

# کاربرد رزینهای فنولی در فراورده‌های نسوز

## Application of Phenolic Resins in Refractories

داریوش حاجی حدیری<sup>۱</sup>، احمد منشی<sup>۲</sup>، احمد کاظمی<sup>۳</sup>

۱. جهاد دانشگاهی صنعتی امین‌ها، ۲. دانشگاه صنعتی امین‌ها، دانشکده مواد، ۳. مرکز تحقیقات نسوز شرکت آذر

دریافت: ۱۳۹۴/۰۷/۰۷، پذیرش: ۱۳۹۴/۰۷/۰۷

### چکیده

رزینهای فنولی که از ترکیب فنولها با آلدهیدها بویژه فرمالدهید بدست می‌آیند به دلیل گوناگونی مواد اولیه، نسبت متفاوت فنول به فرمالدهید و نوع کاتالیزور بسیار متنوع‌اند. از مزایای فنولها با آلدهیدها در شرایط اسیدی نورالاکها ایجاد می‌شوند که رزینهای گرمنازوم و قابل ذوب‌اند و در شرایط قلیایی نیز رزینهای گرماسخت به نام رزولها بوجود می‌آیند که غیرقابل ذوب‌اند و از راه گرم کردن و بندرت همراه با اسید پخت می‌شوند.

رزینهای فنولی کاربردهای زیادی در صنعت دارند و به دلیل مقاومت نسبتاً زیاد در برابر گرما و ویژگیهایی که از نظر پیرولیز و زغالی شدن دارند به عنوان پیوندهنده در ساخت محصولات نسوز مصرف می‌شوند. این مواد در آجرهای منبریت، دولومیت، بوکسیت، کوراندوم، سلیکون کاربید، سلیکات و آندالوزیت کربنی و همچنین در مخلوطهای کوبیدنی، درجه کشتویی، توبیهای نسوز و مخلوطهای محرای خروج مذاب کوره بلند ذوب آهن بکار می‌روند.

در این مقاله علاوه بر معرفی و ارائه روشهای تهیه رزینهای فنولی درباره کاربرد و مزیت این مواد در ساخت فراورده‌های نسوز، مکانیسم پیرولیز آنها در نسوزها و همچنین مراحلی که رزینهای فنولی نسبت به عوامل ایجاد کربن دیگر مانند قیر و قطران دارند بحث می‌شود.

واژه‌های کلیدی: رزین فنولی، فراورده‌های نسوز، رزول، نوالاک، پیوندهنده

*Key Words: phenolic resin, refractories, resol, novolak, binder*

### مقدمه

محصولات رزینی بر پایه فنول و فرمالدهید در اوایل سال ۱۸۷۲ میلادی توسط لئون بایر بدست آمد، ولی توده حاصل که به رنگت قرمز مایل به قهوه‌ای بود از نظر صنعتی و تجاری کاربرد چندانی نداشت. در سال ۱۹۰۷ میلادی باکلند توانست روش اقتصادی تبدیل این رزینها به فرمولبندهایی را که قابلیت قالبگیری داشتند ارائه دهد. این مواد در اثر گرما و فشار به صورت قطعات قالبگیری شده سخت و مقاومی درمی‌آمدند.

باکلند در همان زمان ابداعات ثبت شده زیادی را در ارتباط با

کاربردهای این مواد جدید به ثبت رساند. نخستین واحد تجاری برای تولید رزین فنولی باکلنت در سال ۱۹۱۰ در نزدیکی شهر برلین شروع به کار کرد. در این واحد تجاری رزینهای کاملاً سنتزی تهیه می‌شد. در سال ۱۹۱۰، باکلند شرکت جنرال باکلنت را در آمریکا تاسیس کرد [۱].

رزینهای فنولی کاربردهای متنوعی در صنعت دارند و بویژه در ساخت فراورده‌های نسوز از اهمیت زیادی برخوردارند. همان‌طور که از شکل ۱ پیداست تا سال ۱۹۷۹ مصرف رزینهای فنولی در سطح جهان رو به افزایش بود، ولی در سالهای بعد رکودی در مصرف آنها مشاهده

میان رزینهای فنولی وجود دارد اساساً به دلیل گوناگونی مواد اولیه. نسبت متفاوت فنول به فرمالدهید، مدت زمان و دمای واکنش، میزان آب یا فنول باقیمانده در رزین و اصلاحات شیمیایی یا فیزیکی است که روی رزین انجام می‌گیرد.

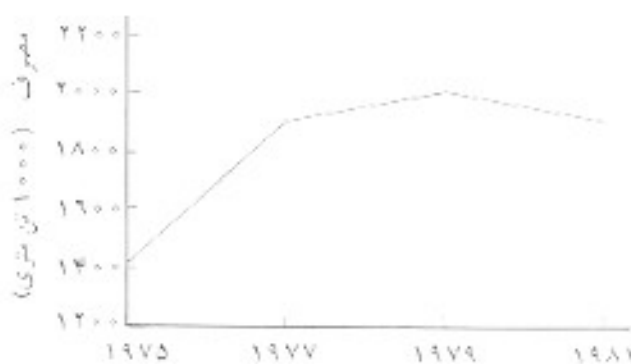
### روشهای تهیه رزینهای فنولی

به‌طور کلی، رزینهای فنولی را در شرایط قلیایی یا اسیدی سنتز می‌کنند. هنگامی که از کاتالیزور قلیایی استفاده می‌شود، واکنش بین فنول و فرمالدهید را می‌توان به سه مرحله تقسیم کرد:

- مرحله اول، تشکیل رزولها که در مخلوط واکنش محلول اند.
- مرحله دوم، رشد زنجیرهای بلندتر که در اثر آن رزینولها ایجاد می‌شوند. این ترکیبات نیز در حلالهای مختلف محلول اند و تعداد پیوندهای عرضی در آنها زیاد نیست.
- مرحله سوم، ایجاد پیوندهای عرضی زیاد بین زنجیرهاست که در نتیجه آن رزینهای محکم، غیر قابل ذوب و کاملاً نامحلولی بنام رزیت بوجود می‌آیند. [۳]

ایجاد پیوندهای عرضی به راههای مختلف انجام می‌گیرد که مهمترین آنها ایجاد پلهای متیلنی  $-CH_2-$  و اتری  $-CH_2OCH_2-$  است.

اگر از اسید به‌عنوان کاتالیزور استفاده شود و نسبتهای فنول به فرمالدهید (P:F) نیز بیشتر از واحد باشد، محصولات کاملاً متفاوتی به

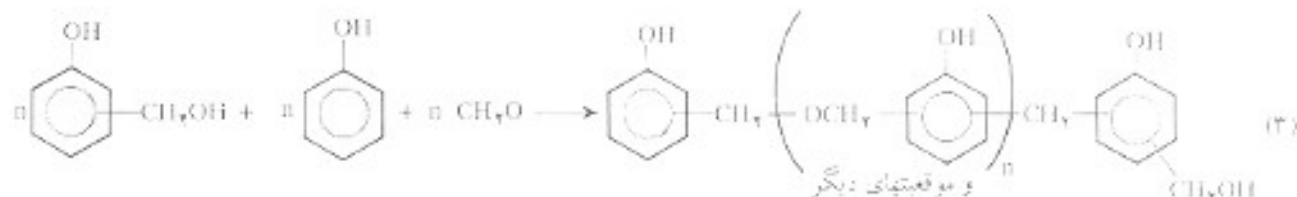
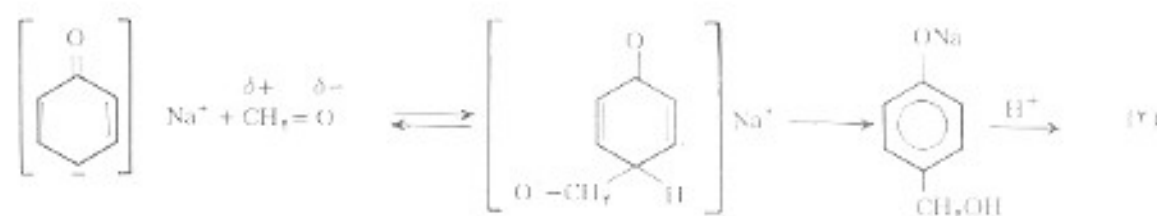


شکل ۱- مصرف جهانی رزینهای فنولی [۲]

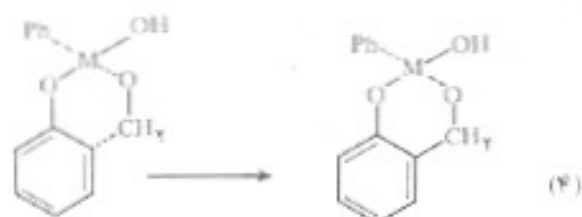
نی‌شود. بررسیها نشان می‌دهد که در آینده امکان افزایش مصرف رزینهای فنولی وجود دارد، زیرا این رزینها در مقایسه با مواد متنوع دیگر از نقطه نظر صرفه‌جویی در انرژی، در دسترس بودن و خصوصیات دیگر مطلوب‌اند. [۲]

### بحث

برطبق استانداردهای DIN (قسمت I) و ISO، رزینهای فنولی به‌عنوان رزینهای سنتزی که از تراکم فنولها با آلدهیدها بویژه فرمالدهید به دست می‌آیند تعریف می‌شوند. محصولات بهینه و اصلاح شده دیگری نیز از رزینهای پادشده براساس همین واکنشها به دست می‌آیند. نوعی که در



جهت‌دهندگی یونهای Cu, Fe, Zn, Mn, Co, Ni به دلیل تشکیل کولینتایی به صورت واسطه‌های گذرا بر طبق معادله ۴ گزارش شده است. بوریک اسید نیز شدت اثر جهت‌دهندگی به ارتو دارد.



نسوزلاکتهایی که در آنها استخلاف ارتو زیاد است با کاتالیزورهای MgO یا ZnO تهیه می‌شوند. بنابراین، شرایط مطلوب برای استخلاف ارتو شامل pH متوسط، کاتالیز کردن با عوامل کیلیتساز و در برخی موارد استفاده از حلال با قطبیت کم است. تمام این موارد برای یک حالت گذار حلقوی مطلوب است.

هنگامی که از روی اسنات استفاده می‌شود، حتی در نسبت کم فرمالدهید به فنول، میزان جهت‌دهندگی به موقعیت ارتو بسیار زیاد است. کاتالیزورهای منیزیم اکسید و تری‌انیل آمین نیز محصول ارتو وجود می‌آورند.

رزولهای به دست آمده از واکنشهایی که با آمونیاک کاتالیز می‌شوند با رزولهای دیگر از نظر رنگ و وزن مولکولی تفاوت بسیار دارند. این رزولها زرد رنگ‌اند که این رنگ مربوط به گروه آروماتیک -CH=N- است. به علاوه، این رزولها میانگین وزن مولکولی بیشتری نیز دارند. رنگ این رزولها شبیه رنگ نسوزلاکتهای سخت شده با هگزامتیلن تترا آمین (HMTA) است. معلوم شده است [۷] که

نام نسوزلاکتهای موجود می‌آیند که می‌توان آنها را دوب و در حلالهای مختلف حل کرد.

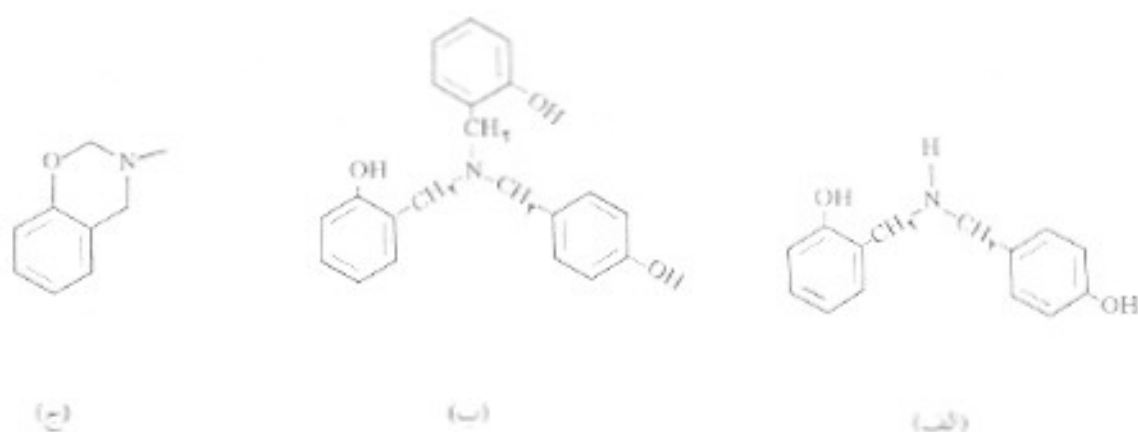
در اصل، فرمالدهید تنها ترکیب کربنیل داری است که به‌طور عمده در ستر رزینهای فنولی بکار می‌رود. این ماده در محلولهای آبی به صورت مخلوط اولیگومرهای پلی‌اکسی متیلن گلیکول وجود دارد که واپس شدن آن در مجاورت کاتالیزورهای اسیدی و بازی بر سرعت واکنش کلی تشکیل رزول و نسوزلاکتهای بسیار مهمی دارد. این واکنش تعادلی را می‌توان به وسیله طیف‌سنجی UV (انتقال  $\pi \rightarrow \pi^*$  گروه کربونیل)، NMR یا روشهای پلاروگرافی بررسی کرد [۴، ۵].

واکنش فنول و فرمالدهید در شرایط فنایی

واکنش بین فرمالدهید و فنول در محیط قلبایی نخستین بار در سال ۱۸۹۴ توسط لدرر و ماناس انجام گرفت و به عنوان واکنش لدرر-ماناس شناخته می‌شود. مکانیسم این واکنش در محلولهای رقیق شامل یک حالت گذار کینوئیدی است [۶].

کاتالیزورهای مورد استفاده عبارتند از هیدروکسیدهای سدیم، باریم و کلسیم، سدیم کربنات و آمینهای آلی. مکانیسم پذیرش در معادله‌های ۱ تا ۳ نشان داده شده است.

شواهد نشان می‌دهد که نسبت استخلاف ارتو به پارا به نوع کاتالیزور بستگی دارد. نسبت ارتو به پارا از ۱/۱ در pH=۸/۷ به ۰/۲۸ در pH=۱۳ کاهش می‌یابد. علاوه بر این، مشخص شده است که اگر از هیدروکسیدهای فلزی گروههای اصلی اول و دوم به عنوان کاتالیزور استفاده شود، استخلاف ارتو با بکارگیری هیدروکسیدها به ترتیب  $K < Na < Li < Ba < Sr < Ca < Mg$  تغییر می‌کند. در مورد هیدروکسید فلزات واسطه این اثر بارزتر است. با افزایش قدرت کیلیت‌سازی کاتیون، استخلاف ارتو شدت افزایش می‌یابد. اثر



شکل ۲- پیش پلیمرهای دارای ساختار: (الف) آمین نوع دوم، (ب) آمین نوع سوم و (ج) بزوکلرین [۷]

جدول ۲- شرایط واکنش برای تهیه نئوپالاکهای که عمدتاً در موقعیت ارتو استخلاف می‌شوند [۱۰].

شرایط	توضیحات
pH	ترجیحاً بین ۴ تا ۶
کاتالیزورها	ترکیبات فلزات دو ظرفیتی Ni, Co, Cu, Pb, Cd, Zn, Mg, Ca ترجیحاً استاتها
نسبت مولی	مقدار قابل توجهی فنول اضافی
دمای واکنش	انجام واکنش در ۱۶۰-۱۵۰ °C تا گروههای هیدروکسی مثل را قبل از تقطیر تبدیل کند.
دمای تقطیر	ماکسیمم دمای تقطیر ۱۴۰-۱۲۰ °C

گرم‌تر اند و در اثر گرما ذوب و جاری می‌شوند. دمای ذوب آنها بین ۶۵ تا ۹۰ °C است. به نئوپالاکها رزینهای دومرحله‌ای نیز می‌گویند.

پخت نئوپالاک: پخت رزینهای نئوپالاک احتیاج به اضافه کردن عوامل ایجاد پیوند عرضی دارد که برای این منظور عمدتاً از HMTA و بندرت از پارافرمالدهید یا تربوکسان استفاده می‌شود. نئوپالاکها معمولاً از فنول و فرمالدهید با نسبت P:F حدود ۸/۱۰ تهیه شده و با افزایش ۸ تا ۱۵ درصد HMTA پخت می‌شوند. واکنش پخت در معادله ۵ نشان داده شده است [۹].

شرایط اولیه برای تهیه نئوپالاکهایی که عمدتاً در موقعیت ارتو استخلاف می‌شوند [۱۰] شامل pH متوسط ۴ تا ۷، استفاده از نمکهای فلزات دو ظرفیتی مانند Ni, Co, Cu, Pb, Cd, Zn, Mg, Ca و مقدار قابل توجهی فنول اضافی است (جدول ۲).

#### کاربرد رزینهای فنولی در ساختن نسوزها

با توجه به خصوصیات مطلوب رزینهای فنولی، این رزینها به‌طور روزافزون جانشین عوامل ایجاد کربن متداول مانند قیر و قطران می‌شوند که در ساختن مواد قالبگیری شده و قالبگیری نشده مانند آستر مجرای کوره بلند و همچنین آجرهای بر پایه منیزیت، دولومیت، بوکسیت و آندالوزیت کربنی بکار می‌روند. رزینهای فنولی علاوه بر مصرف در آجرها، به عنوان پیوندهنده در مخلوطهای مجرای خروج مذاب کوره بلند، مخلوطهای کوبیدنی و محصولات متنوع نسوز مانند لغافه (لوله خروجی پاتیل)، دریچه کشویی و توپهای نسوز کاربرد دارند. این رزینها از نظر پیرولیز و زغالی شدن نسبت به عوامل ایجاد کربن متداول برترند و در شکل‌های مختلف از جمله محلول، پودر و جامد بکار می‌روند. محلول آبی رزولها با محلولهای نئوپالاک و همچنین نئوپالاکهای مخلوط با هگزامتیلن تترآمین، عوامل پیوند دهنده و تولیدکننده کربن مناسب برای فرایندهای مخلوط‌سازی سرد و گرمند.

این پیش پلیمرها دارای ساختارهای آمین نوع دوم، سوم و بزوکسازین اند (شکل ۲).

با دنبال کردن واکنش فنول و HMTA به وسیله  $^{13}\text{C}$  NMR و FTIR، معلوم شده است که در آغاز واکنش HMTA سرعت متلاشی می‌شود و به موازات آن بتزیل آمین تشکیل می‌گردد [۸]. آمین تولید شده غالباً از نوع دوم است و سفداری نیز آمین نوع سوم تشکیل می‌شود. در این واکنش مقادیر بسیار جزئی آمین نوع اول نیز تولید می‌گردد. استخلاف آمین منحصراً در موقعیت ارتو انجام می‌گیرد و این نشان دهنده وجود واسطه بزوکسازین است که با نوآرایی به آمین تبدیل می‌شود.

#### واکنش فنول و فرمالدهید در شرایط اسیدی

واکنش بین فنول و فرمالدهید در pH بسیار اسیدی به صورت یک واکنش استخلافی الکترون دوستی انجام می‌گیرد. کاتالیزورهایی که غالباً مورد استفاده قرار می‌گیرند عبارتند از: اکسالیک اسید، سولفوریک اسید یا پاراتولوئن سولفونیک اسید.

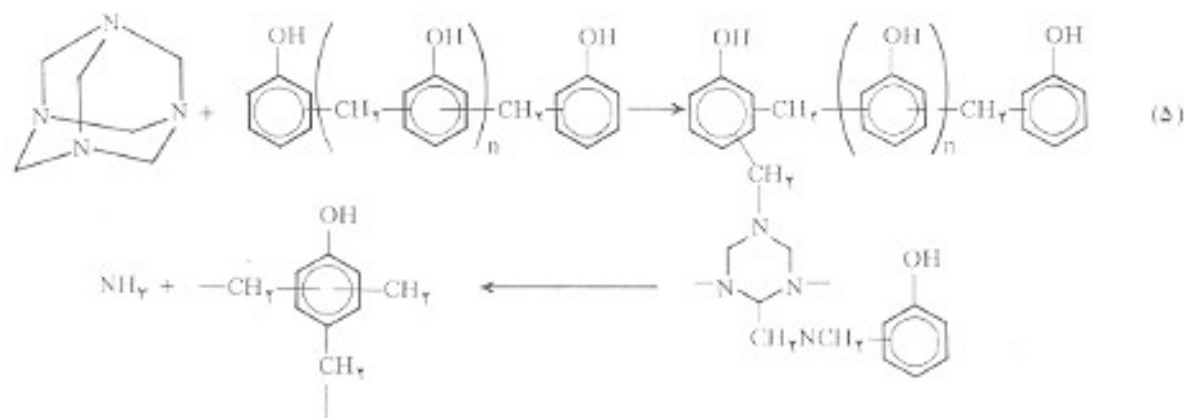
در این روش ابتدا یون کربونیوم هیدروکسی متیلن از متیلن گلیکول ایجاد می‌شود و سپس این یون با فنول واکنش می‌دهد. یونهای کربونیوم بزلیک ایجاد شده سرعت با فنول واکنش می‌دهند و دی هیدروکسی فینیل متان بوجود می‌آورند. واسطه‌ها به وسیله طیف‌سنجی NMR شناسایی شده‌اند [۷].

در شرایط اسیدی ضعیف رزینهای با استخلاف زیاد ارتو-ارتو ( $\text{O-O}'$ ) به صورت نئوپالاکهای جامد یا رزولهای مایع تشکیل می‌شوند که به نسبت P:F بستگی دارد. همچنین، گزارش شده است [۹] موادی که عمدتاً استخلاف  $\text{O-O}'$  دارند، معمولاً با HMTA بسیار سریع پخت می‌شوند (جدول ۱).

نئوپالاک هنگامی بدست می‌آید که نسبت مولی فرمالدهید به فنول کمتر از یک باشد و واکنش با اسید کاتالیز شود. نئوپالاکها گروههای متیلول فعال ندارند، بنابراین با مولکولهای نئوپالاک دیگر در اثر گرما و با افزایش عوامل سخت‌کننده متراکم می‌شوند. در روش تجاری ۷۵/۰ تا ۹/۰ مول فرمالدهید برای یک مول فنول بکار می‌رود. این رزینها

جدول ۱- واکنش‌پذیری دی‌هیدروکسی فینیل متانها با هگزامتیلن تترآمین [۹].

موقعیت هسته	دمای ذوب (°C)	زمان ژل شدن با ۱۵٪ HMTA (s)
O-O'	۱۱۸/۵-۱۱۹/۵	۶۰
O-P'	۱۱۹-۱۲۰	۲۴۰
P-P'	۱۶۲-۱۶۳	۱۷۵



رزینهای فنولی (تووالاکت) پیوند داده شده‌اند و کمی گرافیت نیز به آنها اضافه شده است، با آجرهای منیزیتی دارای پیونددهنده قطران مقایسه شده‌اند و پس از نصب در کوره میزان سایش آنها بعد از ۱۰۰۰ بارگرما دیدن، اندازه‌گیری شده است. همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود ۴۰٪ از ضخامت اولیه آجرهایی که با رزین پیوند داده شده‌اند باقیمانده است، در صورتی که آجرهای پیوند داده شده با قطران کاملاً ساییده شده‌اند.

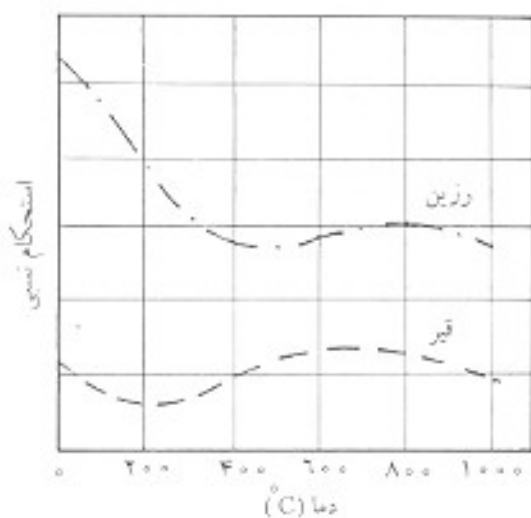
در محصولات نسوز استحکام در دماهای بالا یکی از خصوصیات بسیار مهم است که بکارگیری رزینهای فنولی از این نظر برتری دارد. در شکل ۴ ضریب گسیختگی نسبی (modulus of rupture, MOR) محصول منیزیت - کربن حاوی ۵٪

آجرهای نسوز پیوند داده شده با رزین مزایای اصلی زیر را در بردارند:

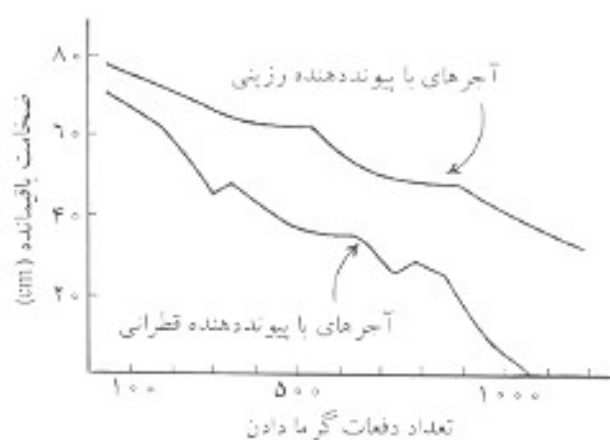
- تولید آنها از نظر محیط زیست زیان‌آور نیست و فرایند مخلوط‌سازی آنها از لحاظ انرژی مقرون به صرفه است.
- آنها را می‌توان در دو حالت پخت شده و پخت نشده شکل داد و در فرایند زغالی شدن و پخت از فاز پلاستیکی ویژه‌ای عبور نمی‌کنند. به عبارت دیگر، در مقابل تغییر شکل مقاومتند.

- با استفاده از این رزینها می‌توان به میزان کربن بیشتری دست یافت و این امر باعث مقاومت بیشتر در برابر سایش و سرباره می‌شود که داشتن این خصوصیت برای کوره‌های تبدیل چدن به فولاد ضروری است.

به همین دلایل و بویژه به علت مقاومت در برابر تغییر شکل، رزینهای فنولی در ترکیبات ریخته‌گری در فولادسازی نیز بکار می‌روند. آزمایش‌های عملی نشان داده است [۱۱] که در محصولات پیوند داده شده با کربن اگر از رزینهای فنولی به عنوان عامل ایجاد کربن استفاده شود کارایی بیشتر می‌گردد. مثلاً، آجرهای منیزیت - کربن که با



شکل ۴ - استحکام نسبی محصول منیزیت - کربن پیوند داده شده با رزین دارای ۵٪ کربن باقیمانده در مقایسه با محصول پیوند داده شده با قیر [۱۲].



شکل ۵ - میزان سایش آجرهای کوره [۱۱].

جدول ۳. رزینها و تکنولوژی مخلوط‌سازی برای ساختن نسوزها

[۱۱]

رزین	تکنولوژی مخلوط‌سازی
رزولهای فنولی مایع	فرایند مخلوط‌سازی سرد
رزولها به همراه سخت‌کننده	فرایند مخلوط‌سازی سرد
نووالاتها با دمای ذوب کم	پوشش‌دهی مذاب و فرایندهای مخلوط‌سازی گرم
محلونهای نووالاکت	فرایندهای مخلوط‌سازی سرد و گرم
نووالات به همراه هنگرا	مکمل در فرایندهای مخلوط‌سازی سرد

با پوشش‌دهی با مذاب (melt coating) مورد استفاده قرار می‌گیرد. پودر رزینهای نووالاکت - هنگرا را می‌توان به عنوان مکمل در فرایندهای مخلوط‌سازی سرد اضافه کرد. عملاً، این رزینها کاربرد زیادی دارند و انتخاب آنها اغلب به شرایط فنی کار بستگی دارد [۱۳].

به‌طور کلی، برای مصرف‌کنندگان نسوزهای پیوند داده شده با رزین، ترکیبات اصلی رزین آور شامل فنول، فرمالدهید، فورفوریل و اتیلن گلیکول است و برای مصرف‌کنندگان نسوزهای پیوند داده شده با فیر ترکیبات رزین آور، غبارهای فیر و هیدروکربنهای آروماتیک چند حلقه‌دار سرطازاست. خلاصه‌ای از ملاحظات ایمنی و مخاطرات استفاده از فیر و پیونددهنده‌های رزینی در جدول ۴ نشان داده شده است [۱۴]. همان‌طور که از این جدول پیداست، یکی از مزایای این رزینها مخاطرات و سمیت کمتر آنهاست.

رزینهای فنولی نسبت به رزینهای دیگر از جمله رزینهای اپوکسی، پلی‌استر، پلی‌استیرن و رزینهای حاصل از فوران باقیمانده کربن بیشتری دارند و از این نظر نیز برای مصرف در فرآورده‌های نسوز نسبت به رزینهای دیگر مطلوب‌ترند. در شکل ۵ نتایج تجزیه گرم‌ماوزنی تا دماهای حدود  $800^{\circ}\text{C}$  نشان داده شده است. با توجه به این شکل معلوم می‌شود که باقیمانده کربن رزینهای فنولی تقریباً ۶۵٪ است که این مقدار نسبت به رزینهای ستیری دیگر بیشتر است.

در حال حاضر، مطالعات و تحقیقات گسترده‌ای در زمینه سنتز و کاربرد رزینهای فنولی و همچنین استفاده از آنها در تولید فرآورده‌های نسوز انجام می‌گیرد. به عنوان نمونه، نسوزهای سینی‌ت - کربن، که کاربرد زیادی در صنعت فولادسازی دارند و در قسمتهای مختلف کوره فولادسازی و کوره‌های فوس الکتریک مورد نیازند، با استفاده از این رزینها نمونه‌سازی شده‌اند. نسوزهای ساخته شده مقاومت مکانیکی سرد مناسب  $450 \text{ Kg/cm}^2$ ، تخلخل ظاهری ۸٪ و چگالی

کربن باقیمانده تا دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  در اتسفر بی‌اثر نشان داده است. همان‌طور که از این شکل پیداست محصول پیوند داده شده با رزین در دماهای مورد مطالعه نسبت به محصول پیوند داده شده با فیران از استحکام بیشتری برخوردار است [۱۲].

معیارهای مهمی که در بکارگیری رزینهای فنولی باید در نظر گرفت عبارتند از: شکل (مایع یا جامد، رزولهای با سخت‌مستقیم و نووالاکتهای با سخت غیر مستقیم)، تکنولوژی مخلوط‌سازی، خصوصیات سخت و بازده کربن در مرحله زغالی شدن.

رزینهای فنولی امروزه به شکلهای متنوعی تهیه می‌شوند. در جدول ۳ مهم‌ترین انواع این رزینها و فرایند مناسب مخلوط‌سازی آنها نشان داده شده است. مثلاً، رزولهای مایع با محلول رزولها، مانند مخلوطی از رزولهای مایع به اضافه سخت‌کننده‌های اسیدی (اسیدهای معدنی و اسیدهای آلی قوی مانند تولوئن سولفونیک اسید، فنول سولفونیک اسید و غیره)، در فرایند مخلوط‌سازی سرد به عنوان محلونهای آغشته‌کننده به کار می‌روند. محلونهای نووالاکت و نووالاکتهایی با وزن مولکولی کم، می‌توانند در فرایند مخلوط‌سازی گرم

جدول ۴ - ملاحظات ایمنی مربوط به سیستمهایی که در آنها از فیر یا رزین به عنوان پیونددهنده استفاده شده است [۱۲].

عبارت R	عبارت S
فیر فیران	R۴۵: ممکن است سرطازا باشد.
	S۴۴: اگر احساس ناراحتی شد، مراجعه به پزشک ضرورت دارد.
فیر آروماتیک	R۴۶: ممکن است صدمات زنتیکی و ارثی وارد کند. R۴۷: ممکن است صدمات نفسی ایجاد کند. R۴۵: ممکن است سرطازا باشد. R۴۰: ممکن است آثار غیر قابل بازگشت بر جا بگذارد.
رزول	S۲۴، ۲۵: نباید با پوست تماس پیدا کند. این آثار را ندارد.
نووالات	R۳۶: تحریک کننده چشم است. R۳۸: تحریک کننده پوست است. این آثار را ندارد. S۲۲: غبار آن را نباید تنفس کرد.

رزینهای فنولی و خالص نشان می‌دهد که فرایند پیرولیز را می‌توان از راه اندازه‌گیری مقاومت خمشی (شکل ۱۳) محصولات پیرولیز شده، که در دماهای مختلف به دست می‌آید، دنبال کرد. مقاومت سیستم در دمای  $550^{\circ}\text{C}$  (فاز تجزیه) مشاهده می‌شود و در دماهای بالاتر از آن، مقاومت افزایش می‌یابد که علت آن شروع واکنشهای چند حلقه‌ای شدن است. کربن پلیمری در انتهای فرایند پیرولیز تشکیل می‌شود (شکل ۱۰) که مقدار نسبی آن بستگی به میزان پیوندهای عرضی در رزیت اولیه دارد. در مورد کربن پلیمری داده‌های زیادی وجود دارد. تصور می‌شود که کربن پلیمری دارای ساختار همسانگرد است و ساختارهای مشبک و ریزبلوری رویان‌مانندی دارد که این سسته از راه تهیه میکروگراف ثابت شده است [۱۵].

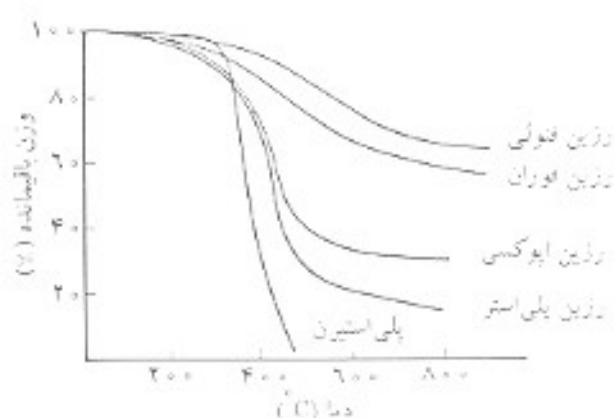
راند و مک‌کاتانی [۱۶] کربن حاصل از قیر و رزینی را که ستر کرده بودند آزمایش و ساختار آن را رسم کردند. این پژوهشگران معتقدند که در زغالی شدن ضمن پیرولیز از  $400^{\circ}\text{C}$  تا  $500^{\circ}\text{C}$  گذر از یک مرحله فازمزد وجود دارد که کربن به یک حالت نیمه کلک می‌رسد و سپس از  $650^{\circ}\text{C}$  تا  $1000^{\circ}\text{C}$  به حالت گرافیتی کاملاً جهت‌دار تبدیل می‌شود. همچنین این پژوهشگران پیشنهاد کردند که کربن بدست آمده از رزینهای فنول فرمالدهید غیر گرافیتی است و ضمن تشکیل کربن پس از گرما دیدن و سخت شدن در دماهای تا  $1000^{\circ}\text{C}$  آرایش مولکولی مشخصی نشان نمی‌دهد. در شکل ۱۴ مجموعه‌ای از ساختارهای پیشنهادی و مسیر رسیدن به آنها برای قیر، رزین و رزین ویژه‌ای که این پژوهشگران مورد آزمایش قرار دادند نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، ضمن پیرولیز، قیر و رزین ویژه مورد آزمایش قبل از رسیدن به یک نظم مولکولی وسیع که منجر به خصلت گرافیتی می‌شود از یک مرحله فازمزد و گذر می‌کنند [۱۶].

#### روشهای تجزیه و کنترل کیفی

در مورد رزینهای فنولی روشهای تجزیه‌ای و آزمونهای متعددی جهت تعیین کیفیت محصولات، موتورها، رز ساختار و درشت ساختار رزین و همچنین یکپارچگی رزینهای پخت شده و بسیاری از موارد دیگر وجود دارد. در ادامه برخی از روشهای متعدد دستگامی که بری مطالعه و تحقیق درباره رزینهای فنولی یکبار می‌رود به اختصار شرح داده می‌شود.

طیف‌سنجی زیرقرمز (IR) برای تشخیص سوه‌الاکتهای با پیوندهای ارنو-ارنو، ارنو-از ارنو-پارا و همچنین شناسایی روزلهای کنار می‌رود. افزون بر این، با استفاده از این روش می‌توان مواد افزودنی را نیز شناسایی کرد.

طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته پروتون ( $^1\text{H-NMR}$ ) برای شناسایی ساختارهای واسطه که ضمن تشکیل رزین بوجود می‌آیند



شکل ۵. مسجیهای TGA رزینهای ستری در هوا [۱۱].

توده  $2/9 \text{ gm}^2$  در حالت گرما دیده دارند که با نمونه‌های خارجی قابل مقایسه است. تصاویر میکروسکوپ الکترون پوشی (SEM) از مقاطع برشی نمونه‌های یاد شده در شکل‌های ۶ و ۷ ارائه شده که در آنها چگونی پراکندگی ذرات منیزیت و گرافیت با پیوندهای رزینی نشان داده شده است [۱۴].

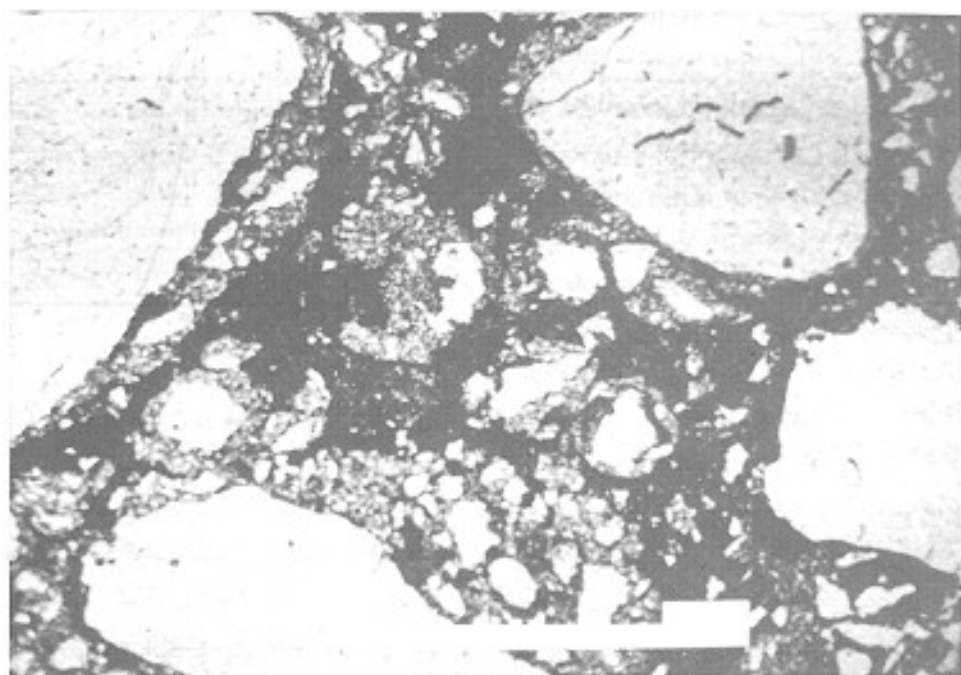
#### پیرولیز رزین در نوزها

رزینهای فنولی پس از پخت ساختار فنولهای با حرم مولکولی زیاد ردارند (شکل ۸) که در اصل به وسیله پلهای متیلن به یکدیگر پیوند شده‌اند و رزیت نامیده می‌شوند. در اثر پیرولیز، رزیت با گذر از یک ساختار واسطه (شکل ۹) به ساختار کربن پلیمری (شکل ۱۰) تبدیل می‌شود.

مرحله تشکیل کربن پلیمری به این صورت است که وقتی رزیت پخت شده گرما می‌بیند تا دمای  $250^{\circ}\text{C}$  تجزیه قابل ملاحظه‌ای انجام نمی‌گیرد (شکل ۱۱). در دماهای بالاتر از آن (تقریباً بین  $250^{\circ}\text{C}$  و  $550^{\circ}\text{C}$ ) تخریب مولکولی رزیت درشت مولکول آغاز می‌شود. فنول به کروزول، زایشول و اولیگومر شکسته شده و از این راه هسته‌ها بهم متصل می‌شوند. افزون بر این، گروه OH در اثر آزادی گسته می‌شود (ساختار دی‌نیل تشکیل می‌شود) و اثر تشکیل می‌گردد (ساختارهای دی‌نیل اکسید). در ادامه پیرولیز در دماهای بالاتر از  $550^{\circ}\text{C}$  (شکل ۱۲) جدا شدن هسته آروماتیک عاری از گروههای OH باعث بوجود آمدن مقدار کمی ترکیبات آروماتیک مانند بنزن، تولوئن و زایلن می‌شود. همزمان، از راه شکسته شدن هسته فنولی، متان و مونوکسید کربن از گروههای متیل باقیمانده بوجود می‌آیند. CO تنها هنگامی ایجاد می‌شود که هنوز در سیستم مقادیر قابل توجهی ترکیبات اتری وجود داشته باشد، که این مورد بندرت اتفاق می‌افتد.

نتیج آزمایشهای انجام شده روی مواد سوز پیوند داده شده با



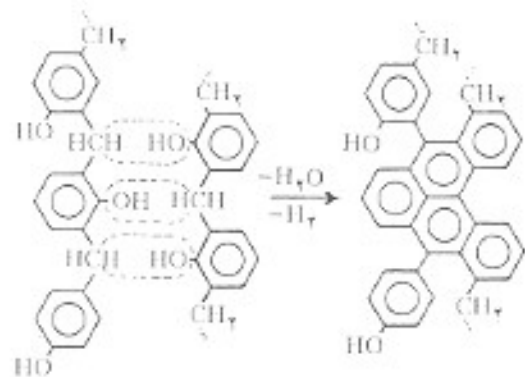


شکل ۶. عکس SEM از مقطع آجرهای منیزیت-کربن که در آن نواحی روشن به منیزیت و نواحی تیره به کربن مربوط است [۱۴].

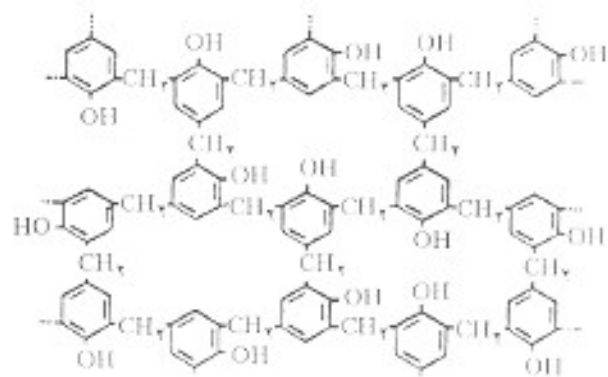


شکل ۷. عکس SEM از چگونگی فرار گرفتن پولکهای گرافیت و دانه‌های منیزیت با پیوند دهنده رزینی که در آن نواحی روشن به منیزیت و نواحی تیره به کربن مربوط است [۱۴].

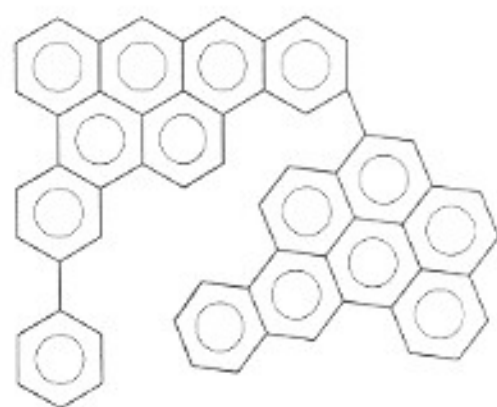
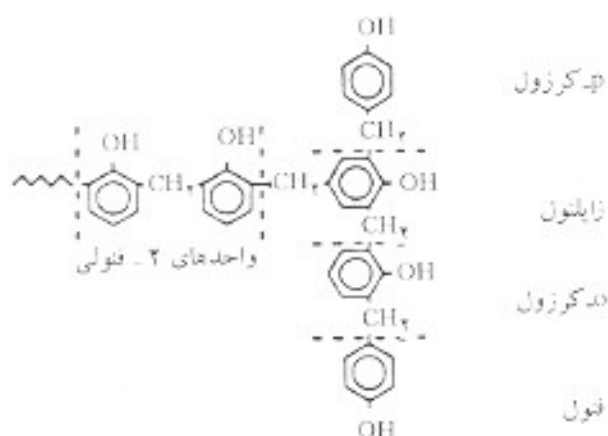




شکل ۹- ساختار واکنش دهنده [۱۵].

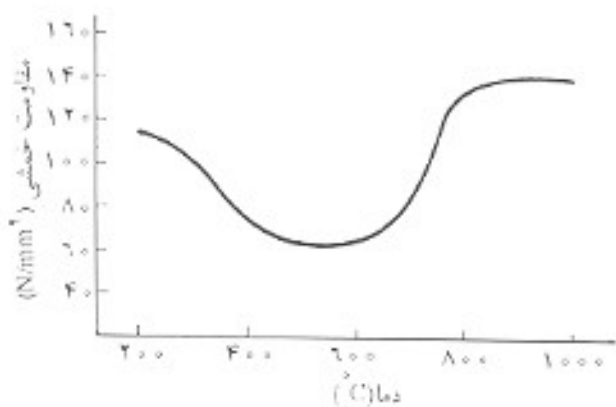


شکل ۸- شبکه رزیت [۱۳].

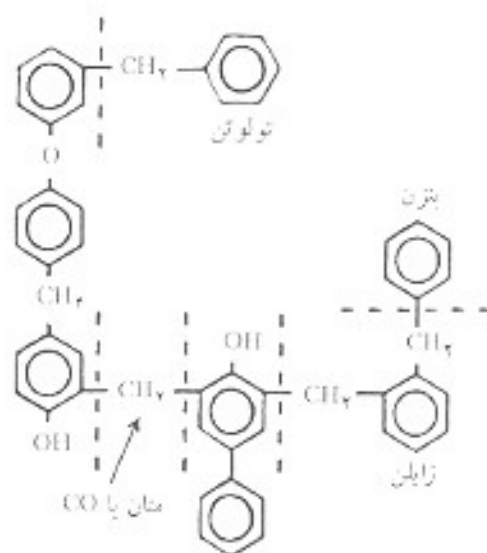


شکل ۱۰- ساختار کربن پلیمری [۱۵].

شکل ۱۱- واکنشهای بین ۳۵۰ و ۵۰۰°C [۱۵].



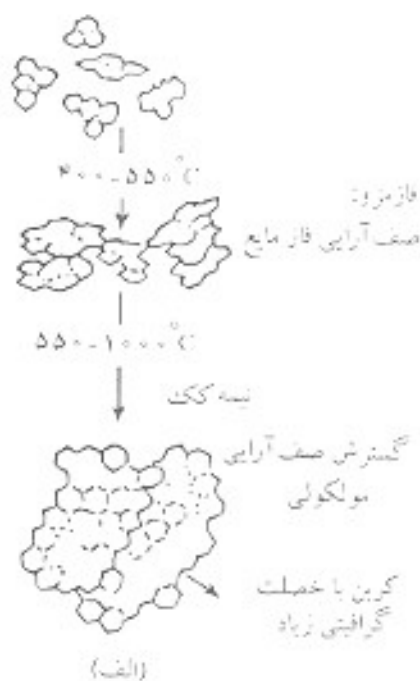
شکل ۱۳- مقاومت خمشی رزین فنولی بر حسب دما [۱۱].



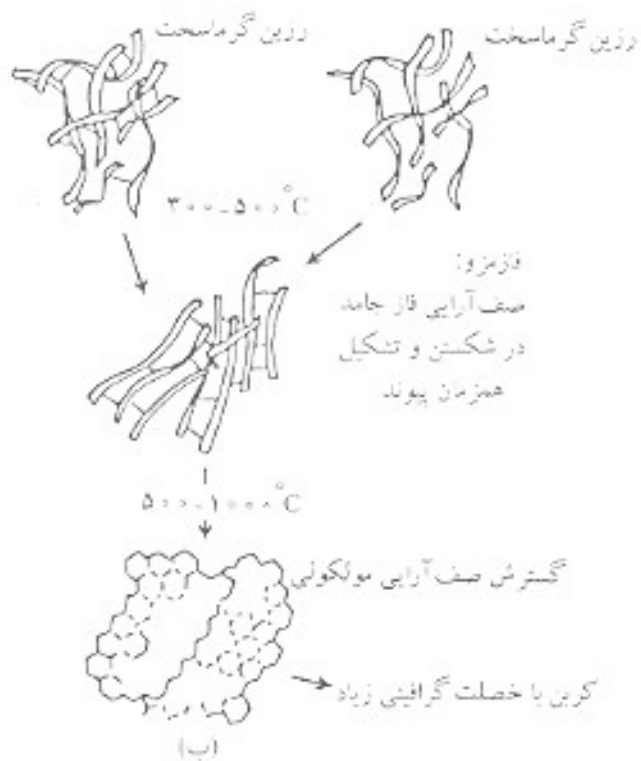
شکل ۱۲- واکنشهای بین ۵۵۰ و ۷۵۰°C [۱۵].

فیبر

هیدروکربنهای آروماتیک چند حلقه‌ای



رزین آزمایشی



رزین فنولی

رزین گرمانرم

رزین گرمانرم

بدون ردیف شدن مولکولی

1000°C



کل ۱۴ - مسیرهای ارائه شده برای رسیدن به کربن پلیمری در مورد: (الف) قیر، (ب) رزین آزمایشی و (ج) رزین فنولی (۱۶)

- محتوای رزینی

- تگرزوی (۵۹۲۱۱، ۵۳۲۲۹، ۵۳۱۷۷، ۱۵، ۵۲۰) (DIN)

- رقت پذیری با آب

- چگالی (۵۳۲۱۷) (DIN)

- ضریب شکست (۵۳۴۹۱) (DIN)

- دمای ذوب (۵۳۱۸۱) (DIN)

- وزن توده پودر رزین (۵۳۱۹۴، ۵۳۴۶۸) (DIN)

- دانه‌بندی با الک (۱۱۷۸۱، ۵۳۷۳۴) (DIN)

- زمان ژل شدن (۱۶۹۴۵) (DIN)

- فاصله ریزش

- کاهش وزن در ۱۳۵°C

- اندازه‌گیری فرمالدهید آزاد

- اندازه‌گیری فنول آزاد (۸۳، ۱۷۷۰، ۱۳۷۲) (ASTM D)

### نتیجه‌گیری

رزینهای فنولی پیونددهنده‌های مناسبی برای ساختن فرآورده‌های سوزند و در اثر بیرونی، کربن پلیمری با قدرت پیوند زیاد تشکیل می‌دهند. این رزینها خصوصیات فیزیکی و شیمیایی مطلوبی دارند. در دماهای بالا پایداری و مقاومت خوبی در مقابل حمله شیمیایی و فرسایش دارند. افزون بر این پایداری تعدادی آنها بسیار زیاد است. محط راکتور آلوده می‌کند و در فرایند مخلوط‌سازی انرژی کمتری لازم است. بطور کلی این رزینها نسبت به عوامل ایجاد کربن دیگر مانند قیر و قهقران برترند و کربن باقیمانده بیشتری ایجاد می‌کنند. در ساخت نسوزها، انتخاب رزین به نوع مواد و دمای مخلوط‌سازی بستگی دارد. خصوصیات نهایی محصولات نسوز دارای کربن پلیمری بستگی به بازده کربن رزین فنولی دارد. میزان بازده کربن نیز به نوع رزین (رزول یا نووالاک)، میزان پخت و میانگین جرم مولکولی بستگی دارد. این رزینها به شکلهای مختلف از جمله محلول، پودر، جامد، اصلاح شده یا اصلاح نشده وجود دارند. به‌طور کلی، رزینهای فنولی را در شرایط اسیدی (نووالاک) یا قلیایی (رزول) سنتز می‌کنند.

### مراجع

- 1 Knop A. and Scheib W.: *Chemistry and Application of Phenolic Resins*; Springer-Verlag, New York, 1979.
- 2 Gardziella A: *Presented at 4th International Carbon Symposium*, Baden-Baden, 30 June- 4 July, 1986.
- ۳- شیمی پلیمر، ترجمه داریوش حاجی حیدری، انتشارات پرستش- اصفهان، ۱۳۶۷.
- 4 Zabucky J. (Ed.): *The Chemistry of Carbonyl Group*.

بسیار مفید است. همچنین از جابجایی شیمیایی بیرون‌نهایی می‌توان در شناسایی نوع پیوندها و تشخیص رزینها از نووالاکها و تعیین توزیع ایزومرها و بسیاری از موارد دیگر کمک گرفت. روش  $^{13}\text{C-NMR}$  نیز مکملی برای  $^1\text{H-NMR}$  است و علاوه بر  $^{13}\text{C-NMR}$  از روشهای پیشرفته رزینها مغناطیسی هسته برای مطالعه و بررسی رزینهای فنولی استفاده شده است [۱۷].

تجزیه شیمیایی ساطیف‌سنجی الکترونی (ESCA) یا طیف‌سنجی فوتوالکترون پرتو ایکس (XPS) جهت شناسایی عناصر توزیع شده در پلیمر و تجزیه ساختار سطح و ترکیب رزین مورد استفاده قرار می‌گیرد.

طیف‌سنجی حرمی برای شناسایی اجزای پلیمری و مخلوط پلیمرهای فنولی تجارنی بکار می‌رود. همچنین می‌توان توزیع وزن مولکولی انواع مختلف الیگومرها و پلیمرها را با این روش تعیین کرد. روشهای مختلف کروماتوگرافی از جمله HPLC، TLC، GC، HPLC و GPC به‌طور گسترده در مطالعات رزینهای فنولی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۸].

روشهای تجزیه گرمایی نیز مانند تجزیه گرمایزنی (TGA)، تجزیه گرمایزنی تفاضلی (DTA) و گرماسنجی پویایی تفاضلی (DSC) روشهای بسیار مفیدی در بررسی رزینهای فنولی از جمله تعیین سینتیک و کینتیک رزولها و نووالاکها، میزان پخت و سرعت آن، انرژی فعالسازی و بدست آوردن داده‌های مربوط به دمای انتقال شیشه‌ای (T<sub>g</sub>) رزینهای فنولی است [۱۹].

روش تجزیه مکانیکی دینامیکی (DMA) روش سریعی برای بدست آوردن ارتباط بین دما و مدول رزینهای فنولی است. همچنین برای تعیین سریع دمای انتقال شیشه‌ای به ویژه در دماهای بالا بکار می‌رود [۲۰].

تجزیه به وسیله پراش پرتو ایکس برای تعیین پیکربندی مولکولی کاربرد دارد. ولی مناسبه برای بررسی باید بلور تهیه شود و تنها تعداد کمی از نمونه‌های با وزن مولکولی کم، بلور تشکیل می‌دهند. علاوه بر روشهای یاد شده، روشهای دستگاهی و دستور کار آزمایشگاهی دیگری نیز برای بررسی رزینهای فنولی وجود دارد. در گذشته، روشهای غیردستگاهی نیز بسیار کاربرد داشت که امروزه با توجه به در دسترس بودن روشهای دستگاهی بندرت از آنها استفاده می‌شود. روشهای دستگاهی پیش گفته بیشتر جهت انجام کارهای تحلیلی بکار گرفته می‌شوند. در صنعت معمولاً تولیدکنندگان برای کنترل کیفیت در خلال ساخت رزین و همچنین مصرف‌کنندگان رزین از آزمایشهای مشخصی استفاده می‌کنند که از این قرارند:

- اندازه‌گیری میزان نیتروژن در رزین

- اندازه‌گیری میزان آب باقیمانده در رزین (DIN ۵۱۷۷۷)

- 13 Suren J.; *Refractories: A Modern Application of Phenolic Resins Used as Binding and Impregnating Products*; 16-17 May, Erangen, 1990.
- 14- یزدانجو محمد، ساخت نسوزهای منیزیت - کربن، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه علم و صنعت - مرکز تحقیقات و آزمایشگاه فرآورده‌های نسوز شرکت آذر ۱۳۷۴.
- 15 Gardzielka A., Suren J. and Wandschnieder P.; 32 nd International Colloquium on Refractories, 12-13th October 1989, Special, Issue of Interceram, 11, Verlag Schmid, Freiburg, 1989.
- 16 Rand B.; and Melinany B.; *Brit. Ceram. Trans. J.*; **84**, 157-165, 1985.
- 17 Fyfe C. A., et al.; *Macromolecules*; **16**, 1216, 1983.
- 18 Prussler K., Stai S. K. and Hanus J.; *Angew. Makromol. Chem.*; **150**, 179-87, 1987.
- 19 Kay R., Westwood A.R.; *Eur. Polym. J.*; 11, 25, 1975.
- 20 Young R., et al.; *ACS Polymer Preprints*; **24**, 2, 199, 1993.
- Interseience, London, 1970.
- 5 Moedritzer K. and Wazer J. V.; *J. Phys. Chem.*; **70**, 2025, 1966.
- 6 Zsavitzas A. A.; *Am. Chem. Soc., Div. Org. Chem. Preprints*; **26**, 93, 1966.
- 7 Kopf P. W. and Wagner E. R.; *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*; **11**, 939, 1973.
- 8 Sojka S. A., Wolfe R. A. and Guenther G. D.; *Macromolecules*; **14**, 1539, 1981.
- 9 Brode G. L.; *Encyclopedia of Chemical Technology*; **17**, John Wiley and Sons, New York., 384, 1982.
- 10 Bender H. L.; *Mod. Plast.*; **30**, 136, 1953.
- 11 Gardzielka A. and Suren J.; *Fachberichte Huttenpraxis und Metallverarbeitung*; **4**, Sprechsaal-Verlag, Coburg, 308-310, 1988.
- 12 Williams P., Taylor D. and Leoni H.; Presented at UNITECR 93 Congress, Sao Paulo, Brazil, 31 October.-30 November., 1993.