

### Thermal Degradation Kinetics of Phenolic Resins Used in Ablative Heat Shields

رسول محسنی لایوی<sup>۱</sup>، مهرداد کوکبی<sup>۱\*</sup>، محمدحسین بهشتی<sup>۲</sup>

۱- تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده فنی و مهندسی، گروه پلیمر، صندوق پستی ۱۴۱۱۵/۱۱۱

۲- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده فرایند، گروه کامپوزیت و چسب، صندوق پستی ۱۴۹۶۵/۱۱۵

دریافت: ۸۰/۱۰/۲۶، پذیرش: ۸۱/۴/۱۵

#### چکیده

با توجه به کاربرد روزافزون رزینهای فنولی در ساخت سپرهای گرمایی فداشونده، شناخت سینتیک تخریب گرمایی و عوامل موثر بر چگونگی تخریب آنها از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. در این پژوهش با انتخاب دو نوع رزین فنولی اثر نوع رزین، محیط آزمایش و سرعت گرمادهی بر اسلوب تخریب با استفاده از آزمون تجزیه گرما وزنی (TGA)، که در آن تغییرات وزن نمونه ناشی از تخریب گرمایی اندازه‌گیری می‌شود، بررسی شده است. نتایج نشان می‌دهد که اصلاح ساختار رزین فنولی باعث افزایش بازدهی زغال شدن آن در فرایند فداشدن می‌گردد. وجود اکسیژن در محیط آزمایش سرعت تخریب را افزایش می‌دهد و باعث اکسایش زغال باقیمانده از تخریب رزین می‌شود. با انجام آزمون TGA در چند سرعت گرمادهی مختلف، رابطه ای بین دمای بیشینه تخریب ( $T_{max}$ ) و سرعت گرمادهی بدست آمده است که دمای بیشینه تخریب برای هر سرعت گرمادهی از آن رابطه قابل محاسبه است. پارامترهای سینتیکی واکنش تخریب رزین یعنی درجه واکنش تخریب (n)، انرژی فعالساز (E) و ضریب بسامد (A) نیز با استفاده از مدل از اوا (Ozawa) محاسبه شده است که به ترتیب عبارت اند از:  $1/5$ ،  $72 \text{ kJ/mol}$  و  $2/1 \times 10^{-7} \text{ min}$ . نتایج حاصل از مدل تخریب نظری که با استفاده از این پارامترها بدست آمده است، تطبیق بسیار خوبی با نتایج تجربی نشان می‌دهد.

واژه‌های کلیدی: سپر گرمایی، رزین فنولی، سینتیک تخریب، تجزیه گرما وزنی، فدا شونده

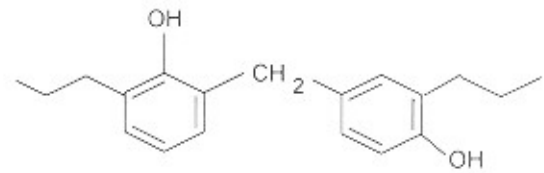
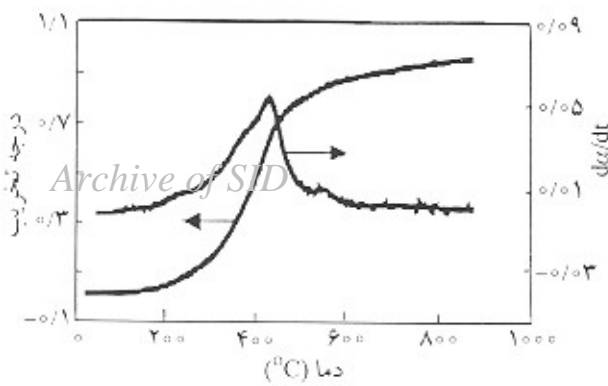
**Key Words:** heat shield, phenolic resin, degradation kinetics, thermogravimetry analysis, ablative

#### مقدمه

رزینهای فنولی که یکی از رزینهای ارزان و مقاوم گرمایی است کاربردهای زیادی در صنایع مختلف دارد [۱]. یکی از کاربردهای مهم در صنایع هوا فضا، استفاده از این مواد به عنوان ماتریس

ساختارهای فدا شونده است [۲]. در این‌گونه کاربردها شناخت سینتیک تخریب گرمایی رزین و بررسی عوامل مؤثر بر آن مانند محیط تخریب و سرعت گرمادهی بسیار ضروری است. در انتخاب مواد پلیمری فدا شونده دو ویژگی آن یعنی فرایند

\* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار: mehrir@modares.ac.ir



شکل ۱- واحد تکرار شونده در رزینهای فنولی.

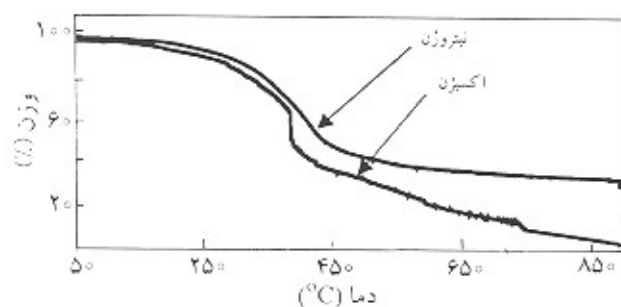
شکل ۳- تغییرات درجه تخریب رزین فنولی اصلاح شده با دما و مشتق آن در سرعت گرمادهی ۱۰°C/min در محیط نیتروژن.

می‌شوند. در مرحله سوم در دمای بالای ۶۰۰°C آب، کربن مونوکسید، کربن دیوکسید، متان، فنول و کروزل باقیمانده آزاد می‌شوند. در پایان تخریب تقریباً نیمی از ماده تبخیر می‌شود و نیمی دیگر به صورت زغال برجای می‌ماند [۳]. گازهای تولید شده ناشی از تخریب رزین حائز اهمیت است و امکان شناسایی آنها به وسیله سیستمهای TGA-FTIR وجود دارد. اما، آنچه مهمتر است میزان آنها و به عبارتی مقدار زغال باقیمانده است که به وسیله TGA بطور دقیق قابل اندازه‌گیری است.

نکته قابل توجه دیگر سینتیک تخریب گرمایی رزینهای فنولی است. برای بررسی سینتیک تخریب گرمایی معادله زیر داده شده است [۵]:

$$d\alpha/dt = K(T) f(\alpha) = A \exp(-E/RT) (1-\alpha)^n \quad (1)$$

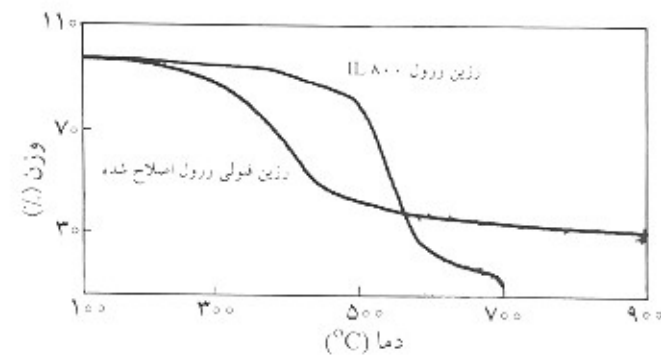
که در این رابطه  $\alpha$  درجه تخریب،  $K(T)$  ثابت معادله و تابع آرنیوسی از دما،  $A$  ضریب بسامد،  $E$  انرژی فعالسازی،  $n$  درجه



شکل ۴- مقایسه منحنیهای TGA رزین فنولی رزول اصلاح شده در دو محیط در سرعت گرمادهی ۱۰°C/min.

تجزیه گرمایی ماتریس (رزین) و خاصیت زغال‌گذاری بسیار اهمیت دارد [۳]. در فرایند تجزیه گرمایی میزان قابل توجهی از گرمای ورودی به سطح جذب و صرف تخریب گرمایی ماده می‌شود. از طرف دیگر، هرچه میزان زغال تشکیل شده از تخریب ماده پلیمری بیشتر و پایدارتر باشد، خاصیت عایقی آن بیشتر خواهد بود. رزینهای فنولی به دلیل گرمای زیاد جذب شده هنگام تخریب گرمایی و درصد بالای باقیمانده زغال، کاربردهای قابل توجهی در ساخت سپرهای گرمایی دارند. در شکل ۱ یکی از ساختارهای محتمل رزین فنولی نشان داده شده است [۳]. فرایند تخریب به پایداری و غلظت گروههای دی‌هیدروکسی فنیل متان وابسته است.

ساختار مولکولی رزین فنولی تاثیر بسزایی در بازدهی زغال‌گذاری و ساختار زغال حاصل از تخریب رزین در فرایند فدا شدن دارد. به همین علت استفاده از رزینهای فنولی با ساختار ویژه در ساخت سپرهای گرمایی متداول است [۴]. تخریب گرمایی رزین فنولی معمولاً طی سه مرحله اتفاق می‌افتد که به وسیله افت وزن و تغییر حجم مشخص می‌شود. در مرحله اول آب و مونومرهای عمل نکرده فنول و فرمالدهید آزاد می‌شوند. در مرحله دوم در محدوده دمایی ۳۰۰-۶۰۰°C کربن مونوکسید، کربن دیوکسید، متان و فنول آزاد



شکل ۲- منحنیهای TGA دو نوع رزین در سرعت گرمادهی ۱۰°C/min در محیط نیتروژن.

میزان مواد فرار آن هنگام پخت ۱۴ درصد است. رزین دوم، رزین فنولی نوع رزول اصلاح شده است که توسط صنایع دفاع در اختیار قرار گرفته و به همین علت جزئیات خصوصیات آن مشخص نیست، ولی رزینی است که در ساخت فداشونده‌ها از آن استفاده می‌شود.

Archive of SID

#### دستگاهها و روشها

پخت کلیه نمونه‌ها در پرس گرمایی ۶۰ تن ساخت شرکت دستگیر عالی و مرحله پخت تکمیلی آنها در کوره نابترم ساخت شرکت برمن آلمان انجام شده است. برای انجام آزمونهای تخریب گرمایی از دستگاه تجزیه گرما وزنی TGA۱۵۰۰ استفاده شده است. آزمونها برای کلیه نمونه‌ها در دو محیط نیتروژن و اکسیژن در محدوده دمای محیط تا دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد برای سه سرعت گرمادهی ۵، ۱۰ و ۲۰°C/min انجام شده است.

#### نتایج و بحث

##### بررسی اثر نوع رزین

برای بررسی رفتار تخریب گرمایی دو نمونه رزین فنولی، آزمون تجزیه گرما وزنی برای هر دو نمونه در سرعت گرمادهی ۱۰°C/min در محیط نیتروژن انجام شد. نتایج این آزمون در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل دیده می‌شود، تخریب رزین فنولی رزول اصلاح شده در دمای ۲۲۰°C و تخریب رزین فنولی رزول IL ۸۰۰ در دمای ۴۰۰°C شروع می‌شود. اما محدوده دمای تخریب رزین رزول اصلاح شده بیشتر از رزین فنولی رزول IL ۸۰۰ است. نکته قابل توجه میزان زغال گذاری بیشتر رزین رزول اصلاح شده بویژه در انتهای واکنش تخریب گرمایی است. تغییرات درجه تخریب ( $\alpha$ ) برحسب دما، که براساس معادله (۲) برای رزین فنولی اصلاح شده محاسبه شده است، همراه با مشتق آن ( $dx/dt$ ) در شکل ۳ نشان داده شده است. این شکل نشان می‌دهد که حداکثر سرعت تخریب رزین یاد شده در این سرعت گرمادهی در دمای ۴۰۰°C اتفاق افتاده است. همچنین، این شکل بیانگر آن است که تخریب این رزین واکنش یک مرحله‌ای است، زیرا تغییرات مشتق آن برحسب دما با زمان یک قله را نشان می‌دهد. تخریب گرمایی رزین IL ۸۰۰ نیز یک مرحله‌ای است که از گرمانگاشت آن در شکل ۲ پیداست. در جدول ۱ دمای بیشینه تخریب و میزان زغال گذاری هر دو نوع رزین جهت مقایسه آورده شده است. زغال تشکیل شده در سطح یک عایق فداشونده نقش بسیار

واکنش و  $dx/dt$  سرعت تخریب است. روشهای مختلفی برای تعیین پارامترهای سینتیکی تخریب و همچنین توابع آن ارائه شده است [۵]. در آزمون تجزیه گرما وزنی (TGA) که در آن تغییرات وزن نمونه ناشی از تخریب گرمایی در سرعت گرمادهی ثابتی برحسب دما اندازه‌گیری می‌شود،  $\alpha$  یعنی درجه تخریب به صورت معادله (۲) تعریف می‌گردد:

$$\alpha = \frac{W_0 - W}{W_0 - W_f} \quad (2)$$

که در این معادله  $W_0$  وزن اولیه نمونه،  $W_f$  وزن نهایی نمونه و  $W$  وزن نمونه در هر لحظه است. یکی از روشهای کارآمد برای تعیین پارامترهای سینتیکی تخریب با استفاده از نتایج آزمون TGA، روش انتگرالی از او (Ozawa) است [۶]. معادله اصلی در این روش به صورت زیر است:

$$\ln [(1-\alpha)_i^n] = \ln(AE/R) - \ln\beta_i + 5.33 - 1.05 E/RT_i \quad (3)$$

که در این معادله  $\beta$  سرعت گرمادهی است. در این روش، مجموعه‌ای از منحنیهای TGA در سرعتهای گرمادهی ( $\beta$ ) مختلف تهیه شده و تغییرات  $\alpha$  برحسب دما برای هر سرعت گرمادهی معین می‌شود. با رسم  $\ln\beta$  بر حسب  $1/T$  در هر  $\alpha_i$  تعدادی خطوط موازی حاصل می‌شود که شیب این خطوط، انرژی فعالسازی واکنش را بدست می‌دهد.

نظر به اهمیت سنتیک تخریب گرمایی رزینهای فنولی در این پژوهش، روش تخریب گرمایی دونوع رزین فنولی و عوامل موثر بر آن بررسی و پارامترهای سینتیکی واکنش تخریب گرمایی به کمک مدل از او معین شده است.

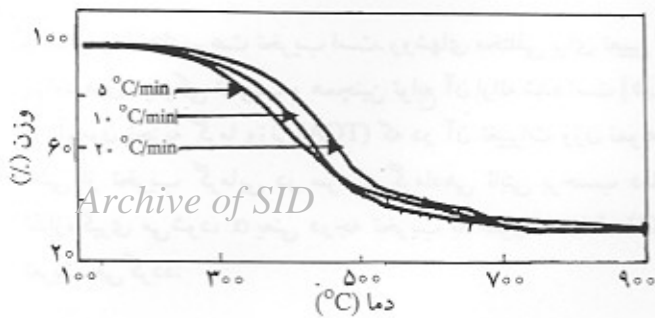
#### تجربی

##### مواد

در این پژوهش، از دو نوع رزین فنولی استفاده شده است. رزین اول متعلق به شرکت رزینان، رزین فنولی نوع رزول با نام تجاری IL ۸۰۰ است که چگالی آن در دمای ۲۰°C برابر  $1/15 \text{ g/cm}^3$  و گرانیروی آن در دمای ۲۰°C برابر ۲-۳ Pa.s است. این رزین به صورت محلول در اتانول عرضه می‌شود و میزان مواد جامد آن ۸۷ درصد و

جدول ۱- اثر نوع رزین بر دمای تخریب و میزان زغال گذاری.

نوع رزین فنولی	محدوده دمای تخریب (°C)	دمای بیشینه تخریب (°C)	باقیمانده زغال (درصد وزنی)
رزول اصلاح شده	۲۰۰-۷۵۰	۴۰۰	۲۹
رزول IL ۸۰۰	۳۵۰-۶۵۰	۵۳۰	۱۰



شکل ۵- منحنیهای TGA رزین رزول اصلاح شده در سه سرعت گرمادهی ۵، ۱۰، و ۲۰°C/min.

#### بررسی اثر سرعت گرمادهی

شکل ۵ منحنیهای TGA رزین فنولی اصلاح شده را در سه سرعت گرمادهی به صورت همزمان نشان می‌دهد. یک مرحله‌ای بودن واکنش تخریب رزین در همه سرعتهای گرمادهی کاملاً مشهود است، ضمن اینکه با افزایش سرعت گرمادهی منحنیهای TGA به دماهای بالاتر انتقال می‌یابد.

با افزایش سرعت گرمادهی دمای بیشینه تخریب ( $T_{max}$ ) افزایش می‌یابد. برای بدست آوردن رابطه بین دمای بیشینه تخریب و سرعت گرمادهی ( $\beta$ ) برای رزین فنولی می‌توان برای هر سرعت گرمادهی مقدار  $T_{max}$  را معین و بهترین تابع عبوری از این نقاط را مشخص کرد. با توجه به نتایج شکل ۵ برای واکنش تخریب رزین معادله زیر بین  $T_{max}$  و  $\beta$  برقرار است:

$$\ln(\beta) = -14.546 + 4.8 \times 10^{-2} T_{max} \quad (4)$$

که در این معادله  $T_{max}$  دمای بیشینه تخریب بر حسب °C و  $\beta$  سرعت گرمادهی بر حسب °C/min است. با استفاده از این معادله می‌توان مقدار دمای بیشینه تخریب را برای هر سرعت گرمادهی بدست آورد. از آنجا که رزینهای فنولی در فرایند فدا شدن در شرایط عملکردی با سرعتهای گرمادهی زیاد (۳۰۰۰-۴۰۰۰°C/min) مواجه‌اند [۹]، با استفاده از معادله (۴) مقدار  $T_{max}$  برای این سرعتهای گرمادهی در محدوده ۴۶۹-۴۷۵°C قرار می‌گیرد.

#### تعیین پارامترهای سینتیکی واکنش تخریب

همان طور که اشاره شد، در این پژوهش برای تعیین پارامترهای سینتیکی (n, A, E) از روش انتگرالی از اوا استفاده شده است. در روش از اوا، از نتایج آزمون TGA رزین در سه سرعت گرمادهی به صورت همزمان برای تعیین پارامترهای سینتیکی استفاده می‌شود. در

مهمی در کارایی آن دارد، بطوری که به عنوان سدی بین محیط و ماده دستنخورده قرار می‌گیرد و شبیه یک عایق عمل می‌کند. تخلخل موجود در زغال مانند راکتوری در دمای بالاست، زیرا گازهای تولید شده از تخریب رزین در سطوح زیرین با عبور از ناحیه زغال و جذب مقدار زیادی از گرما به گازهای با دمای بیشتر و وزن مولکولی کمتر تبدیل می‌شوند. از طرف دیگر، شبکه زغال تشکیل شده قادر به رسیدن به دمای بالاتر است که در پخش انرژی گرمایی به وسیله تابش نیز نقش مهمی دارد. بنابراین، انتخاب رزینی با میزان زغال گذاری بیشتر مطلوب فرایند فدا شدن است. از این رو، رزین رزول اصلاح شده از نقطه نظر میزان زغال گذاری و همچنین، محدوده دمای تخریب از رزین رزول IL ۸۰۰ برتر است.

#### بررسی اثر محیط آزمایش

برای بررسی اثر محیط آزمایش بر سرعت تخریب، آزمون تجزیه گرما وزنی در دو محیط اکسیژن و نیتروژن روی رزین فنولی اصلاح شده انجام شد. نتایج این آزمون در شکل ۴ نشان داده شده است. همان طور که در این شکل دیده می‌شود، تخریب رزین در محیط اکسیژن در دمای پایینتری شروع می‌شود، ضمن اینکه سرعت تخریب در محیط اکسیژن بیشتر است. میزان زغال باقیمانده از تخریب رزین در محیط اکسیژن تقریباً دو درصد است. به عبارت دیگر، زغال تولید شده از تخریب رزین در محیط اکسیژن و در دمای بالا در معرض اکسایش قرار گرفته است. با توجه به مطالبی که در مورد اهمیت زغال باقیمانده از تخریب رزین ارائه شد، می‌توان گفت که در عمل، فرایند فدا شدن در محیطی خنثی اتفاق می‌افتد زیرا لایه مرزی که به وسیله گازهای حاصل از تخریب رزین تشکیل می‌شود به عنوان سدی در برابر نفوذ اکسیژن عمل می‌کند و باعث می‌شود که تخریب رزین در محیطی کاملاً خنثی روی دهد. تخریب غیراکسایشی سپر گرمایی در سطح فداشونده توسط پژوهشگران دیگر نیز گزارش شده است [۷، ۸].

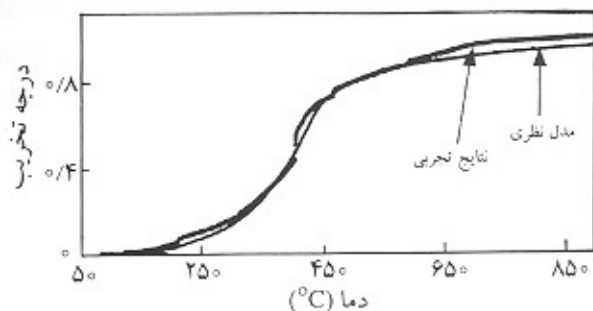
همچنین محدوده دمای تخریب از رزین رزول ۸۰۰ IL برتر است و تخریب گرمایی هر دو رزین مورد بررسی واکنشی یک مرحله‌ای است.

- وجود اکسیژن در محیط آزمایش، ضمن افزایش سرعت تخریب، باعث اکسایش زغال حاصل از تخریب رزین می‌شود.  
- با توجه به رابطه بین  $T_{max}$  و  $\beta$  حاصل شده، دمای بیشینه تخریب رزین رزول اصلاح شده در سرعت گرمادهی  $3000^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ، یعنی در شرایط واقعی کاربرد، در دمای  $469^{\circ}\text{C}$  اتفاق خواهد افتاد.

- پارامترهای سینتیکی واکنش تخریب رزین رزول اصلاح شده (n, A, E) که با استفاده از روش ازوا محاسبه شده است، عبارتند از:  $n=1/5$ ،  $E=72 \text{ kJ/mol}$  و  $A=271 \times 10^6 / \text{min}$ .  
- نتایج مدل نظری معرفی شده تخریب با استفاده از این پارامترها، تطبیق بسیار خوبی با نتایج تجربی نشان می‌دهد.

### مراجع

- Knop A., and Pilato L.A., *Phenolic Resins: Chemistry, Applications and Performance*, Springer Verlag, Berlin, 1985.
- Young Kang L., "Phenolic Resin in Heat Shield", 36 th International Sampe Symposium, 1128-1135, 1991.
- Richard E.L., "Pyrolysis Kinetics of Char Forming Polymers", *Polym. Degradation. Stab.*, **61**, 201-210, 1998.
- حاجی‌حیدری داریوش، منشی احمد و کاظمی احمد، "کاربرد رزینهای فنولی در فراورده‌های نوز"، *مجله علوم و تکنولوژی پلیمر*، سال نهم، شماره اول، بهار ۱۳۷۵.
- Yang C., Fang Z. and Liu J., "A Study on the Kinetics of Thermal Decomposition of Polyaniline", *Thermochim. Acta*, **352**, 159-164, 2000.
- Ozawa T., "A Quick Direct Method for Determination of Activation Energy from Thermogravimetric Data", *Bull. Chem. Soc.*, Jpn 38, 1881, 1965.
- Torre L., and Kenny J.M., "Thermal Degradation Kinetics of Polyeterimide (PEI)", *ANTEC 97/467*, 1728-1733, 1997.



شکل ۶- مقایسه نتایج مدل نظری و نتایج تجربی واکنش تخریب رزین رزول اصلاح شده در سرعت حرارت دهی  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

این روش با رسم نمودار لگاریتم سرعت گرمادهی برحسب معکوس دما در چند درجه تخریب ثابت خطوط موازی بدست می‌آید که شیب این خطوط مقدار انرژی فعالسازی واکنش تخریب را بدست می‌دهد [۶].

باتوجه به نتایج ارائه شده در شکل ۵، در هر سرعت گرمادهی چند درجه تخریب ( $\alpha$ ) و دماهای متناظر آن معین و در نهایت مقادیر لگاریتم سرعت گرمادهی برحسب معکوس دما رسم شد. مقادیر درجه واکنش و ضریب بسامد نیز با استفاده از عرض از مبدا نمودار محاسبه شد. مقادیر بدست آمده عبارت است از:  $n=1/5$ ،  $E=72 \text{ kJ/mol}$  و  $A=271 \times 10^6 / \text{min}$ . در صورت قرار دادن این مقادیر در معادله (۵) نتایج نظری درجه تخریب برحسب دما (در محدوده قابل محاسبه) حاصل خواهد شد.

$$\int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = (A/\beta) \int_{T_0}^T \exp(-E/RT) dT \quad (5)$$

در شکل ۶ منحنیهای درجه تخریب نظری (محاسبه شده براساس پارامترهای سینتیکی بدست آمده) و تجربی رزین نشان داده شده است. تطبیق خوب دو منحنی تایید کننده صحت مقادیر پارامترهای سینتیکی محاسبه شده است.

### نتیجه‌گیری

مهمترین نتایج حاصل از این پژوهش عبارتند از:  
- اصلاح ساختار مولکولی رزین فنولی و انتخاب رزین اصلاح شده تاثیر بسزایی در بازدهی زغال شدن رزین طی فرایند فدا شدن دارد. رزین رزول اصلاح شده از نقطه نظر میزان زغال گذاری و

8. Torre L., and Kenny J.M., "Degradation Behaviour of a Composite Material for Thermal Protection Systems, Part I-Experimental Characterization", *J. Mater. Sci.*, **33**, 3137-3143, 1998.

9. Pektas I., "High Temperature Degradation of Reinforced Phenolic Insulator", *J. Appl. Polym. Sci.*, **68**, 1337-1342, 1998.