

Thermal and Mechanical Properties of Novolac-Silica Hybrid Aerogels Prepared by Sol-Gel Polymerization in Solvent-Saturated Vapor Atmosphere

Mohamad Mehdi Seraji¹, Azadeh Seifi², and Ahmad Reza Bahramian^{2*}

1. Production Research Institute, ACECR, P.O. Box: 61557-18559, Ahwaz, Iran

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

Received: 1 August 2014, accepted: 16 March 2015

ABSTRACT

Nowadays organic-inorganic hybrid aerogel materials have attracted increasing interests due to improved thermal and mechanical properties. In the present research, initially, novolac type phenolic resin-silica hybrid gels with different solid concentrations were synthesized using sol-gel polymerization in solvent-saturated vapor atmosphere. The hybrid gels were dried at air atmosphere through ambient drying process. This method removed the need for costly and risky supercritical drying process. The yields of the obtained hybrid aerogels increased with less shrinkage in comparison with conventional sol-gel process. The precursor of silica phase in this study was tetraethoxysilane and inexpensive novolac resin was used as a reinforcing phase. The results of FTIR analysis confirmed the simultaneous formation of silica and novolac gels in the hybrid systems. The resultant hybrid aerogels showed a nanostructure hybrid network with high porosity (above 80%) and low density (below 0.25 g/cm³). Nonetheless, higher content of silica resulted in more shrinkage in the hybrid aerogel structure due to the tendency of the silica network to shrink more during gelation and drying process. The SEM images of samples exhibited a continuous network of interconnected colloidal particles formed during sol-gel polymerization with mean particle size of less than 100 nanometers. Si mapping analysis showed good distribution of silica phase throughout the hybrid structure. The results demonstrated improvements in insulation properties and thermal stability of novolac-silica aerogel with increasing the silica content. The results of compressive strength showed that the mechanical properties of samples declined with increasing the silica content.

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: abahramian@modares.ac.ir

Keywords:

hybrid aerogels,
sol-gel process,
novolac,
silica network,
thermal stability

خواص گرمایی و مکانیکی ابروژل‌های هیبریدی نووالاک - سیلیکای تهیه شده با پلیمر شدن سل-ژل در محیط اشباع از بخار حلال

محمد مهدی سراجی^۱، آزاده سیفی^۲، احمد رضا بهرامیان^{۲*}

۱- اهواز، جهاد دانشگاهی خوزستان، پژوهشکده تکنولوژی تولید، صندوق پستی ۱۸۵۵۹-۶۱۵۵۷

۲- تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی، گروه مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۱۱۴-۱۱۱۱۵

دریافت: ۹۳/۵/۱۰، پذیرش: ۹۳/۱۲/۲۵

چکیده

امروزه ابروژل‌های هیبریدی آلی-معدنی، به دلیل خواص مکانیکی و گرمایی بهبود یافته مورد توجه قرار گرفته‌اند. در پژوهش حاضر، ابتدا ژل‌های هیبریدی نووالاک-سیلیکا با غلظت‌های مختلف، به روش پلیمر شدن سل-ژل در محیط اشباع از بخار حلال، تهیه شدند. سپس، ژل‌های هیبریدی با استفاده از فرایند خشک کردن در محیط، در جو هوا خشک شدند. این روش، نیاز به فرایند پرهزینه و خطرناک خشک کردن ابربحرانی را مرتفع ساخت. همچنین، بازده ابروژل‌های هیبریدی را با کاهش جمع‌شدگی، در مقایسه با فرایند سل-ژل معمولی، افزایش داد. در این مطالعه، از پیش‌ماده فاز سیلیکا تترااتوکسی سیلان و رزین ارزان قیمت نووالاک به عنوان فاز تقویت کننده استفاده شد. نتایج آزمون طیف‌سنجی زیرقرمز، تشکیل هم‌زمان ژل سیلیکا و نووالاک را در نمونه‌های هیبریدی تأیید کرد. ابروژل‌های تهیه شده دارای شبکه‌های هیبریدی نانو ساختار با تخلخل زیاد (بیش از ۸۰٪) و چگالی کم (کمتر از 0.25 g/cm^3) بودند. همچنین، جمع‌شدگی ساختار ابروژل هیبریدی با افزایش مقدار سیلیکا، به دلیل تمایل شبکه سیلیکا به جمع‌شدگی، حین فرایندهای ژل شدن و خشک کردن افزایش یافت. تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه‌ها نشان داد، ریزساختار ابروژل‌های هیبریدی شبکه پیوسته‌ای از ذرات کلئیدی متصل به هم بوده که متوسط اندازه ذرات کلئیدی نیز کمتر از 100 nm است. تحلیل نقشه عنصری سیلیکون، توزیع خوب فاز سیلیکا را در سراسر ساختار هیبریدی نشان می‌دهد. نتایج نشان داد، با افزایش مقدار فاز سیلیکا، خواص گرمایی و عایقی ابروژل‌های هیبریدی افزایش می‌یابد. نتایج آزمون استحکام فشاری حاکی از کاهش خواص مکانیکی نمونه‌ها با افزایش مقدار سیلیکاست.

واژه‌های کلیدی

ابروژل‌های هیبریدی،
فرایند سل-ژل،
نووالاک،
شبکه سیلیکا،
پایداری گرمایی

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
abahramian@modares.ac.ir

مقدمه

در این فرایند شبکه معدنی به هم پیوسته، یکنواخت و همگن، درون ماتریس ایروژل پلیمری آلی تشکیل می‌شود [۱۶]. در نتیجه، با ترکیب دو فاز آلی و معدنی می‌توان ساختاری با استحکام مطلوب، از هر دو ایروژل را در کنار هم ایجاد کرد. Kong و همکاران [۱۷] با استفاده از مونومر رزورسینول و خشک کردن ابربحرانی، ایروژل هیبریدی رزورسینول-فرمالدهید/سیلیکا را تهیه کردند. اما در این پژوهش، ریزساختار و خواص گرمایی و مکانیکی این ایروژل بررسی نشد. همچنین در سایر موارد، کامپوزیت‌های سیلیکا-رزین‌های فنولی با مقاومت گرمایی و خواص مکانیکی مطلوب تهیه شد. اما، به دلیل نداشتن خواص ناشی از ساختار متخلخل، این کامپوزیت‌ها در مقایسه با ایروژل‌ها رسانایی گرمایی بسیار زیاد دارند که کاربرد آنها را در عایق‌ها محدود می‌کند [۱۸].

با توجه به موارد بیان شده، هدف اصلی پژوهش اخیر، تهیه ایروژل‌های هیبریدی نئوالاک-سیلیکا با خواص گرمایی و مکانیکی مطلوب برای استفاده در کاربردهای عایقی است. به بیان دیگر، از آنجا که دستیابی به ایروژل سیلیکایی با خواص عایقی ویژه بسیار دشوار و پرهزینه است، در پژوهش حاضر سعی شد تا با استفاده از روش هیبرید کردن و استفاده هم‌زمان از پلیمر شدن سل-ژل در محیط اشباع از بخار حلال، ایروژلی با خواص عایقی مطلوب سیلیکا و بدون تخریب ساختار حین عملیات خشک کردن در محیط تهیه شود. استفاده از رزین ارزان نئوالاک در ساختار ایروژل هیبریدی و در نهایت دستیابی به ایروژل هیبریدی بدون نیاز به خشک کردن ژل با سیال ابربحرانی، از جمله نکات کلیدی پژوهش حاضر است.

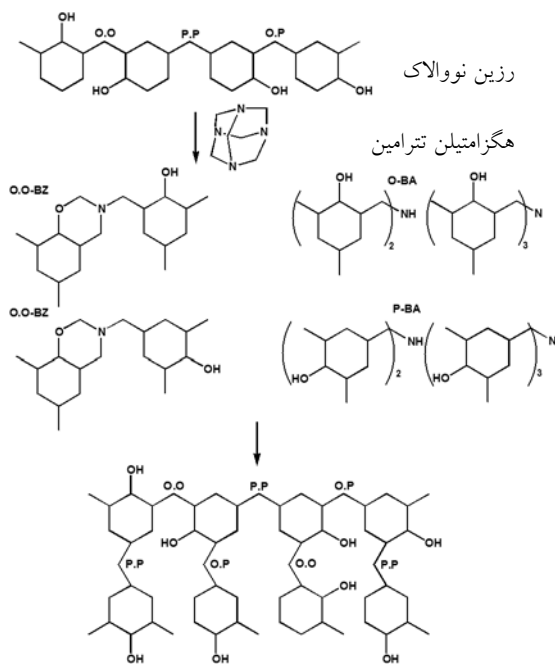
تجربی

مواد

در این پژوهش، از رزین نئوالاک با نام تجاری IP502 ساخت شرکت رزیتان ایران به عنوان پیش‌ماده تهیه ژل آلی و نیز تتراآتوکسی سیلان محصول شرکت Merck آلمان به عنوان پیش‌ماده پایه سیلیکون، برای تهیه فاز معدنی، استفاده شد. رزین مصرفی دارای حدود ۹٪ وزنی هگزامتیلن تتراآمین به عنوان عامل پخت بود. ۲-پروپانول (C_3H_8O) با دمای جوش $83^{\circ}C$ و چگالی $0.785 g/cm^3$ محصول شرکت دکتر مجللی ایران به عنوان حلال مصرفی برای تهیه سل‌های رزین و تتراآتوکسی سیلان استفاده شد. از آب مقطر برای آبکافت تتراآتوکسی سیلان و از هیدروکلریک اسید به عنوان عامل کاتالیزور اسیدی، در این مرحله استفاده شد.

در سال‌های اخیر، ایروژل‌های هیبریدی آلی-معدنی، که با استفاده از فرایندهای سل-ژل تهیه می‌شوند، مورد توجه قرار گرفته‌اند. این دسته از ایروژل‌ها، با داشتن هم‌زمان مزایای فاز آلی (استحکام ویژه و خواص مکانیکی مطلوب) و فاز معدنی (پایداری شیمیایی و گرمایی خوب)، گزینه‌ای مناسب برای دستیابی به خواص و کاربردهای ویژه هستند [۱]. ایروژل‌های آلی بر پایه رزین‌ها و پیش‌مواد پلیمری همچون ایروژل‌های رزورسینول-فرمالدهید، پلی‌یورتان و پلی‌ایمید، به دلیل خواصی همچون استحکام ویژه زیاد و پایداری گرمایی مطلوب، در صنایع مختلف به عنوان عایق‌های گرمایی استفاده می‌شوند [۵-۲]. همچنین ایروژل‌های تهیه شده از رزین، به دلیل قیمت ارزان پیش‌ماده و خواص مکانیکی و گرمایی مطلوب، قابلیت تولید انبوه را، برای مصارف صنعتی دارند. از طرفی ایروژل‌های معدنی، از جمله ایروژل‌های سیلیکایی، دارای خواصی همچون سطح ویژه زیاد ($1600 m^2/g$)، چگالی کم (حدود $0.04 g/cm^3$) و ضریب رسانندگی گرمایی بسیار کوچک هستند [۶]. به دلیل خواص عایقی و گرمایی ویژه، مطالعات گسترده‌ای برای اصلاح فرایند تهیه و بهبود خواص مکانیکی ایروژل‌های سیلیکایی انجام شده است [۱۰-۷]. تهیه ایروژل‌های سیلیکایی با فرایند سل-ژل و خشک کردن به روش سیال ابربحرانی، بسیار دشوار و پرهزینه است. از این رو، پژوهش‌های زیادی برای خشک کردن محیطی این ایروژل‌ها انجام شده است [۱۳-۱۱]. اما ایروژل‌های سیلیکایی خشک شده به روش محیطی، بسیار ترد و شکننده هستند و عملاً نمی‌توان از آنها در شرایط کاربردی استفاده کرد. دلیل ضعف مکانیکی ایروژل‌های سیلیکایی خشک شده به روش محیطی، جمع‌شدگی شدید ساختار متخلخل ژل حین خروج حلال از درون حفره‌ها و تخریب ساختار آن است. با اصلاح سطحی ساختار ژل سیلیکا، می‌توان فشار مویینگی حاصل از خروج حلال را حذف کرد و جمع‌شدگی را کاهش داد. اما به دلیل گران بودن عوامل اصلاح سطح، این روش چندان رایج نیست [۱۴]. ناصری و همکاران [۱۵] روش نوینی را برای تهیه ایروژل‌های نئوالاک بر اساس فرایند سل-ژل در محیط اشباع از بخار حلال در دماهای بیش از دمای جوش استاندارد حلال (کاهش زمان فرایند و افزایش استحکام ژل) ارائه دادند. آنها استفاده از روش خشک کردن در محیط را به جای روش خطرناک و گران‌قیمت سیال ابربحرانی به عنوان روشی ساده و ارزان‌قیمت برای خارج کردن حلال و خشک کردن ژل ارائه کردند. ایروژل‌های تهیه شده از این روش دارای جمع‌شدگی بسیار ناچیز و استحکام فشاری مطلوب بودند.

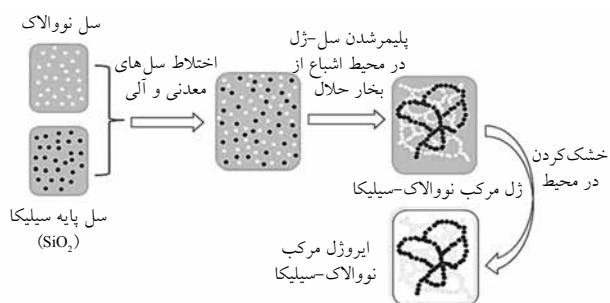
با توجه به ماهیت فرایند سل-ژل در تهیه ایروژل‌های هیبریدی،



طرح ۲- واکنش پخت رزین نووالاک با عامل پخت هگزامتیلن تترامین [۱۵].

درون سل هیبریدی شود. مقدار حلال مورد نیاز از معادله حالت Peng-Robinson محاسبه شد [۱۹]. در نهایت، اتوکلاو به مدت ۵ h درون گرم‌خانه با دمای 120°C قرار گرفت. پس از پخت کامل رزین نووالاک و نیز کامل شدن مرحله تراکم و تشکیل ژل سیلیکا، ژل‌ها از درون قالب‌ها خارج و در محیط خشک شدند. در طرح‌های ۱ و ۲ واکنش‌های مربوط به مرحله آبکافت و تراکم آلکوکسی سیلان‌ها و پخت نشان داده شده است. در شکل ۱ نیز مراحل تهیه ایزوژل هیبریدی-سیلیکا آمده است.

در روش خشک کردن در محیط، پس از تهیه ژل‌های هیبریدی و برای ممانعت از ترک خوردن نمونه‌ها در اثر خروج سریع مقدار زیادی حلال، ابتدا نمونه‌ها به مدت حدود ۲۴ h در شرایط محیط خشک شدند. سپس، برای انجام هم‌زمان دو فرایند تکمیل واکنش‌های



شکل ۱- مراحل تهیه ایزوژل هیبریدی-سیلیکا.

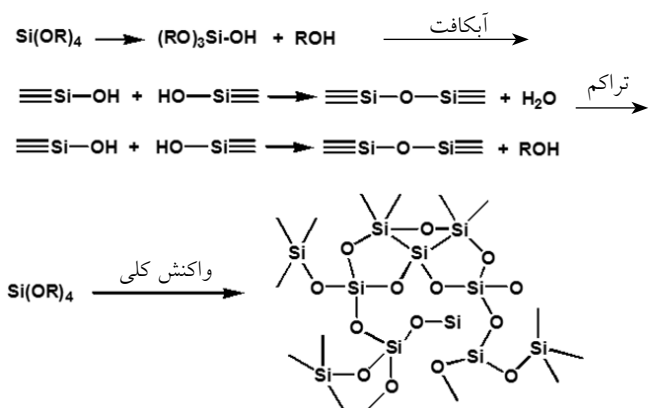
جدول ۱- ترکیب درصد اجزا در ساختار ایزوژل‌های هیبریدی با مقدار جامد نهایی ۲٪.

نمونه	مقدار جامد (%)	
	نووالاک	سیلیکا
ایزوژل (N20)	۲۰	۰
Si6	۱۴	۶
Si8	۱۲	۸
Si10	۱۰	۱۰
Si20	۰	۲۰

دستگاه‌ها و روش‌ها

تهیه ایزوژل هیبریدی-سیلیکا

ابتدا دو محلول جداگانه یکی بر پایه رزین نووالاک (سل الف) و دیگری بر پایه تتراآتوکسی سیلان (سل ب) در حلال ۲-پروپانول با غلظت ۲۰ wt٪ تهیه شدند. در سل ب برای آبکافت گروه‌های اتوکسی به هیدروکسیل و تسریع آن به ترتیب آب و هیدروکلریک اسید به نسبت مولی ۴ و $1/8 \times 10^{-4}$ (نسبت به تتراآتوکسی سیلان) اضافه و مخلوط به مدت ۳۰ min در دمای محیط همزده شد. پس از آن، دو سل آلی و معدنی تهیه شده به نسبت‌های حجمی مختلف، با توجه به درصدهای وزنی مورد نیاز در ایزوژل هیبریدی نهایی (مطابق جدول ۱)، با هم ترکیب و به مدت ۱۰ min برای اختلاط و همگن شدن سامانه، با همزن مغناطیسی همزده شدند. سل هیبریدی، در قالب‌هایی از جنس پلی‌پروپیلن ریخته شد. قالب‌ها به حالت در باز درون محفظه اتوکلاو قرار داده شدند. کف اتوکلاو با حدود ۳۰ g حلال ۲-پروپانول پر شد تا پس از رسیدن به دمای جوش و تبخیر، محفظه اتوکلاو از بخار حلال اشباع شده و مانع از خروج حلال از



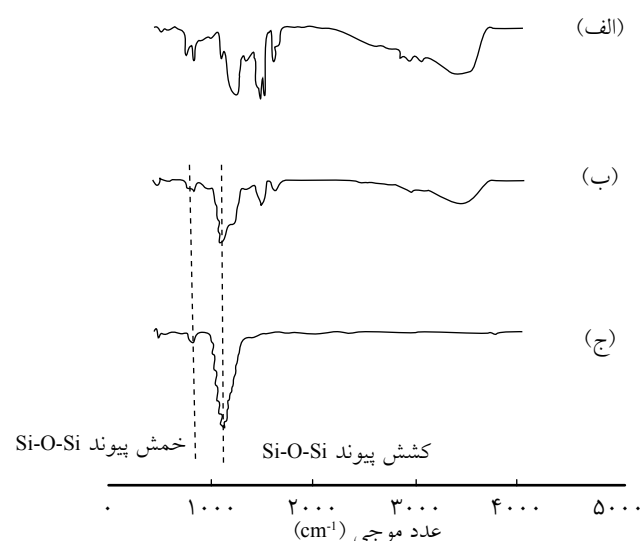
طرح ۱- واکنش‌های آبکافت و تراکم آلکوکسی سیلان‌ها [۱۶].

شده، از آزمون FE-SEM و Si-mapping با دستگاه Mira Tescan ساخت لهستان استفاده شد. برای تعیین چگالی واقعی ابروزل‌های هیبریدی تهیه شده و تعیین درصد تخلخل آنها، آزمون چگالی سنجی هلیم، دستگاه Micromeritics Accupye 1330 ساخت آمریکا به کار گرفته شد. همچنین، آزمون گرماوزن‌سنجی برای بررسی پایداری گرمایی نمونه‌ها با سرعت گرمادهی $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ در محیط هوا تا دمای 500°C انجام شد.

نتایج و بحث

شناسایی ساختار نمونه‌های تهیه شده

ساختار شیمیایی نمونه‌های ابروزل با طیف‌سنجی زیرقرمز بررسی شد. شکل ۳-الف طیف مربوط به ابروزل خالص و شکل ۳-ب نمونه هیبریدی Si10 را نشان می‌دهد. با توجه به عدم تشخیص واضح پیک‌های مشخصه برای ساختار سیلیکایی در طیف ۳-ب، ابروزل هیبریدی در دمای 600°C در محیط هوا و درون کوره به مدت ۲ h گرما داده شد. مواد آلی موجود در نمونه هیبریدی به‌طور کامل اکسید شدند و به گازهای فرار تجزیه و از سامانه هیبریدی حذف شد. طیف زیرقرمز ابروزل باقی‌مانده پس از حذف در شکل ۳-ج دیده می‌شود. در این طیف، به راحتی می‌توان پیک‌های مشخصه ساختار سیلیکایی را ردیابی کرد. پیک موجود با شدت زیاد در عدد موجی 1000 cm^{-1} تا 1100 cm^{-1} و پیک ضعیف نزدیک به عدد موجی 800 cm^{-1}



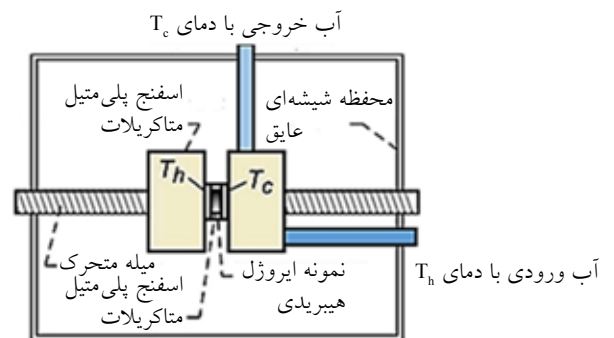
شکل ۳- طیف FTIR: (الف) ابروزل خالص، (ب) ابروزل هیبریدی Si10 و (ج) ابروزل سیلیکایی خالص.

پخت و خروج حلال، نمونه‌ها درون گرم‌خانه با دمای 90°C به مدت ۲۴ h، 120°C به مدت ۲۴ h و 140°C به مدت ۴ h قرار داده شدند. وزن نمونه‌ها هر ۶۰ min یک مرتبه اندازه‌گیری شد و عدم تغییر وزن در پنج اندازه‌گیری متوالی به عنوان معیاری برای حصول اطمینان از کامل شدن خروج حلال از درون حفره‌های ژل در نظر گرفته شد. در نهایت، برای اطمینان بیشتر از خروج کامل حلال، نمونه‌ها به مدت ۱۲ h درون گرم‌خانه خلأ با دمای 120°C قرار داده شدند.

آزمون تعیین رسانندگی گرمایی

برای تعیین ضریب رسانندگی گرمایی نمونه‌های ابروزل، از دستگاه طراحی شده بر مبنای ایجاد گرادیان دما بین دو صفحه داغ و سرد در شرایط دما و فشار محیط استفاده شد. این دستگاه برای نمونه‌های با ضخامت کم و رسانایی گرمایی بسیار کم طراحی شده که نکات مربوط به کالیبره کردن و ابعاد نمونه‌ها در مرجع ۲۰ آمده است. نمایی از نحوه عملکرد این دستگاه در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، نمونه در بین دو صفحه سرد و داغ قرار داده می‌شود. آب ورودی پس از دریافت گرمای حاصل از انتقال گرمای رسانشی نمونه، گرم شده و از دستگاه خارج می‌شود. این فرایند تا پایداری شدن دماهای صفحه داغ، صفحه سرد و آب ورودی ادامه می‌یابد. با استفاده از داده‌های به دست آمده، رسانایی گرمایی نمونه‌ها محاسبه می‌شوند.

پایداری گرمایی نمونه‌های تهیه شده با آزمون DSC به وسیله دستگاه NETZSCH DSC ساخت آلمان بررسی شد. تشکیل فاز سیلیکا در ابروزل هیبریدی با آزمون FTIR با دستگاه PerkinElmer Spectrum ساخت آلمان تأیید شد. برای بررسی ریزساختار و شناسایی نحوه پراکنش فاز سیلیکایی در ساختار ابروزل‌های تهیه



شکل ۲- نمایی از دستگاه اندازه‌گیری ضریب رسانندگی گرمایی ابروزل‌های هیبریدی (T_c دمای صفحه سرد و T_h دمای صفحه داغ را نشان می‌دهد).

جدول ۲- خواص فیزیکی ابروزل‌های هیبریدی-سیلیکا.

جمع‌شدگی (%)	تخلخل (%)	چگالی (g/cm ³)		نمونه
		واقعی	ظاهری	
۲۳	۸۰/۳۲	۱/۱۷۴	۰/۲۳۱	ایروزل نوالاک (N20)
۱۳	۸۷/۲۹	۱/۳۷۴	۰/۱۷۵	Si6
۱۶/۵۰	۸۶/۶۵	۱/۴۳۲	۰/۱۹۱	Si8
۲۴	۸۳/۷۴	۱/۴۹۵	۰/۲۴۳	Si10
۴۳	۷۸/۰۰	۱/۸۴۶	۰/۳۳۵	Si20

درصد جمع‌شدگی در نمونه‌ها که نسبت به قطر قالب و پس از خشک‌شدن کامل اندازه‌گیری شده‌اند، نیز روندی مشابه دارد. این مشاهده را می‌توان به تمایل بیشتر شبکه سیلیکا به جمع‌شدگی به دلیل کشش سطحی بیشتر و در نتیجه نیروهای موینگی بیشتر نسبت داد. افزون بر این به نظر می‌رسد، با افزایش نسبت ژل سیلیکا در ژل هیبریدی، ژل آلی نمی‌تواند مانع از جمع‌شدگی شدید ژل سیلیکا هنگام خشک‌شدن محیطی شود. از این رو جمع‌شدگی زیاد، باعث افزایش چگالی نمونه‌های هیبریدی می‌شود. در شکل ۲ ابروزل‌های هیبریدی تهیه شده و نیز جمع‌شدگی شدید ابروزل سیلیکای خالص و ساختار شکننده آن مشاهده می‌شود.

در شکل ۵ تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی نمونه Si10 و نیز تصویر نقشه عنصری سیلیکون برای نمونه مزبور نشان داده شده است. با توجه به تصاویر، ابروزل هیبریدی متشکل از شبکه‌ای از ذرات کلئیدی یکنواخت و به هم پیوسته با میانگین ابعاد کمتر از ۱۰۰ nm است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت، ساختار فاز سیلیکایی نیز در ابروزل هیبریدی، به شکل ذرات کلئیدی است و حین فرایند سل-ژل هر دو ژل و سیلیکا با سازوکار رشد ذرات کلئیدی تشکیل می‌شوند. همچنین، با توجه به تصویر نقشه عنصری سیلیکون، توزیع فاز سیلیکا در ماتریس یکنواخت است.

رسانندگی گرمایی مؤثر ابروزل‌های هیبریدی-سیلیکا

رسانندگی گرمایی مؤثر ابروزل‌ها از مهم‌ترین خواص گرمایی است. زیرا با توجه به مقادیر این پارامتر، می‌توان خواص عایقی ابروزل‌ها را پیش‌بینی کرد. در این پژوهش، رسانندگی گرمایی مؤثر ابروزل‌های هیبریدی نوالاک-سیلیکا، با استفاده از دستگاه صفحه داغ، بر مبنای قانون فوریه که در معادله (۲) آمده است، محاسبه شد:

$$k_{\text{eff}} = \frac{\dot{Q}l}{A(T_h - T_c)} \quad (2)$$

در این معادله، k_{eff} رسانندگی گرمایی مؤثر در شرایط محیطی، \dot{Q} شار گرمایی عبوری از نمونه، l ضخامت نمونه، A سطح مقطع نمونه و ΔT اختلاف دمای دو طرف نمونه است. شار عبوری از نمونه‌ها با اندازه‌گیری شار گرمایی آب به وسیله اختلاف دمای آب ورودی و خروجی به سامانه، از معادله (۳) قابل محاسبه است:

$$\dot{Q} = \dot{m}C_p(T_c - T_{\text{in}}) \quad (3)$$

در این معادله، \dot{Q} ، \dot{m} و C_p به ترتیب شار گرمایی آب، سرعت جریان جرمی آب و ظرفیت گرمایی آب هستند. جدول ۳ رسانندگی گرمایی

به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی و خمشی پیوندهای Si-O-Si هستند [۲۱، ۲۲]. مشاهده پیک‌های مزبور بیانگر تشکیل فاز سیلیکا در ساختار ابروزل هیبریدی است.

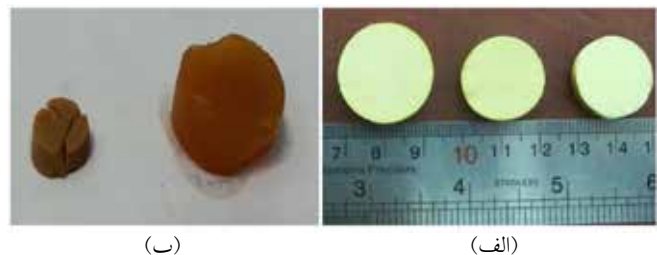
خواص فیزیکی و ریزساختار ابروزل‌های هیبریدی-سیلیکا

چگالی ظاهری نمونه‌های ابروزل با اندازه‌گیری ابعاد فیزیکی آنها محاسبه شد. برای اندازه‌گیری چگالی واقعی از آزمون چگالی سنجی هلیوم استفاده شد. نتایج مربوط به آزمون چگالی سنجی هلیوم در جدول ۲ آمده است. در این جدول درصد تخلخل از معادله (۱) قابل محاسبه است:

$$\Phi = (1 - \frac{\rho_a}{\rho_r}) \times 100 \quad (1)$$

در این معادله، Φ درصد تخلخل، ρ_a چگالی ظاهری و ρ_r چگالی واقعی ابروزل‌های هیبریدی هستند.

همان‌طور که در جدول ۲ مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار سیلیکا در ابروزل‌های هیبریدی، چگالی ابروزل افزایش می‌یابد. همچنین،



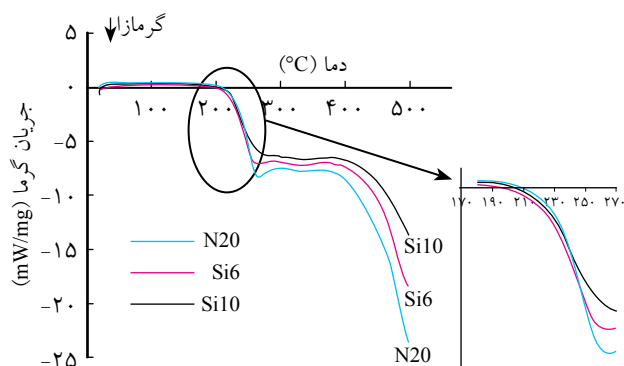
شکل ۴- (الف) ابروزل‌های هیبریدی نوالاک-سیلیکای تهیه شده با ترکیب درصدهای مختلف، به ترتیب از چپ به راست نمونه‌های Si6، Si8 و Si10 و (ب) ابروزل سیلیکایی پیش و پس از خشک‌شدن در محیط.

جدول ۳- رسانندگی گرمایی مؤثر ابروزل‌های هیبریدی.

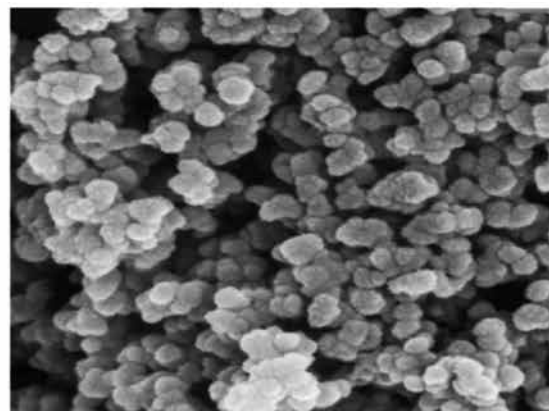
رسانندگی گرمایی مؤثر (W/m.K)	نمونه
۰/۲۳۶	ایروزل (N20)
۰/۰۷۱	Si6
۰/۰۶۳	Si8
۰/۰۵۹	Si10

مؤثر ابروزل‌های هیبریدی را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش درصد فاز سیلیکا در ساختار ابروزل، رسانندگی گرمایی ابروزل کاهش یافته که حاکی از بهبود خواص عایقی است. کاهش رسانایی گرمایی مؤثر ابروزل هیبریدی با افزایش درصد فاز سیلیکایی، به کم‌تر بودن رسانایی گرمایی ابروزل سیلیکا مرتبط است. در نتیجه، از نظر رسانندگی گرمایی بهترین عملکرد عایقی مربوط به نمونه Si10 است.

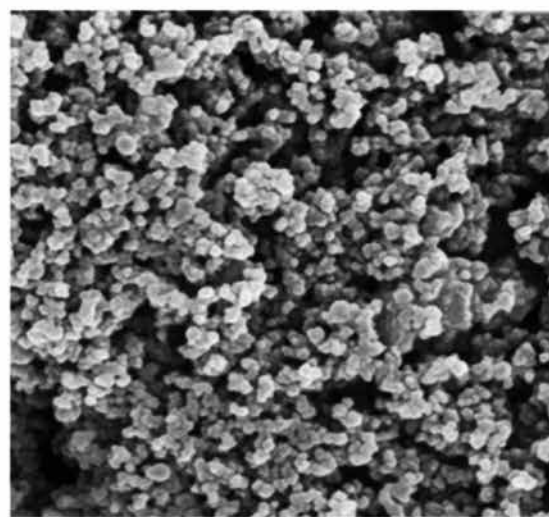
شکل ۶ دمانگاشت‌های مربوط به آزمون گرماسنجی پوششی تفاضلی نمونه‌های هیبریدی را در شرایط ناهم‌دما نشان می‌دهد. با توجه به ماهیت گدازناپذیری پلیمرهای گرماسخت، هیچ تغییر فازی در دماهای کمتر از 200°C رخ نمی‌دهد. این مشاهده، کامل شدن فرایند پخت اجزای ابروزل‌های هیبریدی را تأیید می‌کند. گرمای آزاد شده در محدوده دمایی 200°C تا 290°C ، ناشی از شکست پیوندهای متیلن-حلقه بنزن موجود در ساختار ابروزل هیبریدی است. گرمای آزاد شده با افزایش مقدار سیلیکا در ابروزل‌های هیبریدی کاهش می‌یابد و این پدیده به اثر مثبت شبکه سیلیکا در کند کردن فرایند تخریب نسبت داده می‌شود. زغال کربنی باقی‌مانده از فرایند تخریب، باعث کاهش شار گرمایی انتقالی به مواد تخریب نشده می‌شود و سرعت تخریب را کاهش می‌دهد. در این مرحله، ناحیه‌ای مسطح از 290°C تا دمای اکسید شدن مشاهده می‌شود. بنابراین، گرمای آزاد شده در مرحله دوم مربوط به فرایند اکسایش گرمایی لایه زغال



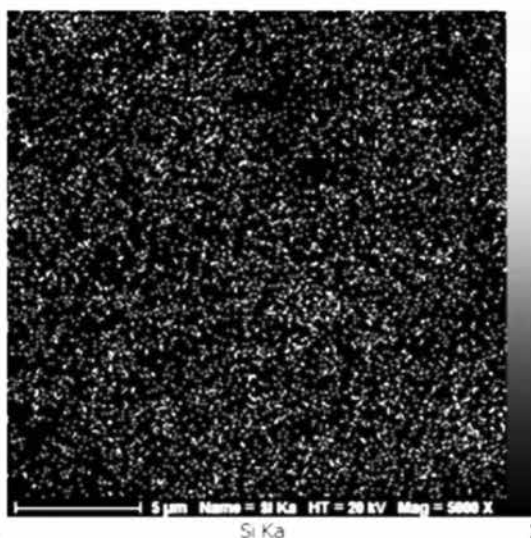
شکل ۶- دمانگاشت DSC ابروزل‌های هیبریدی.



(الف)

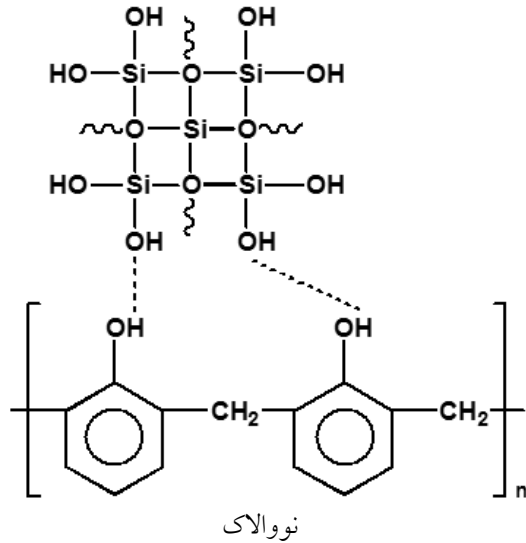


(ب)



(ج)

شکل ۵- (الف) و (ب) تصاویر میکروسکوپ الکترونی و (ج) نقشه عنصری سیلیکون برای نمونه هیبریدی Si10.



شکل ۸- نمایش احتمال تشکیل پیوندهای هیدروژنی بین ساختار و سیلیکا.

خالص در شرایط محیطی خشک می‌شد، ساختار به کلی تخریب می‌شد و امکان استفاده از خواص عایقی آن مهیا نبود.

نتیجه‌گیری

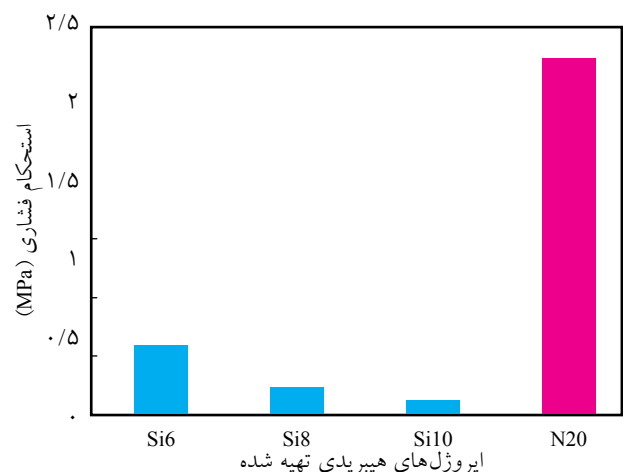
نتایج این پژوهش نشان داد، تهیه ایروژل هیبریدی نووالاک-سیلیکا با استفاده از روش پلیمر شدن در محیط اشباع از بخار حلال و خشک کردن ژل در شرایط محیطی، می‌تواند موجب تشکیل ایروژل‌های هیبریدی با ساختار یکنواخت از دو فاز سیلیکا و نووالاک شود. از طرفی با افزایش درصد فاز سیلیکایی، جمع‌شدگی ایروژل هیبریدی افزایش می‌یابد. دلیل این پدیده حساسیت بیشتر ساختار سیلیکایی به فشار مویبندی حلال، نسبت به ایروژل نووالاک است. خواص گرمایی و رسانندگی ایروژل‌های هیبریدی با افزایش مقدار سیلیکا بهبود یافت. همچنین، به دلیل عدم وجود برهم‌کنش‌های شیمیایی کووالانسی بین فاز سیلیکا و نووالاک و نیز شکنندگی ساختار سیلیکا پس از خشک شدن در محیط با افزایش درصد سیلیکا، خواص مکانیکی ایروژل‌های هیبریدی کاهش می‌یابد، اما استحکام فشاری ایروژل با بیشترین درصد سیلیکا در مقایسه با سایر ایروژل‌های سیلیکایی و هیبریدی مطلوب است. این موضوع باعث حفظ ساختار ایروژل پس از خشک کردن محیطی می‌شود.

است. کاهش مقدار گرمای آزاد شده با افزایش مقدار سیلیکا در مرحله اکسایش گرمایی زغال، نقش کلیدی شبکه سیلیکا را در بهبود پایداری گرمایی ایروژل نشان می‌دهد.

استحکام فشاری ایروژل‌های هیبریدی-سیلیکا

استحکام فشاری ایروژل‌های هیبریدی تهیه شده با آزمون فشاری براساس استاندارد ASTM C 365 بررسی شده که نتایج این آزمون در شکل ۷ آمده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش درصد فاز معدنی در ساختار ایروژل هیبریدی، استحکام فشاری کاهش می‌یابد. کاهش خواص مکانیکی ایروژل هیبریدی با افزایش درصد فاز سیلیکا به دو دلیل اتفاق می‌افتد. اول اینکه فاز سیلیکایی خشک شده با فرایند خشک شدن در محیط، به شدت ترد و شکننده است و باعث کاهش استحکام فشاری ایروژل هیبریدی نسبت به ایروژل خالص می‌شود. از طرفی، با توجه به احتمال ایجاد پیوندهای شیمیایی ضعیف هیدروژنی و دو قطبی-دو قطبی بین گروه‌های هیدروکسیل در ساختار و سیلیکا که در شکل ۸ نشان داده شده است و نیز برهم‌کنش ضعیف فیزیکی میان فاز آلی و معدنی، فاز سیلیکا در این حالت مانند نقص در ساختار رفتار می‌کند و باعث کاهش استحکام فشاری نمونه‌های هیبریدی می‌شود.

با وجود اینکه با افزایش درصد سیلیکا در نمونه‌ها استحکام فشاری کاهش می‌یابد، اما در نمونه با بیشترین درصد سیلیکا، باز هم استحکام فشاری از استحکام فشاری ایروژل‌های سیلیکایی بسیار بیشتر است [۲۳]. این موضوع سبب می‌شود، ساختار ایروژل در شرایط عادی و بدون اعمال بار حفظ شود و بتوان در این شرایط از خواص عایقی ویژه آن بهره گرفت، در حالی که اگر ایروژل سیلیکایی



شکل ۷- اثر مقدار سیلیکا بر استحکام فشاری ایروژل‌های هیبریدی-سیلیکا.

مراجع

- Ramadan H., Coradin T., Masse S., and El-Rassy H., Synthesis and Characterization of Mesoporous Hybrid Silica-Polyacrylamide Aerogels and Xerogels, *Silicon*, **2**, 63-75, 2011.
- Kwon J., Kim J., Yoo T., Park D., and Han H., Preparation and Characterization of Spherical Polyimide Aerogel Microparticles, *J. Macromol. Mater. Eng.*, **299**, 1081-1088, 2014.
- Chang K.J., Wang Y.Z., Peng K.C., Tsai H.S., Chen J.R., Huang C.T., and Lien W.F., Preparation of Silica Aerogel/Polyurethane Composites for the Application of Thermal Insulation, *J. Polym. Res.*, **21**, 1-9, 2014.
- Kim K.H., Cho M.D., Park S.H., and Hwang S.W., Organic Aerogel and Composition for the Organic Aerogel, *US Pat.* 8,436,060, 2013.
- Schwan M. and Ratke L., Flexibilisation of Resorcinol-Formaldehyde Aerogels, *J. Mater. Chem.*, **43**, 13462-13468, 2013.
- Soleimani Dorcheh A. and Abbasi M.H., Silica Aerogel; Synthesis, Properties and Characterization. *J. Mater. Process. Technol.*, **199**, 10-26, 2008.
- Wei G., Liu Y., Zhang X., Yu F., and Du X., Thermal Conductivities Study on Silica Aerogel and Its Composite Insulation Materials, *Int. J. Heat Mass Tran.*, **54**, 2355-2366, 2011.
- Baetens R., Jelle B.P., and Gustavsen A., Aerogel Insulation for Building Applications: A State-of-the-art Review., *Energ. Buildings*, **43**, 761-769, 2011.
- Shen J., Zhou B., Wu G.M., Deng Z.S., NI X.Y., and Wang J., Preparation and Investigation of Nanoporous Super Thermal Insulation: Silica Aerogels, *Chenes. J. Process. Eng.*, **2**, 341-345, 2002.
- Wei T.Y., Chang T.F., Lu S.Y., and Chang Y.C., Preparation of Monolithic Silica Aerogel of Low Thermal Conductivity by Ambient Pressure Drying, *J. Am. Ceram. Soc.*, **90**, 2003-2007, 2007.
- Shi F., Wang L., and Liu J., Synthesis and Characterization of Silica Aerogels by a Novel Fast Ambient Pressure Drying Process, *Mater. Lett.*, **60**, 3718-3722, 2006.
- Lee S., Cha Y.C., Hwang H.J., Moon J.W., and Han I.S., The Effect of pH on the Physicochemical Properties of Silica Aerogels Prepared by an Ambient Pressure Drying Method, *Mater. Lett.*, **61**, 3130-3133, 2007.
- Rao A.P., Pajonk G.M., and Rao A.V., Effect of Preparation Conditions on the Physical and Hydrophobic Properties of Two Step Processed Ambient Pressure Dried Silica Aerogels, *J. Mater. Sci.*, **40**, 3481-3489, 2005.
- Hwang S.W., Kim T.Y., and Hyun S.H., Effect of Surface Modification Conditions on the Synthesis of Mesoporous Crack-Free Silica Aerogel Monoliths from Waterglass via Ambient-Drying, *Micropor. Mesopor. Mat.*, **130**, 295-302, 2010.
- Naseri I., Kazemi A., Bahramian A.R., and Razzaghi-Kashani M., Polymerization of Phenol-Formaldehyde in Solvent-Saturated Vapor and Study on the Microstructure and Mechanical Properties of Novolac Aerogel Product, Iran, *J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **26**, 427-435, 2014.
- Liu Y.L., Lin Y.L., Chen C.P., and Jeng R.J., Preparation of Epoxy Resin/Silica Hybrid Composites for Epoxy Molding Compounds, *J. Appl. Polym. Sci.*, **90**, 4047-4053, 2003.
- Kong Y., Zhong Y., Shen X., Gu L., Cui S., and Yang M., Synthesis of Monolithic Mesoporous Silicon Carbide from Resorcinol-Formaldehyde/Silica Composites, *Mater. Lett.*, **99**, 108-110, 2013.
- Chiang C.L., Ma C.C.M., Wu D.L., and Kuan H.C., Preparation, Characterization, and Properties of Novolac-Type Phenolic/SiO₂ Hybrid Organic-Inorganic Nanocomposite Materials by Sol-Gel Method, *J. Polym. Sci.*, **41**, 905-913, 2003.
- Kazemi A., Naseri I., and Bahramian A.R., Thermal Protection Performance of Carbon Aerogel with Magnesium Chloride Hexahydrate as a Phase Change Material, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **26**, 525-535, 2014.
- Miller R.A. and Kuczmariski M.A., Method for Measuring Thermal Conductivity of Small Samples Having Very Low Thermal Conductivity, Glenn Research Center, NASA/TM-215460, 2009.
- Sarawade P.B., Kim J.K., Kim H.K., and Kim H.T., High Specific Surface Area TEOS-based Aerogels with Large Pore Volume Prepared at an Ambient Pressure, *Appl. Surf. Sci.*, **254**, 574-579, 2007.
- Li J., Cao J., Yang M., Yin W., Yao Y., and He X., Seeded Growth of Silica Aerogel by Tetraethoxysilane and Trimethylchlorosilane Co-precursor Method, *J. Non-Cryst. Solid.*, **362**, 216-221, 2013.
- Woignier T. and Phalippou J., Mechanical Strength of Silica Aerogels, *J. Non-Cryst. Solid.*, **100**, 404-408, 1988.