

## بررسی اثر کاربید بور بر پخت و پایداری حرارتی رزین رزول

سید آرش حدادی<sup>۱</sup>، محمد مهدویان احدی<sup>۲\*</sup>، فرهنگ عباسی<sup>۳</sup>

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

۲- استادیار، گروه پژوهشی پوشش‌های سطح و خوردگی، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵

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

تاریخ دریافت: ۹۲/۵/۲ تاریخ پذیرش: ۹۲/۱۰/۲۲ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۳/۶/۲۰

### چکیده

در این پژوهش اثر پرکننده کاربید بور ( $B_4C$ ) به میزان ۱ درصد بر پایداری حرارتی رزین رزول مورد بررسی قرار گرفت. در مطالعه خواص حرارتی از آزمون‌های گرما وزن‌سنجی (TGA) جهت بررسی رفتار تخریب رزین و میزان زغال‌گذاری آن و آزمون گرماسنجی تفاضلی پویشی (DSC) جهت مطالعه رفتار پخت رزین و تاثیر کاربید بور بر گرمای واکنش پخت استفاده شده است. نتایج حاکی از آن است که با افزودن کاربید بور میزان زغال‌گذاری رزین در دماهای بالا به نحو چشم‌گیری افزایش یافته است. همچنین با افزودن کاربید بور گرمای واکنش پخت کاهش یافته است که این کاهش جزئی در مقایسه با سایر خواص اصلاحی قابل صرفه نظر کردن می‌باشد. نتایج آزمون طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوری (FTIR) و میکروسکوپ الکترونی روبشی مجهز به آنالیز عنصری (SEM-EDX) نشان داد در دمای  $100^\circ C$ ، کاربید بور به اکسید بور تبدیل می‌شود و با توجه به افزایش حجمی که در پی آن ایجاد می‌کند، انقباض و چروکیدگی رزین را تا حد زیادی جبران می‌نماید که منجر به پایداری حرارتی بالایی آمیزه رزین می‌شود.

واژه‌های کلیدی: رزین فنولیک، رزول، کاربید بور، پایداری حرارتی.

## Evaluation of $B_4C$ Particles Effects on Curing and Thermal Stability of Resole Resin

S. A. Haddadi<sup>1</sup>, M. Mahdavian<sup>2\*</sup>, F. Abbasi<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Polymer Engineering Department, Sahand University of Technology, P.O. Box: 51335-1996, Tabriz, Iran

<sup>2</sup> Surface Coating and Corrosion Department, Institute for Color Science and Technology, P.O. Box: 16765-654, Tehran, Iran

Received: 27-07-2013

Accepted: 12-01-2014

Available online: 11-09-2014

### Abstract

This work intends to study the effect of boron carbide ( $B_4C$ ) as filler (1 wt. %) on thermal stability of the resole resin. Thermal properties was studied by means of thermo gravimetric analysis (TGA) to evaluate char yield and differential scanning calorimetric (DSC) to evaluate the resin curing behavior and boron carbide effects on curing reaction heat. Results showed increase of char yield and decrease of curing reaction heating the presence of  $B_4C$ . The results of Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy coupled with energy dispersive x-ray spectroscopy (SEM-EDS) revealed conversion of the  $B_4C$  to  $B_2O_3$  which resulted in volume expansion and compensation of the resin shrinkage, which led to the high thermal stability of the compounded resin. *J. Color Sci. Tech.* 8(2014), 137-147©. Institute for Color Science and Technology.

**Keywords:** Phenolic resin, Resole, Boron carbide, Thermal stability.

## ۱- مقدمه

امروزه با رشد سریع فناوری در زمینه‌هایی نظیر هوا و فضا، متالورژی، مهندسی شیمی و نظایر آن، مواد و ترکیبات بسیاری در محیط‌هایی با سرعت‌های بالا، خورنده و همراه با فشار و دمای بالا به کار برده می‌شوند. در چنین کاربردهایی است که دانشمندان به دنبال موادی با سختی و پایداری فیزیکی و حرارتی بالا می‌باشند تا هزینه‌های ناشی از استهلاک و تعویض قطعات را به حداقل برسانند. کاربرد و استفاده از مواد پلیمری سنتزی به طور چشم‌گیری رو به افزایش می‌باشد و یکی از این مواد پلیمری، رزین‌های سنتز شده می‌باشند که در بسیاری از زمینه‌ها نظیر رنگ، پوشش و چسب‌های دما بالا به کار برده می‌شوند. از آنجایی که پلیمرها غالباً ترکیباتی آلی به شمار می‌روند، لذا از مقاومت حرارتی بالایی برخوردار نمی‌باشند و در نتیجه در محیط‌هایی با دمای بیشتر از  $200^{\circ}\text{C}$  نمی‌توان از آنها استفاده نمود. با تجزیه حرارتی رزین و از بین رفتن ساختار شبکه‌ای آن در دماهای بالا، کربن باقی‌مانده ناشی از تخریب حرارتی رزین دارای خواص فیزیکی و حرارتی فوق‌العاده‌ای می‌باشد [۱، ۲].

در گذشته از رزین‌های سنتز شده نظیر فنل فرمالدهید، اپوکسی، فوران و قیر به طور گسترده‌ای در کاربردهای حرارتی و دما بالا استفاده می‌شده است که از آن می‌توان به مواد به کار رفته در بدنه موشک‌ها، کامپوزیت‌های کربن-کربن، ترکیبات به کار رفته در کوره‌های آجرپزی و زمینه چسب‌های دما بالا را نام برد. رزین‌های فنولیک از اولین رزین‌های گرماسخت می‌باشند که در سال ۱۹۰۷ توسط بایکلند سنتز شدند [۳]. رزین‌های فنولیک بسته به نسبت فنول به فرمالدهید و نوع کاتالیزور مورد استفاده از نظر بازی یا اسیدی بودن به دو دسته رزول و نووالاک تقسیم‌بندی می‌شوند، اما عمده تفاوت آنها در نحوه پخت می‌باشد. رزول‌ها به دلیل وجود گروه‌های متیلولی در ساختارشان در اثر اعمال حرارت شبکه‌ای می‌شوند، در حالی که رزین‌های نووالاک برخلاف رزول‌ها به دلیل نداشتن گروه‌های متیلولی برای شبکه‌ای شدن به جزء دومی که عامل پخت نامیده می‌شود، نیازمند می‌باشند. به طور کلی رزین‌های نووالاک پس از شبکه‌ای شدن ساختمان مستحکم غیر قابل ذوبی را با خواص فیزیکی و مکانیکی بالا به وجود می‌آورند [۴]. رزین‌های فنولیک همچون سایر مواد پلیمری، در صورتی که در کاربردهای دماها بالا به کار برده شوند، با شروع تخریب حرارتی، ساختار شبکه‌ای و در نتیجه خواص فیزیکی و مکانیکی خود را از دست می‌دهند. در کاربردهای دما بالا، تحقیقات گسترده‌ای بر روی اصلاح خواص و پایداری حرارتی رزین‌های فنولیک صورت گرفته است [۵]. یکی از این روش‌های اصلاح خواص، استفاده از گروه‌هایی نظیر فنیل‌مالیمید<sup>۲</sup> در سنتز کوپلیمرها، برای بهبود خواص حرارتی رزین‌های فنولیک می‌باشد. از میان آنها می‌توان به پارا

هیدروکسی‌فنیل‌مالیمید-اکریلیک استر<sup>۳</sup> کوپلیمر اشاره نمود [۶-۸]. کامپوزیت‌های کربن-کربن، ترکیبات به کار رفته در کوره‌های آجرپزی، مواد نسوز و نظایر آن در محدوده‌ی دمایی  $2000^{\circ}\text{C}$ - $1000^{\circ}\text{C}$  به کار برده می‌شوند. در این محدوده‌ی دمایی، تمامی ترکیبات غیرکربنی و آلی موجود در ساختمان رزین‌های فنولیک تجزیه و از ساختار رزین خارج می‌شوند و فقط از رزین خاکستری که از حلقه‌های بنزنی به هم پیوسته تشکیل شده است، باقی می‌ماند. در صورتی که این ترکیبات غیر کربنی فرار در ساختار رزین باقی بمانند، مشکل پایداری حرارتی رزین‌های فنولیک در کاربردهای دما بالا به کلی بر طرف می‌شود [۹]. در کارهایی که توسط گنگ‌وانگ در سال‌های ۲۰۰۲، ۲۰۰۵ و ۲۰۰۶ صورت گرفت، از نانو سیلیس همراه با کاربرد بور برای اصلاح مکانیکی رزین‌های فنولیک در چسب‌های دما بالا استفاده نمودند. همچنین یکی از کاربردهای اخیر رزین‌های فنولیک استفاده از آمیزه رزین فنولیک، کاربرد بور و پودر گرافیت در ساخت قطعات گرافیتی نظیر لوله‌های گرافیتی و تجهیزات گرافیتی به کار رفته در ساخت مبدل‌های حرارتی پوسته و لوله که جهت انتقال اسید سولفوریک جوشان به عنوان کاتالیزور به راکتور و برج در پتروشیمی‌ها و واحدهای صنعتی مشابه به کار می‌رود، با رشد چشم‌گیری همراه بوده است [۱۰-۱۲]. با توجه به این کاربرد و خواص اصلاحی فوق‌العاده‌ای که کاربرد بور در دماهای بالا از خود نشان داده است، در این تحقیق هدف بررسی سازوکاری است که کاربرد بور می‌تواند بر روی پایداری حرارتی رزین رزول و بر روی پخت آن اثر بگذارد که پیش از این تحقیق مستقلی در این خصوص صورت نگرفته است. برای این منظور از آزمون‌های TGA و DSC جهت بررسی میزان زغال‌گذاری رزین در دماهای بالا و تاثیر کاربرد بور بر رفتار پخت رزین‌های فنولیک و FTIR جهت بررسی تغییرات نسبی شدت باندهای جذبی و گروه‌های شکل گرفته شده در دماهای بالا و از آزمون SEM-EDS برای بررسی ریزساختارهای موجود در آن و نحوه توزیع ذرات کاربرد بور در دماهای مختلف استفاده شده است.

## ۲- بخش تجربی

## ۲-۱- مواد

رزین فنولیک نوع رزول مورد استفاده در این پژوهش از نوع تجاری IL-800 ساخت شرکت رزیتان می‌باشد و مشخصات آن در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱: مشخصات رزین رزول.

درصد جامد	گرانروی در $20^{\circ}\text{C}$	چگالی در $25^{\circ}\text{C}$
$75 \pm 3\%$	$600 - 800 \text{ Pa.s}$	$1,2 \pm 0,02 \text{ gr/cm}^3$

3- P-hydroxyphenylmaleimide/acrylic ester

1- Pyrolysis

2- Phenyl maleimide

به وسیله تهیه فیلمی نازک از نمونه‌ها انجام شد و سپس فیلم‌های تهیه شده در داخل کوره، در دماهای ۲۰۰ °C و ۸۰۰ °C به مدت ۳۰ دقیقه قرار گرفتند و پس از آماده‌سازی نمونه‌ها، آزمون طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه بر روی این فیلم‌های نازک پخت شده صورت گرفت.

### آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی مجهز به آنالیز عنصری (SEM-EDS)

جهت بررسی ریز ساختارهای شکل گرفته و همچنین شکل و چگونگی قرارگیری کاربرد بور در زمینه‌ی رزین از آزمون SEM استفاده شد. دستگاه مورد استفاده از نوع مدل Cam Scan MV2200 ساخت شرکت Vega Tescan کشور جمهوری چک می‌باشد. به منظور انجام آنالیز عنصری و بررسی میزان تغییرات سه عنصر بور، کربن و اکسیژن در کامپوزیت در دو دمای ذکر شده، از دستگاه EDX که همراه دستگاه SEM فوق بود، استفاده شد. جهت ساخت نمونه‌ها، با استفاده از فیلم کش لایه‌ی نازکی از رزین اصلاح شده به ضخامت ۳۰ میکرون بر روی قطعات صیقل داده شده از جنس گرافیت اعمال گردید و سپس در دو دمای ۲۰۰ °C و ۸۰۰ °C پخت گردید. همچنین جهت هادی نمودن و پوشش‌دهی نمونه‌ها با طلا از دستگاه پوشش‌دهی پاششی از نوع پلارون استفاده گردید.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- نتایج حاصل از آزمون DSC

با استفاده از آزمون گرماسنجی تفاضلی پویایی، رفتار و گرمای پخت رزین خالص و رزین اصلاح شده با کاربرد بور بررسی گردید که نتایج آن در شکل ۱ نشان داده شده است.

همان‌طور که در شکل ۱ نشان داده شده است، پیک‌های گرماگیر مشاهده شده در محدوده دمایی ۱۵۰-۱۲۰ °C مربوط به تبخیر و خروج ترکیبات فرار موجود در ساختار رزین می‌باشد. با مقایسه منحنی‌های مربوط به رزین در دو حالت اصلاح‌شده و اصلاح‌نشده مشخص گردید که وجود ذرات کاربرد بور باعث تغییر رفتار خروج ترکیبات فرار از رزین می‌گردد به طوری که در رزین اصلاح‌نشده تنها یک پیک گرماگیر مشاهده می‌شود. این در حالی است که در رزین اصلاح‌شده چندین پیک گرماگیر دیگر در این محدوده دمایی مشاهده می‌شود که مربوط به وجود ترکیبات فرار و کوچک مولکول نظیر آب، متانل، منومر واکنش نداده، فنل و نظایر آن می‌باشد و علت آن نیز به وجود آمدن ممانعت فضایی در ساختار رزین به دلیل قرارگیری ذرات کاربرد بور و ایجاد خلل در خروج این ترکیبات فرار می‌باشد [۱۲، ۱۱]. همچنین با توجه به غیرفرار بودن ذرات کاربرد بور که به میزان ۱٪ در رزین وجود دارد، درصد ترکیبات فرار موجود در رزین نسبت به رزین خالص کاهش می‌یابد و گرمای مورد نیاز جهت تبخیر این ترکیبات فرار در رزین را کاهش می‌دهد.

کاربرد بور مورد استفاده در اصلاح خواص حرارتی رزین از شرکت آلدریج تهیه شد و در جدول ۲ مشخصات آن آورده شده است.

جدول ۲: مشخصات کاربرد بور.

چگالی	متوسط اندازه ذرات	درصد خلوص
۲,۵۳ g/m <sup>3</sup>	۱۰ μm	٪۹۸

#### ۲-۲- روش کار

##### آماده‌سازی نمونه رزین اصلاح شده

نمونه رزین اصلاح شده شامل رزین فنولیک نوع رزول به همراه ۱٪ کاربرد بور می‌باشد که به مدت زمان ۳۰ دقیقه با هم‌زن پرسرعت دیسکی<sup>۱</sup> با سرعت ۳۰۰۰ rpm هم زده شد.

##### آزمون گرماسنجی تفاضلی پویایی (DSC)

جهت بررسی تاثیر پرکننده کاربرد بور بر گرمای پخت از آزمون DSC استفاده گردید. دستگاه مورد استفاده از نوع F3 200 ساخت شرکت NETZSCH می‌باشد. دقت دستگاه ۰,۱ °C و حرارت منتقل شده را با دقت ۰,۱ میلی‌وات بر میلی‌گرم اندازه‌گیری می‌کند. جهت به دست آوردن گرمای پخت رزین اصلاح شده با کاربرد بور، ۱۳ میلی‌گرم از رزین خالص و رزین حاوی ۱٪ پرکننده در دستگاه گرماسنجی تفاضلی پویایی قرار گرفت و با نرخ حرارت‌دهی ۲۰ درجه بر دقیقه از دمای محیط تا ۳۰۰ °C به صورت پویا حرارت‌دهی شد و سپس به مدت ۵ دقیقه در دمای ۳۰۰ °C به صورت هم‌دما نگه داشته شد.

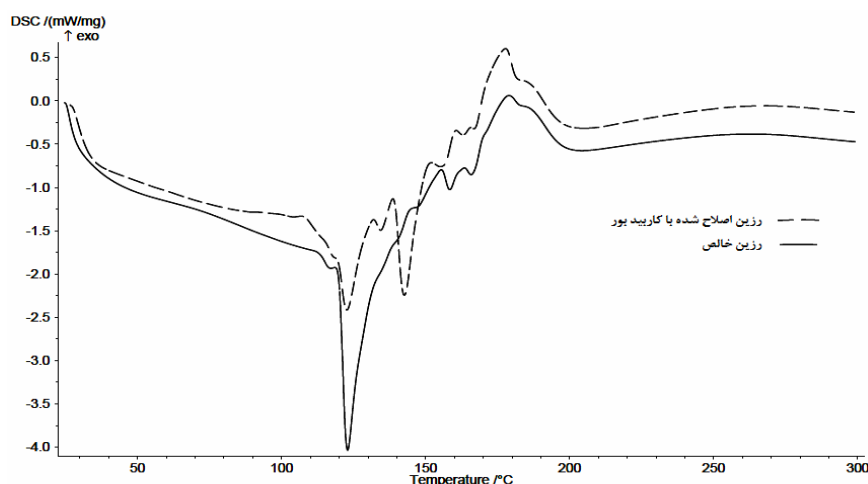
##### آزمون گرما وزن‌سنجی (TGA)

جهت بررسی میزان زغال‌گذاری رزین خالص و رزین اصلاح شده با کاربرد بور از آزمون TGA استفاده گردید. دستگاه مورد استفاده مدل L81-I ساخت شرکت LINSEIS آلمان می‌باشد. جهت بررسی میزان زغال‌گذاری رزین خالص در اتمسفر نیتروژن و رزین حاوی ۱٪ پرکننده در اتمسفر نیتروژن و اکسیژن، ابتدا نمونه‌ها به مدت ۱ ساعت در دمای ۱۰۰ °C در آون خلاء قرار گرفتند و تمامی ترکیبات فرار آن از قبیل حلال و فنل آزاد از ساختار رزین خارج شدند. سپس از هر نمونه رزین خشک شده، ۱۵ میلی‌گرم در داخل دستگاه قرار گرفت و با نرخ ۲۰ درجه بر دقیقه تا دمای ۸۰۰ °C حرارت‌دهی شد.

##### آزمون طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه (FTIR)

از دستگاه طیف‌سنج زیر قرمز تبدیل فوریه مدل Bruke.Tensor 27 ساخت آلمان جهت تعیین گروه‌های عاملی موجود در ساختار رزین در حالت رزین خاص و رزین حاوی پرکننده کاربرد بور و مقایسه کیفی رزین‌های پخت شده در دماهای متفاوت استفاده شد. این کار

1- High speed disk disperser



شکل ۱: منحنی‌های آزمون DSC رزین اصلاح شده و اصلاح نشده.

تأثیری بر ساختار رزین ندارد. از این کاهش جزئی در چگالی شبکه‌ای شدن می‌توان نسبت به خواص اصلاحی که کاربید بور دارد، صرف نظر نمود. همچنین این اختلاف مقادیر گرمای آزاد شده می‌تواند ناشی از خطای ایجاد شده در محاسبه سطح زیر پیک و نادیده گرفتن پیک‌های ریز مشاهده شده باشد، بنابراین کاربید بور تأثیر خاصی بر پخت رزین نخواهد داشت. همان‌طور که از شکل ۱ مشخص می‌گردد، محدوده دمایی پخت رزین در دو حالت رزین اصلاح شده و اصلاح نشده،  $165-200^{\circ}\text{C}$  و مدت زمان آن نیز ۲ دقیقه می‌باشد. در جدول ۳ مجموع مقادیر سطح زیر پیک‌های گرمازا و گرماگیر که به ترتیب مربوط به گرمای آزاد شده در حین واکنش‌های پخت و گرمای گرفته شده جهت تبخیر ترکیبات فرار می‌باشد، که برحسب جرم نمونه‌ها نرمال شده‌اند.

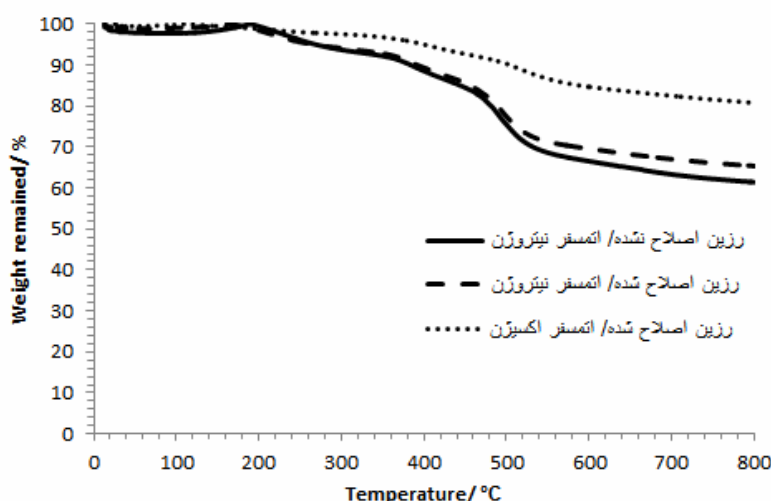
جدول ۳: مقادیر سطح زیر نمودار پیک‌های آزمون DSC.

نوع رزین	سطح زیر پیک‌های گرمازا (mJ)	سطح زیر پیک‌های گرماگیر (mJ)
رزین اصلاح نشده	۵۴۷,۳	۵۸۹,۴
رزین اصلاح شده	۵۰۴	۴۹۹,۲

### ۳-۲- نتایج حاصل از آزمون TGA

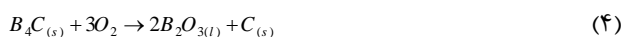
جهت بررسی تأثیر کاربید بور بر سینتیک تخریب رزین رزول از آزمون TGA استفاده شد. در شکل ۲ منحنی مربوط به آزمون TGA رزین اصلاح شده و اصلاح نشده نشان داده شده است.

اما با توجه به گرمای لازم جهت تبخیر ترکیبات فرار که در جدول ۳ آورده شده است، این کاهش، بسیار بیشتر از حضور ۱٪ کاربید بور در رزین می‌باشد، لذا بایستی یک برهم‌کنش میان کاربید بور و ترکیبات فرار وجود داشته باشد. به واسطه جاذبه الکترونی شکل گرفته میان اتم بور و اکسیژن ترکیبات آلی فرار، که ناشی از اختلاف بالای الکترونگاتیوی این دو اتم می‌باشد، تمایل این ترکیبات برای باقی ماندن در ساختار رزین اصلاح شده بسیار بیشتر از رزین اصلاح نشده می‌باشد. لذا میزان گرمای تبخیر رزین اصلاح شده با کاربید بور کمتر از رزین خالص می‌باشد [۱۱]. با مقایسه پیک گرمازای پخت رزین خالص و رزین اصلاح شده که در شکل ۱ نشان داده شده است، مشخص می‌گردد که وجود ذرات کاربید بور تأثیری بر رفتار پخت رزین نداشته است و تنها موجب کاهش جزئی گرمای پخت رزین شده است. دلیل آن نیز وجود ذرات جامد کاربید بور در ساختار رزین می‌باشد. از آنجایی که رزین اصلاح شده حاوی ۱٪ کاربید بور می‌باشد، با توجه به این نکته که این ذرات جامد درگیر واکنش‌های پخت نمی‌شوند، لذا درصد رزین در این حالت نسبت به حالتی که از رزین خالص استفاده شده است، کمتر می‌باشد، لذا میزان گرمایی که جهت پخت رزین مورد نیاز است نسبت به رزین خالص کاهش پیدا می‌کند. اما با توجه به جدول ۳، مشاهده می‌گردد که میزان کاهش گرمای پخت رزین اصلاح شده بیش از اثر افزودن ۱ درصد کاربید بور می‌باشد و این‌طور به نظر می‌رسد که به واسطه جاذبه الکترونی شکل گرفته میان اتم بور و اکسیژن گروه‌های متیلولی، میزان گروه‌های متیلولی شرکت‌کننده در واکنش‌های شبکه‌ای شدن کاهش می‌یابد. لذا در رزین اصلاح شده چگالی شبکه‌ای شدن و به دنبال آن گرمای مورد نیاز جهت پخت رزین کاهش پیدا می‌کند، اما با افزایش دما و رسیدن آن به دمای اکسیداسیون کاربید بور که در دمای بالاتر از  $500^{\circ}\text{C}$  اتفاق می‌افتد، این جاذبه الکترونی از بین می‌رود و دیگر



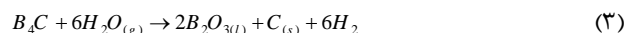
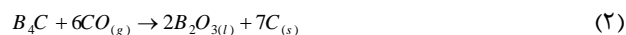
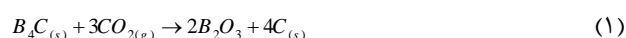
شکل ۲: منحنی‌های مربوط به آزمون TGA رزین اصلاح شده و اصلاح نشده.

پرکننده‌های معدنی نظیر آلومینا نیز در ساختمان رزین استفاده نمود. در صورت استفاده از آلومینا و یا کاربید بور در دمای پایین‌تر از دمای اکسیداسیون آن به میزان ۱٪ می‌توان حداکثر افزایش یک درصدی در وزن باقی‌مانده را انتظار داشت که آن هم ناشی از تاثیر ۱٪ پرکننده‌ای است که به رزین افزوده شده است که برای کاربید بور در این آزمون تا دمای ۵۰۰ °C کاملاً صادق است اما اکسیداسیون کاربید بور است که در دمای بالاتر از ۵۰۰ °C سبب افزایش وزن باقی‌مانده تا ۳٫۹ درصد شده که این مقدار غیرقابل صرفه‌نظر کردن است. جهت اثبات این موضوع که تبدیل کاربید بور به اکسید بور در دماهای بالاتر از ۵۰۰ °C سبب افزایش میزان زغال‌گذاری رزین می‌شود، بر روی رزین اصلاح شده یک بار نیز در اتمسفر هوا آزمون TGA انجام پذیرفت و مشاهده گردید که میزان وزن باقی‌مانده رزین در حدود ۸۰٫۷٪ می‌باشد و ۱۵٫۴٪ بیشتر از حالتی است که آزمون در اتمسفر نیتروژن انجام پذیرفته است. از آنجایی که در اتمسفر آزمون که هوا می‌باشد، اکسیژن کافی به منظور اکسید نمودن کاربید بور وجود دارد لذا می‌توان این‌طور بیان نمود که تمامی کاربید بور به اکسید بور مطابق واکنش ۴ تبدیل شده است.



مطابق این رابطه، هر مول کاربید بور پس از واکنش، تشکیل ۲ مول اکسید بور و ۱ مول کربن می‌دهد. همچنین جرم مولکولی اکسید بور در مقایسه با کاربید بور بیشتر می‌باشد، بنابراین وزن باقی‌مانده رزین اصلاح شده با کاربید بور پس از اکسیداسیون آن بیشتر از رزین خالص باشد. لذا تبدیل کاربید بور به اکسید بور در کنار کربن به جا مانده از ترکیبات فرار موجود در ساختار رزین، مهم‌ترین نقش را در

همان‌طور که در شکل ۲ نشان داده شده است، در دمای ۸۰۰ °C میزان وزن باقی‌مانده رزین حاوی ذرات کاربید بور، ۶۵٫۳ درصد از وزن اولیه است و این در حالی است که برای رزین خالص این مقدار ۶۱٫۴ می‌باشد. دلیل این تفاوت نیز وجود ذرات کاربید بور در ساختار رزین می‌باشد. با توجه به این که میزان کاربید بور در رزین تنها ۱٪ است افزایش میزان وزن باقی‌مانده رزین اصلاح شده تا ۳٫۹ درصد نشان از افزایش پایداری حرارتی رزین رزول در محدوده دمایی بالاتر از ۵۰۰ °C می‌باشد که ناشی از واکنش کاربید بور با ترکیبات فرار موجود در رزین و تشکیل جزئی اکسید بور مطابق واکنش‌های ۱-۳ می‌باشد [۱۳، ۴].



با انجام این واکنش‌ها، علاوه بر این که اکسید بور با حجم و وزن مولکولی بالاتری نسبت به کاربید بور تشکیل خواهد شد، کربن موجود در ساختمان ترکیباتی نظیر کربن منوکسید و کربن دی‌اکسید در ساختار رزین باقی خواهند ماند و با افزایش حجمی که به واسطه تشکیل اکسید بور در رزین اتفاق می‌افتد، وزن باقی‌مانده و به دنبال آن پایداری و خواص حرارتی رزین بهبود چشم‌گیری پیدا خواهد کرد. لذا این واکنش‌های مربوط به کاربید بور در دماهای بالاتر از ۵۰۰ °C و با سایر ترکیبات می‌باشد که سبب این تغییرات می‌گردد و این در حالی است که در دماهای پایین‌تر از ۵۰۰ °C این پرکننده تاثیر چندانی بر خواص رزین فنولیک نخواهد داشت و می‌توان از سایر

صورت کامل جبران می‌گردد. همچنین به دلیل واکنش کاربید بور با ترکیبات اکسیژن‌دار نظیر کربن منوکسید، کربن موجود در این ترکیبات به صورت کربن بی‌شکل در ساختار رزین باقی می‌ماند و یکی دیگر از دلایل افزایش وزن باقی مانده رزین اصلاح‌شده در دماهای  $800^{\circ}\text{C}$  نسبت به رزین اصلاح‌نشده در آزمون TGA به میزان ۳٫۹٪ همین موضوع می‌باشد. در شکل ۴ طیف FTIR مربوط به رزین اصلاح‌شده و اصلاح‌نشده در دمای  $200^{\circ}\text{C}$  نشان داده شده است.

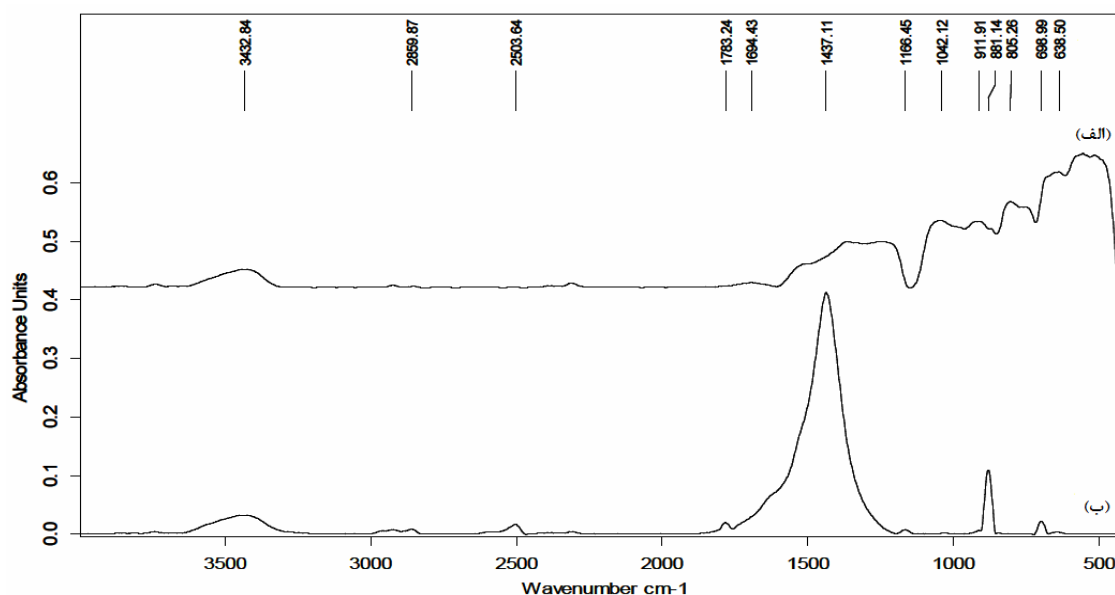
در شکل ۴-الف، طیف FTIR مربوط به رزین اصلاح‌نشده نشان داده شده است. در این طیف، پیک مشاهده شده در عدد موج  $3444\text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه OH- فنولی و رطوبت موجود در ساختار رزین می‌باشد و طیف‌ها نیز برحسب همین پیک نیز نرمال شده‌اند. در این دما، ترکیبات فرار موجود در ساختار رزین خارج شده‌اند و به همین دلیل در محدوده عدد موج‌های  $1400-600\text{ cm}^{-1}$  که غالباً ترکیبات فرار رزین نظیر فنل، زایلن، متانل و نظایر آن در این محدوده ظاهر می‌شوند، پیک شاخصی مشاهده نشده است. در شکل ۴-ب که از کاربید بور به عنوان اصلاح‌کننده در ساختار رزین استفاده شده است، به واسطه حضور ذرات کاربید بور در ساختار رزین، خروج این ترکیبات از ساختمان رزین و در دمای  $200^{\circ}\text{C}$  کمتر از رزین اصلاح‌نشده می‌باشد. دلیل آن می‌تواند علاوه بر ممانعت فضایی ایجاد شده در برابر خروج ترکیبات فرار از رزین، جاذبه الکترونی شکل گرفته میان اتم بور و اتم اکسیژن ترکیبات فرار موجود باشد. این موضوع سبب کاهش میزان خروج این ترکیبات از رزین می‌شود و به همین دلیل نیز در محدوده عدد موج‌های  $1400-600\text{ cm}^{-1}$  پیک‌های نسبتاً زیادی با شدت کم مشاهده می‌شود.

افزایش وزن باقی‌مانده در دماهای بالاتر از  $500^{\circ}\text{C}$  ایفا می‌کند [۱۳].

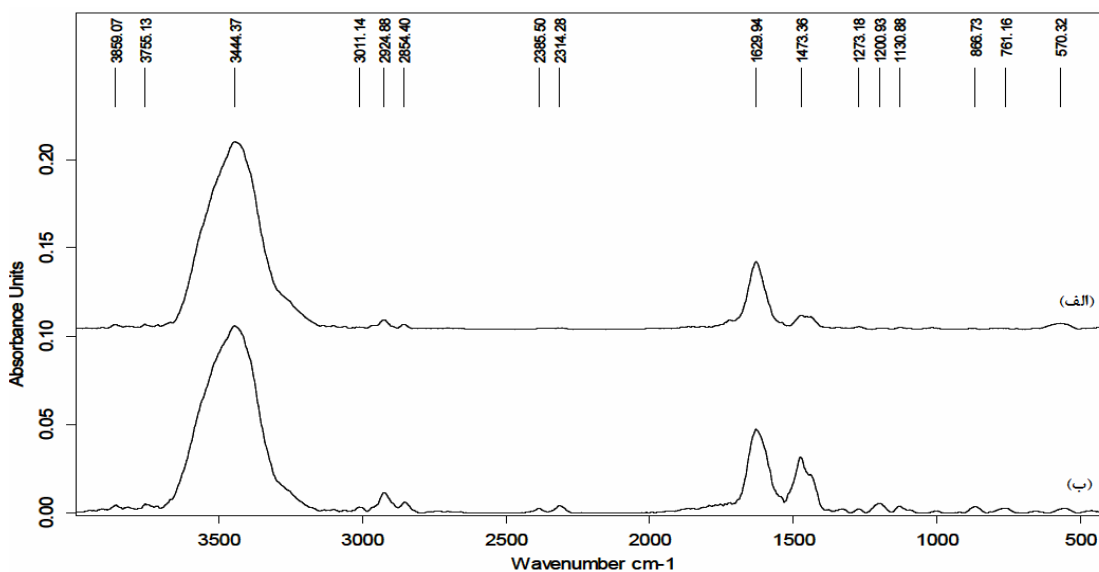
### ۳-۳- نتایج حاصل از آزمون FTIR

جهت شناسایی گروه‌های عاملی موجود در شبکه رزین اصلاح‌شده و اصلاح‌نشده، بررسی برهم‌کنش رزین با کاربید بور و همچنین مقایسه کیفی پیوندهای موجود در ساختار رزین اصلاح‌شده و اصلاح‌نشده در دو دمای  $200^{\circ}\text{C}$  و  $800^{\circ}\text{C}$  از آزمون FTIR استفاده شد. شکل ۳ طیف FTIR مربوط به کاربید بور را قبل و پس از قرارگیری در معرض دمای  $800^{\circ}\text{C}$  نشان می‌دهد که جهت بررسی برهم‌کنش کاربید بور و اکسیژن در دمای  $800^{\circ}\text{C}$  انجام پذیرفت. این طیف‌ها برحسب پیک OH- که در عدد موج  $3435\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌گردد، نرمال شده‌اند. این پیک می‌تواند ناشی از رطوبت جذب شده توسط کاربید بور باشد. همان‌طور که در شکل ۳-الف مشاهده می‌گردد پیک‌های مربوط به عدد موج‌های  $1166$ ،  $699$ ،  $805$  و  $1166\text{ cm}^{-1}$  مربوط به کاربید بور می‌باشد. این در حالی است که در شکل ۴-ب که مربوط به کاربید بور پس از قرارگیری در کوره با دمای  $800^{\circ}\text{C}$  و مدت زمان ۳۰ دقیقه می‌باشد، تمامی این پیک‌ها از بین رفته است. پیک‌های مشاهده شده در عدد موج  $720\text{ cm}^{-1}$  مربوط به  $[\text{BO}_3]$ ،  $950-900\text{ cm}^{-1}$  مربوط به  $[\text{BO}_4]$ ،  $1437\text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند B-H و تنها در عدد موج  $1437\text{ cm}^{-1}$  یک پیک با شدت قوی مشاهده می‌گردد که مربوط به کشیدگی پیونده B-O می‌باشد [۱۶-۱۴].

اکسید بور در دماهای بالاتر از  $700^{\circ}\text{C}$  به صورت مایع می‌باشد. با توجه به افزایش حجمی که به واسطه تبدیل کاربید بور به اکسید بور ایجاد می‌شود، انقباض حجمی ناشی از خروج ترکیبات فرار از رزین به



شکل ۳: طیف آزمون FTIR مربوط به کاربید بور الف: قبل، ب: پس از قرارگیری در معرض دمای  $800^{\circ}\text{C}$ .



شکل ۴: طیف FTIR مربوط به الف: رزین اصلاح نشده، ب: رزین اصلاح شده پس از قرارگیری در معرض دمای ۲۰۰ °C.

بالا بودن دما، با خارج شدن ترکیبات فرار موجود در ساختار رزین پیک‌های این ترکیبات قابل مشاهده نمی‌باشد. پیک‌های مشاهده شده در اعداد موج ۷۲۰ مربوط به  $[BO_3]$  و  $950-900\text{ cm}^{-1}$  مربوط به  $[BO_4]$  می‌باشد. پیک قوی که در عدد موج  $1437\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌گردد، علاوه بر آن که مربوط به پیوندهای  $CH$ -حلقه‌های بنزنی باقی مانده ناشی از شکست اتصالات میانی در شبکه رزین می‌باشد، ناشی از پیوند  $B-O$  شکل گرفته از اکسیداسیون کاربید بور در  $800\text{ }^\circ\text{C}$  نیز می‌باشد [۱۶]. از آنجایی که پیک‌های مربوط به این پیوندها در عدد موج‌های نزدیک به یکدیگر ظاهر می‌شوند، لذا شدت پیک مربوط به عدد موج  $1437\text{ cm}^{-1}$  در شکل ۵ قسمت ب نسبت به الف بیشتر می‌باشد. در واقع اختلاف آن‌ها به واسطه اکسید بوری است که در رزین اصلاح شده به واسطه اکسیداسیون کاربید بور به وجود آمده‌اند.

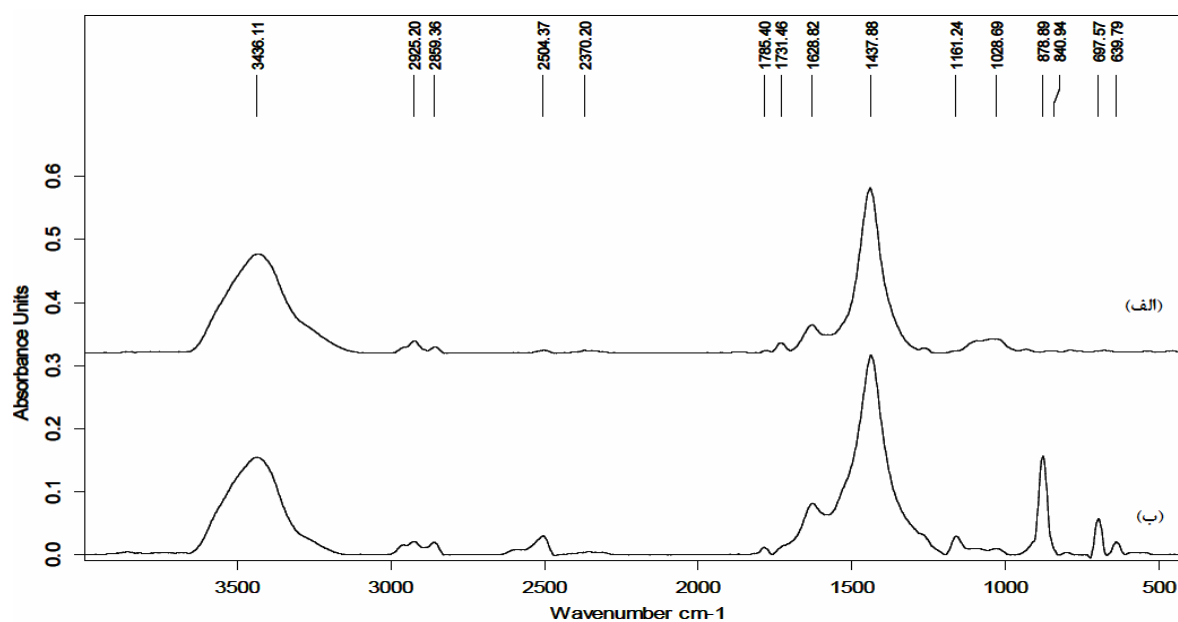
همچنین از آنجایی که حلقه‌های بنزنی در ایزومری‌های مختلف و با نسبت‌های متفاوتی می‌باشند، لذا در اطراف پیک شاخص مشاهده شده در عدد موج  $1437\text{ cm}^{-1}$ ، پیک‌هایی با شدت کم نیز مشاهده می‌گردد که مربوط به ایزومری‌های دیگری از حلقه‌های بنزنی می‌باشد که در نتیجه کربونیزاسیون رزین رزول در دماهای بالا و تخریب ساختار شبکه‌ای آن به وجود آمده‌اند [۱۷-۱۵].

#### ۴-۳- نتایج حاصل از آزمون SEM-EDS

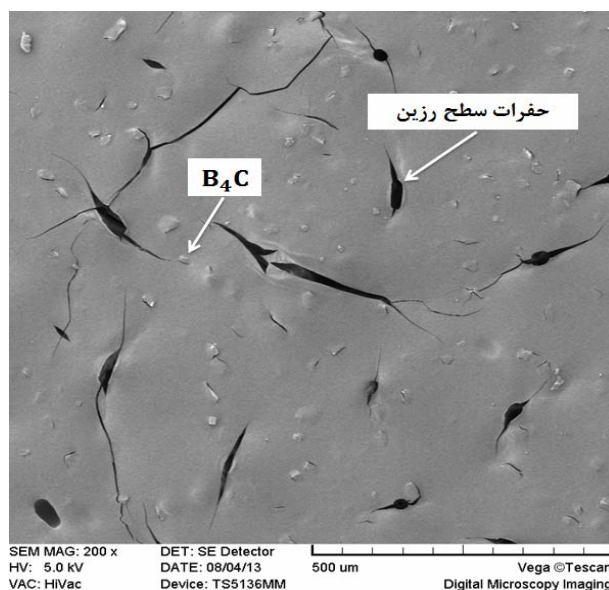
شکل ۶، تصویر SEM مربوط به رزین حاوی ۱٪ کاربید بور را پس از قرارگیری در معرض دمای  $200\text{ }^\circ\text{C}$  نشان می‌دهد.

به دلیل تنوع این ترکیبات فرار در رزین که در حدود ۲۰ نوع مختلف می‌باشد، نمی‌توان به صورت دقیق این پیک‌ها را مشاهده نمود [۱۷]. از آنجایی که دمای  $200\text{ }^\circ\text{C}$  جهت تبدیل کاربید بور به اکسید بور کافی نمی‌باشد، لذا در این طیف پیک مربوط به اکسید بور دیده نمی‌شود. عدد موج‌های  $1474$  و  $1629\text{ cm}^{-1}$  مربوط به کشیدگی پیوند  $C-H$  و حلقه بنزنی موجود در ساختار رزین می‌باشد [۱۶]. در شکل ۵ طیف مربوط به رزین اصلاح شده و اصلاح نشده در دمای  $800\text{ }^\circ\text{C}$  نشان داده شده است.

در این شکل طیف‌ها برحسب پیک مربوط به گروه  $OH$ - فنلی و آب در عدد موج  $3438\text{ cm}^{-1}$  نرمال شده‌اند. همان‌طور که در شکل ۵-الف مشاهده می‌گردد، پیک‌های مربوط به ترکیبات فرار که در محدوده عدد موج  $1400-600\text{ cm}^{-1}$  در دمای  $200\text{ }^\circ\text{C}$  مشاهده شد، به دلیل دمای بالا به صورت کامل از ساختار رزین خارج شده است. در این دما، به دلیل پایان واکنش‌های کربونیزاسیون رزین، ساختارهای شبکه‌ای رزین تقریباً به صورت کامل از بین رفته است و تنها پیک‌های قابل مشاهده مربوط به پیوند  $C-H$  حلقه‌های بنزنی ناشی از تخریب ساختار شبکه‌ای رزین و مربوط به تغییر شکل گروه‌های  $CH_2$ -ناشی از تخریب اتصالات میانی در شبکه رزین می‌باشد که در محدوده عدد موج  $1450-1400\text{ cm}^{-1}$  با شدت زیادی مشاهده می‌گردد. در دمای  $800\text{ }^\circ\text{C}$ ، به واسطه تخریب ساختار شبکه‌ای رزین، نمی‌توان خواص فیزیکی و مکانیکی مطلوبی را از رزین انتظار داشت. در شکل ۵-ب طیف مربوط به رزین اصلاح شده با کاربید بور در دمای  $800\text{ }^\circ\text{C}$  نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل نشان داده شده است، به واسطه



شکل ۵: طیف FTIR مربوط به الف: رزین اصلاح نشده، ب: رزین اصلاح شده پس از قرارگیری در معرض دمای ۸۰۰ °C

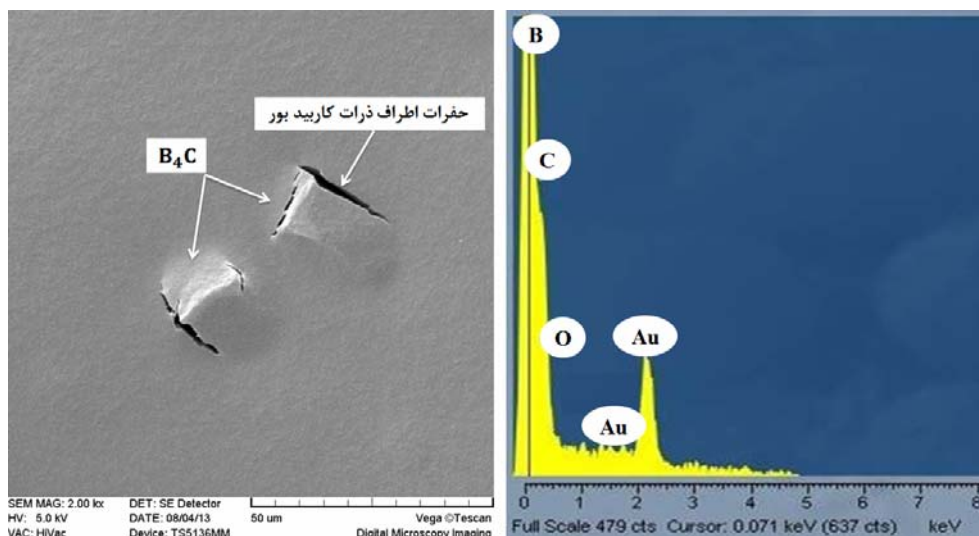


شکل ۶: تصویر SEM مربوط به رزین اصلاح شده با کاربید بور پس از قرارگیری در معرض دمای ۲۰۰ °C با بزرگنمایی ۲۰۰ برابر.

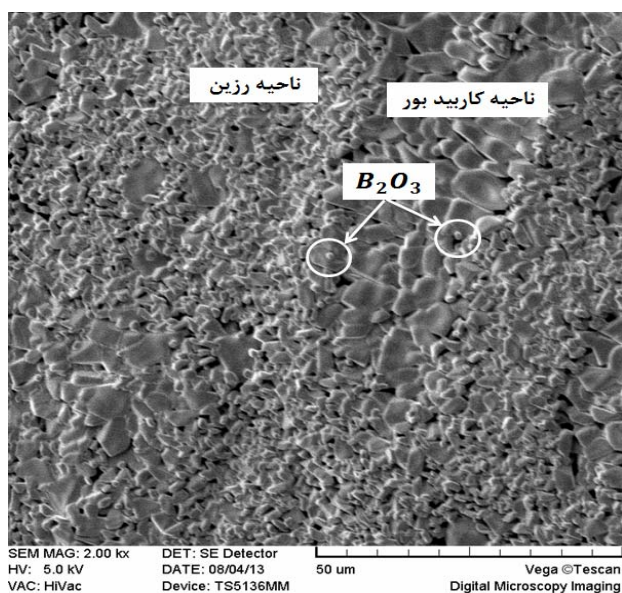
حاوی ۱٪ کاربید بور را پس از قرارگیری در معرض دمای ۲۰۰ °C همراه با آنالیز عنصری EDS نشان می‌دهد [۱۷]. از آنجایی که تنها برهم‌کنش موجود بین ذرات کاربید بور و رزین همان‌گونه که در قسمت‌های قبل نیز بیان شد، جاذبه الکترونی به وجود آمده بین ترکیبات فرار و کاربید بور می‌باشد، به واسطه همین جاذبه الکترونی، با افزایش دما تا ۲۰۰ °C، این جاذبه الکترونی شکسته می‌شود و با خروج این ترکیبات، حفرات زیادی در فصل مشترک میان کاربید بور و رزین به وجود می‌آید.

همان‌طور که در شکل ۶ نشان داده شده است، توزیع ذرات کاربید بور در درون رزین پس از پخت در دمای ۲۰۰ °C یکنواخت می‌باشد که نشان‌دهنده اختلاط کامل رزین و کاربید بور می‌باشد. در این دما با خروج ترکیبات فرار یک چروکیدگی نسبی در ساختمان رزین به وجود می‌آید. به واسطه خروج این ترکیبات از سطح رزین و همچنین اختلاف ضریب حرارتی میان زمینه رزین و ذرات کاربید بور که سبب به وجود آمدن تنش‌های حرارتی در کامپوزیت می‌شود، حفرات زیادی در سطح آن مشاهده می‌شود. شکل ۷، تصویر SEM مربوط به رزین





شکل ۷: تصویر SEM مربوط به رزین اصلاح شده با کاربید بور پس از قرارگیری در معرض دمای  $200^{\circ}\text{C}$  با بزرگنمایی ۲۰۰۰ برابر همراه با آنالیز عنصری EDS- پنجره مشکی در تصویر SEM محلی است که آنالیز EDS انجام شده است.



شکل ۸: تصویر SEM مربوط به رزین اصلاح شده با کاربید بور پس از قرارگیری در معرض دمای  $800^{\circ}\text{C}$  با بزرگنمایی ۲۰۰ برابر.

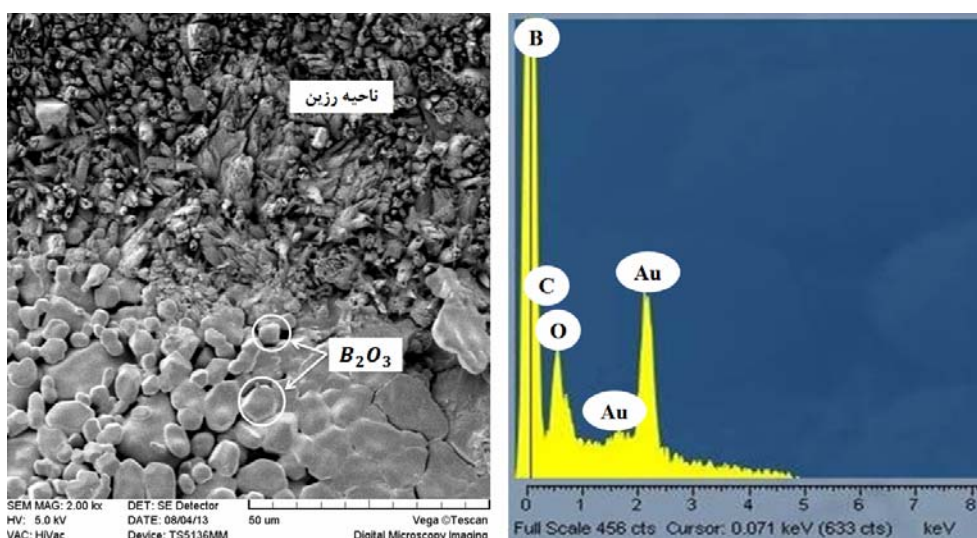
همانطور که در شکل ۸ نشان داده شده است، با افزایش دما از  $200^{\circ}\text{C}$  به  $800^{\circ}\text{C}$ ، توزیع یکنواخت ذرات کاربید بور در زمینه رزین از بین می‌رود و ذرات پرکننده به صورت گروهی در زمینه تجمع پیدا می‌نمایند [۱۲، ۱۷، ۱۸]. شکل ۹، تصویر SEM مربوط به رزین حاوی ۱٪ کاربید بور را پس از قرارگیری در معرض دمای  $800^{\circ}\text{C}$  همراه با آنالیز عنصری EDS نشان می‌دهد.

همچنین از آنجایی که ضریب حرارتی رزین و ذرات کاربید بور با یکدیگر برابر نمی‌باشند، این اختلاف، سبب ایجاد تنش‌های درونی در فصل مشترک میان این ذرات و رزین می‌شود که یکی دیگر از دلایل به وجود آمدن این حفرات در اطراف ذرات کاربید بور در دمای  $200^{\circ}\text{C}$  می‌شود که در شکل ۷ به وضوح و با بزرگنمایی بالاتر نشان داده شده است [۱۳]. همچنین با توجه به شکل مشخص است که ذرات کاربید بور شکل هندسی مشخصی ندارند. با بررسی آنالیز عنصری که مربوط به یک ذره کاربید بور می‌باشد، مشخص شد که بیشترین درصد عناصر در آن مربوط به بور و کربن می‌باشد و در آن اکسیژن به مقدار بسیار کمتری نسبت به آنها وجود دارد و مقادیر درصدی این عناصر در جدول ۴ نشان داده شده است [۱۸].

جدول ۴: نتایج آنالیز EDS مربوط به ذرات کاربید بور در  $200^{\circ}\text{C}$ .

نام عنصر	درصد وزنی	درصد اتمی
بور	۶۷٫۳	۷۲٫۸۱
کربن	۲۷٫۹	۲۳٫۸
اکسیژن	۴٫۸	۳٫۳۹

بنابراین دمای  $200^{\circ}\text{C}$  برای تبدیل کاربید بور به اکسید بور کافی نبوده است و تصاویر SEM و آنالیز عنصری EDS این موضوع را تایید می‌نمایند. شکل ۸، تصاویر SEM رزین حاوی ۱٪ کاربید بور را پس از قرارگیری در معرض دمای  $800^{\circ}\text{C}$  نشان می‌دهد.



شکل ۹: تصویر SEM مربوط به رزین اصلاح شده با کاربید بور پس از قرارگیری در معرض دمای  $800^{\circ}\text{C}$  با بزرگنمایی ۲۰۰۰ برابر همراه با آنالیز عنصری EDS.

پرکننده در ابتدا هیچ کدام از این نتایج را به همراه ندارد و همانند یک پرکننده معمولی در رزین رفتار می نماید.

#### ۴- نتیجه گیری

به طور کلی رزین های فنولیک از مهم ترین رزین های گرماسخت جهت کاربردهای دما بالا می باشند. اما از آن جایی که این رزین ها ماهیت آلی دارند، در دماهای بالاتر از  $200^{\circ}\text{C}$  به واسطه تخریب حرارتی، رفته رفته خواص مهندسی خود را از دست می دهند و بایستی از پرکننده مناسبی همچون کاربید بور در دماهای بالاتر از  $500^{\circ}\text{C}$  جهت اصلاح خواص رزین استفاده نمود. در دماهای بالاتر از  $350^{\circ}\text{C}$  با خروج ترکیبات فرار از رزین، تخریب حرارتی رزین شروع می شود و تا دمای  $600^{\circ}\text{C}$  ادامه پیدا می کند. از آن جایی که این دما برای اکسیداسیون ذرات کاربید بور کافی نمی باشد، لذا تا دمای  $500^{\circ}\text{C}$  کاربید بور تنها اثرات فیزیکی بر خواص حرارتی رزین رزول خواهد داشت و مانند هر پرکننده معدنی دیگر در ساختمان رزین تنها سبب کاهش میزان رزین خواهد شد. در دماهای بالا، به واسطه خروج ترکیبات فرار از رزین، انقباض حجمی شدیدی در ساختار رزین به وجود می آید و همچنین با پایان فرآیند کربونیزاسیون، ساختار شبکه ای رزین از بین می رود. در این محدوده دمای کاربید بور با ترکیبات آلی نظیر کربن مونوکسید واکنش داده و به فرم اکسید بور تبدیل می شود. با انجام این فرآیند انقباض حجمی شکل گرفته در رزین به واسطه ی تشکیل ذرات حجیم کاربید بور و کربن به جا مانده از ترکیبات فرار نظیر کربن مونوکسید و کربن دی اکسید تا حد زیادی جبران می گردد و خواص حرارتی رزین به واسطه همین فرآیند و کربن به جا مانده از واکنش های اکسیداسیون کاربید بور تا حد قابل قبولی جبران می گردد.

در این دما، ذرات کاربید بور مطابق آنچه که پیش تر بیان شد به اکسید بور تبدیل می شود در این حالت ذرات اکسید بور دیگر به اشکال هندسی نا مشخصی مشاهده نمی گردند. اکسید بور به خاطر کشش سطحی بالایی که دارد، می خواهد در بیشترین حجم، کمترین سطح را دارا باشد به همین سبب نیز ذرات اکسید بور به شکل کرات سفید رنگی در شکل ۹ مشاهده می شوند [۱۸]. در این حالت همان طور که در شکل نیز مشخص است ساختار یکنواخت رزین از میان رفته است و با انجام واکنش های کربونیزاسیون در این دما، رزین به کربن بی شکل تبدیل می گردد. با بررسی نتایج آنالیز عنصری مربوط به ذرات اکسید بور مشخص شد که بیشترین درصد عناصر مربوط به بور و اکسیژن و کمترین درصد مربوط به کربن می باشد که ناشی از شکل گیری اکسید بور در دمای  $800^{\circ}\text{C}$  می باشد. مقادیر درصدی این عناصر در جدول ۵ نشان داده شده است.

جدول ۵: نتایج آنالیز EDS مربوط به ذرات اکسید بور در  $800^{\circ}\text{C}$ .

نام عنصر	درصد وزنی	درصد اتمی
بور	۵۲٫۸۵	۶۰٫۰۷
کربن	۱۱٫۴۶	۱۱٫۳۲
اکسیژن	۳۵٫۶۹	۲۸٫۶۱

بنابراین شکل گیری همین تجمع های مربوط به اکسید بور در زمینه رزین، تا حد زیادی سبب حفظ چهارچوب رزین در دماهای بالا می گردد. بنابراین با توجه به مطالب ذکر شده در قسمت های قبل و بیان این نکته که تبدیل کاربید بور به اکسید بور در دمای بالاتر از  $500^{\circ}\text{C}$  می باشد که سبب افزایش پایداری حرارتی رزین و حفظ چهارچوب کلی رزین می گردد [۱۲، ۱۳]. لذا استفاده از اکسید بور به عنوان

## ۵- مراجع

1. K. Hirano, M. Asami, Phenolic resins—100 years of progress and their future. *React. Funct. Polym.* 73(2013), 256-269.
2. L. Piato, Phenolic resins: a Century of progress, 3th ed, Springer, 2007, 41-147.
3. T. Burkhart, P. Oberresel, Oldering, Chemistry and application of phenolic or phenoplast, vol. 5, John Wiley & Sons, U.K. 1998, 1-120.
4. M. E. Roger, T. E. Long, Synthetic methods in step-growth polymers, John Wiley & Sons, USA, 2003, 375-430.
5. D. Ratna, Handbook of thermoset resins, vol. 1, UK. 2009, 63-79.
6. D. W. Kang, D. K. Yoon, S. H. Ji, Synthesis and characterization of rosin ester modified with P-nonylphenolic resole. *J. Ind. Eng. Chem.* 6(2000), 256-261.
7. R. L. Bindu, N. C. P. Reghunadhan, K. N. Ninan, Phenolic resins with phenylmaleimide functions: thermal characteristics and laminate composite properties. *J. Appl. Polym. Sci.* 80(2001), 1664-1674.
8. A. Matsumoto, K. Hasegawa, A. Fukuda, K. Otsuki, Study on modified phenolic resin. III. Modification with p-Hydroxyphenylmaleimide/acrylic ester copolymer. *J. Appl. Polym. Sci.* 44(1992), 1547-1556.
9. K. A. Trick, T. E. Saliba, Mechanisms of the pyrolysis of phenolic resin in a carbon/ phenolic composite. *Carbon.* 33(1995), 1509-1515.
10. J. Wang, Q. Guo, L. Liu, J. Song, Study on the microstructural evolution of high temperature adhesive for graphite bonding. *Carbon.* 40(2002), 2447-2452.
11. J. Wang, Q. Guo, L. Liu, J. Song, The preparation and performance of high-temperature adhesives for graphite bonding. *J. Adhes. Adhes.* 25(2005), 495-501.
12. 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. *J. Nucl. Mater.* 348(2006), 108-113.
13. 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. *Nucl. Mater.* 348(2006), 108-113.
14. O. M. Moon, B. C. Kang, S. B. Lee, J. H. Boo, Temperature effect on structural properties of boron oxide thin films deposited by MOCVD method. *Thin Solid Films.* 464-465(2004), 164-169.
15. C. Gautam, A. K. Yadav, A. K. Singh, A review on Infrared Spectroscopy of borate glasses with effects of different additives, *ISRN ceramics*, 2012 (2012) 16-17.
16. L. Pavia, M. Lampman, S. Kriz, R. Vyvyan, Introduction to spectroscopy, 4<sup>th</sup>, BROOKS/ COLE, USA, 2009, 691-695.
17. H. Jiang, J. Wang, Z. Duan, Study on the microstructure evolution of phenol-formaldehyde resin modified by ceramic additive. *Higher Educ. Press Springer.* 1(2007), 35-39.
18. J. Wang, N. Jiang, H. Jiang, Effect of the evolution of phenol-formaldehyde resin on the high-temperature bonding. *Int. J. Adhes. Adhe.* 29(2009), 718-723.