

## اصلاح پلی فنول - فرمالدهیدها با برخی روغنهای طبیعی

### Modification of Polyphenol - formaldehydes by Some Natural Oils

داریوش سالاری<sup>۱\*</sup>، علی منبر یوسف آباد<sup>۲</sup>، علی اکبر انتظامی<sup>۲</sup>

۱- گروه شیمی کاربردی، آزمایشگاه شیمی و تکنولوژی نفت؛ ۲- آزمایشگاه پلیمر؛

تبریز، دانشگاه تبریز، دانشکده شیمی، کد پستی ۵۱۶۶۴

دریافت: ۸۱/۱۲/۷، پذیرش: ۸۲/۳/۲۶

## چکیده

در این پژوهش، تهیه رزینهای فنولی اصلاح شده با روغنهای سویا، کرچک، آفتابگردان و بزرک بررسی و اثر تعویض هسته فنولی و نوع روغن اصلاح کننده بر شرایط پخت رزین مطالعه شده است. معلوم شده است که با تغییر هسته فنولی شرایط پخت رزین به مقدار زیادی تغییر می کند، ولی با تغییر نوع روغن اصلاح کننده، تغییرات چندانی انجام نمی گیرد. سپس، با استفاده از کاغذ کرافت و رزینهای اصلاح شده، چند لایه ایهایی تهیه شده و اثر عوامل مختلف مانند زمان آغشته سازی، نسبت وزنی متانول به تولوئن و نسبت وزنی رزین به حلال روی میزان جذب رزین مطالعه و مشاهده شده است که بیشترین مقدار جذب رزین در پنج ثانیه اول عمل آغشته سازی انجام می شود. همچنین معلوم شده است که تغییر نسبت متانول به تولوئن اثر زیادی بر جذب رزین ندارد و با افزایش نسبت وزنی رزین به حلال، میزان جذب رزین افزایش می یابد و این نسبت در حد ۱:۱ بهترین نتیجه را می دهد.

### واژه های کلیدی

چند لایه ای، روغن طبیعی  
فنول فرمالدهید، اصلاح، اسید چرب

### مقدمه

درباره پلیمرهایی دارد که بتوان آنها را در عملیاتی مانند قالبگیری و ریخته گری و در پوششهای سطوح بکار برد. چنین پلیمرهایی معمولاً قابلیت ایجاد پیوندهای عرضی دارند، بنابراین برحسب مورد استفاده ممکن است به یک پلیمر معین رزین اطلاق شود، ولی درجای

تعداد زیادی از انواع پلیمرها شامل محصولات تراکمی فنول - فرمالدهید، اپوکسیهای قابل پخت، پلیمرهای وینیلی، (مانند پلی استیرن و پلی وینیل کلرید) و پلیمرهای تراکمی (مانند پلی آمیدها و پلی استرها) را رزین می نامند. با این حال، اصطلاح یاد شده بیشترین کاربرد را

### Key Words

laminar, natural oil,  
phenol-formaldehyde,  
modification, fatty acid

فنول در شرایط اسیدی خیلی فعال است. از آنجا که این روغن فقط در مناطق خاصی از جهان وجود دارد از لحاظ قیمت بشدت تحت تأثیر عوامل محیطی است. به همین دلیل به جای روغن تانگ در این کار از روغنهای گیاهی قابل دسترس مانند روغنهای سویا، کرچک، آفتابگردان و بزرک استفاده شده است. اکثر این روغن با فنول بخوبی واکنش می دهند. این روغن دارای تعداد زیادی پیوندهای دوگانه غیر مزدوج اند که باعث می شوند تا واکنش آنها با فنولها در شرایط سخت تری نسبت به روغن تانگ انجام گیرد.

از رزینهای فنولی اصلاح شده در تهیه چند لایه ای استفاده می شود. بنابراین، چند لایه ایهای با انعطاف پذیری و قابلیت برش خوب تهیه و اثر عوامل مختلف روی میزان جذب رزین به کمک کاغذهای مورد استفاده در ساختار چند لایه ایها مطالعه شده است. اشاره می شود که چند لایه ایهای تهیه شده با استفاده از رزینهای فنول - فرمالدهید به دلیل داشتن ویژگیهای مکانیکی و الکتریکی خوب در صنایع الکتریکی و تولید اثاثیه منزل و ادارات [۱۴-۱۱] بطور وسیع مورد استفاده قرار می گیرند.

## تجربی

### مواد

مواد مصرف شده در این پژوهش عبارتند از: فنول محصول Hopkin & Williams، پارافرمالدهید محصول فلوکا، محلول فرمالین ۳۷ درصد، ارتو - کرزول، ۲- پروپانول، اتیلن دی آمین، دی اتیل اتر، سولفوریک اسید غلیظ، تولوئن، متانول و حلال تتراهیدروفوران (THF) از شرکت مرک، روغنهای بزرک، کرچک، سویا و آفتابگردان تجارتي و کاغذ کرافت با وزن  $110 \text{ g/m}^2$  تهیه شده از شرکت چوکای بندر انزلی.

### دستگاهها

دستگاههای مورد استفاده در این پژوهش عبارتند از: دستگاه زیر قرمز تبدیل فوریه FTIR ساخت Shimadzu مدل ۴۰۸ برای بررسی واکنش فنول، پرس آزمایشگاهی برای تهیه چند لایه ایها و گرانیروی سنج استوالد برای تعیین گرانیروی ذاتی رزینهای اصلاح شده.

### روشها

#### تهیه رزین فنول - فرمالدهید اصلاح شده با روغن کرچک

$14/1 \text{ g}$  فنول و  $5 \text{ g}$  قطره سولفوریک اسید غلیظ در داخل یک بالن سه دهانه تا دمای  $120^\circ \text{C}$  در جو گاز نیتروژن گرم شد. در این دما  $8 \text{ g}$  روغن کرچک یک مرتبه به آن افزوده شد. پس از رساندن دمای محیط واکنش

دیگر نشود [۱]. اولین رزین سنتزی از واکنش پلیمر شدن تراکمی فنولها با آلدئیدها بوجود آمده است.

تحقیقات اولیه روی واکنش فنول و فرمالدهیدها توسط وان بایر [۲] در سال ۱۸۷۲ به منظور گسترش شیمی رنگهای بر پایه فنولی انجام گرفت که رزینهای تهیه شده از لحاظ علمی و صنعتی جالب توجه نبودند. اولین محصول تجارتي از رزینهای فنولی به شکل لاک شیشه ای توسط شرکت لوئیس بلومر در سال ۱۹۰۲ تولید شد.

در سال ۱۹۰۹ باکلند [۳] اولین پلاستیک را ساخت. علاوه بر تولید پلاستیکها رزینهای فنولی به عنوان جایگزینی برای رزینهای طبیعی که در مقیاس وسیعی به عنوان جلاهای روغنی بکار برده می شدند، مورد توجه قرار گرفتند. بین سالهای ۱۹۳۱-۱۹۲۸ رزینهای فنولی به علت عملکرد رزولها با روغن برای ایجاد جلاهایی که در هوا خشک می شوند، اهمیت بیشتری پیدا کردند. مشکل عدم سازگاری رزینهای فنولی با سایر مواد خام جلا با استفاده از آلکیل فنولها یا اتری کردن گروههای هیدروکسی متیل رزولها برطرف شد.

در حال حاضر، تحقیقات انجام گرفته روی رزینهای فنولی شامل کنترل ساختار مولکولی و نیز استفاده از گرما و فشار برای ایجاد خصوصیات فیزیکی مطلوب در محصولات است. با توجه به نتایج مطالعات انجام شده روی استفاده از کاتالیزورهای اسیدی یا بازی و تغییرات درصد مولی فرمالدهید به فنول، این مواد پلیمری به دو دسته تقسیم می شوند [۲،۳]. محصولات کاتالیز شده به وسیله باز که با بکار بردن درصد مولی بیشتر فرمالدهید به فنول تهیه می شوند و رزول و محصولات کاتالیز شده با اسید که با بکار گرفتن درصد مولی کمتر فرمالدهید به فنول بدست می آیند و نوالاک نام گرفته اند [۲،۴]. مواد کاتالیز شده با اسید ترکیباتی کاملاً پایدارند. مواد کاتالیز شده به وسیله باز از لحاظ جرم مولکولی و گرانیروی می توانند پیشرفت کنند. بیشترین کارهایی که برای تجاری ساختن این مواد انجام می گیرد کوشش برای کاهش فشار و گرمای لازم و تخلیه آسان ترکیبات از قالب است [۲].

رزینهای فنول - فرمالدهید بطور گسترده بویژه در صنایع الکتریکی و الکترونیکی [۵،۶]، تهیه پوششهای پلیمری، تهیه رزینهای تبادلگر یون [۷] و تهیه چسبها مورد استفاده قرار می گیرند. شکنندگی الیاف حاصل از این رزینها و نیز قطعات ساخته شده از آنها از معایب این پلیمرهاست.

در این پژوهش، سعی شده است که خاصیت انعطاف پذیری این پلیمرها بهینه شود و برای اصلاح آنها از روغنهای گیاهی استفاده شده است. مهمترین روغنی که در این زمینه کاربرد دارد روغن تانگ (tung) است. این روغن دارای حدود ۷۰ درصد التواستتاریک اسید [۸-۱۰] است که به دلیل داشتن پیوندهای دوگانه مزدوج از نظر واکنش دهی با

ترتیب که در مرحله پخت رزین هر چند ثانیه یک بار به وسیله میله همزن شیشه‌ای یک قطره رزین به داخل یک لوله پراز آب اضافه می‌شود. در لحظه‌ای که قطره رزین در داخل آب فرو رود، عمل گرمادهی پایان می‌یابد و محصول خنک می‌شود. یادآور می‌شود که در آزمون رزینهای اصلاح شده با روغن، بعد از هر بار آزمایش باید آب لوله آزمایش را عوض کرد و لوله آزمایش را به خوبی شست. زیرا، با انداختن یک قطره رزین اصلاح شده در لوله آزمایش، لایه‌ای در سطح آب تشکیل می‌شود که این لایه از فرو رفتن رزین در آب جلوگیری می‌کند، هر چند که رزین به اندازه کافی پخت شده باشد. برای تعیین مدت زمان پخت می‌توان از نقطه ژل شدن هم استفاده کرد.

#### خالص سازی محصول فنول - روغن

برای بررسی طیف IR محصولات فنول - روغن، بعد از تهیه این محصول ۱۰ g از آن به داخل بالن ۲۰۰ mL منتقل و به دستگاه تقطیر در خلاء متصل گردید و به مدت ۳۰ min در حمام آب با دمای ۱۰۰°C گرم شد. با این کار مقداری از فنول اضافی و نیز سایر مواد از محصول جدا گردید. سپس برای خالص سازی بیشتر، روی این ماده ۵۰ mL اتر افزوده شد تا محصول در اتر بخوبی حل گردد. پس از آن ۵۰ mL آب مقطر به محصول اضافه و مخلوط بخوبی همزده شد. بعد از جداسازی فاز اتری که دارای محصول فنول - روغن است، نمونه از آن جداسازی و برای گرفتن طیف آماده گردید.

#### آغشته سازی کاغذها با رزین

در بهینه کردن شرایط برای هر آزمایش ۲ قطعه کاغذ کرافت به ابعاد  $5 \times 5 \text{ cm}^2$  انتخاب و توزین گردید. سپس، این کاغذها در داخل یک شیشه ساعت با رزین رقیق آغشته شد و در دمای آزمایشگاه به مدت ۲۴ h خشک و دوباره توزین گردید و مقدار رزین جذب شده بدین ترتیب محاسبه شد:

$$\%R = [(W_R - W_C)/W_R] \times 100 \quad (1)$$

که در آن  $W_C$  جرم کاغذهای خام،  $W_R$  جرم کاغذهای آغشته شده به رزین بعد از خشک شدن و  $R$  درصد رزین جذب شده است.

#### تهیه چند لایه‌ای

در تهیه چند لایه‌ایها از کاغذهای کرافت با وزن  $110 \text{ g/m}^2$  استفاده شد. این کاغذها از واکنش شیمیایی خمیری شامل الیاف بلند چوبهای نرم و الیاف کوتاه چوبهای سخت تهیه می‌شوند. اشاره می‌شود که در صنعت

به  $160^\circ\text{C}$ ، به مدت یک ساعت عمل رفلاکس انجام گرفت. سپس، با پایین آوردن دما تا  $75^\circ\text{C}$  و افزودن ۲ - پروپانول به مقدار ۶ g به داخل بالن، محیط واکنش به وسیله  $0.32 \text{ g}$  اتیلن دی آمین بازی گردید. بعد از ۵ min همزدن در این دما ۶ پارافرمالدهید به بالن افزوده شد و به مدت یک ساعت عمل رفلاکس انجام گرفت. سپس، برای پخت رزین دما تا  $150^\circ\text{C}$  افزایش داده شد و در این دما به مدت ۵ min عمل رفلاکس ادامه یافت و در نهایت محصول بدست آمده در دمای آزمایشگاه سرد شد [۱۶، ۱۵].

#### تهیه رزین ارتوکرزول - فرمالدهید اصلاح شده با روغن کرچک

۱۶/۲۴ g ارتوکرزول و ۵ قطره سولفوریک اسید (۹۸ درصد) در یک بالن سه دهانه تا دمای  $120^\circ\text{C}$  در جو گاز نیتروژن گرم شد و سپس ۸ g روغن کرچک در این دما به آن افزوده شد. پس از رساندن دمای محیط به  $160^\circ\text{C}$ ، به مدت یک ساعت عمل رفلاکس انجام گرفت. سپس، با پایین آوردن دما تا  $75^\circ\text{C}$  و افزودن ۲ - پروپانول به مقدار ۶ g به داخل بالن، محیط واکنش بوسیله  $0.32 \text{ g}$  اتیلن دی آمین بازی شد. سپس، ۶ g پارافرمالدهید به بالن افزوده شد و به مدت یک ساعت عمل رفلاکس انجام شد و در نهایت برای پخت رزین، دما تا  $150^\circ\text{C}$  افزایش داده شد و در این دما به مدت ۲۵ min عمل رفلاکس ادامه یافت. پس از آن محصول بدست آمده سرد شد [۱۶، ۱۵].

رزینهای فنول - فرمالدهید و ارتوکرزول - فرمالدهید اصلاح شده با روغنهای سویا، آفتابگردان و بزرک نیز بطور جداگانه مطابق روشهای یاد شده تهیه شدند.

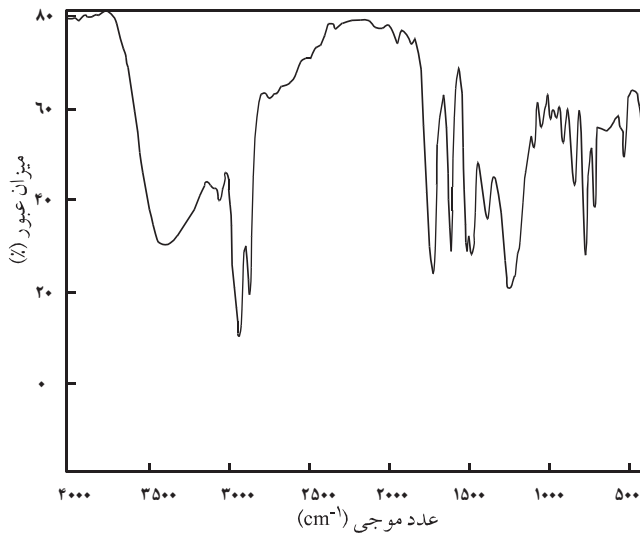
#### تهیه رزین فنولی با وزن مولکولی کم و محلول در آب

۲۵ g محلول فرمالین (۳۷ درصد) به بالن منتقل شده و به وسیله اتیلن دی آمین بطور جزئی بازی شد، بطوری که pH محیط به ۸ رسید. سپس، ۱۸/۸ g فنول به آن اضافه شد و در دمای  $55^\circ\text{C}$  به مدت ۳۰ دقیقه عمل رفلاکس انجام شد.

محیط واکنش ابتدا شفاف بود و بتدریج کمی کدر شد که این امر بیانگر دو فاز بودن محیط است. با سرد کردن محصول دو فاز کاملاً از هم جدا شدند. فاز بالایی رزین فنولی محلول در آب و فاز پایینی رزین فنولی نامحلول در آب بود. در آغشته سازی کاغذها از فاز محلول در آب استفاده شد [۱۷، ۲].

#### تعیین مدت زمان پخت رزین

بسته به کار بردهای مختلف، میزان پخت رزین فرق می‌کند. در اینجا برای تشخیص نقطه پایان پخت رزین به منظور استفاده از آن در تهیه چند لایه‌ای مطابق روش شرکت فرمیکاسازی آذربیناد عمل شد. بدین



شکل ۳- طیف FTIR محصول فنول با روغن آفتابگردان.

استوالد استفاده شد و سه محلول رقیق پلیمری با غلظت‌های ۰/۲۵، ۰/۵۰ و ۱/۰۰ g در ۱۰۰ mL حلال THF تهیه و مدت زمان ریزش محلول‌های یاد شده در حمام آبی در دمای ۲۵°C به وسیله گرانیروی سنج اندازه گیری شد. سپس، طبق معادلات موجود گرانیروی ذاتی آنها محاسبه گردید [۱۸].

#### تعیین درصد مواد فرار

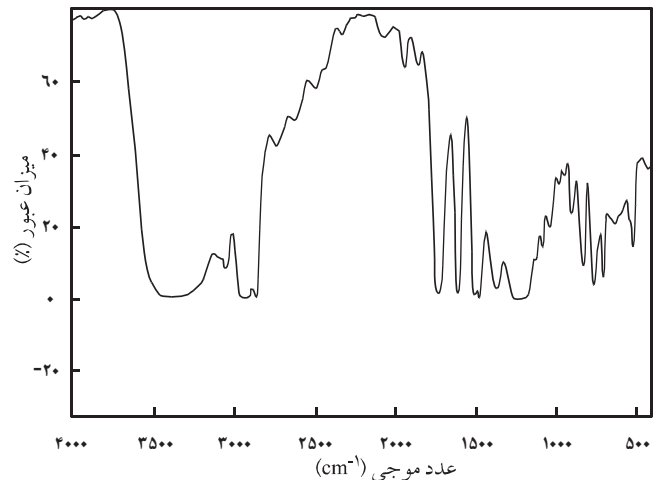
برای تعیین درصد مواد فرار رزینهای تهیه شده ۳ g از نمونه به داخل کپسول منتقل و در ۱۵۰°C به مدت ۳۰ min در داخل آون گرم شد. سپس، کپسول در دسیکاتور خنک و مقدار درصد کاهش وزن آن معین شد.

#### اندازه گیری چگالی

برای اندازه گیری چگالی رزینهای فنولی تهیه شده از پیکنومتر در حمام آبی با دمای ۲۵°C استفاده شد.

#### نتایج و بحث

برای بررسی مکانیسم احتمالی واکنش فنول با برخی روغنهای گیاهی از جمله سویا، آفتابگردان و کرچک این روغن‌ها بطور جدا گانه در شرایط اسیدی با فنول وارد واکنش شدند و به مدت ۱ h در دمای ۱۶۰°C رفلاکس گردیدند. سپس، از تک تک واکنشها نمونه برداری شد و پس از خارج کردن فنول اضافی در فشار کاهش یافته ۱ mmHg و دمای ۱۰۰°C و استخراج به کمک دی اتیل اتر و آب مقطر از آنها طیف FTIR برداشت

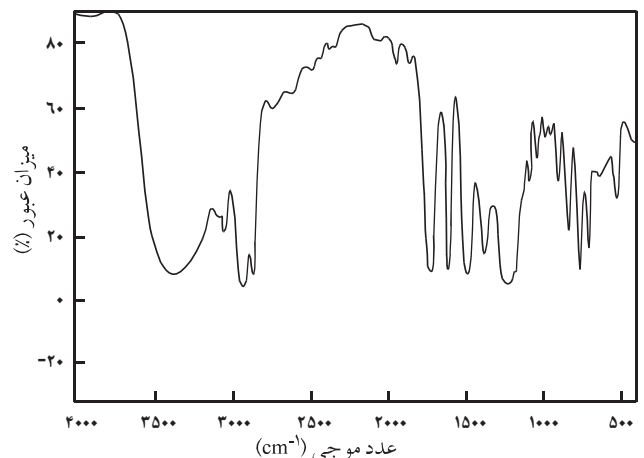


شکل ۱- طیف FTIR محصول فنول با روغن کرچک.

برای تهیه چند لایه ایهای مرغوب از کاغذهای کتان استفاده می گردد. برای تهیه هر چند لایه ای ۵ قطعه کاغذ کرافت به ابعاد ۵×۵ cm<sup>۲</sup> ابتدا با رزین فنولی محلول در آب آغشته و در دمای ۸۰°C خشک شد. سپس، کاغذها با رزین اصلاح شده که به وسیله حلال رقیق شده بود آغشته شد و به مدت ۳۰ s در دمای ۱۲۰°C عمل آوری و خشک شدند. در مرحله بعد، این کاغذها بطور منظم روی هم قرار داده شد و بین صفحه های استیل در دستگاه پرس آزمایشگاهی در دما، فشار و مدت زمان معینی عمل آوری شدند. فشار، دما و زمان عمل آوری برای رزین فنول - فرمالدهید اصلاح شده با روغن کرچک بترتیب ۷۰ بار، ۱۰۰°C و ۳۰ min و برای ارتوکرزول - فرمالدهید اصلاح شده با روغن کرچک به ترتیب ۱۳۰ بار، ۱۵۰°C و ۳۰ min بود.

#### اندازه گیری گرانیروی

برای تعیین گرانیروی ذاتی رزینهای اصلاح شده از گرانیروی سنج



شکل ۲- طیف FTIR محصول فنول با روغن سویا.

فنول با روغنهای و بررسی محیط واکنش مشاهده شد که فنول با روغنهای کرچک، سویا و آفتابگردان بخوبی واکنش داده، ولی در واکنش فنول با روغن بزرک مقدار زیادی از این روغن در محیط واکنش به شکل فاز جداگانه ای درآمده است.

با پایین آوردن دمای محیط واکنش تا ۷۵ °C و افزودن مقداری حلال و بازی کردن محیط، محصول فنول- روغن با پارافرمالدهید وارد واکنش شد. پخت رزینهای تهیه شده در دمای ۱۵۰ °C به مدت ۵ min انجام گرفت. رزینهای فنول- فرمالدهید اصلاح شده با روغنهای کرچک، سویا و آفتابگردان به رنگ قهوه‌ای روشن درآمدند. ولی، رزین اصلاح شده با روغن بزرک شیری رنگ بود و مقدار زیادی از روغن بزرک واکنش نداده روی رزین باقی ماند. بطور کلی در این مرحله رزینهای اصلاح شده زیر تهیه شدند:

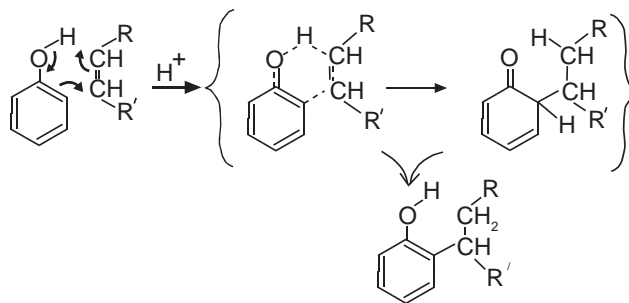
- رزین فنول- فرمالدهید اصلاح شده با روغن کرچک،
- رزین فنول- فرمالدهید اصلاح شده با روغن سویا و
- رزین فنول- فرمالدهید اصلاح شده با روغن آفتابگردان.

از میان رزینهای اصلاح شده رزین فنول - فرمالدهید اصلاح شده با روغن کرچک برای بررسی اثر عوامل مختلف روی میزان جذب رزین به وسیله کاغذهای کرافت انتخاب شد.

### تهیه رزین ارتوکرزول- فرمالدهید اصلاح شده با روغنهای گیاهی و بررسی شرایط پخت آنها

رزین ارتوکرزول - فرمالدهید اصلاح شده با روغنهای گیاهی نیز به همین ترتیب تهیه شد. با این تفاوت که در اینجا به جای فنول از ارتوکرزول استفاده شد که از نظر مقدار مولی با فنول برابر بود. مرحله اول واکنش، یعنی واکنش ارتوکرزول با روغنهای گیاهی کاملاً مشابه واکنش فنول با روغنهای گیاهی بود. ولی، در مرحله دوم زمان عمل‌آوری این رزینها در ۱۵۰°C، ۲۵ دقیقه طول کشید. رزینهای تهیه شده مطابق این روش عبارتند از:

- رزین ارتوکرزول - فرمالدهید اصلاح شده با روغن کرچک،
- رزین ارتوکرزول - فرمالدهید اصلاح شده با روغن سویا و



طرح ۱- مکانسیم احتمالی واکنش فنول با اسیدهای چرب.

شد. طیفهای بدست آمده در شکل‌های ۱ تا ۳ آورده شده است. نوارهای جذبی بین ۳۶۰۰-۳۲۰۰  $\text{cm}^{-1}$  در طیفهای بدست آمده گروه OH فنولی را نشان می‌دهند. بنابراین، فنول با روغنهای گیاهی وارد واکنش شده است. با توجه به اینکه در محدوده ۱۷۶۰-۱۷۷۰  $\text{cm}^{-1}$  جذبی صورت نگرفته، پس با اطمینان می‌توان گفت که فنیل استری تشکیل نشده است. زیرا، نوارهای جذبی گروههای کربونیل فنیل استرها در این محدوده ظاهر می‌شوند. به عبارتی، احتمال واکنش از طریق گروه کربوکسیل اسیدهای چرب با فنولها منتفی می‌شود [۸]. امکان تشکیل فنول اترها هم کم است، چون واکنش در محیط اسیدی انجام می‌گیرد، درحالی که برای تشکیل فنول اترها محیط باید بازی باشد. با توجه به نتایج بدست آمده و بررسی مکانسیم واکنش فنول و روغن تانگ، مکانسیم واکنش فنول با این روغن‌ها احتمالاً از نوع C- آلکیل دار شدن است (طرح ۱). پس در تهیه رزینهای فنولی اصلاح شده با روغنهای گیاهی، ابتدا این روغن‌ها، در محیط اسیدی روی فنول C- آلکیل دار می‌شوند و سپس با بازی کردن محیط به وسیله اتیلن دی آمین و افزودن پارافرمالدهید و پخت رزین، محصول مورد نظر بدست می‌آید.

### تهیه رزین فنول- فرمالدهید اصلاح شده با روغنهای گیاهی و بررسی شرایط پخت آنها

فنول با روغنهای گیاهی مختلف بطور جداگانه در شرایط اسیدی و در دمای ۶۰°C به مدت زمان ۱ h وارد واکنش شد. روغنهای گیاهی مصرف شده عبارتند از: کرچک، بزرک، سویا و آفتابگردان. بعد از انجام واکنش

جدول ۱- شرایط تهیه رزینهای اصلاح شده با روغنهای گیاهی.

شرایط نوع رزین	نسبت مولی فنول به فرمالدهید	مقدار روغن (g)	دمای واکنش هسته فنول با روغن (°C)	دمای پخت رزین (°C)	زمان پخت (min)
MPFR <sup>۱</sup>	۰/۷۵:۱	۸	۱۶۰	۱۵۰	۵
MoCFR <sup>۲</sup>	۰/۷۵:۱	۸	۱۶۰	۱۵۰	۲۵

(۱) رزین فنول - فرمالدهید اصلاح شده و (۲) ارتوکرزول - فرمالدهید اصلاح شده.

جدول ۲ - نتایج حاصل از آزمایش انحلال پذیری رزینهای تهیه شده در حلالهای مختلف.

THF	استون	تولوئن - متانول	تولوئن	متانول	حلال / نوع رزین
محلول	محلول	محلول	نامحلول	نامحلول	MOCFR <sup>۱</sup>
محلول	محلول	محلول	نامحلول	نامحلول	MPFR <sup>۲</sup>
محلول	محلول	محلول	نامحلول	محلول	PF <sup>۳</sup>

(۱) ارتوکرزول - فرمالدهید اصلاح شده، (۲) فنول - فرمالدهید اصلاح شده و (۳) فنول - فرمالدهید معمولی.

### انحلال پذیری رزینهای تهیه شده

برای انتخاب حلال مناسب برای رقیق کردن رزین، اندازه گیری گرانیروی آن و شستشوی ظروف، انحلال پذیری رزینهای تهیه شده در حلالهای مختلف بررسی شد و نتایج مندرج در جدول ۲ بدست آمد. با توجه به نتایج آمده در جدول ۲ متانول حلال مناسبی برای رزینهای فنولی معمولی است، ولی رزینهای اصلاح شده با روغنهای گیاهی در متانول خوب حل نمی شوند. این رزینها در تولوئن هم انحلال پذیری کمی دارند، ولی در مخلوط تولوئن و متانول بخوبی حل می شوند. از میان این حلالها متانول به عنوان حلال رزین فنول - فرمالدهید معمولی و مخلوط تولوئن و متانول به عنوان حلال رزینهای اصلاح شده انتخاب شدند. از حلال THF در گرانیروی سنجی و از استون برای شستشوی ظروف استفاده شد.

### اثر تغییر نسبت وزنی متانول به تولوئن روی میزان جذب رزین

مخلوط تولوئن و متانول به عنوان حلال رقیق کننده رزینها انتخاب شد. با رقیق کردن رزین با این حلال به نسبت وزنی ۲:۱ اثر تغییر نسبت وزنی

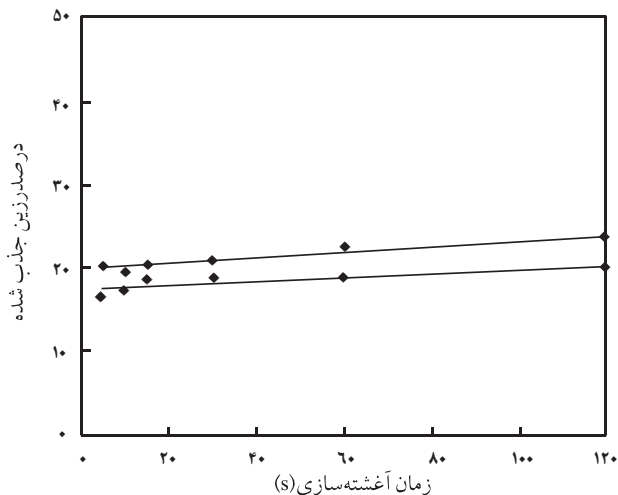
رزین ارتوکرزول - فرمالدهید اصلاح شده با روغن آفتابگردان. که از میان این رزینها، رزین ارتوکرزول - فرمالدهید اصلاح شده با روغن کرچک برای بررسی اثر عوامل مختلف روی میزان جذب رزین به وسیله کاغذهای کرافت انتخاب شد.

با توجه به نتایج بدست آمده با تغییر نوع روغن گیاهی اصلاح کننده در هر دو مورد، تغییرات محسوسی در شرایط پخت رزینها مشاهده نمی شود. یعنی رزینهای تهیه شده از لحاظ زمان و دمای پخت تفاوت چندانی با هم ندارند که این امر با توجه به ساختار اسیدهای چرب موجود در روغنهای بکار رفته قابل توجیه است. علت این است که اسیدهای چرب این روغنها دارای تعداد زیادی پیوندهای دوگانه منفردند و فنول با پیوندهای دوگانه این اسیدها واکنش می دهد. پس محصولات فنول - روغنی که در مرحله اول تهیه رزین حاصل می شوند از لحاظ ساختاری مشابه اند. در نتیجه تغییرات قابل توجهی در شرایط پخت رزین ایجاد نمی کنند، ولی با تعویض هسته فنولی و استفاده از یک فنول استخلاف دار مانند ارتوکرزول به جای فنول معمولی، زمان پخت رزین در  $150^{\circ}\text{C}$ ، ۵ برابر افزایش پیدا می کند (جدول ۱).

جدول ۳ - درصد رزین MPFC و MOCFC جذب شده به وسیله کاغذهای کرافت با تغییر نسبت متانول به تولوئن.

مقدار رزین جذب شده (%)		جرم کاغذهای کرافت آغشته به رزین (g)		نسبت وزنی متانول به تولوئن	جرم کاغذهای کرافت خام (g)		نمونه
MOPFC	MPFC	MOCFC	MPFC		MOCFC	MPFC	
۲۱/۴۵	۲۲/۱۸	۰/۸۰۲۰	۰/۸۰۲۵	۰/۳۳	۰/۶۳۰۰	۰/۶۲۴۵	۱
۲۰/۰۵	۲۱/۵۴	۰/۷۸۸۹	۰/۷۹۱۵	۰/۵۰	۰/۶۳۰۰	۰/۶۲۱۰	۲
۲۱/۱۰	۲۳/۰۶	۰/۸۰۰۰	۰/۸۱۸۲	۱/۰۰	۰/۶۳۱۲	۰/۶۲۹۵	۳
۲۱/۳۵	۲۲/۱۷	۰/۷۹۸۹	۰/۷۹۶۰	۲/۰۰	۰/۶۲۸۳	۰/۶۱۵۰	۴
۲۰/۱۶	۲۳/۰۷	۰/۷۹۵۳	۰/۷۹۹۵	۳/۰۰	۰/۶۳۴۹	۰/۶۱۵۰	۵





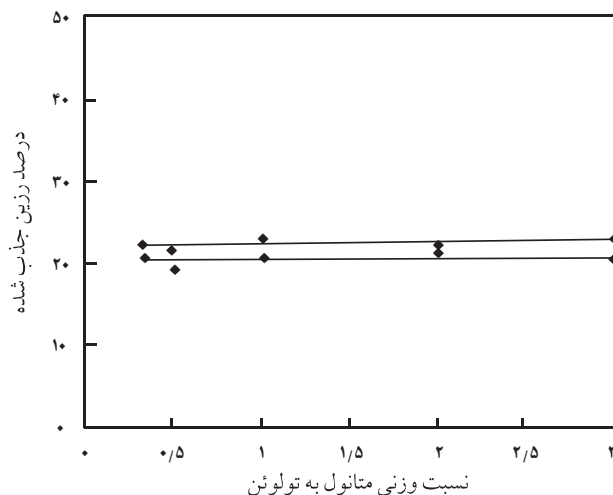
شکل ۵- اثر زمان آغشته سازی روی میزان جذب رزینهای MPFC و MoCFC به وسیله کاغذهای کرافت.

رزینهای تهیه شده استفاده کرد، ولی همان طور که قبلاً هم اشاره شد، نمی توان متانول یا تولوئن را به تنهایی به عنوان حلال بکار برد.

#### اثر زمان آغشته سازی روی میزان جذب رزین

برای یافتن مدت زمان بهینه برای آغشته سازی کاغذها، در هر آزمایش دو برگ کاغذ کرافت ۵×۵ cm در دمای ۳۰°C در داخل رزین غوطه ور و به وسیله حلالهای تولوئن و متانول به نسبت وزنی ۱:۱ و رزین به حلال به نسبت وزنی ۱:۲ در مدت زمانهای متفاوت آغشته شد. جدول ۴ درصد رزین جذب شده را با تغییر مدت زمان آغشته سازی نشان می دهد.

با توجه به شکل ۵ بیشترین مقدار جذب رزین در کمتر از ۵ s انجام



شکل ۴- اثر تغییرات نسبت وزنی متانول به تولوئن روی میزان جذب رزینهای MPFC و MoCFC.

متانول به تولوئن روی میزان جذب رزین به وسیله کاغذهای کرافت مطالعه گردید. جدول ۳ درصد رزین جذب شده را نشان می دهد. این آزمایشها در دمای ۳۰°C انجام گرفته و مدت زمان ماندن کاغذها در داخل رزین رقیق شده ۳ min است. کاغذهای آغشته به رزین در دمای آزمایشگاه به مدت ۲۴ h خشک شدند. شکل ۴ نتایج مندرج در جدول ۳ را نشان می دهد.

با توجه به شکل ۴ مشاهده می شود که تغییرات نسبت متانول به تولوئن اثر چندانی روی میزان جذب رزین به وسیله کاغذها ندارد و در اینجا نوع رزین هم روی میزان جذب اثر چندانی نگذاشته است. بنابراین، بسته به شرایط اقتصادی و شرایط عمل می توان از مخلوط تولوئن و متانول با نسبتهای وزنی مختلف به عنوان حلال رقیق کننده

جدول ۴- درصد رزینهای MPFC و MoCFC جذب شده با تغییر مدت زمان آغشته سازی.

مقدار رزین جذب شده (%)		جرم کاغذهای کرافت آغشته به رزین (g)		زمان آغشته سازی (s)	جرم کاغذهای کرافت خام (g)		نمونه
MoCFC	MPFC	MoCFC	MPFC		MoCFC	MPFC	
۱۶/۶۵	۲۰/۲۰	۰/۷۶۳۷	۰/۷۸۶۹	۵	۰/۶۳۶۵	۰/۶۲۸۰	۱
۱۷/۴۳	۱۹/۲۴	۰/۷۵۳۷	۰/۷۶۲۵	۱۰	۰/۶۲۲۳	۰/۶۱۵۸	۲
۱۸/۸۱	۲۰/۲۱	۰/۷۶۷۱	۰/۷۸۱۵	۱۵	۰/۶۲۲۸	۰/۶۲۳۵	۳
۱۸/۹۸	۲۰/۵۶	۰/۷۷۶۸	۰/۷۶۱۰	۳۰	۰/۶۲۹۳	۰/۶۰۴۵	۴
۱۹/۰۸	۲۱/۹۹	۰/۷۸۴۹	۰/۷۶۲۴	۶۰	۰/۶۳۵۱	۰/۵۹۴۷	۵
۲۰/۳۵	۲۲/۶۲	۰/۷۹۸۵	۰/۷۹۱۹	۱۲۰	۰/۶۳۶۰	۰/۶۱۲۸	۶

جدول ۵- درصد رزینهای MPFC و MOCFC جذب شده به وسیله کاغذهای کرافت با تغییر نسبت وزنی مقدار رزین به حلال.

مقدار رزین جذب شده (%)		جرم کاغذهای کرافت آغشته به رزین (g)		نسبت وزنی متانول به تولوئن	جرم کاغذهای کرافت خام (g)		نمونه
MOCFC	MPFC	MOCFC	MPFC		MOCFC	MPFC	
۱۱/۲۹	۱۱/۷۸	۰/۶۲۳۰	۰/۶۹۱۵	۰/۳۳	۰/۶۱۴۷	۰/۶۱۰۰	۱
۱۲/۳۴	۱۳/۰۸	۰/۷۱۶۵	۰/۷۳۰۰	۰/۵۰	۰/۶۲۸۱	۰/۶۳۴۵	۲
۱۴/۸۲	۱۵/۵۵	۰/۷۲۴۲	۰/۷۵۴۳	۱/۰۰	۰/۶۱۶۹	۰/۶۳۷۲	۳
۱۹/۷۴	۲۳/۰۷	۰/۷۹۰۰	۰/۸۰۱۲	۲/۰۰	۰/۶۳۴۰	۰/۶۱۶۳	۴
۳۱/۷۳	۳۰/۹۲	۰/۹۳۲۸	۰/۹۱۲۰	۳/۰۰	۰/۶۳۶۸	۰/۶۳۰۰	۵

۲ min در داخل رزین رقیق شده غوطه ور گردیدند. سپس، در دمای آزمایشگاه به مدت ۲۴ h خشک شدند. جدول ۵ درصد رزین جذب شده به وسیله کاغذهای کرافت را با تغییر نسبت وزنی رزین به حلال نشان می دهد.

شکل ۶ نتایج مندرج در جدول ۵ را نشان می دهد. در این شکل مشاهده می شود که با افزایش نسبت رزین به حلال درصد جذب رزین برای کاغذهای کرافت افزایش می یابد. این روند افزایشی نسبت رزین به حلال تا حد ۱:۱ نتیجه خوبی می دهد و در این شرایط کاغذهای آغشته بعد از خشک شدن کیفیت قابل قبولی دارند. ولی، بعد از نسبت ۱:۱ مقداری از رزین روی کاغذها باقی می ماند و جذب نمی شود که این عامل باعث چسبندگی شدن کاغذها می گردد و در نتیجه نمی توان کاغذهای آغشته شده را به شکل رول درآورد. با نسبت رزین به حلال در حد ۱:۱ بهترین نتایج حاصل می شود. در این حالت هم درصد جذب رزین بالاست و هم این که کاغذهای آغشته شده وضعیت خوبی دارند. البته می توان بسته به نیاز، نسبت رزین به حلال را تغییر داد. اشاره می شود که زیاد بودن درصد جذب رزین مشکلی در فرایند تولید لایه ایجاد نمی کند و می توان با زیر فشار قرار دادن کاغذهای آغشته، محتوای رزین آنها را کاهش داد و در حد دلخواه تنظیم کرد ولی پایین بودن درصد جذب مشکلی اساسی تلقی می شود که قابل جبران نیست.

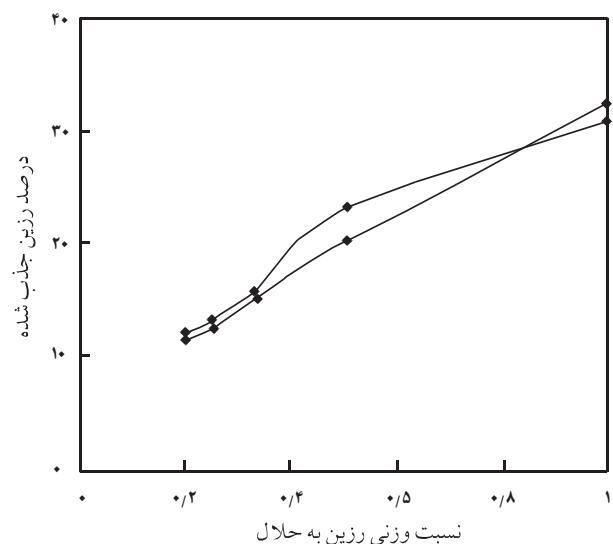
#### اندازه گیری گرانی

برای اندازه گیری گرانی ذاتی رزینهای تهیه شده، از روش گرانی سنجی استوالد استفاده شده است. برای این منظور، ابتدا حلال نمونه ها در خلاء و دمای آزمایشگاه تبخیر و سپس غلظتهای متفاوتی از رزینهای اصلاح شده در حلال THF تهیه شد و با استفاده از

می گیرد و افزایش زمان آغشته سازی اثر چندانی روی میزان جذب رزین به وسیله کاغذهای کرافت ندارد. اثر زمان در دستگاههای آغشته سازی خیلی مهم است. با توجه به اینکه عمل آغشته سازی بطور پیوسته انجام می گیرد، پس هر قدر زمان لازم برای غوطه ور شدن کاغذ در رزین کمتر باشد متناسب با آن سرعت تولید افزایش می یابد. در اینجا زمان آغشته سازی بدست آمده از لحاظ صنعتی زمان مناسبی برای آغشته کردن کاغذهاست.

#### اثر تغییر نسبت وزنی رزین به حلال روی میزان جذب

در این آزمایش، از مخلوط تولوئن و متانول به نسبت وزنی ۱:۱ به عنوان حلال استفاده شد و با تغییر نسبت وزنی رزین به حلال، کاغذها به مدت



شکل ۶- اثر نسبت وزنی رزین به حلال روی میزان جذب رزینهای MPFC و MOCFC به وسیله کاغذهای کرافت.



جدول ۶- نتایج حاصل از گرانیوی سنجی MPFC و MOCFC، محاسبه گرانیوی ویژه ( $\eta_{sp}$ ) و گرانیوی ویژه کاهیده ( $\eta_r$ ).

$\eta_r = \eta_{sp} / C$		$\eta_{sp} = (t - t_0) / t_0$		زمان ریزش (s)		غلظت (g/100cc THF)	نمونه
MOCFC	MPFC	MOCFC	MPFC	MOCFC	MPFC		
—	—	—	—	۱۴۵	۱۴۵/۱	حلال THF	۱
۰/۰۳۸۶۲	۰/۰۲۷۵۶	۰/۰۰۹۶۵	۰/۰۰۶۸۹	۱۴۶/۴	۱۴۶/۱	۰/۲۵	۲
۰/۰۴۱۳۷	۰/۰۲۸۹۴	۰/۰۲۰۶۲	۰/۰۱۴۴۷	۱۴۸	۱۴۷/۲	۰/۵	۳
۰/۰۴۵۵۱	۰/۰۳۱۰۱	۰/۰۴۵۵۱	۰/۰۳۱۰۱	۱۵۱/۶	۱۴۹/۶	۱/۰۰	۴

آغشته کردن کاغذها با رزین فنولی محلول در آب، کاغذها خشکانده و سپس با رزین اصلاح شده آغشته می شوند. این رزینها ویژگیهای انعطاف پذیری، فرایند پذیری [۱۳، ۱۹، ۲۰] و قابلیت برش چند لایه ایها را افزایش می دهند و چند لایه ای را از حالت استخوانی در می آورند [۱۷، ۲۱]. بیشترین مقدار رزین جذب شده به وسیله کاغذها، همین رزین اصلاح شده است. البته باید توجه داشت که سهم هر یک از رزینها باید در حد معینی ثابت نگه داشته شود. در غیر این صورت، چند لایه ایها کیفیت خوبی نخواهند داشت. مثلاً اگر سهم رزین فنولی محلول در آب افزایش یابد، در این حالت، ویژگیهای الکتریکی چند لایه ایها بهبود یافته، ولی فرایند پذیری و انعطاف پذیری آنها بشدت کاهش می یابد. با آغشته سازی کاغذها، ابتدا با رزین فنولی محلول در آب و سپس با رزین فنولی اصلاح شده با برخی روغنهای گیاهی، درصد جذب رزین به وسیله کاغذها تا ۵۰ درصد افزایش می یابد، بطوری که صفحه های کاغذی آغشته شده دارای کیفیت خوبی بوده و اثری از لکه های رزین جذب نشده روی کاغذها وجود ندارد. در نتیجه، کاغذها بدون اینکه مشکل خاصی داشته باشند قابلیت رول شدن دارند. این در حالی است که بدون استفاده از رزین فنولی محلول در آب، وقتی میزان رزین جذب شده از ۳۰ درصد وزنی فراتر می رود، مقداری رزین اضافی روی کاغذها باقی می ماند.

در تهیه چند لایه ایها به جای کاغذ کرافت می توان از کاغذهای کتان نیز استفاده کرد که نفوذ پذیری آنها نسبت به رزین بهتر از کاغذهای کرافت است. چند لایه ایهای تهیه شده با استفاده از این کاغذها مرغوبترند، ولی این کار از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه نیست. به همین منظور، در تهیه چند لایه ایهای مرغوب برای لایه های درونی از کاغذ کرافت و برای لایه بیرونی از کاغذ کتان استفاده می شود. اشاره می شود که در هر مرحله خشک کردن کاغذهای آغشته، رزینها تا حدی عمل آوری می شوند و میزان این عمل در مراحل مختلف خیلی مهم است. بطوری که اگر میزان عمل آوری کمتر از حد مطلوب

گرانیوی سنج استوالد زمان ریزش آنها در دمای ۲۵°C اندازه گیری شد. از روی زمان ریزش و غلظت، گرانیوی ویژه کاهیده محاسبه شد. جدول ۶ نتایج حاصل از گرانیوی سنجی را نشان می دهد.

#### اندازه گیری چگالی و درصد مواد فرار

در اندازه گیری چگالی از پیکنومتر در داخل حمام آبی با دمای ۲۵°C استفاده شد و برای تعیین آن مطابق روش اندازه گیری درصد مواد فرار رزینهای تهیه شده عمل شد که نتایج حاصل در جدول ۷ آمده است.

#### تهیه چند لایه ای با استفاده از رزینهای اصلاح شده و کاغذهای کرافت

همان طور که قبلاً هم اشاره شد، بیشترین درصد جذب رزینها به وسیله کاغذهای کرافت در حدود ۳۰ درصد وزنی بود، در حالی که اکثراً درصد محتوای رزین بیشتری لازم است. به منظور افزایش نفوذ پذیری کاغذها نسبت به رزین اصلاح شده و بالا بردن درصد محتوای رزین، ابتدا این کاغذها با رزین محلول در آب آغشته شدند. آغشته کردن کاغذها با رزین محلول در آب باعث می شود که این رزینها به خلل و فرج کاغذها خوب نفوذ کنند. این عمل به نوبه خود در نهایت میزان رطوبت جذب شده به وسیله چند لایه ایها را کاهش می دهد. در نتیجه، ویژگیهای الکتریکی چند لایه ایها افزایش می یابد. پس هدف از بکار بردن رزین فنولی محلول در آب، بالا بردن نفوذ پذیری کاغذ به رزین اصلاح شده و بهبود ویژگیهای الکتریکی چند لایه ایهاست. بعد از جدول ۷ - نتایج حاصل از اندازه گیری چگالی و درصد مواد فرار رزینهای تهیه شده.

نوع رزین	چگالی (g/cm <sup>3</sup> )	مواد فرار (%)
MPFC	۷۱	۴/۲۳
MOCFC	۷۰۸	۴/۸۵

جدول ۸ - مقایسه درصد محتوای رزین در کاغذهای کرافت آغشته شده با رزینهای مختلف.

مرحله آغشته سازی			مرحله پیش آغشته سازی بارزین فنولی محلول در آب			وزن ۵ برگ کاغذ کرافت خام (g)	نمونه
رزین جذب شده (%)	وزن کاغذها بعد از خشک کردن (g)	نوع رزین اصلاح شده	دمای خشک کردن (°C)	زمان خشک کردن (s)	وزن کاغذها بعد از خشک کردن (g)		
۴۴/۱۴	۲/۷۸۱۸	MPFC	۸۰	۱۵	۱/۸۷۲۲	۱/۵۵۴۰	۱
۴۵/۵۰	۲/۸۴۱۸	MoCFC	۸۰	۱۵	۱/۹۰۶۳	۱/۵۴۸۵	۲
۲۴/۴۳	۲/۰۳۰۰	PF	-	-	-	۱/۵۳۴۰	۳
۳۷/۱۸	۲/۴۵۵۶	MPFC	-	-	-	۱/۵۴۲۵	۴
۳۶/۸۱	۲/۴۴۰۰	MoCFC	-	-	-	۱/۵۴۱۸	۵

با توجه به نتایج بدست آمده، فشار و دمای پخت لازم برای رزین ارتوکروزول - فرمالدهید اصلاح شده با روغن کرچک بیشتر از فشار و دمای لازم برای پخت رزین فنول - فرمالدهید اصلاح شده با روغن کرچک است. به عبارتی، تنها با تعویض هسته فنولی یا استفاده از فنولهای استخلاف دار، دما و فشار پخت رزین به مقدار زیادی تغییر پیدا می کند. در ضمن، با اصلاح رزین فنول - فرمالدهید با استفاده از روغنهای سویا و آفتابگردان، تغییرات محسوسی در شرایط پخت رزین بوجود نمی آید. یعنی نوع روغن اصلاح کننده تغییرات چندانی در شرایط عمل آوری رزین ایجاد نمی کند.

کیفیت چند لایه ای نمونه ۱ خوب است و انعطاف پذیری دارد، اما نمونه ۲ کیفیت خوبی ندارد و در آن ورقه های آغشته خوب به هم نچسبیده اند، یعنی حتی با اعمال شرایط سخت تر نسبت به نمونه ۱، رزین به اندازه کافی عمل آوری شده است و باز هم نیاز به اعمال شرایط سخت تر دارد.

#### مقایسه وضعیت ظاهری چند لایه ایهای تهیه شده با کاغذهای کرافت آغشته به رزین

در شکل ۸ وضعیت ظاهری دو نمونه از چند لایه ایهای تهیه شده به همراه کاغذ کرافت خام و کاغذهای کرافت آغشته به رزین مقایسه شده است.

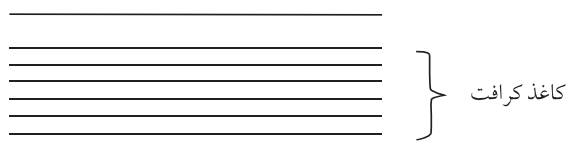
با مقایسه وضعیت ظاهری کاغذهای آغشته به رزین مشاهده می شود که در شکل ۸ ج با اینکه مقدار درصد رزین نسبت به شکل ۸ د کمتر است، ولی مقداری رزین جذب نشده روی کاغذ وجود دارد که این رزین اضافی باعث ایجاد مشکلات متعددی در فرایند تولید از جمله عدم قابلیت رول شدن این کاغذها به دلیل چسبندگی و عدم یکنواختی جذب رزین می شود. کاغذ آغشته به رزین فنولی معمولی حالت

باشد در این صورت به هنگام تهیه چند لایه ای، در گرما و فشاربخش عمده ای از رزین از کاغذها جدا می شود. در حالت برعکس، اگر عمل آوری بیش از حد لازم باشد، کاغذها در شرایط دما و فشار خوب به هم نمی چسبند. در نتیجه، چند لایه ای بدست آمده استحکام کافی نخواهد داشت و ممکن است که ورقه ها از هم جدا شوند.

در جدول ۸ درصد محتوای رزین در کاغذها با بکار بردن رزینهای فنولی مختلف مقایسه شده است. با توجه به نتایج مندرج در این جدول درصد کل رزین جذب شده با بکار بردن مرحله پیش آغشته سازی از ۳۶ درصد تا ۴۵ درصد افزایش پیدا کرده است.

کاغذهای آغشته شده حاصل از مراحل ۱ و ۲ در جدول ۸ بعد از خشک شدن طبق شکل ۷ روی هم قرار داده شدند و در بین صفحه های استیل در گرما و فشار به چند لایه ای تبدیل شدند که نتایج حاصل از شرایط پخت آنها در جدول ۹ آورده شده است.

چند لایه ایهای تزیینی هم به همین ترتیب تهیه می شوند، با این تفاوت که در آنها یک لایه کاغذی چاپدار آغشته به رزین ملامین - فرمالدهید روی این کاغذها اضافه می شود و در تهیه صفحه مدارهای چاپی نیز فقط یک ورق مسی که یک طرف آن به وسیله چسب سازگار با رزین موجود در کاغذهای آغشته اندود شده است روی این صفحه های کاغذی قرار داده می شود.



شکل ۷ - ترتیب قرار گرفتن کاغذهای آغشته به رزین در تهیه چند لایه ایها.

جدول ۹ - نتایج بدست آمده در تعیین شرایط پخت رزینهای اصلاح شده موجود در چند لایه ایها.

وضعیت ظاهری چند لایه ایها	زمان (min)	فشار (bar)	دما (°C)	نوع رزین اصلاح شده	نمونه
خوب و انعطاف پذیر	۳۰	۷۰	۱۰۰	MPFC	۱
نامطلوب	۳۰	۱۳۰	۱۵۰	MOFCFC	۲

ارتوکرزول - فرمالدهید اصلاح شده با روغن کرچک نسبت به چندلایه ای تهیه شده با استفاده از رزین MPFC بیشتر است. پس در نهایت، چندلایه ایهایی با انعطاف پذیری و برش پذیری خوب که مدنظر بود تهیه شدند. از این چندلایه ایها می توان در تهیه قطعات داخلی خودروها، اثاثیه منزل و ادارات و نیز در تهیه صفحه مدارهای چاپی استفاده کرد.

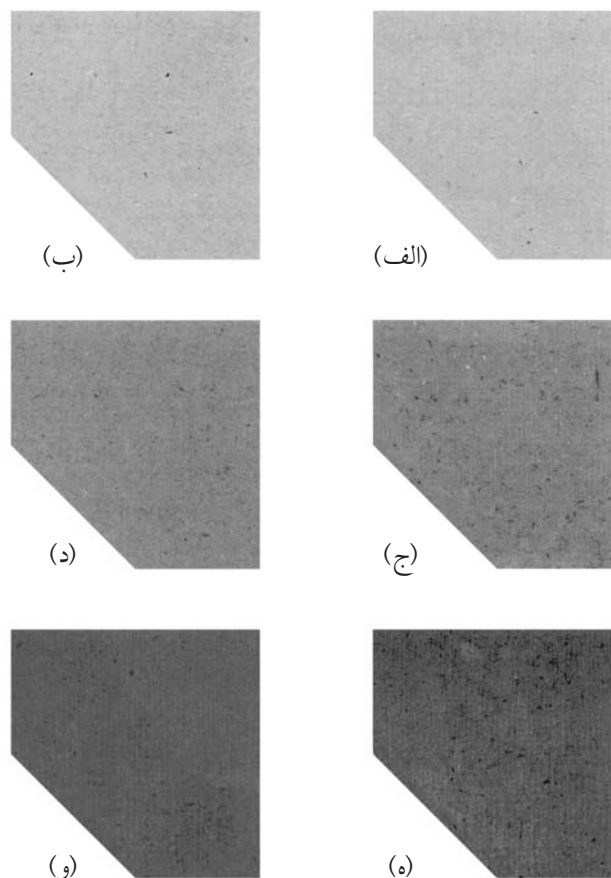
شکندگی دارد، در حالی که شکل ۸ ج و د این حالت را ندارند. برش پذیری چندلایه ایهای تهیه شده به وسیله قیچی امتحان شد و نتیجه خوبی داد. این چند لایه ایها از لحاظ انعطاف پذیری نسبت به چند لایه ایهای تهیه شده با استفاده از رزینهای فنولی معمولی بطور دستی مقایسه و معلوم شد نسبت به آنها از انعطاف پذیری خوبی برخوردار است. البته، میزان انعطاف پذیری چندلایه ای تهیه شده با استفاده از رزین

### نتیجه گیری

رزینهای فنولی اصلاح شده با روغنهای سویا، آفتابگردان، کرچک و بزرک تهیه شدند. رزینهای فنولی اصلاح شده نیز در دو مرحله تهیه شدند. در مرحله اول، هسته فنولی با روغن در محیط اسیدی وارد واکنش شد و در مرحله بعدی با بازی کردن محیط و افزایش پارافرمالدهید، واکنش تراکمی محصول فنول - روغن با پارافرمالدهید انجام گرفت. در تهیه رزینهای فنولی اصلاح شده، ابتدا هسته فنولی با روغن در محیط اسیدی وارد واکنش شد که با توجه به طیفهای IR برداشت شده و واکنش روغن تانگ با فنول، مکانیسم افزایش روغن روی فنول احتمالاً از نوع واکنش C - آلکیل دار شدن فریدل - کرافت است.

در تهیه رزینهای اصلاح شده، با تعویض هسته فنولی با ارتوکرزول، تغییرات زیادی در مرحله پخت رزین مشاهده شد که با بکار بردن ارتوکرزول، زمان پخت در دمای یکسان بطور قابل ملاحظه ای افزایش پیدا کرد. با تغییر نوع روغن گیاهی اصلاح کننده، تغییرات محسوسی در شرایط پخت رزینها مشاهده نشد. بعد از تهیه رزینهای اصلاح شده، انحلال پذیری این رزینها در حلالهای مختلف بررسی و مخلوط متانول و تولوئن به عنوان حلال رقیق کننده مناسب انتخاب شد، در حالی که این رزینها، در متانول و تولوئن به تنهایی قابل حل نیستند.

اثر تغییرات نسبت وزنی متانول به تولوئن روی میزان جذب رزین به وسیله کاغذهای کرافت بررسی شد که با تغییر نسبت وزنی متانول به تولوئن تغییرات قابل توجهی روی میزان جذب رزین به وسیله



شکل ۸ - مقایسه وضعیت ظاهری چند لایه ایهای تهیه شده با کاغذ کرافت آغشته به رزینهای مختلف: (الف) کاغذ کرافت خام، (ب) فنولی معمولی، (ج) فنولی اصلاح شده با ۳۳ درصد رزین، (د) فنولی معمولی و (ه) فنولی اصلاح شده با ۴۶ درصد رزین، (و) فنولی معمولی و MOFCFC.

روغنهای گیاهی در شرایط ملایمتری نسبت به چندلایه ای حاصل از رزین ارتوکرزول - فرمالدهید اصلاح شده با روغنهای گیاهی پخت شد. در تهیه چندلایه ای، با بکار بردن مرحله پیش آغشته سازی با رزین فنولی محلول در آب و سپس آغشته کردن با رزین اصلاح شده درصد جذب رزین از ۳۵ درصد تا حدود ۵۰ درصد افزایش یافت.

### قدردانی

بدین وسیله از همکاریهای مسئولین محترم شرکت آذربنیاد تبریز و شرکت چوکای بندر انزلی تشکر و قدردانی می شود.

### مراجع

- Zohouriaan-Mehr M.J. and Poorjavadi A., Polyester Resins, *Iran. J. Chem.*, **9**, 15-23, 1996.
- Grayson M. and Echroth D., Phenolic Resins, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, New York, **18**, 384-416, 1996.
- Wolfgang G., Stephen Y.Y., Kaudy L., Rounsaville J.f. and Schulz G., Phenolic Resins, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, McGraw-Hill, New York, **A19**, 371-385, 1986.
- Antonio P., *Wood Adhesives: Chemistry and Technology*, (Translated by Mirshokraie A. (Persian), 101-170, Iran University Press, Tehran, 1995).
- Dominighaus H., *Plastics for Engineers*, 575-596, The Royal Society of Chemistry, 1993.
- Brydon J.A., *Plastics Material*, 569-625, John Wiley & Sons, 1993.
- Springer V., *Phenolic Resins, Chemistry, Application and Performance*, Dekker, 91-300, 1985.
- Fukizumi H., Tomita I. and Baba T., Manufacture of Phenol Resin Composites, *Jpn Pat. 98,77,386*, 1998, Chem. Abstr., **128**, 244805u, 1998.
- Fukizumi H., Tomita I. and Morita T., Tung Oil-Modified Phenolic Compositions, *Jpn Pat. 97,316,150*, 1996; Chem. Abstr., **128**, 35568e, 1998.
- Saadat-Lajevardi N., *Oil Seeds*, Tehran University, Tehran, 1981.
- Okoshi N., Kudo K. and Shimayama S., Process for Producing Oil-Modified and Resin-Modified Phenolic Resin for Printing Inks, *US Pat. 4,391, 640*, 1983.
- Sato K., Resin Compositions and Printing Inks, *Jpn Pat. 93, 306, 316*, 1993; Chem. Abstr., **120**, 301318y, 1993.
- Simpson W.G., *Plastics and Resin Compositions*, 74-99, The Royal Society of Chemistry, 1995.
- Pizzi A., *Advanced Wood Adhesives Technology*, 89-149, Marcel Dekker, 1994.
- Ballert B., Resole Compositions and Laminates Made Therefrom, *US Pat. 4,404, 358*, 1983.
- Goetzky P. and Gnauck R., Untersuchungen Zum Thermischen Verhalten Von Phenolharzgebundenen Cellulosepapier-Schichtstoffen, *Acta Polymerica*, **42**, 314-318, 1991.
- Nanaumi K., Horiuchi T. and Nomoto N., Method of Preparing Vegetable Oil-Modified Phenolic Resin and Laminate Produced by Using the Same, *US Pat. 5,380,789*, 1995.
- Campbell T.W. and Sorenson W.R., *Preparative Method of Polymer Chemistry*, (Translated by Zohouriaan-Mehr M.J., Nad Ali M. and Tropogusian G. (Persian), Sharif University of Technology, 1998).
- Ito M., Preparation of Phenolic Resin Laminates, *Jpn Pat. 93,148*, 1993; Chem. Abstr., **119**, 273071w, 1993.
- Hitzer H. and Grzechnike P., Resoles Modified with Unsaturated Oils and / or Fats, *Ger Pat. 145, 020*, 1980; Chem. Abstr., **95**, 98780p, 1981.
- Bakelite S., Manufacture of Phenolic Resins and their Paper-based Laminates with Excellent Punching Quality, *Jpn Pat. 97, 157, 414*, 1994; Chem. Abstr., **127**, 51538e, 1997.