درصد از کل تولید رزین ترموست را تشکیل می‌دهد. این رزین‌ها مهم‌ترین رزین‌های آمینه هستند که از واکنش‌های افزایشی و تراکمی اوره و فرمالدهید سنتز می‌شوند [۱]. از ویژگی‌های برجسته آن‌ها می‌توان به ارزان بودن، واکنش‌پذیری و سرعت گیرایی بالا، حلالیت در آب، شفافیت فیلم، غیر قابل اشتعال بودن، مقاومت خوب در برابر گرما و الکتریسیته اشاره نمود [۲]. از نظر شیمیایی، این چسب‌ها غنی از گروه‌های آمین، آمید، هیدروکسیل و کربونیل فعال هستند که می‌توانند در یک ساختار سازمان یافته در شبکه رزین قرار گیرند. درک شیمی چسب اوره فرمالدهید در سنتز و کاربردهای آن برای حفظ اقدامات اقتصادی و سازگار با محیط‌زیست بسیار مهم است. چالش اصلی زیست‌محیطی چسب‌های اوره فرمالدهید انتشار فرمالدهید آن‌ها است که این عیب حاصل پایداری کم پیوندهای آمینومتیلن است [۳]. فرمالدهید گازی سمی است که حتی مقدار کم آن موجب حساسیت پوستی و سرطان می‌گردد [۴] به همین دلیل پژوهشگران با روش-هایی از جمله تغییر فرمولاسیون چسب اوره فرمالدهید (پایین آوردن نسبت مولی فرمالدهید به اوره)، اضافه کردن مواد جاذب فرمالدهید، اضافه نمودن تانن و پروتئین سویا هیدرولیز شده [۵]، استفاده از افزودنی‌هایی مانند ملامین و اوره، فورفورال [۶] و نانو رس [۷] به مخلوط چسب در حال واکنش، انتشار گاز فرمالدهید را کاهش دادند. از اوایل قرن گذشته استفاده از افزودنی‌های با ترکیبات دارای گروه هیدروکسیل در محصولات حاوی چسب اوره فرمالدهید برای بهبود خواص مکانیکی رایج شدند. طبق تحقیقات برخی گیاهان جذب‌کننده و تصفیه‌کننده آلاینده‌های هوا هستند [۸]. تاکنون استفاده از عصاره گیاهی برای کاهش مقدار فرمالدهید آزاد چسب اوره فرمالدهید انجام نگرفته است؛ بنابراین هدف از انجام این تحقیق بررسی اثر افزودنی عصاره گیاه گندمی (*Chlorophytum comosum*) در کاهش میزان فرمالدهید آزاد و ارزیابی خواص مقاومتی چسب اوره فرمالدهید می-باشد. این گیاه به دلیل خواص دارویی برای درمان برونشیت، سرفه و سوختگی و همچنین خواص ضد تومور و سمیت سلولی علیه سلول سرطانی بیشترین تقاضا و ارزش تجاری را به خود اختصاص داده است [۹]. با در نظر گرفتن ترکیبات بیوشیمیایی غنی این گیاه، عصاره آن نیز ممکن است با فرمالدهید آزاد چسب واکنش دهد و به عنوان افزودنی طبیعی برای کاهش نشر گاز فرمالدهید استفاده شود. از آنجایی که عصاره گیاه محلولی حاوی تمامی مواد مفید موجود در گیاه نظیر اسانس‌ها، فلاونوییدها، آلکالوئیدها، موسیلاژها، تانن‌ها، ساپونین‌ها، ویتامین‌ها، املاح و ... می‌باشد، در این تحقیق از طریق آنالیز واجذب و یونش لیزری با ماتریکس (MALDI ToF) ساختارهای شیمیایی محتمل بین گروه‌های عاملی فعال چسب و عصاره با توجه به وزن مولکولی بررسی گردید.

مواد و روش‌ها

مواد اولیه

عصاره‌گیری از برگ گیاه گندمی (*Chlorophytum comosum*) طبق روش Bondareva و همکاران (۲۰۱۷) در دانشگاه علوم پزشکی گرگان انجام شد [۱۰]. این گیاه از بین گیاهان مختلف جاذب فرمالدهید به صورت تصادفی انتخاب و از محل گلخانه والاگل واقع در منطقه شصت‌کلا گرگان با طول و عرض جغرافیایی به ترتیب ۵۴/۳۵ و ۳۶/۸۳ درجه و ارتفاع از سطح دریا ۹۱ متر تهیه شد. ابتدا برگ‌های جمع‌آوری‌شده شسته شدند. بعد از خشک شدن در هوای آزاد، به مدت ۵ روز در محفظه خنک‌کننده با دمای ۴ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند. سپس برگ‌ها به قطعات ۱ تا ۲ سانتی‌متری تبدیل و به مدت ۴۸ ساعت در دمای ۴۰- درجه سانتی‌گراد نگهداری شدند. برگ‌ها تا رطوبت ۶ درصد خشک‌کن انجمادی شدند. پس از آن برگ خشک با الکل اتیلیک ۷۰ درصد به نسبت ۱:۲۵ درصد مخلوط و در دستگاه شیکر- انکوباتور با دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد و سرعت همزدن ۱۲۵ دور در دقیقه به مدت یک ساعت قرار گرفتند. بعد از گذشت ۲۴ ساعت در دمای اتاق، عصاره اولیه صاف شد. برای حذف حلال عصاره نیز از دستگاه روتاری با دمای حمام ۵۰ درجه سانتی‌گراد و خلاء ۷ میلی بار استفاده شد. در نهایت عصاره مایع در

دمای ۱۲۱ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۰ دقیقه در اتوکلاو قرار گرفت. چسب مورداستفاده در این تحقیق از کارخانه سامد مشهد به صورت مایع تهیه شد. آمونیوم کلراید از شرکت مرک آلمان به عنوان سخت‌کننده استفاده گردید.

اختلاط چسب اوره فرمالدهید و عصاره گیاه گندمی

عصاره گیاه گندمی در دو سطح ۵ و ۱۰ درصد (نسبت به وزن خشک چسب) و چسب اوره فرمالدهید به همراه ۲ درصد سخت‌کننده آمونیوم کلراید در یک بشر شیشه‌ای به مدت ۵ دقیقه با همزن دستی مخلوط شدند. سپس پلیمریزاسیون چسب ترکیبی در دمای اتاق صورت گرفت. نمونه‌های آزمونی تا خشک شدن کامل چسب در هوای آزاد قرار گرفتند. قبل از خشک شدن چسب خصوصیات چسب مانند درصد مواد جامد، زمان ژله‌ای شدن، pH، دانسیته و مقدار فرمالدهید آزاد آن قبل و بعد از افزودن عصاره اندازه‌گیری شدند. بعد از خشک شدن چسب شناسایی ساختارهای شیمیایی محتمل از واکنش بین اجزای تشکیل‌دهنده چسب و مخلوط چسب و عصاره و بررسی پیوندها و گروه‌های عاملی موجود در چسب و میزان شدت واکنش‌ها به ترتیب آنالیز واجذب و یونش لیزری با ماتریکس (MALDI ToF) و طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه (FTIR) انجام شد.

درصد مواد جامد

مقدار ۲ گرم از چسب موردنظر در ظرف آلومینیومی ریخته و توزین شد. به مدت ۲ ساعت داخل اتو با درجه حرارت ۲±۱۰۳ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. سپس رزین را توزین کرده و با استفاده از رابطه (۱) درصد مواد جامد رزین محاسبه شد.

$$S = \frac{W_2}{W_1} \times ۱۰۰ \quad (۱)$$

S= مقدار مواد جامد (درصد)، W_1= وزن اولیه محلول چسب (گرم)، W_2= وزن ثانویه محلول چسب (گرم)

تعیین زمان ژله‌ای شدن

زمان انعقاد چسب طبق استاندارد DIN 16945 اندازه‌گیری شد [۱۱]. مقدار ۵ گرم چسب مایع با ۰/۵ گرم محلول آمونیوم کلراید ۳۰ درصد به عنوان سخت‌کننده ترکیب شد. سپس ترکیب چسب- سخت‌کننده و چسب- سخت‌کننده و عصاره گیاه درون لوله آزمایش جداگانه ریخته شدند و در حمام آب جوش قرار گرفتند. مخلوط چسب با یک همزن تا زمان تشکیل ژل همزده شد. زمان قراردادن نمونه تا زمان ژله‌ای شدن چسب که همان زمان انعقاد است توسط کرنومتر ثبت گردید.

pH محلول رزین

جهت تعیین pH محلول رزین، مقدار ۲۰۰ میلی‌لیتر محلول چسب داخل بشر ریخته شد. الکترود دستگاه pH متر داخل آن قرار گرفت و pH محلول چسب در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد قرائت گردید. این آزمایش سه بار تکرار شد.

دانسیته

دانسیته چسب‌های ساخته‌شده با هیدرومتر طبق استاندارد ASTM D1875-03 اندازه‌گیری شد [۱۲].

تعیین مقدار فرمالدهید آزاد

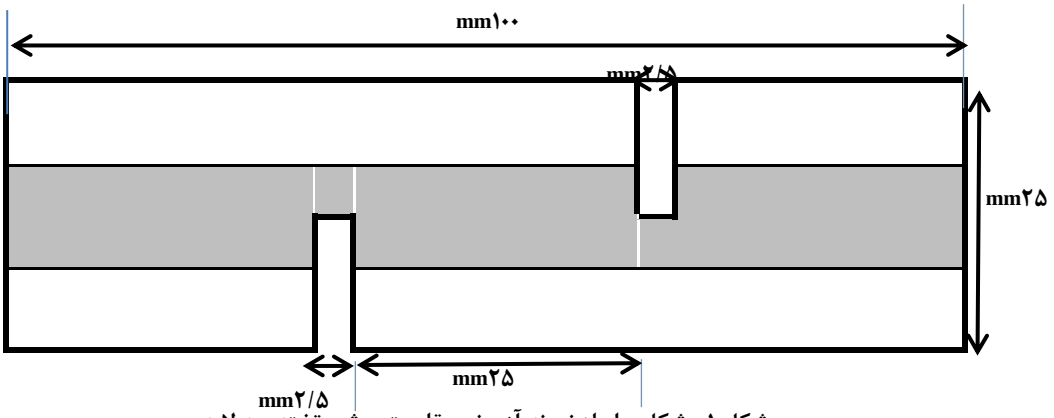
۱۰ گرم چسب اوره فرمالدهید وزن شده و در یک ارلن مایر ۲۵۰ میلی‌لیتری ریخته شد و ۵۰ میلی‌لیتر محلول دی‌متیل‌سولفوکسید به آن اضافه شد. بلافاصله بعد از ۵ ثانیه در حین همزدن، ۳۰ میلی‌لیتر ۰/۱HCl مولار و Na_2SO_3اضافه شد. سپس برای اطمینان از واکنش کامل فرمالدهید با سولفیت، محلول مخلوط به مدت ۳ دقیقه در ظرف حاوی یخ خنک شد. سپس ۱ میلی‌لیتر محلول تیمول فتالئین ۰/۱ درصد اضافه شد. اسید اضافی بلافاصله با محلول ۰/۱ مولار NaOH تیتر شد تا به رنگ آبی تغییر کند. حجم NaOH ۰/۱ مولار استفاده شده به عنوان V_1 ثبت شد. آزمایش بلانک در شرایط مشابه اما بدون چسب اوره فرمالدهید نیز انجام شد و حجم NaOH ۰/۱ مولار استفاده شده به عنوان V_2 ثبت شد. این آزمایش در دانشکده علوم دانشگاه زابل انجام شد. مقدار فرمالدهید آزاد با استفاده از رابطه (۲) محاسبه گردید.

$$\text{Free Formaldehyde}(\%) = (V_1 - V_2) \times M \times 3.002/ W \quad (۲)$$

V_1= حجم ۰/۱ مولار محلول NaOH برای رزین (میلی‌لیتر)، V_2 = حجم ۰/۱ مولار محلول NaOH برای بلانک (میلی‌لیتر)، M= مولاریته محلول NaOH، W= وزن رزین (گرم). آزمایش برای چسب اوره فرمالدهید حاوی عصاره گندمی ۵ و ۱۰ درصد تکرار شد [۱۳].

ارزیابی مقاومت مکانیکی چسب

برای ارزیابی کیفیت اتصال چسب، آزمون مقاومت برشی تخته‌لایه مطابق استاندارد EN 314-1 (۱۹۹۴) توسط دستگاه HOUNS field H25ks دانشگاه زابل انجام شد [۱۴]. به همین منظور روکش‌هایی از گونه صنوبر (*Populus deltoides*) به ضخامت ۲ میلی‌متر تا رسیدن به رطوبت ۳ درصد در آون با دما ۷۰ درجه سانتی‌گراد خشک گردیدند. نمونه‌های آزمونی طبق استاندارد EN 314-1 ساخته شدند. برای ساخت تخته سه لایه، دو طرف لایه مرکزی به میزان ۱۶۰ گرم بر مترمربع به همراه آمونیوم کلراید ۲ درصد (سخت‌کننده) و آرد گندم ۳۰ درصد (پرکننده) چسب‌زنی شده و بعد از متقاطع قراردادن لایه‌ها، در پرس حرارتی با شرایط دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد، فشار ۷۰ بار و زمان ۵ دقیقه قرار گرفتند. سپس مطابق شکل ۱ برش داده شدند. مقاومت برشی تخته لایه‌های ساخته‌شده با چسب اوره فرمالدهید و چسب ترکیبی اوره فرمالدهید و افزودنی عصاره گندمی در دو سطح ۵ و ۱۰ درصد توسط استاندارد EN 314-2 بررسی گردید. سرعت بارگذاری ۱ میلی‌متر بر دقیقه می‌باشد. برای هر فرمولاسیون چسب سه تکرار در نظر گرفته شد. میزان حد مجاز در استاندارد EN 314-2 برای مقاومت برشی تخته لایه‌ها بدون در نظر گرفتن درصد شکست چوب ۱ مگا پاسکال می‌باشد.



شکل ۱- شکل و ابعاد نمونه آزمونی مقاومت برشی تخته سه لایه

آنالیز واجذب و یونش لیزری با ماتریکس (MALDI ToF)

طیف‌سنجی جرمی واجذب و یونش لیزری با ماتریکس (matrix-assisted laser desorption/ ionization time-of-flight mass spectrometry) یک روش حساس برای بررسی ساختار مولکول‌هاست. در این روش ابتدا نمونه‌ها در محلول استون/ آب حل شدند. ۳ میکرولیتر از این محلول به ۳ میکرولیتر ماتریکس ۲- ۵ دی‌هیدروکسی-بنزوئیک اسید اضافه گردید. سپس روی یک صفحه فلزی در معرض تابش نور لیزر قرار گرفتند و با انتقال الکترون، نمونه به یون مثبت تبدیل شد. یون‌ها وارد محفظه فضای پرواز طیف‌سنج شدند. طیف‌های MALDI ToF با استفاده از طیف‌سنج جرمی KRATOS Kompact MALDI 4 آزمایشگاه LERMAB فرانسه به دست آمدند.

طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه (FTIR)

طیف زیر قرمز تبدیل فوریه (Fourier transform infrared) برای ارزیابی ساختار شیمیایی چسب‌ها استفاده شد. ابتدا از چسب‌هایی که در دمای محیط خشک شدند، پودری با اندازه کوچک‌تر از mesh ۸۰ تهیه شد. سپس

قرص‌های کوچکی از آرد رزین و برمید پتاسیم آماده گردید. در نهایت قرص‌های تهیه‌شده توسط دستگاه اسپکتروسکوپی ساخت شرکت Bruker آلمان مدل TENSOR 27 دانشگاه زابل موردبررسی قرار گرفتند و نتایج در طول‌موج cm^{-1} ۴۰۰۰- ۴۰۰ ثبت شد.

روش آماری

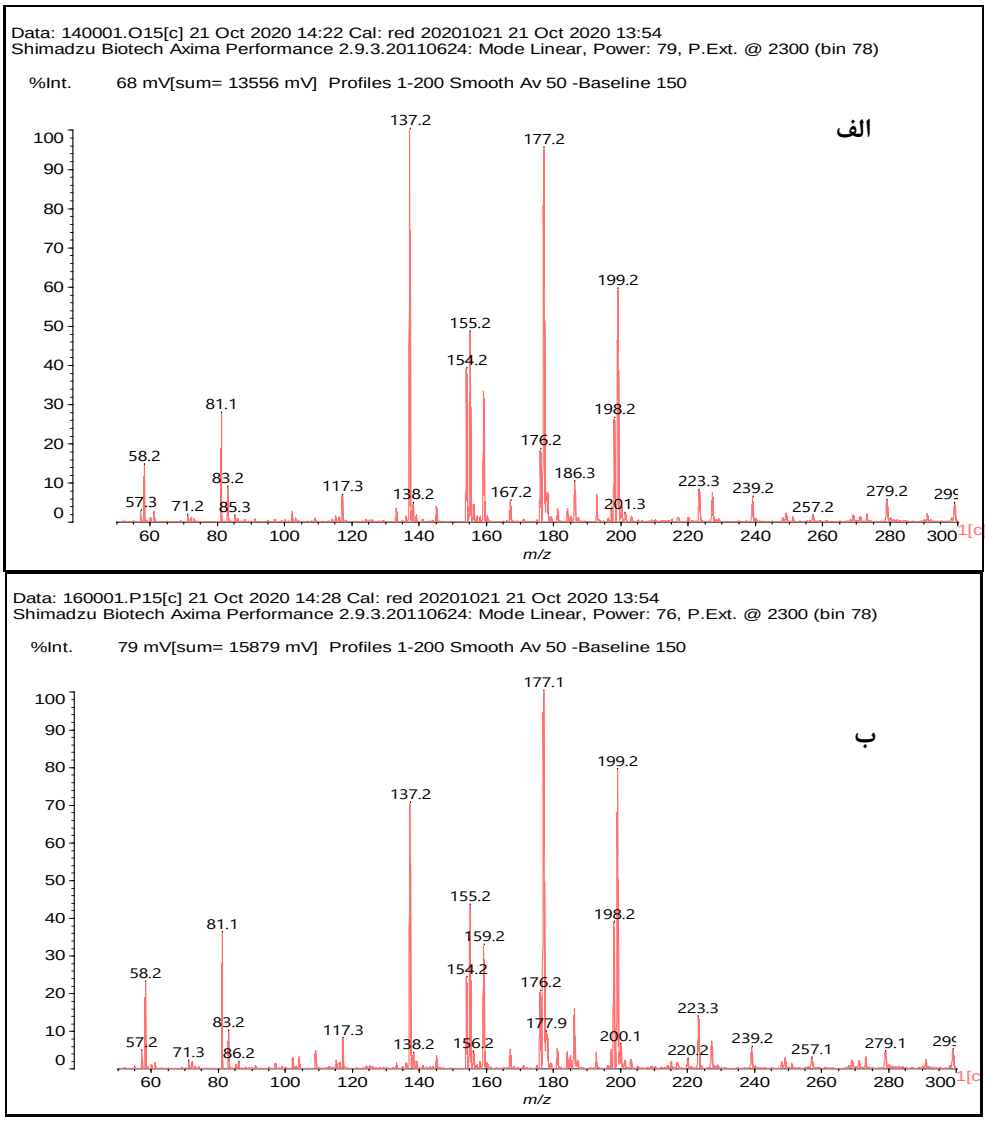
تجزیه تحلیل داده‌های حاصل از سه تکرار نمونه‌های آزمونی با استفاده از نرم‌افزار SPSS در قالب طرح کاملاً تصادفی (تجزیه واریانس یک‌طرفه) انجام شد و میانگین‌ها توسط آزمون چند دامنه‌ای دانکن مقایسه و گروه‌بندی شدند.

نتایج و بحث

آنالیز واجذب و یونش لیزری با ماتریکس (MALDI ToF) چسب اوره فرمالدهید و چسب ترکیبی با عصاره گندمی

شکل ۲ طیف جرمی MALDI-TOF چسب اوره فرمالدهید و چسب اوره فرمالدهید حاوی عصاره ۱۰ درصدی گیاه گندمی را در محدوده ۵۰ تا ۳۰۰ دالتون (Da) نشان می‌دهد. این طیف الگوهای تکراری واضحی از پیک‌ها را نشان داد که امکان شناسایی سری‌های الیگومری خاص را فراهم می‌کند. همان‌طور که مشاهده می‌شود ساختار چسب ترکیبی بسیار شبیه به ساختار چسب اوره فرمالدهید است که از تعداد زیادی الیگومر تشکیل شده که عمدتاً توسط پیوند متیلن و متیلن‌اتر، متیل اوره و فرمالدهید آزاد به هم متصل شده‌اند. نتایج MALDI TOF چسب اوره فرمالدهید با توجه به مرحله ابتدایی پلی‌تراکم اوره و فرمالدهید برای تشکیل الیگومرهای آن در جدول ۱ آمده است که با نتایج Despres و همکاران در سال (۲۰۰۷) مطابقت دارد [۱۵].

در ابتدای واکنش زمانی که pH هنوز بسیار قلیایی است، قطعاً پل‌های متیلن اتر (CH_2OCH_2) فراوان هستند. در طول مرحله تراکمی در pH پایین‌تر با واکنش مجدد فرمالدهید با اوره یا یک الیگومر UF، پل‌های متیلن (CH_2) سازمان‌دهی شده و یک گروه متیلول (CH_2OH) تشکیل می‌دهند. طیف جرمی نشان داد که تعداد کمی از پل‌های متیلن بین اوره‌ها حتی در pH های بالاتر تشکیل می‌شوند. به عنوان مثال پیک‌های کوچک در ۱۵۴- ۱۵۵ و ۲۲۳- ۲۲۷ دالتون به ترتیب و منحصراً به U -CH_2- U و U -CH_2- U -CH_2- U -CH_2- Uتعلق دارند. تعیین این مورد برای الیگومرهای با وزن مولکولی بالاتر ممکن نیست زیرا همه آن‌ها متیلوله هستند (شکل ۲- الف). عصاره گیاه گندمی حاوی ترکیبات فعال بسیاری است که طیف جرمی MALDI-TOF چسب ترکیبی ساختارهای شیمیایی محتمل از واکنش برخی از این ترکیبات با چسب اوره فرمالدهید را تائید نمود (شکل۲- ب). به طوری که پیک‌های ۱۸۶، ۲۵۷ و ۲۹۹ دالتون را می‌توان به واکنش‌های احتمالی ترکیب هیدروکسیل‌متیل‌فورفورال عصاره با اوره فرمالدهید و الیگومرهای اوره فرمالدهید نسبت داد (شکل ۳). پیک ۲۷۹ دالتون تشکیل ۹-اکتادسن امید از واکنش اوره با لینولئیک اسید عصاره گندمی را نشان داد (شکل ۴). ساختارهای شیمیایی محتمل از واکنش بین اوره فرمالدهید، اوره و فرمالدهید با گلیسرول عصاره به ترتیب در پیک‌های ۲۹۳، ۲۰۶ و ۱۷۷ دالتون نمایان شدند (شکل ۵). احتمال داده می‌شود ساختارهای شیمیایی الیگومرهای شناسایی‌شده بتوانند از طریق مکان‌های فعال موجود در ساختار خود با پیوندهای هیدروژنی باعث ایجاد واکنش‌های تراکمی شوند و از تعداد پیوندهای اتری بکاهند. از آنجایی که پلیمرها از یک سری پیوند تشکیل شده بودند، تعیین فرمول مولکولی همه پلیمرها غیرممکن بود.



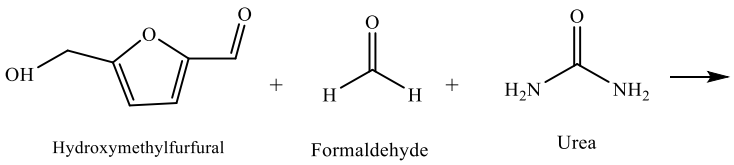
شکل ۲- طیف MALDI-TOF ناحیه ۵۰- ۳۰۰ دالتون (الف) چسب اوره فرمالدهید و (ب) چسب اوره فرمالدهید و عصاره ۱۰ درصدی گیاه گندمی

جدول ۱- پیک‌های MALDI ToF چسب اوره فرمالدهید

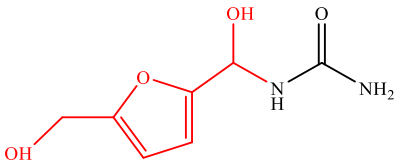
گونه شیمیایی	پیک (Da)
چسب اوره فرمالدهید	
U-CH_2OH	۱۱۷
$HOCH_2$-U-CH_2OH •	۱۳۷
U-CH_2-U	۱۵۴
$HOCH_2$-U-$(CH_2OH)_2$	۱۷۷
$^+CH_2$-U-CH_2-U-CH_2OH (or CH_2-U-CH_2-O-CH_2-U)	۱۹۹
U-CH_2-U-CH_2-U	۲۲۳
$HOCH_2$-U-CH_2-U-$(CH_2OH)_2$ (or $HOCH_2$-U-CH_2-O-CH_2-U-CH_2OH)	۲۳۹
$(HOCH_2)_2$-U-CH_2-U-$(CH_2OH)_2$ (or $(HOCH_2)_2$-U-CH_2-O-CH_2-U-CH_2OH)	۲۷۹
چسب ترکیبی اوره فرمالدهید و عصاره گیاه گندمی	

۱۷۷	$(CH_2O)_2+C_3H_8O_3$
۱۸۶	$U+C_6H_6O_3$
۲۰۶	$U+C_3H_8O_3$
۲۵۷	$U-CH_2OH-U+C_6H_6O_3$
۲۷۹	$U+C_{18}H_{32}O_2$
۲۹۳	$U-CH_2OH-CH_2O+C_3H_8O_3$
۲۹۹	$U+(C_6H_6O_3)_2+U$

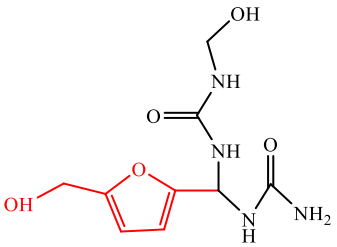
U= Urea



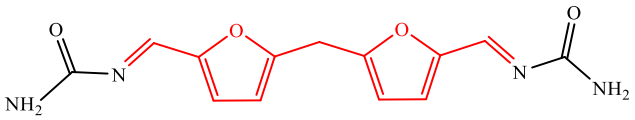
Hydroxymethylfurfural Formaldehyde Urea



Chemical Formula: $C_7H_{10}N_2O_4$, m/z: 186.06

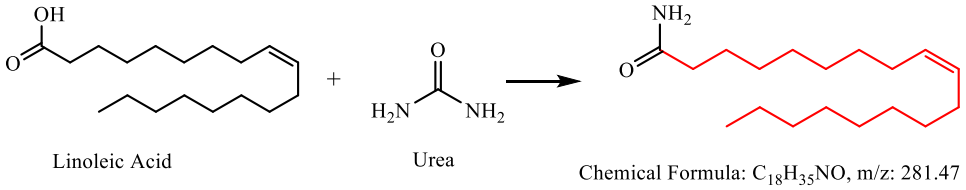


Chemical Formula: $C_9H_{14}N_4O_5$, m/z: 258.10

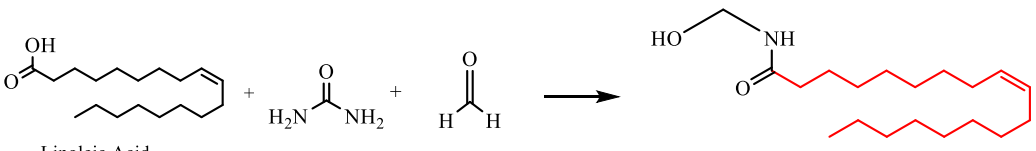


Chemical Formula: $C_{13}H_{12}N_4O_4$, m/z: 288.09

شکل ۳- ساختارهای شیمیایی محتمل از واکنش بین هیدروکسی‌متیل‌فورفورال با چسب اوره فرمالدهید

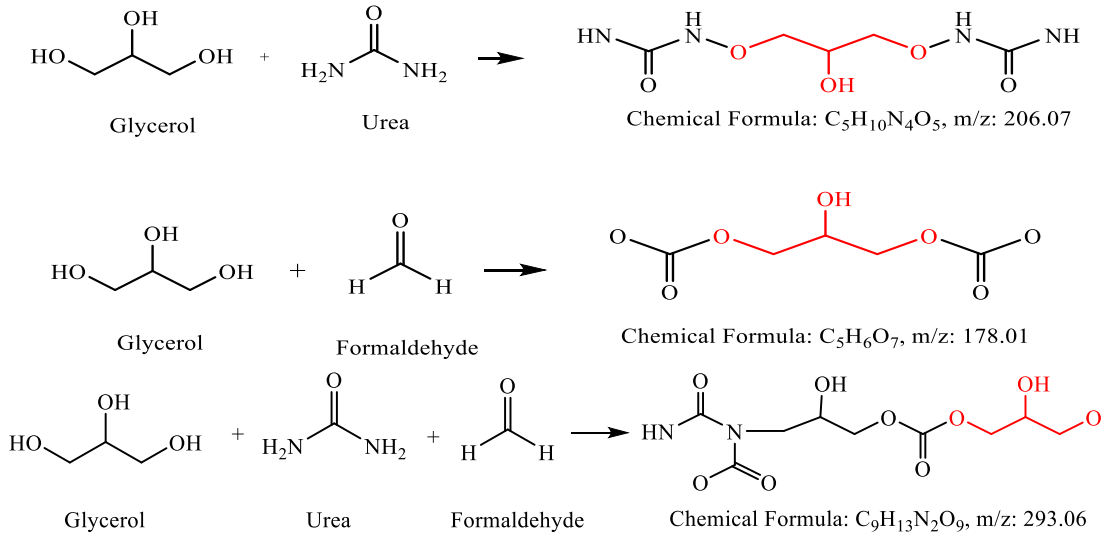


Linoleic Acid Urea Chemical Formula: $C_{18}H_{35}NO$, m/z: 281.47



Linoleic Acid Urea Formaldehyde Chemical Formula: $C_{19}H_{37}NO_2$, m/z: 311.28

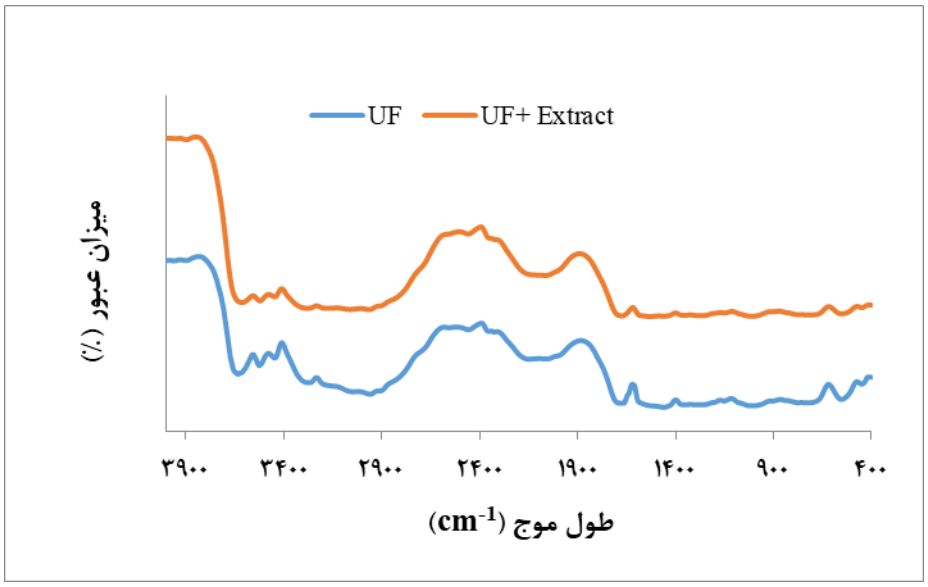
شکل ۴- ساختارهای شیمیایی محتمل از واکنش بین لینولئیک اسید با اوره و فرمالدهید



شکل ۵- ساختارهای شیمیایی محتمل از واکنش بین گلیسرول با اوره، فرمالدهید و اوره فرمالدهید

طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه

شکل ۶ طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه چسب اوره فرمالدهید و ترکیب چسب و عصاره گیاه گندمی ۱۰ درصد را نشان می‌دهد. در طیف مربوط به چسب اوره فرمالدهید پیک ۵۵۳/۱۸ cm^{-1} مربوط به پیوند C=O در اسکلت NCON است. پیک در ناحیه ۱۰۲۳ cm^{-1} به O-H کششی گروه هیدروکسی‌متیل همراه با C-Oکششی پیوندهای اتری اختصاص دارد [۱۶]. پیک در ناحیه cm^{-1} ۱۰۳۱ و ۱۳۸۰ به ترتیب به ارتعاش کششی C-O در پیوندهای اتری آلیفاتیک و اتصال C-N در CH_2-Nنسبت داده می‌شود [۱۷]. اوره دارای دو گروه NH_2- می‌باشد که توسط یک گروه کربونیل فعال به هم متصل شده‌اند؛ بنابراین پیک در ناحیه cm^{-1} ۱۶۷۸ مربوط به گروه C=O آمیدهای اولیه می‌باشد، درحالی‌که پیک‌ها در نواحی cm^{-1} ۱۴۶۰ و ۲۹۶۰ به ترتیب متعلق به C-N کششی آمیدهای ثانویه و ارتعاش کششی متقارن CH_2- هستند [۱۸]. پیک-های نمایان شده در محدوده cm^{-1} ۳۴۰۰-۳۶۳۵ مربوط به ارتعاشات کششی گروه هیدروکسی می‌باشند که باعث ایجاد پیوند هیدروژنی با گروه‌های عاملی NH و NH_2 می-شوند [۱۹]. گروه هیدروکسی متیل و پیوندهای اتری در چسب اوره فرمالدهید وجود دارند که با افزودن عصاره این گروه‌ها کاهش یافتند. موقعیت پیک‌های بارز چسب پس از اختلاط با افزودنی عصاره تغییری نکرد. افزودنی عصاره گندمی شدت جذب تمامی پیک‌های فوق را تضعیف نمود که نشان‌دهنده این است که احتمالاً گروه‌های فعال موجود در عصاره تشکیل بسیاری از پیوندهای شیمیایی در چسب از جمله پیوندهای متیلن و اتری را کاهش داده که با نتایج Liu و همکاران در سال (۲۰۲۰) همخوانی داشت [۲۰]. این پیوندها در مقابل هیدرولیز مقاومت ناچیزی دارند و کاهش آن‌ها منجر به مقاومت بیشتر چسب در برابر عمل هیدرولیز شد و در نتیجه انتشار فرمالدهید کاهش یافت که با نتایج کردخیلی و همکاران در سال (۲۰۱۵) مطابقت دارد [۲۱].



شکل ۶- آنالیز FTIR چسب اوره فرمالدهید قبل و بعد از افزودنی عصاره گیاه گندمی

تأثیر عصاره گیاه گندمی بر ویژگی‌های فیزیکی- شیمیایی چسب اوره فرمالدهید

جدول ۲ ویژگی‌های فیزیکی- شیمیایی چسب اوره فرمالدهید و چسب اوره فرمالدهید به همراه افزودنی ۵ و ۱۰ درصدی عصاره گیاه گندمی را نشان می‌دهد. طبق نتایج تجزیه واریانس افزودنی عصاره گیاهی روی ویژگی‌های اندازه‌گیری شده به‌جز دانسیته چسب در سطح اعتماد ۹۹ درصد معنی‌دار بود (جدول ۳). بر اساس نتایج درصد مواد جامد، pH و مقدار فرمالدهید آزاد با افزودنی عصاره گندمی کاهش داشتند در صورتی که زمان ژله‌ای شدن و دانسیته چسب اوره فرمالدهید افزایش یافتند. کمترین مقدار فرمالدهید آزاد مربوط به نمونه حاوی ۱۰ درصد عصاره گندمی بود. با توجه به نتایج، طیف جرمی MALDI ToF ساختارهای شیمیایی محتمل از واکنش بین برخی ترکیبات عصاره و چسب اوره فرمالدهید را در ناحیه ۵۰ تا ۳۰۰ دالتون تائید نمود. در واقع تشکیل پیوند هیدروژنی و نیروهای واندروالسی متعدد بین چسب اوره فرمالدهید و ترکیبات عصاره منجر به افزایش نیروهای بین مولکولی و افزایش مقاومت درونی چسب می‌گردد، در نتیجه مقدار فرمالدهید آزاد چسب کاهش می‌یابد. طیف FTIR نیز کاهش گروه هیدروکسی‌متیل و پیوندهای اتری در چسب اوره فرمالدهید با افزودن عصاره را نشان داد.

جدول ۲- خصوصیات فیزیکی- شیمیایی چسب اوره فرمالدهید قبل و بعد از افزودن عصاره گیاه گندمی

نوع چسب	مواد جامد (٪)	زمان ژله‌ای شدن (s)	pH	دانسیته (g/cm^3)	FF (٪)
اوره فرمالدهید	۶۴ ±۰/۰۹	۵۱ ±۰/۱	۷/۵	۱/۲۲۰ ±۰/۰۳۰	۰/۴ ±۰/۰۱
اوره فرمالدهید و عصاره گندمی ۵ درصد	۶۳/۵ ±۰/۱	۵۴ ±۰/۰۶	۷/۳	۱/۲۲۷ ±۰/۰۰۳	۰/۳۶ ±۰/۰۱
اوره فرمالدهید و عصاره گندمی ۱۰ درصد	۶۲/۵ ±۰/۰۵	۵۷ ±۰/۱۱	۷/۱	۱/۲۳۶ ±۰/۰۰۵	۰/۳ ±۰/۰۲

جدول ۳- مقدار F و معنی‌داری ویژگی‌های چسب اوره فرمالدهید قبل و بعد از افزودنی عصاره گیاه گندمی

ویژگی چسب	مواد جامد (٪)	زمان ژله‌ای شدن (s)	دانسیته (g/cm^3)	FF (٪)
مقدار F	۲۶۸/۴۳۶**	۳۰۷۶/۹۱۹**	۱/۲۳۲ns.	۳۸**

** معنی‌داری در سطح ۱ درصد ns. عدم معنی‌داری

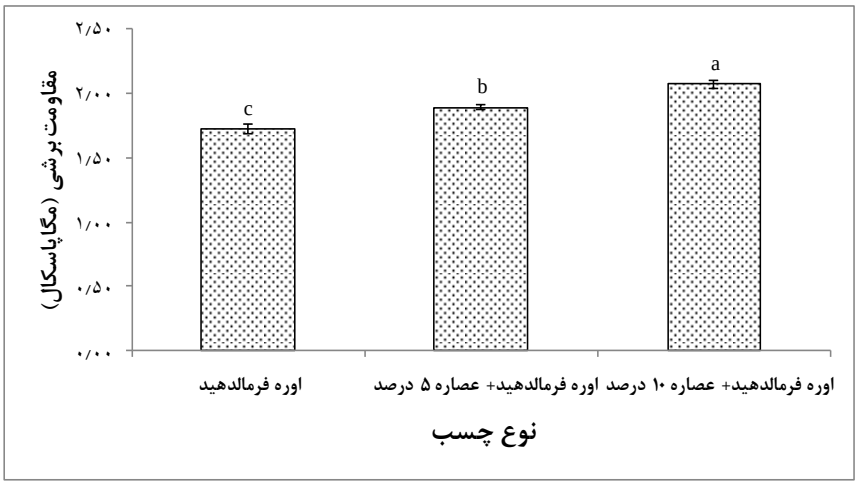
تأثیر عصاره گیاه گندمی بر مقاومت برشی تخته-لایه

شکل ۷ مقاومت برشی تخته لایه‌های حاصل از چسب اوره فرمالدهید و چسب ترکیبی اوره فرمالدهید و عصاره گندمی در دو سطح ۵ و ۱۰ درصد را نشان می‌دهد. بر اساس نتایج بین مقاومت برشی تخته لایه‌های حاصل از فرمالدهید و چسب حاوی عصاره در سطح اعتماد ۹۹ درصد اختلاف معنی‌دار وجود داشت (جدول ۴). بیشترین مقاومت برشی مربوط به تخته لایه‌های ساخته‌شده با چسب حاوی ۱۰ درصد عصاره (۲/۰۷ مگا پاسکال) بود. مقاومت برشی تخته‌های حاصل از چسب حاوی ۵ و ۱۰ درصد افزودنی عصاره به ترتیب ۹/۸۸ و ۲۰/۳۵ درصد نسبت به تخته‌لایه حاصل از چسب اوره فرمالدهید افزایش یافتند. با توجه به نتایج مقاومت برشی تخته لایه‌های حاصل در مقایسه با حداقل مقدار مقاومت برشی مجاز در استاندارد EN 314-2 که ۱ مگا پاسکال می‌باشد، قابل‌قبول هستند. کیفیت اتصالات عرضی، فاکتور مهم و تأثیرگذار روی مقاومت برشی است. نتایج آنالیز MALDI ToF و طیف FTIR نشان دادند بین برخی ترکیبات عصاره و چسب اوره فرمالدهید واکنش‌های احتمالی صورت گرفته و به دلیل تشکیل پیوندهای هیدروژنی متعدد و اتصالات عرضی بین اجزای تشکیل‌دهنده، مقاومت چسب افزایش یافته است. همچنین با افزایش دانسیته چسب حاوی افزودنی عصاره دانسیته تخته بیشتر می‌گردد که این امر منجر به افزایش مقاومت برشی تخته‌لایه شد که با نتایج Andrews و همکاران در سال (۲۰۰۳) مطابقت دارد [۲۲]. از سوی دیگر اسید تولیدشده توسط سخت‌کننده و کاهش pH چسب ترکیبی می‌توانند در زمان پرس با اسیدی کردن محیط باعث ایجاد اتصالات کارآمد توسط چسب و افزایش مقاومت شوند.

جدول ۴- تجزیه واریانس مقاومت برشی تخته لایه حاصل از چسب اوره فرمالدهید قبل و بعد از افزودنی عصاره گیاه گندمی

متغیر	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	مقدار F
بین گروه‌ها	۰/۱۸۴	۲	۰/۰۹۲	۱۰۶/۱۶۷**
داخل گروه‌ها	۰/۰۰۵	۶	۰/۰۰۱	
کل	۰/۱۸۹	۸		

** معنی‌داری در سطح ۱ درصد



شکل ۷- اثر افزودنی عصاره گیاه گندمی بر مقاومت برشی تخته‌لایه

نتیجه‌گیری

در این تحقیق به بررسی اثر افزودنی عصاره گیاه گندمی (*Chlorophytum comosum*) بر ویژگی‌های فیزیکی- شیمیایی، ساختاری و مقاومت برشی چسب اوره فرمالدهید پرداخته شد. عصاره گیاه گندمی حاوی ترکیبات فعال بسیاری است که نتایج نشان داد این ترکیبات می‌توانند با اجزای تشکیل‌دهنده چسب به‌خصوص با فرمالدهید پیوند هیدروژنی تشکیل دهند، به دلیل اینکه فرمالدهید دارای اندازه مولکولی کوچک است و از طریق قطبیت پیوند اکسیژن- کربن ساختار خود قادر است با ترکیبات دیگر واکنش دهد که نتایج آنالیز MALDI ToF و FTIR آن را نیز تائید نمودند. کمترین مقدار فرمالدهید آزاد و بیشترین مقاومت برشی مربوط به نمونه حاوی ۱۰ درصد عصاره گندمی بود. در واقع تشکیل پیوندهای عرضی بین ترکیبات چسب اوره فرمالدهید و عصاره گندمی و از طرف دیگر محیط اسیدی ایجاد شده از طریق کاهش pH چسب ترکیبی به همراه اسید تولیدشده توسط سخت‌کننده باعث کیفیت اتصال و افزایش مقاومت چسب و به‌تبع از آن کاهش مقدار فرمالدهید آزاد آن گردید. بنابراین با توجه به نتایج به‌دست‌آمده می‌توان انتظار داشت که از عصاره گیاهی گندمی به عنوان افزودنی طبیعی برای کاهش فرمالدهید آزاد در چسب اوره فرمالدهید استفاده شود.

منابع

[1] Osemeahon, S.A, Nkafamiya, I.I., Maitera O.N. and Akinterinwa, A., 2015. Synthesis and Characterization of Emulsion Paint Binder from a Copolymer Composite of Dimethylol Urea/Polystyrene. Journal of Polymer & Composites, 3(2):11-21.

[2] Kanwal, S., Ali, N.Z., Hussain, R., Shah, F.U. and Akhter, Z., 2020. Poly-thiourea formaldehyde based anticorrosion marine coatings on Type 304 stainless steel. Journal of Materials Research and Technology, 9(2): 2146-2153.

[3] Nishat, N., Ahmad, S. and Tansir Ahamad, R., 2006. Synthesis and characterization of antibacterial polychelates of urea–formaldehyde resin with Cr (III), Mn (II), Fe (III), Co (II), Ni (II), Cu (II), and Zn (II) metal ions. Journal of Applied Polymer Science, 100(2):928-936.

[4] Khanjanzadeh, H., Behrooz, R., Bahramifar, N. and Gindl-Altmutter, W., 2016. Investigation of physical and mechanical properties and formaldehyde emission of medium densiity fiiberboard manufactured from urea formaldehyde resin reinforced with nanocrystalline cellulose. Iranian Journal of Wood and Paper Industries, 8(2):197- 209. (In Persian)

[5] Qu, P., Huang, H.Y., Wu, G.F., Sun, E.H., and Chang, Z.Z., 2015. The effect of hydrolyzed soy protein isolate on the structure and biodegradability of urea-formaldehyde adhesives. Journal of Adhesion Science and Technology, 29:502-517.

[6] Zhang, J.Z., Chen, H., Pizzi, A., Li, Y.H., Gao, Q. and Li, J.Z., 2014. Characterization and application of urea-formaldehyde-furfural cocondensed resins as wood adhesives. Bioresources, 9:6267-6276.

[7] Xian, D., Semple, K.E., Haghdan, S. and Smith, G.D., 2013. Properties and wood bonding capacity of nanoclay-modified urea and melamine formaldehyde resins. Wood Fiber Science, 45:383-395.

[8] Molaahmad Nalousi, A., Azadi, P. and Bagheri, H., 2016. Reduction of air pollution in homes and workplaces using ornamental plants. Flower and Ornamental Plants, 1(1):45-59. (In Persian)

[9] Areshidze, D.A., Timchenko, L.D., Klimenko, A.I., Gulyukin, M.I. and Kozlova, M.A., 2013. Influence of an enzymatic hydrolyzate of Chlorophytum comosum (L.) on morphofunctional integrity of a liver of white rats at experimentaltoxic damage during various periods of ontogenesis. Global Veterinaria, 11(6):794-802.

[10] Bondareva, N.I., Timchenko, L.D., Dobrynya, Y.M., Avanesyan, S.S., Piskov, S.I., Rzhepakovsky, I.V., Kozlova, M.A., Areshidze, D.A. and Lyhvar, A.V. 2017. Influence of the Chlorophytum Comosum Leaves Hydroalcoholic Extract on Some Representatives of Intestinal Microflora of Rats, Journal of Pharmaceutical Sciences and Research, 9(6):874-877.

[11] Standards German for Testing of resins, hardeners and accelerators, and catalyzed resins. DIN German Standards, DIN 16945- 89-03, 1989.

[12] Standard Test Methods for Density of Adhesives in Fluid Form, Annual Book of ASTM Standard, D 1875-03, 2013.

[13] Ghani, A., Ashaari, Z., Bawon, P. and Lee, S.H., 2018. Reducing formaldehyde emission of urea formaldehyde-bonded particleboard by addition of amines as formaldehyde scavenger. Building and Environment, 142:188–194.

[14] European Norm Standard Test Methods for Plywood- bonding quality- Part1: Test Method. European Standardization Committee, European Commission: Brussels, Belgium, EN 314-1, 1994.

[15] Despres, A., Pizzi, A., Pasch, H. and Kandelbauer, A., 2007. Comparative 13C-NMR and Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Time-of-Flight Analyses of Species Variation and Structure Maintenance during Melamine–Urea–Formaldehyde Resin Preparation. Journal of Applied Polymer Science, 106:1106-1128.

[16] Wang, H., Liang, J., Zhang, J., Zhou, X. and Du, G., 2017. Performance of urea-formaldehyde adhesive with oxidized cassava starch. BioResources, 12(4):7590-7600.

[17] Luo, J., Zhang, J., Luo, J., Li, J. and Gao, Q., 2015. Effect of melamine allocation proportion on chemical structures and properties of melamine-urea-formaldehyde resins. BioResources, 10(2):3265-3276.

[18] Liu, Y., Yuan, J., Zhao, X. and Ye, L., 2018. Reactive toughening of urea-formaldehyde resin with poly (vinyl alcohol) by formation of interpenetrating networks. Polymer Engineering & Science. 58(11):2031-2038.

[19] 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.

[20] Liu, K., Su, C., Ma, W., Li, H., Zeng, Z. and Li, L., 2020. Free Formaldehyde Reduction in Urea-formaldehyde Resin Adhesive: Modifier Addition Effect and Physicochemical Property Characterization. BioResources, 15(2):2339-2355.

[21] Younesi-Kordkheili, H., Naghdi, R. and Amiri, M., 2015. The effect off nanoclay on physicochemical, mechanical and thermal properties of new urea- glyoxal resin. Iranian Journal of Wood and Paper Industries, 6(1):133-143. (In Persian)

[22] 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.

Influence of additive of Chlorophytum comosum plant extract on physicochemical, structural and mechanical properties of urea formaldehyde resin

Abstract

In this research, the effect of additive of *Chlorophytum comosu*m (*C. comosum*) plant extract on physicochemical, structural properties and shear strength of urea formaldehyde (UF) resin was investigated. *C. comosum* leaf extraction was performed and was added to UF adhesive at two levels of 5 and 10% (relative to the dry weight of the adhesive). The properties of adhesive such as solid content, gelation time, pH, density and free formaldehyde were measured before and after adding the extract. To identify the possible chemical structures of the reaction between the components of the adhesive and the extract and to investigate the reactions' bonds and intensity, matrix-assisted laser desorption/ ionization time-of-flight mass spectrometry (MALDI ToF) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), respectively, were used. The shear strength test of the plywood was used according to EN 314-2. Based on the results of physicochemical properties, the formation of multiple hydrogen bonds between the active functional groups of the adhesive and the extract led to an increase in intermolecular forces and an increase in the cohesive strength of the adhesive; thereupon, the amount of free formaldehyde in the adhesive decreased by 16.67% with the highest amount of extract. The possible chemical structures of the reaction of some active functional groups of the extract with UF adhesive were confirmed by MALDI TOF mass spectrum. The addition of *C. comosum* extract weakened the absorption intensity of UF adhesive' peaks, which indicates that the extract of active groups reduced the formation of chemical bonds, including methylene and ether bonds in the adhesive. The significant improvement in shear strength of plywood obtained from adhesives containing the extract can be attributed to the quality of cross joints and increase of adhesive density so that the highest shear strength of plywood was 2.07 MPa with adding 10% of the extract.

Keywords: *Chlorophytum comosu*m plant extract, urea formaldehyde resin, amount of free formaldehyde, shear strength test.

F. Heydar[1]
H. Mansouri[2*]
Z. Sorinezami[3]
M. Dahmardeh Ghalehno[4]
A. Pizzi[5]

[1] Ph. D Student, Department of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Zabol, Zabol, Iran

[2] Associate professor, Department of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Zabol, Zabol, Iran

[3] Assistant Professor, Department of Chemistry, University of Zabol, Zabol, Iran

[4] Assistant Professor, Department of wood and paper sciences and technology, University of Zabol, Zabol, Iran

[5] Professor, Department of Industrial Chemistry, University of Lorraine, Epinal, France

Corresponding author:
hamidreza.mansouri@gmail.com

Received: 2022/07/04
Accepted: 2022/11/02