



دانشگاه گوارش و منابع آب

نشریه پژوهش‌های علوم و فناوری چوب و جنگل

جلد بیست و هشتم، شماره اول، ۱۴۰۰

۹۹-۱۱۴

<http://jwfst.gau.ac.ir>

DOI: 10.22069/jwfst.2021.18707.1907

اصلاح فیبر سلولزی به وسیله پیوند با فرمالدهید

جواد صالحی^{۱*} و سید احمد میرشکرایی^۲

^۱دانشجوی دکتری گروه شیمی، دانشگاه پیام‌نور، تهران، ایران،

^۲آستاد گروه شیمی، دانشگاه پیام‌نور، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۱۰/۲۸؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۲/۲۰

چکیده

سابقه و هدف: تقویت بافت سلولز در صنایع مربوط به نخ و نساجی نقش مهمی دارد. فرمالدهید به‌تنهایی به‌عنوان مقاوم‌کننده بافت سلولز استفاده شده و کاربردش در پارچه مهم است و از نظر فنی امکان‌پذیر است؛ اما به‌طور معمول ترکیب فرمالدهید با اوره برای تقویت بافت سلولز به کار می‌رود اما دو مشکل برای کاربرد اوره فرمالدهید وجود دارد. مشکل اول این است که ترکیب اوره و فرمالدهید و سلولز نرم نیست و بنابراین مناسب صنعت نساجی نیست و مشکل دوم این است که ترکیب مذکور به‌مرور فرمالدهید آزاد می‌کند و فرمالدهید بدبو و سمی است. هدف این پژوهش تقویت بافت سلولز با استفاده از پلی‌ونیل‌الکولفرمالدهید است زیرا این روش ضمن ایجاد پیوند عرضی و تقویت بافت سلولز، نسبت به روش‌های قدیمی مانند روش شوآیتزر و روش زانتات؛ آسیب کم‌تری به ساختار اصلی سلولز وارد می‌کند.

مواد و روش‌ها: در این پژوهش فرمالدهید و پلی‌ونیل کلرید به کمک کاتالیست بوراکس با سلولز واکنش دادند و در انتهای فرایند هیدروکسید سدیم باعث رسوب محصول واکنش به شکل توده لاستیکی شد.

یافته‌ها: در این پژوهش شرایط واکنش فرمالدهید-سلولز بهینه شد و پنج پدیده به‌عنوان هدف مورد بررسی قرار گرفت و در نهایت اثبات شد که فرمالدهید در ۳۰ درجه سانتی‌گراد بدون واکنش تبخیر می‌شود و از سوی دیگر در دمای بالاتر (۱۵۰ درجه سانتی‌گراد) واکنش در دامنه وسیعی از شرایط با سلولز واکنش می‌دهد؛ اما برای بهینه‌سازی، با کاتالیست بوراکس و تحت شرایط اسیدی $\text{pH} \leq 1$ و در دمای 95°C واکنش قابل انجام است. در واکنش سلولز-فرمالدهید با افزودن پلی‌ونیل‌الکل و سنتز پیوند عرضی؛ تبخیر فرمالدهید کاهش یافت. کاهش تبخیر و تخریب فرمالدهید سبب می‌شود محصول برای صنعت نساجی مناسب و بی‌خطر شود. این محصول ماده لزج و ناپایدار بود ولی با غوطه‌ور شدن در محلول هیدروکسید سدیم؛ منسجم و پایدار شد. در این مطالعه، انتشار فرمالدهید از نمونه‌های سنتز شده با استفاده از روش دقیق آزمایش (Head-Space) و دستگاه کروماتوگرافی گازی موردسنجش و

* مسئول مکاتبه: salehi3222737@yahoo.com

اندازه‌گیری قرار گرفت و مقادیر فرمالدهید واکنش نداده با سدیم بی‌سولفات اندازه‌گیری شد؛ و اثبات شد که فرمالدهید فرار در محصول این پژوهش کم‌تر از محصول روش معمول اوره-فرمالدهید است. آزمون کالریمتری پوششی تفاضلی (DSC) اثبات کرد که افزودن پلی‌وینیل‌الکل به سلولز سبب کاهش دمای انتقال شیشه (Tg) و دمای ذوب‌شده و نیز سبب می‌شود سلولز از حالت گرماسخت به حالت گرمانرم تغییر حالت پیدا کند.

نتیجه‌گیری: محصول این مقاله نسبت به روش معمول اوره-فرمالدهید، نرم‌تر و کشسان‌تر است و فرمالدهید کم‌تری رها می‌کند و هم‌چنین دارای خاصیت ترموپلاستیکی است و بنابراین برای پوشش سلولزی پلاستیک‌های نرم قابل‌استفاده است.

واژه‌های کلیدی: پلی‌وینیل‌الکل، پیوند عرضی، تغییر سلولز، فرمالدهید

مقدمه

اصلاح سلولز با فرمالدئید- با هدف بهبود پارچه‌های ساخته‌شده از الیاف سلولز بازیافتی، هم‌اکنون در مقیاس وسیعی انجام می‌شود (۱۰). اولین بار در طول سال‌های جنگ جهانی دوم، آلمانی‌ها به‌دلیل کمبود حاد پنبه؛ مجبور به بازسازی نخ بازیافتی با فرمالدهید شدند. الیاف سلولز بازسازی‌شده با فرمالدئید دارای مقاومت بالا در برابر چین‌وچروک، هستند و هم‌چنین کاهش جذب آب در آن‌ها مشاهده شده است. جزئیات مکانیسم واکنش سلولز با فرمالدئید هنوز کاملاً روشن نشده است (۳، ۸) اما ماهیت شیمیایی اتصال عرضی فرمالدئید با سلولز بررسی و اثبات شده است (۷، ۱۵). طی پژوهش‌هایی در همین زمینه تقویت بافت کیتوزان با فرمالدهید بررسی و دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۱۰ دقیقه به‌عنوان بهترین شرایط واکنش گزارش شده است (۱۱). مشکل اصلی در استفاده از فرمالدهید، متصاعد شدن این ماده فرار و مخاطرات سلامتی از جمله ایجاد آلرژی‌های شدید در بعضی افراد می‌باشد به‌طوری‌که اگر مقدار فرمالدهید در محیط به حد بالای ۰/۱ ppm برسد؛ برای سلامتی انسان

خطراتی را به وجود می‌آورد. البته راهکار از بین بردن فرمالدهید اضافه واکنش با سدیم بی‌سولفات و سپس شستشو با آب است (۱۵).

تاکنون پژوهش‌های متعددی با هدف کاهش نشر فرمالدهید انجام شده است. استفاده از مواد افزودنی شیمیایی به‌عنوان جاذب‌های فرمالدهید^۱ (ترکیبات آمینی از قبیل اوره، ملامین و دی‌آمین‌ها و ترکیبات غیر آمینی از قبیل تانن، رزوسینول، پراکسیداز) استفاده شده که معمول‌ترین آن‌ها اوره-فرمالدهید است (۵) هم‌چنین اضافه کردن عوامل اتصال‌دهنده عرضی از قبیل دی‌متوکسی‌متیل‌لامین و تری‌متوکسی‌متیل‌لامین (۶، ۷) از جمله پژوهش‌های انجام‌شده هستند. در همین راستا پژوهش‌ها نشان داده است که استفاده از ترکیبات طبیعی مانند اوره، روش ساده و مؤثر برای جلوگیری از انتشار فرمالدهید می‌باشد اما ترکیباتی مانند اوره فرمالدهید عموماً سخت و سفت هستند و برای صنعت نساجی کارایی ندارند (۲۱). برای رفع این مشکل در این پژوهش به‌جای اوره از پلی‌وینیل‌کلرید استفاده شد زیرا که یک نرم‌کننده است و نیز ویژگی جذب آب را هم دارد و در آهارزنی

MDF پس به جای تراشه چوب از پالپ سلولز کاغذ استفاده شده و نیز به جای روش اوره-فرمالدهید که محصول آن سفت و سخت است از اوره و پلی وینیل کلرید استفاده شده که محصول نرم و کشسان می‌دهد و مناسب صنایع نساجی و پوشش سطوح چرم و پلی وینیل کلرید و نخ پروپیلن است. هم‌چنین در این پژوهش از خمیر خام کاغذ به جای نخ استفاده شده تا اثر واکنش باند عرضی آشکارتر شود و سعی شده شرایط بهینه دما و زمان و کاتالیست، مورد سنجش و ارزیابی قرار گیرد.

مواد و روش‌ها

مواد: بوراکس، کلرید آمونیوم، فرمالین (محصول پتروشیمی شهید رسولی)، خمیر خام کاغذ (محصول شرکت پارس کاغذ نیشکر هفت‌تپه خوزستان)، اوره، هیدروکسید سدیم، اسید استیک و پلی وینیل الکل

روش اول (وره فرمالدئید-سلولز): در یک بالن ۳ دهانه ابتدا ۲۲/۵ گرم فرمالین (معادل ۰/۳ مول فرمالدئید) ریخته شد، سپس ۹ گرم (۰/۱۵ مول) اوره افزوده شد و با هیدروکسید سدیم ۱۰٪ به منظور تنظیم pH مخلوط در محدوده ۸-۷ تیترا شد. دو دهانه بالن با چوب‌پنبه مسدود و مخلوط به مدت ۲ ساعت در حمام آبی در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. سپس به منظور خروج آب از محیط واکنش، دما تا ۶۰ درجه سانتی‌گراد پایین آورده شد؛ چوب‌پنبه‌ها از دهانه بالن خارج و به جای یکی از دهانه‌های بالن، لوله‌ای موئین وصل شد و دیگری به سیستم خلأ (فشار ۱۲۰-۱۰۰ میلی‌متر جیوه) متصل شد. در مخلوط به دست آمده به کپسول چینی ریخته شد و بر روی آن ۰/۳ گرم اسید استیک یخی اضافه گردید. بوته چینی به مدت ۲ ساعت در دمای ۴۵-۴۰ درجه

پارچه‌ها و تقویت بافت سلولز همراه با گلو تارالدهید کاربرد دارد به این ترتیب که در ۹۰ درجه سانتی‌گراد پلی وینیل الکل و سلولز هم زده می‌شود و سپس افزودن آلدهید به مدت ۵ دقیقه در دمای اتاق و $pH=1$ سبب باند عرضی و لاستیکی شدن محصول می‌شود (۱) و هم‌چنین به عنوان کاتالیست از بوراکس استفاده شد زیرا بوراکس و پنتاهیدرات بوراکس از جمله موادی هستند که در کاهش انتشار فرمالدهید اثر می‌گذارند (۱۴).

در یک مورد موفق پژوهشی برای تقویت بافت سلولز از پلی وینیل الکل و گلو تارالدهید استفاده شده، هیدروژل‌های تقویت شده با نانوکریستال سلولز (CNC) پلی وینیل الکل (PVA) همراه با گلو تار آلدهید (GA) به عنوان یک اتصال‌دهنده عرضی تهیه شد (۱۹) بنابراین گرچه پلی وینیل الکل در هیدرو ژل‌ها کاربرد دارد اما در این پژوهش به عنوان عامل واکنش با سلولز و فرمالدهید استفاده شده، هرچند که پژوهش‌های قبلی نیز واکنش‌پذیری فرمالدهید با سلولز (۳) و پلی وینیل کلرید (۱۷) را تأیید می‌کنند.

با استفاده از همین واقعیت در این پژوهش فرمالدهید ابتدا با سلولز و سپس با پلی وینیل الکل واکنش داده تا باند عرضی بافت را تقویت کند. هم‌چنین از بوراکس هم به عنوان کاتالیزور و هم به عنوان عامل جلوگیری از نشر فرمالدهید استفاده شد. در نهایت فرمالدهید اضافه در بافت با سولفیت سدیم؛ از بین رفت و با استفاده از محلول هیدروکسید سدیم؛ پلی وینیل کلرید از حالت محلول به حالت منسجم و رسوب لزوج درآمد. اثر هیدروکسید سدیم در تاتومری فرمالدهید اضافه بسیار مهم است (۶).

ذکر این نکته در این مقاله اهمیت کلیدی دارد که هدف این مقاله صنایع نخ و نساجی بوده و نه صنایع

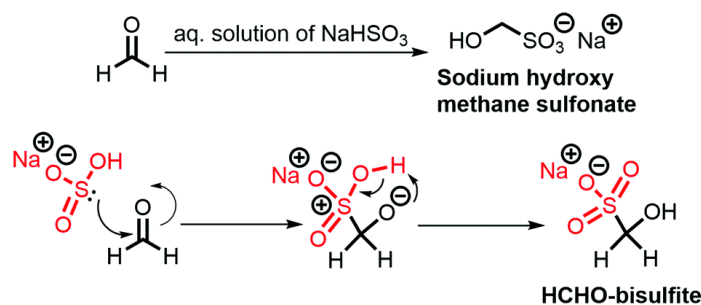
مقایسه محصول روش‌ها: برای مقایسه روش‌ها پیش از خشک شدن خمیر ژلاتینی روش دوم و محصول روش اول هریک به‌نوبه خود؛ به‌وسیله فیلم‌کش روی یک شیشه صاف پیرکس، کشیده شدند و پس از خشک شدن در دمای ۹۵°C، با قالب دنبلی شکل ضرب شدند و با استفاده از دستگاه آزمون مقاومت کششی (دستگاه تنسایل ساخت آلمان مدل Zwick-Roell واقع در دانشگاه امیرکبیر شهرستان ماهشهر)، مقاومت کششی و میزان کشسانی (افزایش طول) اندازه‌گیری شد. هم‌چنین میزان جذب آب با ترازویی با دقت سه رقم اعشار (تغییر وزن نمونه) اندازه‌گیری شد. برای سنجش میزان مقاومت گرمایی^۱ از دستگاه سنجش مواد فرار^۲ استفاده شد زیرا پرتو ماکروویو و هالوزنه اثر مخربی بر روی باندهای سست مواد آلی می‌گذارند و این تست برای درک بهتر مکانیسم (سازوکار) واکنش مهم بود. برای اندازه‌گیری میزان فرمالدهید آزاد بافت، از دستگاه کروماتوگرافی گازی مدل کپیلار و روش تزریق محفظه ایزوله (Head-Space) استفاده شد که همه مراحل در آزمایشگاه پتروشیمی اروند انجام شد.

تخمین میزان فرمالدهید آزادشده: برای تخمین میزان فرمالدهید واکنش نداده؛ در مرحله اول محلولی که شامل ۲۰ میلی‌لیتر محلول سدیم بی‌سولفیت ($NaHSO_3$) ۰/۱ مولار بود (۰/۰۰۲ مول) به محلول واکنش افزوده شد و سدیم بی‌سولفیت با فرمالدهید اضافه، واکنش داد. واکنش سدیم بی‌سولفیت و فرمالدهید در شکل ۱ نشان داده شده است (۱۰).

سانتی‌گراد، ۲ ساعت در دمای ۵۵-۵۰ درجه سانتی‌گراد و ۲ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد تا چسب به‌دست‌آمده تبدیل به رزین گردد. رزین اوره فرمالدئید حاصل با ۳۰ گرم خمیرکاغذ آمیخته شد و پس از یک ساعت هم زدن در آن در دمای ۱۲۰°C قرار گرفت تا خشک شود.

روش دوم (روش سلولز- فرمالدهید- پلی وینیل الکل): حدود ۳۰ گرم از خمیرکاغذ، پس از خشک‌کردن در یک آن آزمایشگاهی به مدت ۱ ساعت در محفظه گرم در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد، در محلول ۲۰٪ فرمالین غوطه‌ور شد و ۱ گرم کاتالیست مطابق جدول ۳ (بهترین کاتالیست= بوراکس) و مقداری اسیدکلریدریک برابر جدول ۲ در چهار سطح غلظت (درصد بهینه=۰/۰۱٪) تا $pH=1$ افزوده شد و میزان افزایش وزن پس از واکنش اندازه‌گیری گردید تا سطح غلظت بهینه اسید تعیین گردد. محتویات در یک ظرف ایزوله مجهز به سپتوم لاستیکی با تحمل فشار ۵ PSI تحت شرایط دمایی و زمانی مختلف جدول ۱ (شرایط بهینه= به مدت ۱۰ دقیقه در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد) قرار داده شد و پس از خنک شدن تا دمای ۲۳-۲۵ درجه سانتی‌گراد، ۵ گرم پلی‌وینیل‌الکل همراه با هم‌زدن، به ظرف محلول ریخته شد و به مدت یک ساعت در حمام ۹۵°C قرار گرفت. خمیر ژلاتینی چسبناک به‌دست‌آمده وارد محلول سولفیت سدیم شد تا فرمالدهید اضافه از بین برود و سپس در حمام آب جوش در محلول هیدروکسید سدیم ۵۰٪ غوطه‌ور شد تا خمیر حالت چسبناکی خود را از دست بدهد و به یک جامد لاستیکی تبدیل شود. سپس محصول در دمای ۹۵°C قرار گرفت تا خشک شود. پس از خشک شدن، با ترازویی با دقت ۰/۰۰۳ گرم وزن شد.

1- Termo stability
2- Volatile matter

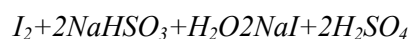


شکل ۱- واکنش سدیم بی سولفیت و فرمالدهید (۱۰).

Figure 1. Reaction of NaHSO₃ and formaldehyde (10).

طبق استانداردهای رایج^۱ (EN 717-1and ASTM D 6007-02) و روش شرکت آلمانی اوده (Uhdeh) اندازه گیری فرمالدهید فرار انجام شد روشی که در آزمایشگاه مرکزی پتروشیمی ارونده؛ جهت اندازه گیری مواد آلی فرار مانند ونیل کلرید و اتیلن دی کلرید و در پساب صنعتی پتروشیمی (تحت لیسانس شرکت آلمانی Uhdeh) رایج است و به این صورت است که در یک ظرف ویال (ظرف شیشه ای ایزوله با درپوش مجهز به سپتوم تفلونی و لاستیکی) ۲۰۰ میلی لیتری حدود ۱۰۰ میلی تر آب ریخته شد و قطعه ۱۰ گرمی درون آن قرار داده شد سپس ۳۰ دقیقه در حمام آب ۸۵ درجه سانتی گراد نگهداری شده و در نهایت با سرنگ ۱۰۰ میکرو لیتر از فضای بالای محلول^۲ بخارات را کشیده و به یک کروماتوگراف گازی مجهز به دتکتور FID و ستونی از جنس سیلیکونی و ساختار کپیلار (ستونموتین) ساخت شرکت اجیلنت (Agilent) با روش (Splitless) تزریق شد. در این دستگاه هلیوم با شدت جریان ۲ میلی لیتر بر دقیقه مورداستفاده قرار گرفت طول ستون ۳۰ متر و قطر داخلی ۰/۲۵ میلی لیتر بود و دمای اولیه تزریق ۳۰ و دمای انتهای کار ۲۸۰ درجه سانتی گراد در نظر گرفته شد. تنظیم دما و سرعت حرکت به این

سدیم بی سولفیت اضافه با ۰/۵ گرم پودر یدین (۰/۰۰۴ مول) در دمای ۶۰ درجه واکنش داد.



در مرحله دوم محلول با چسب نشاسته (به عنوان معرف) سیاه شد و دوباره با بی سولفیت پتاسیم تیترو شد و در پایان تیترو بی رنگ شد.

حجم مصرفی بی سولفیت بر اساس فرمول زیر درصد فرمالدهید واکنش نداده را مشخص می کند:

مول فرمالدهید واکنش نداده + مول یدین $\times 2 =$ (سدیم بی سولفیت افزوده در مرحله ۱) + (تیترانت در مرحله ۲)

حجم تیوسولفات $\times 0/3 =$ درصد فرمالدهید واکنش نداده وزن نمونه / ۱۸ - (برحسب میلی لیتر

جدول ۴ نشان می دهد که با افزایش غلظت فرمالدهید تا ۲۰٪ افزایش وزن محصول و شرایط بهینه واکنش فراهم می شود ولی بیش تر از ۲۰٪ دو مشکل ایجاد می شود: ۱. فشار ظرف واکنش بر اثر فرمالدهید فرار بالا می رود و ۲. فرمالدهید واکنش نداده در محیط زیاد می شود.

1- EN 717-1and ASTM D 6007-02 (static head-space)

2- Head-space

فرمالدهید پرداخته و در جدول‌های ۴ و ۵ به مقایسه محصول دو روش از نظر میزان متصاعد کردن فرمالدهید و جذب آب و خواص مکانیکی و فرمالدهید واکنش نداده در محیط واکنش پرداخته است.

بهینه‌سازی واکنش فرمالدهید-پلی‌ونیل‌کلرید

بهینه‌سازی زمان و دما: با استفاده از روش توزین مستقیم مکانیسم (سازوکار) و شرایط بهینه انجام واکنش بررسی شده. به این صورت که پس از واکنش، رسوب پلیمری در آن قرار داده شد تا فرمالدهید واکنش نداده تبخیر شود. دمای جوش فرمالدهید 19°C است اما آن روی دمای 60°C تنظیم شد. جدول ۱ نشان می‌دهد زمان ۱۰ دقیقه و دمای 150°C و نیز دمای 100°C و زمان ۶۰ دقیقه شرایط بهینه واکنش هستند. جدول ۱ نشان داده که ردیف ۳ و ۶ که کاتالیست دارند در مقایسه با سایر ردیف‌ها که ندارند؛ بازدهی بالاتری دارند.

شکل تنظیم شد که ابتدا دما ۵ دقیقه ثابت سپس با سرعت ۱۰ درجه در دقیقه افزایش پیدا کرد و نمونه ۱۵ دقیقه در ستون حرکت کرد. البته لازم به ذکر است زمان و استاندارد پیک برای دستگاه از قبل تعریف شده بود.

اندازه‌گیری جذب آب: نمونه‌ها به مدت ۳۰ دقیقه در آب مقطر در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد غوطه‌ور شدند و پس از خشک‌کردن سطوح با دستمال‌کاغذی خشک، توزین مجدد انجام شد.

برای اندازه‌گیری مواد فرار از دستگاه تبخیرسنج (*Volatile measurement*) مجهز به لامپ هالوژن با دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد استفاده شد.

نتایج و بحث

در بخش تجربی دو روش شامل روش ۱ که روش معمول اوره-فرمالدهید و روش جدید پلی‌ونیل‌الکل-فرمالدهید مطرح شد و در این بخش جدول‌های ۱، ۲ و ۳ به بهینه‌سازی اسیدیته و کاتالیست و دما در روش جدید پلی‌ونیل‌الکل-

جدول ۱- وابستگی افزایش وزن سلولز در واکنش با فرمالدهید به زمان در دمای پخت ۱۵۰ و ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد.

Table 1. Dependence of weight-gain of formaldehyde treated cellulose on the time of cure at 100°C & 150°C .

شرایط دما و زمان (دقیقه) پخت Tem of curing and time (min)	درصد افزایش وزن Weight-gain(%)
دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۵ دقیقه Tem=150 °C & Time=5 min	2.4
دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۱۰ دقیقه و کاتالیست بوراکس Tem=150 °C & Time=10 min	7.5
دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۳۰ دقیقه Tem=150 °C & Time=30 min	3.9
دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۶۰ دقیقه Tem=100 °C & Time=60 min	2.7
دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۶۰ دقیقه کاتالیست بوراکس Tem=100 °C & Time=60 min & Borax catalyst	6.8

بررسی افزایش وزن بعد از خشک شدن نشان داده شده است. جدول‌های ۲ و ۳ نشان می‌دهد که یک تغییر اساسی در ماهیت محصول سلولز - فرمالدئید با افزایش اسیدیته کاتالیزور وجود دارد.

تأثیر شرایط اسیدیته: جدول ۲ نتایج مربوط به افزایش وزن را ارائه می‌دهد که تابعی از قدرت اسیدی کلریدریک اسید مورد استفاده است که مقدار ۰.۰۱٪ حد بهینه غلظت است. اگرچه افزایش وزن بعد از تیمار در شرایط کاتالیزوری، چشمگیرترین اثرات با

جدول ۲- وابستگی افزایش وزن در واکنش سلولز و فرمالدئید به میزان اسید کلریدریک (در همه تیمارها فرمالدئید ۲۰٪ است).

Table 2. Dependence of weight-gain of formaldehyde-treated cellulose to amount of HCl used as catalyst (20% CH₂O used in all treatments).

درصد هیدروکلریک اسید HCl used (%)	درصد وزن افزوده شده پس از واکنش Weight-gain after cur (%)	درصد وزن افزوده شده پس از شستشوی Weight-gain after buffer wash (%)
0.003	7.0	-0.38
0.007	6.5	-0.31
0.05	7.3	+5.3
0.01	7.7	+5.2

جدول ۳- وابستگی افزایش وزن سلولز تیمار شده با فرمالدئید به شدت اسیدیته کاتالیزور مورد استفاده در شرایط ۲۰٪ CH₂O، ۱٪ کاتالیزور.

Table 3. Dependence of weight-gain of formaldehyde-treated cellulose on the acid strength of the catalyst used 20%CH₂O, 1% catalyst.

کاتالیست Catalyst	قدرت اسیدی در ۲۵ درجه سانتی‌گراد (۱۲) Acid strength at 25°C (12)	افزایش وزن پس از پخت Weight-gain after cure (%)	افزایش وزن پس از شستشو Weight-gain after wash (%)
NaHCO ₃	6.0×10 ⁻¹¹	11.2	-0.4
Lactic acid	1.4×10 ⁻¹¹	8.8	-0.24
Formic acid	2.1×10 ⁻⁴	8.2	-0.09
Citric acid	8.0×10 ⁻⁴	7.9	+0.31
Fumaric acid	1.0×10 ⁻³	8.2	-0.9
Phosphoric acid	1.1×10 ⁻²	9.4	+4.1
NaHSO ₄	2.0×10 ⁻²	7.9	+3.3
Oxalic acid	3.8×10 ⁻²	9.8	+3.6
Borax		5.8	+4.5
NH ₄ Cl		6.8	+5.0
AlCl ₃		7.4	+2.7

رسوب سلولزی قابل مقایسه است. این جدول برای پیدا کردن نقطه بهینه غلظت درصدی فرمالدهید برای واکنش با سلولز است. این مهم با استفاده از اندازه‌گیری وزن افزوده‌شده بر سلولز (پس از پایان واکنش) و تخمین فرمالدهید واکنش نداده در محیط واکنش؛ مورد سنجش و بررسی قرار گرفت.

نتایج جدول ۴ نشان می‌دهد که با افزایش غلظت فرمالدهید تا ۲۰٪ افزایش وزن محصول و شرایط بهینه واکنش فراهم می‌شود ولی بیش‌تر از ۲۰٪ دو مشکل ایجاد می‌شود: ۱. فشار ظرف واکنش بر اثر فرمالدهید فرار بالا می‌رود و ۲. فرمالدهید واکنش نداده در محیط زیاد می‌شود. همان‌گونه که قابل‌مشاهده است در مورد فرمالدهید ۳۰٪ وزنی/وزنی بیش‌ترین فرمالدهید واکنش نداده (۱۳٪) در محیط واکنش دیده می‌شود. در مورد درصد‌های پایین (بین ۲٪ تا ۱۰٪) هم اگرچه فرمالدهید واکنش نداده بسیار ناچیز است و تا حدود ۲٪ کاهش می‌یابد اما درصد وزنی افزوده‌شده بر سلولز نیز بسیار پایین می‌آید و به ۱۰٪ می‌رسد که رقم پایینی است.

مقایسه روش ۱ و ۲: در مورد تخته اوره-فرمالدهید برابر استاندارد E622-1 کلاس E2 و E1 مقاومت کششی^۱ بین ۲۰۰ تا ۳۰۰ نیوتون بر متر انتظار می‌رود و میزان نشر فرمالدهید نباید بیش از ۳۰ میلی‌گرم فرمالدهید در ۱۰۰ گرم باشد اما در این پژوهش از پالپ کاغذ با منشأ باگاس نیشکر استفاده شد و محصول تحت فشار و گرما پخت نشده و برای مقایسه روش‌ها در هر دو روش (روش معمول فرمالدهید-اوره و روش سلولز-فرمالدهید)، از سلولز پالپ کاغذ استفاده شد و در مرحله پخت برخلاف آنچه در ساخت MDF مرسوم است از پرس تحت گرما و فشار استفاده نشد تا تفاوت دو روش به لحاظ کمی و کیفی آشکار شود و در شرایط مشابه سنتز؛ قابل‌مقایسه باشد.

همان‌طور که در بخش تجربی قسمت (تخمین میزان فرمالدهید آزادشده) بیان شد میزان فرمالدهید واکنش نداده با دقت بالا قابل‌اندازه‌گیری است که در جدول ۴ نشان داده شده است.

در جدول غلظت فرمالدهید به‌کاررفته و میزان با فرمالدهید واکنش نداده و درصد وزن افزوده‌شده بر

جدول ۴- اندازه‌گیری فرمالدهید باقیمانده (واکنش نداده).

Table 4. Measuring remained formaldehyde(not reacted).

درصد فرمالدهید مورد کاربرد Amount of CH ₂ O applied (%)	وزن افزوده Weight gain (%)	فرمالدهید واکنش نداده (درصد) Formaldehyde unresponsive (percentage)	وزن افزوده‌شده بر سلولز (درصد) Weight gain on cellulose (percentage)
30	7	13	27
20	6.7	8	25.4
10	3.3	4.7	21.1
5	1.4	2.5	16.9
2	0.45	1.18	10.5

جدول ۵ نشان می‌دهد که روش سلولز فرمالدهید و پلی‌ونیل‌الکل نسبت به روش معمول اوره فرمالدهید؛ درصد جذب آب بیش‌تری دارد اما درصد فراریت و نشر فرمالدهید کم‌تری را نشان می‌دهد. درصد جذب بالای آب بیانگر این است که بافت سلولز کم‌تر آسیب دیده و نشر فرمالدهید کم‌تر این نکته را نشان می‌دهد که واکنش‌پذیری فرمالدهید در برابر بوراکس و پلی‌ونیل‌الکل بیش‌تر از اوره بوده است.

مقایسه خواص مکانیکی: خواص مکانیکی نشان داده‌شده در جدول ۵ نشان می‌دهد که اگرچه فرآورده حاصل از روش معمول اوره فرمالدهید-سلولز مقاومت کششی بالاتری دارد اما فرآورده حاصل از روش دوم درصد افزایش طول بیش‌تری دارد و این به معنی کشسان‌تر بودن محصول است. البته بهبود مقاومت کششی، کشیدگی و مقاومت پارگی پارچه‌های تیمارشده با فرمالدهید در پژوهش‌های پیشین گزارش شده است (۱۰).

نتایج فرمالدهید واکنش نداده در جدول ۴ براساس روش واکنش و تیتراژ با بی‌سولفیت سدیم به‌دست‌آمده و نتایج نشر فرمالدهید در جدول ۵ براساس روش کروماتوگرافی گازی به‌دست‌آمده است. جدول ۵ نیز نشان می‌دهد که واکنش سلولز-فرمالدهید و پلی‌ونیل‌الکل؛ فرمالدهید کم‌تری آزاد می‌کند که این به دلیل پیوندهای اتری فرمالدهید بین سلولز و پلی‌ونیل‌الکل است. این کمیت همان‌گونه که گفته شد در جدول ۵ بر اساس روش کروماتوگرافی گازی گرفته شده و با روش جدول ۴ برای تخمین فرمالدهید واکنش نداده، کاملاً فرق دارد. به‌طورکلی از مقایسه این دو کمیت در دو جدول‌های ۴ و ۵ می‌توان نتیجه گرفت که در بافت سلولز در روش فرمالدهید-پلی‌ونیل‌الکل میزان بیش‌تری از فرمالدهید نفوذ کرده و وارد واکنش شده است.

مقایسه جذب آب: میزان جذب آب و تبخیر مواد فرار در دو روش طبق جدول ۵ مقایسه شد.

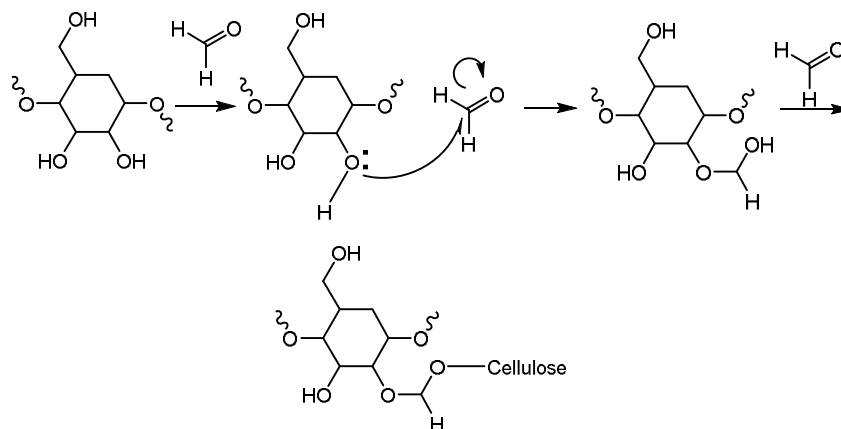
جدول ۵- مقایسه روش‌ها.

Table 5. Comparison of methods.

روش Method	نشر فرمالدهید measuring the emission of formaldehyde gas in products value ppm (mg/m ³)	درصد جذب آب Moisture absorbance %	درصد تبخیر مواد فرار در ۹۵ °C Percent of Volatile in 95°C	مقاومت کششی (پاسکال) Tensile Strength	درصد افزایش طول Elongation at break%
روش اول (روش معمول چسب فرمالدهید-اوره با سلولز) The first method (the usual method of formaldehyde- urea adhesive with cellulose)	0.9	6	8.3	0.39	4.05
روش دوم (روش فرمالدهید- سلولز با پلی‌ونیل‌الکل) The second method (formaldehyde-cellulose method with polyvinyl alcohol)	0.3	8	6.7	0.2	9.01

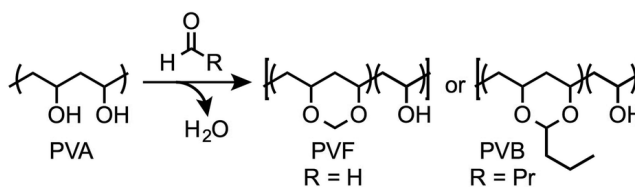
اتری بین هیدروکسیل‌های زنجیره پلیمری مهم و کارآمد است (۱۴، ۱۵). همچنین واکنش تاتومری (شکل ۳) و سدیم بی سولفیت (شکل ۴) جهت زدودن فرمالدهید قابل مشاهده است.

مکانیسم و سازوکار واکنش فرمالدهید-سلولز: در این پژوهش ۲ واکنش تشکیل باند عرضی توسط فرمالدهید در بین رشته‌های سلولز (شکل ۱) و بین رشته‌های پلی‌وینیل‌کلرید (شکل ۲) رخ داده است. در این سری واکنش‌ها نقش بوراکس در بسته شدن حلقه



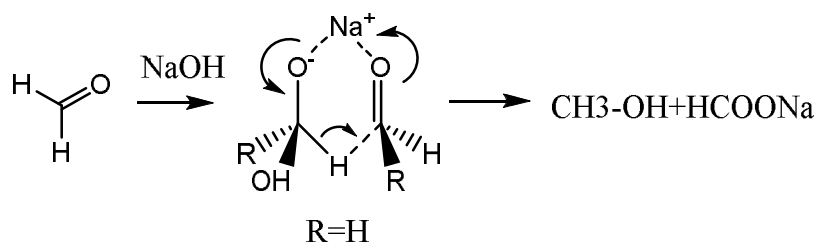
شکل ۲- واکنش باند عرضی بین رشته‌های سلولز.

Figure 2. Crosslink reaction between Cellulose chains.



شکل ۳- واکنش فرمالدهید و پلی‌وینیل‌الکل (۱۷).

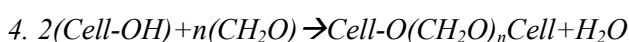
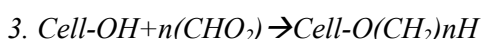
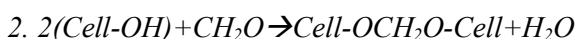
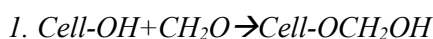
Figure 3. PVA-formaldehyde reaction.



شکل ۴- اثر تاتومری (۱۶).

Figure 4. Tautomery effect.

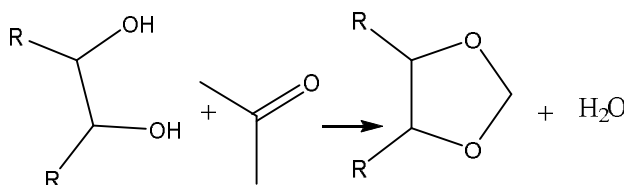
۳. واکنش سلولز - فرمالدئید ممکن است به راحتی برگشت پذیر باشد. بر اساس مطالعات مربوط به فرمالدئید و واکنش آن با سلولز (Cell-OH) به این شکل است:



۶. جابجایی پلیمر فرمالدهید روی فیبر یا بین فیبرهای سلولز و تشکیل حلقه‌های گلوکوپیرانوز و در نهایت ساختاری فشرده‌ای که از حلقه‌های پیچیده شامل می‌شود.

چالش این واکنش شامل ۳ مورد است:
 ۱. فرمالدئید یک ماده فرار است و میل ترکیب کمی دارد و ۲. سلولز در شرایطی واکنش نشان می‌دهد که حتی ساختار خود سلولز می‌تواند از بین برود.

۵. بسته شدن حلقه با واکنش فرمالدئید با دو گروه هیدروکسیل از انیدرو



شکل ۵- واکنش استال.

Figure 5. Acetal reaction.

جدول ۳ این را به خوبی نشان داده است. پیوند استال درون مولکول سلولز (واکنش ۵ و ۶) سبب کاهش جذب آب (جدول ۵) شده همچنین تغییر خواص مکانیکی بنابراین جدول ۵ مؤید واکنش ۴ است.

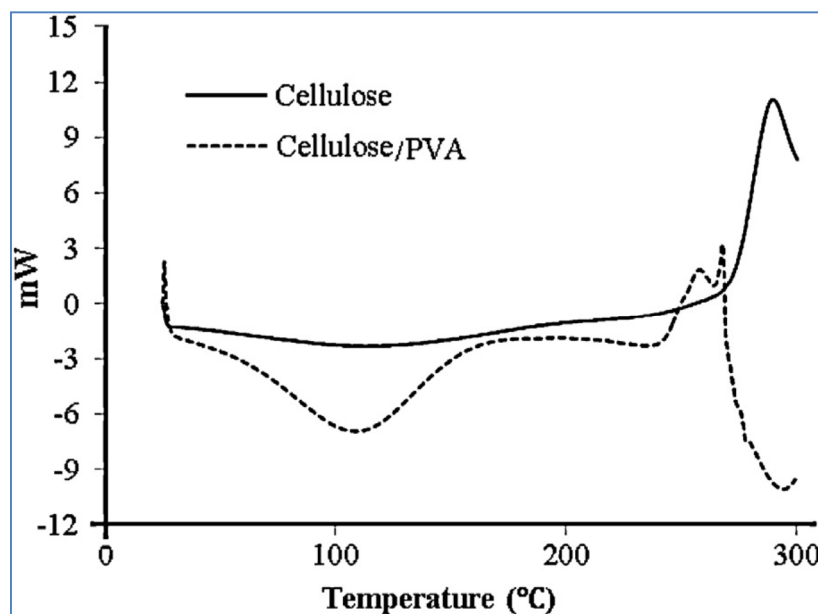
کالریمتر پویشی تفاضلی^۱ (DSC): در این پژوهشی بیان شده که پلی‌وینیل‌الکل سبب واکنش و پیوند فرمالدهید موجود در محیط واکنش (شکل ۳) است و هم‌چنین سبب می‌شود پیوند هیدروژنی بین رشته‌های سلولزی از حالت آرایش کریستالی به حالت آرایش

احتمال واکنش ۵ و ۶ بسیار قوی است زیرا بر اساس جدول ۵ حداکثر رطوبت جذبی ۸٪ است و حداکثر فرمالدهید آزاد ۹/۰٪ بیشینه مواد فرار در ۹۵ درجه سانتی‌گراد برابر ۳/۸٪ است اما زمانی که محصول یک ساعت در برابر لامپ هالوژن و دمای ۱۲۰°C قرار می‌گیرد ۲۰ تا ۳۰٪ کاهش وزن نشان می‌دهد و این یعنی در واکنش حلقه‌های ناپایدار استال وجود دارد. واکنش ۱ و ۳ و ۶ در شرایط خشی یا آلکالی قابل انجام است و این در حالی است که واکنش ۲ و ۴ در شرایط اسیدی بهتر انجام می‌شود و

1- Differential scanning calorimetry

ترموگرام آن در شکل ۶ عرضه شده است. روند نمودار گرمایشی (ترموگرام) نمونه سلولز خام و نمونه سلولز آمیخته با پلی‌ونیل‌الکل (PVA)؛ حالت فراز (روند گرماگیر) و فرود (روند گرماده) بسیار متفاوتی را نشان داده است.

آمورف تبدیل شود و همین سبب می‌شود سلولز از حالت گرماسخت^۱ (ترموست) به حالت گرمانرم^۲ (ترموپلاست) تبدیل شود. برای اثبات این ادعا آزمایش DSC بر روی نمونه سلولز خام و سلولز آمیخته با پلی‌ونیل‌الکل (PVA) انجام شد که



شکل ۶- ترموگرام کالریمتر پویشی تفاضلی (DSC) از پلی‌ونیل‌الکل (PVA) و سلولز.

Figure 6. DSC of the cellulosic and cellulose/PVA.

شده است. PVA یک گرماگیر نزدیک به ۵۵ درجه سانتی‌گراد مربوط به دمای انتقال شیشه را نشان می‌دهد. ویژگی یک نمونه کامپوزیت با برهمکنش خوب سلولز و PVA در فاز آمورف برجسته است. دمای انتقال شیشه PVA به ویژگی‌های آن بستگی دارد (درجه هیدرولیز، درجه پلی‌میریزاسیون) و به‌ویژه به میزان رطوبت، یک بازه وسیع دما از ۶۱ تا ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد برای این مشخصات در نمودار آشکار است. از شکل ۱۶، ویژگی‌های لاستیکی و افزایش تحرک ماکرو مولکول‌ها در دماهای پایین‌تر یعنی ۲۰ تا ۱۶۰ نمایان است یعنی افت شدید در قبل از دمای ۱۰۰ و خیز شدید در دمای بعد ۱۰۰ درجه

روند ترموگرام در نمودار کالریمتر پویشی (DSC) از لایه کامپوزیت پلی‌ونیل‌الکل (PVA) حاوی سلولز نشان می‌دهد که درجه حرارت تخریب سلولز / PVA پایین‌تر از سلولز خام است (۲۴). خواص حرارتی گسترده الیاف سلولز تقویت‌شده با PVA از ترموگرام DSC دریافت شد. انتقال حرارتی اصلی، دمای انتقال شیشه (Tg) و نقطه ذوب (TM)، مورد ارزیابی قرار گرفت و با سلولز خام در مقایسه قرار گرفتند. نتایج کالریمتر پویشی تفاضلی (DSC) از کامپوزیت PVA حاوی سلولز در شکل بالا نشان داده

- 1- Thermoset
- 2- Thermoplastic

طول بیش‌تر^۱ می‌توان نتیجه گرفت که محصول نرم‌تر و کشسان‌تری است. محصول واکنش سلولز و فرمالدهید با افزودنی پلی‌وینیل‌الکل؛ کاملاً نرم و لزج است اما با غوطه‌ور شدن در محلول غلیظ هیدروکسید سدیم، حالت الاستیک و سفت پیدا می‌کند و با این روش فرمالدهید اضافه نیز با محلول هیدروکسید سدیم واکنش می‌دهد و به این ترتیب درصد فرمالدهید اضافه و واکنش نداده کاهش می‌یابد. میزان فرمالدهید آزاد با روش *Head-Space* و کروماتوگرافی گازی اندازه‌گیری شد و اثبات شد که محصول روش مطرح‌شده در این پژوهش نسبت به محصول روش معمول اوره فرمالدهید؛ از نظر فراریت فرمالدهید ایمن‌تر است و فرمالدهید کم‌تری در محیط رها می‌کند. به‌طور کلی می‌توان گفت محصول این پژوهش نسبت به روش معمول اوره-فرمالدهید، نرم‌تر و کشسان‌تر است و فرمالدهید کم‌تری رها می‌کند.

سیاسگزاری

با سپاس از آزمایشگاه مرکزی پتروشیمی اروند برای انجام آزمون *Head-Space* و اجازه استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی جهت سنجش میزان فرمالدهید.

کاملاً آشکار است. کامپوزیت سلولز / PVA یک منحنی شدید گرماگیر با اوج در دمای ۲۶۷ درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهد که باهم ذوب شدن فاز بلوری PVA و سلولز اتفاق می‌افتد و این مورد بیانگر این موضوع است که پوشش سلولزی با کامپوزیت‌های سلولز و پلی‌وینیل‌الکل برای پلیمرهای گرمانرم دارای نقطه ذوب بین ۲۵۰ تا ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد مناسب است.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش برای احیا بافت سلولز با رویکرد صنعت نساجی و تولید نخ؛ واکنش سلولز با فرمالدهید و پلی‌وینیل‌الکل پیشنهاد داده شد و شرایط بهینه واکنش با آزمون و خطا به دست آمد. واکنش سلولز و فرمالدهید با کاتالیست بوراکس و پلی‌وینیل‌الکل (به‌عنوان افزودنی) تحت شرایط راکتور ایزوله در ۱۰ دقیقه و دمای ۱۵۰°C و یا زمان یک ساعت و دمای ۹۰°C-۱۰۰ در شرایط اسیدی $\text{pH} < 1$ و با استفاده از $\text{HCl} = 37\%$ انجام‌پذیر است. محصول این واکنش در مقایسه با محصول واکنش اوره-فرمالدهید و سلولز نرم‌تر و کشسان‌تر است ضمن این‌که فرمالدهید کم‌تری آزاد می‌کند. در این پژوهش با استفاده از آزمایش DSC ثابت شد که افزودن پلی‌وینیل‌الکل سبب تغییر رفتار گرمایشی سلولز از حالت ترموست به ترموپلاست می‌شود ضمن این‌که واکنش پلی‌وینیل‌الکل با فرمالدهید و برقراری پیوند هیدروژنی با سلولز سبب تقویت بافت سلولز می‌شود این مورد با دستگاه تنسایل (مقاومت کششی) مورد سنجش قرار گرفت و نتیجه گرفته شد که محصول این روش نسبت به محصول اوره-فرمالدهید گرچه مقاومت کششی کم‌تری دارد ولی به‌دلیل افزایش

منابع

1. Ahe, Z., Zhang, Y., and Wei, W. 2012. Formaldehyde and VOC emissions at different manufacturing stages of wood-based panels. *Building and Environment*. 47: 197-204.
2. Altgen, M., Awais, M., Altgen, D., Klüppel, A., Mäkelä, M., and Rautkari, L. 2020. Distribution and curing reactions of melamine formaldehyde resin in cells of impregnation-modified wood. *Scientific reports*. 10: 1. 1-10.
3. Backer, S. 1948. The relationship between the structural geometry of a textile fabric and its physical properties: I: Literature review. *Textile Research J*. 18: 11. 650-658.
4. Bello, A., Barzegar, F., Momodu, D., Dangbegnon, J., Taghizadeh, F., Fabiane, M., and Manyala, N. 2015. Asymmetric super capacitor based on nanostructured grapheme foam/polyvinyl alcohol/ formaldehyde and activated carbon electrodes. *J. of Power Sources*. 273: 305-311.
5. Boran, S., Usta, M., and Gumuskaya, E. 2011. Decreasing formaldehyde emission from medium density fiberboard panels produced by adding different amine compounds to urea formaldehyde resin. *International J. of Adhesion and Adhesives*. 31: 7. 674-678.
6. Chiang, W.Y., and Huang, C.C. 1993. Studies of reactions with polymers. VII. The reaction of acrylonitrile-grafted polyvinyl alcohol copolymer (PVA-g-AN) with NaOH/HCHO aqueous solution. *J. of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*. 31: 2. 381-385.
7. Cleverland, O. 1939. *Handbook of chemistry and physics*. 23rd Ed., Chemical Rubber Publishing Co. 1036p.
8. Collins, G.E. 1939. Fundamental principles that govern the shrinkage of cotton goods by washing. *J. of the Textile Institute Proceedings*. 30: 3. 46-61.
9. 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: 6. 1261-1272.
10. Gruntfest, I.J., and Gagliardi, D.D. 1948. The modification of cellulose by reaction with formaldehyde. *Textile Research J*. 18: 11. 643-650.
11. Gruntfest, I.J., and Gagliardi, D.D. 1948. The modification of cellulose by reaction with formaldehyde. *Textile Research J*. 18: 11. 643-650.
12. Heinze, T., El Seoud, O.A., and Koschella, A. 2018. Cellulose activation and dissolution. In *Cellulose Derivatives*. P 173-257. Springer, Cham.
13. Heuser, E. 1950. Factors which influence the kinetics of cellulose reactions. *Textile Research J*. 20: 12. 828-837.
14. Mohamed Salem, M.Z. 2011. Estimation of formaldehyde emission from composite wood products. A thesis for PhD degree. Czech University of Life Science.
15. Perna, R.B., Bordini, E.J., and Deinzer-Lifrak, M. 2001. A case of claimed persistent neuropsychological sequelae of chronic formaldehyde exposure: clinical, psychometric, and functional findings. *Archives of clinical neuropsychology*. 16: 1. 33-44.
16. Peters, G.M., Chi, X., Brockman, C., and Sessler, J.L. 2018. Polyvinyl alcohol-boronate gel for sodium hydroxide extraction. *Chemical Communications*. 54: 43. 5407-5409.
17. Salem, M.Z., Böhm, M., Srba, J., and Beránková, J. 2012. Evaluation of formaldehyde emission from different types of wood-based panels and flooring materials using different standard test methods. *Building and Environment*. 49: 6-96.
18. Sreekala, M.S., Kumaran, M.G., Joseph, S., Jacob, M., and Thomas, S. 2000. Oil palm fiber reinforced phenol formaldehyde composites: influence of fiber surface modifications on the mechanical performance. *Applied Composite Materials*. 7: 5-6. 295-329.
19. Tanpichai, S., and Oksman, K. 2016. Cross-linked nanocomposite hydrogels based on cellulose nanocrystals and PVA: Mechanical properties and creep recovery. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 88: 226-233.

20. Tovey, H. 1961. Cotton quality study VI: wrinkle resistance and recovery from deformation. *Textile Research J.* 31: 3.185-252.
21. Uchiyama, S., Matsushima, E., Kitao, N., Tokunaga, H., Ando, M., and Otsubo, Y. 2007. Technical note. Effect of natural compounds on reducing formaldehyde emission from polywood. *Atmospheric Environment.* 41: 38. 8825-8830.
22. Williams, J.H. 1983. Wood composites of low formaldehyde emission. Patent. US 4409293 A133.
23. Xiong, X., Butler, J., Chiang, K., Efremova, B., Fulbright, J., Lei, N., Kumaran, M.G., and Wu, A. 2016. Assessment of S-NPP VIIRS on-orbit radiometric calibration and performance. *Remote Sensing.* 8: 2. 84-93.
24. Abdulkhani, A., Marvast, E.H., Ashori, A., Hamzeh, Y., and Karimi, A.N. 2013. Preparation of cellulose/polyvinyl alcohol biocomposite films using 1-n-butyl-3-methylimidazolium chloride. *International J. of Biological Macromolecules.* 62: 379-386.



Modification of cellulose fiber by bonding with formaldehyde

J. Salehi^{*1} and S.A. Mirshokraei²

¹Ph.D. Student, Dept. of Chemistry, Payame Noor University, Tehran, Iran,

²Professor, Dept. of Chemistry, Payame Noor University, Tehran, Iran

Received: 01.17.2021; Accepted: 05.10.2021

Abstract

Background and Objectives: Reinforcement of cellulose tissue plays an important role in the yarn and textile industries. Formaldehyde is used alone as a strengthener of cellulose tissue and its application in fabrics is important, and it is technically possible; however, the combination of formaldehyde with urea is commonly used to strengthen the cellulose tissue, but there are two problems in applying urea formaldehyde, the first problem is that the combination of urea, formaldehyde and cellulose is not soft and therefore not suitable for the textile industry, and the second problem is that the compound releases formaldehyde over time, and formaldehyde is smelly and toxic. The aim of this study was strengthening the cellulose tissue using polyvinyl alcohol and formaldehyde because this method, while creating cross link and strengthening the cellulose tissue, has less damage to the main cellulose structure compared to the old methods such as Schweizer and Xanthate methods.

Materials and Methods: In this study, formaldehyde and polyvinyl chloride reacted with cellulose using borax catalyst. At the end of the process, sodium hydroxide precipitated the reaction product in the form of a rubber mass.

Results: In this study, the formaldehyde-cellulose reaction conditions were optimized and five phenomena were examined as targets so that finally it was approved that formaldehyde evaporates at 30 °C without participating in the reaction. On the other hand, at higher temperatures (150 °C) it reacts with cellulose in a wide range of conditions; but for optimization, reaction can be done with borax catalyst under acidic conditions of $\text{pH} \leq 1$ and at 95 °C. In the cellulose-formaldehyde reaction by adding polyvinyl alcohol and synthesis of cross-link, evaporation of formaldehyde was decreased. Reduction in evaporation and degradation of formaldehyde makes the product suitable and safe for the textile industry. This product was a viscous and unstable material, but by immersion in sodium hydroxide solution; it became cohesive and stable. In this study, the emission of formaldehyde from the synthesized samples was measured with use of a precise test method (Head-Space) and gas chromatography, and amount of non-reacted formaldehyde were measured with sodium bisulfate, and it was proved that the volatile formaldehyde in the product of this research is less than the product of the usual urea-formaldehyde method. Differential scanning calorimetric (DSC) test proved that the addition of polyvinyl alcohol to cellulose reduced the glass transition temperature (T_g) and melting temperature, and also causes cellulose to change from a thermoset to a thermoplastic state.

Conclusion: The product of this article is softer and more elastic than the usual urea-formaldehyde method, and releases less formaldehyde, and also has thermoplastic properties, therefore, it can be used for cellulosic coating of soft plastics.

Keywords: Cellulose modification, Cross-link, Formaldehyde, Polyvinyl alcohol

*Corresponding author: salehi3222737@yahoo.com