

سنتر، شناسایی و بررسی سینتیک واکنش آلکیل دار شدن ملامین فرمالدهید با متانول

Synthesis, Characterization and Investigations on the Kinetics of Melamine Formaldehyde Alkylation
Reaction by Methanol

مژگان طباطبائی زواره^۱، نورالدین گودرزیان^۲، محمود ترابی انگجی^۱

۱- دانشگاه تهران، دانشکده فنی، ۲- پژوهشگاه پلیمر ایران

دریافت: ۷۶/۹/۷۶، پذیرش: ۷۷/۵/۲۷

چکیده

با توجه به اهمیت روزافزون آمینورزینها و کاربردهای جدید آنها، هدف اصلی در این پژوهش سنتر، شناسایی و بررسی سینتیک واکنش آلکیل دار شدن ملامین فرمالدهید با متانول بوده است. این رزینها مصرف زیادی در صنایع رنگ، پوششهای چندلایه و نساجی دارند. با توجه به وجود مواد اولیه جهت سنتر این رزین در داخل کشور و اهمیت اقتصادی تولید داخلی آن با تکیه بر دانش فنی و انجام مطالعات گسترده در زمینه روش سنتر آن، بررسیهایی در این خصوص صورت پذیرفت. در این بررسیها نمونههای سنتر شده با نمونههای تجاری مقایسه شد. مبنای مقایسه نیز مشخصات فیزیکی شامل وزن مولکولی، انحلال پذیری و چند توزیعی و همچنین طیفهای زیرفرم تبدیل فوری و کروماتوگرافی ژل تراوایی بوده است. در نهایت، پس از اطمینان از مرغوبیت محصول، بررسی سینتیک واکنش با استفاده از نتایج طیفسنجی رزونانس مغناطیسی هسته به عمل آمد و با استفاده از نتایج ^{13}C NMR محصول تولید شده شناسایی و گروههای اصلی آن شناخته شد. نتایج نشان می دهد که درجه کلی واکنش آلکیل دار شدن بک است. ثابتهای سرعت واکنش در دمای واکنش با استفاده از روش رنگ-کونای درجه چهار محاسبه شد. با توجه به ثابتهای سرعت محاسبه شده و مدل سینتیکی پیش بینی شده، معادله خلاصه شده ای برای معادله سرعت از بین رفتهای هیدروکسی متیلول بدست آمد که مقایسه نتایج بدست آمده و نتایج تجریمی انحراف در حدود ۱۱/۸ درصد را نشان می دهد.

واژه های کلیدی: متیلول، ملامین فرمالدهید، آلکیل دار شدن، شناسایی، سینتیک

Key Words: methylol, melamine formaldehyde, alkylation, characterization, kinetics

مقدمه

ترکیبات تراکمی شامل گروههای آمینو و آلدئید بویژه فرمالدهید از پر مصرفترین مواد در صنایع امروز بشمار می روند که با استفاده از آنها محصولات با عنوان آمینورزینها و آمینوپلاستها بدست می آید. ترکیباتی که در واکنش با فرمالدهید مصرف می شوند، عمدتاً شامل ملامین، اوره و بنزوئیک آمین است. این محصولات کاربردهای زیادی

به عنوان گرمانرما و عامل ایجاد پیوندهای عرضی در صنایع مختلف مانند صنایع رنگ، چوب و نساجی دارند. محصولات آمینورزینها با پایه ملامین و اوره به دلیل بی رنگ و شفاف بودن در کالاهای تزیینی نیز مصارف عمده ای دارند.

رزینهای ملامین فرمالدهید از واکنش افزایشی بین یک گروه آمینو حلقه ملامین با فرمالدهید شکل می گیرند. از مزیتهای رزینهای

آب انحلال پذیر است. به همین دلیل، این محصول مصارف عمده‌ای در صنایع رنگهای لعابی و نساجی دارد. ولی، در اثر واکنش بوتانول یا ایزوبوتانول با رزین ملایم فرمالدهید، محصول بی‌رنگ و شفاف بی‌بوی می‌آید که در آب انحلال ناپذیر است و در حلالهای آلی حل می‌شود. این محصول کاربرد زیادی در رنگهای کوره‌ای دارد. تفاوت اصلی این دو رزین گرانیوی کم رزینهای ملایم فرمالدهید متیل‌دار در مقابل درصد زیاد جامد آن نسبت به رزینهای ملایم فرمالدهید بوتیل‌دار است.

ویژگیهای الکل مصرفی به منظور اثری شدن ملایم فرمالدهید به اختصار از این قرار است:

- الکل انتخابی باید بتواند تشکیل آلکیل‌تر دهد تا پس از آن با سایر پلیمرها قابل پخت باشد.
- الکل باید قابلیت انجام واکنش با گروههای متیلول در مجاورت واکنشهای تراکمی داشته باشد.
- الکل انتخابی باید برای ترکیبات متیلول آمین مثل حلال عمل کند.
- الکل باید بتواند با آب تشکیل آژوتروپ دهد تا جداسازی آن آسانتر باشد.

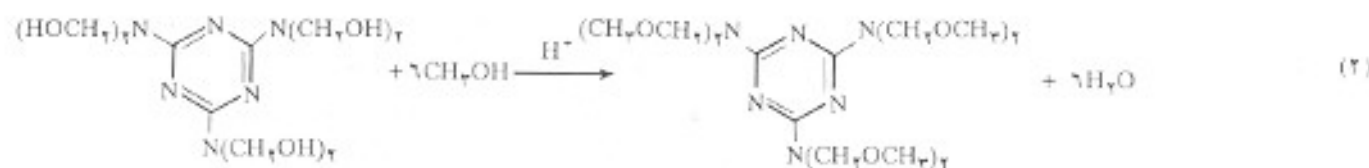
البته، در خصوص متانول این امر یک استثنا دارد. به همین دلیل، میزان متانول به عنوان الکل مصرفی چند برابر حد لازم است که علاوه بر کنترل شرایط واکنش در محیط عمل تشکیل بافر می‌دهد.

در این پژوهش، همان‌طور که در ابتدا نیز اشاره شد، از متانول برای آلکیل‌دار شدن ملایم فرمالدهید استفاده شده است. در واقع، متانول روی حلقه جایگزین شده و یک مولکول آب آزاد می‌شود و نتیجه واکنش ایجاد یک گروه اتری به جای متیلول در حلقه تری‌آزین است. این واکنش در محیط اسیدی انجام می‌پذیرد. معادله ۲ نشان دهنده واکنش آلکیل‌دار شدن هگزامتیلول ملایم است که نتیجه آن تولید ماده‌ای به نام هگزامتوکسی‌متیلول ملایم است.

ملایم نسبت به رزینهای اوره خواص الکتریکی برجسته آنها و مقاومت بیشتر در برابر آب و گرما پس از مرحله پخت است. یکی دیگر از کاربردهای این رزینها به عنوان ضد چروک پارچه در صنایع نساجی و همچنین بهبود دهنده سطوح کاغذ است [۱، ۲]. ویژگی اصلی این نوع رزینها وزن مولکولی کم و انحلال‌پذیری خوب آنها در آب است. برای داشتن چنین خواصی در رزینهای ملایم از ترکیب ملایم فرمالدهید متیل‌دار شده استفاده می‌کنند [۳].

جهت سنتز این رزینها دو مرحله اصلی وجود دارد: اولین مرحله واکنش افزایشی بین ملایم و فرمالدهید در محیط بازی و مرحله دوم واکنش آلکیل‌دار شدن با استفاده از رزین ملایم فرمالدهید و متانول در محیط اسیدی است. در صورتی که هر سه گروه $-NH_2$ روی حلقه ملایم با فرمالدهید واکنش دهند، ماده‌ای به نام هگزامتیلول ملایم حاصل می‌شود که فرمول شیمیایی آن به صورت معادله ۱ نوشته می‌شود.

درباره سینتیک این معادله تحقیقات زیادی صورت پذیرفته است. این مطالعات نشان می‌دهد که در اثر واکنش افزایشی بین ملایم و فرمالدهید ترکیب متیلول ملایم حاصل می‌شود که همگی طی یک رشته رابطه‌های تعادلی با یکدیگر ارتباط دارند. البته، مقدار هر یک از متیلول ملایمها در یک ترکیب ملایم فرمالدهید ارتباط نزدیک به نسبت مواد اولیه دارد. رزینهای ملایم فرمالدهید حاصل جامدند و انحلال‌پذیری ناچیزی در آب دارند. به منظور افزایش کارایی این رزینها و تطابق بهتر آنها با انواع رزینهای دیگر، مانند رزینهای آکریلیک و آلکیدیها، ایجاد پیوند اتری در آنها لازم است. این پیوند در اثر واکنش بین الکل و رزین ملایم فرمالدهید حاصل می‌شود که اصطلاحاً به آن واکنش آلکیل‌دار شدن می‌گویند. نوع الکل مصرفی بر خواص شیمیایی و فیزیکی رزین مصرفی اثر می‌گذارد. مثلاً، در اثر واکنش متانول با رزین ملایم فرمالدهید، محصول نهایی بی‌رنگ و شفاف بوده و در





صنایع شیمیایی سینا مصرف شد. از پارافرمالدهید شرکت مرک آلمان جهت بررسی سینتیک دقیق استفاده شد. متانول بکار رفته در این پژوهش از شرکت پتروشیمی شیراز و مرک آلمان بود و ملائین مصرفی از کارخانه پتروشیمی ارومیه تهیه شد. دیگر مواد مورد استفاده در این پژوهش عبارتند از سدیم هیدروکسید، اکسالیک اسید، پتاسیم سربید (سرای طیف‌سنجی FTIR)، $\text{DMSO}-d_6$ (حلال نمونه برای طیف‌سنجی NMR) و THF (حلال نمونه برای تجزیه GPC) که از شرکت مرک آلمان تهیه شدند.

دستگاهها

برای سنتز نمونه‌ها از همزن مکسیمی هسپدولف با سرعت rpm 2200-2800، حمام آب یونیتپ با کنترل دمای خودکار استفاده شد. برای تغلیظ نمونه سنتز شده دستگاه تبخیر چرخشی پلی‌میکس مدل RVO16-MLS با سرعت rpm 2000 و جهت خشک کردن نمونه‌ها آون حلال هاروارد بکار گرفته شد.

برای تجزیه و شناسایی نمونه‌ها با روشهای ^{13}C NMR و ^1H NMR از دستگاه بروکر 80MHz و برای FTIR از دستگاه بروکر مدل 48 IPS و GPC از دستگاه واترز مدل 150C استفاده شد. برای مدلسازی و بررسی معادله‌های ارائه شده برنامه رانگ-کوتای درجه 4 بکار گرفته شد.

روشها

سنتز تری متوکسی متیول ملائین و هگزامتوکسی متیول ملائین برای سنتز رزین ملائین فرمالدهید آلکیل‌دار شده مطالعات گسترده‌ای به عمل آمد و روشهای پیشنهادی در مراجع آزمایش شد. ولی، محصولات بدست آمده با روشهای پیشنهادی دارای کیفیت مطلوب نبود و دارای مهمترین مشخصه فیزیکی محصول، که انحلال‌پذیری صددرصد در آب است، نبود. به همین دلیل، بررسیهای بیشتری روی نحوه سنتز به عمل آمد و با در نظر گرفتن پارامترهای متعدد زمان واکنش، نسبت واکنش دهنده‌ها و دمای واکنش در هر دو مرحله واکنشهای افزایشی و آلکیل‌دار شدن، سینه سازی کلی روشهای پیشنهادی صورت پذیرفت و ماده مورد نظر با کیفیت مطلوب از لحاظ مشخصه انحلال‌پذیری در آب و وزن مولکولی حاصل شد که در ادامه به نحوه سنتز اشاره می‌شود [2،5].

در این پژوهش، دو نوع رزین ملائین فرمالدهید آلکیل‌دار شده سنتز شد که عبارتند از: هگزامتوکسی متیول ملائین و تری متوکسی

مطالعات سینتیک درباره واکنشهای آلکیل‌دار شدن ملائین فرمالدهید بسیار محدود است. در این پژوهش سعی شده است که بررسی سینتیک کلی این واکنشها به عمل آید و بکت مدل سینتیک نیز در پایان ارائه شود.

شرایط واکنشهای آلکیل‌دار شدن بسیار مشابه با واکنشهای تراکمی است. در هر دو این واکنشها، محیط آمیدی و دما ثابت است. ولی محصولاتی که نتیجه واکنش تراکمی است نامطلوب است. واکنش تراکمی بین دو متیول از دو مولکول ملائین فرمالدهید انجام می‌شود و یکت مولکول آب آزاد می‌گردد. در حالت دیگر، واکنش می‌تواند بین یکت هیدروژن و یکت متیول از دو مولکول ملائین فرمالدهید نیز روی دهد [4] که نتیجه آن افزایش تراکب دیمر $(\text{HNCH}_2\text{OCH}_2)_2\text{NH}-$ در محصول است. طی بررسیها مشخص شده است که در یک محصول نمونه هگزامتوکسی متیول ملائین، حدود 62 درصد مونومر، 23 درصد دimer و 15 درصد ترimer یا الیگومرهای دیگر وجود دارد [5]. واکنشهای 3 و 4 نمونه‌ای از واکنشهای تراکمی است.

با توجه به مطالب پیش گفته، در هنگام سنتز کنترل شرایط واکنش بسیار اهمیت دارد. وجود هر یک از محصولات نامطلوب واکنش تراکمی باعث انحلال‌ناپذیری ماده سنتز شده خواهد بود. عوامل مؤثر بر شرایط واکنش عبارتند از: نسبت مواد واکنش دهنده، pH محیط، دما و مدت زمان واکنش در هر دو مرحله واکنشهای افزایشی و آلکیل‌دار شدن. عوامل یاد شده با هم می‌توانند بر کیفیت محصول اثر داشته باشند، بطوری که تغییر نسبت مواد اولیه ملائین و فرمالدهید باعث تغییر در نوع کاربرد رزین خواهد شد. مثلاً، رزینهای تری متوکسی متیول ملائینها کاربرد عمده در صنایع نساجی دارند. در صورتی که رزینهای هگزامتوکسی متیول ملائین کاربردهای ویژه در صنایع چسب‌لایه‌ایها و رنگهای کوره‌ای دارند. تغییر دما در هر دو مرحله بر مطلوب بودن محصول اثر می‌گذارد، بطوری که افزایش دما در مرحله دوم شرایط محیط واکنش را به سمت واکنشهای تراکمی هدایت می‌کند، بنابراین کنترل هر یک از عوامل یاد شده اهمیت فراوانی در نوع و کیفیت محصول دارد.

تجزیه

نواد

برای سنتز نمونه‌ها و مقایسه آنها با نمونه‌های تجاری، فرمالین 37 درصد

جدول ۱- نواحی جذب در رزینهای ملامین فرمالدهید.

| نواحی جذب (cm^{-1}) | نام ترکیب |
|---|--|
| ۸۱۲ - ۱۰۰۰...۱۰۱۵ - ۱۱۵۰...۱۱۷۰ - ۱۵۷۰ - ۳۳۴۰ | ملامین فرمالدهید |
| ۸۱۸ - ۹۱۰ - ۱۰۸۰ - ۱۱۸۰ - ۱۳۷۵ - ۱۵۰۵ - ۱۵۶۰ - ۳۳۵۰ | هگزامتوکسی متیلول ملامین جزئی اتری شده |
| ۸۱۸ - ۹۱۵ - ۱۰۹۵ - ۱۲۶۰ - ۱۳۵۳ - ۱۳۹۰ - ۱۵۶۰ | هگزامتوکسی متیلول ملامین |

نتایج و بحث

طیف‌سنجی زیرفرمز تبدیل فوری

در این پژوهش با توجه به نواحی جذب، گروه‌های اصلی مشخص شدند [۶] که نتایج در جدول ۱ ارائه شده است.

طبق این جدول، در این رزینها جذب اصلی در نواحی cm^{-1} ۳۳۰۰ مربوط به گروه‌های NH و OH متیلول است. جذب در ناحیه cm^{-1} ۹۰۰ به گروه متوکسی اختصاص دارد. در طیفهای برداشت شده (شکل‌های ۱ و ۲) نواحی یادشده مشخص است. در صورتی که محصول کاملاً اتری شود، گروه هیدروکسیل نسبتاً از بین می‌رود و جذب در ناحیه cm^{-1} ۳۳۰۰ ضعیفتر خواهد شد. با توجه به این طیفها مشخص است که نمونه‌های ستر شده حاوی گروه‌های هیدروکسیل بوده‌اند و بنابراین اتری شدن جزئی صورت گرفته است. در صورتی که پیوند C-O-C ایجاد شده باشد، نوار جذبی در ناحیه cm^{-1} ۱۱۰۰ مشاهده می‌شود که در شکل ۲ این جذب در ناحیه cm^{-1} ۱۰۷۷ و در شکل ۱ در ناحیه cm^{-1} ۱۰۵۷ وجود دارد.

طیف نمونه تجاری هگزامتوکسی متیلول ملامین و نمونه ستر شده مقایسه و معلوم شد که تشابه زیادی را نشان می‌دهد. البته از مقایسه طیف نمونه‌ها با طیفهای ارائه شده در مرجع ۶ مشخص می‌شود که دو نمونه ستر شده هگزامتوکسی متیلول ملامین و تری متوکسی متیلول ملامین به صورت جزئی اتری شده‌اند. وجود گروه‌های هیدروکسی متیلول ملامین باقیمانده پس از واکنش آلکیل‌دارشدن باعث ناپایداری محصول واکنش و کاهش مدت زمان نگهداری آن می‌شود. لیکس این رزینها هم اکتون دارای مصارف عمده‌ای در صنایع مختلف‌اند.

رزونانس مغناطیسی هسته

در این پژوهش از دو روش طیف‌سنجی NMR جهت ارزیابی دقیقتر استفاده شده است. روش ^1H NMR بیشتر جهت بررسیهای سببکی بکار رفته است. گروه‌های عاملی با این فن به طور کامل شناسایی شد [۷] و مطالعات سببکی صورت پذیرفت. از طیف‌سنجی ^{13}C NMR تشخیص بسیار دقیقتر گروه‌های عاملی انجام گرفت، ولی بررسیهای کمی امکان پذیر نبود و علت این مسئله متناسب نبودن سطوح زیر منحنی

متیلول ملامین. تفاوت اساسی این دو در نسبت مواد واکنش دهنده است. در رزین اول نسبت ملامین به فرمالدهید ۱ به ۶ و در رزین دوم این نسبت ۱ به ۳ است. با توجه به نسبتهای یاد شده مقادیر معینی از ملامین و فرمالین ۳۷ درصد محاسبه شد و واکنش در شرایط بازی pH ۱۰ - ۸ و دمای 60°C انجام شد. مدت زمان واکنش بین ۱۵ تا ۲۰ min بود. سپس، متانول به محیط واکنش افزوده شد. جهت پیشگیری از واکنشهای اضافی و کنترل بهتر pH محیط، مقدار متانول به اندازه ۴ برابر مقدار مورد نیاز به ازای هر مول ملامین فرمالدهید مصرف شد و pH محیط درواکنش آلکیل‌دارشدن حدود ۵ - ۴ بود. پس از مدت ۱/۵ ساعت در دمای 60°C ، pH محیط بین ۹ - ۸ تنظیم شد که نشان دهنده پایان واکنش است. سپس، محصول در دمای 40°C و در حلال تغلیظ شد تا درصد جامد آن بین ۴۵ تا ۵۰ درصد تنظیم گردد. نمونه‌های تولید شده با این روش دارای کیفیت مطلوب بود و جهت انجام تجزیه‌های شیمیایی بعدی از آنها استفاده شد.

تجزیه دستگاهی

جهت شناسایی بهتر مواد ستر شده بررسیهای دقیق براساس تجزیه‌های دستگاهی لازم بود. به این علت از سه روش متداول جهت شناسایی کمی و کیفی محصول و همچنین بررسی سببکی استفاده شد که عبارتند از:

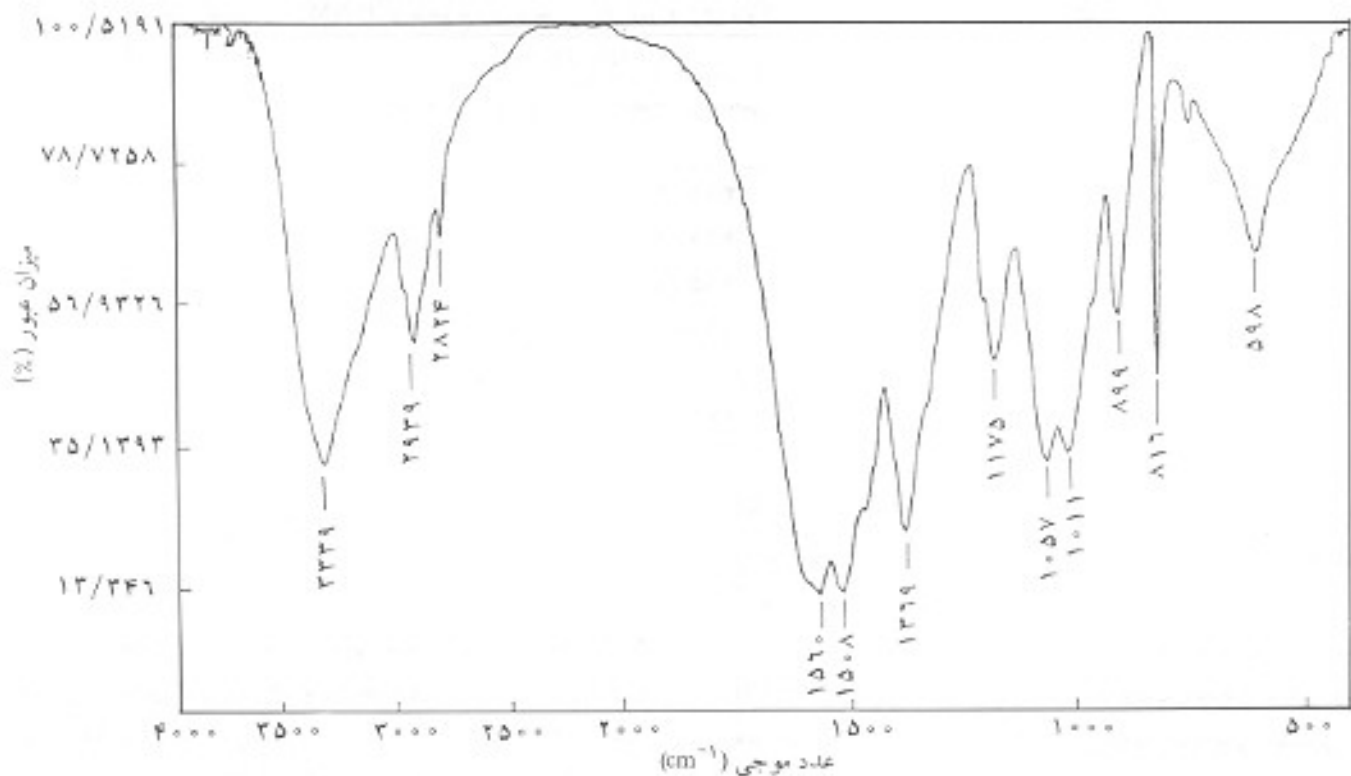
- طیف‌سنجی زیر فرمز تبدیل فوری (FTIR)،

- طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته باروش ^1H NMR و

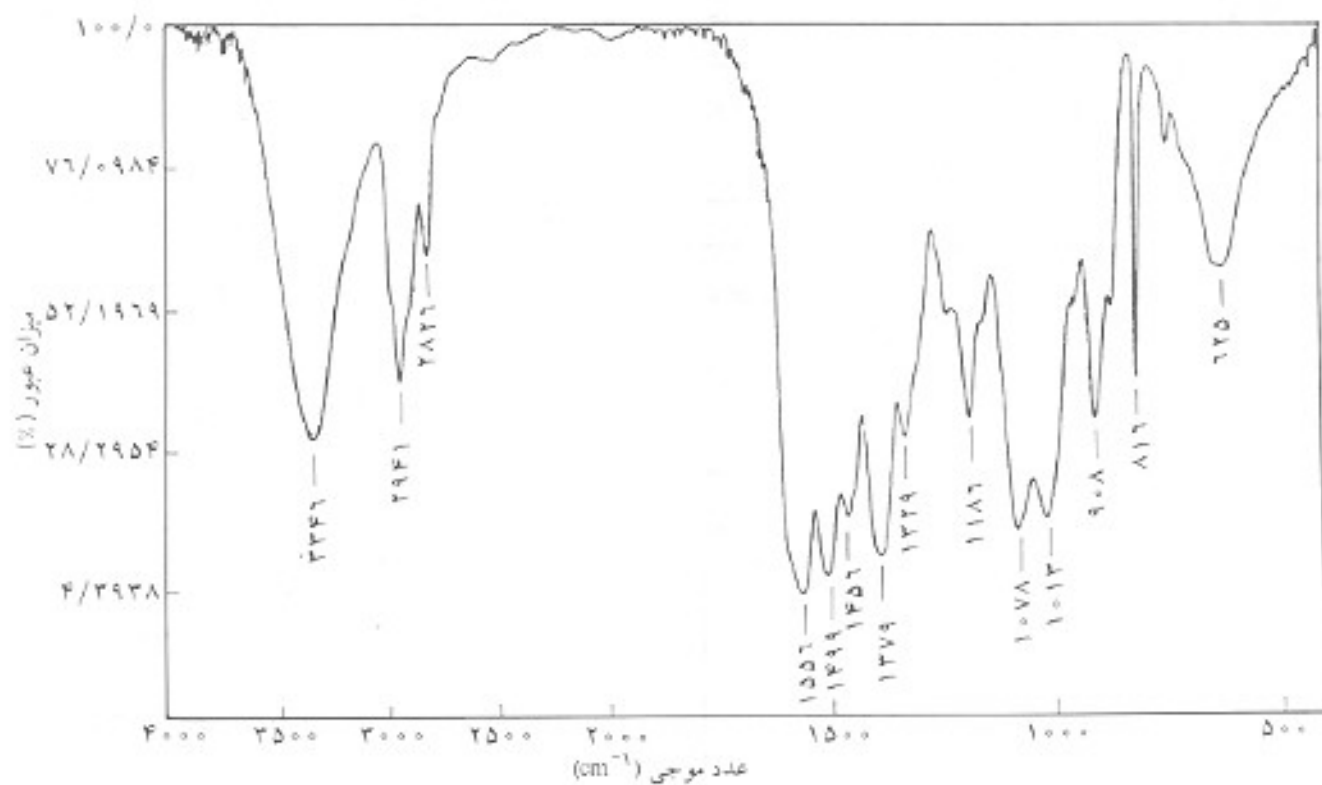
^{13}C NMR،

- کروماتوگرافی ژل تراوی (GPC).

از روش اول جهت شناسایی نوارهای اصلی مربوط به پیوند در رزین ستر شده استفاده شد. البته با توجه به تحقیقات انجام شده [۶] امکان بررسیهای دقیقتر عملی شد. روش دوم برای برآورد غلظت گروه‌های اصلی واکنش دهنده و محصولات بکار گرفته شد که مهم‌ترین کاربرد آن ارزیابی سببکی واکنش بود [۷،۸]. روش سوم نیز جهت تعیین جرم مولکولی نمونه ستر شده و مقایسه آن با نمونه تجاری مورد استفاده قرار گرفت. اشاره می‌شود که برای بررسیهای سببکی، نمونه‌هایی درحین انجام واکنش از محیط عمل برداشته شد و پس از خنثی‌سازی در حلال و خشک کردن در دمای محیط برای تجزیه بکار گرفته شد.



شکل ۱ - طیف زیرقرمز تبدیل فوریه نمونه تری متوکسی متیلول ملابین.



شکل ۲ - طیف زیرقرمز تبدیل فوریه نمونه سنتر شده تری متوکسی متیلول ملابین.

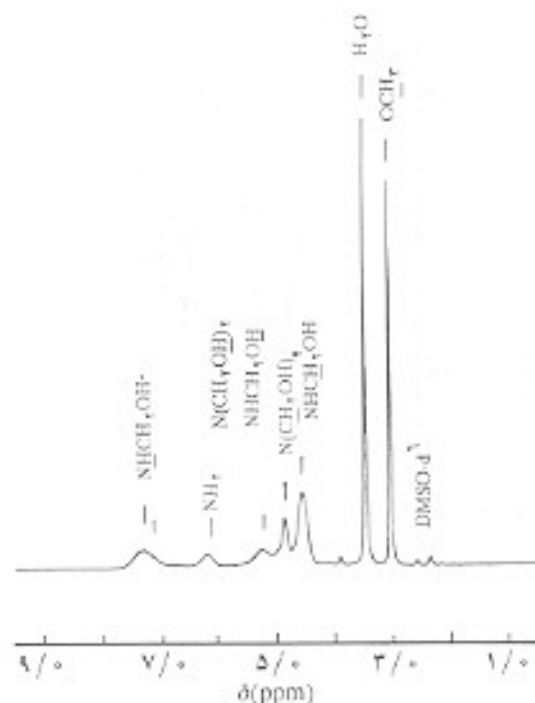
جدول ۲ - جابه‌جایی شیمیایی $^1\text{H NMR}$ و سطوح زیر منحنی برای نمونه تری متوکسی متیلول ملامین در زمانهای مختلف واکنش.

| OCH_3 | | HNCH_2OH | | زمان واکنش (min) |
|----------------|----------------------------|--------------------------|----------------------------|---------------------|
| سطح زیر منحنی | جابه‌جایی شیمیایی (ppm) | سطح زیر منحنی | جابه‌جایی شیمیایی (ppm) | |
| ۸/۴ | ۳/۱ - ۳/۳ | ۳۱۱/۶ | ۷ - ۷/۷ | ۰ |
| ۴۴/۲ | ۳/۱ - ۳/۲۹ | ۲۲۱/۶ | ۶/۹ - ۷/۷ | ۵ |
| ۱۲۰/۵ | ۳/۱ - ۳/۳ | ۱۸۵/۷ | ۷ - ۷/۷ | ۱۵ |
| ۸۱/۱۲ | ۳/۱ - ۳/۲۸ | ۱۱۶/۹ | ۷ - ۷/۷ | ۳۰ |
| ۱۵۰/۶۱ | ۳/۰۵ - ۳/۲۸ | ۱۵۰/۶۱ | ۶/۹۵ - ۷/۸ | ۱۰۰ |
| ۶۳/۲۵ | ۲/۹ - ۳/۹ | ۲۹/۹۳ | ۶/۸ - ۷/۶ | ۱۶۰ |

باتعداد کرنهای ۱۳ در هر گروه عاملی است.

طیف‌سنجی $^1\text{H NMR}$

در مرحله آلکیل‌دار شدن، هدف اصلی کاهش گروه HNCH_2OH و افزایش پیوندهای اتری OCH_3 است. جذبه‌های مشاهده شده در طیفهای $^1\text{H NMR}$ در نواحی ۷ - ۸ ppm و ۳ - ۳/۳ ppm شاخص پروتونهای گروههای HNCH_2OH و OCH_3 هستند [۷ - ۱۰]. وجود جذب در نواحی ۴ - ۵ ppm تأییدی بر وجود پروتونهای دیگر است که به دلیل یکی شدن پیکها بررسی روی آنها امکان پذیر نبوده است. جذب در نواحی ۲ - ۳ و ۲/۴ ppm مربوط به آب و حلال DMSO-d_6 است.



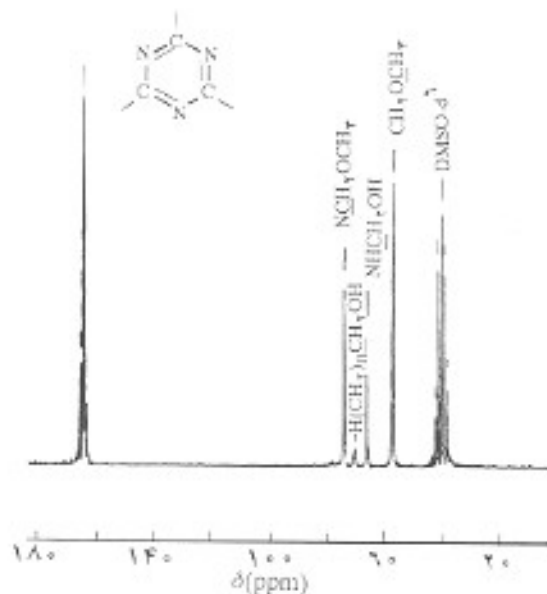
شکل ۳ - طیف $^1\text{H NMR}$ نمونه ستر شده تری متوکسی متیلول ملامین.

شکل ۳ طیف $^1\text{H NMR}$ برداشت شده از نمونه ستر شده است. برای بررسی سببیکتی دقیق ماده ستر شده از نمونه‌هایی که در حین واکنش گرفته شده بود استفاده شد.

جدول ۲ نشان دهنده جابه‌جایی شیمیایی گروههای OCH_3 و HNCH_2OH در زمانهای مختلف انجام واکنش است. همان‌طور که در این جدول ملاحظه می‌شود، جابه‌جایی شیمیایی در گروههای یادشده بسیار مشابه‌اند، ولی سطوح زیر منحنی تابع رابطه‌ای منطقی نیست. علت این امر یکسان نبودن غلظت نمونه ستر شده در حلال و همچنین نبودن یک مبناست. به همین دلیل با استفاده از یک مبنای جدید این مسئله رفع شد و مقادیر بر اساس درصد نسبی هر گروه در نمونه محاسبه شد. تغییر این شاخص از نمونه‌ای به نمونه دیگر، بیانگر روند پیشرفت واکنش است، بنابراین رابطه دقیقتری بر مبنای غلظت بدست آمد. ابتدا، مقدار گروهها بر مبنای یک پروتون محاسبه شد و سپس بین آنها درصد نسبی گرفته شد که نتایج آن در جدول ۳ ارائه شده است. همان‌طور که از این جدول پیداست، روند پیشرفت واکنش از بین رفتن گروه هیدروکسیل و تولید گروه اتری قابل ملاحظه است. برای بررسی بیشتر وضعیت واکنش، شب منحنی غلظت بر اساس

جدول ۳ - درصد نسبی پروتونها در گروههای هیدروکسی متیلول و اتری.

| OCH_3 (%) | HNCH_2OH (%) | زمان (min) |
|--------------------|------------------------------|------------|
| ۰/۸۹ | ۹۹/۱۲ | ۰ |
| ۶/۲۴ | ۹۳/۷۶ | ۵ |
| ۱۷/۷۸ | ۸۲/۲۲ | ۱۵ |
| ۱۸/۷۹ | ۸۱/۲۱ | ۳۰ |
| ۳۳/۹۹ | ۶۶/۰۱ | ۱۰۰ |
| ۴۱/۳۴ | ۵۸/۶۶ | ۱۶۰ |



شکل ۵ - طیف ^{13}C NMR نمونه سنتر شده تری متوکسی متیلول ملاین.

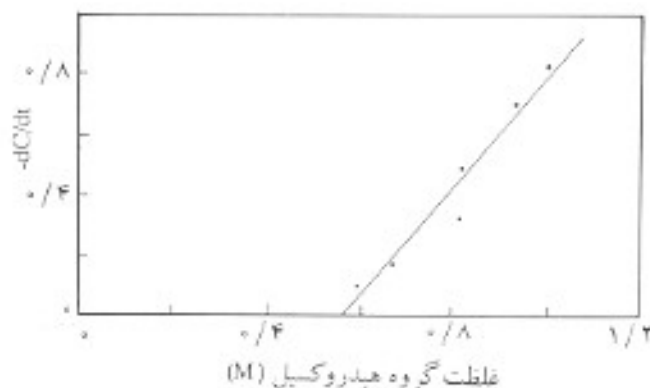
زمان واکنش رزین ملاین فرمالدهید تشکیل شده است (جدول ۴).

کروماتوگرافی ژل تراوایی

با این روش توزیع وزن مولکولی در ماده سنتر شده معین می شود. این آزمایش شرایط چنین بوده است:

نوع ستون ultrastayragel (10^5 , 10^4 , 10^3 , 10^2) و جنس آن استیرین با پیوندهای عرضی دی وینیل بنزن، پلی استیرین استاندارد، دما 35°C ، حلال THF، مدت زمان اقامت نمونه در دستگاه ۳۵ min و درجه بندی PS-CAL۱۳.

از آنجا که نمونه سنتر شده مولومر است، احتمال کم بودن وزن مولکولی قبل از برداشت طیف GPC پیش بینی می شد. به منظور مقایسه نمونه سنتر شده، طیف GPC از نمونه تجاری نیز تهیه شد. مقدار متوسط وزن مولکولی برای نمونه تجاری ۶۴۵ و برای نمونه سنتر شده ۵۶۵ بدست آمد. کم بودن وزن مولکولی نمونه سنتر شده ناشی از عدم اتزری شدن کامل این نمونه است، ولی چند توزیعی برای هر



شکل ۴ - سرعت واکنش گروه هیدروکسیل بر حسب غلظت (بر مبنای نتایج ^1H NMR).

تغییرات بیانگر سرعت واکنش در زمانهای مختلف برای گروههای هیدروکسی متیلول و اتزری است. برای دستیابی به درجه واکنش، نمودار سرعت واکنش بر اساس غلظت برای هر گروه رسم شد [۱۳]. تغییرات پادشده برای گروه هیدروکسیل به صورت خطی بود. نتیجه مشابهی نیز برای گروه اتزری بدست آمده است. بنابراین، نتایج تجربی نشان می دهد که واکنش به احتمال زیاد از درجه یک است. در بررسی سینتیک برای داشتن یک مدل ریاضی این فرض دوباره تأیید می شود.

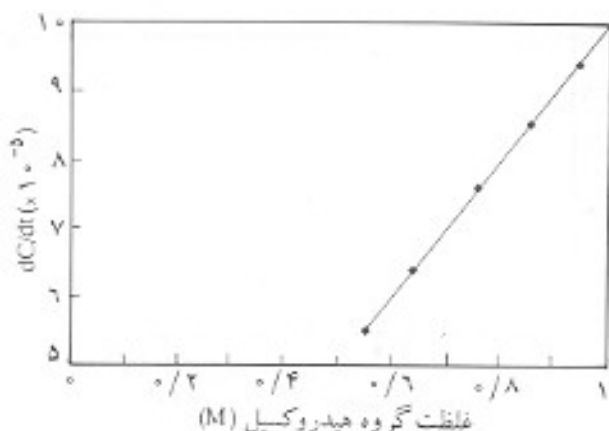
طیف سنجی ^{13}C NMR

از این روش جهت شناسایی دقیقتر محصول استفاده شده است. به علت وجود گروههای مختلف کربنی در ماده تولید شده، از این روش نوع گروههای اصلی حاصل از هر دو واکنش افزایشی و آلکیل دار شدن قابل تشخیص است. با توجه به مرجع ۸ مناطق جابه جایی شیمیایی برای انواع کربنها معین شد.

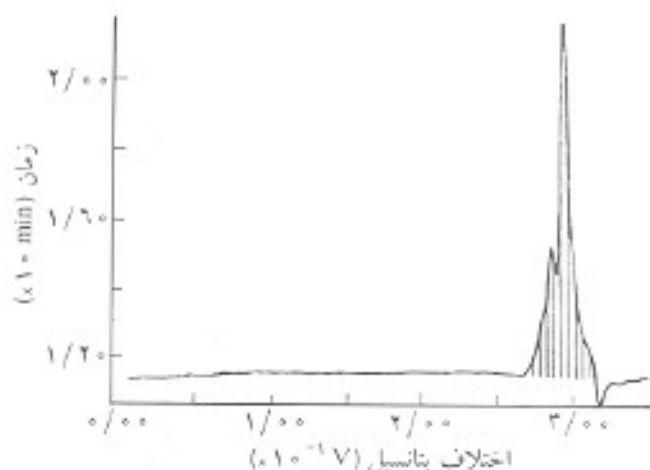
در شکل ۵ وجود گروه NHCH_2OH در مخلوط نهایی تأییدی بر عدم اتزری شدن کامل محصول است. همچنین، نبودن گروه اتزری در زمان صفر واکنش بیانگر عدم تشکیل پیوندهای اتزری در مرحله تولید رزین ملاین فرمالدهید است. در اثر واکنش تراکمی گروه $\text{HNCH}_2\text{OCH}_2\text{OH}$ ایجاد شده است که نتایج نشان می دهد این گروه در

جدول ۴ - جابه جایی شیمیایی در طیف سنجی ^{13}C NMR برای نمونه سنتر شده تری متوکسی متیلول ملاین.

| جابه جایی شیمیایی (ppm) | | | | زمان (min) |
|--------------------------------------|-----------------------------|---------------------------|--------------------------|------------|
| $\text{NHCH}_2\text{OCH}_2\text{OH}$ | $\text{NHCH}_2\text{OCH}_2$ | CH_2OCH_2 | NHCH_2OH | |
| ۶۸/۵۷۸ | - | - | ۶۴/۲۶۶ | ۰ |
| ۶۸/۷۰۱ | ۷۲/۵۲ | ۵۴/۷۸۴ | ۶۴/۲۹۴ | ۳۰ |
| ۶۸/۷۸۱ | ۷۲/۳۸۶ | ۵۴/۸۹۶ | ۶۴/۴۱۶ | ۱۶۰ |



۷- منحنی تغییرات سرعت واکنش هیدروکسی متیلول ملاین در برابر غلظت هیدروکسی متیلول ملاین.



شکل ۶- طیف GPC نمونه ستر شده هگزامتوکسی متیلول ملاین.

دو نمونه تقریباً مساوی و برابر ۱/۲۴۷ است. شکل ۶ طیف نمونه را نشان می‌دهد.

نمونه‌گیری در زمانهای مختلف انجام شد. اندازه‌گیری بر اساس سنجش غلظت یک سازنده موجود در واکنش است و به منظور بررسی سینتیک واکنش دما و حجم ثابت در نظر گرفته شد. سپس، با حل محاسبات عددی به روش رانگ-کونای درجه ۴، سرعت واکنش حساب شد. داده‌های ورودی عبارتند از معادله‌های ۴ تا ۶ و غلظتهای اولیه اجزاء، که از طریق محاسبه مقدار اولیه مواد مصرفی بدست آمد، و همچنین حدسهای فرضی برای شش ثابت سرعت. نتیجه محاسبه، شش ثابت سرعت واکنش بود (جدول ۵).

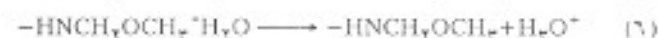
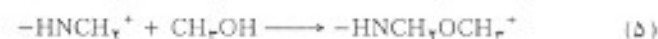
برای اطمینان یافتن از صحت ثابتهای سرعت، مقایسه‌ای بین منحنیهای غلظت بر اساس زمان برای گروههای هیدروکسی متیلول و اتری طی محاسبات عددی و نتایج تجربی انجام گرفت که پس از تأیید آن ثابتهای سرعت فوق پیشنهاد شد. همان گونه که ملاحظه می‌شود، ثابتهای سرعت رفت به مراتب بیشتر از ثابتهای سرعت برگشت است. مطالعات بیشتر در خصوص بدست آوردن معادله‌های سرعت نشان می‌دهد که پیش بینی درجه اول بودن واکنش آلکیل‌دار شدن ملاین فرمالدهید از داده‌های تجربی با نتایج محاسباتی مطابقت می‌کند. معادله سرعت پیشنهادی برای از بین رفتن گروههای هیدروکسی متیلول به صورت معادله ۷ حاصل شد:

$$\frac{-d(\text{HNCH}_2\text{OH})}{dt} = 9/9658 \times 10^{-3} [\text{HNCH}_2\text{OH}] - 4/548 \times 10^{-4} [-\text{HNCH}_2\text{OCH}_2] \quad (7)$$

مقایسه معادله‌های سرعت حاصل از نتایج تجربی و محاسباتی انحرافی معادل ۱۱/۸ درصد نشان می‌دهد. شکل ۸ نمودار سرعت واکنش از بین رفتن گروه هیدروکسی متیلول $[-\text{HNCH}_2\text{OH}]$ در برابر غلظت است.

شبیه سازی مکانیسم واکنش و بررسی معادله سرعت

طی مطالعات انجام شده روی واکنش آلکیل‌دار شدن ملاین فرمالدهید معادله‌های سینتیکی ۶-۴ پیشنهاد شده است [۱،۱۲]. کلیه این معادله‌ها تعادلی‌اند، بنابراین در محاسبه شش ثابت سرعت وجود دارد:



همان طور که مشاهده می‌شود وجود پروتون در سیستم به صورت یک کاتالیزور عمل می‌کند و عاملی برای پیشرفت واکنش است.

اشاره می‌شود که این پروتون می‌تواند از پروتونهای اسید اضافه شده به سیستم یا آب و الکل باشد. برای بدست آوردن ثابتهای معادله از نتایج آزمایش استفاده شد، چون روشهای محاسباتی برای بدست آوردن آنها در حال حاضر کافی نبود. دستگاه مورد استفاده در این طرح بصورت ناپیوسته کار می‌کرد و برای بررسی میزان پیشرفت واکنش،

جدول ۵- ثابتهای سرعت واکنش پیشنهادی.

| k_{-4} | k_4 | k_{-5} | k_5 | k_{-6} | k_6 |
|----------|-------|----------|--------|----------|-------|
| ۰/۰۰۲ | ۰/۱۷۸ | ۰/۰۰۵ | ۰/۰۶۸۸ | ۰/۰۰۰۵ | ۰/۲۳۶ |

نتیجه گیری

از جمع بندی کلی نتایج حاصل از تجزیه دستگاهی نمونه های ستر شده مشخص می شود که خصوصیات نمونه های ستر شده با آنچه گزارش شده است [۶] دارای تطابق نسبتاً زیادی است و با نمونه های تجاری قابل مقایسه است. اشاره می شود که به دلیل اثری شدن ناقص نمونه حاصل پایداری کمتری دارد، ولی از نظر کاربرد با نمونه تجاری مشابه است [۱۳]، بطوری که آزمایشهای صنعتی انجام شده نتایج مطلوبی را در پی داشته است. البته، ماده یاد شده هم اکنون بصورت وارداتی مصرف دارد و در ایران در حد صنعتی تولید نمی شود و مطالعات لازم جهت گسترش تولید آن در دست بررسی است. نتایج تجزیه دستگاهی FTIR و GPC نمونه های ستر شده با تجاری این تطابقها را نشان می دهد: وزن مولکولی نسبتاً نزدیک و برابر بودن چند توزیعی که بیانگر نزدیک شدن به هدف مطلوب است. نتایج حاصل از بررسیهای سینتیکی نشان می دهد که واکنش آلکیل دار شدن متبلول ملامین از درجه یک است. این نتیجه مطابق با نتایج حاصل از شبیه سازی کامپیوتری است. از طرف دیگر، مشخص می شود که ثابتهای سرعت واکنشهای رفت در مکانیسم پیشنهادی بیشتر از ثابتهای واکنشهای برگشت است. همچنین، تغییرات غلظت یونهای HNCH_2^+ و $\text{HNCH}_2\text{OHCH}_2^+$ در سیستم واکنش دهنده ها ناچیز است. آنچه نقش اصلی را در مکانیسم واکنش ایفا می کند، گروههای هیدروکسی متبلول و اثری است، زیرا غلظت آب و متانول بسیار زیاد بوده و تغییرات غلظت آنها نیز ناچیز است. از سوی دیگر، غلظت پروتون به دلیل تشکیل یک محیط بافر ثابت می ماند. با توجه به معادله ۷ می توان گفت که سرعت تبدیل NHCH_2OH تنها به غلظت گروه هیدروکسی متبلول و اثری بستگی دارد.

مراجع

- 1 Oldring P., Hayward G. and Poul S.; *Surface Coating Science and Technology*; John Wiley & Sons, 1986.
- 2 US. Pat. 2,889,374; 3,109,033 and 3,066,103.
- 3 *Surface Coating Raw Materials and the Usage*; 1, Chapman & Hall, 1991.
- 4 Kumar A.; *Polymer*, **28**, 155, 1987.
- 5 Samaraweera U., Gan S. and Jones F. N.; *J. Appl. Polym. Sci.*; **45**, 1903, 1992.
- 6 Hummel / Scholl; *Atlas of Polymer and Plastic Analysis*; Carl Hanser, VCH, 1988.
- 7 Ebdon J. R., Hund B. J. and Orourke W. T. S.; *Polym. J.*; **19**, 197, 1987.
- 8 Tomita B. and Ono H.; *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*; **17**, 3205, 1979.
- 9 Ebdon J. R., Hund B. J. and Orourke W.T.S.; *Polym J.*; **20**, 327, 1988.
- 10 Tomita B.; *J. Poly. Sci., Poly. Chem.*; **15**, 2347, 1977.
- 11 Nisibilele E. S. and Pizzi A.; *J. Appl. Polym. Sci.*; **55**, 153, 1995.
- 12 Andreis L., Koeng J. L., Gupta M. and Ramesh S.; *J. Polym. Sci.; Polym. Phys.*; **33**, 1449, 1995.

۱۳- سنتره شناسایی و مدل سازی سینتیک واکنش آلکیل آمون ملامین فرمالدهید؛ پایان نامه کارشناسی ارشد؛ مرزگان طباطبایی زواره، دانشگاه تهران، دانشکده فنی، اسفند ۱۳۷۵.