



## Investigating the Behavior of Synthesized Phenol Formaldehyde Resin for the Application of Paper Chemical Impregnation Industries

S. Kamrani<sup>1\*</sup>, A. M. Naseri<sup>2</sup>, M. Moyed Mohseni<sup>3</sup>,  
M. Kakavand<sup>4,5</sup>, M. Kamrani<sup>6</sup>

1- Ph. D. in Cellulose Industries, Kian Almas Alamut Paper Company, Qazvin, Iran

2- M. Sc. Student of Polymer Engineering, Department of Chemical Engineering, Islamic Azad University, Science and Research Branch, Tehran, Iran

3- Assistant Professor of Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering, Islamic Azad University, Science and Research Branch, Tehran, Iran

4- M. Sc. Student of Chemistry, Payame Noor University, Qazvin Branch, Qazvin, Iran

5- Qazvin Regional Water Administration, Qazvin, Iran

6- M. Sc. in Petrochemical and Environmental Engineering, Miami Gas Department, Semnan, Iran

Email: 2002.SAEED@GMAIL.COM

### Abstract

*In this study, rheological and viscoelastic behaviors including viscosity, storage modulus ( $G'$ ), loss modulus ( $G''$ ) and damping coefficient ( $\tan \delta$ ) of phenol formaldehyde chemical resin for paper impregnation industries were studied based on different molar comparisons of phenol to formaldehyde (formalin), specific synthesis temperatures, namely temperatures of 60, 80 and 100 °C, and synthesis time of 90 minutes in alkaline conditions. Considering the importance of resin synthesis and considering its conditions in the final quality of the product, in this study, the production conditions of phenol formaldehyde resin were investigated based on industrial conditions and possible incidents such as power outages in the production line and operator errors during the resin manufacturing process. The results showed that phenol formaldehyde resin has shear thickening behavior for all synthesized samples at temperatures above 80 degrees Celsius and at temperatures below 80 °C. The shear thinning of resins with very low viscosity and shear thickening of resins with very high viscosity were achieved. Based on the results of this research, it was proven that phenol formaldehyde resins synthesized at 80 °C were shear thickened but with a viscosity of about 400 to 500 centipoise are the most suitable resins for the paper impregnation industry.*

Received: 18 October 2024

Accepted: 7 January 2025

Page Number: 101-118

### Keywords:

Phenol Formaldehyde  
Chemical Resin,  
Fluid Behavior,  
Rheology,  
Paper Impregnation  
Industry

### Please Cite this Article Using:

Kamrani, S., Naseri, A. M., Moyed Mohseni, M., Kakavand, M., Kamrani, M., Abainia, R., & Amini, M. (2025). The Removal of Ciprofloxacin from Water Using the Schottky Junction between Bi Nanoparticles and CuO. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 24(141), 101-118, [In Persian].



## بررسی رفتار رزین فنول فرمالدهید سنتز شده برای کاربرد صنایع شیمی آغشته سازی کاغذ

سعید کامرانی<sup>۱\*</sup>، امیرمحمد ناصری<sup>۲</sup>، مهدی مؤید محسنی<sup>۳</sup>،

مژده کاکاوند<sup>۴</sup>، محمد کامرانی<sup>۵</sup>

۱- دکترای صنایع سلولزی، شرکت کیان الماس الموت، قزوین، ایران

۲- دانشجوی کارشناس ارشد مهندسی پلیمر، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران

۳- استادیار مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران

۴- دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی، دانشگاه پیام نور، واحد قزوین، قزوین، ایران

۵- اداره آب منطقه‌ای قزوین، قزوین، ایران

۶- کارشناس ارشد مهندسی پتروشیمی و محیط زیست، اداره گاز میامی، سمنان، ایران

پیام نگار: 2002.SAEED@GMAIL.COM

### چکیده

در این تحقیق رفتارهای رئولوژیکی (روانه‌شناختی) و ویسکوالاستیسیته (گران‌رو-کشسانی) شامل: گران‌روی، مدول ذخیره‌سازی ( $G'$ )، مدول اتلاف ( $G''$ ) و ضریب میرایی ( $\tan \delta$ ) رزین شیمیایی فنول فرمالدهید صنایع آغشته‌سازی کاغذ براساس نسبت‌های مولی مختلف فنول به فرمالدهید (فرمالین) تحت دماهای سنتز خاص؛ یعنی دماهای ۶۰، ۸۰ و ۱۰۰ درجه سلسیوس و مدت زمان سنتز ۹۰ دقیقه در شرایط محیط قلیایی مطالعه شد. با توجه به اهمیت سنتز رزین و در نظر گرفتن شرایط آن در کیفیت نهایی محصول، در این تحقیق شرایط تولید رزین فنول فرمالدهید براساس شرایط صنعتی و پیشامدهای ممکن - مانند قطع برق در خط تولید و خطاهای اپراتوری در حین فرایند ساخت رزین - بررسی شد. نتایج نشان داد که رزین فنول فرمالدهید برای تمام نمونه‌های سنتز شده در دمای ۸۰ درجه سلسیوس و بالاتر از خود، دارای رفتار غلیظ شدن برشی و در دماهای زیر ۸۰ درجه سلسیوس دارای رفتار رقیق شدن برشی است. حاصل رقیق شدن برشی رزینی با گران‌روی بسیار پایین و غلیظ شدن برشی رزینی با گران‌روی بسیار بالا بود که براساس نتایج این تحقیق، اثبات شد که رزین‌های فنول فرمالدهید سنتز شده در دمای ۸۰ درجه سلسیوس با وجود غلیظ شدن برشی اما با دارا بودن گران‌روی حدود ۴۰۰ الی ۵۰۰ سانتی پواز، مناسب‌ترین رزین برای صنایع آغشته‌سازی کاغذ است.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۷/۲۷

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۱۰/۱۸

شماره صفحات: ۱۰۱ تا ۱۱۸

### کلیدواژه‌ها:

رزین شیمیایی فنول فرمالدهید،

رفتار سیال،

رئولوژی،

صنعت آغشته‌سازی کاغذ

\* سمنان، رییس اداره گاز میامی

### استناد به مقاله:

کامرانی، سعید، ناصری، امیرمحمد، مؤید محسنی، مهدی، کاکاوند، مژده، کامرانی، محمد، عبایی‌نیا، رضا، و امینی، مه‌ری. (۱۴۰۴). بررسی رفتار رزین فنول فرمالدهید سنتز شده برای کاربرد صنایع شیمی آغشته‌سازی کاغذ، نشریه مهندسی شیمی ایران، ۲۴(۱۴۱)، ۱۰۱-۱۱۸.

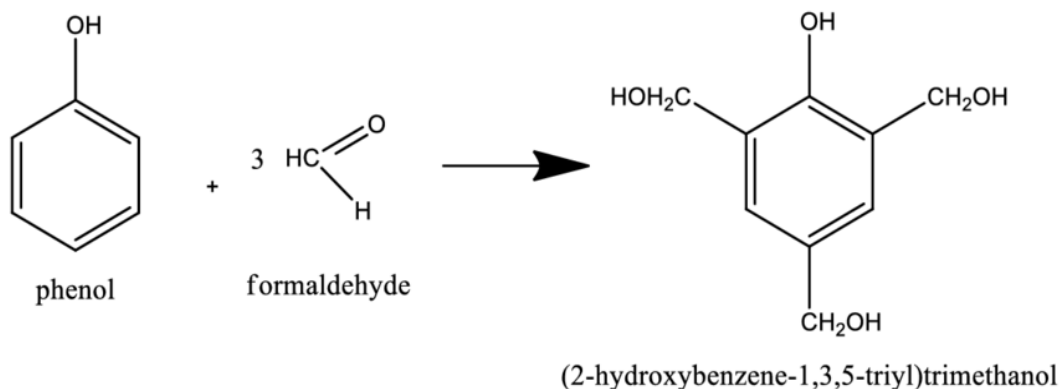
امروزه مسأله ایجاد ارزش افزوده بر روی محصولات بر هیچ یک از صاحبان صنایع پوشیده نیست. در واقع، ارزش افزوده به ارزشی که در فرایند تولید به کالاهای واسطه‌ای داده می‌شود، گفته می‌شود. محصولات صنایع سلولزی و صنایع کاغذ نیز از این مقوله جدا نیست. یکی از محصولات صنایع سلولزی که با ایجاد ارزش افزوده سبب حفظ کیفیت و زیبایی محصول می‌شود، صنایع لمینت کاغذی است. روکش‌های لمینت کاغذی در خط آغشته‌سازی و به صورت یک مرحله‌ای (آغشته‌سازی فقط با رزین فنول فرمالدهید) و یا چند مرحله‌ای، یعنی آغشته‌سازی با رزین‌های اوره و ملایم فرمالدهید و سپس، پوشش‌دهی با رزین فنول یا فنول فرمالدهید همراه با افزودنی‌های خاص تولید و به صورت کاغذ حاوی رزین نیم‌پلیمر برای انجام عملیات پرس و لمینت شدن به صورت روکش بالایی فورمیکا یا اچ‌پی‌ال<sup>۱</sup> استفاده می‌شود. تقریباً سه چهارم تمام پانل‌های مهندسی شده بر پایه مواد سلولزی، مانند تخته خرد چوب، تخته فیبر با چگالی متوسط (MDF فرمالدهید) یا برای ضد آب شدن از رزین فنول فرمالدهید در ترکیب آن‌ها استفاده می‌شود و یا با لمینت‌های کاغذی رزین فنول یا فنول فرمالدهید پوشانده شده است [۱]. به طور کلی، رزین‌های فنول فرمالدهید بنابه نیاز و شرایط یا به صورت مایع (رزول) و یا به صورت پودر (نووالاک) تهیه می‌شود. این رزین، یکی از سخت‌ترین و سفت‌ترین پلیمرهای گرماسخت است که خواص و عمل کرد خوبی را از خود ارائه می‌کند. هم‌چنین، این رزین دارای برتری‌های مختلفی، مانند: شفافیت، سختی بهتر، پایداری حرارتی، مقاومت عالی در برابر شرایط فیزیکی و شیمیایی است که این عوامل رزین فنول فرمالدهید را به سمت کاربردهای صنعتی بزرگ سوق داده است. در صنایع سلولزی، این پلیمرها در ابتدا به عنوان چسب چوب استفاده می‌شد و اکنون در کفپوش‌ها [۲] و لمینت‌های تزئینی، ترکیبات قالب‌گیری و پوشش‌ها کاربرد دارد. یکی از پرکاربردترین مصارف این رزین در صنعت لمینت کاغذ و اچ‌پی‌ال است. به طور کلی، ویژگی‌های یک کاغذ لامینه مناسب رابطه مستقیمی با شرایط سنتز و ویژگی‌های رزین فنول فرمالدهید دارد. با توجه به این که رزین فنول فرمالدهید جزو سیالات شیمیایی است و شناسایی رفتار سیال یا رئولوژی آن

می‌تواند درک بهتری از این ماده در استفاده از آن داشته باشد، پس آنالیز این ترکیب از این حیث بسیار مهم است. به طور کلی، رئولوژی علمی است که جریان و تغییرات شکل سیالات تحت تأثیر تنش را بررسی می‌کند. از شاخص‌ترین و مهم‌ترین خواصی که در علم رئولوژی وجود دارد، بررسی گرانروی در سیالات است؛ گرانروی در سیالات معیاری از مقاومت سیال را در مقابل تغییر فرم آن که تحت تأثیر میدان تنش قرار می‌گیرد، نشان می‌دهد. بر اساس تغییرات گرانروی در مقابل تنش‌هایی که به آن اعمال می‌شود، سیالات را در دو دسته نیوتنی و غیر نیوتنی قرار می‌دهند. سیالات وقتی در محیط‌هایی با شرایط مختلف قرار می‌گیرند دچار تغییرات مختلفی می‌شوند. ممکن است در شرایطی با دمای بالا یا پایین و تنش محیطی قرار گیرند، که تمام این تغییرات با دستگاه رئومتر ثبت می‌شود. با دستگاه رئومتر بسیاری از آزمون‌های رئولوژیکی در دامنه‌ای گسترده و وسیع از ترکیبات انجام می‌گیرد. بر اساس نتایج تحقیقات در کنار سایر ویژگی‌های رزین فنول فرمالدهید، مانند درصد مواد جامد حدود ۵۲ الی ۵۶ درصد، ویژگی‌های رفتاری رزین مانند گرانروی از اهمیت به‌سزایی برخوردار است که گرانروی مناسب برای رزین فنول فرمالدهید در صنعت آغشته‌سازی حدود ۴۰۰ الی ۵۰۰ سانتی‌پواز برای نفوذپذیری بهتر و اعمال مناسب‌تر رزین در الیاف کاغذ است [۳]. طی سال‌های اخیر، مطالعات فراوانی بر روی رزین لمینت از دیدگاه‌های مختلف انجام پذیرفته است، اما تحقیقات بر روی ویژگی‌های اثرگذاری عمل کرد فرمالدهید و عوامل مؤثر بر ویژگی‌های رئولوژی رزین فنول در صنعت برای رزین فنول فرمالدهید - با توجه به حساسیت موضوع و ایجاد عواقب جبران‌ناپذیر - تاکنون به طور منسجم انجام نشده است و بیشتر این مطالعات بر روی سایر ویژگی‌های رزین فنول فرمالدهید آغشته‌سازی بوده است. کلاندوباوور و همکاران (۲۰۰۹) ویژگی‌های مکانیکی - دینامیکی کاغذ آغشته‌شده به وسیله رزین‌های فرمالدهید بررسی کردند [۴]. اوزبسی و همکاران (۲۰۲۱) سنتز رزین فنول فرمالدهید آغشته‌سازی را با مواد نانوسیلیس بهبود دادند [۵]. اولوا و همکاران (۲۰۱۴) اثر نسبت مولی، دمای آمینورزین‌های فرمالدهید آغشته‌سازی را بر روی محصول نهایی بررسی کرده‌اند [۶]. وویس و همکاران (۲۰۲۰) به بررسی عمل‌آوری رزین و تشکیل شبکه فنول فرمالدهید جامد پرداختند [۷]. ارزن و همکاران (۲۰۲۴)

1. HPL (High Pressure Laminates)

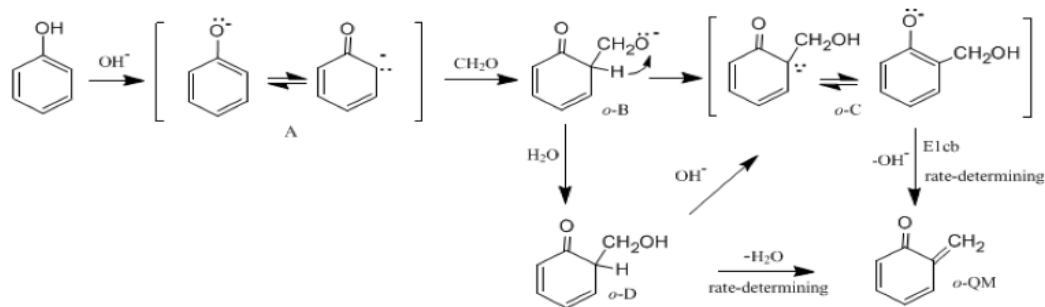
راکتور که نمی‌تواند به‌درستی به‌وسیله آرایش خنک‌کننده حذف شود، واکنش را تسریع می‌کند و باعث واکنش فرار می‌شود. افزایش زیاد دما و فشار در راکتور ممکن است منجر به انفجار شود [۲۲]. از این رو، کنترل و حفظ دمای سنتز برای حفظ کیفیت مورد نیاز رزین فنول فرمالدهید تولید شده و هم‌چنین، ایمن نگه‌داشتن اپراتورهای تولید، بسیار مهم است. معمولاً مورد اشاره شده در کارخانه‌ها در زمان اشتباه اپراتوری رخ می‌دهد، اما در موقعیتی نیز برق کارخانه‌ها قطع می‌شود؛ در هر دو حالت، بیان شده که رزین نامناسب تولید می‌شود و حتی گاهی صدمات مالی و جانی بروزی می‌کند. از این رو، در این مطالعه با شبیه‌سازی شرایط مطرح شده سه نوع رزین در دماهای ۶۰، ۸۰ و ۱۰۰ درجه سنتز می‌شود که هر یک حاکی از شرایط مطرح شده در بالا است که ارزیابی شده است. دمای ۶۰ درجه، نماد قطع شدن برق در حین سنتز رزین، دمای ۱۰۰ درجه نماد مضاعف رزین و دمای ۸۰ درجه سلسیوس، نماد دمای بینابین این دماها است که بر اساس شرایط مطرح شده بهینه‌ترین حالت رزین تولیدی در شرایط مختلف در صنعت، انتخاب و مصرف می‌شود. البته، شایان ذکر است که شاخص‌های متعددی بر فرایندهای شیمیایی و اثربخشی آن‌ها اثرگذار است. این شاخص‌ها همانند تحقیق حاضر می‌تواند دما [۲۳ و ۲۴] و یا PH مواد [۲۵] باشد. به‌طور کلی، در این مطالعه رفتارهای رئولوژیکی و ویسکوالاستیسیته رزین و خواص سیال با در نظر گرفتن نسبت مولی فنول و فرمالدهید، دمای سنتز و زمان سنتز مخلوط بررسی شده است. در این تحقیق، دوره سنتز برای همه نمونه‌ها به مدت ۹۰ دقیقه مشاهده و ثبت شده است.

به بررسی ویژگی‌ها، زمینه کاربردی و روش سنتز رزین فنول فرمالدهید پرداختند [۸]. ساری و همکاران (۲۰۲۴) از یک سامانه ترکیبی رزین فنول فرمالدهید با رزین لیزوسیانات برای ساخت تخته تراشه‌ای جهت‌دار استفاده کردند [۹]. گالبارو و همکاران (۲۰۲۴) ویژگی‌های رزین فنول فرمالدهید را به‌صورت رزین رزورسینول در جذب به‌همراه سدیم آلزینات و کربن زغال استحصال شده از رزورسینول به‌همراه نانوکامپوزیت فلزی بررسی کردند [۱۰ و ۱۱] هم‌چنین، پلاتو [۱۲] و گاردزیلا و همکاران [۱۳] توضیح داده‌اند که فرمالدهید مایع به‌دلیل در دسترس بودن مولکول‌های فرمالدهید آزاد، واکنش‌پذیری شیمیایی بالاتری برای تشکیل متیلول‌ها دارد. با این حال، مطالعات مختلف [۱۴ و ۱۵] حاکی از زمان سنتز بسیار طولانی‌تری برای تکمیل واکنش ساخت رزین است. معمولاً در طول سنتز رزین، آب بیشتری از راه واکنش تراکم تولید می‌شود و بنابراین، مقدار آب در مخلوط افزایش می‌یابد. حذف آب برای اطمینان از چسبناک بودن رزین با محتوای جامد بالا (تقریباً ۷۵-۸۰٪ وزنی) بسیار مهم است [۱۶ و ۱۷]. حذف سریع آب، یعنی از راه تبخیر در دمای بالا، منجر به تشکیل حفره‌ها در ساختارهای رزین می‌شود. این حفره‌ها باعث ایجاد نقص در رزین پخت می‌شود و ممکن است بر یکپارچگی ساختاری و خواص مکانیکی لمینت تولید شده تأثیر بگذارد [۱۸ و ۱۹]. به‌طور کلی، ساخت رزین فنول فرمالدهید یک واکنش گرمازا است [۲۰ و ۲۱]. در این واکنش با شروع فرایند (شکل ۱ و ۲)، گرما تولید می‌شود. گرمای تولید شده واکنش را سریع‌تر هدایت می‌کند و در نتیجه، گرمای بیشتری در راکتور تولید می‌کند. انباشته شدن گرمای بیش از حد در



شکل ۱. فرایند ساخت اتصال فرمالدهید به فنول [۱۹].

Figure 1. The process of connecting formaldehyde to phenol.



شکل ۲. ساختار گسترش شبکه‌ای رزین فنول ۲۰.

Figure 2. Network expansion structure of phenolic resin.

این جدول، نمونه‌هایی است که برای مطالعه رئولوژیکی تهیه شده‌است. نسبت‌های مولی فنول به فرمالین و دمای سنتز بین نمونه‌ها به‌عنوان شاخص‌های متغیر در نظر قرار گرفتند. تمام نمونه‌ها به مدت ۹۰ دقیقه سنتز شدند. نمونه‌ها به صورت دوره‌ای برداشته و گران روی اندازه‌گیری و در بازه زمانی مشخص ثبت شد و تمام تغییرات فیزیکی در طول دوره مشاهده بررسی شد.

## ۲. مواد و روش‌ها

مواد شیمیایی استفاده شده برای ساخت رزین در جدول (۱) خلاصه شده‌است؛ کلیه مواد شیمیایی آزمایشگاهی این تحقیق از شرکت سیگما آلدریج، واقع در مونیخ آلمان تهیه شده‌است. همه آزمایش‌های این تحقیق در دانشگاه تهران و مؤسسه تحقیقات وودکی پلاس اتریش انجام شده‌است.

شرایط ساخت رزین براساس جدول (۲) است. داده‌های ارائه شده در

جدول ۱. مواد شیمیایی مورد استفاده در سنتز رزین.

Table 1. Chemicals used in resin synthesis.

chemical formula	Physical state	density (g.cm <sup>3</sup> )	molar mass (g.mol <sup>-1</sup> )	percent purity (%)	color	chemical substance	Row
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	Colorless liquid	1.1	94.111	99.8	White	phenol	1
CH <sub>2</sub> O	soluble in water and methanol	1.08	30.03	37	Colorless	formalin	2
NaOH	powder	2.13	39.99	99	White	sodium hydroxide	3

جدول ۲. شرایط نسبت مولی و دمای ساخت رزین.

Table 2. The conditions of molar ratio and resin manufacturing temperature.

Molar ratio (P:F)	Synthesis temperature (°C)	Synthesis time (min)	Period (min)	sample
1:1.2	60	90	15	PF 1
1:1.2	80	90	15	PF 1
1:1.2	100	90	15	PF 1
1:1.3	60	90	15	PF2
1:1.3	80	90	15	PF2
1:1.3	100	90	15	PF2

در معادلات بالا،  $\omega$  سرعت زاویه‌ای (rad/s)،  $N$  تعداد دور در دقیقه و  $\eta$  گرانروی دینامیکی محلول اندازه‌گیری شده (سانتی‌پواز) است. نمودارهایی که این مشخصه‌های ویسکوالاستیسیته را نشان می‌دهند ترسیم و بررسی شد.

### ۳. نتایج و بحث

رفتار رئولوژیکی رزین فنول فرمالدهید به مدت ۹۰ دقیقه ارزیابی و نرخ تغییرات گرانروی برای همه نمونه‌ها مقایسه شد.

#### ۳-۱ رفتار رئولوژیکی رزین فنول فرمالدهید (فنول فرمالدهید)

داده‌های رئولوژیکی رزین فنول فرمالدهید براساس نسبت‌های مولی متفاوت و دمای سنتز جدول بندی شد. تمام مقادیر گرانروی اندازه‌گیری شده ثبت و در نمودارهای شکل (۳) و (۴) نشان داده شده است. زمان ثبت کوتاه‌تر گرانروی براساس نمودار مربوط به رزین فنول سنتز شده در دماهای بالاتر یعنی ۸۰ و ۱۰۰ درجه سلسیوس است، که این نشان می‌دهد که نمونه‌های رزین فنول فرمالدهید قبل از اتمام فرایند رزین‌سازی طی مدت ۹۰ دقیقه، سخت شده است. بنابراین، هیچ داده قابل لمس سیالی در این محدوده، با تجهیزات قابل اندازه‌گیری نیست. معمولاً برای لمینت‌های کاغذی از رزین فنول با گرانروی ۵۰۰ سانتی‌پواز استفاده می‌شود. گرانروی نمونه‌های رزین فنول فرمالدهید که خیلی زیر خط گرانروی لمینت کاغذی قرار دارد - یعنی مقدار گرانروی کمتر از ۴۰۰ سانتی‌پواز - از نظر فیزیکی بسیار روان است و نمی‌تواند بر روی فیبر اعمال شود. نمونه‌های رزین‌های فنول فرمالدهید که گرانروی بالاتر از ۶۰۰ سانتی‌پواز دارد، بسیار چسبناک است و از این رو، اعمال بر روی فیبر کاغذ آن‌ها بسیار دشوار است. با استفاده از این مقادیر گرانروی و مشاهده فیزیکی محصولات به‌عنوان راهنما، می‌توان واکنش را در زمان مورد نظر برای تولید رزین‌های فنول فرمالدهید انعطاف‌پذیر خاتمه داد که هم نسبت مولی فنول به فرمالدهید و هم دمای سنتز مشخص باشد. بنابراین، در فرایند ساخت واقعی، زمان سنتز را می‌توان براساس گرانروی مورد نیاز که وزن مولکولی رزین تولید شده را تعیین می‌کند، تنظیم کرد. این فرایند در صورتی امکان‌پذیر است که دمای سنتز و نسبت مولی فنول به فرمالدهید داده شود.

در این تحقیق از روش اوزبی و همکاران (۲۰۲۱) برای ساخت رزین استفاده شد [۵]. روش سنتز رزین به شرح زیر بود: مخلوط فنل و فرمالین وارد بالن سه‌دهانه شد و هنگامی که دما به ۶۰ درجه سلسیوس رسید، کاتالیزور، ۷۰ درصد محلول کل NaOH (۵۰ درصد وزنی) به محلول اضافه شد. سپس، مخلوط تا دماهای ۸۰، ۶۰ و ۱۰۰ درجه سلسیوس حرارت گرفت و محلول در دمای مذکور به مدت زمان ۳۰ دقیقه قرارداد شد و پس از آن، دمای محلول به ۶۰ درجه سلسیوس رسید و مابقی سود سوزآور به آن اضافه شد (۳۰ درصد محلول وزن کل NaOH). در ادامه، دمای رزین به دمای محیط رسانده و آزمون‌های مورد نظر روی آن انجام شد. البته، بعضی از رزین‌ها در زمان ۳۰ دقیقه، دچار غلظت‌های بالا و متعاقباً توقف واکنش شد که در ادامه نتایج به آن‌ها پرداخته شده است. اندازه‌گیری گرانروی دینامیکی با استفاده از ویسکومتر Brookfield Middleboro، MA، USA (DV2T) انجام شد. برای اندازه‌گیری گرانروی رزین فنول فرمالدهید از دوک استوانه‌ای (LV-04(64)) که با سرعت ۲۰۰ دور در دقیقه می‌چرخید، استفاده شد. تمام قرائت گرانروی در دمای ۳۰ درجه سلسیوس ثبت شد. داده‌های گرانروی اندازه‌گیری شده برای تمام نمونه‌های رزین فنول فرمالدهید ثبت و جدول بندی شد. رفتار ویسکوالاستیک رزین فنول فرمالدهید براساس زمان ثبت شده، گرانروی و تنش برشی،  $\tau$  (dynes/cm<sup>2</sup>) از مطالعه رئولوژی حساب شد. مقادیر گشتاور از خواندن رئومتر انجام شده در دمای ۳۰ درجه سلسیوس به دست آمد. مدول ذخیره‌سازی،  $G'$ ، مدول اتلاف،  $G''$  و ضریب میرایی،  $\tan \delta$  براساس مواردی که به وسیله بارنز و همکاران توصیف شده، حساب شد [۲۶]. معادلات محاسبه  $G'$ ،  $G''$  و  $\tan \delta$  چنین است:

$$G = \frac{\eta \tau \omega^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (1) \text{ مدول ذخیره‌سازی}^1$$

$$G' = \frac{\eta \omega}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2) \text{ مدول اتلاف}^2$$

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (3) \text{ ضریب میرایی}^3$$

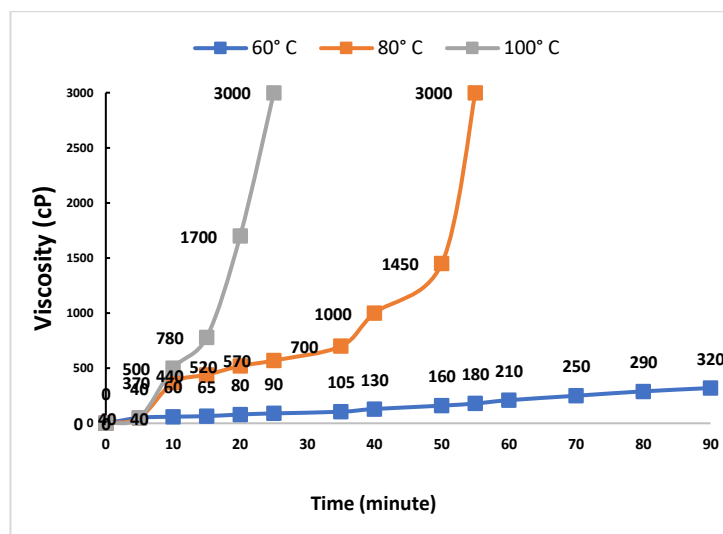
$$\omega = N \left( \frac{2\pi}{60} \right) \quad (4) \text{ سرعت زاویه‌ای}^4$$

1. Storage Modulus
2. Loss Modulus
3. Damping Damping Factor
4. Angular Velocity (rad/s)

۳-۱-۱ تأثیر دمای سنتز بر گرانروی رزین فنول فرمالدهید

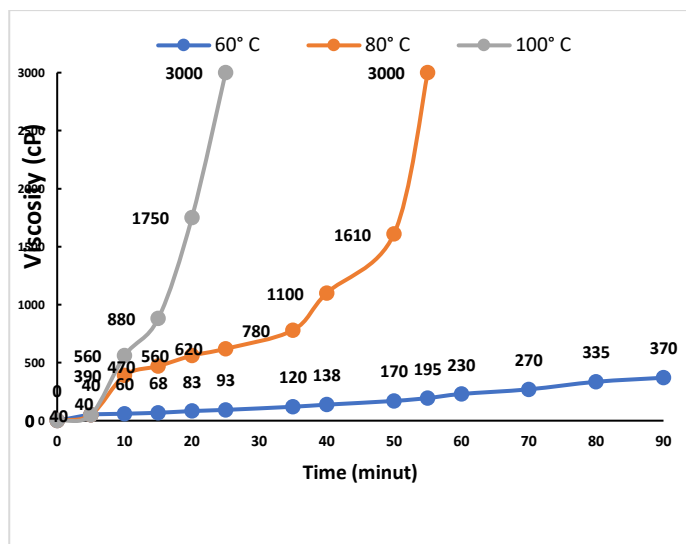
سلسیوس کمتر از ۴۰۰ و یا حدود ۴۰۰ سانتی‌پواز است. در این حالت، رزین کاملاً رقیق است و برای استفاده به‌عنوان مواد لمینیت مناسب نیست. این می‌تواند ناشی از مقدار زیاد آبی باشد که در محصول نهایی باقی مانده است. مقدار گرمای تأمین‌شده با گرم کردن سامانه در دمای ۶۰ درجه سلسیوس برای حذف کامل آب موجود در سامانه کافی نیست. بنابراین، به‌نظر می‌رسد که سنتز رزین فنول فرمالدهید در دمای بسیار پایین امکان‌پذیر نیست و انرژی زیادی مصرف می‌کند. همان‌طور که در شکل (۳) و (۴) نشان داده شده تمام نمونه‌های رزین فنول فرمالدهید تهیه‌شده در دمای ۸۰ و ۱۰۰ درجه سلسیوس، تغییرات شدید گرانروی را در طول دوره سنتز ۹۰ دقیقه نشان می‌دهد. به‌عنوان مثال، رزین فنول فرمالدهید در دمای سنتز ۸۰ درجه سلسیوس طی مدت ۱۵ دقیقه اول به گرانروی ۴۰۰ و در زمان حدود ۴۰ دقیقه به گرانروی ۱۰۰۰ سانتی‌پواز رسیده است. گرانروی نمونه‌های فنول فرمالدهید در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس، دارای تغییر گرانروی از ۵۰ سانتی‌پواز در ۵ دقیقه به ۳۰۰۰ سانتی‌پواز در ۲۰ دقیقه است. سرعت تغییر گرانروی این نمونه بسیار سریع است که حدود ۱۹۶ سانتی‌پواز در دقیقه است. هنگامی که دوره سنتز طولانی‌تر شد، نمونه قبل از پایان زمان سنتز، یعنی ۹۰ دقیقه پخت شده و پس از ۳۰ دقیقه هیچ داده گرانروی ثبت نشده است. شیب تند نمودار برای تمام رزین‌های فنول فرمالدهید سنتز شده در ۱۰۰ درجه سلسیوس نشان می‌دهد که دمای سنتز بالا باعث افزایش سرعت واکنش و تولید گرمای

روشن است که دما بر فرایند سنتز پلیمر گرماسخت تأثیری گذارد. شکل (۳) و (۴) نمودارهای گرانروی رزین‌های فنول فرمالدهید تهیه‌شده را در نسبت‌های مولی مختلف فنول به فرمالدهید در دماهای مختلف، ۶۰، ۸۰ و ۱۰۰ درجه سلسیوس نشان می‌دهد. البته، شایان ذکر است که باتوجه به این که بخش قابل ملاحظه‌ای از فرمالین را آب تشکیل می‌دهد، درحین سنتز رزین، آب نیز در اثر واکنش آزاد می‌شود که براساس این آب استخراج‌شده و آب موجود در فرمالین، میزان درصد مواد جامد رزین کنترل می‌شود و میزان گرانروی رزین براساس پیشرفت واکنش درحین فرایند ساخت رزین کنترل می‌شود. شقاقی و همکاران [۲۷] و ژائو و همکاران [۲۸] توضیح داده‌اند که تغییر گرانروی در واحد زمان، نشان‌دهنده سرعت واکنش سامانه رزین است. همچنین، نتایج تحقیقات نشان داده است که در صنعت، گرانروی مرجع برای مواد ورقه‌ای و لمینت محدوده ۵۰۰ سانتی‌پواز است [۳]. نمودارهای گرانروی، اطلاعاتی در مورد سرعت واکنش فرایند ارائه می‌دهد. براساس شیب نمودارها، می‌توان استنباط کرد که سرعت واکنش رزین‌های فنول فرمالدهید سنتز شده در دمای ۶۰ درجه سلسیوس، کندتر از سایر رزین‌ها است. گرمای تولیدشده با فرایند در تمامی مراحل سنتز احتمالاً اندک بوده که هیچ تغییر قابل توجهی در مقدار گرانروی رزین فنول فرمالدهید تا زمان ۹۰ دقیقه از دوره سنتز رخ نداده است. مقادیر گرانروی نمونه‌های رزین فنول فرمالدهید سنتز شده در دمای ۶۰ درجه



شکل ۳. نمودارهای گرانروی رزین‌های فنول فرمالدهید در نسبت مولی ۱/۲.

Figure 3. Viscosity diagrams of PF resins in a molar ratio of 1.2.



شکل ۴. نمودارهای گران روی رزین‌های فنول فرمالدهید در نسبت مولی ۱/۳.

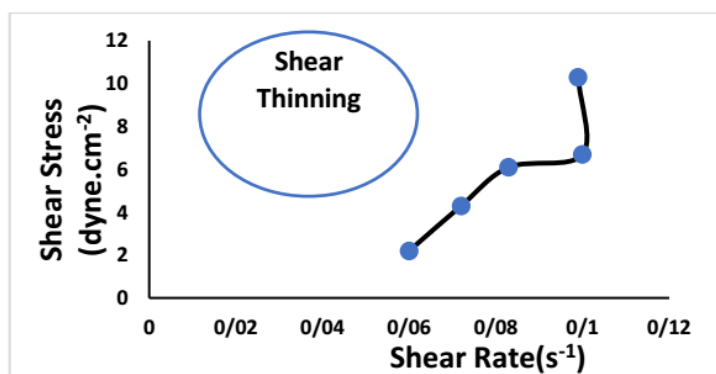
Figure 4. Viscosity diagrams of PF resins in a molar ratio of 1.3.

تأیید می‌شود. هنگامی که این رزین‌ها بر روی لایه الیاف اعمال می‌شود، از سطح الیاف لیز می‌خورد و ورقه خوبی تشکیل نمی‌دهد. کردانی و وانینی [۲۹] و گورگن [۳۰] نیز اشاره کردند که خاصیت غلیظ شدن برشی در کار با رزین و جلوگیری از جدا شدن رزین از الیاف در کاربرد لمینیت ضروری است. براساس این مشاهدات، در این تحقیق شرایط دوره مناسب سنتز رزین که هدف مطالعه را برآورده می‌کند، تولید رزین فنول فرمالدهید با مقدار گران روی بین ۴۰۰-۵۰۰ سانتی‌پواز است. در واقع، دوره سنتز انتخاب شده به تولید رزین فنول فرمالدهید برای این کار کمک می‌کند. در مورد اهمیت دما براساس تحقیقات سایر محققان بر روی رزین‌های فرمالدهیدی، پلاتو [۱۲] و کاردونا و سلطان [۱۸] توضیح داده‌اند که استفاده از دمای سنتز متفاوت برای ساخت رزین‌های فرمالدهیدی با هدف تولید محصولات خاص - به دلیل ایجاد پیش‌پلیمرها [مونومرهای فرمالدهیدی] در اثر واکنش‌های شیمیایی و پیوند شیمیایی در دماهای متفاوت - می‌تواند کارایی رزین را بالا ببرد. سنتز رزین فنول فرمالدهید در دمای پایین به زمان بیشتری برای به دست آوردن محصول مناسب نیاز دارد، زیرا سامانه باید گرمای کافی را جمع کند تا: (۱) پیوند کووالانسی پلیمر بزرگ را بشکند و (۲) بر انرژی فعال سازی لازم برای شروع واکنش افزایشی غلبه کند. اگر گرمای انباشته شده کافی نباشد، مونومرهای فرمالدهید تولید شده در مراحل اولیه سنتز رزین فنول فرمالدهید همان‌طور فقط با فنول، واکنش و هیدروکسی

بیش از حد برای سامانه می‌شود. گرمای تولید شده به دلیل نبود آرایش خنک کننده در سامانه باقی مانده و منجر به تشکیل محصول سخت شده است. معمولاً در این حالت، واکنش بسیار گرمازا با مقدار زیادی آب تولید می‌شود که در طی واکنش چند تراکمی باعث تشکیل حباب‌ها یا کف روی سطح رزین فنول فرمالدهید جامد می‌شود. تشکیل کف یا حباب در حین سنتز رزین باعث ایجاد فضای خالی در ساختار داخلی ورقه‌های رزین فنول فرمالدهید می‌شود و در نتیجه، ساختار کلی را تضعیف می‌کند و لمینت‌های مناسبی تولید نمی‌شود. با مشاهده پروفیل‌های نمودارهای ارائه شده در شکل (۳) و (۴)، می‌توان استنباط کرد که دماهای مناسب برای سنتز رزین‌های فنول فرمالدهید با نسبت مولی فنول به فرمالدهید ۱ به ۱/۳ و ۸۰ درجه سلسیوس است. این را می‌توان با داده‌های تنش برشی در مقابل کرنش برشی نشان داده شده در شکل (۹) و (۱۰) و (۱۱) تأیید کرد که در آن رزین‌های فنول فرمالدهید سنتز شده در این دماها به عنوان مایع غلیظ شدن برشی رفتار می‌کنند. نمونه‌های رزین فنول فرمالدهید سنتز شده در ۱۰۰ درجه سلسیوس نیز رفتار غلیظ شدن برشی را نشان دادند. با این حال، سرعت واکنش بالا همان‌طور که قبلاً توضیح داده شد، کنترل فرایند را دشوار کرده و منجر به تشکیل محصولات معیوب شده است. نمونه‌های رزین فنول فرمالدهید سنتز شده در دمای ۶۰ درجه سلسیوس، خواص رقیق شدن برشی را نشان داد که با مقادیر گران روی پایین

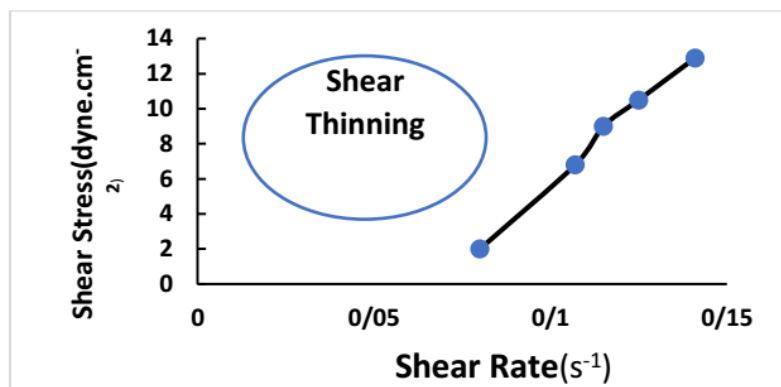
۳-۱-۲ تأثیر نسبت مولی فرمالدهید بر رزین اثر نسبت مولی فرمالدهید بر خواص و ساختار مولکولی رزین نشان می‌دهد که میزان مولی فرمالدهید بالاتر درجه پخت رزین‌های آلدیدی را بهبود می‌بخشد و ساختار شبکه پیچیده‌تری از رزین را تشکیل می‌دهد [۳۰،۳۱]. در محتوای مولی فرمالدهید کمتر، مولکول‌های فرمالدهید عمدتاً در مرحله افزودن هستند تا هیدروکسی متیلول‌ها را تشکیل دهند که منجر به یک رزین با گرانروی پایین می‌شود [۳۰]. باتاچارج [۳۱] اشاره کرده‌است که افزایش نسبت مولی فرمالدهید زمان ژله‌ای شدن رزین را برای پخت، کوتاه می‌کند. تأمین بیش از حد فرمالدهید در واکنش برای اطمینان از واکنش کامل مطلوب‌تر است؛ زیرا مونومر فرمالدهید در موقعیت شش‌گانه فنول متصل می‌شود. نسبت مولی فرمالدهید به فنول برای این تحقیق به ترتیب ۱:۱/۲ و ۱:۱/۳ تغییر کرد. تمام رزین‌های فنول فرمالدهید سنتز شده در دمای ۶۰ درجه سلسیوس،

متیل فنول را تشکیل می‌دهند و در نتیجه، در واکنش فنول تراکم حجیم رخ می‌دهد، اما با سرعت بسیار پایین. معمولاً گرمای بیشتر برای هدایت فرایند برای رسیدن به مرحله پلی تراکم مورد نیاز است، زیرا این مرحله، شامل حذف آب و هم‌چنین، اتصال عرضی پیش‌پلیمرها می‌شود. اگر گرمای عرضه شده برای غلبه بر انرژی فعال‌سازی مورد نیاز برای شروع واکنش چندتراکمی کافی نباشد، شبکه اتصال متقابل ممکن است به‌طور کامل رخ ندهد و منجر به محلول رقیق پیش‌پلیمر رزین فنول خطی با وزن مولکولی کم شود. این امر با رفتار رقیق شدن برشی رزین فنول فرمالدهید تولید شده در دمای ۶۰ درجه سلسیوس همان‌طور که به ترتیب در شکل (۵) و (۶) نشان داده شده‌است، مطابقت دارد. تمام نمونه‌های رزین فنول فرمالدهید دیگر تولید شده در دمای ۸۰ و ۱۰۰ درجه سلسیوس رفتار غلیظ شدن برشی را نشان دادند که در شکل (۷)، (۸)، (۹) و (۱۰) نشان داده شده‌است.



شکل ۵. نمودار نسبت نرخ برش با تنش برشی در نسبت مولی ۱/۲ در دمای ۶۰ درجه سلسیوس.

Figure 5. Diagram of the ratio of shear rate with shear stress at a molar ratio of 1.2 at 60 °C.



شکل ۶. نمودار نسبت نرخ برش با تنش برشی در نسبت مولی ۱/۳ در دمای ۶۰ درجه سلسیوس.

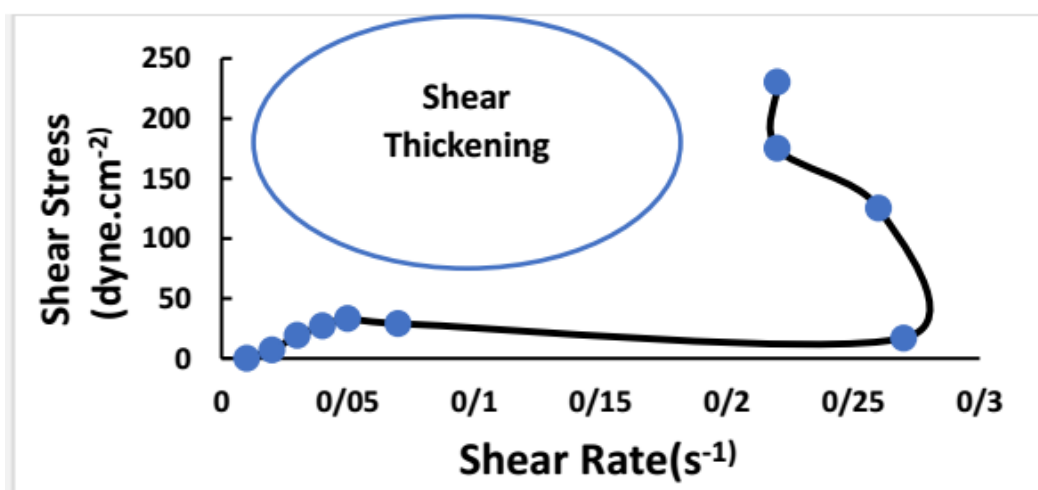
Figure 6. Diagram of the ratio of shear rate with shear stress at a molar ratio of 1.3 at a temperature of 60 °C.

رفتارهای رقیق شدن برشی را نشان دادند که در شکل (۶) و (۹) نشان داده شده است؛ زیرا، حرارتی که از خارج برای ساخت رزین تأمین می‌شد، برای غلبه بر انرژی فعال سازی فرایند پلی‌تراکم کافی نبود. بنابراین، در این شرایط واکنش را نمی‌توان حتی با حضور کاتالیزور بیشتر کرد. حداکثر گرانروی نمونه‌های رزین با دو نسبت مولی متفاوت در دمای ۶۰ درجه سلسیوس به ترتیب ۳۲۰ سانتی‌پواز و ۳۴۵ سانتی‌پواز بود. از این نتایج می‌توان استنباط کرد که تغییرات نسبت مولی فرمالدهید به‌طور قابل توجهی بر گرانروی رزین تولیدی سنتز شده در دمای پایین‌تر از ۸۰ درجه سلسیوس تأثیری ندارد. برای نمونه‌های رزین تولید شده در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس، اندازه‌گیری نهایی تنها تا ۳۰ دقیقه به دست آمد، زیرا نمونه قبلاً جامد شده بود. در این رزین‌ها واکنش تقریباً زودتر از سایر رزین‌های این تحقیق شروع شده و زمانی که نسبت مولی فرمالدهید ۰/۱٪ افزایش یافته، این موضوع مشهودتر شده است. علاوه بر این، احتمالاً با افزایش محتوای مولی فرمالدهید، پیوندهای پل‌زدن بین حلقه‌های هیدروکسی متیل فنول نیز افزایش می‌یابد و باعث افزایش سرعت واکنش می‌شود و در نتیجه، محصول چسبناک‌تری تولید می‌کند. این نشان می‌دهد که افزایش محتوای مولی فرمالدهید نیز به‌طور قابل توجهی بر خواص و ساختار مولکولی رزین فنول فرمالدهید تولید شده تأثیری می‌گذارد که به‌وضوح با مقادیر گرانروی ارائه شده در شکل (۷) تا (۱۱) نشان داده شده است. در دمای ۸۰ درجه سلسیوس، داده‌های به دست آمده از نسبت‌های مولی مختلف نمونه‌های فنول به فرمالدهید، بینش‌هایی درباره فرصت کنترل واکنش ارائه می‌کند. از شکل‌های (۳) و (۴)، می‌توان به الگوهای مختلف نمایش داده شده در سه نمودار پی‌برد. حتی اگر همه نمودارهای گرانروی به دلیل محدودیت‌های تجهیزات در ۳۰۰۰ سانتی‌پواز متوقف شده است، اما تفاوت اصلی بین این سه مورد، زمانی است که نقطه عطف سرعت واکنش افزایش می‌یابد. به عنوان مثال، برای نمونه‌های رزین‌های سنتز شده در دمای ۶۰ درجه سلسیوس، نقطه عطف زمانی است که سرعت واکنش روند صعودی داشت؛ به عنوان مثال، افزایش سرعت از ۶/۵ سانتی‌پواز در دقیقه به سرعت حدود ۱۴۲ سانتی‌پواز در دقیقه، در زمان سنتز ۶۰ الی ۷۰ دقیقه رخ داد. در حالی که برای رزین‌های تولیدی در ۸۰ و ۱۰۰ درجه سلسیوس نرخ تغییر گرانروی به ترتیب از ۱۹ سانتی‌پواز در دقیقه، به ۱۱۰ سانتی‌پواز در دقیقه در زمان،

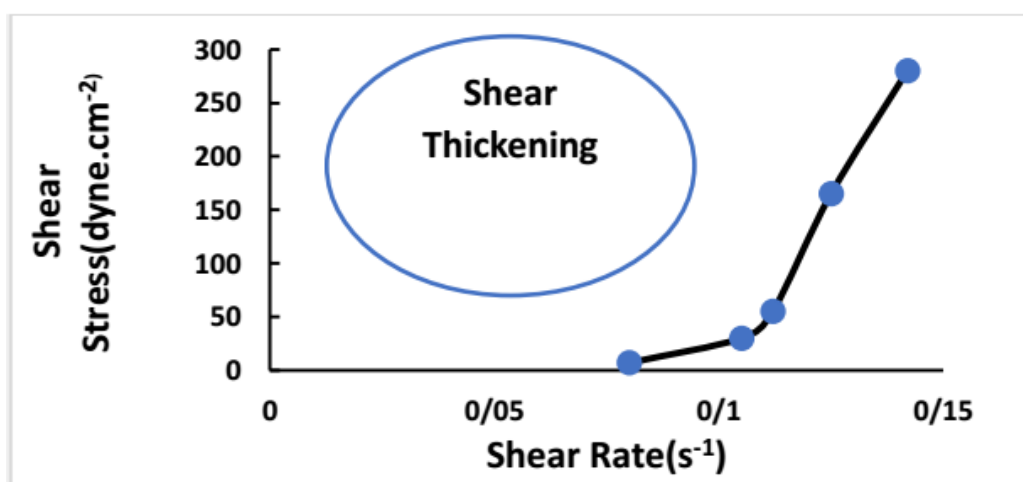
در مدت زمان ۲۵ دقیقه و از ۴۳ سانتی‌پواز در دقیقه تا ۱۴۹ سانتی‌پواز در دقیقه، در مدت زمان ۱۰ دقیقه رخ داده است. زمان اولیه ثبت شده برای همه نمونه‌ها برای این تجزیه و تحلیل، ۵ دقیقه پس از شروع آزمایش بود. این داده‌ها نشان می‌دهد که با افزایش محتوای مولی فرمالدهید در مخلوط، زمان لازم برای هدایت واکنش از پیش‌تراکم اولیه فنول به سمت تراکم بالاتر فنول کوتاه‌تر بوده است. زمانی که نسبت مولی فرمالدهید ۰/۱٪ افزایش یافت، زمان صرف شده برای پخت کامل محصول تقریباً ۱۰ برابر سریع‌تر شد. این موضوع هم‌چنین، ممکن است نشان دهد که بدون وجود آرایش خنک‌کننده، یعنی گرما به‌طور مؤثر از سامانه حذف نمی‌شود، گرمای بیش از حد ناشی از گرمای تولید شده به وسیله واکنش همراه با گرمای خارجی تأمین شده به وسیله هیتر یا بخاری، ممکن است در داخل انباشته شود. گرمای اولیه تأمین شده با هیتر برای شکستن پیوند پلیمری استفاده می‌شود. بنابراین، نسبت مولی بالاتر فرمالدهید، مونومرهای فرمالدهیدی بیشتری را فراهم کرد که در مرحله افزودن به حلقه‌های فنول متصل شدند و به دلیل واکنش گرمایی که رخ داده است، گرمای بیشتری آزاد کردند. این موضوع گرمای ترکیبی واکنش را بیشتر به مرحله پلی‌تراکم سوق داد که در آن پلیمرهای پیچیده سفت و سخت از راه پیوند متقابل تشکیل شدند و آب از راه تبخیر حذف شد. نمونه‌های سنتز شده در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس، پروفایل‌های گرانروی مشابه با نمونه‌های سنتز شده را در دمای ۸۰ درجه سلسیوس نشان می‌دهد و تغییر سریع در گرانروی با افزایش نسبت مولی فرمالدهید به فنول در آن مشاهده شد. در این نمونه‌ها، به دلیل تغییر لحظه‌ای گرانروی واکنش به‌سختی کنترل شد. برخی از نمونه‌ها احتمالاً به دلیل تولید و انباشته شدن گرمای بسیار بیش از حد منفجر شده‌اند که منجر به وقوع واکنش فرار حرارتی می‌شود. در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس، آب با سرعت بسیار بالایی حذف شده و محلول را بسیار چسبناک و فرار کرده است. در این حالت، حذف سریع آب در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس سبب ایجاد حباب آب در نمونه پخت شده رزین می‌کند. در این حالت، این رزین نیز باعث تشکیل لمینت کاغذی معیوب می‌شود. نتایج دیگر محققان، مانند زی‌هورسکا [۳۲] و پی‌زی و همکاران [۳۳] نشان می‌دهد که سنتز و تولید رزین‌های خوب در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس به شرط این امکان‌پذیر است که یک سامانه خنک‌کننده بسیار خوب در اطراف

مانند رزین اپوکسی را که در دمای بین ۵۰ تا ۸۰ درجه سلسیوس سنتز شده بودند، می توان تا میزان چشم گیری کوتاه کرد. شیب گران روی در مقابل منحنی زمان با افزایش دمای سنتز افزایش می یابد که نشان دهنده افزایش سرعت واکنش است. یافته های این کار، مطابق با آنچه لی و همکاران انجام دادند قابل استناد است [۳۴]. هم چنین، با توجه به نتایج جدول (۳) می توان استنباط کرد که رزین هایی که در بازه دمایی ۸۰ درجه سلسیوس سنتز شده اند از قابلیت مصرف بیشتر در صنعت لامینت کاغذ برخوردار هستند.

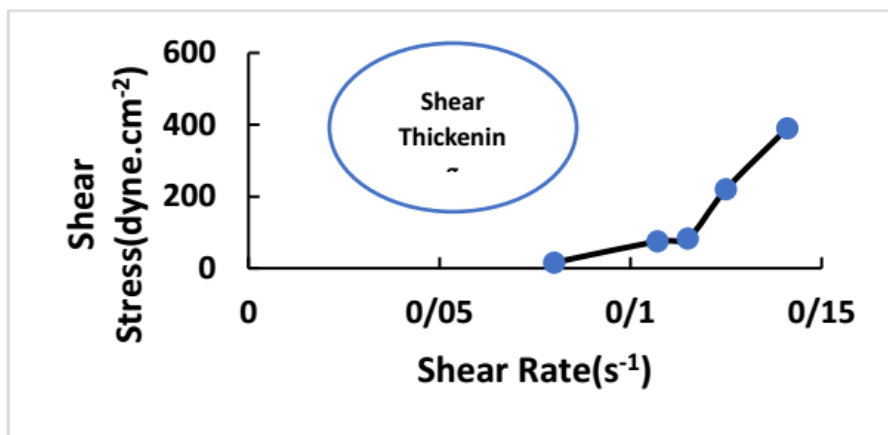
راکتور، برای حذف مؤثر گرمای تولید شده با واکنش نصب شود. جدول (۳) داده های استخراج شده از آزمایش های این تحقیق را نشان می دهد. داده های برجسته (با علامت \*) نشان دهنده زمان سنتز زمانی است که گران روی توصیه شده ۴۰۰-۵۰۰ سانتی پواز برای یک نمونه خاص به دست آمده است. در اینجا، هم نسبت مولی فنول به فرمالدهید و هم دمای سنتز تعریف شده است. با اطلاعات داده شده که مربوط به زمان و گران روی است، کنترل کیفیت رزین فنول فرمالدهید تولید شده امکان پذیر و بسیار آسان تر است. ژائو و همکاران [۲۸] دریافتند که با افزایش دما، زمان سنتز رزین هایی



شکل ۷. نمودار نسبت نرخ برش با تنش برشی در نسبت مولی ۱/۲ در دمای ۸۰ درجه سلسیوس.  
 Figure 7. Diagram of the ratio of shear rate with shear stress at a molar ratio of 1.2 at a temperature of 80 °C.

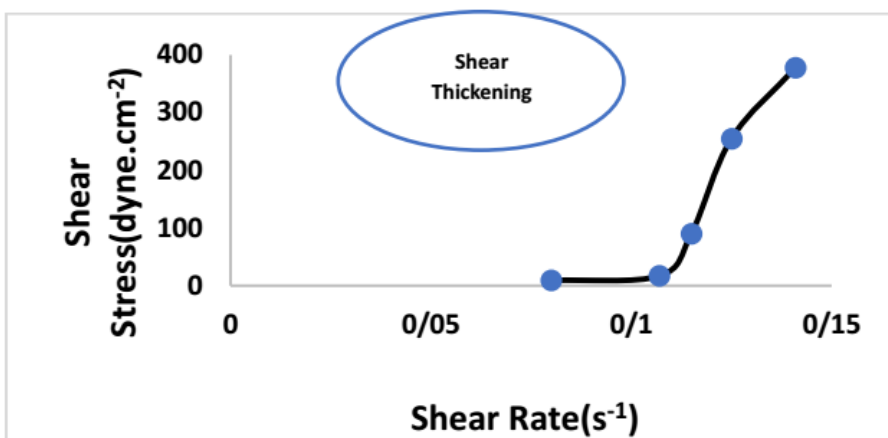


شکل ۸. نمودار نسبت نرخ برش با تنش برشی در نسبت مولی ۱/۳ در دمای ۸۰ درجه سلسیوس.  
 Figure 8. Diagram of the ratio of shear rate with shear stress at a molar ratio of 1.3 at a temperature of 80 °C.



شکل ۹. نمودار نسبت نرخ برش با تنش برشی در نسبت مولی ۱/۲ در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس.

Figure 9. The graph of the ratio of shear rate with shear stress in a molar ratio of 1.2 at a temperature of 100 °C.



شکل ۱۰. نمودار نسبت نرخ برش با تنش برشی در نسبت مولی ۱/۳ در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس.

Figure 10. The graph of the ratio of shear rate with shear stress at a molar ratio of 1.3 at a temperature of 100 °C.

جدول ۳. شرایط نسبت مولی و دمای ساخت رزین.

Table 3. Conditions of molar ratio and temperature of resin manufacturing.

Resin name	Molar ratio (P: F)	Synthesis Temperature(°C)	Viscosity(cp)	Synthesis Time (min)	appearance
PF1	1:1.2	60	320	90	Runny
PF1 *	1:1.2	80	400	15	Slightly Viscous*
PF1 *	1:1.2	80	600	30	Viscos*
PF1	1:1.2	100	1000	15	Highly Viscos
PF1	1:1.2	100	3000	30	Solid
PF2	1:1.3	60	345	90	Runny
PF2*	1:1.3	80	450	15	Slightly Viscos *
PF2*	1:1.3	80	670	30	Viscos*
PF2	1:1.3	100	1200	15	Highly Viscos
PF2	1:1.3	100	3000	30	Solid

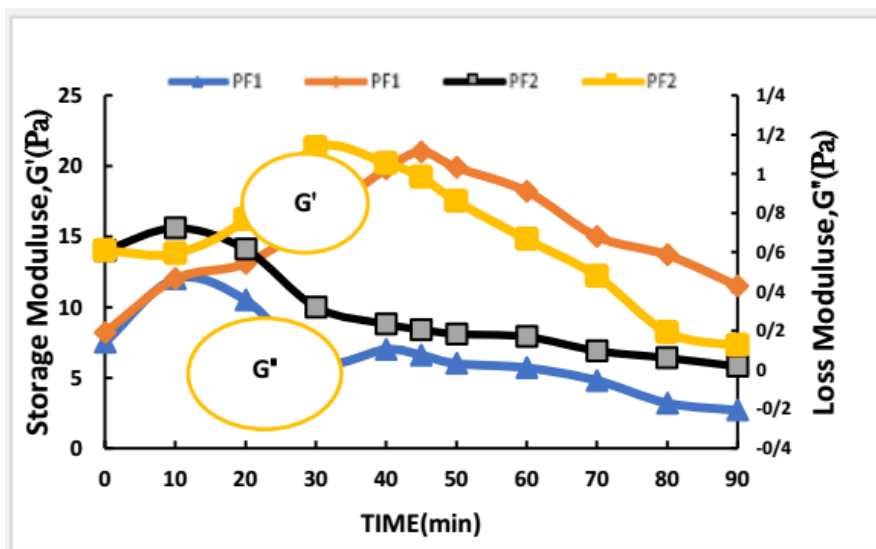
### ۲-۳ ویسکوالاستیسیته رزین فنول فرمالدهید

مدول ذخیره‌سازی،  $G'$ ، مدول اتلاف،  $G''$  و  $\tan \delta$  رزین فنول فرمالدهید برای رزین فنول فرمالدهید سنتز شده ارزیابی شد. داده‌های ویسکوالاستیسیته اطلاعاتی را در مورد انعطاف‌پذیری رزین‌ها بر روی الیاف ارائه می‌دهد. شکل‌های (۱۱)، (۱۲)، (۱۳)، (۱۴)، (۱۵) و (۱۶) نمودار مدول ذخیره‌سازی،  $G'$  نمودار مدول اتلاف،  $G''$  و نمودار  $\tan \delta$  در واحد زمان (دقیقه) را نشان می‌دهد. شکل (۱۴)، (۱۵) و (۱۶). نمودارهای  $\tan \delta$  در واحد زمان نمونه‌های فنول فرمالدهید سنتز شده در (الف) ۶۰؛ (ب) ۸۰؛ (ج) ۱۰۰ درجه سلسیوس را نشان می‌دهد. تغییرات  $G'$ ،  $G''$  رزین‌های فنول فرمالدهید تهیه شده در نسبت مولی مختلف فنول به فرمالدهید در دمای سنتز (الف) ۶۰، (ب) ۸۰ و (ج) ۱۰۰ درجه سلسیوس در شکل (۱۱)، (۱۲) و (۱۳) نشان داده شده است. نمودار  $G'$  نشان‌دهنده ویژگی الاستیک است و رفتار حالت جامد رزین فنول فرمالدهید را منعکس می‌کند. نمودار  $G''$  قسمت چسبناک را به تصویر می‌کشد و رفتار حالت مایع نمونه‌های رزین فنول فرمالدهید را منعکس می‌کند.  $\tan \delta$  که به عنوان ضریب میرایی نیز شناخته می‌شود، نسبت  $G''$  به  $G'$  را نشان می‌دهد. تمام نمونه‌های اندازه‌گیری شده در حالت مایع بودند و آن‌هایی که به حالت جامد و سخت شده بودند، شامل نمی‌شدند. به طور کلی، مقادیر  $G'$  به طور مداوم بالاتر از مقادیر  $G''$  بود که نشان می‌دهد که رفتار رزین فنول فرمالدهید ژل مانند است [۳۶ و ۳۵]. در دمای ۶۰ درجه سلسیوس، همان‌طور که در شکل‌های (۱۱)، (۱۲) و (۱۳) نشان داده شده است، مقادیر  $G'$  تمام نمونه‌های رزین فنول فرمالدهید در بین دوره سنتز ۵۰ تا ۶۰ دقیقه افزایش یافت، که نشان می‌دهد که گرانروی مایع در طی آن دوره کاهش یافته است. سپس، پس از ۵۰ دقیقه، مقادیر  $G'$ ، کاهش یافته که نشان می‌دهد رزین‌های فنول فرمالدهید کشسان تر می‌شوند، یعنی گرانروی افزایش می‌یابد. گرانروی رزین فنول فرمالدهید سنتز شده در دمای ۶۰ درجه سلسیوس در ابتدای دوره سنتز (۵۰ دقیقه تا ۶۰ دقیقه) کم بود، دلیل این موضوع احتمالاً (۱) فرایند پلیمریزاسیون فرمالدهید به مونومرها و (۲) وقوع آهسته واکنش افزودن بین فنول و مونومرهای فرمالدهید برای تولید پلیمرهای متقاطع و (۳) عدم وجود فرایند اتصال عرضی است. هر دو نمونه رزین ساخته شده در دمای ۸۰ و ۱۰۰ درجه سلسیوس، احتمالاً به دلیل واکنش‌هایی که با

فرایندهای پیوند شیمیایی و پیوند متقابل مولکولی به دلیل افزایش دما رخ داده است، به حالت اولیه خود باز نمی‌گردند، در حالی که رزین سنتز شده در دمای ۶۰ درجه سلسیوس در ۹۰ دقیقه به حالت بازیابی خود رسید. این را می‌توان به واکنش بسیار کندی نسبت داد که در طول دوره رخ داده است. البته اگر دوره واکنش طولانی شود، ممکن است رفتار ویسکوالاستیک متفاوتی برای این نمونه مشاهده شود. در مقایسه، برای تمام نمونه‌های رزین فنول فرمالدهید سنتز شده در دمای ۸۰ و ۱۰۰ درجه سلسیوس بر اساس شکل‌های (۱۴)، (۱۲) و (۱۵) نقطه عطف ظاهری برای مقادیر  $G'$  مشاهده نمی‌شود. مقادیر  $G'$  و  $G''$  برای رزین سنتز شده در دمای ۶۰ درجه سلسیوس نشان داده شده در شکل (۱۲)، (۱۴) و (۱۵) در مقایسه با مقادیر فنول فرمالدهید رزین‌های سنتز شده در دمای ۸۰ و ۱۰۰ درجه سلسیوس بسیار بالاتر است. این‌ها را می‌توان به رفتارهای کمتر چسبناک نمونه‌های رزین فنول ۶۰ درجه سلسیوس، در مقایسه با رفتارهای دو رزین دیگر نسبت داد. به طور کلی، در این تحقیق هنگامی که نسبت مولی فرمالدهید و دمای سنتز افزایش یافت، مقادیر  $G'$  و  $G''$  به طور متناسب کاهش یافته است. همچنین، بر اساس شکل‌های مذکور  $G''$  معمولاً در یک نقطه به مقدار ثابت می‌رسد؛ یعنی به یک فلات یا پیک می‌رسد، که نشان می‌دهد که سیال از مایع به ناحیه جامد تغییر می‌کند. در این تحقیق، در دسترس بودن زیاد مونومرهای فرمالدهید در نسبت مولی فرمالدهید بالاتر ۱:۱/۳ تشکیل پیوند متقابل پیش پلیمری را تشدید کرد و به پلیمریزاسیون سریع نمونه‌های رزین فنول فرمالدهید کمک کرد. مقادیر  $\tan \delta$  ارائه شده بینش‌هایی در مورد رفتار میرایی رزین‌های فنول فرمالدهید تولید شده ارائه می‌دهد. بر اساس شکل‌های (۱۴)، (۱۳) و (۱۵)، مقادیر  $\tan \delta$  برای همه نمونه‌های رزین فنول فرمالدهید نزدیک به صفر است، که نشان می‌دهد آن‌ها رفتارهای الاستیک ایده‌آلی را در نمونه‌های رزین‌هایی که در دمای ۸۰ و ۱۰۰ درجه سلسیوس سنتز شده‌اند، نشان می‌دهند. به گفته همکاران [۳۷]، زمانی که مقدار  $\tan \delta$  حدود صفر باشد، رزین رفتار کشسانی ایده‌آلی از خود نشان می‌دهد و هنگامی که  $\tan \delta \approx 1$ ، رزین به طور ایده‌آل رفتار چسبناک نشان می‌دهد. روند نشان داده شده با  $\tan \delta$  هم‌چنین، می‌تواند به پیوند متقابل پلیمرها در رزین مربوط باشد [۳۸]. در اینجا، رزین کمتر گرانرو، یعنی  $\tan \delta \approx 1$  پیوند

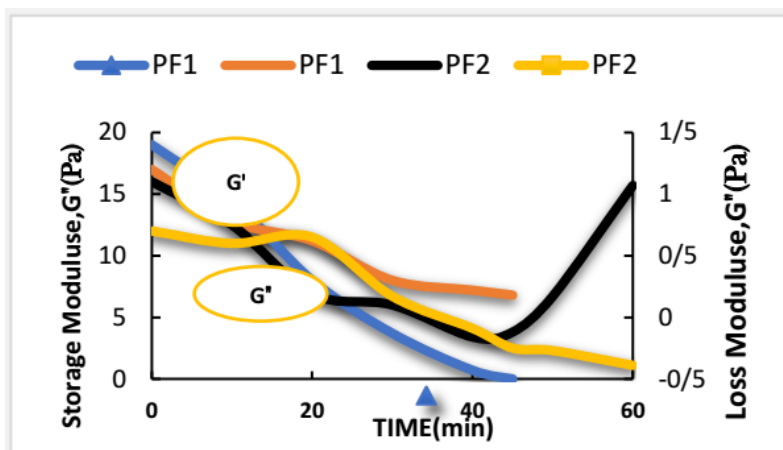
تنها ۹ دقیقه طول می کشد، درحالی که مدت پخت نمونه‌ای که در دمای ۸۰ درجه سلسیوس سنتز شده بود، حدود ۲۰ دقیقه طول می کشد؛ اما از آنجایی که هدف این کار یافتن بهترین شرایط مناسب برای تهیه رزین فنول فرمالدهید است که قابلیت لمینیت را داشته باشد، نمونه‌های رزین فنول فرمالدهید کاملاً پخته شده به عنوان نمونه‌های معیوب در نظر گرفته می شود. بنابراین، نمونه‌های با مقدار  $\tan \delta$  بین  $10^{-2}$  تا  $10^{-3}$  نمونه‌های مناسب خواهد بود. برای نمونه‌ای با مقدار  $\tan \delta$  که بالاتر از این باشد، نمونه بسیار رقیق خواهد بود، درحالی که با کمتر از این مقدار، نمونه پخت می شود و دیگر نمی توان سطح مورد نظر را لمینیت کرد.

عرضی کم را نشان می دهد. احتمالاً به دلیل عدم وجود یا غلظت کم پیش پلیمرها در سامانه رزین و بالعکس است. انتقال مقدار  $\tan \delta$  از زیاد به پایین، یعنی نزدیک شدن به صفر، نشان دهنده انتقال گرانروی نمونه‌های رزین فنول فرمالدهید از گرانروی کمتر به گرانروی زیاد و یا احتمالاً به حالت ژل جامد است. مناطق فلات، که در آن  $\tan \delta \approx 0$  همان طور که در شکل (۱۳)، (۱۴) و (۱۵)، نشان داده شده است، نشان می دهد که رزین‌های فنول فرمالدهید زمانی که مشخصه‌هایی مانند نسبت مولی فرمالدهید و دمای سنتز افزایش یافته بود، بسیار سریع تر پخت می شود. از نظر تئوری، زمان پخت نمونه رزین که در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس سنتز می شود،



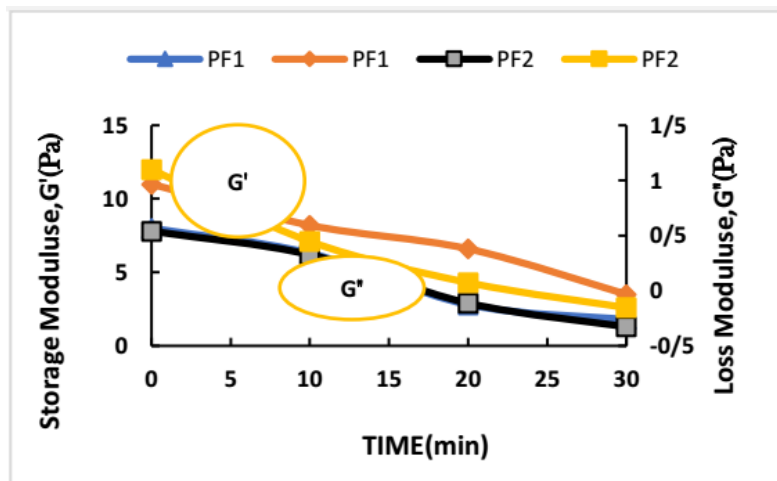
شکل ۱۱. نمودار اتلاف و ذخیره رزین فنول فرمالدهید در دمای ۶۰ درجه سلسیوس.

Figure 11. The diagram of phenol formaldehyde resin loss and storage at 60 °C.



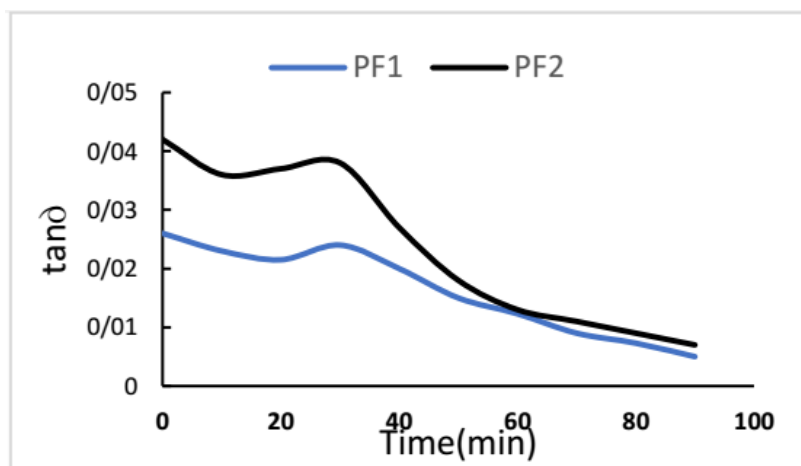
شکل ۱۲. نمودار اتلاف و ذخیره رزین فنول فرمالدهید در دمای ۸۰ درجه سلسیوس.

Figure 12. The graph of phenol formaldehyde resin loss and storage at 80 °C.



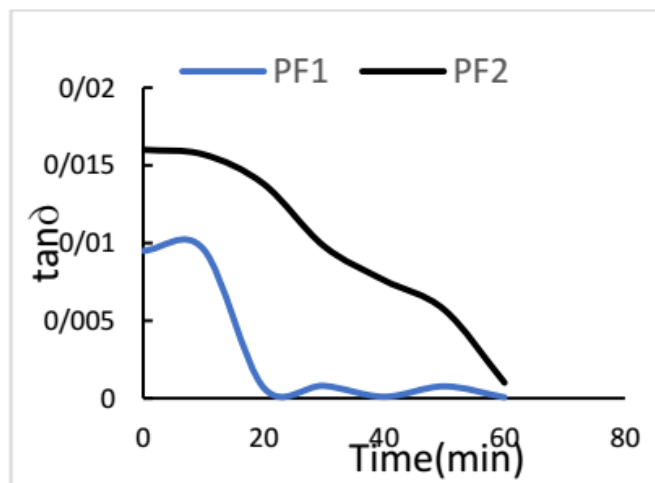
شکل ۱۳. نمودار اتلاف و ذخیره رزین فنول فرمالدهید در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس.

Figure 13. The graph of loss and storage of phenol formaldehyde resin at 100 °C.



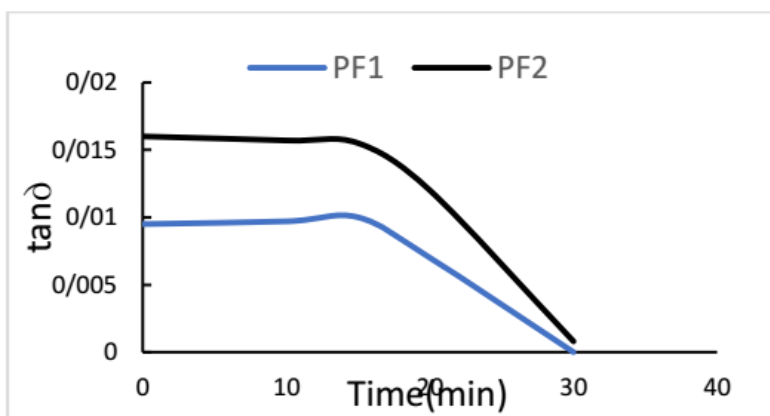
شکل ۱۴. نمودار  $\tan \delta$  رزین ملامین فرمالدئید در دمای ۶۰ درجه سلسیوس.

Figure 14. Tan  $\delta$  diagram of melamine formaldehyde resin at 60 °C.



شکل ۱۵. نمودار  $\tan \delta$  رزین ملامین فرمالدئید در دمای ۸۰ درجه سلسیوس.

Figure 15. Tan  $\delta$  diagram of melamine formaldehyde resin at 80 °C.



شکل ۱۶. نمودار  $\tan \delta$  رزین ملامین فرمالدئید در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس.

Figure 16. Tan  $\delta$  diagram of melamine formaldehyde resin at 100 °C.

عملیاتی مناسبی، از قبیل زمان سنتز، و سایر مشخصه‌ها به‌عنوان مثال، دمای سنتز و نسبت مولی فنول به فرمالدهید، شناخته و کنترل شود. به‌طور کلی، در این تحقیق اثبات شد که بهترین دما برای سنتز رزین فنول فرمالدهید مناسب صنعت آغشته‌سازی کاغذ، دمای ۸۰ درجه سلسیوس است؛ زیرا در این دما رزین تولیدی کلیه شرایط لازم را برای آغشته‌سازی کاغذ- به‌خصوص گران‌روی- دارا است و با توجه به این‌که با گران‌روی ۴۰۰ الی ۵۰۰ سانتی‌پواز نفوذ مناسب رزین در کاغذ رخ داده‌است، برای مرحله بعدی- یعنی خشک شدن رزین به‌صورت نیم‌پلیمر در کاغذ- شرایط لازم را دارد و کاغذ را آماده اتصال و تکمیل پلیمر بر روی تخته لامینت یا به‌صورت کاغذ اچ‌پی‌ال یا فورمیکا می‌کند. از این‌رو، صاحبان صنایع براساس موارد آنالیز شده در این تحقیق اولاً می‌توانند برنامه ساخت رزین‌های فنول فرمالدهید را در راکتور تنظیم کنند تا از یک رزین با کیفیت برای خط آغشته‌ساز کاغذ و صنعت لامینت برخوردار باشند و ثانیاً برای مواقعی که ساخت رزین با قطعی برق همراه است و یا خطای اپراتوری در ساخت رزین رخ داده‌باشد با دانش به‌دست‌آمده در این تحقیق، تمیهدات لازم و واکنش مناسب را در این‌باره انجام‌دهند.

#### ۵. تشکر و قدردانی

بدین‌وسیله از زحمات و همکاری پروفیسور اریک ون هرویجن معاون و استاد پلیمر مؤسسه تحقیقات شرکت دانش‌بنیان وودکی‌پلاس اتریش که در امر تجزیه‌وتحلیل این پروژه همکاری بی‌دریغی داشتند، تشکر و قدردانی می‌شود.

#### ۴. نتیجه‌گیری

نتایج این تحقیق نشان داد که نمونه‌های رزین فنول فرمالدهید رفتارهای سیال غیرنیوتنی را از خود نشان می‌دهند. رئولوژی رزین فنول فرمالدهید هنگام سنتز در دمای پایین (۶۰ درجه سلسیوس) به‌صورت رقیق شدن برشی و هنگامی که در دمای بسیار بالاتر، یعنی در حدود ۱۰۰ درجه سلسیوس سنتز می‌شود، به‌عنوان غلیظ شدن برشی عمل می‌کند. هم‌چنین، مدول ذخیره‌سازی ( $G'$ )، مدول اتلاف ( $G''$ ) و  $\tan \delta$  رزین فنول فرمالدهید نیز تحت تأثیر دمای سنتز قرار می‌گیرد. اثر نسبت مولی، یعنی محتوای فرمالدهید، زمانی که سنتز در دمای ۶۰ درجه سلسیوس انجام شد، احتمالاً به‌دلیل واکنش‌های آهسته که در سامانه رخ داده‌است، چندان قابل توجه نیست. در دمای سنتز بسیار بالاتر، به‌عنوان مثال، ۱۰۰ درجه سلسیوس، محتوای فرمالدهید به‌طور قابل توجهی بر سرعت واکنش سامانه تأثیری ندارد. نتایج این تحقیق نشان داد که واکنش‌های غیرجانبی گاهی اوقات در طول سنتز رزین فنول فرمالدهید (فنول فرمالدهید) مشاهده می‌شود. این موضوع را می‌توان به گرمای نهان بالایی نسبت‌داد که گاهی در اثر تنظیم‌نبودن نسبت‌های واکنش، آزاد شده و از بین‌رفته و منجر به وقوع یک واکنش فرار و غیرقابل پیش‌بینی در رزین شده‌است که این خود حتی در اثر تغییرات شدید گران‌روی با انفجار حرارتی همراه است. وجود انفجار حرارتی حاکی از گرم‌آزاد بودن واکنش است و زمانی که سامانه خنک‌کننده مناسب وجود نداشته‌باشد، کنترل سامانه بسیار سخت خواهد شد و دربرخی موارد، به اپراتورهای سازنده رزین آسیب می‌رسد. برای کنترل چنین شرایطی لازم است که شرایط

- [1] O'Carroll, C. (2004, April). European market update. In Proceedings of the European Laminates Conference and Workshop, Berlin-Germany, 1-12.
- [2] Kamrani, S., Moradifar, A., Yadoollahi, S., & Seraian, A. R. (2013). The Investigation on Feasibility of Oriented Strand Boards to Parquet Production from Mixed Residual Veneer Popular and Beech. *Iranian Journal of Wood and Paper Industries*, 3(2), 25-38, [In Persian].
- [3] Gillern, M. F., Oita, K., Teng, R. J., & Tiedeman, G. T. (1981). U. S. Patent No. 4, 264,671. Washington, DC: U. S. Patent and Trademark Office.
- [4] Kandelbauer, A., & Teischinger, A. (2009). Dynamic mechanical properties of decorative papers impregnated with melamine formaldehyde resin. *European Journal of wood and wood products*, 68(2), 179-187.
- [5] Özbay, G., Kökten, E. S., & Özçifçi, A. (2021). Synthesis and characterization of resol type phenol-formaldehyde resin improved by SiO<sub>2</sub>-Np.
- [6] Ullah, S., Bustam, M. A., Ahmad, F., Nadeem, M., Naz, M. Y., Sagir, M., & Shariff, A. M. (2015). Synthesis and characterization of melamine formaldehyde resins for decorative paper applications. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 62(2), 182-190.
- [7] Weiss, S., Seidl, R., Kessler, W., Kessler, R. W., Zikulnig-Rusch, E. M., & Kandelbauer, A. (2020). Unravelling the phases of melamine formaldehyde resin cure by infrared spectroscopy (FTIR) and multivariate curve resolution (MCR). *Polymers*, 12(11), 2569.
- [8] Erzen, B., Karataş, M., Deniz, Ş., & Aydoğmuş, E. (2024). Advances in Synthesis, Characterization, and Industrial Applications of Phenol Formaldehyde Resins.
- [9] Sari, R. K., Fitriani, F., Kristak, L., Maulana, M. I., Antov, P., Hidayat, W., ... & Adly, M. (2024). Performance of Oriented Strand Board Bonded with a Hybrid Phenol-Formaldehyde/Polymeric Methylene Diphenyl Diisocyanate Adhesives System. *BioResources*, 19(4).
- [10] Galaburda, M., Szewczuk-Karpisz, K., Goncharuk, O., Siryk, O., Charnas, B., & Deryło-Marczewska, A. (2024). The influence of sodium alginate on the structural and adsorption properties of resorcinol-formaldehyde resins and their porous carbon derivatives. *ChemPhysChem*, 25(4), e202300796.
- [11] Galaburda, M., Sternik, D., Chrzanowska, A., Oranska, O., Kovalov, Y., & Deryło-Marczewska, A. (2024). Physicochemical and Adsorption Characterization of Char Derived from Resorcinol-Formaldehyde Resin Modified with Metal Oxide/Silica Nanocomposites. *Materials*, 17(9), 1981.
- [12] Pilato, L. (Ed.). (2010). Phenolic resins: a century of progress (Vol. 11, p. 2010). New York: Springer.
- [13] Gardziella, A., Pilato, L. A., & Knop, A. (2013). Phenolic resins: chemistry, applications, standardization, safety and ecology. Springer Science & Business Media.
- [14] Zhang, W., Ma, Y., Wang, C., Li, S., Zhang, M., & Chu, F. (2013). Preparation and properties of lignin-phenol-formaldehyde resins based on different biorefinery residues of agricultural biomass. *Industrial Crops and Products*, 43, 326-333.
- [15] Lin, W. S., & Lee, W. J. (2018). Influence of curing temperature on the bonding strength of heat-treated plywood made with melamine-urea-formaldehyde and phenol-formaldehyde resins. *European Journal of Wood and Wood Products*, 76, 297-303.
- [16] Gillern, M. F., Oita, K., Teng, R. J., & Tiedeman, G. T. (1981). U.S. Patent No. 4,264,671. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [17] Taverna, M. E., Ollearo, R., Moran, J. I., Nicolau, V. V., Estenoz, D. A., & Frontini, P. M. (2015). Mechanical evaluation of laminates based on phenolic resins using lignins as partial substitutes for phenol.
- [18] Cardona, F., & Sultan, M. B. H. (2016). Characterization of environmentally sustainable resole phenolic resins synthesized with plant-based bioresources. *BioResources*, 11(1), 965-983.
- [19] Bajia, S. C., Swarnkar, P., Kumar, S., & Bajia, B. (2007). Microwave Assisted Synthesis of Phenol-Formaldehyde Resole. *Journal of Chemistry*, 4(4), 457-460.
- [20] Hu, X. M., Zhao, Y. Y., & Cheng, W. M. (2015). Effect of formaldehyde/phenol ratio (F/P) on the properties of phenolic resins and foams synthesized at room temperature. *Polymer Composites*, 36(8), 1531-1540.
- [21] Gabilondo, N., Larranaga, M., Pena, C., Corcuera, M. A., Echeverría, J. M., & Mondragon, I. (2006). 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.
- [22] Bhattacharjee, G., Neogi, S., & Das, S. K. (2014). Phenol-formaldehyde runaway reaction: a case study. *International Journal of Industrial Chemistry*, 5, 1-6.
- [23] Zarei, G. M., Ahmadlouydarab, M., & Asadzadeh, N. (2023). Effect of Temperature on Enhanced Oil Recovery from a Two-Dimensional Porous Medium when Injecting Polyacrylamide Polymer Solution. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 23(130), 117-131, [In Persian].

- [24] Ghafouri Taleghani, H. R., Salimi Kkenari, H., & Cheraghi, M. (2024). Investigation of the Controlled Release Behavior of Amoxicillin from Dextran Hydrogels. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 23(135), 46-58, [In Persian].
- [25] Khani, M. H., & Gh Khamseh, A. A. (2023). Kinetic, Isotherm, and Thermodynamic Study of Uranium Biosorption by Microalgae *Chlorella Vulgaris*. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 23(132), 117-131, [In Persian]
- [26] Barnes, H. A. (2000). A handbook of elementary rheology. University of Wales, Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics.
- [27] Shaghghi, S., Beheshty, M. H., & Rahimi, H. (2011). Preparation and rheological characterization of phenolic/glass preregs, [In Persian].
- [28] Zhao, C., Zhang, G., & Zhao, L. (2012). Effect of curing agent and temperature on the rheological behavior of epoxy resin systems. *Molecules*, 17(7), 8587-8594.
- [29] Kordani, N., & Vanini, A. S. (2014). Different method to make laminates by shear thickening fluid. *Science and Engineering of Composite Materials*, 21(3), 421-425.
- [30] Gürgen, S. (2019). An investigation on composite laminates including shear thickening fluid under stab condition. *Journal of Composite Materials*, 53(8), 1111-1122.
- [31] Bhattacharjee, G., Neogi, S., & Das, S. K. (2014). Phenol-formaldehyde runaway reaction: a case study. *International Journal of Industrial Chemistry*, 5, 1-6.
- [32] Źmihorska-Gotfryd, A. (2006). Phenol-formaldehyde resols modified by boric acid. *Polimery*, 51(5), 386-388.
- [33] Pizzi, A., & Ibeh, C. C. (2014). Phenol-formaldehydes. In Handbook of thermoset plastics, 13-44, William Andrew Publishing.
- [34] Li, T., Cao, M., Liang, J., Xie, X., & Du, G. (2017). Theoretical confirmation of the quinone methide hypothesis for the condensation reactions in phenol-formaldehyde resin synthesis. *Polymers*, 9(2), 45.
- [35] Lorenzo, G., Zaritzky, N. E., & Califano, A. N. (2011). Viscoelastic characterization of fluid and gel like food emulsions stabilized with hydrocolloids. *Procedia Food Science*, 1, 281-286.
- [36] Hashemnejad, S. M., & Kundu, S. (2019). Rheological properties and failure of alginate hydrogels with ionic and covalent crosslinks. *Soft Matter*, 15(39), 7852-7862.
- [37] Barnes, H. A. (2000). A handbook of elementary rheology. University of Wales, Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics.
- [38] Guseva, D. V., Rudyak, V. Y., Komarov, P. V., Bulgakov, B. A., Babkin, A. V., & Chertovich, A. V. (2018). Dynamic and static mechanical properties of crosslinked polymer matrices: multiscale simulations and experiments. *Polymers*, 10(7), 792.