



تحضير ودراسة الخصائص الحرارية لكوبوليمرات المشتقة من (البس فينول - A والبس فينول - S)

هدى سالم خضير، وداد صالح حنوش، زكي ناصر كاظم

قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة البصرة، البصرة، العراق

تاريخ الاستلام: 2016 / 12 / 25

تاريخ قبول النشر: 2016 / 9 / 8

Abstract

In this study, resol resins were prepared from the reaction of (bisphenol-A or bisphenol-S) with formalin in the basic medium. Also copolymers of these resin prepared by using different ratios (5-25%) of polyvinyl alcohol with (bisphenol-A or bisphenol-S) with formalin in the basic medium.

These resins, copolymers were characterized by FTIR and evaluated by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA) techniques. The result from DSC thermograms shows that the glass transition temperature (T_g) for resol resin derived from bisphenol-A is less than that derived from bisphenol-S. However, the T_g values for the cured copolymers were found to be less than that for the resin derived from bisphenol-A and bisphenol-S.

The TGA thermograms for cured resins and copolymers show more than one thermal decomposition temperature. Also, higher rates of the char residue especially to resins and copolymers derived from bisphenol-S.

Keyword

Bisphenol-A, Bisphenol-S, Resol, Polyvinyl alcohol, Thermal stability.

1. المقدمة

أو على المواد الأولية الداخلة في تركيب تلك الراتنجات [11,14,13,12,15]، ويجرى التحوير بمزجها أو تحويرها مع بوليمرات أخرى لتحسين المتانة للمنتجات النهائية. أدى استعمال البس فينولات في تحضير بوليمرات الفينول فورمالديهايد إلى زيادة الخصائص الحرارية والميكانيكية لمثل هذه الراتنجات [16]. أذ تستعمل راتنجات البس فينول- (A) (BPA) والبس فينول-S (BPS) على نطاق واسع كبديل اقتصادي لجزء من الفينول المستعمل في تحضير راتنجات الفينول فورمالديهايد، لأنخفاض نسبة الفورمالين الى البس فينول المستعمل، فتنتج راتنجات الفينولية ذات هشاشة أقل بالمقارنة مع الراتنجات الفينول فورمالديهايد الاعتيادية [17]. وأستعملت بوليمرات البولي (أسيثال الفينيل) كعوامل تقوية لراتنجات الفينولية وزيادة متانتها، مثل بولي (فورمال الفينيل) (PVF) [18] وبولي (بوتيرال الفينيل) (PVB) [19].

وبالنظر لما تتمتع به الراتنجات الفينولية من خصائص مميزة تؤهلها لاستعمالات صناعية متعددة إلا أن إحدى مساوئها هي الهشاشة بسبب وجود التراكيب الاروماتية ضمن السلاسل البوليمرية، لذا تهدف الدراسة الى إجراء بعض التحويرات على تلك الراتنجات، من خلال تحضير راتنجات الريسول لبس فينول-A والبس فينول-S، ثم تحضير مجموعة جديدة من كوبوليمراتها مع بولي كحول الفينيل.

2. الجزء العملي

1.2. المواد الكيميائية:-

جميع المواد المستخدمة في تحضير البوليمرات والمذيبات هي مواد نقية من انتاج شركة Merck، BDH Aldrich، H&W وFluka

تعد الراتنجات الفينولية أولى البوليمرات المحضرة صناعياً والتي حضرت من مركبات بسيطة ذات أوزان جزيئية واطئة، وعرفت براتنجات الفينول فورمالديهايد والتي تسمى بالفينوبلاست [1]. وقد حضرت من تكاثف المركبات الفينولية مع الفورمالديهايد أو الألدهيدات الأخرى، بوجود الحامض أو القاعدة كعوامل مساعدة [2]. تعد الراتنجات الفينولية واحدة من أهم البوليمرات المتصلبة حرارياً بسبب خصائصها المميزة كالاستقرار الحراري [3] والقوة الميكانيكية [4] وخواص العزل الكهربائي [5]، وتستعمل في مختلف التطبيقات التجارية والصناعية والصناعات التحويلية [6]، فالعامل الاساس في تحديد مدى ملائمة المنتج النهائي في مختلف التطبيقات هو مدى هشاشة وصلابة ذلك المنتج [7,8,9]. فالراتنجات الفينولية، صلدة وهشة بسبب درجة التشابك العالي والذي يحد من تطبيقاتها [10].

الهدف الرئيس من عملية التحوير لراتنجات الفينولية هو تقليل هشاشة هذه البوليمرات وزيادة متانتها ومرونتها وتحسين بعض من خصائصها الفيزيائية وتحسين خصائص الالتصاق وتكنولوجيا قولبة المواد. وأجريت بحوث عديدة لتحسين خصائص الراتنجات الفينولية، وللإنتاج راتنجات فينولية محورة وجديدة ذات مواصفات ملائمة للاستخدامات المتنوعة مثل: ثباتها الحراري والكيميائي وزيادة في قوة التصادم والشد وغير ذلك، ولغرض تحسين تلك المواصفات لتلائم ظروف الاستعمالات المختلفة.

قام الباحثون بتحويل الراتنجات الفينولية أما عن طريق إضافة بعض المواد الى تلك الراتنجات أو من خلال إجراء بعض التحويرات الكيميائية على الراتنجات الفينولية نفسها

الخلاصة

حضر في هذه الدراسة راتنج الريسول لمركبي البس فينول-A والبس فينول-S من تفاعل البس فينول المقابل مع محلول الفورمالين في وسط قاعدي من محلول هيدروكسيد الصوديوم، ثم حضرت كوبوليمرات لمركبي البس فينول-A والبس فينول-S وذلك بتفاعلها كلا على حده مع محلول الفورمالين بوجود هيدروكسيد الصوديوم كعامل مساعد وبوجود نسب وزنية مختلفة (5-25 %) من بولي كحول الفينيل.

شخصت الراتنجات والكوبوليمرات المحضرة بتقنية الاشعة تحت الحمراء وتم تقييمها حرارياً باستخدام تقنيتي المسح التفاضلي المسعري والتحليل الحراري الوزني ومن منحنيات المسح التفاضلي المسعري تم استخراج قيم درجات الانتقال الزجاجي ولوحظ ان قيمتها لراتنج الريسول المحضر من البس فينول-A اقل مما هو عليه لراتنج الريسول-S المحضر من البس فينول-S، فضلاً عن ذلك لوحظ ان قيم درجات الانتقال الزجاجي للكوبوليمرات المحضرة هي أوطأ من راتنجي الريسول المحضرة من المركبين أعلاه، في حين أشارت منحنيات التحليل الحراري الوزني للراتنجات والكوبوليمرات المحضرة عن وجود أكثر من درجة تفكك حراري، فضلاً عن النسب العالية للتفحم مما يؤهلها للاستعمالها في مجالات العزل الحراري وخاصة الراتنجات والكوبوليمرات المشتقة من البس فينول-S.

الكلمات المفتاحية

البس فينول-A، البس فينول-S، الريسول، بولي كحول الفينيل، الثبات الحراري.

2.2. الاجهزة المستخدمة:

1.2.2. جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR)

سجلت اطياف الأشعة تحت الحمراء ضمن المدى cm^{-1} (4000-400) وباستعمال أقراص بروميد البوتاسيوم (KBr disc) وباستخدام جهاز نوع (FTIR-8400S SHIMADZU)، ياباني المنشأ/ قسم الكيمياء/ كلية العلوم/ جامعة البصرة.

2.2.2. أجهزة التحليل الحرارية

سجلت منحنيات المسح التفاضلي المسعري (DSC) وذلك باستخدام جهاز من نوع (Perkin Elmer DSC-6)، أمريكي المنشأ/ جامعة العلوم الماليزية/ ماليزيا، بينما سجلت منحنيات التحليل الحراري الوزني (TGA) باستخدام جهاز نوع (Perkin Elmer TGA-7)، أمريكي المنشأ/ جامعة العلوم الماليزية/ ماليزيا، إذ قيست النماذج المتصلبة تحت جو خامل من النتروجين وبمعدل تسخين $10^{\circ}C \cdot min^{-1}$ لقياسات TGA و $5^{\circ}C \cdot min^{-1}$ لقياسات DSC.

3. طرائق التحضير

1.3. تحضير راتنجي الريسول لمركبي البس فينول A- ومركب البس فينول S- (RS, RA)

وضع 10 ml من محلول الفورمالين (37%)، وسخن وعاء التفاعل لدرجة $40^{\circ}C$ في دورق زجاجي ذي ثلاث الفتحات مزود بمحرك ميكانيكي ومكثف ومحرار إليه 3 g من البس فينول A- (BPA) [20]، ومع إضافة تدريجية لمحلول هيدروكسيد الصوديوم بتركيز (10%)، لجعل الوسط قاعدياً $pH = (8 - 9)$ ، ثم سخن المزيج الى درجة $65^{\circ}C$ لمدة ثلاث ساعات مع الحفاظ على قاعدية المختبر وتمت معادلته بإضافة محلول حامض الفسفوريك (10%) بتركيز (10%) تم فصل الناتج وتبخير ما تبقى من مادة

الفورمالين للحصول على مادة لزجة القوام ذات لون عسلي.

حضر راتنج الريسول لمركب البس فينول-S باتباع نفس طريقة العمل أعلاه للحصول على مادة لزجة القوام ذات لون أحمر. شخصت الراتنجات المحضرة بتقنية FTIR.

2.3. تحضير كوبوليمرات (البس فينولات-بولي كحول الفينيل)

1.2.3. تحضير كوبوليمرات البس فينول-A- بولي كحول الفينيل (AV25, AV20, AV15, AV10, AV5)

وضع 10 ml من محلول الفورمالين (37%)، وسخن وعاء التفاعل لدرجة $40^{\circ}C$ في دورق زجاجي ذي ثلاث الفتحات مزود بمحرك ميكانيكي ومكثف ومحرار ثم أضيف إليه 0.16 g من البس فينول-A- وبولي كحول الفينيل (PVA) بنسبة وزنية (5%) نسبة الى البس فينول-A- بشكل تدريجي مع إضافة محلول هيدروكسيد الصوديوم بتركيز (10%) بشكل تدريجي لجعل وسط التفاعل قاعدياً $pH = (8 - 9)$. سخن المزيج الى درجة $65^{\circ}C$ لمدة ثلاث ساعات مع الحفاظ على قاعدية المحلول ودرجة الحرارة خلال فترة التفاعل. برد الناتج الى درجة حرارة المختبر وتمت معادلته بإضافة محلول حامض الفسفوريك بتركيز (10%). فصل الناتج وتم تبخير ما تبقى من مادة الفورمالين للحصول على مادة لزجة القوام ذات لون عسلي.

أعيدت نفس طريقة العمل أعلاه ولكن باستخدام نسب وزنية مئوية مختلفة من PVA (10، 15، 20، 25 %). شخصت الكوبوليمرات المحضرة بتقنية FTIR.

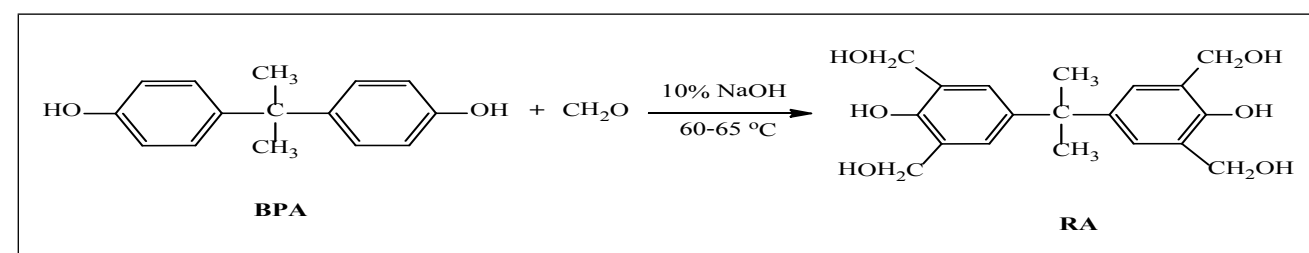
2.2.3. تحضير كوبوليمرات البس فينول-S- بولي كحول الفينيل (SV25, SV20, SV15, SV10, SV5)

حضرت هذه الكوبوليمرات بتفاعل البس فينول-S مع نسب مختلفة من بولي كحول الفينيل (5، 10، 15، 20، 25 %)،

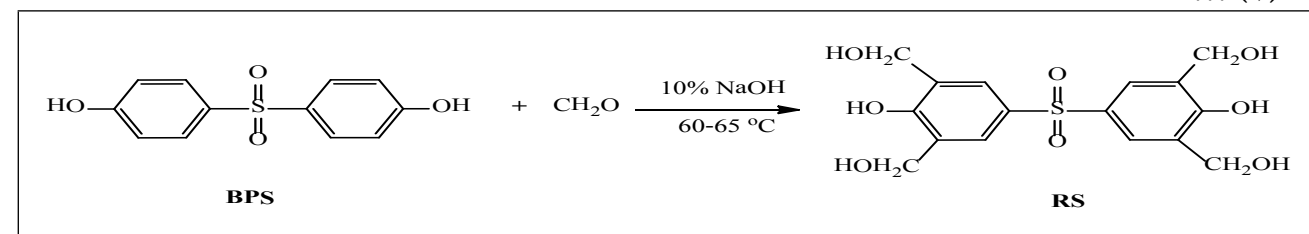
حيث اتبعت نفس طريقة العمل الموضحة في الفقرة (1.2.2.3)،

1.4. تحضير راتنجات الريسول (RA,RS)

حضر راتنجي الريسول البس فينولات-فورمالديهايد (RA و RS) من تفاعل البس فينول-A- والبس فينول-S- كلاً على حده مع محلول الفورمالين (37%) وبنسبة تزيد عن (4) مولات من الفورمالين لكل مول من البس فينولات لضمان دخول ثلاث أو أربع مجاميع مثيلول على كل جزيئة من البس فينولات [22,21]، وقد أجري التفاعل في وسط قاعدي باستعمال محلول هيدروكسيد الصوديوم بتركيز (10%)، مؤدياً الى تكوين راتنجات الريسول. ويجب المحافظة على قاعدية المحلول ودرجة الحرارة خلال زمن التفاعل لمنع تبلر وتصلب المادة كلياً، وكما موضح بالمعادلتين (1 و 2):



... (1)



... (2)

وآستعمل حامض الفسفوريك لمعادلة الريسول الناتج لغرض ترسيب هيدروكسيد الصوديوم على شكل ملح غير ذائب والذي يمكن أزالته بسهولة. المعروف أن هذا التفاعل يؤدي الى تكوين مجاميع المثيلول ($-CH_2OH$) والتي تتجه الى الموقع اورثو بالنسبة لمجموعة OH الفينولية، وإن السيطرة

على درجة الحرارة في هذا التفاعل ضرورية لتجنب عمليات البلمرة التي تحصل بين مجاميع المثيلول المتكون في أثناء التفاعل. وإن الراتنج النهائي يكون بهيئة مادة لزجة القوام يجب حفظها في جو بارد لتجنب بلمرتها. ان راتنجات الريسول المحضرة تمتلك العديد من مجاميع

3.4. أطياف الأشعة تحت الحمراء FTIR

شخصت جميع الراتنجات والكوبوليمرات المحضرة بتقنية FTIR. وقد أظهرت أطياف راتنجات البس فينولات وكوبوليمراتها والموضحة جميعها بالأشكال (1-4) وجود حزمة عريضة عند $3420-3320\text{ cm}^{-1}$ تعزى إلى تردد المط لمجموعة OH الفينولية [24] وظهور حزمة عند $900-585\text{ cm}^{-1}$ لمجاميع المثلول وغير الموجودة في طيفي BPA وBPS دلالة على التعويض الثلاثي أو الرباعي لتلك المجاميع على الحلقات الأروماتية [25].

كما أظهرت أطياف الراتنجات المستندة إلى BPA والموضحة في الشكل (1) حزمة ثنائية لمجموعة $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ عند الموقع الحزم الرئيسية لتلك الراتنجات والكوبوليمرات المحضر منها.

الجدول (1): الحزم الرئيسية لأطياف FTIR العائدة لراتنجات البس فينولات وكوبوليمراتها

الراتنجات والكوبوليمرات	مواقع حزم الامتصاص للمجاميع الفعالة (cm^{-1})					
	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{C-H})^{\text{a,c}}$ $\nu(\text{C-H})^{\text{b,c}}$	$\nu(\text{C}=\text{C})^{\text{d}}$	CH_2	CH_3	$(\text{S}=\text{O})^{\text{a}}$ $(\text{S}=\text{O})^{\text{b}}$
RA	3409	2931 2862	1600	1473	1369 1288	-
AV25	3379	2966 2891	1604	1485	1384, 1365 1265	-
RS	3321	2927	1589	1461	-	1261 1132
SV25	3419	2923 2854	1587	1465	-	1274 1128

a: str.(asym.) b: str.(sym.) c:(alkane) d: Ar.str

4.4. التحليل الحراري

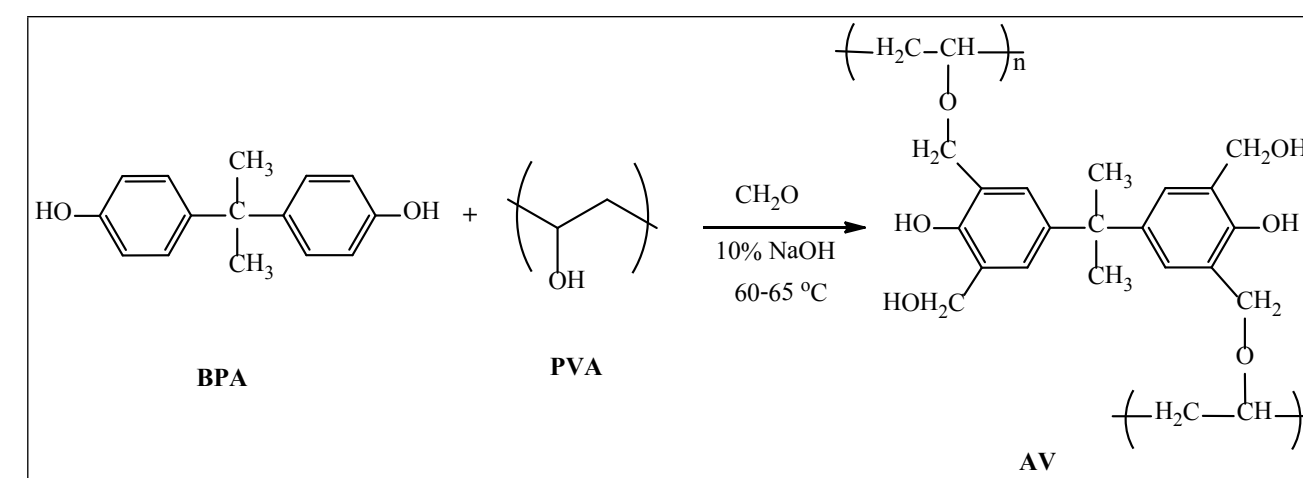
استعملت نوعين من التقنيات هي تقنية المسح المسعري (DSC) وتقنية التحليل الحراري الوزني (TGA) للتعرف على السلوك الحراري للبوليمرات والكوبوليمرات المحضرة وتحديد مجالات استعمالها.

جرى استخدام تقنية DSC لحساب درجة الانتقال لزجاجي للراتنجات والكوبوليمرات المحضرة والمتصلبة حرارياً. لوحظ من منحني DSC الشكل (5) أن T_g لراتنج RA هي 56°C وتبدأ بالنقصان عند إضافة نسب مختلفة من PVA وخاصة عند (5%) و(10%) و(25%) وكما موضح

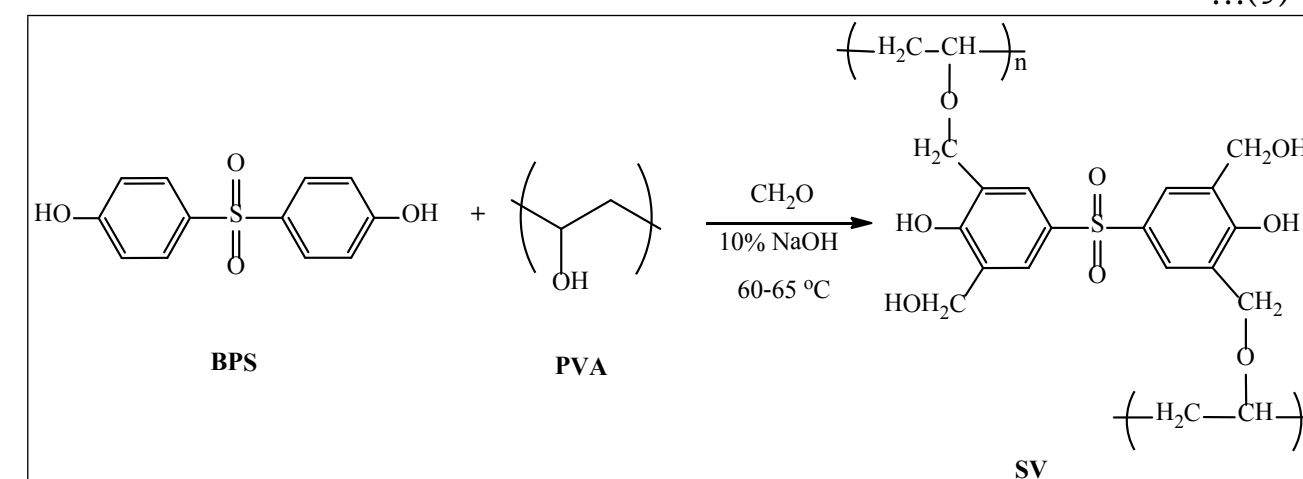
المثلول الفعالة والتي أستغلت لتحويل تلك الراتنجات بواسطة التفاعلات الكيميائية مع بولي كحول الفينيل لتحضير البوليمرات المشتركة.

2.4. تحضير الكوبوليمرات (SV5-25, AV5-25)

حضرت كوبوليمرات للبس فينولات- فورمالديهايد مع نسب وزنية مختلفة (5،10،15،20،25)% من بولي كحول الفينيل (PVA) من خلال تفاعل البس فينول-A والبس



...(3)



...(4)

إن إضافة PVA إلى هذه الراتنجات هو لاعطاء صفة المرنة؛ لأن PVA يحتوي على سلسلة اليفاتية، إذ تعد إحدى الطرائق المتبعة في تقليل هشاشة تلك البوليمرات، إذ يمتلك PVA مجاميع الهيدروكسيل الفعالة يمكن من خلالها إجراء عملية التحويل بسهولة [23]. إذ من المتوقع أن تتفاعل مجاميع المثلول العائدة للريسول المتكون أثناء التفاعل مع مجاميع الهيدروكسيل العائدة إلى PVA وتكوين رابطة إيثرية، وكما موضح في المعادلتين (3 و4) أعلاه.

درس الثبات الحراري للبوليمرات والكوبوليمرات المتصلبة وكوبوليمراتها المحضرة، والمبينة في الاشكال (17-28) باستخدام تقنية التحليل الحراري الوزني والتي تشير منحنياته الى التغير في وزن النموذج كدالة لدرجة الحرارة، حيث تم حساب بعض الدوال الحرارية بالاعتماد على تلك المنحنيات [30] مثل:

- طاقة التنشيط (ΔE) لعملية التفكك والتي تم حسابها عند درجة تفكك البوليمر بالاعتماد على نظرية ارينيوس.
- $T_{50\%}$ والتي تمثل الدرجة الحرارية التي يفقد فيها البوليمر نصف وزنه.
- الدرجة الحرارية القصوى (DT) التي يتفكك عندها البوليمر وتم حسابها من منحنيات التفاضل المرافقة لمنحنيات التحليل الحراري الوزني.
- النسبة المئوية للتفحم والتي تمثل كمية المادة المتبقية بعد الحرق عند درجة حرارة معينة وهنا تم حسابها عند درجة (700°C).
- ويوضح الجدول (4) الدوال الحرارية التي تم أستخراجها وحسابها من منحنيات التحليل الحراري الوزني، حيث لوحظ من خلال منحنيات TGA لراتنجات الريسول (Binder material) عند تحضير المتراكبات البوليمرية.

جدول (4): الدوال الحرارية لراتنجات الريسول والكوبوليمرات

الراتنجات والكوبوليمرات	درجة حرارة التفكك القصوى DT ($^{\circ}\text{C}$)		$T_{50\%}$ ($^{\circ}\text{C}$)	T_s ($^{\circ}\text{C}$)	طاقة التنشيط ΔE (KJ/ mol)	نسبة التفحم % عند (700°C)
	T_{op1}	T_{op2}				
RA	329	400	561	-	43.21	45.76
AV5	307	407	586	-	44.81	45.97
AV10	396	-	639	-	49.11	47.36
AV15	407	-	564	-	01.42	45.47
AV20	300	400	557	-	41.76	43.88
AV25	304	411	550	-	41.31	43.35
RS	379		> 700	371	60.22	55.69
SV5	389	-	> 700	389	54.31	53.04
SV10	371	-	> 700	371	60.32	57.72
SV15	386	-	> 700	386	60.02	55.10
SV20	282	-	> 700	418	58.72	60.28
SV25	379	-	> 700	379	69.21	54.89

في الاشكال (8,7,6) بسبب امتلاك PVA لسلاسل الاليفاتية والتي تزيد من مرونة سلاسل البوليمرية لراتنج الريسول حيث من المعروف ومن خلال الادبيات الكيميائية ان T_g تقل بزيادة مرونة السلاسل البوليمرية [28] في حين تبدأ قيم T_g بالزيادة عند النسب (15%) و(20%) الاشكال (9,10) ويمكن تفسير ذلك على أساس الزيادة في التشابك الحاصل في السلاسل البوليمرية [29]. والجدول (2) يوضح قيم T_g للراتنج وكوبوليمراته المحضرة من البس فينول-A. من ناحية أخرى لوحظ أن قيمة T_g للراتنج RS أعلى مما في راتنج RA وإن سبب ذلك يعود الى وجود مجموعة السلفون القطبية إذ يعد عامل القطبية من العوامل التي تساعد على رفع قيم درجات الانتقال الزجاجي. أما بالنسبة الى راتنجات البس فينول-S وكوبوليمراتها، يوضح الشكل (11) منحني DSC لراتنج الريسول RS والذي تبين فيه ان قيمة T_g لهذا الراتنج هي 80°C ، في حين عند إضافة نسب مختلفة من PVA الى راتنج RS يؤدي إلى نقصان في قيم T_g وسبب ذلك هو الزيادة في مرونة بعض السلاسل البوليمرية، كما تشير تلك المنحنيات والموضحة في الاشكال (12-16)، وكذلك وجود حزمة أخرى باعثة للحرارة والتي يمكن أن تعزى الى تفكك الكوبوليمرين AV20 و AV25 عند 263°C و 256°C على التوالي. والجدول رقم (3) يوضح قيم ال T_g للراتنج والكوبوليمرات المحضرة من البس فينول-S.

جدول (2): قيم درجة الانتقال الزجاجي لراتنج الريسول (RA) وكوبوليمراته

الراتنجات والكوبوليمرات	درجة الانتقال الزجاجي $^{\circ}\text{C}$ (T_g)
RA	56.49
AV5	47.48
AV10	48.33
AV15	116.33
AV20	82.90
AV25	47.40

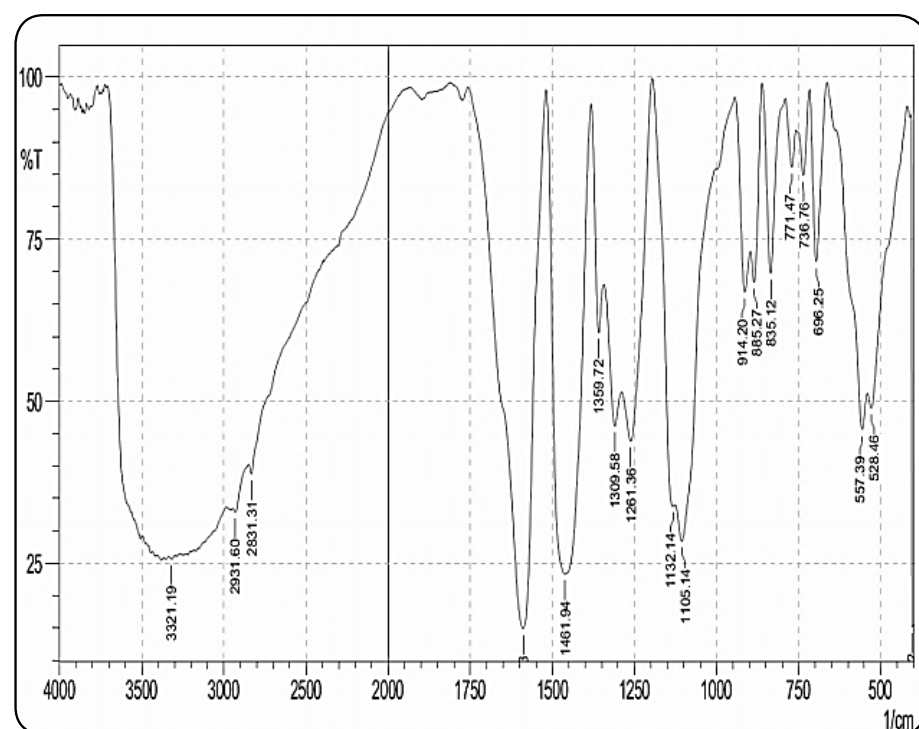
جدول (3): قيم درجة الانتقال الزجاجي لراتنج الريسول (RS) وكوبوليمراته

الراتنجات والكوبوليمرات	درجة الانتقال الزجاجي $^{\circ}\text{C}$ (T_g)
RS	80.46
SV5	75.56
SV10	73.13
SV15	75.38
SV20	74.07
SV25	73.92

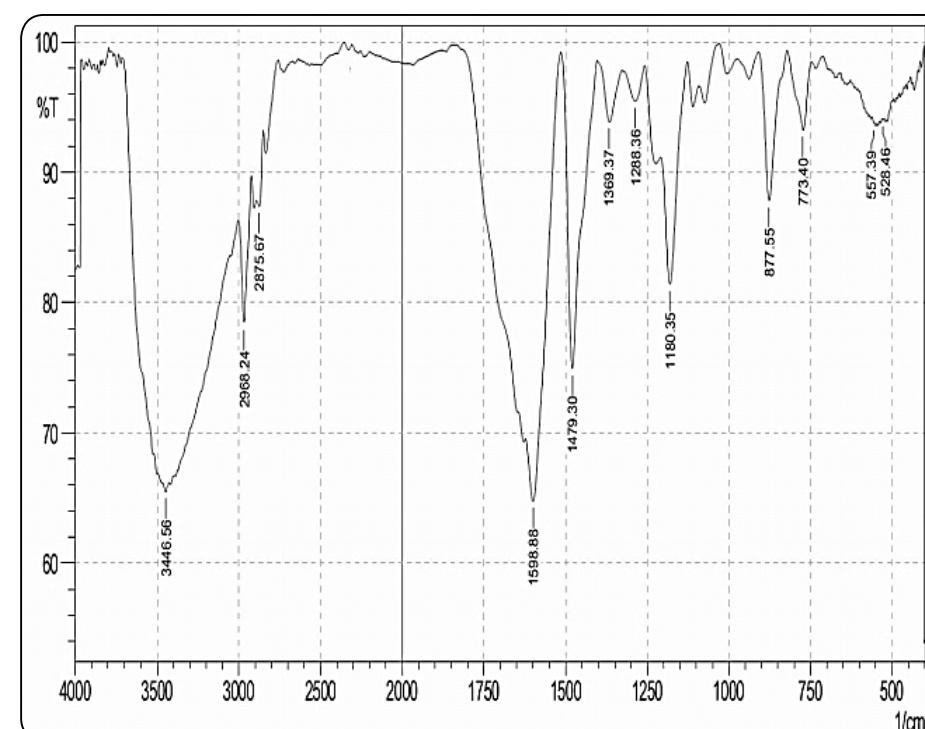


المصادر

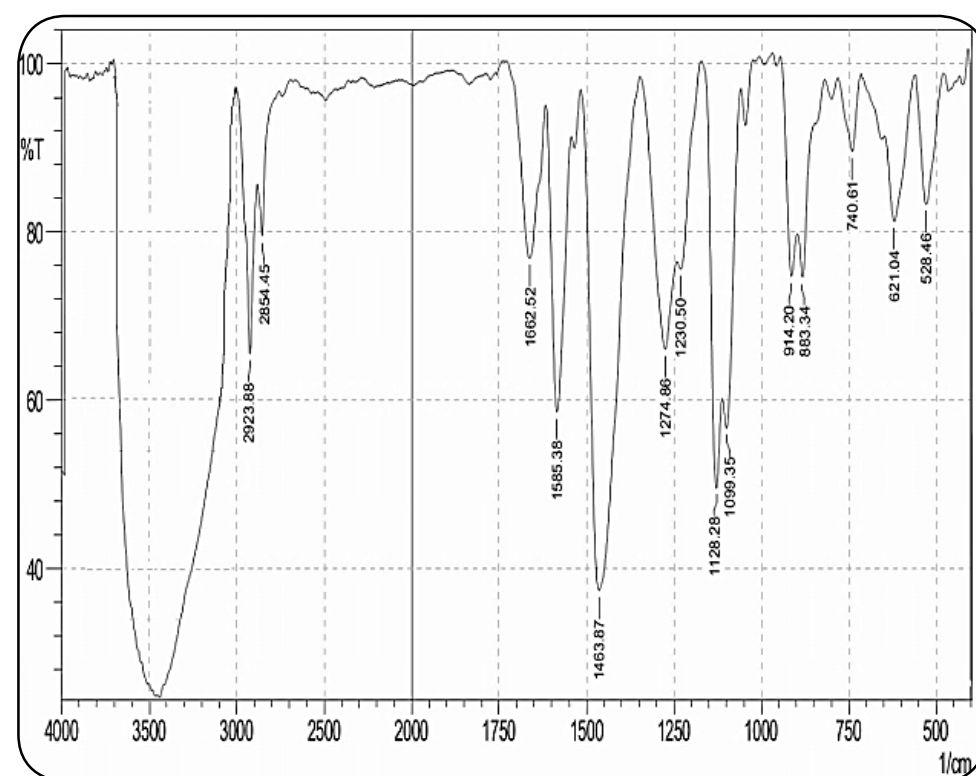
- Formaldehyde", J. Membra. Sci. Technol., 3(1), (2013).
- [24] R.M. Silverstein and F.X. Webster, "Spectrometric Identification Of Organic Compounds", 6th ed, John Wiley & Sons., New York, USA (1998).
- [25] A.M. Attaa, M.I. Abdoua, A.A. Elsayedb and M.E. Ragab, "New Bisphenol Novolac Epoxy Resins for Marine Primer Steel Coating Applications", Prog. Org. Coat., 63(4), 372–376 (2008).
- [26] B.H. Stuart, "Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications", John Wiley & Sons, Inc., New York, USA (2004).
- [27] D.L. Pavia, G.M. Lampman and G.S. Kriz, "Introduction to Spectroscopy", 3rd ed., Thomson Learning, Inc., USA (2001).
- [28] C.T. Imrie; F.E. Karas and G.S. Attard; "Effect of backbone flexibility on the transitional properties of side-chain liquid-crystalline polymers", Macromolecules, 26(15), 3803- 3810 (1993).
- [29] A. Shefer, M. Gottlieb; "Effect of crosslinks on the glass transition temperature of end-linked elastomers", Macromolecules, 25(15), 4036 - 4042 (1992).
- [30] A.T. Ozawa; "A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data", Bull. Chem. Soc. Jpn., 38(11) 1881- 1886 (1965).
- Appl. Mech. Mater., 246- 247, 1047- 1051 (2013).
- [16] N. Gelashvili, G. Papava, M. Gurgenishvili, I. Chitrekashvili, Z. Molodinashvili and Z. Tabukashvili, "Phenol-Formaldehyde Type Polymers on the Basis of Bisphenols", Bull. Georg. Natl. Acad. Sci., 3(2), 84- 90 (2009).
- [17] Technical Information Bisphenol A (2010). www.chemconserve.eu
- [18] A. Higgins, "Adhesive bonding of aircraft structures, Int. J. Adhes. Adhes., 20(5), 367–376 (2000).
- [19] S.S. Kim, D.C. Park, and D.G. Lee, "Characteristics of Carbon Fiber Phenolic Composite for Journal Bearing Materials", Compos. Struct., 66(1–4), 359–366 (2004).
- [20] A.M. Motawie, M.M. Badr, M.S. Amer, H.Y. Moustafa and I.M. Ali, "Some Coating Studies on Phenolic Epoxy/ Poly (Vinyl Acetal), Resins", J. Appl. Sci. Res., 4(9), 1043- 1051 (2008).
- [21] K. Sekmakas and T.H. Plaisance, "Preparation of Bisphenol-Formaldehyde Ethers using Nitric Acid", Patent US 4260730 (1981).
- [22] J.J. Krajewski and E.J. Murphy, "Production of Monomeric Etherified Bisphenol-Formaldehyde Condensates", Patent US 4310653 (1982).
- [23] M. Omidkhah1, M Z. Pedram and A.E. Amooghin, "Facilitated Transport of CO2 through DEA-Mediated Poly(Vinyl alcohol) Membrane Cross-Linked by 69(6), 1129–1136 (1998).
- [8] HD. Wu, MS. Lee, YD. Wu, YF. Su and CC.M. Ma, "Processability and Properties of Phenoxyl Resin Toughened Phenolic Resin Composites", J. Appl. Polym. Sci., 63(7), 911–917 (1997).
- [9] R.K. Mishra, "Vibration Analysis of Glass Fiber Reinforced Composites", Int. J. Comput. Eng. Res., 2(3), 7762012) 789-).
- [10] CT. Lee, CC. M. Ma and HD. Wu, "Modified phenolic resin toughened by poly (alkylene oxide) and preparation thereof", Patent US 5956671, (1999).
- [11] C.C. Riccardi, G.A. Aierbe, J.M. Echeverría and I. Mondragon, "Modelling of phenolic resin polymerization", polymer, 43(5), 1631–1639 (2002).
- [12] F. Cardona and J. Fedrigo, "Synthesis of elastomeric phenolic resins with improved toughness and flexibility", EUROTEC: Inaugural European Technical Conference on Plastics, Barcelona, Spain (2011).
- [13] L. Guo, L. Wang and J. Li, "Study on Modification of Phenol Formaldehyde Resin Adhesive with Ionic Liquid", 2nd International Conference on Electronic & Mechanical Engineering and Information Technology, Paris, France (2012).
- [14] Y. Huang, B. Fei, Y. Yu and R. Zhao, "Effect of Modification with Phenol Formaldehyde Resin on the Mechanical Properties of Wood from Chinese Fir", BioResources, 8(1), 272 - 282 (2013).
- [15] G.W. Cheng, "New Route to Improve Thermal Property of Phenolic Resin", [1] J.A. Brydson, "Plastic Materials", 7th ed., Butterworth-Heinemann Inc., London, UK (1999).
- [2] A. Gardziella, L.A. Pilato and A. Knop, "Phenolic Resins: Chemistry, Applications, Standardization, Safety and Ecology", 2nd ed., Springer-Verlag Berlin and Heidelberg GmbH & Co. K., Berlin, Germany (2000).
- [3] E.C. Ramires and E. Frollini, "Resol and Novolac Glyoxal-Phenol Resins: Use as Matrices in Bio-Based Composites", 16th International Conference on Composite Structures, Porto (2011).
- [4] N.N. Ghosh, B. Kiskan and Y. Yagci, "Polybenzoxazines- New high: performance thermosetting resins Synthesis and properties", Prog. Polym. Sci., 32(11), 1344–1391 (2007).
- [5] S. Atthajariyakul and S. Vanichseni, "Development of a Kinetic Model for Resole Type Phenolic Resin Formation", Thammasat Int. J. Sc. Tech., 6(3), 13 - 18 (2001).
- [6] A.C. Gusse, P.D. Miller and T.J. Volk, "White-Rot Fungi Demonstrate First Biodegradation of Phenolic Resin", Environ. Sci. Technol., 40(13), 4196–4199 (2006).
- [7] CC.M. Ma, CT. Lee, HD. Wu, "Mechanical properties, thermal stability, and flame retardance of pultruded fiber-reinforced poly(ethylene oxide)-toughened novolak-type phenolic resin", J. Appl. Polym. Sci.,



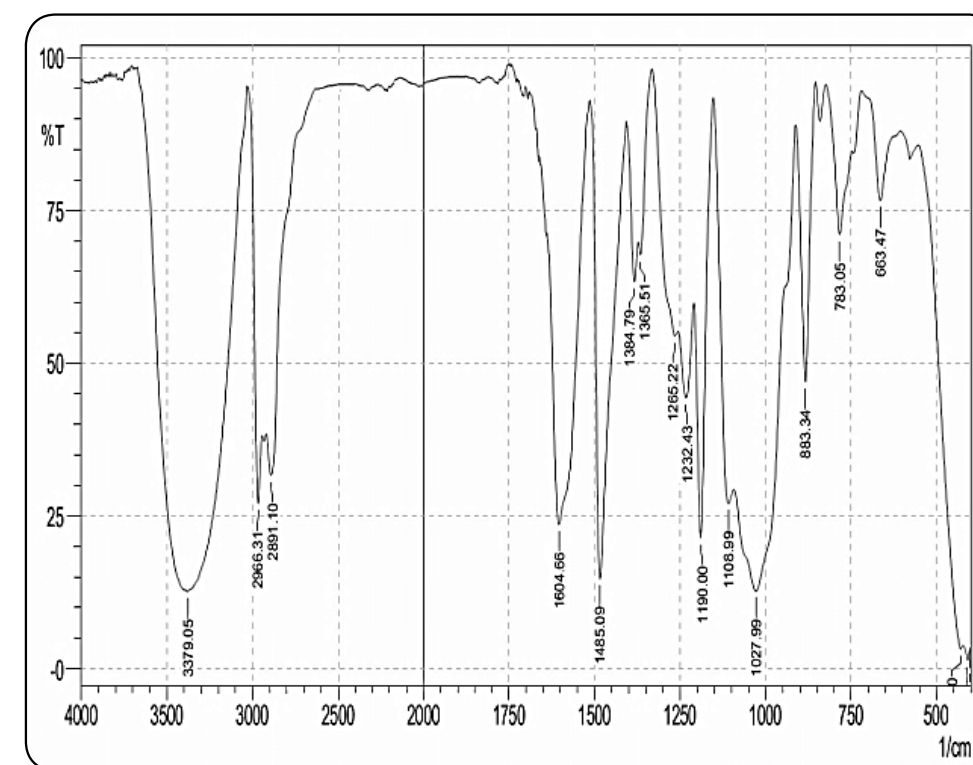
الشكل (3): طيف FTIR للراتنج RS



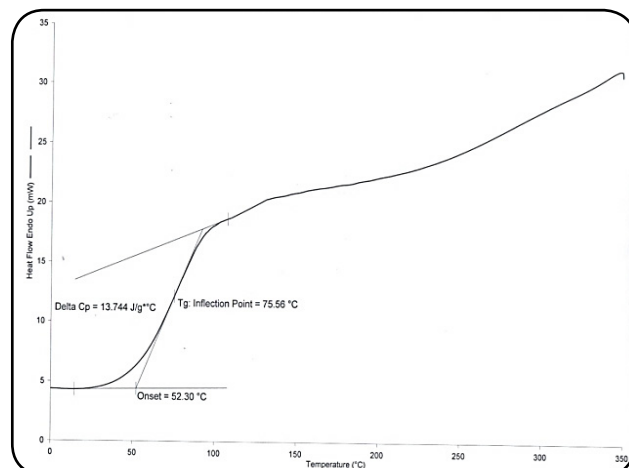
الشكل (1): طيف FTIR للراتنج RA



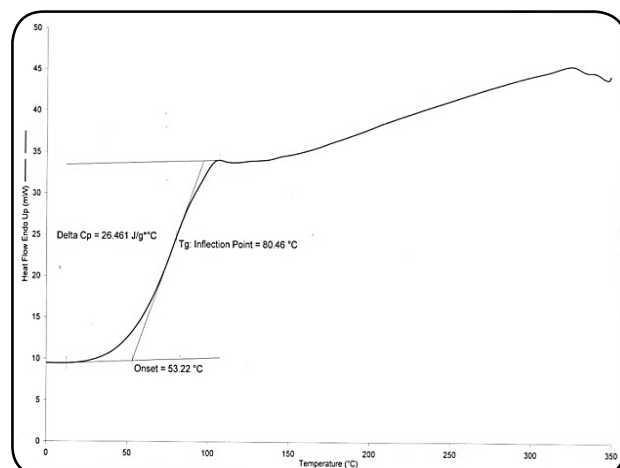
الشكل (4): طيف FTIR للكوبوليمر SV25



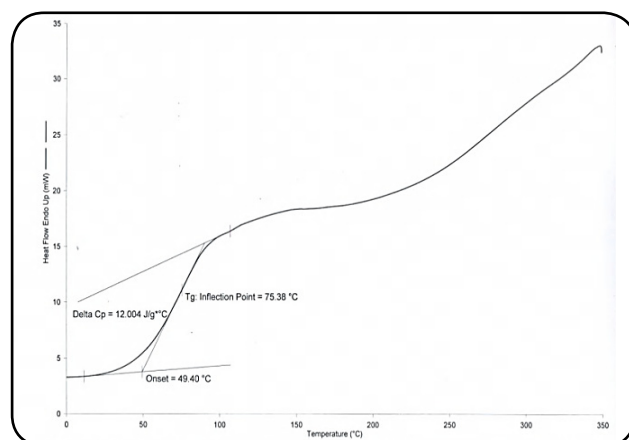
الشكل (2): طيف FTIR للكوبوليمر AV25



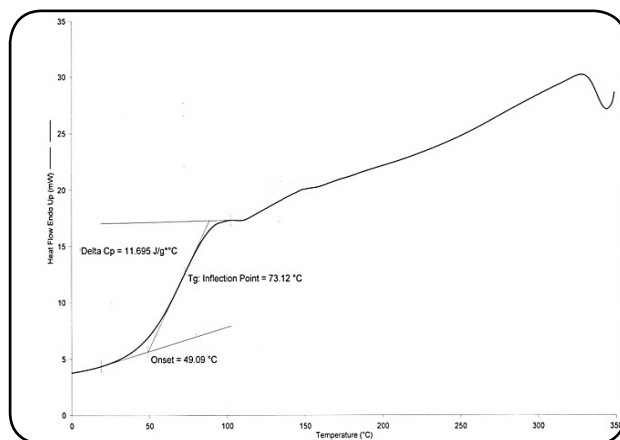
الشكل (12): منحنى DSC للكوبوليمر SV5



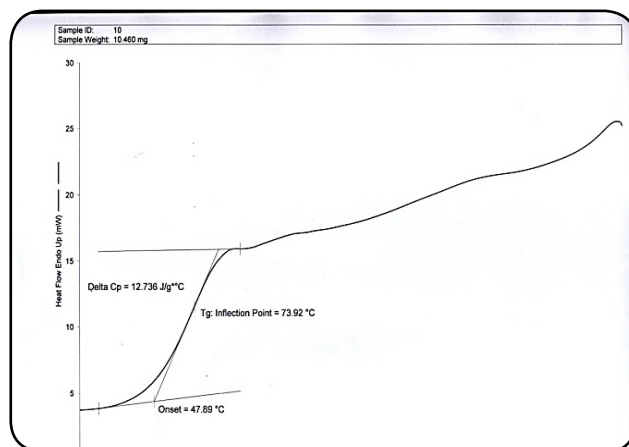
الشكل (11): منحنى DSC للراتنج RS



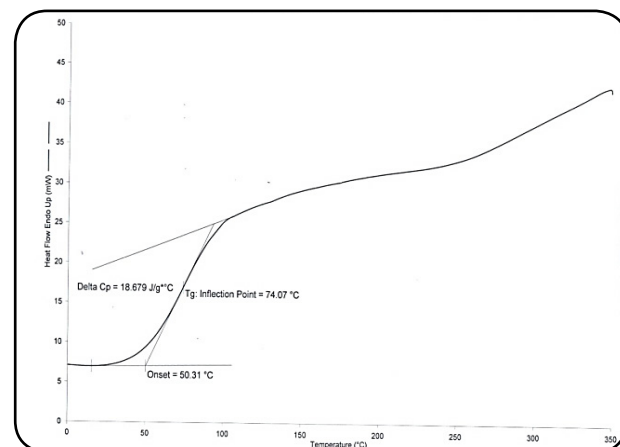
الشكل (14): منحنى DSC للكوبوليمر SV15



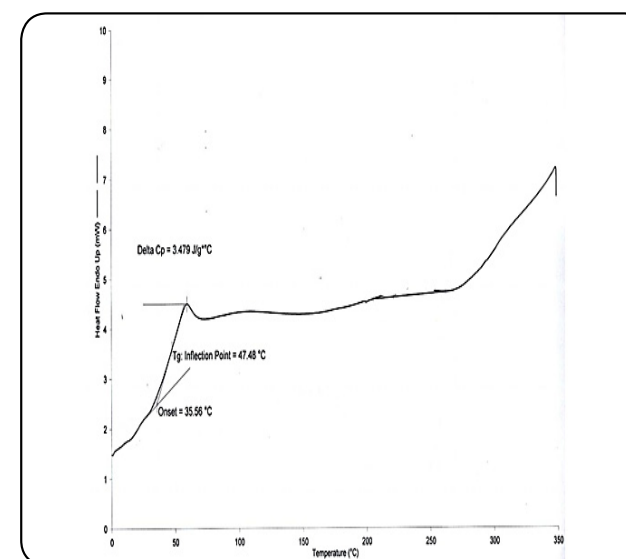
الشكل (13): منحنى DSC للكوبوليمر SV10



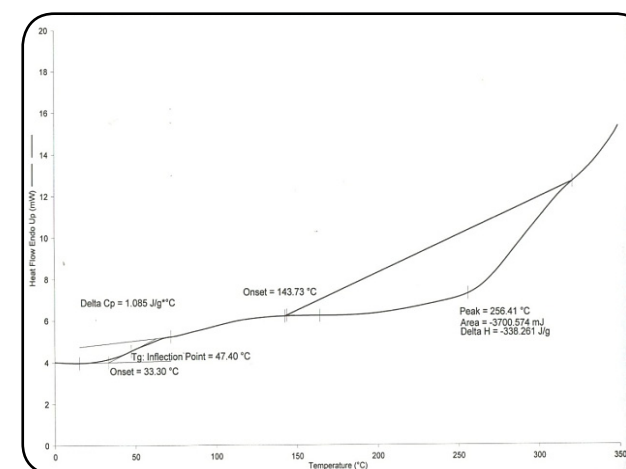
الشكل (16): منحنى DSC للكوبوليمر SV25



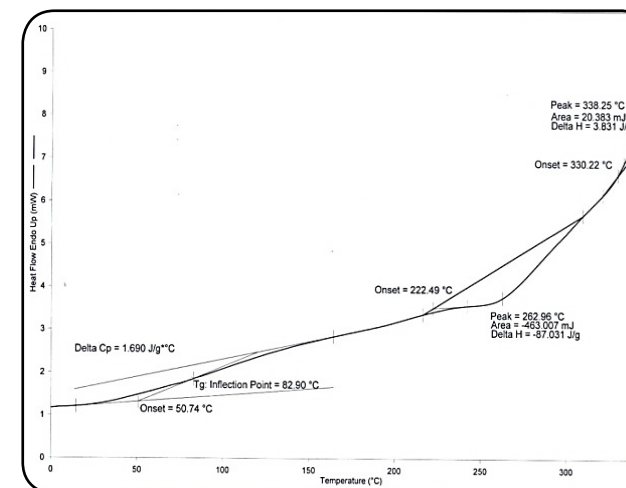
الشكل (15): منحنى DSC للكوبوليمر SV20



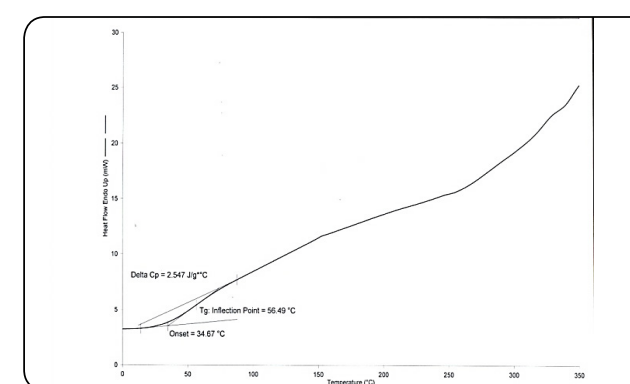
الشكل (6): منحنى DSC للكوبوليمر AV5



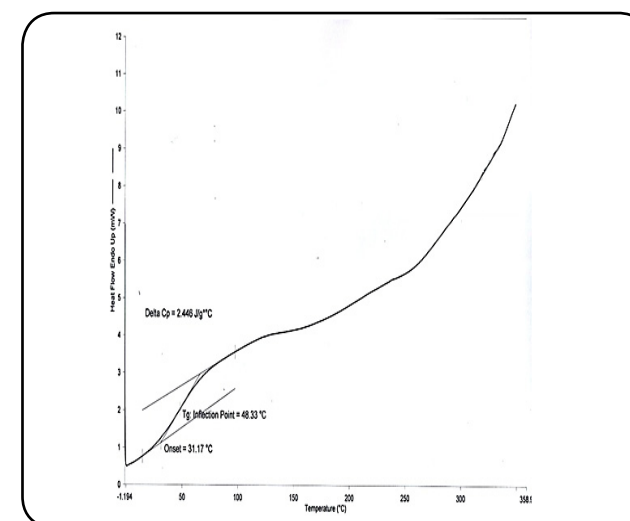
الشكل (8): منحنى DSC للكوبوليمر AV25



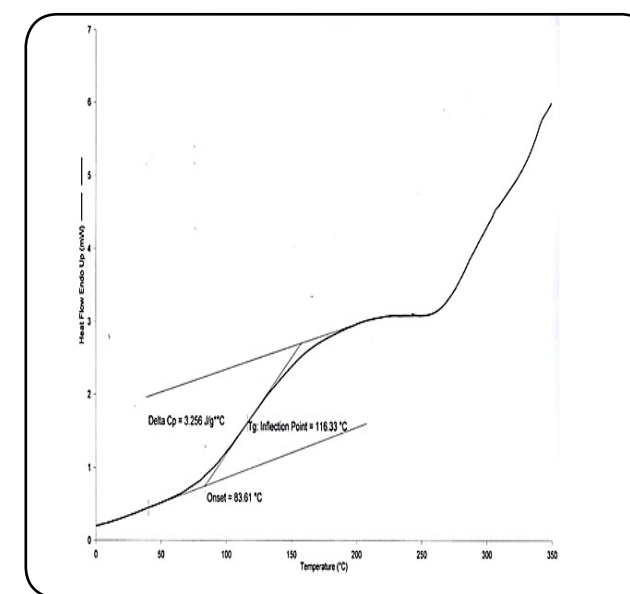
الشكل (10): منحنى DSC للكوبوليمر AV20



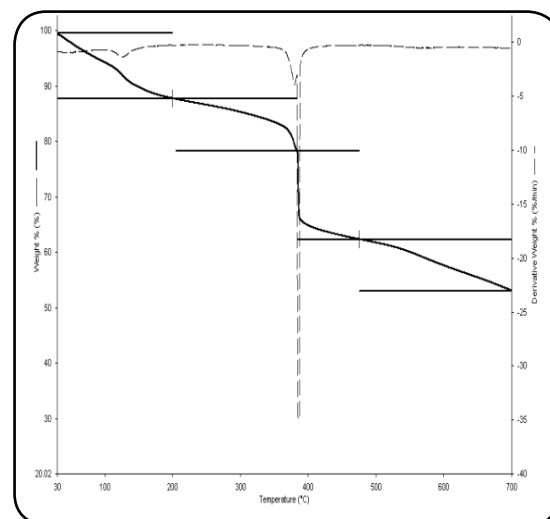
الشكل (5): منحنى DSC للراتنج RA



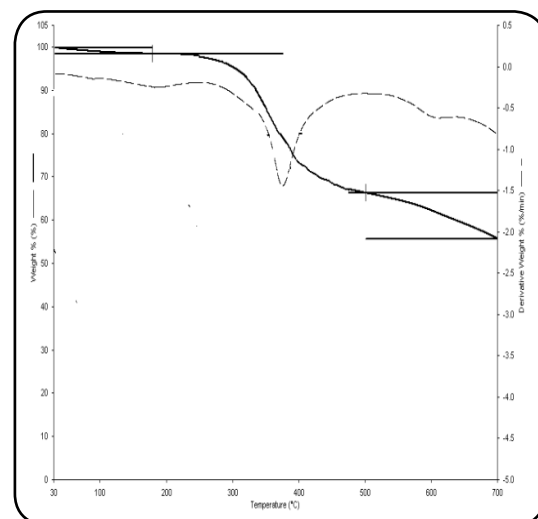
الشكل (7): منحنى DSC للكوبوليمر AV10



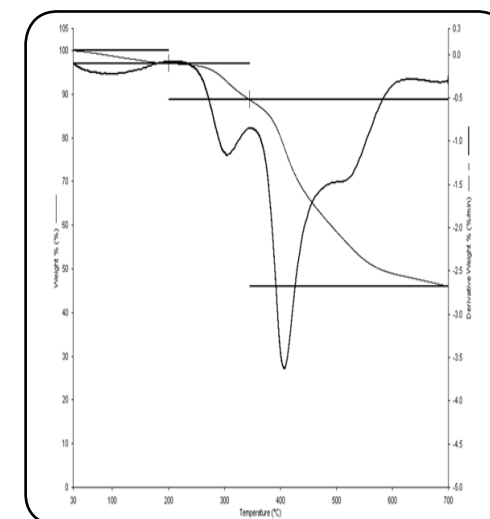
الشكل (9): منحنى DSC للكوبوليمر AV15



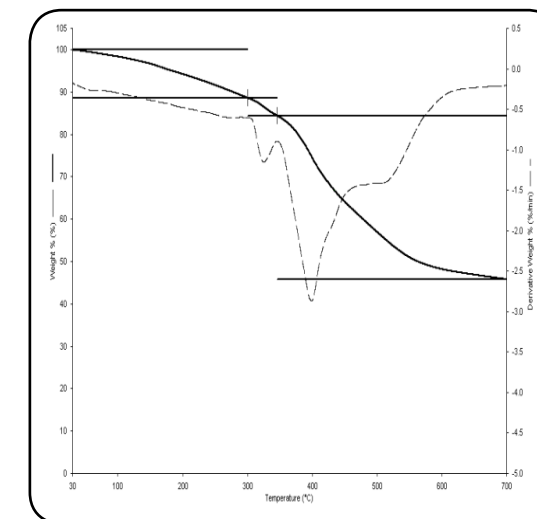
الشكل (24): منحنى TGA للكوپوليمر SV5



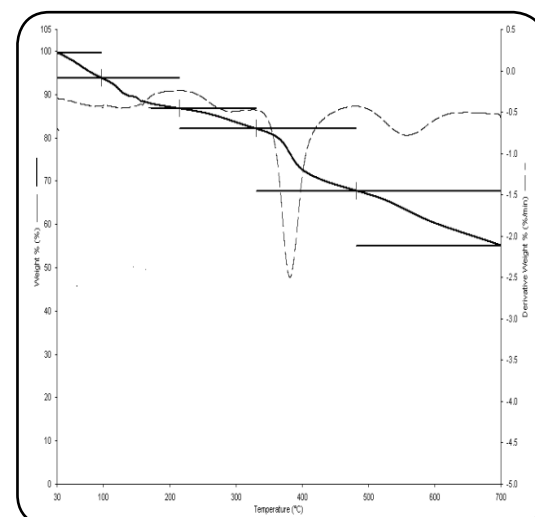
الشكل (23): منحنى TGA للراتنج RS



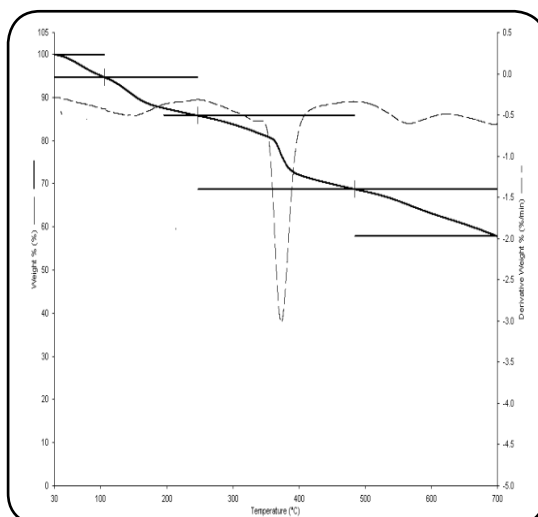
الشكل (18): منحنى TGA للكوپوليمر AV5



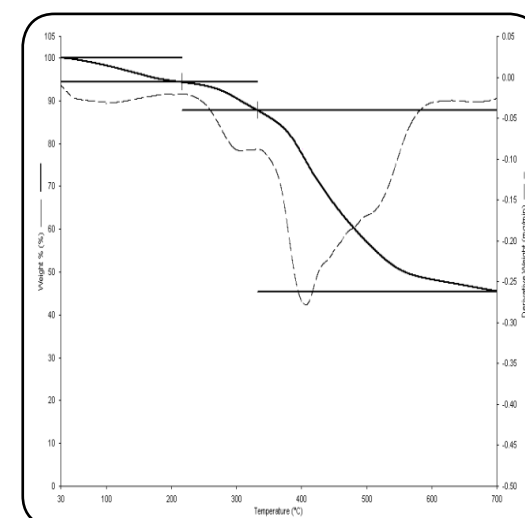
الشكل (17): منحنى TGA للراتنج RA



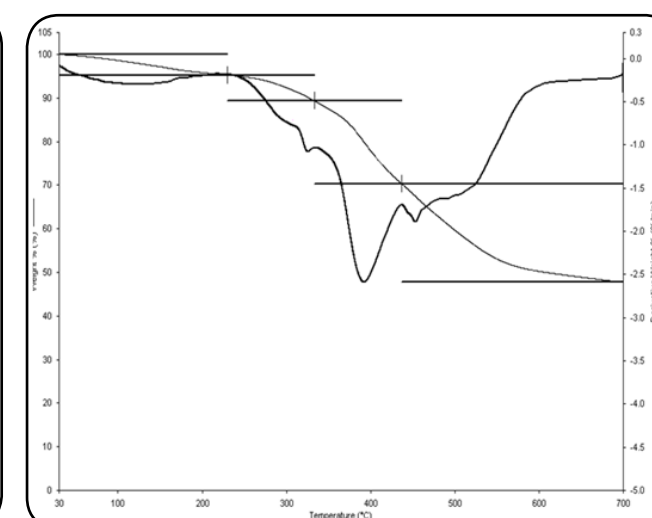
الشكل (26): منحنى TGA للكوپوليمر SV15



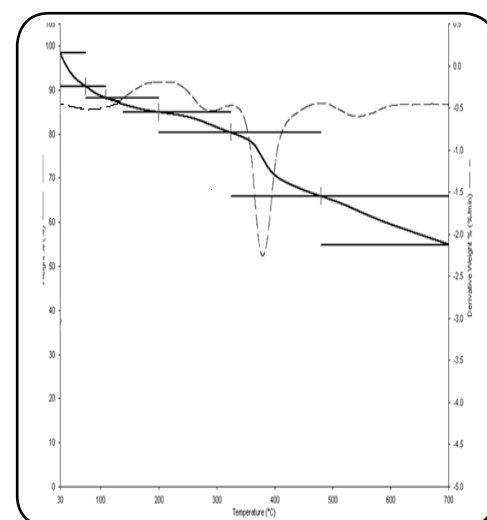
الشكل (25): منحنى TGA للكوپوليمر SV10



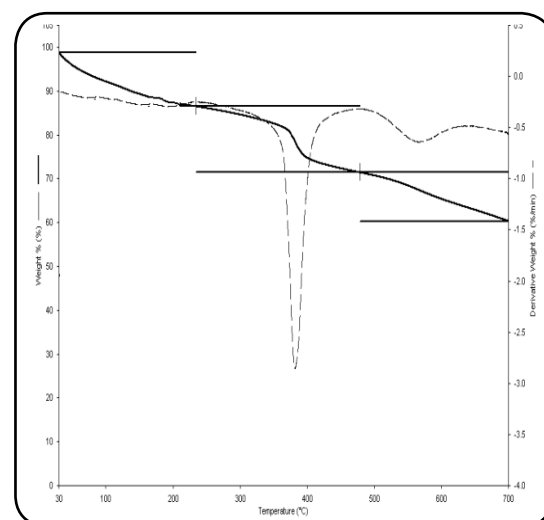
الشكل (20): منحنى TGA للكوپوليمر AV15



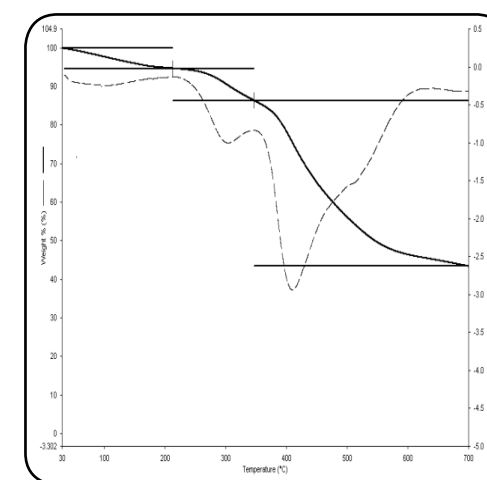
الشكل (19): منحنى TGA للكوپوليمر AV10



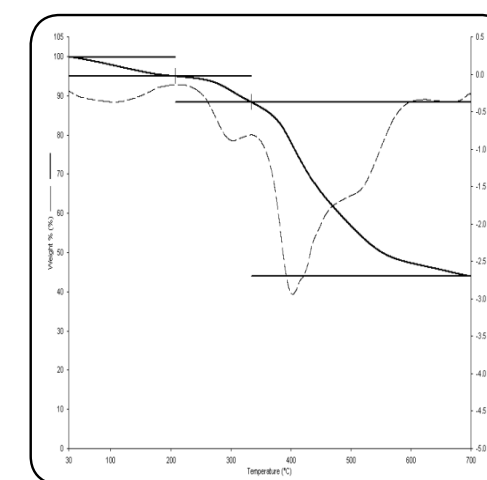
الشكل (28): منحنى TGA للكوپوليمر SV25



الشكل (27): منحنى TGA للكوپوليمر SV20



الشكل (22): منحنى TGA للكوپوليمر AV25



الشكل (21): منحنى TGA للكوپوليمر AV20