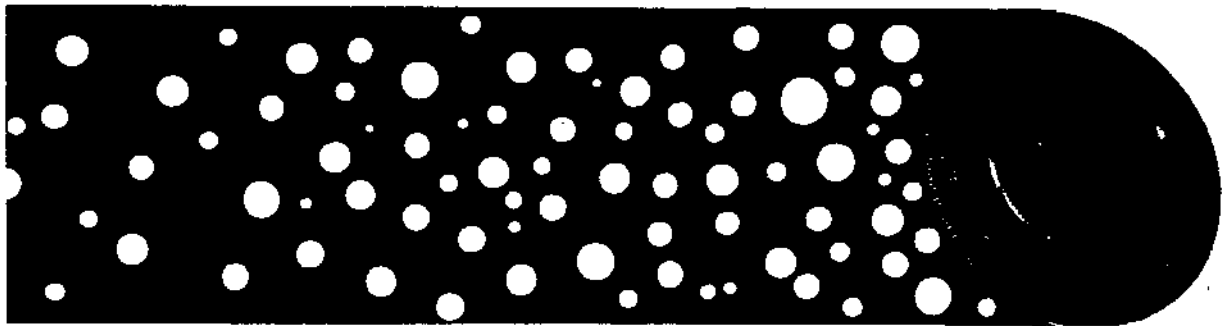


روش تازه برای تهیه رزینهای فنولی

Phenolics the new way

By G. L. Brode; T. R. Jones; S. W. Chow CHEMTECH November 1983

ترجمه: حسن دبیری اصفهانی - آذر محمدلوی عباسی
شرکت ملی نفت ایران



ذره‌ای که آزادانه جاری می‌شوند، به دست آورد. ترکیبهای فنولی اخیر را فنولهای ترموسفر (PTS) می‌نامیم و به تفصیل در باره آنها و مصارفشان بحث می‌کنیم.

با استفاده از این فرایند جدید می‌توان انواع فنولها و فنولهای استخلافی را با آلدهیدهای گوناگون متراکم کرد. در اینجا با رزینهای تک مرحله‌ای (رزولها) که از این فرایند به دست می‌آیند، سروکار داریم. رزولها، اولیگومرهای واکنش‌پذیری هستند که از تراکم فنول با فرمالدهید اضافی در حضور کاتالیزور بازی تهیه می‌شوند. چون گرما خود به تنهایی می‌تواند موجب پیشرفت پلیمر شدن و در نهایت زله شدن گردد و در نتیجه ترکیب انحلال‌ناپذیر و گدازناپذیری ایجاد شود. لذا روشهای رایج ساخت رزین پر زحمت و کنترل آنها دشوار است. در مقابل تکنولوژی «پاشیدگی» از توان کنترل مؤثر فرایند برخوردار است، به طوری که فرایند را به گونه‌ای می‌توان تنظیم کرد که فرآورده‌هایی با ترکیب مولکولی و درجه پلیمر شدن مورد نظر تولید کند.

ابتدا به شرح وسایل تولید محلولهای پاشیده فنولی می‌پردازیم و سپس بحث خود را روی کاربردهای ذرات جامدی که به روش صاف کردن ساده از آنها به دست می‌آیند، متمرکز خواهیم کرد.

ساخت محلولهای پاشیده فنولی

محلولهای پایدار پاشیده رزول فنولی از فنول یا فنولهای استخلافی با

واژه‌های کلیدی:

رزینهای فنولی، محلول پاشیده، رزول، کلویید محافظ. (م)

چکیده

رزینهای فنولی (نولاک، رزول و غیره) معمولاً از تراکم فنول با فرمالدهید تولید می‌شوند که این فرایند در دو مرحله انجام می‌گیرد. در مرحله اول از ترکیب فنول و فرمالدهید در شرایط کنترل شده و در مجاورت کاتالیزور، ماده‌ای به صورت مایع یا جامد تولید می‌شود. در مرحله دوم این ماده در فشار و دمای معین قرار می‌گیرد که جسمی ژله‌ای، نامحلول و گدازناپذیر به دست می‌آید. در این روش به علت گرانی و بالای مخلوط و مشکلات دیگر به دست آوردن محصول یکخواهت با کیفیت مطلوب دشوار است. با روشی تازه به وسیله تنظیم شرایط و فرمولبندی و با استفاده از کلویدهای محافظ می‌توان محلول پاشیده رزین فنولی را به دست آورد که پس از صاف کردن، ذرات جامد حاصل دارای شرایط دلخواه از نظر دانه‌بندی، درجه پلیمر شدن و سایر خواص می‌باشد. این محصول در تهیه آلیاژهای پلیمری، عوامل اصطکاک‌زا، اتصال الیاف و غیره کاربرد دارد.

در این مقاله روش تولید محلولهای پاشیده فنولی و موارد کاربرد ذرات جامد ریز رزین که از صاف کردن ساده این محلولها به دست می‌آید، بررسی می‌شود.

تکنولوژی تازه‌ای برای ساخت رزینهای فنولی که در اثر گرما سخت می‌شوند، وجود دارد. این تکنولوژی بر اساس تولید محلولهای پاشیده‌ای پایدار اولیگومرهای فنول فرمالدهید می‌باشد که توزیع اندازه ذرات آنها از پیش تعیین شده است. ترکیبات فنولی را بسته به فرمولبندی و شرایط ساخت می‌توان به صورت محلولهای پاشیده‌ای راسب نشدنی یا جامدات

Key Words: phenolic resins, aqueous dispersion, resole, protective colloid. (T)

مجموعه آزمایشی (گرم بر ۱۰۰ گرم فنول)	قطر متوسط (μm)
۲	13 ± 2
۱	27 ± 5
۰/۵	58 ± 20

* - هر μm معادل 10^{-6} m است

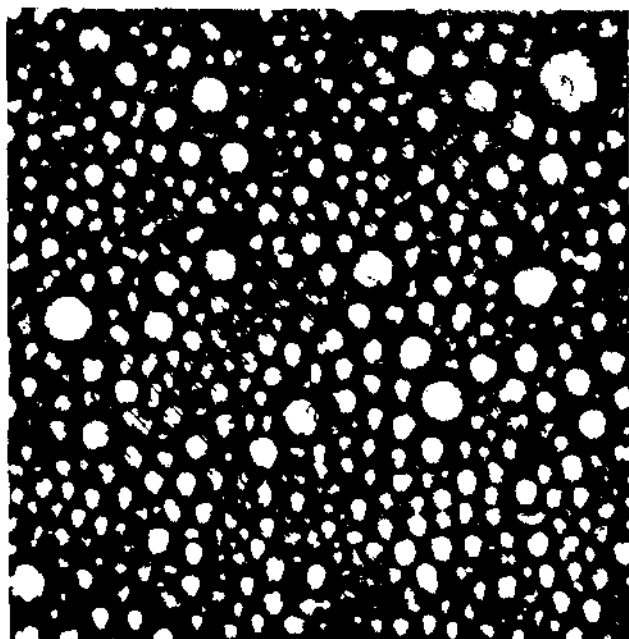
پیشرفت فرایند پلیمر شدن به واسطه تراکم گونه‌های با وزن مولکولی پایین، که بیشتر اولیگومرهای ۵ - ۱ حلقه‌ای هستند، صورت می‌گیرد. پلیمر شدن به راحتی با اندازه‌گیری «زمان ژل» مشخص می‌شود. این کار مستلزم گرم کردن نمونه‌ای از رزین تا 150°C روی صفحه‌ای داغ است. مادامی که ماده گرما نرم است، رشته‌ها را می‌توان کشید، زمان لازم برای توقف تشکیل رشته‌ها زمان ژل آن است. با اینکه این آزمایش کیفی و ذهنی است، ولی وسیله‌ای سریع برای ارزیابی وزن مولکولی و واکنش‌پذیری می‌باشد و به عنوان یک آزمایش استاندارد به‌طور گسترده در صنعت رزین‌های فنولی کاربرد دارد. برای نمونه‌هایی با عاملیت، pH و مقدار جامد معین، زمان ژل (به‌طور کیفی) با وزن مولکولی رابطه عکس دارد. محلول‌های پاشیده با وزن مولکولی متوسط (تجزیه GPC) از ۱۰۰۰ - ۸۰۰ (زمان ژل ۱۸۰ - ۱۳۰) تا وزن‌های زیاد ۴۶۰۰ (زمان ژل ۲۰) تهیه شده‌اند. شکل ۱، فوتومیکروگراف یک پاشیده نمونه است.

بررسی دقیق میکروسکوپی مخلوط‌های واکنش دهنده نشان می‌دهد که اندازه ذره و توزیع اندازه ذره در طی واکنش تغییر می‌کند تا به تدریج ضمن مرحله دوم پلیمر شدن به یک مقدار ثابت برسد. از این رو با تنظیم غلظت‌ها، زمان و دما می‌توان خواص مطلوب را در محصول نهایی به دست آورد.

نقش کلوییدهای محافظ از اهمیت خاصی برخوردار است (جدول

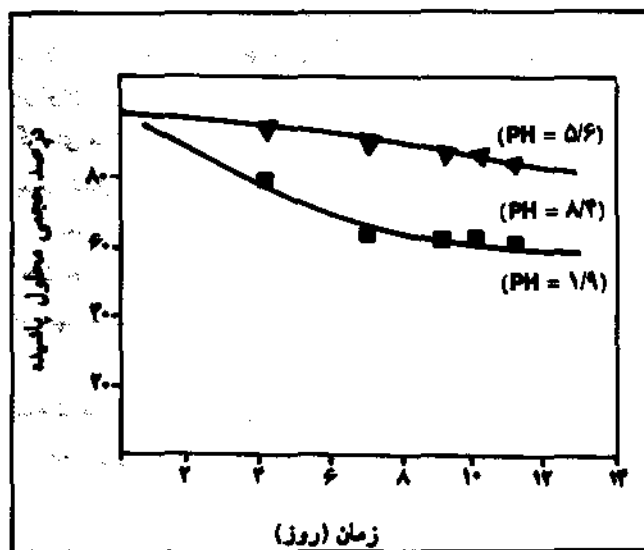
جدول ۲ - اثر pH بر اندازه ذرات

pH	قطر متوسط ذره (μm)	انحراف معیار (μm)
۶/۷	۱۰	۲
۴/۸	۲۰	۷
۳/۲	۳۸	۲۰
۲/۸	۷۵	ناپایدار ۳۵



شکل ۱ - محلول پاشیده‌ای رزین فنولی (بزرگنمایی $\times 250$)

استفاده از ترکیب کلویید محافظ نوع پلی ساکارید و گرانوساز ساخته شد [2,5]. در روش تهیه از یک چرخه واکنش دو مرحله‌ای استفاده می‌شود. در مرحله اول، فنول با فرمالدهید تا وزن مولکولی مورد نظر تراکم می‌گردد. از هیدروکسیدهای فلزی قلیایی یا قلیایی خاکی به عنوان کاتالیزور می‌توان استفاده کرد. وقتی فاز دوم تشکیل می‌شود (امولسیون روغن در آب)، کلویید محافظ و گرانوساز اضافه می‌گردند سپس شرایط تنظیم شده و مرحله دوم پلیمر شدن ادامه می‌یابد تا نقطه پایان مطلوب به دست آید. تجزیه کروماتوگرافی ژل تراوایی (GPC) نشان می‌دهد که در پایان مرحله اول متیل‌دار شدن فنول اساساً کامل است.



شکل ۲ - اثر pH بر رسوب‌گذاری محلول پاشیده

شرایطی ضعیفتر از شرایط بهینه، برش باید منجر به توزیع مجدد ذرات شود، یعنی ذرات تا یک ضخامت بهینه فیلم سطح مشترک، مجدداً سازمان یابند. ضخامت فیلم سطح مشترک را در شرایط تجربی گوناگون با فرض اینکه اولاً ذرات کروی هستند و ثانیاً محلول تهیه فیلم صمغ عربسی ۴۰ درصد در آب است، برآورد کردیم [7]. نتایج خلاصه شده در جدول ۳، نشان می‌دهند که ضخامت لایه بهینه حدود $700 - 500 \text{ \AA}$ است. موازنه غلظت کلویید محافظ، pH و گرانیوی محلول پاشیده سبب تولید محلولهای پاشیده فنولی با اندازه‌های مختلف ذرات می‌گردد که پایداری آنها برحسب ماه اندازه‌گیری می‌شود.

ترمو سفرهای فنولی

روش سنتی [8] تهیه رزولهای جامد (شکل ۳) مستلزم تترامک یک فنول با فرمالدهید در محیطی آبی و در حضور کاتالیزوری قلیایی است، که در پی آن خشتی‌سازی و تقطیر جهت جداسازی آب رقیق‌کننده انجام می‌شود. آن گاه پلیمر شدن بیشتر این محصول تترامک با وزن مولکولی کم در اثر گرما و به‌طور توده‌ای انجام می‌شود، در حالی که آب واکنش به‌طور پیوسته توسط تقطیر جدا می‌گردد. وقتی نقطه پایان مطلوب به‌دست آمد، توده گرانیو به‌سرعت سرد می‌شود تا پلیمر شدن متوقف گردد. به‌علت گرانیوی بالای مخلوط واکنش انتقال گرما و ماده بی‌فایده است که در نتیجه کنترل نقطه نهایی و یکنواختی محصول نزدیک حد است. به‌علاوه، رزولهای جامد در برابر رطوبت و کلوخه شدن مقاومت کمی دارند. به‌دست آوردن این نوع پودرهای نرم مجزا مشکل است، بنابراین رزینهای پودر شده تک مرحله‌ای عموماً به‌صورت مخلوطی از یک رزول و

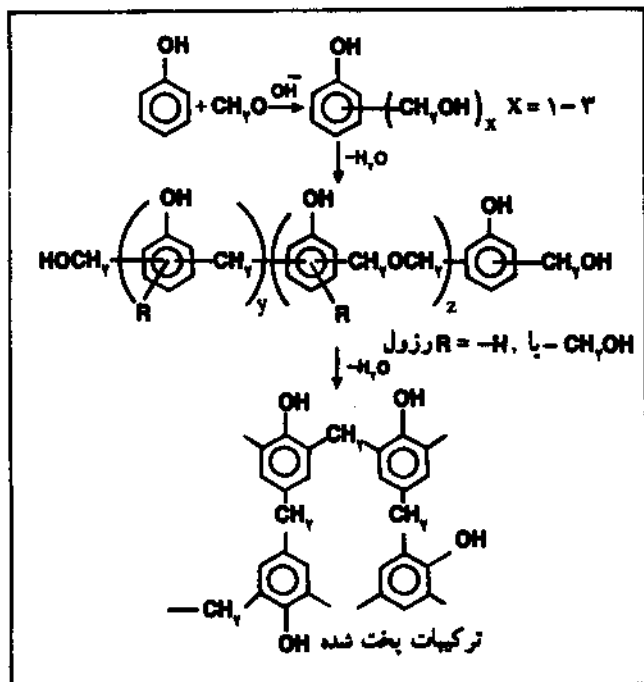
۱. انواع مختلف پلی‌ساکاریدها را می‌توان برای ایفای این نقش به‌کار برد. صمغ عربسی [3]، صمغ هندی یا قسائی (*gumhatti*) [4]، و گوار هیدروکسی آلکیل شده [5] به‌ویژه مفیدند. دو صمغ اولی پلی‌ساکاریدهای شامل گالاتوز، مانوز و واحدهای گلوکارونیک اسید می‌باشند؛ و صمغ آخری محصولات واکنشی صمغ گوآر با اکسید اتیلن یا پروپیلن است. از ترکیب صمغ عربسی یا صمغ هندی با گوآر (جاگوار *Jaguar*) محلولهای پاشیده پایداری از ذرات ریز با توزیع اندازه‌ای باریک به‌دست می‌آید. عملیتهای کربوکسیل پلی‌ساکارید احتمالاً به‌سوی فاز آبی جهت می‌گیرند و یک محلول پاشیده از نوع آنیونی تشکیل می‌دهند، به‌طوری که pH در رشد ذره و هسته‌زایی اثر می‌گذارد (جدول ۲). نقش صمغ جاگوار (یک گوآر خشتی) اساساً افزایش گرانیوی محیط جهت کند کردن سرعت ته‌نشینی است، که شرطی لازم برای ساخت محلولهای پاشیده رزین فنولی است که در اثر گرما سخت می‌شوند.

همچنین سرعت ته‌نشینی تحت تأثیر pH قرار می‌گیرد. در $pH=6$ ، رسوب قابل ملاحظه‌ای مشاهده نشد ولی در $pH=2$ ، غلظت آنیونهای کربوکسیلات و نیروی دافعه بین ذره‌ای کاهش یافته و ناپایداری به‌وجود می‌آید. در $pH > 8$ ، افزایش غلظت کاتیون بار سطحی را خشتی می‌سازد و دوباره راسب شدن روی می‌دهد (شکل ۲). اگر پایداری از طریق فیلمی به‌وجود آید که در سطح مشترک توسط کلویید محافظ در اطراف ذرات رزین تشکیل می‌شود، آن گاه حداکثر پایداری محلول پاشیده وقتی حاصل می‌شود که این فیلم سطح مشترک به‌طریق الکتریکی باردار شده (به pH بستگی دارد) و فقط ذرات پاشیده را بپوشاند. در چگالی بار و ضخامت فیلم بهینه، برش باید اثر کمی روی توزیع اندازه ذرات داشته باشد و تحت

جدول ۲ - اندازه ذرات به صورت تابعی از بعد فیلم سطح مشترک

ضخامت تخمینی فیلم (Å)	جزء حجمی فاز ذرات پاشیده	صمغ عربسی (الف)	قطر ذره (ب)	بررسی (ج)
۵۱۰	۰/۵	۲	۱۲	✓
۵۶۰	۰/۵	۲	۱۳	✓
۶۵۰	۰/۵	۱	۳۱	✓
۵۸۰	۰/۵	۱	۲۷	✓
۶۲۰	۰/۵	۰/۵	۵۵	✓
۷۲۰	۰/۵	۰/۵	۲۸	✓
۹۲۰	۰/۵۷	۱	۲۲	✓
۶۰۰	۰/۵۷	۱	۲۸	✓
۳۹۰	۰/۵	۱	۱۸	✓
۹۲۰	۰/۵	۱	۲۳	✓

(الف) درصد فنول بار شده

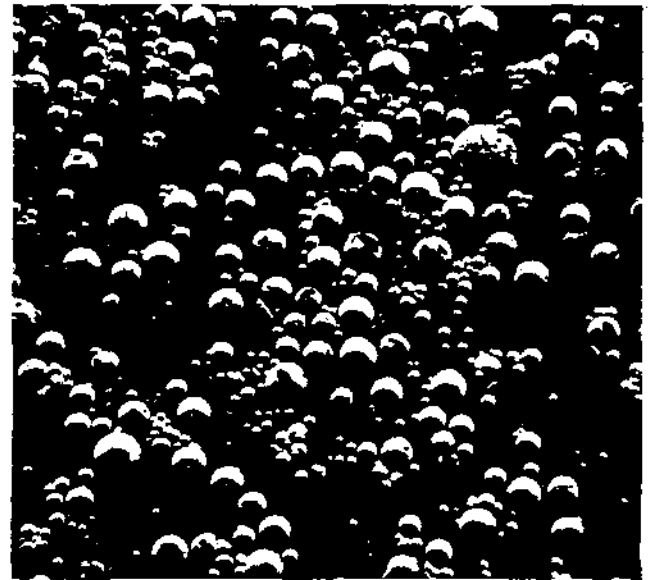


شکل ۳ - روش سنتی ساخت رزولها

نولاکه، معروف به رزینهای تک مرحله‌ای، دو مرحله‌ای به دست می‌آیند. نمایش ساده شده از شیمی تهیه رزین فنولی در شکل ۳ نشان داده شده است.

در فرایند PTS یونین کار باید [9, 10] این نقصها مرتفع می‌شود. در این فرایند، پلیمر شدن محلول پاشیده به طرف محیطی با گر انرژی کم هدایت می‌گردد، جایی که انتقال گرما و ماده به سادگی کنترل می‌شود. در نتیجه رشته محصولات با یکنواختی عالی و قابلیت تولید مجدد، دست یافتنی است. رزولها مستقیماً به شکل پودر نرم مجزا به دست می‌آیند و بدین ترتیب انرژی و زحمت زیاد در پودر سازی مکانیکی حذف می‌شود. اندازه ذره را می‌توان به وسیله نوع و غلظت کلویید محافظ و شرایط واکنش کنترل کرد. رزینهای PTS به راحتی توسط صاف کردن جداسازی می‌شوند. تغییر پذیری فرایند و اعتبار محصول از طریق تولید موقت (۶,۰۰۰,۰۰۰ - ۷۵۰,۰۰۰ پوند در سال (۲۵۰,۰۰۰ - ۱۵۰,۰۰۰ کیلوگرم در سال) در یک واحد صنعتی آزمایشی نشان داده شده است [10]. شکل ۴ یک فوتومیکروگراف است که توزیع اندازه ذره یک PTS نمونه را نشان می‌دهد.

یک طبقه به‌ویژه مفید از رزینهای PTS که نسبت متیلن به فنول در آنها زیاد است با کلوییدی محافظ جهت جلوگیری از تشکیل محلول پاشیده در حضور کاتالیزور هگزامتیلن تترامین تهیه شده است. آمونیاک و فرمالدهید به یک اندازه مفیدند. آمینهای نوع اول و نوع دوم نیز جانشینهای مناسبی می‌باشند ولی محصولات آنی که به کمک مواد اخیر ساخته می‌شوند از مقاومت در برابر کلوخه شدن کمتری برخوردارند [11]. تجزیه ریز ساختار توسط طیف بینی NMR نشان داد که نیتروژن اساساً به صورت بنزین آمین نوع سوم وارد رزین شده است [9]. حضور چنین واحدهای ساختاری به بالا رفتن دمای انتقال شیشه‌ای منجر می‌شود و تا اندازه‌ای



شکل ۴ - ترموسفرهای فنولی

باعث بهبود مقاومت در برابر کلوخه شدن می‌گردد. رزینهای PTS با مقادیر «جریان بر صفحه» (plate-flow) از صفر (یعنی در مرحله B) تا بیش از ۱۰۰ میلی‌متر توسط این فرایند به دست آمده‌اند [9, 11]. جریان بر صفحه (PF) روشی تجربی برای اندازه‌گیری خصوصیات فرایند پذیری رزینهای فنولی است. در PF حبه‌ای به قطر ۱۳ - ۱۲ که از فشرده شدن ۰/۵gr نمونه رزین پودری به دست آمده است، روی یک صفحه افقی شیشه‌ای قرار داده و در یک گرمخانه به مدت ۳ دقیقه در ۱۲۵ °C گرما می‌دهند. سپس صفحه را به اندازه ۶۰ درجه نسبت به سطح افق کج می‌کنند و به آن ۲۰ دقیقه دیگر گرما می‌دهند. مسافتی که رزین بر حسب میلی‌متر طی می‌کند، برابر با جریان بر صفحه‌ای می‌باشد. جریان بر صفحه‌ای به گر انرژی خوب و سرعت پخت یک رزین بستگی دارد بدین ترتیب که وزن مولکولی کمتر یا سرعت پخت آهسته‌تر مقادیر جریان بر صفحه بالاتری می‌دهند.

علاوه بر بهبود کنترل فرایند، رزینهای PTS مزایای مهمی نسبت به رزولهای معمولی دارند که عبارت‌اند از: پایداری عالی در دمای محیط و بهبود مقاومت در برابر رطوبت و کلوخه شدن. رزولها دارای گروههای متیلول و متیلن اتر می‌باشند که واکنش آنها در طی انبار کردن منجر به ازدیاد وزن مولکولی با گذشت زمان می‌شود. پیشرفت این واکنش به وسیله سرعتهای پیشرفت نسبی، که با اندازه‌گیری جریان بر صفحه به عنوان تابعی از زمان تعیین می‌گردد، سنجیده می‌شود. مقادیر ثابت سرعت پیشرفت، K، با استفاده از معادله زیر محاسبه می‌شود:

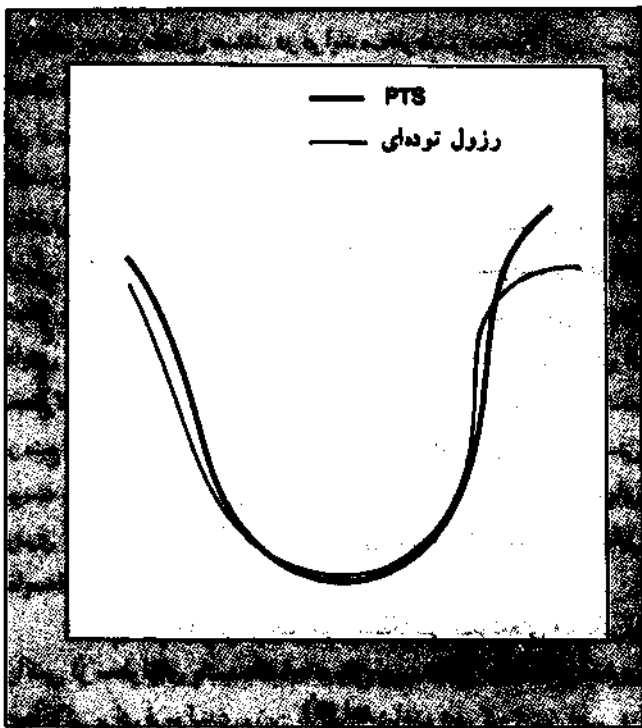
$$\ln \frac{1}{(PF - 13)} = kt + C$$

داده‌های خلاصه شده در جدول ۴ نشان می‌دهد که در شرایط محیط (۲۵ °C) پیشرفت PTS به مراتب آهسته‌تر از رزول توده‌ای معمولی است. با افزایش دما، این تفاوت در سرعت پیشرفت کاهش می‌یابد.

پخت PTS با استفاده از تجزیه مکانیکی دینامیک (DMA) مورد بررسی دقیق قرار گرفت. برای این آزمایشها، رزین که روی پارچه‌ای از الیاف شیشه نگهداری می‌شد، با سرعت ۵ °C در دقیقه گرم شد. نمودارهای گرمایی حاصل در شکل ۵ نشان داده شده است. در گستره ۱۳۰ - ۸۰ رزین به صورت یک مایع گر انرژی در می‌آید و فرکانس تشدید (resonant)

جدول ۴ - پایداری PTS در مقایسه با رزولهای توده‌ای

نسبت	دما (°C)		
	۲۵	۴۰	۶۰
PTS	۰/۰۰۳	۰/۰۲۹	۰/۶۷
رزول توده‌ای	۰/۰۱۸	۰/۰۹۷	۱/۵
نسبت	۶	۳	۲/۳



شکل ۵ - نمودار گرمایی DMA رزولها

مخلولهای کوبلیمر وینیل متیل اتیل سوکسینیک اسید و کوبلیمرهای آکریل آمید - آکرلیک اسید آلیاز کردند. لاتکسهای آکریلی آلیازهای پایداری با مخلولهای پاشیده فنولی تولید کردند و چسبهای تماسی شناور در آب خوبی هستند. مشخصات مورد نظر شامل ایجاد استحکام سریع قبل از پخت (green strength) افزایش زمان چسبندگی باز (open tack time) فشار ملایم برای جفت شدن، چسبندگی مخصوص بالا به سوبستراهای نامتخلخل (فلز و پلاستیک) می‌باشند. فرمولبندیهای آزمایشی نیز در آزمونهای برشی در دماهای بالا عملکرد خوبی داشت [12].

عوامل اصطکاک: کاربردهای اصطکاک را می‌توان به انواع اصطکاک خشک «متحرک» (روکشهای ترمز خودروها و صفحه اصطکاک دیسک) یا اصطکاک تر «ساکن» (غوطه‌ور در روغن، جعبه دنده، حلقه‌های کلاچ و نوارها) دسته‌بندی کرد. ترکیب مواد اصطکاک‌زا پیچیده است یعنی مستلزم اجزای اختصاصی زیادی است. معمولاً آنها دارای مواد لیفی به عنوان جزء اصلی برای ایجاد استحکام و مقاومت شیمیایی، مواد پرکننده معدنی، مانند اکسیدهای فلزی، جهت فراهم آوردن رسانندگی گرمایی و مقاومت سایشی و یک رزین فنولی اتصال دهنده، می‌باشند. بسته به فرایند ساخت و فرمولبندی، رزینهای با خواص جریانی و واکنش‌پذیری متفاوت مورد نیاز است.

انواع عوامل پیش‌گفته از طریق فرایند مخلوط خشک یا مخلوط تر ساخته می‌شوند. فرایند خشک استفاده از رزینهای پودری را ایجاد می‌کند. رزینهای PTS، که از پایداری محیطی و مقاومت در برابر

frequency حداقل است. همچنان که رزین پخت می‌شود، مدول افزایش می‌یابد که نتیجه آن افزایش فرکانس تشدید است. فرض می‌شود آغاز پخت وقتی رخ دهد که این فرکانس شروع به افزایش کند. آغاز پخت PTS و رزول توده‌ای، هر دو در گستره 140°C - 130°C است. این داده‌ها نشان می‌دهد در حالی که PTS واکنش‌پذیری کمتری در دماهای پایین دارد، واکنش‌پذیری آن در دماهای بالا با رزول توده‌ای قابل مقایسه است. نتایج ساخت توسط PTS در شرایطی که معمولاً برای عملیات رزینهای فنولی معمولی به کار می‌رود، ترکیبات پخت شده‌ای با عملکردی همانند رزولهای معمولی تولید کرد.

رزینهای PTS تمایل کمتری به جذب رطوبت نشان می‌دهند (جدول ۵). چون آب یک نرم‌کننده مؤثر برای رزینهای فنولی است، لذا جذب رطوبت دمای انتقال شیشه‌ای و مقاومت در برابر کلوخه شدن را کاهش می‌دهد. ما برای باوریم که Tg بالاتر رزینهای PTS در ترکیب با کلویید محافظ، خصوصیات آبدوستی ذرات را کاهش می‌دهد و به افزایش مقاومت در برابر رطوبت و کلوخه شدن کمک می‌کند.

کاربردها

آلیازهای پلیمری: آلیازهای پلیمری معمولی توسط اختلاط مذاب و اختلاط محلول ساخته می‌شود. روش اول به علت واکنش‌پذیری و خصوصیات جریان مواد سازنده، محدودیت دارد و روش اختلاط محلول به دلیل مخاطرات استفاده از حلالهای آلی و هزینه‌های بالای حلال‌جالب نیست. وجود مخلولهای پاشیده آبی (aqueous) رزین فنولی روش دیگری برای ساختن آلیازهاست. آنها را می‌توان با هم‌زدن ساده مخلولهای پاشیده فنولی همراه با سایر ترکیبات شناور در آب بدون نیاز به دستگاههای هم‌زن برشی تهیه کرد. پایداری آلیاز پاشیده حاصل بستگی به برهم‌کنشهای بین اجزای آلیاز شونده دارد، ولی نظریه‌های متداول در مورد امولسیونها می‌تواند جهت راهنمایی برای پایداری مورد استفاده قرار گیرد.

ما (مؤلفان) مخلولهای پاشیده فنولی را با موفقیت با لاتکسهای آکریلی (پسویون کارباید) شناور در آب، لاتکسهای لاستیک دی‌ان،

جدول ۵ - آثار رطوبت بر رزینهای فنولی (الف)

مورد آزمایش	مقاومت در برابر کلوخه شدن	مقاومت در برابر رطوبت	مقاومت در برابر سایش
PTS	۲۱۵ - ۲۳۳	۲۱۵ - ۲۳۳	۲۱۵ - ۲۳۳
رزول توده‌ای	۷۲ - ۸۴	۷۲ - ۸۴	۷۲ - ۸۴
نئولاک	۵۷ - ۶۱۵	۵۷ - ۶۱۵	۵۷ - ۶۱۵
کمی کلوخه‌ای	۴۸ - ۵۴	۴۸ - ۵۴	۴۸ - ۵۴
جوش خورده	۴۳ - ۴۳	۴۳ - ۴۳	۴۳ - ۴۳
جوش خورده	۵۸ - ۷۲	۵۸ - ۷۲	۵۸ - ۷۲

(الف) تغییرات در اثر ۲۴ ساعت قرار گرفتن در معرض اتمسفر سیر شده از آب با دمای 22°C

کلوخه شدن بهبود یافته‌ای برخوردارند، انتخابی عالی برای جایگزینی رزینهای پودری متداول هستند. در فرایند مخلوط‌تر معمولاً از رزین اتصال دهنده مایع استفاده می‌شود، که می‌تواند محلولی آبی یا یک محلول آلی از رزینی فنولی باشد [13]. رزینهای محلول در آب دارای پایداری نگهداری در انبار محدود و دارای مقادیر قابل ملاحظه‌ای مواد فرار با وزن مولکولی 5 می‌باشند که در نتیجه باعث استفاده کم از رزین و انتشار آلودگی می‌شوند. استفاده از حلالهای آلی سبب بروز مسمومیت و خطرات اشتعال‌پذیری می‌شود. محلول رزین فنولی پاشیده در آب برخی از این نقایص بحرانی را در فرایند مرتفع می‌سازد. ترکیبات اصطکاکی از یکی از محصولات پاشیده «فرایندتر» با استفاده از فرمولبندی آزمایشی ارائه شده در منبع 14 تهیه شده است. خواص اصطکاکی حاصل از آزمایش کشش پیوسته - بازده ثابت به خوبی با خواص یک فرمولبندی بر مبنای رزینهای پودری تجاری، همان‌طور که از داده‌های جدول 6 پیداست، قابل مقایسه‌اند.

مقاومت‌های مکانیکی و خواص اصطکاکی نمونه‌های قالبگیری تراکمی از محلولهای پاشیده مشابه‌اند ولی بهبود قابل ملاحظه پایداری اصطکاکی برای فرمولبندی رزین پاشیده مشاهده شد، که این امر در بازیابی تقریباً کامل ضریب اصطکاک پس از چرخه کامل (cycling) منعکس گردید به علاوه ترکیب آماده شده از محلول پاشیده را می‌توان اکستروود و خرد کرد تا ذخیره‌ای مناسب برای قالبگیری تزریقی ماریچی شود. عمل نرم‌سازی را می‌توان در استوانه دستگاه قالبگیری تزریقی

جدول 6 - خواص عوامل اصطکاکی

خاصیت	محلول پاشیده	رزول متداول (الف)
مدول خمشی* (psi)	1.35×10^6	1.33×10^6
مقاومت خمشی (psi)	5000	2750
سختی راکول «A»	1.03	0.96
ضریب اصطکاک μ	0.22	0.22
۲۰۰ - ۲۰۰°F (۲۰۴ - ۹۳°C)		
۲۵۰ - ۶۵۰°F (۲۲۲ - ۳۲۲°C)		
پلاستیدگی در دمای بالا (%)	0.22	0.28
۹۰ - ۷۰ - ۲۰ - ۱۰	57	57
درصد پلاستیسیته اصطکاک	98	80
ضریب فرسایش** (In/nph)	0.02	0.02

(الف) ساخت فرایند خشک از رزین پودری.

* هر psi معادل 6.894 کیلو پاسکال است. (م)

** (هر اینچ معادل 1.0×2.54 متر و nph معادل ۱۰۰ است.) (م)

ماریچی در 220°F - 130°C (105°C - 55°C) انجام داد.

اتصال الیاف: اتصال الیاف به معنی متصل ساختن الیاف به کامپوزیتهایی است که جرم مخصوص آنها معمولاً از 0.15 lb/ft^3 تا 1.4 gr/cm^3 (۰/۰۰۸ - ۰/۲۲۲) تغییر می‌کند. الیاف مورد استفاده برای اتصال ممکن است آلی (پنبه)، الیاف سنتزی (انواع پلی‌استر) یا معدنی (شیشه) باشد. محصول عمده دسته آخر عایق الیاف شیشه است. محصولات الیاف آلی اتصال به عنوان لایه‌های پوششی مصرفی خودرها، لایه‌های زیرین قالبچه، پوششهای بام و عایقهای صدا به کار می‌روند.

در اکثر موارد اتصال‌دهنده‌های مصرفی در ساخت این گونه محصولات به دلیل بازده اتصال، مقاومت گرمایی و هزینه نسبتاً پایین، رزینهای فنولی هستند. پیونددهنده‌های فنولی توسط فرایند خشک یا تر به کار می‌روند. فرایند خشک شامل نشانندن پودر فنولی در سرتاسر نمدهای لیفی سرباز و تراکم ساختن تحت گرما برای پخت رزین است. رزینهای PTS موادی عالی برای فرایند خشک هستند. کنترل کیفی پیشرفته محصول، مقاومت در برابر کلوخه شدن و رطوبت و پایداری نگهداری در انبار، در مقایسه با رزینهای فنولی پودری متداول، باعث بهبود قابل ملاحظه خصوصیات نقل و انتقال بدون افت عملکرد کامپوزیت شده است. در تهیه مواد الیاف شیشه از فرایندتر برای اتصال الیاف استفاده می‌شود. به‌طور معمول یک محلول رقیق آبی از رزول با وزن مولکولی پایین بر روی الیاف شیشه داغی که از تارریس بیرون می‌آید، پاشیده می‌شود. گرمای درون الیاف شیشه، تبخیر آب از محلول اتصال‌دهنده را آسان می‌سازد. پخت و تراکم بیشتر کامپوزیت شیشه آغشته به رزین محصول پایانی را نتیجه می‌دهد. رزینهای محلول در آب موادی با وزن مولکولی پایین و واکنش‌پذیر شدیدند که در طی انبار کردن به سرعت کهنه می‌شوند و خاصیت رقیق شدن توسط آب را از دست می‌دهند. چون مقادیر قابل توجهی از فنول و فرمالدهید واکنش نداده در این رزینها باقی می‌ماند، استفاده کم از رزین و انتشار آلودگیهای آلی، نواقص جدی فرایندند. محلولهای آبی پاشیده فنولی را که غلظتهای باقیمانده کمتری از فنول و فرمالدهید دارند می‌توان با آب تا غلظتهای مخفف رقیق کرد. فرمولبندیها طوری توسعه یافته‌اند که با استفاده از رزین بیشتر می‌توان مواد عایق الیاف شیشه با کیفیت تجارتي تهیه کرد. همچنین کاهش عمده‌ای در انتشار آلودگی در دماهای بالا مشاهده شد [15]. افزودنیهای مانند اوره یا تأخیرانداز اشتعال که اغلب در این صنعت کاربرد دارند، می‌توان وارد محلولهای پاشیده کرد. اوره، به‌ویژه اثر رزین‌آوری بر رزینهای مایع با وزن مولکولی پایین دارد و طی زمان نسبتاً کوتاهی محصولات واکنش انحلال‌ناپذیری تشکیل می‌دهد [15]. علاوه بر کاربرد محلولهای پاشیده فنولی در الیاف شیشه، آنها به عنوان اتصال‌دهنده در محصول الیاف آلی در فرایندتر ارزیابی شده‌اند. محلول پاشیده فنولی جایگزین سیستمی پیچیده بر مبنای یک لاتکس آکریلیکی شدند که نیاز به افزایش یک تأخیرانداز آتش و ضد قارچ داشت.

مقاومت‌های خمشی صفحات ذره‌دار (جدول ۷) با صفحاتی که با استفاده از رزین اتصال پودر چوب تجارتي به دست آمده، قابل مقایسه بود [11]. سایر کاربردها: چند کاربرد دیگر محلول‌های پاشیده فنولی و PTS مورد بررسی قرار گرفته است. آلیاژهای پاشیده شناور در آبی که چسبندگی عالی به سطوح فلزی و مقاومت خوب در برابر حلال دارند، انتخاب‌های خوبی به عنوان مواد پوششی هستند. یک فرمولبندی که چسبندگی خوبی به سنباده‌ها و مواد نگهدارنده آنها نشان می‌دهد، به عنوان یک اتصال‌دهنده در ساخت سنباده‌های پوشش‌دار ارزیابی شد. همچنین رزین‌های PTS برای سنباده‌های اتصال یافته مورد بررسی قرار گرفته است. تهیه PTS در حضور پرکننده‌ها، که روشی جایگزین برای تهیه آمیزه‌های قالبگیری فنولی در محل اصلی می‌باشد، نیز مطالعه گردید. ترکیبات مرکب از آرد چوب - PTS یا پنبه نسوز - PTS به دست آمدند نشان داد که خصوصیات قالبگیری و خواص مکانیکی با محصولات استاندارد که از عملیات آمیزه‌سازی متداول تهیه شده بود قابل مقایسه است [17]. همچنین تکنولوژی به تهیه رزین‌های دو مرحله‌ای انواع نئولاک گسترش یافته است. برای مثال انواع نئولاک با ارتو بالا را می‌توان با انتخاب مناسب فرمولبندی رزین، کاتالیزور و چرخه واکنش تهیه کرد.



REFERENCES

- [1] Baekland, L. Chemtech 1978, February, 88.
- [2] Brode, G. L.; Harding, J.; Mc Carthy, N. J.; Chow, S. W.; and Marion, T. IUPAC 28th Macromolecular Symposium Proceedings, University of Massachusetts, Amherst, Mass., July 12 - 16, 1982; IUPAC; Oxford, U. K., 1982; p. 211.
- [3] Harding J. U. S. Patent 3823103, 1974.
- [4] Harding, J.; Mc Carthy, N. J. U. S. Patent 4026848, 1977.
- [5] Mc Carthy, N. J. U. S. Patent 4039525, 1977.
- [6] Whistler, R. L.; Mc Miller, J. N. "Industrial Gums"; Academy Press: New York, 1973.
- [7] Taft, R.; Malm, L. E. J. Phys. Chem. 1931, 35; 874.
- [8] Brode, G. L. in "Kirk - Othmer Encyclopedia of Chemical Technology"; John Wiley & Sons Inc: New York, 1982; Volume 17, p. 384, s. v. phenolic resins.
- [9] Brode, G. L., Kopf, P. W.; Chow, S. W. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1982, 21, 142.
- [10] Regina - Mazza, A. M.; Ark, W. F.; Jones, T. R. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1982, 21, 139.
- [11] Wynstra, J.; Schultz, S. J. U. S. Patent 4 206 695, 1980.
- [12] Azrak, R. G.; Barth, B. P. Adhesives Age 1975, 18 (7), 27 - 30.
- [13] Knop, A.; Scheib, W. "Chemistry and Applications of Phenolic Resins"; Springer - Verlag: Berlin, 1979.
- [14] D'Allessandro, W. J.; Brode, G. L. U. S. Patent 3 761 441, 1973.
- [15] Harding, J. U. S. Patent 3944 703, 1976.
- [16] Pacala, L.; Blickensderfer, J. R. U. S. Patent 4 316 827, 1982.
- [17] Wynstra, J.; Schultz, S. J. U. S. Patent 4 182 696, 1980.

دانه‌های اصطکاک: دانه‌های اصطکاک ذراتی شبکه‌ای شده‌اند که به فرمولبندی عامل اصطکاک در غلظت‌های ۵ تا ۱۵ درصد وزنی اضافه می‌شوند. دانه‌ها نرمش یا روانی اساسی در دماهای بالا ظاهر نمی‌کنند و باعث فرسایش کمتر و تغییر ملایمتر ضریب اصطکاک با دمای عامل می‌شوند. به‌طور سنتی، دانه‌های اصطکاک از مایع پوست میوه درخت آکازو (CNSL) تهیه می‌شده‌اند، که مخلوطی از حدود ۹۰ درصد آناکاردیک اسید و ۱۰ درصد کاردل است. ولی CNSL تحریک‌کننده پوست بوده، آثاری بسیار شبیه به سم پیچک تولید می‌کند. به‌علاوه عملیات آسیاب جهت تولید این دانه‌های شبکه‌ای شده انرژزی بر شديدند و گردوخاک تولید می‌کنند.

با استفاده از فرایند PTS، دانه‌های اصطکاک مستقیماً تهیه شده‌اند. تراکم اولیه مخلوطی از فنول و فنول‌های استخلاف شده با فرمالدهید به وسیله کاتالیزور بازی، در حضور یک اصلاح‌کننده مقاومت در برابر ضربه انجام می‌گیرد. محلول پاشیده حاصل به شکل خاصی شبکه‌ای می‌شود که نیازی به آسیاب کردن نمی‌باشد. محصولات به وسیله صاف کردن یا دستگاه گریز از مرکز جدا می‌شوند. مواد اصلاح‌کننده مقاومت در برابر ضربه مصرفی از نوعی هستند که سبب ناپایداری یا لختگی فاز پاشیده نمی‌شوند.

لنت‌های ترمز قالب‌بده از کامپوزیت‌های حاوی پنبه نسوز، پیوندهنده فنولی باریم سولفات و دانه‌های اصطکاک بر پایه PTS عملکردی قابل مقایسه با دانه‌های اصطکاک تجارتي بر پایه CSNL ارائه کردند [16]. اتصال چوب: اتصال‌دهنده‌های فنولی که برای تهیه صفحه ذره‌دار یا تویان به کار می‌رود ممکن است به صورت رزین‌های رزولی جامد یا مایع باشند. کاهش حساسیت نسبت به رطوبت و فقدان هیدروکسید فسفات‌ها قلیایی در PTS، مناسب آنها را برای این عملکرد توجیه می‌کند. آرد چوب زیر به نسبت ۲ و ۴ درصد وزنی از یک رزین PTS مخلوط گردید. سپس صفحات ذره‌دار توسط قالبگیری فشاری در ۱۶۵°C ساخته شد.

جدول ۷ - اتصالات چوبی PTS: صفحات ذره‌ای

خواص	PTS (%)		رزین تجارتي (%)	
	۱/۸	۳/۸	۱/۸	۳/۸
مقاومت‌های خمشی (psi)				
۲/۵ دقیقه پخت	۲۸۰۰	۲۷۰۰	۲۶۰۰	۲۵۰۰
۵ دقیقه پخت	۲۸۰۰	۲۷۰۰	۵۷۰۰	۳۹۰۰
۵ دقیقه پخت				
مقاومت‌های خمشی تر (psi)				
۲/۵ دقیقه پخت	۱۳۰۰	۶۲۸	۱۵۰۰	۵۲۲
۵ دقیقه پخت	۱۶۰۰	۸۰۰	۱۶۰۰	۹۵۰

(الف) پس از ۱۶ ساعت غوطه‌وری در آب اندازه‌گیری شده است.