

تهیه رزینهای اپوکسی - نووالاک و تعیین خواص فیزیکی و مکانیکی آنها

Synthesis of Epoxy-Novalac Resin and Determination of Its Physical and Mechanical Properties

فرامرز افشار طارمی، احمد رمضانی

دانشگاه صنعتی امیرکبیر دانشکده پلیمر

دراфт: ۷۶/۱۱/۴، پذیرش: ۷۳/۴/۷

چکیده

رزینهای اپوکسی - نووالاک، که از اپوکسید دار شدن رزینهای فنولی - نووالاک به دست می‌آیند، از جمله بهترین و با صرفه ترین رزینهای اپوکسی می‌باشد و از مقاومت گرمایی و مکانیکی بالای برخوردارند. این رزینهای می‌توانند با عاملیت بالا (یعنی از شش) با حضور حلال مناسب در محیط واکنش تولید شوند، ولی رزینهای تولیدی با عاملیت حدود $\frac{5}{3}$ در دمای محیط جامدند و اگر با دی‌آمینهای حلقه‌ای پخت شوند، خواص فیزیکی و مکانیکی ضعیفتری نسبت به رزینهای با عاملیت کمتر پیدا می‌کنند و در صورتی که گرانروی بالا در رزین مورد نظر باشد، بهترین خواص مربوط به رزینهای با عاملیت $\frac{3}{2}$ است. این رزینها از اپوکسید دار شدن نووالاک تولیدی با نسبت مولی فرمالدهید به فنول معادل $\frac{1}{2}$ به دست می‌آیند. در آزمایش‌های انجام شده، ابتدا رزین فنولی - نووالاک با وزن مولکولی مورد نظر تهیه و خواص آن تعیین شد. در مرحله بعد رزینهای تولیدی اپوکسید دار شد و رزینهای اپوکسی - نووالاک به دست آمد. رزینهای حاصل پس از تعیین مشخصات با متافینل دی‌آمین پخت شد و تغییرات خواص مکانیکی و گرمایی آنها با تغییرات وزن مولکولی مورد بررسی قرار گرفت.

واژه‌های کلیدی: رزین اپوکسی - نووالاک، مقاومت گرمایی، مقاومت مکانیکی، اپوکسید دار شدن، پخت

Key Words: epoxy - novalac resin, thermal strength, mechanical strength, epoxidation, curing

مقدمه

رزینهای مورد استفاده در قالبگیری پیدا کرده‌اند. با توجه به نیاز صنایع، به ویژه صنایع هوا - فضا، به رزینهایی با مقاومت گرمایی و الکتریکی بالا، محققان بر آن شدند تا به طریقی عوامل اپوکسی را از زنجیر اصلی پلیمر خارج کنند و به صورت شاخه جانبی روی پلیمر قرار دهند و بدین ترتیب رزینهایی با مقاومت گرمایی بالا تولید کنند [۱].

رزینهای فنولی - نووالاک با مقاومت گرمایی بالا و داشتن عوامل هیدروکسیل فنولی، به خوبی می‌توانند با اپی کلروهیدرین واکنش داده و یک حلقة اپوکسی به صورت شاخه جانبی تشکیل دهند. رزین اپوکسی - نووالاک حاصل دارای عاملیت $\frac{2}{3}$ تا $\frac{6}{2}$ و حتی بالاترند. این رزینها با عوامل مناسب ایجاد کننده پیوندهای عرضی مثل متافینل دی‌آمین شبکه‌ای می‌شوند و می‌توانند بدون از دست دادن

رزینهای فنولی - نووالاک از واکنش فنول و فرمالدهید در محیط اسیدی تهیه می‌شوند. این رزینها با توجه به نسبت فنول و فرمالدهید و نیز نوع کاتالیزور مصرفی وزن مولکولی مختلفی دارند. با توجه به اینکه این رزینها عوامل هیدروکسیل فنولی دارند، می‌توانند در شرایط مناسب و در حضور بازهای قوی مثل سود سوزآور با اپی کلروهیدرین واکنش دهند و رزینهای اپوکسی با تعداد عوامل بالا تولید کنند. رزینهای حاصل علاوه بر خصوصیات معمول رزینهای اپوکسی، مقاومت گرمایی بسیار خوبی دارند.

رزینهای اپوکسی از خواصی چون آسان بودن فرایند شکل دهنی و پخت در دمای محیط برخوردارند و نیز در هنگام پخت، مواد فرار از آنها آزاد نمی‌شود. این رزینها کاربرد فراوانی در چسبها، کامپوزیتها و

می شود. این سه دهانه ویژه ورود سود سوز آور، اپی کلروهیدرین بازگشته و خروج مواد تقطیر شده است. دهانه مخصوص خروج به یک سیستم خلاه وصل می شود و در آن آب و اپی کلروهیدرین از هم جدا و اپی کلروهیدرین از طریق دهانه دیگر به ظرف واکنش باز می گردد تا غلظت آب سیستم در حد یک درصد باقی بماند. سیستم توسط همزن به هم می خورد و توسط حمام آب گرم به دمای مناسب می رسد. فشار نیز به گونه ای تنظیم می شود تا دمای جوش مخلوط در 70°C باقی بماند. در این دما مقداری سود ۲۰٪ کم کم به ظرف واکنش اضافه می شود. مقدار سود مصرفی به میزان رزین فولی - نووالاک وابسته است و نسبت مولی آن معادل نسبت مولی عوامل هیدروکسیل فولی است. شرایط واکنش در جدول ۱ آورده شده است.

برای خالص سازی رزین، ابتدا مخلوط صاف می شود تا نمک نامحلول آن جدا گردد. سپس مخلوط چندین بار با آب مقطر شته می شود که در هر مرحله مقداری آب نمک از مخلوط اپی کلروهیدرین و رزین جدا می شود. در انتها اپی کلروهیدرین و آب باقیمانده در دمای 150°C در شرایط خلاه جدا می گردد.

جدول ۱ - شرایط اپوکسید دار شدن به روش عمومی.

۶/۸	نسبت وزنی اپی کلروهیدرین به رزین فولی -
%۱	نووالاک
%۰/۴	مقدار آب موجود در اپی کلروهیدرین در ابتدا
%۰/۰	نسبت وزنی سود به رزین فولی - نووالاک
70°C	غلظت محلول سود
270 min	دماهی واکنش
	زمان واکنش

در این شرایط وزن معادل اپوکسی 180 به دست آمده است، در حالی که حداقل وزن معادل مورد نظر 195 می باشد. این روش فقط برای تهیه رزینهای اپوکسی - نووالاک با استفاده از رزین فولی - نووالاک با وزن مولکولی خیلی پایین به کار می رود و برای تولید رزینهای اپوکسی - نووالاک با وزن مولکولی متوسط و بالا روش مناسبی نیست، زیرا سیستم دارای دو فاز می شود.

برای برطرف کردن این مشکل و افزایش میزان استخلاف گروههای اپوکسی روی زنجیر نووالاک از روش حلal استفاده می شود. در این روش با استفاده از حلal ایزوپروپانول، رزین فولی - نووالاک اپوکسید دار می شود [۵]، در روش حلal، ابتدا رزین فولی - نووالاک در محلول اپی

خواص مکانیکی تا دمای 20°C مقاومت کنند، در حالی که رزینهای اپوکسی دیگر که با همین شرایط پخت شده اند، حداقل تا 180°C مقاومت می کنند [۲].

تجربی

نخستین مرحله تولید رزین اپوکسی - نووالاک، تهیه رزین فولی - نووالاک با ویژگیهای مورده نیاز است. چون وزن مولکولی نووالاک، عامل اصلی تعیین وزن مولکولی رزین اپوکسی - نووالاک است، از این رو ابتدا باید به تهیه این رزین با وزن مولکولی مناسب اقدام و سپس آن را اپوکسید دار کرد.

روشها

تهیه رزین فولی - نووالاک واکنش تهیه رزین فولی - نووالاک در یک راکتور شیشه ای مجهر به همزن و یک میرد برای بازگرداندن بخار مایع شده به داخل ظرف واکنش انجام می گیرد.

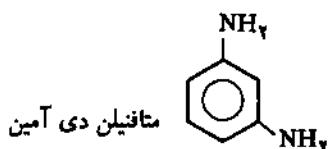
مقدار معین فول خالص به ظرف واکنش مستقل و به میزان 5% درصد وزنی فول، کاتالیزور به آن اضافه می شود. سپس، مخلوط واکنش تا دمای 120°C گرم شده و در این دما محلول آبی دارای 37% فرمالدھید به مخلوط واکنش اضافه می شود. آن گاه، واکنش در دمای جوش مخلوط در فشار جو دنبال می شود. برای یافتن زمان پایان واکنش، در فواصل زمانی مختلف با نمونه برداری از ظرف واکنش و تیتر کردن آن با محلول سدیم سولفات، تغییرات غلظت فرمالدھید با زمان به دست می آید.

پس از پایان واکنش، رزین حاصل در 120°C تقطیر شده و سپس در 180°C و فشار کمتر از 10 mmHg باقیمانده آب و فول از رزین خارج می شود. برای اطمینان از اینکه مقدار فول باقیمانده در رزین کمتر از یک درصد وزنی رزین باشد و از این حد مجاز تجاوز نکند، به کمک روش اصلاح شده ASTM D1312 مقدار فول آزاد در تمام نمونه ها اندازه گیری می شود. برای تعیین وزن مولکولی رزین از روش GPC و گرانروی سنجی و همچنین داده های توییاسون و کامید و معادله مارک - هاوکینز - کورادا استفاده شده است [۳].

تهیه رزین اپوکسی - نووالاک

برای این منظور از دو روش عمومی و روش حلal برای تولید رزین اپوکسی - نووالاک استفاده شده است. در روش عمومی رزین فولی - نووالاک با جرم مولکولی پایین انتخاب شده و به همراه اپی کلروهیدرین و حدود یک درصد آب وارد یک ظرف سه دهانه

بینند و به آرامی سرد شود، مایع پایداری با گرانزوی بسیار پائین به دست می‌آید که سازگاری خوبی با رزینهای اپوکسی دارد و تا شش ماه در حالت مایع باقی می‌ماند.



با توجه به گرانزوی و زمان فرایند، دمای اولیه پخت 120°C برای ۲۴ ساعت در نظر گرفته شد. در گرمانگاشت (ترموگرام) رزین EPN4 پخت شده در شرایط بالا، در 180°C یک پیک گرمایی مشاهده می‌شود که به نظر می‌رسد ناشی از پخت تکمیلی باشد. با توجه به نتایج حاصل، برای پخت کامل نمونه‌ها دمای 190°C و زمان ۴ ساعت در نظر گرفته شد. در گرمانگاشت نمونه‌ها، پیکهای گرماده حذف شده و تنها پیکهای گرم‌گیر مربوط به T_g پلیمرها در نواحی بین 200 تا 250°C با توجه به نوع رزین، مشاهده می‌شود که مانکیم پیک T_g مربوط به رزین EPN6 با عاملیت $2/3$ می‌باشد. بدین ترتیب، بین قابلیت کامل شدن پخت و جرم مولکولی رزین رابطه بهینه‌ای به وجود آمده است.

تعیین خواص مکانیکی رزینهای اپوکسی - نووالاک برای این کار و نیز تعیین چگونگی تغییرات خواص با جرم مولکولی، نمونه‌ها مطابق با استانداردهای ASTM D638 و ASTM D256 تهیه شدند و آزمونهای کشش و مقاومت در برابر ضربه روی آنها انجام پذیرفت.

برای تعیین سختی رزینهای پخت شده و با توجه به بالا بودن سختی آنها براساس استاندارد ASTM D589 از سختی سنج Rockwell-M ویژه پلیمرهای سخت استفاده شد.

نتایج

در این بخش تهیه رزینهای فنولی - نووالاک و رزینهای اپوکسی - نووالاک و همچنین خواص مکانیکی آنها مورد بحث قرار می‌گیرند.

تهیه رزین فنولی - نووالاک

در شکل ۱ تغییرات غلظت فرمالدهید به صورت تابعی از زمان در نسبت مولی فرمالدهید به فنول (F/P) معادل $5/0$ ارائه شده است. از این منحنی برای تخمین زمان پایان واکنش تراکمی تولید رزین فنولی - نووالاک (PN) استفاده می‌شود.

در شکل ۲ تغییرات زمان پایان واکنش در نسبتهای مولی

کلروهیدرین و ایزوبروپانول در نسبتی معین حل شده، میکس به محلول آب اضافه می‌شود. آن‌گاه، با استفاده از حمام آب گرم دمای محلول به 70°C می‌رسد و در این دما همزن در دور زیاد کار می‌کند.

محلول سود ۲۰٪ به گونه‌ای به سیستم اضافه می‌شود که در مدت ۴۵ دقیقه ۷۵٪ آن وارد محلول واکنش گردد. کنترل سرعت افزایش محلول سود در ابتدای واکنش بسیار مهم است، زیرا زیاد بودن مقدار سود در ابتدای واکنش موجب کاهش میزان استخلاف و نیز تیره شدن شدید رنگ سیستم و رنگی شدن رزین حاصل می‌شود. پس از پایان ورود بخشی از سود به مدت ۱۵ دقیقه واکنش ادامه می‌پاید. میکس به محلول سرد شده و فاز آبی آن جدا می‌شود و فاز آبی دوباره به شرایط قبلی واکنش بازگردانده شده و بقیه محلول سود در مدت ۳۰ دقیقه به آن اضافه می‌شود و دوباره به مدت ۱۵ دقیقه واکنش ادامه می‌پاید. آن‌گاه، محلول واکشن سرد می‌شود و با صاف کردن و شستشوی بعدی، نمک آن جدا می‌گردد. در پایان توسط سیستم خلاه آب، اپی کلروهیدرین اضافی و ایزوبروپانول از رزین جدا می‌شود. در جدول ۲ شرایط واکنش درج شده است.

جدول ۲ - شرایط واکشن اپوکسید دار شدن با روش حلال.

$4/5$	نسبت وزنی ابی کلروهیدرین به رزین فنولی - نووالاک
$0/524$	نسبت وزنی ایزوبروپانول به ابی کلروهیدرین
$%8/5$	درصد آب نسبت به ابی کلروهیدرین
$0/443$	نسبت وزنی سود به رزین فنولی - نووالاک
$%20$	غلظت محلول سود
70°C	دمای واکنش
60 min	زمان مرحله اول واکنش
45 min	زمان مرحله دوم واکنش

پخت رزینهای اپوکسی - نووالاک به دلیل اهمیت کاربرد رزینهای اپوکسی - نووالاک در دماهای بالا و نیز به علت شکل دهنده آسان آن، خواص رزین حاصل از پخت توسط متانیل دی آمین، که خواص گرمایی خوبی در آن ایجاد می‌کند، نیز مورد بررسی قرار گرفته است.

متانیل دی آمین به فرمول زیر و به شکل جامدی بلوری و بی رنگ است که نقطه ذوب آن 62°C و وزن مولکولی آن 108 gr می‌باشد. با توجه به وجود چهار هیدروژن فعلی در هر مولکول، وزن معادل آن با گروههای اپوکسی 27 می‌باشد. اگر این ماده تا 80°C گرما

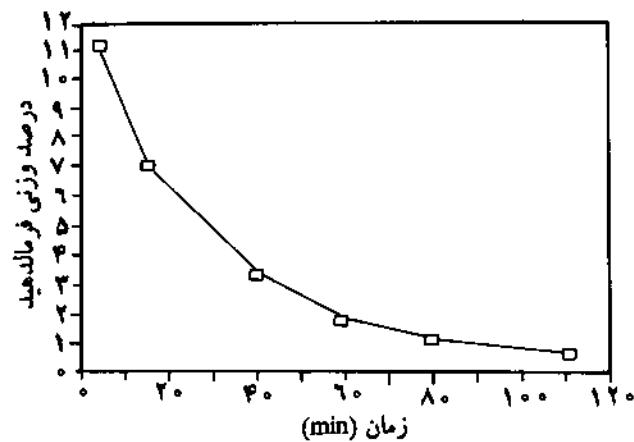
از روش مارک - هاوکیتز - کورادا با داده‌های حاصل از مرجع ۷ توافق خوبی دارد. این نتایج با کاربرترام و همکارانش [۵] نیز مطابقت می‌کند. در جدول ۳ وزن مولکولی رزین که در نسبتهای مختلف F/P و با استفاده از روش‌های گرانزوی سنجی محلول رقیق و GPC و نیز مقادیر موجود در مراجع ۵ و ۷ اندازه گیری شده آمده است. اشاره می‌شود که مقادیر موجود در مرجع ۵ با GPC اندازه گیری شده است. تفاوت بین مقادیر وزن مولکولی با استفاده از روش گرانزوی سنجی محلول رقیق و مقادیر گزارش شده در مرجع ۷ ناشی از شرایط واکنش و نوع کاتالیزور است. در شکل ۳ تغییرات وزن مولکولی رزین فولی - نووالاک به صورت تابعی از نسبت مولی F/P آورده شده است. مشهود است که با افزایش F/P، وزن مولکولی متوسط عددی زیاد می‌شود.

در جدول ۴ نقطه ذوب و عاملیت رزینهای فولی - نووالاک با توجه به وزن مولکولی عددی آنها آمده است. در این جدول PN نشانه رزین فولی - نووالاک و عدد کتار آن ده برابر نسبت مولی F/P است.

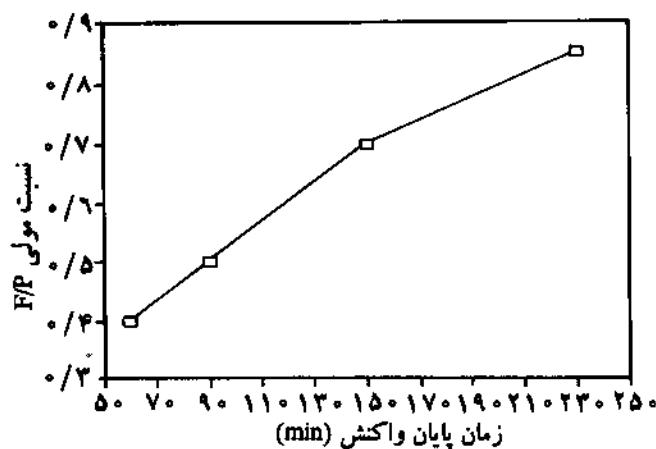
تهیه رزینهای اپوکسی - نووالاک

در جدول ۵ مشخصات عاملیت و اکی والان اپوکسی رزینهای اپوکسی - نووالاک ارائه شده است. در این جدول EPN نشانه رزین اپوکسی - نووالاک است و عدد کتار آن ده برابر نسبت مولی F/P در ساخت رزین نووالاک می‌باشد. درصد کل آزاد طبق روش گزارش شده در مرجع ۱ اندازه گیری شده و مقدار آن در نمونه‌ها در حد قابل قبول ۱۵٪ بوده است.

خواص مکافیکی رزینهای اپوکسی - نووالاک در شکل ۴ تغییرات استحکام کششی رزینهای اپوکسی - نووالاک (EPN) به صورت تابعی از F/P آورده شده است. همان طور که مشاهده می‌شود، با افزایش F/P اولیه (یعنی افزایش وزن مولکولی و عاملیت رزین) مقاومت کششی در ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌یابد. بالاترین



شکل ۱ - تغییرات درصد وزنی فرمالدهید بر حسب زمان واکنش.



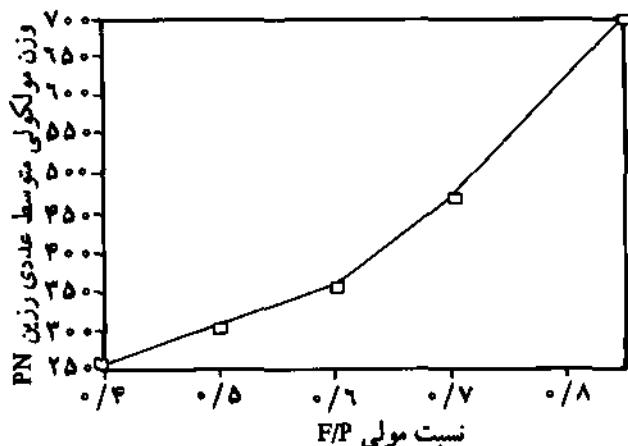
شکل ۲ - تغییرات زمان پایان واکنش در نسبتهای مولی مختلف F/P.

مختلف F/P ارائه شده است. چنانکه ملاحظه می‌شود با افزایش زمان پایان واکنش نیز افزایش می‌یابد. نتایج حاصل از محاسبه وزن مولکولی در این تحقیق با استفاده

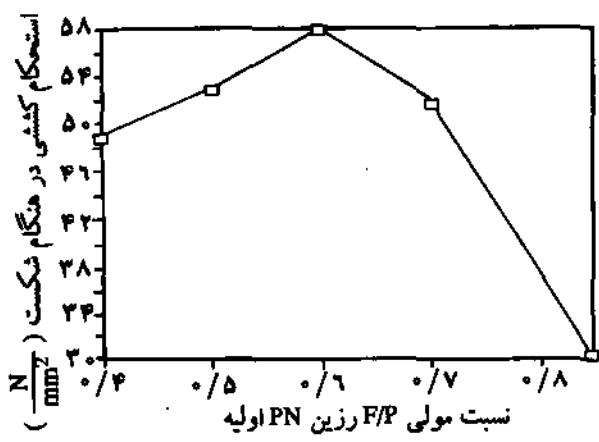
جدول ۳ - وزن مولکولی رزینهای فولی - نووالاک در نسبتهای مولی متفاوت F/P

وزن مولکولی متوسط عددی (M_n)				
مرجع ۷ روش گرانزوی سنجی محلول رقیق	GPC	مرجع ۵ روش	F/P*	
۲۶۰	-	۵۱۰	۵۸۲	۰/۴
۳۲۰	۳۹۵	-	-	۰/۵
۳۷۰	-	۶۵۰	۷۰۰	۰/۶

* در F/P معادل ۰/۷ و ۰/۸۵ مقادیر به دست آمده توسط روش گرانزوی سنجی محلول رقیق معادل ۴۸۰ و ۷۷۰ اندازه گیری شده که در مراجع بالا اشاره‌های به آنها نشده است.



شکل ۳- تغییرات وزن مولکولی رزین PN بر حسب نسبت مولی F/P



شکل ۴- تغییرات مقاومت کششی رزین EPN بر حسب نسبت مولی F/P در رزین PN اولیه.

حد در ابتدای واکنش پخت، ژل ایجاد می شود و پخت رزین تکمیل نمی شود که در نتیجه خواص بعد از پخت در رزین افت می کند. وجود چنین حالتنی در مرجع ۱ نیز گزارش شده است. در شکل ۵ تغییرات ازدیاد طول رزینهای اپوکسی - نووالاک به صورت تابعی از نسبت مولی F/P آورده شده است. در اینجا نیز مشاهده می شود که حد اکثر افزایش طول زنجیر مربوط به نسبت مولی F/P معادل ۶/۰ است. چون مقاومت در برابر ضربه بعضی نمونه ها کمتر از ۵/۰ lb/in² بود، روی نمونه ها به صورت بدون شکاف و براساس استاندارد ASTM256 آزمون ضربه انجام شد و با توجه به اینکه هدف مقایسه نمونه ها بود، تمام آنها به صورت بدون شکاف مورد آزمایش قرار گرفتند. نمودار مربوط به این آزمون در شکل ۶ ارائه شده است. در اینجا نیز در F/P معادل ۶/۰ حد اکثر مقاومت دیده می شود، که

جدول ۴- نقطه ذوب و عاملیت رزینهای فولی - نووالاک در وزنهای مولکولی مختلف.

نوع رزین اپوکسی - نووالاک (PN)	نقطه ذوب (°C)	عاملیت * متوسط عددی (Mn)	وزن مولکولی
PN4	۴۷-۴۰	۲/۵	۲۶۰
PN5	۴۲-۴۵	۲/۱	۳۲۰
PN6	۴۷-۵۰	۲/۶	۳۷۰
PN7	۵۲-۵۵	۲/۶	۴۸۰
PN85	۸۷±۲	۶/۹	۷۲۰
**INPN	۸۵±۲	۷/۲	۷۵۰
***IMPN6	۷۲-۷۵	-	-

* ارقام بالا با تقریب اندکی براساس وزن مولکولی محاسبه شده اند.

** رزین نووالاک صنعتی.

*** رزین PN6 چندین بار با آب جوش شده و زنجیرهای کوتاه آن جدا شده است.

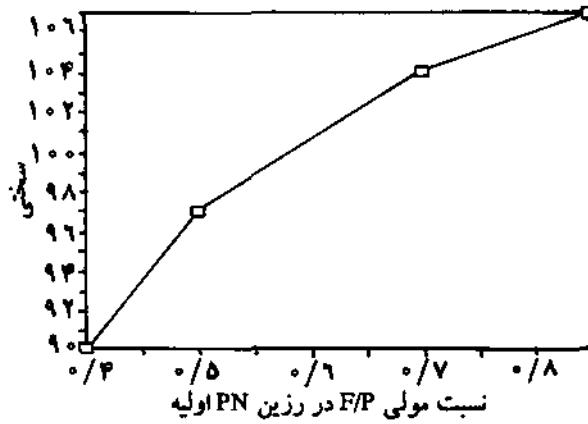
جدول ۵- مشخصات، عاملیت واکی والان اپوکسی رزینهای اپوکسی - نووالاک تولید شده با روش حلal.

نوع رزین اپوکسی - نووالاک	عاملیت	اکی والان اپوکسی
EPN4	۲/۳	۱۸۰
EPN5	۲/۹	۱۸۰
EPN6	۲/۲	۱۸۲
IMEN6	۲/۳	۱۸۵
EPN7	۴/۲	۱۸۵
EPN85	۵/۸	۱۹۵
INEPN	۶/۴	۱۹۵

* اکی والان اپوکسی با روش پتانسیم بدید اندازه گیری شده است [۲].

استحکام کششی و خواص دیگر رزین چون ازدیاد طول، مقاومت در برابر ضربه Tg پلیمر در F/P معادل ۶/۰ می باشد. در این شرایط وزن مولکولی رزین ۳۷۰ ° و عاملیت آن برابر ۲/۳ است. علت بهینه شدن خواص این است که با افزایش وزن مولکولی رزین و عاملیت آن، طول زنجیرهای رزین افزایش می یابد و از شکننده شدن آن می کاهد و در ضمن تعداد پیوندهای عرضی در رزین افزایش پیدا می کند که بدین ترتیب خواص رزین پخت شده بهتر می شود. با افزایش وزن مولکولی رزین، گرانروی نیز زیاد می شود [۶]. با رسیدن گرانروی به یک مقدار

افزایش پیدا می‌کند. در مرحله اپوکسیدار شدن با اپی کلر و هیدرین مشاهده شد که با افزایش اکی والان اپوکسی، عاملیت رزین اپوکسی - نووالاک تولیدی بالا می‌رود. در آزمایش‌های بعدی رزین حاصل پخت شده و خواص مکانیکی آن اندازه گیری شد. با مقایسه نتایج حاصل

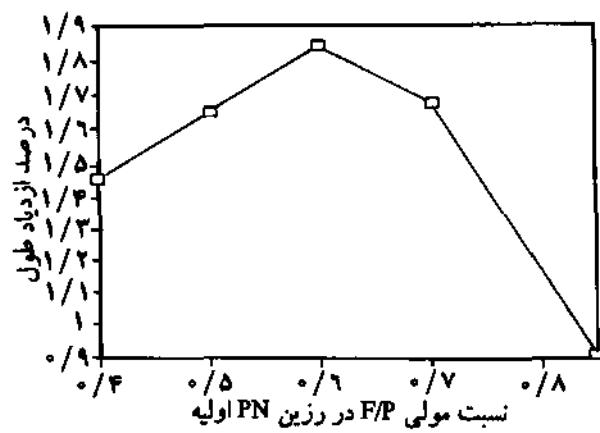


شکل ۷- سختی رزین EPN برحسب نسبت مولی F/P رزین اولیه.

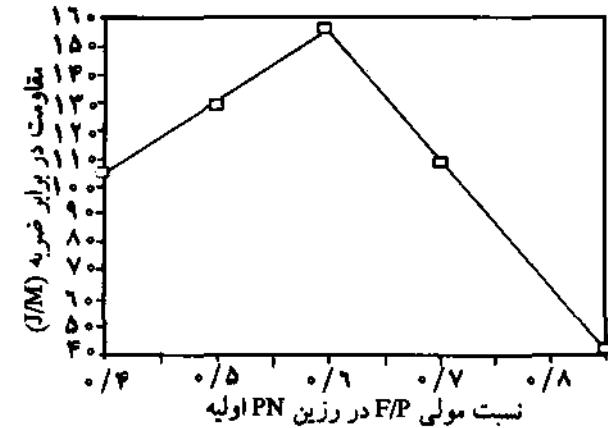
معلوم شد که در $F/P = 6/0$ ، نمونه‌ها دارای حداقل مقاومت کششی، ازدیاد طول و مقاومت در برابر ضربه‌اند و نیز مشاهده شد که با افزایش وزن مولکولی رزین اپوکسی - نووالاک، سختی نیز افزایش پیدا می‌کند.

مراجع

- Lee H. and Neville K., *Hand Book of Epoxy Resin*, 1967.
- Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 6, 1985.
- Knop A. and Scheib W.; *Phenolic Resin Chemistry, Applications and Performance*; 1985.
- Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 11, 1985.
- Bertram J.L. and Waker L.L., US Pat. 4649188, 1986.
- Jones T.T., *Appl.Chem.*, 2, 134-149, March 1952.
- SRI, 38, Stanford Research Institute.
- SRI, 39, Stanford Research Institute.
- US Pat.4485221, 1986.
- Rewp P., *Polymer Synthesis II*, 79, 1982.



شکل ۵- ازدیاد طول رزین EPN برحسب نسبت مولی F/P و رزین اولیه.



شکل ۶- مقاومت در برابر ضربه رزین EPN برحسب نسبت مولی F/P رزین اولیه.

تأثیری بر نتایج حاصل از مقاومت کششی و ازدیاد طول است. نتایج حاصل از آزمون سختی نیز در شکل ۷ آورده شده است. در اینجا، با افزایش وزن مولکولی سختی افزایش پیدا می‌کند.

نتیجه‌گیری

در این تحقیق برای تهیه رزین اپوکسی - نووالاک، ابتدا رزین فولی - نووالاک تهیه و سپس اپوکسید دار شد. در ستر رزین فولی - نووالاک معلوم شد که با افزایش نسبت مولی فرمالدهید به فنول (F/P) وزن مولکولی متوسط عددی و در پی آن عاملیت رزین فولی - نووالاک