

مروری بر رزین‌های فنولیک و روش‌های اصلاح آن

سید آرش حدادی^۱، محمد مهدویان احدی^۲، فرهنگ عباسی^۳

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی پلیمر، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران، صندوق پستی: ۵۱۳۳۵-۱۹۹۶

۲- استادیار، دانشکده مهندسی پلیمر، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران، صندوق پستی: ۵۱۳۳۵-۱۹۹۶

۳- استاد، دانشکده مهندسی پلیمر، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران، صندوق پستی: ۵۱۳۳۵-۱۹۹۶

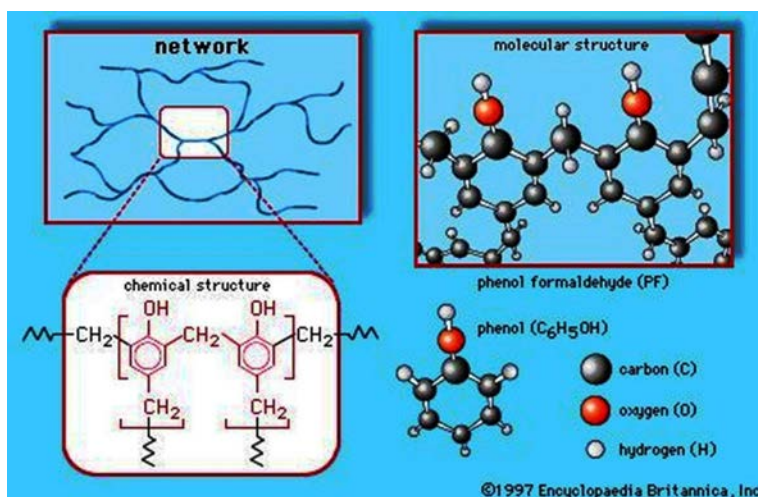
تاریخ دریافت: ۹۱/۱۱/۹ تاریخ بازبینی: ۹۲/۲/۴ تاریخ پذیرش: ۹۲/۲/۸

چکیده

رزین‌های فنولیک جزء قدیمی‌ترین رزین‌های گرماسخت هستند که علی‌رغم گذشت بیش از یک‌صد سال از عمر آن‌ها هم اکنون نیز کاربردهای شایان توجهی در ساخت چسب‌ها، پوشش‌ها، عایق‌های صنعتی، صفحات مدارهای چاپی، سپرهای حرارتی و کامپوزیت‌های پیشرفته دارد. ویژگی بارز این رزین‌ها، مقاومت حرارتی بالا همراه با قیمت پایین آن می‌باشد. رزین‌های فنولیک از واکنش فنول یا مشتقات آن با آلدهیدها در حضور کاتالیزور تهیه می‌شوند و بسته به نسبت مولی فنول به فرمالدهید و اسیدی یا بازی بودن کاتالیزور، رزین حاصل می‌تواند از نوع رزول یا نووالاک باشد. رزین‌های رزول از نظر ذاتی گرماسخت و در اثر اعمال حرارت شبکه‌ای و پخت می‌شوند اما رزین‌های نووالاک به تنهایی گرمانرم و با افزودن عامل پخت و اعمال حرارت شبکه‌ای می‌شوند. رزین‌های فنولیک یکی از رزین‌هایی است که به تنهایی خصوصیات فیزیکی و مکانیکی مطلوبی ندارند و برای اینکه بتوان از آن‌ها در کاربردهای مهندسی استفاده کرد باید ساختار آن را اصلاح نمود. متداول‌ترین روش‌های اصلاح ساختاری رزین‌های فنولیک استفاده از عامل پخت و مواد پرکننده می‌باشد. استحکام کششی و خمشی رزین تقویت نشده پایین می‌باشد، همچنین بالا بودن ضریب انبساط حرارتی آن سبب می‌شود در دماهای بالا رزین دچار جمع‌شدگی شود که استفاده از روش‌های فوق تا حد مطلوبی این معضل را برطرف می‌سازد. در این مقاله سعی شده است که روش‌های اصلاح خواص رزین‌های فنولیک شامل کاتالیزور، عامل پخت و اثر پرکننده تا حد امکان بررسی و تحلیل شود.

واژه‌های کلیدی

رزین‌های فنولیک، رزول، نووالاک، کاتالیزور، عامل پخت، پرکننده.



*Corresponding author: mahdavian@sut.ac.ir

A review on phenolic resins and their modification methods, S. A. Haddadi, M. Mahdavian, F. Abbasi

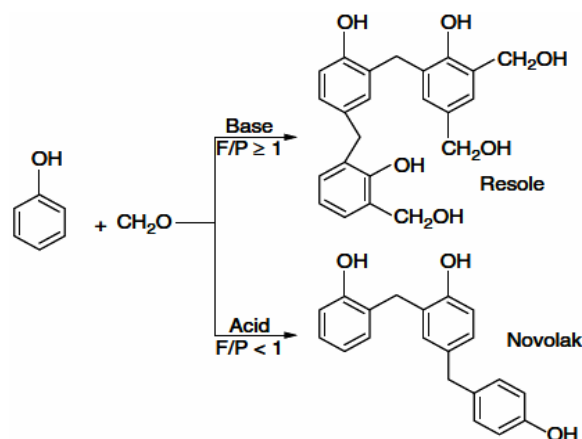
۱- مقدمه

رزین‌های فنولیک^۱ که گاهی به آن‌ها فنوپلاست نیز می‌گویند، از قدیمی‌ترین رزین‌های آلی شناخته شده می‌باشند که از همان ابتدا مورد توجه بسیاری از صنایع قرار گرفته‌اند [۱، ۲].

ویژگی‌های بارزی نظیر مقاومت حرارتی بالا، عایق الکتریکی بودن و مقاومت شیمیایی، این رزین را به یکی از پرکاربردترین و مهم‌ترین رزین‌ها تبدیل نموده است. رزین‌های فنولیک یکی از رزین‌هایی است که به تنهایی خصوصیات فیزیکی و مکانیکی خوبی ندارد. استحکام رزین اصلاح نشده پایین و استحکام خمشی^۲ که در واقع مقاومت رزین پخت شده در برابر تغییر فرم بر اثر اعمال بار است، ناچیز می‌باشد. همچنین بالا بودن ضریب انبساط حرارتی آن سبب جمع‌شدگی^۳ زیادی پس از عملیات حرارتی می‌شود اما خوشبختانه با روش‌های اصلاحی صورت گرفته این رزین‌ها، مصارف و کاربردهای متنوع و مختلفی در تهیه و ساخت چسب‌ها، چندلایه‌ها، پوشش‌ها، اسفنج‌های فنولیک و الیاف مصنوعی و نظایر آن پیدا کرده‌اند که چنین کاربردهای گسترده‌ای، اهمیت رزین‌های فنولیک را بیش از پیش مشخص می‌سازد [۱-۳].

۲- انواع رزین‌های فنولیک

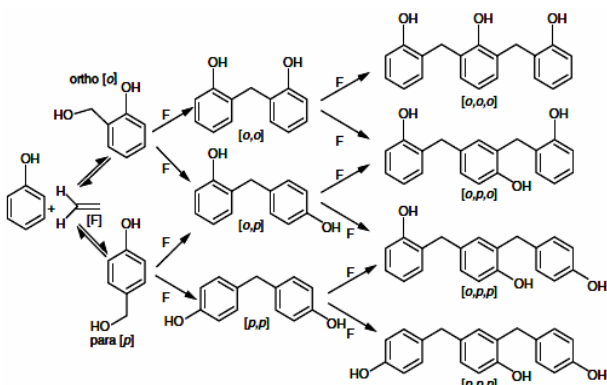
اگر چه از زمان تهیه رزین‌های فنولیک سالیان درازی می‌گذرد، اما ساختارهای شیمیایی آن هنوز به طور کامل شناخته نشده است. سازوکار تشکیل این رزین‌ها بسیار پیچیده است و ساختارهای فراوان آن به نسبت مولی فنول به فرمالدهید، pH مخلوط و دمای محیط واکنش بستگی دارد [۴، ۵]. با توجه به موارد فوق رزین‌های فنولیک به دو گروه رزول^۴ و نووالاک^۵ تقسیم‌بندی می‌شوند (شکل ۱) که در ادامه به تفصیل مورد بررسی قرار می‌گیرند.



شکل ۱- تهیه رزین‌های فنولیک نوع رزول و نووالاک [۶].

۲-۱- رزین‌های نووالاک

رزین‌های نووالاک از واکنش فنول و فرمالدهید به نسبت مولی فرمالدهید به فنول ۰/۸ - ۰/۵ در محیط اسیدی ساخته می‌شوند. وزن مولکولی رزین‌های نووالاک بین ۵۰۰-۵۰۰۰ g/mol و دمای انتقال شیشه‌ای آن‌ها در محدوده ۷۰-۴۵ °C قرار دارد. این رزین‌ها با کاتالیزورهای قوی و خنثی در pH ۴-۷ تهیه می‌شوند که دسته دوم، نووالاک‌هایی با میزان ارتوی بالا هستند [۴، ۶]. در وزن مولکولی ۵۰۰-۱۰۰۰ g/mol نووالاک‌ها به طور معمول خطی‌اند، این امر به دلیل پایین بودن فعالیت واحدهای فنولی است که واکنش بیشتری انجام داده‌اند شکل ۲ به صورت شمایی سنتز رزین نووالاک را نشان می‌دهد. در نووالاک‌هایی با وزن مولکولی بالاتر غلظت کم گروه‌های انتهایی و فنول‌های واکنش نداده باعث ایجاد اتصالات عرضی^۶ می‌شود. رزین‌های نووالاک، هیچ نوع گروه متیلولی ندارند و بنابراین نمی‌توانند در اثر حرارت ساختارهایی با اتصالات عرضی ایجاد نمایند.



شکل ۲- واکنش تهیه رزین نووالاک در ایزومری‌های مختلف [۶].

برای ایجاد اتصالات عرضی، این مواد را با ترکیباتی مانند هگزامیلن‌تترامین^۷ که می‌توانند پل‌های متیلنی ایجاد کنند، تحت حرارت ترکیب می‌کنند و ساختارهای غیر قابل ذوب گرماسخت^۸ را به وجود می‌آورند. از آنجایی که هگزامین در اثر حرارت تجزیه شده و گاز آمونیاک تولید می‌نماید و همچنین از آنجایی که فنول یک ماده اکسیدکننده قوی و سمی است و ممکن است که به صورت آزاد در ساختار رزین وجود داشته باشد، پایین بودن این ترکیبات در ساختار رزین بسیار حائز اهمیت است. فنول عمل نکرده همراه با آمونیاک تولید شده از واکنش تجزیه هگزامین می‌تواند سبب خوردگی تجهیزات فرآیندی و آلودگی محیط کار می‌شود. هر صورت فنولی که به مصرف می‌رسد نباید هیچ گونه استخلافی داشته باشد بدین معنا که باید در موقعیت‌های ارتو و پارا، فعال و بنابراین نسبت به واکنش فرمالدهید سه عاملی باشد. با توجه به دو مرحله‌ای بودن نووالاک، بعد از تهیه رزین در

^۶ Crosslinking

^۷ Hexamethylene tetramine

^۸ Thermoset

^۱ Phenolic

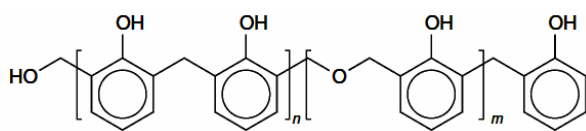
^۲ Modulus of rupture or fracture strength

^۳ Shrinkage

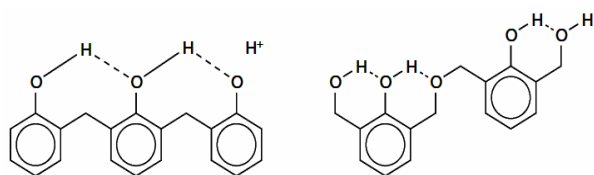
^۴ Resol

^۵ Novolak

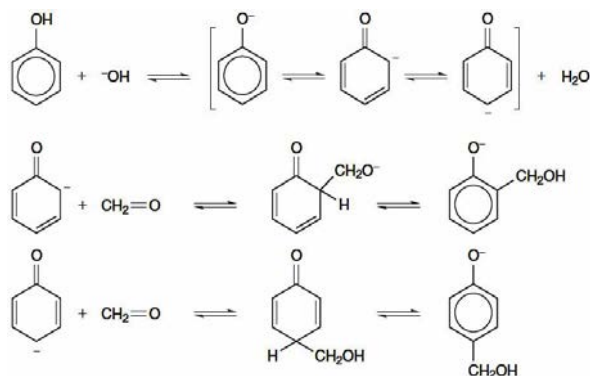
خطی، باز بودن و فعال بودن موقعیت پارا و تمایل طبیعی به ایجاد پیوند هیدروژنی بین مولکولی مطابق شکل ۵، بین گروه اورتومتیلول و گروه هیدروکسیل فنولی است [۱۳].



شکل ۴- ساختار رزین نووالاک با ارتوی بالا [۴].



شکل ۵- تشکیل پیوندهای هیدروژنی در رزین نووالاک با ارتوی بالا [۴].



شکل ۶- شمای واکنش تهیه رزین رزول [۴].

۲-۲- رزین‌های رزول

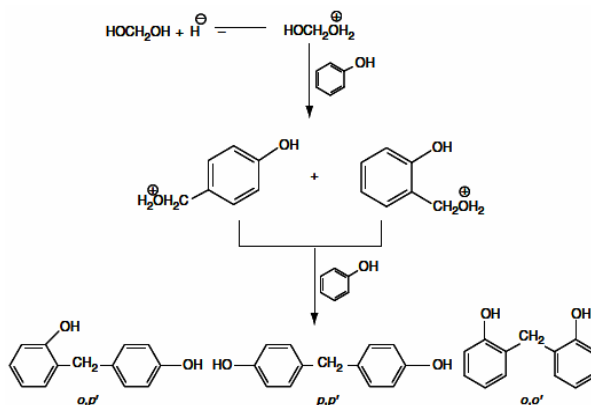
رزین‌های رزول را به وسیله واکنش فنول با فرمالدهید در محیط بازی تهیه می‌کنند به طور معمول نسبت مولی فرمالدهید به فنول ۳ - ۱/۵ است، به دلیل وجود گونه‌های فعال متیلول در ساختار رزول‌ها، این رزین‌ها از نظر حرارتی گرماسخت می‌باشند. شکل ۶ تولید رزین رزول را به صورت شمایی نشان می‌دهد. رزول‌ها ممکن است به شکل جامد یا مایع، محلول یا نامحلول در آب، بازی یا خنثی، دارای پخت کند یا فعالیت بالا باشند. اما به طور عمده به صورت محلول در آب یا محلول در الکل تولید می‌شوند و درصد بالایی از تولیدات رزین‌های فنولیک را به خود اختصاص داده‌اند. در رزول‌های محلول در حلال‌های آلی (مانند الکل‌ها)، وزن مولکولی بالا و به طور معمول غلظت فرمالدهید کمتری به کار برده می‌شود. رزول‌های جامد معمولی، محصولاتی با وزن مولکولی پایین‌اند و با بیشینه مقدار نسبت مولی فرمالدهید به فنول ۱/۵ ساخته می‌شوند. از دیدگاه سازوکار پلیمری شدن رزول‌ها، در مرحله اول یون فنول به شکل یون منفی با استقرار بار منفی در موقعیت‌های ارتو یا پارا

محیط آبی و مصرف کامل فرمالدهید، آب اولیه به همراه آب حاصل از واکنش تراکمی و همچنین فنول آزاد موجود در سامانه را می‌توان به وسیله تقطیر در خلاء و در دماهای بالاتر از ۱۳۰ °C جدا نمود. همچنین می‌توان با استفاده از خشک‌کن‌های افشانه‌ای رزین حاصل را به پودر تبدیل کرد [۷-۹].

دمای ذوب رزین‌های نووالاک در محدوده ۱۱۰ - ۴۰ °C است. دمای ذوب و همچنین گرانیوی مذاب آن‌ها به وزن مولکولی متوسط آن‌ها بستگی دارد که به طور معمول در محدوده ۱۰۰۰ - ۲۵۰۰ g/mol است. در رزین‌هایی با دمای ذوب بالاتر وزن مولکولی به ۵۰۰۰ g/mol می‌رسد. رزین‌های نووالاک در الکل‌های تک عاملی و دو عاملی مانند اتانول، اتیلن‌گلیکول، فورفوریل‌الکل و همچنین کتون‌ها و استرها به راحتی حل می‌شوند. اگر عامل پخت هگزامین به رزین نووالاک اضافه نشود این رزین‌ها را می‌توان به صورت جامد، محلول یا در حالت مذاب برای مدت طولانی نگهداری کرد. همچنین با توجه به اینکه رزین‌های نووالاک فاقد گروه‌های متیلول هستند، لذا از نظر مدت انبارداری محدودیتی نخواهند داشت [۱۰].

۲-۱-۲- بیس‌فنول F

بیس‌فنول F جزء ساده‌ترین رزین‌های نووالاک می‌باشد. بیس‌فنول F از واکنش مستقیم فنول با فرمالدهید با مقدار اضافی از فنول تحت شرایط اسیدی به دست می‌آید. شکل ۳ ایزومری‌های مختلف تشکیل بیس‌فنول F را در ساده‌ترین حالت نشان می‌دهد که با واکنش متیلن‌گلیکول و فنول اضافی در شرایط اسیدی شروع می‌شود [۱۱، ۱۲].



شکل ۳- تشکیل ایزومری‌های مختلف بیس‌فنول F [۶].

۲-۱-۲- نووالاک با ارتوی بالا

خصوصیات مناسب نووالاک‌هایی با ارتوی بالا که به صورت شمایی در شکل ۴ نشان داده شده است، شامل سرعت پخت بالا و خواص رئولوژیکی^۲ خوب آن می‌باشد. این ویژگی‌ها در نتیجه ساختمان بسیار

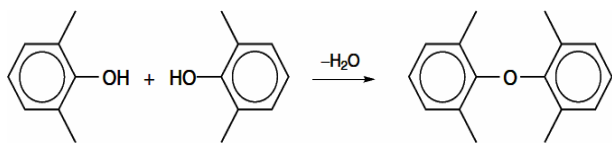
^۱ Bisphenol F

^۲ Rheological properties

می‌گذارد، برای مثال اسید اگزالیک در دمای بالای فرآیند به محصولات فرعی فرآیند تجزیه می‌شود در رزین‌های مورد مصرف در کاربردهای الکتریکی به کار می‌روند. شایان ذکر است که برای یک وزن مولکولی ثابت، میزان اگزالیک‌اسید مورد مصرف به مراتب بیشتر از اسیدسولفوریک است. در رابطه با نووالاک‌هایی با ارتوی بالا باید گفت که به کاربردن بعضی نمک‌های فلزی مانند روی، منیزیم یا استات کلسیم و نظایر آن در تشکیل نووالاک‌ها باعث به وجود آمدن غلظت بالایی از واحدهای تکرار شونده ارتو - ارتو می‌شود، به عبارتی در محدوده‌ی pH ۷-۴ احتمال جایگزین شدن فرمالدهید در حلقه فنولی با استفاده از کاتالیزورهای فلزات دو ظرفیتی مانند مواردی که پیش‌تر گفته شد و انواع خاص نمک آلومینیم در تشکیل نوع ارتو- ارتو موثر است. کربوکسیلیک‌های آلی، چنانچه در مورد بازهای ضعیف نیز کاربرد دارند، به عنوان آنیون مورد نیازند تا حلالیت کاتالیزور در محیط عمل را به حد کافی برسانند. استات از بهترین و اقتصادی‌ترین این مواد است. اگر چه استات سرب به دلیل بالاتر بودن حلالیت بسیار موثر است اما به دلیل مسائل آلودگی، مصرف آن محدود شده است. نمک‌های روی و کلسیم احتمالاً از پرمصرف‌ترین این کاتالیزورها محسوب می‌شود [۴, ۱۰].

۴- کربونیزاسیون رزین‌های فنولیک

شبکه رزین‌های فنولیک به واسطه پایداری حرارتی بالایی که دارند، بسیار شناخته شده می‌باشند. سازوکارهایی که برای تجزیه حرارتی^۲ آن‌ها در دماهای بالا ارائه شده است شامل: آب‌زدایی^۳، شبکه‌ای شدن حرارتی و اکسیداسیون^۴ می‌باشد که سرانجام باعث تبدیل رزین به کربن (زغال) می‌شود. در دماهای بالا، رزین تجزیه شده و ساختار شبکه‌ای آن از بین می‌رود. زیر ۳۰۰ °C در محیط نیتروژن با فشار اتمسفری فقط مقدار کمی محصولات گازی شکل که عموماً مونومرهای واکنش نداده نظیر فنول آزاد و مولکول‌های آب می‌باشد، آزاد می‌گردد که از واکنش تراکمی بین هیدروکسی‌متیل و موقعیت ارتو یا پارای حلقه‌ی فنولیک مطابق شکل ۷ ایجاد می‌شود [۱۵-۱۷].



شکل ۷- آب‌زدایی گروه‌های هیدروکسیل حلقه‌های فنولی [۴].

چنانچه تجزیه حرارتی در حضور اکسیژن انجام شود، علاوه بر ترکیبات فوق گروه‌های کربنیل‌دار، هم ایجاد می‌شود. در دمای بالای ۳۵۰ °C اجزاء فرار مانند آب، متان، اتان، فنول از رزین خارج شده و یک انقباض شدید در رزین اتفاق می‌افتد. از آنجایی که این پدیده باعث جمع‌شدگی

تبدیل می‌شود. البته هنوز سازوکار اضافه شدن فرمالدهید به فنول به طور دقیق مشخص نیست. در واکنش تهیه رزول‌ها، تشکیل فنول الکل‌ها سریع است اما تراکم بعدی آن‌ها به آرامی انجام می‌گیرد، در نتیجه این عمل، پلی‌الکل‌ها نیز تولید می‌شوند. نتیجه پلی‌الکل‌های چند هسته‌ای، رزین‌هایی با وزن مولکولی پایین است. رزول‌های مایع به طور متوسط دو حلقه بنزنی در هر مولکول دارند در حالی که رزول‌های جامد در هر مولکول بین سه تا پنج حلقه دارند. در انتهای واکنش تهیه رزول، کاتالیزور قلیایی به وسیله اسید خنثی می‌شود. همچنین می‌توان آب، فنول و فرمالدهید آزاد موجود در سامانه را به وسیله تقطیر در خلاء و در دمای پایین از رزین جدا نمود. یکی از معضلات بزرگ رزول‌ها، مقدار آب موجود در این رزین‌ها است، زیرا خارج کردن این آب به علت پیوندهای هیدروژنی بسیار مشکل و پیچیده خواهد بود [۴, ۱۴].

یکی دیگر از عواملی که بر ویژگی‌های رزین فنولیک اثرگذار می‌باشد، نوع فنول و آلدهید مورد استفاده در تهیه رزین می‌باشد. به طور مثال اگر نیاز به زمان پخت کمتر و چگالی شبکه‌ای^۱ بالاتر می‌باشد بهتر است از کرزول نسبت به فنول استفاده شود. کرزول‌ها سه نقطه فعال برای به وجود آوردن اتصالات عرضی دارد و بنابراین تنها ماده مطلوب می‌باشند، کرزول را می‌توان به وسیله تقطیر جدا کرد اما جدا کردن ایزومرهای پارا و متای آن مشکل است. به طور کلی رزین‌های فنولیک رزول ترکیبات پایداری نیستند و نمی‌توان آن‌ها را برای مدت زمان طولانی نگه‌داری کرد. مدت زمان انبارداری عمده رزین‌های رزول در دمای محیط ۳-۶ ماه است و pH مناسب برای این منظور ۵ می‌باشد. همچنین با کاهش دمای نگهداری می‌توان زمان انبارداری را طولانی‌تر نمود [۱۰].

۳- اثر کاتالیزور در سنتز رزین‌های فنولیک

در بحث رزین‌های فنولیک از کاتالیزورها در سنتز رزین استفاده می‌شود و در واقع نوع رزین سنتزی از نظر رزول یا نووالاک بودن به کاتالیزور مصرفی بستگی دارد. کاتالیزورهای مصرفی مورد استفاده در سنتز رزین‌های فنولیک به دو گروه کاتالیزورهای اسیدی و بازی تقسیم‌بندی می‌شوند. در تهیه رزین‌های رزول، کاتالیزورهای مصرف شده عبارت‌اند از: هیدروکسیدهای سدیم، باریم و کلسیم، کربنات‌سدیم و آمین‌های آلی. اگرچه رزین‌ها با کاتالیزورهای اسیدی قوی ساختمان‌هایی محدود با خصوصیتی خاص تولید می‌کنند اما رزول‌ها گستره وسیعی را می‌پوشانند.

کاتالیزورهای اسیدی که در ساخت نووالاک‌ها استفاده می‌شوند عبارتند از: پاراتولوئن‌سولفونیک‌اسید، اسیدکلریدریک، اسید فسفریک و اگزالیک اسید با pH موثر ۰/۵-۱/۵. فرمالدهید بیشتر به صورت محلول آبکی ۳۸٪-۳۶/۵ وزنی به کار برده می‌شود. اگر چه اسیدکلریدریک یکی از پرمصرف‌ترین اسیدهاست اما به دلیل احتمال تشکیل اتوکسی‌کلرومتیل اتر به عنوان محصول فرعی، در مصرف آن دقت می‌شود. نوع کاتالیزور اسیدی و شرایط واکنش بر ساختمان رزین و خصوصیات آن تاثیر

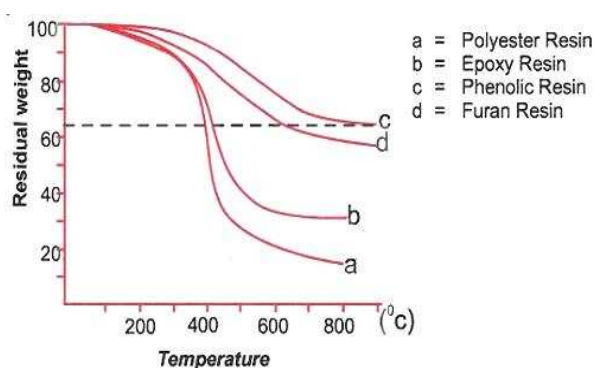
² Thermal degradation

³ Dehydration

⁴ Oxidation

¹ Crosslink density

البته شایان ذکر است که در بعضی موارد خاص کربونیزاسیون رزین مطلوب می‌باشد. یکی از این کاربردها چسب‌های دما بالا^۳ برای اتصال قطعاتی از جنس گرافیت می‌باشد به طوری که در دمای °C ۷۰۰ که بیشترین تجزیه حرارتی رزین در این دما اتفاق می‌افتد استحکام چسبندگی به نحو چشم‌گیری کاهش می‌یابد. اما برای رسیدن به پایداری و استحکام بالا باید از روش‌های اصلاح رزین‌های فنولیک نظیر افزودن پرکننده‌ها به رزین استفاده نمود. شایان ذکر است که یکی از ویژگی‌های بارز رزین‌های فنولیک پایداری حرارتی بالای آن‌ها و همچنین میزان زغال‌گذاری بالای آن‌ها پس از تخریب حرارتی است. این ویژگی رزین‌ها به کمک آزمون گرما وزن‌سنجی^۴ می‌توان مطالعه کرد [۲۱]. ۲۰٪ در شکل ۱۱ که مربوط به دیاگرام آزمون گرماسنج وزنی (TGA) رزین‌های پلی‌استر، اپوکسی، فنولیک و فوران می‌باشد، می‌توان پایداری حرارتی بالای رزین‌های فنولیک را نسبت به سایر رزین‌ها مشاهده نمود [۲۲].



شکل ۱۱- دیاگرام آزمون TGA برای چند نوع رزین [۲۲].

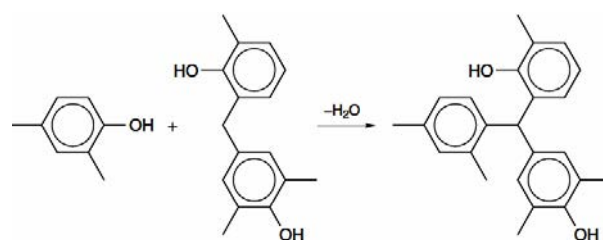
۵- پخت رزین‌های فنولیک

نووالاک‌ها و رزول‌ها محصولاتی با قابلیت حل، قابلیت ذوب و وزن مولکولی پایین‌اند، به عبارتی رزین‌های فنولیک با وزن مولکولی پایین ساخته و در همین حالت عرضه می‌شوند. به دنبال آن با ایجاد واکنش‌های اتصالات عرضی، وزن مولکولی رزین افزایش می‌یابد تا با کسب ساختمان شبکه مانند، خواص مفیدی حاصل شود. واکنش یک رزین گرماسخت شامل سه مرحله است:

۱- در این مرحله که اولین قسمت است رزین هنوز در مایعات معینی انحلال‌پذیر و ذوب‌شدنی است و وزن مولکولی پایینی دارد. رزین ممکن است به حالت مایع، جامد یا نیمه جامد باشد. رزین‌های گرماسختی که به بازار عرضه می‌شوند، در این مرحله‌اند.

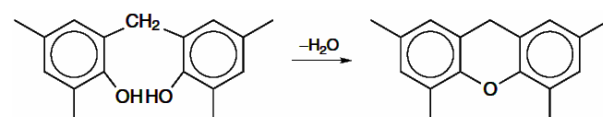
۲- مرحله دوم، یک مرحله میانی در واکنش رزین‌های گرماسخت است. در این مرحله رزین در اثر گرما، نرم و در تماس با مایعات معینی متورم می‌شود، اما به طور کلی ذوب یا حل نمی‌گردد. به عبارتی رزین‌های گرما سخت هنگام سخت‌شدن از یک حالت کشسان می‌گذرند که به آن مرحله دوم^۵ گویند. مدت زمان گذر از حالت مایع به حالت لاستیکی در یک دمای مشخص را زمان مرحله دوم گویند.

رزین می‌شود خواص فیزیکی و مکانیکی رزین به شدت افت می‌کند به طوری که در عمل نمی‌توان از رزین فنولیک خالص به تنهایی استفاده کرد و باید برای کاربردهایی که دما بالای °C ۲۰۰ است جهت رسیدن به نتیجه‌ی مطلوب، رزین را اصلاح نمود. بیشترین تجزیه حرارتی رزین در محدوده‌ی دمایی °C ۴۰۰ - ۶۵۰ اتفاق می‌افتد و در نهایت رزین به کربن بی‌شکل تبدیل می‌شود [۴]. مورترا^۱ بر این نظر بود که ممکن است در محدوده‌ی دمایی °C ۵۰۰ - ۳۰۰، شبکه‌ای‌شدن گرمایی در رزین رخ دهد (شکل ۸) که ناشی از واکنش گروه‌های هیدروکسیل با اتصالات متیلنی موجود در ساختار رزین می‌باشد. در این حالت با واکنش گروه‌های هیدروکسیل حلقه‌ی فنولی، کاهش شدت باندهای جذبی OH مشهود است [۱۸].



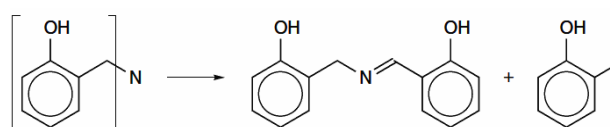
شکل ۸- واکنش گرمایی اتصالات گروه‌های متیلن و هیدروکسیل در رزین فنولیک [۴].

با انجام واکنش‌های اکسیداسیون و تخریب حرارتی شبکه رزین و خروج ترکیباتی با فراریت کم مانند نفتالین، بی‌فنیل، فنانترون و نظایر آن واکنش‌های تراکمی گروه‌های هیدروکسیل مجاور با حلقه‌های فنولی در موقعیت ارتو-ارتو مطابق شکل ۹ اتفاق خواهد افتاد [۱۹].



شکل ۹- تراکم گروه‌های هیدروکسیل در موقعیت ارتو [۴].

سازوکارهای تخریب و تجزیه شبکه رزین‌های نووالاک به واسطه تفاوت در روش‌های شبکه‌ای‌شدن از رزین‌های رزول متفاوت خواهد بود. در ساختار شبکه رزین نووالاک پخت شده با هگزامین، اتصالات نیتروژن‌داری نظیر تری‌بنزیل‌آمین به وجود خواهد آمد که مطابق شکل ۱۰ به کرزول و آزومتاین^۲ تجزیه می‌شود [۴].



شکل ۱۰- تجزیه گرمایی تری‌بنزیل‌آمین [۴].

^۳ High temperature adhesive

^۴ Thermal gravimetric analysis

^۵ B-time

^۱ Morterra

^۲ Azomethine

عالی با رزین و حل شدن کامل در آن، بهتر و مناسبتر خواهد بود. عوامل متعددی همچون میزان فنول و فرمالدهید آزاد، زمان پخت، دمای پخت، میزان اسید یا pH مخلوط اسید و رزین بر سرعت واکنش و میزان پخت رزین تأثیر زیادی دارند. در صورت کم بودن اسید مصرفی، وجود دما و زمان کافی برای رسیدن به مقدار بهینه پخت ضروری است. گرمای حاصل از واکنش گرمای اسید با رزین، عامل ادامه و پیشرفت واکنش خواهد بود. در صورتی که گرمای تولید شده حین واکنش کم باشد، سرعت واکنش و میزان پخت رزین کاهش می‌یابد. در این گونه موارد لازم است برای پخت تکمیلی، قطعه را در محیط گرم $60 - 100^{\circ}\text{C}$ قرار داد. در روش پخت اسیدی مرحله اختلاط اسید با رزین بسیار مهم است. اضافه کردن ناگهانی اسید خالص به رزین ممکن است باعث واکنش ناگهانی و ایجاد تکه‌ای پخت شده در داخل رزین گردد. اضافه کردن اسید باید به آرامی صورت گیرد و بهتر است از محلول اسید استفاده کرد. شایان ذکر است عامل pH بر روی میزان اتصالات عرضی و حتی نوع پیوند تأثیرگذار است، به عنوان مثال در pH خیلی پایین، پل‌های متیلنی و در pH خنثی، پل‌های دی‌بنزید اتر مشاهده شده‌اند [۱، ۴، ۲۳].

۳-۵- واکنش پخت متداول رزول

در رزین‌های رزول، عاملیت^۳ به مقدار کافی وجود دارد تا به صورت مستقیم پخت گردند. رزین‌های رزول را می‌توان در دمای 160°C و در محدوده‌ی pH ۴-۶ به تنهایی پخت نمود. در طی فرآیند پخت، رزین رنگ زرد مایل به قهوه‌ای خود را از دست می‌دهد و محصول تیره رنگ را به وجود می‌آورد. هرچه رنگ رزین حاصل تیره‌تر و مایل به سیاه باشد بدین معنی است که پخت کامل‌تر صورت گرفته است و خواص رزین پخت شده مطلوب‌تر خواهد بود. واکنش پخت رزین‌های رزول همراه با کاهش وزن ناشی از مواد فرار حاصل از پخت همراه است. در شکل ۱۲ ساختار رزول پخت شده آورده شده است [۱، ۴، ۶].

۳- مرحله سوم، مرحله نهایی در واکنش رزین‌های فنولیک می‌باشد. در این مرحله رزین به طور کامل شبکه‌ای می‌شود و دیگر در حلال قابلیت حل شدن ندارد و همچنین نمی‌توان با اعمال حرارت آن را ذوب نمود. سه مرحله پیش گفته در مورد رزول‌ها و نووالاک‌ها وجود دارد. اگر رزین از ترکیبات رزول تهیه شده باشد رزین حاصل از مرحله دوم را رزیتول^۱ و رزین حاصل از مرحله سوم را رزیت^۲ گویند. به طور کلی رزین‌ها تا قبل از پخت، جرم مولکولی تقریبی $1500 - 15000 \text{ g/mol}$ دارند و $75\% - 25\%$ واکنش‌های اتصالی حلقه طی مرحله پخت انجام می‌شود. شایان ذکر است که شبکه‌ای شدن به طور معمول با حرارت صورت می‌گیرد. پخت رزین‌های فنولیک به دو نوع پخت حرارتی و اسیدی تقسیم‌بندی می‌شود [۱۰].

۵-۱- پخت حرارتی

پخت حرارتی رایج‌ترین روش پخت رزین‌های فنولیک نوع رزول است که به طور معمول در محدوده‌ی دمایی $180 - 130^{\circ}\text{C}$ انجام می‌گیرد. پخت این رزین‌ها همانند دیگر رزین‌های گرماسخت گرمازا است. به دلیل تراکمی بودن واکنش‌های پخت، این واکنش‌ها همراه با آزادسازی ترکیباتی با وزن مولکولی پایین مانند آب و آمونیاک است که به صورت گاز از سامانه خارج می‌شوند [۴، ۵].

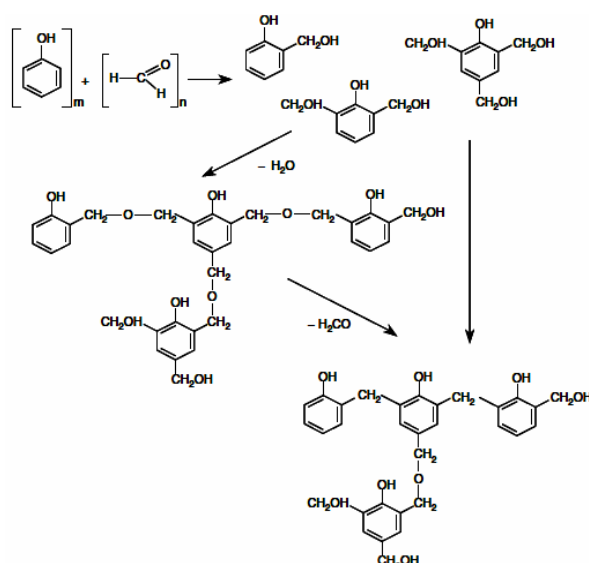
۵-۲- پخت اسیدی

رزین‌های فنولیک را می‌توان در دمای محیط یا در دمای متوسط $90 - 50^{\circ}\text{C}$ به کمک ترکیبات اسیدی مانند فنول سولفونیک یا تولوئن سولفونیک اسید نیز پخت نمود [۴]. برای پخت اسیدی رزین رزول، می‌توان با انواع مختلف از اسیدهای معدنی یا آلی در دمای محیط واکنش پخت را انجام داد. البته شایان ذکر است هر چند اسیدهای آلی سولفونیک مثل تولوئن سولفونیک اسید و فنول سولفونیک اسید مناسب‌اند اما نوع فنول سولفونیک اسید به علت سازگاری

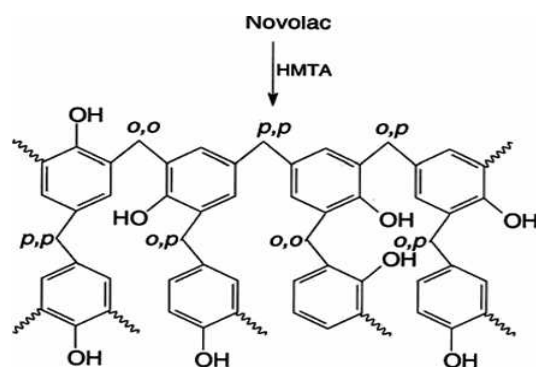
³ Functionality

¹ Resitol

² Resit



شکل ۱۲- واکنش پخت رزین‌های فنولیک نوع رزول [۶].

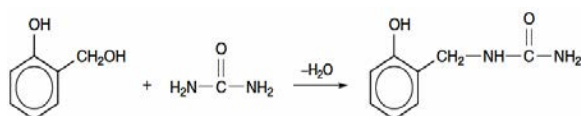


شکل ۱۳ - شبکه حاصل از پخت رزین نووالاک با هگزامین [۶].

۵-۵- واکنش پخت رزین‌های فنولیک با سایر واکنشگرها

۵-۵-۱- واکنش هیدروکسی‌متیل‌فنول با اوره^۲

فنول، فرمالدهید و اوره در حضور یکدیگر و تحت شرایط خاص، کوپلیمری را تشکیل می‌دهند که هزینه پایین‌تری را همراه با خواص ضدحریق^۳ مطلوب دارا می‌باشد. شکل ۱۴ تراکم گروه متیلول فنولیک را با اوره نشان می‌دهد و تحت شرایط بازی ضعیف صورت می‌گیرد و رزینی با وزن مولکولی پایین را به وجود می‌آورد.



شکل ۱۴ - واکنش هیدروکسی‌متیل‌فنول با اوره [۴].

سرعت واکنش متیلول با اوره، شدیداً تحت تاثیر اسیدی بودن محیط می‌باشد و با افزایش آن سرعت هم افزایش می‌یابد [۲۶]، سرعت واکنش پارامتیلول از ارتو متیلول بالاتر است که دلیل آن نیز تشکیل پیوندهای هیدروژنی اورتو متیلول با فنول می‌باشد. مقدار اوره مورد نیاز به نسبت مولی فرمالدهید به فنول و همچنین میزان اوره موجود در رزین فنولیک- اوره بستگی دارد. از آنجایی که واکنش با اوره تحت شرایط اسیدی انجام می‌گیرد، واکنش تراکمی متیلول با اوره احتمال انجام واکنش‌های خودتراکمی^۴ متیلول را به شدت کاهش می‌دهد.

فرآیند پخت تری‌هیدروکسی‌متیل‌فنول با اوره در دو مرحله انجام می‌گیرد که مرحله اول آن در دماهای پایین و شامل واکنش گروه پاراهیدروکسی‌متیل با اوره و مرحله دوم نیز در دماهای بالاتر و شامل واکنش گروه

خلل و فرج^۱ موجود در ساختار شبکه‌ای رزول، از خواص مکانیکی آن می‌کاهد. صرفه‌نظر از شرایط پخت رزول، تمامی رزول‌های شبکه‌ای‌شده حاوی مقدار قابل توجهی خلل و فرج ناشی از خروج اجزاء فرار در ساختار شبکه‌ای خود می‌باشند. با تغییر غلظت کاتالیزور مصرفی در حین فرآیند شبکه‌ای‌شدن رزول، می‌توان ریزساختارهای این نوع خلل و فرج را مشخص نمود. شبکه رزول پخت شده با p تولوئن‌سولفونیک اسید در محدوده دمایی ۸۰ - ۴۰ °C نشان می‌دهد با افزایش غلظت کاتالیزور و همچنین افزایش دمای پخت می‌توان قطر خلل و فرج موجود در شبکه رزول پخت شده را کاهش داد [۴].

در بعضی از مطالعات انجام گرفته مشخص گردید که غلظت کاتالیزور مصرفی تاثیری بر دمای انتقال شیشه‌ای رزین ندارد. همچنین با بررسی دمای انتقال شیشه‌ای به دست آمده از منحنی tanδ مشخص شد، زمانی که نسبت مولی فرمالدهید به فنول بیش از ۱٫۲ می‌باشد، دمای انتقال شیشه‌ای در محدوده دمایی ۲۶۰ - ۲۴۰ °C می‌باشد و پایین‌ترین دمای انتقال شیشه‌ای مربوط به نسبت مولی ۱ می‌باشد که در این حالت، چگالی شبکه‌ای‌شدن به پایین‌ترین حد خود می‌رسد. بیشترین دمای انتقال شیشه و همچنین بالاترین دانسیته شبکه‌ای‌شدن مربوط به نسبت مولی ۱/۳-۱/۴ می‌باشد [۲۴].

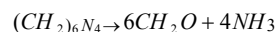
۵-۴- واکنش پخت متداول نووالاک

۵-۴-۱- پخت رزین نووالاک با رزول جامد

از رزول جامد می‌توان برای پخت رزین‌های نووالاک استفاده نمود. از آمیزه رزول و نووالاک در ترکیبات قالب‌گیری، جهت کاربردهای الکتریکی استفاده می‌شود همچنین پارچه‌های نمدی ساخته شده از این روش می‌توانند به عنوان بوگیر در صنعت خودرو و عایق در بسیاری از صنایع به کار برده شوند [۵].

۵-۴-۲- پخت با هگزامتیلین تتراآمین

بر خلاف رزول‌ها، رزین‌های نووالاک با اضافه کردن جزء دومی، در محدوده دمایی ۱۷۰ - ۱۳۰ °C پخت می‌شوند و با افزایش دما زمان پخت کاهش می‌یابد. جزء دومی که باید اضافه شود می‌تواند هگزامتیلین تتراآمین، پارافرمالدهید یا تری‌اکسان باشد. هگزامین به طور گسترده‌ای به عنوان عامل پخت و به نسبت ۱۵-۸ وزنی به کار برده می‌شود. ساختار هگزامین در اثر قرار گرفتن در معرض حرارت، شکسته شده و منجر به تولید فرمالدهید و آمونیاک مطابق واکنش زیر می‌گردد. فرمالدهید، ایجاد کننده پل‌های متیلنی است و آمونیاک نقش کاتالیزور را در واکنش‌های پخت بر عهده دارد. به کمک هگزامین، سرعت پخت رزین را می‌توان کنترل کرد. هر چه میزان هگزامین بیشتری استفاده شود سرعت پخت بیشتر می‌شود و در نتیجه زمان پخت کاهش می‌یابد. در شکل ۱۳ ساختار رزین نووالاک پخت شده نشان داده شده است [۵، ۲۵].



^۱ Void-free

^۲ Urea

^۳ Flame retardance

^۴ Self-condensation

۵-۵-۲- واکنش هیدروکسی متیل فنول با ملامین

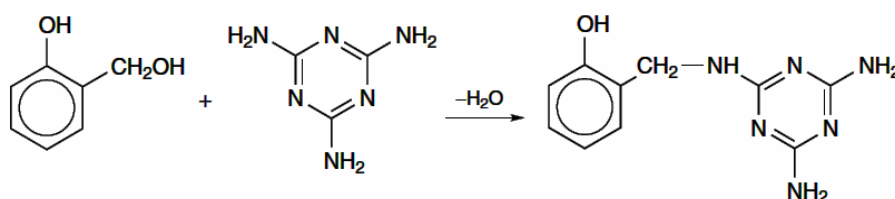
واکنش های تراکم گروه های هیدروکسی متیل فنول با ملامین مطابق شکل ۱۵ در pH=۵-۶ رخ می دهد و فقط واکنش خود تراکمی گروه های استخلافی هیدروکسی متیل فنول در شرایط اسیدی یا بازی قوی رخ می دهد [۴].

۵-۵-۳- واکنش رزین های نووالاک با بیسوزازولین

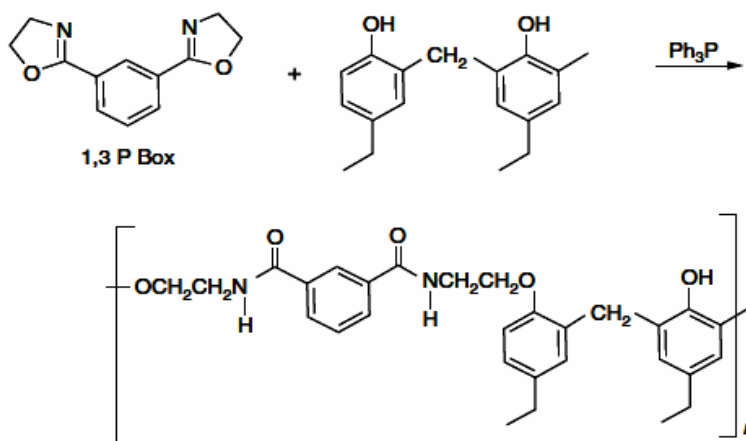
۱ و ۳- فنیلین بیسوزازولین^۱ با رزین های فنولیک نوع نووالاک مطابق شکل ۱۶ واکنش می دهد. این واکنش نوعی واکنش کوپلیمریزاسیون می باشد. همچنین از ۱ و ۳ فنیلین بیسوزازولین به عنوان عامل پخت رزین های نووالاک نیز استفاده می شود. واکنش پخت با ۱ و ۳ فنیلین بایسوزازولین در دمای ۱۷۵ °C انجام می شود. با افزایش مقدار ۱ و ۳ فنیلین- بیسوزازولین به نووالاک، دمای انتقال شیشه ای نیز افزایش می یابد.

خواص فیزیکی، مکانیکی و حرارتی به نسبت ۱ و ۳ فنیلین بیسوزازولین/ نووالاک بستگی دارد و با افزایش این نسبت خواص نیز بهبود می یابد.

^۱ 1,3phenylenebisoxazoline (1,3 P Box)



شکل ۱۵- واکنش هیدروکسی متیل فنول با ملامین [۴].



شکل ۱۶- واکنش ۱ و ۳ فنیلین بیسوزازولین با رزین نووالاک [۶].

چقرمگی^۲ بهینه در نسبت ۶۰/۴۰ از ۱ و ۳ فنیلین بیسوزازولین/ نووالاک حاصل می شود و چقرمگی در این حالت از چقرمگی اپوکسی- نووالاک ها نیز بیشتر می باشد [۲۸].

ویژگی های شبکه رزین نووالاک پخت شده با ۱ و ۳ فنیلین بیسوزازولین شامل موارد زیر می باشد [۴, ۲۹]:

- در طی واکنش ترکیبات فرار آزاد نمی شود.
- با انجام فرآیند پخت جمع شدگی ناچیزی در ساختار رزین اتفاق می افتد.
- فرآیند پخت گرمای ناچیزی آزاد می سازد.
- افزایش بالای مدول در طی فرآیند پخت
- استحکام بالای برشی و فشاری کامپوزیت
- چقرمگی عالی رزین پخت شده که ۵ برابر بیشتر از چقرمگی اپوکسی- نووالاک ها می باشد.

^۲ Toughness

می‌گیرد، اگر چه کاتالیزورهای آمینی نوع سوم^۳ و تری‌فنیل‌فسفین متداول‌ترین کاتالیزورها می‌باشند. سازوکار واکنش فنول و اپوکسی در حضور تری‌فنیل‌فسفین در شکل ۱۸ نشان داده شده است [۳۱]. سازوکار واکنش آمین آلیفاتیک نوع سوم که به عنوان کاتالیزور در واکنش بین رزین فنولیک و اپوکسی کاربرد دارد مطابق شکل ۱۹ می‌باشد [۳۲].

ویژگی شبکه فنولیک-اپوکسی

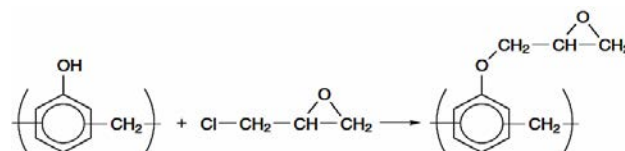
شبکه اپوکسی/ فنولیک عاری از فضای آزاد از واکنش رزین نووالاک و دی‌اپوکسی‌ها توسط تی‌برگ^۴ و همکارانش تهیه شد. رزین نووالاک با دی‌اپوکسی‌ها تقریباً در ۲۰۰ °C و در حضور تری‌فنیل‌فسفین و دیگر ترکیبات فسفین‌دار پخت می‌شوند که در شکل ۲۰ به صورت شمایی نشان داده شده است. دانسیته شبکه توسط استوکیومتری فنول و گروه اپوکسی کنترل می‌شود. این شبکه، حاوی بیش از ۸۰٪ وزنی فنولیک می‌باشد که خواص بازدارنده شعله بالایی را به آن می‌دهد [۴، ۳۳، ۳۴].

^۳ Tertiary amine

^۴ Tyberg

۵-۴ واکنش هیدروکسی‌متیل‌فنول با گروه اپوکسی

در صورت استفاده از رزین اپوکسی به جای هگزامین در پخت رزین نووالاک، شبکه فنولیک حاصله عاری از فضای آزاد^۱ خواهد بود. اپوکسی مورد استفاده می‌تواند از نوع دوعاملی یا چندعاملی انتخاب شود، رزین شبکه‌ای حاصل از این واکنش دارای خواص دی‌الکتریکی عالی می‌باشد. شکل ۱۷ واکنش بین الیگومرهای نووالاک با اپی‌کلروهیدرین^۲ می‌باشد [۴، ۳۰].

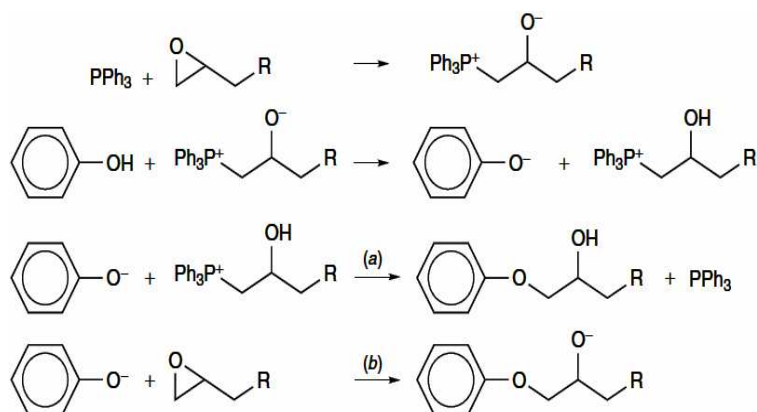


شکل ۱۷- واکنش اپی‌کلروهیدرین با رزین فنولیک [۴].

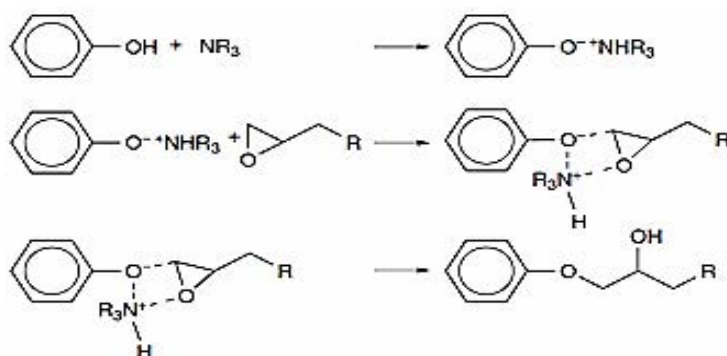
واکنش بین گروه‌های هیدروکسیل رزین‌های فنولیک و اپوکسی در حضور کاتالیزورهای مختلف اسیدی، بازی و کمپلکس‌های چهارتایی آمونیوم صورت

^۱ Void- free network

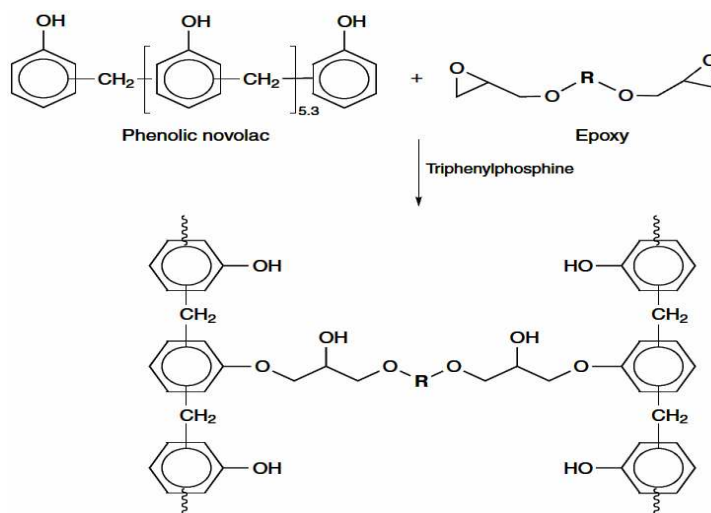
^۲ Epichlorohydrin



شکل ۱۸- سازوکار واکنش فنول-اپوکسی در حضور تری‌فنیل‌فسفین به عنوان کاتالیزور [۴].



شکل ۱۹- سازوکار واکنش فنول-اپوکسی در حضور آمین نوع سوم به عنوان کاتالیزور [۴].



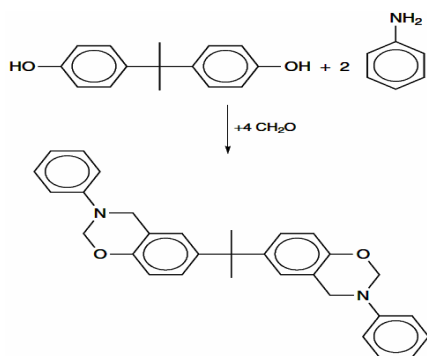
شکل ۲۰- شکل‌گیری شبکه رزین فنولیک با اپوکسی [۴].

- با افزودن سیلوکسان به شبکه اپوکسی، شدت پیک و تولید گازهای سمی نسبت به شبکه‌ی بیسفنول A کمتر می‌باشد.

۵-۵-۵ واکنش رزین فنولیک با بنزوکسازین^۲

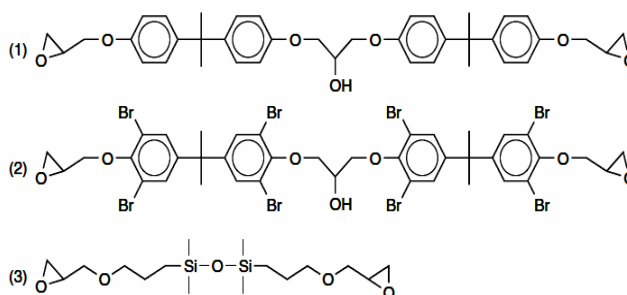
بنزوکسازین‌ها ترکیبات هتروسیکلیکی می‌باشند که از واکنش فنول‌ها با آمین‌ها و فرمالدهید به دست می‌آیند [۳۶]. نمونه‌ای از بنزوکسازین سنتز شده بر پایه بیسفنول A و آنیلین در شکل ۲۲ نشان داده شده است. بنزوکسازین‌ها اجزاء کلیدی در واکنش پخت رزین‌های نووالاک با هگزامین می‌باشند. شبکه‌ای شدن مونومرهای بنزوکسازین در دماهای بالا، باعث بهبود خواص فوق در ساختار شبکه‌ای رزین خواهد شد که شامل موارد زیر می‌باشد [۳۷، ۳۸]:

- کاهش فضای آزاد موجود در شبکه
- افزایش دمای انتقال شیشه‌ای نسبت به شبکه رزین رزول
- بالا رفتن مقاومت حرارتی شبکه
- افزایش خواص بازدارندگی شعله
- کاهش گازهای سمی در طی فرآیند پخت



شکل ۲۲- سنتز بنزوکسازین پایه بیسفنول A [۴].

خواص بازدارندگی شعله در رزین‌های فنولیک با تغییر نوع رزین فنولیک تغییر چشم‌گیری می‌کند. در شکل ۲۱ که از بیسفنول A، بیسفنول برومات و سیلوکسان^۱ در ساختار شبکه اپوکسی به کار برده شده است، بازدارندگی شعله با استفاده از کالریمتر مخروطی و در شرایط اتمسفری اکسیژن خالص و با استفاده از شدت پیک گرمای آزاد شده (PHRR) مورد ارزیابی قرار گرفت، برای محاسبه میزان گازهای سمی تولیدی حین فرآیند پخت از نسبت $\frac{Co}{Co2}$ آزاد شده استفاده شد و با استفاده از آزمون گرماسنج وزنی (TGA) میزان زغال‌گذاری در دمای کاری مشخص گردید [۴].



شکل ۲۱- ساختار اپوکسی: (۱) بیسفنول A پایه اپوکسی، (۲) برومینات بیسفنول A پایه اپوکسی، (۳) سیلوکسان اپوکسی [۴].

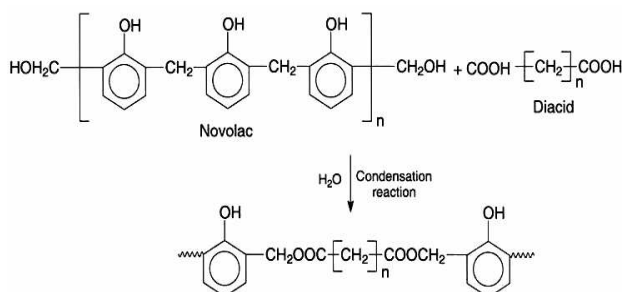
نتایج حاصل از این آزمایشات و واکنش‌های صورت گرفته در شکل ۲۲ به صورت زیر می‌باشد [۳۵]:

- شبکه فنولیک-اپوکسی خواص بازدارندگی شعله‌ای بالاتری از شبکه اپوکسی پخت‌شده با آمین دارد.
- شبکه پخت‌شده با بیسفنول برومات شدت پیک پایین‌تری نسبت به شبکه‌ی بیسفنول A دارد، میزان زغال به جای‌مانده همراه با گازهای سمی تولیدی، نسبت به شبکه بیسفنول کمتر می‌باشد.

² Benzoxazine

¹ Siloxane

زنجیرهای آلیفاتیک منعطف به وجود می‌آورند. شکل ۲۵ واکنش یک اسید دو عاملی و رزین نووالاک را نشان می‌دهد. با استفاده از ۰/۰۰۷ مول اسید آدیپیک چقرمگی رزین به مقدار مطلوبی خواهد رسید و بدین ترتیب کرنش^۵ از ۳٪ به ۷٪ و مقاومت فشردگی از ۹۹ به ۱۴۲ MPa خواهد رسید [۴۲].



شکل ۲۵- اصلاح شیمیایی رزین فنولیک توسط دی‌اسیدها [۵].

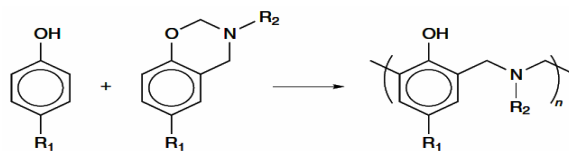
آلیاژ ترکیبات لاستیکی می‌تواند به عنوان عامل چقرمه‌ساز در رزین‌های فنولیک به کار روند. در این حالت مسئله‌ای که اهمیت می‌یابد، سازگاری رزین فنولیک با لاستیک می‌باشد. به عنوان مثال، لاستیک نیتریل‌بوتادین رابر^۶ (NBR) پس از آمیخته‌شدن با رزین رزول و انجام فرآیند پخت، یک جدایش فازی^۷ به وجود می‌آید که چسبندگی و برهم‌کنش این نواحی در فصل مشترک بسیار پایین خواهد بود که کاهش شدید خواص مکانیکی را به همراه دارد [۴۳، ۵].

۶- بهبود خواص رزین‌های فنولیک توسط تقویت‌کننده‌ها و پرکننده‌ها

۶-۱ افزودن تقویت‌کننده‌ها به رزین فنولیک جهت تهیه چند لایه‌ها

چند لایه‌ها یکی از مهم‌ترین کاربردهای رزین‌های فنولیک است. رزین‌های فنولیک زمینه^۸ مناسبی برای بسیاری از تقویت‌کننده‌ها می‌باشند. پارچه کتان، کاغذ، الیاف شیشه، الیاف کربن، پنبه نسوز و نظایر آن مهم‌ترین تقویت‌کننده‌هایی هستند که با رزین‌های فنولیک که به طور عمده رزول می‌باشند، آغشته می‌شوند و پس از قرار دادن تعدادی از آن‌ها روی یکدیگر به صورت یک چند لایه‌ای تحت فشار و دما پخت می‌شوند. الیاف استخوانی و الیاف نخی مورد استفاده در صنعت، نمونه‌هایی از چند لایه‌های فنولیک تقویت شده با کاغذ و پارچه کتان می‌باشد که در ضخامت‌های مختلف تولید و به بازار عرضه می‌شوند [۱۰].

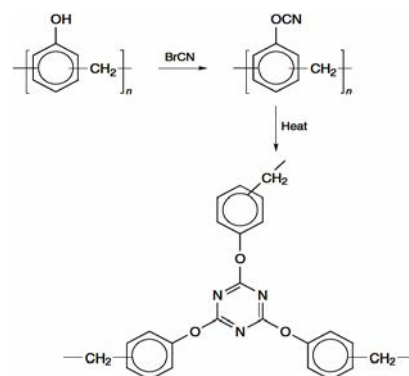
از واکنش سریع بنزوکسازین و موقعیت‌های آزاد ارتوی رزین فنولیک، هیدروکسی‌بنزیل‌آمین^۱ شکل می‌گیرد و با تشکیل پیوندهای هیدروژنی بین هیدروژن گروه هیدروکسیل فنول و اکسیژن بنزوکسازین مطابق شکل ۲۳ این واکنش تسهیل می‌یابد [۳۹].



شکل ۲۳- واکنش بنزوکسازین با موقعیت آزاد ارتوی رزین فنولیک [۴].

۵-۵-۶ واکنش رزین فنولیک با سیانید

گروه‌های هیدروکسیل رزین نووالاک با سیانوزن‌برومات^۲ تحت شرایط بازی مطابق شکل ۲۴ واکنش می‌دهد و رزین سیانات استر تولید می‌نماید. سیانات استر با اعمال حرارت، شبکه عاری از فضای آزاد را ایجاد می‌کند و در ساختار آن حلقه‌های تریازین^۳ نیز مشاهده می‌شود و در نتیجه ترکیبی با دمای انتقال شیشه‌ای بالا، زغال‌گذاری مناسب در ۹۰۰ °C ایجاد می‌نماید. همچنین تخریب حرارتی این شبکه در دماهای بالا اتفاق می‌افتد.



شکل ۲۴- سنتز رزین تریازین فنولیک [۴].

همچنین با افزودن کاردانول^۴ به رزین‌های نووالاک، سیانات استر تولید می‌شود، اما افزودن کاردانول به رزین باعث کاهش زغال‌گذاری و پایداری حرارتی شبکه رزین می‌شود [۴۰، ۴۱].

۵-۵-۷ واکنش رزین فنولیک با دی‌اسیدها

چقرمگی رزین‌های نووالاک در اثر واکنش با کربوکسیلیک اسیدهایی نظیر آدیپیک اسید اصلاح می‌شود. نووالاک‌های اصلاح شده با این ترکیبات، پس از پخت با هگزامتیلن‌ترآمین، شبکه چقرمه‌ای با چگالی شبکه پایین و

⁵ Strain

⁶ Nitrile Butadiene Rubber

⁷ Phase separate

⁸ Matrix

¹ Hydroxybenzylamine

² Cyanogen bromide

³ Triazine

⁴ Cardanol

۶-۲- استفاده از پرکننده‌ها در ترکیبات قالب‌گیری رزین‌های

فنولیک

یکی از اجزای مهم در ترکیبات قالب‌گیری با درصد وزنی قابل توجه، پرکننده‌ها می‌باشند. پرکننده‌ها موادی هستند که به رزین‌ها افزوده می‌شوند و باعث بهبود خواص فیزیکی و مکانیکی می‌شوند. از نقطه نظرهای متفاوتی می‌توان پرکننده‌ها را تقسیم‌بندی کرد. پرکننده‌ها به دو گروه پرکننده‌های آلی و معدنی تقسیم‌بندی می‌شوند.

از پرکننده‌های آلی می‌توان از پودر چوب، الیاف پنبه، الیاف سلولز، پوست فندق و نارگیل و نظایر آن نام برد. از پرکننده‌های سلولزی، پودر چوب و پوست نارگیل و فندق در ترکیبات قالب‌گیری، برای کاهش میزان جمع‌شدگی طی پخت و بهبود استحکام ضربه و کنترل میزان روندگی استفاده می‌شود. پودر چوب رایج‌ترین و جالب‌ترین پرکننده با کاربرد عمومی، کارایی نسبی خوب همراه با قیمت نسبی کم است. در بیشتر موارد پودر چوب نرم به پودر چوب سخت ترجیح داده می‌شود و بیشتر در جاهایی که جذب کم آب مورد نیاز است از پودر چوب سخت استفاده می‌شود. در تهیه پودر پوب به عنوان پرکننده در ترکیبات قالب‌گیری، حفظ ساختمان الیاف چوبی طی عملیات آسیاب‌کردن برای داشتن خصوصیات مکانیکی رضایت بخش به ویژه استحکام آن در برابر ضربه، ضروری است. خرد کردن به ابعاد کوچک‌تر سبب پایین آمدن استحکام این ترکیبات می‌شود، ولی در سختی سطح این ترکیبات چندان تأثیرگذار نمی‌باشد. به طور معمول از چوب‌های نرم مانند کاج استفاده می‌شود و این به دلیل رنگ روشن و میزان جذب خوب رزین آن‌ها می‌باشد. از پرکننده‌های معدنی می‌توان از پنبه نسوز، میکا، ماسکویت، خاک رس، تالک، ولاستونیت و نظایر آن نام برد. به طور کلی پرکننده‌های معدنی در پلاستیک و رزین‌های گرماسخت، اصلاحات زیر را انجام می‌دهد:

- افزایش سفتی و استحکام فشاری
- افزایش مقاومت گرمایی و پایداری شیمیایی
- بهبود خصوصیات فیزیکی - مکانیکی
- کاهش قیمت

در پرکننده‌های معدنی، باید به سختی و میزان ناخالصی آن توجه نمود. اضافه‌نمودن فقط یک درصد پرکننده سایند نظیر کوارتز می‌تواند میزان سایش قالب را تا ده برابر افزایش دهد. همچنین اختلاف در قدرت بازی پرکننده‌ها ممکن است روی سرعت پخت رزین تأثیر گذار باشد. از آنجایی که پرکننده‌های معدنی میزان جذب رطوبت پایینی دارند، لذا باعث پایداری ابعادی ترکیبات قالب‌گیری فنولیک می‌شوند.

یکی دیگر از پرکننده‌های معدنی مورد استفاده در رزین‌های فنولیک، میکا می‌باشد. میکا از معادن رسی به دست می‌آید و ترکیبی از پتاسیم آلومینیم سیلیکات است. این ماده در طبیعت به صورت ورقه، لایه و رگه وجود دارد. از با اهمیت‌ترین خصوصیات این پرکننده، خصوصیات الکتریکی خوب نظیر بالا بودن استحکام و ضریب دی‌الکتریک آن است. هدایت گرمایی پایین، جذب آب کم و مقاومت خیلی خوب در مقابل مواد شیمیایی، به علت ورقه‌ای شکل بودن میکا و ممانعت از فرآیند نفوذ سایر عوامل به آن، از

سایر مشخصات آن می‌باشد. البته میکا خصوصیات نامناسبی نیز دارد که از جمله آن‌ها می‌توان به عدم خیس‌شوندگی کافی توسط رزین و چسبندگی ضعیف به آن اشاره نمود. بنابراین قطعات تهیه شده با این مواد سطح ایده‌آلی ندارند و همراه با مواد الیافی نظیر الیاف کربنی استفاده می‌شوند. پرکننده‌های آلی به نسبت ۱ به ۱ (نسبت پرکننده به رزین) و پرکننده‌های معدنی به نسبت ۱/۵ به ۱ به رزین اضافه می‌شوند. دسته‌بندی دیگری که می‌توان برای پرکننده‌ها در نظر گرفت عبارت است از: پرکننده‌های بی‌اثر که فقط برای افزایش حجم و کاهش هزینه به کار برده می‌شوند و پرکننده‌های تقویتی که علاوه بر کاهش هزینه، خواص فیزیکی و مکانیکی رزین را بهبود می‌بخشد [۴۵، ۴۴، ۱۰].

۶-۳- افزودن پرکننده‌های رنگی به ترکیبات قالب‌گیری

رزین‌های فنولیک

دمای پخت ترکیبات قالب‌گیری فنولیک، به طور معمول دمایی است که در آن ترکیبات کوئینون‌متاید و مشتقات آن‌ها تولید می‌شود. این امر باعث به وجود آوردن رنگ تیره در ساختمان رزین پخت‌شده می‌شود. انواع رنگینه‌های موجود به رنگینه‌های سیاه، قهوه‌ای تیره، سبز، قرمز و نارنجی محدود می‌شوند و محدودیت رنگ‌پذیری این ترکیبات ناشی از زرد شدن رزین پخت شده است. در انتخاب پرکننده‌های رنگی برای ترکیبات قالب‌گیری، معیارهای مهمی از جمله قیمت، مقاومت گرمایی، مقاومت آب و هوایی، ایمنی فیزیولوژیکی و سادگی توزیع یکنواخت آن در ساختار رزین بایستی به دقت ارزیابی شوند.

دوده یا مواد سیاه‌کننده از پرکننده‌های رنگی آلی به شمار می‌آید. به دلیل خصوصیت نیمه‌هادی بودن دوده، این ماده از نظر خصوصیات الکتریکی ضعیف می‌باشد و برای چنین کاربردهایی توصیه نمی‌شوند. از مواد سیاه‌کننده بیشتر در کاربردهای عمومی استفاده می‌شود. از مواد معدنی و آلی قهوه‌ای نیز می‌توان استفاده نمود، اما مواد آلی بیشتر توصیه می‌شود و دلیل آن نیز سازگاری بیشتر این مواد با سایر ترکیبات موجود در ترکیبات قالب‌گیری از جمله رزین می‌باشد که باعث کوتاه شدن زمان اختلاط و در نتیجه کاهش قیمت محصول می‌شوند. رزین‌های فنولیک را می‌توان در گستره وسیعی از رنگ‌های روشن نیز تهیه کرد. اما این مواد در مواردی که نیاز به ظاهری مناسب می‌باشد، پیشنهاد نمی‌شود. رزین‌های فنولیک رنگ تیره‌ای دارند و با گذشت زمان در معرض نور خورشید با پیشرفت واکنش‌های شیمیایی، رنگ آن تیره‌تر نیز می‌شود. همین مساله سبب شده است که استفاده از رنگ‌های روشن در این مواد غیر عملی شود. به دلیل رنگ تیره رزین، هنگام احتیاج به رنگ سفید باید از ترکیبات رنگی مات استفاده شود. به همین دلیل رنگ تمامی ترکیبات فنولیک مات است اما رزین فاقد پرکننده، رنگی شفاف دارد. میزان مواد رنگی به کار رفته در حدود ۲-۴٪ می‌باشد که به خصوصیات رنگدانه، رنگ رزین و رنگ مورد نظر بستگی دارد [۴۴].

ویژگی‌های لاستیک‌ها، رزین‌های فنولیک می‌توانند به عنوان عوامل پخت، ولکانیزاسیون^۲، چسبندگی^۳ و تقویت‌کننده^۴ در ساختمان آن‌ها به کار برده شوند. اصلاح‌کننده‌های فنولیک می‌توانند در ساختمان لاستیک‌ها مشابه آنچه که برای به هم آمیختن دوده و دیگر افزودنی‌ها به کار برده می‌شود، آمیخته شوند، نظیر لاستیک‌هایی که در صنعت با گوگرد پخت می‌شوند. پارامینوفنول که نوعی رزین فنولیک نوع رزول محسوب می‌شود همراه با کاتالیزورهایی نظیر اسیدهای لوئیس به عنوان عامل پخت‌کننده لاستیک بوتیل شناخته می‌شوند. برخلاف لاستیک‌های طبیعی، لاستیک‌های سنتز شده نظیر لاستیک استایرن-بوتادین (SBR) و اتیلن-لاستیک پروپیلن دی‌ان (EPDM)، هم‌چسبی^۵ پایینی را دارا می‌باشند. در صنایعی نظیر لاستیک‌سازی که باید چندین لایه با چسبندگی قابل توجهی به یکدیگر متصل شوند، چسبندگی لایه‌های پلیمری بیش از پیش اهمیت پیدا می‌کند. نقصان در چسبندگی، در نهایت شکستگی و خرابی قطعه تولیدی را به همراه دارد. رزین‌های نووالاک بر پایه‌ی آلکیل‌فنول با زنجیر بلند و شاخه‌دار به عنوان یک عامل چسبندگی، کاربردهای فراوانی در صنایع لاستیک دارد [۴۶، ۵].

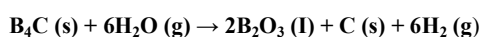
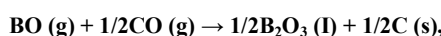
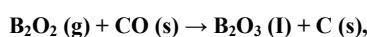
۷-۲- اصلاح‌کننده برای پلی‌اتیلن اکسید^۶

پلی‌اتیلن اکسید (PEO) می‌تواند با یون‌های فلزات قلیایی به شدت جفت شود و به عنوان یک الکترولیت پلیمر جامد^۷ مورد استفاده قرار گیرد. به عنوان مثال رسانش کمپلکس نمک لیتیم-پلی‌اتیلن اکسید، حدود $\frac{cm}{s} 10^{-5}$ می‌باشد. اما برای کاربردهایی نظیر باتری، خازن و پیل‌های سوختی مناسب نمی‌باشد. غلظت بالای فاز بلوری^۸ در پلی‌اتیلن اکسید، کاهش رسانش را در این ماده به همراه دارد [۴]. در تحقیقاتی که در زمینه اصلاح خواص مکانیکی و رسانندگی پلی‌اتیلن اکسید به کمک رزین‌های فنولیک انجام شد [۵۹]. آلیاژ پلی‌اتیلن اکسید با صفر تا ۳۰٪ وزنی رزین فنولیک نوع نووالاک مورد بررسی قرار گرفت و مطابق شکل ۲۶ مشخص شد که پیوندهای هیدروژنی بین گروه‌های هیدروکسید رزین نووالاک و اتم‌های اکسیژن در زنجیرهای پلی‌اتیلن اکسید تشکیل می‌شود. برهم‌کنش مناسب بین نووالاک و پلی‌اتیلن اکسید باعث کاهش غلظت فاز بلوری می‌شود و خواص مکانیکی و رسانندگی پلی‌اتیلن اکسید با رزین‌های نووالاک به طور چشم‌گیری افزایش می‌یابد [۴۷، ۴۸].

۶-۴- استفاده از پرکننده‌ها برای اصلاح و بهبود خواص

حرارتی رزین‌های فنولیک

یکی از کاربردهای مهم رزین‌های فنولیک استفاده از آن به عنوان چسب‌های دما بالا برای اتصال قطعاتی از جنس گرافیت و آلومینا می‌باشد و از آنجایی که این رزین‌ها پایداری حرارتی بالایی دارند برای این منظور بسیار مناسب می‌باشند. از آنجایی که در محدوده‌ی دمایی $^{\circ}C 450-250$ به تدریج با خروج اجزاء فرار موجود در ساختار رزین از جمله آب، متان، مونوکسید کربن، دی‌اکسید کربن و فنول آزاد، یک انقباض و چروکدگی در ساختار رزین اتفاق می‌افتد، لذا در دماهای بالاتر از $^{\circ}C 400$ علاوه بر کاهش استحکام چسبندگی، واکنش‌های کربونیزاسیون رزین نیز آغاز می‌شود. در دماهای $^{\circ}C 700$ ، واکنش‌های کربونیزاسیون به طور کامل به پایان رسیده و ساختار رزین به طور کامل تخریب شده است و لذا برای آن که رزین بتواند در دماهای بالاتر از $^{\circ}C 700$ پایداری حرارتی قابل قبول داشته باشد، باید آن را با افزودن پرکننده‌های مناسبی اصلاح نمود. در مقاله‌ای که توسط جی‌گنگ‌وانگ^۱ و همکارانش منتشر شد، از پرکننده‌ی کاربید بور (B_4C) برای اصلاح خواص حرارتی رزین استفاده شده است. زمانی که دمای رزین به $^{\circ}C 540$ می‌رسد، یک جمع‌شدگی شدید همراه با افت خواص مکانیکی در رزین اتفاق می‌افتد. در این هنگام کاربید بور همراه با سایر اجزاء فرار باقی مانده در ساختار رزین نظیر آب، متان، مونوکسید کربن و دی‌اکسید کربن و نیز اکسیژن موجود در محیط مطابق واکنش‌های زیر به اکسید بور (B_2O_3) تبدیل می‌شود. اکسید بور در محدوده‌ی دمایی $^{\circ}C 570 - 650$ ذوب می‌شود و روی سطح نمونه یک شبکه سه‌بعدی را تشکیل می‌دهد.



ذرات کاربید بور در اشکال نامشخص و در اندازه‌های مختلف به رزین اضافه می‌شود، اما زمانی که این ماده به فرم اکسیدی خود تبدیل می‌شود در محدوده‌ی دمایی $^{\circ}C 570-650$ ذوب و به شکل کره‌های سفید رنگی بر روی سطح گرافیت ظاهر می‌شود. با تولید B_2O_3 یک انبساط حجمی ۲۵٪ اتفاق می‌افتد و بدین ترتیب علاوه بر جبران جمع‌شدگی حجمی ناشی از کربونیزاسیون رزین، با تشکیل شبکه‌ی B_2O_3 بر روی سطح گرافیت، افت خواص رزین جبران و پایداری حرارتی آن حتی تا دمای $^{\circ}C 1000$ ادامه می‌یابد [۱۶، ۱۷، ۲۰، ۲۱].

۷- رزین‌های فنولیک به عنوان افزودنی

۷-۱- افزودنی برای مواد لاستیکی

رزین‌های فنولیک افزودنی‌های مناسبی برای مواد لاستیکی می‌باشند. در دسته پلیمرهای گرماسخت قرار می‌گیرند، اما بر خلاف رزین‌های گرماسخت پلیمرهایی با وزن مولکولی بالا می‌باشند و بسته به خواص و

² Vulcanization agent

³ Tackifier agent

⁴ Reinforcing

⁵ Inherent

⁶ Poly ethylene oxide

⁷ Solid polymer electrolyte

⁸ Crystalline phase

¹ Jigang wang

جدول ۱- خصوصیات رزین فنولیک اصلاح نشده.

مقدار	خواص
۰/۱ - ۰/۳	مقاومت ضربه آیزود، ft.Lb/in notch
۲۱ - ۳۵	استحکام کششی، MPa
۲۱۰ - ۲۶۵	استحکام خمشی، MPa
۷۰ - ۱۰۶	استحکام فشاری، MPa
۶۵ - ۷۵	ضریب انبساط حرارتی، 10^{-6} in/in°C

۹- کاربردهای رزین فنولیک

رزین‌های فنولیک، مصارف و کاربردهای متنوع و مختلفی دارند. جنبه‌های مختلف کاربردی آن‌ها را در موارد زیر می‌توان خلاصه کرد:

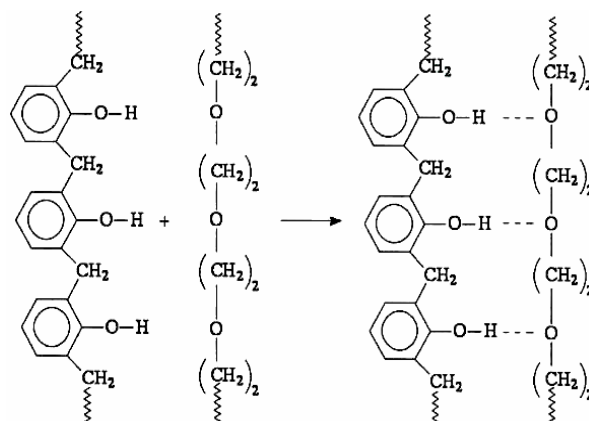
- چند لایه‌ها
- مواد قالب‌گیری
- پوشش‌ها
- چسب‌ها
- رزین‌های ریخته‌گری
- اتصال دهنده چوب و الیاف
- اسفنج‌های فنولیک
- تولید الیاف
- مواد ساینده (ورق سمباده و دیسک‌های برش)
- کاغذهای کپی بدون کربن

هدف اصلی از اضافه کردن مواد افزودنی به رزین‌های فنولیک، بهبود خواص فیزیکی و مکانیکی و کاهش قیمت آن‌ها می‌باشد، تفاوت اساسی بین رزین‌های رزول و نووالاک به بررسی بیشتر نیاز دارد. این تفاوت‌ها را می‌توان در جدول ۲ خلاصه نمود [۶].

جدول ۲- نوع رزین فنولیک و ویژگی‌های آن‌ها.

ویژگی‌ها	نوع رزین
ایجاد گاز کمتر هنگام پخت - مقاومت بهتر در برابر شوک حرارتی - خواص الکتریکی بهتر - رزول‌ها بیشتر به صورت محلول در اتانول عرضه می‌شوند. - از رزول‌ها به طور عمده در کامپوزیت‌های لیفی و چند لایه‌ها استفاده می‌شود.	رزول
سرعت پخت بیشتر - نووالاک‌ها عمدتاً به صورت پودر و حاوی حدود ۸٪ هگزامین به بازار عرضه می‌شوند. - از نووالاک‌ها بیشتر در ترکیبات قالب‌گیری، آمیزه‌های لنت ترمز و صفحه‌کلاژ استفاده می‌شود. - در چسب‌های فنولیک نوع گرما ذوب نیز عمدتاً از نووالاک‌ها استفاده می‌شود.	نووالاک
رزین‌های فنولیک استفاده شده در پوشش‌های سطح (رنگ‌ها)، رزین‌های فنولیک اصلاح شده با روغن یا روزین می‌باشد.	توضیحات بیشتر

نووالاک‌ها با هگزامین شرایط دما بالایی نیاز است که علاوه بر این موضوع، با تجزیه هگزامین گازهایی مانند آمونیاک نیز تولید می‌شود که باعث خوردگی تجهیزات مسی، برنجی و نظایر آن و همچنین آلودگی محیط می‌شود. در این مواقع بهتر است از آمیزه رزین‌های فنولیک نوع رزول و نووالاک به جای آمیزه‌ی نووالاک- هگزامین استفاده شود. در آمیزه‌ی رزول- نووالاک، رزین رزول به دلیل داشتن عاملیت در ایجاد پیوندهای عرضی، به عنوان عامل پخت رزین نووالاک نیز عمل می‌نماید



شکل ۲۶- تشکیل پیوند هیدروژنی بین گروه‌های هیدروکسیل رزین فنولیک و زنجیره اتری پلی‌اتیلن‌اکسید [۵].

۸- خواص رزین‌های فنولیک

رزین‌های فنولیک یکی از رزین‌هایی است که به تنهایی خصوصیات فیزیکی و مکانیکی خوبی ندارند و برای اینکه بتوان از آن به عنوان رزین مهندسی استفاده کرد باید به آن موادی را افزود. رزین‌های فنولیک بسیار شکننده می‌باشند. استحکام کششی رزین تقویت نشده پایین و استحکام خمشی آن نیز ناچیز می‌باشد. بالا بودن ضریب انبساط حرارتی آن سبب می‌شود، جمع‌شدگی زیادی پس از پخت از خود نشان دهند، بنابراین به طور عملی نمی‌توان از رزین‌های فنولیک به تنهایی استفاده کرد و افزایش موادی به آن به منظور بهبود خصوصیات ضروری است. در جدول ۱ برخی از خصوصیات فیزیکی و مکانیکی رزین‌های فنولیک بیان شده است [۵، ۶].

۱۰- نتیجه‌گیری

از آنجایی که رزین‌های فنولیک به دو نوع رزول و نووالاک تقسیم‌بندی می‌شوند، در انتخاب رزول یا نووالاک بودن رزین، با توجه به این مهم که عاملیت رزول‌ها در ایجاد پیوند و تشکیل اتصالات عرضی از نووالاک‌ها بیشتر می‌باشد و همچنین برای پخت و شبکه‌ای کردن رزین رزول، نیازی به عامل پخت نمی‌باشد، لذا برای کاربردهایی مانند چسب و پوشش‌ها رزین‌های رزول به نووالاک ترجیح داده می‌شود. همچنین هنگام پخت

کاربردهای دما بالا نظیر چسب‌های فنولیک دما بالا، رزین‌های فنولیک به انواع دیگر ارجحیت دارد. البته این بدان معنا نیست که در دماهای بالاتر از ۴۰۰ °C خواص قابل قبولی را از رزین فنولیک انتظار داشته باشیم. از دمای ۳۵۰ °C به بعد با افزایش خروج اجزاء فرار از ساختار رزین و تجزیه حرارتی آن، ساختار رزین دچار جمع‌شدگی و شکست می‌شوند و خواص فیزیکی و مکانیکی آن به شدت افت می‌کند. افزودن پرکننده‌های آلی و معدنی مانند ترکیبات بور می‌تواند خواص رزین را تا حد مطلوبی بهبود دهد. همچنین از آن جایی که پرکننده‌هایی معدنی نظیر میکا، سازگاری بالایی با رزین‌های فنولیک دارند، می‌توانند برای این منظور و دستیابی به خواص مطلوب مورد استفاده قرار گیرند.

و در نتیجه مشکلات ناشی از مصرف هگزامین برطرف خواهد شد. عوامل مختلفی نظیر شرایط عملیاتی، نسبت مولی فنول به فرمالدهید، نوع کاتالیزور، نوع فنول و آلدئید مصرفی می‌تواند ویژگی، کاربرد و کیفیت رزین‌های فنولیک را به طور کامل تحت تاثیر قرار دهد. برای هر کاربرد خاصی می‌توان این عوامل را طوری انتخاب کرد که رزین حاصل بهترین خواص و کارایی را داشته باشد. برای بهبود خواص دی‌الکتریک، استفاده به عنوان پوشش‌های ضدحریق، افزایش استحکام و پایداری حرارتی در ترکیبات قالب‌گیری و نظایر آن پرکننده‌ها نقش به سزایی می‌توانند در فرمولاسیون کامپوزیت داشته باشد. با توجه به نمودار آزمون گرم‌اوزن‌سنجی برای رزین‌های پلی‌استر، اپوکسی، فنولیک و فوران، از آن جایی که میزان زغال‌گذاری رزین‌های فنولیک از سایر رزین‌ها بیشتر می‌باشد، برای

۱۱- مراجع

1. A. Gardziella, L. Pilato, "Phenolic resin: chemistry, applications and performance", 2th ed, Springer, Germany, **2002**.
2. T. Burkhart, P. Oberresel, Oldering, "Chemistry and application of phenolic or phenoplast", vol.5, John Wiley & Sons, U.K, 1-120, **1998**.
3. J. A. Brydson, "Plastic materials", 7th ed, Butterworth-Heinemann, 635-667, **1999**.
4. E. Martin, Roger, Timothy, "Synthetic methods in step-growth polymers", John Wiley & Sons, 375-430, **2003**.
5. Debdatta Ratna, "Handbook of Thermoset Resins", vol.1, UK, iSmithers, **2009**.
6. L. Piato, "Phenolic resins: a century of progress", 3th ed, Springer, 41-147, **2007**.
7. S. R. Sande, W. karo, "Polymer synthesis", 2th ed., vol.2, Academic Boston, **1992**.
8. W. F. Gum, W. Riese, H. Ulrich, "Reaction polymers, chemistry technology applications, markets", Carl Hanser verlag, Munich, Germany, 202-217, **1992**.
9. H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges, "Encyclopedia of polymer science and engineering", vol.11, 2th ed, John Wiley & Sons, New York, 45-95, **1998**.
۱۰. م. ح. بهشتی، "رزین‌های فنولی"، انجمن پلیمر ایران، تهران، **۱۳۸۶**.
11. M. Asami, "Production method of bisphenol-F using organic Phosphoric acid catalysts", Jpn Kokai Tokkyo Koho JP 20033212866, **2003**.
12. Kuratomi I, "Manufacture of high purity bisphenol-F without high-molecular weight byproducts", Ibid 2008013326, **2008**.
13. Huang J et al, "Controlled Synthesis of high-ortho-substitution phenol-formaldehyde resin". J. Appi. Polym. Sci., 97: 652-658, **2005**.
14. M. F. Grenier-Loustalot, S. Larroque, P. Grenier, J. Leca, K. Bedel, "Mechanisms and kinetics of phenol and of the first poly-condensates towards formaldehyde in solution polymer", Polymer. 35 (14), 3046-3054, **1994**.
15. J. C. Dominguez, M. V. Alonso, M. Olet, F. Rodriguez, "Kinetic study of a phenolic- novolac resin curing process by rheological and DSC analysis", Thermochimica Acta. 498 (1-2), 39-44, **2010**.
16. J. Haiyun, W. Jigang, D. Zhichao, "Study on the microstructure evolution of phenol- formaldehyde resin modified by ceramic additive", Higher Education Press and Springer-Verlag. 1, 35-39, **2007**.
17. J. Wang, N. Jiang, Q. Guo, L. Liu, J. Song, "Study on the structural evolution of modified phenol-formaldehyde resin adhesive for the high-temperature bonding of graphite", nuclear materials. 348, 108-113, **2006**.
18. C. Morterra, M. I. D. Low, "I. R. studies of carbons-VII. The pyrolysis of a phenol-formaldehyde resin", Carbon. 23 (5), 525-530, **1985**.
19. J. Hetper, M. Sobera, "Thermal degradation of novolac resins by pyrolysis-gas chromatography with a movable reaction zone", Chromatography A, 833 (2), 277-281, **1999**.
20. J. Wang, N. Jiang, H. Jiang, "Effect of the evolution of phenol-formaldehyde resin on the high-temperature bounding", Int. J. Adhes. Adhes. 29, 718-723, **2009**.
21. J. Wang, H. Jiang, N. Jiang, "Study on the pyrolysis of phenol-formaldehyde (PF) resin and modified PF resin", Thermochim. Acta. 496, 136-142, **2009**.
22. M. Adityapur, A. Jamshedpur, Promis Industries, Eco friendly special purpose refractory resins2, [http:// www. Promisindia .com](http://www.Promisindia.com), Jul.2012.
23. S. So, AL. Rudin, "Analysis of the formation and curing Reactions of resols Phenolic", Appl. Polym. Sci., 41, 205-232, **1990**.
24. L. B. Manfredi, O. de la Osa, N. Galego Fernandez, A. Vazquez, "Structure-properties relationship for resols with different formaldehyde/ phenol molar ratio", Polym. 40, 3867-3875, **1999**.
25. A. Knop, W. Scheib, "Chemistry and Application of Phenolic Resin", Springer-Verlag, New York, **1979**.
26. B. Tomita, C. Hse, M. Gakkaishi, "Syntheses and structural analyses of cocondensed resins from urea and methylolphenols", 39, 1276-1284, **1993**.
27. B. Tomita, M. Ohyama, A. Itoh, K. Doi, C. Hse, Mokuzai Gakkaishi, "Analysis of curing process and thermal properties of phenol-urea-formaldehyde cocondensed resins", 40, 170-175, **1994**.
28. BM. Culberson. "Cyclic imino ethers in step-growth polymerizations". Prog Polym Science. 27, 579-626, **2002**.
29. ML. Devinney, "New cost competitive thermoset resins for advanced composite applications have properties superior or equal to high performance epoxies", Mater Technol. 11, 215-219, **1996**.
30. R. W. Biernath, D. S. Soane, "Cure kinetics of epoxy cresol novolac encapsulant for microelectronic packaging", in Contemporary Topic in Polymer Science. Advances in New Material. vol.7, J. S. Salamone and J. S. Riffle (Eda.), Plenum. Ney York, 103-160, **1992**.
31. W. A. Romanchick, J. E. Sohn, J. F. Geibel, "Synthesis, morphology, and Thermal stability of elastomer-modified epoxy resin", in ACS Symposium Series 221-Epoxy Resin Chemistry II, R. S. Bauer (ed), Am. Chem. Soc., Washington DC, 85-118, **1982**.
32. D. Gagnebien, P. J. Madec, E. Marechal, "Synthesis of poly (sulphone-*b*-siloxane) s-I. model study of the epoxy-phenol reaction in the melt", Eur. Polym. J. 21, 273-283, **1985**.

33. C. S. Tyberg, M. Sankarapandian, K. Bears, P. Shih, A. C. Loos, D. Dillard, J. E. McGrath, J. S. Riffle, "Cresol Novolac/Epoxy Networks: Synthesis, Properties, and Processability", *Construct. Build. Master*, 343-353, **1999**.
34. C. S. Tyberg, M. Sankarapandian, K. Bears, P. Shih, A. C. Loos, D. Dillard, J. E. McGrath, J. S. Riffle, Polymer, "Structure-property relationships of void-free phenolic-epoxy matrix materials", *Polymer*. 41, 5053-5062, **2000**.
35. C. S. Tyberg, P. Shih, K. N. E. Verghese, A. C. Loos, J. J. Lesko, J. S. Riffle, "Latent nucleophilic initiators for melt processing phenolic-epoxy matrix composites", *Polymer*. 41 (26), 9033-9048, **2002**.
36. X. Ning, H. Ishida, "Phenolic materials via ring-opening polymerization: Synthesis and characterization of bisphenol-A based benzoxazines and their polymers", *Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 32, 1121-1129, **1994**.
37. A. Yildirim, B. Kiskan, A. Levent Demirel, "Synthesis, characterization and properties of naphthoxazine-functional poly (propyleneoxide) s", *Eur. Polym. J.* 42, 3006-3014, **2006**.
38. S. Fang Li, "Synthesis of benzoxazine- based phenolic resin containing furan groups", *Chin. Chem. Lett.* 21, 868-871, **2010**.
39. G. Riess, J. M. Schwob, G. Guth, M. Roche, B. Lanbe, "Ring polymerization of benzoxazines- A new route to phenolic resin", in *Advances in Polymer Synthesis*, B. M. Culbertson and J. E. McGrath (Eds), Plenum, New York, 27-50, **1985**.
40. S. Das, D. C. Prevorsek, U. S. Patent No. 4, 831, 086 (to Allied-Signal, Inc.), **May16, 1989**.
41. C. P. R. Nair, R. L. Bindu, V. C. Joseph, "Cyanate esters based on cardanol modified/phenol/formaldehyde resins: syntheses and thermal characteristics", *Polym. Sci.* 33, 621-627, **1995**.
42. T. Banu Iyim, "Modification of high ortho novolac resin with diacids to improve its mechanical properties", *Polym. Sci.* 106, 46-52, **2007**.
43. N. J. DeLollis, "Adhesives, Adherends, adhesion, Krieger publishing, Huntington", NY, USA, 105, **1980**.
44. K. Hirano, M. Asami, "Phenolic resins—100 years of progress and their future", *React. Funct. Polym.* 73, 256-269, **2013**.
45. J. Guo, K. Lin, Z. Xu, "Curing kinetic analysis of phenolic resin filled with nonmetallic materials reclaimed from waste printed circuit boards", *Thermochim. Acta* 556, 13-17, **2013**.
46. R. P. Lattimer, R. A. Kinsey, R. W. Layer, C. K. Rhee, "The mechanism of phenolic resin vulcanization of unsaturated elastomers", *Rubber Chemistry and Technology*. 62, 107, **1989**.
47. D. Ratna, T. Abraham, J. Karger Kocsis, "Studies on polyethylene oxide and phenolic resin blends", *Polym. Sci.* 108, 2156-2162, **2008**.
48. D. Ratna, T. Abraham, J. Karger Kocsis, "Thermomechanical and rheological properties of High-molecular-weight poly (ethylene oxide) / novolac blends", *Macromol. Chem. Phys.* 209, 723-733, **2008**.