

ساخت رزین فنل-اوره-فرمالدهید (PUF) و بررسی ویژگی‌های مقاومتی آن در تخته خرده‌چوب

چکیده

در این تحقیق به منظور کاهش هزینه‌ها طی تولید رزین فنل فرمالدهید (PF) مقداری از فنل با اوره جایگزین شده و یک رزین جدید به نام فنل-اوره-فرمالدهید (PUF) ساخته شد. فرمول‌بندی‌های مختلفی از رزین PUF با نسبت مولی و روش-های مختلف ساخته شدند. برای مطالعه بهتر ساختار رزین‌ها و رفتار انعقاد آن‌ها به ترتیب از طیف سنجی مادون قرمز (FT-IR) و گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC) استفاده شد که تیمار PUF_{B3} ساخته شده از فنل، اوره و فرمالدهید با نسبت مولی ۱ : ۰/۵ : ۱/۷ با دارا بودن ساختار متیلنی مشابه رزین PF بهترین نتایج را در طیف سنجی مادون قرمز و گرماسنجی پویشی تفاضلی دارا بود. سپس رزین‌های تولید شده برای ساخت تخته خرده‌چوب استفاده شده و ویژگی‌های مکانیکی آن‌ها تعیین و با تخته خرده‌چوب‌های ساخته شده از رزین PF (به عنوان تیمار شاهد) مقایسه شدند. نتایج نشان دادند که افزودن اوره موجب افزایش چسبندگی داخلی خشک، مقاومت خمشی و کاهش چسبندگی داخلی پس از ۲ ساعت غوطه‌وری در آب جوش تخته‌ها می‌شود. ویژگی‌های مکانیکی تخته خرده‌چوب‌های ساخته شده با رزین PUF_{B3} از فنل، اوره و فرمالدهید با نسبت مولی ۱ : ۰/۵ : ۱/۷ با تیمار شاهد (رزین PF) قابل مقایسه بود و به عنوان تیمار بهینه برای شرایط بیرونی و تحت بار انتخاب شد. همچنین تخته خرده‌چوب‌های ساخته شده با رزین PUF_{D1} از فنل، اوره و فرمالدهید با نسبت مولی ۱ : ۰/۵ : ۲/۵ حد استاندارد برای شرایط بیرونی بدون بار را دارا بودند.

واژگان کلیدی: چسبندگی داخلی، طیف سنجی مادون قرمز FT-IR، غوطه‌وری در آب جوش، فنل-اوره-فرمالدهید (PUF)، فنل فرمالدهید (PF)..

زهراهراتی مقدم^۱
حمیدرضا منصور^{۲*}
سعید کاظمی نجفی^۳

^۱ دانش‌آموخته کارشناس ارشد فرآورده‌های چندسازه چوب، دانشکده منابع طبیعی دانشگاه تربیت مدرس، نور، ایران

^۲ دانشیار گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی دانشگاه زابل، زابل، ایران

^۳ استاد گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی دانشگاه تربیت مدرس، نور، ایران

مسئول مکاتبات:

hamidreza.mansouri@gmail.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۰۳/۰۱

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۵/۳۱

مقدمه

مورد استفاده برای ساخت صفحات فشرده چوبی در کاربردهای بیرونی هستند [۱، ۲]. رزین فنل فرمالدهید دارای طیف گسترده‌ای از کاربردهای تجاری در محصولات صنعتی مانند ریخته‌گری، پوشش‌ها، بازدارنده‌های شعله و چسب چوب‌ها است [۳]. رزین‌های PF در دماهای بالا پایداری خوبی دارند و به مقاومت در برابر آب و مواد شیمیایی معروف هستند. همچنین رزین‌های PF در برابر

رزین‌ها و چسب‌های مصنوعی عامل اساسی رشد و توسعه فرآیندهای خشک تولید صفحات فشرده چوبی هستند. رزین‌های فنل فرمالدهید (PF) و اخیراً رزین‌های فنل-اوره-فرمالدهید (PUF) از متداول‌ترین رزین‌های

^۱ Phenol Formaldehyde

^۲ Phenol-Urea-Formaldehyde

پیوندهای متیلنی بین حلقه‌های فنلی و اوره، در این رزین‌ها را تایید می‌کند [۱۰].

محققین مختلفی در خارج کشور سعی کردند با انتخاب نسبت مولی مناسب و شرایط پخت، چسب های PUF با ویژگی های قابل مقایسه با رزین PF تولید نمایند که هر یک از آنها نسبت مولی و شرایط پخت متفاوتی را پیشنهاد کردند. اما تا کنون هیچ گزارشی در رابطه با ساخت تخته خرده چوب توسط محققان در خارج از کشور از این رزین‌ها مشاهده نشده است. درباره ساخت رزین PUF و ساخت تخته خرده‌چوب در ایران نیز گزارشی مشاهده نگردیده است، بنابراین در این مطالعه سعی می‌شود با توجه به نتایج تحقیقاتی که تا کنون گزارش شده است و با استفاده از شرایط موجود در کشور با انتخاب پارامترهای مناسب مانند نسبت مولی و روش سنتز با هدف مصرف کمتر فنل و مصرف بیشتر اوره رزین PUF با هزینه کمتر و ویژگی‌های مناسب قابل مقایسه با رزین PF، متناسب با شرایط موجود در کشور تولید نمود.

مواد و روش‌ها

تمامی مواد شیمیایی مورد استفاده در این تحقیق با مارک مرک آلمان از انبار مواد شیمیایی دانشگاه زابل تهیه گردید. خرده چوب مورد استفاده برای ساخت تخته خرده چوب نیز از کارخانه صفحات فشرده شمال واقع در شهر گنبد کاووس تهیه و بعد از بسته بندی در کیسه‌های پلاستیکی، جهت حفظ درصد رطوبت به آزمایشگاه منتقل شد. رزین فنل-اوره-فرمالدهید در سه روش مختلف با ۹ نسبت مولی متفاوت ساخته شد. نسبت‌های مولی استفاده شده در جدول ۱ آمده است.

حلال‌ها و روغن‌ها نیز بسیار مقاوم است و وقتی در معرض حلال قرار می‌گیرند تنش به آن‌ها وارد نمی‌شود [۴]. رزین‌های PF معیبهی نیز دارند. این رزین‌ها برای انعقاد و ایجاد یک پیوند محکم و اتصال خوب به گرما و فشار بالا نیاز دارند، به همین دلیل ماشین‌آلات مناسبی برای تولید گرما و فشار بالا لازم است. این رزین تیره‌رنگ است و در درزهای بیرونی تخته لایه دیده می‌شود و باعث رنگ تیره پانل‌های چوبی پس از پرس می‌شود. عیب دیگر این رزین هزینه بالای آن می‌باشد که نشان می‌دهد چرا برای ساخت همه تخته‌ها بخصوص برخی تخته لایه‌ها استفاده نمی‌شود [۵]. تلاش‌های بسیاری برای تسریع روند ساخت و کاهش هزینه رزین‌های PF شده است. یک روش شناخته شده کاهش هزینه رزین PF، افزودن اوره در طی روند ساخت رزین فنل فرمالدهید یا پس از آن برای تولید رزین فنل-اوره-فرمالدهید است. این رزین علاوه بر هزینه تولید کمتر، فشار و گرما و زمان کمتری نسبت به چسب PF در زمان پرس نیاز دارد [۶، ۷، ۸]. هدف از این تحقیق افزودن اوره به رزین PF و ساخت رزین PUF جهت کاهش هزینه‌های ساخت این رزین می‌باشد. رزین PUF ساخته شده باید ویژگی‌های مقاومتی رزین PF را با هزینه کمتر از این رزین دارا باشند. در همین راستا Riedl و He (۲۰۰۳)، رزین PUF را به روش‌های مختلف ساختند و روند انعقاد و خواص شبکه‌ای این رزین را مورد بررسی قرار دادند که نشان داد به طور کلی انرژی فعال سازی رزین‌های PUF بالاتر از رزین PF در طی فرآیند پخت است اما روند پخت رزین‌های PUF سریعتر از رزین PF است [۹]. Du و همکاران (۲۰۰۸) رزین PUF را ساخته و ساختار و عملکرد اتصال این رزین را مورد بررسی قرار دادند و به این نتیجه رسیدند که طیف سنجی جرمی بر روی تعدادی از رزین‌های PUF، وجود کندانس شدن

جدول ۱- نسبت‌های مولی استفاده شده برای ساخت رزین PUF

تیمار (رزین)	فنل (mol)	اوره (mol)	فرمالین (محلول ۳۷٪) (mol)	پارافرمالدهید (mol)
PUF _{A1}	۰/۷۵	۱/۱	۲/۵	-
PUF _{A2}	۱	۱	۳/۳	-
PUF _{A3}	۰/۷۵	۰/۷۵	۲/۵	-
PUF _{B1}	۱	۰/۴۸	۲/۱	-
PUF _{B2}	۱	۰/۲۴	۱/۷	-
PUF _{B3}	۱	۰/۵	۱/۷	-
PUF _{D1}	۱	۰/۵	۲/۵	-
PUF _{D2}	۱	۱	۲/۵	-
PUF _{D3}	۱	۲	۲/۵	-
PF	۱	-	-	۱/۸۳

ساخت رزین‌ها

ساخت رزین‌های PUF_{A1} تا PUF_{A3} (روش ساخت

۱): در مرحله اول ۱/۲ مول فرمالدهید در داخل یک بالن مجهز به همزن ریخته شد. پس از هم زدن، ۰/۷۵ مول اوره به تدریج اضافه شد واکنش تا ۹۰ درجه سانتی‌گراد گرم شده و برای مدت ۳۰ دقیقه در این دما نگهداشته شد، محصول نهایی واکنش متیلول اوره نام گرفت. در مرحله دوم فنل با مقدار (PUF_{A3}=۰/۷۵ mol) و ۱ mol هیدروکسید سدیم ۴۰٪ و فرمالین با مقدار (۱/۱ mol) و PUF_{A2}=۰/۷۵ mol (PUF_{A1}=۰/۲۶ mol) مول محلول در یک بالن سه دهانه ریخته شدند. پس از آن متیلول اوره محصول مرحله اول به مخلوط واکنش اضافه شد. سپس فرمالین با مقدار (PUF_{A3}=۰/۱۷۵ mol) و ۰/۳۲۳ mol و PUF_{A2}=۰/۲۵۹ mol (PUF_{A1}=۰/۲۵۹ mol) و اوره با مقدار (PUF_{A2}=۰/۲۵ mol) و (PUF_{A1}=۰/۳۲ mol) اضافه شد و درجه حرارت در ۸۵ درجه سانتی‌گراد نگهداشته شد تا ویسکوزیته نهایی (اندازه‌گیری شده در ۲۵ درجه سانتی-گراد) رزین بین ۵۰۰ تا ۶۵۰ سانتی‌پواز برسد.

ساخت رزین‌های PUF_{B1} تا PUF_{B3} (روش ساخت

۲): فنل با مقدار (PUF_{B1}, PUF_{B2}, PUF_{B3}=۱ mol) و ۰/۳۵ مول سود (NaOH) و فرمالین با مقدار (۱/۲ mol) و PUF_{B3}=۱/۲ mol و PUF_{B2}=۱/۲ mol (PUF_{B1}=۱/۴ mol) در یک بالن سه دهانه ریخته و مخلوط شدند. پس از هم زدن به مدت ۱۰ دقیقه در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد، اوره با

مقدار (PUF_{B3}=۰/۵ mol) و PUF_{B2}=۰/۲۴ mol و PUF_{B1}=۰/۴۸ mol و ۰/۷۵ مول فرمالین با مقدار (PUF_{B1}=۰/۷۵ mol) به مواد اضافه شد و درجه حرارت در ۸۵ درجه سانتی‌گراد نگهداشته شد تا ویسکوزیته نهایی (اندازه‌گیری شده در ۲۵ درجه سانتی‌گراد) رزین بین ۵۰۰ تا ۶۵۰ سانتی‌پواز برسد.

ساخت رزین‌های PUF_{D1} تا PUF_{D3} (روش ساخت

۳): در مرحله اول ۱ مول فنل در بالن سه دهانه ریخته شد. سپس با هدف تنظیم pH=۱۲ سود (NaOH) به فنل اضافه شد. مخلوط واکنش هم‌زده شده و تا ۵ درجه سانتی‌گراد سرد می‌شود. پس از آن ۲/۵ مول فرمالین به مواد اضافه شد. در مرحله دوم اوره با مقدار (PUF_{D3}=۲ mol) و PUF_{D2}=۱ mol (PUF_{D1}=۰/۵ mol) در آب مقطر حل شده و به بالن اضافه شد. پس از آن تری متیلول فنل (TMEP) ساخته شده در مرحله اول به مواد اضافه شد و درجه حرارت در ۸۵ درجه سانتی‌گراد نگهداشته شد تا ویسکوزیته نهایی (اندازه‌گیری شده در ۲۵ درجه سانتی-گراد) رزین بین ۵۰۰ تا ۶۵۰ سانتی‌پواز برسد.

روش انجام آزمون FTIR: برای بررسی تغییر

ساختار رزین‌ها از تکنیک طیف سنجی مادون قرمز مطابق با استاندارد ASTM 1252-2013 استفاده شد. بدین منظور ابتدا حدود ۵ تا ۱۵ میلی گرم نمونه از رزین PUF با حدود ۴۰۰ میلی گرم برمیدپتاسیم (KBr) خالص و

استفاده از یک پرس آزمایشگاهی با فشار ۶۰ bar و دمای ۲۰۰ °C به مدت ۵ min اقدام به فشردن کیک خرده‌چوب و ساخت تخته‌های آزمایشگاهی با ابعاد $30 \times 30 \times 1 \text{ cm}^3$ گردید. در این تحقیق از هر رزین ۳ تکرار مجموعاً ۳۰ رزین ساخته شد و از هر رزین ۳ تخته جمعاً ۶۰ تخته ساخته شد.

تخته‌ها پس از کناره‌بری، برابر استاندارد EN326-1 [۱۱] به نمونه‌های آزمون‌ی به ابعاد $50 \times 50 \text{ mm}^2$ برای چسبندگی داخلی و $300 \times 50 \text{ mm}^2$ برای مقاومت خمشی به تعداد ۵ تکرار برای اندازه‌گیری هر کدام از این ویژگی‌ها برش داده شدند. اندازه‌گیری ویژگی‌های مکانیکی شامل چسبندگی داخلی (IB) در حالت خشک طبق استاندارد EN319 [۱۲]، چسبندگی داخلی (IB) پس از غوطه‌وری در آب جوش طبق استاندارد ASTM D1087 [۱۳] و مقاومت خمشی (MOR) طبق استاندارد EN310 [۱۴] توسط دستگاه Houns field M25Ks انجام شد.

تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها: به منظور تجزیه و تحلیل داده‌ها و مقایسه میانگین‌ها از تجزیه واریانس یک-طرفه و به منظور گروه‌بندی میانگین‌ها از آزمون دانکن استفاده شد. کلیه تجزیه و تحلیل‌ها با استفاده از نرم افزار SPSS 22 انجام شد.

نتایج و بحث

خواص فیزیکی رزین‌ها

جدول ۲- ویژگی‌های فیزیکی رزین‌های PUF ساخته شده

ویسکوزیته (Cp)	دانسیته (g/cm^3)	درصد مواد جامد (%)	Ph	نسبت مولی P : U : F	تیمار (رزین)
۵۵۰	۱/۲۷	۵۵/۷۲	۱۰/۵	۰/۷۵ : ۱/۱ : ۲/۵	PUFA1
۵۶۰	۱/۲۹	۵۴/۹۳	۱۰/۱	۱ : ۱ : ۳	PUFA2
۵۴۰	۱/۲۶	۵۱/۵۱	۱۰/۵	۰/۷۵ : ۰/۷۵ : ۲/۵	PUFA3
۵۴۰	۱/۲۶	۵۱/۲۸	۱۱/۳	۱ : ۰/۴۸ : ۲/۱	PUFB1
۵۲۰	۱/۲۵	۵۲/۸	۱۱/۵	۱ : ۰/۲۴ : ۱/۷	PUFB2
۵۳۰	۱/۲۵	۵۴/۷۵	۱۱/۲	۱ : ۰/۵ : ۱/۷	PUFB3
۵۴۰	۱/۲۶	۴۷/۰۷	۱۲/۱	۱ : ۰/۵ : ۲/۵	PUFD1
۵۶۰	۱/۲۸	۵۰/۲۲	۱۲/۴	۱ : ۱ : ۲/۵	PUFD2
۶۰۰	۱/۲۹	۴۸/۰۷	۱۲/۲	۱ : ۲ : ۲/۵	PUFD3
۵۰۰	۱/۱۹	۶۰/۸۵	۱۲/۸	۱ : ۱/۸۳	PF

خشک مخلوط شد، بصورت پودر نرم و یکنواخت آماده و با فشار بصورت یک قرص نازک و شفاف در آورده شد. این قرص در دستگاه TENSOR 27 با مارک تجاری BRUKER قرار داده شد و طیف مربوط ثبت گردید.

روش انجام آزمون DSC: برای اندازه‌گیری دمای انعقاد، تغییرات آنتالپی و گرمای ویژه رزین‌ها از تکنیک گرماسنجی پویشی تفاضلی استفاده شد. حرارت‌دهی با سرعت $5 \text{ c}^\circ/\text{min}$ در بازه دمایی ۳۰-۲۵۰ درجه سانتی-گراد انجام شد. گرماسنجی بوسیله دستگاه DSC 200 F3 با مارک تجاری NETZSCH انجام شد.

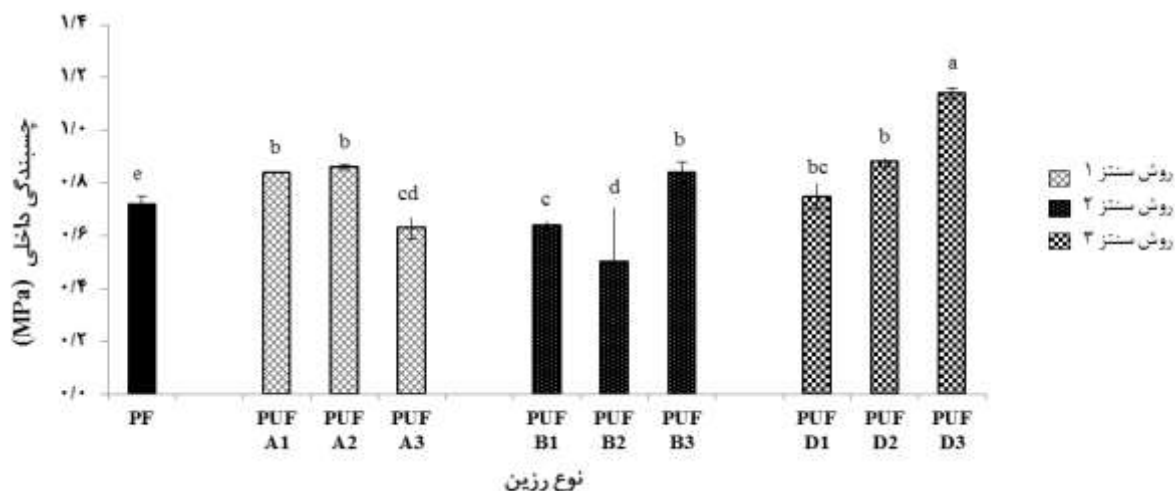
اسیدپته، دانسیته و ویسکوزیته رزین‌ها: اسیدپته رزین‌های ساخته شده با استفاده از دستگاه pH متر WTW مدل ph3310 اندازه گرفته شد. دانسیته رزین‌ها مطابق استاندارد ASTM D1875-03(2013) بوسیله هیدرومتر اندازه‌گیری شد. ویسکوزیته رزین‌ها مطابق استاندارد ASTM D1200-10(2014) بوسیله فوردکاپ آزمایشگاهی انجام شد. مقدار ۱۰۰ سی سی رزین داخل کاپ ریخته و بوسیله کورنومتر زمان ریزش اندازه‌گیری شد.

ساخت تخته خرده‌چوب: پس از ساخته رزین‌ها و چسب‌زنی خرده‌چوب‌ها و تشکیل کیک خرده‌چوب، با

و روش ساخت رزین‌ها بر نتایج حاصل از اندازه‌گیری مقاومت چسبندگی داخلی در سطح اعتماد ۰/۹۹ درصد معنی دار بوده است.

چسبندگی داخلی در حالت خشک

چسبندگی داخلی تخته خرده چوب‌های ساخته شده از رزین‌ها در شکل ۱ نشان داده شده است. تجزیه و تحلیل جدول تجزیه واریانس نشان داد که اثر نسبت مولی



شکل ۱- اثر نسبت مولی و روش ساخت رزین‌ها بر مقاومت چسبندگی داخلی (در حالت خشک)

چسبندگی داخلی پس از ۲ ساعت غوطه‌وری در

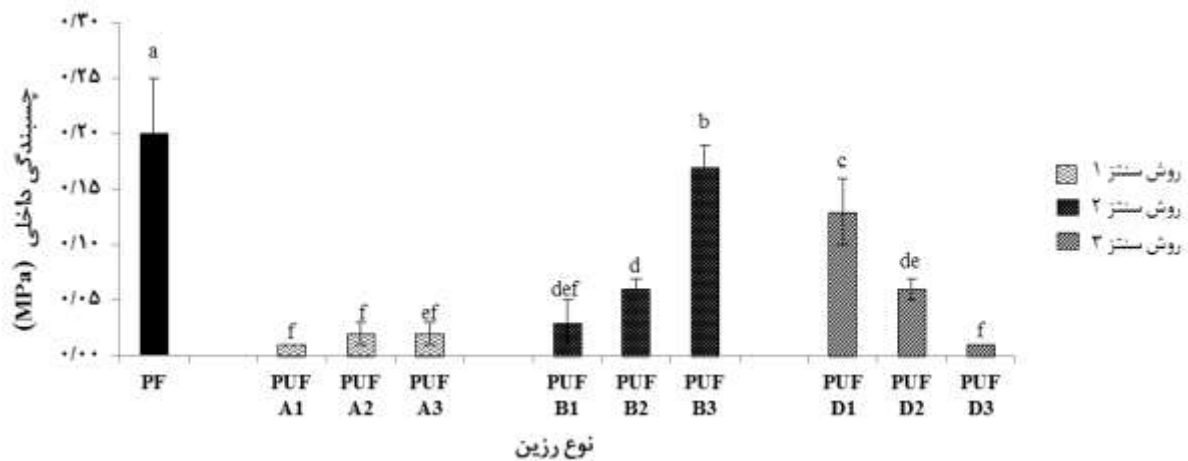
آب جوش

تأثیر نسبت مولی و روش ساخت رزین‌ها بر مقاومت چسبندگی داخلی (پس از ۲ ساعت غوطه‌وری در آب جوش) تخته‌ها در سطح اعتماد ۰/۹۹ درصد معنی دار بوده و در شکل ۲ نشان داده شده است. به طور کلی افزایش میزان اوره باعث افزایش میزان چسبندگی داخلی تخته‌ها در حالت خشک آن‌ها می‌شود اما همانطور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود هنگامی که تخته‌ها در معرض آب بخصوص در دمای بالا قرار می‌گیرند، با افزایش میزان اوره چسبندگی داخلی به شدت کاهش می‌یابد که با نتایج Hse و Tomita در سال ۱۹۹۸ هم‌خوانی دارد [۱۶]. علت این امر وجود پیوندهای اتری در ترکیب ساختار اوره با فرمالدهید است که آن را در برابر سیالات قطبی مانند آب بخصوص در دمای بالا به شدت واکنش پذیر کرده و موجب تخریب شدید اتصالات رزین با مواد چوبی می‌شود. مطابق با استاندارد EN 312 علاوه بر تیمار شاهد، تیمار PUF_{B3} با نسبت مولی فنل، اوره و فرمالدهید به ترتیب ۱:۰/۵:۱/۷ و روش ساخت ۲ حد استاندارد چسبندگی داخلی پس از ۲ ساعت غوطه‌وری در آب جوش برای

همانطور که در شکل ۱ ملاحظه می‌گردد در تمامی تیمارها با افزایش میزان اوره چسبندگی داخلی تخته‌ها افزایش می‌یابد. نتیجه تحقیق Que و همکاران در سال ۲۰۰۷ نیز بر افزایش چسبندگی داخلی تخته خرده چوب‌ها با افزایش میزان اوره اشاره دارد [۱۵]. علت این امر را می‌توان به ترکیب بیشتر اوره با فرمالدهید و فنل مربوط دانست که با ایجاد اتصالات اضافی چسبندگی ذرات را بهبود می‌بخشد و چسبندگی داخلی افزایش می‌یابد که با افزایش چسبندگی به دلیل ایجاد پل‌های ارتباطی قویتر، اتصالات محکم‌تری بین خرده چوب‌ها ایجاد می‌شود که در اثر این اتصالات ویژگی‌های مکانیکی افزایش می‌یابد. در بین سه روش ساخته رزین‌ها روش ساخته ۳ بالاترین میزان چسبندگی داخلی را نسبت به دو روش دیگر داشت. در این روش افزودن میزان اوره بیشتر در پایان واکنش باعث ایجاد پیوند-های بیشتر و در نتیجه چسبندگی داخلی بیشتر در این روش شده است. برای بهترین تیمار با نسبت مولی PUF_{D3} و روش ساخته ۳ مقدار این مقاومت ۱/۱۴ مگاپاسکال می‌باشد.

چسبندگی داخلی برای شرایط بیرونی بدون بار را برآورد نمود.

تخته‌های بیرونی و تحت بار را که مقدار 0.15 MPa می‌باشد را با مقدار 0.17 MPa برآورد کرده است. و تیمار PUF_{D1} ساخته شده به روش ساخت ۳ حد استاندارد

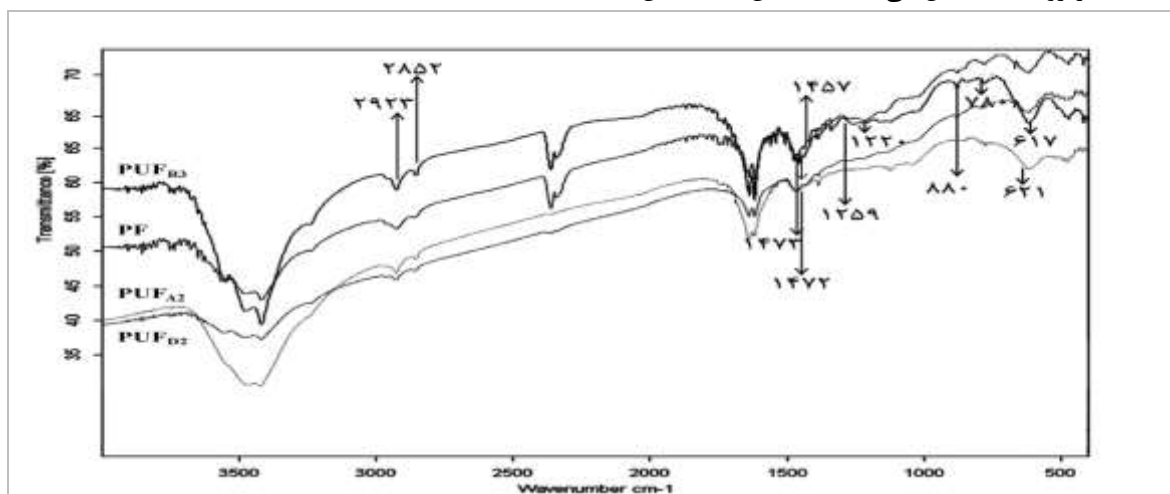


شکل ۲- اثر نسبت مولی و روش ساخت رزین‌ها بر مقاومت چسبندگی داخلی (پس از ۲ ساعت غوطه‌وری در آب جوش)

است که در رزین PF و PUF_{B3} متیلوله شدن فنل به‌وسیله فرمالدهید به میزان بیشتری صورت پذیرفته است. پیک 880 cm^{-1} به واکنش افزایشی فرمالدهید بر روی اوره و تشکیل متیلول اوره مربوط می‌شود، که تنها در رزین PUF_{B3} و PUF_{D2} رخ داده و نشان دهنده تشکیل اوره متیلول تنها در این رزین‌ها می‌باشد. پیک 1220 cm^{-1} و 1259 cm^{-1} به ترتیب مربوط به گروه‌های بنزیل اتر بین فنل‌ها در رزین PF و دی متیلن اتر بین اوره در رزین PUF_{B3} می‌باشد.

تحلیل طیف FTIR

تجزیه تحلیل طیف‌های FTIR مربوط به انجام واکنش‌های بین مواد اولیه ساخت رزین‌ها (PUF_{A2} ، PUF_{B3} ، PUF_{D2} و PF) در شکل ۳ نشان داده شده است. پیوندهای متیلنی در رزین‌های PUF که به عنوان چسب چوب استفاده می‌شوند، به دلیل پایداری بسیار بالایی که نسبت به تجزیه هیدرولیتیک دارند مطلوب می‌باشند. پیک‌های $617-780 \text{ cm}^{-1}$ در PF و PUF_{B3} و 617 cm^{-1} در PUF_{D2} و 621 cm^{-1} در PUF_{A2} بیانگر واکنش افزایشی فرمالدهید بر روی حلقه فنل می‌باشد که نشان دهنده این



شکل ۳- طیف FTIR رزین‌های (PUF_{A2} ، PUF_{B3} ، PUF_{D2} و PF)

باعث مقاومت به جذب آب و در نتیجه چسبندگی داخلی در حد استاندارد این رزین پس از ۲ ساعت غوطه‌وری در آب جوش شود نبوده است. پیک cm^{-1} ۲۸۵۲ و ۲۹۲۳ در رزین PUF_{B3} مربوط به کندانس شدن پیوندهای متیلنی بین حلقه‌های فنلیک و اوره می‌باشد که نشان می‌دهد پیوند میان اوره و فنل در رزین رخ داده است. این پیک‌ها در رزین PF به پیوندهای متیلنی ایجاد شده بین حلقه‌های فنلی مربوط می‌شود.

پیک‌های cm^{-1} ۱۴۵۷ و ۱۴۷۳ در رزین PF و cm^{-1} ۱۴۵۷ در رزین PUF_{B3} و cm^{-1} ۱۴۷۲ در رزین PUF_{D2} مربوط به پیوندهای متیلنی ایجاد شده بین حلقه‌های فنلی می‌باشند که در رزین PUF_{A2} ظاهر نشده است. شدت این پیک جذب شده در رزین PUF_{B3} به میزان زیادی است که می‌تواند یکی از دلایل مقاومت به جذب آب و در نتیجه چسبندگی داخلی بالاتر از حد استاندارد این رزین پس از ۲ ساعت غوطه‌وری در آب جوش باشد، اما شدت جذب این پیک در رزین PUF_{D2} به میزانی که

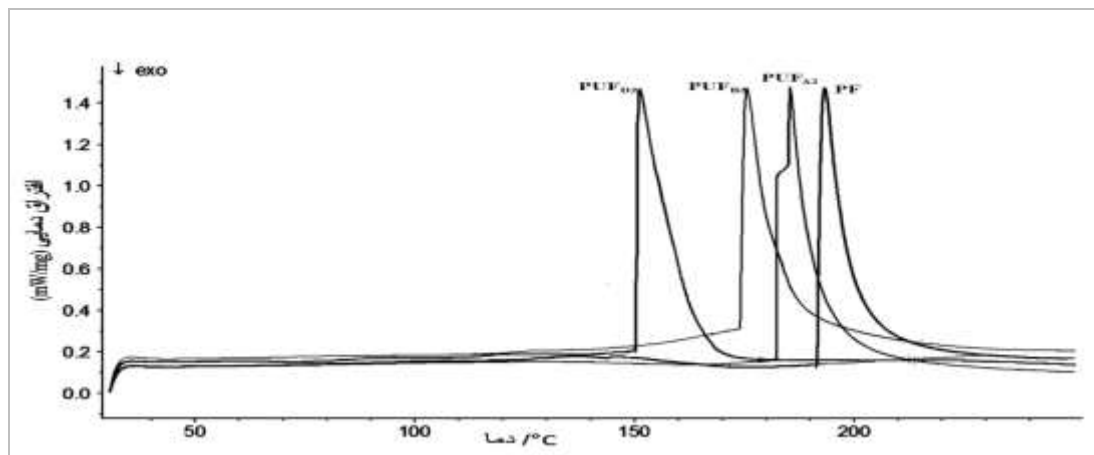
جدول ۳- پیوندهای شیمیایی رزین‌های PUF

ساختار شیمیایی	پیک (cm^{-1})
<i>o</i> -Ph-CH ₂ OH <i>p</i> -Ph-CH ₂ OH	۷۸۰، ۶۲۱، ۶۱۷
-NH-CH ₂ OH	۸۸۰
<i>o</i> -Ph-CH ₂ -O-CH ₂ -Ph <i>p</i> -Ph-CH ₂ -O-CH ₂ -Ph	۱۲۲۰
-NH-CH ₂ -O-CH ₂ -NH- -N(CH ₂)-CH ₂ -O-CH ₂ -NH-	۱۲۵۹
<i>o,p</i> -Ph-CH ₂ -Ph <i>o,p</i> -Ph-CH ₂ -Ph <i>p,p</i> -Ph-CH ₂ -Ph	۱۴۷۳، ۱۴۷۲، ۱۴۵۷
C=C	۱۶۱۶
N-H	۱۶۱۷
<i>o</i> -Ph-CH ₂ -NHCO- <i>o</i> -Ph-CH ₂ -N(CH ₂ -)CO- <i>p</i> -Ph-CH ₂ -NHCO- <i>p</i> -Ph-CH ₂ -N(CH ₂ -)CO-	۲۹۲۳، ۲۸۵۲

آزمون DSC مورد بررسی قرار گرفت. ترموگرافی حاصل از آزمون DSC در شکل ۴ نشان داده شده است.

تحلیل نمودار DSC

واکنش‌های اتصالات عرضی یا تراکمی رزین‌های PUF ساخته شده (PUF_{A2}، PUF_{B3}، PUF_{D2} و PF) با استفاده از



شکل ۴- نمودار DSC رزین‌های (PUF_{A2}، PUF_{B3}، PUF_{D2} و PF)

ها شامل دو مرحله واکنش‌های افزایشی و واکنش‌های تراکمی است و در اینجا اولین پیک مربوط به واکنش اضافه شدن بین فرمالدهید و حلقه فنل یا اوره است. در حالی که پیک دوم مربوط به واکنش‌های تراکمی بین گروه‌های متیلول فنل و متیلول اوره می‌باشد و این موضوع نشان دهنده این است که واکنش‌های افزایشی در مرحله ساخت رزین‌ها بطور کامل صورت نگرفته و دمای ساخت برای انجام این واکنش‌ها به حد کافی نبوده است. همچنین با توجه به شکل مشاهده می‌شود که رزین PUF_{D2} به دلیل میزان اوره بیشتر (۱ mol) کمترین دمای انعقاد را دارا می‌باشد. نتیجه تحقیق He & Yan در سال ۲۰۰۵ نشان دهنده کاهش دمای انعقاد به دلیل افزایش میزان اوره می‌باشد [۱۷]. مقادیر آنتالپی پخت (ΔH) رزین‌های ساخته شده در جدول ۳ آورده شده است که با افزایش مقدار اوره افزایش می‌یابد.

همانطور که در شکل مشاهده می‌شود سرعت پخت رزین‌های PUF سریعتر از رزین PF می‌باشد. به طور معمول با افزایش میزان اوره درجه حرارت پیک کاهش می‌یابد و رزین در درجه حرارت پایین‌تری به دمای انعقاد می‌رسد اما علی‌رغم آنچه بیان شد در شکل ۴ دمای پیک (دمای انعقاد) در رزین PUF_{B3} با میزان اوره ۰/۵ mol کمتر از رزین PUF_{A2} با میزان اوره ۰/۷۵ mol می‌باشد. بطور کلی در روش‌هایی که اوره متیلول بطور جداگانه ساخته شده و به متیلول فنل اضافه می‌شود با افزایش میزان اوره دمای پیک (دمای انعقاد) افزایش می‌یابد، علت این امر وجود میزان بالای اوره بدون واکنش و کوتاه زنجیر در این رزین‌ها با افزایش اوره می‌باشد که برای واکنش آن‌ها با گروه‌های متیلول فنل به دمای بالاتری نیاز است. علاوه بر آنچه بیان شد ترموگرافی رزین PUF_{A2} شامل دو پیک می‌باشد. دلیل آن این است که واکنش ساخت رزین-

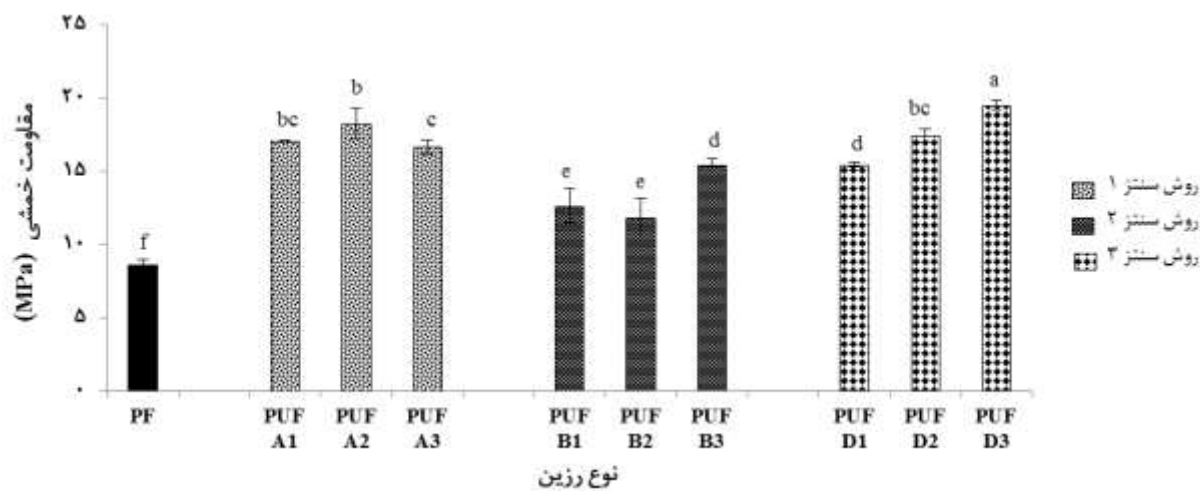
جدول ۴- پارامترهای حرارتی رزین‌های PUF

تیمار (رزین)	ابتدای پیک (° c)	پیک (° c)	انتهای پیک (° c)	ظرفیت گرمایی ویژه (J/g ° c)	آنتالپی پخت (J/g)
PF	۱۹۱/۶	۱۹۳/۳	۲۳۰/۴	۳/۱۲	۱۲۱/۱
PUF _{A2}	۱۸۳/۷	۱۸۵/۳	۲۱۶/۶	۴/۸	۱۳۸/۹
PUF _{B3}	۱۷۳/۶	۱۷۶/۲	۲۱۳/۴	۳/۱	۱۲۳/۷
PUF _{D2}	۱۵۲/۳	۱۵۴/۴	۱۷۹/۶	۴/۳۶	۱۲۶/۶

مقاومت خمشی

تاثیر نسبت مولی و روش ساخت بر روی مقاومت خمشی تخته‌ها در سطح ۹۹ درصد معنی‌دار بوده و در شکل ۵ نشان داده شده است. یکی از مهم‌ترین عوامل در برآورد خواص مکانیکی مواد کامپوزیتی استحکام خمشی و سفتی آنهاست که متأثر از چسبندگی و کیفیت اتصال در بین مواد می‌باشد و همچنین نشان دهنده کیفیت و میزان تحمل فرآورده در برابر نیروهای خمشی می‌باشد. با توجه به شکل‌های مزبور افزایش میزان اوره باعث افزایش مقاومت خمشی در تیمارها شده است که با نتایج Hematabadi & Behrooz در سال ۲۰۱۲ هم‌خوانی دارد

[۱۸]. رزین‌های خالص و سخت شده فنولیک که سخت، شیشه‌ای و شکننده‌اند، افزودن اوره به شبکه این رزین‌ها باعث کاهش تراکم حلقه‌های فنلی می‌شود که به سفتی و استحکام شبکه رزین کمک می‌کند و موجب افزایش مقاومت خمشی این رزین‌ها می‌شود. با بررسی اثر نسبت مولی و روش ساخت رزین‌ها بر مقاومت خمشی مشخص شد که در بین تیمارها بیشترین مقدار مقاومت خمشی متعلق به تیمار PUF_{D3} و کمترین میزان این مقاومت متعلق به تیمار PUF_{B2} می‌باشد.



شکل ۵- اثر نسب مولی و روش ساخته بر مقاومت خمشی تخته‌ها

روش ساخت ۲ به دلیل اینکه اوره به صورت خالص و حین ساخت رزین فنل فرمالدهید به آن اضافه می‌شود اوره به‌طور مستقیم با حلقه‌های فنلی و فرمالدهید واکنش می‌دهد و میزان اوره بدون واکنش در این روش کمتر از سایر روش‌هاست. همچنین در این روش برخلاف سایر روش‌ها با افزودن میزان اوره بیشتر مقاومت‌های مکانیکی افزایش می‌یابد. به طور کلی افزایش میزان اوره باعث افزایش مقاومت خمشی تخته‌ها شده است، به طوری که در مقایسه با مقادیر ارائه شده بر اساس استاندارد EN312-6, 7 بیشتر می‌باشد. با مقایسه نتایج حاصل از اندازه‌گیری خواص مکانیکی تخته خرده چوب‌های ساخته شده با استانداردهای EN312-3, 2010 و EN312-2, 2010 مشخص می‌شود که مقادیر بدست آمده چسبندگی داخلی در حالت خشک در کلیه تیمارها بالاتر از حد استاندارد EN 319 جهت کاربردهای عام و داخلی است.

بحث و نتیجه‌گیری

این مطالعه به منظور بررسی امکان استفاده از اوره به صورت روش‌های مختلف در ساخت رزین فنل فرمالدهید و ساخت رزین ترکیبی فنل-اوره-فرمالدهید و کاهش قیمت این رزین صورت گرفت و چسبندگی داخلی در حالت خشک و پس از ۲ ساعت غوطه‌وری در آب جوش و مقاومت خمشی تخته‌ها محاسبه گردید. نتایج حاصله نشان داد که اثر نسبت مولی و روش ساخت رزین‌ها بر خواص مکانیکی اندازه‌گیری شده در سطح اعتماد ۹۹ درصد معنی‌دار است. بهترین تیمار از نظر مقاومت چسبندگی داخلی در حالت خشک تیمار PUF_{D3} ساخته شده به روش ساخت ۳ با نسبت مولی فنل، اوره و فرمالدهید، ۱:۲:۲/۵ است. در نتایج مربوط به چسبندگی داخلی پس از ۲ ساعت غوطه‌وری در آب جوش بهترین تیمار، تیمار PUF_{B3} ساخته شده به روش ساخت ۲ با نسبت مولی فنل، اوره و فرمالدهید، ۱:۰/۵:۱/۷ است. در

منابع

- [1] Lei, Y., Wu, Q., Clemons, C.M., Yao, F. and Xu, Y., 2007. Influence of Nanoclay on Properties of HDPE/Wood Composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 106: 3958-3966.
- [2] Yano, K., Usuki, A., Okada, A., Kurauchi, T. and Kamigaito, O., 1993. Synthesis and Properties of Polyimide-Clay Hybrid. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry*, 31: 2493-2498.
- [3] Pizzi, A., 1994. *Advanced Wood Adhesives Technology*. Marcel Dekker: New York, 89-148.

- [4] Lokensgard, E., 2010. *Industrial Plastics: Theory and Applications*. Cengage Learning, 473-476.
- [5] Dunky, M., 1998. Urea formaldehyde (UF) Adhesive resins for Wood. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 18: 95-107.
- [6] Park, B.D., Riedl, B., Bae, H.J. and Kim, Y.S., 1999. Differential scanning calorimetry of phenol-formaldehyde (PF) adhesives. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 19:265–286.
- [7] Vázquez, G., López-Suevos, F., VillarGarea, A., González-Alvarez, J. and Antorrena, G., 2004. ¹³C-NMR analysis of phenol-urea-formaldehyde prepolymers and phenol-urea-formaldehyde-tannin adhesives. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 18:1529-1543.
- [8] Zhao, C., Pizzi, A. and Garnier, S., 1999. Fast advancement and hardening acceleration of low condensation alkaline PF resins by ester and copolymerized urea. *Journal of Applied Polymer Science*, 74: 359-378.
- [9] He, G., Riedl, B., 2003. Phenol-Urea-Formaldehyde Cocondensed Resol Resins: Their Synthesis, Curing Kinetics, and Network Properties. *Journal of Polymer Science*, 41: 1929-1938.
- [10] Du, G., Lei, H., Pizzi, A. and Pach, H., 2008. Synthesis–Structure–Performance Relationship of Cocondensed Phenol–Urea–Formaldehyde Resins by MALDI-ToF and ¹³C-NMR. *Journal of Applied Polymer Science*, 110: 1182–1194.
- [11] European Standard EN 326-1. 1993, Wood based panels. Sampling, cutting and inspection. Sampling and cutting of test pieces and expression of test results.
- [12] European Standard EN 319. 1993, Determination of tensile strength perpendicular to the plane of the board. CEN European Committee for Standardization. Brussels. Belgium.
- [13] European Standard EN 312-2,1996. Particleboard Specifications part10:Load-bearing boards for use in humid conditions. CEN European Committee for Standardization. Brussels. Belgium.
- [14] European Standard EN 310. 1993, Wood Based Panel. Department of modulus of elasticity inbending and of bending strength. CEN European Committee for Standardization. Brussels. Belgium.
- [15] Que, Z., Furuno, T., Katoh, S. and Nishino, Y., 2007. Effects of urea-formaldehyde resin mole ratio on the properties of particleboard. *Building and Environment*, 42: 1257-1263.
- [16] Tomita, B. and Hse, C.Y., 1998. Phenol-urea-formaldehyde (PUF) cocondensed wood adhesives. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 18:69-79.
- [17] He, G. and Yan, N., 2005. Influence of the Synthesis Conditions on the Curing Behavior of Phenol-Urea-Formaldehyde Resol Resins. *Journal of Applied Polymer Science*, 95:1368-1375.
- [18] Hematabadi, H. and Behrooz, R., 2012. The effect of urea pretreatment on the formaldehyde emission and properties of straw particleboard. *Journal of Forestry Research*, 23: 497-502.

Production of phenol-urea-formaldehyde resin (PUF) and investigation of its resistive properties in particleboard

Abstract

In this study, phenol was partially substituted with urea to reduce the production cost of phenol formaldehyde resin (PF), and a new resin phenol-urea-formaldehyde (PUF) was synthesized. Different formulations of resin PUF with different molar ratios were made using different methods. The structure of the formulated resins and their coagulation behavior were evaluated with infrared spectroscopy (FT-IR) and differential scanning calorimetry (DSC), respectively. FT-IR and DSC analysis indicated the best results for the synthesized PUF_{B3} which was made from phenol, urea, and formaldehyde with a molar ratio of 1: 0.5: 1.7, respectively, and exhibited a similar methylene structure with PF resin. Then, the formulated resins were applied to produce particleboard. Mechanical properties of the produced particleboards were determined and compared with those of ones which were prepared with PF resin as the control treatment. The findings demonstrated that the substitution of urea increased the dry internal bonding strength and modulus of elasticity but reduced the internal binding strength of the produced particleboards following a two-hour immersion into boiling water. The findings revealed that the mechanical properties of the particleboards produced with PUF_{B3} resin were comparable to the control treatment, and the formulation of phenol, urea, and formaldehyde with the molar ratio of 1: 0.5: 1.7 was selected as the optimum treatment for outdoor condition and under load. In addition, the particleboards produced with PUF_{D1} resin which was formulated of phenol, urea and formaldehyde with the molar ratio of 1: 0.5: 2.5 exhibited standard properties for application in outdoor conditions without load.

Keywords: internal bonding, infrared spectroscopy (FT-IR), immersion in boiling water, phenol-urea-formaldehyde (PUF), phenol formaldehyde (PF).

Z. Harati Moghadam¹

H. R. Mansouri^{2*}

S. Kazemi Najafi³

¹ M.Sc., Wood composite products, Department of wood science and technology, University of Tarbiat Modares, Noor, Iran

² Associate Prof., Department of wood science and technology, Faculty of natural resources, University of Zabol, Zabol, Iran

³ Professor, Department of wood science and technology, Faculty of natural resources, University of Tarbiat modares, Noor, Iran

Corresponding author:

hamidreza.mansouri@gmail.com

Received: 2018/05/22

Accepted: 2018/08/22