

بررسی پارامترهای مؤثر در تهیه آزمایشگاهی رزول مورد استفاده در اسفنج فنولی

Studying the Effective Parameters on Preparation of Resole Used in Phenolic Foam

مهدی باریکانی^{*}، مژگان میرزا طاهری، احمد توکلی

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده علوم، گروه پلی یورتان و مواد ویژه، صندوق پستی ۱۴۹۶۵/۱۱۵

دریافت: ۸۲/۵/۱۸، پذیرش: ۸۲/۱۰/۱۴

چکیده

رزولها با افزودن مقادیر مختلفی از اسیدهای آلی و معدنی در دمای محیط پخت می شوند. پخت اسیدی رزول در ساخت اسفنج فنولی از اهمیت تجاری زیادی برخوردار است، زیرا به دلایل اقتصادی باصرفه تر است. در این پژوهش، ابتدا رزین رزول سنتز شد و سپس با بررسی عوامل و شرایط واکنش تهیه رزین مانند کاتالیزور، pH، دما، نسبت مولی مونومرها و زمان انجام واکنش رزولی تهیه شد که بعد کافی برای انجام واکنش با عامل پخت فعال اسیدی فعال بود و گرمای مناسب تهیه اسفنج را فراهم کرد.

واژه‌های کلیدی

رزول، فنول، فرمالدهید، اسفنج، اثر پارامتر

مقدمه

محیط پایدارند، اما در اثر گرما یا اسیدها تبدیل به پلیمر شبکه‌ای غیرقابل ذوب و نامحلول می شوند. بنابراین، رزولها را رزینهای تک مرحله‌ای می نامند. رزولها می توانند به شکل جامد یا مایع، قلیایی یا خنثی و محلول یا نامحلول در آب باشند. این رزینها محدوده وسیعی از محصولات

رزینهای رزول از واکنش فنول و فرمالدهید در محیط قلیایی تولید می شوند. در تهیه رزول از مقدار بیشتری آلدهید نسبت به فنول استفاده شده و نسبت مولی فرمالدهید به فنول معمولاً بین ۱ تا ۳ حفظ می شود. رزولها هیدروکسی فنولهای یک یا چند هسته‌ای هستند که در دمای

Key Words

resole, phenol, formaldehyde, foam, effect of parameter

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار: M.Barikani@ippi.ac.ir

دادند که با افزایش نسبت مولی F/P مقدار گروه‌های متیلول آزاد و الیگومرهای پلی اکسی متیلن و پل‌های اتری بیشتر می‌شود. این گروه‌ها بر واکنش‌های پخت اثر می‌گذارند. مطالعات دیگری نیز توسط کینگ، هویت، هالوپیانن و همکاران در خصوص آثار F/P انجام گرفته است [۸،۱۰،۱۳].

برای تهیه رزین مناسب اسفنج شدن گزارش‌های زیادی اغلب به شکل اختراع ثبت شده ارائه شده است که با یکدیگر مطابقت چندانی ندارند. دلیل این موضوع مربوط به تنوع محصولات و روش‌های تهیه اسفنج و نیز انحصاری بودن فرمولبندی دقیق تهیه رزین برای تولیدکنندگان است [۱۴،۱۵]. بطور کلی، بررسی و مطالعه کارهای انجام شده نشان می‌دهد که پارامترهای مختلفی بر تهیه رزین‌های رزول مؤثرند که در نظر گرفتن این پارامترها موجب تهیه رزول مناسب برای کاربردهای خاص می‌شود [۱۶].

هدف از انجام این کار پژوهشی، مطالعه و بررسی برخی از پارامترهای مؤثر بر تهیه رزول مناسب اسفنج مانند کاتالیزور، pH، دما، نسبت مولی مونومرها و زمان انجام واکنش بر کارایی نهایی رزین تهیه شده است.

تجربی

مواد

مشخصات مواد مصرف شده در تهیه رزول در جدول ۱ آورده شده است.

روشها

تهیه رزین رزول

در یک راکتور شیشه‌ای با حجم ۵۰۰ mL، مجهز به مبرد رفلکس، همزن مکانیکی و حمام روغن دارای همزن مغناطیسی که در موارد لازم امکان خنک کردن آن به وسیله مخلوط آب و یخ وجود داشت، ۱۹۱ فنول، ۱۳۱ پارافرمالدهید (با نسبت مولی ۱/۷ از فرمالدهید به فنول) و ۱۰۲g آب مقطر اضافه شد. مقدار آب مقطر باید به قدری باشد که با فرض انحلال کامل پارافرمالدهید در آب، محلول ۵۰ درصد وزنی فرمالین حاصل شود. سپس ۶/۸۶g کاتالیزور باریم هیدروکسید (۰/۲) مول به ازای هر مول فنول) به محیط واکنش اضافه و به کمک همزن مکانیکی با دور حدود ۴۵۰ rpm محتوای راکتور در دمای محیط مخلوط شد. آنگاه، به وسیله محلول سود ۹ نرمال (تقریباً ۲۷ درصد وزنی) و کاغذ pH دقیق، pH محیط واکنش برابر ۱۰ تنظیم شد. پس از انحلال کامل پارافرمالدهید و شفاف شدن سیستم و تنظیم pH، گرمادهی سیستم در

واکنش فنول و فرمالدهید را در برمی‌گیرند و مولکول‌هایی بشدت شاخه‌دار هستند. پلیمر شدن رزول می‌تواند تا مرحله شبکه‌ای شدن و ژل شدن پیش برود. پلیمر شدن در محیط آبی و در دمای بین ۶۰ تا ۱۰۰°C در مجاورت کاتالیزور قلبایی مثل هیدروکسید فلزات قلبایی یا قلبایی خاکی یا انواع آمینها انجام می‌شود [۱-۳].

تولید رزین رزول معمولاً سه مرحله را طی می‌کند. رزین در مرحله A در آب و حلال‌های متداول محلول است. اگر پلیمر شدن ادامه پیدا کند، رزینی با وزن مولکولی بیشتر بدست می‌آید که رزیتول یا رزین مرحله B نام دارد و در آب یا محلول‌های قلبایی حل نمی‌شود، اما هنوز قابل ذوب است و در حلال‌های آلی نظیر استون حل می‌شود. پلیمر شدن بیشتر رزین، آن را به مرحله C می‌رساند که به رزین حاصل رزیت گفته می‌شود. این رزین کاملاً شبکه‌ای، پخت شده، نامحلول و غیرقابل ذوب است [۴].

سرعت تشکیل فنولها در محیط قلبایی تابعی از pH و غلظت کاتالیزور است. در مورد دی‌فنیل متانها نیز گزارش شده است که در مقادیر کم کاتالیزور قلبایی، ثابت سرعت واکنش افزایش فرمالدهید به حلقه‌های فنولی با ثابت سرعت واکنش تراکمی هم مرتبه است. ولی، در مقادیر بیشتر کاتالیزور، ثابت سرعت واکنش افزایشی زیاد می‌شود، در حالی که ثابت سرعت واکنش تراکمی کاهش می‌یابد [۱]. کیم و همکاران گزارش کردند که با افزایش کاتالیزور استخلاف‌های بیشتری صورت می‌گیرد [۵] و کاهش کاتالیزور موجب افزایش شاخه‌ها می‌شود [۶]. یوفروف و همکاران [۷] نیز طی انجام تحقیقاتی روی ثابت سرعت واکنش‌های استخلاف فرمالدهید بر فنول و نیز واکنش تراکمی متیلول فنولها و الیگومرها به این نتیجه رسیده‌اند که افزایش مقدار کاتالیزور باعث ازدیاد سرعت استخلاف بر حلقه‌های فنول و کاهش سرعت واکنش تراکمی متیلول فنولها و الیگومرهای دیگر می‌شود. به تأخیر انداختن واکنش تراکمی باعث افزایش زمان و کامل شدن واکنش هیدروکسی متیل دار شدن حلقه‌های فنول قبل از پیشرفت واکنش تراکمی شده و توزیع وزن مولکولی نیز باریکتر می‌شود.

هویت و همکاران [۸] یک نمونه رزین را با دو مقدار مختلف از کاتالیزور سدیم هیدروکسید تهیه کردند و نشان دادند که در همه نسبت‌های مولی با افزایش مقدار کاتالیزور سرعت واکنش تراکمی کم می‌شود و علت این کاهش را به رقیق شدن سیستم و کاهش غلظت اجزا نسبت دادند. اثر کاتالیزور توسط پژوهشگران دیگری نیز مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است [۹-۱۲].

سو و همکاران [۱۱] اثر نسبت مولی F/P را روی گروه‌های مختلف در ساختار رزین با استفاده از روش ^{13}C NMR بررسی کرده و نشان

نتایج و بحث

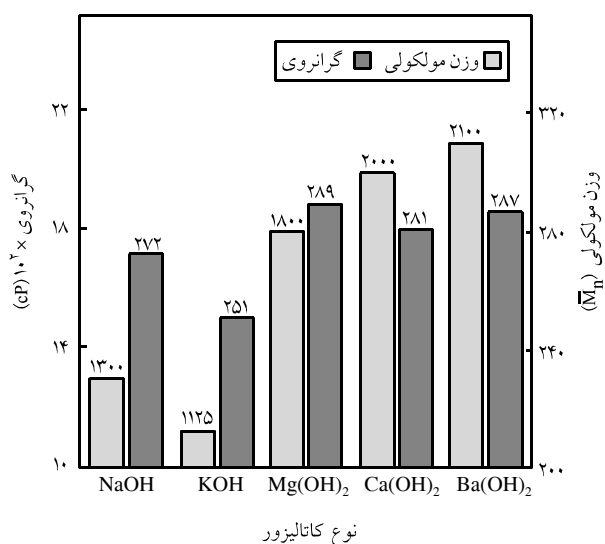
جدول ۱- مواد استفاده شده در تهیه رزول.

کشور - شرکت سازنده	روش اندازه گیری	درصد خلوص	مواد
کره	ASTM D ۱۳۱۲	۹۸/۵	فنول صنعتی
سینتیت	ASTM D ۲۱۹۴	۷۸	پارافرمالدهید
مرک	-	۹۹	سدیم هیدروکسید
مرک	-	۸۵	پتاسیم هیدروکسید
فلوکا	-	۹۸	باریم هیدروکسید
فلوکا	-	۹۵	منیزیم هیدروکسید
فلوکا	-	۹۶	کلسیم هیدروکسید
مرک	-	۲۵	آمونیاک
مرک	-	۳۲	هیدروکلریک اسید
مرک	-	-	متیلن کلرید
مرک	-	-	توین

بررسی نقش عوامل مؤثر بر تهیه رزول

اثر کاتالیزور

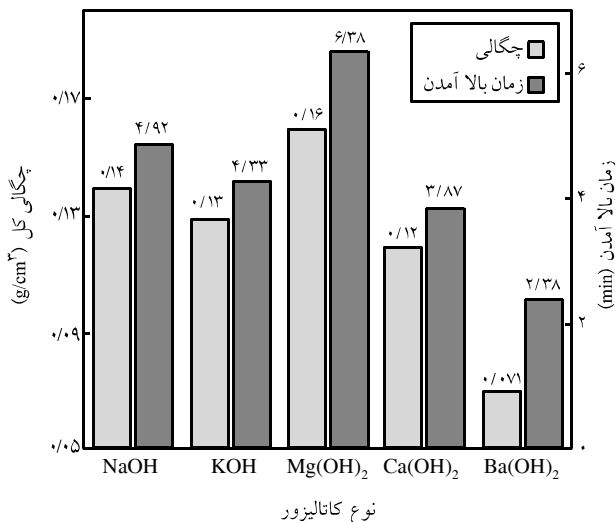
از پنج کاتالیزور سدیم، پتاسیم، منیزیم، کلسیم و باریم هیدروکسید برای تهیه رزینها مطابق با روش یاد شده در مبحث روش تهیه رزول در دمای 70°C با نسبت مولی فنول به فرمالدهید (F/P) برابر ۷/۷ و در pH برابر ۱۰ (برای تنظیم pH محلول ۹N سود و در بعضی موارد آمونیاک بکاربرده شد) و زمان 90min استفاده شد. در شکل ۱ مقادیر گرانیوی دینامیکی رزینهای دارای ۱۰ درصد آب تهیه شده از این کاتالیزورها نشان داده شده است. رزینهایی که با کاتالیزورهای فلزات قلیایی خاکی تهیه شده اند، وزنهای مولکولی بیشتری دارند، زیرا هیدروکسیدهای فلزات قلیایی خاکی دارای کاتیونهایی با بار الکتریکی بیشتر هستند که با افزایش بار کاتیون کی لیت حاصل پایدارتر و استخلافهای بیشتری انجام می گیرد و با سرعت بخشیدن به واکنشهای تراکمی، وزن مولکولی افزایش می یابد. در این حالت با بزرگتر شدن طول زنجیرهای پلیمری و گره خوردگی بیشتر آنها درهم، گرانیوی این رزینها نیز افزایش می یابد. در این بین رزینهای تهیه شده از منیزیم هیدروکسید از وزن مولکولی نسبتاً بیشتری برخوردار بودند. زیرا، کاتیون مثبت منیزیم حجم کمتری دارد و کی لیت پایداری تشکیل می دهد که سرعت مصرف فرمالدهید در آن بیشتر خواهد بود. در بین هیدروکسیدهای فلزات قلیایی خاکی، بیشترین گرانیوی متعلق به رزین تهیه شده به وسیله باریم هیدروکسید است. باید توجه کرد که گرانیوی رزین با متوسط وزنی وزن مولکولی (\bar{M}_w)



شکل ۱- گرانیوی دینامیکی و متوسط عددی وزن مولکولی رزینهای تهیه شده با کاتالیزورهای مختلف.

دمای 70°C آغاز شد. زمان مورد نظر برای انجام واکنش 90min در نظر گرفته شد. بعد از سپری شدن این مدت، سیستم در دمای حدود $50-60^{\circ}\text{C}$ خنک شده و سپس با افزودن اکسالیک اسید جامد، کاتالیزور و سود، محیط واکنش خنثی شد تا جایی که pH محیط برابر ۶/۵ تنظیم شد. خنثی سازی کاتالیزور و افزودن اسید باید به آرامی و بادقت انجام گیرد تا در حین کار دما افزایش نیابد. افزایش دما به مقدار کم می تواند حاصل واکنش اسید و باز باشد. اما، اگر مقدار اسید بقدری زیاد باشد که در یک نقطه از سیستم واکنش، بطور موضعی مقدار pH افت کند و به کمتر از ۳ برسد، امکان واکنش گروههای هیدروکسی متیل با یکدیگر وجود دارد که در آن حالت افزایش دما منجر به افزایش وزن مولکولی می شود. در اثر واکنش کاتالیزور قلیایی با اکسالیک اسید، نمکهای اکسالات تشکیل می شود که در محیط واکنش کم محلول اند. با جداسازی نهایی، نمکهای اکسالات نامحلول از سیستم جدا می شوند. از آنجا که محلول حاصل از واکنش مقدار زیادی آب دارد، بنابراین مقداری از نمکها به شکل محلول باقی می ماند. مرحله بعدی جدا کردن آب اضافی رزین به وسیله دستگاه تبخیرکن چرخان در دمای 50°C و خلاء $900-950\text{ mbar}$ بمدت ۱ h بود. بعد از پایان آبیگری رزین، به دلیل کم شدن میزان آب مقدار دیگری از نمکهای اکسالات به شکل نامحلول و کاملاً پراکنده در رزین ظاهر شد که باعث مات شدن رنگ رزین شد. رزین گرانیوی نهایی تا انجام آزمایشهای بعدی در دمای 4°C نگهداری شد.

متناسب است [۲۰-۱۷].



شکل ۲ - چگالی و زمان بالا آمدن اسفنج برای رزینهای تهیه شده با کاتالیزورهای مختلف.

تشکیل نیز در مجاورت اسید قوی تخریب می شوند و با آزاد کردن فرمالدهید دوباره پل متیلنی تشکیل می دهند. هر چه محصولات جانبی حاصل از واکنش تراکمی کمتر باشد، انبساط اسفنج بهتر انجام می شود. زیرا گرمای کمتری برای تبخیر آنها و تولید گاز لازم است. تشکیل پلهای متیلنی که همراه با آزاد شدن مولکول آب است، یعنی واکنش گروه هیدروکسی متیل با هیدروژن فعال حلقه فنولی برای تهیه اسفنج مناسبتر از واکنش تشکیل پل متیلنی است که همراه با آزاد شدن مولکولهای آب و فرمالدهید است (واکنش دو گروه هیدروکسی متیل). در این بین، واکنش هیدروژن فعال موقعیت پارا با گروه متیلول آزاد به حالتی دیگر ترجیح داده می شود، زیرا این هیدروژن فعالیت بیشتری

در مقایسه هیدروکسیدهای فلزات قلیایی و قلیایی خاکی تفاوت متوسط عددی وزن مولکولی (\bar{M}_n) رزینهای حاصل زیاد است و مسلماً \bar{M}_w برای رزینهای تهیه شده با هیدروکسیدهای فلزات قلیایی خاکی در مقایسه با رزینهای تهیه شده از هیدروکسیدهای فلزات قلیایی بیشتر خواهد بود و در نتیجه گرانروی آنها نیز بیشتر است. اما، در مقایسه با هیدروکسیدهای فلزات قلیایی خاکی که \bar{M}_n رزینهای آنها تقریباً برابر بودند، ملاحظه شد که ظاهراً رزین تهیه شده با باریم هیدروکسید گرانروی و در نتیجه \bar{M}_w بیشتری دارد [۲۱].

در مرحله بعد، از رزینهای ساخته شده اسفنج تهیه شده است (جدول ۲). برای بررسی قابلیت اسفنج شدن رزین، از چگالی اسفنج حاصل به عنوان معیار استفاده گردیده است. در شکل ۲ چگالی کلی اسفنج حاصل از این رزینها و همچنین زمان بالا آمدن آن نشان داده شده است. ملاحظه می شود که رزین تهیه شده با باریم هیدروکسید قابلیت اسفنج شدن بیشتری دارد و چگالی اسفنج حاصل و نیز زمان بالا آمدن اسفنج آن کمتر از بقیه است. این امر، به دلیل بیشتر بودن گرانروی این رزینهاست. با افزایش گرانروی، زمان ژل شدن رزین کاهش و هنگام پخت اسیدی گرانروی بسرعت افزایش می یابد. بنابراین، زمان بالا آمدن اسفنج کاهش یافته و عامل پف زا کمتر خارج می شود. همچنین، اسفنج بیشتر انبساط یافته و چگالی آن افت بیشتری می یابد. گروههای شیمیایی موجود در ساختار این رزینها به کمک طیف سنجی IR بررسی شده است (شکل ۳). برای انجام واکنش پخت اسیدی رزول باید گروههای متیلول آزاد وجود داشته باشد که با هیدروژنهای فعال روی حلقه فنول یا با گروههای متیلول دیگر واکنش داده و پلهای متیلنی یا اتری تشکیل دهند. در شرایط اسیدی قوی پلهای اتری تشکیل نشده و در صورت

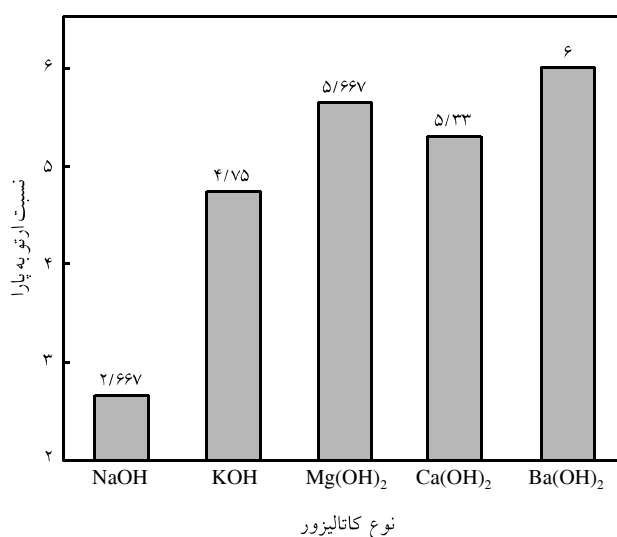
جدول ۲ - مشخصات چند نمونه رزین و اسفنج حاصل از آنها به همراه اطلاعات مربوط به روش تهیه (از کاتالیزور Ba(OH)₂ برای تهیه همه رزینها استفاده شده است).

شماره	شرایط تهیه رزین			مشخصات رزین			مشخصات اسفنج				
	مول کاتالیزور به ازای یک مول فنول	pH	دما (°C)	نسبت مولی F/P	زمان واکنش (h)	گرانروی رزین ۱۰٪ آب (cP)	\bar{M}_n	درصد فنول آزاد	درصد فرمالدهید آزاد	چگالی اسفنج (g/cm³)	زمان بالا آمدن (min)
۱	۰/۰۲	۱۰	۶۰	۷۷	۱/۵	۱۷۰۰	۲۳۶	۳/۱	۲/۲	۰/۵۴	۳/۰۸
۲	۰/۰۲	۱۰	۷۰	۱/۵	۱/۵	۲۰۰۰	۲۳۰	۸/۴	۷/۲	۰/۰۳۷	۰/۹۵
۳	۰/۰۲	۸	۷۰	۱/۷	۱/۵	۲۲۰۰	۲۸۰	۳/۲	۷/۸	۰/۰۳۲	۰/۹۵
۴	۰/۰۶	۹	۷۰	۱/۵	۲/۰	۱۸۰۰	۲۲۰	۵/۰	۰/۷	۰/۱۱۰	۲/۰۰

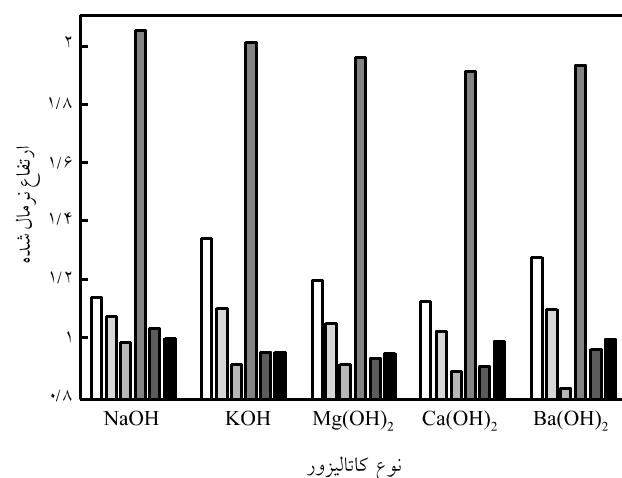
هیدروکسید بیشتر است. این ساختار، فعالیت زیاد رزین تهیه شده با باریم هیدروکسید را در تهیه اسفنج نشان می‌دهد که از بیشترین مقدار موقعیت پارای آزاد و کمترین مقدار موقعیت ارتوی آزاد برخوردار است، ضمن اینکه گروههای متیلول آزاد آن در حد قابل قبول است. در شکل ۴ نسبت استخلافهای ارتو به پارا محاسبه شده از طیف $^1\text{H NMR}$ ارائه شده است [۲۱]. در این روش، از پلهای متیلنی به دلیل کم بودن تعداد آنها و نیز قدرت کم دستگاه $^1\text{H NMR}$ در تفکیک پیکها صرف نظر شده است. مشاهده می‌گردد که هیدروکسیدهای فلزات قلیایی خاکی قابلیت جهت دهی بیشتری در موقعیت ارتو دارند. در این بین، باریم هیدروکسید بیشترین جهت دهی در موقعیت ارتو را دارد و موقعیت پارای خالی در رزین تهیه شده از آن نسبت به رزینهای دیگر بیشتر است و نیز موقعیتهای ارتوی آزاد آن به کمترین مقدار رسیده است.

اثر زمان واکنش

با استفاده از کاتالیزور باریم هیدروکسید در دمای 70°C ، pH برابر ۱۰ و نسبت مولی F/P برابر ۱/۷ در زمانهای متفاوت رزینهای رزول ساخته شده است. منحنیهای تغییرات گرانی دینامیکی و متوسط عددی وزن مولکولی رزین به شکل تابعی از زمان واکنش ساخت رزین در شکل ۵ ارائه گردیده است. مقادیر گرانی رزینها با وجود ده درصد آب اندازه گیری شده است. با افزایش زمان انجام واکنش، پلیمر شدن بیشتر پیش می‌رود و وزن مولکولی افزایش می‌یابد. با گذشت زمان، سرعت پیشرفت واکنش و افزایش وزن مولکولی کندتر می‌شود. با افزایش وزن مولکولی طول زنجیرها بیشتر و گره خوردگی زنجیرها و درگیری آنها با

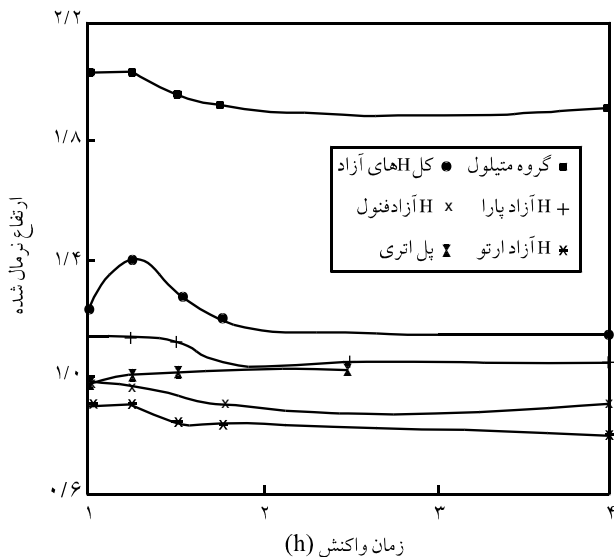


شکل ۴ - نسبت استخلافهای ارتو به پارا در رزینهای تهیه شده با کاتالیزورهای مختلف.



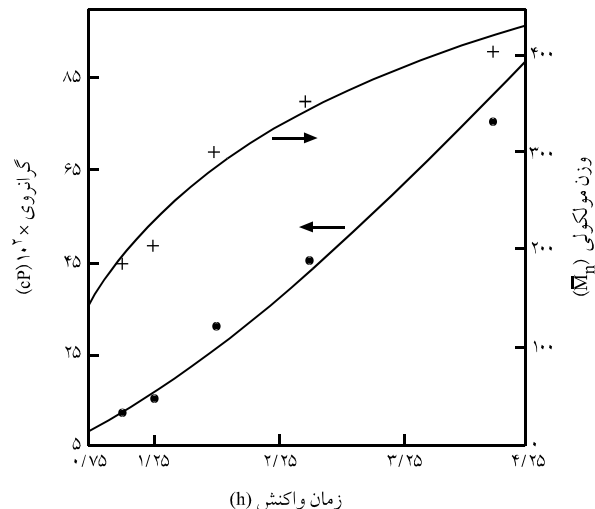
شکل ۳ - مقادیر گروههای شیمیایی مختلف در رزینهای تهیه شده با کاتالیزورهای متفاوت: (□) متیلول، (▨) آزاد پارا، (▩) آزاد ارتو، (■) کل Hهای آزاد، (◼) آزاد فنول و (◻) پل اتری.

دارد. بنابراین، بالاتر بودن میزان گروههای متیلول آزاد دلیل بر فعال تر بودن رزین نیست، زیرا افزایش گروههای متیلول آزاد بمنزله کاهش هیدروژنهای فعال آزاد است و باید تعداد گروههای متیلول آزاد و هیدروژنهای آزاد روی حلقه های فنولی به مقدار بهینه و متناسب برسد. قبلا ملاحظه شده است که رزین تهیه شده با پتاسیم هیدروکسید، با وجود گرانی کمتر، بهتر از رزینهای تهیه شده با سدیم هیدروکسید و منیزیم هیدروکسید اسفنج می‌شود. با توجه به شکل ۳ دیده می‌شود که رزین تهیه شده با پتاسیم هیدروکسید هم گروههای متیلول آزاد و هم هیدروژنهای آزاد بیشتری در موقعیت پارا دارد. هر چند که هیدروژنهای آزاد ارتو و کل هیدروژنهای آزاد آن از همه بیشتر نیست. در رزین تهیه شده با پتاسیم هیدروکسید تناسب بهتری بین گروههای متیلول آزاد و هیدروژنهای آزاد (بویژه موقعیت پارای آزاد) وجود دارد و به حالت بهینه نزدیکتر است که این امر باعث فعالیت بهتر رزین و قابلیت اسفنج شدن آن می‌شود. ملاحظه شده است که رزین تهیه شده از پتاسیم هیدروکسید وزن مولکولی کمتری دارد و این مؤید بیشتر بودن گروههای متیلول آزاد و هیدروژنهای آزاد حلقه فنول است. زیرا، برای افزایش وزن مولکولی باید گروههای متیلول آزاد و هیدروژنهای آزاد حلقه فنول مصرف و به پلهای اتری و متیلنی تبدیل شوند. در مقایسه رزینهای تهیه شده از باریم هیدروکسید و کلسیم هیدروکسید، دیده می‌شود که رزین باریم هیدروکسید با وجود داشتن وزن مولکولی بیشتر دارای گروههای متیلول آزاد بیشتری است و نیز هیدروژنهای آزاد موقعیت پارای آن بیشتر است، بطوری که با وجود کمتر شدن موقعیت ارتوی آزاد باز هم کل هیدروژنهای آزاد این رزین از رزین تهیه شده به وسیله کلسیم



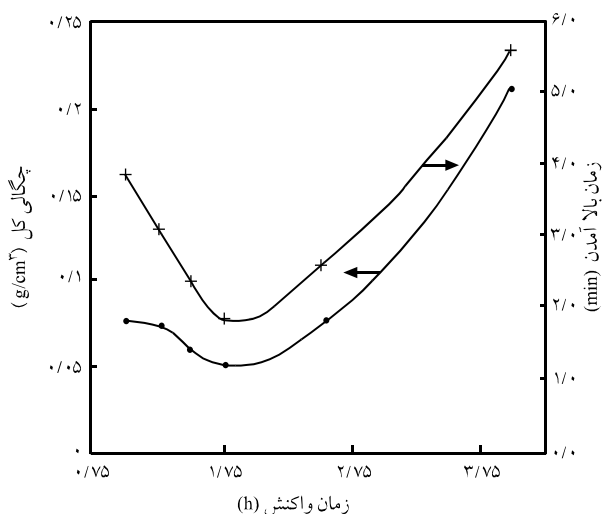
شکل ۷ - تغییرات گروه‌های شیمیایی مختلف رزین با زمان انجام واکنش.

ساختار رزین ارائه شده است. این اطلاعات از طیف IR بدست آمده است. ملاحظه می‌گردد که با افزایش زمان انجام واکنش تا یک ساعت و ۱۵ دقیقه، استخلاف فرمالدهید همچنان روی حلقه فنول ادامه دارد و مقدار گروه‌های متیلول آزاد با سرعت افزایش و بطور همزمان موقعیتهای ارتو و پارای آزاد کاهش می‌یابد. با افزایش زمان انجام واکنش در مقادیر بیش از یک ساعت و ۱۵ دقیقه تا یک ساعت و ۴۵ دقیقه گروه‌های متیلول آزاد و موقعیتهای ارتو و پارای آزاد و نیز مجموع هیدروژنهای آزاد با سرعت کاهش می‌یابد و پس از آن سرعت کاهش این گروه‌ها کم می‌شود. کاهش گروه‌های متیلول آزاد و موقعیتهای ارتو و پارای آزاد با افزایش زمان انجام واکنش، ناشی از مصرف این گروه‌ها در تشکیل پلهای متیلنی و اتری است. افزایش مقدار پلهای اتری با زمان انجام واکنش در شکل ۷ ملاحظه می‌شود. بنابراین، پیش‌بینی می‌گردد رزینی که در زمان یک ساعت و ۲۵ دقیقه تهیه شده است بیشترین مقدار گروه‌های متیلول آزاد باشد. همچنین، رزینی که در زمان یک ساعت تهیه شده است، بیشترین مقادیر ارتو و پارای آزاد را داشته و بیشترین قابلیت اسفنج شدن را داشته باشد که در عمل این چنین نبوده است. در اینجا، گرانیوی رزین اثری بمراتب قویتر از گروه‌های شیمیایی و فعالیت رزین بر قابلیت اسفنج شدن رزین دارد. رزینهایی که در زمانهای یک ساعت و یک ساعت و ۱۵ دقیقه تهیه شده‌اند، فعالیت زیادی در پخت اسیدی نشان می‌دهند که بدلیل کم بودن گرانیوی این رزینها، قابلیت اسفنج شدن آنها مناسب نبوده و چگالی اسفنج حاصل کاهش چندانی نمی‌یابد. به دلیل کم بودن گرانیوی احتمال ریزش رزین در دیواره



شکل ۵ - نمودارهای تغییرات گرانیوی و وزن مولکولی رزین به شکل تابعی از زمان انجام واکنش.

یکدیگر بیشتر می‌شود و در نتیجه گرانیوی نیز افزایش می‌یابد. از رزینهایی که در زمانهای مختلف ساخته شده بودند اسفنج تهیه و زمان بالا آمدن و چگالی اسفنج حاصل اندازه‌گیری شده است. تغییرات چگالی و زمان بالا آمدن اسفنج به شکل تابعی از زمان انجام واکنش تهیه رزین در شکل ۶ ارائه گردیده است. مشاهده می‌شود رزینی که در زمان یک ساعت و ۴۵ دقیقه تهیه شده بود، بیشترین قابلیت اسفنج شدن را دارد و چگالی اسفنج حاصل از آن و زمان بالا آمدن اسفنج برای آن کمترین مقدار است. در شکل ۷ تغییرات گروه‌های شیمیایی مختلف در



شکل ۶ - نمودارهای تغییرات چگالی و زمان بالا آمدن اسفنج به شکل تابعی از زمان واکنش.

دمای واکنش، وزن مولکولی و گرانیوی رزین بطور نمایی افزایش می‌یابد. در واقع، با افزایش دمای واکنش، سرعت واکنش تراکمی حلقه‌های استخلاف شده فنول زیاد شده و وزن مولکولی بسرعت افزایش می‌یابد، در حالی که سرعت واکنش استخلاف فرمالدهید روی حلقه فنول کاهش پیدا می‌کند. بنابراین، حلقه‌های استخلاف شده بسرعت به یکدیگر متصل و استخلاف روی حلقه‌های فنول آزاد به کندی انجام می‌پذیرد. با افزایش دما، وزن مولکولی و توزیع آن بسرعت افزایش یافته و گرانیوی رزین بیشتر می‌شود. به دنبال آن از این رزینها اسفنج تهیه شده و چگالی و زمان بالا آمدن اسفنجها اندازه گیری شده است. تغییرات چگالی و زمان بالا آمدن اسفنجها در شکل ۹ ارائه شده است.

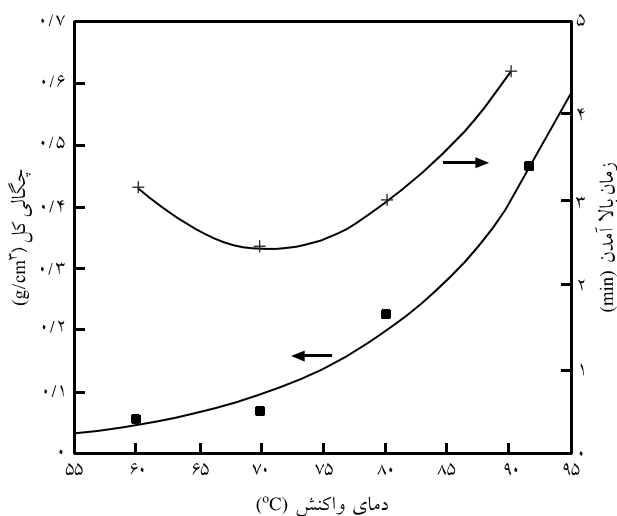
ملاحظه می‌شود که با کاهش دمای واکنش ساخت رزین، چگالی و زمان بالا آمدن اسفنج حاصل کاهش و در واقع رزین فعالتر شده است. البته، زمان بالا آمدن اسفنج برای رزینهایی که در دماهای خیلی پایین تهیه شده بودند مجدداً افزایش یافته بود. زیرا، گرانیوی این رزینها کمتر است و زمان سخت شدن رزین و بالا آمدن اسفنج زیاد شده بود. در این منحنی زمان بالا آمدن اسفنج از یک حداقل برخوردار است. در شکل ۱۰ تغییرات گروههای شیمیایی مختلف در ساختار رزین ارائه شده که از طیف IR بدست آمده است [۲۱].

با افزایش دمای واکنش، واکنشهای تراکمی بیشتر و واکنشهای استخلاف روی حلقه فنول کاهش یافته‌اند. در شکل ۱۰ نیز مشاهده می‌شود که تعداد گروههای متیلول آزاد با افزایش دما کاهش می‌یابد که هم به دلیل کاهش سرعت واکنشهای استخلافی و هم افزایش سرعت

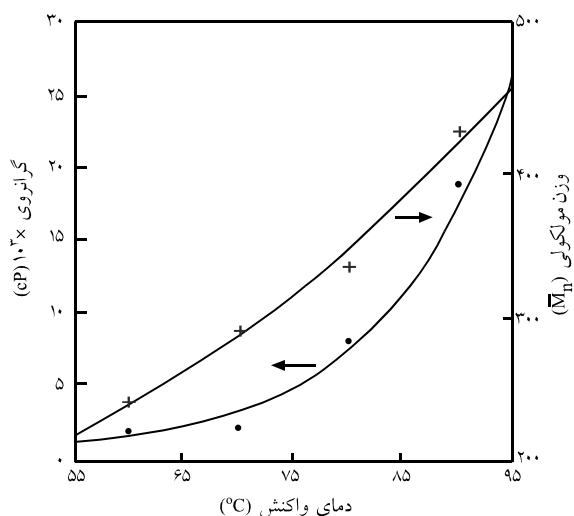
سلولها و ناپایدار شدن اسفنج و ازدیاد چگالی وجود دارد. همچنین، گرانیوی کم رزین باعث طولانی تر شدن زمان ژل شدن و زمان بالا آمدن اسفنج می‌شود و نیز قبل از رسیدن گرانیوی به حد لازم بخش اعظم عامل پف‌زا، که تبخیر شده است، از سیستم خارج می‌گردد و رزین قدرت محبوس کردن گازهای ایجاد شده را بطور کامل ندارد. بنابراین، چگالی اسفنج حاصل بالا می‌رود. هنگامی که وزن مولکولی و گرانیوی بیش از حد زیاد باشد، رزین بخوبی منبسط نمی‌شود و چگالی اسفنج حاصل افزایش می‌یابد. از این رو، باید مقدار بهینه‌ای برای گرانیوی رزین وجود داشته باشد که در آن رزین بهترین قابلیت اسفنج شدن را دارد. با افزایش وزن مولکولی و گرانیوی، به دلیل کاهش گروههای متیلول آزاد و نیز کاهش موقعیتهای آزاد ارتو و پارا، از فعالیت شیمیایی رزین کاسته می‌شود که این علت افزایش مجدد زمان بالا آمدن اسفنج است. کاهش فعالیت رزین و افزایش بیش از حد گرانیوی بطور مشترک باعث کاهش قابلیت اسفنج شدن رزین می‌گردد. در این شرایط بهترین رزین برای اسفنج شدن، رزینی با متوسط عددی وزن مولکولی ۳۰۰ و گرانیوی (ده درصد آب) حدود ۳۰۰۰ cP است [۲۱].

اثر دما

با استفاده از کاتالیزور باریوم هیدروکسید در نسبت مولی F/P برابر ۱/۷، pH محیط برابر ۱۰ و زمان ۱/۵ h در دماهای متفاوت رزینهایی ساخته شده است. نمودار تغییرات گرانیوی رزین دارای ده درصد آب و نیز نمودار تغییرات متوسط عددی وزن مولکولی رزین به شکل تابعی از دمای واکنش در شکل ۸ ارائه شده است. ملاحظه می‌شود که با افزایش



شکل ۹ - تغییرات چگالی و زمان بالا آمدن اسفنج به صورت تابعی از دمای واکنش تهیه رزین.

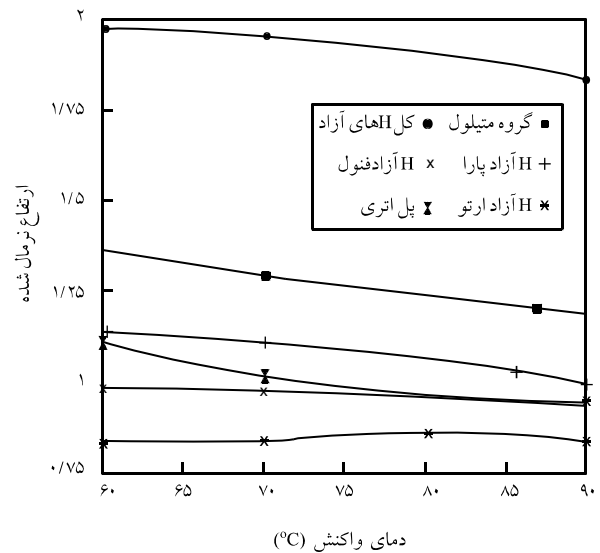


شکل ۸ - تغییرات گرانیوی و وزن مولکولی رزین به صورت تابعی از دمای واکنش.

متیلول آزاد و موقعیتهای پارای آزاد (که فعالترند) بمراتب اثر قویتری بر فعالیت رزین دارد و در نهایت از فعالیت رزین می‌کاهد و چگالی و زمان بالا آمدن اسفنجها افزایش یافته است که کاهش گروههای متیلول آزاد علت اصلی کاهش فعالیت رزین است. در شکل ۱۰ ملاحظه شد که با افزایش دمای واکنش ساخت رزین رزول، پلهای اتری و میزان فنول آزاد در رزین کاهش یافته است.

اثر pH محیط واکنش

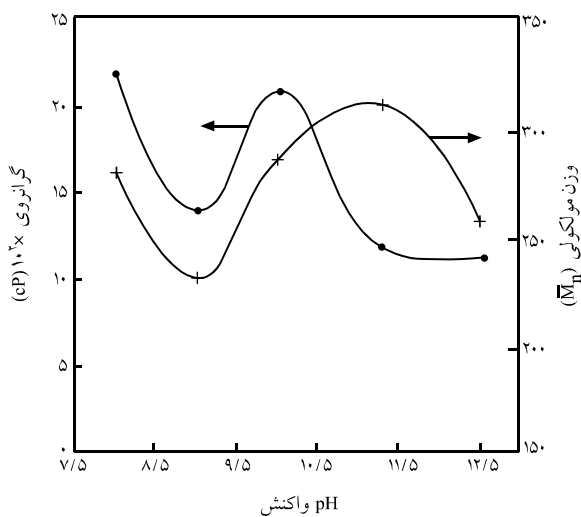
با استفاده از کاتالیزور باریم هیدروکسید در دمای 70°C با نسبت مولی ۷۷ و زمان واکنش ۱/۵ h در pHهای مختلف، رزولهایی ساخته شده است. منحنیهای تغییرات گرانی دینامیکی رزینهای دارای ده درصد آب و متوسط عددی وزن مولکولی آنها به شکل توابعی از pH محیط واکنش در شکل ۱۱ ارائه شده است. برای تنظیم pH محیط از محلول سود ۹N استفاده شده است. در واقع، کاتالیزور اصلی باریم هیدروکسید است. افزودن محلول سود به سیستم می‌تواند دو اثر متفاوت داشته باشد. ابتدا افزایش pH یا افزایش کل مقدار کاتالیزورها باعث افزایش یون OH می‌شود. این امر، باعث افزایش واکنش استخلافی روی حلقه فنول و افزایش پیشرفت واکنش تراکمی و وزن مولکولی می‌گردد. شکل ۱۱ نشان می‌دهد که با بالا رفتن pH سیستم تا ۹ ابتدا به دلیل رقیق شدن سیستم و کاهش غلظت مونومرها، واکنشهای استخلافی و تراکمی کندتر پیش می‌روند و در نتیجه وزن مولکولی کاهش می‌یابد. با افزایش بیشتر pH هر چند که سیستم رقیق می‌شود ولی زیاد شدن مقدار کاتالیزور اثر بیشتری بر پیشرفت واکنش دارد و باعث ازدیاد سرعت واکنش استخلافی و تراکمی در سیستم می‌شود.



شکل ۱۰- تغییرات گروههای شیمیایی مختلف در ساختار رزین با دمای واکنش تهیه آن.

واکنشهای تراکمی است. چون، با پیشرفت واکنشهای تراکمی و افزایش وزن مولکولی گروههای متیلول آزاد مصرف شده‌اند.

در تمام محدوده دمایی با افزایش دما موقعیتهای پارای آزاد کم می‌شود، زیرا استخلاف در موقعیت پارا در دماهای بالاتر و واکنشهای تراکمی نیز در این موقعیت انجام می‌گیرند. دیده شده است که استخلاف در موقعیت ارتو در دماهای پایین بهتر انجام شده و موقعیت ارتوی آزاد با افزایش دما زیاد شده است. در دماهای خیلی بالا (90°C) به دلیل سرعت یافتن بیش از حد واکنش تراکمی و مصرف موقعیتهای ارتوی آزاد در تشکیل پلهای متیلنی، این موقعیتها کاهش یافته‌اند. در ضمن، تغییرات موقعیت ارتوی آزاد چندان شدید نبوده و منحنی تغییرات کل هیدروژنهای آزاد حلقه‌های فنول همانند منحنی تغییرات موقعیت پارای آزاد سیر نزولی داشته است. بنابراین، با افزایش دما گروههای متیلول آزاد و موقعیتهای پارای آزاد کم و با وجود افزایش ملایم موقعیت ارتوی آزاد باز هم کل هیدروژنهای آزاد قابل استخلاف کم شده‌اند. از این رو، افزایش دما کاهش فعالیت رزین را به همراه داشته و در نتیجه چگالی اسفنج حاصل افزایش یافته است. با افزایش دما، گرانی دینامیکی رزین نیز افزایش پیدا می‌کند (شکل ۸)، ولی کاهش فعالیت رزین بحدی است که افزایش گرانی کمی به قابلیت اسفنج شدن نمی‌کند. هر چند که افزایش گرانی بیش از حد بوده و اثر نامطلوبی روی قابلیت اسفنج شدن رزین دارد. بنظر می‌رسد که در دمای 80°C برای موقعیت ارتوی آزاد مقدار ماکسیمم بدست آمده تا حدودی به افزایش فعالیت رزین کمک کرده است، ولی کم شدن گروههای



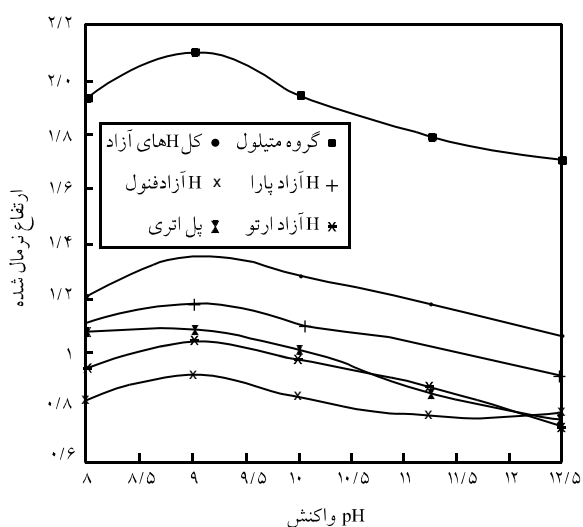
شکل ۱۱- تغییرات گرانی و وزن مولکولی رزین با pH محیط واکنش.

در نهایت، با بالا رفتن pH تا ۱۷۲۵، افزایش وزن مولکولی مشاهده می‌گردد. در pH بالاتر از ۱۷۲۵ وزن مولکولی به دو دلیل کاهش پیدا می‌کند. اول آنکه با رفیق شدن بیش از حد سیستم و کاهش غلظت مونومرها پیشرفت واکنش کند می‌شود. دوم اینکه با اندازه‌گیری حجم سود مصرفی، اکی‌والان کل کاتالیزورها محاسبه و مشاهده می‌گردد که در pH حدود ۱۷۲۵ مقدار کل اکی‌والان کاتالیزورها تقریباً نصف مولکولهای فنول بوده و در pHهای بیشتر میزان مولهای یون OH بیشتر از نصف مولهای فنول اولیه می‌شود. بنابراین، سرعت واکنش تراکمی کندتر و وزن مولکولی کاهش یافته است. در شکل ۱۱ ملاحظه می‌شود که تغییرات گرانیوی دینامیکی رزین با pH محیط واکنش، مشابه تغییرات وزن مولکولی رزین است و انحرافات نیز دارد.

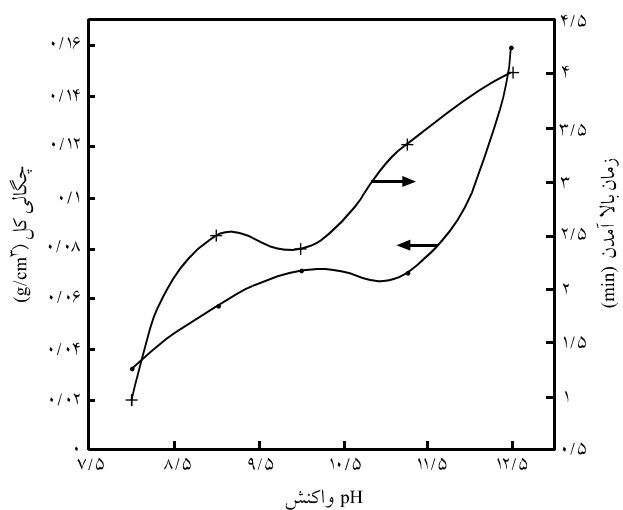
مشاهده می‌شود که در pH برابر ۱۰ با وجود زیاد بودن متوسط عددی وزن مولکولی، گرانیوی رزین نسبت به pH برابر ۸ کمتر است. دلیل این است که با افزایش مقدار کل کاتالیزور، توزیع وزن مولکولی باریکتر شده و \bar{M}_w کاهش می‌یابد و چون گرانیوی رزین تابع \bar{M}_w است، بنابراین گرانیوی رزین کاهش پیدا می‌کند. در شکل ۱۵ دیده می‌شود که ماکسیمم نسبی در منحنی وزن مولکولی در pH برابر ۱۷۲۵ ظاهر می‌گردد، ولی ماکسیمم نسبی منحنی گرانیوی در pH برابر ۱۰ دیده می‌شود. در این حالت می‌توان گفت، هر چند که در pH برابر ۱۷۲۵ نسبت به pH برابر ۱۰ مقدار \bar{M}_n بیشتر است، ولی توزیع وزن مولکولی باریکتر است و احتمالاً گرانیوی \bar{M}_w در pH برابر ۱۰ بیشتر است. از رزینهای تهیه شده با pH های مختلف، اسفنج ساخته شده و چگالی و زمان بالا آمدن آن اندازه‌گیری شده است (شکل ۱۲). تغییرات گروههای

شیمیایی رزین به شکل تابعی از تغییرات pH محیط با استفاده از طیف‌سنجی IR در شکل ۱۳ ارائه شده است. در رزول ساخته شده در pH برابر ۸ هر چند که تعداد گروههای متیلول آزاد و موقعیتهای پارای آزاد بیشترین مقدار نیستند، ولی نسبتاً مقادیر بزرگی بوده‌اند و موقعیت ارتوی آزاد برای این رزین کمترین مقدار بوده است. به عبارتی، استخلاف بیشتر در موقعیت ارتو انجام گرفته است. بنابراین، رزین حاصل فعالیت زیادی داشته و زمان بالا آمدن اسفنج برای آن کمترین مقدار بوده است. بیشتر بودن گرانیوی این رزین نیز به افزایش قابلیت اسفنج شدن یعنی کاهش چگالی اسفنج و کاهش زمان بالا آمدن اسفنج کمک می‌کند. وقتی pH تا حدود ۹ افزایش می‌یابد (شکل ۱۳) مشاهده می‌شود که هم گروههای متیلول آزاد و هم موقعیتهای ارتو و پارای آزاد به بیشترین مقدار خود می‌رسد. این پدیده مطابق با کم بودن وزن مولکولی رزین است، چون گروههای متیلول آزاد و موقعیتهای آزاد حلقه‌های فنول با افزایش وزن مولکولی و تشکیل پلهای متیلنی و اتری کاهش می‌یابند و اسفنج حاصل چگالی بیشتری پیدا می‌کند. زمان بالا آمدن اسفنج به دلیل کم بودن گرانیوی رزین بسیار زیاد است. عامل دیگری هم باعث کم شدن قابلیت اسفنج شدن رزین است. بدین ترتیب که با افزایش pH (در مقادیر خیلی زیاد) و در واقع افزایش مقدار کاتالیزور استخلاف فرمالدهید روی حلقه فنول بیشتر انجام می‌گیرد و حلقه‌های فنولی بیشتر متیلول دار شده و پلهای اتری بیشتری تهیه می‌شود. این امر در شکل ۱۳ مشهود است. پلهای اتری در محیط اسیدی شکسته شده و فرمالدهید آزاد می‌کنند. آزاد شدن فرمالدهید و تبخیر آن (رسیدن به دمای فرایند اسفنج شدن که در حدود ۵۰°C است) می‌تواند

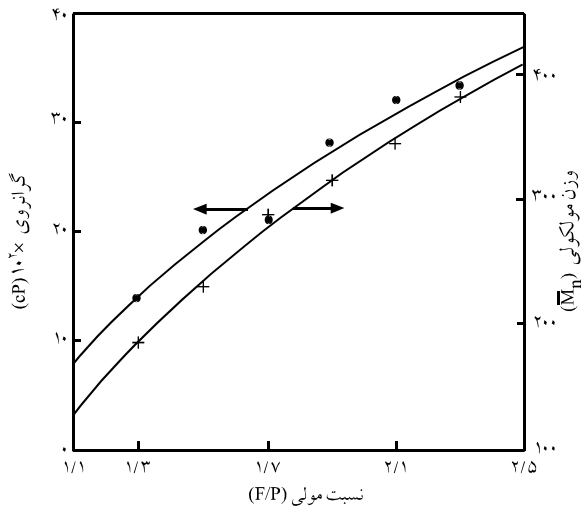
مشاهده می‌شود که در pH برابر ۱۰ با وجود زیاد بودن متوسط عددی وزن مولکولی، گرانیوی رزین نسبت به pH برابر ۸ کمتر است. دلیل این است که با افزایش مقدار کل کاتالیزور، توزیع وزن مولکولی باریکتر شده و \bar{M}_w کاهش می‌یابد و چون گرانیوی رزین تابع \bar{M}_w است، بنابراین گرانیوی رزین کاهش پیدا می‌کند. در شکل ۱۵ دیده می‌شود که ماکسیمم نسبی در منحنی وزن مولکولی در pH برابر ۱۷۲۵ ظاهر می‌گردد، ولی ماکسیمم نسبی منحنی گرانیوی در pH برابر ۱۰ دیده می‌شود. در این حالت می‌توان گفت، هر چند که در pH برابر ۱۷۲۵ نسبت به pH برابر ۱۰ مقدار \bar{M}_n بیشتر است، ولی توزیع وزن مولکولی باریکتر است و احتمالاً گرانیوی \bar{M}_w در pH برابر ۱۰ بیشتر است. از رزینهای تهیه شده با pH های مختلف، اسفنج ساخته شده و چگالی و زمان بالا آمدن آن اندازه‌گیری شده است (شکل ۱۲). تغییرات گروههای



شکل ۱۳ - نمودار تغییرات گروههای شیمیایی مختلف رزین با pH واکنش.

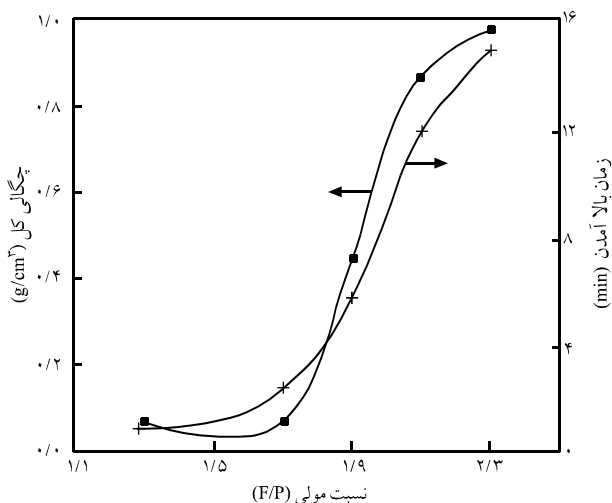


شکل ۱۲ - نمودار چگالی و زمان بالا آمدن اسفنج به شکل تابعی از pH محیط واکنش.



شکل ۱۴ - نمودار تغییرات گرانشی و وزن مولکولی رزین به شکل تابعی از نسبت مولی فرمالدهید به فنول در واکنش.

آمدن اسفنجها به شکل تابعی از نسبت مولی ارائه شده است. مشاهده می گردد که با افزایش نسبت مولی، چگالی و زمان بالا آمدن اسفنج بیشتر شده و در نسبتهای F/P بسیار کم چگالی آن دوباره افزایش یافته است. در شکل ۱۶ نمودارهای تغییرات گروههای شیمیایی به شکل تابعی از نسبت مولی مونومرها ارائه شده است. همان طور که در این شکل ملاحظه می گردد، با افزایش نسبت مولی فرمالدهید به فنول مقدار گروههای متیلول آزاد افزایش و همزمان با آن تعداد موقعیتهای آزاد ارتو و پارا کاهش می یابند. در نسبت مولی F/P برابر ۷/۵ بهترین تناسب بین گروههای متیلول آزاد و موقعیتهای آزاد حلقه وجود دارد و چگالی و



شکل ۱۵ - تغییرات چگالی و زمان بالا آمدن اسفنج با نسبت مولی F/P در واکنش.

گرماگیر باشد که برای فرایند اسفنج شدن مناسب نیست و عاملی در کاهش فعالیت و قابلیت اسفنج شدن رزین است. با افزایش pH تا حدود ۱۰ (شکل ۱۳) ملاحظه شد که گروههای متیلول آزاد و موقعیتهای پارا و ارتو آزاد کم شده اند. همه این موارد با افزایش وزن مولکولی (شکل ۱۱) مطابقت دارد و به این معنی است که با وجود متیلول دار شدن بیشتر حلقه های فنولی در اثر پیشرفت واکنش تراکمی مقدار گروههای متیلول آزاد کم شده است. این امر، باعث کاهش فعالیت رزین و قابلیت اسفنج شدن آن و افزایش چگالی اسفنج می شود (شکل ۱۲). بیشتر بودن گرانشی رزین باعث کم شدن زمان بالا آمدن اسفنج است، زیرا رزین سریعتر سفت می شود. هنگامی که pH از ۱۰ به ۱۲/۲۵ افزایش می یابد، گروههای متیلول آزاد و موقعیتهای ارتو و پارا آزاد به مقدار کمی کاهش پیدا می کند و این مؤید افزایش وزن مولکولی است. با افزایش pH از ۱۲/۲۵ به ۱۲/۵، به دلیل زیاد بودن بیش از حد pH، متیلول دار شدن کمتر انجام می گیرد و گروههای متیلول دار آزاد کم و موقعیت های پارا آزاد مصرف می شود، در حالی که موقعیتهای ارتو کمتر استخلاف می شوند و در مجموع کل هیدروژنهای فعال آزاد کاهش می یابد. این در شرایطی است که وزن مولکولی کم بوده و در این شرایط فعالیت رزین کم و قابلیت اسفنج شدن رزین کاهش یافته است.

اثر نسبت مولی فرمالدهید به فنول

با استفاده از کاتالیزور باریم هیدروکسید در دمای 70°C ، pH برابر ۱۰ و زمان ۱/۵h با استفاده از نسبتهای مولی متفاوت فرمالدهید به فنول (F/P) رزینیایی ساخته شده است. سپس، گرانشی و پهنایی رزینهای دارای ده درصد آب و همچنین متوسط عددی وزن مولکولی آنها اندازه گیری شده است (شکل ۱۴). ملاحظه می شود که با افزایش نسبت مولی F/P، متوسط عددی وزن مولکولی افزایش یافته است. با ازدیاد این نسبت متیلول دار شدن حلقه های فنول بیشتر انجام می گیرد و این استخلاف هیدروکسی متیل باعث افزایش سرعت واکنش تراکمی و وزن مولکولی شده است. در مقادیر بالاتر F/P با افزایش نسبت مولی F/P و تشکیل گروههای همی فرمال گرانشی و در نتیجه وزن مولکولی یا عبارتی طول زنجیرها بلندتر شده و افزایش می یابد. نتایج در شکل ۱۴ ارائه شده است. مشاهده می شود که در نسبتهای مولی بیشتر سرعت افزایش گرانشی با افزایش نسبت مولی کاهش می یابد. زیرا، با بیشتر شدن نسبت مولی F/P توزیع وزن مولکولی باریکتر شده و باعث می گردد که \bar{M}_w با سرعت کمتری نسبت به \bar{M}_n افزایش یابد، در نتیجه سرعت افزایش گرانشی کاهش پیدا می کند [۲۰]. از رزینهای تهیه شده با نسبتهای مولی مختلف F/P اسفنج تهیه شده و چگالی و زمان بالا آمدن اسفنجها بررسی شده است. در شکل ۱۵ تغییرات چگالی و زمان بالا

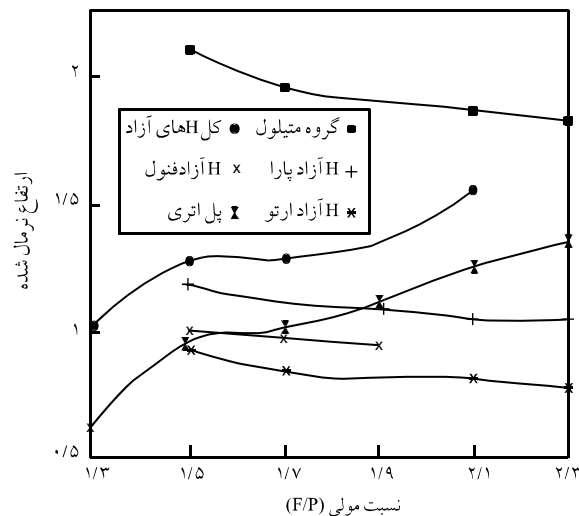
قابلیت اسفنج شوندگی آن می شوند. همچنین، افزایش بیش از حد گرانی در اثر افزایش نسبت مولی نیز می تواند اثر منفی روی قابلیت اسفنج شدن رزین داشته باشد. با افزایش نسبت مولی فرمالدهید به فنول مقدار فنول آزاد در رزین کمتر می گردد (شکل ۱۶).

نتیجه گیری

در این پژوهش، رزولی تهیه شد که به روش پخت اسیدی قابل اسفنج شدن است. اثر شرایط واکنش مانند نوع کاتالیزور، pH محیط، نسبت مولی مونومرها، زمان و دمای واکنش در تهیه رزول فعال نیز بررسی شد. مطالعات انجام شده نشان می دهد که کاتالیزورهایی از نوع فلزات قلیایی خاکی نتایج بهتری ارائه می دهند و رزینهای فعالتری را تولید می کنند که در این میان بهترین نتیجه از باریم هیدروکسید بدست می آید. زمان انجام واکنش مقدار بهینه ای دارد که منجر به تولید رزینی با وزن مولکولی و گرانیوی دینامیکی بهینه می شود. در دماهای پایین واکنش، رزینهای فعالتری تولید می شود، ولی وزن مولکولی و گرانیوی این رزینها کم است. pHهای کمتر برای تهیه رزین فعالتر مناسبتر است. ضمن اینکه وزن مولکولی و گرانیوی نسبتاً زیادی نیز برای رزین نهایی بدست می آید. pH و مقدار کاتالیزورها نقش مهمی در کنترل فعالیت رزین، وزن مولکولی و گرانیوی دینامیکی رزین نهایی دارد. با کاهش نسبت مولی فرمالدهید به فنول، فعالیت رزین نهایی افزایش می یابد، ولی در نسبتهای مولی خیلی کم گرانیوی دینامیکی و وزن مولکولی رزین کم می شود و به دلیل گرماده بودن واکنش نتایج خوبی بدست نمی آید.

مراجع

- Knop A. and Pilato L.A., *Phenolic Resins: Chemistry Applications and Performance*, Springer Verlag, Germany, 288-307, 1985.
- Gum W.F., Riese W. and Ulrich H., *Reaction Polymers: Chemistry, Technology, Applications, Markets*, Carl Hanser Verlag, Germany, 202-217, 1992.
- Bikales M. and Menges O., *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, **11**, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, 45-95, 1988.
- Sandler S.R. and Karo W., *Polymer Synthesis*, **2**, Academic, New York, USA, 49-81, 1977.
- Kim M.G., Amos L.W. and Barnes E.E., Study of the Reaction Rates and Structures of a Phenol-Formaldehyde Resol Resin by ^{13}C -NMR and Gel Permeation Chromatography, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 2032-2037, 1990.
- Kim M.G., Nieh W.L., Sellers T., Wilson W.W. and Mays J.W., Polymer Solution Properties of a Phenol-Formaldehyde Resol Resin by Gel- Permeation Chromatography, Intrinsic Viscosity, Static Light Scattering and Vapor Pressure Osmometric Methods, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 973-979, 1992.
- Yufevov A.M., Yufevov E.A. and Negodova L.A., Production of Phenol-Formaldehyde Oligomers with a Low Monomer Content, *Int. Polym. Sci. Technol.*, **15**, 38-40, 1988.
- Haupt R.A. and Sellers T., Characterization of Phenol-Formaldehyde



شکل ۱۶ - تغییرات گروههای شیمیایی مختلف رزین با نسبت مولی F/P در واکنش.

زمان بالا آمدن اسفنج کم و رزین مربوط فعالیت بیشتری برای اسفنج شدن دارد. در نسبتهای مولی خیلی کم (۱/۳) رزول فعالیت بیشتری دارد و با وجود داشتن گرانیوی کمتر بسیار سریعتر سخت می شود و زمان بالا آمدن اسفنج برای این رزین کمترین مقدار است. ولی، سخت شدن سریع رزین مانع از انبساط کامل آن شده و چگالی اسفنج مجدداً افزایش می یابد. با توجه به شکل ۱۶ ملاحظه می شود که با افزایش نسبت مولی فرمالدهید به فنول، تعداد پلهای اتری و گروههای همی فرمال شدت افزایش می یابند. پلهای اتری و گروههای همی فرمال در مجاورت اسید تخریب پذیرند (پدیده گرماگیر) و باعث کاهش فعالیت رزین و کاهش

- hyde Resol Resins, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 693-697, 1994.
9. Grenier-Loustalot M.F., Larroque S.L., Grande D. and Grenier P., Phenolic Resins:2. Influence of Catalyst Type on Reaction Mechanisms and Kinetics, *Polymer*, **37**, 1363-1369, 1996.
 10. King P.W., Mitchell R.H. and Westwood A.R., Structural Analysis of Phenolic Resol Resins, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 1117-1130, 1974.
 11. So S. and Rudin A., Analysis of Formation and Curing Reactions of Resol Phenolics, *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 205-232, 1990.
 12. Wagner E.R. and Greff R.J., Analysis of Resols by Gel-Permeation Chromatography, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **9**, 2193-2207, 1971.
 13. Holpainen T., Alvilva L., Rainio J. and Pakkanen T.T., Phenol-Formaldehyde Resol Resins, Studied by ¹³C-NMR Spectroscopy, Gel-Permeation Chromatography and Differential Scanning Calorimetry, *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 1183-1193, 1997.
 14. Ryan B.W., Phenol Formaldehyde Resins, *US Pat.*, **5**, 470, 924, 1995.
 15. Wernik S., Dern H.J., Kerkaidov A. and Schroeter S., Resols, Process for their Production and Use, *US Pat.*, **6**, 372, 878, 2002.
 16. Roll W., Bottcher A., Napp W. and Ficke P., *US Pat.*, **6**, 410, 776, 2002.
 17. Vongdara B., Abhyankar C.R., Hamed R., Eszhanova P. and Shutov F., The Effect of Shellac on Structure and Properties of Phenolic Foams, *Cell. Polym.*, **10**, 132-136, 1991.
 18. Gupta M.K. and Hindersinn R.R., Shelf Life of Phenolic Resins, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 976-978, 1987.
 19. Rickle G.K. and Denslow K.R., The Effect of Water on Phenolic Foam Cell Structure, *J. Cell. Plast.*, **24**, 70-78, 1988.
 20. Moore S.E. and Williams S.J., Significantly Reduced Catalyst Consumption in Rigid Foams, *J. Cell. Plast.*, **36**, 57-59, 2000.
 21. Barikani M. and Mirzataheri M. and Tavakkoli A., Synthesis & Characterization of Suitable Resol for Preparation of Phenolic Foam, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian ed.)*, **16**, 319-325, 2003.