

اصطناع وتوصيف راتنج إيبوكسي-نوفولاك انطلاقاً من راتنج فينولي (نوفولاك) مصنع محلياً

¹ م. معاذ علي ² د. يمن الأتاسي ³ د. عيسى الخضر

ملخص

تم في هذا البحث اصطناع راتنج إيبوكسي-نوفولاك بهدف تحسين خصائص النوفولاك من خلال ادخال زمرة الإيبوكسي الى سلسلة النوفولاك البوليمرية (نسبة فورم الدهيد/فينول تساوي 0.81)، حيث تم دمج الخصائص الميكانيكية للإيبوكسي مع الخصائص الحرارية للنوفولاك ليتم استخدام المنتج في تطبيقات تتطلب مواد لاصقة تتحمل درجات حرارة عالية نسبياً. تم اصطناع الراتنج على مرحلتين: تم في المرحلة الأولى اصطناع راتنج فينولي (نوفولاك) وتوصيفه بنويماً عن طريق طيف الأشعة تحت الحمراء IR، ايضاً تم تحديد الوزن الجزيئي التقريبي بطريقة انخفاض درجة التجمد، وفي المرحلة الثانية تم ادخال زمرة الإيبوكسي الى السلسلة الفينولية عن طريق تفاعل النوفولاك مع كمية فائضة من ابيكلورهيدين، وتم توصيف الراتنج الناتج لإثبات هويته ايضاً عن طريق طيف IR وتحديد وزن الإيبوكسي المكافئ ومحتوى الكلور.

كلمات مفتاحية: راتنج إيبوكسي- راتنج نوفولاك - مادة لاصقة.

¹ طالب ماجستير في قسم الفيزياء التطبيقية - المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا - دمشق - سوريا.

moaaz.ali@hiast.edu.sy

² أستاذة مدرسة في قسم الفيزياء التطبيقية - المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا - دمشق - سوريا.

yomen.atassi@hiast.edu.sy

³ أستاذ مدرس في قسم الفيزياء التطبيقية - المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا - دمشق - سوريا.

kheder-issa@gmail.com

Synthesis and characterization of Epoxy–Novolac resin from locally manufactured phenolic resin (Novolac)

¹ Moaaz Ali

² Yomen Atassi

³ Issa Khoder

ABSTRACT

In this research, an epoxy–novolac resin was synthesized with the aim of improving the properties of Novolac polymer through the incorporation of an epoxy group into the novolac polymeric chain (with a formaldehyde/phenol ratio equal to 0.81), so that the mechanical properties of the epoxy are combined with the thermal properties of novolac in order to use the product in applications requiring adhesive materials at relatively high temperatures.

The resin was synthesized in two steps: in the first step, the phenolic resin (Novolac) was synthesized and characterized using infrared (IR) spectroscopy, The approximate molecular weight was also determined by freezing point depression

method. In the second step the epoxy group was incorporated into the phenolic chain by reaction of Novolac with an excess of epichlorhydrin.

The resulting resin was characterized by IR spectroscopy.

The epoxy equivalent weight and chlorine content was determined.

Key words: epoxy resin – novolac resin – adhesive.

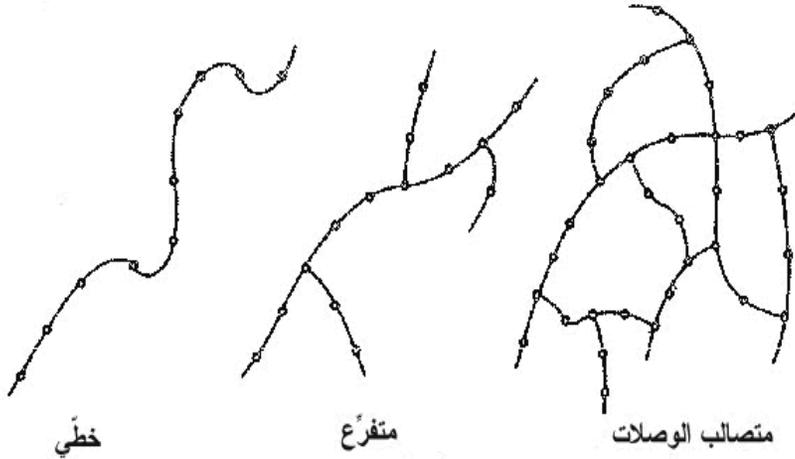
¹ Master's student in the Department of Applied Physics - Higher Institute of Applied Sciences and Technology – Damascus – Syria. Moaz.ali@hiast.edu.sy

² Professor in the Department of Applied Physics - Higher Institute for Applied Sciences and Technology - Damascus - Syria. yomen.atassi@hiast.edu.sy.

³ Lecture in the Department of Applied Physics - Higher Institute for Applied Sciences and Technology - Damascus – Syria. kheder-issa@gmail.com

1 - مقدمة

تتكون البوليميرات من سلاسل رئيسية خطية من وحدات متكررة، ومن الممكن أن يرافق السلاسل الخطية سلاسل أخرى ترتبط بها بشكل جانبي على السلسلة الرئيسية (بوليميرات متفرعة). من جهة ثانية، يمكن للسلاسل الخطية أن تتشابك بشكل فراغي ثلاثي الأبعاد فيما بينها كما هو مبين في الشكل (1) لتشكيل البوليميرات المتصالبة.

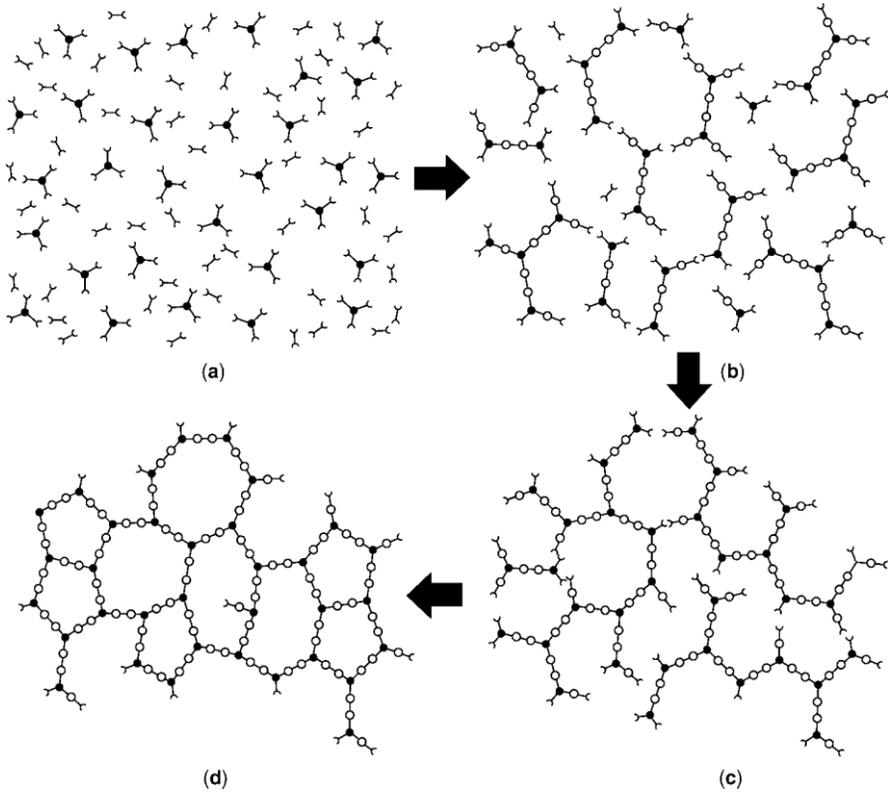


الشكل (1) شكل مبسط لأنواع السلاسل البوليميرية

تقسم البوليميرات وفقاً لسلوكها الحراري إلى: بوليميرات متصلبة حرارياً (ريزينات/راتنجات) وبوليميرات متلدنة حرارياً.

تتشكل البوليميرات وفق آلية البلمرة بالنمو المرحلي من تفاعل مونوميرات ذات وزن جزيئي منخفض الشكل (a-2) لتبدأ بتشكيل سلاسل خطية قصيرة الشكل (b-2) التي يمكن اعتبارها أنها تمثل الشكل الأولي للريزينات المتصلبة بالحرارة والتي تكون عبارة عن

سوائل أو مواد صلبة ذات درجة انصهار منخفضة. وعند استثمارها كمنتجات نهائية تعالج باستخدام محفز (وسيط كيميائي) أو حرارة أو كليهما لتتشكل بين سلاسلها روابط كيميائية غير عكوسة الشكل (c-2)، وتتعلق السلاسل وترتبط نهاياتها ببعضها على شكل شبكة ثلاثية الأبعاد مترابطة بقوة الشكل (d-2) بحيث تصبح هذه المواد غير ذوابة وغير قابلة للانصهار ولا يمكن إعادة تشكيلها أو إعادتها إلى شكلها الأصلي، بخلاف البوليميرات المتلدنة بالحرارة التي يمكن صهرها وإعادة تشكيلها لعدة مرات قبل أن تبدأ بفقدان خصائصها [1].



الشكل (2) تشكّل بوليميرات التصلب الحراري وبنيتها.

تحتل المواد المركبة المكوّنة من مادة رابطة بوليميرية وأخرى مقوية (الياف وغيرها) تصنيفاً مرموقاً بين المواد الهندسية بسبب خصائصها الميكانيكية الممتازة والمقرونة بخفة وزنها إضافة لتكلفتها المنخفضة من ناحية التكوين والتشكيل، وقد أوليت هذه المواد أقصى درجات الاهتمام عالمياً على المستويين الصناعي والبحثي الأكاديمي [2].

إن أحد العقبات الرئيسية التي تحد من استخدام المواد البوليميرية العضوية كمادة رابطة في المواد المركبة هو خصائصها الحرارية، من ناحية عدم صمودها وتفككها في درجات الحرارة العالية.

تستخدم الراتنجات فينول-فورم ألدهيد على نطاق واسع تجارياً بسبب قدرتها العالية على تثبيط اللهب وانخفاض انبعاث الدخان والتكلفة المنخفضة

تقسم هذه الراتنجات بشكل رئيسي إلى نوفولاك وريزول، إذ يتميز النوفولاك بنسبة كربون عالية ومن ثمّ high char yield وقدرة كبيرة على العزل الحراري، حيث تتحول (بتأثير الحرارة) الحلقة البنزينية في زمرة الفينول إلى غرافيت والذي يتميز بخصائص عازلية حرارية ممتازة [4]، [3].

يكون النوفولاك على شكل مادة أولية ذات وزن جزيئي منخفض وعلى هذا الأساس يمكن تصنيفه على أنه oligomer وهو في هذه الحالة (بوليمير متلدن حرارياً) قابل للانحلال في المذيبات والانصهار بالحرارة، لكي يكتسب النوفولاك خصائص ميكانيكية مقبولة، ويتحول إلى مركب صلب يمكن استخدامه في التطبيقات المختلفة وبشكل خاص في المواد المركبة يجب أن يتم تشبيك السلاسل الخطية مع بعضها (crosslinking) لتصبح سلاسل ثلاثية الأبعاد وذلك بواسطة عامل معالجة curing agent، مثل الهكسامين (هكساميثيلين رباعي الأمين) HMTA الذي يولد شبكات بوليميرية ذات كثافة

تشبيك عالية نسبياً (وبذلك يتحول النوفولاك من بوليمر متلدن حرارياً إلى متصلب حرارياً). ولكن ينتج عن المعالجة باستخدام HMTA منتجات ثانوية متطايرة نتيجة تفككه بالحرارة مثل الماء والفورم الدهيد والأمونيا[3] ، مما يتسبب بوجود فراغات (void-free) في المواد المركبة الناتجة. وهذا ما يجعلها هشة Brittle، وتعتبر هذه صفة سلبية في المواد المركبة ذات أساس نوفولاك-هكسامين[5].

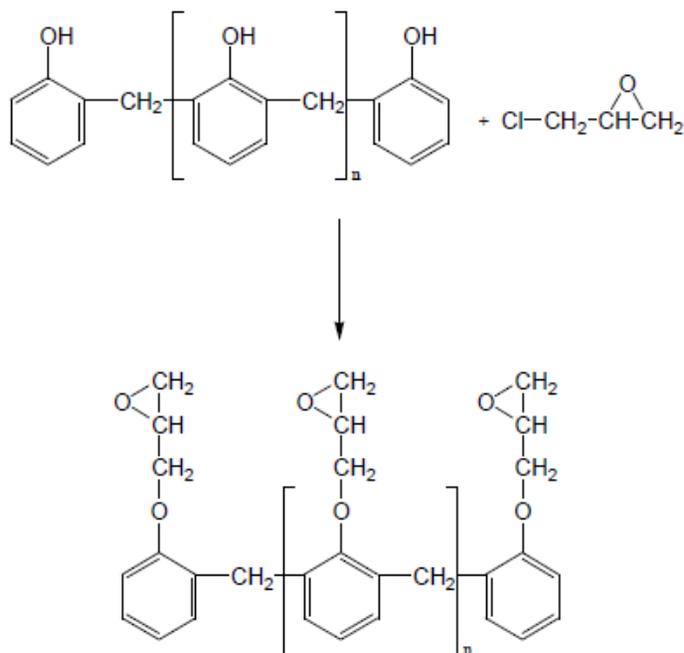
إضافة إلى الخصائص الميكانيكية المنخفضة للنوفولاك، فهو يعاني من سلبية أخرى تتمثل في ضعف التصاق المادة على المعدن وحاجتها الى مواد أخرى رابطة بهدف تحقيق التصاقه عالية على مختلف السطوح. إنَّ أحد أفضل المقاربات لتطوير وتحسين خصائص النوفولاك الميكانيكية فضلاً عن خواص اللصق بحيث تتحمل المادة مختلف القوى المؤثرة التي تتعرض لها مع المحافظة على خصائصها الحرارية الممتازة هو إضافة زمرة الإيبوكسي والتي تمتاز بقدرة عالية على اكساب المركب الذي يحتويها خصائص التصاق عالية وخصائص ميكانيكية أفضل[6] .

تعتبر راتنجات الإيبوكسي أفضل المواد اللاصقة نظراً لخصائصها الميكانيكية الممتازة، ومقاومتها الكيميائية العالية، تعتبر لواصلق الإيبوكسي من أكثر أنواع المواد اللاصقة تنوعاً لأنها ترتبط جيداً بالعديد من الركائز ويمكن تعديلها بسهولة لتحقيق خصائص متنوعة على نطاق واسع [7] .

تم تطوير المواد اللاصقة إيبوكسي- نوفولاك بسبب الحاجة إلى مادة لاصقة أكثر مقاومة للحرارة من راتنجات الإيبوكسي الشائعة الاستخدام بأساس (بيسفينولA)، في محاولة لتحسين الاستقرار الحراري طويل المدى لراتنجات الإيبوكسي.

بشكل عام، يتم تحضير راتنجات الإيبوكسي عن طريق تفاعل المركبات التي تحتوي على مجموعة هيدروجين نشطة مع ايبكلورهيدرين (epichlorohydrin) متبوعاً بإزالة الهيدروكلورايد [7],[8].

تمتلك زمرة الهيدروكسيل الفينولية -في مركب النوفولاك- هيدروجيناً نشطاً يمكن أن يدخل بتفاعل استبدال مع مجموعة الإيبوكسي، وبذلك تصبح ذرة الاوكسجين الهيدروكسيلية قاعدة جيدة لتوضع زمرة الإيبوكسي التي يُقدمها جزيء epichlorohydrin الشكل (3)، وبما أن النوفولاك متعدد الزمر الفينولية فإن توضع زمرة إيبوكسية على كل حلقة فينولية سوف يوفر عدداً كبيراً من الزمر الإيبوكسيدية في الجزيء الواحد (مكافئ إيبوكسي أعلى) ومن ثمّ نحقق قدرة أكبر للمركب على الالتصاق وكثافة تشابك أكبر وخصائص ميكانيكية أفضل.



الشكل (3) تفاعل النوفولاك مع epichlorohydrin.

2- دراسة مرجعية

كان Black و Blomquist أول من جمع راتنجات الإيبوكسي والنوفولاك لإنتاج هذا الصنف من المواد اللاصقة [9] ولم تكن خصائصه واستخداماته واضحة بعد. تضمن البحث الذي قدمه PARAMESWARAN [6] دراسة تأثير إضافة زمرة الإيبوكسي إلى النوفولاك في خصائص النوفولاك، أظهرت التجارب تحسناً في نتائج اختبارات الشد والانضغاط بعد إضافة زمرة الإيبوكسي، حيث أشار التصوير المورفولوجي للسطح إلى أن تعديل النوفولاك بالإيبوكسي أدى إلى أقصى انخفاض في حجم الفراغات الصغيرة المكروية المتشكلة في البنية وايضاً إلى انخفاض في كثافة الفراغات مما أدى إلى تحسن الخصائص الميكانيكية.

قدم Silvio et al. [10] طريقة لاصطناع إيبوكسي نوفولاك بوجود وسيط هيدروكسيد قلوي وإضافة كمية من الماء، وكان الهدف الأساسي هو تخفيض محتوى الكلور في المنتج النهائي والحصول على وزن جزيئي وسطي مقبول حيث تم استخدام فائض من epichlorohydrin، وقد أظهرت النتائج انخفاضاً في محتوى الكلور وارتفاعاً في الوزن المكافئ للإيبوكسي.

قام HEMANT KUMAR [11] باصطناع راتنج إيبوكسي نوفولاك في وسط قلوي عند درجة حرارة 120 °C لمدة 5 ساعات، وتم توصيف الناتج والتحقق من دخول الوظيفة الإيبوكسية إلى سلسلة النوفولاك باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء FT-IR وذلك بهدف تشكيل مزيج مع مطاط بولي بوتاديين للحصول على مادة تغليف بخصائص محسنة.

3- أهمية البحث

نظراً لأهمية اصطناع مواد ذات مواصفات وخصائص ممتازة حرارية وميكانيكية، بهدف استخدامها في مجالات مدنية عامة واستخدامات ذات طابع خاص (فضائية - عسكرية)، اتجهت التجارب بشكل خاص باتجاه تطوير بوليميرات الفينول-فورمالدهيد بسبب خصائصها الحرارية العالية (عازلية حرارية ممتازة) التي مكنتها من دخول مجال الصناعات الفضائية، تم ذلك انطلاقاً من أبرز المركبات الفينولية وهو النوفولاك، حيث تم السعي إلى تحسين خصائصه من خلال إدخال زمرة الإيبوكسي إلى سلسلة النوفولاك. وكون راتنجات الإيبوكسي-نوفولاك متعددة الوظائف الإيبوكسية يمكن أن تعطي شبكة ثلاثية الأبعاد متشابكة بإحكام، ومن ثم تجمع بين القدرة التفاعلية الالتصاقية لمجموعة الإيبوكسي والمقاومة الحرارية للعمود الفقري الفينولي.

4- الهدف من البحث

يهدف البحث إلى اصطناع مركب النوفولاك (فينول- فورم الدهيد)، ومن ثم اصطناع مركب إيبوكسي- نوفولاك (EPN) من خلال تفاعل ايبيكلورهيدين مع النوفولاك، وتوصيف المركب النهائي الناتج.

5- المواد والتجهيزات وطرائق البحث :

الأجهزة والمواد المستخدمة في عملية الاصطناع

يوضح الجدول (1) المواد المستخدمة في عمليتي الاصطناع والاختبار.

الجدول (1) المواد الكيميائية التي تم استخدامها في عمليتي الاصطناع والاختبار:

م	اسم المادة	المصدر
1	Phenol (99%) C ₆ H ₆ O	P.R.C
2	formaldehyde CH ₂ O(%)37	MALYSIA

P.R.C	Oxalic acid $C_2H_2O_4 \cdot 2 H_2O$	3
	Sodium hydroxide NaOH	4
	Epichlorohydrin (ECH)	5
	Phenolphthalein	6
Sigma-Aldrich	Dimethyl Sulfoxide (DMSO)	7
	Potassium hydroxide KOH	8
	Methanol	9
	Hydrochloric acid	10
	Acetone	11
	Pyridin	12

ويوضح الجدول (2) الأجهزة المستخدمة في عمليتي الاصطناع والاختبار.

الجدول (2) الأجهزة المستخدمة التي تم استخدامها في عملية الاصطناع ومواصفاتها:

م	الجهاز	الطرز	الشركة الصانعة	بلد المنشأ
1	محرك (خلط) ميكانيكي	HS100D	Wise	Korea
2	جهاز تسخين 250 ⁰ C	CAP250	P.R.C	CHINA
3	جهاز قياس درجة الحرارة رقمي	TES-1300	TAF	Taiwan
4	ميزان الكتروني	PE300	Mettler	Switzerland
5	مضخة تفريغ كيميائية	WP6122050	MILIPORE	Italy

China	Dahometer	DA-300T	جهاز اختبار الكثافة	6
Taiwan	TAF	TES-1300	جهاز قياس درجة الحرارة	7
Germany	Bruker	VECTOR22	جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء ذات تحويل فورييه	8
Singapore	HCS	AREC VELP	سخان محرك مغناطيسي	9
China	WANT	Approved	ميزان	10

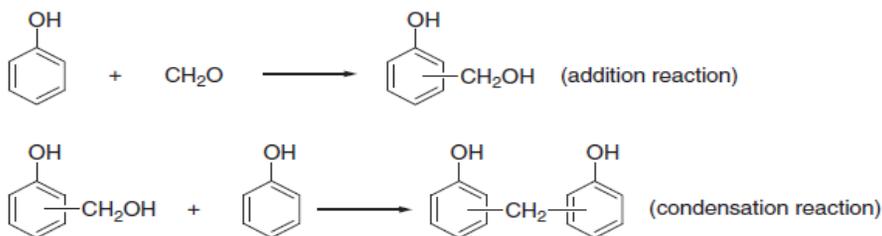
• الأدوات اللازمة لعملية الاصطناع:

(مفاعل زجاجي بيريكس 2 لتر) ثلاثي الفتحات، مكثف زجاجي مرتد، حامل متغير الارتفاع، منظمات غليان، مبرد زجاجي، حوجلة استقبال سعة 500 مل، قمع زجاجي قطر 8 سم، ورق pH، مطحنة سعة 0.5 كغ، مقياس ضغط، ساحة غازات.

طرائق التحضير والتشكيل

• اصطناع النوفولاك [3]، [5]

ينتج النوفولاك من تفاعل الفينول مع الفورمول (فورم الدهيد 37%) تتم العملية بتسخين المواد المتفاعلة إلى درجة الحرارة اللازمة للتكاثف ويمكن تسريع التفاعل بإضافة وسيط حمضي، وبشكل عام يمكن تمثيل التفاعلات المؤدية للحصول على النوفولاك بالمعادلة الإجمالية الموضحة في الشكل (4):



الشكل (4) معادلة تشكل النوفولاك انطلاقاً من تفاعل الفينول مع الفورم ألدهيد.

تتم عملية الاصطناع للنوفولاك وفق خطوتين:

• تفاعل التكاثر:

يتم صهر الفينول النقي في حمام مائي درجة حرارته 60°C ، يصب 260 g من الفينول في إناء التفاعل ، ثم يتم إضافة الفورم ألدهيد 183.2g ، حيث يتم تحقيق النسبة المولية (فورم ألدهيد/فينول = 0.81)، يتم إضافة 4 g من حمض أوكزاليك المذاب في 30ml من الماء المقطر والذي يُساعد على إذابة الحمض وتشتيته في وسط التفاعل، نبدأ بالتسخين والتحرك، نستمر بالتسخين (رفع درجة الحرارة بمعدل ثابت حوالي 3 درجات/ 15 دقيقة) مع التحريك حتى تصل درجة الحرارة إلى 70°C ، نثبت في هذه الدرجة لمدة 20 دقيقة، ثم يتم رفع درجة حرارة التفاعل حتى التقطير المرتد للماء حوالي (100°C)، يتم تثبيت درجة الحرارة عند هذا الحد لمدة ساعتين، ثم يتم التبريد إلى 60°C ، نلاحظ تكوّن طبقتين، تكون الطبقة السفلى نوفولاك، وتحتوي الطبقة العليا على الماء ومواد غير متفاعلة، يتم فصل الطبقة العلوية بالإبانة، ثم يُغسل النوفولاك بالماء لتخفيف حموضة الوسط حتى نصل إلى نقطة التعادل ($6.5 - 7.5$)، يتم فصل أكبر كمية ممكنة من الماء، ويبقى النوفولاك على شكل سائل أبيض عالي اللزوجة في إناء التفاعل.

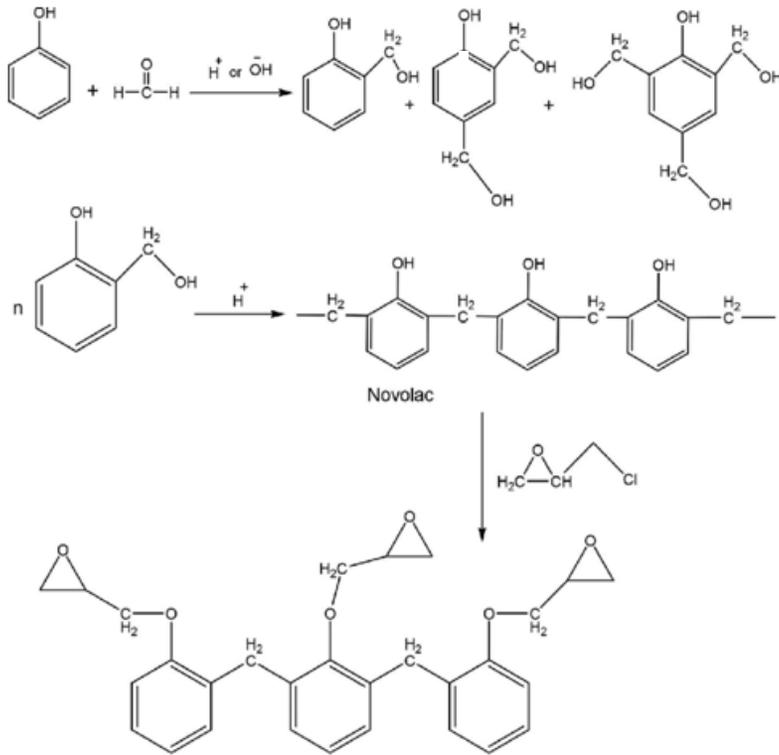
• تنقية النوفولاك:

يتم في هذه المرحلة التخلص من الماء والفينول المتبقين من خلال تبخير المواد الزائدة وإعادة تكثيفها بواسطة مبرد زجاجي وتجميعها في حوجلة، يتم في البداية التقطير تحت الضغط الجوي النظامي وبدرجة حرارة 100°C لمدة ساعتين، بحيث يتم إزالة أكبر كمية من الماء،

ثم يتم إزالة الفينول من خلال تطبيق ضغط تفرغ 100 – 150 ملم زئبق وبدرجة حرارة 150°C لمدة 4 ساعات حيث أن الفينول يتبخر في درجة حرارة 185°C تحت الضغط الجوي ويتم تطبيق التفرغ بهدف تخفيض درجة حرارة غليان الفينول وحماية النوفولاك من التعرض لدرجة حرارة عالية، بعد ذلك يتم إعادة الضغط داخل وعاء التفاعل إلى الضغط الجوي مع المحافظة على درجة الحرارة 150°C حيث يكون النوفولاك عند درجة الحرارة هذه سائل عالي اللزوجة ذي لون أصفر شاحب، يتم سكب النوفولاك في إناء معدني لتبريده، ويتم بعدها تكسيه إلى قطع، يُطحن النوفولاك ليُصبح مسحوقاً ويتم تخزينه بمعزل عن الرطوبة والحرارة.

• اصطناع إيبوكسي نوفولاك [6],[10].

تتم عملية اصطناع إيبوكسي فينول نوفولاك (EPN) Epoxidised phenol novolac من خلال تفاعل النوفولاك مع epichlorohydrin حيث يتم غلسدة glycidylation المجموعات الفينولية للنوفولاك. أي تفاعل استبدال لذرة الهيدروجين النشطة المحمولة على زمرة الهيدروكسيل الفينولية في النوفولاك بمجموعة غليسيديل، التفاعل الموضح في الشكل (5).



الشكل (5) تفاعل تشكل إيبوكسي نوفولاك EPN

مراحل العمل

يتم سكب كمية 78 غرام من epichlorohydrin (مادة سائلة) في الحوجلة، نرفع درجة الحرارة إلى 70-80 مئوية، يتم إضافة كمية 30 غرام من النوفولاك بشكل تدريجي، بعد التأكد من ذوبان بودرة النوفولاك، يتم إضافة محلول هيدروكسيد الصوديوم (محلول 30% من حبيبات NaOH في ماء مقطر) بشكل مستمر على مدى 3 ساعات، عند إتمام إضافة هيدروكسيد الصوديوم، يتم رفع درجة الحرارة إلى 95-100 °C والتثبيت لمدة 3 ساعات، يتم بعدها إيقاف التفاعل والتبريد، ثم يتم غسل المنتج بالماء المقطر عدة مرات بدرجة حرارة 50 مئوية بهدف إزالة الملح المتشكل وهيدروكسيد الصوديوم وحمض كلور

الماء المتبقي، يتم بعدها تقطير المنتج تحت الفراغ (تفريغ 100 – 150 ملم زئبق)
بدرجة حرارة 95 مئوية لمدة ساعتين [10] .

6- طرائق التوصيف

- تحديد الكتلة الجزيئية الوسطية العددية وفق خاصية انخفاض درجة التجمد
[12]، [13] .

طريقة بيكمان

عند إذابة أي مركب عضوي في مذيب وتعريض المحلول للتبريد إلى نقطة تجمده، فإن الانخفاض في درجة التجمد تتناسب طردياً مع تركيز المركب المُذاب، ويعتمد هذا الانخفاض بشكل رئيسي على عدد الجزيئات المُذابة.

وهذا ما يتطابق مع قانون راؤولت Raoult's law والذي ينص على أن مقدار الانخفاض في درجة التجمد (Δt_f) لمحلول يتناسب طردياً مع التركيز المولي (m).

$\Delta t_f =$ الفرق بين درجة حرارة تجمد المُذيب ودرجة حرارة تجمد المحلول.

ونعرّف ثابت الانخفاض المولي (Kf)

هو مقدار ثابت من الانخفاض في درجة تجمد المُذيب ناتج عن ذوبان مول واحد من مادة صلبة (أو غير متطايرة) في 1 كيلوغرام من المُذيب

$$\Delta t_f = K_f m$$

حيث تكون المولية هي عدد المولات المُذاب (n) في كيلو غرام واحد من المُذيب (m1)

$$\text{Molality} = \frac{n \text{ (mol)}}{m \text{ (kg)}}$$

$$m = \frac{n}{m_1} \times 1000$$

وهذا يعني ان

$$\Delta t_f = K_f \frac{n}{m_1} \times 1000$$

وبما أن عدد المولات يُعطى بالقانون

$$n = \frac{m_2}{M_{wt}}$$

m_2 : كتلة المادة المُذابة (المُنحلة).

M_{wt} : الكتلة المولية للمادة المجهولة.

$$\Delta t_f = \frac{K_f m_2}{M_{wt} m_1} \times 1000$$

وبالتالي يمكن تحديد الوزن الجزيئي التقريبي لأي مركب عضوي مجهول باستخدام قانون راؤولت

$$M_{wt} = \frac{K_f \cdot m_2}{\Delta t_f \cdot m_1} \times 1000$$

يجب ان يتميّز المذيب المستخدم- إضافة لقدرته على إذابة البوليمر بشكل كامل- بدرجة تجمد مرتفعة نسبياً (أعلى من درجة 0 °C) بحيث يصبح الاختبار ممكناً في درجة حرارة الغرفة. تم اختيار دي ميثيل سلفوكسايد (Dimethyl Sulfoxide DMSO)، درجة تجمده 18 مئوية. ويكون بالنسبة لـ DMSO:

$$K_f = 4.07 \text{ } ^\circ\text{C/molal}$$

• اختبار الكثافة

يتم تحديد الكثافة باستخدام جهاز الكثافة السابق ذكره والذي يستخدم مبدأ دافعة أرخميدس وثقل السائل المزاج.

• التحليل الطيفي

تم تسجيل أطياف تحت الأحمر-تحويل فورييه بالأشعة تحت الحمراء (FT-IR) عن طريق امتصاص الأشعة تحت الحمراء في مجال ($400-4000 \text{ cm}^{-1}$) حيث تمتص المجموعات الوظيفية المختلفة والروابط البنوية في الجزيء الأشعة بترددات مميزة. يشير تواتر وشدة الامتصاص إلى قوة الرابطة وطبيعة الوظيفة الجزيئية.

• تحديد الوزن المكافئ للإيبوكسي - نوفولاك

يُعبّر الوزن المكافئ للإيبوكسي عن عدد الزمر الإيبوكسية الموجودة في وحدة الوزن للإيبوكسي، أو الوزن من المادة والذي يحتوي على زمرة إيبوكسية واحدة.

يتم تحديد قيم الوزن لكل إيبوكسيد لراتنجات EPN بواسطة طريقة كلوريد البيريدينيوم وفقاً للمعيار ASTM D 1652-73 يتم خلط 0.1 إلى 0.2 غرام من راتنجات الإيبوكسي مع 2 مل حمض الهيدروكلوريك في 25 مل بيريدين. يسخن الخليط مع إعادة تكثيف البخار في حمام مائي لمدة 45 دقيقة. تم تبريد المحلول إلى درجة حرارة الغرفة وتم تقدير وجود الحمض غير المتفاعل بالمعايرة بمحلول NaOH (0.1N) باستخدام كاشف الفينول فتالين.

$$\frac{w}{VxN} = \text{مكافئ الإيبوكسيد}$$

N هي نظامية محلول NaOH .

V هو حجم NaOH المستخدم.

w وزن الراتنج.

يمكن أيضاً الحصول على مكافئ الإيبوكسيد كمكافئ / كغ.

• تحديد محتوى الكلور في راتنج الإيبوكسي-نوفولاك

.ASTM D1726-11(2019) [14]

يوزن 6-8 غرام من EPN في أرلينة سعة 150 مل ويضاف إليها 50 مل من هيدروكسيد البوتاسيوم الكحولي 0.1N (والذي يتم تحضيره بإذابة 5.61g من هيدروكسيد البوتاسيوم في لتر من الميثانول). ثم يُضاف 15ml تولوين. يُخلط المزيج بواسطة الخلاط المغناطيسي حتى ذوبان الراتنج ثم يُضاف إليه بضع قطع من منظم الغليان، توصل الأرلينة بالمكثف المرتد وتسخن بهدوء حوالي 15 دقيقة. يتم تبريد العينة إلى درجة حرارة الغرفة ثم يضاف إليها بضع قطرات من مشعر الفينول فتالئين وثم يتم المعايرة بواسطة محلول HCl-0.1N مع التحريك حتى بداية زوال اللون الزهري. يُقدر محتوى الكلور من العلاقة:

$$\text{Chlorine content \%} = \frac{(B-A) \times N \times 3.545}{wt}$$

A: حجم حمض كلور الماء المستخدم لمعايرة العينة.

B: حجم حمض كلور الماء المستخدم لمعايرة الشاهد.

N: نظامية حمض كلور الماء.

wt: وزن عينة الراتنج.

3.545: عدد الغرامات من الكلور لكل ملي مكافئ milliequivalent مضروبًا بعامل

النسبة المئوية 100.

7- النتائج والمناقشة

• تحديد الوزن الجزيئي المتوسط للنوفولاك

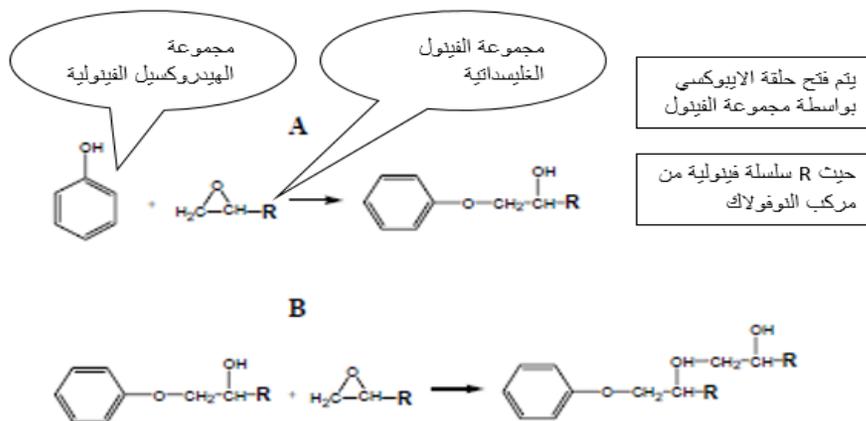
تم تحديد الوزن الجزيئي الوسطي التقريبي للنوفولاك وهو يساوي (850 g/mol) وبناء عليه جرى تحديد كمية المواد المتفاعلة لاصطناع الإيبوكسي نوفولاك. يختلف الوزن الجزيئي الوسطي للنوفولاك تبعاً لعدة عوامل (نسب المواد الأولية - الوسيط المستخدم في التفاعل - مخطط سير التفاعل (درجة حرارة-زمن))، جميع هذه العوامل تلعب دوراً في كيفية ارتباط زمر الميثيلول مع الفينول على المواضع أورثو-ميتا-بارا، وهذا ما يؤثر في الوزن الجزيئي الوسطي العددي والوزني ودرجة التشتت [15]. يتدرج الوزن الجزيئي الوسطي العددي Mn للنوفولاك ضمن مجال (500 g/mol-1000)[15].

تم حساب الفرق في درجات الحرارة بوجود النوفولاك وبدونه للمذيب DMSO وبتطبيق قانون راؤولت نجد أنه يمكن تقدير Mn للنوفولاك بـ 850 g/mol، وتعتبر هذه القيمة جيدة جداً بالنسبة لموضوع الصمود الحراري بسبب المحتوى العالي من الكربون [15]، تتضمن سلسلة النوفولاك حلقات فينولية مرتبطة فيما بينها بجذر ميثيلين (-CH₂-) وبما أن وزن كل وحدة مونوميرية متكررة (105 g/mol) تحتوي كل سلسلة نوفولاك بشكل وسطي حوالي 8 حلقات فينولية، وهذا العدد جيد أيضاً بالنسبة لعدد زمر الإيبوكسي التي من الممكن أن تتوضع على كل سلسلة نوفولاك وبالتالي مكافئ إيبوكسي وزني ذي قيمة عالية نسبياً.

• نسب التفاعل نوفولاك-epichlorohydrin

يمكن أن يتفاعل الفينول مع زمرة الإيبوكسي بشكل غير مرغوب أثناء تفاعل التشكل، حيث تقوم مجموعة الهيدروكسيل الفينولية (حلقة فينولية من سلسلة نوفولاك تحمل زمرة هيدروكسيلية) بالتفاعل مع مجموعات غلسيدية مرتبطة بسلسلة نوفولاك (مجموعة R) شكل (6-A)، والتفاعل اللاحق هو تفاعل المركب الناتج من التفاعل الأول مع مجموعة

غليسيديّة أخرى حيث يحصل تفرّع وإطالة للسلاسل وهذا غير مرغوب قبل حصول التشابك النهائي، الشكل (6-B).



الشكل (6) آلية حدوث التفرّع عند تفاعل الإيبوكسي مع الفينول

إن تفاعل النوفولاك مع كمية زائدة من epichlorohydrin يُقلل من تفاعل مجموعات الهيدروكسيل الفينولية مع المجموعات الغليسيديّة وبالتالي يمنع عملية التفرّع وازدياد اللزوجة في مرحلة ما قبل التشابك والتشكل النهائي للمنتج.

سوف نعتمد في هذا البحث أن نسبة epichlorohydrin هي ثلاث جزيئات مقابل كل زمرة هيدروكسيل وذلك بهدف منع عملية التفرّع غير المرغوبة.

يتم ضمان وجود كمية زائدة من epichlorohydrin من خلال الحسابات التالية: تم تحديد عدد الحلقات الفينولية بثمان حلقات في كل سلسلة نوفولاك وتتضمن كل حلقة زمرة هيدروكسيل (-OH).

تم بناء على حجم الأدوات والتجهيزات المتوفرة أخذ كمية أولية 30 غرام من النوفولاك والذي تم تحديد الوزن الجزيئي الوسطي له (850g/mol) وبالتالي فإن كمية 30g تُعادل 0.0353 مول، وبالتالي 0.0353x8=0.282 mol من مجموعات الهيدروكسيل، يقابل كل مجموعة هيدروكسيلية ثلاث جزيئات epichlorohydrin، وبالتالي نحن

بحاجة لـ $0.282 \times 3 = 0.847$ مول من epichlorohydrin، وبما أن الكتلة الجزيئية (92.54 g/mol) يكون الوزن اللازم من epichlorohydrin هو 78 غرام.

• كثافة النوفولاك-إيبوكسي الناتج

بلغت كثافة العينة المُصنعة إيبوكسي نوفولاك (at 25 C) $Density = 1.27 \text{ g/cm}^3$

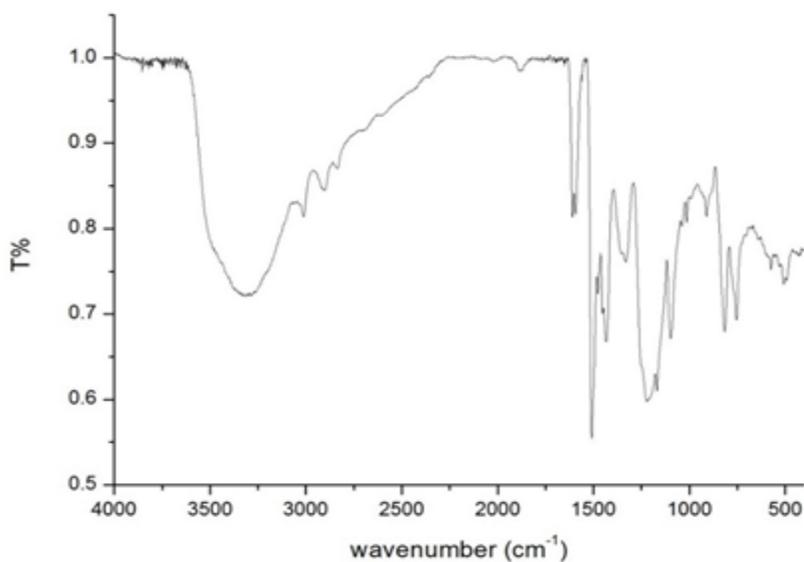
قيمة الكثافة للعينة المُصنعة قريبة من قيمة الكثافة لعينة تجارية للإيبوكسي-نوفولاك D.E.N.™ 425 من شركة Oline حيث الكثافة (at 25 C) 1.20 g/cm^3

وقريبة أيضاً لمنتج آخر D.E.N.™ 438 من شركة DOW الأمريكية حيث الكثافة (at 25 C) 1.22 g/cm^3 .

• التوصيف باستخدام مطيافية تحت الحمراء [16],[17],[18]

طيف IR للنوفولاك

تم تسجيل طيوف الأشعة تحت الحمراء لكل من النوفولاك والإيبوكسي-نوفولاك، يوضح الشكل (7) طيف IR لمركب نوفولاك الذي تم اصطناعه، ويوضح الجدول (3) القمم المميزة لطيف النوفولاك.



الشكل (7) طيف IR للنوفولاك

الجدول (3) القيم المميزة لطيف إيبوكسي -نوفولاك

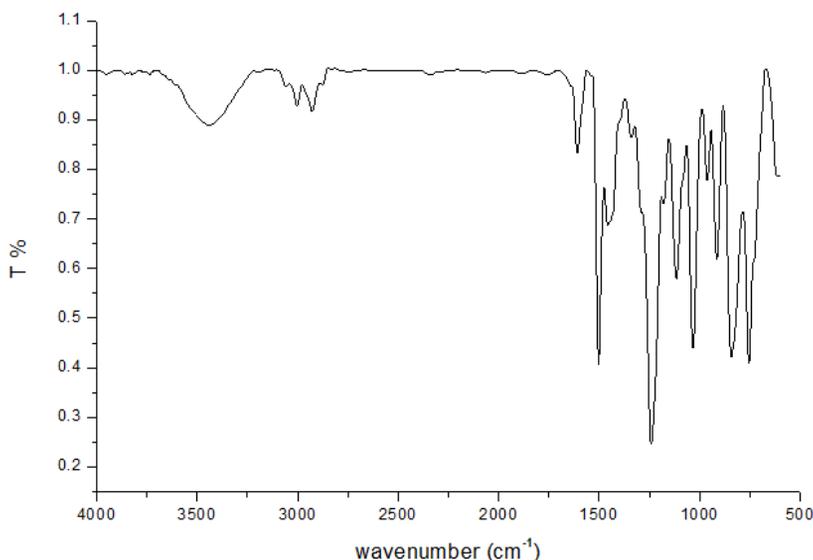
Functional group	wavenumber cm ⁻¹
O-H خارج المستوي	3286
O-H في المستوي	1167
C-H عطرية	2903
C=C	1500-1610
C-H على الحلقة العطرية	1476
C=C محجوبة بجسر من الرابطة CH ₂	1333

C-C-OH	1221
C-O-C في المجموعة C-O	1039

تتطابق النتائج مع المراجع [6],[18] حيث تظهر جميع القيم المميزة للنوفولاك من وجود حلقة عطرية مرتبطة بزمرة هيدروكسيلية، وارتباط الحلقات الفينولية بجسر من الجذور الميثولية.

• طيف IR للإيبوكسي نوفولاك

يوضح الشكل (8) طيف IR لمركب إيبوكسي نوفولاك EPN المُصنَّع، كما يوضح الجدول (3) القيم المميزة لطيف إيبوكسي-نوفولاك



الشكل (8) طيف IR لمركب إيبوكسي نوفولاك EPN المُصنَّع.

الجدول (4) القيم المميزة لطيف إيبوكسي-نوفولاك

Functional group	wavenumber cm^{-1}
$\text{CH}_2\text{-O-CH}$	915
-C-C-O-C-	1238,1180
$\text{-CH-(O-CH}_2\text{)}$	3055
$\text{-CH}_2\text{- , -CH}_3\text{- ASSYM STR}$	2927,3004
AR-C-C-H STR	1608,1502
$\text{-CH}_2\text{- , -CH}_3\text{- bend}$	1460.1340
-C-O-C- str	1030
C-H , Ar-C-H	840,755
-O-C-C-	1126
O-H	3700-3230

نلاحظ انخفاض شدة القمة الكبيرة المميزة للرابطة O-H الفينولية في مركب النوفولاك، وهذا يدل على نسبة كبيرة لاستبدال الهيدروجين الفعال في الزمرة الهيدروكسيلية بزمرة غليسيراتية في المركب الناتج.

ظهرت قمة الرابطة المتناظرة C-O عند 1238cm^{-1} والتي تدل على وجود الحلقة الإيبوكسية، أيضاً تدل القمة عند 2927cm^{-1} على الرابطة C-H في الحلقة الإيبوكسية، تعتبر القمم 915cm^{-1} ، 840 و 760 قمماً نموذجية لوجود حلقة إيبوكسية [18].

• تحديد محتوى الكلور

يؤثر الكلور المتبقي من عملية الاصطناع (على شكل حمض كلور الماء) بشكل سلبي في خواص المادة الناتجة (موضوع الدراسة) كما يؤثر على السطح الذي سيكون على تماس مباشر معها.

تم تحديد محتوى الكلور للإيبوكسي نوفولاك باستعمال العلاقة:

$$\text{Chlorine content \%} = \frac{(B-A) \times N \times 3.55}{wt}$$

وتبين بعد الاختبار وأخذ القيمة الوسطية:

$$\text{Chlorine content (\%)} = 0.08$$

وهي قيمة جيدة مقارنة بالمنتجات التجارية للإيبوكسي، كمثال محتوى الكلور لأحد أنواع

الإيبوكسي EPON™ Resin 164

$$\text{Chlorine content (\%)} < 0.15$$

ينتج حمض كلور الماء عن تفاعل تشكّل الإيبوكسي-نوفولاك بشكل ثانوي، لمنع الحمض من التواجد الدائم أثناء التفاعل ومنع بقائه مع المنتج النهائي تتم إزالته من الوسط من خلال إضافة محلول من هيدروكسيد الصوديوم طيلة زمن التفاعل بحيث يتفاعل الهيدروكسيد المضاف مع كمية الحمض الناتجة عن التفاعل، تحتوي كل سلسلة نوفولاك ثمان حلقات فينولية (أي 0.282 mol من الحلقات الفينولية) وكل حلقة من الممكن أن تدخل بتفاعل الاستبدال وإعطاء حمض كلور الماء ثانوي، وبما أن كل مول حمض أحادي الوظيفة HCl يحتاج للتعاادل إلى هيدروكسيد أحادي الوظيفة NaOH (كتلة مولية 40g/mol)، أي ما يُعادل $0.282 \times 40 = 11.3\text{gNaOH}$ ، ويتم إذابته بضعفي هذه الكمية من الماء ليصبح تركيز المحلول 33% وإضافته (تنقيط) أثناء التفاعل.

لقد كانت إضافة المحلول القلوي ضرورية لإزالة حمض كلور الماء الناتج عن التفاعل، إضافة إلى أن هيدروكسيد الصوديوم يلعب دوراً في تحفيز التفاعل بحيث نحصل على مردود أعلى.

إن المحتوى المنخفض للكور يوفر ثقة أكبر في استخدام المنتج للصق في حالات المعادن غير المقاومة للتآكل ولفترات زمنية طويلة. وحتى في استخدام هذا اللاصق في معدات غذائية وغيرها.

• تحديد الوزن المكافئ للإيبوكسي EEW وفق المعيار ASTM D 1652-73
وجد أن الوزن الإيبوكسي المكافئ للإيبوكسي-نوفولاك EPN

(epoxy equivalents) for EPN=235 (4.25 eq/kg)

وهي قيمة قريبة للقيم في المرجع [17] وهي: (5.376 eq/kg) 186 حيث تم اصطناع النوفولاك بنسبة (فورم الدهيد إلى فينول) قريبة للقيمة المستخدمة في هذا البحث وهي (0.81).

كما أن القيمة الناتجة قريبة من قيم لمنتجات تجارية 425 D.E.N.™ حيث
EEW=169-175

وقريبة أيضاً لمنتج آخر 438 D.E.N.™ حيث أن EEW=176-181

ترتبط مجموعة الإيبوكسي كيميائياً مع الجزيئات الأخرى لتشكيل شبكة ثلاثية الأبعاد ذات ربط تشابكي بعملية المعالجة، أيضاً تعطي هذه المجموعة قابلية التصاق نوعي عالي بسبب التركيب الكيميائي والمتمثل في مجموعة الإيثرات والهيدروكسيل والمجاميع القطبية التي تعطي متانة والتصاق عالية وتكسب المادة صلادة وقوة، لذلك يستعمل في التطبيقات التي تتطلب أداءً وظيفياً عالياً.

8- الاستنتاجات والتوصيات

تم اصطناع مركب إيبوكسينوفولاك انطلاقاً من نوفولاك مصنّع محلياً بوزن جزيئي مرتفع نسبياً، وتم التحقق من بنية المركبين بمطيافية الأشعة تحت الحمراء، يتميز المركب

EPN المُصنَّع بمحتوى كلور منخفض، ومحتوى إيبوكسي عالي ومن ثمّ فله خواص التصاقية عالية وكثافة تشابكات أعلى.

• التوصيات:

إن توطين صناعات متقدمة في مجال اللصق والصبود الحراري بحاجة إلى مزيد من الدراسات والأبحاث، حيث يُعتبر الإيبوكسي نوفولاك أساساً وقاعدة جيدة لمواد ومركبات أخرى. إن اصطناع EPN يفتح الباب أمام دراسة مزج EPN مع الريزول أو البولي فينيل بوتيرال أو البولي يوريثان وغيرها من البوليميرات وتوصيف المركبات الناتجة، إضافة لدراسة المواد المركبة من هذه المركبات والمزائج باستخدام ألياف مختلفة.

9- المراجع

- 1- SRIKARI, S 2003-Composites and Applications. Ramaiah School of Advanced Studies, Bangalore,47p.
- 2- BIRON, M 2003-Thermosets and Composites. Elsevier, Amsterdam, 500 p.
- 3- KNOP, A 2013- Phenolic resins: chemistry, applications, standardization, safety and ecology, Springer Science & Business Media, New York, 584p.
- 4- HSHIEH, F 1997- Flammability testing of flame-retarded epoxy composites and phenolic composites, Fire and materials, Vol.21, 41-49.
- 5- GOODMAN, S 1998- HANDBOOK OF THERMOSET PLASTICS Third Edition. Westwood, New Jersey, 600p.
- 6- PARAMESWARAN,P 2009-Modification of phenol formaldehyde resin for improved mechanical properties. PhD Thesis. University of Science and Technology, Cochin, 682p.
- 7-ASHCROFT, W 1993- Chemistry and Technology of Epoxy Resins, Ellis, United Kingdom, 37p.
- 8-PROLONGO.S 2006- Comparative study on the adhesive properties of different epoxy resins, Adhesion and Adhesives, Vol.26, 125-132.

- 9- MILLER,N 1966- Structural Adhesives Bonding. Interscience Publishers, New York, 123p.
- 10-LAZZERINI, G 1976- preparation of novolak epoxy resins, U.S. Patent, Italy, 6 p.
- 11-HEMANT, K 2009- Synthesis, Characterization and Application of Coatings Based on Epoxy Novolac and Liquid Rubber Blend, e-journals, Vol 6.4, 1253-1259.
- 12-JOONG, O 1970- Solvent solute interactions in Dimethylsulfoxide, Chem Thermodynamics, Vol.3 , 417-411.
- 13-BERNARD, R 1990- Molecular Size and Solvation of Low Molecular Weight Poly (ethylene Oxide) and Phenol, Polymer Science, Vol.39, 341-353.
- 14-LEE.H 1967- HandBook of Epoxy Resins, McGraw-Hill, New York, 360p.
- 15-TIMOTHY, R 1996- Determination of Molecular Weight Distributions of Novolac Resins by Gel Permeation Chromatography. Parkville, Australia, 9 p.
- 16-LIANG, L 2008- Study of the infrared spectral features of an epoxy curing mechanism, Applied spectroscopy, Vol 62.10, 1129-1136.
- 17-NIKOLIC, G 2010- Fast fourier transform IR characterization of epoxy GY systems crosslinked with aliphatic and cycloaliphatic EH polyamine adducts, Sensors, Vol 10.1, 684-696.

18-POLJANŠEK, M 2005-Characterization of Phenol-
Formaldehyde Prepolymer Resins by in Line FT-IR
Spectroscopy, ActaChim Slov, Vol 52, 238-244.

