

The Effect of Reaction Parameters in Phenol Formaldehyde Resin Synthesis and the Evaluation of Product Properties

Fariba Soltanolkottabi*, Hamid Niroomand

Department of Chemical Engineering, Shahreza Branch, Islamic Azad University, P.O. Box 8648146411 Shahreza, Iran

Abstract

Research subject: In this research, the synthesis method of phenol-formaldehyde resin has been investigated, which can be used in the wood and chipboard industry. This resin is prepared in two forms, Novolac and Resole, which different products are formed by changing the reaction conditions. Resole is used as a liquid adhesive in the wood and chipboard industry.

Research approach: Various parameters are effective in the synthesis of the resin and the properties of the final product such as the molar ratio of formaldehyde to phenol, the pH of the reaction medium, the temperature and time of the reaction, and the amount of water released from the reaction. The synthesis of this material was carried out under reaction conditions with the molar ratio of formaldehyde to phenol from 1.84 to 2.50, the reaction medium pH from 4.0 to 10.85, the reaction temperature from 80 to 100 °C, the reaction time from 0.5 to 4 h, and the water output amount in the term of dehydration dimensionless number from 0.18 to 1.02.

Main results: The results showed that the maximum product stability time was obtained for 18 days at the molar ratio of 2, the alkaline medium at pH 9 to 10, the reaction temperature at 90 to 95 °C, and reaction time at 2 h. Moreover, viscosity, density, gelation time, and percentage of solids were obtained 180 cP, 1.224 g/cm³, 30 S, and 51.20%, respectively. Product properties were optimized by adding diethylene glycol and urea. The stability time increased to 105 days by adding 8% diethylene glycol and the free formaldehyde amount in the product decreased to 1.29% by adding 4% urea. According to the properties of the created product, the obtained reaction conditions can be used for the mass production of the resin.

key words

Synthesis of resole

Reaction conditions

Molar ratio of formaldehyde to phenol

Stability

Gelation time

*To whom correspondence should be addressed:

*F_kottab@iaush.ac.ir

پژوهش‌های کاربردی مهندسی شیمی - پلیمر

فصلنامه علمی - پژوهشی بین رشته‌ای
سال ششم، شماره ۴، نسخه ۱
زمستان ۱۴۰۱، صفحه ۲۳-۲۲

تأثیر پارامترهای واکنش در سنتز رزین فنل فرمالدئید و ارزیابی خواص محصول

فریبا سلطان‌الکتابی^{*}، حمید نیرومند

گروه فنی مهندسی، واحد شهرضا، دانشگاه آزاد اسلامی، شهرضا، ایران. صندوق پستی ۸۶۴۸۱۴۶۴۱۱

چکیده

موضوع تحقیق: در این پژوهش روش سنتز رزین فنول فرمالدهید که می‌تواند در صنعت چوب و نئوپان کاربرد داشته باشد مورد بررسی قرار گرفته است. این رزین به دو صورت نوولاک و رزول تهیه می‌شود که با تغییر شرایط واکنش، محصولات متفاوتی تشکیل می‌شوند. رزول به‌عنوان چسب مایع در صنعت چوب و نئوپان استفاده می‌شود.

روش تحقیق: عوامل مختلفی مانند نسبت مولی فرمالدهید به فنول، pH محیط واکنش، دما و زمان واکنش و مقدار خروج آب حاصل از واکنش در سنتز رزین رزول و خواص محصول نهایی مؤثر هستند. سنتز این ماده در شرایط واکنشی با نسبت مولی فرمالدهید به فنول از ۱/۸۴ تا ۲/۵۰ pH محیط واکنش از ۴/۰ تا ۱۰/۸۵، دمای واکنش از ۸۰ تا ۱۰۰ °C، زمان واکنش از ۰/۵ تا ۴ ساعت و مقدار آب حاصل خروجی بر حسب عدد بدون بعد دی‌هیدراتاسیون از ۰/۱۸ تا ۱/۰۲ انجام شد.

نتایج اصلی: نتایج نشان دادند که بیشترین زمان پایداری محصول به مدت ۱۸ روز با نسبت مولی ۲، محیط قلیایی در pH ۹ تا ۱۰، دمای ۹۰ تا ۹۵ °C و زمان واکنش ۲ ساعت به دست آمد. علاوه بر این گرانیروی، چگالی، زمان ژلینگی و درصد جامدات در محصول به ترتیب ۱/۸۰ cP، ۱/۲۲۴ g/cm^۳، ۳۰ و ۵۱/۲۰٪ حاصل شدند. با افزودن دی‌اتیلن‌گلیکول و اوره خواص محصول بهینه شد. با افزودن ۸٪ دی‌اتیلن‌گلیکول زمان پایداری به ۱۰۵ روز افزایش یافت و با افزودن ۴٪ اوره میزان فرمالدهید آزاد در محصول به ۱/۲۹٪ کاهش یافت. با توجه به خواص محصول تولیدشده می‌توان برای تولید انبوه رزین از شرایط واکنش به دست آمده استفاده کرد.

کلمات کلیدی

سنتز رزول

شرایط واکنش

نسبت مولی فرمالدهید به فنول

پایداری

زمان ژلینگی

*مسئول مکاتبات:

*F_kottab@iaush.ac.ir

۱ مقدمه

رزین فنولیک به دو صورت نوولاک و رزول است که با تغییر شرایط واکنش محصول متفاوتی تشکیل می‌شود [۱]. شرایط سنتز رزین نوولاک استفاده از کاتالیزور اسیدی و فنل اضافی نسبت به فرمالدهید است؛ در صورتی که شرایط سنتز رزول استفاده از کاتالیزور قلیایی و فرمالدهید اضافه است. با استفاده بیشتر از فرمالدهید، گروه‌های کافی از متیلول و بنزن دوگانه باقی می‌مانند که هنوز واکنش‌پذیر بوده و پلیمری شدن کامل می‌شود. به همین دلیل، رزین رزول محصولی تک‌مرحله‌ای است. سنتز آن شامل مراحل پلیمری شدن تا حد دلخواه، خروج آب اضافی و کاهش سرعت واکنش پلیمری شدن توسط سردسازی سریع است [۲]. رزول می‌تواند حتی در دمای اتاق با سرعت بسیار کمتر از هنگام واکنش، به پلیمری شدن خود ادامه دهد و به همین دلیل عمر مفید کمی دارد. این ماده یک رزین ترموست فنل فرمالدهید و به رنگ زرد متمایل به قهوه‌ای می‌باشد و تحت فرآیند پخت تا دمای 200°C مقاوم است. همچنین دارای خواص بسیار خوب الکتریکی و در برابر حلال‌های آلی و اسیدهای معدنی و اکسیدکننده‌های قوی پایدار و مقاوم است. در صنایع چوب رزین فنولیک مورد نیاز، رزول مایع است.

چوب و دستاوردهای گیاهی از جمله مصالحی است که از دوران پیشین به گونه‌ای طبیعی در اختیار دسترس بشر بوده است؛ ولی به دلیل پوسیده شدن آن آثار چندانانی از وسایل و ساختمان‌های اولیه چوبی و گیاهی به جای نمانده است. با انقلاب صنعتی بشر مواد دیگری جایگزین چوب شده‌اند. با پیشرفت علم و اختراع دستگاه‌ها و ماشین‌آلات، تولید نئوپان و پس از آن فیبر فشرده با چگالی متوسط در تولید مصنوعات چوبی جایگاه زیادی را در بازار به خود اختصاص داده‌اند. بازار مسکن و تولید کنونی از مواد مرکب چوب تأثیر زیادی بر مصرف رزین‌های فنولیک در سراسر جهان داشته است. ۱۵ منطقه در حال توسعه از جنوب و مرکز آمریکا، شرق اروپا و آسیا به استثنای ژاپن بزرگ‌ترین رشد را در مصرف چوب یا رزین فنولیک داشته‌اند [۳]. روکش‌های تزئینی آغشته به رزین فنولیک با فشار و حرارت پرس بر روی نئوپان و فیبر فشرده چگالی متوسط چسبانده می‌شوند، این روکش‌ها علاوه بر زیبایی به دوام و کاربرد آن در محیط‌های مختلف کمک می‌کنند [۴]. بنابراین با توجه به کاربرد زیاد آن، به‌دست آوردن فرمول‌بندی این رزین بسیار ضروری است.

هالوپاین و همکاران [۵] نسبت مولی فنل به فرمالدهید را $1/9$ تا $2/0$ گزارش کردند، همچنین هر چه نسبت مولی فنل به فرمالدهید بیشتر بود، تعداد گروه‌های متیلول بیشتر و در نتیجه پل‌های اتری و متیلنی بیشتر شد که نهایتاً جرم مولکولی پلیمر

بیشتر و رزین سخت‌تر تولید شد. پلجاسک و همکاران [۶] بر روی نسبت‌های مولی مختلف، کاتالیزورهای بازی و اسیدی، شرایط واکنش و مونومر آزاد باقی‌مانده برای ساخت رزول و نوولاک تحقیق کردند. نسبت مولی فرمالدهید به فنل بهینه برای سنتز رزول ۱ تا ۳ و همچنین محیط واکنش برای سنتز رزول را قلیایی و برای ساخت نوولاک را اسیدی به‌دست آوردند. در ثبت اختراع کالینز و همکاران [۷] نسبت مولی فنل به فرمالدهید ۱ تا $2/2$ گزارش شد. در روش سنتز آن‌ها، ابتدا فنل ذوب و دمای آن به 50°C تا 70°C رسید و سپس فرمالدهید در این دما به آن اضافه شد. در این تحقیق درصد جامدات رزین فنل فرمالدهید ۴۴ تا ۴۶ درصد و گرانیروی محصول نهایی ۲۲۰ تا ۲۵۰ سانتی‌پواز بود. در ثبت اختراع جیلرن و همکاران [۸] با نسبت مولی $1/9$ تا $5/0$ ، رزین شفاف و بی‌رنگ سنتز شد که برای استفاده در روکش مناسب بود. درصد جامدات رزین ۵۰ تا ۷۵ درصد و گرانیروی نهایی ۴۰۰ تا ۵۰۰ سانتی‌پواز حاصل شد. کریسجاسون و همکاران [۹] با تغییر نسبت مولی سدیم‌هیدروکسید (کاتالیزور بازی) به فنل و نسبت مولی سدیم‌هیدروکسید به فرمالدهید رزول‌هایی با دامنه مشخصاتی متفاوتی سنتز کردند و در نسبت مولی فرمالدهید به فنل برابر، مقدار کاتالیزور بیشتر باعث افزایش مدت زمان ژلینگی رزین در دمای $^{\circ}\text{C}$ ۱۰۰ شد و همچنین مقدار فنل آزاد واکنش نداده کمتر و مقدار فرمالدهید آزاد واکنش نداده بیشتر به دست آمد. کایناک و همکاران [۱۰] با استفاده از اتیلن‌گلیکول تغییر در ساختار پخت رزول مشاهده کردند این ساختار شامل تشکیل پیوندهای متیلنی بیشتر در رزول بود. ژائو و همکاران [۱۱] سنتز لیگنین فنل فرمالدهید را بررسی کردند و نسبت وزنی بهینه لیگنین به فنل $0/67$ و نسبت وزنی لیگنین به فرمالدهید $0/1$ و نسبت سود مصرفی به فنل $0/08$ گزارش کردند. گانشرم و همکاران [۱۲] با در نظر گرفتن نسبت مولی فنل به فرمالدهید $0/76$ و استفاده از دمای واکنش 100°C و همچنین تغلیظ محلول تا گرانیروی ۲۰۰۰ سانتی‌پواز رزین رزول فنل فرمالدهید مناسب برای صنایع سایشی سنتز کردند.

مطالعات انجام شده نشان می‌دهند که با تغییر نسبت مولی فرمالدهید به فنل، pH محیط واکنش، دما و زمان واکنش و مقدار خروج آب حاصل از واکنش خواص رزول مانند گرانیروی، زمان ژلینگی، زمان پایداری و چگالی آن تغییر می‌کند. در این تحقیق سعی شده با تغییر پارامترهای فرایندی سنتز، محصولی با گرانیروی، زمان ژلینگی، زمان پایداری و چگالی مناسب حاصل شود که بتوان از دستاوردهای آن در تولید انبوه این ماده استفاده کرد.

۲ تجربی

۲-۱ مواد

مواد مورد نیاز برای تهیه رزول فنل فرمالدهید عبارتند از: فنل با خلوص ۹۹٪ از شرکت کومو کره جنوبی، فرمالین ۳۷٪ از صنایع شیمیایی فارس، سدیم هیدروکسید ۴۲٪ از پتروشیمی شیراز، دی اتیلن گلیکول با خلوص ۹۹٪ از پتروشیمی اراک و اوره ۱۰۰٪ از پتروشیمی شیراز

۲-۲ دستگاه‌ها

وسایل مورد استفاده عبارتند از: دستگاه گرمکن الکتریکی همزن دار از هایدولف آلمان، بالن سه دهانه، کندانسور اتمسفریک، کندانسور خلا، پمپ خلا، pH سنج، گرانشی سنج از بروکفیلد، هیدرومتر برای اندازه گیری چگالی

۲-۳ روش‌ها

۲-۳-۱ مرحله سنتز

برای هر سنتز ابتدا فنل مطابق با محاسبات و نسبت‌های مولی فرمالدهید به فنل مورد نظر، در بالن سه دهانه (شامل: دهانه کندانسور، دهانه افزودن سدیم هیدروکسید و فرمالین، دهانه دماسنج) ریخته شد و سپس به آن حرارت داده تا در دمای ۵۰ تا ۷۰ °C ذوب شود. در مرحله بعدی با افزودن سدیم هیدروکسید، pH فنل مذاب روی عدد دلخواه تنظیم و عدد آن توسط دستگاه pH سنج اندازه گیری شد. برای یکنواخت شدن محیط، از همزن مغناطیسی با دور rpm ۵۰ استفاده شد. پس از آن محلول فرمالین به آرامی در مدت ۳۰ دقیقه به فنل مذاب اضافه شد. سپس به محلول حرارت داده شد تا محلول به دمای واکنش برسد. در مدت زمان واکنش در نظر گرفته شده، دمای واکنش ثابت بود تا پلیمری شدن اتفاق بیفتد. در این مدت از همزن مغناطیسی با دور rpm ۵۰ تا ۱۰۰ استفاده شد. با توجه به تولید آب در زمان تشکیل رزول برای افزایش بازده واکنش محصول رزول، آب حاصل از واکنش توسط پمپ خلا و کندانسور خلا خارج شد. بعد از اتمام زمان واکنش، محصول تا دمای محیط سرد و برای مشخصه یابی آماده شد.

۲-۳-۲ مشخصه یابی محصول

برای تعیین pH، گرانشی و چگالی، ماده سنتز شده به دمای ۲۵°C رسید و سپس موارد ذکر شده اندازه گیری شدند. برای اندازه گیری از CAP ۲۰۰۰ + طبق استاندارد ASTM D1084-97، روش های آزمون استاندارد گرانشی چسبها، روش آزمایش B با اسپیندل شماره ۲ و ۳ با دور متغیر ۴ تا ۵۰ استفاده شد [۱۳] و برای تعیین چگالی مقدار ۲۰۰ میلی لیتر رزین در استوانه مدرج ۲۵۰ mL ریخته شد و از هیدرومتر مناسب در محدوده چگالی رزین استفاده شد.

برای اندازه گیری درصد جامدات ابتدا مقدار مشخصی

از محصول در فویل آلومینیومی ریخته و وزن شد. سپس در آون در دمای ۱۱۰°C به مدت یک ساعت قرار داده شد. پس از آن نمونه در دسیکاتور قرار گرفت تا کاملاً خشک شود و نمونه دوباره وزن شد. طبق رابطه ۱ درصد جامدات محاسبه شد [۱۳].

$$(1) \quad 100 * \frac{\text{وزن نمونه نهایی} - \text{وزن نمونه اولیه}}{\text{وزن نمونه اولیه}} = \text{درصد جامدات}$$

برای اندازه گیری زمان ژلینگ، ۱۰ گرم از محصول در دمای ۲۵ °C در لوله آزمایش ریخته شد و ۱ گرم از محلول ۲۰٪ آمونیوم کلرید به عنوان سخت کننده به آن اضافه شد و به وسیله ی مخلوط کن به خوبی مخلوط شد. سپس لوله آزمایش درون بشر حاوی آب جوش قرار گرفت و در همان لحظه زمان سنج روشن شد و بعد از ژلینگ کامل مخلوط، زمان سنج قطع و عدد آن به عنوان زمان ژلینگ محصول ثبت شد [۵]. ژلینگ کامل مخلوط از طریق مشاهده عدم سیالیت محصول تعیین شد.

برای اندازه گیری پایداری محصول، ۲۵۰ میلی لیتر آن در یک ارلن ریخته و در آون با دمای ۲۵ °C قرار گرفت تا اثرات تغییرات دمای محیط حذف شود. آلونیو و همکاران [۱۴] تغییرات حجم محصول را معیار پایداری در نظر گرفتند و نقطه ای که ژل حدود ۲۰ درصد از حجم اولیه خود منقبض شد را ملاک قرار دادند. در این تحقیق از معیار آلونیو و همکاران استفاده شد و به صورت روزانه محصول بررسی و تغییرات مشاهده و ثبت شد.

برای تعیین اختلاط پذیری رزول (نقطه ابری)، ۱۰ گرم رزین در یک ارلن ۱۰۰ میلی لیتری ریخته شد. متانول با دمای ۲۵ °C با هم زدن مداوم با دور ۱۵۰ تا ۲۰۰ rpm به رزین اضافه شد تا کاملاً به کلویید سفید تبدیل شود. مقدار متانول مورد نیاز برای تبدیل محلول رزین به دو فاز تعیین شد. نسبت وزن متانول به وزن رزین به عنوان مقدار اختلاط پذیری رزین گزارش شد [۵]. متانول به عنوان تثبیت کننده در محلول فرمالدئید شناخته شده است [۱۵].

برای تعیین فرمالدئید آزاد رزین با روش هیدروکسی آمین هیدروکلرید تعیین شده است [۱۶]. صنایع به طور گسترده از این روش استفاده می کنند. مشتریان در حال حاضر رزولی با کمتر از ۰/۱٪ فرمالدئید آزاد را درخواست می کنند. این روش در حال حاضر به دلیل سهولت و راحتی برای تعیین فرمالدئید آزاد مورد استفاده قرار می گیرد. برای این منظور، ۳ گرم از نمونه رزین به طور کامل در ۵۰ میلی لیتر متانول در یک بشر ۱۵۰ میلی لیتری حل شد. pH محلول رزین با استفاده از ۰/۱ N هیدروکلرید و محلول ۰/۱ N سدیم هیدروکسید بر روی ۴ تنظیم شد. ۲۵ میلی لیتر

تأثیرگذار هستند و از جمله می‌توان نسبت مولی فرمالدهید به فنل، pH محیط واکنش، دما و زمان واکنش و مقدار خروج آب حاصل از واکنش را در نظر گرفت. علاوه بر این، از مواد افزودنی برای دستیابی به مشخصه‌های محصول استفاده می‌شود که از دی‌اتیلن‌گلیکول و اوره در این تحقیق استفاده شده است. برای بررسی نسبت مولی فرمالدهید به فنل، پنج سنتز با نسبت‌های مولی ۱/۸۴، ۱/۸۸، ۲/۰۰، ۲/۲۵ و ۲/۵۰ انجام شد. در تمام این آزمایش‌ها دمای واکنش ۱۰۰ °C و زمان واکنش ۱/۵ ساعت بودند. مشخصه‌های این پنج سنتز در جدول ۱ گزارش شده‌اند.

سدیم‌هیدروکسید (۱۰٪) به محلول رزین اضافه شد و به مدت ۵ دقیقه به هم زده شد تا واکنش کامل شد. سپس ۲۵ میلی‌لیتر از همان محلول سدیم‌هیدروکسید آمونیوم کلرید اضافه شد. این مخلوط واکنش اسیدی با استفاده از تیترا تور پتانسیومتری کالیبره شده توسط محلول استاندارد سدیم‌هیدروکسید ۰/۱ N تیترا شد. تیتراسیون محلول شاهد نیز بدون استفاده از نمونه رزین انجام شد و سپس فرمالدئید آزاد

جدول ۱ مشخصات رزول با تغییر نسبت مولی فرمالدهید به فنل در ۱۰۰ °C برای ۱/۵ ساعت
Table 1. The resolve characteristics by changing the molar ratio of formaldehyde to phenol at 100 °C for 1.5 h

Molar ratio of formaldehyde to phenol	1.84	1.88	2.00	2.25	2.50
Reaction pH	8.80	8.80	8.75	8.85	8.90
Viscosity (cP)	350	380	340	290	265
Density (g/cm ³)	1.190	1.185	1.182	1.178	1.175
Gelation time (S)	30	29	27	26	24
Stability (day)	2	3	6	5	4
Solid percentage (%)	46.15	45.17	44.20	44.10	42.25

و ۲/۵۰ انجام شد. در تمام این آزمایش‌ها دمای واکنش ۱۰۰ °C و زمان واکنش ۱/۵ ساعت بودند. مشخصه‌های این پنج سنتز در جدول ۱ گزارش شده‌اند.

با توجه به اینکه افزایش پایداری محصول مد نظر است نمونه‌ای با بیشترین پایداری در نظر گرفته می‌شود. محصول با نسبت مولی فرمالدهید به فنل ۲ ، پایداری ۶ روز را دارد که نسبت به بقیه بهترین است. همان‌گونه که در جدول ۱ مشخص شده در نسبت مولی ۱/۸۴ پایداری ۲ روز شده که در ساختار رزین تغییراتی ممکن است تا قبل از پخت اتفاق افتد که به دلیل ماندگی رزین ایجاد می‌شود و در محیط قلیایی از خود تراکمی مشتقات ارتو- HM (هیدروکسی متیل- hydroxymethyl)، گروه اترهای ۰،۵ -دی‌متیلن تشکیل می‌شود و به دنبال آن انتشار فرمالدهید از این اترها اتفاق افتد که این موضوع در زمان نگهداری رزین اهمیت دارد [۱۷]. همچنین نسبت‌های مولی ۲/۲۵ و ۲/۵

با فرمول ۲ محاسبه شد:

$$\% \text{ فرمالدئید آزاد} = \frac{A \times 3.003 \times F}{S} \quad (2)$$

در این فرمول، A حجم NaOH (نمونه شاهد) مورد استفاده برای تیتراسیون، F نرمالیت NaOH استفاده شده و S وزن نمونه است.

۳ نتایج و بحث

۳-۱ عوامل موثر بر سنتز رزول فنل فرمالدهید

از جمله تولیدکنندگان بزرگ رزین‌های فنولیک شرکت‌های خارجی مانند Fenolit، Themochemical company و MRI company هستند که در این تحقیق سعی شده محصول به شرایط و مشخصه‌های آن‌ها برسد. عوامل متعددی بر خواص محصول نهایی

جدول ۲ مشخصات رزول با تغییر pH واکنش با نسبت مولی فرمالدهید به فنل = ۲ در ۱۰۰ °C برای ۱/۵ ساعت
Table 2. The resolve characteristics by changing the reaction pH with the molar ratio of formaldehyde to phenol=2 at 100 °C for 1.5 h

Reaction pH	7.75	8.80	9.65	10.85
Viscosity (c _p)	400	380	360	320
Density(g/cm ³)	1.225	1.224	1.225	1.226
Gelation time (S)	27	27	26	27
Stability (day)	4	8	8	6
Solid percentage (%)	50.50	50.35	49.70	51.10

غلظت پل‌های متیلنی با کاهش دما کاهش یافت و زنجیره‌های پلیمری تشکیل نشد [۶]. عدم تشکیل پل‌های متیلن و وجود پل‌های دی‌متیلن‌اتر سبب ایجاد رسوب می‌شود.

برای به دست آوردن فرمول‌بندی مناسب تولید رزول فنل فرمالدهید، زمان واکنش بررسی شد. در این قسمت از تحقیق در زمان‌های ۰/۵، ۱، ۱/۵، ۲/۰، ۲/۵، ۳ و ۴ ساعت سنتزهایی انجام شد. نتایج در جدول ۴ آورده شده‌اند.

جدول ۳ مشخصات رزول با تغییر دمای واکنش با نسبت مولی فرمالدهید به فنل = ۲ در ۱۰۰ °C برای ۱/۵ ساعت
Table 3. The resole characteristics by changing the reaction temperature with the molar ratio of formaldehyde to phenol=2 at 100 °C for 1.5 h

Reaction temperature (°C)	80	85	90	95	100
Reaction pH	8.75	8.80	8.75	8.85	8.90
Viscosity (c _p)	350	340	320	315	300
Density(g/cm ³)	1.223	1.222	1.223	1.224	1.226
Gelation time (S)	30	29	29	30	28
Stability (day)	1	2	8	8	2
Solid percentage (%)	50.70	50.65	50.90	51.20	50.85

با افزایش زمان واکنش گرانیروی افزایش می‌یابد و از ۲/۵ ساعت به ۳ ساعت گرانیروی افزایش زیادی نشان می‌دهد که این امر را می‌توان با پیشرفت بسیار زیاد واکنش و بالا رفتن جرم مولکولی پلیمر توجیه کرد [۱۸]. همچنین در زمان واکنش ۴ ساعت، گرانیروی محصول به دست آمده به بی‌نهایت میل کرده و محصول ژل شده و فاقد پایداری است. همان گونه که مشاهده می‌شود با افزایش زمان واکنش تا مدت زمان ۲ ساعت پایداری تا ۱۸ روز افزایش داشته است؛ اما پس از آن در زمان‌های ۲/۵ و ۳ ساعت پایداری تقریباً ثابت مانده است. افزایش زمان واکنش تا ۲ ساعت موجب انجام بهتر واکنش و پایداری بهتر محصول شده اما پس از آن با افزایش زمان واکنش فقط موجب افزایش گرانیروی رزین شده و در پایداری رزین تأثیر مثبتی نداشته است [۵]. اختلاط‌پذیری رزین‌های سنتز شده با متانول نیز بررسی شد. در شکل ۱ اختلاط‌پذیری

به تدریج پایداری رزول کاهش پیدا کرده که ممکن است به دلیل تخریب محصول در دمای واکنش باشد. با توجه به اینکه محصول با نسبت مولی فرمالدهید به فنل ۲، پایداری ۶ روز را داشت، از این نسبت برای بررسی pH محیط واکنش استفاده شد که در pH های ۴، ۶، ۷/۷۵، ۸/۸۰، ۹/۶۵ و ۱۰/۸۵ انجام شد. پایداری سنتزها در pH های ۴ و ۶، به دلیل اسیدیته پایین صفر روز شدند که این نمونه‌ها پایداری لازم برای گرفتن مشخصات کمی را نداشتند. بنابراین برای pH های بالاتر

مشخصه‌های کمی بررسی شدند. در جدول ۲ این نتایج مشاهده می‌شوند.

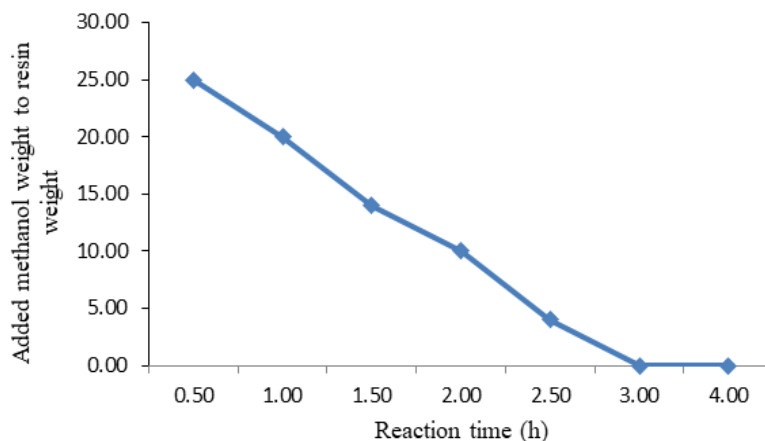
نتایج در جدول نشان می‌دهند که باید محیط واکنش قلیایی باشد تا محصول پایداری تشکیل شود. در pH های ۸/۸۰ و ۹/۶۵ پایداری تا ۸ روز افزایش یافته است و در pH ۱۰/۸۵ پایداری کاهش یافته است که به دلیل عدم تشکیل شبکه‌های پلیمری مناسب در pH بالا است [۱۲]. همچنین با کاهش pH واکنش، گرانیروی افزایش یافته که به دلیل افزایش سرعت واکنش پلیمری شدن در pH پایین است [۷].

برای بررسی دمای واکنش، پنج سنتز در دماهای ۸۰، ۸۵، ۹۰ و ۹۵ درجه سانتی‌گراد انجام شد. نتایج آن در جدول ۳ نشان داده شده است.

در دمای ۸۰ و ۸۵ درجه سانتی‌گراد بیشینه پایداری ۲ روز شده است. از طرفی رسوب در ظرف واکنش مشاهده شد که به دلیل پایین بودن دما بود زیرا

جدول ۴ مشخصات رزول با تغییر زمان واکنش با نسبت مولی فرمالدهید به فنل = ۲ در ۹۵ °C
Table 4. The resole characteristics by changing the reaction time with the molar ratio of formaldehyde to phenol=2 at 95 °C

Reaction time (h)	0.5	1	1.5	2.0	2.5	3
Reaction pH	8.75	8.80	8.75	8.85	8.90	8.80
Viscosity (c _p)	70	100	120	180	400	2000
Density(g/cm ³)	1.223	1.222	1.223	1.224	1.226	1.225
Gelation time (S)	30	29	29	30	28	29
Stability (day)	2	8	12	18	17	18
Solid percentage (%)	50.70	50.65	50.90	51.20	50.85	50.65



شکل ۱ وزن متانول اضافه شده به وزن رزین بر حسب زمان واکنش
Figure 1. The added methanol weight to the resin weight versus the reaction time

رزین‌های سنتز شده با متانول بر حسب زمان واکنش مشاهده می‌شود. رزین‌های سنتز شده با متانول بر حسب زمان واکنش مشاهده می‌شود. نتایج در جدول ۵ بیان شده‌اند.

همان‌گونه که مشاهده می‌شود با افزایش عدد vod، درصد جامدات و گرانیروی محصول افزایش یافته‌اند. علت افزایش گرانیروی را می‌توان به اتصال آب به گروه‌های متیلول مولکول‌های رزول نسبت داد و سخت شدن رزین را ناشی از تبدیل این گروه‌ها به پیوندهای متیلن در نظر گرفت [۱۹].

معمولاً در صنعت رزین‌ها، از برخی مواد افزودنی جهت قرار دادن مشخصات محصولات در دامنه دلخواه استفاده می‌شود که اکثراً این افزودنی‌ها برای افزایش

با افزایش زمان واکنش، اختلاط‌پذیری رزین کاهش یافته است و در زمان واکنش ۳ ساعت، اختلاط‌پذیری به صفر رسیده و پس از آن هم رزین شروع به ژلینگ می‌کند. رشد بیش از حد شبکه پلیمری دلیل این رفتار است [۵].

درصد جامدات محصول باید حداقل ۵۵ درصد باشد بدین منظور با خارج کردن آب حاصل از واکنش یا به عبارتی آبگیری و تغلیظ آن می‌توان به این هدف رسید. در این قسمت پارامتر بدون بعد حجم دی‌هیدراتاسیون

جدول ۵ مشخصات رزول با تغییر عدد vod با نسبت مولی فرمالدهید به فنل = ۲ در ۹۵ °C برای ۳ ساعت
Table 5. The resol characteristics by changing the vod number with the molar ratio of formaldehyde to phenol=2 at 95 °C for 3 h

Vod number	0.18	0.36	0.69	0.86	1.20
Reaction pH	8.70	8.60	8.65	8.85	8.95
Viscosity (c _p)	200	220	400	780	1600
Density(g/cm ³)	1.243	1.244	1.243	1.244	1.246
Gelation time (S)	35	34	33	34	32
Stability (day)	17	18	18	18	17
Solid percentage (%)	52.50	53.40	58.60	61.60	64.23

پایداری محصولات به کار برده می‌شوند. تاکنون بیشینه پایداری در این محصول ۱۸ روز به دست آمده و برای افزایش پایداری در این تحقیق، افزودنی دی‌اتیلن‌گلیکول استفاده شده است [۲۰]. دی‌اتیلن‌گلیکول از جمله مواد شیمیایی است که در پایدار کردن رزین‌های فرمالینی می‌توان استفاده کرد [۷]. هنگامی که یک مول فرمالدهید با یک مول فنل واکنش دهد، متیلول‌فنل تشکیل می‌شود و با افزودن الکل مانند متانول یا اتانول، متیلول آن به متیله یا اتیله تبدیل می‌شود.

(vod=volume of dehydration) تعریف می‌شود و هدف از این عدد، محاسبه درصد آب گرفته شده به مقدار فرمالین اولیه است و طبق رابطه ۳ محاسبه می‌شود [۱۹].

$$vod = \frac{\text{مقدار آبگیری بر حسب کیلوگرم}}{\text{۳۷درصد فرمالین * مقدار فرمالین بر حسب کیلوگرم}} \quad (3)$$

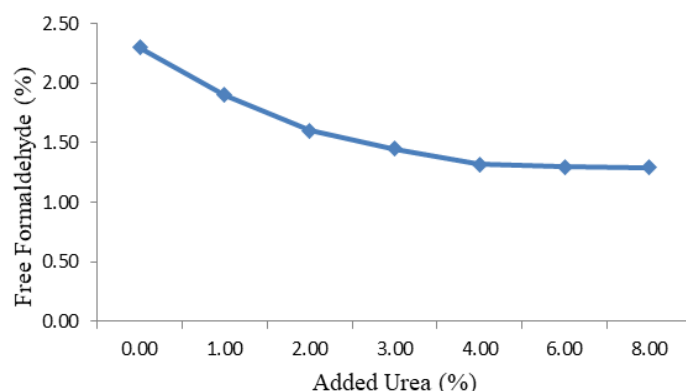
پنج سنتز با اعداد vod متفاوت به ترتیب ۰/۳۶، ۰/۱۸، ۰/۳۶، ۰/۱۸، ۰/۳۶

جدول ۶ مشخصات رزول با افزودن دی اتیلن گلیکول با نسبت مولی فرمالدهید به فنل = ۲ در ۹۵ °C برای ۳ ساعت
Table 6. The resol characteristics with diethylene glycol addition with the molar ratio of formaldehyde to phenol=2 at 95 °C for 3 h

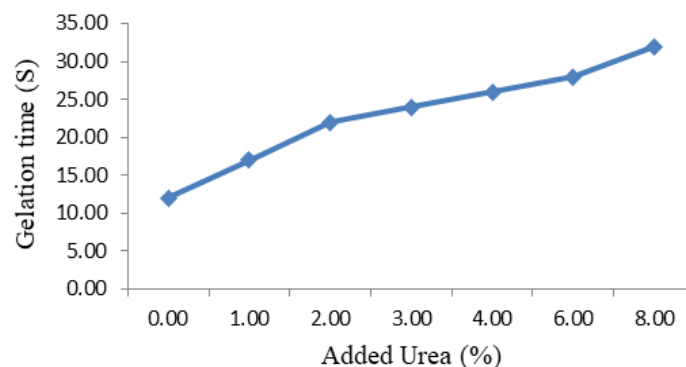
Diethylene glycol addition (%)	2	4	6	8	10	12
Reaction pH	9.10	9.15	9.05	9.10	9.10	9.15
Viscosity (cP)	1200	1220	1210	1250	1225	1230
Density(g/cm ³)	1.242	1.242	1.243	1.244	1.242	1.241
Gelation time (S)	36	37	40	41	44	43
Stability (day)	20	38	57	105	105	106
Solid percentage (%)	56.65	56.20	56.35	57.10	56.85	55.90

نتایج این بررسی نشان داده شده است. از نتایج مشاهده می شود که با افزودن دی اتیلن گلیکول تا ۸٪ پایداری تا ۱۰۵ روز افزایش یافته و پس از آن با اضافه کردن بیشتر این ماده تغییر کمی ایجاد شده است. بنابراین پس از این مقدار پایداری تغییری نکرده است، همچنین افزودن بیش از ۸٪ این ماده بر زمان ژلینگ محصول تأثیر منفی گذاشته است که در کارخانه های تولیدکننده فیبر فشرده با چگالی متوسط سبب مشکلاتی مانند کاهش سرعت خط تولید و در نتیجه ظرفیت تولید کاهش می یابد.

اگر الکل استفاده شده جرم مولکولی بالاتری داشته باشد، باعث مسدود شدن زنجیره های پلیمری شده و از پیشرفت زنجیره های پلیمری جلوگیری می کند. در این تحقیق از دی اتیلن گلیکول با جرم مولکولی ۱۰۶ گرم بر مول استفاده شده که برای الکل کردن زنجیره ها مناسب است [۲،۷]. برای بررسی میزان افزودن دی اتیلن گلیکول بر مشخصه های محصول، شش سنتز با درصدهای ۲٪، ۴٪، ۶٪، ۸٪، ۱۰٪ و ۱۲٪ انجام شد. دی اتیلن گلیکول در ابتدای واکنش پس از تنظیم pH اولیه محلول واکنش اضافه شد. در جدول ۶



شکل ۲ فرمالدهید آزاد (٪) بر حسب اوره اضافه شده (٪)
Figure 2. The free formaldehyde (%) versus the added urea (%)



شکل ۳ زمان ژلینگ (S) بر حسب اوره اضافه شده (٪)
Figure 3. Gelation time (S) versus the added urea (%)

۴ نتیجه گیری

در فرایند آغشته سازی چوب از رزین رزول فنل فرمالدهید استفاده می شود. سنتز این رزین باید تحت شرایط آزمایشگاهی خاصی انجام شود تا خواص مطلوب در کاربرد صنعتی را داشته باشد. عواملی که بر سنتز تأثیرگذار هستند عبارتند از: نسبت مولی فرمالدهید به فنل، pH محیط واکنش، دما و زمان واکنش، مقدار خروج آب حاصل از واکنش و مواد افزودنی. در این تحقیق، عوامل فوق با در نظر گرفتن خواص محصول نهایی بهینه شد و دو ماده افزودنی دی اتیلن گلیکول و اوره استفاده شد. خواص محصول نهایی رزین رزول شامل گرانیروی، چگالی، زمان ژلینگ، زمان پایداری، درصد جامدات و درصد فرمالدهید آزاد به ترتیب 1250 ، $1/244$ g/cm³، 44 S، 105 روز، $57/10$ % و $1/29$ % به دست آمد که با مقادیر هدف که به ترتیب در گستره مقادیر $200-4000$ cP، $1/30-1/10$ g/cm³، $13-46$ S، $5-100$ روز، $70-55$ %، $2/00-0/01$ % مقایسه شد و بهترین شرایط سنتز با افزودن 8 % دی اتیلن گلیکول و 4 % اوره در شرایط نسبت مولی فرمالدهید به فنل برابر با 2 ، pH برابر $9/10$ ، دمای واکنش 95 °C و زمان 3 h به دست آمد.

یکی دیگر از مواد افزودنی در این تحقیق اوره است، اوره به منظور کاهش بوی متعاعد شونده هنگام پرس این مواد بر روی فیبرهای فشرده استفاده می شود. فرمالدهید که بوی تند و زننده ای دارد، وقتی که به صورت آزاد در رزین موجود باشد و تحت دمای بالا قرار گیرد به صورت گاز در محیط پخش شده و سبب ایجاد مشکلات تنفسی برای اپراتورها و کارگران می شود. به همین منظور درصد فرمالدهید آزاد در محصول نهایی تا حد امکان کاهش می یابد و می توان با افزودن اوره مقدار فرمالدهید آزاد در رزین را کنترل کرد. در این تحقیق، اوره در آخر سنتز هر محصول اضافه شد. واکنش فرمالدهید با اوره سبب تشکیل متیلول اوره می شود [۲۰، ۲۱]. شکل ۲ تغییرات درصد فرمالدهید آزاد بر حسب درصد اوره اضافه شده را نشان می دهد.

با افزایش درصد اوره، درصد فرمالدهید آزاد کاهش یافته و از 4 % تا 8 % اوره اضافه شده کاهش درصد فرمالدهید آزاد تغییر چندانی ندارد، همچنین در شکل ۳ زمان ژلینگ بر حسب درصد اوره اضافه شده مشاهده می شود.

همان گونه که مشاهده می شود هر چقدر مقدار اوره افزایش یابد، زمان ژلینگ هم افزایش می یابد زیرا اوره با فرمالدهید آزاد واکنش داده و متیلول اوره تولید می شود [۲۰، ۲۱].

مراجع

- [1] Gardziella A., Pilato L.A. and Knop A., Phenolic Resins: Chemistry, Applications, Standardization, Safety and Ecology, Springer Science & Business Media, 2013.
- [2] Özbay G., Kokten E.S. and Ozcifci A. Synthesis and Characterization of Resol Type Phenol-Formaldehyde Resin Improved by SiO₂-Np, Wood Research, 66(1), 161-170, 2021. DOI: /10.37763/wr.1336-4561/66.1.161170
- [3] Camara Greiner E., CEH Marketing Report Phenolic Resins, SRI Consulting, 2005.
- [4] Mazandarani M. F. 15, Color and Resin Technology, 6th edition, Tehran, Iran: Prosor Publications, 2013, 10-digit ISBN: 9649044981, 13-digit ISBN: 9789649044989
- [5] Holopainen T., Alvila L., Rainio J. and Pakkanen T. T., Phenol-Formaldehyde Resol Resins Studied by ¹³C-NMR Spectroscopy, Gel Permeation Chromatography, and Differential Scanning Calorimetry, Journal of Applied Polymer Science, 66(6), 1183-1193, 1997.
- [6] Poljansek I. and Krajnc M., Characterization of Phenol-Formaldehyde Prepolymer Resins by in Line FT-IR Spectroscopy, Acta Chimica Slovenica, 52(3), 238, 2005.
- [7] Collins C. and Peter J., Phenol Formaldehyde Resin, US patent WO 00/3160, 1998.
- [8] Gilren K. and Frank M., Phenol formaldehyde Resols, US Patent 4264671 A, 1981.
- [9] Christjanson P., Pehk T. and Paju J., Structure and Curing Mechanism of Resol Phenol-Formaldehyde Prepolymer Resins, Proceedings of the Estonian Academy of Sciences, 59(3), 225, 2010.
- [10] Kaynak C. and Tasan C.C., Effects of Production Parameters on the Structure of Resol Type Phenolic Resin/Layered Silicate Nanocomposites, European Polymer Journal, 42(8), 1908-1921, 2006.
- [11] Zhao M., Jing J., Zhu Y., Yang X., Wang X. and Wang Z., Preparation and Performance of Lignin-Phenol-Formaldehyde Adhesives, International Journal of Adhesion and Adhesives, 64, 163-167, 2016.
- [12] Ganeshram V. and Achudhan M., Synthesis and Characterization of Phenol Formaldehyde Resin as a Binder Used for Coated Abrasives, Indian Journal of Science and Technology, 6(6), 4814-4823, 2013.
- [13] Pullichola A.H., Varghese L.A., Unnikrishnan G.P. and Das K.M., Novel Protocol for Resole Phenol Formaldehyde Resins Synthesis with Tubular Reactor and Characterization, Macromolecular Reaction Engineering, 15(4), 2100001, 2021.
<https://doi.org/10.1002/mren.202100001>
- [14] Albonico P., Bartosek M., Malandrino A., Bryant S. and Lockhart T.P., Studies on Phenol-Formaldehyde Crosslinked Polymer Gels in Bulk and in Porous Media, In SPE International Symposium on Oilfield Chemistry. OnePetro, 1995. <https://doi.org/10.2118/28983-MS>
- [15] Chai Y., Liu J., Zhao Y. and Yan N. Characterization of Modified Phenol Formaldehyde Resole Resins Synthesized in Situ with Various Boron Compounds, Industrial & Engineering Chemistry Research, 55(37), 9840-9850, 2016. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b02156>
- [16] Chaiwan P., Kaewkittinarong A. and Pumchusak J., Nonisothermal Curing Kinetics of Solid Resole by Differential Scanning Calorimetry, Thermochimica Acta, 675, 119-126, 2019.
- [17] Christjanson P., Pehk T. and Paju J. Structure and Curing Mechanism of Resol Phenol-Formaldehyde Prepolymer Resins. Proceedings of the Estonian Academy of Sciences, 59(3), 225, 2010. doi: 10.3176/proc.2010.3.05
- [18] Gabilondo N., Larranaga M., Pena C., Corcuera M.A., Echeverria J.M. and Mondragon I., Polymerization of Resole Resins with Several Formaldehyde/Phenol Molar Ratios: Amine Catalysts against Sodium Hydroxide Catalysts, Journal of Applied Polymer Science, 102(3), 2623-2631, 2006.
- [19] Bentz R.W. and Neville H.A., Water Content of Hydrophilic Phenol-Formaldehyde Resins: Vapor Pressure-Temperature Relationships, Journal of Polymer Science, 4(6), 673-688, 1949. <https://doi.org/10.1002/pol.1949.120040601>
- [20] Milford H. and Tasslar C., Modified Phenol-Formaldehyde Resin and the Production Thereof, US Patent 4433126A, 1981.
- [21] Paju J., Pehk T. and Christjanson P., Structure of Phenol-Formaldehyde Polycondensates, Proceedings of the Estonian Academy of Sciences, 58(1), 2009. doi: 10.3176/proc.2009.1.08