

اثر افزودن گرافیت و گرافیت اصلاح شده به چسب اوره فرم آلدهید بر خواص حرارتی و مکانیکی تخته فیبر نیمه سنگین (MDF)

رضا جزایری^۱، سعید کاظمی نجفی^{۲*} و حبیب الله یونسی^۳

۱- دانش آموخته دکتری علوم و مهندسی چوب و صنایع سلولزی، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، نور، ایران

۲- *استاد، علوم و مهندسی چوب و صنایع سلولزی، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، نور، ایران،

پست الکترونیک: skazemi@modares.ac.ir

۳- استاد، گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، نور، ایران

تاریخ دریافت: تیر ۱۴۰۱ تاریخ پذیرش: اسفند ۱۴۰۱

چکیده

در این پژوهش، هدف استفاده از گرافیت و گرافیت اصلاح شده به عنوان افزودنی چندمنظوره در رزین اوره فرم آلدهید برای ارتقاء خواص تخته فیبر نیمه سنگین (MDF) بود. بدین منظور گرافیت انبساط یافته (EG) از گرافیت (G) تولید شد. سپس بوسیله فرایند بین لایه ای (Intercalation) با منگنز دی اکسید اصلاح و به MnO_2-EG تبدیل گردید. هر ماده افزودنی در سه مقدار مصرف ۱، ۲ و ۳ درصد به رزین اوره فرم آلدهید افزوده و تخته فیبر نیمه سنگین (MDF) با دانسیته اسمی 750 kg/m^3 ساخته شد. برای هر تیمار ۳ تکرار در نظر گرفته شد، بنابراین به همراه شاهد در مجموع ۲۷ تخته ساخته شد. در طول زمان پرس، زمان رسیدن به دمای 100°C (پارامتر t_{T100}) لایه میانی تخته تحت تأثیر ماده افزودنی بوسیله ترمومتر بر پایه تروموکوپل کروم-نیکل تعیین شد. تیمار MnO_2-EG_3 (مقدار ۳ درصد گرافیت انبساط یافته اصلاح شده) بیشترین تأثیر را در کاهش زمان رسیدن لایه میانی تخته به دمای 100°C به میزان ۲۲ درصد نشان داد. به علاوه افزایش مدول الاستیسته به میزان ۶۸ درصد در نتیجه این تیمار حاصل شد. افزودنی های G و EG به میزان بالاتری از چسبندگی داخلی را نسبت به افزودنی MnO_2-EG نشان دادند. در این مورد تیمارهای EG_2 و EG_3 و تیمار G_2 ۴۰ درصد افزایش را در چسبندگی داخلی نشان دادند. تأثیر تیمار EG_2 در بهبود واکنش پذیری ضخامت ۲۴ ساعت بیشتر از سایر تیمارها بود، به طوری که باعث حدود ۱۹ درصد کاهش در مقایسه با شاهد شد.

واژه های کلیدی: تخته فیبر نیمه سنگین (MDF)، رزین اوره فرم آلدهید، گرافیت، گرافیت انبساط یافته، t_{T100} ، خواص مکانیکی

مقدمه

تخته فیبر نیمه سنگین (MDF) از ایجاد اتصال میان الیاف حاصل از گیاهان چوبی و سایر منابع لیگنوسلولزی توسط چسب (رزین اوره فرم آلدهید) در یک شرایط فرایند ویژه حاصل می گردد و به طور گسترده در تولید انواع کابینت، مبلمان و سایر محصولات مورد استفاده قرار می گیرد. از مزایای صفحات فشرده چوبی می توان به امکان تولید در ابعاد بزرگ، ساختار همگن با

سطوح صاف و متراکم و استفاده از پسماندها و چوب های کم ارزش (کاهش دهنده فشار بهره برداری از جنگل ها) اشاره کرد (Dosthosseini و همکاران، ۲۰۰۷). در ایران تولید تخته فیبر با دانسیته متوسط در سال ۱۳۹۷ به 1660397 مترمکعب رسید که نسبت به تولید سال ۹۳ به میزان 550589 مترمکعب افزایش قابل توجهی محسوب می گردد (Iranian Employers Association of Forest Products, 2019). روند رو به

نیم درصد گرافن اکسید در رزین اوره فرم آلدئید باعث بهبود مقاومت به خمش و مدول الاستیسیته شد. Zamani (۲۰۱۶) به فرضیه افزایش دانسیته پیوندهای عرضی و بهبود خواص ویسکوالاستیک در نتیجه افزودنی مورد استفاده (کربن فعال) اشاره کرد که باعث می‌شود مقدار نیروی لازم برای ایجاد شکست در نمونه‌ها افزایش یابد. Kumar و همکاران (۲۰۱۳) به بهبود خواص ویسکوالاستیک در نتیجه تیمار رزین با ماده کربنی اصلاح شده (کربن فعال) اشاره کرده‌اند. Darmarvan و همکاران (۲۰۱۱) افزایش مکان‌های جذب بر اثر افزایش قطبیت و پرشدن فضاها را از عوامل توسعه اتصالات به دلیل استفاده از کربن فعال در رزین بیان کردند. هر چند که مرور سوابق، گزارشی در مورد استفاده از گرافیت انبساط یافته در چندسازه‌های چوبی نشان نداد. Matuana (۲۰۰۳) تأثیر گرافیت را در خواص فیزیکی و مکانیکی تخته فیبر تراشه‌دار OSB بررسی کرد که نتیجه نشان داد استفاده از گرافیت خواص مذکور را افزایش می‌دهد. بهبود خواص چوب پلاستیک بر اثر استفاده از گرافیت به صورت پرکننده در ماتریس پلاستیک توسط Mutie و همکاران (۲۰۱۳) گزارش شد. در مورد گرافیت انبساط یافته و انواع اصلاح شده آن گزارشی مبنی بر استفاده در چندسازه چوبی یافت نشد. گرافیت انبساط یافته که یک نوع اصلاح شده گرافیت به شمار می‌رود دارای ویژگی‌هایی بوده که توجه محققان را به خود جلب کرده است. گرافیت انبساط یافته پس از اکسیداسیون جزئی گرافیت و شوک حرارتی به منظور انبساط لایه‌های گرافیتی تولید می‌شود (Tsai et al., 2011). بازدارندگی شعله (Chun و همکاران، ۲۰۲۰)، افزایش انتقال و انباشت حرارت (Sobol'ciak و همکاران، ۲۰۲۰؛ Zhang و همکاران، ۲۰۱۸)، بهبود خواص مکانیکی (Sever و همکاران، ۲۰۱۳؛ Motiee و همکاران، ۲۰۱۴) و جذب امواج (Sun و همکاران، ۲۰۱۹) از اثرهای گرافیت انبساط یافته محسوب می‌گردد. در مورد ایجاد ترکیبات بین لایه‌ای با مواد گرافیتی و دی‌اکسید منگنز نتایج مطالعات Ama و همکاران (۲۰۲۰؛ Saroyan و همکاران ۲۰۱۹) نشان داد که برای برطرف‌سازی آلودگی‌های رنگی می‌توان از آن استفاده کرد. همچنین ترکیب بین لایه‌ای گرافیت-دی‌اکسید

افزایش تقاضا برای استفاده از تخته MDF باعث شده تا مسائل مربوط به آنها به صورت یکی از زمینه‌های گسترده تحقیقات فراورده‌های چوبی درآمده، به طوری که نتایج حاصل در مسیر بالا بردن ویژگی‌ها و ارزش افزوده آنها استفاده می‌شود. در این مسیر استفاده از افزودنی چندمنظوره یکی از راه‌حل‌های مؤثر برای بهبود شرایط فرایند و خصوصیات فیزیکی و مکانیکی چندسازه‌ها محسوب می‌گردد.

دسته مهمی از افزودنی‌ها کربن پایه بوده‌اند که دارای دو ساختار آمورف و کریستالینه هستند. مثلاً کربن فعال نوع آمورف ولی گرافیت نوع کریستالینه ماده کربنی به شمار می‌رود. گرافیت، آلوتروپ سه‌بعدی کربن بوده که دارای ساختار لایه‌لایه است و در هر لایه هر اتم چهار ظرفیتی کربن از طریق سه پیوند کووالانسی به سه اتم کربن دیگر اتصال دارد که با مدل هیبریدی sp^2 (تری‌گونال) متقارن به ازای چرخش زاویه اتمی ۱۲۰ درجه توصیف می‌گردد (Hosseinzadegan, 2016). در این مورد اربیتال P خارج از صفحه به صورت ظرفیت چهارم اتم کربن عامل پیوند واندروالسی یک لایه با لایه دیگر و ایجاد ساختار گرافیت به شمار می‌رود. اربیتال موصوف ضمن ایجاد پیوند میان لایه‌ها در رسانایی مشارکت می‌کند و مسیری را فراهم می‌سازد که سبب خاصیت رسانایی حرارت و الکتریسیته در گرافیت می‌شود. با کاهش تعداد لایه‌ها ویژگی رسانایی افزایش می‌یابد (Abramson, 2012; Galindo et al., 2014). اثر کربن فعال به عنوان ماده افزودنی در رزین UF بر خواص تخته خرده چوب توسط Shabani (۲۰۱۳) تحقیق شد. گزارش ارائه شده نشان داد که کربن فعال باعث بهبود خواص شد. در مجموع خواص مکانیکی تخته تیمار شده با ۱۰ گرم کربن فعال در ۲۰۰ گرم ماده خشک چسب نسبت به دو تیمار دیگر ۵ و ۱۵ گرم بهتر بود. گزارش تحقیقاتی تأثیر گرافیت پودری با سطح مصرف ۵ درصد وزن خشک چسب در خواص تخته خرده چوب توسط Malkani و همکاران در سال ۲۰۱۳ همانگونه که در مقدمه اشاره شد نشان‌دهنده بهبود مقاومت خمش و ۱۱ مدول الاستیسیته بود. در مورد اثر گرافن اکسید بر خواص تخته خرده چوب، Yahavi Dizji و همکاران (۲۰۱۷) گزارش کردند که مصرف

چوب خزر (شرکت کاسپین، چمستان، ایران) تهیه شد. در این کارخانه، پالایش الیاف مخلوط چوب گونه‌های پهن‌برگ هیرکانی جنگل‌های شمال ایران به روش و مقیاس صنعتی انجام گردید. الیاف مورد بحث با استفاده از خشک‌کن آزمایشگاهی در دمای 50°C به مدت ۷۲ ساعت تا دستیابی به رطوبت ۳ درصد خشک شد. رزین اوره فرم‌آلدئید از کارخانه بخارا شیمی (اشتهارد، ایران) تهیه گردید. مشخصات رزین اوره فرم‌آلدئید طبق برگه داده‌های دریافتی از کارخانه در جدول ۱ نشان داده شده است. مشخصات ماده پایه گرافیت مورد استفاده در جدول ۲ ارائه شده است.

منگنز کارکرد بسیار خوبی را در پاک‌نمودن هوای محیط از فرم‌آلدئید نشان داد (Sekine, 2002). هدف اصلی این تحقیق اصلاح فرایند ساخت تخته MDF از طریق استفاده از افزودنی چندمنظوره گرافیت پایه در فرمولاسیون چسب اوره فرم‌آلدئید بوده که طی آن سعی شده است تا تسریع در انتقال حرارت و کاهش زمان پرس به همراه بهبود ویژگی‌های مکانیکی تخته MDF تحقق یابد.

مواد و روش‌ها

الیاف MDF به صورت پالایش‌شده از کارخانه صنایع

جدول ۱- مشخصات رزین اوره فرم‌آلدئید استفاده شده در این تحقیق

Table 1- Specifications of used urea-formaldehyde resin

| نوع چسب Adhesive type | ویسکوزیته Viscosity (CP) | مواد جامد Solid content (%) | زمان ژله‌ای شدن Gel time (S) | دانسیته Density (g/cm ³) | pH | فرمالدهید آزاد Free formaldehyde (%) |
|--------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|--|-----|---|
| UF | 40 | 57 | 60 | 1/24 | 7/2 | 2 |

جدول ۲- مشخصات گرافیت به عنوان افزودنی پایه

Table 2- Characteristics of graphite as the base additive

| شرکت سازنده Manufacturer | اندازه Size (micrometer) | خلوص Purity (%) | دانسیته Density (g/cm ³) | دانسیته حجمی Bulk density (kg/m ³) |
|-----------------------------|--------------------------------|-----------------------|--|--|
| Merck | 50 ≤ | ≥ 99/5 | 2/2 | 280 |

از نیترات منگنز ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$) مولکول‌های دی‌اکسید منگنز میان لایه‌های گرافیت انبساط‌یافته (EG) نفوذ کردند. در مرحله بعد تبدیل مولکول‌های نفوذ کرده نیترات منگنز میان لایه‌های گرافیت انبساط‌یافته به دی‌اکسید منگنز بوسیله کوره تحت خلأ در درجه حرارت 520°C انجام شد. مواد شیمیایی مورد استفاده از شرکت Merck آلمان تهیه گردید. در نتیجه گرافیت (G) گرافیت انبساط‌یافته (EG) و گرافیت انبساط‌یافته اصلاح‌شده با دی‌اکسید منگنز (MnO_2 -EG) سه افزودنی گرافیت پایه (تیمار نوع افزودنی) مورد استفاده در این مطالعه بودند. مقدار مصرف تیمار دیگر بود، به طوری که افزودنی‌های مورد بحث در سه مقدار مصرف ۱، ۲ و ۳ درصد در رزین اوره فرم‌آلدئید استفاده شدند. در این

گرافیت انبساط‌یافته (Expanded Graphite) با علامت اختصاری EG با استفاده از روش Tsai و همکاران (2011) از گرافیت سنتز شد. مواد مورد استفاده اسید سولفوریک (H_2SO_4) با غلظت ۹۸٪ و اسید نیتریک (HNO_3) با غلظت ۶۹٪ بودند. این روش شامل دو مرحله شیمیایی و حرارتی بود. بوسیله اکسیداسیون (با اسید سولفوریک غلیظ و اسید نیتریک) گرافیت (G) به صورت گرافیت قابل انبساط درآمد و بعد از طریق فرایند حرارتی در کوره تحت خلأ با دمای 1000°C و به مدت ۱۰ ثانیه به گرافیت انبساط‌یافته (EG) تبدیل شد. برای ایجاد ترکیب بین‌لایه‌ای MnO_2 -EG طبق روش Schwazet و همکاران (۱۹۹۵) فرایند اینترکالیشن (بین‌لایه‌ای) مورد استفاده قرار گرفت. بدین منظور با استفاده

تشکیل شده حدود ۱۰ سانتیمتر بود. کیک الیاف با استفاده از یک پرس آزمایشگاهی الیاف فشرده شده و تخته‌های آزمایشگاهی با استفاده از دمای حدوداً 180°C و با زمان پرس ۳ دقیقه ساخته شد. با استفاده از مقدار ماده در واحد حجم و شابلون ۱۰ میلی‌متری، تخته با ضخامت و دانسیته به ترتیب 10mm و 750 Kg/m^3 ساخته شد.

اندازه‌گیری ویژگی‌های حرارتی و مکانیکی تخته‌ها

پارامتر $t_{100^{\circ}\text{C}}$

اندازه‌گیری $t_{100^{\circ}\text{C}}$ (مدت در واحد زمان برای رسیدن دما به 100°C) لایه میانی تخته بوسیله ترموکوپل نوع نیکل-کروم انجام شد. برای تعیین $t_{100^{\circ}\text{C}}$ مغز تخته، انتهای یک طرف ترموکوپل که الکتروود است به ترمومتر متصل شد و طرف دیگر جوش خورده با گاز آرگون در نقطه مرکزی مکعب کیک الیاف جای داده شد. پس از قرارگرفتن کیک در پرس و بسته‌شدن آن مدت زمان بر حسب ثانیه که دمای لایه میانی به 100°C رسید بوسیله کرومومتر به‌عنوان $t_{100^{\circ}\text{C}}$ مغز تخته ثبت گردید.

آزمون خمش سه‌نقطه‌ای

برای تعیین مدول گسیختگی (MOR) و مدول الاستیسیته خمشی (MOE) تخته‌ها، از استاندارد ۱۹۹۳-EN ۳۱۰ استفاده شد. این آزمون به‌وسیله ماشین آزمون مکانیکی (۱۱۸۶-Inston) با طول دهانه ۲۰ سانتیمتر و سرعت بارگذاری 8 mm/min برای ۶ نمونه از هر تیمار انجام شد.

مقاله مقدار مصرف به صورت علامت اندیس در هر افزودنی نشان داده شده است.

مطالعه سطح خارجی دو افزودنی گرافیتی اصلاح شده EDA-GO و MnO₂-EG بوسیله میکروسکوپ الکترونی پیمایشی (Scanning Electron Microscope) مدل FEI Quanta 450 انجام شد. پیش از تصویربرداری، سطح مواد با لایه نازکی از طلا با روکش‌دهی اسپاتر (SEM Sputter Coater) پوشش داده شد.

به‌منظور آشکارسازی عناصر اصلی موجود و مقادیر مربوط به آنها در این دو ماده، آزمون پراش انرژی پرتو X (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy) (EDS) بوسیله دستگاه Bruker Quantax 200 انجام شد.

ساخت تخته‌ها در آزمایشگاه فرآورده‌های مرکب مؤسسه تحقیقات جنگل‌ها و مراتع کشور انجام گردید. در این پژوهش از افزودنی گرافیتی با نسبت‌های متفاوت وزنی یک تا سه درصد به همراه کلرید آمونیوم NH_4Cl به‌عنوان کاتالیزور با مصرف ۱ درصد وزن خشک چسب استفاده شد. چسب اوره فرم‌آلدهید در سطح ۱۲ درصد براساس وزن خشک الیاف تهیه شد. پیش از چسب‌زنی، به‌منظور پراکنش مناسب ماده افزودنی در ماتریس رزین اوره فرم‌آلدهید، اختلاط با استفاده از یک دستگاه همزن آزمایشگاهی با سرعت ۲۰۰ دور بر دقیقه و به مدت ۲۰ دقیقه انجام شد. به‌وسیله دستگاه چسب‌زن آزمایشگاهی چرخشی استوانه‌ای دوار و از طریق نازل آن محلول چسب در طول مدت چرخش استوانه به تدریج به الیاف اسپری شد. الیاف چسب‌خورده به مقدار تعیین‌شده به صورت یک لایه یکنواخت به درون یک قالب با سطح 350×350 میلی‌متر ریزش داده شد. ارتفاع کیک الیاف



شکل ۱- سمت چپ استقرار ترموکوپل در لایه میانی کیک الیاف و اتصال به ترمومتر و سمت راست دستگاه ترمومتر

Fig 1 - The left side shows the placement of the thermocouple in the middle layer of the mat and the connection to the thermometer, and the right side shows the thermometer device.

MnO₂-EG حضور قابل توجهی دارد. در شکل ۲-ب قله‌های (پیک‌های) سه عنصر تشکیل‌دهنده در طیف پراش انرژی پرتو ایکس در نمونه MnO₂-EG نشان داده شده است. از آنجا که در طیف موصوف هر عنصر با توجه به ساختار اتمی منحصربه‌فرد خود در میزان مشخصی از انرژی پرتو ایکس، پیک را نمایان می‌سازد و طیف ارائه‌شده حضور عنصر منگنز را به رنگ قرمز در نمونه MnO₂-EG آشکار کرده است، می‌توان نتیجه گرفت که گرافیت انبساط‌یافته EG طی فرایند مربوط به گرافیت انبساط‌یافته اصلاح‌شده MnO₂-EG تبدیل شده است. تصاویر شکل ۲-ج تصاویر EDS سطح نمونه MnO₂-EG و نقشه را بر اساس حضور عناصر متشکله نمایش می‌دهد. از آنجا که در طیف موصوف هر عنصر با توجه به ساختار اتمی منحصربه‌فرد خود در میزان مشخصی از انرژی پرتو ایکس، پیک را نمایان می‌کند و طیف ارائه‌شده حضور عنصر منگنز را به رنگ قرمز در نمونه MnO₂-EG آشکار کرده است، می‌توان نتیجه گرفت که گرافیت انبساط‌یافته EG طی فرایند مربوط به گرافیت انبساط‌یافته اصلاح‌شده MnO₂-EG تبدیل شده است.

آزمون چسبندگی داخلی

آزمون چسبندگی داخلی (مقاومت کششی عمود بر الیاف) مطابق با استاندارد EN ۳۱۹-۱۹۹۳ و بوسیله ماشین آزمون مکانیکی (Instron-۱۱۸۶) و با سرعت بارگذاری ۲ mm/min برای ۹ نمونه از هر تیمار انجام شد.

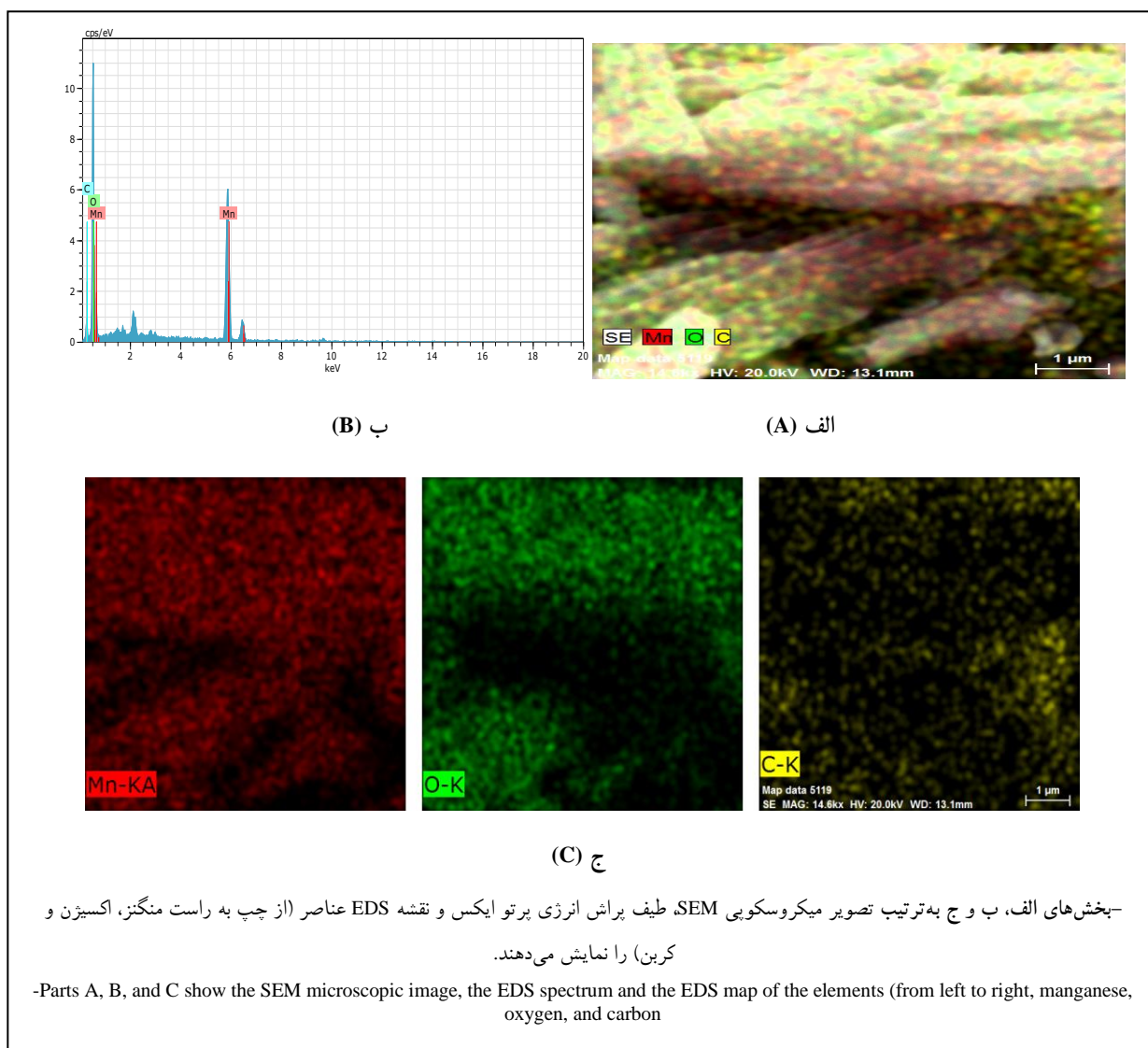
تجزیه و تحلیل داده‌ها

تجزیه و تحلیل داده‌های آزمون‌های تحقیق در قالب طرح کاملاً تصادفی انجام شد. از طریق آنالیز واریانس یک‌طرفه، معنی‌داری اثر نوع و مقدار مواد افزودنی بر ویژگی‌های حرارتی و مکانیکی تخته‌ها ارزیابی گردید.

نتایج

آنالیز SEM-EDS

تصویر میکروسکوپی SEM نمونه MnO₂-EG در شکل ۲-الف نشان داده شده است. در این شکل عناصر کربن و اکسیژن به ترتیب به رنگ‌های زرد و سبز نمایان هستند. در این تصاویر عنصر منگنز به رنگ قرمز مشخص شده است. همانگونه که مشاهده می‌گردد عنصر منگنز در افزودنی



شکل ۲- نتایج آزمون SEM-EDS

Fig 2- Results of SEM-EDS test

همکاران (۲۰۱۸) نشان داد که مقدار عنصر منگنز در کامپوزیت اکسید گرافن / دی‌اکسید منگنز سنتزی ۱۷/۴ درصد بود که با نتیجه ذکر شده انطباق قابل قبولی را نمایان می‌کند.

خواص تخته

خلاصه نتایج تجزیه واریانس ویژگی‌های تخته‌های ساخته شده در جدول ۳ نشان داده شده است.

بنابراین به وضوح می‌توان آشکار شدن عنصر منگنز را که مشخصه تولید MnO_2-EG محسوب می‌شود، مشاهده کرد. در این آزمون تصاویر EDS حضور این عنصر را به تناسب حضور عناصر کربن و اکسیژن نشان می‌دهند. به علاوه نقشه‌های EDS مشخص کرده که عنصر منگنز روی سطح نمونه مربوط از پراکنش مناسبی برخوردار بوده است.

نتایج کمی EDS میزان عناصر کربن، اکسیژن و منگنز را بر حسب وزن اتمی در سطح نمونه MnO_2-EG به ترتیب ۳۶/۳، ۳۹/۲ و ۲۳/۶ درصد نشان داد. گزارش Yang و

جدول ۳- خلاصه جدول تجزیه واریانس ویژگی‌های مورد مطالعه در تخته MDF

Table 3- Summary of variance analysis table of properties in MDF board

| ویژگی Property | مجموع مربعات Sum of Squares | درجه آزادی Degrees of Freedom | میانگین مربعات Mean of squares | مقدار F F value | مقدار P P value |
|--|--------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|--------------------|--|
| ترتیب ۱۰۰°C (ثانیه) t _{T100°C} (S) | 477/536 | 18 | 26/530 | 1/874 | 0/051 ^{ns} |
| واکسیدگی ضخامت ۲۴ ساعت (%) SW ₂₄ (%) | 351/116 | 18 | 19/506 | 2/396 | 0/012 ^{ns} |
| مدول الاستیسیته (MPa) MOE (MPa) | 3362853/322 | 18 | 186825/185 | 3/514 | ./00۰ ^{**} |
| مدول گسیختگی (MPa) MOR (MPa) | 166/437 | 18 | 9/246 | 1/7 | 0/001 ^{**} 0/083 ^{ns} |
| چسبندگی داخلی (MPa) IB (MPa) | 0/597 | 18 | 0/033 | 3/407 | 0/001 ^{**} |

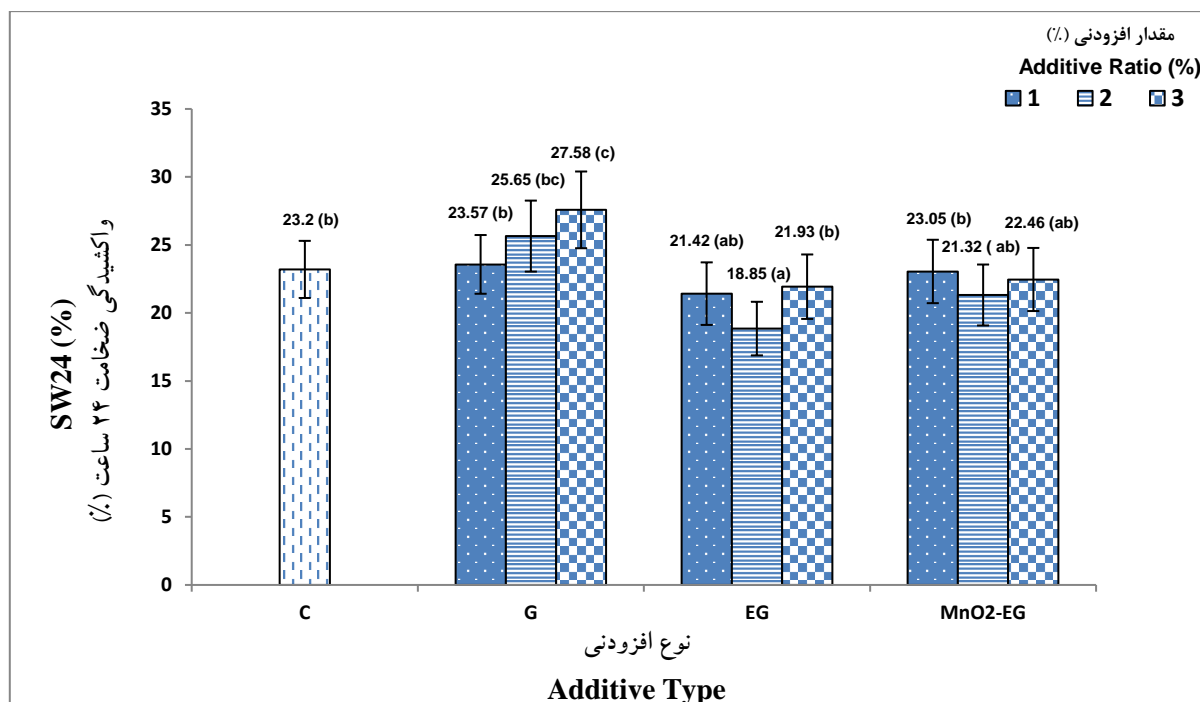
** معنی داری در سطح ۱ درصد، * معنی داری در سطح ۵ درصد، ns: عدم معنی داری

** Significance at 1% level, * Significance at 5% level, ns non-significance

واکسیدگی ضخامت

در شکل ۳ اثر نوع و مقدار ماده افزودنی بر واکسیدگی ضخامتی نمونه‌ها پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در مقایسه با شاهد مشاهده می‌گردد. نتایج حاصل از تجزیه واریانس داده‌ها در رابطه با اثر نوع افزودنی نمایان کرد که تفاوت معنی داری

در واکسیدگی ضخامت نمونه‌ها بعد از ۲۴ ساعت ایجاد شده است. طبق شکل مذکور، حداقل واکسیدگی ضخامت نمونه‌ها پس از ۲۴ ساعت در تیمار EG₂ حدود ۱۹ درصد کمتر از شاهد به دست آمد.



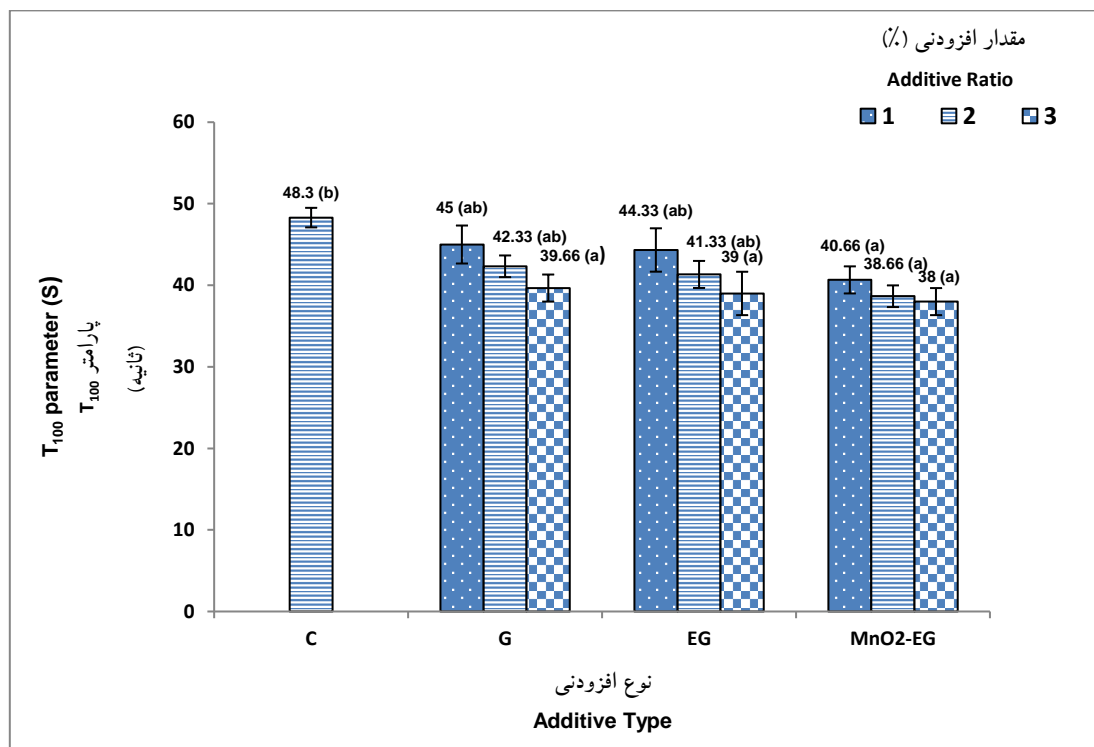
شکل ۳- اثر نوع و سطح مصرف ماده افزودنی بر واکسیدگی ضخامت ۲۴ ساعت در تخته چندسازه چوبی (MDF)

Fig 3- The effect of type and level of additive consumption on SW₂₄ in MDF board

پارامتر $t_{T100^{\circ}C}$

درجه سانتی‌گراد تحت تأثیر افزودنی MnO_2-EG_3 به میزان ۲۲ درصد رخ داده است. در این مورد تیمارهای MnO_2-EG_3 ، EG_3 و EG_3 در گروه برتر و بدون تفاوت معنی‌دار قرار گرفتند.

شکل ۴ تغییرات ایجادشده در پارامتر $t_{T100^{\circ}C}$ مغز تخته را بر اثر تیمارها ارائه کرده است. همانطور که مشاهده می‌شود بیشترین کاهش در زمان رسیدن لایه میانی تخته به ۱۰۰



شکل ۴- اثر نوع و سطح مصرف ماده افزودنی بر پارامتر $t_{T100^{\circ}C}$ مغز تخته MDF

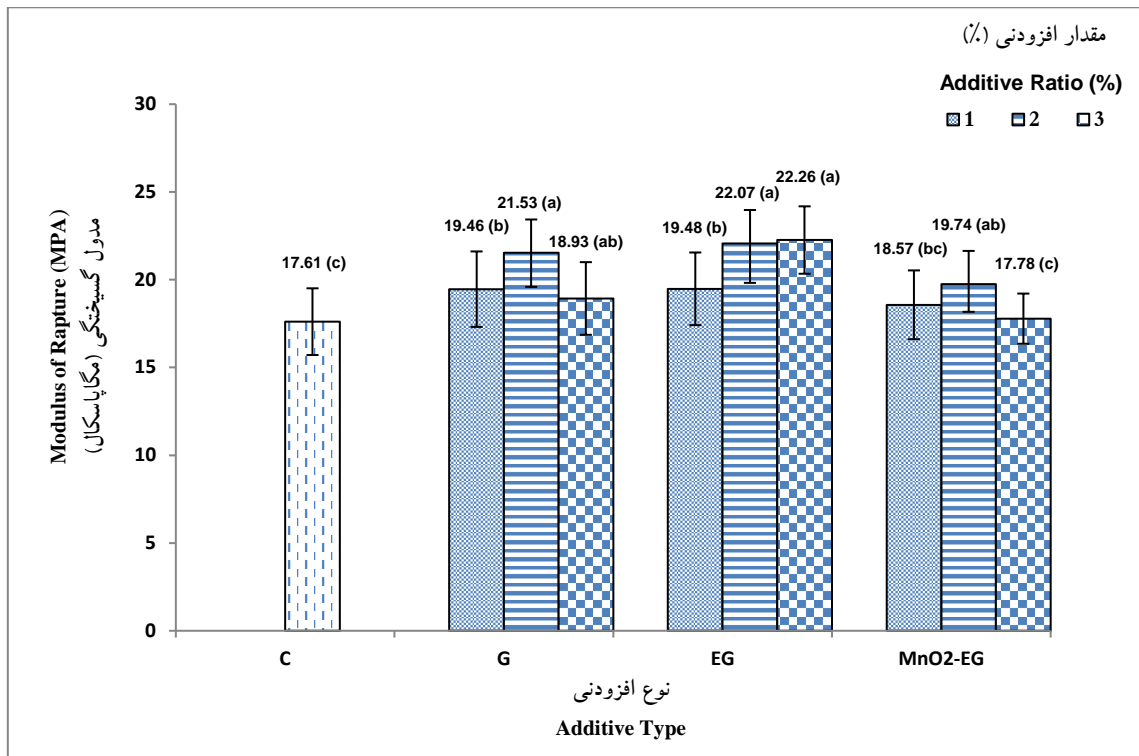
Fig 4- The effect of the type and level of additive consumption on the $t_{T100^{\circ}C}$ parameter of the core of the MDF board

مدول خمشی (الاستیسیته)

در شکل ۶ اثر نوع و مقدار افزودنی بر مدول خمشی نمونه‌ها ارائه شده است. افزودنی‌های مورد استفاده باعث افزایش مدول خمشی تخته شدند. نتایج حاصل از آزمون دانکن نشان داد که تیمار $EDA-GO$ و MnO_2-EG در گروه نخست جای گرفتند و با افزایش مقدار مصرف، تیمار مربوط مقدار بیشتر مدول الاستیسیته را نشان داد. تحت تأثیر تیمارهای $EDA-GO_3$ و MnO_2-EG_3 ویژگی موصوف به ترتیب حدود ۶۸ و ۶۲ درصد نسبت به شاهد افزایش یافت.

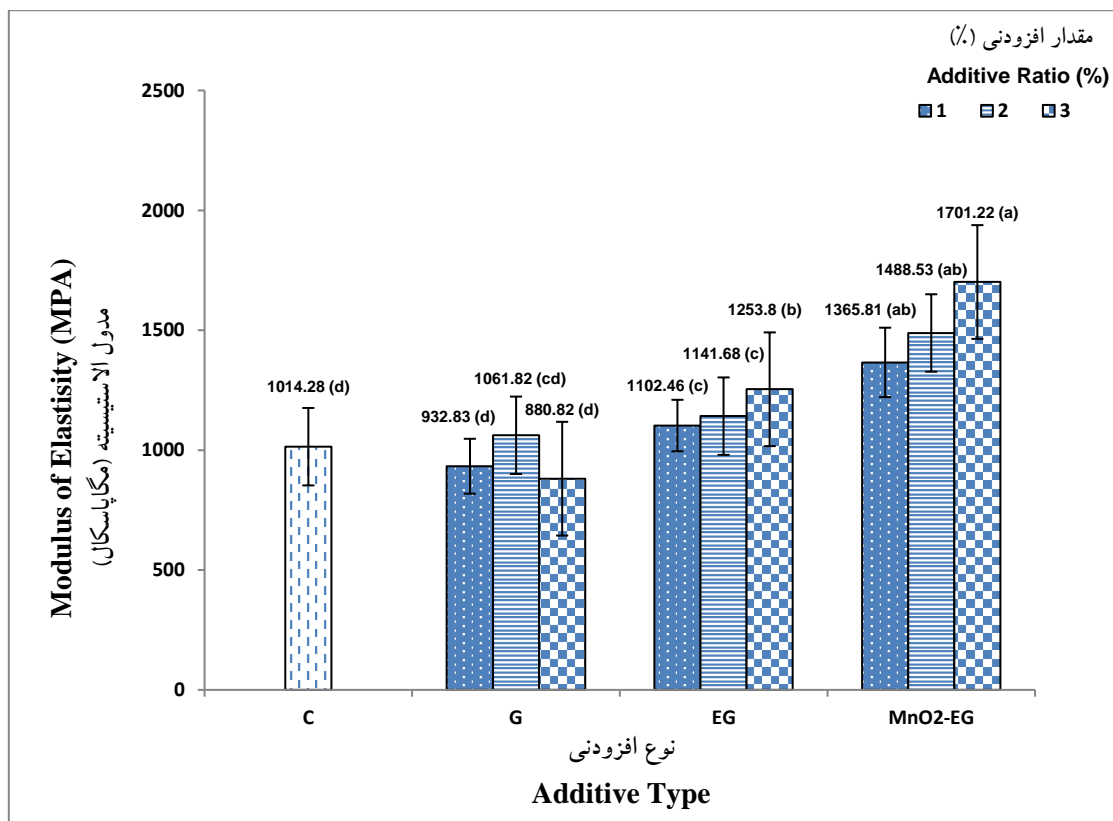
مدول گسیختگی (مقاومت خمشی)

در شکل ۵ اثر نوع و مقدار ماده افزودنی به رزین بر مدول گسیختگی نمونه‌ها نشان داده شده است. با وجود معنی‌دار نبودن نتایج حاصل در سطح ۵ درصد، مشاهده روند تغییرات در نمودار ۵ نشان می‌دهد که تیمارهای مورد مطالعه در مقایسه با شاهد اندازه‌های بیشتری از مقاومت خمشی تخته را نشان دادند، ضمن آنکه مقادیر متفاوتی را نسبت به هم داشتند. در این میان بیشترین مقدار افزایش (حدود ۲۷ درصد) مربوط به EG_3 بود و پس از آن EG_2 و G_2 مقادیر بیشتری را نشان دادند.



شکل ۵- اثر نوع و سطح مصرف ماده افزودنی بر مدول گسیختگی (مقاومت خمشی) نمونه‌های MDF

Figure 5- The effect of type and level of additive consumption on modulus of rapture (MOR) of MDF board



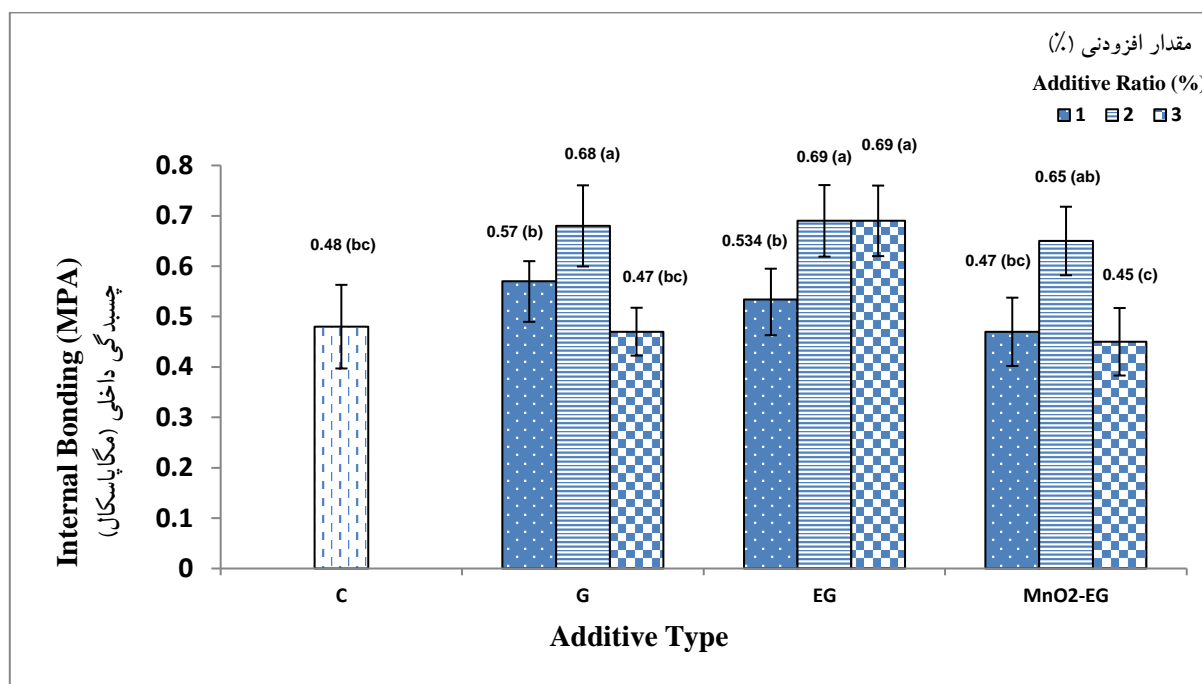
شکل ۶- اثر نوع و مقدار مصرف ماده افزودنی بر مدول الاستیسیته نمونه‌های MDF

Fig 6- The effect of the type and amount of additive on the modulus of elasticity (MOE) of MDF board

چسبندگی داخلی

شکل ۷ تأثیر نوع و مقدار افزودنی را بر چسبندگی داخلی یا مقاومت به کشش عمود به سطح نمونه‌های MDF را نشان می‌دهند. آنالیز واریانس نمایانگر معنی‌دار بودن تأثیر ماده افزودنی بر چسبندگی داخلی بوده است، به طوری که آزمون

دانکن تیمارها را در چند گروه گروه‌بندی کرد. در این رابطه افزودنی‌های GO و EDA-GO به طور مشترک در گروه اول جای یافتند. تیمارهای GO₂ و EDA-GO₂ بالاترین میزان افزایش را به میزان حدود ۶۵ درصد در مقایسه با نمونه شاهد نشان دادند.



شکل ۷- اثر نوع و مقدار مصرف ماده افزودنی بر چسبندگی داخلی نمونه‌های MDF

Fig 7- The effect of type and amount of additive on the internal adhesion (IB) of MDF samples

بحث

در مورد بهبود قابل توجه مدول الاستیسیته توسط MnO₂-EG، به نظر می‌رسد استقرار مولکول‌های دی‌اکسید منگنز میان لایه‌های انبساط یافته گرافیتی، تعامل بین سطحی بهتری با سایر اجزاء چندسازه برقرار کرده، در نتیجه به بهبود ثبات و استحکام بهتر انجامیده است. نتیجه آزمون با این در شکل ۲ تصویر میکروسکوپی SEM و طیف‌سنجی انرژی پرتو ایکس (EDS) نمونه MnO₂-EG نشان دادند که عناصر متشکله در افزودنی MnO₂-EG از ساختار منسجمی برخوردارند. این موضوع و نتایج آزمون مدول الاستیسیته نشان می‌دهد که استقرار ذرات MnO₂-EG در فضاهای خالی توانسته نیروهای بین‌مولکولی و به دنبال آن اتصالات در شبکه الیاف-رزین-الیاف را تقویت کند. Jazayeri و

همانگونه که نتایج در مورد تأثیر معنی‌دار تیمارها نشان داد، افزودنی‌های EG و MnO₂-EG مدول خمشی (مدول الاستیسیته) تخته را بهبود دادند. افزودن یک ماده مناسب به رزین می‌تواند به صورت پرکننده عمل نماید و با اشغال فضاهای خالی میان رزین و الیاف چوب به بهبود استحکام بینجامد. در این مورد به نظر می‌رسد ذرات ماده گرافیتی نقش مؤثری را ایفا کرده‌اند. در این میان انبساط لایه‌های گرافیتی در گرافیت انبساط یافته ناحیه تماس بیشتری را نتیجه داده که در رابطه با مدول الاستیسیته نیز مؤثر بوده است. از سوی دیگر، بر اثر استقرار ذرات گرافیتی انبساط یافته در ساختار تخلخل، نیروهای بین‌مولکولی تقویت می‌گردد. این موضوع می‌تواند به بهبود اتصالات در شبکه فیبر-رزین-الیاف منتهی شود.

رزین با کربن فعال در سطح ۶ درصد واکنشیدگی ضخامت را حدود ۴۵ درصد کاهش داد و تیمار ۴ حداکثر مقاومت به خمش را به میزان ۳۹ درصد و چسبندگی داخلی را در حدود ۵۳ درصد افزایش داد. Torry و همکاران (۲۰۰۳) در مورد تخته خرده چوب به این نتیجه رسیدند که مصرف گرافیت در سطح ۱ درصد وزن الیاف، چسبندگی داخلی تخته را حدود ۵۰ درصد افزایش می‌دهد. Sousa و همکاران (۲۰۱۵)، گزارش کردند که گرافیت انبساط‌یافته می‌تواند به عنوان پرکننده چند منظوره برای چندسازه‌های پلیمری استفاده شود. همچنین متذکر شدند که این ماده ظرفیت خوبی برای تولید چندسازه‌های سفت با ویژگی‌های مناسب مکانیکی دارد. در این مورد توازن خوب خواص همراه با قیمت پایین گرافیت انبساط‌یافته در مقایسه با سایر پرکننده‌های تجاری مشابه، مانند نانولوله‌های کربنی و نانوگرافن به عنوان بزرگترین مزیت استفاده به صورت پرکننده چندمنظوره بیان شد.

نتایج نشان دادند که گرافیت و گرافیت انبساط‌یافته بر اثر ویژگی پرکنندگی و تقویت نیروهای بین مولکولی چسبندگی داخلی تخته را نیز بهبود دادند. مطابق آنچه که بیشتر تجزیه و تحلیل شد، مواردی شامل اثر پرکنندگی فضاهای خالی، تقویت نیروهای بین مولکولی و در نتیجه تقویت اتصالات شبکه فیبر-رزین-فیبر و همچنین افزایش دانسیته پیوندهای عرضی توسط تیمار رزین با افزودنی‌های گرافیت و گرافیت انبساط‌یافته را می‌توان عوامل مؤثر افزایش چسبندگی داخلی تخته به‌شمار آورد. طبق گزارش جزایری و همکاران (۲۰۲۰) و بر مبنای نتایج آزمون کالریمتری روبشی تفاضلی (DSC) مربوط تیمار رزین اوره فرم‌آلدهید با افزودنی‌های گرافیت و گرافیت انبساط‌یافته دمای گیرایی در مقایسه با شاهد کاهش و افزایش آنتالپی واکنش افزایش یافت. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که افزودنی‌های گرافیت و گرافیت انبساط‌یافته باعث افزایش دانسیته پیوندهای عرضی شدند.

در نتیجه‌گیری کلی می‌توان بیان کرد که سه ماده گرافیتی مورد استفاده در مجموع باعث بهبود خواص تخته شدند. با توجه به نتایج خواص حاصل و مراحل فرایندی کمتر تهیه افزودنی، استفاده از گرافیت و گرافیت انبساط‌یافته نسبت به گرافیت انبساط‌یافته اصلاح‌شده به لحاظ اقتصادی‌تر بودن،

همکاران (۲۰۲۰) گزارش کردند که نتایج آزمون کالریمتری روبشی تفاضلی (DSC) نشان داد که تیمار رزین اوره فرم‌آلدهید با افزودنی‌های گرافیتی به‌ویژه MnO₂-EG دمای گیرایی را نسبت به شاهد در حد قابل توجهی کاهش داد. ضمن آنکه سبب افزایش آنتالپی واکنش شد. این موارد به عنوان افزایش دانسیته پیوندهای عرضی نتیجه‌گیری شد. در مورد تغییر نتیجه آزمون $t_{100^{\circ}\text{C}}$ مغز تخته با آزمون چسبندگی داخلی بر اثر تیمار MnO₂-EG می‌توان علت را تأثیر کاتالیستی بخشی از مولکول‌های فرم‌آلدهید آزاد توسط مولکول‌های دی‌اکسید منگنز میان لایه‌های انبساط یافته قلمداد نمود که باعث کاهش چسبندگی داخلی در مقایسه با دو تیمار دیگر شد. هر چند که منگنز دی‌اکسید سبب افزایش انتقال حرارت توسط تیمار MnO₂-EG گردید. در رابطه با منگنز دی‌اکسید گزارشی مبنی بر استفاده در چندسازه چوبی مشاهده نشد اما گزارش‌های متعددی نشان می‌دهد که ماده مؤثری در کاتالیست و تجزیه کردن فرم‌آلدهید محیط است. برای نمونه، گزارش Sekine (۲۰۰۲) و Lin و همکاران (۲۰۱۷) دی‌اکسید منگنز را در تجزیه کاتالیستی فرم‌آلدهید اکسید فلزی بسیار مؤثر معرفی کردند.

در رابطه با گرافیت و سایر مواد افزودنی کربن پایه نتایج مطالعات پیشین همخوانی نسبی را با نتایج این تحقیق نشان می‌دهد. در سال ۲۰۱۳ Malkani و همکاران تأثیر گرافیت پودری را با سطح مصرف ۵ درصد وزن خشک چسب در مقاومت به خمش و مدول الاستیسیته تخته خرد چوب سه لایه مطالعه کردند، نتیجه تحقیق نشان داد که مقاومت خمش حدود ۸ درصد و مدول الاستیسیته ۱۱ درصد افزایش یافت. جذب آب حدود ۱۰ درصد و واکنشیدگی حدود ۴ درصد کاهش یافت. گزارش ارائه‌شده توسط Yahavi Dizji و همکاران (۲۰۱۷) نشان داد که مصرف نیم درصد اکسید گرافن در رزین اوره فرم‌آلدهید مقاومت به خمش تخته خرده چوب را حدود ۱۱ درصد، مدول الاستیسیته را ۴ درصد و چسبندگی داخلی را حدود ۲۷ درصد افزایش داد. در سال ۲۰۱۱ Darmarvan و همکاران بیان کردند که استفاده از کربن فعال بهبود خواص فیزیکی و مکانیکی تخته فیبر نیمه‌سنگین (MDF) را در پی دارد. در نتایج مشاهده می‌گردد که تیمار

منطقی تر به نظر می‌رسد.

منابع مورد استفاده

- Ahmad Khan, T., 2013. Influence of activated charcoal filler on the properties of wood composites, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 46: 34-39.
- Kumar, A., Gupta, A. and Sharma, K.V., 2014. Thermal and mechanical properties of urea-formaldehyde (UF) resin combined with multiwalled carbon nanotubes (MWCNT) as nanofiller and fiberboards prepared by UF-MWCNT. *Holzforschung*, 69(2): 199-205.
- Lin, H., Chen, D., Liu, H., Zou, X. and Chen, T., 2017. Effect of MnO₂ Crystalline Structure on the Catalytic Oxidation of Formaldehyde. *Aerosol Air Qual Res*, 17: 1011-1020, <https://doi.org/10.4209/aaqr.2017.01.0013>
- Mahanta, N.K. and Abramson, A.R., 2012. Thermal Conductivity of Graphene and Graphene Oxide Nanoplatelets, 13th IEEE ITherm Conference, May 30 - Jun 1, 2012, San Diego, USA, pp: 1-6.
- Malakani, A., Doosthoseini, K., Faezipour, M. and Layeghi, M., 2014. Effect of Graphite powder on thermal conductivity, physical and mechanical properties of 3-layer particleboard, *Iranian Journal of Wood and Paper Industries*, 4(2): 123-130.
- Matuana, L.M., 2003. Properties of particleboard panels made with liquid PF resin (control) and PF resin/synthetic graphite, *Forest Products Journal*, 53 (3).
- Motiee, N., Ebrahimi, G., Tajvidi, M. and Layeghi, M. 2014. Minimizing hot-press time in the manufacturing process of wood plastic composites, *Iranian Journal of Wood and Paper Industries*, 4(2): 79-90.
- Saroyan, H., Kyzas, G Z. and Deliyann, E.A., 2019. Effective Dye Degradation by Graphene Oxide Supported Manganese Oxide, *Processes*, 7 (40), doi: 10.3390 / pr7010040.
- Schwarz, J.A., Contescu, C. and Contescu, A., 1995. Methods of preparation of catalytic materials, *Chemical Reviews*, 95:477-510.
- Sekine, Y., 2002. Oxidative decomposition of formaldehyde by metal oxide at room temperature. *Atmospheric Environment*, 36:5543-7.
- Sever, K., Tavman, I.H., Seki, Y., Turgut, A., Omastova, M. and Ozdemir, I., 2013. Electrical and mechanical properties of expanded graphite/high density polyethylene nanocomposites, *Composites Part B: Engineering*, 53: 226-233.
- Shabani Navir, N., 2013. Modified activated carbon effect on formaldehyde emission from particle board, M.Sc thesis, Tehran University.
- Sobol'ciak, P., Abdulgader, A., Mrlik, M., Popelka, A., Abdala, A.A., Aboukhlewa, A.A., Karkri, M., Kieper, H., Bart, H.J. and Krupa, I., 2020. Thermally Conductive Polyethylene/Expanded Graphite Composites as Heat Transfer Surface: Mechanical, -Ama, O. M., Khoele, K., Wilson Anku, W., Ray, S.S., Ogbemudia, P.O. and Delpont, D.J., 2020. Synthesis and Application of MnO₂/Exfoliated Graphite Electrodes for Enhanced Photoelectrochemical Degradation of Methylene Blue and Congo Red Dyes in Water, *Electrocatalysis*, 11: 413-421.
- Chun, K., Kim, J. and Rie, D., 2020. Thermal Characteristics of Expandable Graphite-Wood Particle Composites, *Materials* 13(12):2732, DOI: 10.3390/ma13122732.
- Darmawan, S., Sofyan, K., Pari, G. and Sugiyanto, K., 2010. Effect of activated charcoal addition on formaldehyde emission of medium density fiberboard. *Journal of Forestry Research*, 2: 100-111.
- Dosthosseini, K., 2007. *Wood Comosite Materials*. Tehran University Publication (2487), Iran, 708p.
- EN 310 Standard. 1993. Wood Based Panel. Department of Modulus of Elasticity in Bending and Bending Strength, European Committee for Standardization, Brussels, Belgium.
- EN 319. 1993. Determination of Tensile Strength Perpendicular to the Plane of the Board, European Committee for Standardization, Brussels, Belgium.
- Galindo, B., Alcolea, S.G., Gómez, J., Navas, A., Murguialday, A.O., Fernandez, M.P. and Puellas, R.C., 2014. Effect of the number of layers of graphene on the electrical properties of TPU polymers, 2nd International Conference on Structural Nano Composites (NANOSTRUC 2014), IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 64(1): 012008, doi:10.1088/1757-899X/64/1/012008.
- Hosseinzadegan, A., 2016. Study on graphene-based structures using micro Raman spectroscopy, Fotonic Master's Thesis, Shahid Beheshti University, Laser and Plasma Research Institute.
- Iranian Employers Association of Forest Products, 2018. Information excerpts from the global and national market for wood composites, http://www.iranwoodind.com/main_fa.asp?status=statistics.
- Jazayeri R., Kazemi Najafi S., Younesi H . and Karegarfard., A. 2020. Influence of modified graphite on formaldehyde emission from medium density fiberboard (MDF), *Iranian Journal of Wood and Paper Science Research*, Vol. 35 No. (4): 348-361
- Krassowski, D.W.; Hutchings, D.A. and Qureshi, S.P. 2012. Expandable Graphite Flake as an Additive for a New Flame Retardant Resin; GrafTech International Holdings Inc Brooklyn Heights, OH, USA, pp. 1-6
- Kumar, A., Gupta, A., Sharma, K.V., Nasir, M. and

- and flame-retardant properties of its halogen-free flame-retardant HDPE composites, *J Polym Res*, 18: 483–488, DOI 10.1007/s10965-010-9440-2.
- Yahyavi, M., Khazaeian, A. and Shakeri, A., 2017. The use of black liquor and nano-graphene oxide addition to urea formaldehyde adhesive to improve the mechanical and physical properties of particleboard, *Iranian Journal of Wood and Paper Science Research*, 32 (3): 359-368.
- Zamani, R., 2016. Formaldehyde Release Reduction from Medium Density Fiberboard (MDF) by Using Activated Carbon Produced from MDF Sanding Dust, M.Sc thesis, Tarbiat Modares University.
- Zhang, B., Tian, Y., Jin, X., Lo, T.Y. and Cui, H., 2018. Thermal and Mechanical Properties of Expanded Graphite/Paraffin Gypsum-Based Composite Material Reinforced by Carbon Fiber, *Materials*, 11, 2205; doi: 10.3390/ma11112205.
- Thermo-Physical and Surface Behavior, *Polymers* 2020, 12, 2863; doi: 10.3390/polym12122863.
- Sousa, D.E.S., Scuracchio, C.H., Barra, G.M.O. and Lucas, A.A., 2015. Chapter 7 - Expanded graphite as a multifunctional filler for polymer nanocomposites, *Multifunctionality of Polymer Composites (Challenges and New Solutions)*: 245-261.
- Sun, J., Li, L., Yu, R., Ma, X., Jin, S., Chen, K., Chen, S., Lv, X. and Shu, Q., 2020. Synthesis and Microwave Absorption Properties of Sulfur-Free Expanded Graphite/Fe₃O₄ Composites, *Molecules*, 25, 3044; doi: 10.3390/molecules251330.
- Torrey, K.S., Yrjana, W.A. and King Julia, A., 2003. Effect of thermally conductive fillers on the internal bond strength of strand board, *Forest Products Journal*, 53: 11-12.
- Tsai, K., Kuan, H.C., Chou, H.W., Kuan, C.F., Chen, C.H. and Chiang, C.L., 2011. Preparation of expandable graphite using a hydrothermal method

Effect of adding graphite and modified graphite to urea formaldehyde adhesive on thermal and mechanical properties of MDF board

R. Jazayeri¹, S. Kazemi Najafi^{2*} and H. Younesi³

1- Ph.D. Student, Department of Wood and Paper Sciences, Faculty of Natural Resources and Marine Sciences, Tarbiat Modares University, Noor, Iran

2*-Corresponding author, Prof., Department of Wood and Paper Sciences, Faculty of Natural Resources and Marine Sciences, Tarbiat Modares University, Noor, Iran, Email: skazemi@modares.ac.ir

3-Prof., Department of Environment Sciences, Faculty of Natural Resources and Marine Sciences, Tarbiat Modares University, Noor, Iran

Received: June, 2022

Accepted: Feb., 2023

Abstract

This study aimed at the application of unmodified (G) and modified graphite (EG) materials as a multifunction additive to the UF resin for improving the properties of medium density fiberboard (MDF). For this purpose, expanded graphite EG was synthesized from graphite using the Tsai *et al* (2011) method. Then, as-synthesized EG was intercalated with manganese dioxide by Schwarz *et al* (1995) method and converted to MnO₂-EG. Both additives were individually added to the urea formaldehyde resin in three doses of 1, 2 and 3% (based on the dry weight of UF resin) to make the MDF panels with 750 kg/m³ nominal density. During the pressing time, the t_{T100}^{oc} parameter (time to reach temperature 100°C) of the middle layer of the board under the influence of the additive was determined by a chromium-nickel-based thermocouple. The treatment of MnO₂-EG₃ (amount of 3% modified expanded graphite) showed the highest effect in reducing t_{T100}^{oc} of the middle layer of the board by 22%. In addition, the elastic modulus increased by 68% as a result of this treatment. G and EG additives showed a higher degree of internal bonding compared to MnO₂-EG additive. In this regard, EG₂ and EG₃ treatments showed 42% increase in internal bonding and G₂ treatment showed 40% increase in internal bonding. The effect of EG₂ treatment in improving TS₂₄ was greater than other treatments, so that it caused a 19% decrease compared to the control.

Keywords: Medium density fiberboard (MDF), urea formaldehyde resin, graphite, expanded graphite, t_{T100}^{oc} parameter, mechanical properties.