

## Polymerization of Phenol Formaldehyde in Solvent-Saturated Vapor and Study on the Microstructure and Mechanical Properties of Novolac Aerogel Product

Iman Naseri, Ali Kazemi, Ahmad Reza Bahramian\*, and Mehdi Razzaghi Kashani

Department of Polymer Engineering, Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University,  
P.O. Box: 14115-114, Tehran, Iran.

Received 19 June 2013, accepted 28 August 2013

### ABSTRACT

Aerogels consist of low density open-cell foams with large void spaces of nanometer pore size and they are composed of sparsely semi-colloidal nanometer sized particles forming open porous structures. The high porosity and nanometer pores and particles of aerogels have interesting properties such as low thermal conductivity and low sound transmission. The main disadvantages of conventional method for preparation of aerogels are high cost of resorcinol, long preparation time and high cost of supercritical drying device. The previous research showed that sol-gel polymerization lower than temperature of normal boiling point of solvent, and a 50°C difference in temperature between the novolac resin synthesis and the temperature of curing novolac resin is the main reason for long sol-gel polymerization time. A low temperature polymerization is used for prevention of solvent evaporation and foam blowing process. The objectives of this research were to reduce time and cost in the production process of organic aerogels. To reduce the cost of raw materials, the reaction of a low cost commercial novolac resin and HMTA were used for preparation of the gel. To reduce gelation time, the polymerization was performed in an atmosphere of solvent saturated-vapor as a novel method to restrict sol-gel polymerization of curing novolac resin at appropriate temperature. The investigation showed that the polymerization carried out in solvent-saturated vapor did help to reduce polymerization time to 5 h from 5 days duration in conventional reactions without any visible shrinkage under ambient pressure and temperature. Furthermore, the compressive strength increased by one order of magnitude besides other achievements.

#### Keywords:

novolac resin,  
aerogel,  
saturated atmosphere,  
shrinkage,  
nanostructure

(\*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: [abahramian@modares.ac.ir](mailto:abahramian@modares.ac.ir)

# پلیمرشدن فنول فرمالدهید در محیط اشباع از بخار حلال و مطالعه ریزساختار و خواص مکانیکی ابروژل‌های نووالاک

ایمان ناصری، علی کاظمی، احمد رضا بهرامیان\*، مهدی رزاقی کاشانی

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی، گروه مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۱۱۴-۱۴۱۱۵

دریافت: ۹۲/۳/۲۹، پذیرش: ۹۲/۶/۶

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،  
سال بیست و ششم، شماره ۵،  
صفحه ۴۳۵-۴۲۷، ۱۳۹۲  
ISSN: 1016-3255  
Online ISSN: 2008-0883

## چکیده

قیمت زیاد مونومر رزورسینول، زمان طولانی فرایند و گران بودن روش خشک کردن با سیال ابربحرانی معایب روش مرسوم برای ساخت ابروژل‌های آلی است. مطالعات انجام شده نشان داد، محدود بودن دمای پلیمرشدن در روش سل - ژل به دماهای کمتر از دمای جوش استاندارد حلال و نیز اختلاف دمای حداقل  $50^{\circ}\text{C}$  بین دمای مناسب برای پخت رزین نووالاک و دمای پلیمرشدن قابل انجام در روش سل - ژل عامل اصلی طولانی بودن زمان فرایند است. علت اصلی استفاده از دمای کم برای فرایند پلیمرشدن، جلوگیری از جوشیدن حلال و پف کردن محلول است. هدف پژوهش پیش رو، ارائه راهکاری نوین برای کاهش قیمت و زمان در فرایند ساخت ابروژل‌های نووالاک است. واکنش اولیگومر نووالاک با هگزامین به عنوان ماده اولیه ارزان قیمت برای کاهش هزینه‌های مربوط به ماده اولیه، به کار گرفته شد. انجام پلیمرشدن در محیط اشباع از بخار حلال برای کاهش زمان فرایند به عنوان روشی نوین برای غلبه بر محدودیت دمای پلیمرشدن در روش سل - ژل و امکان پذیری آن در محدوده دمایی مناسب برای پخت رزین نووالاک پیشنهاد شد. نتایج حاصل نشان می‌دهد، با انجام پلیمرشدن در محیط اشباع از بخار حلال در مقایسه با روش مرسوم، زمان لازم برای ساخت ژل از ۵ روز به ۵ h کاهش می‌یابد و هیچ نوع جمع شدگی نیز در مرحله خشک کردن ژل در شرایط محیط مشاهده نمی‌شود. افزون بر این، افزایش قابل توجه استحکام فشاری ابروژل‌ها در اثر امکان‌پذیری انجام پلیمرشدن در دماهای زیاد نیز از دیگر دستاوردهای مهم این پژوهش است.

## واژه‌های کلیدی

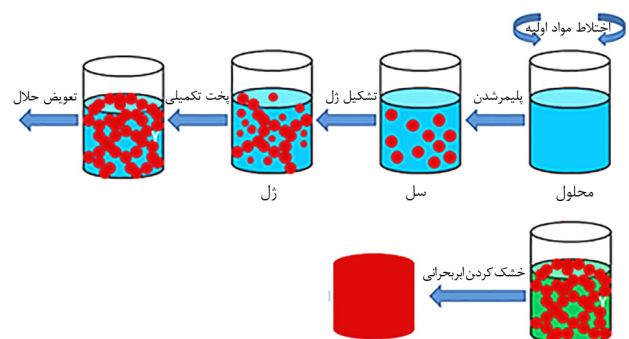
رزین نووالاک،  
ابروژل،  
محیط اشباع،  
جمع شدگی،  
نانوساختار

## مقدمه

ایروژل‌ها نوع ویژه‌ای از اسفنج‌های سلول باز با چگالی کم، تخلخل پیوسته، مساحت سطح زیاد، اندازه حفره‌های نانومتری و فاز زمینه متشکل از ذرات به هم پیوسته با ابعادی در مقیاس نانومترند [۴-۱]. تخلخل زیاد و ریزساختار متشکل از ذرات و حفره‌ها در مقیاس نانومتر منشأ خواص منحصر به فرد این مواد از قبیل رسانایی گرمایی بسیار کم، سرعت انتشار صوت کم، شفافیت نوری و مساحت سطح زیاد است [۶، ۵، ۳].

به‌طور کلی، ایروژل‌ها به دو گروه آلی و معدنی دسته‌بندی می‌شوند. ایروژل‌های آلی در مقایسه با ایروژل‌های معدنی خواص مکانیکی و حفاظت گرمایی بهتری دارند، به همین دلیل در سال‌های اخیر توجه بسیار زیادی را به خود جلب کرده‌اند. ایروژل‌های آلی در عین حال که خود به عنوان ماده ابرعایق شناخته می‌شوند، به عنوان پیش‌ماده برای ساخت ایروژل‌های کربنی نیز استفاده می‌شوند [۴].

Pekala برای اولین بار در سال ۱۹۸۹ ایروژل‌های آلی را تهیه کرد. روش مرسوم ساخت ایروژل‌های آلی، پلیمرشدن سل - ژل مونومرهای زوروسینول و فرمالدهید در محیط آبی است. واکنش با استفاده از کاتالیزور بازی در دمایی کمتر از دمای جوش استاندارد حلال برای تشکیل ژل و خارج کردن آب داخل حفره‌های ژل با استفاده از روش خشک کردن با کربن دی‌اکسید ابربحرانی انجام می‌شود. از آنجا که حلال مصرفی برای ساخت ژل (آب) با کربن دی‌اکسید مایع ناسازگار است، ناگزیر ابتدا باید آب درون حفره‌های ژل با سیال سازگار با کربن دی‌اکسید از قبیل استون جایگزین شود. سپس در مرحله بعد، حلال واسطه با کربن دی‌اکسید تعویض شود. افزون بر این، معمولاً پیش از مرحله تعویض حلال ژل تشکیل شده برای چند روز با تری‌فلوئورواستیک اسید شست‌وشو داده می‌شود تا با افزایش چگالی اتصالات عرضی مقاومت ژل در برابر نیروهای وارد شده در مراحل تعویض حلال و خروج آن افزایش یابد. در طرح ۱



طرح ۱- مراحل فرایند مرسوم برای ساخت ایروژل‌های آلی [۷].

مراحل مختلف فرایند مرسوم برای ساخت ایروژل‌های آلی نشان داده شده است [۷].

هزینه زیاد مواد اولیه، نیاز به تجهیزات گران‌قیمت و زمان طولانی فرایند معایب روش مرسوم برای ساخت ایروژل‌های آلی هستند [۸، ۹]. زوروسینول مونومر نسبتاً گران‌قیمتی است که استفاده از آن به مقدار قابل ملاحظه‌ای قیمت تمام شده محصول نهایی را افزایش می‌دهد. بنابراین، در سال‌های اخیر مطالعات بسیار زیادی برای یافتن مواد اولیه جایگزین ارزان‌قیمت انجام شده است و موادی نظیر ملامین - فرمالدهید [۱۰]، فنول - فورفورال [۱۱]، کرزول - فرمالدهید [۱۲] و پلی‌وینیل کلرید [۱۳] پیشنهاد شده‌اند. خشک کردن با سیال ابربحرانی روشی خطرناک، زمان‌بر و گران‌قیمت است که پتانسیل کمی برای اجرا در مقیاس صنعتی دارد. به همین دلیل در سال‌های اخیر روش‌های ارزان‌قیمت‌تری از قبیل روش خشک کردن انجمادی و محیطی توسعه یافته‌اند. در این میان، روش خشک کردن محیطی به دلیل نیاز نداشتن به تجهیزات ویژه و سریع بودن، توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۷]. با وجود این، جمع‌شدگی زیاد ژل در اثر وجود فصل مشترک مایع - بخار در مرحله خروج حلال و وارد شدن نیروی موینگی زیاد بر دیواره حفره‌های ژل منجر به تضعیف شدید خواص مختلف ایروژل‌ها می‌شود. اثر روش خشک کردن بر ریزساختار و خواص محصول به حدی زیاد است که محصولات به دست آمده از روش‌های خشک کردن انجمادی و محیطی دارای نام ویژه کرایوژل و زروژل هستند [۱]. راهکارهای مختلفی نیز برای کاهش زمان فرایند مبتنی بر حذف یا کاهش زمان مراحل گوناگون فرایند ساخت ایروژل‌ها ارائه شده‌اند که از مهم‌ترین آنها می‌توان به استفاده از کاتالیزور اسیدی در کاهش زمان لازم برای تشکیل ژل [۱۴]، روش خشک کردن با استون یا الکل ابربحرانی برای حذف مرحله تعویض حلال [۱۵] و استفاده از زایلن به عنوان حلالی با دمای جوش زیاد برای امکان‌پذیری انجام پلیمرشدن سل - ژل در دماهای زیاد [۹] اشاره کرد.

مطالعات انجام‌شده نشان داد، محدود بودن دمای پلیمرشدن در روش سل - ژل به دماهای کمتر از دمای جوش استاندارد حلال و اختلاف دمای حداقل  $50^{\circ}\text{C}$  بین دمای مناسب برای پخت رزین‌های فنولی و حداکثر دمای قابل حصول برای انجام پلیمرشدن در روش سل - ژل، عامل اصلی طولانی بودن زمان لازم برای ساخت ژل است. Lorjaj در سال ۲۰۰۹، با هدف غلبه بر محدودیت دمای پلیمرشدن در روش سل - ژل و امکان‌پذیری پلیمرشدن در محدوده دمایی مناسب برای پخت رزین فنولی از زایلن به عنوان حلالی با دمای جوش زیاد برای انجام پلیمرشدن و تهیه ژل از رزین بنزوکسازین استفاده کرد [۹]. نتایج نشان داد، با این راه حل زمان لازم برای

در مرحله خشک کردن ژل و خروج حلال بسیار حائز اهمیت است. اگر از روش خشک کردن با کربن دی اکسید ابربحرانی برای خشک کردن ژل استفاده شود، بر خلاف آب، امتزاج پذیری الکل ها با کربن دی اکسید مایع امکان جایگزینی مستقیم حلال و حذف مرحله تعویض را با حلال واسطه فراهم می کند.

اگر از روش خشک کردن محیطی برای خروج حلال استفاده شود، کشش سطحی کمتر الکل ها در مقایسه با آب منجر به کاهش نیروی موینگی وارد شده بر دیواره حفره های ژل و جمع شدگی آنها می شود. در این پژوهش برای غلبه بر محدودیت دمای پلیمرشدن در روش سل - ژل و امکان انجام پلیمرشدن در محدوده دمایی مناسب برای پخت رزین نووالاک و مستقل از دمای جوش حلال، انجام پلیمرشدن در محیط اشباع از بخار حلال به عنوان روشی نو برای ساخت ژل پیشنهاد شد. در واقع، بر خلاف روش مرسوم که ساخت ژل در قالب هایی کاملاً بسته و پلیمرشدن در دماهای کمتر از دمای جوش استاندارد حلال انجام می شود، در روش ابداعی حاضر پلیمرشدن سل - ژل در قالب باز و درون اتوکلاو در محیط اشباع از بخار حلال انجام می شود. اشباع شدن محیط از بخار حلال و انجام پلیمرشدن در این شرایط با دو سازوکار بر خواص محصول اثر می گذارد:

- فشار بخار اشباع وارد شده بر محلول منجر به صعود دمای جوش محلول و مانع از جوشیدن آن و تشکیل حباب می شود.

- فشار بخار اشباع حلال مانند پرس مکانیکی عمل می کند و مانع از پف کردن رزین نووالاک در اثر ماهیت تراکمی واکنش پلیمرشدن آن و آزاد شدن محصولات جانبی می شود.

در شکل ۱ ساختار محصول به دست آمده از پلیمرشدن در محیط اشباع از بخار حلال و انجام پلیمرشدن در محیط هوا نشان داده شده است.



(ب)

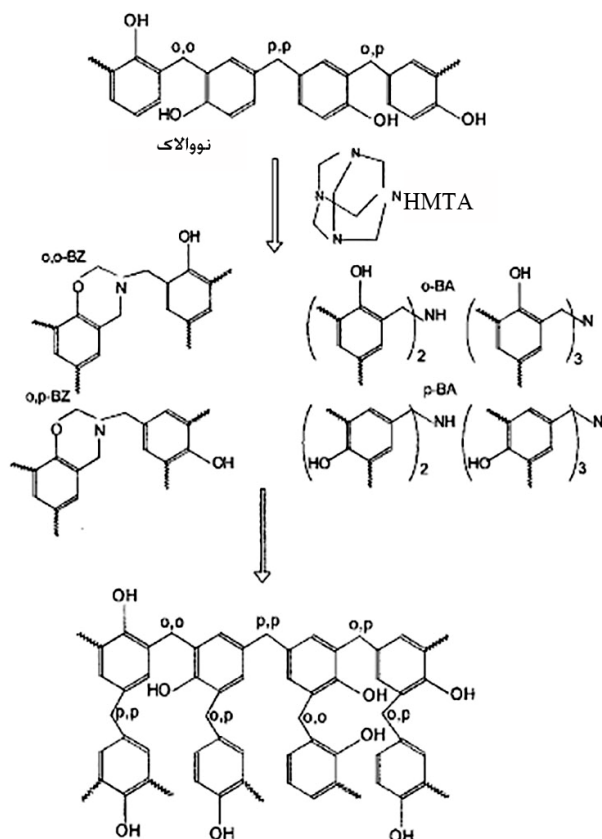
(الف)

شکل ۱- اثر محیط پلیمرشدن بر ساختار محصول محیط اشباع از: (الف) بخار حلال و (ب) محیط هوا.

ساخت ژل به مقدار قابل توجهی کاهش یافت و هیچ نوع جمع شدگی در مرحله خشک کردن ژل با استفاده از روش خشک کردن محیطی نیز مشاهده نشد. این موضوع مؤید اثر بسیار مهم دمای پلیمرشدن بر افزایش چگالی اتصالات عرضی ژل و مقاومت آن در برابر نیروی موینگی است. راهکار ارائه شده توسط Lorjaj با وجود داشتن مزایای منحصر به فرد دارای معایبی نیز هست که از جمله آن می توان به سمی و سرطان زابودن حلال زایلن و محدود بودن این روش به رزین بنزوکسازین اشاره کرد.

هدف پژوهش پیش رو، ارائه راهکاری برای کاهش قیمت و زمان در فرایند ساخت ایروژل ها و زروژل های آلی است. برای کاهش قیمت ماده اولیه و به عنوان جایگزین مونومر گران قیمت رزورسینول استفاده از واکنش رزین نووالاک با هگزامین در این پژوهش پیشنهاد شد. در طرح ۲ این واکنش نشان داده شده است. از جمله دلایل و مزایای استفاده از واکنش رزین نووالاک با هگزامین برای ساخت ژل می توان به قیمت بسیار ارزان و انحلال پذیری مواد اولیه در الکل ها اشاره کرد.

انحلال پذیری رزین نووالاک و هگزامین در الکل ها امکان انجام پلیمرشدن سل - ژل را در محیط الکلی فراهم می کند که این موضوع



طرح ۲- واکنش رزین نووالاک با هگزامین برای ساخت ژل.

## تجربی

## مواد

در این پژوهش، از رزین نووالاک با نام تجاری IP502 ساخت شرکت رزیتان و ۲-پروپانول ساخت شرکت دکتر مجلی به عنوان حلال برای تهیه محلول رزین نووالاک استفاده شد. رزین نووالاک مصرفی حاوی حدود ۹٪ وزنی هگزامتیلن تترامین به عنوان عامل پخت بود.

## دستگاه‌ها

برای تعیین دمای مناسب برای پخت رزین نووالاک از آزمون DSC با استفاده از دستگاه DSC 200 F3 ساخت شرکت NETZSCH آلمان استفاده شد. این آزمون بر اساس استاندارد ASTM E 1269-05 با سرعت گرمادهی  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  در محدوده دمایی  $25^{\circ}\text{C}$  تا  $300^{\circ}\text{C}$  در محیط نیتروژن انجام شد.

از دستگاه FE-SEM مدل S-4160 ساخت شرکت Hitachi ژاپن برای بررسی ریزساختار ایروژل‌های تهیه شده استفاده شد. برای تهیه تصاویری با کیفیت مناسب ابتدا لایه‌نشانی طلا روی نمونه‌ها انجام شد. آزمون استحکام فشاری نمونه‌های تهیه شده با استفاده از دستگاه کشش ساخت شرکت GOTECH تایوان انجام شد. در این آزمون نمونه‌هایی دیسکی شکل با قطر ۳۵ mm و ارتفاع ۱۷ mm تهیه شده و آزمون با سرعت ۱ mm/min انجام شد.

چگالی نمونه‌ها بر اساس استاندارد ASTM D 2395 اندازه‌گیری شد. ساخت نمونه‌های ایروژل نیز درون اتوکلاوی با قطر کاری ۱۰۰ mm، ارتفاع ۱۵۰ mm و فشار طراحی ۱۵۰ bar ساخته شده در دانشگاه تربیت مدرس انجام شد.

## روش‌ها

## روش‌های تهیه ایروژل

پلیمرشدن در محیط اشباع از بخار حلال: ابتدا محلول‌هایی از رزین نووالاک با مقادیر ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰، ۳۵ و ۴۰٪ وزنی از رزین نووالاک (با احتساب عامل پخت) در حلال ۲-پروپانول با استفاده از همزن مکانیکی تهیه شدند. محلول‌های تهیه شده درون قالب ریخته شده و درون اتوکلاوی که حاوی حدود ۵۰ g حلال ۲-پروپانول بود، قرار داده شدند. برای محاسبه مقدار حلال مورد نیاز از معادله حالت Peng-Robinson استفاده شد.

برای حصول اطمینان از وجود حلال کافی برای اشباع شدن محیط اتوکلاو از بخار حلال و برقراری تعادل بین فازهای مایع و بخار، حلال در اتوکلاو به مقدار ۲۰ درصد بیشتر از مقدار به‌دست آمده از

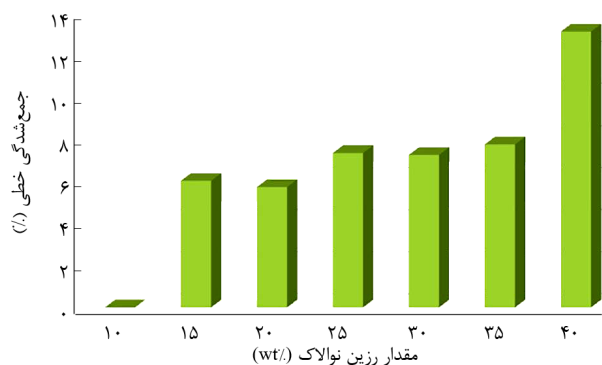
معادله حالت استفاده شد. در واقع، قالب در حمامی از حلال درون اتوکلاو قرار داده شد. پس از بستن و درزبندی اتوکلاو، دمای آن تا  $140^{\circ}\text{C}$  افزایش یافت و برای مدت زمان ۵ h در این دما نگه داشته شد. در این شرایط به دلیل تبخیر حلال خالص کف اتوکلاو، فشار اتوکلاو تا ۲۸ bar افزایش یافت. پس از این مدت دمای اتوکلاو تا رسیدن به دمای محیط با قراردادن در محیط کاهش یافت.

برای خارج کردن حلال درون حفره‌های ژل و تکمیل واکنش‌های پخت، نمونه‌های تهیه شده ابتدا به مدت ۲۴ h در دمای محیط و سپس به مدت ۲۴ h نیز درون گرم‌خانه با دماهای ۹۰ و  $120^{\circ}\text{C}$  قرار داده شدند. برای حصول اطمینان از خارج شدن کامل حلال از درون حفره‌های ژل، وزن نمونه‌ها در فواصل زمانی ۶۰ min اندازه‌گیری شد و کاهش نیافتن وزن در ۵ اندازه‌گیری متوالی به عنوان معیاری برای خشک شدن کامل ژل انتخاب شد. در شکل ۲ اتوکلاو و قالب‌های استفاده شده نشان داده شده است.

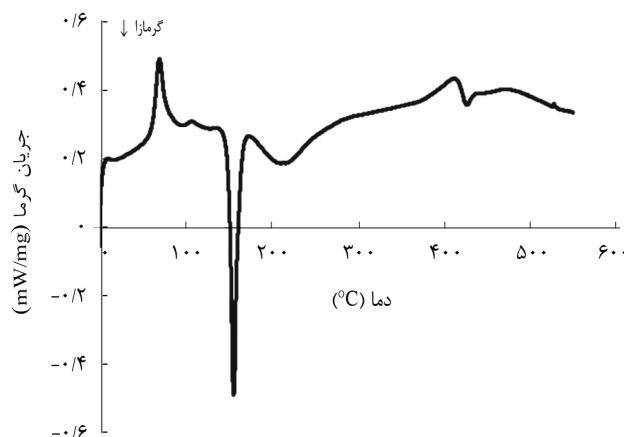
پلیمرشدن سل - ژل مرسوم: برای ساخت ژل‌های نووالاک به روش پلیمرشدن سل - ژل مرسوم، ابتدا محلول‌هایی با مقادیر ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰، ۳۵ و ۴۰٪ وزنی از رزین نووالاک در حلال ۲-پروپانول تهیه شدند. برای ساخت محلول، ابتدا رزین و حلال بر حسب مقادیر مدنظر به مقدار مناسب وزن شدند. سپس، برای زمان‌های ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ min به ترتیب در سرعت‌های ۶۰۰، ۹۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۲۰۰ rpm با استفاده از همزن مکانیکی همزده شدند. محلول‌های ساخته شده درون قالب‌های پلاستیکی از جنس پلی‌پروپیلن با قطر داخلی ۱۴ mm ریخته شدند. پس از آن، درب قالب‌ها بسته شده و با استفاده از نوار تفلون و چسب سیلیکون کاملاً درزبندی شدند. نمونه‌های تهیه شده درون گرم‌خانه با دمای  $70^{\circ}\text{C}$  به مدت ۵ روز قرار داده شدند.



شکل ۲- (الف) قالب پلی‌پروپیلنی، (ب) اتوکلاو و (ج) قالب تفلونی.



شکل ۴- اثر مقدار رزین بر درصد جمع‌شدگی خطی ژل نوالاک تهیه شده به روش سل-ژل مرسوم.



شکل ۳- گرمانگاشت DCS رزین نوالاک IP 502.

نوالاک، نمونه‌هایی با مقادیر ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰٪ وزنی از رزین با استفاده از روش ابداعی (۱۴۰°C) و روش مرسوم (۷۰°C) تهیه شدند. در حالی که هیچ نوع جمع‌شدگی در ایزوژل‌های تهیه‌شده در محیط اشباع از بخار حلال مشاهده نشد. همان‌طور که در شکل ۴ نشان داده شده است، بر حسب مقادیر رزین حدود ۵-۱۸٪ جمع‌شدگی خطی در ژل‌های تهیه‌شده با استفاده از روش مرسوم مشاهده می‌شود.

تنش سطحی حلال، چگالی اتصالات عرضی و استحکام دیواره تشکیل‌دهنده حفره‌های ژل و اندازه حفره‌های ژل پارامترهای مهمی هستند که مقدار جمع‌شدگی ژل حین خروج حلال را تحت تأثیر قرار می‌دهند. انحلال‌پذیری رزین نوالاک در حلال ۲-پروپانول و تنش سطحی نسبتاً کم ۲-پروپانول عواملی هستند که نقش مهمی را در مقدار جمع‌شدگی ژل در اثر خشک‌شدن در شرایط دما و فشار محیط ایفا می‌کنند.

افزون بر تنش سطحی نسبتاً کم ۲-پروپانول، چگالی اتصالات عرضی و استحکام زیاد دیواره حفره‌های ژل تشکیل شده که از امکان‌پذیری انجام پلیمرشدن در دمای زیاد ناشی می‌شود، پارامترهای بسیار مهمی هستند که در ممانعت از جمع‌شدگی ژل نقش ایفا می‌کنند. در واقع، بیشتر بودن چگالی اتصالات عرضی ژل تهیه شده به روش پلیمرشدن دما زیاد منجر به مقاومت بیشتر ژل در برابر فشار مویینگی و در نتیجه جمع‌شدگی کمتر می‌شود.

## نتایج و بحث

تعیین دمای مناسب برای پخت رزین نوالاک با استفاده از آزمون DSC ناهم‌دما با سرعت گرمادهی ۵°C/min انجام شد. در شکل ۳ منحنی DSC مربوط به پخت این رزین نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل نیز مشخص است، منحنی DCS رزین نوالاک دارای یک پیک گرماگیر و دو پیک گرمای متوالی است که پیک گرماگیر به فرایند ذوب رزین و پیک‌های گرمای دوم و سوم نیز به واکنش‌های پخت نسبت داده می‌شوند. در واقع، پخت رزین نوالاک مصرفی دو مرحله‌ای بوده و پخت کامل آن منوط به انجام عملیات پس‌پخت است. در جدول ۱ مشخصات هر یک از سه پیک اشاره شده آمده است. بر اساس اعداد ارائه شده در این جدول می‌توان دریافت، حدود ۹۰٪ واکنش‌های پخت رزین در محدوده پیک گرمای اول اتفاق می‌افتند. بنابراین، برای ساده‌تر شدن فرایند ساخت از عملیات پخت تکمیلی صرف‌نظر شد و بر مبنای پیک گرمای اول، دمای ۱۴۰°C برای پخت رزین انتخاب شد.

### اثر روش پلیمرشدن

برای بررسی اثر روش پلیمرشدن بر ریزساختار و خواص ایزوژل‌های

جدول ۱- مشخصات پیک‌های رزین نوالاک IP 5025.

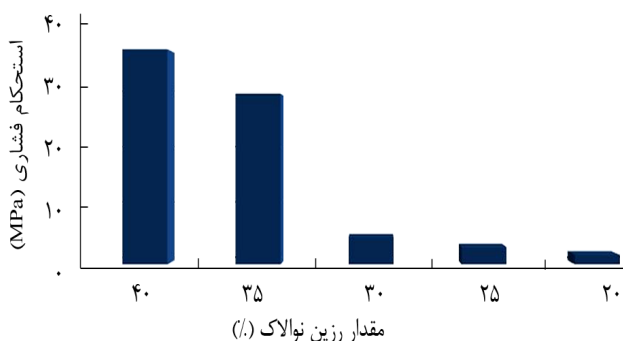
نوع پیک	دمای شروع (°C)	دمای اختتام (°C)	دمای بیشینه (°C)	گرمای پیک (kJ/mol)
گرماگیر	۴۹	۷۶	۶۴/۳	۱۸/۸۵
گرمای اول	۱۳۹	۱۵۷	۱۴۹/۳	۴۹/۵۸
گرمای دوم	۱۷۱	۲۳۴	۱۹۴/۳	۶/۹۵

در این شکل اثر روش و دمای پخت روی چگالی ایروژل مشهود است. جمع‌شدگی زیاد ژل تشکیل شده در دمای  $70^{\circ}\text{C}$  عاملی است که باعث افزایش چگالی نهایی ایروژل شده است. با افزایش مقدار رزین در محلول تراکم ذرات واکنش دهنده در حجم معینی از محلول افزایش می‌یابد که در نتیجه آن چگالی افزایش می‌یابد.

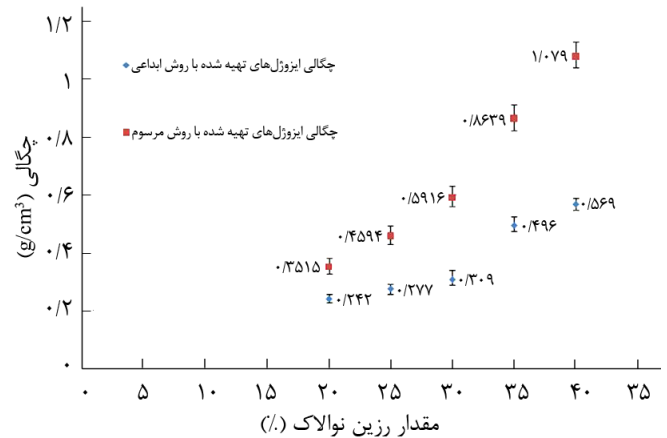
#### اثر مقدار رزین

برای بررسی اثر مقدار رزین بر ریزساختار و اندازه حفره‌های ژل از تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی استفاده شد. در شکل ۶ ریزساختار ایروژل‌های به دست آمده نشان داده شده است. ریزساختار ایروژل حاصل متشکل از ذرات شبه‌کلوئیدی با ابعادی در مقیاس نانومتر است. در واقع، با شروع واکنش پخت و افزایش وزن مولکولی، آنتروپی محلول کاهش می‌یابد. در نهایت، با افزایش انرژی آزاد گیبس سامانه و مثبت شدن آن جدایی فاز با سازوکار هسته‌گذاری و رشد ذرات پلیمری روی می‌دهد. با پیشرفت واکنش پخت، ذرات تشکیل شده به هم می‌پیوندند و در نقطه ژل شبکه‌ای سه‌بعدی و پیوسته تشکیل می‌شود. همان‌طور که در شکل نیز مشخص است، با افزایش مقدار رزین در محلول تراکم ذرات واکنش دهنده در حجم معینی از محلول افزایش می‌یابد که نتیجه آن کاهش فواصل بین ذرات تشکیل دهنده ساختار ژل و کاهش اندازه حفره‌های ژل است. در شکل این پدیده نشان داده شده است. در خاتمه به عنوان جمع‌بندی می‌توان بیان کرد که چگالی اتصالات عرضی زیاد و اندازه حفره‌های نسبتاً بزرگ ژل تشکیل شده عوامل اصلی هستند که امکان خشک‌کردن ژل را در شرایط دما و فشار محیط بدون جمع‌شدگی ژل فراهم می‌کنند.

در شکل ۷ اثر مقدار رزین بر خواص مکانیکی ایروژل‌های نووالاک نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل مشهود است، مقدار رزین پارامتر بسیار مهمی است که می‌تواند روی استحکام فشاری ایروژل‌های نووالاک اثر بگذارد. نکته جالب توجه و بحث‌برانگیز،

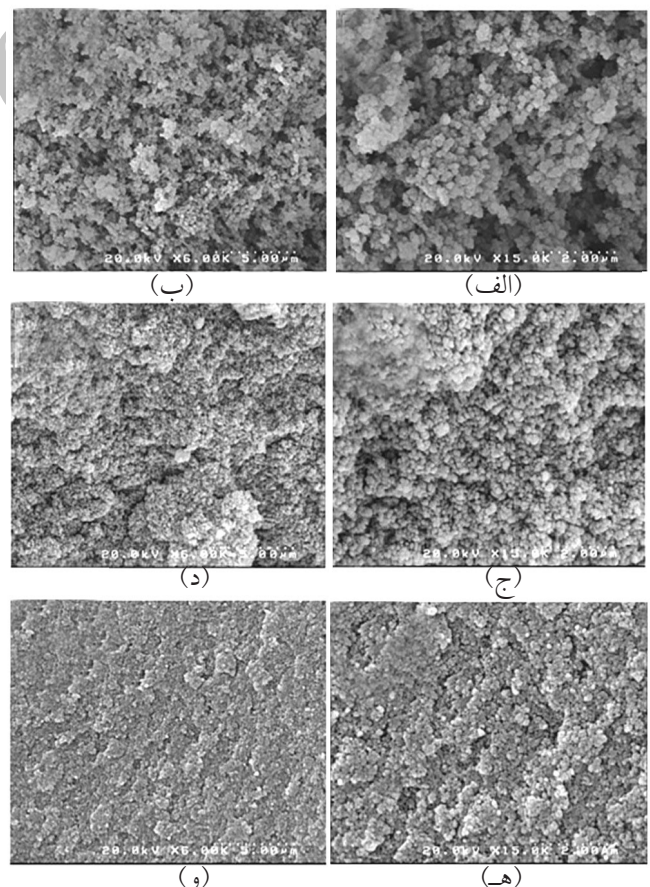


شکل ۷- اثر مقدار رزین بر استحکام فشاری ایروژل‌های نووالاک.



شکل ۵- اثر روش پلیمر شدن بر چگالی ایروژل نووالاک.

در شکل ۵ چگالی ایروژل‌های ساخته شده در دمای  $70^{\circ}\text{C}$  و کمتر از دمای جوش حلال با استفاده از روش مرسوم با چگالی ایروژل تهیه شده در دمای  $140^{\circ}\text{C}$  به روش ابداعی مقایسه شده است.



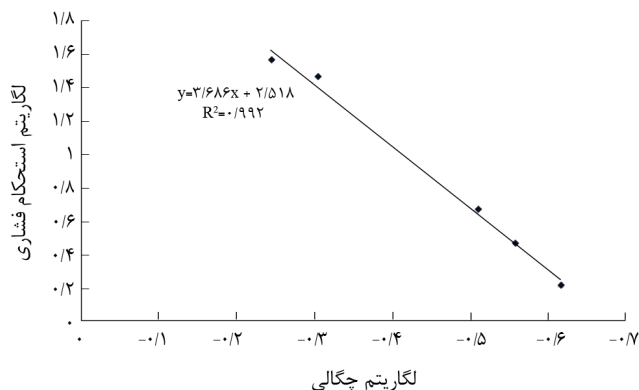
شکل ۶- تصاویر FE-SEM ریزساختار ایروژل‌های تهیه شده از محلول: (الف) و (ب) ۲۰٪، (ج) و (د) ۳۰٪ و (ه) و (و) ۴۰٪ در مقیاس‌های ۲  $\mu\text{m}$  (چپ) و ۵  $\mu\text{m}$  (راست).

با رسم معادله (۱) در مقیاس لگاریتمی و برازش داده‌ها با خطی راست (شکل ۸)، مقادیر  $c$  و  $n$  به ترتیب  $۲/۵۱۸$  و  $۳/۶۸۶$  به دست آمد. نتایج به دست آمده در شکل ۸ نشان می‌دهد، اول اینکه حفره‌های ایروژل از نوع مواد نامنظم و دارای شکل‌شناسی فراکتال هستند، دوم اینکه مقدار زیاد پارامتر  $n$  نیز نشان‌دهنده وابستگی بسیار زیاد استحکام ایروژل به چگالی است. در واقع، افزایش چگالی ایروژل با ازدیاد مقدار رزین یکی از دلایل اصلی افزایش استحکام فشاری ایروژل است.

با مشخص شدن اثر چگالی، نوبت به بررسی اثر دو عامل دیگر بر استحکام فشاری ایروژل می‌رسد. همان‌طور که در تصاویر FE-SEM نشان داده شده است، از یک سو با افزایش مقدار رزین اندازه حفره‌های ایروژل کاهش می‌یابد که این موضوع منجر به کاهش تمرکز تنش و افزایش استحکام ژل می‌شود. از سوی دیگر بر اساس این تصاویر به نظر می‌رسد، با افزایش مقدار رزین اندازه ذرات تشکیل‌دهنده ساختار اسکلت اصلی ژل کوچک‌تر شده و از حالت صفحه‌ای به سمت کروی شدن تغییر یافته است. این مسئله منجر به کاهش درهم فرورفتگی و کاهش استحکام شبکه ژل می‌شود. به عنوان جمع‌بندی مطالب بیان شده می‌توان نتیجه گرفت که افزایش مقدار رزین در محلول اولیه به‌طور عمده با سازوکار افزایش چگالی ایروژل و تا حدی نیز به دلیل کاهش تمرکز تنش در اثر کاهش اندازه حفره‌ها منجر به افزایش استحکام فشاری ایروژل نوالاک می‌شود.

### نتیجه‌گیری

نتایج این پژوهش نشان داد، انجام پلیمرشدن در محیط اشباع از بخار حلال راهکاری مفید برای غلبه بر محدودیت دمای پلیمرشدن در روش مرسوم و امکان‌پذیر شدن انجام پلیمرشدن در محدوده دمایی مناسب برای پلیمری رزین نوالاک است. نتیجه این موضوع کاهش زمان لازم برای تشکیل ژل از ۵ روز به ۵ h و عدم مشاهده جمع‌شدگی در ژل در مرحله خشک‌کردن در شرایط محیط است. بررسی خواص مکانیکی ایروژل‌های تهیه‌شده به روش ابداعی و مقایسه مقادیر استحکام فشاری آنها با مقادیر استحکام ایروژل‌ها و زروژل‌های گزارش شده در مقاله‌ها نیز دلالت بر افزایش زیاد استحکام فشاری از راه انجام پلیمرشدن در محیط اشباع از بخار حلال داشت. علت این موضوع را می‌توان افزایش چگالی اتصالات عرضی ژل در اثر افزایش دمای پلیمرشدن دانست.



شکل ۸- منحنی لگاریتمی تغییرات چگالی بر حسب استحکام فشاری.

افزایش قابل ملاحظه استحکام فشاری در مقدار بیش از ۳۰٪ است. در واقع، روند افزایش استحکام فشاری ایروژل با افزایش مقدار رزین تا غلظت ۳۰٪ نسبتاً ملایم بوده و این روند از مقدار ۳۰٪ افزایش چشمگیری یافته است. برای تحلیل رفتار مشاهده شده در شکل ۷ و توجیه آن باید در نظر داشت، مقدار رزین در محلول اولیه می‌تواند با سه سازوکار بر استحکام فشاری ایروژل نوالاک اثر بگذارد که این سازوکارها عبارت از اثرگذاری بر چگالی ایروژل، تغییر اندازه حفره‌ها، تغییر شکل‌شناسی و اندازه و مقدار درهم فرورفتگی ذرات تشکیل‌دهنده اسکلت اصلی ژل است.

همان‌طور که در شکل ۵ نشان داده شده است، با افزایش مقدار رزین در محلول اولیه چگالی ایروژل نیز افزایش می‌یابد که این موضوع به معنای کاهش تخلخل ژل و افزایش سهم فاز زمینه در ساختار ژل است. از آنجا که تحمل بار به وسیله فاز زمینه انجام می‌شود، افزایش مقدار آن در ایروژل به معنای قابلیت بیشتر ایروژل برای بارپذیری و در نتیجه افزایش استحکام آن است. برای نشان دادن اثر چگالی بر استحکام فشاری ایروژل و درک بهتر اهمیت این پارامتر، از معادله (۱) استفاده شد که برای ارتباط دادن چگالی با استحکام در مواد متخلخل به‌کار می‌رود [۴]:

$$\sigma = c\rho^n \quad (1)$$

در این معادله،  $\rho$  چگالی،  $c$  ضریب ثابت و  $n$  توانی غیرصحیح است که معمولاً بین ۲-۴ تغییر می‌کند. توان  $n$  به نوعی مبین ریزساختار ماده متخلخل نیز است. در حالی که مقدار این پارامتر برای اسفنج‌های سلول‌باز بسیار منظم حدود ۲ و برای اسفنج‌های سلول بسته نزدیک به ۳ است. مقدار توان  $n$  برای اسفنج‌های دارای شکل‌شناسی فراکتال و نامنظم معمولاً فراتر از ۳ است.



## مراجع

1. Biener J., Stadermann M., Suss M., Worsley M.A., Biener M.M., Rose K.A., and Baumann T.F., Advanced Carbon Aerogels for Energy Applications, *Energy Env. Sci.*, **4**, 656-667, 2011.
2. Carlson G., Lewis D., McKinley K., Richardson J., and Tillotson T., Aerogel Commercialization: Technology, Markets and Costs, *J. Non-Cryst. Solids*, **186**, 372-379, 1995.
3. Saliger R., Bock V., Petricevic R., Tillotson T., Geis S., and Fricke J., Carbon Aerogels from Dilute Catalysis of Resorcinol with Formaldehyde, *J Non-Cryst. Solids*, **221**, 144-150, 1997.
4. Aegerter M.A., Leventis N., and Koebel M., Aerogels Handbook (*Advances in Sol-Gel Derived Materials and Technologies*), Springer, NewYork, 215-233, 2011.
5. Hüsing N. and Schubert U., *Aerogels in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag KGaA, Berlin, 2002.
6. Pekala R.W., Organic Aerogels from the Polycondensation of Resorcinol with Formaldehyde, *J. Mater. Sci.*, **24**, 3221-3227, 1989.
7. Wang J., Chen M., Wang C., Wang J., and Zheng J., A Facile Method to Prepare Carbon Aerogels from Amphiphilic Carbon Material, *Mater. Lett.*, **268**, 446-449, 2012.
8. Zhang R., Lu Y., Zhan L., Liang X., Wu G., and Ling L., Monolithic Carbon Aerogels from Sol-Gel Polymerization of Phenolic Resoles and Methylolated Melamine, *Carbon*, **41**, 1660-1663, 2003.
9. Lorjai P., Chaisuwan T., and Wongkasemjit S., Porous Structure of Polybenzoxazine-Based Organic Aerogel Prepared by Sol-Gel Process and Their Carbon Aerogels, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **52**, 56-64, 2009.
10. Pekala R.W., Alviso C.T., Kong F.M., and Hulsey S.S., Aerogels Derived from Multifunctional Organic Monomers, *J. Non-Cryst. Solids*, **145**, 90-98, 1992.
11. Pekala R.W., Alviso C.T., Lu X., Gross J., and Fricke J., New Organic Aerogels Based Upon a Phenolic-Furfural Reaction, *J. Non-Cryst. Solids*, **188**, 34-40, 1995.
12. Li W. and Guo S., Preparation of Low-Density Carbon Aerogels from a Cresol/Formaldehyde Mixture, *Carbon*, **38**, 1520-1523, 2000.
13. Yamashita J., Ojima T., Shioya M., Hatori H., and Yamada Y., Organic and Carbon Aerogels Derived from Poly(vinyl chloride), *Carbon*, **41**, 285-294, 2003.
14. Reuß M. and Ratke L., Subcritically Dried RF-Aerogels Catalysed by Hydrochloric Acid, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **47**, 74-80, 2008.
15. Liang C., Sha G., and Guo S., Resorcinol-Formaldehyde Aerogels Prepared by Supercritical Acetone Drying, *J. Non-Cryst. Solids*, **271**, 167-170, 2000.