

تأثیر نانوالومینای عامل دار شده بر بهبود ویژگی‌های کاغذ ملامینه

سهراب عرفانی^۱، پژمان رضایتی جرانی^{۲*}، محمدعلی سعادت‌نیا^۲

۱. دانش‌آموخته کارشناسی ارشد گروه مهندسی صنایع سلولزی، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه صنعتی خاتم‌الانبیاء بهبهان، بهبهان، ایران

۲. استادیار گروه مهندسی صنایع سلولزی، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه صنعتی خاتم‌الانبیاء بهبهان، بهبهان، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۹/۰۳، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۱۲/۰۵

چکیده

در این پژوهش اثر استفاده از نانوالومینای عامل دار شده (اکسید آلومینیوم) در دو اندازه ۲۰ و ۵۰ نانومتر در ترکیب با رزین ملامین فرمالدهید بر شاخص‌های مقاومتی روکش کاغذ تزیینی از کاغذ پایه ویژه آغشته‌سازی بررسی شد. رزین ملامین فرمالدهید همراه با ۱ درصد نانوسیلیکای عامل دار شده ۲۰ نانومتری و همچنین با افزودن نانوالومینای عامل دار با ابعاد ۲۰ و ۵۰ نانومتر، در سه سطح وزنی ۰/۵، ۱ و ۵ درصد تیمار شد و سپس برای روکش کاغذ استفاده شد. بدین ترتیب ابتدا کاغذها به رزین اوره فرمالدهید آغشته شده و پس از هواخشک شدن با رزین ملامین فرمالدهید تیمار شده به وسیله برس مویی نقاشی اندود شدند. شاخص‌های مقاومتی روکش‌های آماده شده شامل مقاومت به سایش، مقاومت در برابر سوختن سیگار، مقاومت به ضربه، مقاومت به ترک و مقاومت به اثر لکه ارزیابی شد. نتایج نشان داد که ویژگی‌های مقاومت به سایش و ترک در روکش کاغذها با استفاده از نانوالومینا بهبود می‌یابد و با استفاده از نانوالومینای ریزتر در رزین ملامین فرمالدهید برای روکش کاغذهای ویژه آغشته‌سازی بهبود بیشتری در شاخص‌های مقاومت به سایش و ترک دیده می‌شود. نانوالومینا در بهبود مقاومت به سوختن سیگار اثر معنی‌دار آماری نداشت؛ اگرچه مقایسه کیفی دلالت بر بهبود مقاومت به سوختن سیگار با نانوالومینای ۵۰ نانومتر داشت و استفاده از درصد بیشتر نانوالومینا نیز از نظر آماری موجب بهبود مقاومت به سوختن سیگار شد. در مجموع، نانوالومینا با ابعاد ریزتر و عامل دار بیشتر می‌تواند برای ملامینه کردن کاغذ تزیینی توصیه شود.

واژه‌های کلیدی: آغشته‌سازی، اندود کردن، کاغذ تزیینی، نانوالومینا، نانوسیلیکا.

مقدمه

کاغذهای تزیینی همواره تلاش می‌کنند که در دنیای رقابتی امروز، هزینه‌های تولید خود را به روش‌های مختلف کاهش دهند. مثلاً توجه به ویژگی‌های کاغذ پایه یا نوع رزین به کاررفته، راه‌هایی برای رسیدن به هدف مورد نظر است. کاغذ پایه را می‌توان از خمیر کاغذ کرافت، آلفاسلولز و لیتر پنبه یا ترکیبی از آنها تهیه کرد. این کار به منظور بهبود خواص استحکامی، دی‌الکتریک، ماشین‌کاری یا ثبات ابعاد انجام می‌گیرد. برای مثال، چگالی کاغذ پایه به کاررفته بر نفوذ رزین تأثیر می‌گذارد و به‌طور غیرمستقیم سرعت تولید را تعیین

امروزه استفاده از کاغذهای آغشته به رزین برای پوشاندن سطوح مواد مرکب چوبی از قبیل تخته‌خرده‌چوب و تخته‌فیبر بسیار رایج شده است. این کار با هدف کاهش جذب مایعات و رطوبت، از بین بردن انتشار گازهای مضر مانند فرمالدهید، زیباسازی ظاهر و بهبود ویژگی‌های فیزیکی- مکانیکی ماده مرکب چوبی انجام می‌گیرد [۱]. از طرفی تولیدکنندگان

* نویسنده مسئول، تلفن: ۰۹۱۱۸۵۱۵۴۶

می‌کند. بنابراین خصوصیات کاغذ پایه به کاررفته در آغشته‌سازی اهمیت بسزایی دارد [۲، ۳]. مسئله‌ای که در تحقیق ایستک و همکاران (۲۰۱۰) در زمینه استفاده از روکش‌های تهیه‌شده از الیاف بلوط و افرا به آن پرداخته شده است [۱]. رایج‌ترین رزین استفاده‌شده در ملامینه کردن کاغذ تزئینی در مرحله غوطه‌وری اوره‌فرمالدهید گزارش شده است [۴]. توجه به نوع و مقدار رزین‌ها در ملامینه کردن، اصلاح خواص و کاهش اثرهای منفی آن به خصوص مسائل زیست‌محیطی، نقاط عطفی در راستای تولید به‌صرفه صنعتی کاغذهای تزئینی محسوب می‌شوند. از سویی، اگر اوره‌فرمالدهید مصرفی در مرحله غوطه‌وری کم باشد، کاغذ، اشباع نمی‌شود، منافذ به‌طور کامل پر نمی‌شوند و اندود به‌صورت ناقص صورت می‌گیرد [۵] که در ادامه مصرف رزین ملامین‌فرمالدهید افزایش خواهد یافت. مصرف بیش از حد رزین ملامین‌فرمالدهید نیز به افزایش هزینه‌های تولید منجر می‌شود. از سوی دیگر، نوع رزین مصرفی بر ویژگی‌های محصول نهایی نیز اثر می‌گذارد [۶] و اصلاح ویژگی‌های رزین‌های مصرفی نیز دارای اهمیت است. یکی از شیوه‌های نوین در بهبود ویژگی‌های رزین، استفاده از نانوذرات مانند ذرات نانوالومینا و نانوسیلیکا برای بهبود مقاومت کششی و خواص گرمافیزیکی است [۷، ۸]. نانوسیلیکا از فراوان‌ترین مواد تشکیل‌دهنده زمین است. ترکیب شیمیایی SiO_2 ساختاری همانند الماس دارد و ماده‌ای سفید و کریستالی است. این ذرات از اجسام کروی با قطر کمتر از ۱۰۰ نانومتر تشکیل شده که به‌صورت پودر خشک یا ذراتی معلق در مایع یافت می‌شوند [۹]. نانوالومینا نیز با ساختاری بلوری در دو فاز آلفا و گاما وجود دارد که فاز آلفا شش‌گوش و به‌طور معمول خیلی سخت است و در مقابل فاز گاما مکعب‌شکل و نرم‌تر است و برای جلا دادن به‌کار گرفته می‌شود [۱۰]. از نانوالومینا در پوشش‌دهنده‌ها و برش‌دهنده‌ها، برای دستیابی به مقاومت گرمایی و سایشی، و نیز به‌عنوان کاتالیزور، میکروالکترونیک و ... استفاده می‌شود.

نانوالومینا در مقابل اسید و باز نیز مقاوم است [۱۱]. سطح این ذرات برای واکنش‌پذیری بیشتر با ماتریس بسپاری اصلاح می‌شود [۱۲]. عامل دار کردن نانوذرات از متداول‌ترین روش‌های اصلاح سطح است که برای بهبود پایداری پراکندگی نانوذرات در واسطه‌های مایع مختلف مفید است. سطح نانوذرات در تیمارهای شیمیایی معمولاً از طریق واکنش‌های آلکوکسیدهای فلزی، اپوکسیدها، مانند اکسید پروپیلن، و ایزوسیانات‌های آلکیل یا آریل اصلاح می‌شود [۱۳]. رویکرد متداول دیگر برای تغییر سطوح نانوذرات، پیوند بسپاری مصنوعی به سطح با استفاده از مواد آلی و غیرآلی است که پیوند این بسپاری‌های مصنوعی به سطح بستر سبب افزایش قابلیت شیمیایی و تغییر در ناهمواری سطح با مواد آلی و غیرآلی می‌شود [۱۴]. این نانوذرات به‌عنوان نانوذرات فرآورده‌های مرکب آلی و غیرآلی نیز مورد توجه قرار گرفته است [۱۳]. کبورانی و ریدل (۲۰۱۱) با استفاده از نانوالومینا خواص چسب پلی‌وینیل‌استات‌شده و مقاومت برشی نمونه‌های آزمون‌ی را به‌طور معنی‌داری بهبود دادند [۱۵]. در تحقیقی دیگر سیا و همکاران (۲۰۱۰) با استفاده از ذرات نانوسیلیکا و نانوالومینا، قدرت چسبندگی اوره‌ملامین‌فرمالدهید را افزایش دادند [۱۶]. دادکین و همکاران نیز بیان کردند که نانوالومینا و نانوسیلیکا قابلیت جذب فرمالدهید باقی‌مانده در فرآورده‌های مرکب ساخته‌شده با چسب اوره‌فرمالدهید را دارد. توضیح این که فرمالدهید نوعی ماده سمی محسوب می‌شود که در صورت استفاده از آن در ساخت فرآورده‌های مرکب، کاربرد آن فرآورده‌ها در داخل ساختمان را با محدودیت مواجه می‌سازد [۱۲، ۱۷]. علاوه بر خصوصیات کاغذ پایه و اصلاح رزین مورد استفاده در مرحله آغشته‌سازی، وضعیت غلتک‌ها و شرایط خشک‌کن‌ها نیز بر کیفیت محصول نهایی اثرگذار است که جزء اهداف این تحقیق نیست [۲]. افزون بر آغشته‌سازی اولیه مثلاً با اوره‌فرمالدهید، یکی

مواد و روش‌ها

مواد

در این تحقیق برای آغشته‌سازی از کاغذ پایه ویژه آغشته‌سازی استفاده شد. برای آغشته‌سازی و مرحله اندود سطحی به ترتیب از رزین اوره‌فرمالدهید و رزین ملامین‌فرمالدهید استفاده شد که مشخصات آنها همراه با افزودنی‌های مربوط در جدول ۱ آورده شده است.

روش‌ها

برای اصلاح رزین ملامین‌فرمالدهید از دو ماده نانوسیلیکا (SiO_2) به مقدار ۱ درصد وزن رزین و نانوالومینا (Al_2O_3) در سه سطح ۰/۵، ۱ و ۵ درصد وزن رزین ملامین‌فرمالدهید استفاده شد. نانوسیلیکا و نانوالومینا به‌طور معمول به دلیل پراکنش غیریکنواخت در رزین، عامل دار می‌شود [۱۹]. برای عامل دار کردن نانوسیلیکا ابتدا

دیگر از مراحل اشباع در ساخت کاغذ ملامینه، پوشش دادن کاغذ با رزین‌های تکمیل‌کننده مثل ملامین‌فرمالدهید است. رزین‌های ملامین با مزیت‌هایی همچون شفافیت بسیار خوب، سختی و انحلال‌پذیری در آب و پایداری شیمیایی، مرحله اشباع‌سازی را آسان می‌کنند و مقاومت به لکه، سیگار، آب جوش، ساییش و حلال‌های خانگی را افزایش می‌دهند [۱۸]. متأسفانه رزین‌های ملامین اصلاح‌نشده زمان ماندگاری خیلی کوتاهی در حد ۱ تا ۳ روز دارند و بعد از آن تجزیه رزین شروع می‌شود و در نتیجه نیاز به اصلاح دارند. این تحقیق در نظر دارد که برای بهبود خواص کاربردی کاغذهای روکش ملامینه^۱ (LPM)، ابتدا رزین مورد استفاده را با ذرات نانوالومینای عامل‌دار اصلاح کرده و روی کاغذ پایه ویژه آغشته‌سازی پوشش‌دهی کند و سپس خصوصیات فیزیکی و مکانیکی روکش‌های آزمون‌ی شامل مقاومت به ساییش، مقاومت به ترک، اثر لکه، اثر سوختن سیگار و اثر ضربه را ارزیابی کند.

جدول ۱. مشخصات رزین‌های به‌کاررفته برای آغشته‌سازی و اندود کاغذ پایه مصرفی در ساخت روکش

نوع رزین	گرانروی*(s)	درصد جامدات	چگالی (g/cm^3)	pH	انحلال در آب	مواد افزودنی
اوره‌فرمالدهید	۱۴/۵-۱۵	۶۲	۱/۲۶۵-۱/۲۷۵	۷-۸	<۱۰	عامل سخت‌کننده ^۲ کلرید آمونیوم (۰/۳ درصد)، عامل نفوذکننده با نام تجاری MA ₁₁ (۰/۲ درصد)
ملامین‌فرمالدهید	۱۵-۱۵/۵	۶۲	۱/۲۶۵-۱/۲۷۵	۷-۸	<۲	عامل رهاسازی رطوبت ^۳ با نام تجاری GMX (۰/۵ درصد) و عامل سخت‌کننده با نام تجاری KS ۰/۴ درصد

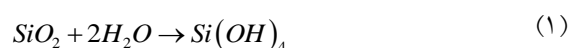
*: Ford Cup 4

جدول ۲. مشخصات نانوذرات استفاده‌شده

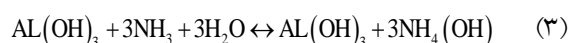
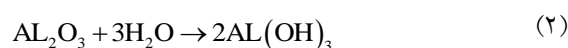
واحد (گرم)	شرکت سازنده	ابعاد (میلی‌متر)	درصد خلوص	فرمول شیمیایی	نانو ذرات
۵۰	US Research Nanomaterials, Inc	۲۰	۹۹	Al_2O_3 - gamma	آلومینا
۲۵	US Research Nanomaterials, Inc	۵۰	۹۹	Al_2O_3 - alpha	آلومینا
۵۰	US Research Nanomaterials, Inc	۲۰	۹۸	SiO_2	سیلیکا

1. Low pressure melamine
2. Hardener
3. Weting release agent

در یک بشر ۲۰۰ میلی‌لیتری، ۱۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر ریخته و ضمن هم‌زدن با سرعت ۱۵۰۰ دور در دقیقه، ۱ گرم نانوسیلیکا به آن اضافه شد و این کار به مدت ۱ ساعت ادامه یافت. پس از تفکیک مخلوط با سانتریفیوژ، مواد جامد از مایع تفکیک شده و در خشک‌کن در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شد. ماده خشک با هاون آسیاب شده و تا زمان آزمون درون کیسه‌های پلاستیکی نگهداری شد. واکنش عامل‌دار کردن نانو سیلیکا با آب طبق معادله ۱ انجام می‌گیرد:



برای عامل‌دار کردن نانوالومینا با دو اندازه مختلف نیز ۵ میلی‌گرم پودر آن در ۵۰۰ میلی‌لیتر آب یون‌زدایی شده حل شد. سپس ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول آمونیاک ۱ نرمال به آن اضافه و در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت با سرعت ۲۵۰ دور در دقیقه هم‌زده شد. مخلوط ساخته‌شده، به مدت ۱ ساعت با سرعت دورانی ۱۰۰۰۰ دور در دقیقه با استفاده از دستگاه سانتریفیوژ تفکیک شده و در پایان، ذرات جامد پنج بار با آب یون‌زدایی شده شسته و جمع‌آوری شد. توضیح اینکه در طی واکنش اکسید آلومینیم با آب برای عامل‌دار کردن که آلومینیم به صورت هیدرواکسید آلومینیم جامد تولید می‌شود. آمونیاک صرفاً به صورت کاتالیزور عمل می‌کند که امکان جدا شدن آب مازاد را تسهیل می‌کند. واکنش عامل‌دار کردن نانو اکسید آلومینیم با آب در حضور آمونیاک طبق معادله‌های ۲ و ۳ انجام می‌گیرد.



آماده‌سازی رزین برای دو مرحله آغشته‌سازی و اندود سطح کاغذهای آزمون صورت گرفت. برای این کار در مرحله اول کاغذ پایه در تشتک حاوی اوره‌فرمالدهید

غوطه‌ور شد تا رزین به‌طور کامل هر دو سطح آن را بپوشاند. سپس کاغذ آغشته‌شده با رزین اوره‌فرمالدهید روی سطح تخته‌فیبر کاملاً صاف قرار داده شده و به وسیله یک استوانه توپر فلزی سطح پایین آن غلتک‌زنی شد. این کار سبب شد تا رزین به داخل خلل و فرج کاغذ نفوذ کند و آغشته‌سازی کامل‌تر صورت گیرد و روکش به‌طور کامل به سطح تخته‌فیبر بچسبد. در مرحله اندودسازی نیز از برس نقاشی تخت با موهای خیلی نازک برای عمل اندودکاری استفاده شد. در این روش ابتدا سطح نمونه‌ها به وسیله ملامین‌فرمالدهید با افزودنی‌های معمول (سخت‌کننده و معرف مرطوب^۱) و بدون افزودن نانومواد اندود و نمونه‌ها به مدت ۲ ساعت در محیط آزمایشگاه قرار داده شدند تا پیش‌عمل‌آوری در رزین صورت گیرد و خشک شوند (به طوری که خاصیت چسبندگی نداشته باشند). سپس برای عمل‌آوری نهایی رزین، نمونه‌ها ۳ دقیقه در خشک‌کن با دمای ۱۲۰ درجه سلسیوس قرار داده شدند و در پایان این مرحله رطوبت نمونه‌های آزمون به حدود ۶ تا ۷ درصد رسید. پس از سرد شدن، نمونه‌ها درون کیسه‌های پلاستیکی در بسته نگهداری شدند. برای ساخت نمونه‌های بعدی، رزین ملامین‌فرمالدهید علاوه‌بر افزودنی‌های معمول با ۱ درصد نانوسیلیکا عامل‌دارشده، با درصدهای متفاوت نانوالومینا عامل‌دارشده ترکیب شد. سایر مراحل مانند نمونه اول انجام گرفت. پس از آماده شدن نمونه‌ها، آزمون‌های فیزیکی و مکانیکی براساس استاندارد متداول انجام گرفت (جدول ۴). در آزمایش مقاومت به سوختن سیگار از سیگار وینستون اولترالایت با مقدار قطران ۶ میلی‌گرم و نیکوتین ۰/۵ میلی‌گرم استفاده شد. برای تحلیل و ارزیابی، به دلیل غیرنرمال بودن و ماهیت رتبه‌ای داده‌ها، از آزمون غیرپارامتری چندگانه کروسکال والیس استفاده شد.

جدول ۳. روش سنجش ویژگی‌های کاغذ پایه ویژه آغشته‌سازی و روکش‌های ملامینه حاصل

ویژگی	روش سنجش
گراماژ	استاندارد، TAPPI، T 410 om-02
چگالی	استاندارد، TAPPI، T 258 om-02
خاکستر	استاندارد، TAPPI، T 211 om-02
رطوبت	استاندارد، TAPPI، T 412 om-02
ضخامت	استاندارد، TAPPI، T 411 om-05
جذب آب	استاندارد، TAPPI، T 441 om-04
شفافیت	استاندارد، TAPPI، T 452 om-02
مقاومت به لکه	استاندارد ملی ایران شماره ۱۴۰۹۳ بند ۵ - ۶
مقاومت به ترک	استاندارد ملی ایران شماره ۱۴۰۹۳ بند ۵ - ۷
مقاومت در برابر سایش لایه طرح‌دار	استاندارد EN 438 - 2 2005 بند ۱۰
مقاومت به سوختن سیگار	استاندارد ملی ایران شماره ۱۴۰۹۳ بند ۵ - ۱۰
مقاومت به ضربه	استاندارد EN 438 - 2 2005 بند ۲۱

نتایج و بحث

ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی کاغذ پایه ویژه آغشته‌سازی مصرفی در این تحقیق طبق جدول ۴ به دست آمد. براساس این نتایج، مقدار خاکستر کاغذ ویژه آغشته‌سازی ۳۰ درصد بود که نشان‌دهنده وجود ماده معدنی قابل توجه به عنوان پرکننده در ساختار آن است. بررسی دیگر شاخص‌ها، نشان‌دهنده بیشتر بودن قابلیت جذب آب است (۱۸۰ گرم بر متر مربع) که این مورد می‌تواند به شدت بر مقدار جذب رزین اوره‌فرمالدهید در مرحله آغشته‌سازی اثر داشته باشد. رطوبت کمتر از ۳ درصد این کاغذها نیز می‌تواند دلیلی برای قابلیت جذب

آب بیشتر آن باشد که در مرحله آغشته‌سازی به جذب بیشتر رزین اوره‌فرمالدهید کمک می‌کند.

ویژگی‌های روکش‌های حاوی نانوالومینا

در جدول ۵ تجزیه و تحلیل آماری نمونه‌های کاغذ پایه آغشته‌سازی حاوی نانوالومینای عامل‌دار (۲۰ و ۵۰ نانومتر) گزارش شده است. براساس تحلیل این اطلاعات، اثر افزودن نانوالومینا با ابعاد مختلف در سطح اطمینان ۹۵ درصد، در مورد مقاومت به سایش و مقاومت به ترک معنی‌دار شده‌اند و در عوض در مورد مقاومت به لکه و اثر سوختن سیگار و اثر ضربه معنی‌دار نشده‌اند.

جدول ۴. ویژگی‌های کاغذ پایه به کاررفته برای ملامینه کردن

ویژگی	گراماژ (g/m ²)	چگالی (kg/m ³)	جذب آب (g/m ²)	ضخامت (mm)	رطوبت (%)	خاکستر (%)	شفافیت (ISO%)
مقدار	۶۸	۸۵۰	۱۸۰	۰/۰۸	۲/۸	۳۰	۸۰

جدول ۵. ارزیابی تأثیر افزودن نانوالومینای ۲۰ و ۵۰ نانومتر عامل‌دار در رزین ملامین فرمالدهید بر شاخص‌های مقاومتی روکش ملامینه کاغذ آغشته‌شده با رزین اوره‌فرمالدهید

شاخص	مجموع کای	معنی‌داری	سطح معنی‌داری
مقاومت به سایش	۱۸/۶۵	۰/۰۰۶	*
اثر لکه	۴/۸۳	۰/۱۲۶	ns
مقاومت به سوختن سیگار	۱۷/۵۴	۰/۵۱۳	ns
مقاومت به ترک	۲۰/۱۰	۰/۰۲۲	*
اثر ضربه	۱۵/۴۰	۰/۶۰۳	ns

*: در سطح ۵ درصد معنی‌دار، ns: نبود اثر معنی‌دار

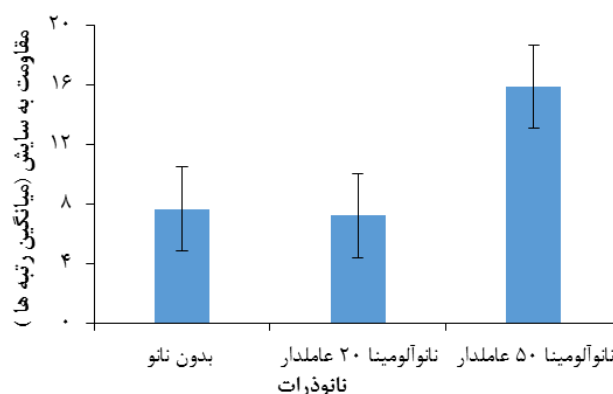
مقاومت به سایش

مقاومت به سایش روکش رزین ملامین فرمالدهید با افزایش نانوالومینا افزایش می‌یابد [۱۹، ۱۰]. مقایسه کیفی نتایج میانگین رتبه‌ای مقاومت به سایش نشان داد که استفاده از نانوالومینای عامل‌دار ۵۰ نانومتری نسبت به نمونه‌های شاهد، مقاومت به سایش را به شدت افزایش می‌دهد (شکل ۱) که تحلیل آماری نیز معنی‌داری آن را تأیید کرد (جدول ۵). براساس نتایج این تحقیق با استفاده از نانوالومینا با ابعاد ریزتر (۵۰ نانومتر) دستیابی به

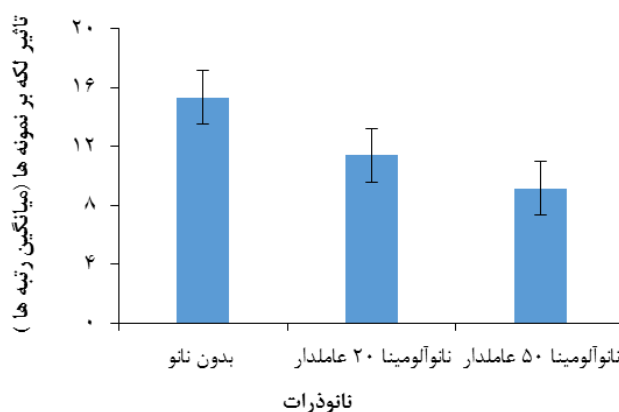
مقاومت بیشتر به سایش امکان‌پذیر است.

اثر لکه

برپایه تحقیقات پیشین، نانوالومینا به‌طور معمول سبب بهبود مقاومت به لکه می‌شود [۲۰]. اما در این تحقیق طبق آزمون کروسکال والیس (جدول ۵)، این بهبود در سطح معنی‌داری ۵ درصد معنی‌دار نبود. براساس ارزیابی کیفی نتایج در شکل ۲، روند تغییرات دلالت بر این دارد که نانوالومینای عامل‌دار با ابعاد ریزتر (۵۰ نانومتر)، در برابر اثر لکه مقاومت بیشتری داشته است.



شکل ۱. اثر افزایش نانوالومینا به رزین ملامین فرمالدهید در روکش کاغذ بر مقاومت به سایش



شکل ۲. اثر افزایش نانوالومینا به رزین ملامین فرمالدهید در روکش بر اثر لکه

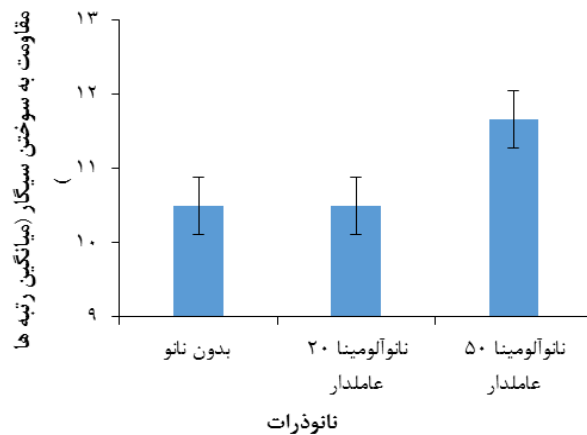
مقاومت به سوختن سیگار

مقاومت رزین اوره فرمالدهید به سوختن با سیگار کمتر از رزین ملامین فرمالدهید است [۲۱، ۲۲]. براساس تحلیل آماری، اختلاف بین مقاومت به سوختن سیگار برای

روکش‌ها بین تیمارها معنی‌دار نبود (جدول ۵). شکل ۳ نتایج میانگین رتبه‌ای مقاومت به سوختن سیگار را نشان می‌دهد که براساس این مشاهدات کیفی، مقاومت مذکور تغییر محدودی را در صورت استفاده از نانوالومینای ۵۰

نمونه در اثر افزوده شدن نانوالومینای ۵۰ نانومتر به روکش نمونه‌هاست که البته معنی‌دار نبوده است. به عبارتی افزودن نانوالومینا تأثیر مشابهی بر مقاومت به سوختن سیگار همانند مقاومت به اثر لکه داشته است.

نانومتر نشان می‌دهد. توضیح این که نوع رتبه‌بندی در نمونه‌ها که بیشترین رتبه به بهترین کیفیت نمونه و کمترین رتبه به کمترین کیفیت نمونه تعلق گرفته است، نشان‌دهنده افزایش مقاومت به سوختن سیگار بر سطح

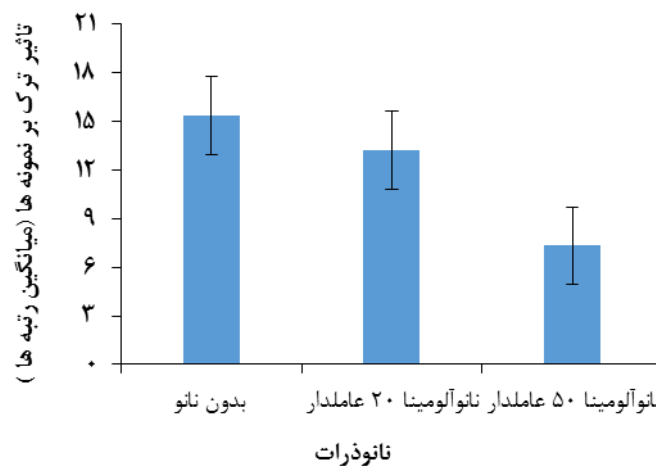


شکل ۳. اثر افزایش نانوالومینا به رزین ملامین‌فرمالدهید در روکش کاغذ بر مقاومت به سوختن سیگار

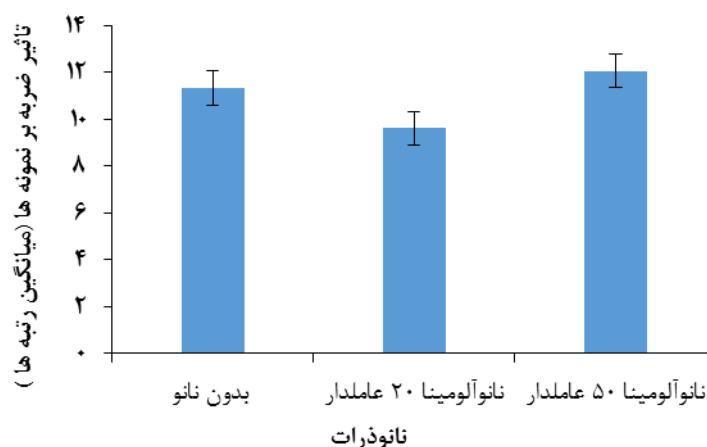
بیشترین مقاومت به ترک، کمترین ترک را نسبت به بقیه نمونه‌ها به وجود آورد. براساس این نتایج استفاده از نانوالومینای عامل‌دار موجب بهبود مقاومت به ترک می‌شود و با ریزتر شدن ابعاد آلومینای عامل‌دار اثر مثبت آن بر مقاومت به ترک افزایش می‌یابد. شکل ۴ روند کیفی این تغییرات را نشان می‌دهد. ویگت و همکاران نیز نتایج مشابهی را در سال ۲۰۰۳ منتشر کردند [۲۳].

مقاومت به ترک

براساس نتایج آزمون کروسکال والیس (جدول ۵)، اختلاف بین میانگین مقاومت به ترک روکش رزین ملامین‌فرمالدهید حاوی نانوالومینا برای پوشش‌دهی کاغذ ویژه معنی‌دار بود. به عبارتی افزوده شدن نانوالومینا به رزین ملامین‌فرمالدهید سبب بهبود مقاومت به ترک نمونه‌ها شد، به طوری که نانوالومینای ۵۰ عامل‌دار با



شکل ۴. اثر افزایش نانوالومینا به رزین ملامین‌فرمالدهید در روکش کاغذ بر ترک



شکل ۵. اثر افزایش نانوآلومینا به رزین ملامین فرمالدهید در روکش کاغذ بر اثر ضربه

اثر ضربه

براساس آزمون کروسکال والیس در جدول ۵، اختلاف بین میانگین اثر ضربه بر روکش رزین ملامین فرمالدهید حاوی نانوآلومینای عامل‌دار با ابعاد مختلف معنی‌دار نبود. مقدار کیفی این اثر نیز در شکل ۵ نشان داده شده است. براساس این نتایج، استفاده از نانوآلومینای عامل‌دار سبب تغییر مشخصی در مقاومت به ضربه نشده است و بررسی تأثیر ابعاد نانوآلومینای عامل‌دار بر شاخص مقاومت به ضربه برای استفاده در رزین ملامین فرمالدهید برای پوشش‌دهی کاغذ به تحقیقات تکمیلی بیشتری نیاز دارد.

تأثیر درصد افزودن نانوآلومینا به رزین ملامین فرمالدهید برای پوشش‌دهی کاغذ

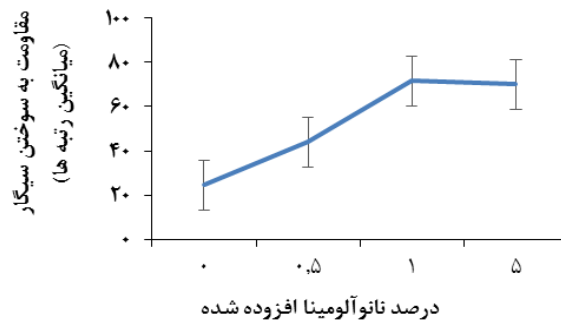
براساس نتایج جدول ۶، اثر افزودن درصد متفاوت نانوآلومینای عامل‌دار (۰/۵، ۱ و ۵ درصد) در سطح اطمینان ۹۵ درصد تنها بر مقاومت به سوختن سیگار معنی‌دار بوده است. طبق شکل ۶ براساس نتایج رتبه‌بندی، با افزایش نانوآلومینا از ۰/۵ به ۱ درصد به رزین ملامین فرمالدهید برای پوشش‌دهی کاغذهای آغشته‌شده به رزین اوره فرمالدهید، مقاومت به سوختن سیگار افزایش یافت، اما افزایش بیشتر نانوآلومینا (۵ درصد) تأثیری در تغییر رتبه مقاومت به سوختن سیگار نداشت. بنابراین

می‌توان نتیجه گرفت که استفاده از نانوآلومینای بیش از ۱ درصد کمکی به افزایش مقاومت روکش کاغذها در برابر سوختن سیگار نکرده است. براساس مشاهدات میدانی، به علت انحلال کم نانوآلومینای استفاده‌شده، بخش کمی از آن در رزین ملامین فرمالدهید حل شد که به همان اندازه تأثیرگذار بود و با افزودن درصد بیشتری از آنها به رزین، فقط ته‌نشینی نانوآلومینا افزایش یافت. بنابراین افزایش درصد نانوآلومینا بر بیشتر شاخص‌ها اثر معنی‌داری نداشت. توضیح این که در طی عامل‌دار کردن نانوآلومینا، با افزایش گروه‌های هیدروکسیل متصل به آلومینیوم، قابلیت انحلال آن در رزین افزایش می‌یابد که به نظر می‌رسد روش عامل‌دار کردن استفاده‌شده در این تحقیق نتوانسته انحلال نانوآلومینا را به بیش از ۱ درصد در رزین ملامین فرمالدهید برساند. بنابراین استفاده از ۱ درصد نانوآلومینا در رزین ملامین فرمالدهید برای اثرگذاری بر شاخص‌های روکش ملامینه کاغذ ویژه آغشته‌شده با رزین اوره فرمالدهید می‌تواند کافی باشد و برای بهره‌گیری از نانوآلومینای بیشتر در ترکیب با رزین ملامین فرمالدهید، اصلاح بیشتر نانوآلومینا برای افزایش انحلال آن در رزین ملامین فرمالدهید به منظور پوشش‌دهی سطح کاغذهای تزئینی ضروری است.

جدول ۶. ارزیابی معنی‌داری اختلاف اثر درصد افزودن نانوالومینای ۲۰ و ۵۰ عامل‌دار به رزین ملامین فرمالدهید بر شاخص‌های روکش کاغذ ویژه آغشته‌سازی

شاخص	مجموع کای	معنی‌داری	سطح معنی‌داری
مقاومت به سایش	۲/۶۷۶	۰/۴۴۴	ns
اثر لکه	۵/۴۲۴	۰/۱۴۳	ns
مقاومت به سوختن سیگار	۳۴/۶۱۳	۰/۰۰۰	*
اثر ترک	۴/۶۰۹	۰/۲۰۳	ns
اثر ضربه	۲/۱۱۷	۰/۵۴۹	ns

*: معنی‌دار در سطح ۱ درصد، ns: نبود اثر معنی‌دار



شکل ۶. تأثیر افزایش نانوالومینا به رزین ملامین فرمالدهید در روکش کاغذ بر اثر سوختن سیگار

جدول ۷. مقایسه تأثیرات کیفی نوع نانوالومینا عامل‌دار شده بر شاخص‌های مقاومتی روکش کاغذ با رزین ملامین فرمالدهید

شاخص مقاومتی					نانو افزودنی
ضربه	ترک	سوختن سیگار	لکه	سایش	
+	+	...	+	...	نانوالومینای ۲۰ عامل‌دار شده
-	++	+	++	+++	نانوالومینای ۵۰ عامل‌دار شده

...: بی‌تأثیر، + اثر مثبت، ++ اثر مثبت زیاد، +++ اثر مثبت خیلی زیاد، - اثر منفی، - اثر منفی زیاد

نتیجه‌گیری

در این تحقیق امکان بهبود خواص روکش کاغذ ویژه آغشته‌سازی ملامینه‌شده با نانوالومینای عامل‌دار شده بررسی شد. ویژگی‌های روکش کاغذها به ابعاد و درصد استفاده از نانوالومینا به‌طور متفاوتی وابسته است، به‌طوری که تأثیر استفاده از نانوالومینا درشت‌تر در زمینه مقاومت به سایش، ترک و سوختن سیگار مثبت بود، درحالی‌که اثر آن بر مقاومت به ضربه منفی بود. در مجموع، استفاده از نانوالومینای ریزتر، تأثیر تقویتی بیشتری در مقاومت‌ها دارد. همچنین برای انحلال بیشتر نانوالومینا در رزین ملامین فرمالدهید باید اصلاح بیشتری صورت گیرد.

مقایسه اثر انواع نانوالومینای عامل‌دار شده بر

شاخص‌های مقاومتی روکش کاغذ با رزین ملامین

فرمالدهید

بر اساس مقایسه کیفی اثرهای بررسی شده بر شاخص‌های مقاومت روکش‌های ساخته‌شده در جدول ۷، استفاده از نانوالومینای عامل‌دار بر همه مقاومت‌های کاغذ ویژه آغشته‌سازی می‌تواند اثر مثبت داشته است، اگرچه گاهی از نظر آماری معنی‌دار نیست. در ضمن، براساس همین مشاهدات کیفی، بهبود شاخص‌های مقاومت به سایش و ترک و لکه بیش از بقیه شاخص‌ها با استفاده از نانوالومینا با ابعاد درشت‌تر افزایش داشته است.

References

- [1]. Istek, A., Aydemir, D., and Aksu, S. (2010). The effect of décor paper and resin type on the physical, mechanical, and surface quality properties of particleboards coated with impregnated décor papers. *BioResources*, 5(2): 1074-1083.
- [2]. Kandelbauer, A., and Teischinger, A. (2010). Dynamic mechanical properties of decorative papers impregnated with melamine formaldehyde resin. *European Journal of Wood and Wood Products*, 68(2): 179-187.
- [3]. Bardak, S., Sarı, B., Nemli, G., Kırıcı, H., and Baharoğlu, M. (2011). The effect of decor paper properties and adhesive type on some properties of particleboard. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 31(6): 412-415.
- [4]. Seller, T. (1996). Technical and market opportunities for glued wood products. *Adhesive Age*, 39(6): 6-9.
- [5]. Roberts, R., and Evans, P.D. (2005). Effects of manufacturing variables on surface quality and distribution of melamine formaldehyde resin in paper laminates. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 36(1): 95-104.
- [6]. Rafiei, Se., Kermanian, H., Rasooly Garmaroody, E., 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): 25-38.
- [7]. Moadeli, M., and Sefidruh, M. (2015). Improving Adhesives Characteristics with Nano-Reinforcement: A Review. *Polymerization*, 5(4): 43-53.
- [8]. Zhang, R., Jin, X., Wen, X., Chen, Q., and Qin, D. (2018). Alumina nanoparticle modified phenol-formaldehyde resin as a wood adhesive. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 81: 79-82.
- [9]. Hasehmpour, H., Atashgah, K.M., and Rezaei, M.K. (2014). An Investigation into the Role of Nano-Silica in Improving Strength of Lightweight Concrete. *European Online Journal of Natural and Social Sciences*, 3(4): 1058.
- [10]. Hosseinpour, D., Guthrie, J.T., and Berg, J.C., (2008). The effect of α -alumina filler/acrylic-melamine polymer interfacial interactions on the abrasion resistance of an automotive topcoat layer. *Progress in Organic Coatings*, 62(2): 214-218.
- [11]. Haghazari, N., Abdollahifar, M., and Moradi. R. (2013). Effects of synthesis condition on the characterization of AlOOH nano-particles. *Iranian Journal of Ceramic Science & Engineering*, 2(2): 73-84 .
- [12]. Dudkin, B.N., Krivoschapkin, V.P., and Krivoshapkina, E.F. (2006). Effect of aluminum oxide nanoparticles on the properties of urea-formaldehyde resin. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 79(9): 1522-1525.
- [13]. Kango, S., Kalia, S., Celli, A., Njuguna, J., Habibi, Y., and Kumar, R. (2013). Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic-inorganic nanocomposites- a review. *Progress in Polymer Science*, 38(8): 1232-1261.
- [14]. Zhu, J., Wang, S., and Hao, Z. (2016). Synthesis of melamine-formaldehyde-resin microspheres hybridized with aluminum-hydroxide. In 2015 4th International Conference on Sustainable Energy and Environmental Engineering. Atlantis Press.
- [15]. Kaboorani, A., and Riedl, B. (2011). Improving performance of polyvinyl acetate (PVA) as a binder for wood by combination with melamine-based adhesives. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 31(7): 605-611.
- [16]. Cai, X., Riedl, B., Wan, H., Zhang, S., and Wang, X.-M. (2010). A study on the curing and viscoelastic characteristics of melamine-urea-formaldehyde resin in the presence of aluminium silicate nanoclays. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 41(5): 604-611.
- [17]. Ewlad-Ahmed, A.M., Morris, M.A., Patwardhan, S.V., and Gibson, L.T. (2012). Removal of formaldehyde from air using functionalized silica supports. *Environmental Science and Technology*, 46(24): 13354-13360.
- [18]. Hahn, H.L. (2017). Amino resin film and method of producing the same. U.S. Patent 9,592,649.

- [19]. Sow, C., Riedl, B. and Blanchet, P. (2011). UV-waterborne polyurethane-acrylate nanocomposite coatings containing alumina and silica nanoparticles for wood: mechanical, optical, and thermal properties assessment. *Journal of Coatings Technology and Research*, 8(2): 211-221.
- [20]. Chen, H.A. and Rufus, I.B., Mannington Mills Inc. (2001). Surface coverings containing aluminum oxide. U.S. Patent 6,291,078.
- [21]. Nemli, G. and Kalaycıoğlu, H. (2006). The resistances of several types of overlaying materials against cigarette burn, scratch, and abrasion. *Building and Environment*, 41(5): 640-645.
- [22]. Nemli, G. and Usta, M., 2004. Influences of some manufacturing factors on the important quality properties of melamine-impregnated papers. *Building and Environment*, 39(5): 567-570.
- [23]. Voigt, B., Rychwalski, R.W., McCarthy, D.M.C., Den Adel, J.C. and Marissen, R. (2003). Carbon fiber reinforced melamine-formaldehyde. *Polymer Composites*, 24(3): 380-390.

Influence of functionalized nano-alumina on improving melamine paper properties

S. Erfani; MS Student, Department of Cellulose Technology Engineering, Faculty of Natural Resources, Behbahan Khatam Alanbia University of Technology, Behbahan, I.R. Iran

P. Rezayati-Charani*; Assist. Prof., Department of Cellulose Technology Engineering, Faculty of Natural Resources, Behbahan Khatam Alanbia University of Technology, Behbahan, I.R. Iran

M. A. Saadatnia; Assist. Prof., Department of Cellulose Technology Engineering, Faculty of Natural Resources, Behbahan Khatam Alanbia University of Technology, Behbahan, I.R. Iran

(Received: 24 November 2019, Accepted: 24 February 2020)

ABSTRACT

In this study, the effects of using nano-alumina (aluminum oxide) in combination with melamine formaldehyde resin on the mechanical properties of special impregnated decorative paper was investigated. Melamine formaldehyde resin was treated with 1% (w/w) functionalized nano-silica with 20 nm particle dimensions in addition to functionalized nano-alumina with 20 and 50 nm particle dimensions at 3 weight levels of 0.5, 1 and 5% (w/w) and then, they were used to laminate the base papers. Papers were first impregnated with urea formaldehyde resin and air dried; then, they were laminated with melamine formaldehyde resin mixed with the desired nanoparticles using a painting hair brush. Characteristics of final prepared specimens including resistance to the wearing, cigarette burns, staining, cracking and impacting were evaluated. The results showed that the resistance to wearing and cracking properties of the laminated papers improved by using nano-alumina, and the addition of finer nano-alumina in melamine formaldehyde resin for coatings of special impregnation papers resulted in a greater improvement in wear and crack resistance indices. Nano-alumina did not have a statistically significant effect on improving cigarette burning resistance, although qualitative comparisons indicated improved cigarette burn resistance with nano-alumina 50 nm and the use of higher percentage of nano-alumina also statistically improved cigarette burning resistance. All in all, nano-alumina with finer and more functional dimensions can be recommended for melamine decorative paper.

Keywords: decorative paper, impregnation, laminating, nano-alumina, nano-silica.

* Corresponding Author, Email: p.rezayati@gmail.com, Tel: +989111851546