

رزینهای فنولی تهیه شده از کopolymer شدن مخلوط نووالاک/رزول: سنتز و کارآوری فرادما

Phenolic Resins Prepared From Novolac/Resol Blend Copolymerization: Synthesis and High Temperature Performance, by: Lain-Ching Chau, Ming-Fu Tsai, Wen-Hsung Ho & Po-Hou Sung
Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications Vol.16, No.2, 1991.

ترجمه: رؤیا رفیعی، فرامرز افشار طارمی
دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر

حلال است و در خلاء و دمای 60°C برای یک ساعت پیش گرم شد تا قبل از مصرف بیشتر حلال آن تبخیر شود. رزین فنولی نوع نووالاک (PF-۴۴۰) و سایر مواد به همان صورت که در اختیار قرار گرفت مصرف شد (جدول ۱).

جدول ۱ - مواد*

نام	توضیح
PF-۲۴۸	۸۰ درصد رزول فنولی و ۲۰ درصد متانول
PF-۴۴۰	رزین فنولی نووالاک
Min- μ -Sil-۳۰	SiO_2
الیاف کربن	طول متوسط الیاف ۶/۰ mm قطر متوسط الیاف ۱۴/۵ μm
Sb_2O_3	اندازه متوسط ۱/۹ μm
DC-۹۳۱۰۴	پلی سیلوکسان
دورس تس RA-۵۱	رزین فنولی نووالاک

* برای اطلاع از مشخصات تولید کننده هر ماده به اصل مقاله رجوع شود.

وزن مولکولی آنها با استفاده از یک اسمزنج فشار بخار (VPO) به دست آمده است. تمام اندازه گیریها در 45°C با حلال THF انجام گرفت و مقادیر \bar{M}_n به دست آمده برای رزینهای نوع N و R به ترتیب ۵۱۰ و ۸۵۰ g/mol است.

برای تهیه کopolymer مخلوط N/R ابتدا رزین نووالاک آسیاب و به

واژه‌های کلیدی:

کارآوری فرادما، تراوش گازی، نووالاک، رزول، شعله شوی

چکیده

در این طرح سنتز و مقاومت دمایی مجموعه‌ای از رزینهای فنولی که از کopolymer شدن مخلوط نووالاک/رزول به دست آمده‌اند بررسی می‌شود. تجزیه گرمایی و استخراج سل/زل همگنی فاز را نشان داده‌است و وابستگی کارآوری فرادما به مقادیر نسبت N/R بحث می‌شود. از آزمایش تراوش گاز برداشت می‌شود که رزین نووالاک در کopolymer شدن مخلوط از تشکیل ترکهای ریز در خلال عملیات سوزاندن با اکسی استیلن جلوگیری می‌کند. همچنین نتایج تجربی نشان داده که کopolymer مخلوط فنولی با نسبت N/R حدود ۱/۲ دارای کارآوری فرادمای قابل مقایسه با DC-۹۳۱۰۴ است.

مقدمه

کاربردهای وسیع نظامی تجاری، همچون عایقکاری سیمهای برق، سپرهای محافظ در برابر آتش، اجزای سازنده راکت و غیره موجب شد که در ۵۰ سال گذشته تعداد بیشماری مواد کارآور فرادما (high temperature performance materials) کشف و سنتز شوند [1,2].

رزینهای فنولی به دلیل قیمت پایین و مقاومت گرمایی بالا از سال ۱۹۶۰ به طور وسیعی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. هدف از این پژوهش سنتز چند کopolymer مخلوط فنولی با نسبتهای متفاوتی از نووالاک به رزول N/R برای ارزیابی کارآوری فرادمای آنها بود.

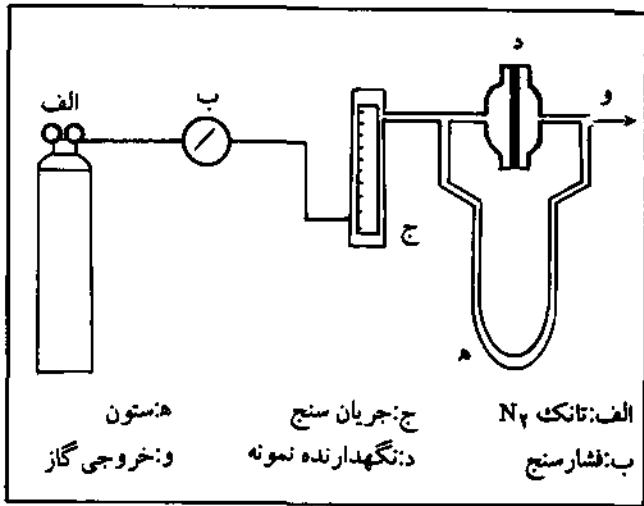
تجربی

تهیه

رزین فنولی نوع رزول (PF-۲۴۸) شامل ۲۰ درصد متانول به عنوان

Key Words: high temperature performance, gas permeation, novolac, resol, flame leaching

ساخت داخلی صورت گرفت که در شکل ۱ نشان داده شده است. فشار N_2 و سرعت جریان آن به ترتیب در ۲psi و ۱۱lit/min تنظیم شد. نگهدارنده نمونه با لاستیک سیلیکون آسترکشی شد تا از نشت گاز N_2 جلوگیری شود. افت فشار در سراسر نمونه با یک فشار - سنسور آبی اندازه گیری و بعد ثبت شد.



شکل ۱ - وسیله آزمایش تراوش گاز (به مقیاس کشیده نشده است).

استخراج سل / ژل از یک دستگاه استخراج سوکسله برای خارج کردن رزین فتولی نووالاک و اکتش نداده از کویلیمهای مخلوط استفاده شد. برای این کار، از استون به عنوان حلال استفاده شد.

نتایج و بحث

رزول از واکنش بین فنول و فرمالدهید اضافی در حضور باز تولید می شود، در حالی که نووالاک محصول واکنش فرمالدهید فنول اضافی در حضور اسید است. ساختار این دو رزین در شکل ۲ نشان داده شده است. عموماً نووالاک یک پلیمر خطی است که در اثر گرما دیگر واکنش نمی دهد. رزول شامل تعداد زیادی گروه های متیلول آزاد است که می تواند در حین عملیات گرمایی یک پلیمر دارای پیوند عرضی تشکیل دهد. در این پژوهش، رزول و نووالاک با هم مخلوط و در دمای $200^{\circ}C$ پخت شدند تا یک کویلیم مخلوط تشکیل دهند.

وجود دمای انتقال شیشه ای (Tg) منفرد برای نسبت های مختلف DSC نشان دهنده امتزاج پذیری این دو رزین است [4,5]. منحنی های DSC و مقادیر Tg برای نسبت های متفاوت N/R در شکل ۳ و جدول ۲ ارائه شده است.

رزین نووالاک در حین کویلیم شدن مخلوط می تواند به طور جزئی با رزین رزول واکنش دهد، زیرا موقعیتهای ارتو و پارای گروه فتولی در رزین نووالاک هنوز نسبت به گروه های متیلول باقیمانده در رزین رزول فعال اند.

صورت گرد در آمد و با پرکننده ها (آنتیموان اکسید، سیلیسیم دیوکسید و الیاف کربن) مخلوط شد. سپس، این مخلوط با رزین رزول که در خلاء و دمای $90^{\circ}C$ برای یک ساعت پیش گرم شده بود با استفاده از یک دستگاه خمیر کننده (reliance kneader) مخلوط شد. این مخلوط در یک قالب داغ ($100^{\circ}C$) ریخته و برای یک ساعت زیر فشار صفحات پرس پخت شد. سپس، نمونه ها طی دو مرحله در $165^{\circ}C$ برای یک ساعت و در $200^{\circ}C$ برای ۲۴ ساعت دیگر زیر فشار حدود 1200 psi پخت کامل شدند. فرمولبندی مبنای نمونه ها در جدول ۲ نشان داده شده است.

جدول ۲ - فرمولبندی کویلیم مخلوط رزول / نووالاک

نمونه	نووالاک	رزول	Sb_2O_3	SiO_2	الیاف کربن
$\frac{N}{R} = \frac{9}{1}$	۹۰	۱۰	۲۵	۲۵	۱۰
$\frac{N}{R} = \frac{8}{2}$	۸۰	۲۰	۲۵	۲۵	۱۰
$\frac{N}{R} = \frac{7}{3}$	۷۰	۳۰	۲۵	۲۵	۱۰
$\frac{N}{R} = \frac{6}{4}$	۶۰	۴۰	۲۵	۲۵	۱۰
$\frac{N}{R} = \frac{5}{5}$	۵۰	۵۰	۲۵	۲۵	۱۰
$\frac{N}{R} = \frac{4}{6}$	۴۰	۶۰	۲۵	۲۵	۱۰
$\frac{N}{R} = \frac{3}{7}$	۳۰	۷۰	۲۵	۲۵	۱۰

روش های تجزیه و آزمایش

گرماسنجی روشی دیفرانسیلی (DSC): یک گرماسنج روشی دیفرانسیلی (DSC-۲، پرکین المر) برای اندازه گیری دمای انتقال شیشه ای (Tg) نمونه مورد استفاده قرار گرفت. اندازه گیریها از دمای $350^{\circ}C$ زیر گاز N_2 و با سرعت گرمادهی $15^{\circ}C/min$ صورت گرفت.

تجزیه گرماوزنی (TGA): رفتار تجزیه گرمایی نمونه در یک دستگاه TGA-۲ پرکین المر تعیین شد. اندازه گیریها از دمای $30^{\circ}C$ تا $800^{\circ}C$ زیر گاز N_2 با سرعت گرمادهی $20^{\circ}C/min$ انجام گرفت.

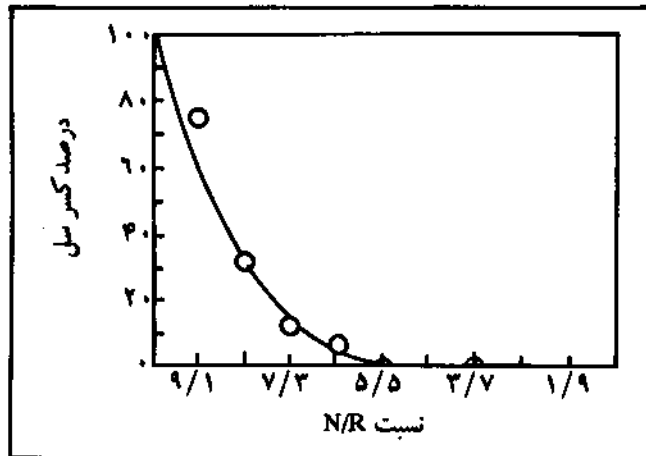
آزمایش با مشعل اکسی استیلن: کارآوری فرادمای نمونه طبق ASTM-۲۸۵-۶۵T صورت گرفت.

آزمایش تراوش گاز: تراوش گاز (gas permeation) توسط یک وسیله

جدول ۳- دماهای انتقال شیشه‌ای کوپلیمرهای مخلوط نووالاک / رزول در تجزیه DSC*

نمونه	نووالاک	$\frac{N}{R} = \frac{9}{1}$	$\frac{N}{R} = \frac{8}{2}$	$\frac{N}{R} = \frac{7}{3}$	$\frac{N}{R} = \frac{6}{4}$	$\frac{N}{R} = \frac{5}{5}$
Tg(°C)	۳۶	۸۵	۱۱۲	۱۲۸	۱۷۱	۲۳۰

* وقتی نسبت N/R کمتر از $\frac{5}{5}$ بود Tg قابل تشخیص نبود.



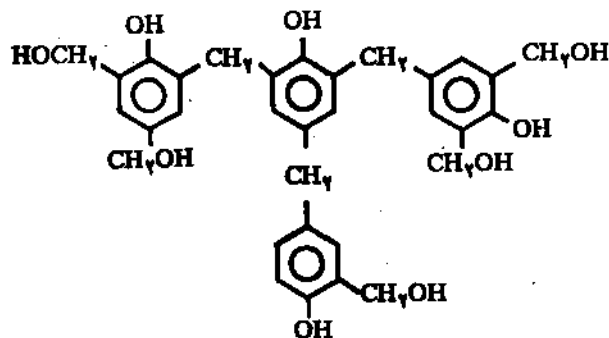
شکل ۴- کسر سل کوپلیمر مخلوط فنولی

ساختار شبکه‌ای در رزینهای پلیمری برای تولید ذغال مفید واقع می‌شود [6] که از مقایسه داده‌های TGA برای نسبت‌های مختلف N/R، همان طور که در جدول ۴ نشان داده شده، معلوم می‌گردد در N/R مساوی $\frac{5}{5}$ بهره ذغال باقیمانده نزدیک به مقدار ماکسیمم آن است (شکل ۵) که با نتایج سل /زل توافق خوبی دارد.

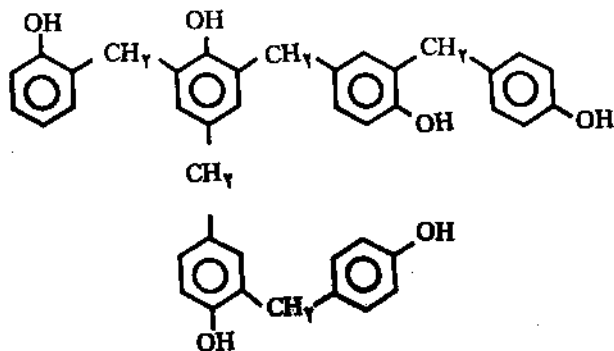
از آزمایش با مشعل اکسی استیلن برای سنجش و ارزیابی کار آوری فرادهای مواد فداشونده به طور کاملاً مؤثری استفاده شده است [7]. روش آزمایش مطابق با ASTM-۲۸۵-۶۵T صورت می‌گیرد. تخمین معقولی از دمای سطح نمونه مورد آزمایش زیر شار گرمایی 480 W/cm^2 حدود 2700°C است [6].

در این آزمایش دو پدیده اساسی اتفاق می‌افتد که این پدیده‌ها عبارت‌اند از شعله شویی (flame leaching) و سوختن کامل شعله‌ای (fire burn-through) که در شکل ۶ نشان داده شده‌اند.

پدیده شعله شویی طبق پذیره نویسنده به واسطه تشکیل ترکهای ریز در نمونه در حین اکسایش فرادما صورت می‌گیرد و دلیل سوختن کامل شعله‌ای به روشنی متلاشی شدن کل ساختار است. نتایج مربوط به زمان شعله شویی و زمان سوختن کامل با نسبت‌های مختلف N/R در شکل ۷ و جدول ۵ نشان داده شده است. برای مقایسه داده‌های مربوط به محصولات

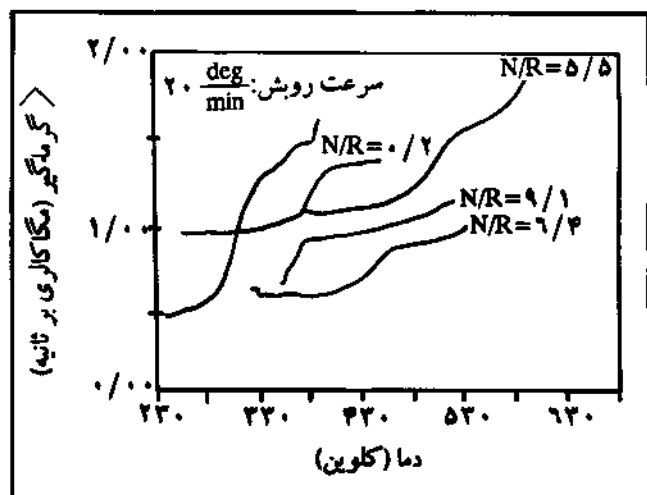


(الف)



(ب)

شکل ۲- ساختار رزینهای فنولی (الف) رزول و (ب) نووالاک

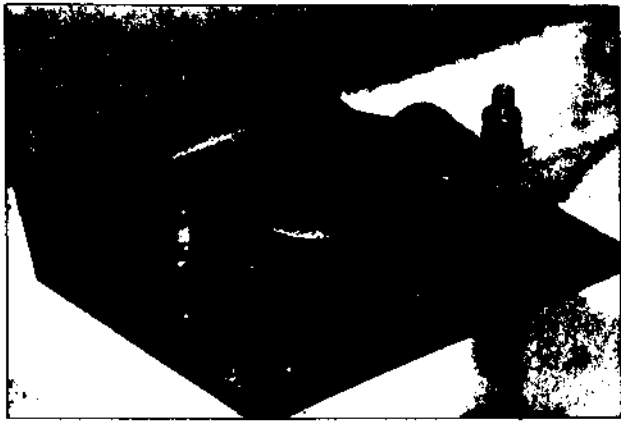


شکل ۳- منحنیهای DSC کوپلیمرهای مخلوط فنولی

این موضوع با آزمایش استخراج سل /زل ثابت شده است. چنانکه در شکل ۴ نشان داده شده است میزان کسر سل با افزایش مقدار رزول کاهش می‌یابد و در N/R برابر $\frac{5}{5}$ به صفر می‌رسد و این بدان معنی است که در نسبت یاد شده تقریباً تمامی رزین نووالاک با رزین رزول در حین کوپلیمر شدن واکنش داده و یک ساختار شبکه‌ای همگن تولید کرده است.

نمونه	درصد مواد باقیمانده در دمای نشان داده شده (°C)					
	۸۰۰	۷۰۰	۶۰۰	۵۰۰	۴۰۰	۳۰۰
نووالاک	۳۵	۳۷	۴۲	۴۷	۶۲	۸۶
$\frac{N}{R} = \frac{9}{1}$	۵۰	۵۲	۵۴	۶۳	۶۸	۸۹
$\frac{N}{R} = \frac{8}{2}$	۵۶	۵۷	۶۰	۷۰	۷۷	۹۲
$\frac{N}{R} = \frac{7}{3}$	۶۱	۶۳	۶۶	۷۷	۸۴	۹۳
$\frac{N}{R} = \frac{6}{4}$	۶۶	۶۸	۷۱	۸۳	۸۹	۹۷
$\frac{N}{R} = \frac{5}{5}$	۶۸	۶۹	۷۲	۸۴	۹۱	۹۶
$\frac{N}{R} = \frac{3}{7}$	۷۱	۷۳	۷۶	۸۵	۹۲	۹۴
رزول	۶۹	۷۱	۷۵	۸۶	۹۳	۹۵

* زیر گاز N₂، سرعت گرمایی ۲۰°C/min



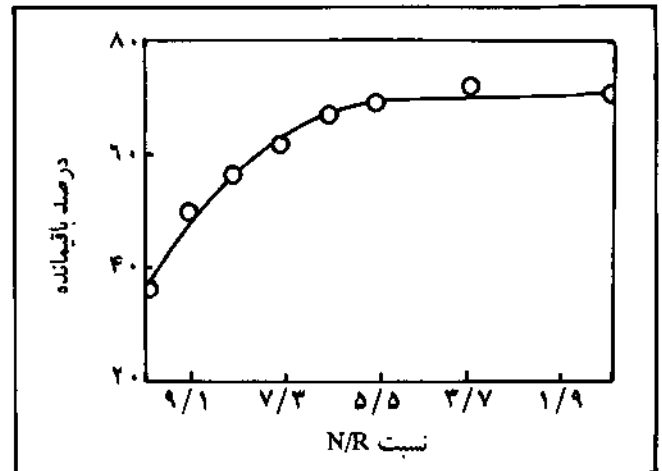
(الف)



(ب)



(ج)

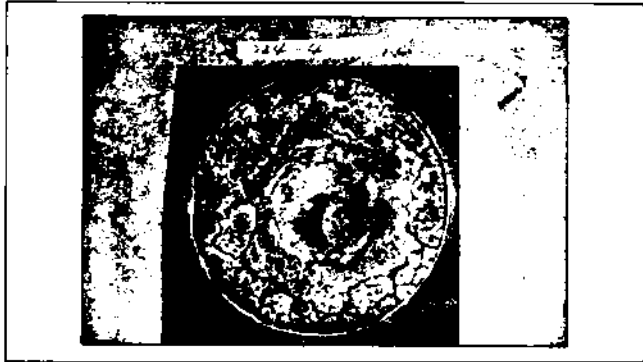


شکل ۵- درصد باقیمانده کوپلیمر مخلوط فنولی در ۸۰۰°C از TGA

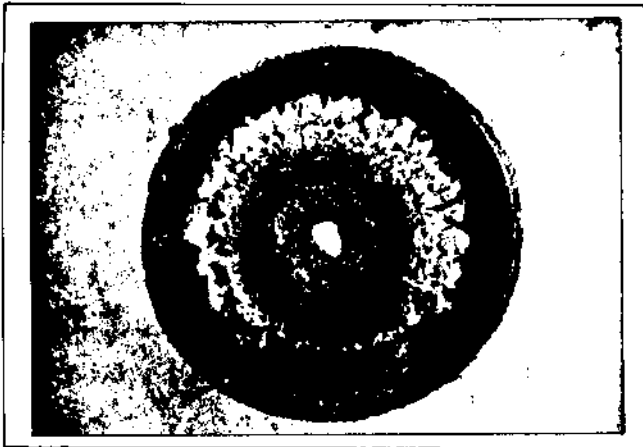
شکل ۶- پدیده‌های شعله‌ای نمونه زیر آزمایش مشعل اکسی استیلن:
 (الف) آتشگیری آغازی (هیچ گونه شعله‌ای مشاهده نشد) ،
 (ب) شعله شویی ،
 (ج) سوختن کامل شعله‌ای.

تجاری، DC-۹۳۱۰۴ و دورس تس RA-۵۱ نیز فهرست شده‌اند.
 در رزینهای فنولی، یک چگالی بالای پیوند عرضی (نوع R) مربوط به ساختاری تنگ (close compact) است که زمان

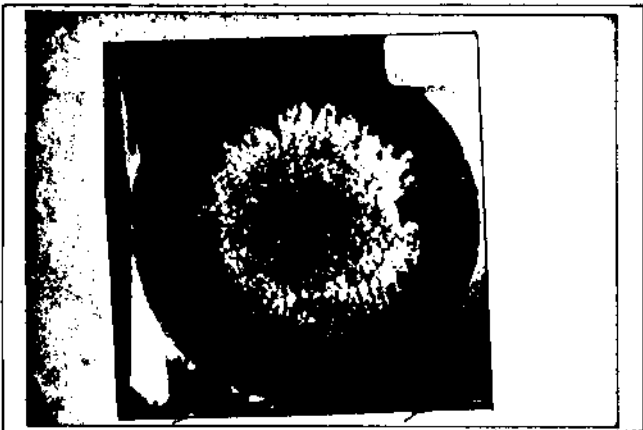
در روی سطح پلی سیلوکسان DC-93104 در شرایط این آزمایش مقدار زیادی ترک ایجاد شد که از شکل ۸ پیداست. در دورس تس RA-51 فنولی، سطحی یکپارچه تر همراه با یک سوراخ بزرگ در مرکز مشاهده شد (شکل ۹). کوپلیمر مخلوط با نسبت N/R برابر $\frac{1}{4}$ یک لایه زغال تنگ به هم چسبیده عالی به دست داد (شکل ۱۰). سایر کوپلیمرهای مخلوط نتایج مشابهی ارائه دادند.



شکل ۸ - آزمایش با مشعل اکسی استیلن، DC-93104

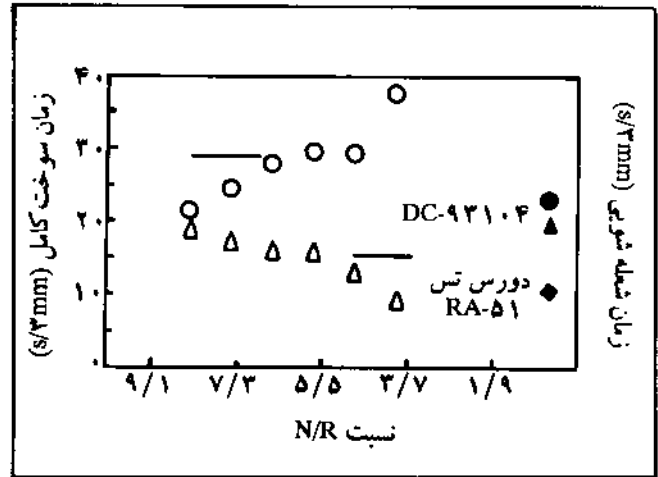


شکل ۹ - آزمایش با مشعل اکسی استیلن، RA-51



شکل ۱۰ - آزمایش با مشعل اکسی استیلن، $\frac{N}{R} = \frac{1}{4}$

سوخت کامل را افزایش می دهد. با وجود این، باعث تشکیل ترکهای ریز در حین عملیات فرادما نیز خواهد شد که نتیجه آن کاهش زمان شعله شویی است. همان طور که در شکل ۷ نشان داده شده است، هر چه نسبت رزین نووالاک، گرمانرم بیشتر باشد زمان شعله شویی بیشتر می شود. اگر چه مکانیسم آن هنوز روشن نیست، به اعتقاد مؤلف TG پایتتر و زنجیرهای انعطاف پذیرتر در کوپلیمر مخلوط نووالاک / رزول جلوی تشکیل ترکهای ریز را در حین عملیات فرادما می گیرد. برای کوپلیمر مخلوط با نسبت N/R برابر $\frac{1}{4}$ و نمونه DC-93104 نتایج آزمایش با مشعل اکسی استیلن با هم قابل مقایسه است.



شکل ۷ - سرعت فدا شدن کوپلیمر مخلوط فنولی (○)، DC-93104 (●)، دورس تس RA-51 (△).

جدول ۵ - سرعت فدا شدن کوپلیمر مخلوط فنولی*

نمونه	زمان شعله شویی (s)	زمان سوخت کامل (s)
$\frac{N}{R} = \frac{1}{2}$	۱۸/۵	۲۱/۰
$\frac{N}{R} = \frac{1}{3}$	۱۶/۵	۲۴/۵
$\frac{N}{R} = \frac{1}{4}$	۱۵/۵	۲۸/۰
$\frac{N}{R} = \frac{1}{5}$	۱۵/۵	۲۹/۵
$\frac{N}{R} = \frac{1}{6}$	۱۲/۵	۲۹/۵
$\frac{N}{R} = \frac{1}{7}$	۹/۰	۳۸/۰
دورس تس RA-51	۱۰/۸	۱۰/۸
DC-93104	۱۹/۵	۲۳/۵

* ضخامت همه نمونه ها ۳mm بود.

- [2] Couibert, C., Y., Space Craft and Rockets, 1 (1964) 129-39.
- [3] Stevens, M.P., Polymer Chemistry: An Introduction 2nd ed, Addison-Wesley, London, 1980.
- [4] Sperling, L.H., Interpenetrating Polymer Networks and Related Materials, Plenum Press, New York, 1981.
- [5] Schu Ha, A.R. & Gendron, B.M. Y. Macromol. Sci., Chem. 8 (1974) 175-89.
- [6] D'Alajo, G.F. & Parker, Y.A., Ablative Plastics, Marcel Dekker, New York, 1971.
- [7] Prosen, S. Kinna, M. & Barnet, F.R., SPE Tech. Papers 7 (1961) 1-6.

دستگاه آزمایش تراوش-گاز ساخت داخل برای تعیین درجه تشکیل ترکهای ریز در سطح نمونه‌های فدا شده به کار گرفته شد. نمونه‌ها قبل از آزمایش به مدت ۱۰ یا ۱۴ ثانیه در تماس با شعله اکسی استیلن قرار گرفتند. نتایج در جدول ۶ فهرست شده است. همه داده‌ها نشان می‌دهند که هرچه میزان نئوالاک بیشتر باشد، افت فشار گاز بیشتر است و این نتایج توافق خوبی با زمانهای شعله شویی دارند.

جدول ۶ - نتایج تراوش گاز برای کوپلیمرهای مخلوط فنولی پس از عملیات آتشگیری با اکسی استیلن برای ۱۴ و ۱۰ ثانیه

نمونه	افت فشار ۱۴s	cm/H ₂ O ۱۰s
$\frac{N}{R} = \frac{A}{Y}$	۱۵/۳	۶۱/۱
$\frac{N}{R} = \frac{V}{Y}$	۱۳/۶	۳۶/۶
$\frac{N}{R} = \frac{۶}{۴}$		۱۶/۲
$\frac{N}{R} = \frac{۵}{۵}$	۱۰/۲	۱۶/۸

نتیجه گیری

طی ۳۰ سال گذشته، رزینهای فنولی به عنوان مواد محافظ فرامدا کاربرد وسیعی داشته‌اند. مؤلف با مطالعه کوپلیمرهای مخلوط نئوالاک/رزول نشان داده است که برای نسیتهای مختلف N/R، Tg منفردی وجود دارد. آزمایش استخراج سل/ژل واکنش ناقص تا کامل بین رزینهای رزول و نئوالاک را نشان می‌دهد. این نتایج بیانگر تک فاز بودن کوپلیمر مخلوط نئوالاک/رزول است.

زمان شعله شویی و زمان سوختن کامل از آزمایش مشعل اکسی استیلن نشان می‌دهد که نئوالاک در کوپلیمر مخلوط بازدارنده تشکیل ترکهای ریز در حین عملیات فرامداست و سبب افزایش زمان شعله شویی می‌شود.

نتایج تجربی نشان می‌دهد که کوپلیمر مخلوط فنولی با نسبت N/R برابر $\frac{A}{Y}$ کارآوری فرامدای قابل مقایسه با DC-۹۳۱۰۴ است.

مراجع

- [1] Pellini, W & Harris, W., Metals Progr., 77 (1960) 69-75.