

## سنتز و شناسایی رزول مناسب تهیه اسفنج فنولی

### Synthesis and Characterization of Suitable Resole for Preparation of Phenolic Foam

مهدی باریکانی<sup>\*</sup>، مژگان میرزا طاهری، احمد توکلی

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

دریافت: ۸۲/۴/۷، پذیرش: ۸۲/۷/۵

## چکیده

اسفنجهای فنولی از پرمصرفترین اسفنجهای پلیمری هستند که از راه اعمال گرما یا استفاده از عامل پخت اسیدی رزینهای رزول یا نووالاکها تهیه می‌شوند. در این پژوهش، ابتدا رزینهای از نوع رزول با استفاده از واکنش تراکمی فنول و فرمالدهید در حضور کاتالیزورهای قلیایی سنتز شده است. رزولهای یاد شده به اندازه کافی فعال بوده و بخوبی با عامل پخت اسیدی واکنش می‌دهند و گرمای مناسب اسفنج شدن را فراهم می‌کنند. سپس، با استفاده از فنون FTIR، <sup>1</sup>H NMR، TG-DSC و VPO ساختار شیمیایی، درصد جذب آب، گرانش و وزن مولکولی رزینهای رزول حاصل بررسی گردیده است. مشاهده شده است که خواص فیزیکی رزینهای رزول مانند گرانش بر کارایی رزین در فرایند اسفنج شدن نقش بسزایی دارد. در نهایت، فرمولبندی مناسب تهیه اسفنج با استفاده از روش پخت اسیدی ارائه گردیده است.

## واژه‌های کلیدی

رزول، فنول، پارافرمالدهید،  
پخت اسیدی، اسفنج

## مقدمه

در صنایع مختلف پیدا کرده‌اند [۲-۵]. اسفنج فنولی را می‌توان از رزول یا نووالاک تهیه کرد که روش تهیه اسفنج از هر یک از آنها متفاوت است. برای تهیه اسفنج از رزین رزول، به آن عامل پف‌زا اضافه و این ماده بوسیله عامل فعال در سطح بخوبی در داخل

اسفنجهای فنولی از متداولترین انواع اسفنجهای پلیمری سخت و گرما سخت اند که در کاربردهای بسیاری نظیر جاذبهای آب در گلخانه‌ها و عایقهای صدا و گرما استفاده می‌شوند [۱]. این اسفنجها بدلیل ارزانی، پایداری ابعادی، مقاومت در برابر شعله و دودزایی کم مصارف زیادی نیز

## Key Words

resole, phenol,  
paraformaldehyde,  
acid curing, Foam

وزن مولکولی و درصد آب رزول بدست آمده مطالعه و میزان جذب آب اسفنج حاصل بررسی گردید.

## تجربی

### مواد

در تهیه رزول از فنول صنعتی کره ای با درجه خلوص ۹۸/۵ درصد استفاده شد. این درصد خلوص مطابق با روش استاندارد ASTM D ۱۳۱۲ اندازه گیری شد. همچنین، از پارافرمالدهید صنعتی ساخت شرکت انگلیسی سینتیت با درجه خلوص ۷۸ درصد (اندازه گیری شده مطابق با روش استاندارد ASTM D ۲۱۹۴)، هیدروکسیدهای سدیم، پتاسیم، منیزیم، کلسیم و باریم و نیز محلول آمونیاک ۲۵ درصد وزنی به عنوان کاتالیزور استفاده شد. هیدروکسیدهای سدیم، پتاسیم و محلول آمونیاک ساخت شرکت مرک و هیدروکسیدهای باریم، منیزیم و کلسیم از شرکت فلوکا تهیه شدند. برای خنثی سازی رزین نیز از اکسالیک اسید صنعتی، در تهیه اسفنج از کلریدریک اسید صنعتی ۹/۱ نرمال با چگالی  $1/15 \text{ g/cm}^3$  (۲/۹ درصد وزنی) و پاراتولون سولفونیک اسید صنعتی با خلوص ۱۰۰ درصد استفاده شد. همچنین، متیلن کلرید صنعتی به عنوان عامل پفزا و توپین با نام شیمیایی پلی اتیلن گلیکول سوربیتان مونوآلثات به عنوان فعال کننده سطح بکار گرفته شد که این ماده ساخت شرکت مرک بود. افزون بر موارد یاد شده برای سایر آزمایشها از سدیم سولفیت، کلریدریک اسید ۳۷ درصد وزنی، معرف تیمول فتالین، سدیم تیوسولفات، پتاسیم برمات، پتاسیم برمید و نشاسته نیز استفاده شد که همگی ساخت شرکت مرک بودند. پتاسیم یدید ساخت شرکت ریدل و حلال متانول ساخت شرکت فلوکا بود.

### دستگاهها

در این پژوهش دستگاههای زیر بکار گرفته شدند: دستگاه  $^1\text{H NMR}$  ساخت ژول مدل PMX۶۰ برای تهیه طیف رزونانس مغناطیسی هسته از نمونه های رزین با استفاده از استاندارد TMS و حلال استون دوتریم دار در دمای محیط، دستگاه FTIR ساخت بروکر مدل IFS۴۸ برای تهیه طیف زیر قرمز به روش کشیدن فیلم نازک روی قرص، دستگاه STA مدل STA ۶۲۵ ساخت پلیمرلاب انگلستان برای تهیه گرمانگاشتهای DSC و TG با سرعت گرمادهی  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  در اتمسفر نیتروژن، دستگاه بروکفیلد مدل DV-I برای اندازه گیری گرانروی دینامیکی رزینها به کمک اسپیندل های نوع LV در دمای  $25^\circ\text{C}$  و دستگاه

رزین توزیع می شود. سپس، با اعمال گرما یا استفاده از عامل اسیدی عمل پخت و انبساط آمیزه تکمیل می گردد. گرانروی سیستم در حین پخت رزین بیشتر می شود و در نهایت حبابهای گاز محبوس شده اسفنج پایدار بوجود می آورد [۲]. بسته به ساختار رزین، عامل پفزا و اسید، سرعت واکنش و اسفنج شدن می تواند از چند ثانیه در دمای محیط تا چند ساعت در دماهای بالا تنظیم شود. در سیستمهای معمولی انبساط در مدت زمان حدود چند دقیقه کامل می شود و اسفنج بعد از اتمام واکنش حدود ۱ تا ۳ h در دمای بالا قرار می گیرد [۶]. بنابراین، استفاده از رزین مناسب که بتواند در دمای محیط بدون استفاده از منبع گرمای خارجی و تنها با استفاده از کاتالیزور اسیدی پخت شود و گرمای حاصل از واکنش پخت آن برای تبخیر عامل پفزا و رسیدن به چگالیهای کم کافی باشد و همچنین سرعت پخت و سخت شدن آن نیز با سرعت تبخیر عامل پفزا هماهنگ باشد، باعث آسان تر شدن فرایند اسفنج سازی و کاهش هزینه های آن می شود. بدین سبب، پخت اسیدی رزول در تهیه اسفنجهای فنولی از اهمیت تجاری زیادی برخوردار است [۷]. رزولها با افزودن مقادیر مختلفی از اسیدهای معدنی یا آلی در دمای محیط پخت می شوند. سازگاری خوب و احتمالاً ترکیب شدن سولفونیک اسیدهای آلی نظیر تولون سولفونیک اسید و فنول سولفونیک اسید با رزین فنولی شبکه ای شده، از مهاجرت اسید به سطح قطعه و ایجاد مشکلات خوردگی بعدی جلوگیری می کند. در ضمن، این اسیدها به اندازه اسیدهای معدنی قوی و خورنده نیستند و در اکثر موارد محصولات بدست آمده از پخت اسیدی بخوبی تصفیه می شوند [۸، ۹]. مشاهده شده است که در شرایط اسیدی هیدروکسی متیل فنولها با پلهای متیلنی به یکدیگر متصل می شوند. اگر متیلول شدن رزول زیاد باشد و موقعیتهای ارتو و پارای خالی وجود نداشته باشد یا اگر اسید ضعیف باشد بطوری که pH به حالت خنثی نزدیکتر باشد، امکان تشکیل پل اتری نیز وجود دارد. البته، در حضور اسید قوی پل اتری تخریب می شود و با آزاد کردن مولکول فرمالدهید به پل متیلنی تبدیل می شود [۹].

هدف از اجرای این طرح، سنتز آزمایشگاهی رزینهای رزول با استفاده از پلیمر شدن تراکمی فنول و پارافرمالدهید و سپس بررسی شرایط تهیه رزین و اثر عوامل مختلف واکنش بر کارایی رزین نهایی در ساخت اسفنج فنولی و ارائه روش بهینه ساخت و فرمولبندی رزین و اسفنج فنولی است.

در این پژوهش، رزینهای نوع رزول با استفاده از واکنش تراکمی فنول و فرمالدهید در حضور کاتالیزورهای قلیایی سنتز و با استفاده از فنون FTIR،  $^1\text{H NMR}$ ، TG-DSC و VPO ساختار شیمیایی، گرانروی،

### تهیه اسفنج فنولی

با توجه به کارهای انجام شده، فرمولبندی آمده در جدول ۱ برای تهیه اسفنج ارائه شد. باید توجه کرد که رزینهای تهیه شده دارای درصدهای آب متفاوتی هستند (اغلب رزینهای ساخته شده دارای ۱۰ درصد وزنی آب بودند). کلیه اسفنجها با استفاده از رزینی که ۱۴ درصد آب داشت تهیه شدند. اگر درصد آب موجود در رزین  $x$  و مقدار وزنی رزین  $R$  باشد، مقدار آب اضافی برحسب گرم  $W$  با فرمولهای ۱ و ۲ محاسبه می شود، بطوری که مجموع  $R$  و  $W$  وزن رزینی است که  $g$  ۲۵ در نظر گرفته شده است:

$$R = \frac{2/15}{(1-x/100)} \quad (1)$$

$$W = 25 - R \quad (2)$$

برای تهیه اسفنج ابتدا رزین، آب اضافی و فعال کننده سطح (توین ۸۰) توزین و بمدت ۳۰ s در داخل یک ظرف پلاستیکی در دمای محیط همزده شدند. سپس، عامل پفزا (متیلن کلرید نگهداری شده در دمای  $4^{\circ}\text{C}$ ) اضافه و مخلوط بمدت ۹۰ s دیگر همزده شد. در مرحله بعد، مخلوط دو اسید بطور همزمان اضافه و مجدداً کل مخلوط بمدت ۱۵ s همزده شد. آنگاه، همزن را خارج کرده و به آمیزه اجازه داده شد تا ضمن پخت منبسط و سخت گردد. سرعت همزن در همه مراحل حدود ۱۰۰۰ rpm بود.

مشخصات چند نمونه رزین و اسفنج تهیه شده از این رزینها همراه با اطلاعات مربوط به روش تهیه آنها در جدول ۲ آورده شده است. بررسیها نشان می دهد که برای بدست آوردن اسفنجهایی با چگالی متوسط و زیاد مشکل چندانی وجود ندارد و ساخت اسفنجهای با چگالی بسیار کم نیاز به بکارگیری روشی دقیق برای تهیه رزین دارد. اسفنجهای بدست آمده از رزینهای ۱ تا ۳ دارای چگالی کمی بودند. یادآوری می شود که چگالی اندازه گیری شده کلی است که در آن پوسته

جدول ۱ - فرمولبندی اسفنج فنولی ساخته شده از رزولهای سنتز شده.

وزن ماده (g)	نسبت وزنی (phr)	نوع ماده
۲۵	۱۰۰	رزول دارای ۱۴ درصد آب
۰/۵	۲	توین ۸۰
۳/۷۵	۱۵	متیلن کلرید
۳/۴۵	۴	کلریدریک اسید ۲۹ درصد
۲/۱۴	۶	پاراتولوئن سولفونیک اسید ۷۰ درصد

اسمزسنج فشار بخار (Vapor Pressure Osmometer, VPO) مدل Knauer برای بررسی متوسط عددی وزن مولکولی.

### روشها

#### تهیه رزین رزول

در یک راکتور شیشه‌ای با حجم ۵۰۰ mL، مجهز به مبرد رفلاکس، همزن مکانیکی، حمام روغن حاوی همزن مغناطیسی که در موارد لازم امکان خنک کردن آن بوسیله مخلوط آب و یخ وجود داشت، ۱۹۱ (۲/۰۳ mole) فنول، ۱۳۱ g (۳/۴۵ mole) پارا فرمالدهید (نسبت مولی فرمالدهید به فنول در این فرمولبندی ۱/۷ است) و ۱۰۲ g آب مقطر اضافه شد. مقدار آب مقطر باید بقدری باشد که با فرض انحلال کامل پارافرمالدهید در آب، محلول ۵۰ درصد وزنی فرمالین حاصل شود. سپس، ۰/۰۲ mole کاتالیزور باریم هیدروکسید (۶/۸۶ g) به ازای هر مول فنول به محیط واکنش اضافه و توسط همزن مکانیکی با سرعت حدود ۴۵۰ rpm محتوای راکتور در دمای محیط مخلوط شد. آنگاه، با محلول سود ۹ نرمال (تقریباً ۲۷ درصد وزنی) و کاغذ pH دقیق، pH محیط واکنش روی ۱۰ تنظیم شد. پس از انحلال پارافرمالدهید، شفاف شدن سیستم و تنظیم pH، گرمادهی در دمای  $70^{\circ}\text{C}$  آغاز شد. زمان مورد نظر برای انجام واکنش ۹۰ min در نظر گرفته شد. پس از سپری شدن این مدت، سیستم به دمایی در حدود  $50-60^{\circ}\text{C}$  سرد شد. سپس، با افزودن اکسالیک اسید جامد، کاتالیزور و سود محیط خنثی و pH آن روی ۶/۵ تنظیم گردید. خنثی سازی کاتالیزور و افزودن اسید باید به آرامی و با دقت انجام گیرد تا در حین کار موجب افزایش دما نشود. 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 pH کمتر از ۳ شود، امکان واکنش گروههای هیدروکسی متیل با یکدیگر وجود دارد که در این حالت افزایش دما منجر به ازدیاد وزن مولکولی می شود. در اثر واکنش کاتالیزور قلیایی با اکسالیک اسید، نمکهای اکسالات تشکیل می شود که در محیط واکنش کم محلول است. با صاف کردن محلول نهایی، نمکهای اکسالات نامحلول از سیستم جدا می شود. از آنجا که محلول حاصل از واکنش دارای مقدار زیادی آب است، بنابراین مقداری از نمکها به حالت محلول باقی می ماند. مرحله بعدی، جدا کردن آب اضافی رزین با دستگاه تبخیرکننده چرخان در  $50^{\circ}\text{C}$  و خلاء ۹۵۰-۹۰۰ mbar به مدت یک ساعت است. پس از انجام آگیری رزین، بدلیل کم شدن میزان آب، مقدار دیگری از نمکهای اکسالات به حالت نامحلول و کاملاً پراکنده در رزین ظاهر می گردد که باعث مات شدن رنگ آن می شود. رزین گرانبه نهایی تا انجام آزمایشهای بعدی در دمای  $4^{\circ}\text{C}$  نگهداری می شود.

جدول ۲- مشخصات چند نمونه رزین و اسفنج حاصل از آنها به همراه اطلاعات مربوط به روش تهیه آنها.

شماره رزین	مشخصات رزین					شرایط تهیه رزین						
	نوع کاتالیزور	مقدار کاتالیزور (mole/mole P)	pH	دما (°C)	نسبت مولی (F/P)	زمان واکنش (h)	$\bar{M}_n$	گرانروی رزین با ۱۰ درصد آب (cP)	درصد فنول آزاد	درصد فرمالدهید آزاد	چگالی اسفنج (g/cm <sup>3</sup> )	زمان بالا آمدن (min)
۱	Ba(OH) <sub>2</sub>	۰/۰۲	۱۰	۶۰	۱/۷	۱/۵	۲۳۶	۱۷۰۰	۳/۱	۲/۲	۰/۵۴	۳/۰۸
۲	Ba(OH) <sub>2</sub>	۰/۰۲	۱۰	۷۰	۱/۵	۱/۵	۲۳۰	۲۰۰۰	۸/۴	۷۲	۰/۰۳۷	۰/۹۵
۳	Ba(OH) <sub>2</sub>	۰/۰۲	۸	۷۰	۱/۷	۱/۵	۲۸۰	۲۲۰۰	۳/۲	۱/۸	۰/۰۳۲	۰/۹۵
۴	Ba(OH) <sub>2</sub>	۰/۰۶	۹	۷۰	۱/۵	۲/۰	۲۲۰	۱۸۰۰	۵/۰	۰/۷	۰/۱۱۰	۲/۰۰

کششی C-O فنول به شکل پیکی قوی در  $1234 \text{ cm}^{-1}$  و ارتعاشات کششی گروههای هیدروکسی متیل در  $1022 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است. حلقه های فنولی که یک یا دو موقعیت ارتوی آنها اشغال شده است و موقعیت پارای آنها آزاد باشد در حدود  $756 \text{ cm}^{-1}$  پیک می دهند. همچنین، پیک حلقه های فنولی که موقعیت پارای آنها اشغال است و از دو موقعیت ارتوی باقیمانده حداقل یکی آزاد باشد در حدود  $825 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر می شود. پیک ناحیه  $887 \text{ cm}^{-1}$  با افزایش استخلافهای همزمان موقعیتهای ارتو و پارا در حلقه فنول افزایش می یابد و می تواند ناشی از موقعیت ارتوی باقیمانده و موقعیتهای متای خالی باشد.

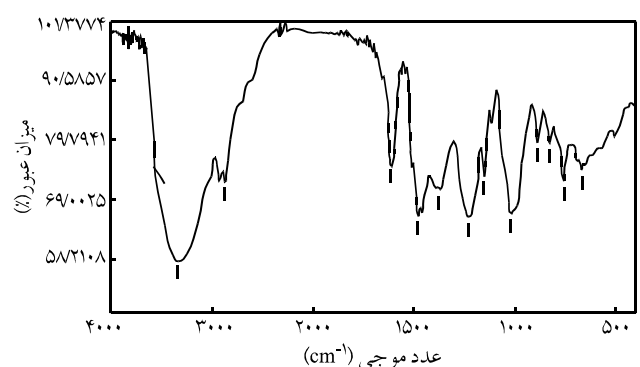
در حدود  $760 \text{ cm}^{-1}$  شکستی در پیک موقعیت پارای آزاد ( $756 \text{ cm}^{-1}$ ) دیده می شود که ناشی از استخلافهای همزمان دو موقعیت ارتو، یک موقعیت ارتو و یک موقعیت پارا یا استخلاف در موقعیت متاست. با انجام پخت گرمایی پیکهای  $756 \text{ cm}^{-1}$  و  $887 \text{ cm}^{-1}$  واضحتر و پیکهای  $667 \text{ cm}^{-1}$  و  $825 \text{ cm}^{-1}$  ناپدید می شوند. این امر، به سبب مصرف هیدروژنهای قابل استخلاف روی حلقه فنولی و تبدیل آنها به پلهای متیلنی و اتری است. بنابراین، برای اندازه گیری گروههای متیلول آزاد از پیک  $1020 \text{ cm}^{-1}$  برای اندازه گیری موقعیتهای پارای آزاد از پیک  $760 \text{ cm}^{-1}$  برای بررسی موقعیتهای ارتوی آزاد از پیک  $830 \text{ cm}^{-1}$  و برای پلهای اتری از پیک  $1055 \text{ cm}^{-1}$  و نیز برای اندازه گیری فنول آزاد از پیک  $690 \text{ cm}^{-1}$  استفاده می شود. به منظور اندازه گیری نسبت استخلافات ارتو به پارا از فن  $^1\text{H NMR}$  استفاده شد. در شکل ۲ طیف  $^1\text{H NMR}$  رزین رزول ارائه شده است. بدلیل حضور آب در رزین، پروتونهای آب با پروتونهای دوتریم دار استون جابه جا شده و تعدادی از پروتونهای حلال استون به پروتون معمولی تبدیل می شوند. پیک حاصل از این پروتونها در  $2 \text{ ppm}$  ظاهر شده است. در حدود  $3/8 \text{ ppm}$  پیک سه شاخه پروتونهای پلهای متیلنی دیده می شود. به همین ترتیب، پلهای ارتو ارتو، ارتو پارا و پارا پارا در  $\delta$  های

اسفنج نیز در نظر گرفته شده است و چگالی مغزه یا چگالی واقعی کمتر از این مقدار است.

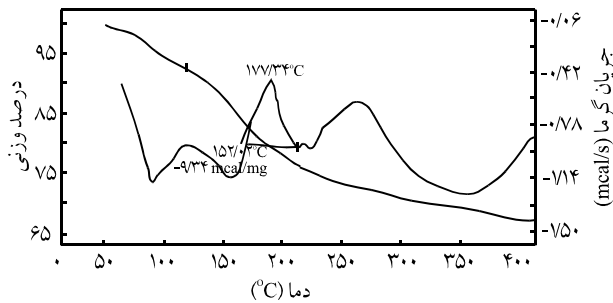
## نتایج و بحث

### مطالعات طیف سنجی

به منظور بررسی ساختار شیمیایی رزین رزول از طیف زیرقرمز تبدیل فوریه استفاده شد. همان گونه که در شکل ۱ مشاهده می شود، پیک قوی  $3356 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات پیوند OH گروه هیدروکسیل فنول و هیدروکسی متیل و نیز کمی ناشی از آب موجود در رزین است. پیک کوچک  $2881 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوند C-H آلیفاتیک پلهای متیلنی، گروههای متیل و پلهای اتری است. پیک ناحیه  $1612 \text{ cm}^{-1}$  ارتعاشات کششی پیوند C=C آروماتیک بوده و دو شاخه شدن آن ناشی از دوگانه بودن استخلاف در موقعیتهای ارتو و پاراست. ارتعاشات



شکل ۱- طیف FTIR رزول تهیه شده در شرایط  $70^\circ\text{C}$ ،  $F/P$  برابر  $1/7$ ، pH برابر  $10$ ، و با استفاده از  $\text{Ba(OH)}_2$ .



شکل ۴ - گرمانگاشت TG-DSC رزول تهیه شده با  $Ba(OH)_2$  (با همان شرایط شکل ۱).

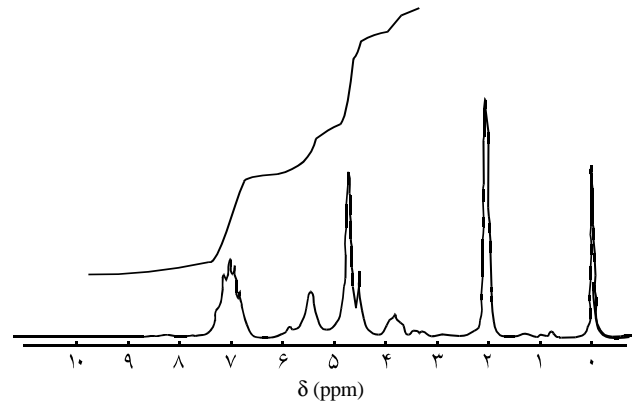
کاتالیزورهای متفاوت در شکل ۳ آمده است. البته منظور از استخلافها گروههای متیلول آزاد و پلهای اتری است و از پلهای متیلنی بدلیل کم بودن مقدار آنها و نیز قدرت کم دستگاه  $^1H$  NMR در تفکیک پیکها صرفنظر شد. ملاحظه می شود که هیدروکسیدهای فلزات قلیایی خاکی بیشتر قابلیت جهت دهی در موقعیت ارتو را دارند و در این بین باریم هیدروکسید بیشترین درصد ارتو را دارد.

#### مطالعات DSC (اندازه گیری درصد آب رزین)

نتایج DSC و TG در شکل ۴ پیک گرمای رزولها در منطقه  $120-80^\circ C$  را نشان می دهد که بخاطر تبخیر آب است. در مورد نمونه های سنتز شده این پیک گرمایر تا حدود  $150^\circ C$  نیز ادامه یافته است. بنابراین، برای اندازه گیری درصد آب می توان انتهای پیک گرمایر را از منحنی DSC پیدا کرده و در آن دما با استفاده از منحنی TG درصد افت وزنی را که همان درصد آب است محاسبه کرد. یادآور می شود که مقداری از فرمالدهید آزاد موجود در رزین نیز همراه آب جدا می شود ولی مقدار آن قابل چشمپوشی است. پیک گرمایر ناحیه  $170-130^\circ C$  مربوط به تخریب گروههای همی فرمال مثل فنول همی فرمال و هیدروکسی بنزیل همی فرمال [۱۰، ۱۱] و آزاد شدن فرمالدهید است. با توجه به آزمایشهای انجام شده هر چه نسبت مولی F/P کمتر شود، پیکهای گرمایر که در این نواحی ظاهر می شوند کوچکتر است. از آنجا که گروههای همی فرمال در حین تهیه رزین کمتر تشکیل می شوند، پیک گرمایر حدود  $350^\circ C$  ناشی از تخریب رزین در اتمسفر نیتروژن است که تا  $600^\circ C$  نیز ادامه می یابد.

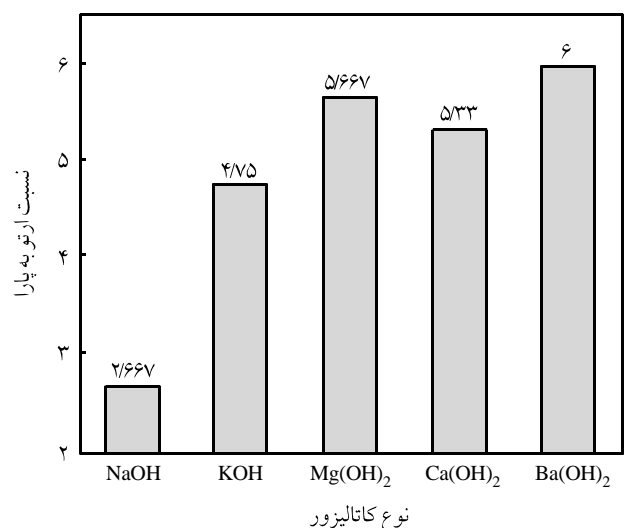
#### گرانروی دینامیکی رزین

گرانروی رزول تا حدود زیادی تابع میزان آب موجود در آن است، بنابراین برای یک نمونه رزین رزول در درصدهای وزنی مختلف آب،

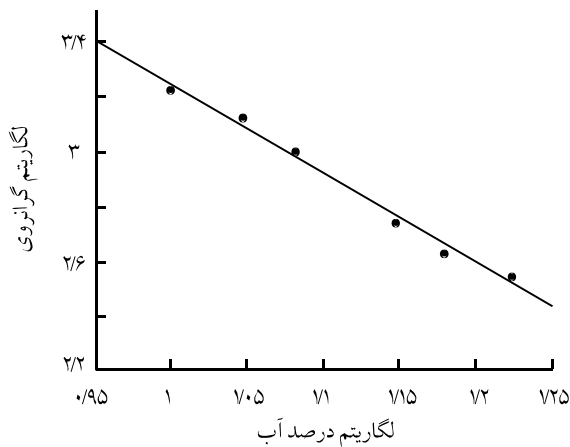


شکل ۲ - طیف  $^1H$  NMR رزول تهیه شده با استفاده از KOH (با همان شرایط شکل ۱).

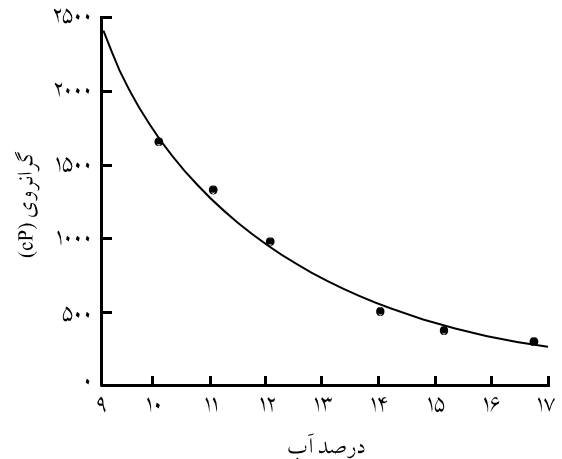
بالتر ظاهر می شوند که دستگاه موجود قدرت تفکیک این پیکها را ندارد. پیکهای  $4/55$  ppm و  $4/75$  ppm مربوط به پروتونهای  $-O-CH_2$  هستند که هم می توانند گروه متیلول آزاد و هم پلهای اتری باشند. پیک ظاهر شده در  $4/55$  ppm و  $4/75$  ppm مربوط به استخلافهای پارا و ارتو است. پیک چند شاخه حدود  $7$  ppm مربوط به پروتونهای حلقه آروماتیک فنول است. به منظور اندازه گیری نسبت استخلافهای ارتو به پارا می توان سطح زیر پیک  $4/75$  را به سطح زیر پیک  $4/55$  تقسیم کرد. منحنی تغییرات سطحی زیر پیکها (انتگرالها) در شکل ۲ همراه با طیف  $^1H$  NMR نشان داده شده است. نسبت استخلافهای ارتو به پارا، که با استفاده از طیف  $^1H$  NMR محاسبه شده، برای رزینهای مختلف حاصل از



شکل ۳ - نسبت استخلافات ارتو به پارا برای رزینهای تهیه شده با کاتالیزورهای مختلف.



شکل ۶- نمودار تغییرات لگاریتم گرانیوم رزین با لگاریتم درصد آب.



شکل ۵- نمودار تغییرات گرانیوم رزین با درصد آب.

## نتیجه گیری

برای تهیه اسفنج فنولی به روش پخت اسیدی که فرایندی بسیار اقتصادی و آسان است باید رزولی تهیه شود که به اندازه کافی فعال بوده و از گرانیوم مناسبی نیز برخوردار باشد. بررسیهای انجام شده نشان داد که برای بدست آوردن اسفنجهایی با چگالی متوسط و زیاد مشکل چندانی وجود ندارد. ولی، تهیه اسفنجهایی با چگالی بسیار کم نیاز به بکارگیری روشی دقیق برای تهیه رزین دارد. مطالعات انجام شده نشان داد که استفاده از کاتالیزور باریم هیدروکسید، نسبتهای مولی کمتر مونومرها، دماهای پایین و نیز pH کمتر منجر به تهیه رزینهایی با فعالیت زیاد شده و چگالی اسفنج حاصل از آنها بسیار کم خواهد بود. همچنین، مناسبترین گرانیوم برای تهیه اسفنج حدود ۳۰۰۰ cP است. اسفنجهای بدست آمده با استفاده از رزین حاوی ۱۴ درصد آب تهیه شده اند. وجود آب باعث جذب گرمای حاصل از واکنش پخت اسیدی شده و مانع از جذب کامل گرمای واکنش به وسیله عامل پفزا و تبخیر کامل آن می شود. بنابراین، چگالی اسفنج افزایش می یابد و در نتیجه با کاهش درصد آب رزین می توان به اسفنجهایی با چگالیهای کمتر نیز دست یافت.

## مراجع

1. Arito Y. and Takasa K., Phenolic Foam, *US Pat.* 6, 476, 090, 2002.
2. Knop A. and Pilato L.A., *Phenolic Resin: Chemistry, Applications and Performance*, Springer-Verlag, Berlin, Germany,

مقادیر گرانیوم رزین مطابق با روش استاندارد ASTM D ۲۱۹۶ در دمای ۲۵°C و با اسپیندل LV۲ اندازه گیری شده است. نمودار تغییرات گرانیوم نمونه ها به شکل تابعی از درصد وزنی آب در شکل ۵ ارائه شده است. همان طور که اشاره شد گرانیوم رزین با تغییر میزان درصد آب تغییرات زیادی دارد، بنابراین برای مقایسه رزینهای مختلف باید درصد آب آنها یکسان باشد. از آنجا که اکثر رزینها حاوی ۱۰ درصد آب اند، بهتر است که گرانیوم رزینها با میزان ۱۰ درصد آب گزارش شود تا از خطای آزمایشها کاسته شود. با رسم منحنی لگاریتم گرانیوم بر حسب لگاریتم درصد آب (شکل ۶) و بدست آوردن خط راست می توان گرانیوم مربوط به رزین حاوی ۱۰ درصد آب را برای رزینهایی که بیش از این مقدار آب دارند از روش برون یابی و برای رزینهایی که کمتر از ده درصد آب دارند از روش درون یابی محاسبه کرد. گرانیوم رزین رزول به درصد فنول آزاد نیز بستگی دارد، ولی تغییرات گرانیوم با درصد فنول آزاد بسیار کمتر از تغییرات آن با درصد آب است و می توان از آن صرف نظر کرد.

## وزن مولکولی

متوسط عددی وزن مولکولی چند نمونه رزول توسط دستگاه اسمزسنج با استفاده از حلال متانول در دمای ۴۵°C و نمونه استاندارد اوره اندازه گیری شده که نتایج آن در جدول ۲ آورده شده است.

Chap.1-3, 1-58, 1985.

3. Williamson J., *Phenolic Resins: Use, Production and Chemistry, Reinforced Plast.*, 6, 36-39, 1992.
4. Benning C.J., *Plastic Foams*, 1, John Wiley and Sons, New

- York, USA, 423-447, 1969.
5. Frisch K.C. and Saunders J.H., *Plastic Foams*, **1**, Part II, Marcel Dekker, New York, USA, 639-675, 1973.
  6. Haupt R.A. and Sellers T., Characterization of Phenol-Formaldehyde Resole Resins, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **3**, 693-697, 1994.
  7. Ide S. and Shibamura T., Process for Producing Phenolic Resin Foam, *US Pat. 6,133,332*, 2000.
  8. Allen G. and Bevington J.C., *Comprehensive Polymer Science*, **5**, 1st ed., Pergamon, UK, 611-649, 1989.
  9. Bikales M. and Menges O., *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, **11**, 2nd ed., John Wiley and Sons, New York, USA, 45-92, 1988.
  10. Okumura S., Awano S., Kinoshita M., Tamemato K., Maruyama M., Ishiwaka T. and Ohashi T., Foamable Phenolic Resin, Composition and Process for Preparation Thereof, *US Pat. 5,137,931*, 1992.
  11. Focke W.W., Smith M.S., Tolmay A.T., Vander Walt L.S. and Van Wyk W.L., Differential Scanning Calorimetry Analysis of Thermoset Cure Kinetics: Phenolic Resole Resin, *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 1665-1669, 1991.