مرکز اطلاعات مدارک علمی ایران
تقدیم به آرشیو

۱۳۷۹ /۵/ ۱۱

وزارت فرهنگ و آموزش عالی

دانشگاه علوم و فنون مازندران

پایان نامه

مقطع کارشناسی ارشد

رشته: مهندسی شیمی

عنوان: **تأثیر متغیرهای واکنش رزین فنلیک در کیفیت چسبندگی تخته چندلایه ضد آب گونه چوب راش ایران**

Influence of Phenolic Resin Formulation Variables on Bond Quality of Iranian Beech Plywood

استادان راهنما: دکتر محمد سلطانیه-دکتر مسعود فرونچی

استاد مشاور: دکتر مهدی باریکانی

دانشجو: مهندس امیر خجسته

8157

اسفندماه ۱۳۷۸

۷۹/۴/۲۹
۷۹۱۵۱۱
۷۹/۱۱/۳
۷۹/۵/۴
۳۰۵۲۴

تقدیم به مادر و پدرم،

آمید و پارمیس عزیزم بخاطر لطف و محبتی که همیشه داشته و دارند.

ا. خجسته

۳۰۵۲۴

«با نام آفریننده زیبایی»

لازم می‌بینم، تا بدین وسیله از کلیه اساتید و مسئولین محترم گروه مهندسی شیمی دانشگاه علوم و فنون مازندران تشکر و قدردانی نمایم. همچنین از آقایان،

دکتر محمد سلطانیه، استاد مهندسی شیمی دانشگاه صنعتی شریف. (استاد راهنما)

دکتر مسعود فرونچی، رئیس گروه پلیمر دانشگاه صنعتی شریف. (استاد راهنما)

دکتر مهدی باریکانی، رئیس مرکز پژوهشگاه پلیمر ایران. (استاد مشاور)

دکتر احمد جهان لتیباری، استاد دانشگاه منابع طبیعی و کشاورزی کرج.

خانم مهندس مهین علیزاده، مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران.

بخاطر راهنمایی و کمک در انجام کلیه مراحل تحقیق و آزمایشات این رساله، نهایت تشکر و سپاسگزاری را دارم.

به ویژه خدمت آقای مهندس عسگر خجسته؛ پدرم، که بدون راهنمایی و تجربیات ارزشمندشان، که حاصل چندین سال تجربه ایشان در صنایع پلیمری و سلولزی کشور است، انجام این تحقیق امکان پذیر نبود، کمال تشکر و احترام را دارم.

امیر خجسته. اسفند ماه ۱۳۷۸

فهرست مطالب

عنوان *صفحه*

فصل اول: تخته چندلایه

۱- تخته سه لائی و چندلائی ۲

۱- ۱- تاریخچه..... ۲

۱- ۲- تاریخچه تخته چندلایه در ایران..... ۸

۱- ۳- مواد اولیه ۸

۱- ٤- تعاریف..... ۹

۱- ٤- ۱- تخته چندلایه (تخته لایه‌های متقاطع) ۹

۱- ٤- ۲- لایه چوب..... ۹

۱- ٤- ۳- لایه خارجی (لایه نمایی یا روکار)..... ۹

۱- ٤- ٤- لایه مرکزی (مغزی یا توکار)..... ۱۰

۱- ٥- مراحل ساخت..... ۱۰

۱- ٥- ۱- آماده سازی کُنده چوبها ۱۰

۱- ٥- ۲- خشک کردن لایه‌ها ۱۱

۱- ٥- ۳- آماده کردن لایه‌ها قبل از چسب‌زنی ۱۲

۱- ٥- ٤- چسب زنی لایه‌ها ۱۳

۱- ٥- ٥- جورکردن و توأم کردن لایه‌ها قبل از پرس (لایه چینی) ۱٤

۱- ٥- ٦- پرس کردن ۱٥

۱- ٦- مراحل عملیات پرسکاری..... ۱٦

۱- ٦- ۱- پرکردن پرس..... ۱٦

۱- ٦- ۲- بسته شدن پرس و فشردن..... ۱٦

۱- ۷- کیفیت تخته چندلایه ۱۷

۱- ۷- ۱- خواص فیزیکی و مکانیکی ۱۷

۱- ۷- ۲- مقاومت در برابر آب سرد ۱۸
۱- ۷- ۳- مقاومت در برابر آب گرم ۱۹
۱- ۷- ٤- مقاومت در برابر آب جوش ۲۰
۱- ۷- ٥- مقاومت در برابر هوا و آب جوش ۲۰

فصل دوم: منومرها و مواد اولیه

۲- منومرها و مواد اولیه ۲۲
۲- ۱- فنل ۲۲
۲- ۱- ۱- خواص و مشخصات تجارتی فنل ۲٤
۲- ۱- ۲- تولید فنل ۲۸
۲- ۲- فرمالدئید ۲۹
۲- ۲- ۱- خواص فیزیکی منومر فرمالدئید ۳۱
۲- ۲- ۲- محلول فرمالدئید ۳۱
۲- ۲- ۳- اسیدیته محلولهای فرمالدئید ٤٦
۲- ۲- ٤- سینتیک تعادل ٤٦
۲- ۲- ٥- واکنشهای فرمالدئید ٤٨
۲- ۲- ٦- نگهداری محلولهای فرمالدئید ٥۳
۲- ۲- ۷- نکات ایمنی در رابطه با فرمالدئید ٥۳

فصل سوم: شیمی واکنش فنل-فرمالدئید

۳- رزین فنل-فرمالدئید ٥۷
۳- ۱- رزین‌های فنلی ٥۷
۳- ۲- تاریخچه صنعت رزین فنلی ٥۹
۳- ۳- مکانیزم بسپارش فنل-فرمالدئید ٦۲
۳- ٤- واکنش فنل-آلدئیدی در حضور کاتالیست بازی ٦۷

۳- ۵- سینتیک واکنش.....۷۸
۳- ٦- تحلیل نتایج حاصل از حل معادلات سینتیک زاویتسس.....۸۲
۳- ۷- سخت شدن رزین فنلی ۸٤
۳- ۸- خواص رزین فنلی.....۹۰
۳- ۸- ۱- وزن ملکولی پلیمر ۹۰
۳- ۸- ۲- ویسکوزیته رزین ۹۲
۳- ۸- ۳- سرعت سخت شدن رزین ۹۳
۳- ۸- ٤- اثر pH محیط واکنش بر روی رزین ۹٦
۳- ۹- تجهیزات ۹۸

فصل چهارم: آزمایشات و نتایج

٤- نتایج و آزمایشات.....۱۰۱
٤- ۱- مقدمه.....۱۰۱
٤- ۲- پارامترهای فرمولاسیون رزین ۱۰۱
٤- ۳- تجهیزات آزمایشگاهی.....۱۰۲
٤- ۳- ۱- راکتور ۱۰۲
٤- ۳- ۲- کندانسور ۱۰۳
٤- ٤- آماده سازی رزینها ۱۰٤
٤- ٤- ۱- مقادیر منومرها برای شارژ.....۱۰٤
٤- ٤- ۲- نحوه عملیات آماده سازی رزین.....۱۰٤
٤- ۵- آزمون استحکام چسبندگی.....۱۰٦
٤- ۵- ۱- جنس قطعه آزمونه.....۱۰۷
٤- ۵- ۲- تهیه قطعه آزمونه.....۱۰۷
٤- ۵- ۳- عملیات آماده سازی نمونه‌ها قبل از انجام آزمایش ۱۰۸
٤- ۵- ٤- روش آزمون استحکام چسبندگی تحت نیروی کشش برشی ۱۰۹

٤- ٦- نتایج آزمایشات ۱۰۹

فصل پنجم: بحث و تحلیل نتایج

۵- بحث و تحلیل نتایج آزمایش.....۱۱۳

۵- ۱- مقدمه.....۱۱۳

۵- ۲- مفهوم کمیتهای مکانیکی اندازه‌گیری شده ۱۱۳

۵- ۳- تأثیر متغیرهای فرمولاسیون چسب بر کیفیت پیوند.....۱۱٤

۵- ۳- ۱- اثر کاتالیست هیدروکسید سدیم.....۱۱٤

۵- ۳- ۲- اثر غلظت مخلوط واکنش.....۱۱۹

۵- ۳- ۳- اثر نسبت مولی فرمالدئید به فنل ۱۲۰

۵- ٤- نتیجه گیری کلی ۱۲۱

منابع و استانداردها

شکل ۱-۱ شمای نحوهٔ برش لایه از چوب به وسیله اره متناوب افقی بر(۱) و اره گرد(۲) ٤

جدول ۱-۱ میزان کامل بودن ورقه‌ها بعد از قیچی کردن.....۱۲

جدول ۱-۲ ضخامت لایه‌ها و تخته قبل و بعد از پرس.....۱٤

رابطهٔ ۱-۱ محاسبهٔ فشار هیدرولیکی پمپ ۱۷

جدول ۱-۳ خواص فیزیکی و مکانیکی تخته چندلایه حاصل از گونه‌های مختلف ...۱۸

جدول ۱-٤ مشخصات لازم برای مقاومت در برابر رطوبت.....۱۸

جدول ۱-۵ مشخصات لازم برای مقاومت در برابر رطوبت.....۱۹

جدول ۱-٦ مقدار چسب پخش شده برای یک لایه چسب در اتصال مقاوم به آب داغ۱۹

جدول ۱-۷ مشخصات لازم برای تخته مقاوم به آب جوش ۲۰

جدول ۱-۸ مشخصات لازم برای تخته مقاوم در برابر آب‌وهوا و ضد آب جوش ۲۰

جدول ۲-۱ مشخصات نمونه فنل با گرید تجاری ۲۶
جدول ۲-۲ انحلال پذیری نسبی فنل و آب ۲۷
جدول ۲-۳ آزئوتروپ زود جوش محلول فنل-آب ۲۷
جدول ۲-٤ مشخصات عمومی استن ۲۸
جدول ۲-۵ خواص فرمالدئید منومری ۳۳
جدول ۲-٦ ثوابت معادلهٔ آنتوین برای محاسبهٔ فشار بخار اشباع mmHg ۳۳
رابطهٔ ۲-۱ محاسبهٔ فشار بخار اشباع ۳۳
جدول ۲-۷ ثوابت ظرفیت گرمایی فرمالدئید در شرایط گاز فرمالدئید ۳۳
جدول ۲-۸ آنالیز نمونه و خواص فیزیکی محلولهای فرمالدئید ۳٤
جدول ۲-۹ توزیع پلی اکسی متیلن گلایکول در محلول ٤۰ درصد وزنی فرمالدئید در ۳۵ °C ۳۵
شکل ۲-۱ کسر وزنی متیلن گلایکول برحسب پلی اکسی متیلن گلایکول در محلول آبی در دمای ۲۰ °C ۳۵
رابطهٔ ۲-۲ ثابت تعادلی غلظت محلول فرمالدئید ۳٦
جدول ۲-۱۰ توزیع ذرات پلی اکسی متیلن گلایکول در محلول ۵۰ فرمالدئید در دمای ٦۵ °C ۳٦
جدول ۲-۱۱ کمترین دمای لازم برای نگهداری ۱ تا ۳ ماه محلولهای فرمالدئید ۳۸
جدول ۲-۱۲ نقطهٔ انجماد محلولهای فرمالدئید خالص ۳۹
رابطهٔ ۲-۳ ..... ۳۹
جدول ۲-۱۳ دانسیته و ضریب شکست نور محلولهای خالص فرمالدئید ٤۰
جدول ۲-۱٤ ویسکوزیته محلولهای فرمالدئید ٤۰
شکل ۲-۲ ویسکوزیته محلولهای آب و فرمالدئید شامل ۲ درصد متانل ٤۱
رابطهٔ ۲-٤ ..... ٤۱
رابطهٔ ۲-۵ ..... ٤۲

شکل ۲-۳ فشار جزئی فرمالدئید روی محلولهای آب / فرمالدئید ۴۲
شکل ۲-٤ تعادل مایع-بخار برای محلولهای فرمالدئید / آب ۴۳
شکل ۲-۵ تعادل مایع-بخار برای محلولهای فرمالدئید / متانل / آب در فشار یک اتمسفر ٤٤
جدول ۲-۱۵ داده‌های تعادلی بخار-مایع برای محلولهای فرمالدئید-آب-متانل در فشار atm. ٤۵
جدول ۲-۱٦ نقطهٔ اشتعال محلولهای فرمالدئید ٤۵
واکنش ۲-۱ واکنش کانیزارو ٤٦
شکل ۲-٦ اثر تغییرات pH بر سرعت شکستن پلی اکسی متیلنها ٤۷
شکل ۲-۷ سینتیک حلال پوشی فرمالدئید تابعی از pH ٤۷
جدول ۳-۱گونه‌های عمومی رزینهای فنلی ٦٦
شکل ۳-۱ واکنشهای آغازین محتمل حاصل از واکنش بین یک مول فنل و یک مول فرمالدئید در محیطی با pH=8 .....٦٦
واکنش ۳-۱ .....٦۸
واکنش ۳-۲ .....٦۹
واکنش ۳-۳ .....۷۰
شکل ۳-۲ کسر مولی منومر هیدراته بر حسب درصد وزنی فرمالدئید در آب ۷۰
واکنش ۳-٤ .....۷۱
واکنش ۳-۵ .....۷۱
واکنش ۳-٦ .....۷۱
واکنش ۳-۷ .....۷۲
واکنش ۳-۸ .....۷۲
واکنش ۳-۹ .....۷۲
واکنش ۳-۱۰ .....۷۲

واکنش ۳-۱۱ ..... ۷۳
جدول ۳-۲ نقطهٔ ذوب فنل الکلها ۷۵
واکنش ۳-۱۲ ..... ۷۸
شکل ۳-۳ ..... ۷۹
جدول ۳-۳ ثوابت سینتیکی متیلولاسیون فنل[a] ۸۱
جدول ۳-٤ ثوابت نسبی سرعت متیلولاسیون فنل[a] ۸۳
شکل ۳-٤ مدل سه بعدی پلیمر رزین فنلی ۸۸
شکل ۳-۵ اثر دما بر ویسکوزیته رزین نوولاک محلول در الکل و رزین تک مرحله‌ای محتوای آب. A، محلول رزین نوولاک در اتانول (70%)؛ B، رزین تک مرحله‌ای فنلی در آب (70%). ۹۲
شکل ۳-٦ تغییرات ویسکوزیته با زمان در دو دمای متفاوت ۹٤
شکل ۳-۷ تاثیر نسبت اولیه فرمالدئید به فنل بر واکنشدهی رزین تک مرحله‌ای جامد آسیاب شده ۹۵
شکل ۳-۸ اثر نسبت اولیه فرمالدئید به فنل بر واکنشدهی رزین تک مرحله‌ای در محیطی با pH=7.0 و دمای 121 °C. رزینها دارای 75% محتوای جامد، ویسکوزیته اولیه 2500 cp در 25 °C و حاوی آب بدون استفاده از هیچ گونه حلال اضافی هستند. ۹۵
شکل ۳-۹.تاثیر pH بر میزان پلیمریزاسیون رزین تک مرحله‌ای فنلی در 121 °C. رزین A: یک مول فرمالدئید به یک مول فنل. رزین B: ۲ مول فرمالدئید به یک مول فنل. ۹٦
شکل ۳-۱۰ تاثیر دما بر میزان پلیمریزاسیون رزین تک مرحله‌ای مایع. رزین حاصل 2.3 مول فرمالدئید به یک مول فنل است. ۹۷
شکل ۳-۱۱ نمایی از یک واحد صنعتی تولدید رزین فنلی. ۹۸
شکل ٤-۱ نمای یک راکتور برای تولید رزین فنل-فرمالدئید ۱۰۳

جدول ٤-١ مقدار شارژ منومرها و شماره رزین نمونه ١٠٥
جدول ٤-٢ طبقه بندی انواع چسبها از نظر مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران١٠٦
شکل ٤-٢ شکل و ابعاد آزمونه‌ها (تمام ابعاد بر حسب میلی متر است). ١٠٨
جدول ٤-٣ تنش کششی و درصد شکست چوب ١٠٩
جدول ٤-٤ مقادیر متوسط تنش برشی و درصد وادهی چوب بازاء مقادیر متغییرهای
فرمولاسیون رزین ١١٠
شکل ٥-١ اثر نسبت NaOH/Phenol بر تنش برشی خیس و درصد شکست چوب١١٤
شکل ٥-٢ اثر محتوای جامد رزین بر مقاومت کششی و درصد شکست چوب ١٢٠
شکل ٥-٣ اثر نسبت مولی فرمالدئید به فنل بر تنش برشی و درصد شکست چوب١٢١

چکیده:

رزین فنلی محصول واکنش تراکمی بین دو ماده فنل و فرمالدئید است. ملکول فنل دارای سه نقطه فعال و ملکول فرمالدئید دارای دو نقطه واکنش پذیر است. بنابراین، در حضور کاتالیست از نوع قلیایی و انتخاب نسبت مولهای بیشتر از استوکیومتری لازم برای ترکیب فنل و فرمالدئید (3 مول فرمالدئید به 2 مول از فنل)، می‌توان پلیمرهای ترموست متنوعی را از واکنش بین این دو ماده تهیه نمود، که قابلیت سخت شدن و نفوذ ناپذیری در برابر آب جوش و حلالهای دیگر را از طریق تشکیل ساختمانی سه بعدی و شبکه‌ای بسیار سخت، متشکل از پیوندهای میان رشته‌ای[×] متیلنی را دارا هستند. این رزینها، در ساخت تخته چندلاهای مقاوم به آب، برای مقاصد مورد استفاده در سازه‌های مجاور به رطوبت، به عنوان یک چسب ایده‌آل به حساب خواهند آمد.

در این تحقیق تلاش شد که اثر تغییر و نقش سه پارامتر فرمولاسیون رزین فنل-فرمالدئید، بر خواص مکانیکی و مقاومتی تخته چندلایه حاصل از گونه چوب راش جنگلی ایران، بررسی و مطالعه شود. این پارامترها عبارتند از:

۱.نسبت مولی فرمالدئید به فنل (F / P) از 1.6 تا 2.5.

۲.نسبت مولی کاتالیست کاستیک سودا به فنل (NaOH / P) از 0.4 تا 1.0.

۳.در صد مواد جامد (Solids Percent) رزین فنلیک از 37% تا 43%.

بر این اساس با انتخاب ٤ حالت از پارامتر اول، ۳ حالت از پارامتر دوم و ۳ حالت از پارامتر سوم، ترکیب ۳×۳×٤=۳٦ نوع رزین که در دامنه‌ای که قابل تعریف برای ساخت رزین فنلی ترموست است و برای استفاده در مقاصد عملی و تجاری معمول می‌باشد، آماده شد. از هر رزین، با استفاده از لایه‌های تهیه شده از چوب راش جنگلهای ایران، نمونه تهیه شد و تحت آزمایش تنش برشی[†] و درصد شکست چوب[‡] قرار گرفت.

از تحلیل نتایج بدست آمده، بر خلاف انتظار، معلوم شد که حساسیت کیفیت چسب به غلظت مولی کاتالیست قلیایی، از هر سه پارامتر فرمولاسیون دیگر بیشتر است. و جالبتر آنکه، کمتر شدن این پارامتر به میزان بسیار چشمگیری کیفیت پیوند چسب را بهبود می‌بخشد. بر این اساس، سعی شد تا با انطباق تئوریها و مکانیزمهای پیشنهاد شده برای دو فرآیند پیچیدهٔ پلیمریزاسیون رزین ترموست و

× Cross-Link

† Shear strength

‡ Wood failure

سخت شدن[x] آن، توجیه قابل قبولی برای اثر کاتالیست ارائه شود. همچنین، بهترین میزان پارامترها و محدوده عملیاتی از بین متغیرهای انتخاب شده، برای تولید مناسب ترین چسب تعیین و پیشنهاد شد.

[x] Curing

Abstract:

Phenolic resin is the production of condensation reaction, between Phenol and Formaldehyde. Phenol has three reactive sites and Formaldehyde is a bifunctional Molecule. Thus, In the presence of alkaline catalyst and with the excess value for Phenol-Formaldehyde reaction, a variety of thermosetting polymers can be obtained which have the ability to set in a cured and infusible three-dimensional structure with methylene cross-links.

Such resins, could be suitable in production of water-resistant plywood to apply in constructions which are in direct contact with water and humid media.

In this project, the influence of each formulation variables on bond quality and mechanical strength of Iranian Beech plywood is illustrated.

These parameters are as follow:

1. *Mole ratio F/P from 1.6 to 2.5*
2. *Mole ratio NaOH/P from 0.4 to 1.0*
3. *Resin solid content from 37% to 43%*

In that case, 36 batches of resins were prepared in the range of reasonable industrial scale, in combination of choosing, 4 variables from the 1st parameter, 3 variables from the 2nd and 3 variables from the 3rd. Samples were made by each resin, with Iranian Beech veneers and were tested for Shear strength and Wood failure standard test methods.

It has been revealed, by Interpreting the obtained values, the sensitivity of the bond quality to alkaline catalyst is more than the others. Contrary to expectations, less value of alkali results better bond quality.

Therefore, it has been tried to give a proper reason for the catalyst function, in association with the curing of thermosetting resins theories and mechanisms. Also, the best values of formulation variables and operating ranges, from the selected parameters, were suggested.

فصل اول:

تخـــته چنـــــدلایه