



University of Tehran

Journal of Forest and Wood Products

Online ISSN: 2383-0530

Home Page: <https://jfwpp.ut.ac.ir>

Studying the physio-chemical and thermal properties of melamine-formaldehyde resin modified with caprolactam and ethylene glycol

Marzieh Sharifat¹ | Davood Efhamsisi² | Hadi Gholamiyan³ |
Alireza Shakeri⁴ | Reza Hossein-Pourpia⁵

1. Department of Science and Wood and Paper Industries, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran. Email: marzieh.sharifat@ut.ac.ir

2. Corresponding Author, Department of Science and Wood and Paper Industries, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran. Email: efhami@ut.ac.ir

3. Department of Science and Wood and Paper Industries, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran. Email: hadi_gholamiyan@ut.ac.ir

4. Faculty of Chemistry, University of Tehran, Tehran, Iran. Email: alireza.shakeri@ut.ac.ir

5. Department of Wood and Forest Technology, University of Linnaeus, Sweden. Email: reza.hosseinpourpia@lnu.se

ARTICLE INFO

Article type:
Research Article

Article History:
Received 20 April 2023
Revised 22 May 2023
Accepted 10 July 2023
Published online 14 September 2023

Keywords:
*Nuclear magnetic resonance,
Gelling time,
Free formaldehyde,
Physiochemical properties.*

ABSTRACT

Melamine-formaldehyde (MF) resin is commonly used in coating and casting mold production because of its favorable physical and thermal characteristics. However, its use is restricted due to formaldehyde release, short shelf life, and high fragility. A variety of substances like lactams and alcohols have been employed to enhance MF resin properties. This study attempts to improve MF resin's characteristics by including ethylene glycol and caprolactam as plasticizers in resin formulation to reduce free formaldehyde content and prolong its shelf life. Two different molar ratios of melamine to formaldehyde (1.6 and 1.5 mol) were used in the synthesis of the MF resin, with the inclusion of plasticizers: caprolactam and ethylene glycol. The physical characteristics such as viscosity, density, and gelling time, chemical attributes (Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and nuclear magnetic resonance (¹H-NMR)), and thermal properties (thermogravimetric analysis (TGA)) of MF resins were examined. The results showed that the addition of ethylene glycol and caprolactam increased curing time, density, solids content, and shelf life while reducing free formaldehyde content. While the individual application of either plasticizer had no significant effect on gelation time, their simultaneous use increased it. FTIR and ¹H-NMR confirmed the presence of the plasticizers in the MF resin's chemical structure, while TGA demonstrated that the addition of plasticizers leads to an increase in its thermal stability. However, the amount of resin residue after TGA analysis was different according to the type of plasticizer.

Cite this article: Sharifat, M., Efhamsisi, D., Gholamiyan, H., Shakeri, A., Hossein-Pourpia, R. (2023). Studying the physio-chemical and thermal properties of melamine-formaldehyde resin modified with caprolactam and ethylene glycol. *Journal of Forest and Wood Products*, 76 (2), 141-151. DOI: <http://doi.org/10.22059/jfwpp.2023.358076.1250>



© The Author(s) **Publisher:** University of Tehran Press.
DOI: <http://doi.org/10.22059/jfwpp.2023.358076.1250>



دانشگاه تهران

نشریه جنگل و فرآورده‌های چوب

سایت نشریه: <https://jfwf.ut.ac.ir>

شاپا الکترونیکی: ۲۳۸۳-۰۵۳۰

مطالعه ویژگی‌های فیزیکی-شیمیایی و حرارتی رزین ملامین-فرمالدهید اصلاح شده با کاپرولاکتام و اتیلن-گلیکول

مرضیه شریفیات^۱ | داود افهامی سیسی^{۲*} | هادی غلامیان^۳ | علیرضا شاکری^۴ | رضا حسین پورپیا^۵

۱. گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران. رایانامه: marzieh.sharifat@ut.ac.ir

۲. نویسنده مسئول، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران. رایانامه: efhami@ut.ac.ir

۳. گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران. رایانامه: hadi_gholamiyan@ut.ac.ir

۴. دانشکده شیمی، دانشگاه تهران، تهران، ایران. رایانامه: alireza.shakeri@ut.ac.ir

۵. گروه تکنولوژی چوب و جنگل، دانشگاه لینه، سوئد. رایانامه: reza.hosseinpourpia@lnu.se

چکیده

اطلاعات مقاله

رزین ملامین-فرمالدهید (MF) به دلیل ویژگی‌های فیزیکی و حرارتی مناسب در تولید پوشش‌ها و قالب‌های ریخته‌گری استفاده می‌شود. کاربرد این رزین به دلیل انتشار فرمالدهید، زمان ماندگاری کوتاه و شکنندگی زیاد محدود می‌باشد. برای بهبود ویژگی‌های رزین MF انواع لاکتام‌ها، الکل‌ها و غیره مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در این مطالعه از اتیلن گلیکول و کاپرولاکتام برای کاهش فرمالدهید آزاد رزین و افزایش مدت زمان ماندگاری آن استفاده شد. رزین MF با دو نسبت مولی مختلف ملامین به فرمالدهید (۱/۶ و ۱/۵ مول) و افزودن نرم‌کننده‌های کاپرولاکتام و اتیلن گلیکول ساخته شد. ویژگی‌های فیزیکی (ویسکوزیته، چگالی و مدت زمان ژله‌ای شدن)، شیمیایی (طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) و رزونانس مغناطیسی هسته‌ای (H-NMR)) و رفتار حرارتی (TGA) رزین‌های MF ساخته شده مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که استفاده از کاپرولاکتام و اتیلن گلیکول موجب افزایش مدت زمان پخت رزین، چگالی، درصد مواد جامد و مدت زمان ماندگاری و همچنین کاهش درصد فرمالدهید آزاد رزین‌ها می‌شود. کاربرد مستقل هر یک از نرم‌کننده‌های اتیلن گلیکول یا کاپرولاکتام تأثیر معنی‌داری بر زمان ژله‌ای شدن نداشت اما استفاده همزمان آن‌ها موجب افزایش زمان ژله‌ای شدن رزین MF شد. آزمون‌های طیف‌سنجی FTIR و H-NMR حضور نرم‌کننده‌ها در ساختار شیمیایی رزین MF را تأیید کردند. همچنین آزمون TGA نشان داد که استفاده از نرم‌کننده‌ها در ساختار رزین موجب افزایش دمای شروع تخریب می‌شود. اما مقدار ماده باقی مانده رزین پس از آنالیز TGA با توجه به نوع نرم‌کننده متفاوت بود.

نوع مقاله:

پژوهشی

تاریخ‌های مقاله:

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۱/۳۱

تاریخ بازنگری: ۱۴۰۲/۰۳/۰۱

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۴/۱۹

تاریخ انتشار: ۱۴۰۲/۰۶/۲۳

کلیدواژه:

رزونانس مغناطیسی هسته،

زمان ژله‌ای شدن،

فرمالدهید آزاد،

ویژگی‌های فیزیکی-شیمیایی.

استناد: شریفیات، مرضیه؛ افهامی سیسی، داود؛ غلامیان، هادی؛ شاکری، علیرضا؛ حسین پورپیا، رضا (۱۴۰۲). مطالعه ویژگی‌های فیزیکی-شیمیایی و حرارتی رزین ملامین-فرمالدهید اصلاح شده با کاپرولاکتام و اتیلن-گلیکول. نشریه جنگل و فرآورده‌های چوب، ۲۶ (۲)، ۱۴۱-۱۵۱.

DOI: <http://doi.org/10.22059/jfwf.2023.358076.1250>

ناشر: مؤسسه انتشارات دانشگاه تهران.

© نویسندگان.



DOI: <http://doi.org/10.22059/jfwf.2023.358076.1250>

۱. مقدمه

در سال‌های اخیر تلاش‌های زیادی برای اصلاح ویژگی‌های مختلف چوب با انواع رزین‌های آمینی مانند اوره-فرمالدهید (UF)، ملامین-فرمالدهید (MF) و ملامین-اوره-فرمالدهید (MUF) انجام شده است [۱]. در مقایسه با سایر رزین‌های آمینی، رزین MF به دلیل شفافیت و سختی زیاد، پایداری حرارتی و مقاومت در برابر خراش، سایش و رطوبت در صنعت کاربرد زیادی پیدا کرده و در حال حاضر بیش‌تر در پوشش‌ها، کاغذهای تزئینی و قالب‌های ریخته‌گری استفاده می‌شود [۲، ۳]. با وجود مزایای مختلف رزین MF، کاربرد آن به دلیل انتشار فرمالدهید، سختی و شکنندگی زیاد و مدت زمان نگهداری کوتاه، محدود شده است [۴]. به همین دلایل استفاده از این رزین در صنعت اشباع چوب با محدودیت‌های فراوانی روبه‌رو است. برای اصلاح معایب رزین MF روش‌های مختلفی وجود دارد که از بین آن‌ها می‌توان به استفاده از انواع نرم‌کننده‌ها مانند الکل‌ها، آکریلات‌ها، لاکتام‌ها، سولفوآمیدها اشاره کرد [۵]. استفاده از نرم‌کننده‌ها منجر به کاهش فرمالدهید آزاد، افزایش مدت زمان نگهداری و انعطاف‌پذیری رزین MF می‌شود. کاپرولاکتام و اتیلن گلیکول در رزین اصلاح‌شده خاصیت انعطاف‌پذیری لازم همراه با خواص سطحی بالا از جمله تمایل به خاک‌آلودگی کم، حساسیت کم به بخار و آب جوش، تمایل به زردشدگی و ترک‌خوردگی کم و مقاومت به خراش زیاد و ویژگی‌های شکل‌گیری خوب را فراهم می‌کند [۶]. Lan و همکاران (۲۰۱۹) توانستند با استفاده از کاپرولاکتام و اتیلن گلیکول، انعطاف‌پذیری و مدت زمان ذخیره‌سازی رزین MF را افزایش دهند. آن‌ها همچنین گزارش کردند که استفاده از این نرم‌کننده‌ها سبب کاهش درصد فرمالدهید آزاد و وزن مولکولی رزین MF می‌شود [۴]. تحقیقات محدودی روی اصلاح رزین MF با اتیلن گلیکول و کاپرولاکتام انجام شده است [۴، ۷]. اندک مطالعات انجام‌شده نیز روی رزین‌هایی با نسبت فرمالدهید (F) به ملامین (M) زیاد انجام شده است (۲/۵ و بیشتر) که در حال حاضر در کشورهای توسعه‌یافته استفاده نمی‌شوند. در این پژوهش از رزین MF با نسبت مولی فرمالدهید به ملامین کم (۱/۵ یا ۱/۶) استفاده شده و اثر مستقل و متقابل هر یک از نرم‌کننده‌ها بررسی شده است. در این مطالعه همچنین ویژگی‌های فیزیکی-شیمیایی و حرارتی مختلف رزین مانند آنالیز NMR و TGA مورد مطالعه قرار گرفت.

۲. روش‌شناسی پژوهش

۲-۱. مواد اولیه

ملامین مورد استفاده در این پژوهش دارای خلوص ۹۹ درصد از پتروشیمی خراسان تهیه شد. فرمالدهید ۳۷ درصد از شرکت نوترون، هیدروکسید سدیم ۹۹ درصد از شرکت دکتر مجلی، کاپرولاکتام ۹۹ درصد و اتیلن گلیکول ۹۹/۵ درصد از شرکت مرک^۱ (آلمان) خریداری شد. برای مقایسه نتایج از رزین MF صنعتی ساخته شده توسط شرکت رزین سازان فارس نیز استفاده شد.

۲-۲. ساخت و فرمول‌بندی رزین MF

دو نسبت مولی ۱/۵ و ۱/۶ از فرمالدهید به ملامین مطالعه شد. همچنین نسبت‌های مولی مختلف از کاپرولاکتام به فرمالدهید (۰/۰۵ و ۰/۰۲) و اتیلن گلیکول به ملامین (۰/۵ و ۱) براساس مشاهدات تجربی مورد بررسی قرار گرفت. فرمول‌بندی‌های مختلف MF در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱. فرمول‌بندی‌های مختلف رزین MF

ردیف	رزین	کد
۱	رزین MF آزمایشگاهی اصلاح نشده	MFe
۲	رزین MF صنعتی	MFc
۳	رزین MF + اتیلن گلیکول	MF+EG
۴	رزین MF + کاپرولاکتام	MF+C
۵	رزین MF + کاپرولاکتام + پلی‌اتیلن گلیکول	MF+EG/C

^۱Merck

۲-۲-۱. ساخت رزین MF آزمایشگاهی

جهت تولید آزمایشگاهی رزین MF از بالن سه دهانه سه لیتری استفاده شد. این شیوه ساخت رزین براساس روش پیشنهاد شده توسط Ullah و همکاران (۲۰۱۵) انتخاب شد [۸]. برای ساخت رزین ابتدا دمای حمام آب گرم در ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد تنظیم شد. سپس مقدار توزین شده ملامین و فرمالدهید با نسبت مولی معین ($F/M= 1/5$ یا $1/6$) و مقداری مشخص آب به داخل بالن سه دهانه ریخته شد (درصد وزنی $w/w\%$). دمای محلول در حدود ۹۵ درجه سانتی‌گراد و pH در محدوده ۹-۸/۵ (با استفاده از هیدروکسید سدیم با غلظت ۵ درصد) تنظیم شد. پس از ۱۸۰-۲۰۰ دقیقه و شفاف شدن کامل محلول، هر چند دقیقه یک بار مقدار ۱۰ میلی‌لیتر از رزین در حال ساخت داخل استوانه مدرج ریخته و بر روی نمونه رزین، آب مقطر اضافه شد و دمای مخلوط در ۲۰ درجه سانتی‌گراد تنظیم شد. با ریختن آب در داخل لوله مدرج، رنگ رزین ساخته شده شیری می‌شود. به این عملیات در صنعت بررسی نسبت اختلاط رزین به آب (ظرفیت رقیق‌سازی آب) گفته می‌شود. پخت رزین تا جایی ادامه یافت که نسبت اختلاط رزین به آب به مقدار (رزین) ۱: ۲/۵ برسد. هرچه نسبت آب لازم برای شیری شدن محلول بیشتر باشد به معنای عدم واکنش مناسب فرمالین با ملامین است و اگر آب کمتری برای شیری شدن محلول استفاده شود در واقع رزین در حال پخت است و واکنش‌های تراکمی در حال شکل‌گیری هستند. در نهایت دمای داخل بالن را تا ۴۰ درجه سانتی‌گراد کاهش داده و با افزودن هیدروکسید سدیم pH رزین دوباره در محدوده ۸ تا ۸/۵ تنظیم شد.

۲-۲-۲. ساخت رزین MF اصلاح شده با کاپرولاکتام و اتیلن گلیکول

تهیه رزین MF اصلاح‌شده با کاپرولاکتام و اتیلن گلیکول مطابق روش Lan و همکاران (۲۰۱۹) انجام شد [۴]. طبق این روش فرمالدهید، اتیلن گلیکول و آب در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد داخل بالن سه دهانه سه لیتری ریخته شدند. pH محلول با استفاده از افزودن هیدروکسید سدیم ۵ درصد در حدود ۹ تنظیم شد. در ادامه ۸۰ درصد وزنی کل ملامین مورد نیاز به رزین افزوده و دمای واکنش از ۶۰ به ۸۰ درجه سانتی‌گراد افزایش داده شد. ۱۵ دقیقه پس از شفاف شدن رزین (زمان واکنش در این مرحله ۴۰ دقیقه بود)، ملامین باقی‌مانده و کاپرولاکتام نیز به ظرف اضافه شده و pH محلول در محدوده ۸/۵ تا ۹ تنظیم شد. واکنش‌های متراکم‌سازی تا زمانی که ظرفیت رقیق‌سازی آب رزین به ۲/۵ برسد ادامه یافت. سپس خنک‌سازی رزین تا دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد صورت گرفت.

۲-۳. تعیین ویژگی‌های مختلف رزین MF

۲-۳-۱. آزمون‌های فیزیکی

ویژگی‌های مختلف رزین مطابق استانداردهای مربوطه اندازه‌گیری شد. درصد مواد جامد، چگالی و ویسکوزیته رزین به ترتیب طبق استانداردهای ASTM D4426، ASTM D1875 و ASTM D1084 اندازه‌گیری شد [۹، ۱۰، ۱۱]. مدت زمان ذخیره‌سازی رزین نیز با استفاده از روش Liu و همکاران (۲۰۱۴) و Lan و همکاران (۲۰۱۹) اندازه‌گیری شد [۴، ۱۲]. بدین منظور ۱۰ گرم از رزین MF در یک ظرف شیشه‌ای در بسته و در دمای اتاق قرار داده شد. زمان تغییر رنگ رزین از حالت بی‌رنگ به شیری، تیرگی و ماتی رزین، رسوب و چند فاز شدن آن به عنوان مدت زمان ذخیره‌سازی در نظر گرفته شد. زمان ژل شدن رزین طبق روش Mao و همکاران (۲۰۱۴) اندازه‌گیری شد [۱۳]. در این روش ۵ گرم از رزین در یک لوله شیشه‌ای در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفته و زمان لازم برای ژل شدن آن اندازه‌گیری شد. فرمالدهید آزاد رزین مطابق استاندارد اروپایی (۲۰۰۵) EN ISO 11402 اندازه‌گیری شد [۱۴]. هر یک از آزمون‌های عنوان شده با شش تکرار انجام شد.

۲-۳-۲. آزمون‌های شیمیایی

آزمون طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه FTIR با استفاده از دستگاه مدل Tensor 27 (Bruker)، آمریکا) و در دامنه عدد موجی 4000-500 cm^{-1} انجام شد. آزمون طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته (^1H-NMR) از دستگاه VARIAN - INOVA 500 MHz (شرکت Varian کالیفرنیا، آمریکا) استفاده شد. در این آزمون دی متیل سولفوکسید دوتریم‌دار (DMSO) به عنوان حلال استاندارد مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۳-۳. آزمون حرارتی

برای انجام آزمون وزن‌سنجی حرارتی (TGA) از TGA مدل STGA ساخت شرکت صنایع (ایران، تهران) استفاده شد. این آزمون در دمای بیشینه ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد با نرخ حرارت‌دهی ۲۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه و در اتمسفر نیتروژن انجام شد.

۳. یافته‌های پژوهش و بحث

۳-۱. ویژگی‌های فیزیکی رزین‌ها

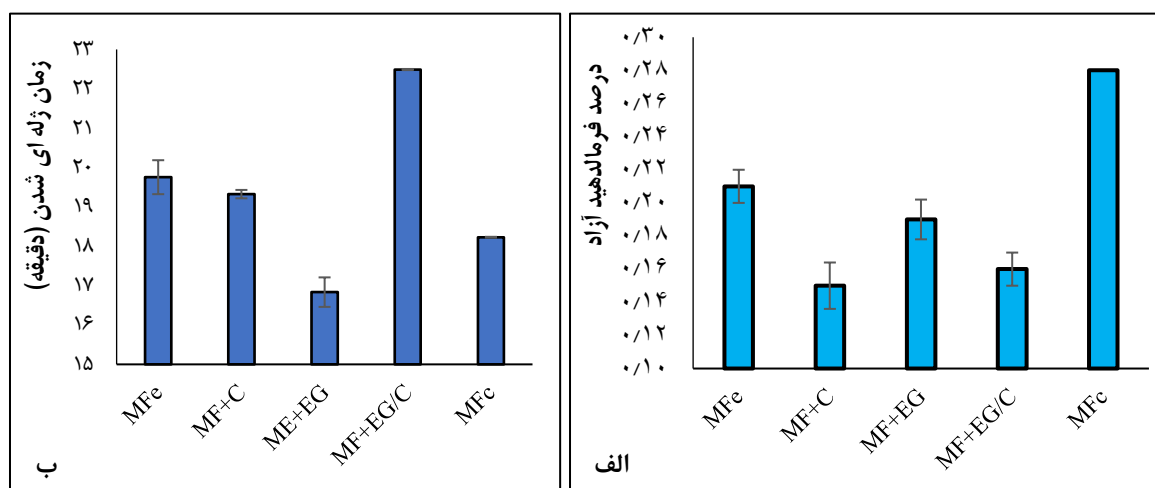
رزین‌های ملامین فرمالدهید ساخته شده با/بدون اصلاح‌کننده‌ها رزین‌هایی با رنگ شفاف و محلول بودند. افزودن کاپرولاکتام و مونواتیلن گلیکول، زمان دست‌یابی به نسبت اختلاط مدنظر برای رقیق‌سازی (۱:۲/۵) را افزایش داد. برای مثال زمان کافی برای واکنش‌های تراکمی به‌منظور رسیدن به نسبت اختلاط هدف با رزین فاقد افزودنی در حدود سه ساعت بود؛ در حالی که با استفاده از افزودنی‌ها، این زمان به پنج تا هفت ساعت افزایش یافت. دلیل این موضوع را می‌توان در ممانعت فضایی مولکول‌های جدید در بین پیش‌پلیمرهای ملامین فرمالدهید دانست، که از تراکم آن‌ها جلوگیری می‌کند [۱۵]. واکنش‌های تراکمی ملامین با فرمالدهید در دو مرحله انجام می‌شود. مرحله اول، مرحله متیله شدن تحت شرایط خنثی یا در فاز آبی است. مرحله دوم نیز شامل واکنش‌های تراکمی در شرایط اسیدی است که منجر به تشکیل متیلن و پل‌های متیلن اتر می‌شود [۱۵]. ویژگی‌های فیزیکی رزین‌های ساخته شده در آزمایشگاه و همچنین رزین صنعتی استفاده شده در جدول ۲ گزارش شده است. نسبت مولی فرمالدهید به ملامین بر تعیین غلظت رزین مؤثر بود. بدین‌صورت که در نسبت مولی ۱/۵ (M/F) افزایش غلظت محلول به بیش از ۴۰ درصد (نسبت مواد به آب در محلول)، منجر به تشکیل رسوب در رزین شد. اما در نسبت مولی ۱/۶ (M/F) امکان افزایش غلظت رزین تا ۶۰ درصد وجود داشت. بنابراین در این پژوهش غلظت رزین برای نسبت مولی فرمالدهید به ملامین ۱/۵ و ۱/۶ به ترتیب ۴۰ و ۵۰ درصد در نظر گرفته شد. این امر را می‌توان دلیل اختلاف بین درصد مواد جامد رزین‌های با نسبت مولی متفاوت دانست. با افزایش نسبت مولی مواد و درصد مواد جامد، چگالی و ویسکوزیته رزین افزایش یافت. همچنین چگالی و ویسکوزیته رزین‌ها با تغییر نوع نرم‌کننده تغییر یافت. مدت زمان نگهداری رزین شاهد ساخته شده در آزمایشگاه حدود ۹-۱۰ روز بود و پس از آن رزین رسوب کرده و شیری شد. رزین‌های دارای نرم‌کننده زمان نگهداری بیشتری داشتند که تا پنج هفته طول کشید. این در حالی بود رزین صنعتی حدود ۲۱ روز شفاف بود اما گران‌روی رزین صنعتی پس از ۱۵ روز به شدت افزایش یافت و رزین حالت سخت پیدا کرد.

جدول ۲. ویژگی‌های فیزیکی رزین‌های مختلف

ردیف	نوع رزین	نسبت مولی (F/M)	نسبت مولی نرم‌کننده‌ها	ظرفیت آب‌پذیری (آب/رزین)	زمان پخت (ساعت)	درصد مواد جامد	چگالی (گرم بر سانتی متر)	pH	ویسکوزیته (ثانیه)	مدت زمان ماندگاری (روز)
۱	MFe	۱/۵	-	۲/۵	۳	۳۴/۵±۱/۵	۱/۰±۰۶/۰۲	۷	۱۲/۱±۰۶/۲	۹
		۱/۶	-	۲/۵	۳:۳۰	۱±۴۹	۱/۰±۲/۰۴		۱۳/۲±۹۵/۲	
۲	MF+C	۱/۵	C/F=۰/۰۵	۲/۵	۴:۱۵	۳۶/۲±۲۳	۱/۰±۱۱/۰۱	۷/۵	۱۱/۱±۵۶/۵	۳۰
		۱/۶	-	۲/۵	۴:۳۰	۰±۴۹/۵	۱/۰±۱۴/۱۵	۷	۱۳/۱±۲۶/۰۲	
۳	MF+EG	۱/۵	EG/M=۰/۵	۲/۵	۴:۱۵	۳۷/۵±۱/۴۳	۱/۰±۰۴/۰۳	۸	۱۱/۱±۳۰/۳۴	۲۵
		۱/۶	EG/M=۱	۲/۵	۴:۴۵	۱±۵۰/۵	۱/۰±۰۹/۰۴	۷/۵	۱۲/۰±۹۷/۷۹	
۴	MF+EG/C	۱/۵	C/F=۰/۰۵	۲/۵	۵	۳۳/۹۶	۱/۰±۱۱/۱	۷/۵	۱۱/۰±۳۰/۷۹	۲۶
		۱/۶	EG/M=۰/۵							
۵	MFe	۱/۶	C/F=۰/۰۲	۳	۷	۳±۵۶/۶	۱/۰±۱۵/۱۸	۷	۱۲/۱±۸۷/۴۶	۴۴
		۱/۵	EG/M=۱							

M=ملامین، F=فرمالدهید، EG=اتیلن گلیکول، C=کاپرولاکتام

مقادیر فرمالدهید آزاد و زمان ژله‌ای شدن فرمول‌بندی‌های مختلف رزین‌های MF به ترتیب در شکل ۱ ارائه شده است. مقدار فرمالدهید آزاد رزین MF آزمایشگاهی نسبت به رزین صنعتی بسیار کمتر بود. تولیدکننده رزین صنعتی اطلاعاتی در خصوص نسبت مولی ملامین به فرمالدهید ارائه نکرد. افزودن نرم‌کننده به داخل رزین MF باعث کاهش مقادیر فرمالدهید آزاد آن شد. مقدار فرمالدهید آزاد MF+EG تقریباً ۲۶ درصد بیشتر از MF+C بود. افزودن هر یک از مواد نرم‌کننده به صورت جداگانه به رزین MF تأثیر قابل توجهی بر روی زمان ژله‌ای شدن نداشت اما افزودن همزمان کاپرولاکتام و اتیلن گلیکول منجر به افزایش ۱۵ درصدی زمان ژله‌ای شدن نسبت به رزین MFe شد. در مطالعات دیگر نیز بیان شده است که افزایش نسبت مولی اتیلن گلیکول به ملامین منجر به افزایش مقدار فرمالدهید آزاد و زمان ژله‌ای شدن رزین می‌شود اما افزایش نسبت کاپرولاکتام به فرمالدهید سبب کاهش مقدار فرمالدهید آزاد و افزایش زمان ژله‌ای شدن رزین MF می‌شود [۴، ۱۶]. اتیلن گلیکول یک نرم‌کننده خارجی است که به صورت شیمیایی به رزین MF متصل نمی‌شوند و فقط بین مولکول‌های ملامین فرمالدهید به دام می‌افتد. اما کاپرولاکتام یک نرم‌کننده داخلی بوده و با مولکول‌های ملامین فرمالدهید پیوند عرضی برقرار می‌کند [۱۷، ۱۸]. کاپرولاکتام با فرمالدهید وارد واکنش شده و N-متیلول کاپرولاکتام را به وجود می‌آورد که منجر به کاهش فرمالدهید آزاد رزین می‌شود [۴]. از طرف دیگر، کاپرولاکتام دارای یک گروه عاملی است و هنگام واکنش با مونومرها و دیمرها رزین، منجر به بلوکه شدن آن‌ها شده و در نتیجه از بسپارش مولکول‌های رزین جلوگیری می‌کند. این امر سبب افزایش مدت زمان ذخیره‌سازی رزین و همچنین بهبود انعطاف‌پذیری آن می‌شود [۱۶].



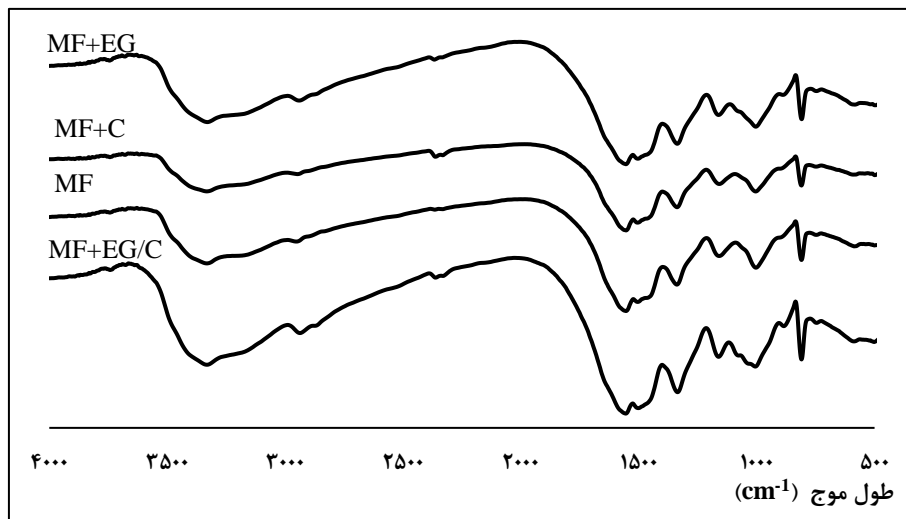
شکل ۱. نتایج درصد فرمالدهید آزاد (الف) زمان ژله‌ای شدن (ب) رزین‌های MF

۲-۳. ویژگی‌های شیمیایی رزین‌ها

۱-۲-۳. طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR)

نتایج آزمون طیف‌سنجی FTIR برای فرمول‌بندی‌های مختلف رزین با نسبت ملامین به فرمالدهید ۱/۶ در شکل ۲ نشان داده شده است. پیک $3300-3400\text{ cm}^{-1}$ در نمودار FTIR به ترتیب نشان‌دهنده ارتعاش کششی گروه‌های OH، آمین (NH_2) و ایمین (NH) است؛ که با یکدیگر هم‌پوشانی دارند و پیک 2930 cm^{-1} مربوط به ارتعاش پیوند C-H در تری‌آزین است. پیک 1028 cm^{-1} به ارتعاش پیوند C-O در الکل‌های اولیه (R-CH₂-OH) متیلول ملامین، اتیلن گلیکول و متیلول-کاپرولاکتام نسبت داده شده است. پیک 1560 ، 1334 و 809 cm^{-1} به ترتیب نشان‌دهنده ارتعاش C=N-C، N-C-N و C₃N₃ ترکیبات تری‌آزین‌های ملامین است. پیک 1150 cm^{-1} نشان‌دهنده پل‌های اتری (C-O-C) بین تری‌آزین‌های ملامین فرمالدهید است [۴، ۱۶]. طیف‌های رزین‌های اصلاح شده مشابه رزین شاهد بود اما در رزین‌های MF+EG/C و MF+C پیک جدیدی ناحیه $2100-2300\text{ cm}^{-1}$ مشاهده شد که نشان‌دهنده حضور کاپرولاکتام است. همچنین پیک جدیدی 1033 cm^{-1} در رزین MF+EG/C

مشاهده شد که می‌تواند ناشی از واکنش‌های خودتراکمی کاپرولاکتام و اتیلن گلیکول باشد. افزودن EG به رزین MF منجر به قوی‌تر شدن پیک پیک 2930 cm^{-1} نسبت به رزین شاهد شد که می‌تواند به دلیل داشتن گروه‌های عاملی مشترک اتیلن گلیکول و MF باشد. این در حالی است که افزودن کاپرولاکتام به رزین شدت این پیک را کاهش داده است.



شکل ۲. نتایج طیف‌سنجی FTIR فرمول‌های مختلف رزین MF

۲-۲-۳. طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته (H^1 -NMR)

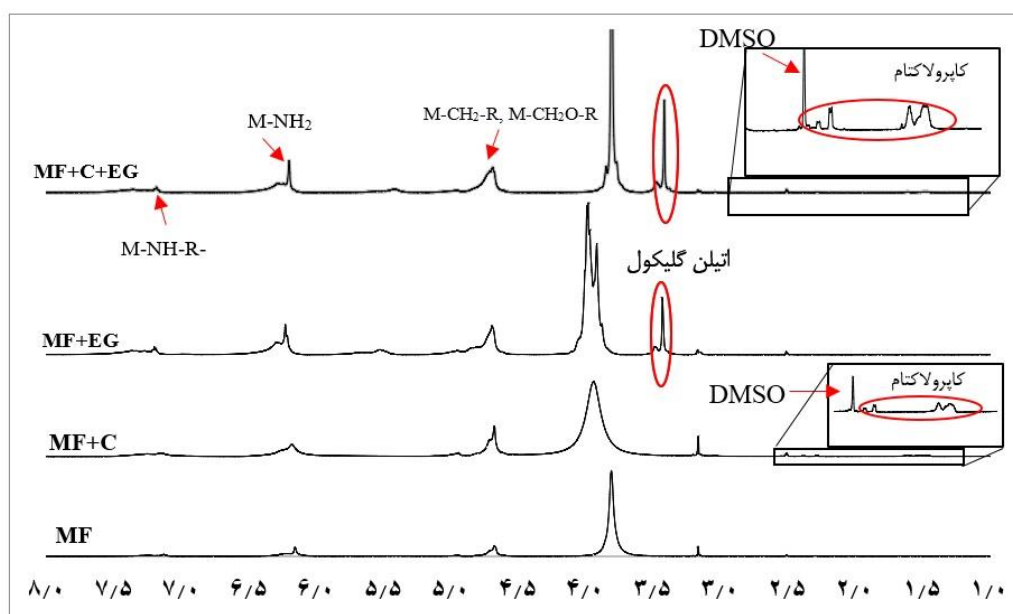
نتایج طیف‌سنجی H^1 -NMR برای رزین‌های مختلف در شکل ۳ ارائه شده است. افزودن نرم‌کننده‌ها به رزین MF منجر به جابجایی مکان میدان مغناطیسی و افزایش شدت پیک‌های مختلف شده است (جدول ۳). تغییر مکان شیمیایی هیدروژن نسبت به مرجع TMS (ترا متیل سیلان) محاسبه شده است. گروه‌های آمینی اولیه و ثانویه، گروه‌های متیلول و متیلن و گروه متوکسی برای رزین شاهد به ترتیب در میدان مغناطیسی $6/15$ و $7/12$ ، $4/69$ ، $4/68$ و $3/16$ ppm مشاهده شد. افزودن نرم‌کننده‌ها باعث شد که ساختارهای مختلف رزین MF در میدان مغناطیسی بالاتری پاسخ دهند و در واقع تغییر مکان شیمیایی هیدروژن ساختارهای مختلف نسبت به رزین اصلاح نشده افزایش یافت. رزین حاوی اتیلن گلیکول سبب تغییر مکان شیمیایی بیشتری نسبت به کاپرولاکتام شد. میدان مغناطیسی ترکیبات مختلف برای رزین MF+EG/C تقریباً حد وسط بین میدان مغناطیسی رزین‌های MF+C و MF+EG بود. برای مثال M-CH₂OH برای رزین‌های MF+C و MF+EG به ترتیب در میدان مغناطیسی $4/95$ و $5/52$ ppm و برای رزین MF+EG/C در $5/42$ ppm ظاهر شد. همچنین اتیلن گلیکول در رزین‌های MF+EG و MF+EG/C در میدان مغناطیسی $3/46$ ppm و کاپرولاکتام در رزین‌های MF+C و MF+EG/C در دامنه مغناطیسی $1/3-4/10$ ppm ظاهر شدند.

۳-۳. آنالیز گرماسنجی حرارتی

رفتار حرارتی فرمول‌بندی‌های مختلف رزین MF با استفاده از آنالیز TGA مطالعه شد (شکل ۴). مقادیر کاهش وزن ناشی از TGA، مشتق آن (DTG) و مقدار ماده باقی‌مانده رزین پس از فرآیند سوختن در جدول ۴ آمده است. کاهش وزن ناشی از TGA برای رزین MF اصلاح نشده در چهار مرحله اتفاق افتاد. در مرحله اول $5/23$ درصد کاهش وزن در محدوده دمای اتاق تا 107 درجه سانتی‌گراد مشاهده شد که می‌تواند به دلیل تبخیر رطوبت/حلال و مواد فرار باشد. در مرحله دوم تخریب عمده پلیمر در محدوده دمایی $107-208$ درجه سانتی‌گراد مشاهده شد ($17/82$ درصد کاهش وزن). بیشترین مقدار کاهش وزن در محدوده دمایی $212-434$ درجه سانتی‌گراد رخ داد ($36/87$ درصد) که به تخریب بیشتر پلیمر نسبت داده شده است. در مرحله چهارم

اکسیداسیون زغال پلیمر در دمای ۴۵۰-۴۳۴ درجه سانتی‌گراد رخ می‌دهد [۱۹]. Devallencourt و همکاران (۱۹۹۵) مقادیر کاهش وزن مشاهده شده در دمای بیش از ۳۹۰ درجه سانتی‌گراد را به تخریب حرارتی حلقه‌های تری‌آزین، آمین‌زدایی شدن رزین MF و تبدیل به HCN شدن آن نسبت دادند [۲۰].

روند کاهش وزن رزین MF+C مشابه رزین اصلاح نشده بوده و پلیمر در چهار مرحله، دچار تخریب حرارتی شد. بیشترین میزان کاهش وزن رزین MF+C در مرحله سوم (۳۰/۹۱ درصد) و در محدوده دمایی ۲۷۸-۲۰۱ درجه سانتی‌گراد اتفاق افتاد. کاهش وزن و تخریب رزین‌های دارای اتیلن گلیکول در دو مرحله رخ داد. مقدار کاهش وزن این رزین‌ها در مرحله دوم بیشتر از مرحله یک بود (به ترتیب ۶۹/۹۶ و ۷۲/۰۷ درصد برای رزین‌های MF+EG و MF+EG/C) که در دمای DTG حدود ۲۷۵ و ۲۷۶/۷ درجه سانتی‌گراد رخ داد.

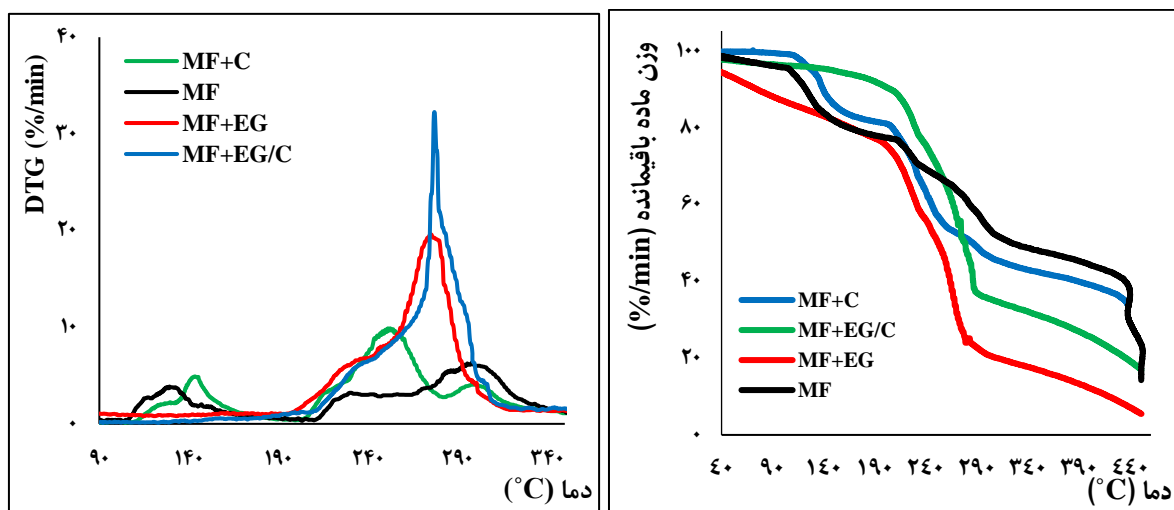


شکل ۳. طیف سنجی H^1 -NMR برای رزین‌های مختلف

جدول ۳. ساختارهای مختلف در طیف سنجی H^1 -NMR

تغییر مکان شیمیایی H^1 (ppm)				ترکیب	ساختار
MF+C+EG	MF+EG	MF+C	MF		
۷/۱۷	۷/۱۸	۷/۱۵	۷/۱۲	گروه‌های آمینی اولیه	M-NH-R-
۶/۲	۶/۲۲	۶/۱۸	۶/۱۵	گروه‌های آمینی ثانویه	M-NH ₂
۵/۴۲	۵/۵۲	۴/۹۵	۴/۶۹	گروه‌های متیلول	M-CH ₂ OH
۴/۷۲	۴/۷	۴/۶۹	۴/۶۸	گروه‌های متیلین و متیلن اتر	M-CH ₂ -R, M-CH ₂ O-R
۳/۸۰	۳/۹۶	۳/۹۴	۳/۸۰	-	آب
۳/۱۶	۳/۱۶	۳/۲	۳/۱۶	گروه‌های متوکسی	-OCH ₃
۳/۹	۳/۴۲	-	-	-	اتیلن گلیکول
۱/۵۲	-	۱/۵۴	-	-	کاپرولاکتام

شناسایی ساختارها و ترکیبات در طیف سنجی H^1 -NMR با استفاده از Grunwald (۲۰۰۷) [۷] صورت گرفته است.



شکل ۴. نمودار وزن‌سنجی حرارتی (TGA) و مشتق آن (DTG) فرمول‌های مختلف رزین MF

مقدار مواد باقی‌مانده برای رزین MF اصلاح نشده حدود ۱۴/۵ درصد به‌دست آمد؛ در حالی که این مقدار برای رزین اصلاح شده با کاپرولاکتام ۳۳/۵ درصد بود. مقدار ماده باقی‌مانده در رزین MF+EG کمتر از سایر فرمول‌بندی‌های ساخته شده به‌دست آمد (۵/۴۷ درصد). دلیل این امر را می‌توان به عدم ایجاد پیوند شیمیایی اتیلن گلیکول با رزین (نرم‌کننده خارجی) نسبت داد. بدین‌صورت که اتیلن گلیکول در اثر حرارت به‌راحتی از مخلوط جدا شده و بیشترین کاهش وزن را سبب می‌شود. از سویی دیگر، کاپرولاکتام به‌دلیل ایجاد پیوند شیمیایی با متیلول ملامین سبب کاهش تخریب رزین شده است و مقدار ماده باقی‌مانده بیشتری از خود به‌جا گذاشته است. دمای شروع تخریب رزین‌های حاوی نرم‌کننده بیشتر از رزین MF بود. تخریب رزین MF از دمای ۱۰۷ درجه سانتی‌گراد شروع شد. این درحالی‌است که تخریب رزین MF+C از دمای ۱۳۲ درجه سانتی‌گراد آغاز شد. استفاده از اتیلن گلیکول به‌طور قابل توجهی دمای شروع تخریب رزین را افزایش داد. تخریب عمده رزین‌های MF+EG و MF+EG/C به‌ترتیب در دمای ۱۹۸ و ۲۱۱ درجه سانتی‌گراد شروع شد.

جدول ۴. آنالیز TGA و DTG برای رزین MF گپرا شده

نوع رزین	محدوده دمایی (°C)	کاهش وزن (%)	DTG _{max} (°C)	ماده باقی مانده (%)
MF	۱۰۷ - °RT	۵/۲۳	-	
	۲۱۲ - ۱۰۷	۱۷/۸۲	۱۳۱/۲	۱۴/۵
	۴۳۴ - ۲۱۲	۳۶/۸۷	۲۹۹/۱	
MF+C	۱۳۲ - RT	۴/۶	-	
	۲۰۱ - ۱۳۲	۱۴/۵۵	۱۴۴/۳	۳۳/۵۸
	۲۷۸ - ۲۰۱	۳۰/۹۱	۲۵۰/۷	
MF+EG	۲۰۰ - RT	۲۴/۵۷	-	۵/۴۷
	۴۵۰ - ۲۰۰	۶۹/۹۶	۲۷۵	
MF+EG/C	۲۱۰ - RT	۱۱/۰۸	-	۱۶/۸۵
	۴۵۰ - ۲۱۰	۷۲/۰۷	۲۷۶/۷	

* معادل دمای اتاق

۴. نتیجه‌گیری و پیشنهادات

در این مطالعه از اتیلن گلیکول و کاپرولاکتام برای افزایش مدت زمان ماندگاری و کاهش فرمالدهید آزاد رزین MF استفاده شد. به‌طور کلی افزودن نرم‌کننده‌ها به رزین موجب بهبود ویژگی‌های رزین MF شد. افزودن کاپرولاکتام و اتیلن گلیکول مدت زمان ماندگاری رزین را از نه روز (رزین اصلاح نشده) به ۴۴ روز افزایش داد. همچنین در رزین‌های اصلاح شده مقدار فرمالدهید آزاد رزین تا ۴۶ درصد نسبت به رزین شاهد کاهش یافت. حضور مواد نرم‌کننده در رزین با استفاده از طیف‌سنجی‌های FTIR و ¹H-NMR تأیید شد. همچنین استفاده از مواد نرم‌کننده موجب افزایش دمای شروع تخریب شد. اما مقدار کاهش وزن در رزین‌های اصلاح‌شده وابسته به نوع ماده نرم‌کننده بود. یکی از روش‌های محاسبه وزن مولکولی رزین، اندازه‌گیری ویسکوزیته آن است. استفاده از مواد نرم‌کننده در سنتز رزین موجب کاهش ویسکوزیته و به تبع آن وزن مولکولی آن شده است. با کاهش وزن مولکولی رزین امکان نفوذ رزین به دیواره سلولی چوب وجود دارد؛ بنابراین می‌توان از رزین‌های اصلاح‌شده برای صنعت کاغذهای دکوراتیو و اشباع چوب استفاده کرد.

۵. سپاسگزاری

پژوهش حاضر با حمایت مالی صندوق حمایت از پژوهشگران و فناوران کشور به شماره قرارداد ۴۰۰۰۴۴۷ اجرا شده است. نویسندگان لازم می‌دانند مراتب تشکر صمیمانه خود را از این صندوق اعلام کنند.

۶. منابع

- [1] Ahmadi, P., Efhamisisi, D., Pourtahmasi, K., & Izadyar, S. (2019). The investigation of physico-mechanical characteristics of poplar wood impregnated with melamine formaldehyde resin. *Forest and Wood Products*, 72(3): 249-261.
- [2] Bajia, S., Sharma, R., & Bajia, B. (2009). Solid-state microwave synthesis of melamine-formaldehyde resin. *Journal of Chemistry*, 6(1): 120-124.
- [3] Raval, D.K., Patel, A.J., & Narola, B. N. (2006). A study on composites from casein modified melamine-formaldehyde resin. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 45(3): 293-299.
- [4] Lan, P., Yang, R., Mao, H., Cui, J., & Brosse, N. (2019). Production of Melamine Formaldehyde Resins Used in Impregnation by Incorporation of Ethylene Glycol and Caprolactam with High Flexibility, Storage Stability, and Low Formaldehyde Content. *Bioresource*, 14(4): 9916-9927.
- [5] Kohlmayr, M., Zuckerstätter, G., & Kandelbauer, A. (2012). Modification of melamine-formaldehyde resins by substances from renewable resources. *Journal of Applied Polymer Science*, 124(6): 4416-4423.
- [6] Doerries, P., & Wonner, J. (2002). Lactam derivatives for melamine impregnating resins, and resin mixtures containing them. U.S. Patent 6,355,794. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [7] Grunwald, D. (2002). Molecular structure of melamine-formaldehyde impregnation resins. European Laminates Conference and Workshop, Apr.10-11, Vienna, Austria. pp. 1-9.
- [8] Ullah, S., Bustam, M.A., Ahmad, F., Nadeem, M., Naz, M.Y., Sagir, M., & Shariff, A.M. (2015). Synthesis and characterization of melamine formaldehyde resins for decorative paper applications. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 62(2): 182-190.
- [9] ASTM D4426-01 (2013). Standard Test Method for Determination of Percent Nonvolatile Content of Liquid Phenolic Resins Used for Wood Laminating, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013, www.astm.org.
- [10] ASTM D1875, Standard Test Method for Density of Adhesives in Fluid Form, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2003, www.astm.org.
- [11] ASTM D1084-16, Standard Test Methods for Viscosity of Adhesives, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016, www.astm.org.

- [12] Liu, J.X., Zhou, L., Jiang, Q.B., Yang, J., & Xie, J.J. (2014). Synthesis and characterization of melamine-formaldehyde resin for foaming use. *Applied Mechanics and Materials*, 628, 24-27.
- [13] Mao, A., & Kim, M.G. (2013). The effects of adding melamine at different resin synthesis points of low mole ratio urea-melamine-formaldehyde (UMF) resins. *BioResources*, 8(4): 5733-5748.
- [14] EN ISO 11402. (2004) Phenolic, amino and condensation resins - Determination of free-formaldehyde content, www.iso.org
- [15] Merline, D.J., Vukusic, S., & Abdala, A.A. (2013). Melamine formaldehyde: curing studies and reaction mechanism. *Polymer Journal*, 45(4): 413-419.
- [16] Antunes, A., Gomes, A., Paiva, N., Ferra, J., Martins, J., Carvalho, L., Barros-Timmons, A., & Magalhães, F.D. (2018). Blocked melamine-urea-formaldehyde resins and their usage in agglomerated cork panels. *Journal of Applied Polymer Science*, 135(35): 46663.
- [17] Snejdrova, E., & Dittrich, M. (2012). Pharmaceutically used plasticizers. *Recent advances in plasticizers*, 45-68.
- [18] Wojciechowska, P. (2012). The effect of concentration and type of plasticizer on the mechanical properties of cellulose acetate butyrate organic-inorganic hybrids. *Recent advances in Plasticizers*, 8: 141-164.
- [19] Krishnan, L., Kandola, B.K., Deli, D., & 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: 4885.
- [20] Devallencourt, C., Saiter, J.M., Fafet, A., & Ubrich, E. (1995). Thermogravimetry/fouriertransform infrared coupling investigations to study the thermal stability of melamine formaldehyde resin. *Thermochimica Acta*, 259(1): 143-151.