

## بررسی ویژگی‌های فیزیکی، مکانیکی و انتشار فرمالدهید تخته فیبر نیمه سنگین (MDF) ساخته شده از رزین اوره فرمالدهید تقویت شده با نانوکریستال سلولز

### چکیده

هدف از این تحقیق، ارزیابی ویژگی‌های فیزیکی - مکانیکی و انتشار فرمالدهید تخته فیبر نیمه سنگین (MDF) ساخته شده از رزین اوره فرمالدهید اصلاح شده بود. در این تحقیق از نانوکریستال سلولز (۰، ۰/۵، ۱، ۱/۵ و ۲ درصد) بر مبنای وزن خشک چسب جهت اصلاح رزین اوره فرمالدهید استفاده شد. نتایج خواص مکانیکی نشان داد که مقاومت خمشی و چسبندگی داخلی تخته‌های MDF هنگامی که نانوکریستال سلولز تا ۱ درصد وزنی داخل رزین اوره فرمالدهید اضافه شد، به طور معنی داری افزایش یافت. هرچند که افزایش بیشتر مقدار نانوکریستال سلولز (۱/۵ و ۲ درصد) این مقاومت‌ها را کاهش داد. هنگامی که مقدار نانوکریستال سلولز از ۱ درصد به ۲ درصد وزنی افزایش یافت، جذب آب و واکنشیدگی ضخامت تخته‌ها بعد از ۲ ساعت به طور معنی داری افزایش یافت اما بین پانل‌ها بعد از ۲۴ ساعت هیچ تفاوت معنی داری مشاهده نشد. میزان انتشار فرمالدهید نیز با افزایش مقدار نانوکریستال سلولز، به طور معنی داری کاهش یافت.

**واژگان کلیدی:** ویژگی‌های فیزیکی - مکانیکی، تخته فیبر نیمه سنگین، رزین اوره فرمالدهید، نانوکریستال سلولز.

حسین خان جان زاده<sup>۱</sup>  
ربیع بهروز<sup>۲\*</sup>  
نادر بهرامی فر<sup>۳</sup>  
ولفگانگ گیندل آلتموتر<sup>۴</sup>

<sup>۱</sup> دانشجوی دکتری علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، نور، ایران

<sup>۲</sup> دانشیار گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، نور، ایران  
<sup>۳</sup> استادیار گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، نور، ایران

<sup>۴</sup> استاد گروه علوم مواد و مهندسی فرایند، دانشکده منابع طبیعی و علوم زیستی وین (بوکو)، کونراد لورنز ۲۴، تولن ۳۴۳۰، آتریش

مسئول مکاتبات:

[rabi.behrooz@modares.ac.ir](mailto:rabi.behrooz@modares.ac.ir)

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۰۵/۰۲

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۰۹/۰۱

### مقدمه

رزین‌های اوره فرمالدهید ساخته می‌شوند [۴] که دلیل آن ویژگی‌های منحصربه‌فردی از قبیل قیمت پایین، چسبندگی عالی به چوب، واکنش‌پذیری بالا، بی‌رنگ بودن، کاربرد آسان، گیرایی سریع در پرس گرم (سرعت پلیمر شدن بالا)، غیرقابل اشتعال بودن، انحلال‌پذیری در آب، دمای گیرایی کم، مقاومت در برابر میکروارگانیزم‌ها، مقاومت به سایش و ویژگی‌های حرارتی عالی و ... در مقایسه با دیگر رزین‌ها است [۵-۸]؛ اما تردی و شکنندگی چسب‌های اوره فرمالدهید عملکرد مکانیکی پیوندهای اوره فرمالدهید را محدود می‌کند و از آنجایی که نسبت مدول

چسب‌ها نقش محوری را در تولید پانل‌های چوبی و کیفیت اتصال بازی می‌کنند و از این رو ویژگی‌های پانل‌های چوبی عمدتاً بر اساس نوع و کیفیت چسب تعیین می‌گردد [۱]. در حال حاضر چسب‌های مشتق شده از منابع فسیلی از قبیل اوره فرمالدهید (UF)، فنل فرمالدهید (PF) و ایزوسیانات‌ها به طور عمده برای تولید پانل‌های چوبی از قبیل تخته خرده چوب، تخته لایه و تخته فیبر با دانسیته متوسط (MDF) مورد استفاده قرار می‌گیرند [۲، ۳]. بیش از ۹۰ درصد از فرآورده‌های صفحه‌ای چوبی در جهان با

نانوکریستال سلولز که کوچک‌ترین جزء ساختاری گیاهان و موجودات حاوی سلولز است به دلیل درجه تبلور نسبی بالا، فعالیت شیمیایی سطحی زیاد، دانسیته پایین (۱/۳۵ گرم بر سانتی‌متر مکعب)، مدول ویژه بالا (نسبت مدول به دانسیته)، سطح ویژه بالا (۱۵۰ مترمربع بر گرم)، ضریب لاغری بالا (طول به قطر در حدود ۱۰ تا ۷۰)، ویژگی‌های مکانیکی مطلوب (مدول یانگ بالا در حدود ۱۵۰ گیگا پاسکال و استحکام کششی در حدود ۱۰ گیگا پاسکال) و توانایی تشکیل شبکه در طی دو دهه گذشته مورد توجه زیادی قرار گرفته است [۱۵-۱۷]. Gao و همکاران (۲۰۱۲) نانوکریستال سلولز را به منظور افزایش عملکرد چسب بر پایه کنجاله سویا استفاده کردند [۱۸]. نتایج تحقیقات آن‌ها نشان داد که استفاده از نانوکریستال سلولز در فرمولاسیون چسب، مقاومت به آب تخته سه لا را تا ۲۰ درصد بهبود می‌بخشد. پس از اضافه کردن نانوکریستال سلولز، حفره‌ها و ترک‌های کمتر و همچنین سطح صافی روی سطح مقطع چسب گیرا شده مشاهده شد. در تحقیقی دیگر، Kaboorani و همکاران (۲۰۱۲) به منظور بهبود عملکرد پلی‌وینیل استات، نانوکریستال سلولز را در مقادیر مختلف (۱، ۲ و ۳ درصد) به آن اضافه نمودند و مخلوط را به عنوان چسب چوب مورد استفاده قرار دادند [۱۱]. نتایج آزمون مقاومت برش آن‌ها نشان داد که نانوکریستال سلولز می‌تواند مقاومت به اتصال پلی‌وینیل استات را در همه شرایط بهبود بخشد. سختی، مدول الاستیسیته و خزش فیلم پلی‌وینیل استات نیز با افزودن نانوکریستال سلولز به طور مثبت تغییر کرد. همچنین پایداری حرارتی پلی‌وینیل استات به طور قابل توجهی بهبود یافت. مطالعات ساختاری نشان داد که تغییرات در مقاومت برشی و ویژگی‌های دیگر را می‌توان به کیفیت پراکنش نانوکریستال سلولز در ماتریس پلی‌وینیل استات مرتبط دانست.

با توجه به آنچه ذکر گردید، قیمت پایین در مقابل عملکرد مکانیکی ضعیف، اوره فرمالدهید را گزینه مناسبی برای مطالعه اثر پرکننده اضافه شده به آن می‌سازد. تاکنون هیچ مطالعه‌ای روی خواص کامپوزیت‌های چوبی پیوندیافته با چسب‌های تقویت شده با نانوکریستال سلولز انجام نگرفته است؛ بنابراین هدف از این پژوهش، مطالعه‌ی

الاستیک به مدول پلاستیک چسب‌های اوره فرمالدهید گیرا شده بالاست، تغییر شکل لایه چسب تحت بارگذاری مکانیکی معمولاً کم است [۹، ۱۰]. در نتیجه، تمرکز تنش در امتداد خط چسب سطح اشتراک چسب - چوب تولید می‌گردد که مقاومت کلی سطح اشتراک را کاهش می‌دهد [۱۰]؛ بنابراین، هر چند که چسب اوره فرمالدهید به طور وسیع به عنوان چسب چوب ارزان قیمت استفاده می‌گردد اما تردی و تمایل به ایجاد و توسعه ترک‌های ریز عملکرد مکانیکی پیوندهای اوره فرمالدهید را محدود می‌کند [۹].

انتشار فرمالدهید از تخته‌های ساخته شده با رزین اوره فرمالدهید یکی دیگر از معایب این نوع از رزین‌ها است. فرمالدهید علائمی همچون سوزش در چشم‌ها و دستگاه تنفسی و تحریک بینی و گلو را سبب می‌شود. هنگامی که بدن انسان در معرض فرمالدهید در دوزهای بالا قرار می‌گیرد خطر مسمومیت جدی وجود دارد و قرار گرفتن در معرض طولانی مدت می‌تواند به سمیت مزمن، تنگی نفس و حتی سرطان منجر شود. با توجه به دلایل ذکر شده، اخیراً محدودیت‌هایی بر میزان انتشار گاز فرمالدهید از محصولات چوبی از طرف سازمان‌های نظارتی وضع شده است. به منظور کاهش انتشار فرمالدهید، در طی دهه‌های گذشته روش‌های زیادی آزمایش و پیشرفت‌های زیادی حاصل شده است [۴، ۶ و ۷].

معرفی فناوری نانو فرصت‌های جدیدی را برای صنعت چسب به منظور توسعه نسل جدیدی از چسب‌های با کارایی بالا گشوده است. ذرات نانو به علت سطح ویژه‌ی بالا و برهم‌کنش بسیار بالا، قادرند حتی در غلظت‌های بسیار اندک کارایی مناسبی از خود نشان بدهند [۱۱]. تحقیقات گذشته نشان داده است که ذرات نانورس، نانو سیلیکا و نانو اکسید آلومینیوم را می‌توان برای افزایش عملکرد چسب‌های چوب مورد استفاده قرار داد [۱۲، ۱۳، ۱۴]. با این حال، همواره نگرانی در خصوص مخاطرات بهداشتی ناشی از نانو اکسیدهای فلزی، نانورس و نانو سیلیکا وجود داشته است. همچنین این نوع از نانو ذرات قابلیت تجدیدشوندگی ندارند. نگرانی‌هایی این‌چنینی، تلاش‌های بیشتری را برای معرفی نانو مواد تجدید پذیر و سازگارتر با محیط زیست توجیه می‌کند [۱۱].

مشروط سازی و یکنواخت سازی رطوبت تخته‌ها و همچنین متعادل سازی تنش‌های داخلی، تخته‌های ساخته شده در شرایط آزمایشگاهی (رطوبت نسبی  $1 \pm 65$  درصد و درجه حرارت  $3 \pm 20$  درجه سانتی‌گراد) قرار گرفت.

برای تعیین ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی تخته‌ها، نمونه‌های آزمونی مطابق استاندارد تهیه گردید. مقاومت خمشی و مدول الاستیسیته خمشی طبق استاندارد EN-310 محاسبه شدند و ابعاد نمونه‌های آزمون خمشی طبق استاندارد فوق  $14 \times 50 \times 330$  میلی‌متر است. جهت تعیین مقاومت چسبندگی داخلی مطابق استاندارد EN-319، ابعاد نمونه‌ها  $14 \times 50 \times 50$  میلی‌متر در نظر گرفته شد. در مورد خصوصیات فیزیکی، اندازه‌گیری جذب آب و واکنشیدگی ضخامت بعد از ۲ و ۲۴ ساعت غوطه‌وری در آب بر اساس استاندارد EN-317 انجام شد که ابعاد نمونه‌های این آزمون نیز  $14 \times 50 \times 50$  میلی‌متر بود. میزان فرمالدهید آزاد شده از هر نمونه پانل MDF نیز، با استناد به استاندارد ISO 1246-04 و به روش دسیکاتور اندازه‌گیری شد. تجزیه و تحلیل آماری نتایج با استفاده از آزمون تجزیه واریانس یک طرفه<sup>۱</sup> و مقایسه میانگین‌ها بر اساس گروه‌بندی دانکن در سطح اطمینان ۹۵ درصد انجام شد.

## نتایج و بحث

### ویژگی‌های مکانیکی

#### مقاومت خمشی

یکی از فاکتورهای مهم در ارزیابی خواص مکانیکی مواد مرکب چوبی مقاومت خمشی است که نشان‌دهنده تحمل ماده مرکب به نیروی خمشی است و ارتباط زیادی به فشردگی و کیفیت اتصال لایه سطحی دارد [۱۹]. در شکل ۱ اثر مقدار نانوکریستال سلولز بر مقاومت خمشی تخته فیبر نیمه سنگین حاصل نشان داده شده است. نتایج آزمایش نشان داد با افزایش مقدار نانوکریستال سلولز تا حد ۱ درصد، مقاومت خمشی تخته‌ها افزایش ولی در سطوح بالاتر از این مقدار ( $1/5$  و ۲ درصد) مقاومت خمشی کاهش می‌یابد. تخته‌های ساخته شده با  $0/5$

تأثیر افزودن نانوکریستال سلولز در رزین اوره فرمالدهید و بررسی ویژگی‌های فیزیکی - مکانیکی و انتشار فرمالدهید تخته فیبر نیمه سنگین است.

## مواد و روش‌ها

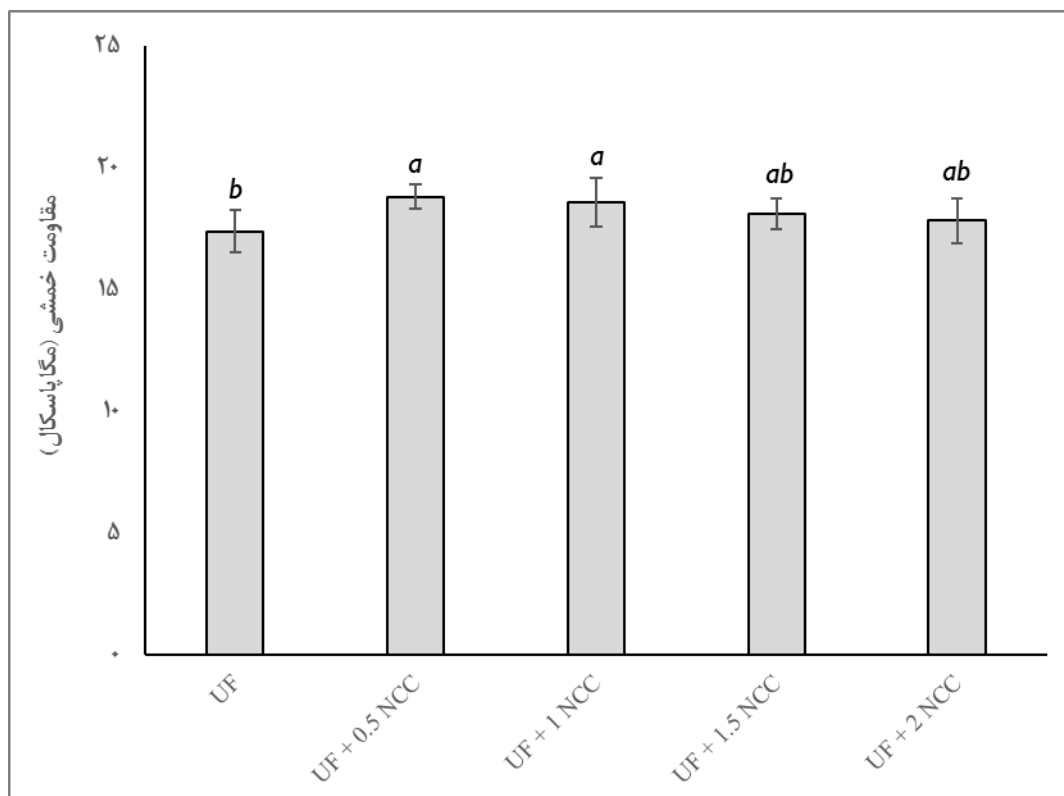
الیاف چوبی مرطوب به‌عنوان ماده اولیه از کارخانه الیاف Wood K-Plus اتریش تهیه گردید و با استفاده از یک خشک‌کن آزمایشگاهی تا رطوبت حدود ۴ درصد، خشک گردید. چسب استفاده شده در تحقیق حاضر، اوره فرمالدهید تجاری (Primere, Metadynea GmbH, Krems, Austria) با درصد مواد جامد ۶۶ درصد بود و نانوکریستال سلولز مورد استفاده در این تحقیق دارای قطری در حدود ۵ نانومتر و طول ۱۵۰ تا ۲۰۰ نانومتر بود و از دانشگاه MAINE آمریکا خریداری شد. به‌منظور پراکنش نانوکریستال سلولز داخل چسب از دستگاه هم‌ژنایزر شرکت IKA مدل T 10 basic ULTRA - rpm (۵ دقیقه) استفاده گردید.

چسب زنی الیاف با استفاده از یک دستگاه چسب‌زن آزمایشگاهی انجام شد و هر یک از محلول‌های چسب با نسبت ۱۰ درصد وزنی (بر پایه وزن خشک الیاف) همراه با هاردنر به‌وسیله یک نازل با الیاف کاملاً مخلوط شد. هاردنر مورد استفاده در این تحقیق نیترات آمونیوم با نسبت ۳ درصد وزنی (بر پایه وزن خشک چسب) در نظر گرفته شد. برای تشکیل کیک الیاف یک قالب چوبی با ابعاد  $43 \times 50$  سانتی‌متر به‌کاربرده شد و الیاف، چسب‌زنی شده و سپس به‌صورت لایه‌های یکنواخت در داخل قالب پاشیده شد. پس از تشکیل کیک الیاف، با استفاده از پرس (LZT-OK by Langzauner GmbH, Lambrecht, Austria) اقدام به فشردن کیک الیاف و ساخت تخته‌فیبرهای آزمایشگاهی شد. در فرآیند ساخت پانل‌های MDF دمای پرس ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد، زمان پرس ۵ دقیقه و فشار پرس ۳ مگا پاسکال در نظر گرفته شد و ۵ نمونه تخته با درصدهای مختلف نانوکریستال سلولز ۰،  $0/5$ ،  $1/5$  و ۲ درصد (بر پایه وزن خشک چسب) ساخته شد. تخته‌ها دارای ضخامت اسمی ۱۴ میلی‌متر و دانسیته اسمی  $0/7$  گرم بر سانتی‌متر مکعب بودند. بعد از پایان مرحله پرس، به‌منظور

<sup>1</sup> One way ANOVA

مشاهده نشد. این تخته‌ها بالاترین مقاومت خمشی را دارا بوده و در سطح ۰.۹۵٪ با سایر تیمارها اختلاف معنادار داشتند. تخته‌های ساخته شده بدون نانوکریستال سلولز هم با کمترین مقدار نسبت به سایر تیمارها در سطح ۰.۹۵٪ معنادار شد.

درصد نانوکریستال سلولز بالاترین مقدار مقاومت خمشی (۱۸/۸۱ مگا پاسکال) و تخته‌های ساخته شده بدون نانوکریستال سلولز پایین‌ترین مقدار مقاومت خمشی (۱۷/۳۹ مگا پاسکال) را داشتند. مطابق نتایج گروه بندی دانکن بین مقدار مقاومت خمشی تخته‌های حاوی ۰/۵ و ۱ درصد نانوکریستال سلولز تفاوت معنی‌داری

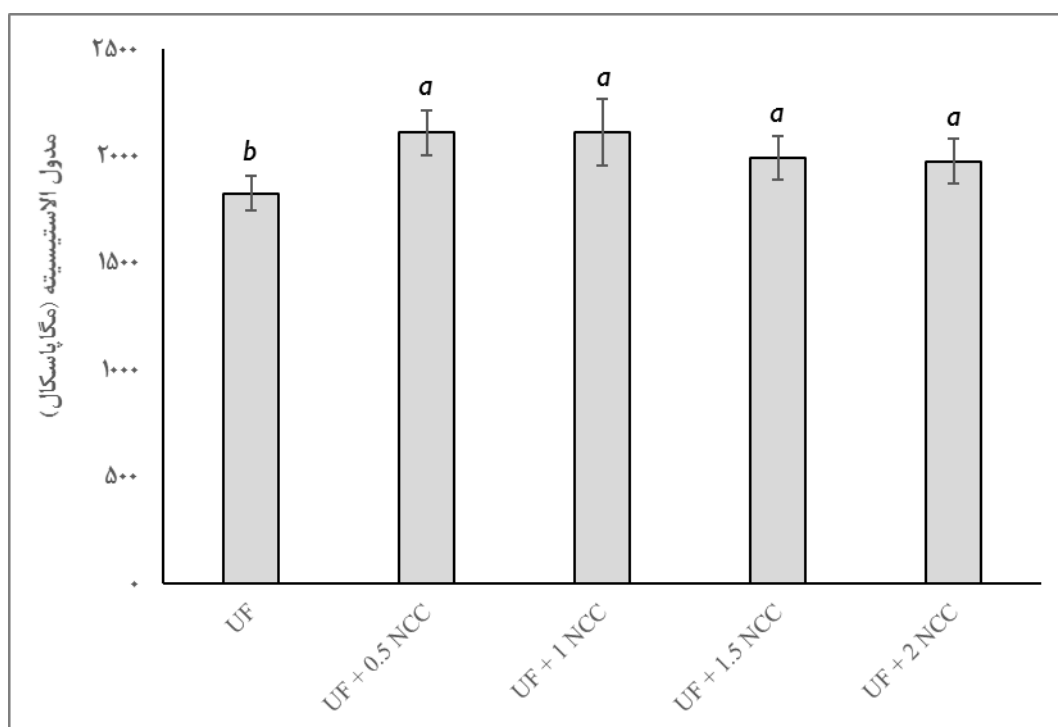


شکل ۱- اثر مقدار نانوکریستال سلولز بر مقاومت خمشی تخته فیبر نیمه سنگین (نوار خطا بیانگر انحراف معیار است)

تخته فیبر نیمه سنگین، با افزایش مقدار نانوکریستال سلولز تا حد ۱ درصد، مدول الاستیسیته تخته‌ها افزایش ولی در سطوح بالاتر از این مقدار مدول الاستیسیته کاهش یافت. مطابق نتایج گروه بندی دانکن بین مقدار مدول الاستیسیته تخته‌های حاوی ۰/۵ تا ۲ درصد نانوکریستال سلولز تفاوت معنی‌داری مشاهده نشد. این تخته‌ها بالاترین مدول الاستیسیته خمشی را دارا بوده و در سطح ۰.۹۵٪ با تیمار شاهد اختلاف معنادار داشتند.

#### مدول الاستیسیته خمشی

از خواص مهم مواد مرکب قابلیت خم‌پذیری و ارتجاعی بودن و از طرفی سفتی آن‌ها است. از آنجایی که مدول الاستیسیته خمشی رابطه تنش به کرنش در محدوده الاستیک است، هر چه مدول الاستیسیته خمشی بیشتر باشد سفتی نمونه بیشتر خواهد بود. در شکل ۲ اثر مقدار نانوکریستال سلولز بر مدول الاستیسیته خمشی تخته فیبر نیمه سنگین حاصل دیده می‌شود. در



شکل ۲- اثر مقدار نانوکریستال سلولز بر مدول الاستیسیته خمشی تخته فیبر نیمه سنگین (نوار خطا بیانگر انحراف معیار است)

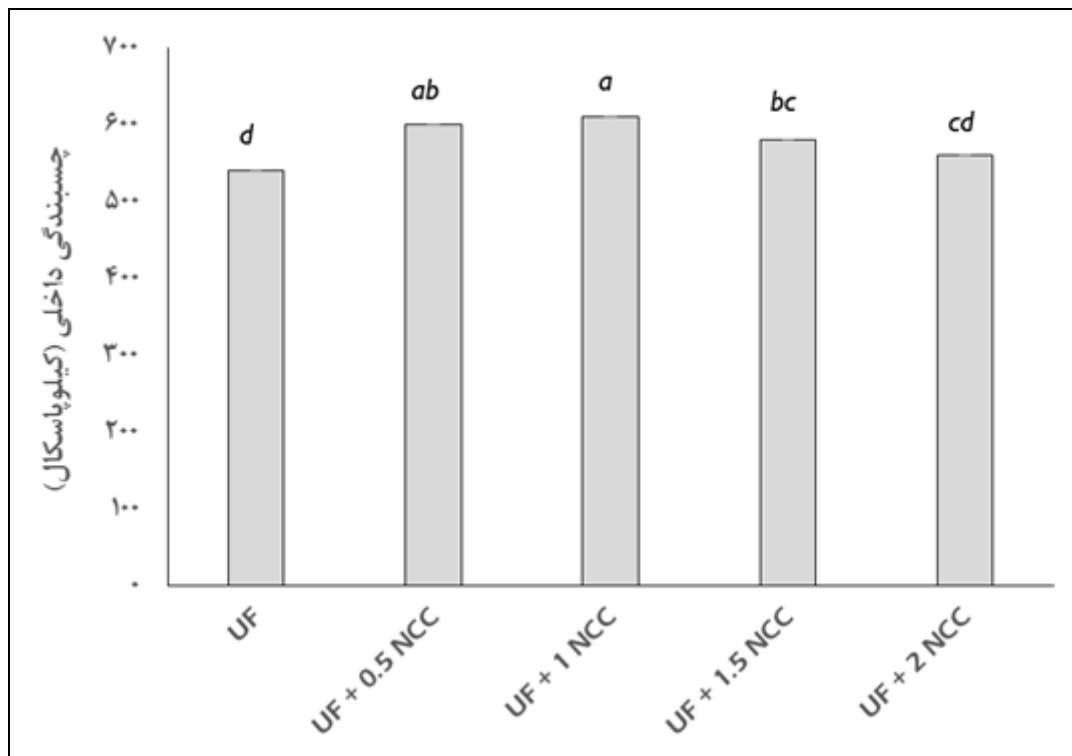
الاستیسیته سلولز از حدود ۱۰ به ۷۰ گیگا پاسکال و حتی بیشتر افزایش می‌یابد [۳۴]. نانوکریستال سلولز همچنین دارای مدول کششی ۱۴۳ گیگا پاسکال بوده که در حدود ۱۰۰ برابر بیشتر از مدول کششی یک پلیمر معمولی است [۲۲]. Lee و همکاران (۲۰۰۹)، در تحقیقات خود اظهار داشتند که اضافه کردن ۱ درصد نانوکریستال سلولز منجر به بهبود معنی‌دار مقاومت کششی (۴۹ درصد بیشتر از پلیمر خالص پلی‌وینیل الکل) شده است اما با افزایش مقدار نانوکریستال سلولز به ۳ و ۵ درصد وزنی مقاومت کششی به تدریج کاهش یافت. برهم‌کنش احتمالی بین نانوکریستال سلولز و ماتریس پلی‌وینیل الکل منجر به انتقال تنش مؤثر بین زنجیره‌های پلیمر و شبکه به هم‌پیوسته نانوکریستال‌ها شده و استحکام بالای نانوکامپوزیت‌ها را در پی داشت. مدول یانگ کامپوزیت‌های حاصل نیز ارتقاء چشم‌گیری نسبت به ماتریس پلی‌وینیل الکل یافت [۲۳]. برخی از گزارش‌ها اثر تقویت‌کنندگی قوی نانوکریستال سلولز را به تشکیل ساختار شبکه‌ای سه‌بعدی در نتیجه پیوندهای هیدروژنی نسبت داده‌اند [۲۴، ۲۵]. تئوری پرکولیشن حداکثر بهبود در خواص کامپوزیت را در زمانی که پرکننده به میزان کافی برای تشکیل ساختاری به هم‌پیوسته وجود داشته و آن‌ها

### چسبندگی داخلی

در ارزیابی خواص مکانیکی فرآورده مرکب، بررسی چسبندگی داخلی مربوط به قدرت اتصال ذرات چوب و چسب در لایه میانی تخته است. این مقادیر برای انواع تیمارها در شکل ۳ آمده است. همان‌طور که شکل ۳ نشان می‌دهد مقدار نانوکریستال سلولز تأثیر فراوانی بر چسبندگی داخلی تخته فیبر نیمه سنگین داشت. در تخته فیبر نیمه سنگین، با افزایش مقدار نانوکریستال سلولز تا حد ۱ درصد، چسبندگی داخلی تخته‌ها افزایش ولی در سطوح بالاتر از این مقدار چسبندگی داخلی کاهش می‌یابد. طبق نتایج آماری، تخته‌های ساخته‌شده با ۱ درصد نانوکریستال سلولز بالاترین مقدار چسبندگی داخلی (۶۱۰ کیلو پاسکال) و تخته‌های ساخته‌شده بدون نانوکریستال سلولز (نمونه شاهد) پایین‌ترین مقدار چسبندگی داخلی (۵۴۰ کیلو پاسکال) را داشتند. بخش‌های کریستالین سلولز دارای خواص مکانیکی بالایی بوده و به همین خاطر از نانوکریستال‌های سلولز به عنوان تقویت‌کننده‌های کامپوزیتی استفاده‌های فراوانی می‌شود [۲۰]. توانایی تقویت‌کنندگی نانوکریستال‌های سلولز به خاطر سطح ویژه بالا و خواص مکانیکی خوب آن‌ها است. با کاهش اندازه ذرات از ماکرو به نانو، مدول

یافت اگر هر فیبر به‌طور متوسط با دو فیبر دیگر در تماس باشد.

به‌خوبی در کل ماتریس پخش شده‌اند را پیش‌بینی می‌کند. این بدان معنی است که مدول و مقاومت، افزایش خواهند



شکل ۳- اثر مقدار نانوکریستال سلولز بر چسبندگی داخلی تخته فیبر نیمه سنگین (نوار خطا بیانگر انحراف معیار است)

الاستیسیته را در پی دارد [۳۰]. نتایج به‌دست‌آمده از تحقیق Kwon و همکاران (۲۰۱۶) بهبود عملکرد اتصال لایه‌های چوبی<sup>۱</sup> اتصال یافته با رزین اوره فرمالدهید حاوی سلولز میکروفیبریل شده<sup>۲</sup> را نشان می‌دهد [۹]؛ اما کیفیت پراکنش نانوکریستال‌های سلولز در ماتریس‌های پلیمری تابعی از مقدار بارگذاری نانوکریستال سلولز است [۲۰]. پراکنش یکنواخت نانوکریستال‌های سلولز در رزین اوره فرمالدهید در سطح مشخصی از نانوکریستال سلولز (تا ۱ درصد) می‌تواند دلیل دیگری برای افزایش مقاومت‌ها باشد [۳۱] و این در حالی است که مقدار بارگذاری بالای نانوکریستال سلولز (۱/۵ و ۲ درصد) احتمالاً منجر به تجمع و تراکم<sup>۳</sup> فراوانی گردیده که این تراکم تأثیر منفی روی عملکرد نانوکریستال سلولز داشته و ویژگی‌های

افزودن تا ۱ درصد نانوسلولز به ماتریس اوره فرمالدهید منجر به بهبود مقاومت خمش و مدول الاستیسیته فرآورده حاصل می‌شود که این موضوع در ارتباط با سطح ویژه و انرژی سطحی بالای نانوسلولز است که نتیجه آن افزایش پیوندهای ایجاد شده است [۲۶]. به‌عبارت‌دیگر مدول و مقاومت خمشی و همچنین چسبندگی داخلی بالاتر تخته فیبر نیمه سنگین ساخته شده با چسب اوره فرمالدهید تقویت شده با نانوکریستال سلولز را می‌توان به افزایش واکنش شیمیایی بین گروه‌های متیلول چسب اوره فرمالدهید و گروه‌های هیدروکسیل نانوسلولز نسبت داد [۲۷]. از طرفی، مدول الاستیسیته یک ماده مرکب متأثر از مدول الاستیسیته اجزای تشکیل‌دهنده آن است [۲۸]، [۲۹]؛ بنابراین با توجه به این‌که نانوکریستال‌های سلولز دارای مدول الاستیسیته بالایی هستند طبعاً می‌توانند مدول الاستیسیته ماده مرکب را بهبود بخشند. تحقیقات Liu و همکاران (۲۰۱۴) نشان داد که افزودن نانوالیاف سلولزی به چسب فنل فرمالدهید افزایش قابل توجه مدول

<sup>1</sup> Wood lamellas

<sup>2</sup> Microfibrillated-cellulose (MFC)

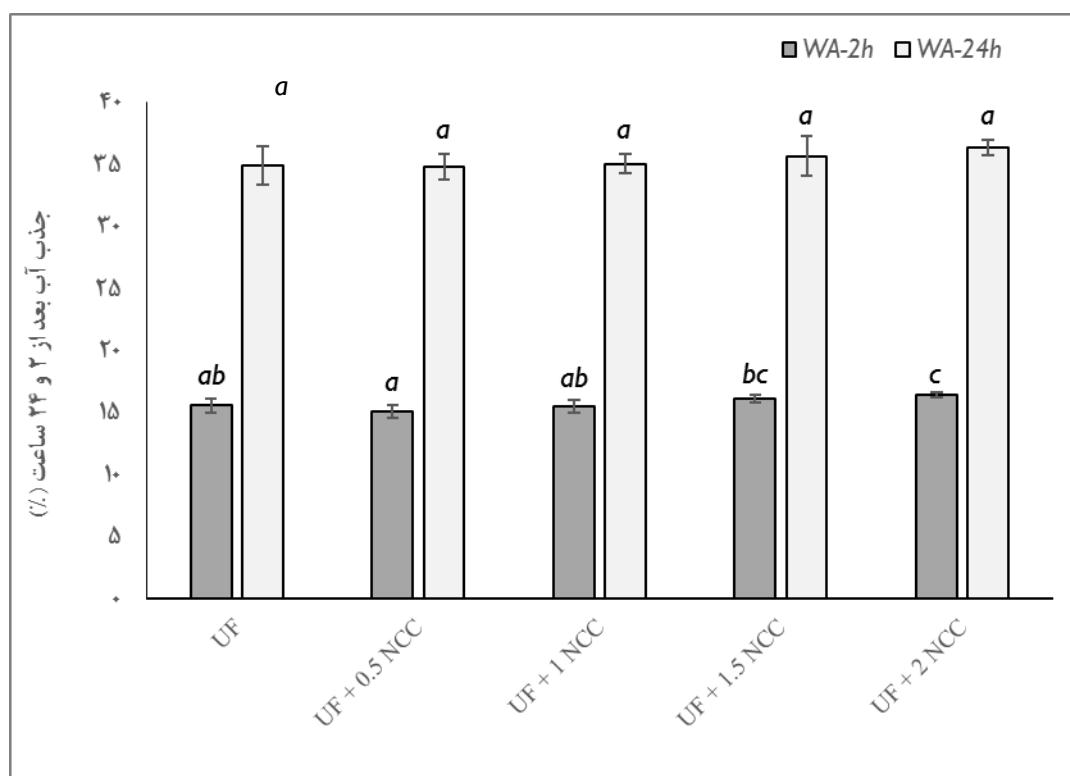
<sup>3</sup> Agglomeration

مکانیکی تخته فیبر نیمه سنگین را کاهش می‌دهد.

### ویژگی‌های فیزیکی جذب آب

جذب آب در چندسازه‌های لیگنوسلولزی از ویژگی‌های مهمی است که مصارف نهایی این قبیل چندسازه‌ها را تعیین می‌کند. آزمایش ۲ و ۲۴ ساعت غوطه‌وری در آب، مقدار جذب آب توسط چندسازه و تأثیر آن را بر ابعاد فراورده مشخص می‌کند. تجزیه واریانس داده‌ها، نشان داد که اثر مقدار نانوکریستال سلولز بر جذب

آب بعد از ۲ ساعت غوطه‌وری معنی‌دار است، کمترین مقدار جذب آب بعد از ۲ ساعت غوطه‌وری مربوط به تخته‌های حاوی ۰/۵ درصد نانوکریستال سلولز و بیشترین مقدار مربوط به تخته‌های ساخته‌شده با ۲ درصد نانوکریستال سلولز بود (شکل ۴). در جذب آب ۲۴ ساعت با توجه به نتایج تجزیه واریانس، بین تیمارهای مختلف اختلاف معنی‌داری وجود نداشت و در تخته فیبر نیمه سنگین با افزایش مقدار نانوکریستال سلولز، افزایش ناچیز جذب آب مشاهده شد.



شکل ۴- اثر مقدار نانوکریستال سلولز بر جذب آب ۲ و ۲۴ ساعت تخته فیبر نیمه سنگین (نوار خطا بیانگر انحراف معیار است)

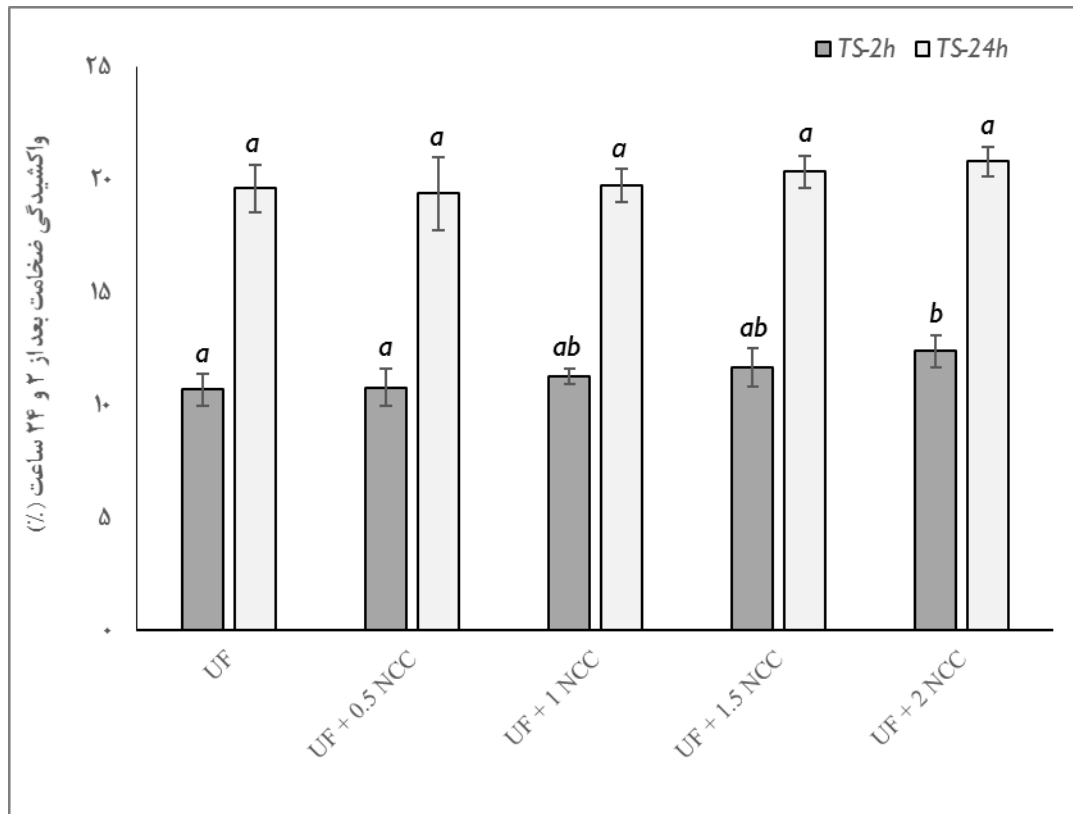
آب نشان داد که اثر مقدار نانوکریستال سلولز بر روی واکنشیدگی ضخامت تخته‌ها معنی‌دار بوده است. به طوری که کمترین مقدار واکنشیدگی ضخامت بعد از ۲ ساعت غوطه‌وری در تخته‌های حاوی صفر و ۰/۵ درصد نانوکریستال سلولز به دست آمد در حالی که بیشترین مقدار واکنشیدگی ضخامت بعد از ۲ ساعت غوطه‌وری مربوط به تخته‌های حاوی ۲ درصد نانوکریستال سلولز بود. بر اساس نتایج تجزیه واریانس مربوط به واکنشیدگی ضخامت بعد از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در آب بین تیمارهای مختلف،

### واکنشیدگی ضخامت

واکنشیدگی ضخامت یکی از خصوصیات فیزیکی حائز اهمیت چندسازه‌های چوبی است که میزان پایداری ابعاد چندسازه‌ها را در برابر آب مشخص می‌کند [۱۹]. این خاصیت در اصل مربوط به اتصال‌های موجود در تخته و پیوندهای تشکیل‌شده است که همواره با جذب آب تغییر می‌کنند. مقادیر مربوط به واکنشیدگی ضخامت نمونه‌ها بعد از ۲ و ۲۴ ساعت در شکل ۵ آمده است. تجزیه واریانس واکنشیدگی ضخامت بعد از ۲ ساعت غوطه‌وری در

اندکی را نشان داد.

اختلاف معنی‌داری مشاهده نشد و با افزایش مقدار نانوکریستال سلولز، مقدار واکسیدگی ضخامت افزایش



شکل ۵- اثر مقدار نانوکریستال سلولز بر جذب آب ۲ و ۲۴ ساعت تخته فیبر نیمه سنگین (نوار خطا بیانگر انحراف معیار است)

به علت آب‌دوستی الیاف، نانوکریستال سلولز و چسب اوره فرمالدهید مورد استفاده باشد. نتایج به‌دست‌آمده از تحقیقات Veigel و همکاران (۲۰۱۲) بر روی استفاده از نانوالیاف سلولز جهت تقویت چسب‌های اوره فرمالدهید نشان داد که هنگام افزودن ۱ درصد نانوالیاف سلولز به رزین اوره فرمالدهید، واکسیدگی ضخامت به‌طور جزئی کاهش یافته، درحالی‌که با افزودن ۳ درصد نانوالیاف سلولز به رزین اوره فرمالدهید واکسیدگی ضخامت افزایش فراوانی می‌یابد [۳۴]. در ۲ ساعت غوطه‌وری از آنجایی گروه‌های هیدروکسیل موجود در سطح نانو ذرات سلولز با مولکول‌های آب پیوندهای هیدروژنی اضافی برقرار می‌کنند، سبب جذب آب و واکسیدگی ضخامت بیشتر شده و در نتیجه تفاوت‌ها معنی‌دار می‌شود، اما در ۲۴ ساعت غوطه‌وری چون این گروه‌ها از قبل با آب پیوندهای هیدروژنی برقرار کرده‌اند، تأثیر آن‌ها چشم‌گیر نبوده،

شایان‌ذکر است که افزایش جذب آب و واکسیدگی ضخامت می‌تواند به گسستگی بین چسب و الیاف چوبی در نتیجه ترک‌های ریز مربوط باشد که امکان نفوذ آب را فراهم می‌کند. از طرف دیگر اضافه کردن نانوکریستال سلولز می‌تواند گروه‌های هیدروکسیل بیشتری را برای جذب آب و نهایتاً واکسیدگی ضخامت در دسترس قرار دهد [۳۲]. افزودن تقویت‌کننده‌های سلولزی به ماتریس پلیمری سبب افزایش جذب آب کامپوزیت‌ها می‌گردد. این موضوع به طبیعت قطبی و آب‌دوست الیاف سلولزی مربوط است. وجود گروه‌های هیدروکسیل آب‌دوست قابل‌دسترس زنجیره‌های سلولزی سبب تشکیل پیوندهای هیدروژنی جدیدی با مولکول‌های آب می‌گردد که این عمل باعث جذب آب و واکسیدگی ضخامت کامپوزیت‌ها می‌گردد [۳۳]. از طرفی چسب اوره فرمالدهید، چسب ضد آب نبوده و در مواجهه با رطوبت، آب جذب می‌کند، به‌طور کلی جذب آب نمونه‌های قرار گرفته در آب می‌تواند

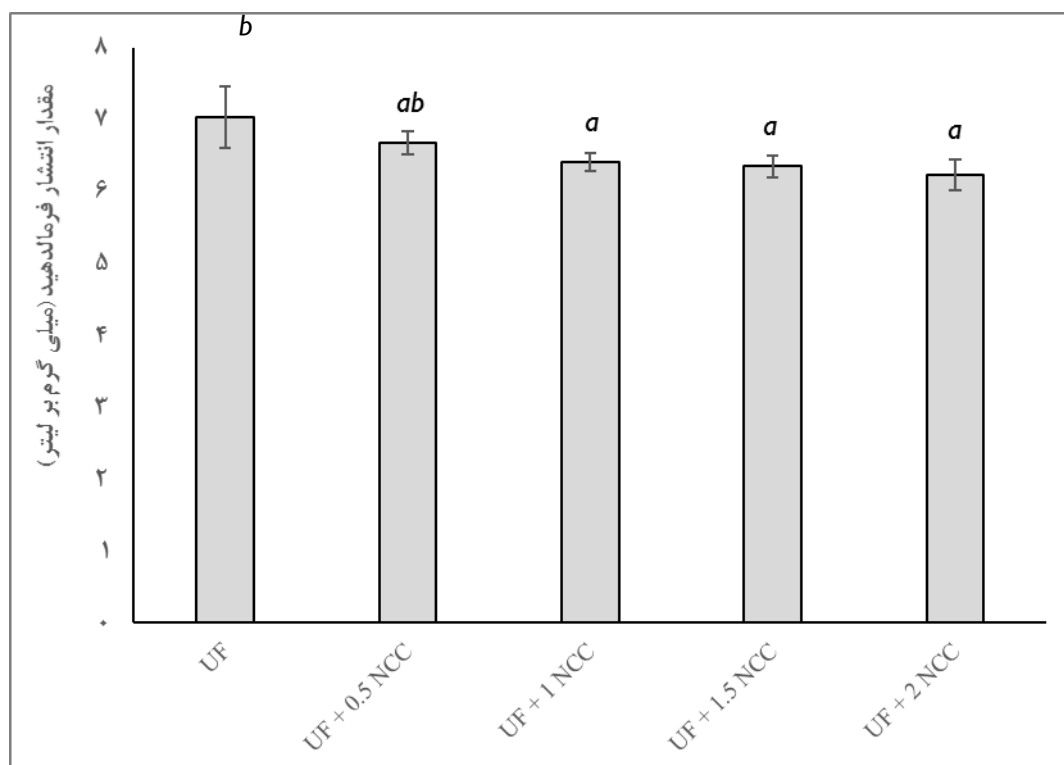


تخته‌های ساخته‌شده با صفر درصد نانوکریستال سلولز بالاترین مقدار انتشار فرمالدهید (۷/۰۳ میلی‌گرم در لیتر) و تخته‌های ساخته‌شده با ۲ درصد نانوکریستال سلولز پایین‌ترین مقدار انتشار فرمالدهید (۶/۲۳ میلی‌گرم در لیتر) را داشتند. به عبارت دیگر، با افزایش مقدار نانوکریستال سلولز در چسب اوره فرمالدهید از صفر درصد به ۲ درصد، انتشار فرمالدهید به میزان تقریباً ۱۱ درصد کاهش یافت.

بنابراین علی‌رغم افزایش جذب آب و واکنشیدگی ضخامت، تفاوت‌ها معنی‌دار نشد.

### انتشار فرمالدهید

همان‌طور که شکل ۶ نشان می‌دهد مقدار نانوکریستال سلولز تأثیر فراوانی بر انتشار فرمالدهید تخته فیبر نیمه سنگین داشت. به طوری که در تخته فیبر نیمه سنگین، با افزایش مقدار نانوکریستال سلولز، میزان انتشار گاز فرمالدهید تخته‌ها کاهش یافت. طبق نتایج آماری،



شکل ۶- اثر مقدار نانوکریستال سلولز بر مقدار انتشار فرمالدهید تخته فیبر نیمه سنگین (نوار خطا بیانگر انحراف معیار است)

دماهای بالا افزایش می‌یابد [۳۵، ۳۶]. کاهش انتشار فرمالدهید پانل‌های چوبی با نانومواد را می‌توان به قابلیت جذب نانوذرات استفاده‌شده، نسبت داد. نانوذرات می‌توانند فرمالدهید آزاد موجود در چسب را جذب نموده و به دلیل خواص ممانعتی‌شان به‌عنوان حفاظتی در برابر انتشار فرمالدهید عمل کنند [۲۷، ۳۷]؛ بنابراین، از آنجایی که نانوسلولز دارای سطوح غنی از گروه‌های هیدروکسیلی بوده و بسیار واکنش‌پذیر است می‌تواند با گروه‌های فعال رزین اوره فرمالدهید واکنش داده و فرمالدهید آزاد را جذب نماید.

انتشار فرمالدهید در محل سرویس به خاطر حضور فرمالدهید باقیمانده در کامپوزیت‌های اتصال یافته با رزین اوره فرمالدهید است که به‌صورت گاز در ساختار آن‌ها محبوس شده و همچنین به خاطر هیدرولیز پیوندهای ضعیف در اثر جذب آب تخته است. هیدرولیز پیوند ضعیف فرمالدهید از گروه‌های N- متیلول، استال‌ها و همی‌استال‌ها و هیدرولیز پل‌های متیلن اتر در موارد شدیدتر (دما و رطوبت بالا) نیز مقدار فرمالدهید قابل انتشار را افزایش می‌دهد. در مواجهه با رطوبت، رزین اوره فرمالدهید کمی هیدرولیز شده و هیدرولیز تحت

## نتیجه‌گیری

به تدریج کاهش یافت. میزان انتشار فرمالدهید تخته فیبر نیمه سنگین نیز با افزایش مقدار نانوکریستال سلولز، به طور معنی‌داری کاهش یافت. خواص فیزیکی تخته‌ها نیز با افزایش مقدار نانوکریستال سلولز ابتدا به طور جزئی کاهش و سپس افزایش ناچیزی را نشان داد. از دیگر مزایای استفاده از نانوسلولز به عنوان تقویت‌کننده/ پرکننده رزین اوره فرمالدهید می‌توان به بهبود زیست‌تخریب‌پذیری این پلیمر و برداشتن گامی به سوی شیمی سبز اشاره نمود.

در این تحقیق، تأثیر نانوکریستال سلولز در سطوح مختلف (صفر تا ۲ درصد وزنی) روی ویژگی‌های فیزیکی- مکانیکی و انتشار فرمالدهید تخته فیبر نیمه سنگین مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این مطالعه نشان داد که با افزایش مقدار نانوکریستال سلولز تا حد ۱ درصد خواص مکانیکی تخته‌ها به طور معنی‌داری افزایش یافته اما با افزایش بیشتر مقدار نانوکریستال سلولز، این مقاومت‌ها

## منابع

- [1] Carvalho, A.G., Mori, F.A., Mendes, R.F., Zanuncio, A.J.V., Silva, M.G., Mendes, L.M., Selvati, C.L. and Mori, O., 2014. Use of tannin adhesive from *Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville in the production of OSB panels. *European Journal of Wood and Wood Products*, 72: 425-432.
- [2] Jang, Y., Huang, J. and Li, K., 2011. A new formaldehyde-free wood adhesive from renewable materials. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 31: 754-759.
- [3] Zhao, Z. and Umemura, K., 2014. Investigation of a new natural particleboard adhesive composed of tannin and sucrose. *Journal of Wood Science*, 60 (4): 269-277.
- [4] Kord, B., Sheikholeslami, A., Najafi, A., 2016. A Study on Creep Behavior of a Wood Flour-Polypropylene-Nanoclay Hybrid Composite. *Iranian journal of wood and paper industries*, 7(1): 1-12. (In Persian).
- [5] Baharog'lu, M., Nemli, G., Sarı, B., Bardak, S. and Ayrılmaz, N., 2012. The influence of moisture content of raw material on the physical and mechanical properties, surface roughness, wettability, and formaldehyde emission of particleboard composite. *Composites: Part B*, 43: 2448-2451.
- [6] Moubarik, A., Mansouri, H.R., Pizzi, A., Allal, A., Charrier, F., Badia, M.A. and Charrier, B., 2013. Evaluation of mechanical and physical properties of industrial particleboard bonded with a corn flour-urea formaldehyde adhesive. *Composites: Part B*, 44: 48-51.
- [7] Costa, N.A., Pereira, J., Ferra, J., Cruz, P., Martins, J., Magalhaes, F.D., Mendes, A. and Carvalho, L.H., 2013. Scavengers for achieving zero formaldehyde emission of wood-based panels. *Wood Science and Technology*, 47:1261-1272.
- [8] Zhang, W., Ma, Y., Wang, C., Li, S., Zhang, M. and Chu, F., 2013. Preparation and properties of lignin-phenol-formaldehyde resins based on different biorefinery residues of agricultural biomass. *Industrial Crops and Products*, 43: 326-333.
- [9] Rouhani, M., kord, B., 2017. Fire performance, mechanical strength and dimensional stability of wood flour-polyethylene composites under the influence of different fire retardants. *Iranian journal of wood and paper industries*, 8(1): 145-158. (In Persian).
- [10] Veigel, S., Muller, U., Keckes, J., Obersriebnig, M. and Gindl-Altmatter, W., 2011. Cellulose nanofibrils as filler for adhesives: effect on specific fracture energy of solid wood-adhesive bonds. *Cellulose*, 18:1227-1237.
- [11] Kaboorani, A., Riedl, B., Blanchet, P., Fellin, M., Hosseinaei, O. and Wang, S., 2012. Nanocrystalline cellulose (NCC): A renewable nano-material for polyvinyl acetate (PVA) adhesive. *European Polymer Journal*, 48: 1829-1837.

- [12] Lei, H., Du, G., Pizzi, A. and Celzard, A., 2008. Influence of nanoclay on urea-formaldehyde resins for wood adhesives and its model. *Journal of Applied Polymer Science*, 109(4):2442–2451.
- [13] 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.
- [14] Kaboorani, A. and Riedl B., 2012. Nano-aluminum oxide as a reinforcing material for thermoplastic adhesives. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18:1076–1081.
- [15] Chen, Y., Liu, C., Chang, P.R., Anderson, D.P. and Huneault, M.A., 2009. Pea starch-based composite films with pea hull fibers and pea hull fiber-derived nanowhiskers. *Polymer Engineering and Science*, 49: 369–378.
- [16] Lin, N. and Dufresne, A., 2013. Physical and/or chemical compatibilization of extruded cellulose nanocrystal reinforced polystyrene nanocomposites. *Macromolecules*, 46 (14): 5570–5583.
- [17] Espinosa, S.C., Kuhnt, T., Foster, E.J. and Weder, C., 2013. Isolation of thermally stable cellulose nanocrystals by phosphoric acid hydrolysis. *Biomacromolecules*, 14 (4): 1223–1230.
- [18] Gao, Q., Li, J., Shi, S.Q., Liang, K. and Zhang, X., 2012. Soybean meal-based adhesive reinforced with cellulose nano-whiskers. *BioResources*, 7(4): 5622-5633.
- [19] Tasooji, M., Tabarsa, T. and Mohammadi, A., 2010. Manufacturing of wheat straw particleboards based on the mixture of MF and UF resins. *Iranian Journal of Wood and Paper Science Research*, 25(2): 291-301. (In Persian).
- [20] Kaboorani, A., Nicolas Auclair, N., Riedl, B. and Landry, V., 2016. Physical and morphological properties of UV-cured cellulose nanocrystal (CNC) based nanocomposite coatings for wood furniture. *Progress in Organic Coatings*, 93: 17-22.
- [21] Peng, Y., Gardner, D.J. and Han, Y., 2012. Drying cellulose nanofibrils: in search of a suitable method. *Cellulose*, 19(1): 91-102.
- [22] Virozub, A., Haimovich, N. and Brandon, S., 2009. Three dimensional simulations of liquid bridges between two cylinders: Forces, Energies and Torques. *Langmuir*, 25:12836-12842.
- [23] Lee, S-Y., Mohan, D.J., Kang, I., Doh, G., Lee, Soo. and Ok Han, S., 2009. Nanocellulose reinforced PVA composite films: effects of acid treatment and filler loading. *Fibers Polymer*, 10(1):77–82.
- [24] Hajji, P., Cavaille, J.Y., Favier, V., Gauthier, C. and Vigier, G., 1996. Tensile behavior of nanocomposites from latex and cellulose whiskers. *Polymer Composites*, 17(4):612–619.
- [25] Sakurada, I, Nukushina, Y. and Ito, T., 1962. Experimental determination of elastic modulus of crystalline regions in oriented polymers. *Journal of Polymer Science*, 57(165):651–660.
- [26] Pirayesh. H., Azadfallah, M., Doosthoseini, K., Blasi, P. and Yousefi, H., 2015. The effect of different drying methods on cellulosic nanofibers and resulting composites. *Iranian Journal of Wood and Paper Industries*, 6(2): 285-298.
- [27] Ayrilmis, N., Kwon, J-H., Lee, S-H., Han, T-H. and Park, C-W., 2016. Microfibrillated-cellulose-modified ureaformaldehyde adhesives with different F/U molar ratios for wood-based composites. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 30(18): 2032-2043.
- [28] Tajvidi, M., Motie, N., Rassam, G., Falk, R.H. and Felton, C., 2010. Mechanical performance of hemp fiber polypropylene composites at different operating temperatures. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 29(5):664–674.

- [29] Nourbakhsh, A. and Ashori, A., 2010. Wood plastic composites from agro-waste materials: Analysis of mechanical properties. *Bioresource Technology*, 101: 2525–2528.
- [30] Liu, H. and Laborie, M.P., 2010. In situ cure of cellulose whiskers reinforced thermosetting phenolic resins: impact on resin morphology, cure and performance. Geneva: Palais de Nations; Oct 11–15. (SWST/UNECE-TC Convention).
- [31] Wang, W-J., Wang, W-W. and Shao, Z-Q., 2014. Surface modification of cellulose nanowhiskers for application in thermosetting epoxy polymers. *Cellulose*, 21: 2529-2538.
- [32] Atta-Obeng, E., Via, B. K. and Fasina, O., 2012. Effect of microcrystalline cellulose, species, and particle size on mechanical and physical properties of particleboard. *Wood and Fiber Science*, 44(2): 1-9.
- [33] Ashori, A. and Nourbakhsh, A., 2010. Reinforced polypropylene composites: effects of chemical compositions and particle size. *Bioresource Technology*, 101: 2515–2519.
- [34] Veigel, S., Rathke, J., Weigl, M. and Gindl-Altmutter, W., 2012. Particleboard and oriented strand board prepared with nanocellulose-reinforced adhesive. *Journal of Nanomaterials*, Vol. 2012, Article ID158503, 8 pages.
- [35] Dunky M., 1998. Urea-formaldehyde (UF) adhesive resins for wood. *International Journal of Adhesion and Adhesives* , 18: 95–107.
- [36] Aydin, I., Colakoglu, G., Colak, S. and Demirkir, C., 2006. Effects of moisture content on formaldehyde emission and mechanical properties of plywood. *Building and Environment*, 41:1311–1316.
- [37] Liu, Y. and Zhu, X., 2014. Measurement of formaldehyde and VOCs emissions from wood-based panels with nanomaterial-added melamine-impregnated paper. *Construction and Building Materials*, 66: 132-137.

## Investigation of physical and mechanical properties and formaldehyde emission of medium density fiberboard manufactured from urea formaldehyde resin reinforced with nanocrystalline cellulose

### Abstract

The purpose of this study was to evaluate the physico-mechanical properties and formaldehyde emission of medium density fiberboard (MDF) made from modified urea formaldehyde resin. In this study, nanocrystalline cellulose (NCC) (0, 0.5, 1, 1.5 and 2 percent) based on the dry weight of resin was applied to modify urea formaldehyde resin. The results of mechanical properties indicated that MOR and IB of the MDF panels significantly increased as the NCC incorporated into the UF adhesive up to 1% wt. However, further increment in the NCC content (1.5 and 2 wt%) decreased the MOR and IB of the panels. Water absorption and thickness swelling after 2 h were significantly increased when the NCC content increased from 1% to 2%, but no significant differences were observed between the panels after 24 h. Moreover, the formaldehyde emission significantly decreased with increasing the amount of nanocrystalline cellulose.

**Keywords:** physical-mechanical properties, medium density fiberboard, urea formaldehyde resin, nanocrystalline cellulose.

H. Khanjanzadeh<sup>1</sup>  
R. Behrooz<sup>2\*</sup>  
N. Bahramifar<sup>3</sup>  
W. Gindl-Altmutter<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Ph.D. student, Department of wood and paper science and technology, Natural resources faculty, Tarbiat Modares university, Noor, Iran

<sup>2</sup> Associate Prof., Department of wood and paper science and technology, Natural resources faculty, Tarbiat Modares university, Noor, Iran

<sup>3</sup> Assistant Prof., Department of environmental science, Natural resources faculty, Tarbiat Modares university, Noor, Iran

<sup>4</sup> Professor, Department of material sciences and process engineering, University of natural resources and life sciences vienna (BOKU), Konrad-Lorenz-Straße 24, 3430 Tulln, Austria

Corresponding author:  
[rabi.behrooz@modares.ac.ir](mailto:rabi.behrooz@modares.ac.ir)

Received: 2016/07/23  
Accepted: 2016/11/21