



# مطالعه پخت محیطی رزین فنولی و کامپوزیت تقویت شده آن با الیاف سیلیکا

مهدی کر می قهی، محمدحسین بهشتی\*، مسعود اسفنده، امیرمسعود رضادوست

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۴۹۶۵/۱۱۵

دریافت: ۸۶/۱۱/۱۶، پذیرش: ۸۷/۲/۳

## چکیده

رزین فنولی یکی از قدیمی ترین رزین های گرماسخت است که به دلیل پایداری گرمایی زیاد کاربردهای شایان توجهی را در صنایع مختلف پیدا کرده است. در این پژوهش، پخت رزین فنولی در دمای محیط به کمک پارا تولوئن سولفونیک اسید و همچنین خواص کامپوزیت های فنولی تقویت شده با الیاف سیلیکا تهیه شده به روش پخت گرمایی و محیطی، بررسی شده است. خواص مکانیکی این کامپوزیت ها مانند مقاومت ضربه، خواص خمشی و همچنین سختی نمونه ها مطالعه شده است. نتایج نشان می دهد که برای داشتن زمان ژل شدن حدود ۲۰ min به مقدار ۵/۵ درصد وزنی اسید نیاز است. ساختار شیمیایی هردو رزین پخت محیطی و گرمایی تقریباً یکسان است. اگرچه در سامانه پخت محیطی ساختار شبکه ای کاملی شکل نمی گیرد. ولی تفاوتی اساسی در طیف FTIR آنها مشاهده نمی شود. نتایج گرماوزن سنجی نیز نشان می دهد که اگرچه مقدار خاکستر باقی مانده در ۶۰۰°C در محیط گاز خنثی برای پخت محیطی، ۱۷ درصد بیشتر از پخت گرمایی است، اما پایداری گرمایی هردو سامانه پخت شده محیطی و گرمایی تقریباً یکسان است. تجزیه عنصری نشان می دهد که این اختلاف ناشی از تفاوت در محتوای کربن نیست. همچنین، نتایج نشان می دهد که کامپوزیت های پخت شده در دمای محیط و به کمک اسید خواص مکانیکی ضعیف تری نسبت به کامپوزیت های پخت گرمایی دارند. اما، با انجام عملیات پس پخت به خواص مکانیکی تقریباً یکسانی می توان دست یافت.

## واژه های کلیدی

رزول، دمای محیط،

رزین فنولی،

پخت، کامپوزیت

\*مسئول مکاتبات، پیام نگار:

[m.beheshty@ippi.ac.ir](mailto:m.beheshty@ippi.ac.ir)

## Study of Room Temperature Curing of Phenolic Resin and Its Silica Reinforced Composites

M. Karami Ghahi, M.H. Beheshty\*, M. Esfandeh, and A.M. Rezaoust

Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14965/115, Tehran, Iran

Received 5 February 2008; accepted 22 April 2008

## Abstract

Phenolic resin is among the oldest thermoset resins that have found wide spread applications in several industries, largely due to its high thermal resistance. In this research, room temperature curing of phenolic resin and its reinforced silica composite has been investigated by *p*-toluene sulphonic acid as a catalyst. Mechanical properties of the composites such as impact strength, flexural properties and hardness are studied. The results show that for achieving an optimum gel time in the order of 20 min an amount of 5.5 wt% acid is required. FTIR studies of the cured resin show no significant difference in chemical structure of both room temperature and hot cured resins. Based on thermal gravimetric analysis the thermal resistance of both systems is similar, but the residual char of the room temperature cured system is higher by 17%. The difference is not related to the carbon content, as revealed by elemental analysis. The room temperature cured composite system shows lower mechanical properties than the heat cured composite. Improved mechanical properties however, can be achieved by its post curing at high temperature.

## Key Words

resol, room temperature, phenolic resin, curing, composite

(\* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: [m.beheshty@ippi.ac.ir](mailto:m.beheshty@ippi.ac.ir)

## مقدمه

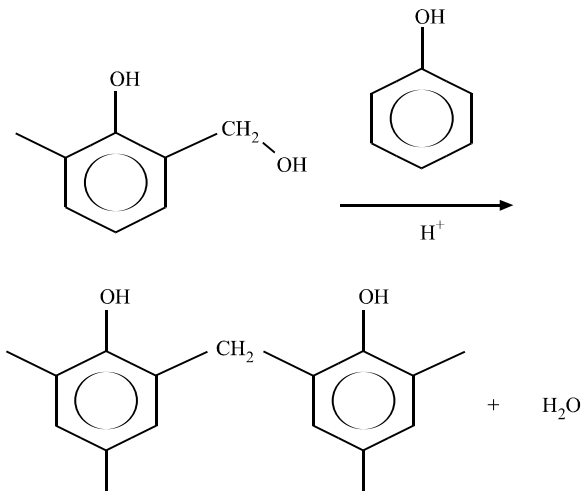
رزین فنولی یا رزین فنول - فرمالدهید، رزینی است که از واکنش فنول یا مشتقات آن با یک آلدهید به دست می آید. تولید این رزین در سال ۱۹۰۵ به وسیله بیکنلد آغاز شد. اگرچه واکنش بین فنول و فرمالدهید مدت ها پیش از این تاریخ شناخته شده بود. اما، او با افزودن پرکننده های معدنی و پودر چوب به رزین، موادی مناسب قالب گیری تهیه کرد. سپس، با قالب گیری آنها تحت فشار، اولین شرکت ساخت این مواد را با نام تجاری باکلیت در سال ۱۹۱۰ در آلمان آغاز کرد [۱]. لنت ترمز، صفحه کلاچ خودرو [۲]، آجرهای دیرگداز مورد استفاده در ساخت کوره ها و کامپوزیت های فداشونده به کار رفته در هوا - فضا [۳] از نمونه کاربردهای این رزین است.

پخت این رزین ها به دو نوع گرمایی و محیطی دسته بندی می شود. پخت گرمایی رایج ترین روش پخت این رزین هاست که به طور معمول در محدوده دمایی  $130^{\circ}\text{C}$  -  $180^{\circ}\text{C}$  انجام می شود. در رزین های رزول، عاملیت به مقدار کافی وجود دارد، تا به طور مستقیم پخت شوند. وقتی که پخت رزول آغاز می شود، وزن مولکولی وزنی افزایش و پس از گذر از یک حالت ژل به حدی می رسد که دیگر در حلال های معمول آن (آب یا الکل) انحلال پذیر نیست. بنابراین، بر اثر گرما دادن و ایجاد اتصالات عرضی ساختار شبکه ای سختی ایجاد می شود. پخت این رزین ها همانند سایر رزین های گرماسخت گرماسخت است. به دلیل تراکمی بودن واکنش پخت، این واکنش ها همراه با آزاد شدن ترکیباتی با وزن مولکولی کم است که به شکل گاز از سامانه خارج می شوند.

پخت محیطی این رزین ها در دمای محیط یا دماهای متوسط ( $90^{\circ}\text{C}$  -  $50^{\circ}\text{C}$ ) به کمک ترکیبات اسیدی مانند فنول سولفونیک اسید یا پاراتولون سولفونیک اسید انجام می شود. معمولاً روش پخت اسفنج های فنولی، پخت رزین در مجاورت اسیدهاست [۴، ۱].

پخت رزول با اسید منجر به ایجاد شبکه ای با پیوندهای متیلنی می شود. ساز و کار واکنش پخت رزین در مجاورت اسید ( $\text{H}^+$ ) در طرح ۱ نشان داده شده است.

عواملی نظیر زمان پخت، دمای پخت، مقدار اسید یا pH مخلوط اسید و رزین اثر زیادی بر سرعت واکنش و مقدار پخت رزین دارند. در صورت کم بودن اسید مصرفی باید دما و زمان کافی برای رسیدن به مقدار بهینه پخت وجود داشته باشد. در صورت زیاد بودن اسید مصرفی، واکنش پخت به سرعت انجام شده و گرمای زیادی نیز تولید می شود. در این حالت احتمال ایجاد ساختار متخلخل و اسفنجی در محصول وجود دارد. قابل توجه این که واکنش اسید با رزین گرماسخت و گرمای آزاد شده عامل ادامه و پیشرفت واکنش است. اگر گرمای تولیدی حین واکنش کم باشد، سرعت واکنش و مقدار پخت نهایی رزین کاهش می یابد. در این



طرح ۱ - ساز و کار واکنش پخت رزول با اسید قوی [۴].

موارد لازم است، قطعه را پس از قالب گیری برای پس پخت به مدت چند ساعت در محیط گرم ( $100^{\circ}\text{C}$  -  $60^{\circ}\text{C}$ ) قرار داد.

ولفرام و هرنشتاین در پژوهشی، اثر غلظت اسید و دمای پخت را بر خواص مکانیکی دو نوع رزول بررسی کرده اند [۴]. آنها از پاراتولون سولفونیک اسید به مقدار ۲ تا ۱۷ درصد برای پخت در دماهای ۴۰ تا  $80^{\circ}\text{C}$  استفاده کردند و رزین پخت شده را با آزمون های کشش و خواص دینامیکی مکانیکی - گرمایی بررسی کردند.

تایدمن و سنکلمنت با اصلاح شیمیایی رزول با موادی مانند آمین های آروماتیک، سرعت پخت را افزایش داده، زمان آن را از چند دقیقه در دمای زیاد، به چند ثانیه در دمای محیط کاهش دادند. محصول پخت شده، خواص مشابهی با رزین های پخت شده در روش های گرمایی داشته است [۵].

هانگ و همکاران اثر سالیسیلیک اسید و مشتقات آن را بر پخت رزول بررسی کردند [۶]. مطالعات DSC نشان داد که سرعت پخت رزول با افزودن سالیسیلیک اسید افزایش، ولی خواص مکانیکی آن کاهش می یابد. در این سامانه واکنش پخت نسبت به حالت معمول (دمای  $160^{\circ}\text{C}$ )،  $20^{\circ}\text{C}$  زودتر شروع می شد.

لازا و همکاران اثر پاراتولون سولفونیک اسید را در غلظت های ۷۵ تا ۴ درصد بر پخت رزول مورد مطالعات گرمایی و رئولوژیکی قرار دادند [۷]. آنها گزارش کردند که به هنگام پخت در دمای معین با افزایش مقدار اسید،  $T_g$  کاهش می یابد. همچنین در غلظتی مشخص از اسید، با افزایش دمای پخت  $T_g$  کم می شود.

لی و جارولا رفتار پخت رزول دارای ۷/۵ درصد اسید را به وسیله DSC بررسی کردند [۸]. آنها رزین را به شکل هم دما در دماهای  $70^{\circ}\text{C}$

مطابق با استاندارد ASTM D790 به وسیله دستگاه Instron مدل 6025 و اندازه گیری استحکام ضربه ای نمونه های شکاف دار مطابق استاندارد ASTM D256 با دستگاه پاندولی ساخت شرکت Zwick به روش ایزود انجام شد و نتایج متوسط ۵ اندازه گیری گزارش شده است. دستگاه طیف سنج زیرقرمز Bomem مدل Mb100 ساخت شرکت Hatrmann and Braun کشور کانادا برای تهیه طیف FTIR از رزین های پخت شده به روش محیطی و گرمایی به کار گرفته شد. آزمون گرماسنجی پویشی تفاضلی با استفاده از دستگاه DSC شرکت PL و آزمون گرماوزن سنجی با استفاده از دستگاه TGA مدل Pyris ساخت شرکت Perkin Elmer انجام شد. برای انجام آزمون تجزیه عنصری از دستگاه Vario EL II ساخت شرکت Elementar استفاده شد.

### روش ها

برای تهیه نمونه کامپوزیتی ابتدا از پارچه الیاف سیلیکا ۳ نمونه در ابعاد ۱۱×۱۳ cm برش داده و به دقت توزین شدند، سپس مقدار معینی از محلول ۸۰ درصد وزنی پاراتولون سولفونیک اسید در آب مقطر، توزین و به وزن معینی از رزین اضافه شد و به وسیله هم زن مکانیکی به مدت ۳ min در دمای محیط (حدود ۲۳°C) مخلوط شد. عملیات آغشته سازی الیاف با مخلوط رزین و اسید با غلتک دستی انجام شد و سه لایه از پارچه الیاف آغشته شده، به مدت ۲۴ h در دمای محیط به وسیله پرس زیر فشار ۵۰ bar قرار گرفت و در مرحله بعد به مدت ۳ h در دمای ۶۰°C عملیات پس پخت انجام شد. نمونه قطعات کامپوزیتی پخت گرمایی پس از آغشته کردن الیاف با رزین در زیر پرس در دمای ۱۲۰°C به مدت ۱۰ min دقیقه به مرحله پیش پخت رسانده شد. سپس، در دمای ۱۶۵°C به مدت ۱۰ min و زیر فشار ۵۰ bar پخت شد. اندازه گیری درصد الیاف در نمونه ها نشان داد که مقدار الیاف در قطعات پخت محیطی ۶۱ درصد و در قطعات پخت گرمایی ۶۵ درصد وزنی است.

### نتایج و بحث

#### اثر مقدار اسید بر زمان ژل شدن

برای مطالعه اثر مقدار اسید بر پخت محیطی رزین رزول مورد استفاده، مقدار ۲۵ g از این رزین با درصد های مختلفی از پاراتولون سولفونیک اسید تهیه و به وسیله هم زن الکتریکی به مدت ۳ min کاملاً مخلوط شد. پس از آن، اجازه داده شد تا در دمای محیط (حدود ۲۳°C) پخت شده و زمان ژل شدن آنها به شکل دستی معین شد که نتایج آن در شکل ۱ آورده شده است. نتایج نشان می دهد که با افزایش درصد اسید ابتدا زمان ژل

تا ۱۱۰°C پخت کردند و برای آن یک مدل پخت پیشنهاد کردند. سامشیمما و همکاران در پژوهش خود، با استفاده از هیدروکسیدها و اکسیدهای فلزات قلیایی، آلومینیم تیوسولفات و پاراتولون سولفونیک اسید، در مقادیر ۰/۱ تا ۱۵ درصد، رزول را در دماهای ۱۰ تا ۱۱۰°C پخت کردند [۹].

یکی از کاربردهای رزین های فنولی به ویژه نوع رزول که مقاومت گرمایی نسبتاً زیادی دارد، استفاده در ساخت کامپوزیت های عایق گرمایی است. ماتریس کامپوزیت های عایق گرمایی اغلب رزین های فنولی است و تقویت کننده آنها نیز عمدتاً الیاف آزیست هستند که مقاومت گرمایی زیادی دارند. امروزه با توجه به سرطان زا بودن الیاف آزیست و مشکلاتی که در اثر استفاده آن به وجود می آید، این الیاف از فهرست عایق های تقویت کننده خارج شده اند و الیاف سیلیکا که محصولی جدید با پایداری گرمایی در حد آزیست و بدون مشکلات زیست محیطی است، جایگزین الیاف آزیست شده اند. اما مقالات چندانی در زمینه کامپوزیت های فنولی - سیلیکا منتشر نشده است.

در مقاله قبلی [۱۰] پخت گرمایی و اسیدی کامپوزیت های فنولی تقویت شده با الیاف شیشه مورد بررسی قرار گرفت. در این مقاله خواص مکانیکی کامپوزیت های فنولی تقویت شده با الیاف سیلیکا در دو سامانه پخت گرمایی و محیطی با اسید بررسی شده است. با توجه به کم بودن اطلاعات در زمینه پخت محیطی رزین های فنولی و همچنین کامپوزیت های سیلیکا، بررسی این موضوع اهمیت خاصی دارد.

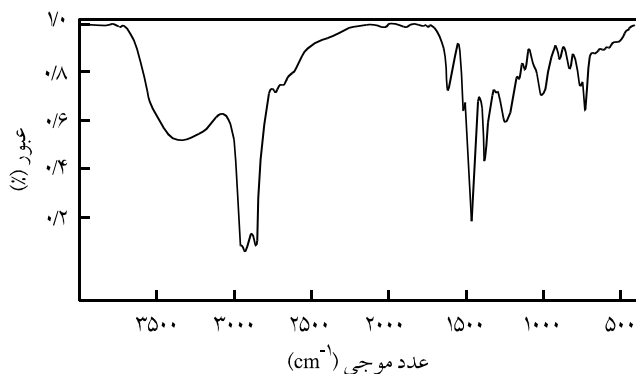
### تجربی

#### مواد

در این پژوهش، از رزین فنولی نوع رزول شرکت رزیتان (کد IL800) استفاده شده است. این رزین به حالت محلول در اتانول و با حدود ۷۵ درصد وزنی ماده جامد و گرانیروی ۳/۵ Pa.s - ۲/۵ به بازار عرضه می شود. برای پخت محیطی این رزین از پاراتولون سولفونیک اسید جامد آزمایشگاهی محصول شرکت Merck آلمان با کد ۸۱۰۱۷۵ استفاده شد. از پارچه الیاف سیلیکا با نام تجاری KA-1100-TA و وزن واحد سطح ۱۱۰۰ g/m<sup>۲</sup> استفاده شد.

#### دستگاه ها

در این پژوهش، پرس پخت معمولی با ظرفیت ۷۰ تن، سختی سنج بارکول مدل GYZJ 934 ساخت شرکت Barber-Colman و هم زن الکتریکی ساخت شرکت Heidolph به کار گرفته شد. آزمون خمش

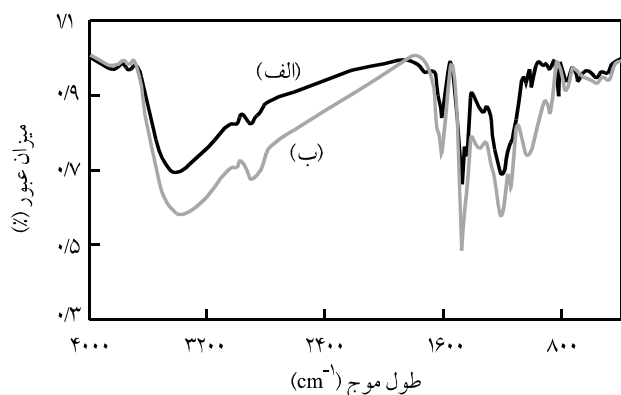


شکل ۲ - طیف زیر قرمز رزین رزول قبل از پخت.

رزین پخت شده کاهش قابل ملاحظه‌ای داشته و ضعیف شده است که بیانگر انجام واکنش‌های پخت است. مقدار کاهش بیشتر در نمونه پخت گرمایی حاکی از ایجاد اتصالات عرضی بیشتر است. مقایسه طیف زیر قرمز نمونه رزین پخت شده با پاراتولوئن سولفونیک اسید و نمونه پخت گرمایی، بیانگر تشابه نسبی ساختار شیمیایی رزین پخت شده گرمایی و رزین پخت شده محیطی است.

### بررسی پایداری گرمایی

برای بررسی پایداری گرمایی رزین‌های فنولی پخت شده به دو روش محیطی و گرمایی، آزمون گرماوزن سنجی روی نمونه‌های پخت شده در سرعت گرمادهی  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  در این دو سامانه انجام شد که نتایج آن در شکل ۴ نشان داده شده است. این آزمون در محیط گاز خنثی نیتروژن انجام و در انتهای آزمون، گاز اکسیژن جایگزین آن شد که افت وزنی نهایی مشاهده شده ناشی از وجود اکسیژن است. با توجه به شکل ۴



شکل ۳ - طیف زیر قرمز رزین رزول پخت شده به دو روش مختلف: (الف) گرمایی و (ب) محیطی با پاراتولوئن سولفونیک اسید.

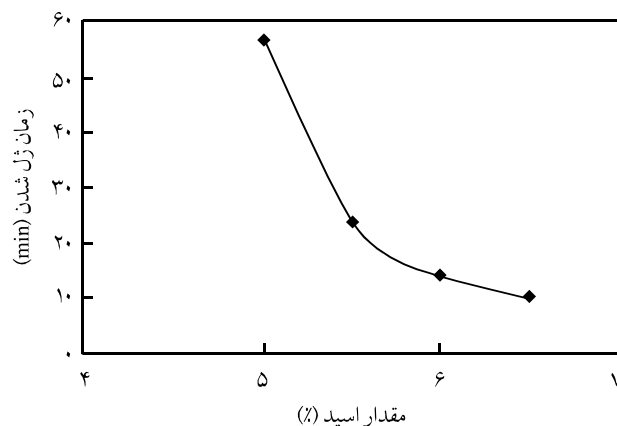
شدن به سرعت کاهش می‌یابد. سپس، با افزایش بیشتر درصد اسید، از سرعت کاهش آن کاسته می‌شود. هر چند افزایش مقدار اسید سبب کاهش زمان ژل شدن می‌شود. اما در مقادیر بیشتر، به علت گرمازا بودن واکنش‌های پخت، رزین ساختار اسفنجی به خود می‌گیرد. شکل ۱ نشان می‌دهد که برای داشتن زمان ژل شدن حدود ۲۰ تا ۳۰ min که زمانی کافی برای اعمال رزین در یک فرایند دستی است، مقدار ۵/۵ درصد وزنی اسید مقدار مطلوبی است.

### بررسی ساختار شیمیایی رزین فنولی پخت شده با پاراتولوئن

#### سولفونیک اسید

یکی از راه‌های مطالعه واکنش پخت و بررسی کمی و کیفی آن استفاده از طیف سنجی زیر قرمز است. هنگامی که رزین رزول در مجاورت اسید پخت شود، پیوندهای شیمیایی جدید و اتصالات عرضی تشکیل می‌شوند که انتظار می‌رود که در طیف زیر قرمز رزین‌های فنولی در فرایند پخت پیک‌های جذبی مربوط به این پیوندها مشاهده شوند. در رزین‌های فنولی، بارزترین پیک مربوط به پیوند  $\text{CH}$  حلقه بنزنی است که جذبی در محدوده  $770$  تا  $740\text{ cm}^{-1}$  می‌دهد [۱۱]. گروه عاملی مهم دیگر، گروه متیلول ( $\text{CH}_2\text{OH}$ ) است که در رزین رزول پیش از پخت وجود دارد و پس از پخت به پل متیلنی تبدیل می‌شود. این گروه در محدوده  $1010\text{ cm}^{-1}$  پیک جذبی دارد.

طیف زیر قرمز رزین قبل از پخت در شکل ۲ و رزین پخت شده به روش گرمایی و محیطی در شکل ۳ آورده شده است. برای انجام این آزمون، هر دو نمونه پس از پخت به حالت پودر درآمده و پس از تهیه قرص  $\text{KBr}$  طیف FTIR آنها برداشت شد. مقایسه شکل‌های ۲ و ۳ نشان می‌دهد که شدت پیک جذب مربوط به گروه متیلولی در هر دو



شکل ۱ - تغییرات زمان ژل شدن رزین در مقادیر مختلف پاراتولوئن سولفونیک اسید.

جدول ۱ - نتایج تجزیه عنصری رزین فنولی پخت شده به دو روش گرمایی و محیطی.

نوع پخت	کربن (% wt)	هیدروژن (% wt)	نیتروژن (% wt)	گوگرد (% wt)
گرمایی	۷۳/۳۶	۵/۴۳	۰/۰۶	---
محیطی	۷۴/۰۰	۵/۹۳	۰/۰۲	۰/۶۵

است. با بررسی نتایج مشاهده می شود که خواص خمشی، مقاومت به ضربه و سختی کامپوزیت های پخت محیطی کمتر از کامپوزیت های پخت گرمایی است.

برای درک بهتر خواص مکانیکی، نمونه ای از منحنی های تنش - کرنش آزمون خمشی در شکل ۵ آورده شده است، این شکل نیز نشان می دهد که خواص مکانیکی کامپوزیت پخت گرمایی به مراتب بیشتر از کامپوزیت پخت محیطی است.

این پدیده را می توان با عوامل زیر توجیه کرد:

۱- با توجه به این که یکی از روش های ارزیابی مقدار پخت، تعیین سختی کامپوزیت پخت شده است، می توان گفت که درصد پخت و چگالی اتصالات عرضی در کامپوزیت های پخت محیطی کمتر از کامپوزیت های پخت گرمایی است.

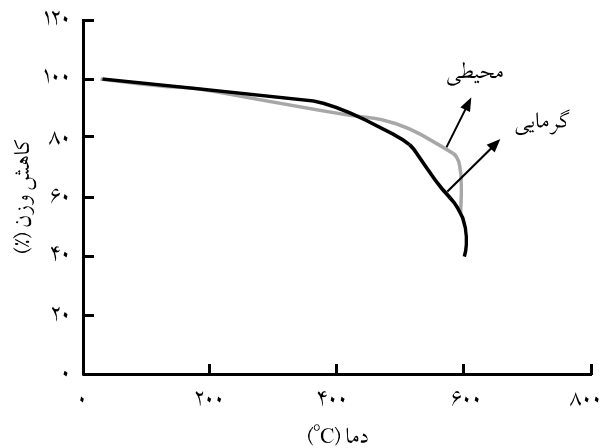
۲- از آن جا که دمای پخت کامپوزیت های محیطی تقریباً  $100^{\circ}\text{C}$  کمتر از دمای پخت کامپوزیت های گرمایی است، می توان گفت به علت پایین بودن دما، اتصالات عرضی کمتری در مقایسه با این کامپوزیت ها تشکیل شده است و با استفاده از اسید به عنوان تسریع کننده واکنش، اتصالات عرضی لازم ایجاد نمی شود.

#### بررسی اثر پخت بر خواص کامپوزیت های پخت شده به روش محیطی

برای درک بهتر وضعیت پخت رزین فنولی پخت شده محیطی با اسید رفتار آن به وسیله آزمون DSC در سرعت گرمادهی  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه این آزمون در شکل ۶ آورده شده است. همان

جدول ۲- نتایج آزمون های خواص مکانیکی کامپوزیت های پخت شده محیطی و گرمایی.

نوع پخت	مقاومت ضربه (J/m)	سختی بارکول	استحکام خمشی (MPa)	مدول خمشی (GPa)
گرمایی	$52.0 \pm 3.0$	$42 \pm 5$	$19.8 \pm 1.9$	$15.1 \pm 1.2$
محیطی	$24.0 \pm 3.0$	$32 \pm 5$	$7.3 \pm 0.5$	$7.5 \pm 1.2$



شکل ۴- گرمانگاشت TGA رزین فنولی پخت شده به دو روش گرمایی و محیطی در سرعت گرمادهی  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

می توان نتایج زیر را بیان کرد:

- دما در ۵٪ افت وزنی هر دو نمونه پخت گرمایی و محیطی  $210^{\circ}\text{C}$  است. این پدیده می تواند به دلیل خروج مواد فرار حبس شده در نمونه ها باشد.

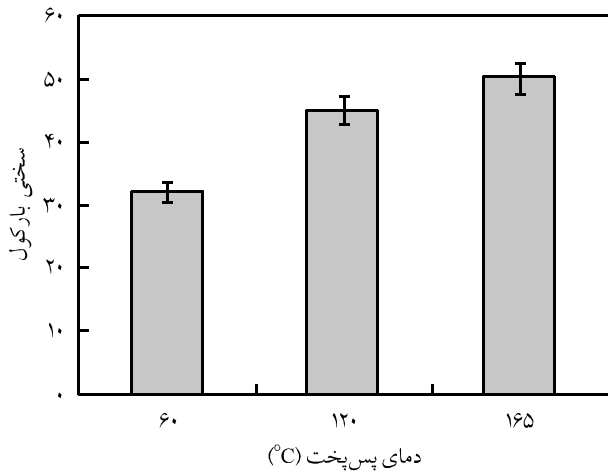
- ۱۵٪ افت وزنی هر دو نمونه پخت گرمایی و محیطی در دمای  $460^{\circ}\text{C}$  اتفاق می افتد.

- در دمای  $600^{\circ}\text{C}$  مقدار زغال به جا مانده از رزین پخت محیطی ۷۲٪ و رزین پخت گرمایی ۵۵٪ است، یعنی استفاده از اسید سبب شده است که زغال باقی مانده ۱۷ درصد وزنی بیشتر شود. با توجه به استفاده رزین های رزول در ساخت قطعات مقاوم به گرما یا قطعات فداشونده، استفاده از اسید به عنوان تسریع کننده پخت مزیتی اساسی به شمار می رود، زیرا امکان ساخت قطعات با پایداری گرمایی بیشتر را فراهم می کند.

برای آگاهی بهتر از نوع ترکیب یا خاکستر به جامانده حاصل از تخریب گرمایی، آزمون تجزیه عنصری روی رزین های پخت شده به روش های گرمایی و محیطی انجام شد که نتایج آن در جدول ۱ آورده شده است. این جدول نشان می دهد که تفاوت در مقدار خاکستر به جامانده در دمای  $600^{\circ}\text{C}$  ناشی از زغال (یا کربن) باقی مانده نیست و شناسایی علت این تفاوت نیاز به بررسی های بیشتری دارد.

#### بررسی خواص مکانیکی کامپوزیت ها

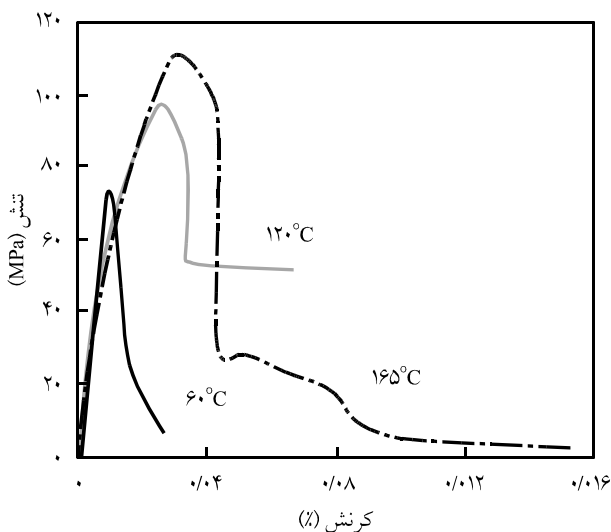
برای بررسی خواص مکانیکی کامپوزیت های پخت شده محیطی با پاراتولوئن سولفونیک اسید و همچنین پخت گرمایی تقویت شده با الیاف سیلیکا، آزمون های سختی سنجی، مقاومت ضربه ایزود و آزمون خمش سه نقطه ای انجام شد. نتایج به دست آمده در جدول ۲ آورده شده



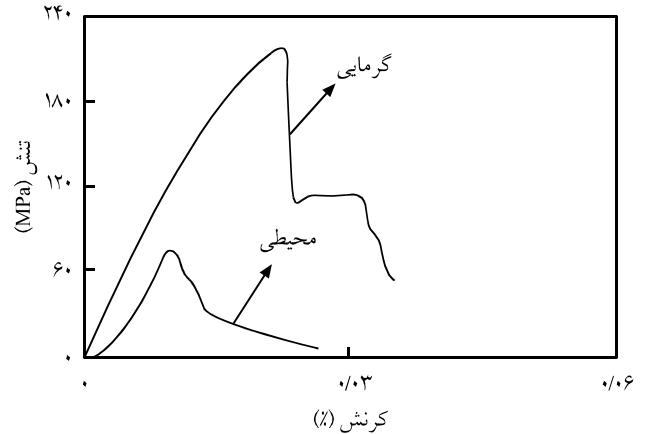
شکل ۷ - تغییرات سختی نمونه‌ها با دمای پس پخت.

شکل ۷ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که با افزایش دما سختی به مقدار قابل توجهی افزایش یافته است. این نتایج بیانگر آن است که چگالی اتصالات عرضی افزایش یافته است. جالب توجه این که در نهایت، سختی نمونه‌های پخت محیطی به سختی نمونه‌های پخت گرمایی رسیده است که این امر مؤید فرض پیشین درباره ناقص بودن پخت کامپوزیت‌های پخت شده با اسید در دمای محیط است.

مقاومت خمشی قطعه علاوه بر مقدار الیاف به چگالی پیوندهای عرضی (که خود وابسته به مقدار و نوع اسید مصرفی است) و همچنین دما بستگی دارد. مقدار پیوندهای عرضی وابسته به سینتیک واکنش تشکیل پیوندهای عرضی است که به طور مستقیم تحت تأثیر دمای



شکل ۸ - منحنی‌های تنش خمشی - کرنش کامپوزیت‌های پخت شده محیطی در دماهای مختلف پس پخت.



شکل ۵ - نمودار تنش - کرنش حاصل از آزمون خمش کامپوزیت الیاف سیلیکا پخت شده به دو روش گرمایی و محیطی.

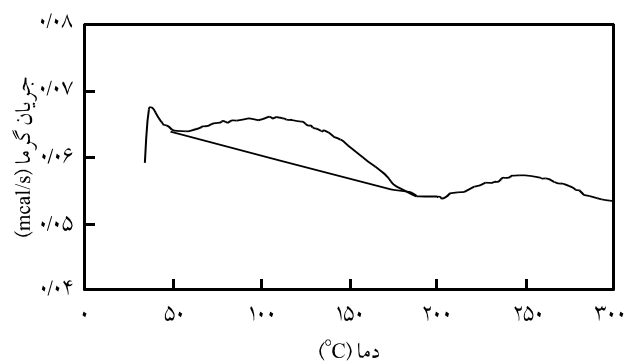
طور که ملاحظه می‌شود یک پیک گرمازا در محدوده دمایی ۷۰-۱۸۰°C وجود دارد که بیشینه آن در دمای ۱۳۰°C است. اگرچه پخت گرمایی رزین‌های فنولی (بدون وجود اسید) از دمای ۱۳۰°C شروع می‌شود [۱۰] و بیشینه آن معمولاً در دمای ۱۵۰°C است، اما شروع واکنش پخت رزین با اسید ۶۰°C و بیشینه آن ۲۰°C کاهش یافته است. وجود این پیک بیانگر پخت ناقص رزین در مجاورت اسید است و تأییدکننده نتایج بررسی طیف‌سنجی و خواص مکانیکی کامپوزیت‌های آن است. بنابراین، برای مطالعه اثر پس پخت، به منظور افزایش خواص مکانیکی و کامل کردن پخت، عملیات پس پخت در سه مرحله روی کامپوزیت‌های پخت شده با اسید در دمای محیط به شکل زیر انجام شد:

۱- پس پخت در دمای ۶۰°C به مدت ۳h

۲- پس پخت در دمای ۱۲۰°C به مدت ۲h

۳- پس پخت در دمای ۱۶۵°C به مدت ۲h

پس از اعمال این شرایط، سختی کامپوزیت‌ها بررسی شد که نتایج آن در



شکل ۶ - گرمانگاشت DSC رزین فنولی پخت شده با پاراتولون سولفونیک اسید با سرعت گرمادهی ۱۰°C/min.

- ساختار شیمیایی رزین های فنولی پخت شده به دو روش گرمایی و محیطی تقریباً یکسان است.
- خاکستر برجا مانده از رزین های پخت محیطی تقریباً ۱۷ درصد وزنی بیشتر از رزین های پخت شده به روش گرمایی است. با توجه به استفاده از رزین های رزول در ساخت قطعات مقاوم به گرما یا قطعات فداشونده، استفاده از اسید به عنوان شتاب دهنده یک مزیت به شمار می رود و امکان ساخت قطعات با پایداری گرمایی بیشتر را فراهم می سازد.
- خواص مکانیکی کامپوزیت های پخت شده گرمایی به مراتب بیشتر از خواص مکانیکی کامپوزیت های پخت شده محیطی است، اما به کمک عملیات پس پخت می توان به خواص مطلوب در کامپوزیت های پخت شده محیطی دست یافت.
- استحکام خمشی قطعات پس پخت شده در دمای  $165^{\circ}\text{C}$  بیشتر از استحکام خمشی نمونه های پس پخت شده در دمای  $120^{\circ}\text{C}$  است که به مراتب بیشتر از استحکام قطعات پس پخت شده در  $60^{\circ}\text{C}$  است. این موضوع نشان دهنده نزدیک شدن میزان پیوندها به مقدار بهینه آن است. همچنین، افزایش دمای پس پخت سبب افزایش مقدار خمش می شود.

قالب گیری و مقدار اسید قرار می گیرد. آزمون خمش روی قطعات پخت شده محیطی بعد از عملیات پس پخت انجام شد که یک نمونه از نتایج حاصل در شکل ۸ نشان داده شده است. همان طور که ملاحظه می شود، استحکام خمشی قطعات پس پخت شده در دمای  $165^{\circ}\text{C}$  بیشتر از استحکام خمشی نمونه های پس پخت شده در دمای  $120^{\circ}\text{C}$  است که خود به مراتب بیشتر از استحکام قطعات پس پخت شده در  $60^{\circ}\text{C}$  است. شکل ۸ بیانگر نزدیک شدن مقدار پیوندها به مقدار بهینه آن است. همچنین، افزایش دمای پس پخت سبب افزایش مقدار کرنش شده است. بنابراین، می توان به خواص مکانیکی مطلوب در کامپوزیت های پخت محیطی به کمک پس پخت دست یافت. لازم به ذکر است که عملیات پس پخت فقط در دما و بدون اعمال فشار انجام می شود.

## نتیجه گیری

با توجه به پژوهش انجام شده نتایج زیر را می توان به طور خلاصه بیان کرد:  
- رزین فنولی را می توان در دمای محیط به کمک اسید پخت کرد و با توجه به زمان ژل شدن مورد نیاز، می توان مقدار اسید لازم را انتخاب کرد.

## مراجع

1. Gardziella A., Pilato L.A., Knop A., *Phenolic Resins: Chemistry, Applications and Performance*, 2nd ed., Springer, Germany, 2000.
2. Jafari S.H., Fallahzadeh F. and Rona S.K., Effect of Post-curing on Frictional Behaviour of Non-woven Phenolic Composite in Automobile Clutch Facing, *Iran. Polym. J.*, **8**, 143-148, 1999.
3. Mohseni Lavi R., Kokabi M. and Beheshty M.H., Thermal Degradation Kinetics of Phenolic Resins Used in Ablative Heat Shield, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **15**, 245-250, 2002.
4. Wolfrum J. and Ehrenstein G.W., Interdependence between the Curing, Structure, and the Mechanical Properties of Phenolic Resins, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 3173-3185, 1999.
5. Tiedeman G.T. and Sanclemente M.R., The Chemistry of Fast Curing Phenolic Adhesives, *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 1813-1818, 1973.
6. Hong K.C., Ravasi M., Keil N., Vigeant B. and Ma Y., Effect of Organic Acids on the Mechanical Properties of Phenolic Resin Composites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 642-647, 2000.
7. Laza J.M., Vilas J.L., Rodriguez M., Garay M.T., Mijangos F. and Leon L.M., Analysis of the Crosslinking Process of a Phenolic Resin by Thermal Scanning Rheometry, *J. Appl. Polym. Sci.*, **83**, 57-65, 2002.
8. Li S. and Jarvela P., Application of a Model-free Isoconversional Method to the Cure of Phenolic Systems, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **39**, 1525-1528, 2001.
9. Sameshima K., Mori K. and Inoue T., Resol-type Phenol Resin Composition and Method for Curing the Same, *US Pat.*, 7,041,742, May 2006.
10. Beheshty M.H. and Doustkhah K., Studying Room Temperature Curing of Phenolic Resin and their Composites, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **20**, 331-336, 2007.
11. Carotenuto G.L. and Nicolais L., Kinetic Study of Phenolic Resin Cure by IR Spectroscopy, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 2703-2715, 1999.