بررسی اثر تغییرات pH و نسبت مولی بر روی ویژگی های رزین ملامین فرمالدهید آغشته سازی کاغذ دکور

سعید کامرانی[۱*]
محمدآزادفلاح[۲]
یحیی همزه[۳]

[۱] دانشجوی دکتری، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشکدگان کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه تهران، ایران

[۲] دانشیار، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشکدگان کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه تهران، ایران

[۳] استاد، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشکدگان کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه تهران، ایران

مسئول مکاتبات:
saeed.kamrani@ut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۵/۲۳
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۸/۲۴

چکیده

این مطالعه، با هدف بررسی اثر تغییرات pH و نسبت مولی بر روی ویژگی‌های رزین ملامین فرمالدهید و روکش آغشته سازی کاغذ دکورانجام شد. ویژگی‌های فیزیکی رزین از قبیل فرمالدهید آزاد، زمان گیرایی رزین، زمان ماندگاری رزین و درصد مواد جامد رزین حاصل در شرایط مختلف مورد بررسی قرار گرفت. همچنین ساختارهای مولکولی رزین با استفاده از طیف سنجی FTIR و آنالیز حرارتی رزین‌ها از طریق TGA مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که ، pH بالاتر، موجب بهبود ویژگی‌های رزین و روکش ملامینه شده در حالی‌که افزایش نسبت مولی فرمالدهید به ملامین سبب ضعیف تر شدن ویژگی های رزین و روکش گردید. علاوه بر این، نتایج نشان داد که تغییرات مشاهده شده در رزین ناشی از متغیرهای نسبت مولی و pH اثر معنی‌داری بر ویژگی‌های حرارتی رزین ندارند.

واژگان کلیدی: رزین ملامین فرمالدهید، نسبت مولی، pH، ویژگی های فیزیکی، ویژگی های حرارتی.

مقدمه

معمولا برای تولید یک محصول شیمیایی عوامل متعددی از قبیل شرایط دمایی، نسبت مواد ترکیب شونده، زمان و pH واکنش دخیل بوده و تغییر در هریک از این عوامل سبب تغییرات محصول می‌گردد. یکی از این مواد شیمیایی رزین ملامین فرمالدهید می باشد. واکنش ملامین با فرمالدهید تحت شرایط خاص pH، نسبت مولی و دما سبب تشکیل پلیمرها یا رزین های ملامین فرمالدئید (MF) می گردد که به طور گسترده به عنوان ترکیبات قالب‌گیری، مواد پوشش سطح، چسب‌ها و غیره استفاده می‌شوند [۱]. همچنین رزین ملامین نقش فوق العاده مهمی در بهبود ویژگی‌های سطح مواد بر پایه چوب ایفا می‌کند [۱]. تقریباً سه چهارم تمام صفحات مهندسی شده چوبی مانند تخته خرده چوب و تخته فیبر با چگالی متوسط (MDF) با کاغذهای آغشته شده به رزین ملامین پوشانده می‌شوند[۲] و در ایران این میزان حدود ۲۳ درصد از کل روکش های مصرفی را در بر می‌گیرد [۳]. پوشش‌های محافظتی و تزئینی این رزین در طیف گسترده ای از محصولات شامل مبلمان [۴، ۵]، کفپوش بسیار مقاوم در برابر سایش [۶]، میزهای آزمایشگاهی مقاوم در برابر مواد شیمیایی و سطوح کار مقاوم در برابر بخار تا سطوح ضد باکتری [۷]، روکش خارجی بادوام و

حتی کاربردهای ویژه ای مانند سطوح ضد اثر انگشت برای تخته های سفید مصارف اداری [۸] و سطوح طراحی سفارشی [۹، ۱۰] استفاده می شوند. هر گروه از این محصولات دارای مشخصات خاصی است و با توجه به سطح، متناسب با برنامه مربوطه طراحی شده است. البته مواد اولیه نقش بسزایی در کیفیت و کارایی محصول دارد. یکی از مواد مصرفی در این صنایع رزین می باشد که کیفیت آن اثر بسیار زیادی در محصول نهایی دارد. به عنوان مثال، نتایج نشان داده است که رزین ملامین سبب بهبود خواص رزین‌های آغشته اوره فرمالدئید شده است [۱۱]. در اصل، همهٔ خواص این محصولات را می توان به وسیله یک نوع کاغذ پوشش داده شده با رزینMF بهبود بخشید [۱۲]. در این رابطه شرایط پخت رزین نقش عمده ای در خواص رزین و محصول نهایی پوشش داده شده دارد. به طور مثال، درجهٔ پخت و نوع شبکه بندی رزین، علاوه بر نسبت مولی F/M نقش بسزایی در محصول نهایی به خصوص در فرآیند پرس ملامینه ایفا می‌کند [۱۳، ۱۴]. شرایط نامناسب ساخت رزین مانند شرایط دمایی بالا و یا زمان بیش از حد طولانی ممکن است منجر به عملکرد ضعیف سطح به دلیل اصطلاحاً "پخت بیش از حد" گردد. به عنوان مثال، تراکم بیش از حد رزین سبب انقباض بیش از حد کاغذ آغشته سازی در حین فرآیند پرس ملامینه می‌گردد، که این خود می‌تواند باعث تاب برداشتن کامپوزیت و ایجاد ترک در سطح شود. تجربه نشان داده است که فیلم های MF "خوب تیمار شده" اغلب عملکرد بهتری را از نظر سختی، براقیت یا مقاومت شیمیایی نشان می دهند [۱۵]. با توجه به عوامل موثر بر ساخت رزین ملامین فرمالدهید از قبیل pH، نسبت مولی و دما[۱۶] هدف از این تحقیق بررسی اثر دو عامل موثر در سنتز رزین یعنی pH و نسبت مولی بر ویژگی‌های رزین MF و ویژگی‌های روکش ملامینه از قبیل براقیت و مقاومت به سایش است که در کاربردهای صنعتی جزو عوامل موثر می باشند.

مواد و روش ها

ساخت رزین و آزمون های رزین

این تحقیق در دانشگاه بودن کولتر اتریش و موسسه تحقیقات وود کی پلاس اتریش انجام شده است. مواد شیمیایی استفاده شده برای ساخت رزین درجدول ۱ خلاصه شده است. کلیه مواد شیمیایی آزمایشگاهی از شرکت سیگما آلدریچ، مونیخ، آلمان تهیه گردید و شرایط ساخت رزین براساس جدول ۲ می باشد.

جدول ۱- مواد شیمیایی مورد استفاده در سنتز رزین ملامین فرمالدهید

ردیف	ماده شیمیایی	رنگ	خلوص (٪)	جرم مولی ($g.mol^{-1}$)	چگالی ($g.cm^{-3}$)	حالت فیزیکی	فرمول شیمیایی
۱	پودر ملامین	سفید	۹۹/۸	۱۲۶/۱۲	۱/۵۷	پودری	$C_3H_6N_6$
۲	فرمالدهید	بی رنگ	۳۷	۳۰/۰۳	۱/۰۸	محلول در آب و متانول	CH_2O
۳	هیدروکسید سدیم	سفید	۹۹	۳۹/۹۹	۲/۱۳	پودری	NaOH

جدول ۲ - شرایط مولی و pH ساخت رزین

کد تیمار	نسبت مولی (ملامین به فرمالدئید)	pH
A	۱/۷ : ۱	۶
B	۱/۷ : ۱	۷
C	۱/۷ : ۱	۸
D	۱/۸ : ۱	۶
E	۱/۸ : ۱	۷
F	۱/۸ : ۱	۸

در این تحقیق ساخت رزین مطابق با روش اولا و همکاران (۲۰۱۵) انجام شده است [۱۷] و برای ساخت رزین ملامین فرمالدهید از واکنش ملامین با فرمالدهید (۳۷٪) در بالن ۳ دهانه استفاده شد (شکل ۱). بدین منظور در ابتدا pH محلول فرمالدئید ۳۷ درصد بوسیله سود سوزآور ۵ مولار برای تیمارهای مختلف تنظیم گردید. برای تنظیم میزان درصد مواد جامد تا میزان ۵۰ درصد، از آب مقطر استفاده گردید. در مرحله بعدی پودر ملامین به بالن سه دهانه در دمای محیط اضافه شد و سپس توسط همزن مغناطیسی به طور همگن مخلوط شد. بالن محتوی مواد بر روی بخاری الکتریکی تا دمای ۹۰ الی ۱۰۰ درجه سانتیگراد حرارت داده شد و تا انتهای واکنش دما و pH مرحله به مرحله کنترل شد. ابتدا مخلوط به صورت محلولی سفید رنگ و با گذشت زمان به محلول شفافی تبدیل گردید. برای تعیین پیشرفت واکنش رزین ملامین از آزمون اختلاط آب و رزین استفاده شد. بدین منظور یک واحد رزین در استوانه مدرج ریخته شد و به آن آب در دمای ۲۰ درجه سانتی گراد اضافه شد تا نقطه ای که مخلوط آب و رزین از حالت شفاف خارج و به حالت کدر تبدیل شد. نسبت آب اضافه شده به رزین برای تغییر رنگ نشان دهنده پیشرفت واکنش رزین سازی می باشد. دراین تحقیق میزان مد نظر برای اختلاط رزین به آب میزان ۲:۱ می باشد. برای اندازه گیری درصد مواد جامد رزین مطابقاستانداردASTM 4426D، ۳ گرم رزین به مدت ۱۲۰ دقیقه در دمای ۱۲۵ درجه سانتی گراد در آون آزمایشگاهی قرار گرفت. نسبت اختلاف وزن بین رزین مایع و نمونه خشک به وزن رزین مایع به درصد بیانگر مقدار ماده جامد رزین است. همچنین از اسید سولفوریک ۰/۲ نرمال برای تعیین زمان گیرایی رزین ملامین فرمالدهید آغشته سازی استفاده گردید. بدین منظور اسید سولفوریک به میزان ۰/۲ درصد وزن خشک رزین، به رزین ملامین اضافه شد و از رزین مذکور میزان ۱ گرم در لوله آزمایش قرار داده شد. سپس لوله آزمایش حاوی رزین در آب ۱۰۰ درجه سانتی گراد قرار داده شد و زمان تغییر رنگ رزین و سفت شدن رزین ثبت گردید. زمان تغییر رنگ رزین از حالت شفاف به حالت شیری رنگ زمان ابری شدن یا کلودی تایم رزین و زمان ژله ای شدن رزین می باشد. میزان فرمالدهید آزاد رزین طبق استاندارد اروپا DIN EN ISO 11402 اندازه گیری شد. از طیف سنج FTIR مدل Nicolet 6700 در دامنه عدد موجی ۴۰۰۰ تا ۶۵۰ سانتی متر بر ثانیه با ۳۲ اسکن و با وضوح ۴ cm-1 برای آنالیز طیف‌سنجی استفاده گردید. آنالیز پایداری حرارتی رزین ملامین فرمالدهید با استفاده از دستگاه TG 209 F1 Iris (دستگاه NETZSCH) در دامنه حرارتی ۲۰ تا ۸۰۰ درجه سانتی گراد انجام شد.

شکل ۱- بالن ۳ دهانه مورد استفاده برای سنتز رزین ملامین فرمالدهید

آغشته سازی کاغذ و آزمون براقیت وسایش

عمل آغشته‌سازی با استفاده از کاغذ سفید دکور با گرماژ ۸۰ گرم بر مترمربع ساخت شرکت کینگ دکور انجام شد. ابتدا کاغذها براساس میزان رزین خوری ۱۳۰ درصد وزنی کاغذ، در رزین آغشته و در مرحله بعد به مدت زمان ۳ دقیقه در آون ۱۶۰ درجه سانتی گراد قرار داده شدند طوری که گرماژ نهایی به ۱۸۴ گرم بر متر مربع رسانده شد. نمونه‌های کاغذ آغشته شده در پرس

آزمایشگاهی تحت دمای ۱۷۵ درجه سانتی گراد و فشارپرس ۰٫۶ مگاپاسکال و فشار ویژه ۲۳ نیوتن بر مترمربع به مدت زمان ۲۰ ثانیه بر روی تخته ام دی اف الصاق گردید. میزان براقیت طبق استاندارد DIN 67530 با استفاده از دستگاه براقیت سنج مدل FRU WG68 تحت زاویه ۶۰ درجه تعیین گردید و میزان مقاومت به سایش تابر براساس استاندارد ASTM D4060 با دستگاه تابر مدل TSN-ABR 01 روی نمونه های تخته دارای روکش ملامینه اندازه‌گیری شد.

طرح آماری

برای هر تیمار پنج تکرار انجام شد و اثر مستقل و متقابل عوامل متغیر روی ویژگی های رزین بر پایه آزمایش فاکتوریل در قالب طرح کاملا تصادفی با استفاده از نرم افزار آماری SPSS و روش تجزیه واریانس یک طرفه در سطح احتمال ۵ درصد مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت و گروه بندی میانگین ها با روش دانکن صورت گرفت.

جدول ۳- ویژگی های رزین ملامین فرمالدهید

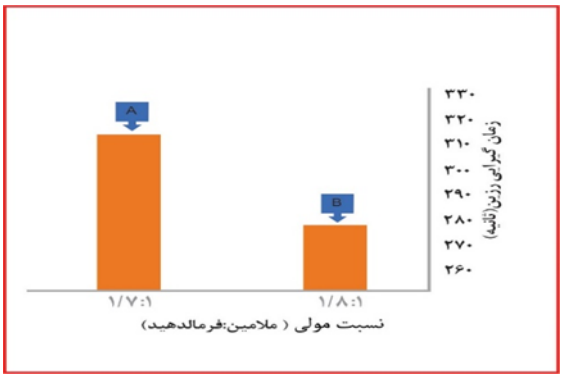
کد تیمار	فرمالدهید آزاد(درصد)	مواد جامد(درصد)	زمان ابری شدن (ثانیه)	زمان ماندگاری(شلف لایف به روز)
A	۰/۲۵۳	۴۸/۹	۳۲۲	۶
B	۰/۲۴۴	۴۹/۷	۳۲۵	۸
C	۰/۲۳۷	۵۱/۲	۳۴۵	۱۱
D	۰/۲۷۷	۴۸/۷	۲۸۱	۴
E	۰/۲۶۳	۴۹/۳	۲۹۳	۶
F	۰/۲۵۷	۴۹/۸	۳۲۰	۹

نتایج و بحث

ویژگی های فیزیکی رزین ملامین فرمالدهید

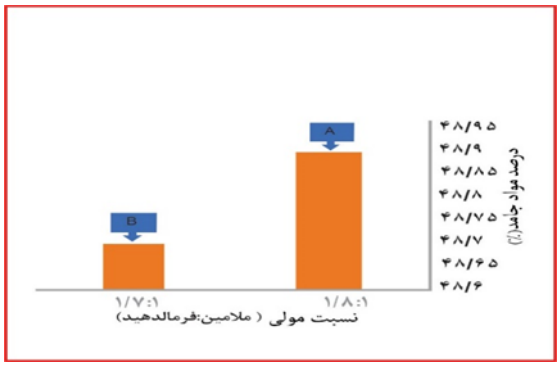
نتایج آزمون های فیزیکی رزین ملامین فرمالدهید تهیه شده در این تحقیق در جدول ۳ نشان داده شده است. نتایج نشان داد که اثر مستقل نسبت مولی فرمالدهید به ملامین (۱:۱/۷ و ۱:۱/۸) بر روی فرمالدهید آزاد رزین، از لحاظ آماری در سطح احتمال ۵ درصد معنی‌دار است (شکل‌های ۲ تا ۵). ملامین به عنوان یک نوکلئوفیل قوی می باشد، از طرف دیگر فرمالدهید یک الکتروفیل قوی است. بنابراین در واکنش‌های جانشینی الکتروفیلی با ترکیبات آروماتیک شرکت می‌کند [۱۸]. به همین علت با توجه به ۶ جایگاه موجود بر روی واحد ملامین، فرمالدئید در این جایگاه ها با ملامین واکنش می دهد (شکل ۶) و از طریق پل اتری و متیلنی شبکه رزین گسترش می یابد [۱۹]. افزایش میزان نسبت مولی فرمالدهید به ملامین در شرایط ساخت یکسان رزین، سبب افزایش تعداد مولکول های فرمالدهید در فرایند ساخت رزین و در نتیجه اشباع مکان های استخلاف در ملامین و در نتیجه افزایش میزان فرمالدهید آزاد در رزین می گردد. لی و همکاران (۲۰۱۸) بیان نمودند که با کاهش میزان نسبت مولی فرمالدهید به ملامین، تشکیل پل های متیلنی بسیار رقابتی‌تر می شود، زیرا گروه های آمین آزاد (NH2–) در چنین شرایطی غلظت بیشتری دارند و واکنش های بین گروه های آمینی آزاد و گروه های هیدروکسی متیل تحت تأثیر مانع فضایی قرار نمی-گیرند و به همین دلیل واکنش ملامین با فرمالدهید به طور کامل تری صورت می پذیرد [۲۰]. طبق نتایج به دست آمده در این تحقیق تغییر نسبت مولی فرمالدهید به ملامین اثر معنی‌داری بر روی درصد مواد جامد رزین ملامین فرمالدهید ندارد. همچنین در زمان گیرایی و زمان ماندگاری رزین با افزایش نسبت مولی فرمالدهید به ملامین کاهش محسوسی مشاهده گردید که این کاهش در سطح ۵ درصد معنی‌دار بود. در واقع با توجه به اینکه فرمالدهید دارای pH اسیدی است، سبب تسریع (کاتالیزور) واکنش اسید شده و باعث کاهش زمان گیرایی رزین می گردد [۱۹]. در مورد زمان ماندگاری رزین نیز وجود فرمالدهید بیشتر در رزین سبب تسریع در واکنش خودگیرایی رزین یا کانیزارو شده (شکل ۷) و این موضوع سبب تخریب سریع‌تر رزین و کاهش زمان ماندگاری رزین می گردد.

شکل ۲- اثر مستقل نسبت مولی بر روی زمان ماندگاری

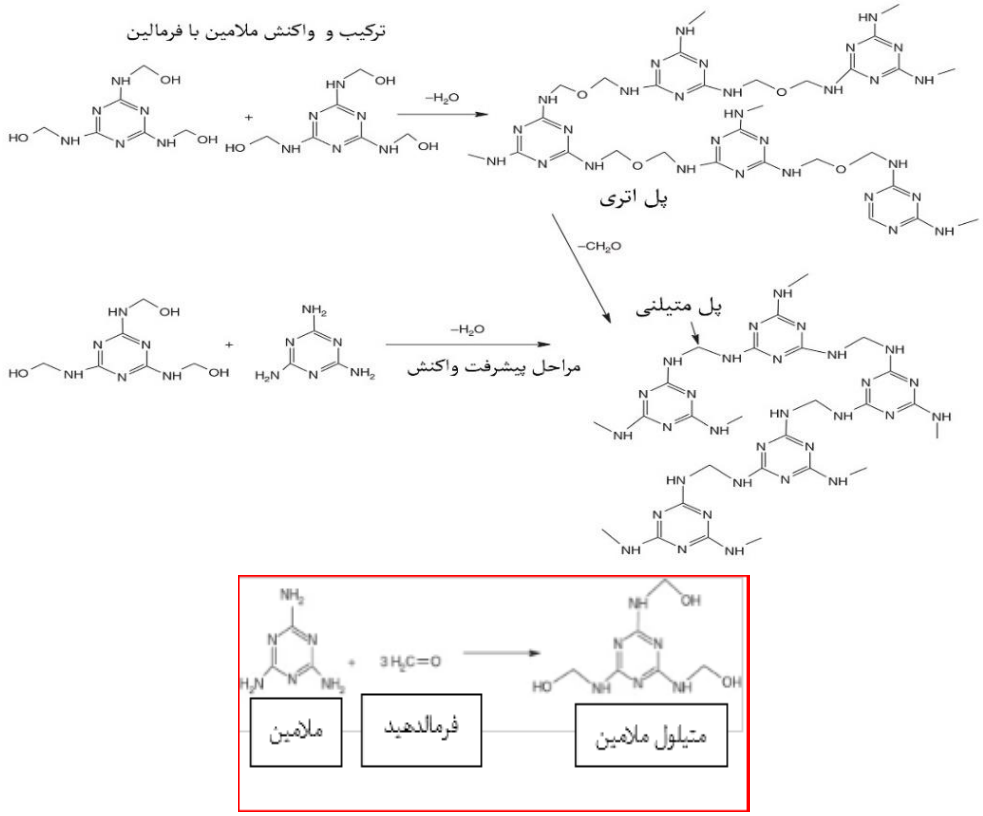


شکل ۳- اثر مستقل نسبت مولی بر روی زمان گیرایی

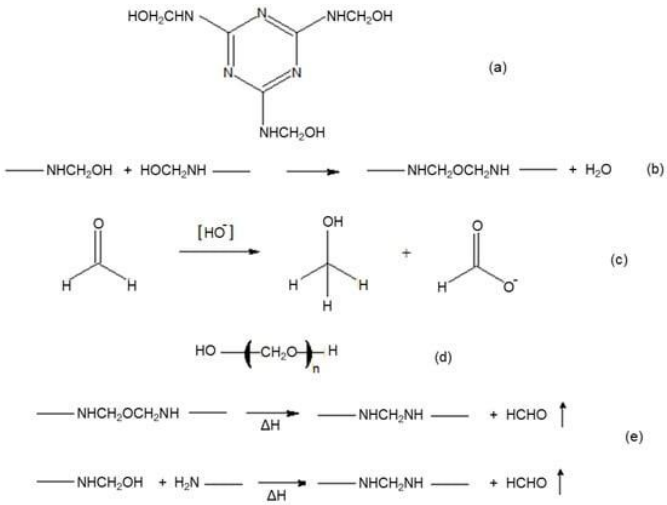
شکل ۴- اثر مستقل نسبت مولی بر روی فرمالدهید آزاد



شکل ۵- اثر مستقل نسبت مولی بر روی درصد مواد جامد رزین

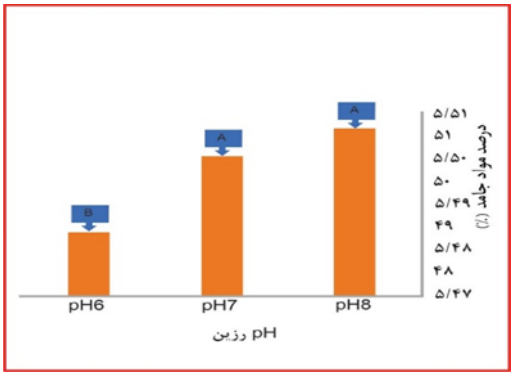


شکل ۶ –واکنش های ملامین با فرمالدهید [۱۹]

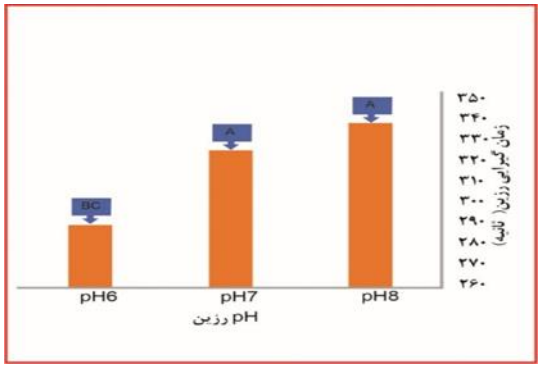


شکل ۷- واکنش کانیزارو (c) محتمل در مراحل سنتز رزین ملامین فرمالدهید[۲۰]

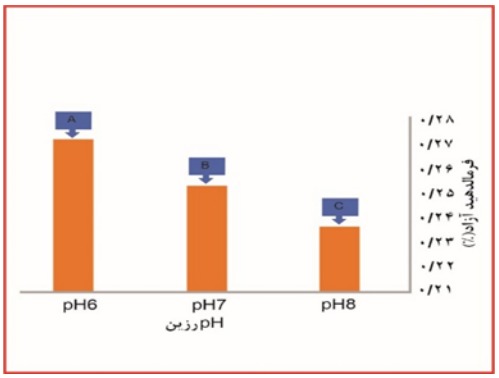
اثر مستقل تغییر pH بر روی کلیه ویژگی های مورد آزمایش در این تحقیق در سطح ۵ درصد معنی‌دار بود، به طوری که با افزایش pH از ۶ تا ۸ میزان فرمالدهید آزاد کاهش و میزان درصد مواد جامد، زمان گیرایی رزین و زمان ماندگاری رزین افزایش یافت (شکل‌های ۸ تا ۱۱). در pH حدود ۶ کاتالیزورهای اسیدی تشکیل و فعال خواهد شد. همچنین واکنش ملامین با فرمالدهید به غلظت پروتون بسیار حساس است [۸]، در نتیجه در رزین حالت اسیدی ایجاد می‌نماید. pH کمتر از خنثی سبب افزایش میزان H^+ در رزین شده و واکنش های پلیمرشدن رزین به‌صورت فزاینده ای افزایش می‌یابد و در نتیجه زمان نگهداری رزین کاهش می یابد. همچنین به دلیل تشکیل سریع پل های متیلنی در pH کمتر از خنثی، زمان پلیمرشدن رزین با کاتالیست معین (اسید سولفوریک ۰/۲ نرمال) کوتاه تر شده و رزین به حالت شبکه ای نزدیک می گردد و در نتیجه زمان گیرایی رزین کوتاه تر می‌گردد. از سوی دیگر وجود H^+ سبب افزایش ترکیبات دیمر، تریمر، تترامر و پل های بین آنها شده و سبب اتصال سریع تر مونومرها در حین فرایند ساخت رزین ملامین فرمالدهید می‌گردد. نتیجه این فرایند به دلیل سرعت بالای واکنش منجر به تشکیل ساختارهای شبکه ای نامنظم شده که این موضوع سبب اثرگذاری بر روی ویژگی‌های رزین و حتی درصد مواد جامد رزین می‌شود. یک توضیح احتمالی در مورد درصد مواد جامد این است که در شرایط pH اسیدی ۶، پخت رزین با سرعت بیشتری صورت پذیرفته و به این ترتیب آب تراکم بیشتری را آزاد می کند که منجر به کاهش درصد مواد جامد می گردد.



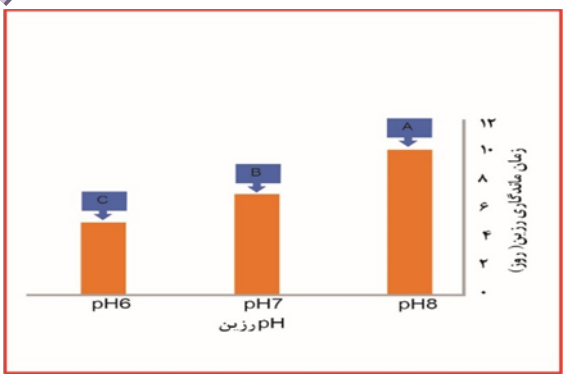
شکل ۸- اثر مستقل pH بر روی درصد مواد جامد رزین



شکل ۹- اثر مستقل pH بر روی زمان گیرایی رزین



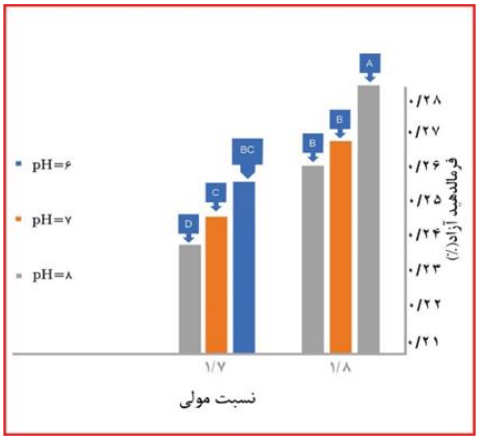
شکل ۱۰- اثر مستقل pH بر روی فرمالدهید آزاد



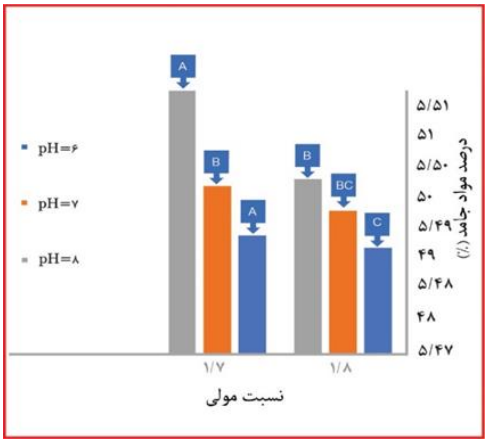
شکل ۱۱- اثر مستقل pH بر روی زمان ماندگاری رزین

تاثیر اثر متقابل عوامل بر ویژگی های رزین

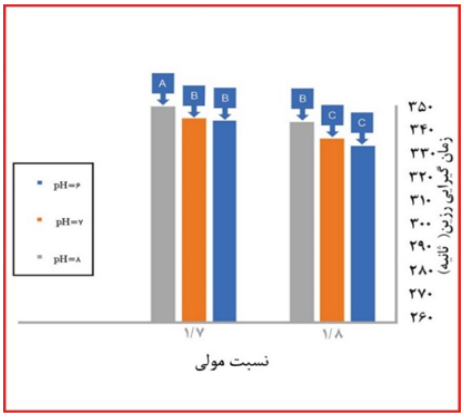
نتایج نشان داد که تاثیر متقابل pH و نسبت مولی بـر ویژگی های رزین از لحاظ آماری در سطح احتمال ۵ درصد معنـی دار می باشد (شکل‌های ۱۲ تا ۱۵). pH و نسبت مولی دو عامل بسیار مهـم در فرایند ساخت رزین می باشند که باید به طور کامل کنتـرل شـوند تـا رزین با کیفیت مناسب تولید و قابلیت نگهداری مناسب با حفظ ویژگی های کیفی را داشته باشد. از لحاظ آماری در سطح ۵ درصد تاثیر متقابل pH با نسبت مولی بر میزان فرمالدهید آزاد معنی دار می باشد، به طوری که رزین های ساخته شده در نسبت مولی ۱/۷ در pH قلیایی ۸ کمترین میزان فرمالدهید آزاد و رزین با نسبت مولی ۱/۸ با pH اسیدی ۶ از بیشترین میزان فرمالدهید آزاد برخوردار است. بر اساس تحقیقات Li و همکاران (۲۰۱۸) کاهش نسبت مولی فرمالدهید به ملامین از یک طرف و همچنین انجام واکنش در pH بالاتر سبب ایجاد پیوندهای بیشتر ملامین با فرمالدهید و کاهش میزان فرمالدهید آزاد می‌گردد[۲۱]. در این تحقیق درصد مواد جامد رزین تحت دو فاکتور موثر بر روی رزین یعنی pH و نسبت مولی در سطح ۵ درصد معنی‌دار بوده به حدی که بیشترین درصد مواد جامد در رزین تولید شده تحت شرایط نسبت مولی ۱/۷ و pH معادل ۸ بوده است. علت این موضوع مربوط به کاهش میزان فرمالدهید و درنتیجه کاهش آب موجود در فرمالدهید و افزایش درصد مواد جامد رزین می باشد. با بررسی اثر متقابل نسبت مولی و pH بر روی زمان گیرایی رزین در سطح ۵ درصد اختلاف معنی‌داری مشاهده گردید. بیشترین میزان زمان گیرایی رزین مربوط به رزین های سنتزشده در شرایط نسبت مولی ۱/۷ و pH قلیایی ۸ بود. علت این موضوع مربوط به کاهش H^+ در رزین‌های با pHقلیایی ۸ و در نتیجه کاهش زمان گیرایی در کنار کاهش میزان فرمالدهید آزاد حاصل از نسبت مولی پایین تر فرمالدهید می باشد. نتایج لی و چانگ یانگ نیز حاکی از این موضوع می باشد [۲۱]. نکته قابل توجه در این پژوهش این بود که رزین های تولیدشده در شرایط نسبت مولی ۱/۷ با pHهای ۶ و ۷ با رزین تولیدشده در نسبت مولی ۱/۸ و pH قلیایی ۸ از لحاظ آماری در یک سطح قرار گرفته اند که نشان از همپوشانی میزان نسبت مولی با میزان pH رزین در حین فرایند ساخت دارد و در صورت نیاز برای ساخت رزین در صنعت می توان برای رسیدن به یک نتیجه بهینه این عوامل را تغییر داد. زمان ماندگاری رزین نیز تحت تاثیر دو عامل pH و نسبت مولی به‌دلیل اثرگذاری بر روی فاکتورهای فرمالدهید آزاد و اسیدیته در رزین نیز در سطح ۵ درصد از لحاظ آماری معنی‌دار می باشد.



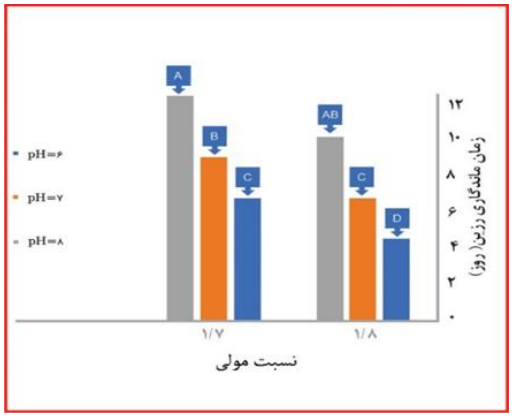
شکل ۱۲- اثر متقابل نسبت مولی و pH بر روی فرمالدهید آزاد



شکل ۱۳- اثر متقابل نسبت مولی و pH بر درصد مواد جامد



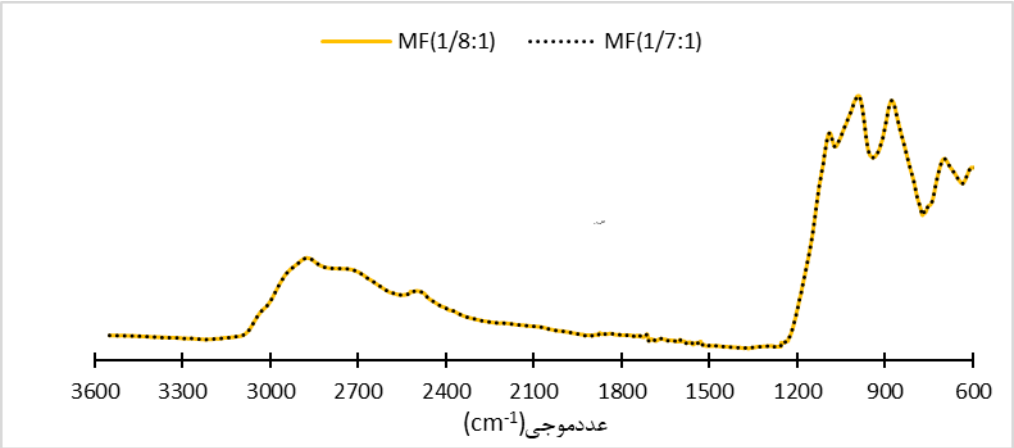
شکل۱۴- اثر متقابل نسبت مولی و pH بر روی زمان گیرایی



شکل ۱۵- اثر متقابل نسبت مولی و pH بر روی زمان ماندگاری

طیفسنجی FTIR رزین‌های ملامین فرمالدهید سنتز شده

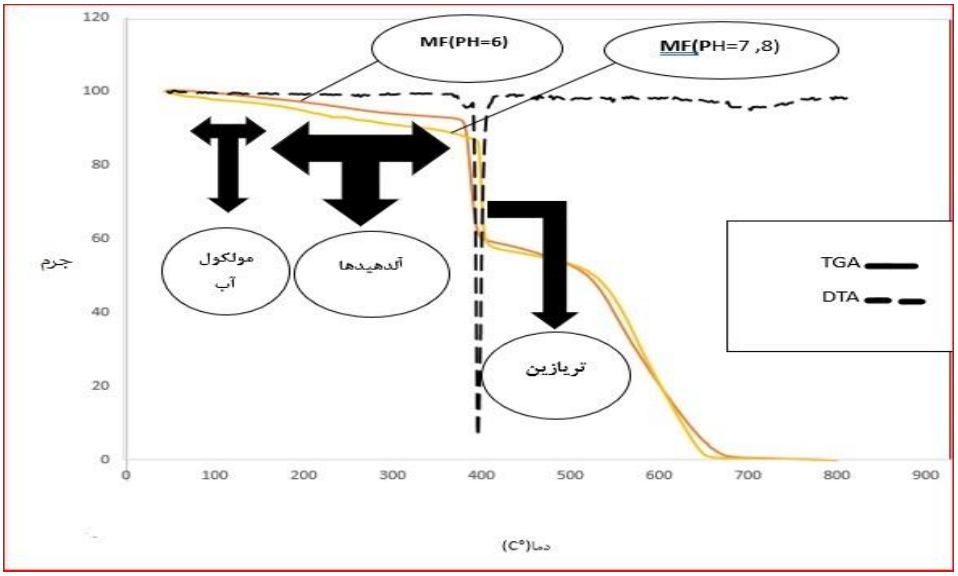
نتایج طیفسنجی FTIR نشان داد که در دامنه بررسی شده تغییرات نسبت مولی و تغییرات pH به لحاظ کیفی و کمی تاثیری بر طیف های به دست آمده ندارد (شکل ۱۶) [۲۲]. در این طیف ها، جذب در ناحیه cm^{-1} ۸۰۰-۸۲۰ مربوط به ارتعاش خمشی حلقه تریازین است. همچنین باند پهن cm^{-1} ۳۴۰۰ مربوط به ارتعاش کششی گروه OH است. وجود پیک‌ها در محدوده cm^{-1} ۱۱۷۰-۱۱۶۵ به ارتعاش کششی C-O در گروه‌های عاملی متیلول نسبت داده می شود. همچنین در این طیف‌ها ارتعاش C-N گروه‌های آلیفاتیک در ناحیه cm^{-1} ۱۱۵۰-۱۱۶۰ قابل مشاهده است. ارتعاش کششی C-H گروه متیلول در cm^{-1} ۲۸۶۰ یافت شد. پیک‌های ظاهر شده در ناحیه cm^{-1} ۳۱۵۰-۳۲۵۰ به ارتعاشات کششی آمین نوع دوم اختصاص دارد و گروه های اتری عامل ایجاد پیک در ناحیهcm^{-1} ۱۰۲۰ می باشند. [۱۹].



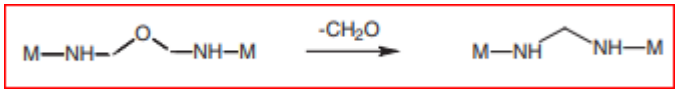
شکل ۱۶- طیف‌های FTIR رزین‌های ملامین فرمالدهید سنتزشده در شرایط متفاوت نسبت مولی فرمالدهید به ملامین در شرایط متغیر pH ۶، ۷ و ۸

نتایج بررسی پایداری حرارتی رزین ملامین فرمالدهید

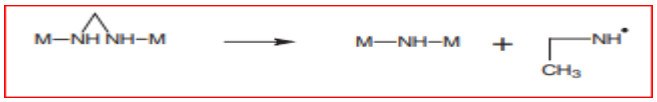
پایداری حرارتی و فرآیند تخریب حرارتی رزین های MF در آزمون TGA و تجزیه و تحلیل DTG از ۲۰ درجه سانتیگراد تا ۸۰۰ درجه سانتیگراد در محیط نیتروژن انجام شد و منحنی های آنها در شکل ۱۷ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود، چهار مرحله اصلی تجزیه رزین در دماهای ۳۰-۱۵۰ درجه سانتیگراد، ۱۵۰-۳۷۰ درجه سانتیگراد، ۳۷۰-۴۰۰ درجه سانتیگراد و بالای ۴۰۰ درجه سانتیگراد رخ می دهند (شکل ۱۷). با توجه به شرایط پرس ملامینه که تحت شرایط دمایی بین ۱۵۰ تا ۲۰۰ درجه سانتی گراد (در این تحقیق ۱۷۵ درجه سانتی گراد) صورت می پذیرد. طبق نتایج Merline و همکاران (۲۰۱۳) [۱۹] تجزیه حرارتی رزین در این محدوده دمایی را می توان برای واکنش پلیمر شدن رزین به دو بخش ۱) تبخیر آب موجود در رزین ملامین فرم الدهید و ۲) ساختار بندی مجدد گروه های متیلول برای تشکیل پل های اتری تقسیم کرد. طبق نتایج این محققین کاهش وزن اولیه که در محدوده دمایی کمتر از ۱۴۰ و حتی نزدیک به ۱۵۰ درجه سانتی گراد رخ می دهد مربوط به حذف آب در مرحله کندانس شدن گروه های متیلول بوده که سبب تشکیل پل های اتری می‌گردد و بخش دیگری از کاهش وزن در این ناحیه مربوط به حذف در اثر واکنش کندانس بین مولکول های ملامین و متیلول‌ها می باشد .دومین کاهش وزن در دماهای ۱۵۰ تا ۳۷۰ درجه سانتیگراد مربوط به تجزیه مولکول های کوچک مانند آلدهیدها و الیگومرهای آزاد می باشد .در این بازه دمایی حذف فرمالدهید از پل های اتری تشکیل دهنده پل های متیلنی اتفاق می‌افتد (شکل ۱۸). در این محدوده دمایی واکنش پلیمریزاسیون رزین در پرس ملامینه تکمیل می گردد یعنی در دمای ۱۴۰ تا ۱۶۰ درجه سانتی گراد پل های اتری در اثر ساختار بندی مجدد گروه های متیلول تشکیل شده و پس از آن در دمای ۱۶۰ تا ۲۰۰ درجه سانتی گراد با حذف مجدد مولکول های آب در اثر واکنش بین ملامین و گروه های متیلول پلیمر شدن رزین ملامین رخ می دهد. شکسته شدن پل های متیلنی مربوط به دمای بالاتر و در نقطه اوج منحنی های DTG در حدود ۳۷۰ تا ۳۹۰ درجه سانتیگراد می باشد (شکل ۱۹). کاهش وزنی شدید نیز که در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد صورت می پذیرد مربوط به تخریب حرارتی حلقه تریازین می باشد. این نتایج با نتایج Merline و همکاران (۲۰۱۳) مطابقت دارد [۱۹].



شکل ۱۷- TGAو DTA رزین ملامین فرمالدهید سنتز شده در pHهای مختلف



شکل ۱۸- واکنش حذف فرمالدهید و تشکیل پل متیلنی [۱۹]



شکل ۱۹- واکنش شکسته شدن پل های متیلنی[۱۹]

براقیت و مقاومت به سایش کاغذهای دکور آغشته به رزین‌های ملامین فرمالدهید سنتز شده

براساس نتایج به دست آمده از آنالیز رزین های سنتز شده در این تحقیق، رزین با نسبت مولی ملامین به فرمالدهید ۱ به ۱/۷ در pH ۸ از کیفیت مناسب تر و رزین با نسبت مولی ملامین به فرمالدهید ۱ به ۱/۸ در pH ۶ از کیفیت نامطلوب تری برخوردار بود. از اینرو براقیت و مقاومت به سایش بر روی نمونه‌های تخته ام دی اف روکش شده‌ای اندازه‌گیری شدند که کاغذهای آن با رزین-های ملامین فرمالدهید سنتز شده با شرایط مذکور آغشته شده بودند(جدول ۴).

نتایج نشان داد که اثر نسبت مولی بالاتر ملامین به فرمالدهید سبب افزایش میزان براقیت گردید. این موضوع را می توان به میزان بالاتر کریستال ملامین بر روی سطح کاغذ از یک جهت و ازجهت دیگر خشک شدن مناسب تر رزین تحت pH بالاتر و در نتیجه بهبود کیفیت ورق نسبت داد. در مورد اثر آزمون مقاومت به سایش (شکل ۲۰) میزان سایش کمتر را می توان به بالاتر بودن میزان کریستال ملامین و درنتیجه سایش کمتر روکش نسبت داد. با توجه به اینکه کریستال ملامین به عنوان یک ماده پلیمری جامد بر روی سطح کاغذآغشته شده بعد از پرس ملامینه قرار می‌گیرد، افزایش میزان آن بر روی سطح سبب افزایش خواص فیزیکی روکش ملامینه می‌گردد لذا در رزین هایی با نسبت بالاتر ملامین به فرمالدهید به دلیل تجمع و ازدیاد میزان آن در سطح ویژگی‌های فیزیکی از قبیل سایش بهبود می‌یابد. از طرف دیگر با توجه به بهبود صافی سطح پوشش ناشی از تراز شدن بهتر، انعکاس نور از سطح بهبود یافته که در نهایت سبب افزایش براقیت لایه پوشش روکش ملامینه می‌گردد.

شکل ۲۰- نمونه روکش ملامینه شده تحت آزمون مقاومت به سایش

جدول ۴- نتایج میزان براقیت روکش ملامینه شده و مقاومت به سایش

	MF (pH 6, نسبت مولی =۱/۸)		MF (pH 8, نسبت مولی =۱/۷)	
تکرار	براقیت	کاهش وزن آزمون سایش (درصد)	براقیت	کاهش وزن آزمون سایش (درصد)
۱	۹۱	۰/۱۰۳۲	۱۰۲	۰/۰۸۲۱
۲	۹۲	۰/۱۰۱۱	۱۰۴	۰/۰۸۱۷
۳	۹۱	۰/۱۰۳۴	۱۰۵	۰/۰۸۱۶

نتیجه گیری

با توجه به اینکه کیفیت محصول رابطه مستقیمی با نوع مواد اولیه و فرایند تولید دارد، لذا بررسی کلیه مراحل و تجزیه و تحلیل آن کمک بسزایی در امر بهینه سازی محصول نهایی دارد. سه فاکتور اساسی در سنتز رزین ملامین فرمالدهید اعم از دما، نسبت مولی و pH در ویژگی های کیفی و کمی رزین تاثیر بسزایی دارند. در این تحقیق در بررسی دو عامل نسبت مولی و pH، افزایش نسبت مولی ملامین به فرمالدهید سبب بهینه شدن خواص فیزیکی رزین ملامین فرمالدهید وکاهش فرمالدهید آزاد گردید و این خود ویژگی های روکش ملامینه کاغذ آغشته سازی شده با رزین مذکور را بهبود بخشید. همچنین این اثر با افزایش میزان pH تقویت گردید، به نحوی که با افزایش میزان ملامین به فرمالدهید میزان براقیت روکش ملامینه افزایش یافت که این خود در صنعت آغشته سازی و ملامینه به معنای کاهش مصرف سایر موادی همچون مواد براق کننده می باشد که سهم بالایی در صنعت آغشته سازی به خود اختصاص می دهند. همچنین افزایش مقاومت به سایش روکش ملامینه در اثر تغییر مذکور در رزین ملامین فرمالدهید برای صنایعی مانند روکش‌های پارکت سازی می تواند نقطه قوتی در این صنعت باشد. کارایی اثر pH نیز در مسائل صنعتی با توجه به نتایج به دست آمده مشابه نسبت مولی رزین می-باشد. تغییرات مولی رزین و تغییرات pH رزین ملامین فرمالدهید تاثیر قابل توجهی بر ویژگی‌های پایداری حرارتی نشان ندادند. اما با توجه به گران تر بودن ملامین نسبت به فرمالدهید قیمت نهایی رزین تولیدی با افزایش نسبت مولی ملامین به فرمالدهید افزایش می یابد لذا با توجه به هزینه های بالاتر در شرایط مصرف کریستال ملامین بیشتر، بایستی بین کیفیت و هزینه در صنعت به یک تعادل مناسب رسید تا از یک طرف رزین‌هایی تولید گردد که از شرایط کیفی مناسب با کاهش آلودگی زیست محیطی همراه بوده و از طرف دیگر از لحاظ جنبه اقتصادی مقرون به صرفه باشد.

منابع

[1] Pizzi, A. and Mittal, K.L. eds., 2017. Handbook of adhesive technology. CRC press.

[2] Carroll, C.O., 2004, April. European market update. In Proceedings of the European Laminates Conference and Workshop, Berlin-Germany (Vol. 1, p. 12).

[3] Tasooji, M., Tabarsa, T. and Mohamadi, A., 2010. Manufacturing of wheat straw particleboards based on the mixture of MF and UF resins. (In Persian).

[4] Kandelbauer, A., Petek, P., Medved, S., Pizzi, A. and Teischinger, A., 2010. On the performance of a melamine–urea–formaldehyde resin for decorative paper coatings. European Journal of Wood and Wood Products, 68(1), pp.63-75.

[5] Rätzsch, M., Bucka, H., Ivanchev, S., Pavlyuchenko, V., Leitner, P. and Primachenko, O.N., 2004, October. The reaction mechanism of the transetherification and crosslinking of melamine resins. In Macromolecular symposia (Vol. 217, No. 1, pp. 431-443). Weinheim: WILEY-VCH Verlag.

[6] Kohlmayr, M., Eder, F., Hölbling, B., Muralt, S. and Kandelbauer, A., 2010. Direkt beschichtete abriebfeste Aminoplast-Oberflächen. Holztechnologie, 51(6), pp.30-35.

[7] Kandelbauer, A. and Widsten, P., 2009. Antibacterial melamine resin surfaces for wood-based furniture and flooring. Progress in organic coatings, 65(3), pp.305-313.

[8] Badila, M., Kohlmayr, M., Zikulnig-Rusch, E.M., Dolezel-Horwath, E. and Kandelbauer, A., 2014. Improving the cleanability of melamine-formaldehyde-based decorative laminates. Journal of applied polymer science, 131(21).

[9] Weiss, S., Seidl, R., Kessler, W., Kessler, R.W., Zikulnig-Rusch, E.M. and Kandelbauer, A., 2020. Unravelling the phases of melamine formaldehyde resin cure by infrared spectroscopy (FTIR) and multivariate curve resolution (MCR). Polymers, 12(11), p.2569.

[10] Badila, M., Dolezel-Horwath, E., Zikulnig-Rusch, E.M., Schmidt, T. and Kandelbauer, A., 2012. Evaluation of the compatibility between low pressure melamine (LPM) film printing substrates and inkjet inks. European Journal of Wood and Wood Products, 70(5), pp.639-649.

[11] Kermanian, H., Rafiei, S., Rasooly Garmaroody, E. and Ramezani, O., 2017. The effect of type and mixture of resin on the properties of impregnated paper. Iranian Journal of Wood and Paper Industries, 8(1), pp.25-38. (In Persian).

[12] Kandelbauer, A., Wuzella, G., Mahendran, A., Taudes, I. and Widsten, P., 2009. Using isoconversional kinetic analysis of liquid melamine–formaldehyde resin curing to predict laminate surface properties. Journal of applied polymer science, 113(4), pp.2649-2660.

[13] Santos, J., Pereira, J., Paiva, N., Ferra, J., Magalhães, F.D., Martins, J.M. and De Carvalho, L.H., 2021. Impact of condensation degree of melamine-formaldehyde resins on their curing behavior and on the final properties of high-pressure laminates. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science, 235(3), pp.484-496.

[14] Chai, Y., Zhao, Y. and Yan, N., 2014. Synthesis and characterization of biobased melamine formaldehyde resins from bark extractives. Industrial & Engineering Chemistry Research, 53(28), pp.11228-11238.

[15] Kandelbauer, A. and Teischinger, A., 2009. On the warping behaviour of particleboards coated with melamine formaldehyde resin impregnated papers. European Journal of Wood and Wood Products, 67, pp.367-378.

[16] Pizzi, A., 2017. Phenolic resin adhesives. In Handbook of adhesive technology (pp. 223-261). CRC Press.

[17] Ullah, S., Bustam, M.A., Ahmad, F., Nadeem, M., Naz, M.Y., Sagir, M. and Shariff, A.M., 2015. Synthesis and characterization of melamine formaldehyde resins for decorative paper applications. Journal of the Chinese Chemical Society, 62(2), pp.182-190.

[18] Ullah, S., Bustam, M.A., Nadeem, M., Naz, M.Y., Tan, W.L. and Shariff, A.M., 2014. Synthesis and thermal degradation studies of melamine formaldehyde resins. The Scientific World Journal, 2014.

[19] Merline, D.J., Vukusic, S. and Abdala, A.A., 2013. Melamine formaldehyde: curing studies and reaction mechanism. Polymer journal, 45(4), pp.413-419.

[20] Krishnan, L., Kandola, B.K., Deli, D. and Ebdon, J.R., 2022. Thermal Stability, Flammability and Mechanical Performances of Unsaturated Polyester–Melamine Resin Blends and of Glass Fibre-Reinforced Composites Based on Them. Polymers, 14(22), p.4885.

[21] Li, T., Cao, M., Zhang, B., Yang, L. and Du, G., 2018. Effects of molar ratio and pH on the condensed structures of melamine-formaldehyde polymers. Materials, 11(12), p.2571.

[22] Esfahani, H., Salahi, E., Tayebifard, A., Rahimipour, M.R. and Keyanpour-Rad, M., 2014. Influence of zinc incorporation on microstructure of hydroxyapatite to characterize the effect of pH and calcination temperatures. Journal of Asian Ceramic Societies, 2(3), pp.248-252.

Investigating the impacts of pH variations and molar ratios on the properties of melamine formaldehyde resin for impregnating decorative paper

Abstract

This study explored the impact of pH and molar ratio variations on the characteristics of melamine formaldehyde resin for use in impregnating decorative paper. The physical properties of the resin, including free formaldehyde content, shelf life, and resin solids content percentage, were investigated under various conditions. Additionally, FTIR spectroscopy and thermal analysis of resins using TGA were employed to examine the molecular structures of the resin. The findings indicated that a higher pH enhanced the properties of both the resin and melamine coating, while increasing the formaldehyde-to-melamine molar ratio resulted in a weakening of the resin and coating characteristics. Furthermore, the study demonstrated that the alterations observed in the resin due to the variables of molar ratio and pH had no substantial effect on the resin's thermal properties.

Keywords: Melamine formaldehyde resin, molar ratio, pH, physical properties, thermal properties.

S. Kamrani[1*]
M. Azadfallah[2]
Y. Hamzeh[3]

[1] Ph.D. Student, Department of Wood and Paper Sciences and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Shahid Chamran Boulevard, 31585-4314 Karaj, Iran

[2] Associate Professor, Department of Wood and Paper Sciences and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Shahid Chamran Boulevard, 31585-4314 Karaj, Iran

[3] Professor, Department of Wood and Paper Sciences and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Shahid Chamran Boulevard, 31585-4314 Karaj, Iran

Corresponding author:
saeed.kamrani@ut.ac.ir

Received: 2023/08/14
Accepted: 2023/11/15