

بررسی کاربرد کیتوزان و اسیدهای کربوکسیلیک به عنوان جایگزین چسب اوره فرمالدهید در ساخت MDF

آیسونا طلایی^{۱*} و وحید حیدری^۲

*^۱- نویسنده مسئول، استادیار، گروه مهندسی صنایع چوب و مبلمان، دانشکده مهندسی مواد و فناوری‌های نوین، دانشگاه تربیت دبیری شهید رجایی، تهران، ایران
پست الکترونیک: Talaei.srttu@gmail.com

^۲- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی صنایع چوب و مبلمان، دانشکده مهندسی مواد و فناوری‌های نوین، دانشگاه تربیت دبیری شهید رجایی، تهران، ایران

تاریخ دریافت: مرداد ۱۳۹۹ تاریخ پذیرش: اسفند ۱۳۹۹

چکیده

در این تحقیق ویژگی‌های کاربردی تخته فیبر با دانسیته متوسط ساخته شده با رزین اوره فرمالدهید به عنوان آزمون شاهد با MDF ساخته شده با کیتوزان و اسیدهای کربوکسیلیک بررسی و مقایسه شدند. ترکیبات مختلف شامل محلول استات کیتوزان، محلول استات کیتوزان- بوتان تترا کربوکسیلیک اسید، محلول استات کیتوزان- سیتریک اسید و محلول سیتریک اسید بررسی گردیدند. ساختار شیمیایی آزمون‌ها با طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR) بررسی شد. نتایج این طیف‌سنجی تفاوت استفاده از ترکیبات مختلف را به وضوح نشان داد. تشکیل پیوندهای عرضی بین زنجیره‌های سلولز توسط اسیدهای کربوکسیلیک و همچنین تشکیل پیوندهای هیدروژنی بین کیتوزان و لیگنین تأیید شد. آزمون‌های ساخته شده با ترکیب استات کیتوزان- بوتان تترا کربوکسیلیک اسید ثبات ابعادی بهتری را نشان دادند. همچنین میزان چسبندگی داخلی آزمون‌های MDF ساخته شده با محلول استات کیتوزان، بیشتر از آزمون شاهد به دست آمد. تخته‌های ساخته شده با ترکیب استات کیتوزان- BTCA را می‌توان به دلیل ثبات ابعاد بهتر و چسبندگی داخلی مناسب به عنوان ترکیب موفق برای جایگزین نمودن با چسب اوره فرمالدهید مطرح نمود.

واژه‌های کلیدی: تخته فیبر با دانسیته متوسط، کیتوزان، بوتان تترا کربوکسیلیک اسید، سیتریک اسید.

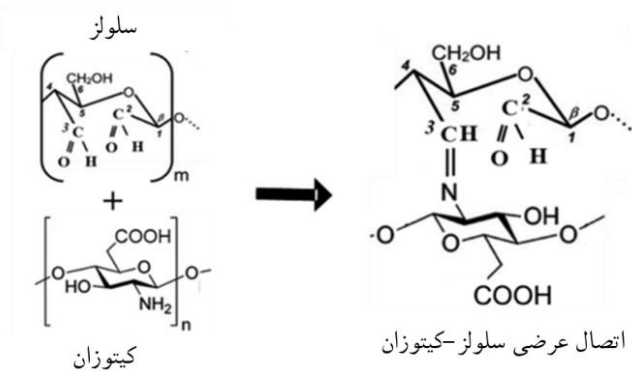
مقدمه

پیشرفت روزافزون تکنولوژی و افزایش جمعیت، نیاز ما را به فرآورده‌های چوبی بیشتر سوق می‌دهد. همچنین محدود بودن و کاهش منابع طبیعی در سال‌های اخیر و استفاده بهینه از آن یکی دیگر از دلایل اهمیت فرآورده‌های مرکب می‌باشد. رزین‌هایی بر پایه فرمالدهید مانند اوره فرمالدهید (UF) به دلیل قیمت پایین و چسبندگی مناسب، در ساخت فرآورده‌های چوبی مورد استفاده در داخل ساختمان شامل تخته خرده چوب، تخته لایه و تخته فیبر کاربرد دارند (Kim & Kim

2005, 2006)؛ اما انتشار فرمالدهید یکی از معایب مهم این نوع رزین‌ها محسوب می‌شود و به دلیل سرطان‌زا بودن و بروز مشکلاتی مانند سوزش چشم و مشکلات تنفسی و آلودگی‌های زیست‌محیطی باعث نارضایتی مصرف‌کنندگان شده است. بر این اساس محققان همواره به دنبال راهی برای کاهش انتشار فرمالدهید از طریق جایگزین کردن ترکیبات جدید برای این نوع رزین‌ها هستند (Sung et al., 2013; Kim & Kim, 2007). در این میان استفاده از چسب‌های طبیعی شامل تانن (Pichelin et al., 2006, Kim & Kim, 2007) و سایر ترکیبات طبیعی مانند سوزش چشم و مشکلات تنفسی و آلودگی‌های زیست‌محیطی باعث نارضایتی مصرف‌کنندگان شده است. بر این اساس محققان همواره به دنبال راهی برای کاهش انتشار فرمالدهید از طریق جایگزین کردن ترکیبات جدید برای این نوع رزین‌ها هستند (Sung et al., 2013; Kim & Kim, 2007). در این میان استفاده از چسب‌های طبیعی شامل تانن (Pichelin et al., 2006, Kim & Kim, 2007) و سایر ترکیبات طبیعی

قابل توجه است (Tuiserkani & Sadaqat, 2012, Gorgij *et al.*, 2014). این خصوصیات منحصربه‌فرد، موجب شد تا کیتوزان توجه زیادی را نه تنها از نظر فراوانی در منابع طبیعی بلکه به دلیل قابلیت بالا برای تهیه مواد کاربردی به خود معطوف کند. واحدهای سازنده پلیمر کیتوزان (گلوکزآمین) از لحاظ ساختاری بسیار شبیه واحدهای گلوکز در سلولز است (Covilli & Roller, 1998)، تنها تفاوت آنها در گروه‌های آمینی می‌باشد که در ساختار گلوکزآمین وجود دارد و باعث شده این پلیمر خواص مختلفی را از خود نشان دهد. همین شباهت ساختاری با پلیمر سلولز باعث شده تا بشدت مورد توجه صنعت کاغذسازی و نساجی قرار گیرد. اگر این ماده به صورت افزودنی به ساختار کاغذ اضافه شود باعث افزایش مقاومت‌های مکانیکی آن می‌گردد (Chang 2003). البته بیشتر پلی‌ساکاریدهای موجود در طبیعت از جمله سلولز، دکسترین، پکتین و آگاروز به صورت خنثی و اسیدی می‌باشند، در حالی که کیتوزان به صورت بازی در طبیعت وجود دارد. وجود چنین خصوصیتی آنها را قادر می‌سازد تا به صورت شیمیایی با الیاف سلولزی، چربی‌ها، پروتئین‌ها و یون‌های فلزی پیوند تشکیل دهند (شکل ۱).

لیگنین (Fan & Ghaffar 2014)، روغن‌های گیاهی (Pizzi, 2006)، پروتئین و آرد سویا (Li & Liu, 2013, Mo & Sun, 2007) که از گذشته در ساخت مصنوعات چوبی و صفحات فشرده چوبی مورد استفاده قرار می‌گرفت، می‌تواند یکی از گزینه‌ها باشد؛ اما این نوع چسب‌های طبیعی گاهی از کارایی لازم برخوردار نبوده و در شرایط متغیر جوی مقاومت کافی ندارند، زیرا نکته مهم در مورد چسب‌ها غیر از هزینه، عملکرد اتصال یا نیازهای مقاومتی و دوام محصول چسبانده شده می‌باشد. محققان همواره به دنبال راهی برای ایجاد تغییرات شیمیایی در ساختار آنها بوده تا بتوانند با بهبود عملکرد اتصال، با چسب‌های بر پایه نفتی (مانند اوره فرمالدهید و فنل فرمالدهید) رقابت کنند (Muttill *et al.*, 2013). بر همین اساس امروزه در کشورهای صنعتی به ساخت فراورده‌های سبز روی آورده‌اند که هم از نظر زیست‌تخریب‌پذیری و هم از نظر مقاومت و دوام محصول چسبانده شده مورد قبول باشد (Umamura *et al.*, 2007, 2009). کیتوزان به عنوان فراوان‌ترین آمینوپلی‌ساکاریدها در طبیعت، دارای خصوصیتی از جمله سازگاری زیستی بالا، سمیت پایین، زیست‌تخریب‌پذیری و خواص ضد میکروبی



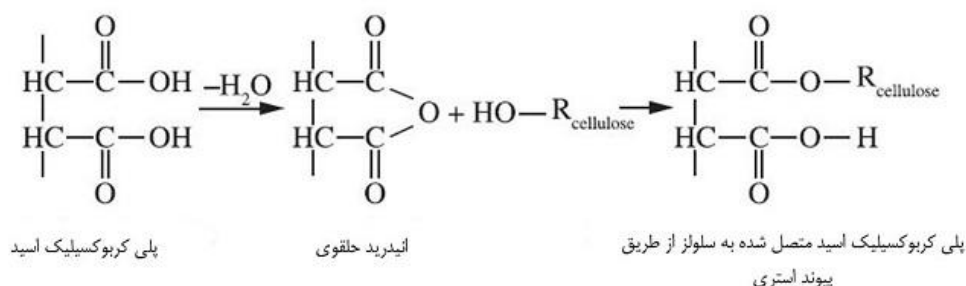
شکل ۱- اتصال سلولز و کیتوزان (Alam & Christopher, 2018)

از سوی دیگر پلی کربوکسیلیک اسیدها که در صنایع نساجی برای ضدچروک کردن منسوجات به کار می‌روند نیز ترکیباتی بدون فرمالدهید بوده و با برقراری پیوند استری با سلولز

وزن مولکولی، درجه استیل‌زدایی، میزان بلورینگی، درصد خلوص، میزان رطوبت و میزان پروتئین اصلی‌ترین پارامترهایی هستند که تأثیر مستقیم بر خواص کیتوزان دارند.

اسیدها با سلولز برای ایجاد اتصال عرضی در شکل ۲ نشان داده شده است.

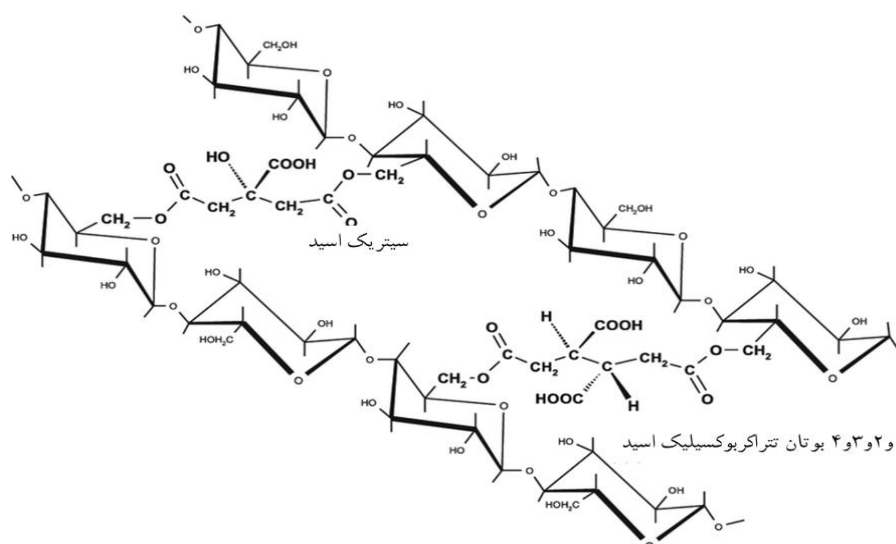
واکنش می‌دهند. کربوکسیلیک اسیدها برخلاف ترکیبات فرمالدهیدی غیرسمی می‌باشند. واکنش کلی کربوکسیلیک



شکل ۲- واکنش پلی کربوکسیلیک اسیدها با سلولز و ایجاد اتصال عرضی (Nallathambia *et al.*, 2011)

مورد استفاده قرار می‌گیرد. ترکیب کیتوزان و اسیدهای کربوکسیلیک نیز در صنایع نساجی منجر به عملکرد ضدچروک پارچه و کاهش جذب آب می‌گردد (Šauperl & Volmajer-Valh, 2013). پیوند استری اسیدهای کربوکسیلیک با زنجیره سلولز در شکل ۳ نشان داده شده است.

کربوکسیلیک اسیدهایی که برای ایجاد پیوند عرضی با منسوجات سلولزی استفاده می‌شوند شامل اسیدسیتریک (CA)، اسید سوکسینیک (SA)، اسیدمالئیک (MA) و بوتان تترا کربوکسیلیک اسید (BTCA) هستند که بهترین بازده ضدچروک را داشته و بیش از سایر اعضای این خانواده در صنعت نساجی



شکل ۳- اتصال عرضی اسیدسیتریک و بوتان تتراکربوکسیلیک اسید با زنجیره سلولز (Schramm, 1999)

بهبود ویژگی‌های کاربردی الیاف سلولزی منسوجات، این پژوهش با هدف بررسی امکان جایگزین نمودن کیتوزان و

با توجه به نتایج مثبت عملکرد کیتوزان و اسیدهای کربوکسیلیک در صنایع نساجی با ایجاد اتصالات عرضی و

هیپوفسفیت (SHP) به عنوان کاتالیزور برای BTCA و CA تهیه شدند. جدول ۱ ساختار شیمیایی ترکیبات مورد استفاده را نشان می‌دهد. از اسید استیک ۵٪ به عنوان حلال کیتوزان استفاده شد. برای مقایسه با رزین‌های سنتزی از چسب اوره فرمالدهید برای ساخت نمونه‌های شاهد استفاده گردید.

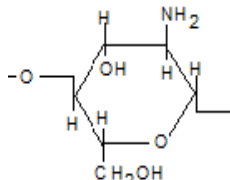
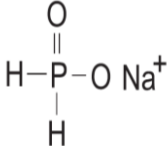
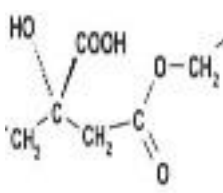
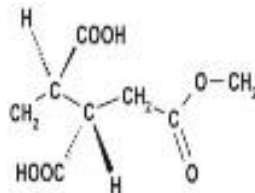
محلول استات کیتوزان با حل کردن کیتوزان به نسبت ۳٪ وزن خشک الیاف در اسید استیک ۵٪ تهیه شد. مقدار اسید استیک بر اساس وزن خشک الیاف تعیین شد تا محلول به دست آمده از ویسکوزیته مناسبی برخوردار باشد. کیتوزان به آرامی به اسید استیک با دمای ۵۰ درجه همزمان با استفاده از همزن (مگنت) اضافه شد و به مدت ۸ ساعت مخلوط شدن ادامه یافت (Mohebbi & Norouzi, 2016).

اسیدهای کربوکسیلیک با رزین اوره فرمالدهید (UF) در ساخت تخته فیبر با دانسیته متوسط و بررسی ویژگی‌های کاربردی آنها انجام شده است.

مواد و روش‌ها

الیاف چوب مورد استفاده در ساخت آزمون‌های MDF از کارخانه فومنات ایران تهیه شد. این الیاف شامل ۹۰٪ چوب صنوبر و بقیه چوب جنگلی و مقدار کمی نیز چوب‌های باغی بودند. رطوبت الیاف در ۶٪ تثبیت شد. ترکیبات مورد استفاده به عنوان اتصال‌دهنده عبارت‌اند از: کیتوزان (با درجه استیل‌زدایی ۸۵٪)، وزن مولکولی ۵۰۰۰۰-۸۰۰۰۰ دالتون ساخت شرکت نانو نوین پلیمر، بوتان تترا کربوکسیلیک اسید (BTCA) و اسید سیتریک (CA) از شرکت مرک کیمیا و سدیم

جدول ۱- ساختار شیمیایی ترکیبات مورد استفاده

کیتوزان	هیپوفسفیت سدیم	اسید سیتریک	بوتان تترا کربوکسیلیک اسید
			

طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) مدل PerkinElmer برای شناسایی ساختار و تغییرات گروه‌های عاملی در آزمون‌های مختلف در پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ انجام گردید. طیف‌سنجی در محدوده عدد موجی ۴۰۰ - ۴۰۰۰ cm⁻¹ ثبت شد. برای آماده‌سازی نمونه، مقداری از پودر نمونه از الک ۴۰ مش عبور داده شد و در آن با دمای ۱۰۳ درجه سانتی‌گراد خشک گردید و برای تهیه قرص مخصوص با پودر برمید پتاسیم مخلوط و طیف‌گیری در دمای محیط انجام شد.

تخته‌ها با ضخامت ۱۶ میلی‌متر و دانسیته ۰/۷ g/cm³ ساخته شدند. برای ساخت تخته‌های آزمون، الیاف درون همزن ریخته شدند و رزین و محلول‌های آماده شده به آنها اسپری شد. درصد رطوبت کیک حدود ۱۵ درصد اندازه‌گیری شد. پرس آزمایشگاهی به مدت ۸ دقیقه با دمای ۱۸۰°C و فشار ۱۵ کیلوگرم بر سانتی‌متر مربع استفاده شد. پس از ساخت، نمونه‌ها به مدت یک هفته در شرایط کلیما با دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد و رطوبت ۶۵ درصد قرار داده شدند. پس از آن برش و تهیه نمونه‌های آزمون انجام شد.

جدول ۲- علائم اختصاری تخته‌های MDF

نام اختصاری	نسبت ترکیبی تیمارها	تیمارها
UF	استفاده از رزین اوره فرمالدهید	تخته شاهد
CH	کیتوزان ۳٪	تخته ساخته شده با محلول استات کیتوزان
CH + BTCA + SHP	کیتوزان ۳٪ + BTCA ۶٪ + SHP ۶٪	تخته ساخته شده با ترکیب محلول استات کیتوزان + بوتان تترا کربوکسیلیک اسید + سدیم هیپو فسفیت
CH + CA + SHP	کیتوزان ۳٪ + CA ۶٪ + SHP ۶٪	تخته ساخته شده با ترکیب محلول استات کیتوزان + اسید سیتریک + سدیم هیپو فسفیت
CA + SHP	CA ۶٪ + SHP ۶٪	تخته ساخته شده با اسید سیتریک + سدیم هیپو فسفیت

TS₂، واکنش‌دهی ضخامت پس از ۲ ساعت غوطه‌وری در آب (درصد)

TS₂₄، واکنش‌دهی ضخامت پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در آب (درصد)

T₀، ضخامت پیش از غوطه‌وری در آب (میلی‌متر)

T₂، ضخامت پس از ۲ ساعت غوطه‌وری در آب (میلی‌متر)

T₂₄، ضخامت پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در آب (میلی‌متر)

آزمون چسبندگی داخلی با استفاده از نمونه‌های با ابعاد ۵۰ × ۵۰ میلی‌متر بدین صورت اندازه‌گیری شد که نمونه‌ها با چسب گرمانرم هات‌ملت به ورق‌های فلزی چسبانده و پس از برقراری تعادل رطوبتی در شرایط استاندارد با استفاده از دستگاه آزمایش Universal و شتاب بارگذاری min/mm ۱۰ نیروی گسیختگی در آزمایش کشش عمود به سطح نمونه‌ها اندازه‌گیری و به کمک رابطه زیر IB نمونه‌ها محاسبه شد.

اندازه‌گیری جذب آب و واکنش‌دهی ضخامت بعد از ۲ و ۲۴ ساعت غوطه‌وری در آب و مقاومت چسبندگی داخلی (IB) مطابق با استاندارد ASTM D1037 انجام شد. مقدار جذب آب و واکنش‌دهی ضخامت نمونه‌ها پس از ۲ و ۲۴ ساعت غوطه‌وری در آب بر اساس روابط ذیل تعیین شدند.

$$WA_2 = (W_2 - W_0) \times 100 / W_0$$

$$WA_{24} = (W_{24} - W_0) \times 100 / W_0$$

WA₂، جذب آب پس از ۲ ساعت غوطه‌وری در آب (درصد)

WA₂₄، جذب آب پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در آب (درصد)

W₀، وزن نمونه پیش از غوطه‌وری در آب (گرم)

W₂، وزن نمونه پس از ۲ ساعت غوطه‌وری در آب (گرم)

W₂₄، وزن نمونه پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در آب (گرم)

$$TS_2 = (T_2 - T_0) \times 100 / T_0$$

$$TS_{24} = (T_{24} - T_0) \times 100 / T_0$$

و به کمک تکنیک تجزیه واریانس در سطح اطمینان ۹۵٪ مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت.

$$IB = P/A$$

IB, چسبندگی داخلی (MPa)

P, بار گسیختگی (N)

A, سطح نمونه (mm²)

نتایج

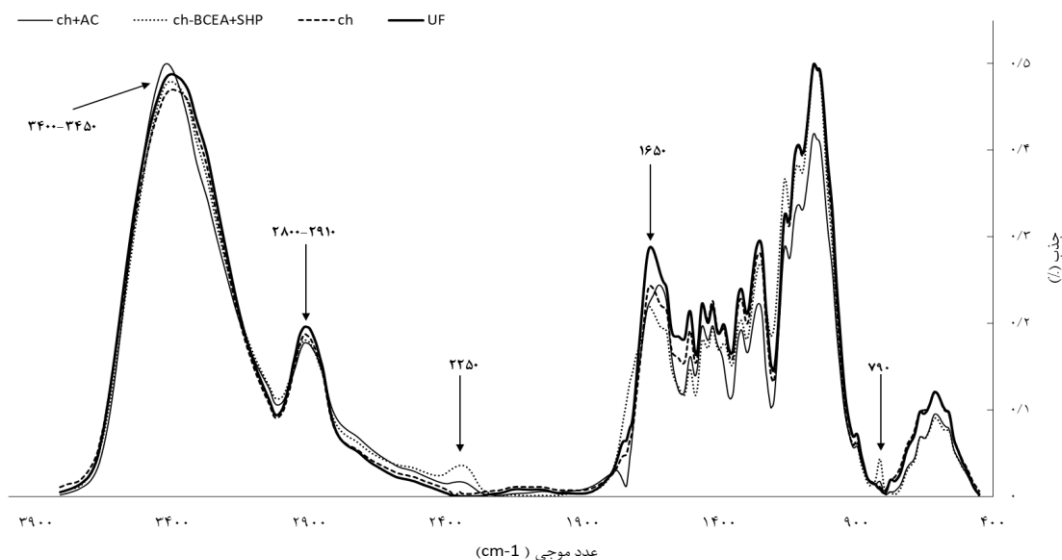
FTIR

در این تحقیق طیف‌های مربوط به ساختار هر یک از نمونه‌ها مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۴). پیک‌های شاخص و گروه‌های عاملی مربوطه برای بررسی جزئیات طیف‌ها در جدول ۳ آمده است.

بعد از انجام آزمایش‌ها روی نمونه‌های تهیه شده، نتایج حاصل توسط نرم‌افزار SPSS در قالب طرح کامل تصادفی آزمون فاکتوریل و با استفاده از آزمون دانکن (DMRT)

جدول ۳ - پیک‌های شاخص و گروه‌های عاملی مربوطه

گروه عاملی مربوطه	محدوده عدد موجی پیک cm ⁻¹
ارتعاش خمشی گروه‌های OH و C-H	۷۹۰
ارتعاش و کشیدگی پیوند C=C و ارتعاش C=O	۱۶۵۰
جذب پیوندهای سه‌گانه	۲۲۵۰
کشش OH و گروه‌های C-H در کربونیل و گروه‌های استری	۲۸۰۰-۲۹۱۰
ارتعاش کششی پیوندهای هیدروژنی گروه هیدروکسیل OH	۳۴۰۰-۳۴۵۰



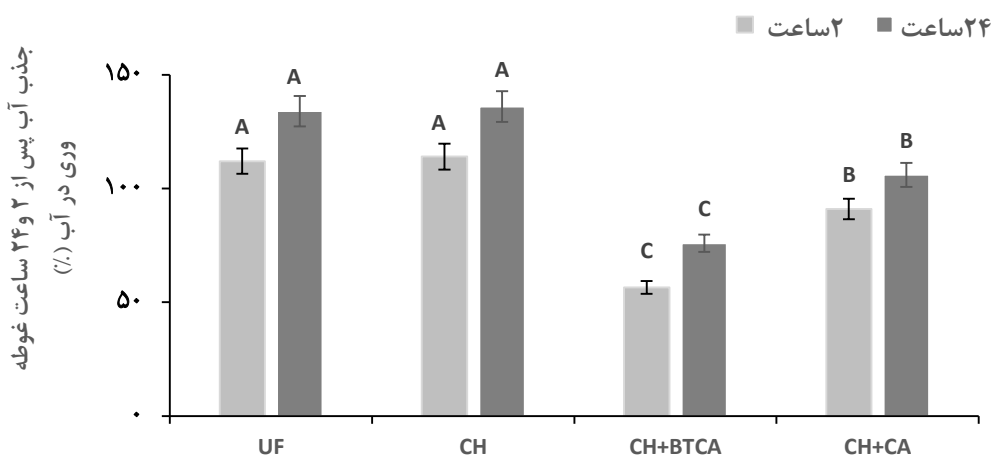
شکل ۴ - طیف‌های FTIR نمونه‌های آزمونی

گروه‌های OH و C-H است که در نمونه‌هایی که از اسیدهای کربوکسیلیک استفاده شده مانند BTCA و CA می‌تواند نشان‌دهنده تشکیل پیوندهای عرضی بین زنجیره‌های سلولز باشد. همچنین کاهش شدت جذب در نواحی مربوط به گروه‌های هیدروکسیل و کربونیل می‌تواند نشان‌دهنده وقوع پیوندهای هیدروژنی بین این گروه‌ها در کیتوزان با گروه‌های هیدروکسیل و کربونیل در لیگنین باشد (Alam et al., 2018, Ji et al., 2017, & Christopher, 2018).

جذب آب و واکنش‌دهی ضخامت

جذب آب- نتایج حاصل از تجزیه واریانس اثر استفاده از محلول استات کیتوزان، در مقایسه با رزین اوره فرمالدهید بر میزان جذب آب پس از ۲ و ۲۴ ساعت غوطه‌وری در آب در سطح ۹۵ درصد معنی‌دار نبود؛ اما نمونه‌های ساخته شده با کیتوزان-BTCA و کیتوزان-CA، پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در آب اثر معنی‌داری نشان دادند. با توجه به شکل ۵ با استفاده از محلول استات کیتوزان- بوتان تتراکربوکسیلیک اسید و محلول استات کیتوزان- اسید سیتریک، جذب آب پس از ۲ و ۲۴ ساعت غوطه‌وری در آب روند کاهشی داشته و نمونه‌هایی که با ترکیب کیتوزان- BTCA ساخته شده‌اند دارای کمترین میزان جذب آب پس از ۲۴ ساعت بودند.

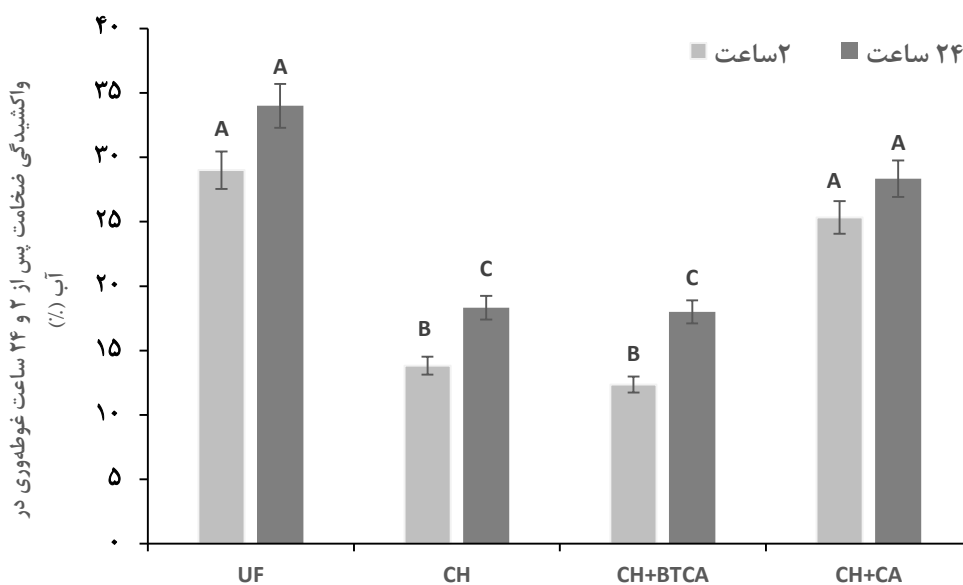
طیف‌های FTIR نمونه‌ها در محدوده عدد موج $4000-450\text{ cm}^{-1}$ در شکل ۴ ارائه شده است. شاخص مورد بررسی در عدد موجی ۳۴۵۰-۳۴۰۰، ارتعاش کششی پیوندهای هیدروژنی گروه هیدروکسیل (OH) است. همان‌طور که مشخص است، مقدار جذب در این عدد موجی در نمونه شاهد و نمونه ساخته شده با ترکیب کیتوزان- اسید سیتریک بیشتر از نمونه‌های ساخته شده با کیتوزان و ترکیب کیتوزان- BTCA مشاهده شد. نمونه ساخته شده با کیتوزان کمترین میزان جذب را در این قسمت داشته است. شاخص مورد بررسی در عدد موجی ۲۹۱۰-۲۸۰۰، کشش OH و گروه‌های C-H در کربونیل و گروه‌های استری است. در این قسمت مقدار جذب نمونه ساخته شده با کیتوزان و نمونه ساخته شده با ترکیب کیتوزان- BTCA کمتر از نمونه شاهد است. با توجه به نمودار FTIR در عدد موجی ۲۹۱۰-۲۸۰۰ می‌توان نتیجه گرفت که کاهش مقدار جذب در این نمونه‌ها، نشان‌دهنده کاهش گروه‌های هیدروکسیل (OH) می‌باشد که منجر به بهبود ثبات ابعاد در آنها می‌شود. عدد موجی ۱۶۵۰ مربوط به گروه‌های عاملی کربونیل، کربوکسیل و استری است. کاهش میزان جذب در این قسمت به‌ویژه در نمونه‌های ساخته شده با ترکیب کیتوزان- BTCA، می‌تواند به دلیل استری شدن سلولز و تشکیل پیوند عرضی با گروه‌های کربونیل و کربوکسیل باشد. عدد موجی ۷۹۰ مربوط به ارتعاش خمشی



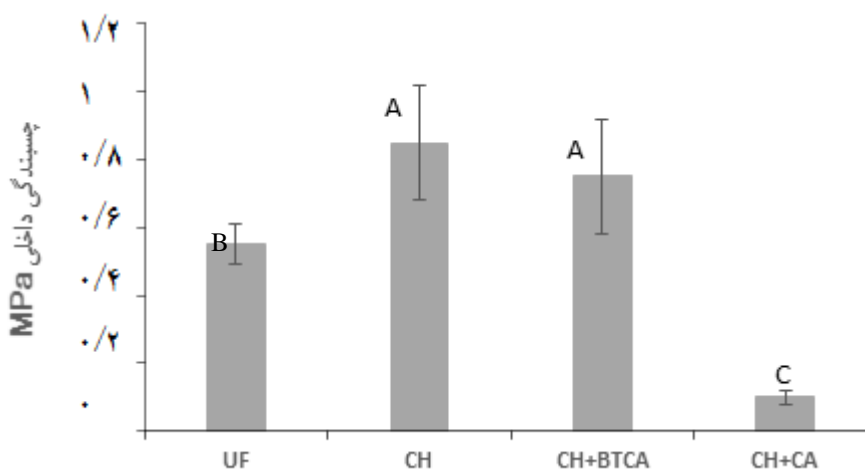
شکل ۵- تأثیر استفاده از اتصال‌دهنده‌های مختلف بر میزان جذب آب MDF پس از ۲ و ۲۴ ساعت غوطه‌وری در آب

کاهش یافته است. کمترین میزان واکنش پذیری ضخامت پس از ۲ و ۲۴ ساعت غوطه‌وری در آب نسبت به نمونه شاهد، مربوط به ترکیب کیتوزان-BTCA به ترتیب با کاهش ۱۲/۳۶٪ و ۱۸٪ و پس از آن مربوط به محلول استات کیتوزان به ترتیب ۱۳/۸۳٪ و ۱۸/۳۳٪ بود.

واکنش پذیری ضخامت- نتایج حاصل از تجزیه واریانس نشان داد که استفاده از کیتوزان و اسیدهای کربوکسیلیک بر واکنش پذیری ضخامت پس از ۲ و ۲۴ ساعت غوطه‌وری در آب معنی‌دار بود. همان‌طور که در شکل ۶ مشخص است، میزان واکنش پذیری ضخامت پس از ۲ و ۲۴ ساعت غوطه‌وری در آب در تخته‌های ساخته شده با کیتوزان، نسبت به نمونه شاهد



شکل ۶- تأثیر استفاده از اتصال‌دهنده‌های مختلف بر واکنش پذیری ضخامت MDF بعد از ۲ و ۲۴ ساعت غوطه‌وری در آب



شکل ۷- تأثیر استفاده از اتصال‌دهنده‌های مختلف بر مقاومت چسبندگی داخلی MDF

چسبندگی داخلی آزمون‌ها

نتایج تحلیل واریانس نشان داد، چسبندگی داخلی آزمون‌های ساخته شده اختلاف معنی‌داری در سطح اطمینان ۹۵٪ داشتند. همان‌طور که در شکل ۷ مشاهده می‌شود، بیشترین مقدار مقاومت چسبندگی داخلی، مربوط به آزمون‌های ساخته شده یا محلول استات کیتوزان است که نسبت به نمونه شاهد افزایش یافته است.

بحث

با توجه به مضر بودن رزین‌های صنعتی مشتق از نفت، پژوهش‌های جدید به سمت تولید محصول با مواد اولیه دوستدار محیط‌زیست یا سبز می‌روند. این تحقیق با هدف بررسی امکان جایگزین نمودن ترکیبات کیتوزان و اسیدهای کربوکسیلیک با چسب اوره فرمالدهید و بررسی ویژگی‌های کاربردی MDF انجام شد.

مطالعه طیف‌سنجی FTIR آزمون‌ها نشان داد که میزان جذب در ناحیه هیدروکسیل در تخته‌های ساخته شده با ترکیب کیتوزان و BTCA کمتر است که می‌تواند ثبات ابعادی بهتر این تخته‌ها را توجیه کند (Ji & Guo, 2018). تشکیل پیوندهای عرضی بین زنجیره‌های سلولز توسط BTCA در تخته‌هایی که با اسیدهای کربوکسیلیک ساخته شده‌اند تأیید شد (Nallathambiam *et al.*, 2011, Schramm, 1999). همچنین وقوع پیوندهای هیدروژنی بین کیتوزان و لیگنین نیز تأیید شد (Ji & Guo, 2018).

کاهش معنی‌دار واکنش‌پذیری ضخامت نمونه‌ها پس از ۲ و ۲۴ ساعت غوطه‌وری در آب در صورت استفاده از محلول استات کیتوزان، بوتان تتراکربوکسیلیک اسید و اسید سیتریک، نتیجه امیدبخشی است و بدان معنی است که می‌توان سهم استفاده از چسب‌های شیمیایی بر پایه فرمالدهید را کاهش و سهم مواد طبیعی و تجدیدشونده مانند کیتوزان را افزایش داد. استفاده از محلول استات کیتوزان موجب بهبود پایداری ابعاد تخته شده و کاهش قابل‌ملاحظه واکنش‌پذیری ضخامت پس از ۲ و ۲۴ ساعت غوطه‌وری را در آب در پی دارد. بنابراین می‌توان ترکیب محلول استات کیتوزان و بوتان تترا

کربوکسیلیک اسید را به‌عنوان ترکیب مطلوب معرفی کرد که دارای واکنش‌پذیری ضخامت مناسب برای مصارف داخلی است. تخته‌های ساخته شده با محلول استات کیتوزان بهترین عملکرد را در مقاومت چسبندگی داخلی نشان دادند، این مسئله احتمالاً به دلیل ایجاد پیوندهای عرضی کیتوزان با سلولز (Alam & Christopher, 2018) و همچنین ایجاد پیوندهای هیدروژنی بین کیتوزان و لیگنین موجود در سطح لیاف در زمان پرس گرم (Ji & Guo, 2018) می‌باشد. البته چسبندگی داخلی مناسب تخته‌های ساخته شده با ترکیب کیتوزان نیز تأیید می‌گردد (Basturk, 2012). به‌عنوان نتیجه‌گیری کلی می‌توان تخته‌های ساخته شده با ترکیب استات کیتوزان - BTCA را به دلیل ثبات ابعاد بهتر و چسبندگی داخلی مناسب به‌عنوان ترکیب موفق برای جایگزین نمودن با چسب اوره فرمالدهید مطرح نمود.

منابع مورد استفاده

- Alam Md N. and Christopher LP., 2018. Natural cellulose-chitosan cross-linked superabsorbent Hydrogels with Superior Swelling Properties. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 6(7): 8736-8742.
- Basturk, M.A., 2012. Heat applied chitosan treatment on hardwood chips to improve physical and mechanical properties of particleboard. *Bioresources*, 7(4): 4858-4688.
- Chen, L., Tang, C., Ning, N., Wang, C., Fu, Q. and Zhang, Q., 2009. Preparation and properties of chitosan/lignin composite films. *Chinese Journal of Polymer Science* 27(5): 739 – 746.
- Gorgij, R., Tarmian, A. and Karimi, A.N., 2014. Effect of chitosan on the mold resistance of wood and its surface properties. *International Journal of Lignocellulosic Products*, 1(1): 39-49.
- Ghaffar, S.H. and Fan, M., 2014. Lignin in straw and its applications as an adhesive. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 48: 92-101.
- Ji, X. and Guo, M., 2018. Preparation and properties of a chitosan-lignin wood adhesive. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 82: 8-13.
- Ji, X., Li, B., Yuan, B. and Guo M., 2017. Preparation and characterizations of a chitosan-based medium-density fiberboard adhesive with high bonding strength and water resistance. *Carbohydrate Polymers*

- Sung, M., Lee, S.M. and Min, Y., 2013. Decreasing the formaldehyde concentration in indoor air by improving the adhesives used in engineered wood materials in Korean apartment buildings. *Journal of Adhesion Science & Technology*, 27 (5-6): 671– 682.
- Pizzi A., 2006. Recent developments in eco-efficient bio-based adhesives for wood bonding: opportunities and issues. *Journal of Adhesion Science & Technology*, 20: 829-846.
- Pichelin, F., Nakatani, M., Pizzi, A., Wieland, S., Despres, A. and Rigolet, S., 2006. Structural beams from thick wood panels bonded industrially with formaldehyde-free tannin adhesives. *Forest Products Journal*, 56: 31-36.
- Šaupperl, O. and Volmajer-Valh J., 2013. Viscose Functionalization with a Combination of Chitosan/BTCA Using Microwaves. *Fibres & Textiles in Eastern Europe* 21, 5(101): 24-29.
- Schramm, C. and Rinderer, B., 1999. Influence of additives on the formation of saturated PCA produced during durable-press curing with citric acid. *Journal of Society of Dyers and Colorists* 115:306-311.
- Tabarsa, T., Jahanshahi, Sh. and Ashori, A., 2011. Mechanical and physical properties of wheat straw boards bonded with tannin modified phenol–formaldehyde adhesive. *Composites: Part B* (42) 176–180.
- Tuiserkani, H. and Sadaqat, F., 2012. Chitin & chitosan: structure, characteristics and applications. *Iranian Journal of Ecology*, 2(3): 26-40.
- Umemura, K. and Kawai, S., 2007. Preparation and characterization of maillard reacted chitosan films with hemicellulose model compound. *Journal of Applied Polymer Science*, 108: 2481-2487.
- Umemura, K., Kaiho, K. and Kawai, S., 2009. Characterization of bagasse-rind particleboard bonded with chitosan. *Journal of Applied Polymer Science*, 113: 2103-2108.
- 176: 273-280.
- Kim, S. and Kim, H.J., 2005. Effect of addition of polyvinyl acetate to melamine formaldehyde resin on the adhesion and formaldehyde emission in engineered flooring. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 25 (5): 456–461.
- Kim, S. and Kim, H.J., 2006. Initial tack and instantaneous adhesion of MF/PVAc hybrid resins used as adhesives for composite flooring materials. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 20 (7): 705-722.
- Kim, S. and Kim, H.J., 2007. Miscibility and phase morphology of MF/PVAc hybrid resins for surface bonding of building interior materials. *Macromolecular Materials and Engineering*, 292 (3): 339-346.
- Liu, Y. and Li, K., 2007. Development and characterization of adhesives from soy protein for bonding wood. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 27: 59-67.
- Nallathambi, G., Ramachandran, T., Rajendran V. and Palanivelu R., 2011. Effect of silica nanoparticles and BTCA on physical properties of cotton fabrics. *Materials Research*. 14(4): 552-559.
- Norouzi, E. and Mohebbi, B., 2016. The effect of different coatings on some surface properties of beech wood. *Journal of Forest and Wood Products (JFWP) (Iranian Journal of Natural Resources)*. 69(1): 173- 184.
- Muttill, N., Ravichandra, Gh.W., Bigger, S.R., Thorpe, G., Shailaja, D. and Kumar Singh, S., 2014. Comparative Study of Bond Strength of Formaldehyde and Soya based Adhesive in Wood Fiber Plywood. *Procedia Materials Science*, 6: 2-9.
- Mo, X. and Sun, X.S., 2013. Soy proteins as plywood adhesives: formulation and characterization. *Journal of Adhesion Science & Technology*, 27 (18-19): 2014-2026.

Investigation of the use of chitosan and carboxylic acids as a substitute for urea formaldehyde adhesive in medium density fiberboard

A. Talaei^{1*} and V. Heydari²

1*-Corresponding author, Assistant Professor, Department of Wood science & Technology, Material Engineering and New Technologies Faculty, Shahid Rajaei Teacher Training University, Tehran, Iran,
Email: Talaei.srttu@gmail.com

2-MSc Student, Department of Wood science & Technology, Material Engineering and New technologies Faculty, Shahid Rajaei Teacher Training University, Tehran, Iran

Received: Aug., 2020

Accepted: March, 2021

Abstract

In the present study, the properties of medium-density fiberboard made with urea formaldehyde resin as a control sample and compared with MDF made using chitosan and carboxylic acids were investigated. Various compounds including chitosan acetate solution, chitosan acetate –butane tetra carboxylic acid solution, chitosan acetate -citric acid solution and citric acid solution were investigated. The chemical structure of specimens was investigated by Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR). The results of spectroscopy clearly showed the difference in the use of different compounds. The formation of cross-links between cellulose chains and carboxylic acids was confirmed, as well as the formation of hydrogen bonds between chitosan and lignin. Specimens made with the combination of acetate chitosan-BTCA showed better dimensional stability and the internal bonding of MDF specimens made with chitosan acetate solution was higher than controls. Chitosan acetate -BTCA compound can be considered as a successful substitute for urea-formaldehyde adhesive due better dimensional stability and good internal bonding of the fiberboards.

Keywords: Medium-density fiber board, chitosan, butane tetra carboxylic acid, citric acid