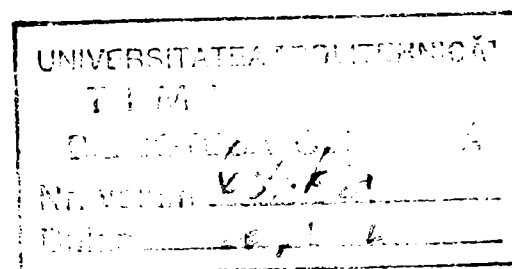


UNIVERSITATEA POLITEHNICĂ TIMIȘOARA
FACULTATEA DE CHIMIE INDUSTRIALĂ ȘI
INGINERIA MEDIULUI

*CONTRIBUȚII LA STUDIUL UTILIZĂRII
POLIMERILOR ÎN
INDUSTRIA MATERIALELOR REFRACTARE*

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA "POLITEHNICĂ"
TIMIȘOARA



CONDUCATOR ȘTIINȚIFIC
Prof. Dr. Ing. IONEL MANOVICIU

DOCTORAND
Ing. WERNER MARCOV

Studiul utilizării polimerilor în industria materialelor refractare

	Pagina
<i>Introducere</i>	<i>1</i>
<i>Partea I</i>	
<i>1. Considerații generale privind tipurile de polimeri utilizați la fabricarea unor produse refractare</i>	<i>4</i>
1.1. Rășini fenolice	
1.1.1. Aspecte privind chimia și mecanismul obținerii rășinilor fenolice	4
1.1.1.1. Reacția de condensare dintre fenol și formaldehidă în condiții de cataliză bazică . Obținerea rezolului	6
1.1.1.2. Reacția de condensare dintre fenol și formaldehidă în condiții de cataliză acidă. Obținerea novolacului	15
1.1.1.3. Alte metode de obținere a novolacului	22
1.1.2. Reticularea rășinilor fenolice	
1.1.2.1. Reticularea novolacului	23
1.1.2.2. Reticularea rezolului	29
1.1.3. Metode de analiză a rășinilor fenolice	
1.1.3.1. Studiul unor caracteristici structurale cu ajutorul metodelor cromatografice	33
1.1.3.2. Studiul structurii cu ajutorul spectroscopiei I.R	37
1.1.3.3. Analiza structurii cu NMR	37
1.1.3.4. Analiza termică a rășinilor fenolice	39
1.1.3.5. Determinarea masei molare MW – metoda MALDI	40
1.1.3.6. Metode tehnice de caracterizare specifice	42

1.2. Rășini furanice	43
1.2.1. Monomeri utilizați în sinteza rășinilor furanice	44
1.2.2. Aspecte privind chimia obținerii rășinilor furanice	
1.2.2.1. Policondensarea alcoolului furfurilic	46
1.2.2.2. Policondesarea furfuroolului cu fenol, respectiv cu fenol și formaldehidă	47
1.2.3. Reticularea rășinilor furanice	50
2. Aspecte privind degradarea termică și carbonizarea unor polimeri utilizați la fabricarea de produse refractare.	
2.1. Aspecte generale privind teoria degradării termice a polimerilor	53
2.2. Unele aspecte de chimie –fizică și cinetica degradării termice a polimerilor. Degradarea funcție de condiții	55
2.3. Degradarea termică și carbonizarea unor polimeri cu importanță la fabricarea unor produse refractare	60
2.3.1. Rășini fenolice și furanice	61
3. Produse refractare obținute prin utilizarea unor polimeri	
3.1. Generalități privind utilizarea polimerilor la fabricarea unor produse refractare	70
3.2. Polimeri ca aditivi speciali la fabricarea de produse refractare	
3.2.1. Produse refractare fasonate cu lianți polimerici	71
3.2.2. Produse refractare nefasonate (monolitice) cu lianți polimerici	80
3.3. Polimeri ca aditivi special la fabricarea de produse refractar	86
Partea a II-a	
4. Tema și programul lucrării	88

5. Studiul comparativ al unor proprietăților unor materiale refractare magnezitice obținute cu lianți pe bază de gudron și novolac, în diferiți solvenți

5.1. Materiale utilizate	90
5.2. Mod de lucru	92
5.3. Proprietățile obținute după tratamentul termic de reticulare	92
5.4. Proprietățile produselor refractare obținute după carbonizare	94
5.5. Discuții privind rezultatele obținute după reticulare	95
5.6. Discuții privind rezultatele după carbonizare	97
5.7. Concluzii și comentarii privind rezultatele obținute	98

6. Studiul comparativ al proprietăților unor materiale refractare, carbon-magnezitice obținute cu ajutorul lianților pe bază de novolac și rezol

6.1. Materii prime utilizate	102
6.2. Modul de lucru. Condițiile de reticulare și carbonizare	105
6.3. Proprietățile produselor refractare obținute după reticulare	106
6.4. Caracteristicile fizico-mecanice după carbonizare	110
6.5. Discuții și concluzii privind rezultatele obținute	114

7. Studiul influenței forței de presare la obținerea unor produse carbon - magnezitice cu lianți pe bază de rășini fenolice

7.1. Materiale utilizate. Mod de lucru	119
7.2. Proprietățile produselor carbon-magnezitice după presare și reticulare	120
7.3. Comentarii privind rezultatele obținute după presare și reticulare	123
7.4. Proprietățile produselor carbon-magnezitice după carbonizare	124
7.5. Discuții privind rezultatele obținute după carbonizare	126
7.6. Concluzii privind studiul influenței forței de presare, asupra unor proprietăți pentru sistemele refractare studiate	127

8. Impregnarea cu rășini fenolice a unor materiale refractare	130
8.1 Materiale utilizate și mod de lucru	132
8.2 Proprietățile obținute după impregnare	135
8.3 Discuții și concluzii	137
9. Concluzii generale	139
10. Bibliografie	144

PARTEA I

INTRODUCERE

Odată cu apariția “noilor” industrii la începutul secolului XX, s-a dezvoltat destul de timpuriu și industria materialelor polimerice. Apariția acestora coincide cu sintetizarea primelor rășini ca urmare a activității creatoare ale lui L.H. Baekeland (1863 – 1944).

Pe parcursul anilor acest domeniu a cunoscut o dezvoltare și ascensiune deosebită atât din punct de vedere teoretic cât și al domeniilor largi de utilizare.

Polimerii cu proprietăți și utilizări speciale, alături de cei de uz general, au cunoscut în special în ultimii 40-50 de ani o extindere tot mai largă, dintre acestea remarcându-se în mod deosebit și polimerii utilizabili la fabricarea unor produse refractare, în special ca lianți.

Primele produse refractare fabricate cu ajutorul unor lianți organici datează de prin jurul anilor '50. Aceste produse făceau parte din categoria maselor de stampare și se utilizau în diferite cuptoare metalurgice, liantul utilizat fiind gudron sau leșie lignosulfitică. Tot în această perioadă, la fabricarea unor cărămizi refractare se utilizau ca și lianți dextrine, lignina, melasa sau gudronul.

În perioada anilor 1970 – 1980 apar primele produse refractare finite cu legături carbonice, la fabricarea cărora s-a utilizat ca liant o serie de polimeri reticulabili precum: rășină fenolformaldehidică, furanică, etc..

Literatura de specialitate menționează o serie de polimeri care au diferite funcțiuni la fabricarea sau în timpul utilizării unor produse refractare, astfel [1,2]:

- ei joacă rolul de liant pentru fasonare, alături de materialul refractar;
- au rolul de impregnare, în cazul unor produse ce necesită o porozitate aparentă foarte scăzută;
- contribuie la mărirea rezistenței mecanice și a posibilității de eliminare a unor gaze în timpul utilizării produsului refractar la temperaturi înalte;
- permit obținerea unei tixotropii controlate, necesară fasonării sau implementării unor produse refractare în diferite instalații;
- ajută la obținerea produselor refractare cu porozități controlate.

În particular, cu ajutorul rășilor fenolice și furanice reticulabile se pot ameliora o serie de proprietăți ale unor produse refractare, iar procesul tehnologic de fabricație prezintă o serie de avantaje, precum [1,5]:

- după fasonare, produsul se supune doar unui tratament termic (max. 200 °C), când are loc reticularea polimerului în masa refractară, astfel eliminându-se faza de ardere la temperatură ridicată;
- după tratamentul termic la o încălzire ulterioară (la temperaturi de peste 900 °C) au stabilitate dimensională și rezistență mecanică bună, ca urmare a formării rețelelor de carbon ca în cazul utilizării gudronului drept liant;
- fabricarea unor produse refractare de puritate înaltă, legarea granulelor făcându-se în acest caz cu ajutorul legăturilor (rețelelor) de carbon formate în urma carbonizării polimerului reticulat;
- în sistemul refractar se poate induce cu ușurință o cantitate corespunzătoare de carbon (grafit, cocs, negru de fum) ce ameliorează în special rezistența la coroziune (de exemplu față de zguri) a produsului refractar.
- procesul tehnologic de fabricație corespunde standardelor de protecție a mediului.

Posibilitatea obținerii unor produse refractare pe bază de magnezită, bauxită, andaluzită, alumină tubulară, corindon, spinel alumino-magnezian, dolomită etc. cu ajutorul unor lianți reticulabili, precum rășinile fenolice sau furanice, se bazează pe formarea rețelelor carbonice. Principiul formării acestor structuri sau rețele carbonice constă în prima etapă în reticularea lanțurilor polimerice din sistemul refractar ("prinzând" și granulele materialului refractar) respectiv, în faza a doua carbonizarea rețelei tridimensionale.

În urma carbonizării rășinii reticulate, (în intervalul 600 – 1000 °C) se formează o rețea de atomi de carbon numită de unii autori și carbon polimeric [5].

Una din preocupările actuale constă în găsirea unor lianți polimerici care să satisfacă cât mai mult o serie de cerințe și avantaje, atât din punct de vedere al utilizabilității în procesul de fabricație cât și în cursul folosirii în diferite instalații.

Pentru a găsi condițiile optime de utilizare, trebuie cunoscute proprietățile polimerilor, condițiile și procesele ce au loc la sinteza acestora. Ținând cont și de aceasta, prezenta lucrare este împărțită în două părți.

În partea I a acestei lucrări, pe parcursul a 3 capitole, sunt prezentate o serie de aspecte bazate pe date de literatură, legate de polimerii utilizați la fabricarea unor produse refractare. Datorită faptului că partea a II. a lucrării conține date experimentale proprii, legate de studiul rășinilor fenolice în sistemul refractar, în capitolul 1., se acordă o atenție mai mare aspectelor teoretice legate de aceste rășini. Deasemenea trebuie menționat faptul că rășinile fenolice sunt cele mai utilizate (răspândite) rășini cu rol de liant. Deoarece și rășinile furanice au început să prezinte importanță practică (având o serie de particularități), studiul acestora ajută la dezvoltarea informării cu

privire la utilizarea lianților polimerici în industria materialelor refractare. Mai mult, polimerii având și alt rol, în afară de cel de liant, s-au luat în discuție și poliolefinele și poliamidele care sub formă de fibre se utilizează la fabricarea unor produse refractare.

Întrucât polimerii studiați și utilizați în industria refractară suferă o degradare termică și o carbonizare în timpul procesului de producție sau în cursul utilizării produsului la temperaturi înalte, s-au luat în discuție pe parcursul capitolului 3 și aspectele teoretice respectiv practice legate de carbonizarea polimerilor studiați.

În cadrul capitolului 4 sunt prezentate și analizate aspecte practice concrete, legate de utilizarea unor polimeri ca lianți și aditivi speciali la fabricarea s-au implementarea unor produse refractare.

1. Considerații generale privind tipurile de polimeri utilizați la fabricarea produselor refractare

1.1. Rășinile fenolice

Dezvoltarea unor tehnologii noi de fabricare a produselor refractare cu proprietăți deosebite s-a datorat posibilității de introducere și a unor sisteme noi de legături în masa refractară cu ajutorul unor rășini. Acest nou tip de legături, în special legături carbonice, s-au introdus pentru prima dată cu ajutorul rășinilor fenolice.

1.1.1. Aspecte privind chimia și mecanismul obținerii rășinilor fenolice

Proprietățile rășinilor fenolice sunt în mare măsură influențate de o serie de factori și parametri "cheie" de sinteză precum: raportul molar al materiilor prime formaldehidă / fenol, tipul de catalizator utilizat în sinteză; (acizi, baze, săruri metalice, enzime) puritatea materiilor prime, condițiile termice de sinteză etc.

Cu toate că reacția exotermă dintre formaldehidă și fenol în mediu de cataliză acidă sau bazică pare a fi o reacție "necontrolată", prepolimerii ce se formează ca rezultat al unor procese "neprevăzute", se pot controla cu ajutorul unor prescripții exacte privind condițiile tehnologice de lucru. Astfel se pot prepara rășini cu puncte de înmuiere sau cu interval de masă molară prestabilite. Funcție de raportul molar formaldehidă/fenol (mai departe se va utiliza și notația F/P) și de catalizator acid sau bazic (deci pH-ul mediului) se poate obține un novolac (termoplastic) sau un rezol (termoreactiv).

Mecanismul de reacție încă neelucidat pe deplin este studiat și în lucrări de specialitate relativ mai recente [2-4].

În tabelul nr. 1 se prezintă comparativ diferitele tipuri de catalizatori și raportul F/P ce se poate utiliza în vederea obținerii unor rășini fenolice cu proprietăți diferite.

Tabelul nr. 1 Diferite sisteme de cataliză și raport F/P utilizate la obținerea unor rășini fenolice [5].

Cataliză	Tip de rășină obținută	Raport molar F/P	Stare de agregare a rășinii	Stabilitate termică
Bazică	Rezol	≥ 1	Lichid Solid	Limitată
Acidă	Novolac	< 1	Solid	Stabil
Săruri metalice	Rezol sau novolac	≥ 1	Lichid Solid	Lichid-limitată solid-stabil
Enzime	Pseudo-novolac	Fără (CH ₂ O)	Solid	Stabil

Din datele prezentate în tabel se observă că tipul de rășină fenolică ce se obține, pe lângă tipul de cataliză și raportul F/P, depinde și de funcționalitatea formaldehidei respectiv a fenolului. Funcționalitatea formaldehidei în mediu bazic este mai mică decât 2, iar în mediu acid este 2 în schimb, în cazul fenolului, conform unor date mai recente publicate de Shipp și Solomon [6] funcționalitatea este între 1,49-1,72 și nu 2,31 determinat de Drumm într-o lucrare anterioară [7]. Ținând cont de aceste aspecte generale, în continuare se prezintă condițiile de obținere a rezolului și novolacului.

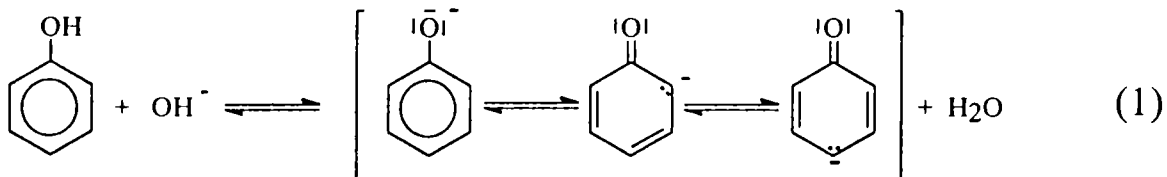
1.1.1.1. Reacția de condensare dintre fenol și formaldehidă în condiții de cataliză bazică. Obținerea rezolului

Reacția dintre formaldehidă și fenol, la un $\text{pH} > 7$, a fost pentru prima oară observată în 1894 de către L. Lederer și O. Manasse, denumită uzual reacția Lederer- Manasse [8].

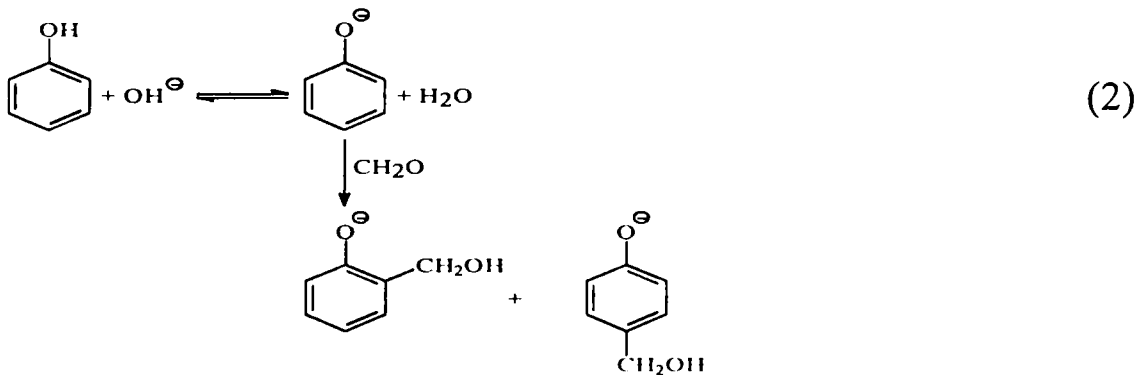
Catalizatorii utilizați la sinteză pot fi: NaOH , NH_3 , Na_2CO_3 , amine terțiare, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

Formaldehida e prezentă sub formă de metilenglicol în soluție apoasă.

Fenolul reacționează rapid cu ionul hidroxil, formând ion fenoxid ce se stabilizează prin rezonanță conform echilibrului nr. (1).

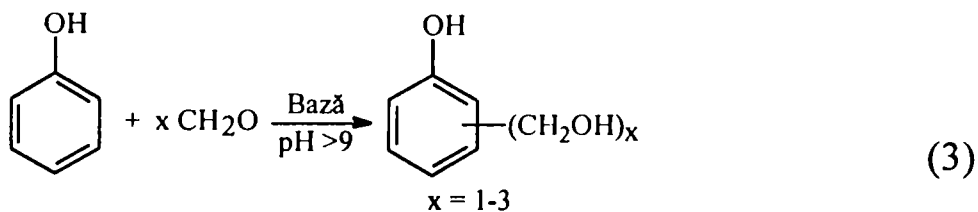


În etapa următoare are loc reacția cu formaldehida când se formează o- și p- metilol fenoli conform reacției nr. (2):

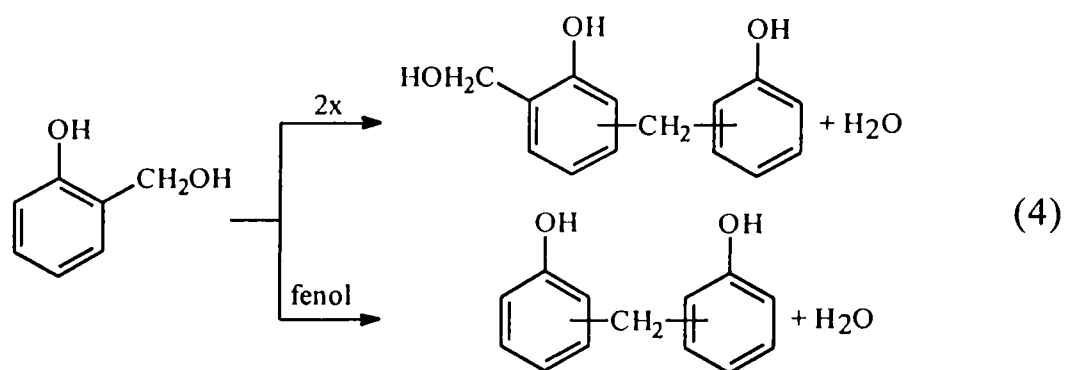


Acest mecanism a fost propus pentru soluții diluate [9].

Monometilolii formați reacționează mai departe cu formaldehida formând di- respectiv trimetilolfenoli. La o temperatură sub 60°C are loc adiția:



Iar între 60-100⁰C are loc condensarea [10]:



Cinetica reacției de condensare în mediu bazic a fost studiată de mai mulți cercetători [9,10], determinându-se o reacție de ordinul II, cu excepția reacției catalizate de amoniac căruia îi corespunde o cinetică de ordinul I.

Expresia generală a vitezei de reacție este:

$$V=k[\text{fenoxid}][\text{metilenglicol}]$$

unde k-constantă de viteză

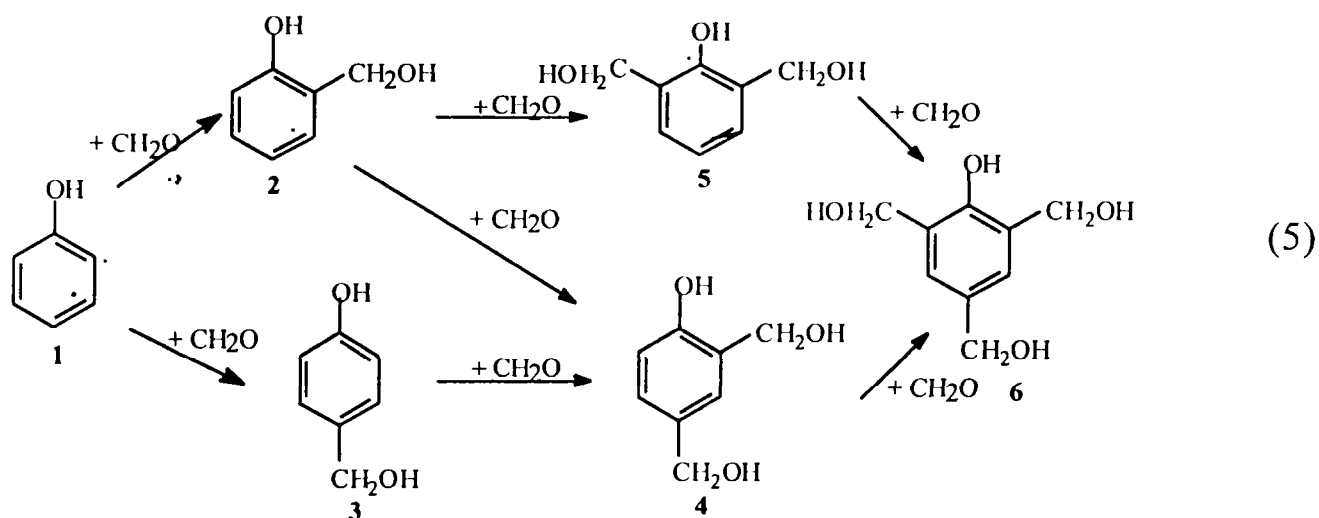
Valorile determinate pentru constanta de viteză sunt prezentate în tabelul nr.2.

Tabelul nr. 2 Valori determinate pentru constanta de viteză pentru reacția între fenol și formaldehidă [11].

Reacție*	Freeman și Lewis (1954)	Minami și Anda (1956)	Zsavitsas și Beaulien (1967)	Eapen și Yeddanelli (1968)
P + F → 2	1,00	1,00	1,00	1,00
P + F → 3	1,18	2,08	1,09	1,46
2 + F → 5	1,66	1,08	1,98	1,70
2 + F → 4	1,39	2,58	1,80	3,80
3 + F → 4	0,71	0,83	0,79	1,02
5 + F → 6	7,94	3,25	3,33	4,54
4 + F → 6	1,73	1,25	1,67	1,76

*Obs: cu 2,3,4,... s-au notat mono,di,tri..metilolfenolii

Formarea metilolfenolilor 2-6 la condensarea formaldehidei cu fenol are loc conform următoarelor reacții:



Diferențele dintre valorile lui k relativ determinate de diferiți cercetători se pot datora faptului că, în timpul reacției se modifică raportul NaOH/Fenol, iar datele cinetice s-au calculat la un raport echimolar de NaOH și fenol [12].

Higuchi și alții [13] au încercat să remedieze această problemă, printr-o expresie cinetică ținând cont și de modificarea concentrației ionului de hidroxid în timpul desfășurării reacției de condensare. În figurile nr.1 și 2 se poate vedea foarte clar consumul de fenol și formaldehidă (P și F), formarea celor 5 (de la 2 la 6) metilolfenoli funcție de timp, la un raport molar F/P=2, și NaOH/P=0,05 respectiv 0,4.

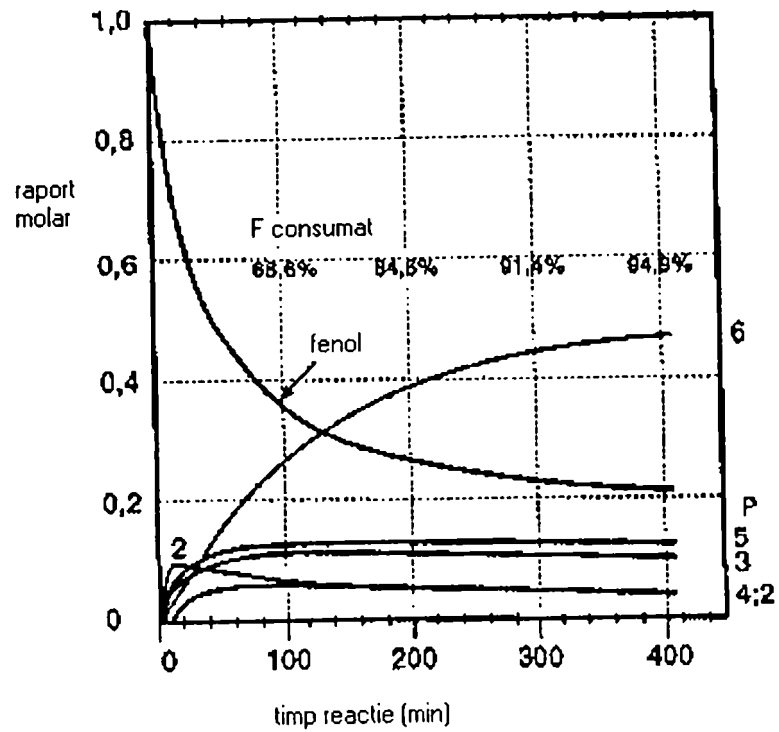


Figura nr. 1 Formarea metilol fenolilor la un raport $F/P=2$ și $NaOH/P=0,05$ [13].

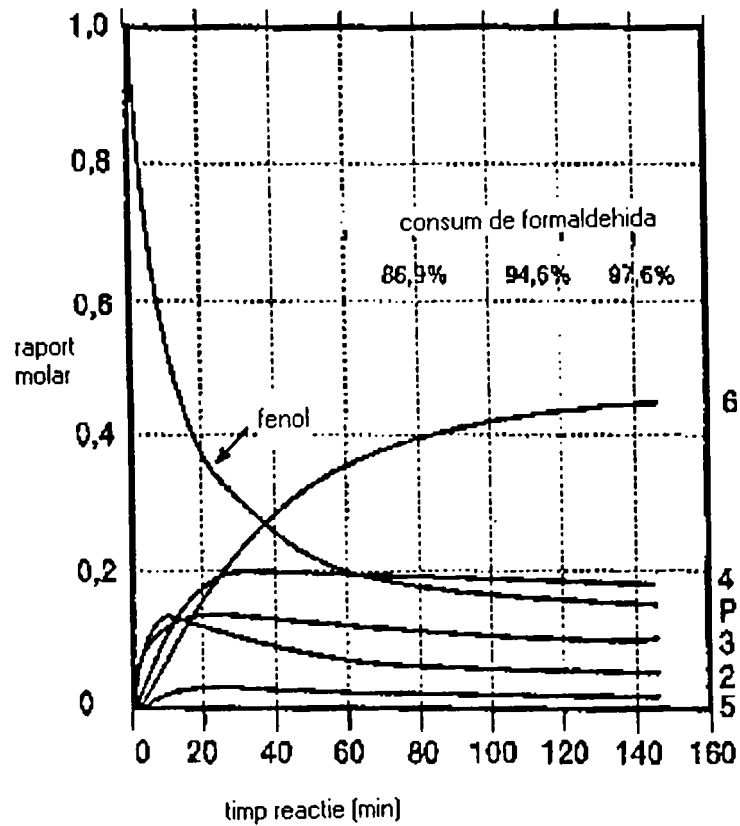


Figura nr. 2 Formarea metilol fenolilor la un raport $F/P=2$ și $NaOH/P=0,4$ [13].

În primul caz, după 400 minute, 95% din formaldehidă s-a consumat, iar cantitatea de fenol scade la 0,2. Trimetilolfenolul [6] s-a format în cantitatea cea mai mare, la o fracție molară de 0,5. În celălalt caz prezentat, menținându-se constant raportul F/P=2, dar la un raport mai mare NaOH/P=0,4 și la o temperatură mai scăzută, după 15 minute deja 98% din formaldehidă reacționează, iar fenolul liber netransformat e mai puțin (0,175 fracție molară), iar și trimetilolfenolul are o valoare mai mică de 0,426 [6].

Într-o serie de publicații mai recente, această primă fază de reacție în care se formează metilolfenolii mononucleari, a fost studiată și cu ajutorul unor metode speciale precum HPLC, ¹³C RMN, FTIR și UV. Aceste studii fac corelații și cu condițiile de temperatură și stoechiometrie, pH-ul mediului și catalizatorii [14,15].

După un anumit grad de conversie obțin și prepolimerii binucleari (vezi mai jos formulele de la 8 la 12).

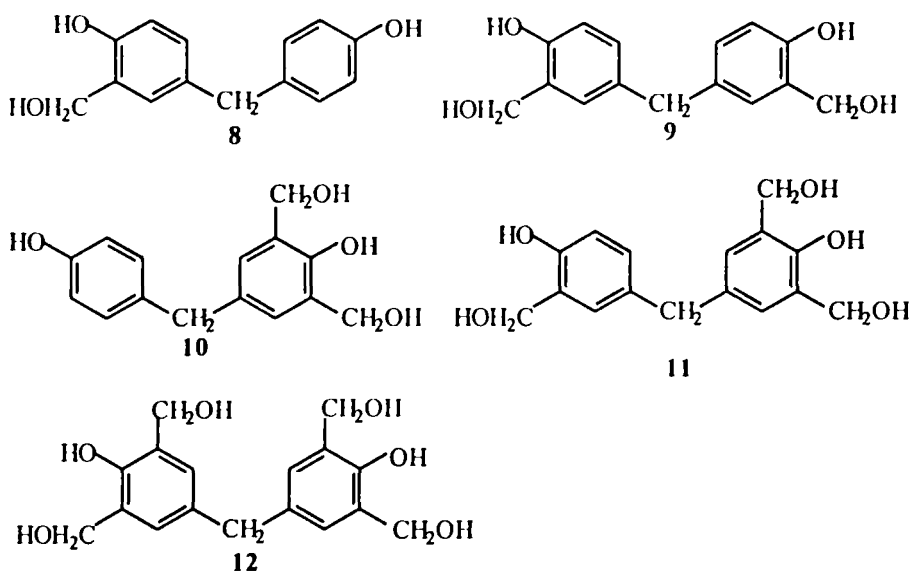
Conform publicațiilor lui Grenier-Lanstalot [14,15] la pH=8 (NaOH), 60°C și raport F/P=1 ÷ 1,5 structurile 2-6 se obțin după 2-4 ore, iar după 8 ore apar produșii de condensare dimeri.

Formarea dimerilor are loc de exemplu astfel [15]:

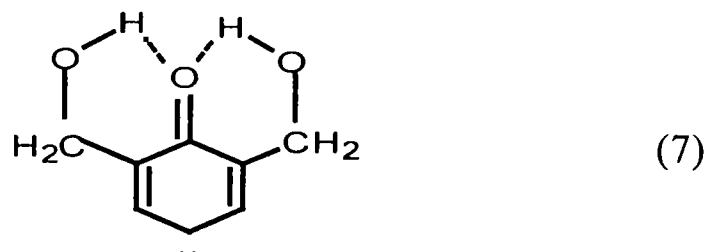


Analiza dimerilor, că aceștia s-au format cu ajutorul punților metilenice în pozițiile p,p'.

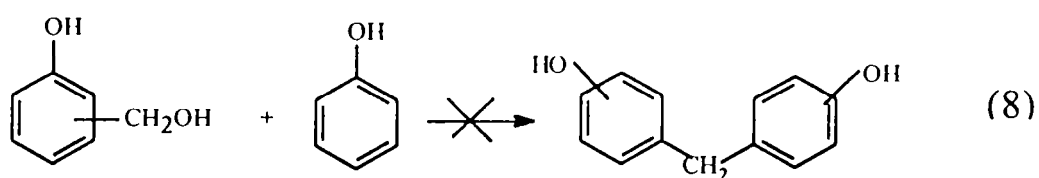
Structurile dimere sunt de forma (8-12):



Reactivitatea mărită a poziției para față de poziția orto se poate explica prin stabilirea intramoleculară cu punți de H ce duce la o creștere a electronegativității în poziția p.



Fenolul se consumă în fazele inițiale de reacție sau devine inactiv, astfel că formarea punților metilenice la formarea dimerilor nu prin reacția (8) ,[15]:



Conform unor studii [14,15] dimetilolfenolii 4 și 5, la un raport echimolar fenol-formaldehidă, 60⁰C și pH=8 pot participa la următoarele condensări: (unde I. Condensare cu pierderea unei molecule de apă și formaldehidă iar II. Condensare cu pierderea unei molecule de apă).

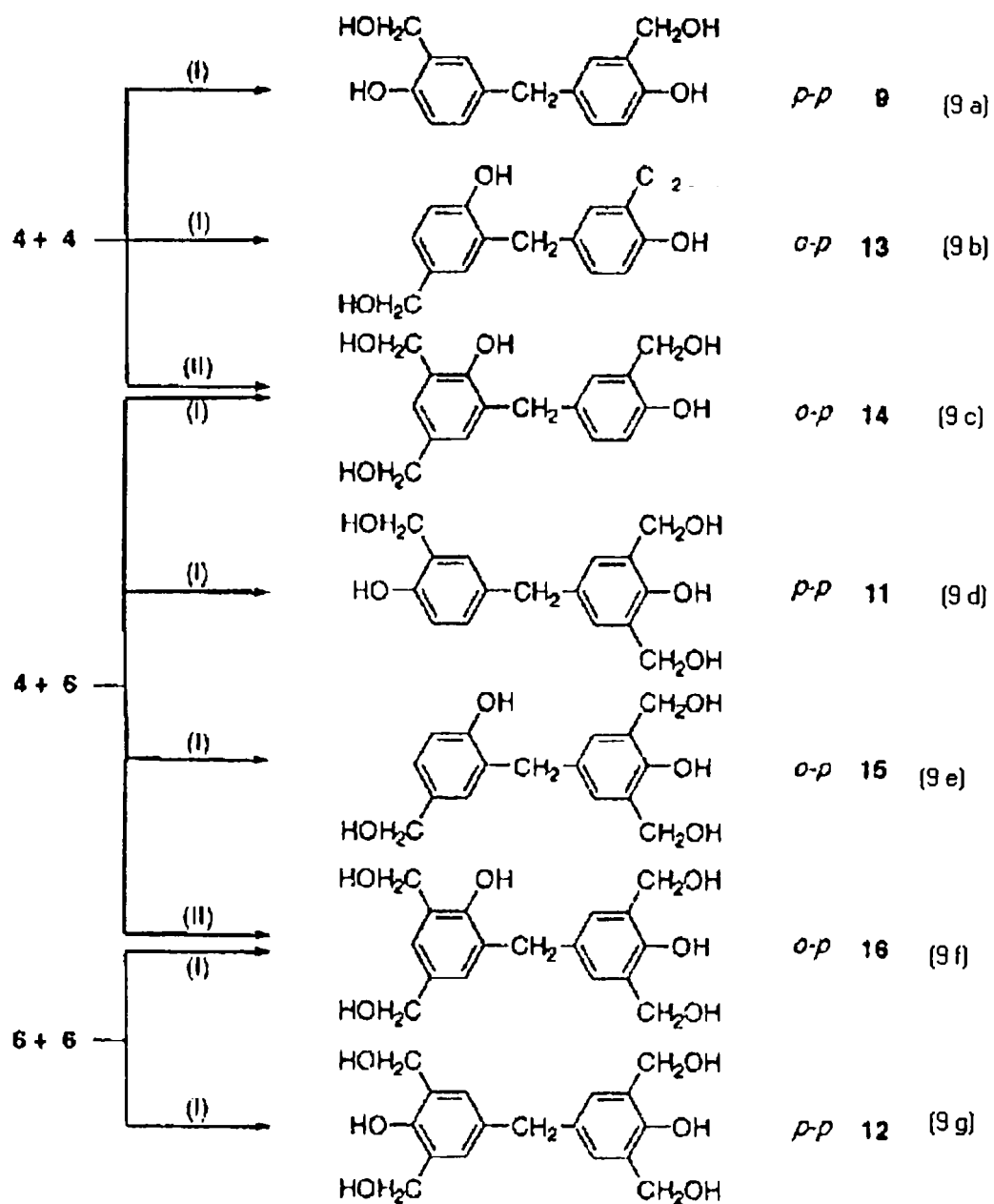


Figura nr. 3 Condensarea *o,p* dimetilol fenolului [4] cu formaldehidă și alte condensări posibile, la 60⁰C și pH8.[15].

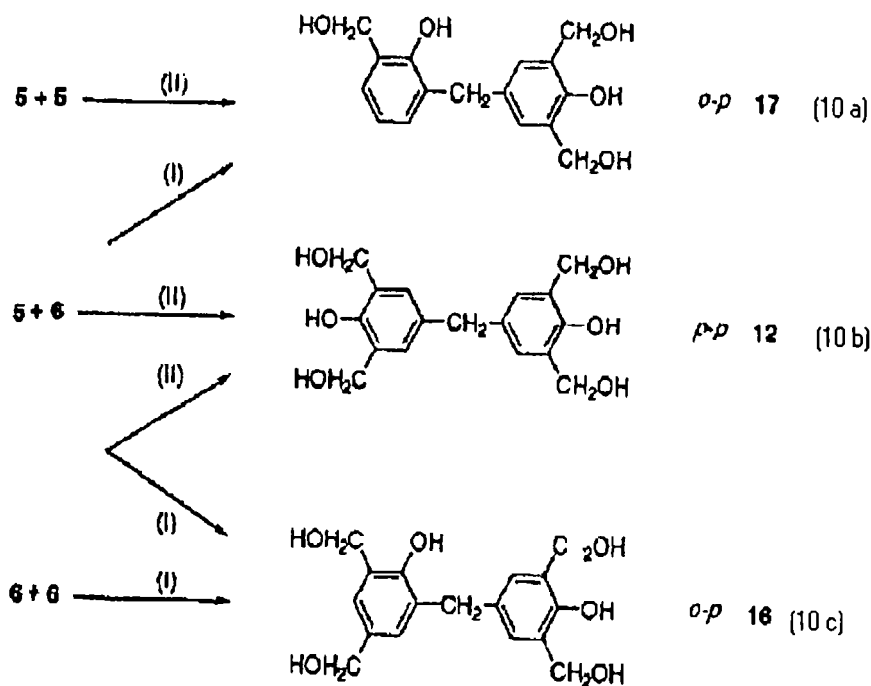
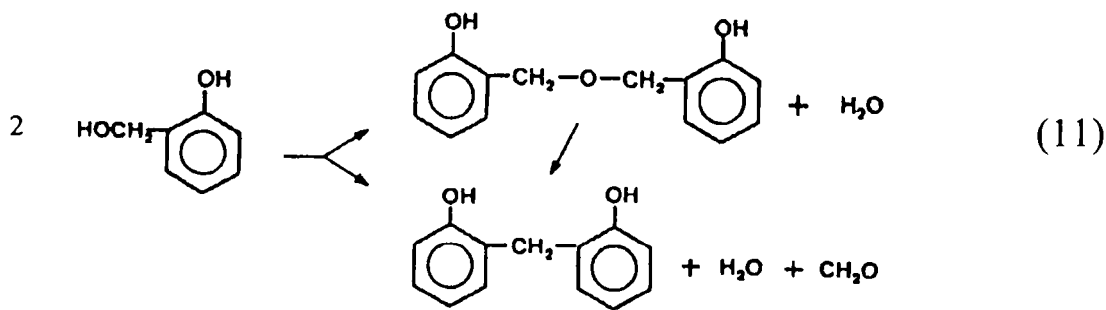
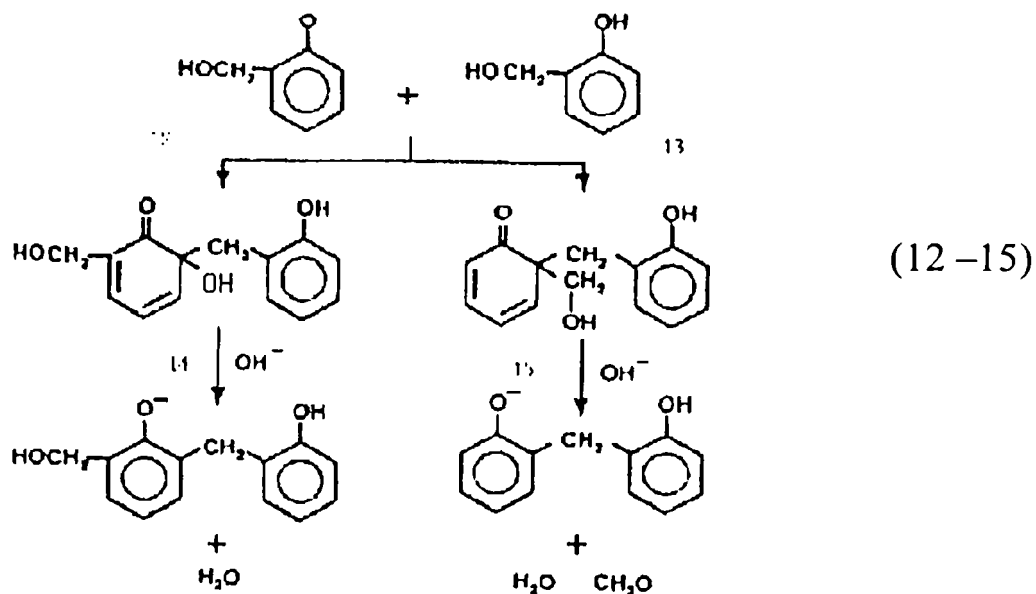


Figura nr. 4 Condensarea *o,o'* metilol fenolului [5] cu formaldehidă și alte condensări posibile, la 60°C și pH8 [15].

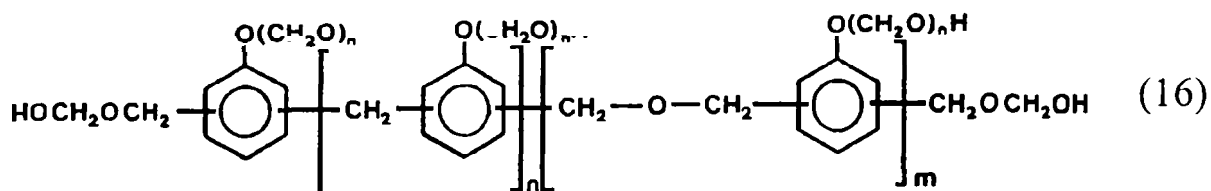
Creșterea dimensiunilor moleculare cu formarea dimerilor după cum s-a arătat, are loc prin condensare cu formare de punți metilenice. Nu se exclude și o condensare între grupele metilolice rezultând punți metilenerice (reacția 11) [16]. După formarea acestora, la o temperatură de peste 130°C și condiții puternic alcaline, sigur predomină punțile metilenice, Punțile metilenerice transformându-se și ele în punți metilenice conform reacțiilor 12÷15 [17].





Prođușii de condensare formați de tip 2-16 sunt produse primare de condensare ale fenolului cu formaldehidă, denumiți și prepolimeri rezolici.

Conform unor patente ale firmei Union Carbide [37] se pot sintetiza rezoli ce conțin preponderent izomeri orto. Structural aceștia se pot reprezenta:



Sintezele sunt conduse la o temperatură de max 80⁰C timp de 5-8 ore utilizând un solvent azeotropic (toluen sau xilen) [37]. Acești orto rezoli se utilizează ca dizolvanți pentru rezolul solid, novolac, poliesterii saturați sau nesaturați, la obținerea unor lianți pentru compozite cu performanțe deosebite[38].

Din datele prezentate mai sus, reiese că controlul reacției de policondensare, respectiv reglarea masei moleculare sau a compoziției izomerilor formați se poate face prin variația pH-ului, a raportului F/P, a timpului și a temperaturii de condensare.

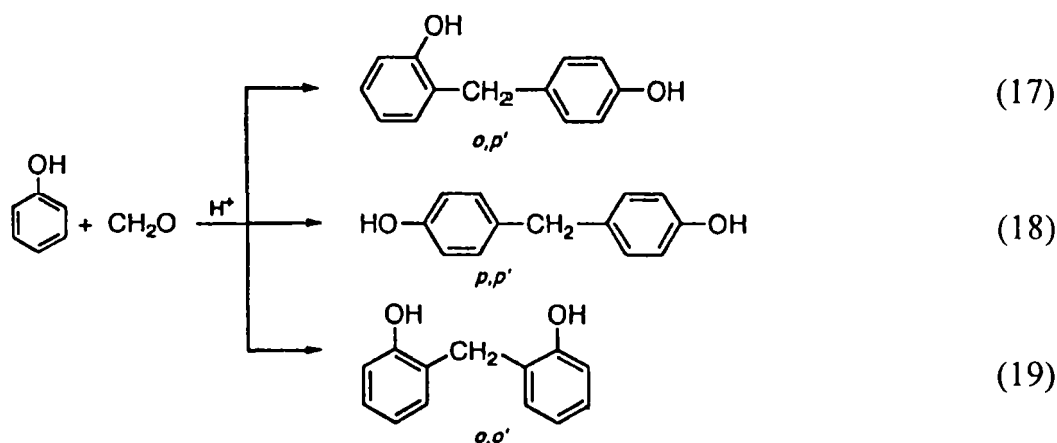
În procesul de sinteză al rezolilor (și în cazul novolacului) rolul temperaturii trebuie judecat pentru ambele trepte de condensare și anume, condensarea în mediu apos și în mediu anhidru. În cazul rezolilor (ca urmare a excesului de CH₂O) pericolul reticulării este permanent prezent. Astfel sinteza trebuie condusă sub 60⁰C pentru evitarea gelifierii [36].

Se face specificarea că acești rezoli, se pot utiliza ca lianți în o serie de procese tehnologice de fabricare a unor produse refractare (vezi cap. 3), reticularea și/sau carbonizarea având loc înainte sau în timpul utilizării acestora.

1.1.1.2. Reacția de condensare dintre fenol și formaldehidă în condiții de cataliză acidă. Obținerea novolacului.

Novolacul se obține prin reacția de condensare dintre fenol (P) și formaldehidă (F), în exces de P și în mediu, de obicei, acid.

În urma condensării rezultă un amestec de izomeri [18]:

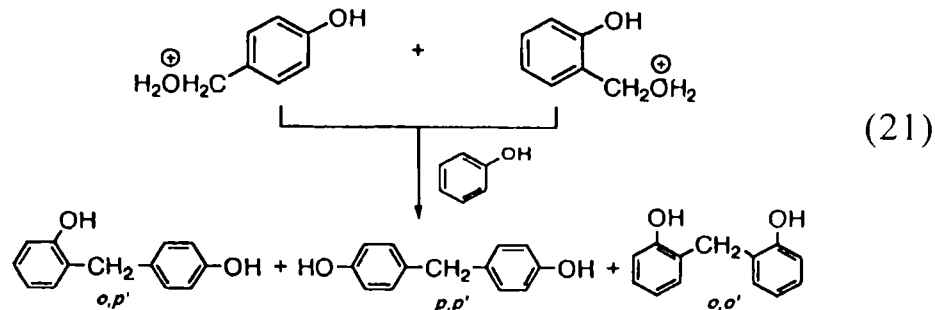
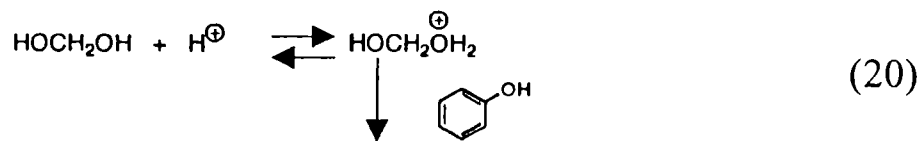


Predomină izomerii *o, p'*, iar în cantitatea cea mai mică sunt izomerii *o, o'*.

Comparând aceștia cu alți bisfenoli, de exemplu bisfenolul A, obținerea lor este mai dificilă, datorită faptului că ei participă la un proces de oligomerizare, formând substanțe cu masă molară mai mare (de fapt novolac).

Catalizatorii frecvent utilizați sunt: acidul oxalic, acidul sulfuric sau acidul p-toluen sulfonic [19].

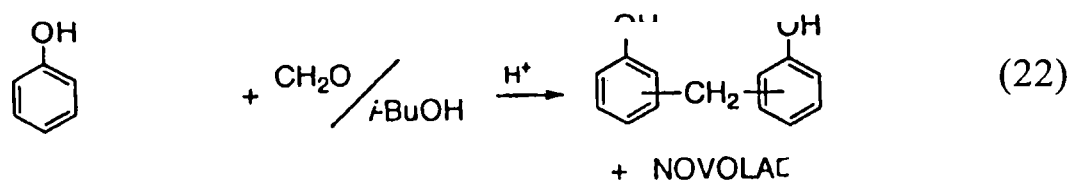
Mecanismul este o substituție electrofilă, inițiată de protonarea metilenglicolului (F hidratată) care reacționează cu fenolul (P) în pozițiile orto și para conform următoarelor reacții:



Ionul oxoniu format ca intermediar se transformă rapid cu fenol în bisfenol F, prezența acestuia demonstrându-se cu ajutorul unor determinări RMN [20]. Deasemenea s-a constatat că prima substituție pe nucleul fenolic dezactivează nucleul față de substituțiile în continuare și din acest motiv se formează bisfenol F și nu un produs cu mai multe grupe metilolice [21].

Multe lucrări de specialitate demonstrează că parametrii de lucru în special pH-ul și catalizatorii utilizați influențează în mare măsură proporția de izomeri ce se formează.

Obținerea bisfenolului F, conform unui proces heterogen lichid/lichid, se poate face și utilizând un amestec de fenol, formaldehidă, izobutanol în soluție apoasă de acid oxalic [22]:



Reacția a fost condusă la 50⁰C timp de 6 ore, când s-a obținut un amestec de bisfenol F (izomeri) și novolac într-un raport de 95:5 [22].

Bisfenolul F comparativ cu bisfenolul A, se utilizează în cantități mult mai reduse, dar în aplicații foarte atractive. Bisfenolul F utilizat la sinteza

unor rășini epoxidice duc la un produs cu o vâscozitate relativ mică (2000-3000 mP) utilizabilă fără adaos de solvent, de exemplu, la impregnări speciale, adezivi, izolații ș.a.[23].

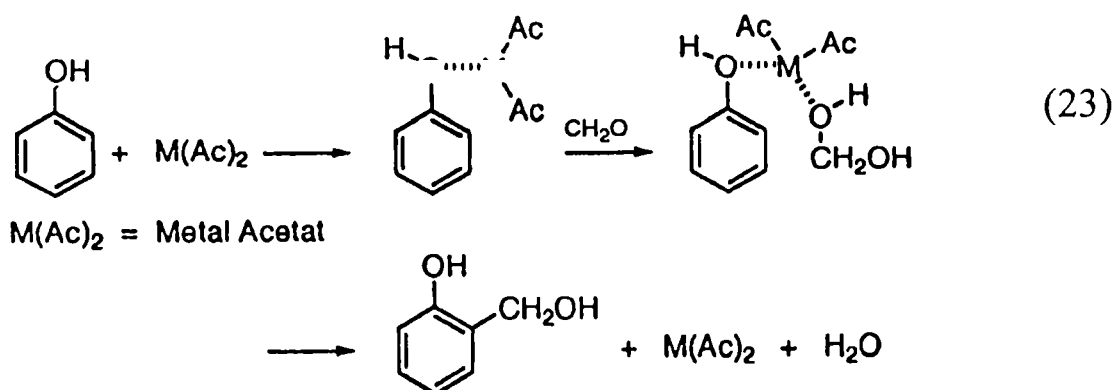
Cinetica reacției de condensare a fenolului cu formaldehidă în mediu acid, după unii autori, este de ordinul II [24]. Viteza de reacție depinde și este proporțională cu concentrația ionului de H^+ . Procesul este exoterm. Energia de activare (E_A) și entropia (S_A) pentru “toate” reacțiile crește cu creșterea pH-ului, după cum se observă și din datele tabelului nr.3 [25].

Tabelul nr. 3. Variația constantei de viteză, a energiei de activare (E_A) și entropiei de activare la condensarea F cu P în mediu acid [25].

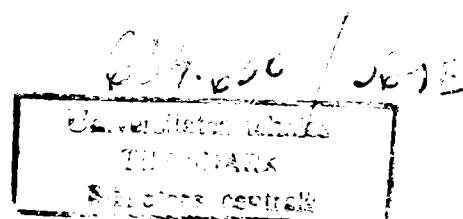
pH	k la 80°C(1/molsec)	E_A (kJ)	S_A (J/Kmol)
1,14	$0,52 \times 10^{-2}$	250	-581
1,32	$1,53 \times 10^{-3}$	331	-390
2,20	$2,59 \times 10^{-4}$	681	+637
3,00	$7,05 \times 10^{-6}$	794	+737

Analiza cineticii reacției de condensare în mediu acid e foarte complexă. După cum s-a arătat, unii autori au găsit că reacția e de ordinul doi, alții că este de ordinul întâi sau mai mare decât doi [25].

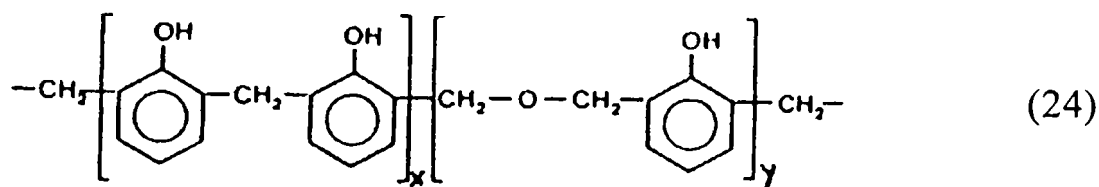
Conform unor studii, la un pH cuprins între 4-6, în exces de fenol și catalizatori săruri (în special acetati) ai unor ioni de metale bivalente precum: Zn, Mg, Cd, Pb, Cu, Co și Ni, se obțin în special izomeri o,o' denumiți și ortonovolacuri [26]. Mecanismul formării izomerilor orto se poate explica prin formarea unor chelați, după cum se observă în reacția (23):



Formarea acestor compuși intermediari a fost pusă în evidență de Tudos și colaboratorii [27] cu ajutorul măsurărilor 1H RMN și GPC. Condensarea în continuare spre formarea de oligomeri o,o' se face cu



ajutorul punților metilenice (după Tudos [27] oligomerii p,p' sunt sub 5%), dar nu se exclud formările de punți metilenerice. Astfel la început iau naștere compuși liniari de tipul:



Conform studiilor efectuate de Yamagishi/Ishida [28], ca urmare a interacțiunilor inter- și intramoleculare prin formarea punților de hidrogen, pot lua naștere agregări bimoleculare de dimeri și trimeri, respectiv cicluri de tetrameri și hexameri (denumite și calixarene). Aceste structuri se pot observa în figura nr. 5.

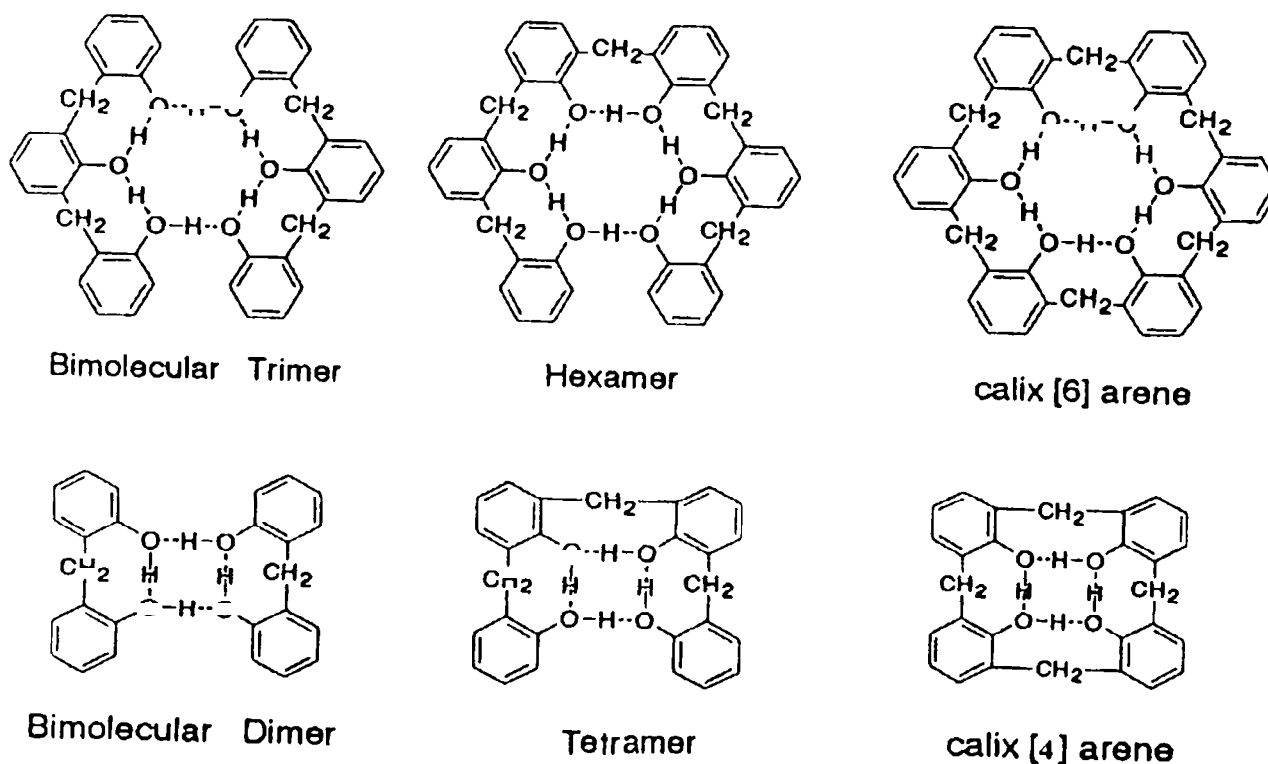


Figura nr. 5. Conformațiile unor calixarene formate din oligomeri ai ortonovolacului [28].

Pe măsură ce raportul P/F se apropie de 1, respectiv cantitatea de fenol rezidual rămâne constantă, are loc formarea unor oligomeri și în acest mod

crește masa molară a produșilor de reacție, putându-se obține novolac cu puncte de înmuiere între 60-110⁰C și o masa molară de 250-1000 [29]. O serie de reacții de condensare posibile în formarea oligomerilor sunt prezentate în figura nr.6 [30].

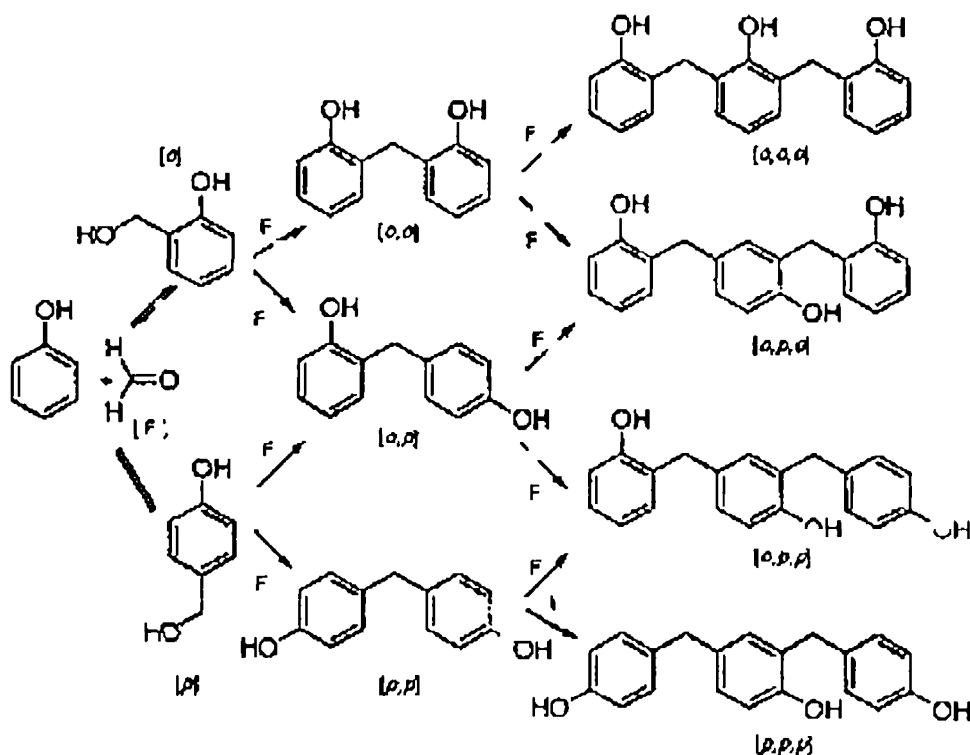


Figura nr. 6. Formarea unor izomeri în timpul oligomerizării

Petrick și Thomson [31] cu ajutorul măsurătorilor de RMN, studiază raportul punților metilenice în pozițiile p-p, o-p, o-o în cazul unor oligomeri-novolac în diferite condiții catalitice. Datele obținute sunt prezentate în tabelul nr 4.

Tabelul nr. 4. Conținutul de izomeri în novolac obținuți cu diferiți catalizatori [31].

NOVOLAC	% punți -CH ₂ -		
	p-p	o-p	o-o
Metal acetat*	2,3	40,2	57,5
Statistic(temperatură)	25,8	49,1	25,1
Acid oxalic	27,6	49,1	23,3
Acid fosforic	25,4	51,1	23,5
Acid sulfuric	25,6	48,5	25,9

*metal = Zn, Mg, Cd, Pb.

Se observă că, cu excepția ortonovolacului (catalizator metal- acetat) punțile metilenice se formează cu preponderență între pozițiile o-p ale nucleului benzenic.

După cum s-a prezentat, deci în funcție de pH și tipul de catalizator, se pot obține novolacuri în care proporția de izomeri formați diferă.

Un alt factor important ce influențează caracteristicile rășinii este raportul molar dintre formaldehidă și fenol (F/P). Odată cu creșterea raportului F/P crește intervalul de înmuiere a novolacului, după cum rezultă și din datele tabelului nr. 5.

Tabelul nr. 5 Relația dintre punctul de înmuiere al novolacului și raportul F/P. [32]

Raportul F/P	Punct de înmuiere ($^{\circ}\text{C}$)
0,65	60-70
0,75	70-75
0,85	80-100

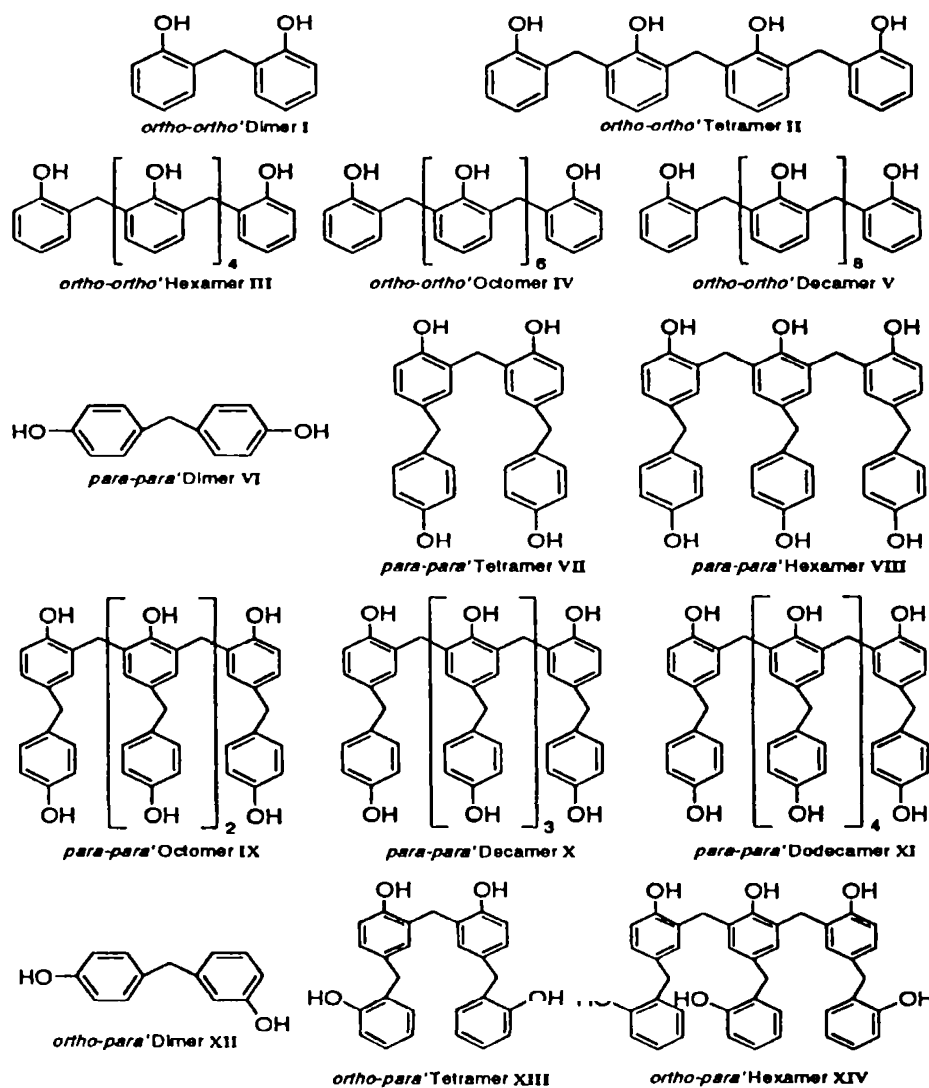


Figura nr. 7 Oligomeri cu 4-12 unități fenolice

Conform studiilor lui Podzimek și Hrock [32] odată cu creșterea raportului F/P peste valoarea 0,82 are loc o creștere bruscă a masei molare a novolacului ca urmare a formării oligomerilor cu 4,6,8,10,12 unități fenolice.(vezi figura 7)

Studii mai recente se ocupă cu posibilitățile de determinare a masei molare medii în cazul unor novolacuri obținuți în diferite condiții.

Solomon și colaboratorii [33] pe baza unor măsurători ^1H RMN, prin determinarea raportului dintre protonul din gruparea metilenică și fenolică, au calculat numărul de unități fenolice (nuclee benzenice) n din rășina novolac care se poate exprima astfel

$$\frac{[CH_2]}{[AR]} = \frac{2n - 2}{3n + 2} \quad (37)$$

Determinarea lui n prin aceste măsurători spectrale prezintă acuratețe pentru 6-8 unități fenolice.

Gelan și colaboratorii [34] au determinat M_n cu ajutorul unor metode utilizând măsurători de rezonanță magnetică nucleară ^{13}C RMN.

Determinările s-au făcut pe orto-novolacuri cu o masă molară medie relativ mică.(tabelul nr.6)

Tabelul nr. 6 Determinarea M_n și a numărului de nucleu benzenice în cazul o-novolacului prin măsurători ^{13}C RMN. [34]

Tip	n	M_n	o-o' (%)	o-p' (%)	p-p' (%)
Orto- novolac	3,88	400	66,8	30,7	2,47
Orto-novolac	3,65	375	58,9	39,4	1,70

Din datele obținute în cazul o-novolacului se observă relația dintre M_n și numărul de nucleu benzenice, între acestea existând o corespondență directă.

Cu toate că aceste metode de determinare a gradului de condensare respectiv a masei molare a rășinii ce se sintetizează este destul de dificilă, cunoașterea acestor caracteristici prezintă importanța pentru utilizarea lor în diferite scopuri a acestor materiale.

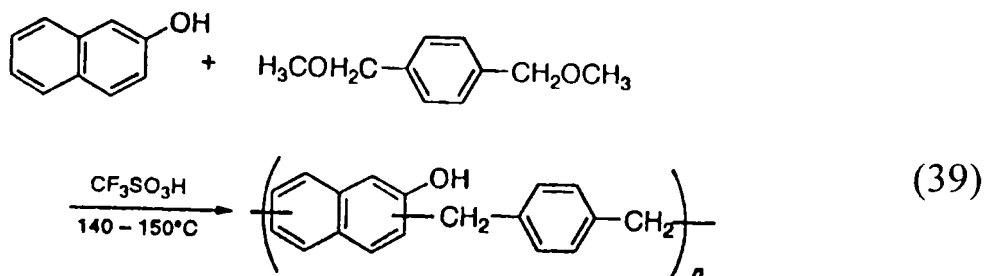
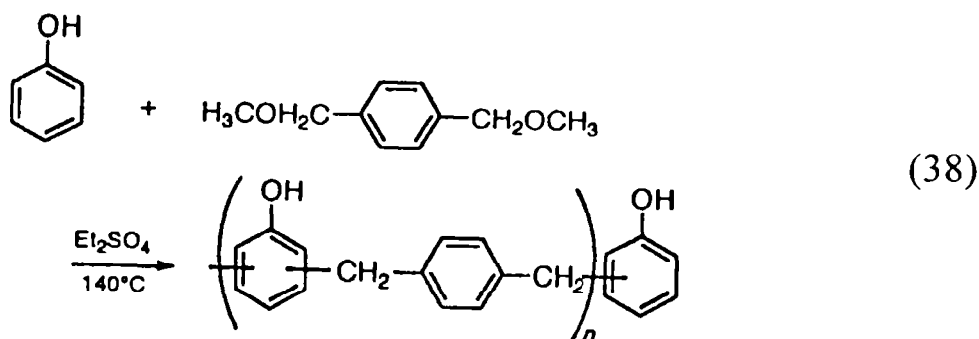
Din datele prezentate anterior nu s-a evidențiat, poate decât numai printre rânduri, efectul temperaturii și timpului de reacție. Trebuie subliniat faptul că, timpul de condensare influențează proprietățile rășinii obținute și anume, cu cât timpul de condensare este mai mare cu atât masa molară medie e mai mare. Temperatura procesului la care se face policondensarea, la început, este moderată 60-90⁰C, (dar trebuie să se țină cont și de faptul că

reacția de condensare este exotermă $\Delta H = -20$ Kcal/mol), iar pentru obținerea unor valori maxime ale indicilor fizico-mecanici ai rășinii (dacă se dorește aceasta) aceasta se impune un tratament termic la o temperatură de 110-160°C [35,36].

Din cele prezentate se poate observa că obținerea novolacului pentru diferite scopuri de utilizare cu parametri dinainte stabiliți se pot regla printr-o serie de condiții de sinteză.

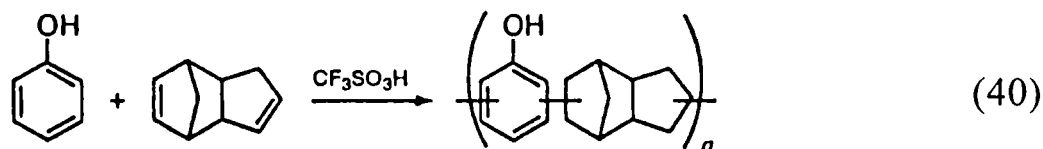
1.1.1. 3. Alte metode de obținere a novolacului

În vederea sintetizării unui novolac, fără CH_2O , cu rezistență mărită la temperaturi mai ridicate, literatura amintește posibilitatea utilizării dieterilor conform reacțiilor 38, 39 : [40]



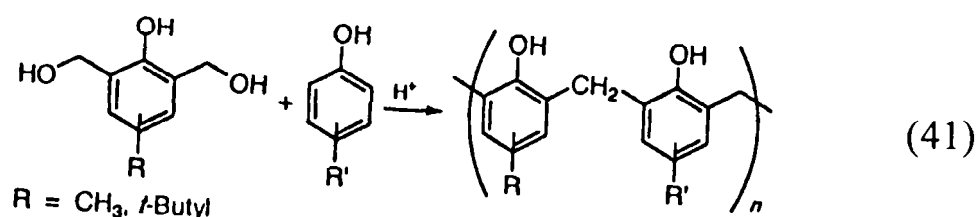
O altă posibilitate de a sintetiza novolac “liber de formaldehidă”, este condensarea fenolului cu dicitropentadienă conform reacției (40).

Aceste rășini își găsesc utilizări în obținerea unor adezivi, antioxidanți și în industria microelectronică [41].



Deasemenea posibilitatea modificării novolacului în condiții de cataliză acidă permite obținerea unor produși cu proprietăți deosebite, de exemplu rășini fotorezistente pentru industria electronică, lianți cu proprietăți deosebite, etc. Ca agenți de modificare se pot utiliza reactanți asemănători bismetilol- fenolului parasubstituit sau substanțe similare, dialcooli, dieteri [39].

Reacția acestuia cu bismetilolfenol (de ex. cresol) permite obținerea unor copolimeri statistici sau bloc copolimeri conform ecuației:



Prin această metodă Zampini și colaboratorii [40] au preparat copolimeri bloc și statistici pe bază de p și m-crezol novolac

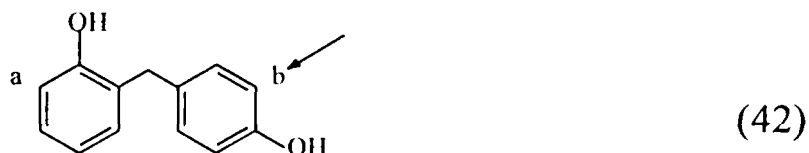
1.1.2. Reticularea rășinilor fenolice

1.1.2.1. Reticularea novolacului

În utilizările practice (și cea de liant la fabricarea unor produse refractare) ale novolacului, transformarea acestuia în rășini insolubile și infuzibile (rezit) se poate efectua prin adăugarea de formaldehidă sau derivați ai acesteia, sau alte clase de substanțe care sunt capabile să reacționeze cu grupările reactive ale oligomerilor formați, în vederea formării unor rețele tridimensionale.[43]

a) Reticularea novolacului cu hexametilentetramină (hexa)

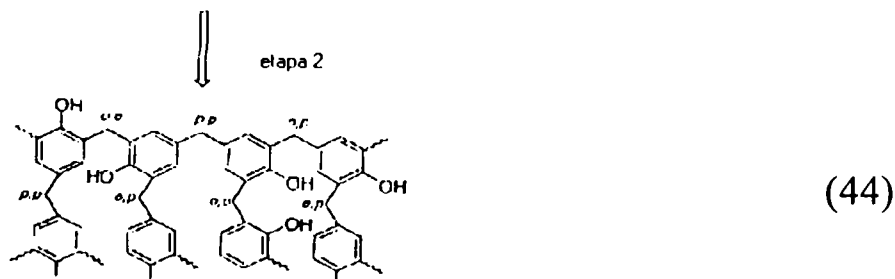
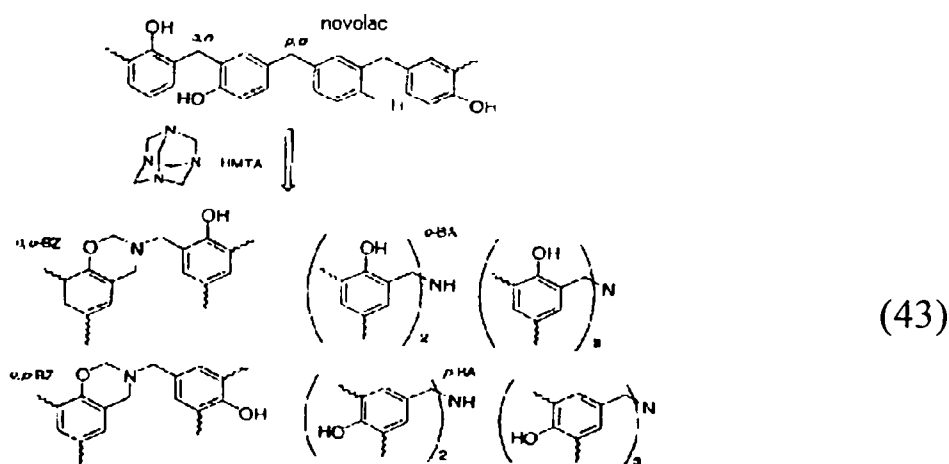
Mecanismul reticulării cu hexa nu este încă pe deplin lămurit, cu toate că și lucrări de specialitate mai actuale se ocupă cu această problemă. În 1987 Maciel și Hatfield [44], cu ajutorul măsurătorilor de rezonanță magnetică nucleară cu ^{13}C și ^{15}N , identifică în cursul reacției de întărire, 15 intermediari posibili. Ținând cont de aceste determinări Solomon și colaboratorii [45], propun un mecanism pentru



reacția de reticulare a novolacului cu hexa [33]. Dacă se ia în considerație într-o primă etapă dimerii (metilolfenolii) și în particular o,p'-bisfenolul F, atacul are loc în poziția orto "b" :

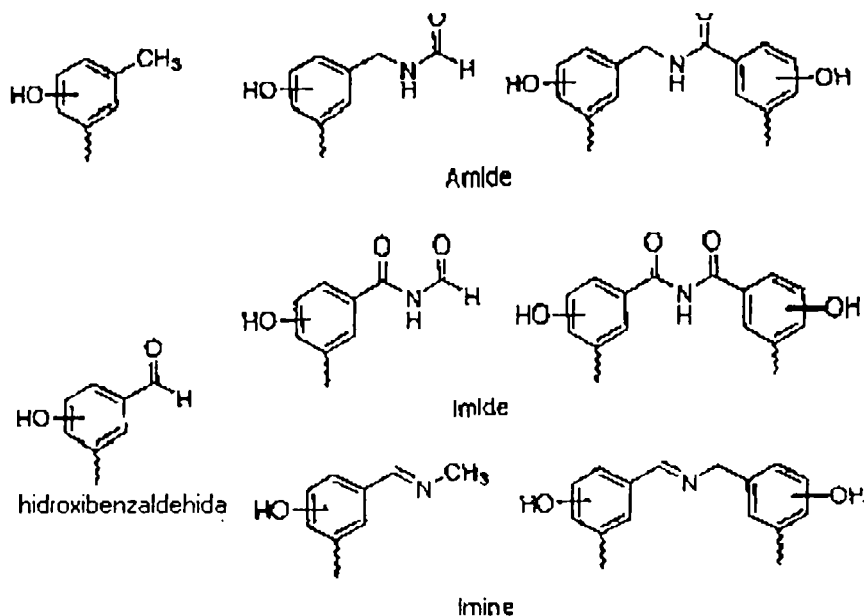
Studiul mecanismului s-a făcut cu un novolac convențional cu 0,15% fenol liber, 8 unități fenolice legate cu gruparea metilen în raportul: 25% o,o', 53% o,p și 22% p,p'. Reticularea s-a făcut la următoarele raporturi novolac/hexa : 80/20, 88/12 și 94/6. În timpul reacției se pot delimita două etape [33,60]:

1) Formarea unor intermediari de tip benzoxazină și benzilamină (cantitatea relativă a acestor intermediari depinzând de pozițiile o sau p vacante).



2) Descompunerea, oxidarea și/sau alte reacții posibile a acestor intermediari, prin formarea punților metilenice între nucleee benzenice și eliminarea de amoniac, amine, amide/imide, imine, metilfenol, benzaldehidă și alte materiale în urme.

Mai mult, alături de formarea benzoxozinei și benzilaminei se formează în cursul primului proces diferite structuri de triazine, diamine și eteri [35,45].



Raporturile novolac/hexa utilizate corespund unor rapoarte molare de 1:1; 2:1 și 4,4:1 de grupări reactive din novolac și hexametilentetramină. Astfel, în general, fiecare grupare metilenică din hexa ar trebui să lege două poziții vacante (o sau p) la formarea structurii tridimensionale.

În cazul când raportul este 94/6 după faza inițială (etapa 1) rămân grupări reactive nereacționate, care vor reacționa între ele formând punți metilenice. Dispariția în acest caz a produșilor intermediari are loc la o temperatură mai scăzută comparativ cu celelalte două cazuri (raport 88/12 sau 80/20).

La raport 80/20 novolac/hexa, fiecare grupare metilenică din hexa "își are locul" de reacție la pozițiile reactive, astfel, după formarea intermediarilor nu rămân poziții active. În acest caz și după 205⁰C rămân în sistem grupări cu atomi de azot ceea ce nu s-a pus în evidență în celelalte două cazuri [45].

Influența pH-ului asupra reacției dintre novolac și hexa are o importanță semnificativă. Novolacul are un caracter moderat acid pe când hexa este bazică. Astfel în cazul când hexa e în raport mai mic, (94/6) rezultă un pH mai scăzut în mediul de reacție, ce cauzează o reactivitate mai mare a sistemului în faza inițială în formarea produșilor intermediari, respectiv are acțiune pozitivă asupra descompunerii ulterioare în faza a doua [45].

Intermediarii orto pot forma structuri inelare cu mai multe nucleee benzenice prin intermediul legăturilor de hidrogen. (vezi figura 8).

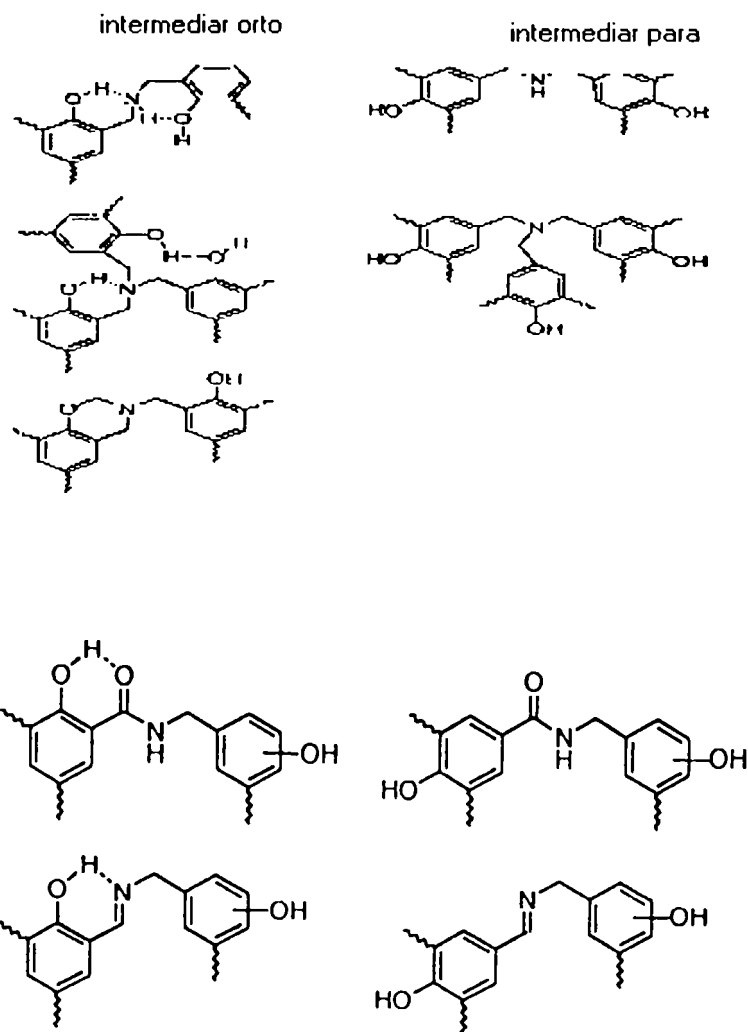


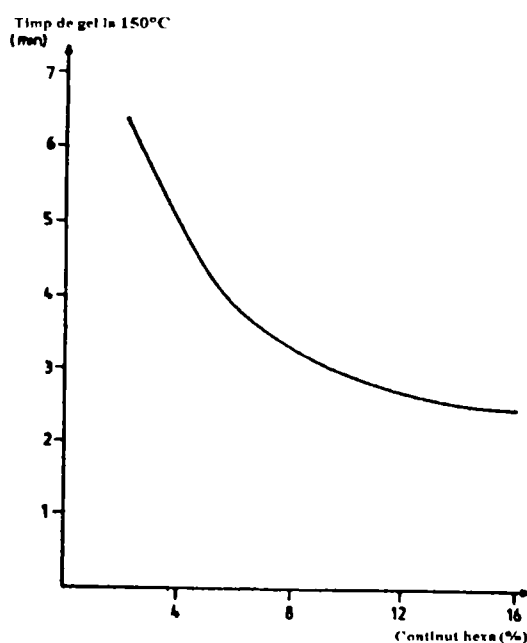
Figura nr. 8 Intermediari o și p formați la reticulare cu hexa [45].

Efectul conținutului de hexa utilizat la reticularea novolacului se prezintă în tabelul nr.7 [45].

Tabelul nr. 7 Rolul conținutului de hexa la reticularea novolacului

Raport novolac/hexa	Temperatura de reacție	PH	Raport CH ₂ (novolac/hexa)	Resturi de grupări active	N prezent în structură	Densitatea reticulării
94/6	Mică	Mai scăzut	4,4:1	+	Scăzut	Mică
80/20	Mare	Scăzut	1:1	-	Înalt	Mare

Autorii concluzionează că structura finală a novolacului întărit se poate controla deci, prin cantitatea de hexa introdusă și raportul grupărilor orto/para reactive din rășina inițială. De exemplu la o rășină novolac cu 25:50:25 de structuri p,p': o,p: o,o' rezultă peste 80% grupări active o/p. Conținutul de hexa influențează și timpul de gel și anume cu creșterea cantității de hexa scade timpul necesar reticulării la o temperatură dată (vezi figura 9) [46].

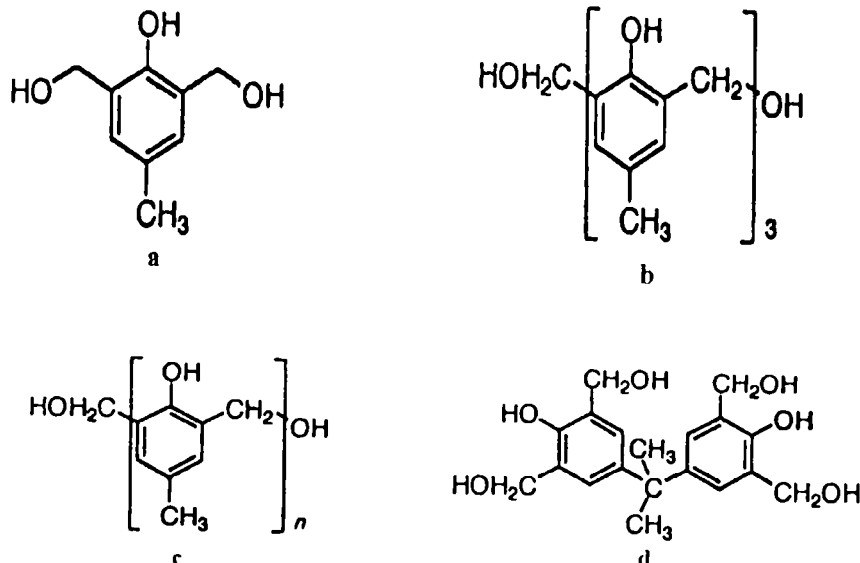
**Figura nr. 9** Efectul conținutului de hexa asupra timpului de gel la 150°C [46]

Importanța cunoașterii cât mai exacte a mecanismului ce are loc la reticulare permite dezvoltarea posibilităților de utilizare a acestora ca și lianți, prafuri de presare, materiale composite, materiale de fricțiune și abrazive.

b) Posibilități de reticulare a novolacului fără hexa

După cum s-a menționat și mai înainte novolacul poate participa la reacții de reticulare cu diferiți derivați ai fenolului, bisoxazoline, bisbenzoxazine sau rezol.

Sergeev și colaboratorii [47] compară acțiunea unei serii de hidroximetil derivați (notați a, b, c, d) cu hexa asupra reticulării (vezi tabelul nr.8).



Tabelul nr. 8 Comparația reticulării novolacului cu diferiți agenți [47].

Agent de reticulare	(%)* agent	Timp de gel la (80°C) (min)	(%) de** parte solubilă	Rezistență la impact (KJ/m ²)	Rezistență la încovoiere (Mpa)
a	36	6,0	2,8	6,2	108,0
b	87	7,5	2,6	2,6	41,5
c	100	6,5	2,9	5,0	64,5
d	38	7,0	2,6	3,6	69,3
Hexa	10	5,5	2,7	1,8	38,3

*obs: raportat la grupele reactive din hexa.

** : extract în acetonă/1 oră.

Din datele obținute se observă că utilizând acești compuși dimetilolici pentru reticulare, timpul de gel nu este cu mult mai mare decât în cazul utilizării hexametilentetraminei. Partea solubilă este mică

în toate cazurile, ceea ce denotă un grad înaintat de reticulare. Rezistențele mecanice sunt mai bune în cazul utilizării dimetilolilor ca agenți de reticulare, decât în cazul utilizării hexametilentetraminei.

1.1.2.2. Reticularea rezolului

Rezolul fiind o rășină termoreactivă, se reticulează la cald la temperaturi cuprinse între 130 și 200⁰C. Reticularea fiind ca și la novolac un proces de policondensare, odată cu creșterea conversiei, are loc creșterea masei molare după cum se observă în figura nr.10 [48].

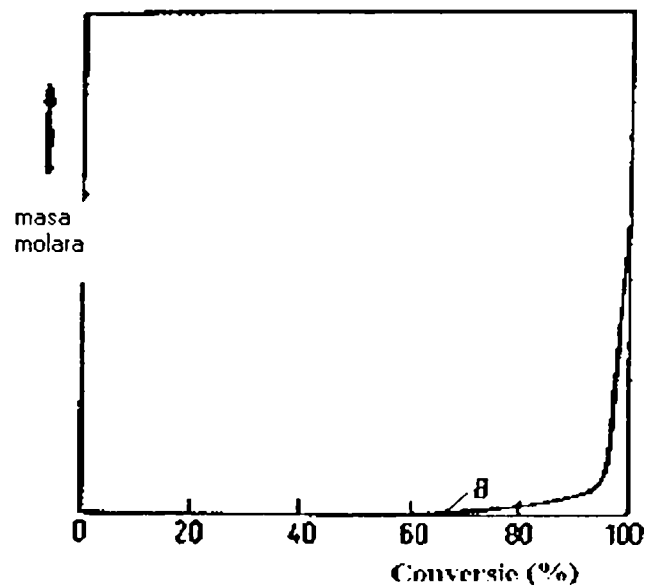
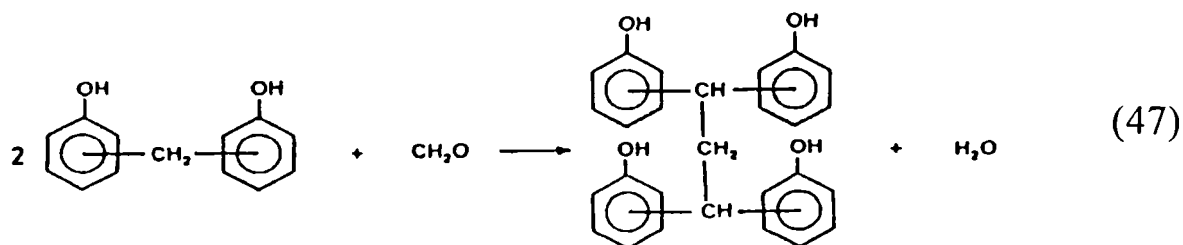
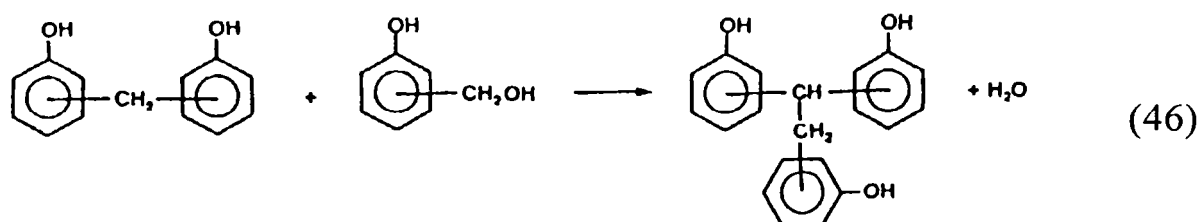
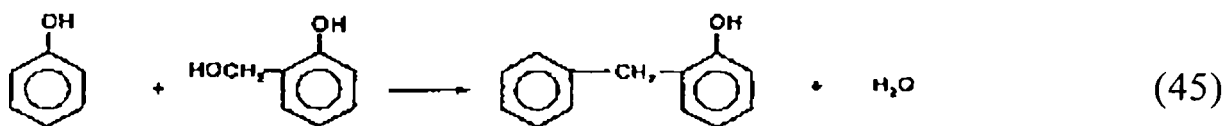


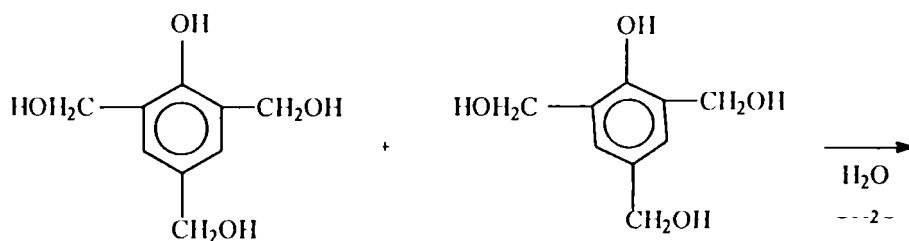
Figura 10. Modificarea masei molare medii funcție de conversie, în cazul policondesării[48].

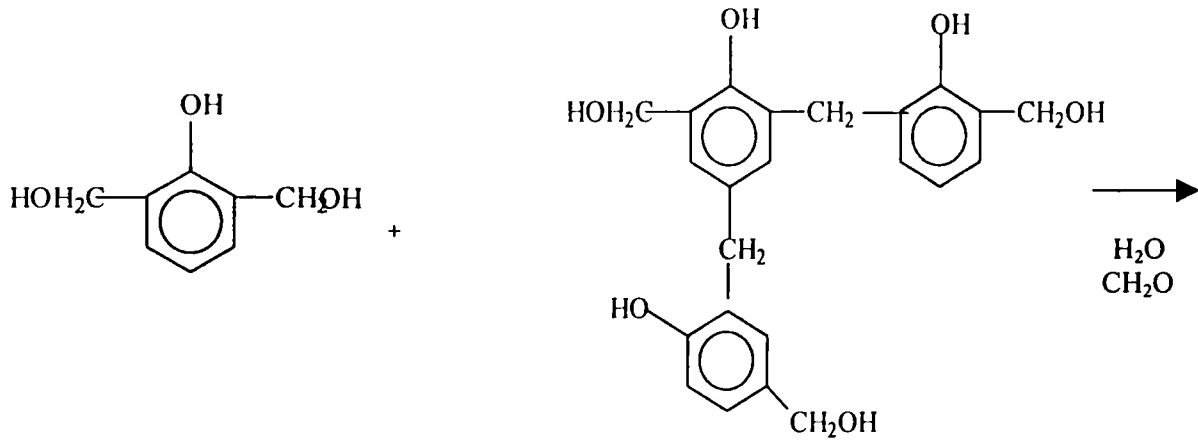
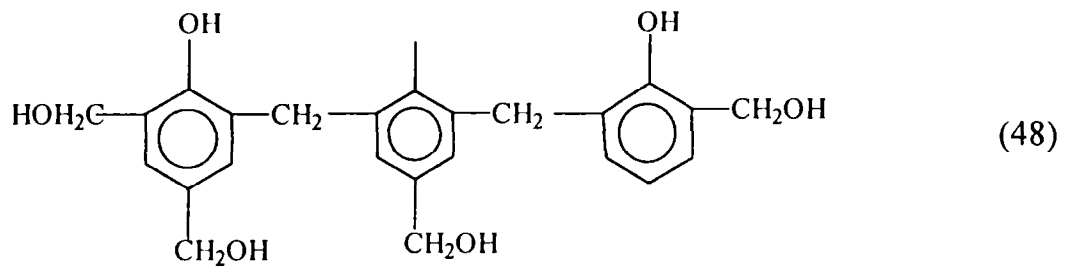
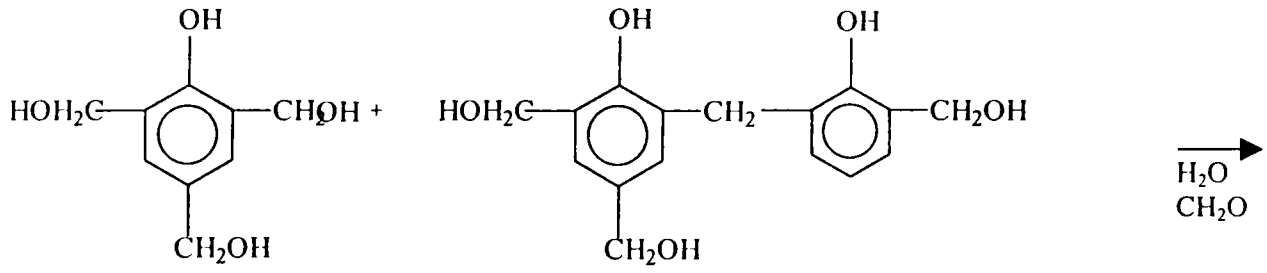
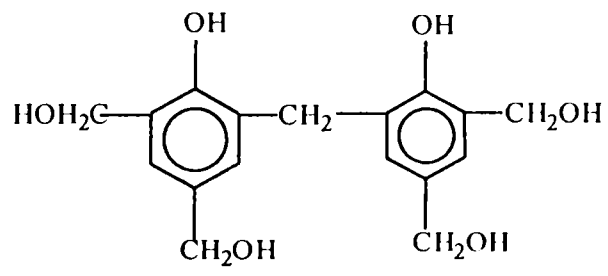
În funcție de condițiile de reacție, temperatură, pH-ul mediului, raportul inițial F/P, compoziția prepolimerilor ș.a. reticularea poate decurge prin diferite mecanisme încă neelucidate în totalitate.

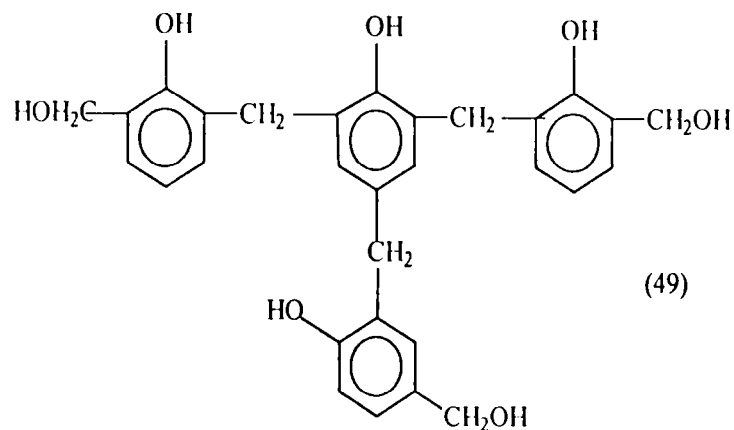
O serie de măsurători ^{13}C -NRM [49] arată că într-o primă etapă are loc condensarea dintre metilolfenoli și fenol (reacția 45), care poate pe mai departe condensa la o poziție activă liberă a nucleului benzenic (chiar un capăt cu poziția p sau p' liberă) prin formarea unor punți metilenice. Mai departe punțile metilenice formate pot și ele participa la condensare cu o grupare hidroximetilenică (reacția 46) respectiv cu CH_2O eliberat formând o nouă punte metilenică între două lanțuri (reacția 47) [50].



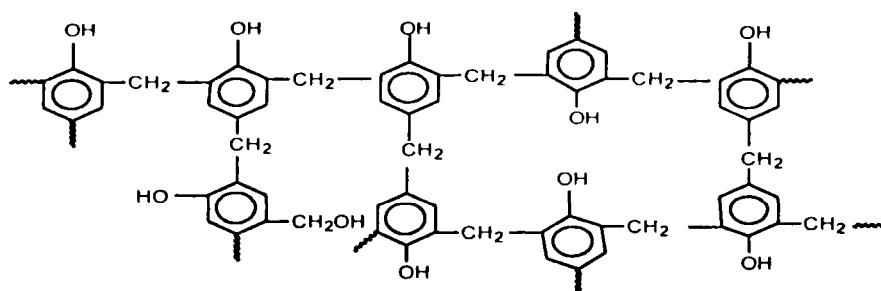
Creșterea dimensiunilor moleculare respectiv reticularea cu formarea rețelelor tridimensionale are loc și pe baza condensării grupărilor metilolice ale di- sau trimetilolfenolilor mono, di sau trinucleari[36]. Câteva din posibilitățile de condensare sunt:





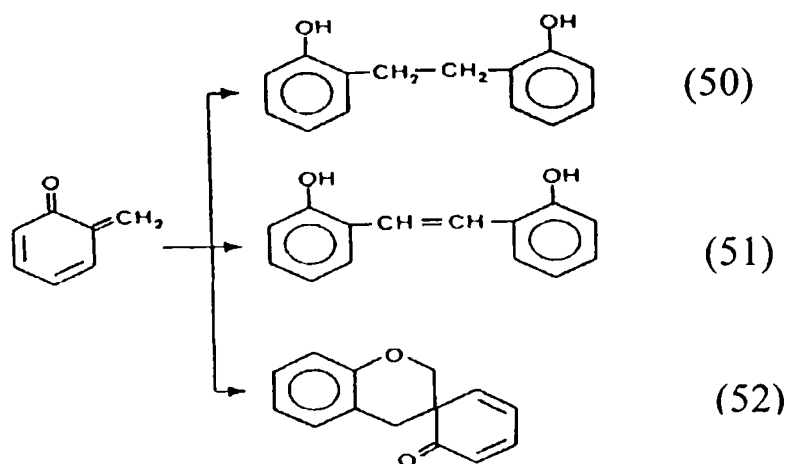


Prin astfel de reacții, se ajunge la rețele de forma:



Reticularea rezolului se poate face și în prezența unor acizi, în special când o serie de utilizări impun lucrul la temperatura ambiantă, de exemplu la fabricarea unor spume fenolice, peliculogene sau laminate. Se pot utiliza acizi anorganici sau organici, ca de exemplu: acid toluensulfonic, acid fenolsulfonic (aceștia se preferă în special datorită faptului că se pot încorpora în microstructura polimerului). Mecanismul de întărire corespunde cu cel al formării oligomerilor novolacului în mediu acid. [51]

Diferiți autori au arătat prezența unor structuri chinonice (QM notate) în timpul formării structurii la reticularea termică [52]. În anumite condiții aceste chinone pot explica prezența unor punți identificate în timpul procesului.



Important este totuși de reținut că, reticularea rezolului are loc la o temperatură de 130 –180 °C, mecanismul explicându-se cu ajutorul reacțiilor prezentate anterior. Timpul în care are loc formarea rezitului depinde de temperatura la care se face reticularea și anume cu cât temperatura este mai ridicată cu atât viteza de întărire este mai mare [36].

Ca urmare a posibilității de reticulare rășinile rezolice se utilizează pentru obținerea prafurilor de presare, lianți la fabricarea unor produse refractare, materiale stratificate, peliculogene și adezivi.

1.1.3. Metode de analiză a rășinilor fenolice

Cunoașterea relației dintre structura și proprietățile rășinilor fenolice, face posibilă utilizarea selectivă, cu scopuri bine definite în diferite domenii de aplicabilitate. Caracteristicile rășinii precum: mărimea lanțurilor (structurilor), funcționalitatea, configurația moleculară, proprietățile în soluție influențează în mare măsură o serie de proprietăți finale, în cadrul unor diferite sisteme de utilizare, precum: rezistența termică și mecanică, rezistența față de agenți chimici, toxicitatea, emisia la descompunerea termică

După cum s-a prezentat, caracteristicile structurale ale rășinilor fenolice diferă la novolac și rezol, acestea fiind influențate de metodele de preparare, funcționalitatea monomerilor/oligomerilor, gradul de conversie și stare de agregare finală a rășinii (lichid sau solid), etc.

În continuare se vor prezenta o serie de metode de analiză a unor caracteristici mai importante ale rășinilor fenolice. O serie de proprietăți (cu unele referiri și la condițiile de sinteză) importante din punct de vedere al utilizării acestor rășini la fabricarea unor produse refractare se prezintă în capitolul 3.

1.1.3.1. Studiul unor caracteristici structurale ale rășinilor fenolice prin cromatografie

O serie de metode cromatografice care permit analiza rășinilor fenolice , sunt prezentate în tabelul nr. 9.

Tabelul nr. 9. Metode cromatografice aplicabile pentru rășinile fenolice.

	GC ^{a)}	HPLC ^{b)}	SEC ^{c)}	GPC ^{d)}	SCF ^{e)}
Fenol	X	X	X	X	X
Dimer, Trimer	X	X	X	X	X
Oligomer cu M_w scăzut		X	X	X	X
Oligomer cu M_w mediu			X	X	X
Oligomer cu M_w înalt			X	X	

Obs : a) GC = cromatografie de gaz ,[53]

b) HPLC = cromatografie în fază lichidă de mare performanță, [54]

c) SEC = cromatografie de schimb ionic, [55]

d) GPC = cromatografie de gel , [56]

e) SCF = cromatografie cu fluide supercritice, [57]

Din multitudinea de metode și lucrări de specialitate se prezintă drept exemplu o serie de date obținute de Mechin, Hanton ș.a. [58] prin măsurători HPLC.

În studiu au utilizat un rezol, obținut în următoarele condiții: P/F = 1:1; catalizator NaOH, temperatură de sinteză 70°C.

Cu ajutorul HPLC s-au separat în jur de 30 de hidroximetil derivați mono-, di- și trinucleari care s-au supus identificării cu ^{13}C și ^1H - NMR (vezi figura 11 și tabelul nr.10) [58]. (Numerotarea picurilor corespunde cu cea a compușilor din tabel).

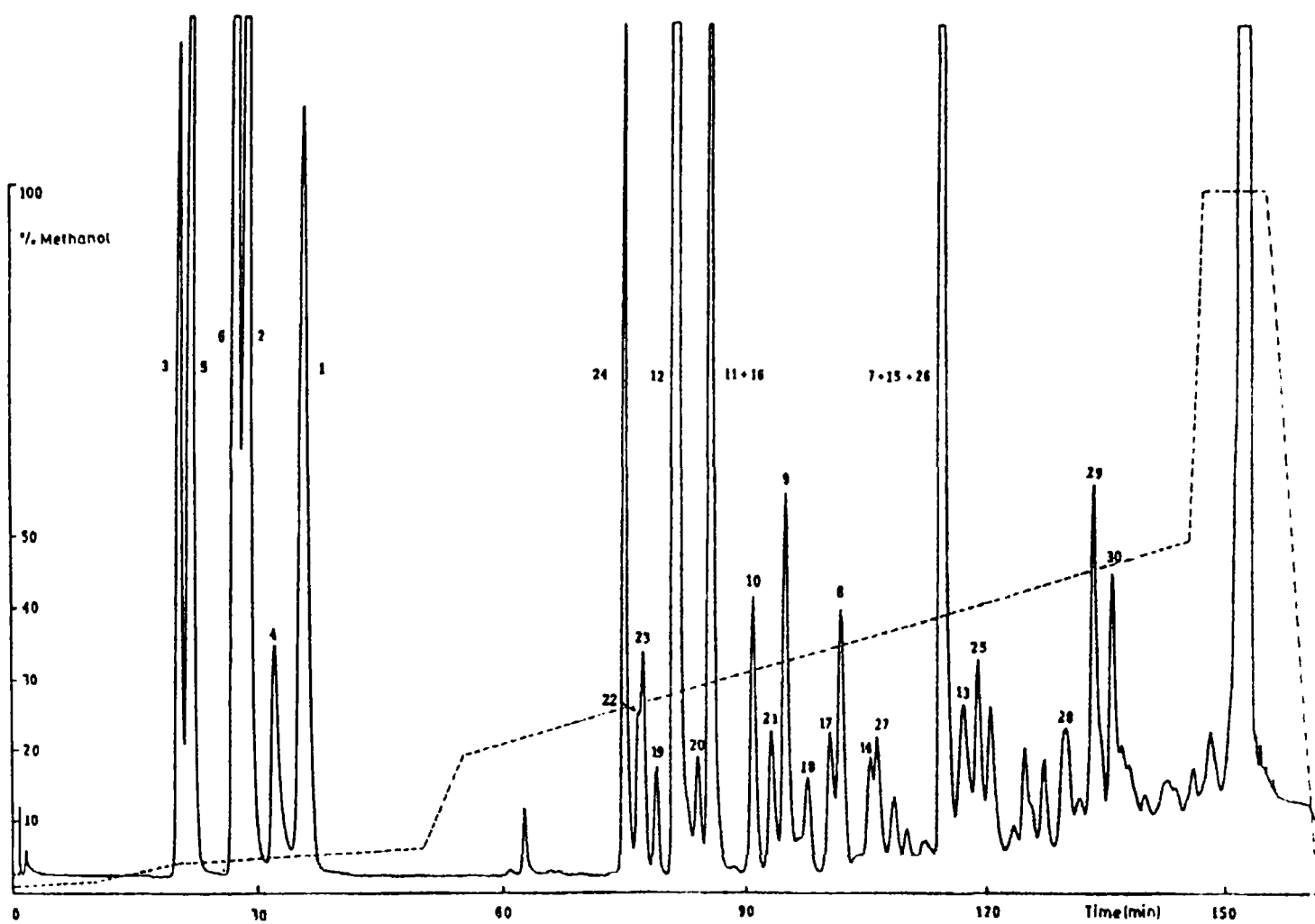

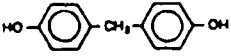
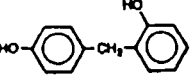
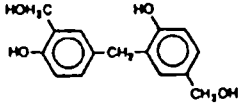
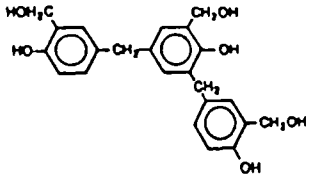
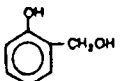
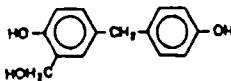
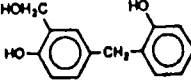
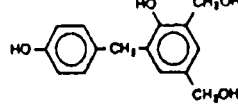
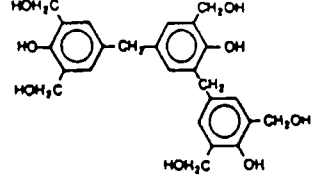
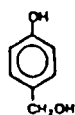
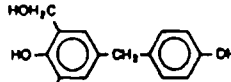
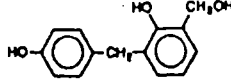
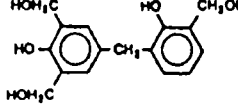
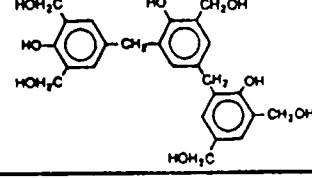
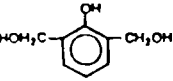
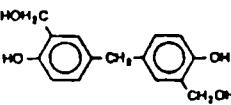
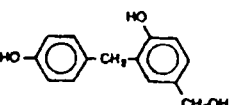
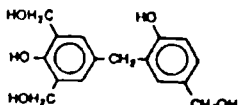
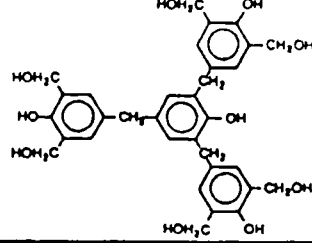
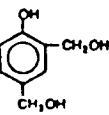
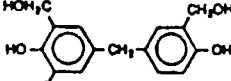
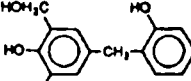
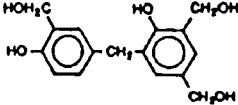
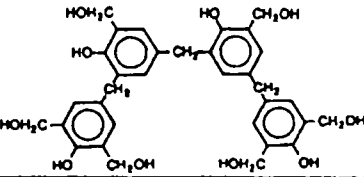
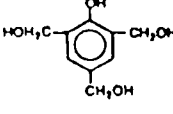
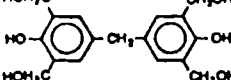
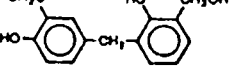
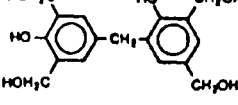
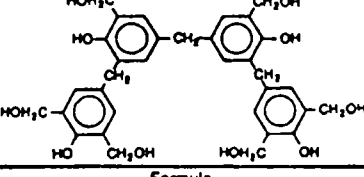


Figura nr. 11 Cromatograma HPLC a rezolului [58].

Tabelul nr. 10 Corelarea picurilor din figura 11 [58].

Formula	Formula	Formula	Formula	Formula
1 	7 	13 	19 	25 
2 	8 	14 	20 	26 
3 	9 	15 	21 	27 

4 	10 	16 	22 	28 
5 	11 	17 	23 	29 
6 	12 	18 	24 	30 
Formula	Formula	Formula	Formula	Formula

Din datele rezultate se observă structurile oligomerilor formați, respectiv faptul surprinzător că nu s-au format punți metilenice în poziția o-o¹.

Cu ajutorul cromatografiei pe gel permeabil (GPC) se poate examina distribuția maselor molare M_w ale rășinilor fenolice. Determinarea M_w se face utilizând pentru calibrare un polistiren monodispers - standard, măsurătorile fiind raportate la această valoare. Metodele cromatografice aplicate la analiza rezolilor și novolacului sunt standardizate. (ISO 11401).

1.1.3.2. Studiul structurii rășinilor fenolice cu ajutorul spectroscopiei IR

Studiul rășinilor prin măsurători în IR este abordat de mulți autori. Hummel [59] a alcătuit o colecție de spectre tipice rășinilor fenolice. Structurile legate prin punți în pozițiile o-o' prezintă o bandă largă la 13,3 μm , iar cele legate în o-p la 12,2 μm . Absorbția specifică pentru gruparea hidroximetilenică este la 9,9 μm . Grupările hidroxilice ale rezolului prezintă absorbții la 3 și 6,9 μm . Gruparea dibenziletică dă un pic la 9,5 μm . [59]. Metodele mai moderne interpretează spectrele IR cu ajutorul transformării Fourier [60,61].

1.1.3.3. Analiza structurii prin rezonanță magnetică nucleară

Metoda spectroscopică de rezonanță magnetică nucleară este deosebit de utilă în determinarea structurilor care se formează ca intermediari în timpul procesului de formare a oligomerilor, a reticulării cu hexametilentetramină [62,63].

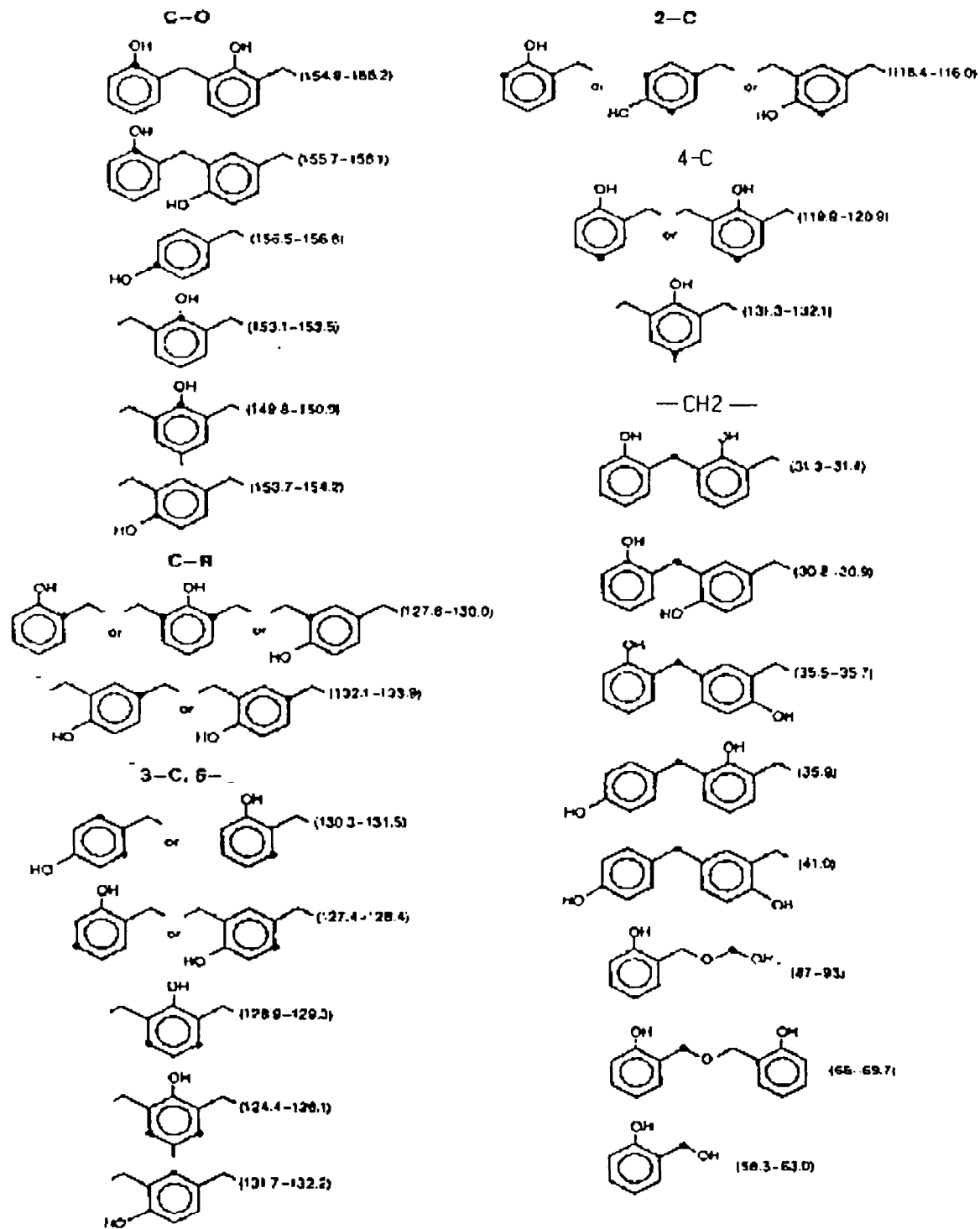
În tabelul nr. 11 sunt prezentate câteva valori pentru deplasarea chimică (δ) specifice diferitelor grupări.

Tabelul nr. 11 Valori pentru δ ¹H-RMN. [63]

Grupare	δ (ppm) (în general)
proton aromatic	6,6 -7,1
metilenete (CH ₂ OCH ₂ -)	4,6- 4,8
-CH ₂ - Ar	3,7- 4,2
-CH ₂ - OH	4,3- 4,5

Grupare metilenică din novolac	δ (ppm)
p - p'	4,0
o - p	4,3
o - o'	5,0

Tabelul nr. 12. Deplasarea chimică în diferite poziții în cazul oligomerilor fenolici [58]



Introducerea mai târziu a măsurătorilor cu ^{13}C , a făcut posibilă identificarea microstructurii caracteristică novolacului, diferențelor între novolacul-orto și cel statistic [64].

Mechin și Hanton într-o lucrare publicată în 1984 au determinat cu ajutorul ^{13}C , corelația între mărimea și "locul" carbonului în structura oligomerilor fenolici [58]. Aceste date sunt prezentate în tabelul nr. 12.

Se observă că, cu ajutorul acestor metode, se pot determina o serie de date, din care se pot trage concluzii, informații fundamentale privind microstructura rășinilor fenolice în diferite stadii de condensare.

1.1.3.4. Analiza termică a rășinilor fenolice

Analiza termogravimetrică (TGA) permite studiul comportării rășinilor din punct de vedere al stabilității termice, precum și aprecierea influenței temperaturii asupra polimerului reticulat. Se poate deasemenea găsi o corelare liniară între indicele de oxigen, ca o mărime ce indică date despre flamabilitatea rășinilor și curbele trasate la analiza termogravimetrică.(TGA) [65]. TGA în particular prezintă importanță în cercetarea decompoziției și studiul formării carbonului polimeric (vezi și cap.2).

Analiza termică diferențială (DTA) completează datele analizei termice prin detectarea fenomenelor ce au loc în timpul încălzirii. Orrel și Burns [66] au efectuat o serie de măsurători DTA și TGA, prin care au investigat reacțiile novolacului cu hexa.

Calorimetria diferențială cu compensarea puterii (DSC) permite determinarea cantității de energie în timpul formării novolacului sau rezolului. Analiza (DSC) în cazul reticulării novolacului cu hexa și a rezolului se poate observa în figura nr.12.

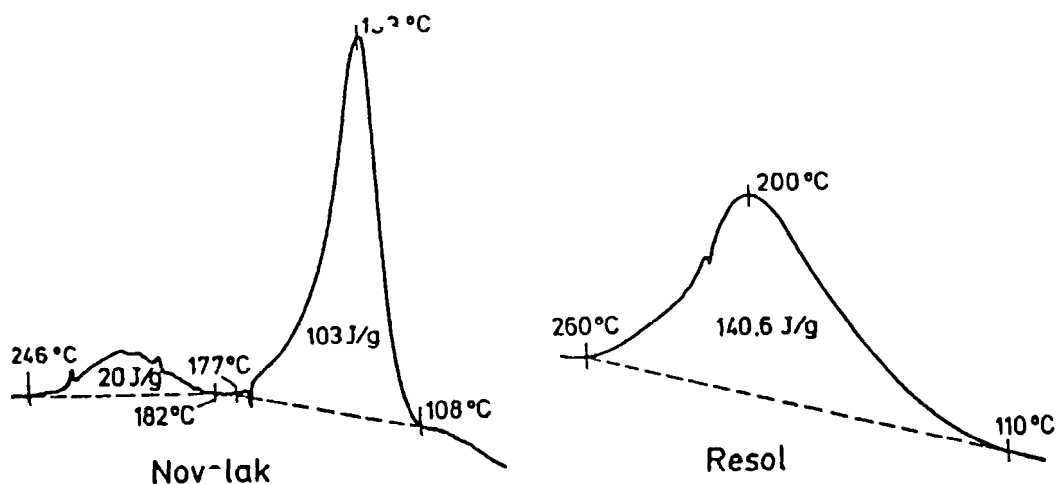


Figura nr. 12 Curbele DSC ale novolacului cu hexa și ale rezolului [67]

1.1.3.5. Determinarea masei molare M_w – metoda MALDI

O metodă nouă în determinarea masei molare și a grupărilor terminale este analiza MALDI – MS – matrix ce este de fapt o spectroscopie de masă “asistată” de un laser de desorbție-ionizare. Această metodă dezvoltată de Karas și Hillenkamp [68] s-a utilizat dând rezultate bune și în cazul unor rășini sintetice. Un spectru Maldi din studiile lui Pasch [69] pentru cazul novolacului se prezintă în figura nr.13.

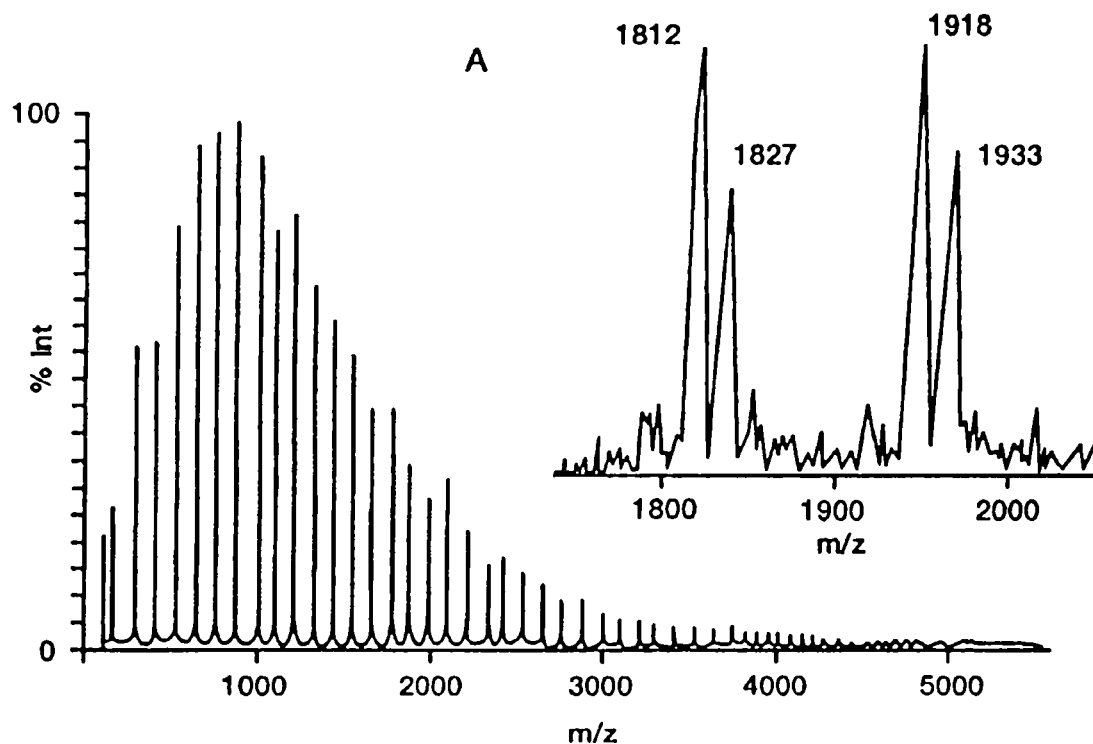


Figura nr. 13 Spectrul MALDI –MS pentru novolac [69].

Conform acestei determinări, făcând schimbul H de la grupările terminale cu Na^+ , masa oligomerilor $M + \text{Na}^+$ este egală cu $223 + 106 m$, unde m este gradul de polimerizare și 223 g/mol reprezintă masa grupărilor terminale la care s-a atașat Na^+ . În mod similar s-au efectuat măsurătorile și pentru rezol (vezi figura nr.14) [69].

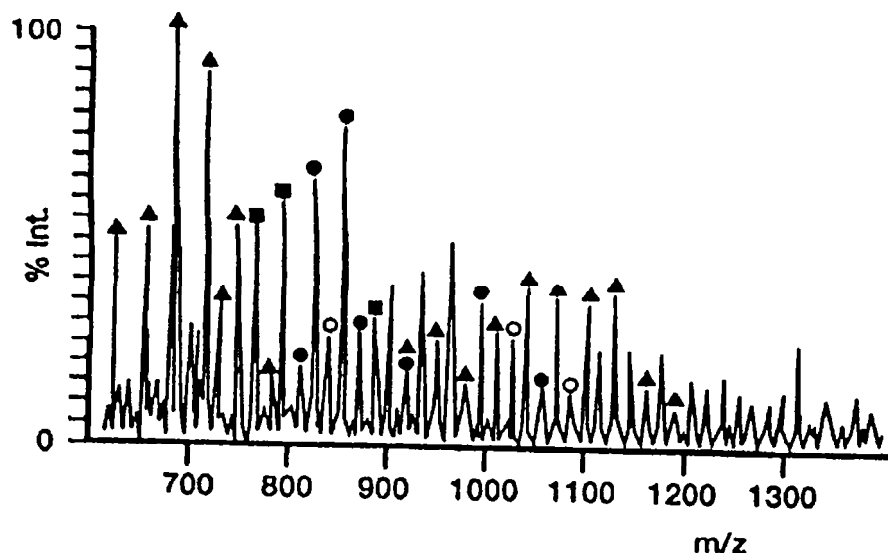
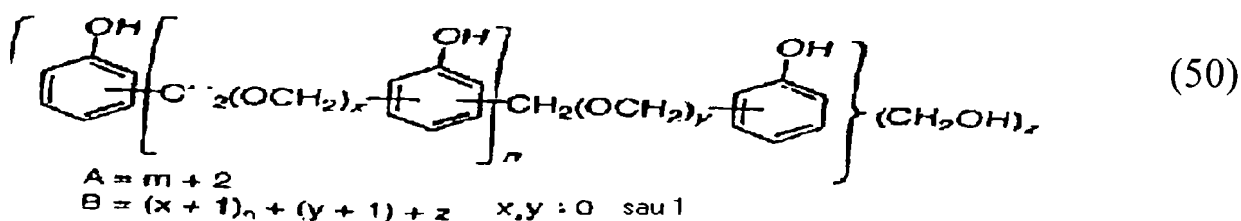


Figura nr. 14 Spectrul MALDI – MS pentru rezol [84] unde x, O, ●, ■, ▲ - sunt dimeri, trimeri, tetrameri, etc.

Din aceste date Pasch propune pentru rezol o formulă asemănătoare unui copolimer, notat cu $P_A F_B$ unde A reprezintă unitățile pentru fenol și B numărul de unități de formaldehidă atașate :



În afară de aceste metode analitice pentru determinarea masei molare, literatura de specialitate mai amintește spectroscopia fotoelectronică [70], cromatografia [71] și difracția cu raze X [72], determinarea unor parametri termodinamici ai rășinii, a coeficientului termic de dilatare liniară, a modulul lui Young [73] și ale unor proprietăți ale soluțiilor de rășini fenolice. În ultimul caz, determinarea cifrei de vâscozitate limită $[\eta]$ permite calculul masei molare vâscozimetrice, cu ajutorul relației lui Mark- Houwink-Sokurada $[\eta] = K_m M^a$ [74].

1.1.3.6. Metode tehnice de caracterizare specifice ale rășinilor fenolice

Datorită faptului că rășinile fenolice fac parte din categoria polimerilor sintetizați de mult timp, utilizările lor fiind foarte diverse, de-a lungul anilor s-au dezvoltat o serie de metode de analiză, care pe de o parte permit un control al sintezei, iar pe de alta prezintă garanții sau posibilități de verificare a parametrilor prescriși pentru utilizatorii acestora. Astfel, astăzi practic toate metodele privind analizele rășinilor (conținut de apă, de azot, de hexa în rășinile pulberi, de părți nevolatice, densitate, vâscozitate, punct de înmuiere, punct de topire, etc.) sunt standardizate.

Deoarece, în capitolul 4, în care se prezintă utilizarea rășinilor fenolice la obținerea unor materiale refractare, se impun câteva referiri privind o serie de proprietăți tipice ale rășinii în utilizarea lor ca liant pentru produse refractare, respectiv se prezintă pe scurt o serie de metode de analiză specifice.

a) *Conținutul de rășină* – (partea nevolatilă)- indică cantitatea de rășină efectivă în cazul unei soluții de rășină fenolică. Conform DIN ISO 8618- 2-3 g din rășină se pun pe o placă de porcelan sau metal și se încălzește timp de o oră la 135⁰ C. Prin determinarea masei înainte și după încălzire, rezultă cantitatea de rășină rămasă, deci conținutul de rășină. Valoarea obținută dă informații asupra cantității de solvent și monomeri ce se volatilizează [75].

b) *Determinarea timpului „B” (de gelifiere)*

Timpul de gelifiere „ B ” utilizat la caracterizarea novolacurilor, reprezintă de fapt timpul în care are loc transformarea rășinii din faza A în faza B (de gel) la o anumită temperatură. La determinare se utilizează o placă metalică Φ 200 mm și grosime 20 mm. La distanțe egale de 5 mm concentric la Φ 130 mm sunt dispuse cavități de 20 mm și adâncime 5 mm. Placa se așează pe o altă placă termostată la 130 sau 150⁰C. În cavități se introduc câte 0,5 g de rășină soluție sau 0,15 g rășină pulbere. Timpul „ B ” – este timpul exprimat în secunde în care rășina supusă reticulării trece de la faza fluidă la starea de gel (asemănătoare cauciucului, nu mai curge).

Timpul de gelifiere „ B ” are o importanță deosebită în alegerea optimului temperatura-timp la care se va face reticularea, în cazul utilizării lor ca lianți la o serie de produse refractare [75].

Metoda de lucru este standardizată –DIN ISO 8987A.

c) *Timpul de gel*- caracteristic soluțiilor de rășini fenolice în special rezolilor .

Principiul metodei standardizate constă de fapt în determinarea modificării bruște a vâscozității ca urmare a procesului de gelifiere. O cantitate

determinată de rășină se toarnă în tubul de test, (special confecționat) care se așează într-o baie termostată la 130⁰C. Creșterea vâscozității în timp este determinată cu ajutorul unei tije acționată de un piston. În apropierea gelifierii, vâscozitatea crește, respectiv după reticulare tinde la infinit. Se măsoară timpul (min, sec) ce trece până la atingerea punctului de gel – standard DIN ISO 16945 [75].

d) „Distanța” de curgere (sau linia de curgere)

Această metodă dă informații referitoare asupra curgerii și reactivității amestecului de rășina pulbere și hexa la 125⁰C. Prin presare se confecționează o epruvetă de $\Phi=12,5$ mm și înălțime 4,8-5,2 mm. Această epruvetă se așează pe o placă de sticlă încălzită în prealabil la 125⁰C timp de 3 minute. Apoi aceasta se înclină la 60⁰ timp de 30 minute. Se măsoară în mm „drumul” parcurs de rășină, valoare ce reprezintă linia de curgere – DIN ISO 8619. Această valoare este importantă de cunoscut la utilizarea rășinilor fenolice ca pulberi de presare și ca lianți pentru unele sisteme refractare [75].

e) Determinarea cantității de cenușă.

Un aspect important în special la utilizarea rășinilor fenolice ca și lianți, în compozite sau materiale refractare, ca baze pentru formarea de legături carbonice o constituie cantitatea de cenușă rezultată în urma descompunerii termice. Practic metoda constă în măsurarea cantității de cenușă, rezultat exprimat în (%) față de cantitatea de rășină, în urma efectului termic la 900⁰C timp de 2 ore și jumătate într-o capsulă de porcelan.

Metoda standardizată – ISO 3451/1 [75].

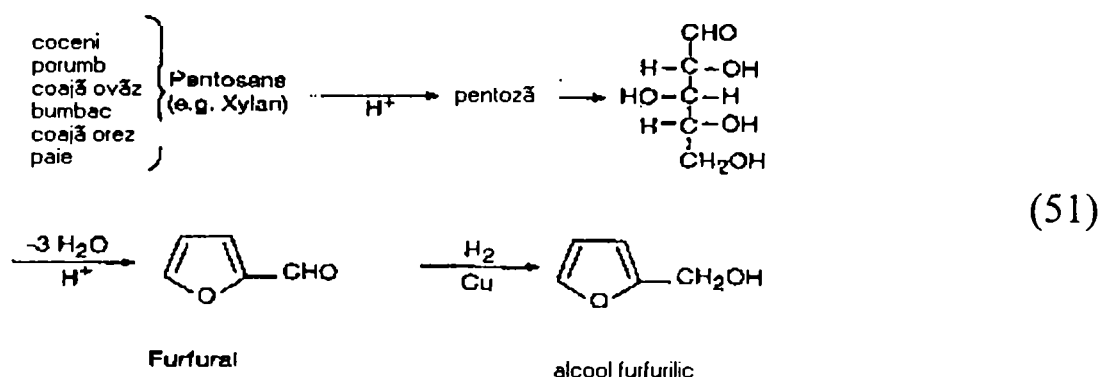
1.2. Rășinile furanice

Sub denumirea de rășini furanice se înțeleg o serie de polimeri sau rășini ce rezultă în urma unor reacții de policondensare, poliadiție sau polimerizare a furfurolului și /sau alcoolului furfurilic sau a derivațiilor acestora, cu o serie de alți coreactanți precum : formaldehida și precursori ai acestuia (de ex.. paraformaldehida), prepolimeri ureo-formaldehidici, fenoli, rășini fenolice, aldehide, cetone, substanțe cu structura aromatică cu grupări hidroxilice. Pe lângă acestea în literatura de specialitate mai recentă se întâlnesc o serie de metode și posibilități de obținere a unor rășini cu proprietăți deosebite pe baza de 2,5-bis (hidroximetil) furan (BHMF) [76]. Ca și în cazul rășinilor fenolice, din volumul mare de lucrări de specialitate se vor prezenta aspectele ce prezintă importanță în utilizarea acestor tipuri de rășini ca și lianți pentru sisteme refractare.

1.2.1. Monomeri utilizați în sinteza rășinilor furanice

Majoritatea polimerilor ce posedă în structura lor nucleul furanic sunt sintetizați utilizând furfural, alcool furfurilic sau derivați ai acestuia. Furfuralul se obține din o serie de produși proveniți din agricultură (bogați în pentozani) precum : coceni de porumb, tărâțe, coji de semințe de floarea soarelui și ovăz, etc.[79].

Alcoolul furfurilic se poate sintetiza prin hidrogenarea furfuralului în prezența unor catalizatori metalici (de ex. Cu), după cum se poate observa și din reacția 51 [76] :



Furfurolul este un solvent cu proprietăți deosebite ca de exemplu: vâscozitate scăzută într-un interval larg de temperatură. Este solubil într-o serie de alți solvenți organici și dizolvând selectiv unele rășini termoplastice [76]. Pe lângă utilizarea furfurolului la sinteza unor polimeri, trebuie amintit aici și rolul lui de solvent reactiv pentru rășinile fenol-formaldehidice, utilizate la obținerea de compozite cu cantitate mărită de carbon[76]. Alcoolul furfurilic se utilizează ca atare sau în amestecuri de solvenți (cu excepția hidrocarburilor saturate) pentru obținerea unor soluții de polimeri. Ca urmare a prezenței grupării hidroxilice, asemănător alcoolilor primari, el poate participa la reacții de oxidare

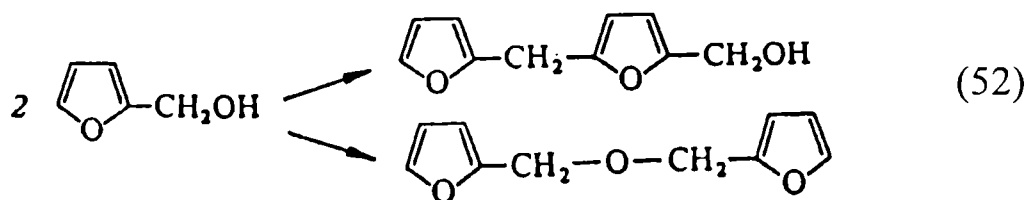
esterificare și eterificare. Deasemenea permite obținerea unor rășini cu importanță comercială.

Furfurolul și alcoolul furfurilic, alături de lignină și taninuri reprezintă o alternativă de materii prime în sinteza unor rășini, înlocuind o serie de monomeri provenind din produse petroliere, a căror cantitate va scădea în viitor creând posibilități de revalorificare a unor produse naturale.

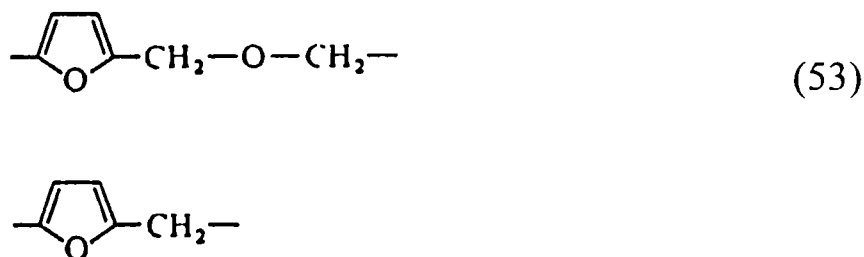
1.2.2. Aspecte privind chimia obținerii rășinilor furanice

1.2.2.1. Policondensarea alcoolului furfurilic

Prezența inelului furanic și a grupărilor hidroxilice face posibilă autocondensarea alcoolului furfurilic în prezența unor acizi, rezultând rășini, importante din punct de vedere al unor utilizări industriale. Cu toate că procesele chimice, etapele și mecanismul ce au loc la autocondensarea alcoolului furfurilic sunt complexe, încă din 1953, Dunlop și Peters urmăresc explicația fenomenelor ce au loc [79]. Ulterior cu ajutorul unor tehnici de indentificare și determinare (spectroscopie, cromatografie, etc) s-au făcut o serie de măsurători ce au permis înțelegerea mecanismului procesului de condensare [80, 81]. Condensarea intermoleculară, în cataliza acidă are loc într-o primă etapă prin eliminarea unei molecule de apă și formarea de legături metilenice sau metileneterice [82].



Predomină atacul electrofil la carbonul din poziția 5 predominantă, nepunându-se în evidență decât în urme la carbonul din poziția 3 sau 4 [83]. Astfel se consideră că alcoolul furfurilic, în aceste condiții este un monomer bifuncțional, rezultând prepolimeri cu unități structurale de tipul :



În afară de reacțiile de formare a structurilor liniare prezentate mai sus s-au pus în evidență și o serie de reacții secundare [84]. După cum s-a prezentat, condensarea poate să aibă loc și între grupările hidroxil prin formarea unei

punții eterice, care mai departe, prin eliminarea unei molecule de CH₂O, se transformă în difurul metan :



Catalizatorii utilizați pot fi acizi minerali, acizi organici cu caracter acid pronunțat și acizi Lewis. Procesul de autocondensare este puternic exoterm, trebuind astfel să se ia măsuri de control, de exemplu: reglarea pH-ului, concentrația catalizatorului, refluxarea solventului, sau răcirea sistemului [76]. Stoparea reacției se poate face prin ajustarea pH-ului la 5-8.

Măsurătorile cinetice efectuate arată că viteza de condensare crește cu creșterea temperaturii și scăderea pH-ului fiind de ordinul 1. La conversii mici ale alcoolului furfurilic cinetica este de ordinul 0.[82] Ca și lianți la fabricarea unor produse refractare se utilizează în special rășini mixte cu fenol și CH₂O.

1.2.2.2. Policondensarea furfurolului cu fenol respectiv fenol și formaldehidă

Ca urmare a unor proprietăți deosebite ale rășinilor fenol-furfurolice, precum plasticitate mărită în timpul prelucrării în intervalul 100-125°C, reticulare rapidă la 160-180°C, acestea și-au găsit o paletă largă de utilizare printre acestea fiind și cel de liant. Dacă se utilizează furfurol în loc de soluția de formaldehidă de 40%, la sinteză se poate conduce reacția în condiții neapoase [85].

Fenolul, cu sau fără catalizatori (acizi sau baze) reacționează cu furfurol. Mecanismul de reacție precum și produșii ce se formează depind de tipul și concentrația catalizatorului, respectiv de raportul molar fenol – furfurol. Condensarea fără catalizatori nu se utilizează în practică, deoarece procesul trebuie condus în condiții de presiune și la o temperatură relativ mare, de 220°C [85]. Condensarea în mediu acid are loc cu o viteză foarte mare și în afară de reacția fenolului cu furfurolul, are loc și polimerizarea furfurolului pe dubla legătură. Ca și catalizatori se utilizează: acid clorhidric, acid sulfuric sau săruri ale acestuia [85].

Importanță practică prezintă în special condensarea în cataliză bazică. În literatura de specialitate se pot întâlni o serie de determinări și mecanisme de reacție care nu sunt în totalitate reproductibile, respectiv apar o serie de informații antagoniste.

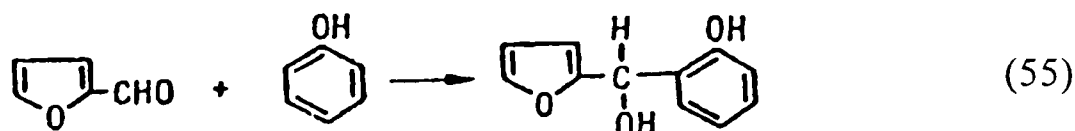
Trickey și colaboratorii săi [85] au determinat că la un raport molar de 1:1,25 = fenol : furfurool și cataliză bazică se formează o rășină insolubilă și infuzibilă, în timp ce în exces de fenol rezultă novolac ce în prezență de furfurool și la cald reticulează.

Studiile lui Brown [87] au afirmat că se poate sintetiza rășina la un raport molar de fenol : furfurool = 0,5 – 2 : 1. Catalizatorul cel mai activ s-a demonstrat a fi NaHCO_3 în cantitate de 5–10% față de fenol.

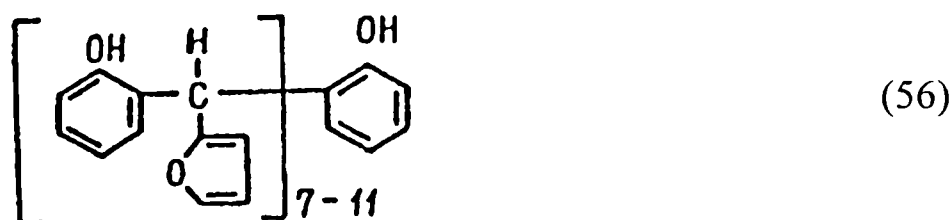
Rășinile furanice sintetizate în exces de fenol au un timp de reticulare mare. În scopul reducerii timpului de gel rășina formată se amestecă cu o soluție acidă diluată, în urma căreia crește și temperatura de topire a rășinii [88].

Cunoscând că la condensarea fenolului cu aldehide viteza procesului scade cu creșterea masei moleculare a aldehidei, în cazul furfuroolului trebuie utilizați catalizatori cu caracter mai bazic ca în cazul utilizării formaldehidei. Ca și catalizatori se utilizează hidroxizi, carbonați alcalini și carbonați acizi alcalini [89].

În prima etapă a condensării are loc reacția fenolului cu furfurool cu formare hidroxifenol furilocarbinolului:



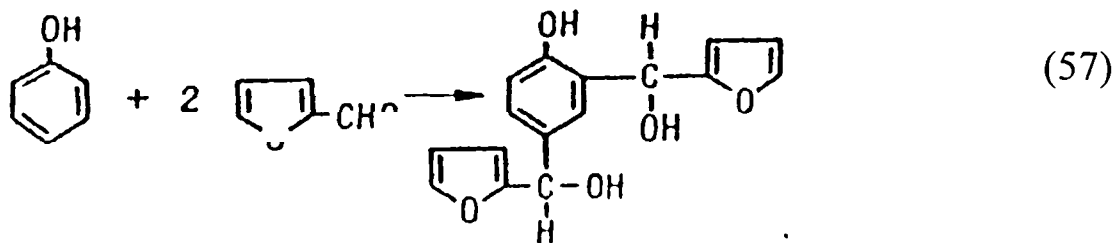
În următoarele etape de condensare iau naștere prepolimeri cu structură liniară, cu 7-11 inele fenolice.



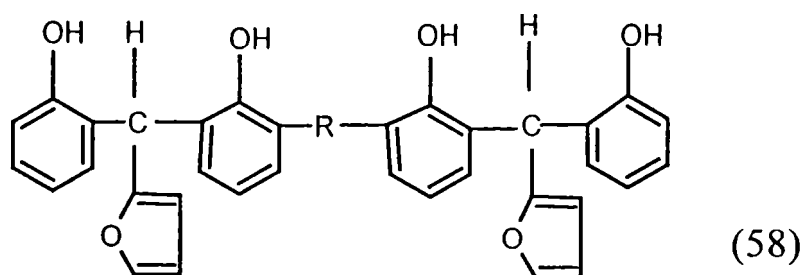
Rășinile astfel obținute în condiții de cataliză bazică, au proprietăți asemănătoare rășinilor fenol- formaldehidice.

Datorită faptului că reactivitatea furfurolului este mai scăzută decât cea a formaldehidei, în general nu se utilizează condensarea concomitentă a fenolului, formaldehidei și furfurolului. Condensarea celor trei componente se face în două trepte. Conform [90] în prima etapă se face condensarea fenolului cu furfurool în cataliză bazică, urmată de condensarea cu formaldehidă în condiții acide sau bazice.

În prima etapă au loc reacții de condensare de tipul:



Iar în etapa a doua are loc condensarea compușilor furfurool-fenolici cu formaldehidă sau hexametilentetramină formându-se rășini de tipul:



Unde R este : $-\text{CH}_2-$ format din formaldehidă sau

$-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2$ din hexa

Smoll [88] afirmă că rășinile fenol – furfurool – formaldehidice obținute în două etape, nu aduc rezultate scontate, mai convenabilă este sintetizarea separată a novolacului și a rășinii fenol – furfurolice urmată de amestecarea celor două rășini.

Homopolimerizarea furfuroolului a fost studiată [82] dar nu prezintă importanță din punct de vedere practic.

1.2.3. Reticularea rășinilor furanice

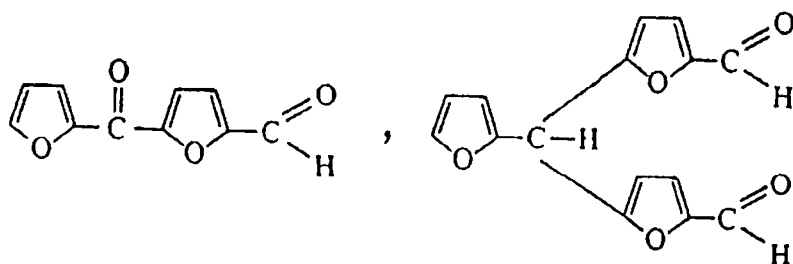
Prepolimerii rezultați la policondensarea alcoolului furfurilic în mediu acid, în prezența catalizatorilor acizi, (acizi anorganici sau organici, ca de exemplu: acid sulfuric, fosforic, p-toluensulfonic, anhidrida ftalică, anhidrida maleică, etc. și la cald pot participa la reacții de reticulare [76,79].

Formarea punților între unitățile de prepolimer, în condiții acide și sub influența temperaturii, are loc prin condensarea grupărilor metilolice terminale cu o grupare metilenică din lanțul unei alte molecule [95].

Maciel și Chuang ajung la aceeași concluzie privind reticularea, excluzând formarea punților între pozițiile 3,4 ale nucleului furanic, reticularea făcându-se în majoritatea cazurilor prin condensarea grupărilor metilenice dintre nuclee și o grupare hidroxil de la un capăt de lanț [94].

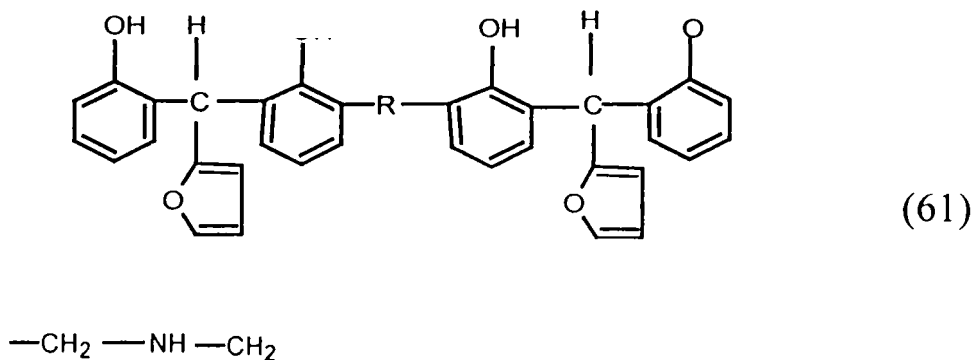
Asemănător rășinilor fenolice și în cazul reticulării rășinilor furanice provenite de la furfural și furfurool complexitatea mecanismului, etapele de reacție, intermediarii ce iau naștere nu sunt în totalitate elucidate. Astfel studiile lui Gandini și Galego [96] pun în evidență formarea unor intermediari de tipul:

(59)



(60)

Asemănător novolacurilor, rășinile furanice (provenite de la furfural și fenol) pot fi reticulate cu hexametilentetramina. În urma reacției cu hexametilentetramina iau naștere punți metilenice și dimetilenaminice de tipul:

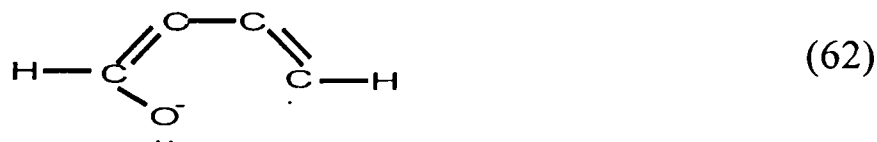


De asemenea conform unor studii efectuate de Orobazenko [90], o rășină furanică, pe bază de fenol, tricrezol și furfural, la 150⁰C cu 10% hexametilentetramină se gelifică în 200-400 s.

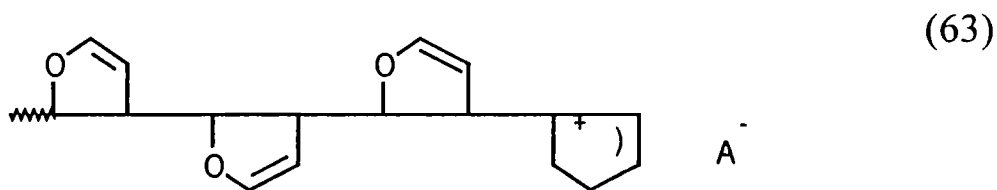
O metodă utilizată și în practică de reticulare a rășinilor furanice utilizează SO₂, când în prezența apei și a oxigenului din aer are loc formarea de H₂SO₄ [91].

Acest proces de reticulare se poate face la temperatura ambiantă sau dacă se dorește ca viteza de reticulare să fie mai mare, la o temperatură de 40 – 60 ⁰C [92]. Reticularea în acest caz se face ca urmare a polimerizării cationice la dubla legătură din ciclul furanic.

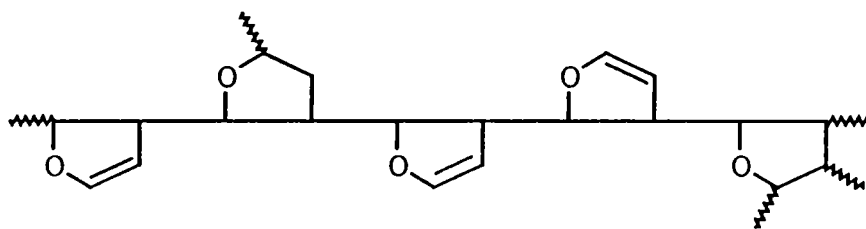
Mecanismul propus de Livingston [93] presupune într-o primă etapă protonarea ciclului furanic la C-2 prin formarea ionului furil instabil:



Propagarea reacției în continuare se face prin atacul speciei formate la atomul de carbon (C-2) al unei alte molecule (la ciclul furanic) conducând la creșterea lanțului :



Conducând la creșterea lanțului:



(64)

Cu toate ca nu si-au gasit inca in totalitate utilizare practică, literatura de specialitate aminteste posibilitati de reticulare, bazate pe functionalitatea si posibilitatea de reactie a gruparilor hidroxil terminale, de exemplu cu acizi policarboxilici sau anhidride [82].

2. Aspecte privind degradarea termică și carbonizarea unor polimeri utilizați la fabricarea de produse refractare

2.1. Aspecte generale privind teoria degradării termice a polimerilor

Aspectele privind degradarea termică, respectiv carbonizarea polimerilor trebuie amintite deoarece la utilizarea polimerilor în industria refractară, fie ca lianți, materiale de impregnare, sau aditivi pentru fasonare etc., aceștia suferă o descompunere termică atât în faza de fabricație cât în timpul utilizării (“ lucrului”) la temperaturi mai înalte de 1000°C a refractarelor.

Problema degradării termice a polimerilor, importantă din punct de vedere practic și interesantă teoretic este investigată și studiată într-un număr mare de lucrări de specialitate. Încă din 1946 a fost inițiat de Madorsky [97] pe lângă biroul Național de Standarde American un studiu amplu al degradării polimerilor.

În urma încălzirii unui polimer cu o sursă exterioară, se pot distinge următoarele feze:

- faza de încălzire – în această etapă proprietățile fizice ale macromoleculelor nu se modifică;
- faza de transformare – proprietățile fizice ale macromoleculelor se modifică puternic, de exemplu la $T_{curgere}$, T_{topire} ;
- faza de degradare – poate fi termică (caz examinat și de acest capitol) sau termooxidativă. În această etapă se rup legăturile cele mai slabe din polimer. Ruperea legăturilor slabe din polimer poate să fie un proces exoterm sau endoterm;
- faza de decompoziție (descompunere) – legăturile tari din polimer se rup. În cazul unor polimeri are loc descompunerea în molecule mici, sub formă și de gaz, iar în cazul altora rămâne o cantitate de gudron sau carbon (cenușă). Producția de descompunere are o compoziție ce depinde de constituția polimerului, de temperatură, de viteza de descompunere și de efectul caloric al procesului.

Fazele de degradare și descompunere atunci se pot delimita una față de cealaltă dacă, energia de legătură a legăturilor care cauzează degradarea e mai mică decât a celorlalte legături.

În cazul majorității polimerilor energia de legătură a legăturilor din lanț este progresivă, așa că între degradare și decompoziție nu se poate trasa o delimitare clară.

Temperatura la care are loc descompunerea este dictată de tipul procesului exo- sau endoterm și de mecanismul de descompunere.

Calcraft și Marics [98] studiind procesele ce au loc la efectul termic exterior asupra polimerilor arată că la cei mai mulți polimeri pe suprafață se formează un strat poros fin de coacș, sub care ia naștere unul cu goluri mai multe, goluri în care se adună gazele de descompunere și care difuzează apoi spre suprafață. Schematic aceasta se poate prezenta ca în figura 15:

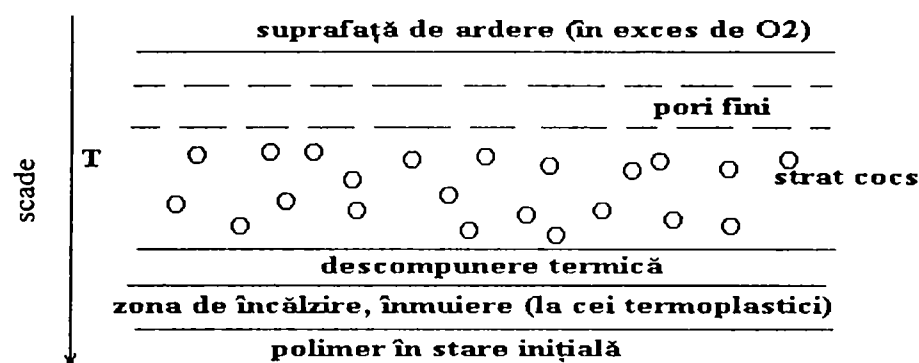


Figura nr. 15. Zonele de delimitare în cazul descompunerii termice a unui polimer

Degradarea termică a polimerilor, funcție de condițiile exterioare, este un proces complex, interesant și din punct de vedere al poluării mediului înconjurător. Reacțiile chimice ce au loc în aceste cazuri sunt foarte complexe iar, mecanismul acestora putând fi: oxidativ, radiativ, degradare prin proces chimic, biologic ș.a.

Proprietățile fizice ale polimerilor, ca de pildă cele mecanice (rezistența la rupere, impact, tracțiune), elasticitatea, vâscozitatea în soluție, punctul de înmuiere ș.a. sunt corelate nu numai cu compoziția chimică ci și cu masa molară, distribuția maselor molare, cristalinitate, configurație și conformație, flexibilitatea lanțurilor ș.a. Acestea din urmă influențează în mare măsură și procesele ce au loc la degradarea termică respectiv carbonizarea polimerilor [99].

Pentru a înțelege cât mai exact mecanismul și procesele ce au loc la degradarea termică a polimerilor este necesar a cunoaște 3 aspecte fundamentale [97]:

- modificarea masei molare a polimerului funcție de temperatură și mărimea degradării;
- compoziția cantitativă și calitativă a volatilelor și nevolatilelor ce se formează la procesul de degradare;
- viteza și energia de activare a procesului de degradare.

De exemplu, se cunoaște că masa molară inițial scade rapid iar după aceasta scăderea e mai lentă.

În general studiul degradării termice se face până la 500-600°C cu unele excepții. Rezultatele au arătat că, cu creșterea temperaturii crește fracțiunea fragmentelor ce se rup. Limitarea în parte la ~600°C s-a făcut și datorită complicării lucrului la temperaturi mai mari. Studiile se pot efectua în vacuum, în mediu de gaze inerte, oxidante sau reducătoare.

În continuare, prezentarea aspectelor teoretice ale degradării termice și carbonizării se va face mai ales cu referiri la formarea rețelelor carbonice din rășini reticulate cu scopul utilizării acestora în obținerea de produse cu refractaritate înaltă.

2.2. Unele aspecte de chimie –fizică a degradării termice.

Degradarea funcție de condiții

Pentru a discuta despre degradare termică trebuie specificat că în prima fază are loc încălzirea, când polimerul fie primește căldură de la o sursă exterioară, fie procesul este autocondus, datorită unor procese chimice interioare.

Transferul de căldură poate avea loc prin conducție, convecție sau radiație.

Din datele lui Carlow și Jaeger [100] prin absorbție de căldură de la o sursă exterioară, un corp solid ideal se va încălzi la suprafață cu:

$$\Delta T = 2 H \sqrt{\frac{T}{kqc \pi}} \quad (65)$$

iar la o distanță x cu:

$$\Delta T = \frac{2 H \sqrt{t}}{\sqrt{kqc}} \operatorname{ierfc} \left(\frac{x}{2 \sqrt{\alpha t}} \right) \quad (66)$$

unde: ΔT – diferența de temperatură (creșterea temperaturii);
 H – cantitatea de căldură absorbită;
 t – timpul;
 k – coeficientul de conductivitate termică;
 q – densitatea;
 c – căldura specifică;

$$\alpha = \frac{k}{qc} \quad \text{difuzibilitate termică} \quad (67)$$

Expresia $\text{ierfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{\alpha \cdot t}} \right)$ (68) este:

pentru $\frac{x}{2\sqrt{\alpha \cdot t}} = 0$; $\text{ierfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{\alpha \cdot t}} \right) = 0,564$

și

pentru $\frac{x}{2\sqrt{\alpha \cdot t}} = 2$; $\text{ierfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{\alpha \cdot t}} \right) < 0,001$

caz în care practic nu există creștere de temperatură de la suprafață la distanța x .

Cu alte cuvinte, dacă:

$$\frac{x}{2\sqrt{\alpha t}} = 2, \Delta T \cong 0 \quad (68)$$

deci, la o distanță mai mare decât x materialul, nu se încălzește în interior.

Valoarea critică pentru x este:

$$x = 4 \sqrt{\alpha t} \quad (69)$$

Deci, dacă solidul supus la un transfer de căldură are grosimea $>x$ se numește “corp termic gros”, iar pentru $<x$ “corp termic subțire”. Rezultă că, grosimea critică depinde de proprietățile termice ale materialului (α) și de timpul de acțiune.

În cazul polimerilor situația nu este chiar așa de simplă știind, că ei sunt rău conducători termici, au căldură specifică mică, deci nu se vor comporta ca un corp solid ideal.

Descompunerea termică a unui polimer “începe” la legăturile chimice cele mai labile. Energiile de legătură chimică, pentru substanțele cu moleculă mică sunt trecute în tabelul nr. 13.

Tabelul nr. 13 Energia de disociere funcție de tipul legăturii chimice [101]

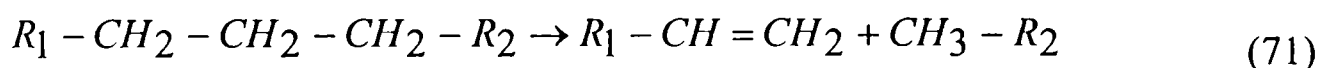
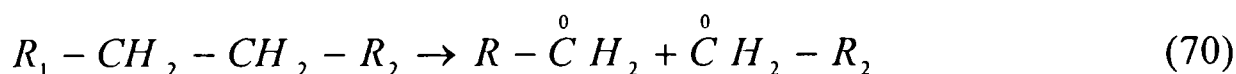
Legătură chimică	Energie de disociere kJ/mol
C \equiv N (nitril)	875
C \equiv C	837
C = O	728
C = C	607
C – C (aromatic)	519
C – H (acetilen)	506
O – H	460
C – H (etilen)	443
C – H (metan)	410
Si – O	372
C – O	364
N – H	351
C – C (alifatic)	335
C – O (eter)	330
C – N (nitrometan)	284
O – O (peroxid)	268
N – N (hidrazin)	155

În cazul polimerilor problema este mai complexă, deoarece și forțele dintre macromolecule influențează energia de disociere a legăturilor din lanț. Reich și Stivala [102] au determinat energia de disociere în cazul unor polimeri; (vezi tabelul 14).

Tabelul nr. 14 Energia de disociere și temperatura de descompunere în cazul unor polimeri [102].

Polimer	Energia de disociere kJ/mol	Temperatura de descompunere termică °C
PE	<414	400
PP	<356	380
Poli izobutilenă	<309	340
Poli tetrafluor etilenă	<293	510
Polimetacrilat de metil	276	330
Polistiren	268	360
Poli α metilstiren	251	290
Politri fluorcloretiena	221	300

Lanțul polimeric se poate rupe prin formarea de radicali liberi (70) sau prin transfer de H (71):



Radicalii liberi pot reacționa cu alți radicali sau pot iniția alte reacții.

Descompunerea lanțului de polimer poate începe la un punct mai slab al macromoleculei și printr-un proces înlănțuit, aceasta se poate continua pe toată molecula sau parțial pe aceasta.

Mecanismul de descompunere al polimerilor se examinează de regulă prin studiul calitativ și cantitativ a produșilor de piroliză.

Conform legii lui Hess, efectul termic în cazul unei reacții chimice nu depinde de drumul parcurs de reacție ci numai de starea finală și inițială a sistemului (este independent de etapele urmate).

Deci, dacă descompunerea termică se face în atmosferă de oxigen, când vorbim de ardere, efectul termic global este exoterm, dar reacțiile intermediare pot fi și endoterme. La fel și în cazul carbonizării tindem să spunem că procesul are loc prin absorbție de căldură dar procesele interne pot fi exoterme.

Conform legii lui Kirchoff efectul termic al reacției se determină prin [103] (dependența de temperatură a efectelor termice):

$$\left(\frac{\partial H1}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial H2}{\partial T}\right)_p = C_{p1} - C_{p2} \quad (72)$$

unde: H_1, H_2 - entalpia inițială și finală;
 C_{p1}, C_{p2} - căldurile specifice molare corespunzătoare la presiunea p ;

$$\text{iar: } C_p = a_1 + a_2 T + a_3 T^2 \quad (73)$$

unde: a_1, a_2, a_3 – constante specifice.

Din punct de vedere cinetic, pentru un sistem dat, viteza descompunerii termice, definită ca variația concentrației unui component în timp, este:

$$W = \frac{dc}{dt} = kC_A^\alpha C_B^\beta \quad (74)$$

unde: W – viteza reacției;
 k - constanta de viteză;
 C_A, C_B – concentrația lui A și B la timpul t ;
 α, β - gradul reacției.

Procesele ce au loc la descompunerea termică a polimerilor sunt complexe, de aceea este greu de determinat ecuația cinetică, care depinde de condițiile de reacție.

Este de aceea important și interesant de studiat cinetica strâns legată de mecanismul prin care are loc descompunerea termică a polimerilor. Modul de determinare a mecanismului de descompunere termică este laborios. Aici amintim doar factorii ce influențează aceasta, care nu sunt ușor de determinat: produșii de degradare, modificarea masei molare înainte și după descompunerea termică, efectul pe care-l exercită metoda utilizată, etc..

2.3. Degradarea termică și carbonizarea unor polimeri cu importanță la fabricarea de produse refractare

Utilizările polimerilor la fabricarea unor produse refractare, indiferent de rolul polimerului (de liant, aport de carbon, aditiv ce ajută la obținerea unor proprietăți pentru o prelucrare mai ușoară, obținerea unor pori cu dimensiuni controlate, etc.) și faptul că de obicei un material refractar se utilizează de la o temperatură de cel puțin 600°C presupun întotdeauna degradarea termică și carbonizarea polimerului în cauză. De aceea, se impune tratarea, în continuare, a acestor aspecte.

Se va prezenta degradarea termică a rășinilor fenolice și furanice, deoarece acestea prezintă și obiectul părții experimentale (aceea de utilizare a acestora ca lianți pentru produși refractari).

2.3.1. Rășinile fenolice și furanice

Studiul descompunerii termice a rășinilor fenolice și furanice sub aspectul cunoașterii cât mai exacte a fenomenelor care au loc sub influența temperaturii, prezintă importanță pentru explicarea transformărilor ce au loc în timpul utilizării lor ca materiale ce formează legături carbonice în produsele cu refractaritate deosebită. Trebuie să se amintească faptul că, condițiile optime de formare a structurilor tridimensionale ale rezitului prezintă o importanță deosebită pentru formarea structurilor carbonice în timpul descompunerii termice. Se face precizarea că în cazul utilizării acestor rășini ca și lianți în sisteme carbon-“refractare” pe lângă o serie de avantaje practice și de funcționalitate se urmărește să se obțină și carbon în cantitate cât mai mare, cu o structură și rezistență cât mai bună.

Practic la încălzire până la $\sim 300^{\circ}\text{C}$ polimerul reticulat rămâne “intact”, are loc doar o eliminare de gaze în cantitate relativ mică (1-2%), care practic sunt monomeri nereacționați (fenol, formaldehidă, furfurool) și urme de apă.[104].

Degradarea începe peste 300°C când până în jur de 600°C se degajă o serie de compuși gazoși a căror viteză de emisie depinde de condițiile de lucru (temperatură, viteza de creștere a temperaturii, atmosferă ș.a.). În general emisia de gaze este formată din H_2O , CO , CO_2 , CH_4 , C_6H_6 , crezoli, xilenoli.[104].

În timpul degradării termice, atât în cazul rășinilor fenolice cât și furanice are loc o rupere statistică a lanțurilor și nu o depolimerizare. Peste 600°C se elimină H_2O , CO_2 , CH_4 , C_6H_6 , toluen, fenol, furfurool, crezol, xilenol.[104]. Emisia de gaze crește de la 400°C la 600°C cu un maxim între $500 - 550^{\circ}\text{C}$ așa cum se observă și în figura nr. 17.

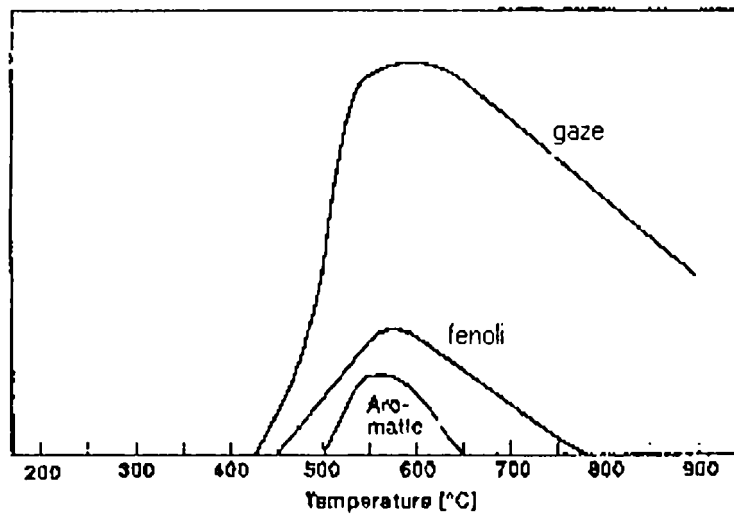
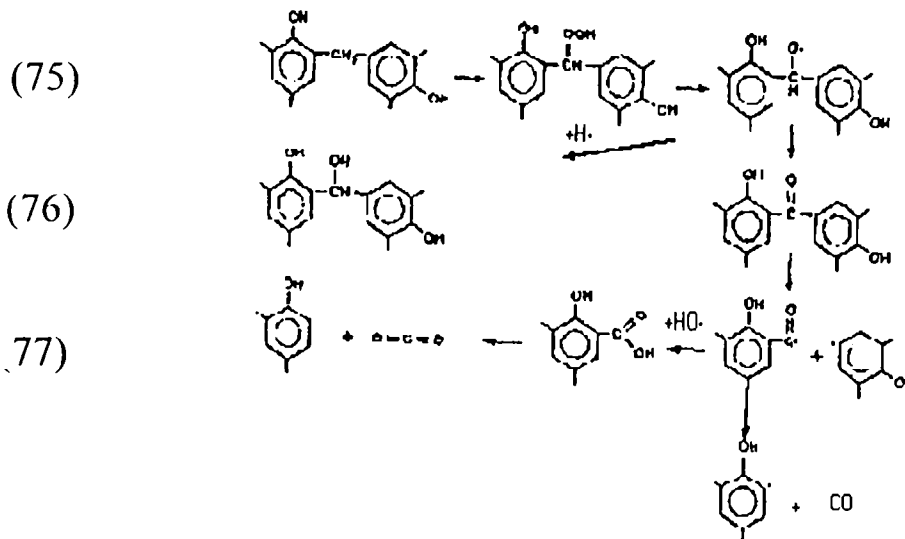


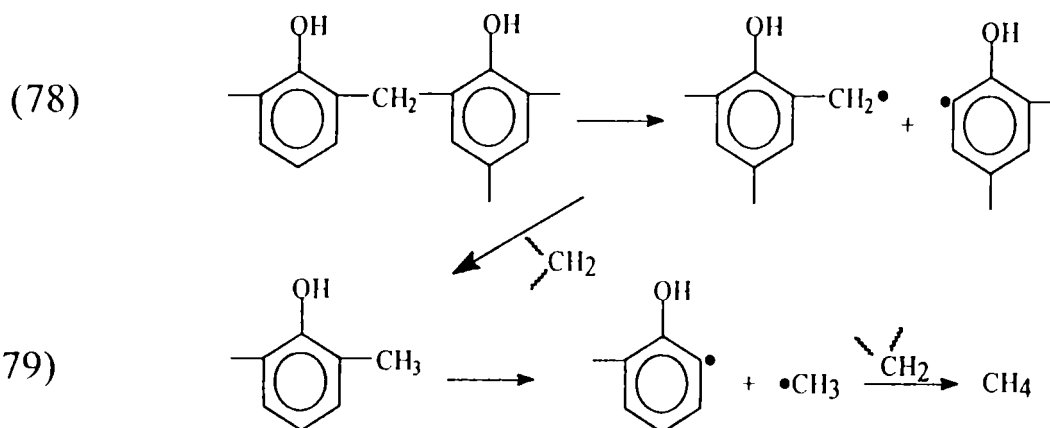
Figura nr. 17 Emisia de gaze la degradarea termică a rășinilor fenolice funcție de temperatură [105].

Mecanismul degradării termochimice a novolacului reticulat a fost investigat de Conley [106] și Gautherot [107]. Mecanismul a fost studiat în atmosferă oxidativă, respectiv inertă. Reacțiile ce au loc conform următorului Tip [106] :

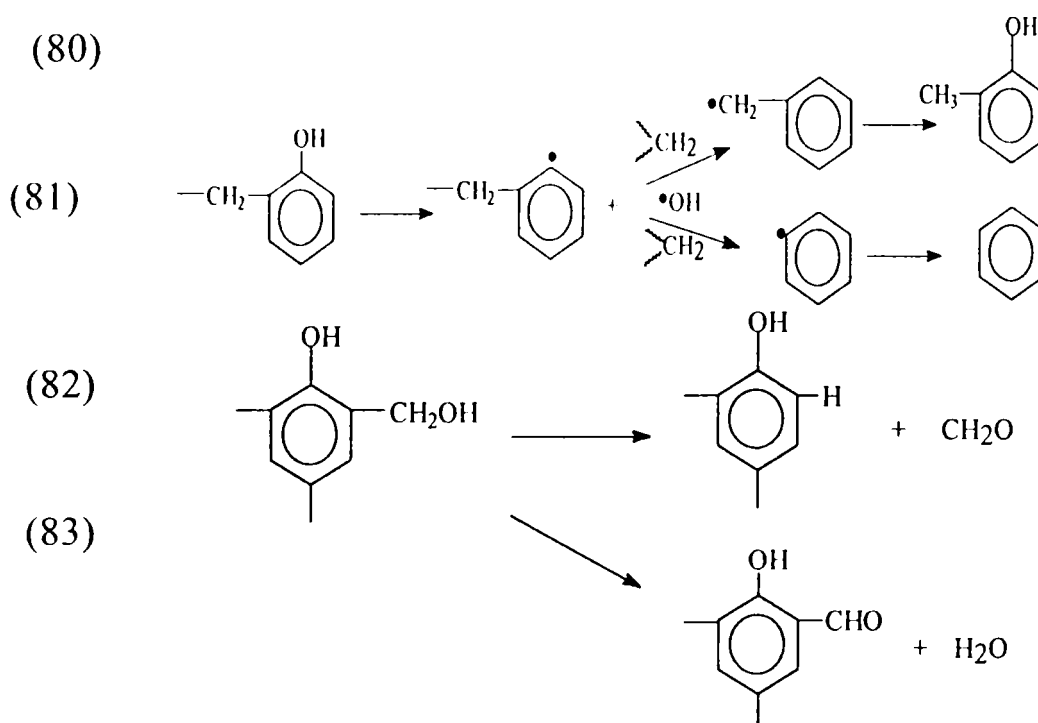
- în mediu oxidant:



- în mediu inert peste 400°C :



- formarea benzenului, toluenului și benzaldehidei:



O problemă importantă din punct de vedere practic la degradarea termică a rășinilor fenolice și furanice reticulate este formarea rețelelor de carbon cu aport de carbon în cantitate cât mai mare. Rășinile fenolice și furanice aduc un aport de carbon mare comparativ cu alte clase de polimeri (vezi tabelul nr.15). Cantitatea efectivă de carbon ce se formează după cum s-a mai menționat depinde în mare măsură de condițiile în care are loc degradarea termică, respectiv carbonizarea: viteza de încălzire, atmosferă, temperatura finală, presiune, modul de eliminare a gazelor, catalizatori ș.a. [105].

Tabelul nr. 15 Cantitatea de carbon rezidual obținut la descompunerea termică a unor polimeri reticulați [105].

Rășină	% Carbon rezidual (posibil)
fenolică	55 - 70
furanică	50 - 60
epoxidică	25 - 35
ureoformaldehidică	15 - 25

În timpul degradării termice a rezidului și al formării structurilor carbonice are loc o modificare a densității și rezistenței materialului. Acestea scad până în jur de 600°C, după care are loc o creștere continuă a valorilor până în jur de 800°C, când practic se formează “carbonul polimeric” (vezi figura nr. 18).

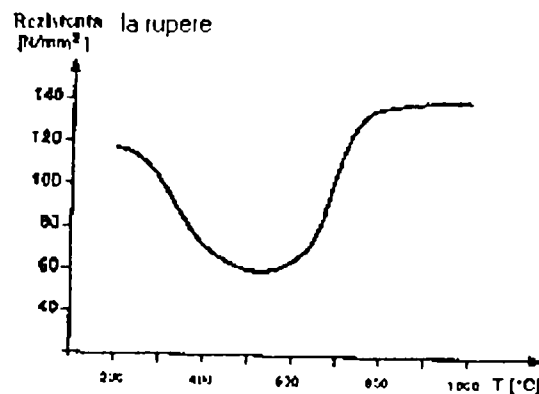
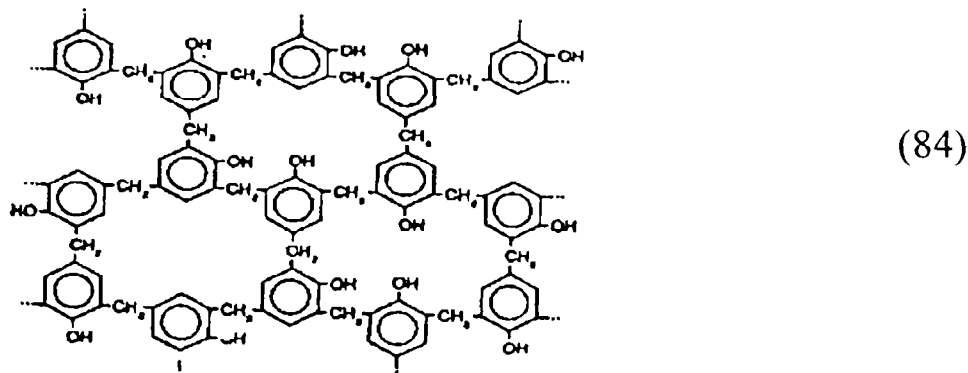


Figura 18. Variația rezistenței la rupere (a unui film) a unei rășini fenolice în timpul degradării termice funcție de temperatură[109].

Conform opiniei lui Gardziella și colaboratorii [109] la descompunerea termică a rășinilor fenolice cât și furanice în intervalul 100-1000°C se pot delimita 3 zone: A = 100-300°C zona rezidului, B = (300-650°C) zona de transformare, C = (650-1000°C) zona formării structurii carbonului polimeric. În cazul rezidului provenind din rășini fenolice, formarea structurilor carbonice poate avea loc astfel:

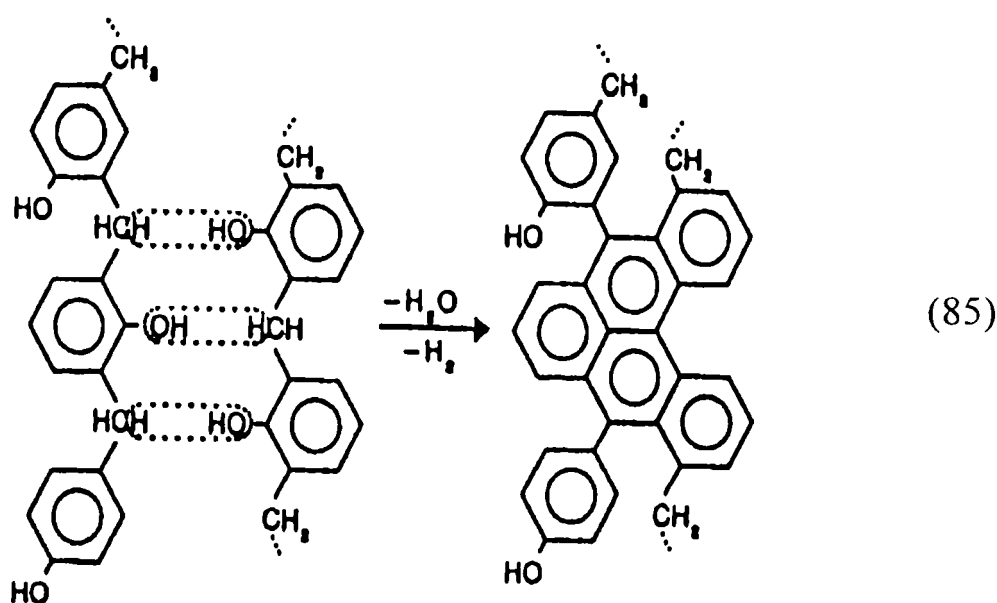
Zona A



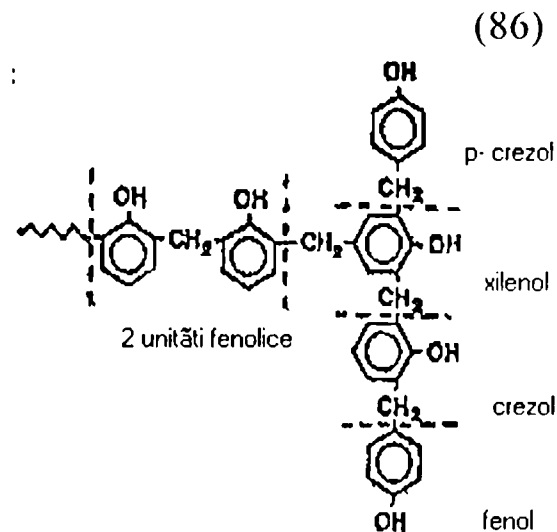
În acest interval de temperatură (max. 300°C) structura rezidului format la reticulare este stabilă.

Zona B

Între lanțurile polimerice învecinate, au loc reacții între grupările metilenice și hidroxilul fenolic, prin eliminare de apă și hidrogen:

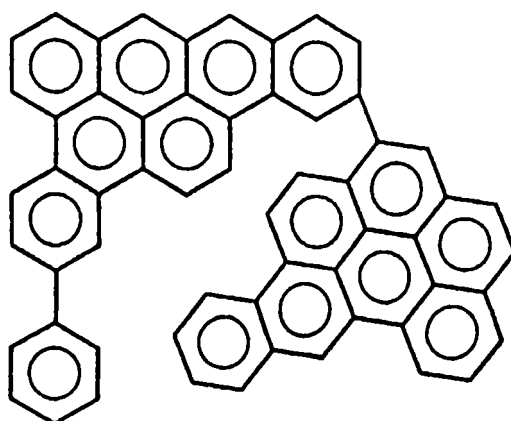
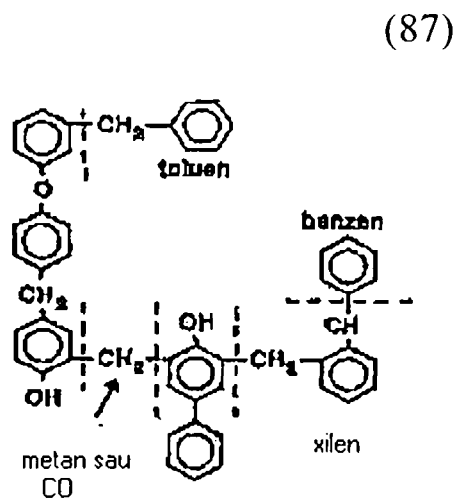


Respectiv au loc ruperi (scindări) pe lanțul polimeric, formându-se o serie de derivați aromatici:



Zona C

Au loc în continuare scindări pe lanțul polimeric respectiv se formează structura carbonului polimeric:



(88)

Structura carbonului polimeric format este asemănătoare unor benzi ordonate așa după cum se observă în figura nr. 19.



Figura nr. 19. Structura “carbonului polimeric” [110]:

Cantitatea de carbon ce rezultă depinde de raportul inițial formaldehidă/fenol, respectiv furfurool/fenol, precum și de cantitatea de hexametilentetramină utilizată la reticulare.

Cantitatea de carbon polimeric ce se formează depinde și de masa molară medie a novolacului de bază utilizat (vezi figura nr. 20). Cu cât masa molară este mai mare cu atât și cantitatea de carbon ce se formează este mai mare.

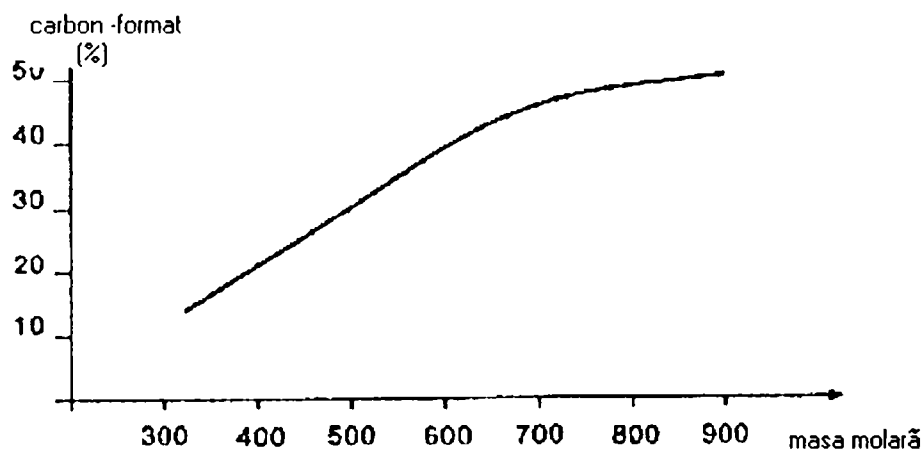


Figura nr. 20. Cantitatea de carbon polimeric rezultat din novolac reticulat cu hexa funcție de masa molară medie a rășinii. [105]

Atmosfera în care se face carbonizarea influențează în mare măsură cantitatea de carbon ce rezultă. Dacă se lucrează în condiții de atmosferă inertă, de exemplu din rezol se poate obține 66-70% carbon, dar această valoare scade foarte mult dacă atmosfera conține oxigen. Efectul atmosferei asupra carbonizării rășinilor furanice și novolacului se poate vedea în figura nr. 21, respectiv 22.

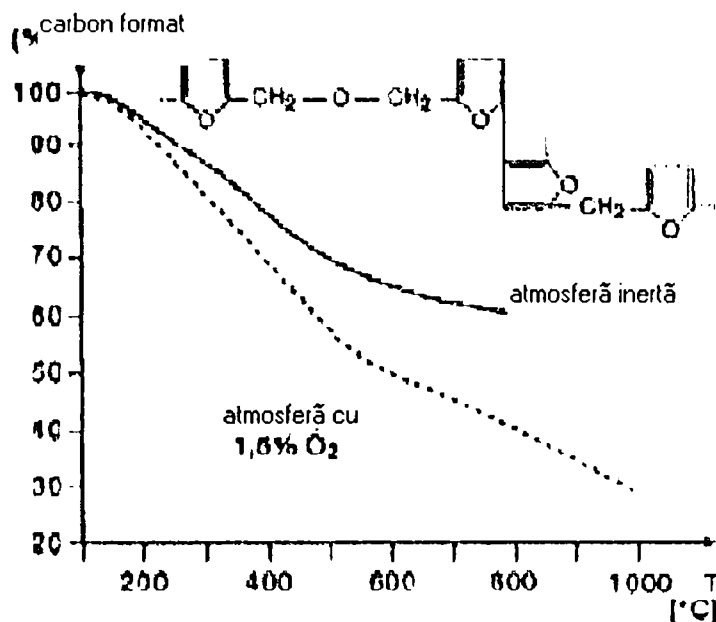


Figura nr. 21 Efectul oxigenului din mediu asupra cantității de carbon rezultat la descompunerea termică a rășinilor furanice. [128]

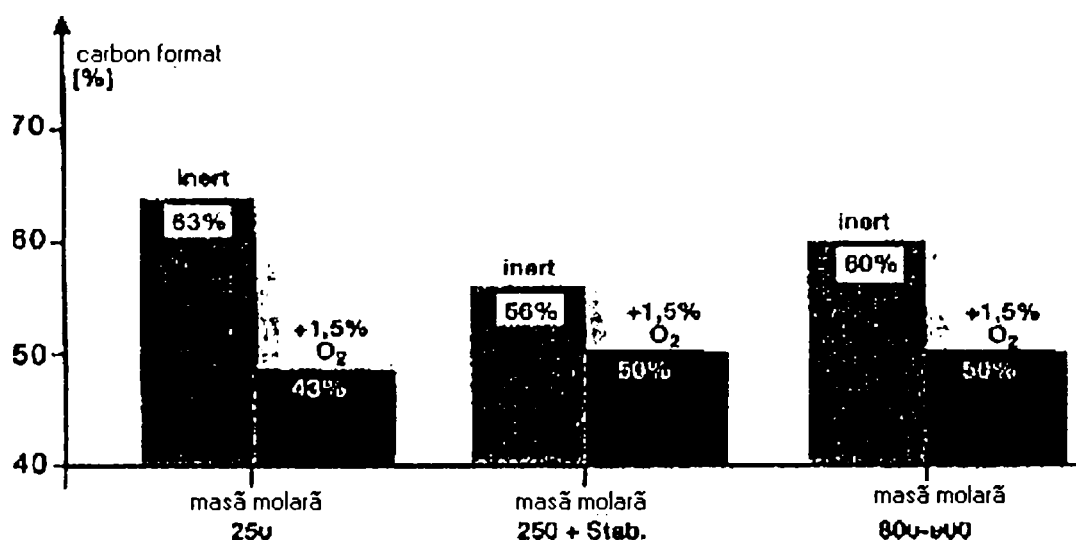


Figura nr. 22 Cantitatea de carbon rezultat la piroliza novolacului funcție de atmosferă. [128]

În concluzie, rășinile fenolice și furanice sunt în general foarte “convenabile” pentru utilizarea lor ca agenți purtători de carbon. Este important să se selecteze optim tipul de rășină și proprietățile acestora pentru un anumit tip de aplicație practică, alături de “folosirea” condițiilor optime de descompunere termică. Carbonul format din aceste rășini, alături de grafit, face posibilă utilizarea acestora și în tehnologii speciale: electronică, tehnică aerospațială și nucleară, biotehnologie și compozite. Acest carbon polimeric rezistent până la 3000°C în atmosferă inertă conferă și o excelentă rezistență față de lichide și gaze corozive.

3. Produse refractare obținute prin utilizarea unor polimeri

3.1 Generalități privind utilizarea polimerilor la fabricarea unor produse refractare

Produsele refractare sunt materiale ce se utilizează la temperaturi ridicate (peste 800-1000°C), intervalul temperaturii de înmuiere (sau de topire) a acestor materiale fiind mult mai mare decât temperatura de utilizare (folosire). Materialele refractare se pot clasifica în funcție de:

- compoziția chimică: super - aluminoase $Al_2O_3 > 80\%$, aluminoase (pe bază de corindon sau bauxită), șamotă, silico-argiloase, silica (peste 90% SiO_2), bazice (magnezitice, dolomitice etc.), zirconice etc.;
- funcție de starea lor (formă) pot fi: fasonate (de o anumită formă geometrică, de exemplu cărămizi, blocuri, forme cilindrice) sau nefasonate (mortare, chituri, materiale de stampare, mase de torcretare)
- funcție de temperatura de fabricație din proces, când se pot delimita trei categorii: cu legătură chimică, carbonică sau ceramică aceasta formându-se la temperatura de 150°C, între 150-800°C, respectiv peste 800°C. [117]

Primele produse refractare fabricate cu ajutorul unor lianți organici datează de prin jurul anilor 1950-1960. Aceste produse făceau parte din categoria maselor de stampare și se utilizau în diferite cuptoare metalurgice, liantul utilizat fiind gudron sau leșie lignosulfitică. Tot în această perioadă, la fabricarea unor cărămizi refractare cu rol de liant se utilizau dextrina, lignina sau melasa [112].

În perioada anilor 1970-1980 apar primele produse refractare finite cu legături carbonice, la fabricarea cărora s-a utilizat ca liant o serie de polimeri reticulabili precum: rășină fenolformaldehidică, furanică ș. a.

Literatura de specialitate menționează o serie de polimeri care au diferite funcțiuni la fabricarea sau în timpul utilizării unor produse refractare astfel:

- ei joacă rolul de liant pentru fasonare, alături de materialul refractar;
- permit mărirea cantității de carbon ce poate fi introdusă în sistemul refractar;
- au rolul de impregnare, în cazul unor produse ce necesită o porozitate aparentă foarte scăzută;
- contribuie la mărirea rezistenței mecanice și a posibilității de eliminare a unor gaze în timpul utilizării la temperaturi înalte.

Performanțele materialelor refractare fabricate cu rășini sunt dictate de tipul de legătură ce se formează, mai exact de modul de legare dintre lanțurile polimerice și particulele de material refractar [113].

Cu ajutorul polimerilor se pot ameliora o serie de proprietăți ale unor produse refractare, mai mult, s-au putut elimina o serie de probleme de fabricație legate de formele geometrice sofisticate (produse care înainte de introducerea acestor lianți erau asamblate din mai multe piese).

De asemenea, introducerea acestui nou tip de legare cu rășini într-un sistem refractar a dus la reducerea unor costuri de fabricație, respectiv a emisiei unor gaze (CO_x , NO_x) din producția de ardere rezultați la arderea combustibililor pentru obținerea temperaturilor înalte de ardere, posibilitatea obținerii unor produse net superioare din punct de vedere calitativ [112].

Introducerea utilizării rășinilor fenolice și furanice în fabricarea unor produse refractare fasonate, în special al celor presate izostatic, a fost o etapă de o importanță deosebită în aceste tehnologii de fabricație.

Pe lângă rolul de liant deosebit, trebuie amintită și utilizarea polimerilor ca material aditiv cu rol de: agent de dispersie, liant provizoriu, material ce împiedică sedimentarea sau spumarea, material plastifiant, material porifer etc. [114].

În paragrafele următoare se fac o serie de referiri la utilizarea polimerilor ca lianți, respectiv ca aditivi speciali la fabricarea unor produse refractare.

3.2. Polimeri ca lianți la fabricarea unor produse refractare fasonate sau nefasonate

3.2.1. Produse refractare fasonate cu lianți polimerici

Importanța introducerii lianților polimerici la fabricarea unor produse refractare fasonate pe bază de magnezită, bauxită, dolomită, andaluzită, etc., se poate însuma pe baza următoarelor avantaje:

- a) ușurarea procesului de fasonare, în special în cazul unor elemente cu o geometrie mai sofisticată întrucât aderența între particulele de material refractar este net superioară față de alți lianți anorganici sau organici ca urmare a utilizării liantului polimeric.
- b) fabricarea avantajoasă și economică a unor produse refractare de o puritate avansată, nefiind necesară faza de ardere la temperaturi înalte în prezența unor materiale ce ajută sinterizarea, aducând însă și unele efecte nedorite.
- c) în cazul unor polimeri (de ex.: rășini fenolice, furanice, epoxidice) structura carbonică rezultată în urma carbonizării polimerului reticulat,

conferă produsului o rezistență mărită la temperaturi înalte ca urmare a legăturilor carbonice ce se formează.

- d) cu ajutorul polimerilor ca și liant se poate introduce în sistem un surplus de carbon sub formă de grafit, cocs sau negru de fum îmbunătățind astfel rezistența la coroziune în special față de zguri, a produselor astfel fabricate în comparație cu produsele refractare clasice.
- e) lipsa necesității arderii produselor refractare la temperaturi înalte, în aceste cazuri fiind suficient un tratament termic la max. 220°C.

Dintre polimerii sintetici fabricați astăzi ca și lianți pentru produse refractare fasonate în cea mai mare cantitate se utilizează rășinile fenolice și furanice într-o varietate mare de calități, a căror obținere, reticulare și carbonizare s-a prezentat în capitolele 2 și 3.

În afară de avantajele prezentate mai sus, în cazul utilizării rășinilor la fabricarea unor produse refractare fasonate, trebuie menționate încă două funcțiuni principale și anume:

- 1) rol de liant în timpul procesului de fasonare (presare);
- 2) sursă sau aport de carbon în condiții favorabile de carbonizare la o temperatură între 300 și 1000°C.

Selectarea rășinii fenolice sau furanice utilizată ca liant la fabricarea unor produse refractare depinde de metoda tehnologică de lucru ("la cald" sau "la rece") și de materia primă refractară utilizată [118]. Înainte de a prezenta multitudinea de variante de rășini utilizate se impune precizarea că cele două sisteme tehnologice de fabricație "la cald" sau "la rece" diferă prin temperatura la care se face amestecarea rășinii cu materialul refractar, respectiv ceilalți aditivi. Amestecarea "la rece" se face la temperatura camerei sau, funcție de energia de amestecare, la o temperatură ceva mai mare dar maxim 40°C. Omogenizarea (amestecarea) "la cald", utilizată la rășini cu vâscozități mai mari, se face în general între 60-90°C. În aceste cazuri se pot utiliza și rășini ce nu conțin solvenți.

În tabelul nr. 18 se prezintă tipurile de produse refractare obținute cu rășini și procesul tehnologic de fabricație "la cald" sau "la rece" utilizat.

Tabelul nr. 18 Rășini fenolice ca lianți pentru refractare și tipul procesului de amestecare [118]

Produs refractar	Liant -"la rece"	Liant -"la cald"
magnezitic	rezol	novolac
carbon-magnezitic	solutie novolac	solutie novolac
dolomitic	solutie novolac	novolac
bauxitic și andaluzitic	rezol, solutie novolac	novolac, -
produse presate isostatic	rezol, solutie novolac	novolac, -
plăci sertar glisant (oțelării)	rezol	-
plăci ceramice impregnate	solutie novolac sau novolac	novolac

Cele mai importante materii prime refractare utilizate sunt: magnezita, dolomita, bauxită, andaluzită, SiO, alți silicați.

Procesul tehnologic de fabricare "la cald" sau "la rece" a unor produse refractare cu liant polimeric este redat schematic în figura 23.

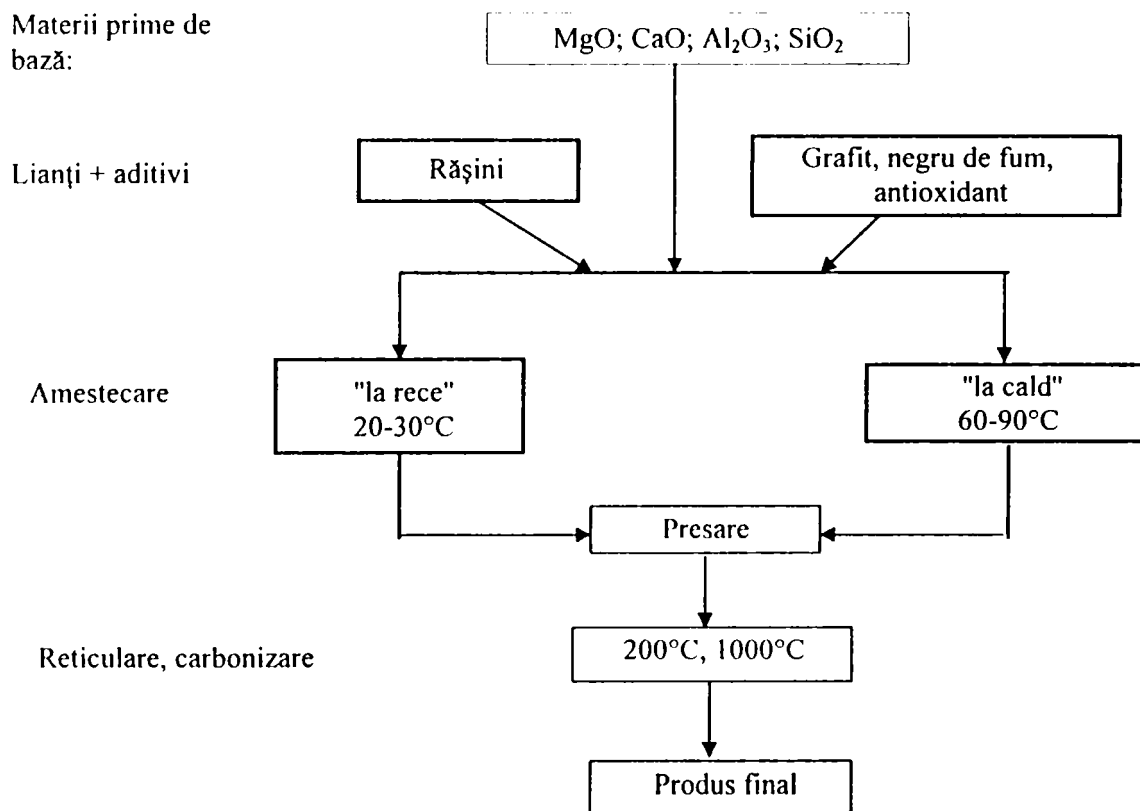


Figura nr. 23 Schema de principiu a procesului tehnologic de fabricație a unui produs refractar utilizând liant polimeric.

Din punct de vedere energetic procesul de amestecare “la rece” este mai convenabil.

După cum rezută și din schemă, materiile prime refractare, rășinile (de obicei sub formă lichidă și sau pulbere) și ceilalți aditivi, la un raport prestabilit, se supun omogenizării. Este foarte importantă din punct de vedere tehnologic ordinea în care se adaugă componenții la amestecare. De obicei, o parte din rășina fluidă se amestecă cu partea de granulație grobă a materialului refractar, iar apoi se adaugă componenții sub formă de pulbere și final restul de rășină fluidă.

În cazul utilizării novolacului sau rășinilor furanice, trebuie adăugat în sistem și agentul de reticulare [119].

La procesul de omogenizare “la cald” liantul se omogenizează prin amestecare cu materialul refractar între 60-90°C. În aceste cazuri se utilizează novolacuri fără solvenți și fără apă și care au vâscozitate mare la temperatura camerei. Acest sistem face posibilă producerea unor refractare pe bază de dolomită care, ca urmare a conținutului de CaO liber ar crea dificultate în prezența apei. Pe lângă rășina lichidă se adaugă și rășină pulbere respectiv agent de reticulare hexa [120]

Cantitatea de liant utilizată este între 3-5 %, și funcție de condițiile de utilizare, se adaugă grafit, negru de fum pentru creșterea rezistenței la zguri, respectiv se pot utiliza antioxidanți (Si, Al, Mg) cu rol de a preîntâmpina arderea oxidativă a structurilor carbonice sau a surplusului de carbon.

Amestecurile de materiale numite și “masă de presare” astfel obținute se supun formării în matrițe prin presare. Presele hidraulice moderne cu sistem electronic de control permit o corelare permanentă și continuă a dimensiunilor și toleranțelor. Fasonările prin presare se realizează la presiuni de 80 – 200 N/mm².

Un aspect important ce trebuie amintit este că la utilizarea rășinilor fenolice, furanice și epoxidice ca lianți la obținerea unor produse refractare de diferite forme (cărămizi de diferite dimensiuni și forme geometrice, dopuri, plăci ș.a.) după presare acestea prezintă o rezistență mecanică bună, numită în literatură rezistență “verde” sau în stare crudă, care a condus la reducerea substanțială a cantităților de deșeuri de fabricație [120].

După faza de presare (fasonare), produsele se supun unui tratament termic la maxim 200 - 220°C, când practic are loc reticularea liantului polimeric (fie acesta novolac, rezol sau rășină furanică) conform proceselor prezentate în paragraful 1.1.2., respectiv 1.2.3. După această fază produsele devin rezistente fizic și chimic, fiind apte pentru utilizare ca produse refractare. De obicei etapa de carbonizare, când are loc formarea structurilor

(rețelelor) carbonice, se face după implementarea produselor refractare în diferite instalații tehnologice. Există în schimb o serie de produse la care carbonizarea constituie etapă separată în fabricație. În aceste cazuri, carbonizarea se face până la 950-1000°C, în mediu reducător sau inert când structura rășinii reticulate se transformă într-o rețea carbonică tridimensională (vezi capitolul 2).

Înainte de a prezenta o serie de proprietăți ale produselor refractare astfel obținute, se prezintă câteva din proprietățile impuse ale unor rășini fenolice și furanice ce se utilizează ca lianți.

În tabelele nr. 19 și 20 se cuprind o serie de rășini fenolice și furanice, produse ale unor firme mari producătoare de astfel de lianți.

Tabelul nr. 19 Rășini utilizate ca lianți la fabricarea unor materiale refractare [118, 121]

Tip rășină	Rütaphen 8495 FL novolac B	Rütaphen 8857 FL novolac B	Rütaphen 9104 FL novolac B	Rütaphen FW 8409 rezol B	Rütaphen FL 7912 furanică B	DCT 30184 rezol D	DCT 31649 rezol D
Cantit. de subsolidă (%)	60,5 ± 1	74 ± 2	92 ± 2	81 ± 2	80 ± 1	75	65
Vâscozitate la 20°C (mPa s)	10000 ± 100	2000 ± 200	2250 ± 250 (la 50°C)	6000 ± 500	250 ± 50	7500	2500
Timp de gel la 150°C cu 10% hexa (s)	120 ± 30	90 ± 30	175 ± 15	9" 30" ± 1"		—	—
Solvent	DEG,EG furfurol	DEG,EG furfurol	DEG,EG furfurol	—	furfurol ~38 %	—	—
Fenol rezidual max. (%)	0,5	0,5	0,5	5	—	7	1

obs.: B - firma Bakelite

D - firma Durez-Occidental Chemical Europe

DEG – dietilenglicol, EG - etilenglicol

Tabelul nr. 20 Rășini fenolice sub formă de pulbere utilizate ca lianți [118,121].

Tip rășină	Rütaphen GS 80 novolac B	Rütaphen GS 83 novolac B	Rütaphen GS 88 novolac B	Rütaphen FP 226 novolac B	DCT 33004 novolac D	DCT 33005 novolac D
Temp topire, (°C)	97,5 ± 7,5	87,5 ± 7,5	105 ± 5	87,5 ± 7,5	95	88-105
Linie de curgere, %	25 ± 5	42,5 ± 7,5	20 ± 5	50 ± 5	73	45
Cantit. de hexa (%)	3,5 ± 1	8,7 ± 0,5	10	9,0 ± 0,5	0	13
Fenol rezidual (%)	max. 0,8	max. 0,8	max. 0,8	max. 0,8	max. 1	max. 1

obs.: B - firma Bakelite

D - firma Durez-Occidental Chemical Europe

La utilizarea soluțiilor de novolac pentru fabricarea unor produse refractare trebuie avut în vedere efectul temperaturii asupra vâscozității și tipul de solvent utilizat la prepararea soluției de novolac. În practică, un interval cât mai îngust pentru vâscozitate și temperatura de lucru va duce la obținerea unor produse de o calitate constantă. Din datele prezentate în tabelul nr. 19 se observă că soluțiile de novolac au un conținut de rășină într-un interval destul de larg, mai mult valorile vâscozității variază în limite largi. Vâscozitatea rășinii influențează aderența la particulele de material refractar și ceilalți aditivi. Acest lucru este valabil și în cazul utilizării soluțiilor rezolice. [122].

La sistemele refractare în care se folosesc alături de rășina fluidă și rășină sub formă de pulbere (ce ajută la obținerea unei rezistențe adecvate după presare), în afară de granulația și suprafața particulelor, trebuie să se țină cont și de temperatura de topire și linia de curgere a acestora. Se știe că odată cu creșterea masei molare medii a rășinii crește și temperatura de topire a acesteia. Linia de curgere ne dă informații asupra caracteristicii rășinii pulbere de a "curge" între particulele refractare, înainte de a se reticula. Pentru o reticulare optimă în sistemul refractar, este necesar să se facă o corelare cât mai bună între temperatura finală, viteza de creștere a temperaturii în cursul tratamentului termic și linia de curgere, respectiv temperatura de topire a rășinii, "linia de curgere" a rășinii pulbere fiind o proprietate strâns legată de capacitatea rășinii de a "prinde" cât mai multe granule de material refractar în timpul formării rețelei tridimensionale. O granulație foarte fină a rășinii pulbere nu este în general avantajoasă, deoarece la fasonare (presare) poate cauza microfisuri. Ca urmare a suprafeței specifice mari a pulberii aceasta absoarbe o parte din faza lichidă de liant din sistem, cauzând astfel neumectarea adecvată a particulelor refractare. În general o granulație de 10-20 μm pare a fi optimă [122].

Revenind la procesul de reticulare, după cum s-a amintit presupune un tratament termic la max. 220°C. Se impune de obicei ca viteza de încălzire între 80-200°C să fie de 30°C/h. În cursul procesului de reticulare se elimină compușii volatili: apă, monomeri, amoniac ș.a. (vezi 1.1.2 și 1.2.3).

Valorile maxime permise ale emisiei de gaze sunt fixate în standarde, prin care se încearcă reducerea cantității de materiale cu efecte negative asupra mediului înconjurător cât și asupra condițiilor de muncă ale omului [120].

Cercetările întreprinse în acest sens au dat posibilitatea introducerii în fabricație a unor sisteme de rășini care au dus la o scădere drastică a emisiei de gaze la reticulare cât și la carbonizare. După cum s-a văzut, firmele producătoare fabrică novolacuri la care conținutul de fenol rezidual este mai

mic de 1%, iar în cazul rezolilor de max.5%. De asemenea în cazul rezolilor s-a reușit reducerea cantității de formaldehidă liberă sub 0,4 % [118].

În cazul unor produse refractare cu un conținut ridicat de carbon (grafit 15-20 %), sau la fabricarea cărora se lucrează cu granulații speciale este necesar ca presarea să se facă isostatic sau sub vacuum. În general presarea isostatică se face la temperatura camerei, iar după reticulare produsele sunt supuse unei carbonizări în mediu inert la o temperatură de 800-900°C.

Din varietatea mare a locurilor de utilizare a produselor refractare fabricate cu rășini se prezintă câteva instalații tehnologice din industria metalurgică (vezi figura nr. 24)

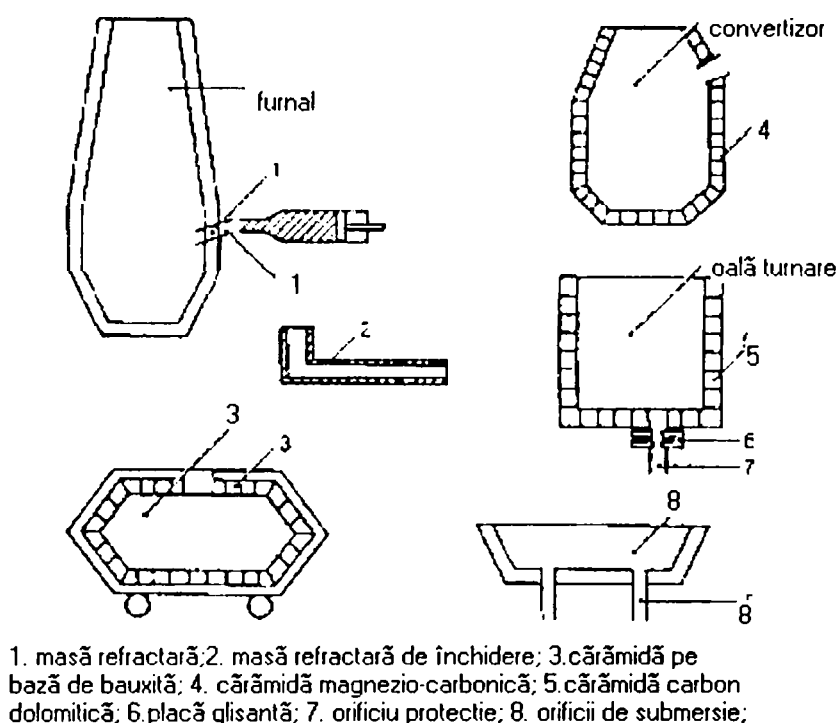


Figura nr. 24 Ilustrarea câtorva instalații din industria metalurgică în care se utilizează produse refractare fasonate cu rășini.

Cărămizile refractare utilizate în aceste instalații sunt de calitate foarte diverse, funcție de condițiile impuse și de mediul de lucru. Astfel și o serie de proprietăți fizico - chimice ale unor astfel de produse variază în limite foarte largi. Se prezintă doar informativ o serie de proprietăți ale unor produse carbon – magnezitice cu liant rășină (vezi tabelul nr. 21).

Tabelul nr. 21. Proprietățile termomecanice ale unor cărămizi refractare cu liant fenol formaldehidic [123].

Material refractar	C rezidual *(%)	Rezistența la compresiune 300°C, (N/mm ²)	Modul -E (KN/mm ²)	Dilatate liniară (%) până la 1000°C	Conductivitate termică 1000°C W/mm ²
magnezită	10	35 - 45	50	1,25	9
magnezită	14	25 - 40	50	1,1	12
magnezită	18	25 - 35	30	1,0	16

Obs.* Provine din adaosul de carbon (grafit, negru de fum) și din rășină

Din date se observă că, odată cu creșterea cantității de carbon din produsul refractar scade rezistența la compresiune și dilatarea termică liniară, respectiv conductivitatea cresc.

O serie de produse finite refractare din categoria celor obținute cu ajutorul rășinilor se pot observa în figurile nr. 25 și 26.

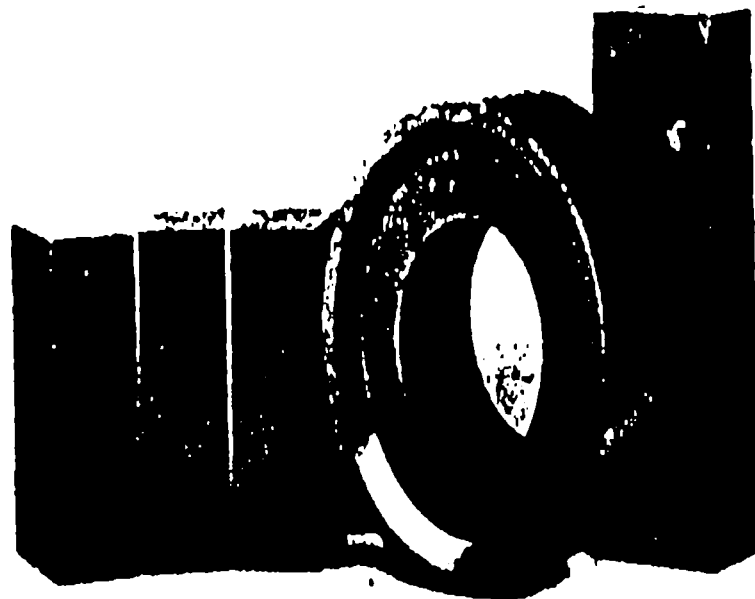


Figura nr. 25 Cărămizi și suportți refractari obținuți cu ajutorul lianților polimerici

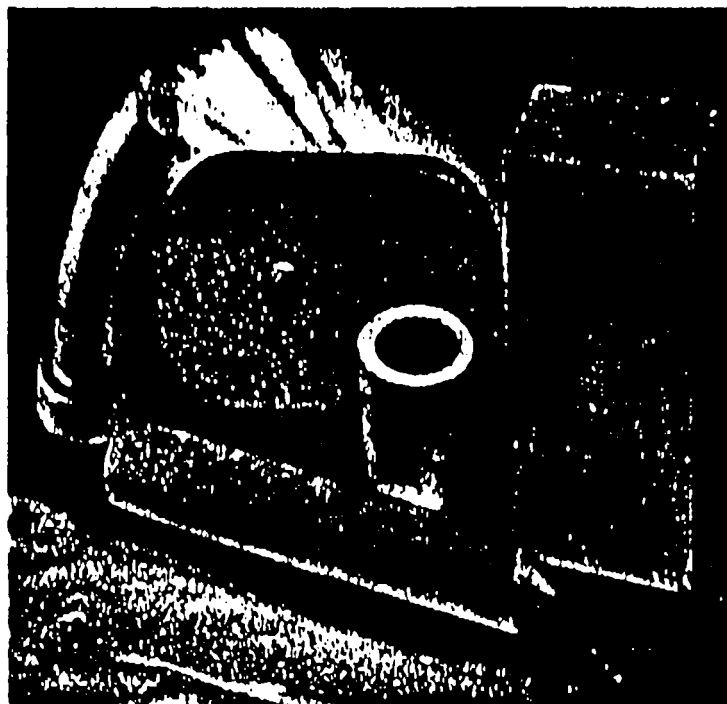


Figura nr. 26 Diverse produse refractare cu legături carbonice - orificii, dopuri, plăci, cărămizi.

În afară de produsele fasonate refractare prezentate, obținute prin utilizarea rășinilor, care sunt în contact direct cu topituri de metale, zguri, sticlă ș.a. se recomandă utilizarea acestor lianți și la fabricarea unor produse mai puțin refractare, dar izolatoare termic.

Firma Monsanto (USA), încă din anul 1971, produce pe baza patentului propriu o rășină fenolică utilizată la fabricarea unor materiale refractare izolatoare termic. Acest tip de liant este o soluție rezol (cu 70 % substanță solidă - rășină) modificat cu un aminoplast a cărei reticulare se face la 150°C [124]. Deasemenea se pot fabrica pe baza unor rășini, plăci izolatoare în instalațiile de turnare. Aceste plăci izolatoare conțin 95 % componentă anorganică și fibre organice și 5 % liant sub formă de rășină pulbere pe bază de novolac și hexa. Rășina în acest caz conferă produsului rezistență mecanică și la umiditate. Procesul de fabricație a acestor plăci izolatoare constă dintr-o fază de amestecare a componentelor urmată de vacuumare și presare, o uscare la 80-100°C și în final de un tratament termic la 180-200°C când are loc reticularea rășinii [120].

Din cele câteva produse prezentate se poate vedea marea diversitate de produse refractare, la fabricarea cărora se utilizează lianții polimerici.

3.2.2. Produse refractare nefasonate (monolitice) cu lianți polimerici

Din punctul de vedere al utilizării și al modului de punere în operă, acestea se pot clasifica astfel:

- mortare refractare - care sunt materiale pulverulente cu conținut de lianți cu o bună capacitate liantă;
- chituri refractare - ce sunt asemănătoare mortarelor, dar cu o granulație mult mai fină a agregatului (se utilizează în special rășinile epoxi)
- mase refractare de torcretare, care se folosesc pentru reparația sau întreținerea căptușelilor refractare prin torcretare;
- mase de stampare - materiale refractare folosite pentru confecționarea unor căptușeli monolitice.

Într-o serie din aceste tipuri de materiale refractare monolitice, drept lianți se utilizează o serie de polimeri reticulabili, literatura de specialitate amintind rășinile: fenolice, furanice și epoxidice, sub formă fluidă cât și pulverulentă. Dintre aceste tipuri de materiale refractare se prezintă câteva cazuri concrete, introduse și utilizate în practică în ultimii zece ani, în care liantul polimeric prezintă o serie de particularități interesante.

Masa refractară de injectare la orificiul de evacuare al furnalelor

Aceasta este un amestec de o anumită granulație de material refractar pe bază de Al_2O_3 , grafit, cocs și liant polimeric care servește la închiderea și deschiderea orificiului de evacuare a fontei din furnale. Modul de lucru și acționare al materialului se observă în figura nr. 27 [121].

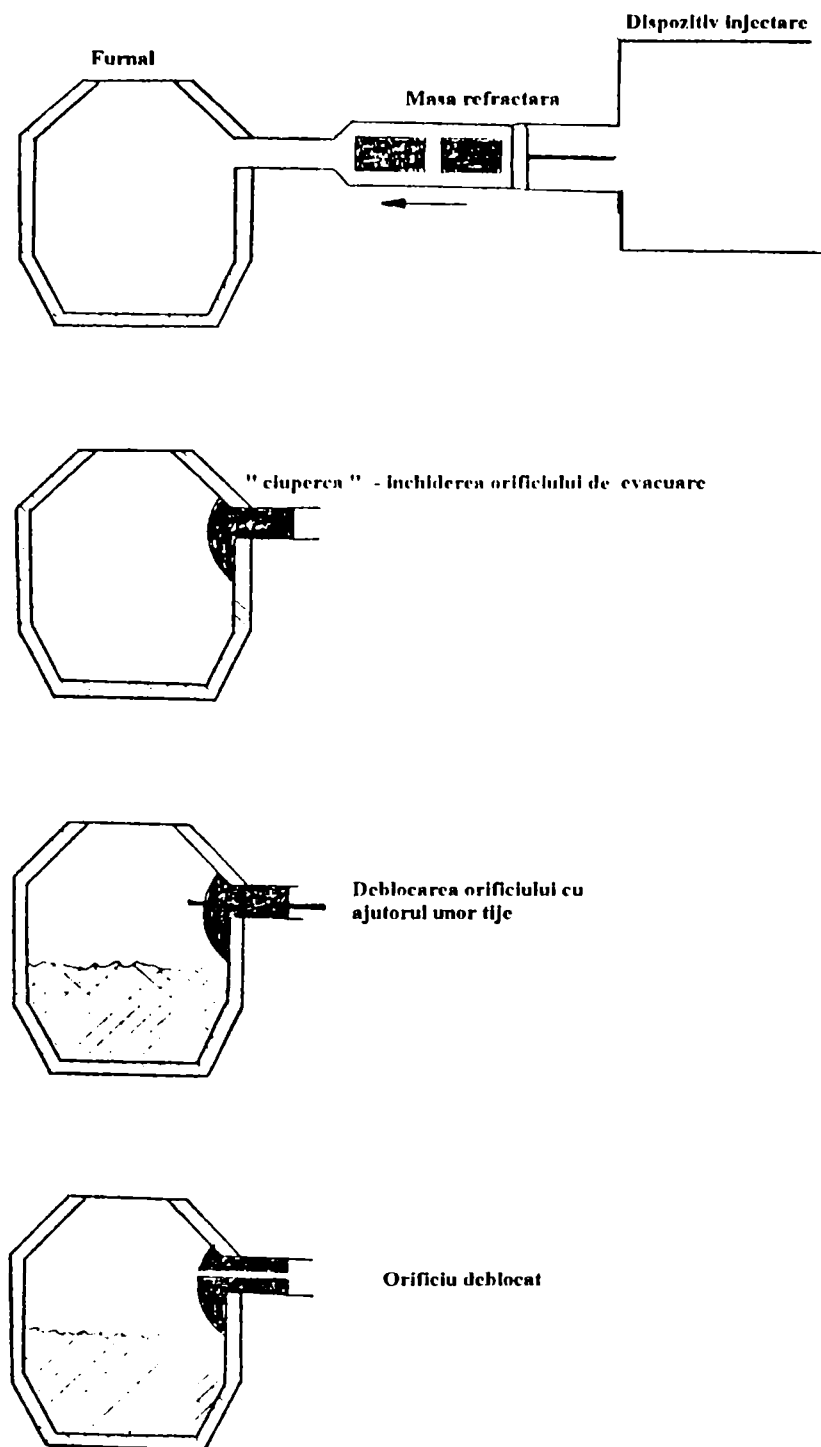


Figura nr. 27 Modul de acționare al unei mase refractare cu liant polimeric utilizat la închiderea și deschiderea orificiului de evacuare a fontei din furnale [121]

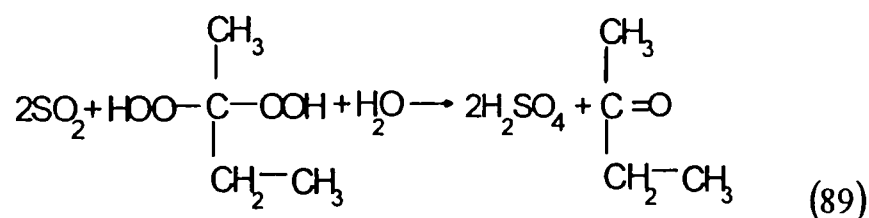
1. Injectarea masei refractare; 2. Includerea orificiului sub formă de ciupercă; 3. Deschiderea cu ajutorul unei tije și oxigen; 4. Orificiu deschis

Rășina fenolică sau furanică fluidă și pulbere utilizată în acest caz este amestecată în prealabil cu material refractar, obținându-se o masă semiuscată. Cu ajutorul unor extrudere vacuumate se elimină aerul și se dă materialului o formă de calup. După cum se observă din schemă, în prima fază se injectează masa refractară (120-350 bar) în orificiul de evacuare, până se obține în interior forma de "ciupercă". Injectarea masei trebuie să se facă cu o viteză prestabilită pentru ca rășina să reticuleze după momentul în care se formează "ciuperca". La deschiderea orificiului cu ajutorul unei lănci cu flacără cu exces de oxigen se poate "pătrunde" spre interior ca urmare a "arderii" din masă a carbonului provenit din cocs, grafit, respectiv rețeaua carbonică a rășinii [118]. Este foarte importantă alegerea adecvată a rășinii funcție de condițiile de lucru, în special de temperatură. Funcție de aceasta se alege un sistem de rășină fluidă care la temperatura de lucru va oferi masei o plasticitate adecvată în timpul injectării. Pulberea de rășină utilizată trebuie să aibă o linie de curgere bine determinată care permite "o curgere" (topire) între granulele refractare în timpul injectării, respectiv o acoperire cât mai mare din suprafața particulelor. De asemenea, după terminarea injectării rețeaua structurii reticulate ce se formează trebuie să fie cât mai densă, respectiv momentul începutului reticulării să coincidă cu terminarea injectării [121]. De exemplu o rășină rezolică utilizată în acest scop are următoarele proprietăți [125]:

- substanțe nevolatile $80,5 \pm 1,5 \%$;
- vâscozitate la 20°C 2600 ± 200 mPa s;
- timp de gel la 130°C 16 ± 2 min;
- fenol liber $21 \pm 3 \%$.

Și în cazul acestui produs refractar, rășina utilizată ca liant, în condițiile de exploatare trece prin faza de reticulare și carbonizare, ca rezultat formându-se rețelele carbonice.

Un alt sistem interesant este utilizat, la confecționarea formelor în care se face turnarea oțelului sau fontei pentru diferite piese. În acest caz se utilizează silice de mare puritate, alături de o rășină furanică sau furfurool/fenolică. Reticularea are loc în prezența H_2SO_4 ce se formează în sistem, în prezența unui peroxid organic.



SO₂ se adaugă sub formă de gaz lichefiat. Rășina furanică utilizată în aceste cazuri conține și 15-30 % rășină fenolică [126]. Sistemul se utilizează și în industria fabricării aluminiului în instalațiile de turnare. Avantajul acestui sistem față de alte procese este că se pot confecționa matrițe cu toleranțe dimensionale mici, proprietăți fizice bune, durabilități mari, costuri acceptabile [127].

Un alt caz întâlnit în practică este confecționarea căptușelii refractare a unor instalații din oțelării, de exemplu oala de turnare. Față de înzidirea clasică cu cărămizi, căptușirea acestora cu mase refractare monolitice cu legături carbonice furnizate de rășini ca lianți, are o serie de avantaje:

- implementare ușoară, muncă manuală redusă;
- rezistență bună la coroziune în special față de zguri, ca urmare a adaosului de carbon.
- posibilitatea încălzirii cu o viteză mare la temperatura de lucru;
- posibilitatea efectuării unor reparații numai în zonele critice (la cărămizi de multe ori trebuie schimbată toată zidăria).

Modul de aplicare a acestor materiale refractare monolitice în cazul oalelor de turnare din oțelării se prezintă schematic în figura nr. 2. Ce tip de rășină trebuie utilizat în aceste cazuri este o problemă controversată. O serie de utilizatori preferă rășina pulbere pe bază de novolac și hexa, alții ca urmare a eliminării amoniacului la reticulare nu folosesc hexa, iar alții preferă rășini fluide pe bază de novolac și alcool furfurilic sau rezoli cu vâscozitate mică.

Un alt sistem în care se utilizează în special rășinile este impregnarea unor produse refractare arse sau nearse în prealabil. Astfel, produsele refractare cu porozitatea, după faza de ardere, prea mare pentru utilizarea în diferite instalații în care această caracteristică fizică este nedorită, se supun impregnării cu rășini, în vederea reducerii porilor deschiși, respectiv măririi rezistenței față de zguri, ca urmare a aportului de carbon dat de rășină.[128]. Impregnarea produselor ceramice se poate face prin tehnologii "la cald" sau "la rece", sub vacuum și presiune așa cum se observă în figura nr. 29.

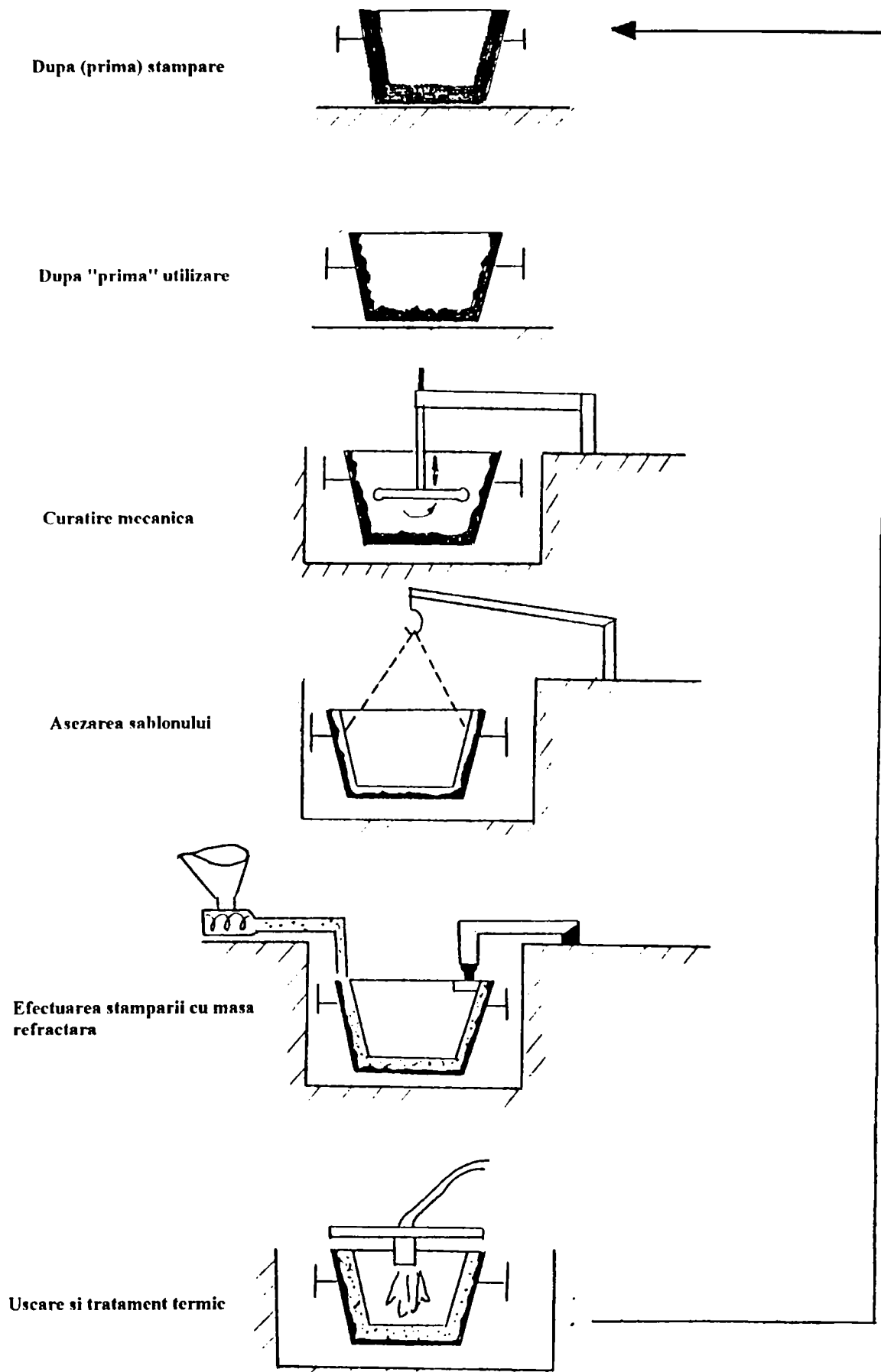
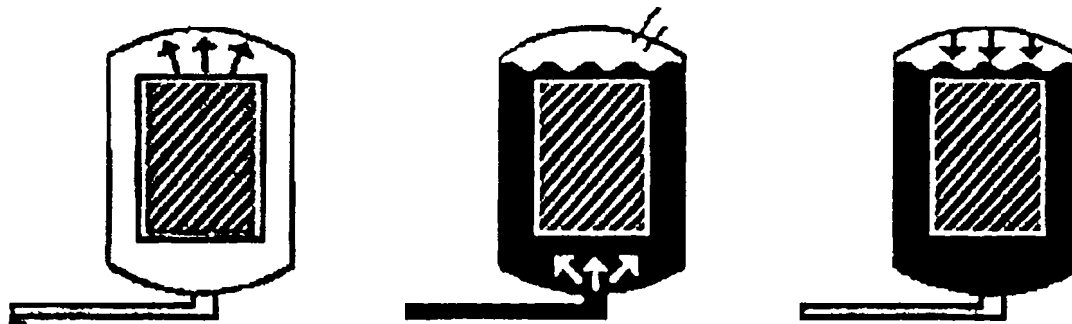


Figura nr. 28 Confecționarea unei oale de turnare oțel cu material refractar monolitic cu liant – rășină: a) după prima confecționare; b) după scoaterea din uz; c) curățire mecanică; d) așezarea șablonului de lucru; e) efectuarea noii căptușeli refractare; f) tratament termic.



1. Evacuarea aerului

2. Aspirarea rășinii

3. Impregnarea
sub presiune

Figura nr. 29 Schema procesului de impregnare vacum/presiune a unor produse refractare (de ex. plăci glisante de închidere – deschidere la oalele de turnare din oțelării) cu rășină fenolică lichidă.

În aceste cazuri se folosesc în special soluții de rezol sau novolac/hexa (vezi tabelul nr.22) utilizabile pentru impregnare și la temperatura camerei.

Tabelul nr. 22 Rășini fenolice pentru impregnare [118].

Tip	nevolatile, %	fenol liber, %	vâscozitate la 20°C (mPa s)
rezol	73 ± 1,5	7,5 ± 1	575 ± 75
novolac + hexa	60 ± 1,5	0,5	630 ± 50
novolac + hexa	72 ± 2	0,5	630 ± 50

Se observă că, față de rășinile utilizate ca lianți la fabricarea produselor fasonate, în aceste cazuri se utilizează rășini ale căror vâscozitate este mult mai mică. Este important ca după impregnare aceste produse să fie supuse unui tratament termic cu o viteză de încălzire bine stabilită, astfel încât sub influența temperaturii rășina să reticuleze înainte ca aceasta să "curgă" (să iasă la suprafață) din produs.

Din cele prezentate și în acest paragraf se poate din nou afirma că utilizările rășinilor în fabricarea unor produse refractare sunt foarte variate și că trebuie găsite întotdeauna condițiile cele mai bune pentru a satisface pe deplin necesitățile impuse în timpul utilizării produselor refractare în diferite instalații.

3. 3. Polimerii ca aditivi speciali la fabricarea de produse refractare

În cazul unor produse refractare monolitice, mai ales la utilizarea unor betoane refractare, cea mai critică problemă apare la "primul" tratament termic, mai exact la încălzirea acestora la temperatura de lucru. Căldura utilizată trebuie continuu controlată mai ales în intervalul 80 - 600°C când se elimină excesul de apă utilizat de la prelucrare, respectiv apa legată fizic și chimic. Dacă nu se utilizează o viteză de încălzire foarte mică, apare pericolul unor fisuri sau explozii ca urmare a vaporilor de apă neeliminați. Acest tratament termic lent duce la un consum de energie ridicat, iar surplusul de timp face ca nu întotdeauna să se poată exploata adecvat anumite instalații. La înlăturarea acestor probleme contribuie fibrele de polipropilenă (PP) sau polietilenă (PE) ce se amestecă în betonul refractar înainte de utilizare. La o temperatură relativ scăzută (PE la 128°C, PP la 145°C) aceste fibre se înmoaie după care se descompun generând capilare în betonul refractar monolitic. Capilarele formate cu legături între ele permit eliminarea mult mai ușoară a apei nelegate sau legate, sub formă de vapori. Astfel nu are loc creșterea presiunii la tratamentul termic, eliminându-se formarea fisurilor și a exploziilor de material, fenomen foarte des întâlnit în cazul unor betoane refractare cu densitate mare și porozitate mică. Fibrele de PP sau PE se adaugă de obicei între 0,02 - 0,04 % masă, ceea ce înseamnă că într-un cm³ de beton sunt 30-60 de fibre, deci ele sunt foarte apropiate unele de altele, formând rețele în betonul refractar de la suprafața exterioară (de obicei mai caldă) spre interior [129]. Fibrele de PP și PE fac posibilă utilizarea unei viteze de încălzire mult mai mari la tratamentul termic la care se supune betonul refractar, după temperatura de topire a acestora.

Fibrele firmei Dramicon (Franța) au următoarele caracteristici [129]:

- Dramicon PP: - 2,8 d tex sau 17 d tex (d-diametru):
 - rezistența la rupere 300 - 400 MPa;
 - modul de elasticitate 6000 - 9000 MPa;
 - densitate 0,91 g/cm³ ;
 - temperatura de înmuiere 145°C;
 - temperatura de topire 165°C;
 - temperatura de descompunere > 300°C.

- Dramicon PE - diametru 4dtex , 17dtex;
- densitate 0,93 - 0,97 g/cm³
- temperatura de înmuiere 128°C
- temperatura de topire 135°C;
- temperatura de descompunere > 300°C.

Tot cu ajutorul fibrelor se pot obține porozități controlate în cazul unor produse refractare ce necesită această proprietate.

În finalul acestor considerente trebuie menționat faptul că încă o serie de alți polimeri ca de exemplu: acidul poliacrilic și metacrilic, alcoolul polivinilic, polietilenglicolul etc., pot fi utilizați la fabricarea unor produse refractare cu diverse roluri: materiale de dispersare, lianți temporari, spumanți, plastifianți.

PARTEA II

4. Tema și programul lucrărilor

După prezentarea problemelor teoretice legate de utilizarea polimerilor în industria materialelor refractare, din partea I a prezentei lucrări, s-a impus pe mai departe, realizarea unei corelări între proprietățile unor tipuri de polimeri și caracteristicile produselor refractare obținute cu ajutorul acestora, folosind determinările experimentale practice proprii, efectuate pe parcursul a mai multor ani.

Există puține lucrări publicate ce se ocupă cu studiul unor corelări între proprietățile câtorva tipuri de polimeri [1; 5; 46] și o serie de caracteristici fizico – mecanice ale produselor refractare, obținute cu acești lianți polimerici.

În afară de importanța teoretică a considerațiilor expuse în capitolele ce urmează, s-a încercat să se prezinte în mod cât mai sugestiv o serie de informații utile specialiștilor din acest domeniu, privind condițiile optime de utilizare ale unor rășini, la obținerea de produse refractare.

Majoritatea sistemelor refractare studiate, se bazează pe utilizarea magnezitei sinterizate, aceasta fiind una din principalele materii prime folosite la obținerea de produse refractare înzidite în diferite cuptoare și instalații din industria metalurgică a oțelului.

Într-o primă etapă, s-a efectuat un studiu comparativ al proprietăților fizico-mecanice al unor refractare magnezitice obținute cu liant “clasic” pe bază de gudron și de novolac, în diferiți solvenți. În cursul efectuării studiului comparativ s-a căutat găsirea cantităților optime de utilizare a lianților în procesul de fabricație. Deasemenea s-a urmărit modul în care influențează o serie de caracteristici ale produselor refractare, precum și tipul și cantitatea de solvent (etandiol, alcool furfurilic) utilizat la prepararea soluțiilor de novolac. Pe baza rezultatelor obținute, s-au formulat explicațiile teoretice privind noțiunea de solvent “reactiv” în cazul soluțiilor de novolac pe bază de etandiol și alcool furfurilic utilizate ca lianți.

În etapa următoare a lucrărilor experimentale, s-au efectuat studii comparative privind utilizarea novolacului și rezolului ca lianți la obținerea unor produse magnezitice, respectiv s-a urmărit găsirea cantităților optime de utilizare a acestora. Determinările s-au făcut la finalul celor două etape de transformare prin care trec lianții în cursul formării rețelelor carbonice și anume: reticularea și carbonizarea (cap 5 și 6).

În determinarea condițiilor optime de utilizare a rășinilor fenolice ca și lianți la fabricarea unor produse refractare magnezitice, pe lângă alegerea corectă a tipului și cantității de rășină examinate în capitolele 5 și 6, un alt parametru important se impune a fi urmărit, mai ales pentru influența lui asupra proprietăților fizico-mecanice ale produselor refractare fasonate, și anume: forța de presare. Astfel, în capitolul 7 s-a studiat influența forței de presare asupra unor proprietăți fizico – mecanice importante, indispensabile în caracterizarea acestor produse refractare, urmărindu-se găsirea intervalului optim de lucru.

În final, pentru a reliefa și mai mult seria avantajelor ce se pot obține cu ajutorul unor polimeri la fabricarea refractarelor, se prezintă un studiu al efectului impregnării cu rășini fenolice a unor produse refractare.

5. Studiul comparativ al unor proprietăților unor materiale refractare magnezitice obținute cu lianți pe bază de gudron și de novolac în diferiți solvenți

Lianții pe bază de novolac prezintă un rol important în fabricarea respectiv, în timpul utilizarea unor produse refractare , așa după cum s-a arătat în cursul capitolului 3.

Procesul tehnologic de obținere a unor materiale refractare magnezitice cu lianți pe bază de rășini, după cum s-a mai menționat, constă într-o primă etapă practic, în amestecarea componentelor, în acest caz: magnezită, lianți și alți aditivi speciali (grafit, antioxidanți, etc.). În continuare procesul tehnologic de fabricație presupune fasonarea prin presare și tratamentul termic în două etape: primul la maxim 200° C când practic are loc reticularea liantului, urmat de carbonizare la 900-1000°C, când se formează rețelele de carbon din rășina reticulată.

La obținerea lianților lichizi, pe bază de novolac, utilizați la fabricarea produselor magnezitice, se pot folosi diferiți solvenți, prin care se poate regla o serie de proprietăți ale soluției de rășină, ca de exemplu: vâscozitatea, timpul de gelifiere, etc..

Ne-am propus, studiul comparativ al unor proprietăți pentru materiale refractare magnezitice, funcție de tipul și cantitatea de solvent utilizat la obținerea liantului pe bază de novolac, respectiv pe bază de gudron, după cele două faze de fabricație: reticulare și carbonizare. Deasemenea, s-a urmărit determinarea cantității optime de solvent, utilizată la prepararea soluțiilor de novolac, în vederea obținerii unor proprietăți cât mai bune pentru produsele refractare magnezitice.

Pentru a scoate în evidență, rezultatele mai bune ce se obțin prin utilizarea ca lianți a soluțiilor de novolac la fabricarea unor produse refractare magnezitice, în determinările efectuate s-au comparat proprietățile acestor sisteme cu cele obținute utilizând ca liant, gudronul.

5.1 Materiale utilizate

Tipurile de materiale utilizate și o serie de caracteristici ale acestora sunt prezentate în cele ce urmează:

- a.) novolac Plastasol E99833 fabricat de firma Plasta Erkner GmbH, Germania, cu următoarele proprietăți:
- vâscozitate la 20°C 29580 mPa.s (DIN 53015)
 - substanțe nevolatile 72,5% (DIN 16916 – 02 – H₁)
 - fenol liber 0.2% (DIN 16916 – 02 – L₂)

- solvent – alcool furfurilic în cantitate de 27%
- b.) novolac Plastasol E99834 fabricat de aceeași firmă, cu următoarele proprietăți:
 - vâscozitate la 20°C 25000 mPa.s (DIN 53015)
 - substanțe nevolatile 72,5% (DIN 16916-02—H₁)
 - fenol liber 0,2% (DIN 16916-02-L₂)
 - solvent – ctandiol în cantitate de 27%
- c.) alcool furfurilic fabricat de firma Guskoop cu următoarele caracteristici:
 - puritate > 98%
 - densitate la 20°C 1,129-1,135 g/cm³
 - interval de fierbere 170 – 171°C
 - conținut de apă <0.3%
- d.) etandiol fabricat de firma Conlac cu:
 - puritate >99%
 - densitate la 20°C 1.112 – 1.116 g/cm³
 - interval de fierbere 194 – 205°C
 - conținut de apă <0.3%
- e.) gudron provenit de la cocsificarea cărbunelui firma Dunafer cu următoarea compoziție:
 - gudron 50 – 52%
 - antracen 42 – 48%
 - naftalină 2 – 3%
 - densitate 1,2 g/cm³
 - punct de fierbere 360°C + produși de distilare
- f.) hexametilentetramină fabricată de firma Reanal cu următoarele caracteristici:
 - puritate min. 99 %
 - umiditate max. 2 %
 - pH (10 %, 25°C) 8,5 – 9,5
 - săruri de amoniu max. 0,05%
- g.) magnezită sinterizată cu următoarele caracteristici:
 - compoziție chimică: MgO – 96,5%; SiO₂ - 1,4%; Al₂O₃ – 0,6%;
Fe₂O₃ – 0,6%; CaO – 1,8%
 - granulație: > 1 mm 3,3%
 - 0,7 – 1 mm 10,8%
 - 0,5 – 0,7 mm 15,5%
 - 0,25 – 0,5 mm 24,1%
 - 0,125 – 0,25 mm 18,4%
 - < 0,125 mm 27,9%

Utilizând soluția de novolac de la punctul a) și alcoolul furfurilic s-au efectuat soluții cu 30, 35, 40, 45, 50 % alcool furfurilic notate cu Nf₃₀, Nf₃₅, Nf₄₀, Nf₄₅, Nf₅₀. Identic, utilizând soluția de novolac de la punctul b) și etandiol s-au preparat soluții de aceleași concentrații notate cu Ng₃₀, Ng₃₅, Ng₄₀, Ng₄₆, Ng₅₀.

5.2 Modul de lucru.

Amestecarea magnezitei sinterizate cu lianții (soluțiile de novolac + hexa, respectiv gudron) s-a efectuat la temperatura camerei. În toate cazurile s-a lucrat la un raport de 5% liant față de cantitatea de magnezită luată 100. În cazul probelor cu novolac s-a adăugat și 10% hexa față de cantitatea de rășină ca agent de reticulare. După omogenizarea masei s-au fasonat epruvete cilindrice de 50x50 mm, presate cu o forță de, 1600 kgf/cm². Epruvetele astfel obținute s-au supus unui tratament termic (reticulării) la 180°C timp de 6h, cu o viteză de încălzire de 30° C / h. Apoi s-a efectuat carbonizarea în mediu reducător la 150° C conform standardului EN-993-3:1997. În urma tratamentului termic la 180° C, respectiv a carbonizării, s-au determinat modificările de înălțime Δh (%), scăderea masei Δm (%), respectiv densitatea aparentă ρ_s (g/cm³) și porozitatea aparentă L (%) s-au determinat prin metoda absorbției de apă la fierbere, conform standardului EN-993-1:1995, iar rezistența la compresiune la rece R.C (N/mm²) conform standardului EN-993:5. La determinarea densității aparente, absorbției de apă, porozității aparente și rezistenței la compresiune, măsurătorile dimensionale ale epruvetelor s-au efectuat întrebuițând un șubler cu precizia 0,05 mm, masele s-au determinat prin cântărire pe o balanță de laborator cu precizia 0,01 g. Rezistența la compresiune s-a efectuat pe un număr de 6 probe, valoarea medie stabilindu-se prin media aritmetică a acestora. Pentru aceste determinări se va utiliza pe mai departe indicele „r” pentru măsurătorile după reticulare, respectiv „c” pentru cele după carbonizare. (De exemplu: modificarea înălțimii de după reticulare Δh_r , iar după carbonizare Δh_c).

5.3 Proprietățile obținute după tratamentul termic de reticulare

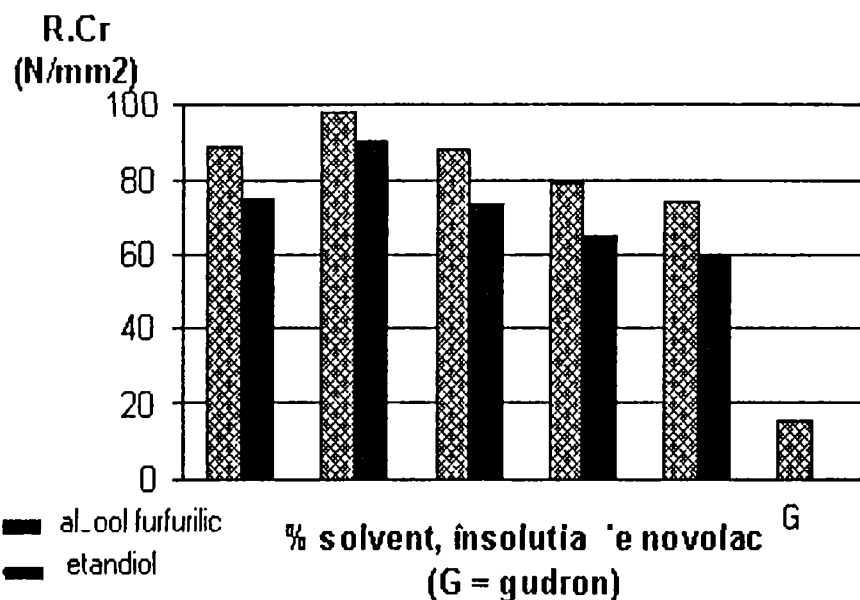
În vederea investigării rolului etandiolului respectiv alcoolului furfurilic utilizați ca solvenți la prepararea soluțiilor de novolac, respectiv a gudronului, lianți pentru sistemul refractar magnezitic, prin măsurătorile efectuate față de cele amintite la începutul cap. 5 s-a urmărit și efectul solventului asupra proprietăților care prezintă importanță în caracterizarea unui produs refractar de acest tip. În tabelul 23 sunt prezentate modificările înălțimii și masei epruvetelor (Δh_r , Δg_r), precum și densitatea aparentă (ρ_{sr}), porozitatea aparentă(Lr) a probelor reticulate.

Tabelul 23. Valorile Δh_r , Δg_r , ρ_{sr} , și L_r respectiv diferența modificării masei a două probe consecutive + δ_{gr} funcție de tipul și cantitatea de solvent (etandiol sau alcool furfurilic) din soluțiile de novolac (notate cu Nf_{30} , Nf_{50} respectiv Ng_{30} până la Ng_{50}). Probele cu gudron sunt notate cu G.

Proba	Δh_r (%)	Δg_r (%)	ρ_{sr} (gr/cm ³)	L_r (%)	+ δ_{gr} (%)
Nf_{30}	+0.35	-0.896	2.77	15.10	
Nf_{35}	+0.33	-0.975	2.73	15.62	-0.079
Nf_{40}	+0.23	-1.090	2.73	15.80	-0.115
Nf_{45}	+0.15	-1.210	2.74	16.47	-0.120
Nf_{50}	+0.12	-1.350	2.73	16.63	-0.140
Ng_{30}	+0.21	-1.318	2.73	16.08	
Ng_{35}	+0.17	-1.410	2.71	16.30	-0.092
Ng_{40}	+0.16	-1.560	2.72	16.40	-0.150
Ng_{45}	+0.12	-1.730	2.72	17.34	-0.170
Ng_{50}	+0.12	-1.920	2.71	17.29	-0.190
G	+0.15	-0.840	2.77	15.24	-

În figura 30. se prezintă variația rezistenței la compresiune la rece (RC_r) a epruvetelor, după reticulare, funcție de liantul utilizat cu indicații asupra rezistenței structurii reticulate formate.

Figura 30. Variația rezistenței la compresiune la rece, ($R.Cr$), a probelor reticulate funcție de cantitatea și tipul de solvent (alcool furfurilic sau etandiol) folosit la obținerea soluției de novolac folosit ca liant în sistemul refractar magnezitic.



5.4 Proprietățile produselor refractare obținute după carbonizare

Rezistența mecanică respectiv o serie de proprietăți ale structurilor rețelelor carbonice formate după carbonizare, prezintă o importanță deosebită din punctul de vedere al utilizabilității acestor produse refractare cu lanți polimerici. Și anume, cu cât structura rezultată prezintă o rezistență la compresiune la rece și la cald, modulul lui Joung și rezistența la rupere mai mari, cu atât produsele refractare prezintă durabilități mai ridicate[131].

Pentru a studia efectele survenite în urma carbonizării, pe epruvete s-au determinat variația înălțimii Δh_c , pierderea de masă Δg_c , porozitatea L_c , densitatea aparentă δ_{sr} (g/cm^3) și Δg_{r+c} suma pierderilor de masă la reticulare și carbonizare. Datele obținute sunt prezentate în tabelul nr. 24, iar variația rezistenței la compresiune la rece $R.Cc$ (N/mm^2), în figura nr.31.

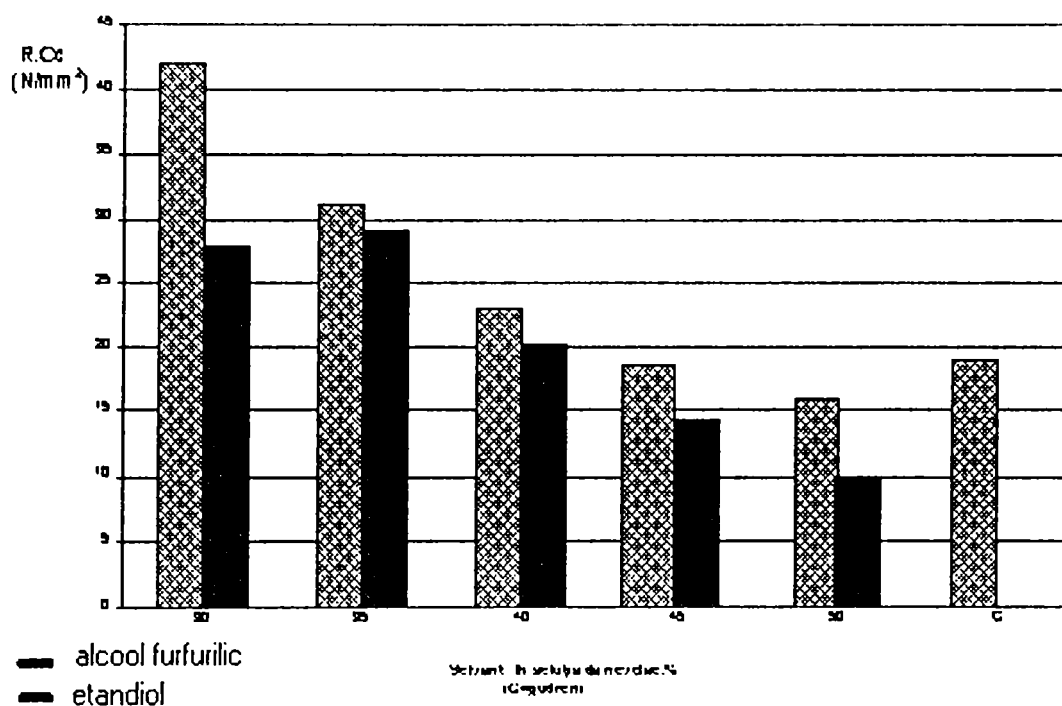
Tabelul 24. Variația Δh_c , ρ_{sc} , L_c , Δg_c , Δg_{r+c} și C_{rez} funcție de cantitatea și tipul de solvent – etandiol sau alcool furfurilic – utilizat la prepararea soluțiilor de novolac (notate cu Nf₃₀ până la Nf₅₀ și Ng₃₀ până la Ng₅₀), respectiv ale probelor cu gudron, utilizate ca liant într-un sistem refractar pe bază de magnezită, după carbonizare.

Proba	Δh_c (%)	ρ_{sc} (g/cm^3)	L_c (%)	Δg_c (%)	Δg_{r+c} (%)	C_{rez} * (%)
Nf ₃₀	-1,10	2,71	23,20	-1,19	-2,09	58,2
Nf ₃₅	-0,07	2,72	23,46	-1,65	-2,64	47,2
Nf ₄₀	-0,81	2,70	22,54	-1,87	-2,96	40,8
Nf ₄₅	-0,70	2,69	22,46	-2,22	-3,41	31,8
Nf ₅₀	-0,67	2,70	22,84	-2,43	-3,76	24,8
Ng ₃₀	-0,85	2,70	22,17	-1,25	-2,56	48,8
Ng ₃₅	-0,45	2,69	22,65	-1,74	-3,15	37,0
Ng ₄₀	-0,74	2,68	22,68	-2,02	-3,58	28,4
Ng ₄₅	-0,43	2,70	23,48	-2,18	-3,91	21,8
Ng ₅₀	-0,22	2,69	23,56	-2,37	-4,29	14,2
G	-0,30	2,72	20,75	-1,90	-2,74	45,2

- Obs.Cu C_{rez} s-a notat cantitatea de carbon rezidual format după carbonizare, calculat:

$$C_{rez} = \frac{\text{Cantitatea inițială de rășină} - \Delta g_{r+c}}{\text{Cantitatea inițială de rășină}} \cdot 100.$$

Figura 31. Variația rezistenței la compresiune la rece R.Cc (N/mm²) a sistemului refractar magnezitic, funcție de cantitatea și tipul de solvent utilizat la obținerea soluției de novolac folosit ca liant și a probei cu gudron, după carbonizare.



5.5 Discuții privind rezultatele obținute după reticulare

Prin măsurătorile efectuate s-a urmărit să se determine efectul solventului (în aceste cazuri, alcool furfurilic și etandiol) utilizat la prepararea soluțiilor de novolac utilizate ca liant la obținerea materialului refractar magnezitic, asupra unor proprietăți fizico-mecanice ale masei refractare, respectiv compararea acestora cu sistemul în care s-a utilizat gudron (liant clasic).

Din valorile prezentate în tabelul 23. se observă că, atât în cazul utilizării alcoolului furfurilic cât și al etandiolului ca solvenți pentru soluțiile de novolac, odată cu creșterea raportului solvent/rășină, în intervalul 30-50% scade efectul modificării înălțimii ca rezultat a procesului de reticulare. În cazul probelor cu alcool furfurilic, această modificare este ceva mai intensă. De exemplu între probele Nf₃₀ și Nf₅₀ variația modificării înălțimii este de 66% pe când între probele Ng₃₀ și Ng₅₀ este de 42%. Deci, în cazul etandiolului cu creșterea cantității de solvent dilatația ce apare la reticulare este mai puțin pronunțată decât în cazul alcoolului furfurilic.

În cazul utilizării alcoolului furfurilic ca solvent la prepararea soluțiilor de novolac, în cadrul sistemului refractar studiat modificarea densității aparente este nesemnificativă între probele Nf₃₅ și Nf₅₀. În schimb între Nf₃₀ și Nf₃₅ apare o scădere destul de mare ce trebuie luată în considerație când se urmărește fabricarea unor produse refractare cu densitate cât mai mare. În cazul probelor Ng₃₀ până la Ng₅₀, variația lui ρ_{sr} este nesemnificativă.

În ceea ce privește porozitatea aparentă L_r , la ambele sisteme odată cu creșterea cantității de solvent, fie acesta alcool furfurilic sau etandiol, crește valoarea porozității, fapt nedorit când se urmărește obținerea unor produse refractare cu porozitate cât mai redusă. Această ușoară creștere a porozității se explică pe de-o parte prin modificarea efectului de adeziune particulă refractară și rășină – ca acțiune directă a comportării materialului la presare (fasonare), iar pe de altă parte (în măsură mai mică) prin volatilizarea solventului și a compușilor volatili rezultați la reticulare.

Comparând valorile Δh_r ale probelor cu rășină față de cea cu gudron, se observă că și în cazul probei G apare o dilatare de 0,15% care este apropiată în valoare cu probele de 40% și 45% etandiol respectiv alcool furfurilic. În schimb valoarea porozității, după prima etapă de tratament termic, este mai scăzută în cazul probei G decât în cazul probelor cu rășini, excepție fiind doar Nf₃₀. Deci gudronul conferă sistemului o plasticitate bună ce permite la fasonare o „alunecare” – așezare optimă a granulelor de material refractar.

Scăderea masei Δg_r la reticulare, ne dă informații asupra emisiei de gaze și de compuși volatili, ca rezultat al formării legăturilor tridimensionale între lanțurile de polimer, respectiv evaporării solventului. Pentru a determina modul în care solventul participă sau nu la formarea structurilor tridimensionale sunt necesare studii destul de laborioase a gazelor rezultate în timpul procesului de reticulare. În schimb din valorile experimentale prezentate, se poate observa că, în cazul utilizării alcoolului furfurilic pierderea de masă este mai mică decât în cazul utilizării etandiolului. Chiar mai mult, făcând diferența între două probe consecutive a δg_r și ținând cont și de creșterea cantității de solvent între două probe consecutive, rezultă că o parte din solvent rămâne legat în sistem. În cazurile studiate alcoolul furfurilic rămâne în sistem în cantitate mai mare decât etandiolul.

Valorile R.Cr (vezi figura 30.) în cazul probelor cu rășină prezintă un maxim în jurul valorii de 35% solvent din soluția de novolac. Cu toate că s-ar aștepta ca, o dată cu creșterea cantității de rășină din liant să crească valoarea rezistenței mecanice a sistemului, totuși se observă că are loc o creștere a rezistenței la compresiune între doar 30-35% solvent se poate explica prin faptul că rășina cu 30% alcool furfurilic sau etandiol având o vâscozitate destul de mare la temperatura de 20°C și datorită faptului că amestecarea s-a făcut la temperatura camerei (în aceste cazuri făcându-se mai greu) nu s-a format pelicula de rășină pe și între granulele de magnezită în condiții optime. În schimb peste 35 % solvent în rășină, se observă că în cazul ambelor sisteme de rășină, cu creșterea cantității de solvent

din soluția de novolac scade valoarea lui R.Cr, ca urmare a micșorării cantității de rășină din sistem. Mai mult, la aceleași cantități de solvent, alcoolul furfurilic produce rezistență mecanică mai mare decât etandiolul. Pentru cazul probei în care s-a utilizat gudronul ca liant, valoarea R.Cr este mult mai mică față de sistemele cu rășini, deci se pot obține valori pentru rezistența la compresiune net superioare dacă se utilizează ca lianți solvenții pe bază de novolac.

5.6 Discuții privind rezultatele obținute după carbonizare

În urma carbonizării sistemelor cu rășini cât și cu gudron, din valorile modificării dimensionale (înălțimii) Δh_c (vezi tabelul 24.) a epruvetelor, se observă că, are loc o contracție, a cărei intensitate scade cu creșterea cantității de solvent a soluției de novolac. La probele Nf₃₀ până la Nf₅₀ acest proces este mai pronunțat decât în cazul Ng₃₀ până la Ng₅₀. La carbonizare, are loc în continuare o volatilizare a unor produși (vezi tabelul 24. Δg_c), ca urmare a unor procese de scindare ce au loc [106]. La proba cu gudron (G) se observă că variația de înălțime Δh_c este mult mai mică (față de probele cu rășină, iar scăderea masei Δg_{r+c} după cele două faze de tratament termic este de 2,74%, ceea ce înseamnă că în sistem a rămas în jur de 2,26% carbon rezidual ~45% din cantitatea inițială de gudron).

Din valorile lui Δg_{r+c} (scăderii masei epruvetelor după cele două etape de tratament termic) se poate deduce prin calcul cantitatea de carbon rezidual rămas în sistem (prin raportarea față de cantitatea inițială de rășină). Dacă se compară valorile lui Δg_{r+c} cu cantitatea de liant inițial introdus în sistem, care s-a menținut constantă la valoarea de 5%, se poate observa că, în cantitatea de carbon rezidual rezultat în urma carbonizării liantului este mai mare cazul utilizării alcoolului furfurilic ca solvent. La ambele sisteme studiate cu creșterea cantității de solvent din soluția de novolac are loc o scădere a cantității de carbon rezidual (rețele carbonice) ce se formează (vezi tabelul 24.).

Din figura 31. se vede că, independent de tipul de solvent, fie acesta alcool furfurilic sau etandiol, odată cu creșterea cantității de solvent are loc o scădere a rezistenței la compresiune a probelor realizate. Trebuie remarcat faptul că, cu toate că după tratamentul termic de reticulare la utilizarea gudronului ca liant, valoarea lui R.Cr era mult mai mică decât a celor cu rășină, după carbonizare diferențele dintre probele cu liant pe bază de novolac și cea cu gudron, nu prezintă o discrepanță așa de accentuată.

5.7 Concluzii și comentarii privind rezultatele obținute.

Utilizarea alcoolului furfurilic sau a etandiolului ca solvenți la prepararea unor soluții de novolac, în vederea obținerii lianților pentru fabricarea de produse refractare este avantajoasă, deoarece se pot obține o serie de proprietăți convenabile cu ajutorul rețelelor de carbon ce rezultă în urma reticulării și carbonizării rășinii. Într-o primă etapă prezintă importanță găsirea raportului optim solvent/rășină, care să satisfacă atât cerințele din punct de vedere tehnologic (omogenizarea optimă a componentelor, presarea produsului, etc.), cât și obținerea unor proprietăți fizico-mecanice de performanță ale produsului refractar.

Din valorile obținute după reticulare și carbonizare, pentru sistem refractar pe bază de magnezită sinterizată, când amestecarea cu liant s-a făcut la temperatura camerei („la rece”), se observă că la o cantitate de peste 35% solvent din soluția de novolac, fie acesta etandiol fie alcool furfurilic, o serie de proprietăți, cum ar fi : porozitatea și rezistența la compresiune se înrăutățesc. Dacă se urmărește obținerea unei cantități de carbon rezidual cât mai mare în urma carbonizării rășinii, se recomandă să se lucreze cu max. 35% solvent la prepararea soluției de rășină.

Indiferent de tipul de solvent utilizat la prepararea soluției de rășină, la reticulare are loc o dilatare, iar formarea rețelelor de carbon în timpul procesului de carbonizare, are loc prin contracție, de care trebuie să se țină cont la proiectarea unor căptușeli refractare cu material de acest tip. Aceste modificări dimensionale, în cursul celor două faze prin care trece produsul refractar, scad în intensitate o dată cu creșterea cantității de solvent din soluția de novolac. De valorile acestor modificări trebuie să se țină cont la fabricarea respectiv la implementarea produselor refractare de acest gen.

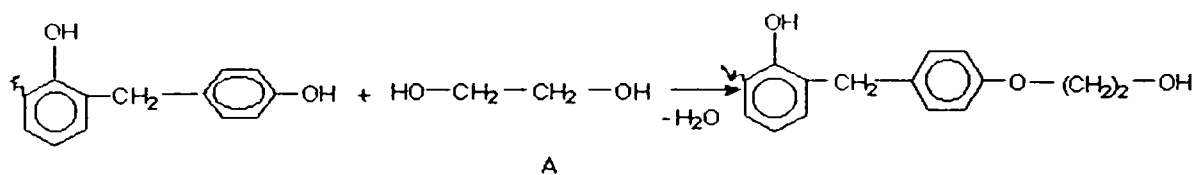
Soluția de novolac utilizată ca liant, obținută cu 30-35% alcool furfurilic sau etandiol conduce la obținerea unor proprietăți fizico-mecanice ale produsului refractar mai avantajoase decât gudronul.

Comparând efectul alcoolului furfurilic și etandiolului ca solvenți pentru obținerea liantului polimeric, din valorile determinate după reticulare și carbonizare pentru sistemul refractar magnezitic, a rezultat că alcoolul furfurilic duce la obținerea unor valori mai mari ale rezistenței la compresiune decât etandiolul. După reticulare, la cantități echivalente de solvent din soluția de novolac, în cazul sistemelor cu alcool furfurilic rezistența la compresiune este cu 8-15 N/mm² mai mare decât în cazurile cu etandiol. După carbonizare, diferențele sunt mai mici, fiind între 1-14 N/mm². Trebuie remarcat faptul că, chiar și o îmbunătățire a rezistenței la compresiune de 5-10 N/mm² este foarte avantajoasă, deoarece aceasta duce la creșterea performanțelor produselor refractare astfel obținute.

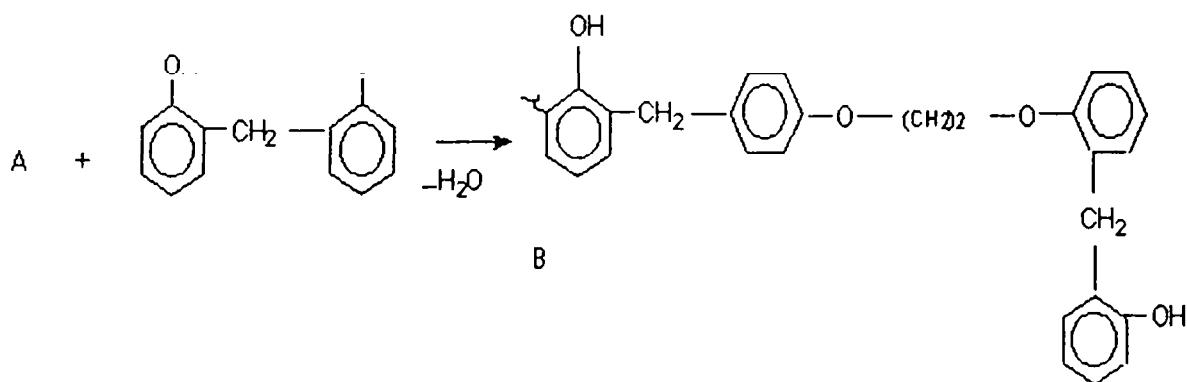
Din valorile pierderilor de masă după reticulare și carbonizare se poate deduce că utilizarea soluțiilor pe bază de alcool furfurilic duc nu numai la formarea unor rețele de carbon mai rezistente, ci și la un aport de carbon polimeric este mai mare decât în cazul soluțiilor de novolac cu etandiol. Cu toate că între valorile, Δg_{r+c} pentru cele două sisteme studiate, (vezi tabelul 24 valorile C_{rez}) la prima vedere se

pare că diferențele sunt ne semnificative, raportând acestea la cantitatea inițială de liant introdus în sistem (5%), rezultă că în cazul soluțiilor de novolac obținute cu alcool furfurilic pierderile de masă sunt cu cca 10 % mai mici decât în cazul utilizării etandiolului ca solvent. Deci alcoolul furfurilic duce la obținerea unei cantități de carbon rezidual cu aproximativ 10 % mai mare decât etandiolul, în cazul utilizării lor la obținerea unor soluții de novolac, ca liant pentru produse refractare magnezitice.

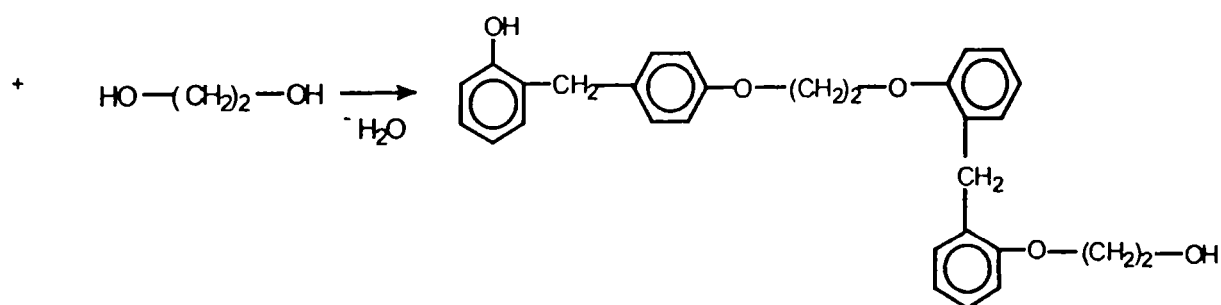
Problema ce s-a pus mai departe a fost găsirea unei explicații teoretice pentru rezultatele experimentale obținute cu cei doi solvenți reactivi, alcool furfurilic și etandiol. Etandiolul posedând două grupe hidrozil, deci având funcționalitatea 2, poate participa la reacții de condensare cu novolacul în timpul procesului de reticulare, de tipul:



(91)



(92)



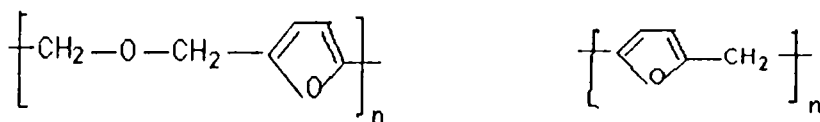
Efectul acestor reacții se însumează delui al hexametilentetraminei, ca agent de reticulare a novolacului (paragraful 1.1.2.3.).

Alcoolul furfurilic poate participa mai ușor decât etandiolul la o serie de reacții de autocondensare, respectiv, ca urmare a prezenței dublelor legături C=C din ciclul furanic, participă la reacții de polimerizare, fapt susținut de o serie de lucrări de specialitate [132, 82].

Gruparea hidroximetilenică de pe ciclul furanic teoretic conferă alcoolului

furfurilic funcționalitatea 1. În schimb o serie de lucrări de specialitate susțin că , la condensarea intramoleculară a alcoolului furfurilic, acesta se comportă ca un monomer bifuncțional, rezultând polimeri liniari de tipul [83]:

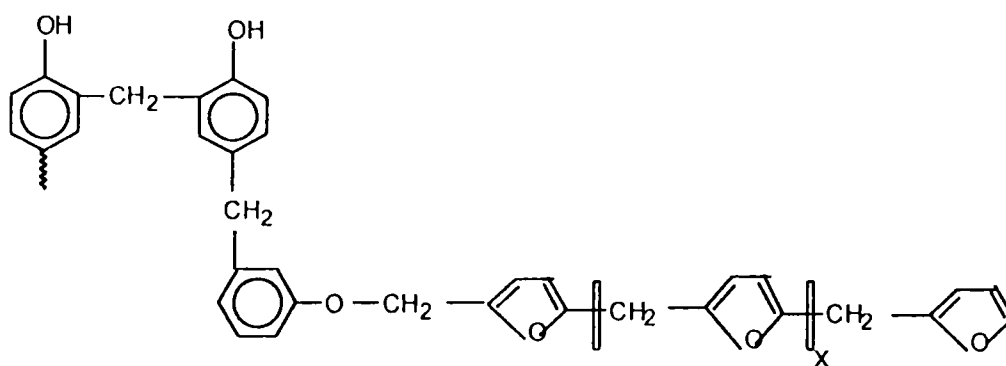
(93)



și

Prepolimerii astfel formați, pot participa mai departe la reacții de condensare cu novolacul, ca de exemplu:

(94)



În plus punțile metilenice și metilen-eterice din prepolimeri pot participa, asemănător celor din structura novolacului, la reacții de reticulare cu hexametilentetraamina prezentă în sistem.

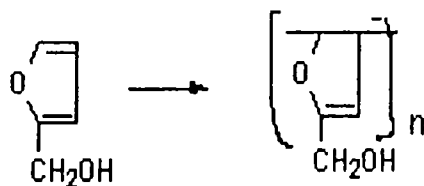
Polimerizarea alcoolului furfurilic s-ar putea realiza prin cointeresarea ambelor duble legături sau numai al uneia [82]:

(95)



respectiv:

(96)



Pe baza celor prezentate mai sus, se observă că alcoolul furfurilic are posibilitatea de a participa la un număr mai mare de tipuri de reacții, decât etandiolul, joacă rol de solvent reactiv în bună măsură, aceasta putând fi o explicație a faptului că rămâne în sistem în cantitate mai mare, participând și conducând la o rețea tridimensională cu o rezistență mărită.

Prin compararea rezultatelor obținute cu soluțiile de novolac și cea cu gudron, referitoare la rezistența eșantioanelor la compresiune la rece, se constată că după carbonizare diferențele în favoarea folosirii novolacului sunt ceva mai mici, decât după faza de reticulare.

6. Studiul comparativ al proprietăților unor materiale refractare carbon- magnezitice obținute cu ajutorul unor lianți pe bază de novolac și rezol

Pentru a putea face un studiu comparativ privind rețelele tridimensionale formate din rezol și novolac într-un sistem refractar, s-a impus pentru început, s-au folosit rășinile unor firme producătoare cunoscute, în cazul refractarelor carbon-magnezitice. Aceste produse au fost studiate în ultimii 10-15 ani, dar există încă o serie de probleme neelucidate precum mecanismul formării rețelelor de carbon din structura reticulată a rășinii, diferențele structurilor formate din diferiți polimeri, influența unor condiții (temperatură, mediu, etc.) asupra formării rețelelor carbonice, etc.

La fabricarea unui produs refractar carbon-magnezitic, alegerea liantului optim se face prin diferite teste în laborator. În cazul acestor testări trebuie să se țină cont de o serie de factori și condiții ca, de exemplu, tipul de magnezită, granulația și structura magnezitei și a grafitului utilizat, (în cazul grafitului acesta putând fi cristalin sau microcristalin, cocs, negru de fum), condițiile tehnologice (tipul de amestecător, temperatură de amestecare etc.). Pentru un studiu comparativ al rețelelor formate din novolac sau rezol, în determinările experimentale s-a procedat la modificarea cantității și tipului de liant, celelalte condiții de lucru menținându-se constante și s-a urmărit variația proprietăților fizico- mecanice ale produsului refractar.

O parte din datele obținute au fost publicate [133,134,135,136].

6.1. Materii prime utilizate

Pentru determinările experimentale s-au utilizat următoarele materiale:

- a) Rășinile fenolice sub formă de soluție (tabelul 25.) și ca pulbere (tabelul 26.)

Tabelul nr. 25. Caracteristicile rășinilor-soluție utilizate ca liant

Simbol	FL 9950	E 96370	FW 8409	FW 8827
Firma producătoare	B	P	B	B
Tip de rășină	Novolac soluție în glicol	Novolac soluție în glicol	Rezol soluție în glicol	Rezol soluție în glicol
Substanțe nevolatile, %	70±2	65±3	74±3	79±3
Vâscozitate la 20°C,mPa.s	2.000±200	2.000-2.500	4.500±100	4.750±100
Timp "B" (gelifiere) cu 10% hexa(sec)	90±15	60-120	-	-
Fenol liber, %	0,5	0,3	4,3±0,3	8±0,5
Apă reziduală,%	7±1	7±1	3,9±0,5	4±0,5
Timp de gel la 130°C, min			12±1	17±1

Unde: B - Bakelite A.G. Germania

P – Plasta Ekuer Glubh. Germania

Tabelul nr.26. Caracteristicile rășinilor pulbere utilizate ca liant

Simbol	FP6227	FP6352	Dmez33005
Firma producătoare	B	B	O
Tip de rășină	novolac	novolac	novolac
Linie de curgere la 125°C, mm	35±5	20±5	20±3
Conținut de hexa, %	9±0,5	-	9,5
Fenol rezidual max,%	0,5	0,5	<0,9
Temp.de înmuiere,°C	93,5±6,5	100±10	104±5

Unde: B - Bakelite A.G. Germania

P - Plasta Erkuer Grubh Germania

O - Occidental Chemical EH. S.A. Belgia

Din multitudinea de tipuri oferite de firmele producătoare, rășinile s-au ales astfel încât, în primul rând, să se poată compara diferențele ce apar ca urmare a utilizării novolacului sau rezolului, respectiv a faptului că acestea sunt în soluție sau sub formă de pulbere.

Din datele prezentate în tabelul 25 se observă că s-a lucrat cu două tipuri de soluții de novolac în glicol (FL9950 și E96370) ce diferă prin cantitatea de rășină bază din soluție (variație de aprox. 5%) iar soluțiile de rezol utilizate diferă prin cantitățile de rășină și fenol rezidual, respectiv vâscozitate. Cele trei tipuri de rășină pulbere utilizate (tabel 26) sunt de tip novolac și diferă între ele prin temperatura de înmuiere care este în corelație directă cu „linia de curgere” care variază între 20 și 35 mm.

b) Magnezita sinterizată cu următoarea compoziție chimică:

MgO – 96,5%

SiO₂ – 1,4%

Al₂O₃ – 0,6%

Fe₂O₃ – 0,6%

CaO – 1,8%

și densitate aparentă – 3,15 g/cm³

Magnezita de următoarea granulometrie:

>5,6mm	3,25%	2,0-2,8mm	9%	0,5-1,0mm	8,3%
4-5,6mm	18,0%	1,4-2,0mm	10%	0,1-0,5mm	14,0 %
2,8-4mm	13,0%	1,0-1,4mm	6%	< 0,1mm	18,5%

c) Hexametilentetramină (fabricată de firma Reanal-Budapesta) ca agent de reticulare pentru novolac, cu caracteristicile:

- puritate 99%
- umiditate max. 8,5 – 9,5
- săruri de amoniu max. 0,05%

d) grafitul natural cristalin cu următoarele proprietăți:

- conținut C min. 92%
- pierdere la calcinare 94,82%
- granulometrie:

> 0,5mm	8,0%	0,25-0,09mm	24,8%
0,5-0,25mm	65,0%	<0,09mm	2,2%
- conținut cenușă, max. 8,0%

6.2. Modul de lucru. Condițiile de reticulare și carbonizare.

În primul rând, se face specificarea că determinările parametrilor fizico-mecanici pe sistemele studiate s-au efectuat după cele două faze prin care trece produsul refractar carbon –magnezitic, înainte de utilizarea acestuia în instalațiile de lucru la temperaturi înalte și anume: după reticularea liantului în intervalul de temperatură 150-200°C, care are loc în cursul procesului tehnologic de fabricație, respectiv după carbonizarea rețelei reticulate la 900-1000°C, care are loc de obicei (există și excepții) după înzidirea sau implementarea produselor refractare în instalație și încălzirea acestuia la temperatura de lucru (peste 1200°C).

În toate cazurile s-a utilizat magnezita sinterizată (prezentată la pct.6.1.) în cantitate ce s-a menținut constantă (considerată 100), respectiv grafit încantitate de 5% față de cantitatea de magnezită (și acesta constant) și diferite cantități de rășini fenolice. La utilizarea novolacului ca liant s-a introdus 10% (% masic) hexametilentetramină față de cantitatea de rășină soluție, ca agent de reticulare.

După amestecarea componentelor: magnezită, rășină soluție și pulbere (lianți conform datelor din tabelele 25,26,27,28,29), hexa și grafit, s-au executat epruvete cilindrice de 50 X 50 mm presate cu o forță axială de 1.500 kgf/cm² . Epruvetele s-au supus reticulării printr-un tratament termic într-un cuptor electric, cu o viteză de încălzire de 60°C / h până la 180°C/ h, cu palier de 6 ore la 180°C. Răcirea s-a făcut liber la temperatura camerei. Carbonizarea s-a efectuat în mediu reducător (în praf de cocs), la 950°C, conform standardului EN-993-3:1997.

După efectuarea reticulării și carbonizării s-au determinat o serie de caracteristici fizico-mecanice ale produsului refractar ce, în afară de compoziția chimică prezintă importanță în caracterizarea acestora și anume: absorbția de apă și porozitatea determinate conform standardului EN-993-1:1995 și rezistența la compresiune la rece conform EN 993-5:1995.

În tabelul 27 sunt prezentate compozițiile de liant utilizate la prepararea maselor prin care s-a urmărit efectul cantității de rășină și de substanțe nevolatice (de rășină efectivă) din soluțiile de novolac, asupra unor proprietăți după reticularea și carbonizarea produsului refractar carbon-magnezitic. Suplimentar s-a folosit o cantitate constantă (1,6%) de rășină pulbere (FP G227) pentru a oferi produsului la fasonare o rezistență fizică mărită.

Tabelul nr. 27. Cantitățile de rășină utilizate în probele 1-12.

Proba	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
FL 9950(%)	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	-	-	-	-	-	-
E 96379(%)	-	-	-	-	-	-	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0

În tabelul 28 sunt prezentate compozițiile prin care s-a studiat efectul cantității și temperaturii de înmuiere, respectiv ” linia de curgere ” ale rășinii pulbere după reticulare și mcarbonizare. În aceste cazuri cantitatea suplimentară de rășină soluție (FL 9950) s-a menținut constantă 2%. S-a lucrat cu max. 2,5% rășină pulbere, deoarece la cantități mai mari , ca urmare a „finezii” mari a amestecului pot apărea probleme la presarea epruvetelor.

Tabelul nr. 28. Cantitățile de rășină utilizate în prbele 13-21.

Proba	13	14	15	16	17	18	19	20	21
FP6227(%)	1,6	2,0	2,5	-	-	-	-	-	-
FP6352(%)	-	-	-	1,6	2,0	2,5	-	-	-
D33005(%)	-	-	-	-	-	-	1,6	2,0	2,5

Pentru studiul comparativ al utilizării ca liant lichid a novolacului sau a rezolului s-au efectuat prin compozițiile prezentate în tabelul 29. În aceste cazuri rășina pulbere s-a menținut constantă la o valoare de 1,6 %.

Tabelul nr. 29. Cantitățile de rășină utilizate în probele 22-33.

Proba	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33
FW8409	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	-	-	-	-	-	-
FW8827	-	-	-	-	-	-	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0

6.3. Proprietățile produselor refractare obținute după reticulare

După efectuarea reticulării, conform tratamentului termic prezentat la pct. 6.2., pe epruvete s-a determinat porozitatea aparentă (L_r , %), absorbția de apă (W , %) și rezistența la compresiune la rece (RC_r , N/mm^2).

Datele obținute sunt prezentat în figurile 32, 33, 34, 35, 36 și 37.

Figura 32. Variația absorbției de apă (W_r) și porozității aparente (L_r), funcție de cantitatea de soluție novolac și de cantitatea de rășină din soluția de novolac, după reticulare

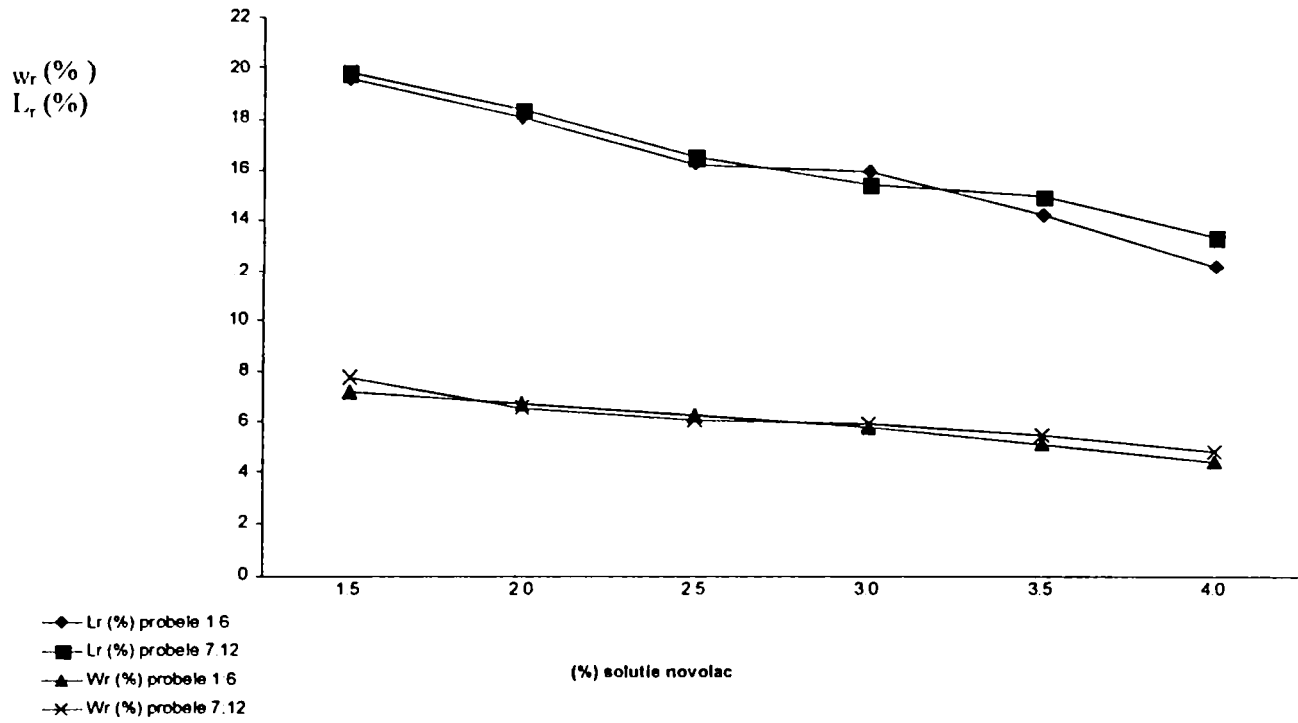


Figura 33. Variația rezistenței la compresiune la rece funcție de cantitatea de soluție novolac și cantitatea de rășină din soluția de novolac, după reticulare.

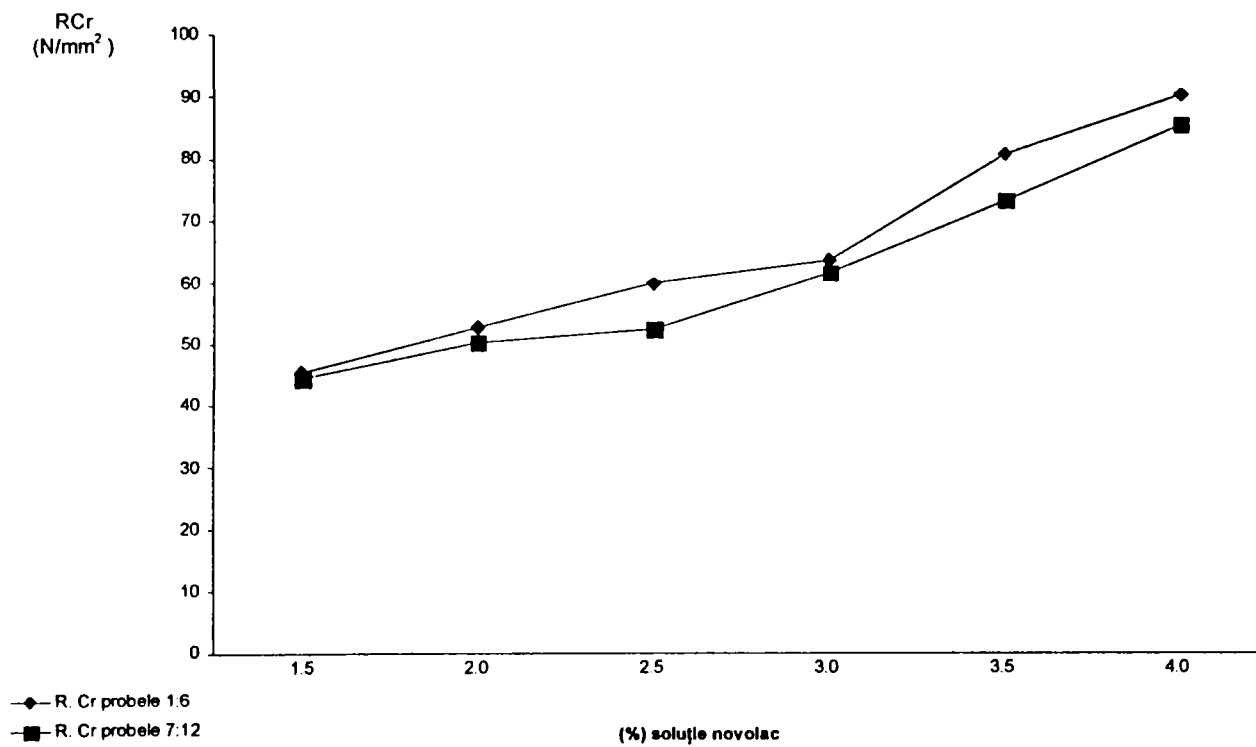


Figura 34. Variația absorbției de apă (W_r) și porozității aparente (L_r) funcție de cantitatea de rășină pulbere utilizată ca liant respectiv funcție de temperatura de înmuiere (linia de curgere) a acestuia, după reticulare

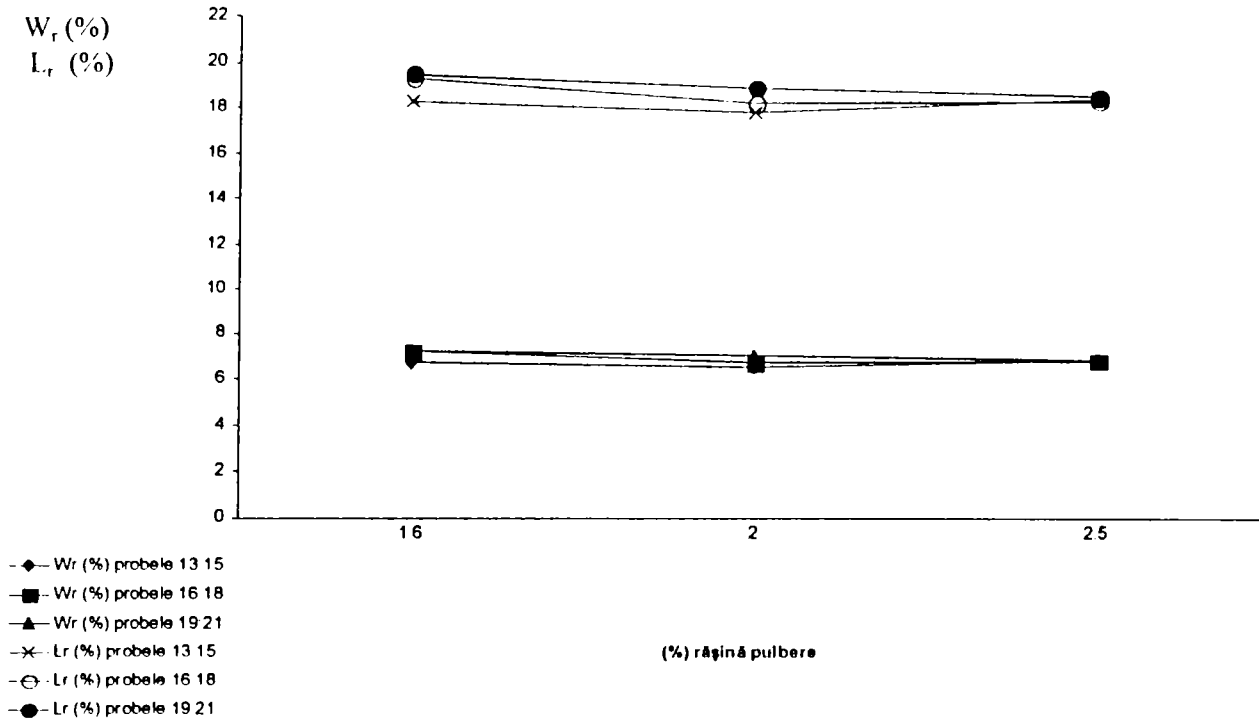


Figura 35. Variația rezistenței la compresiune (RC_r) la rece funcție de cantitatea de rășină pulbere utilizată ca liant respectiv funcție de temperatura de înmuiere (linia de curgere) a acestuia, după reticulare.

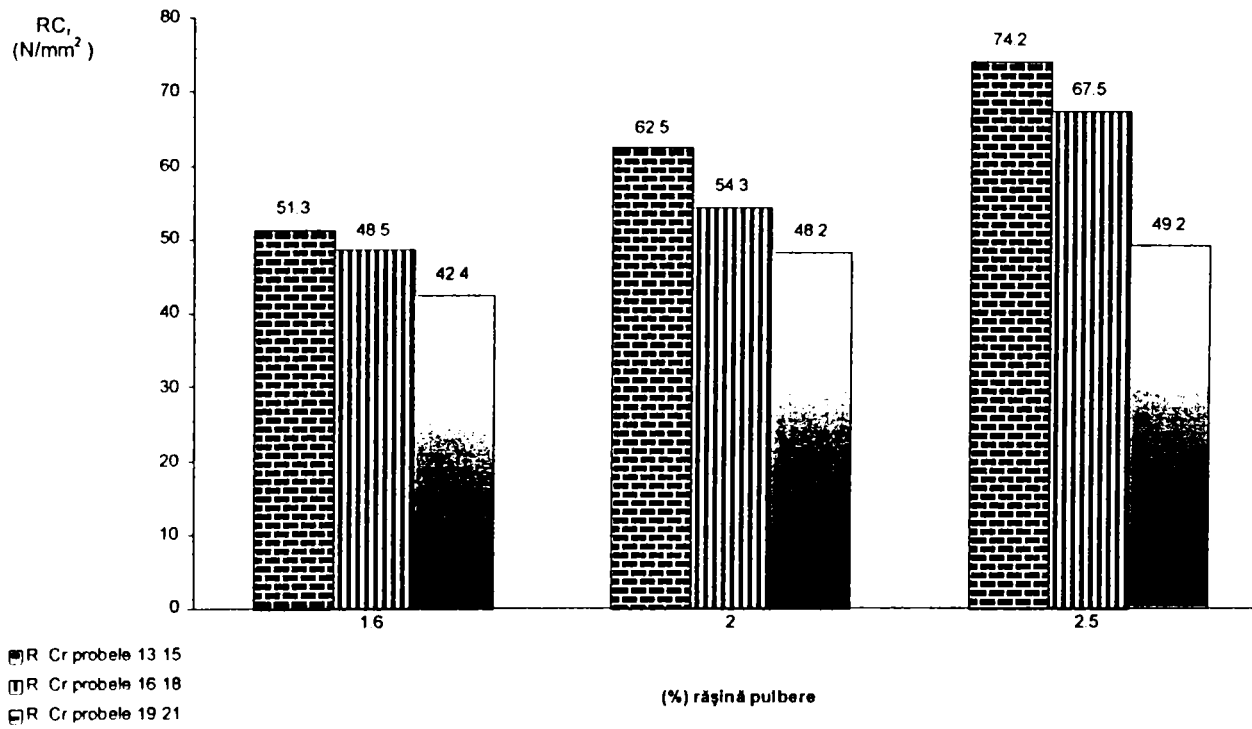


Figura 36 Variația absorbției de apă (W_r) și porozității aparente (L_r) funcție de cantitatea de rezol - soluție ca liant și tipul de rezol, după reticulare

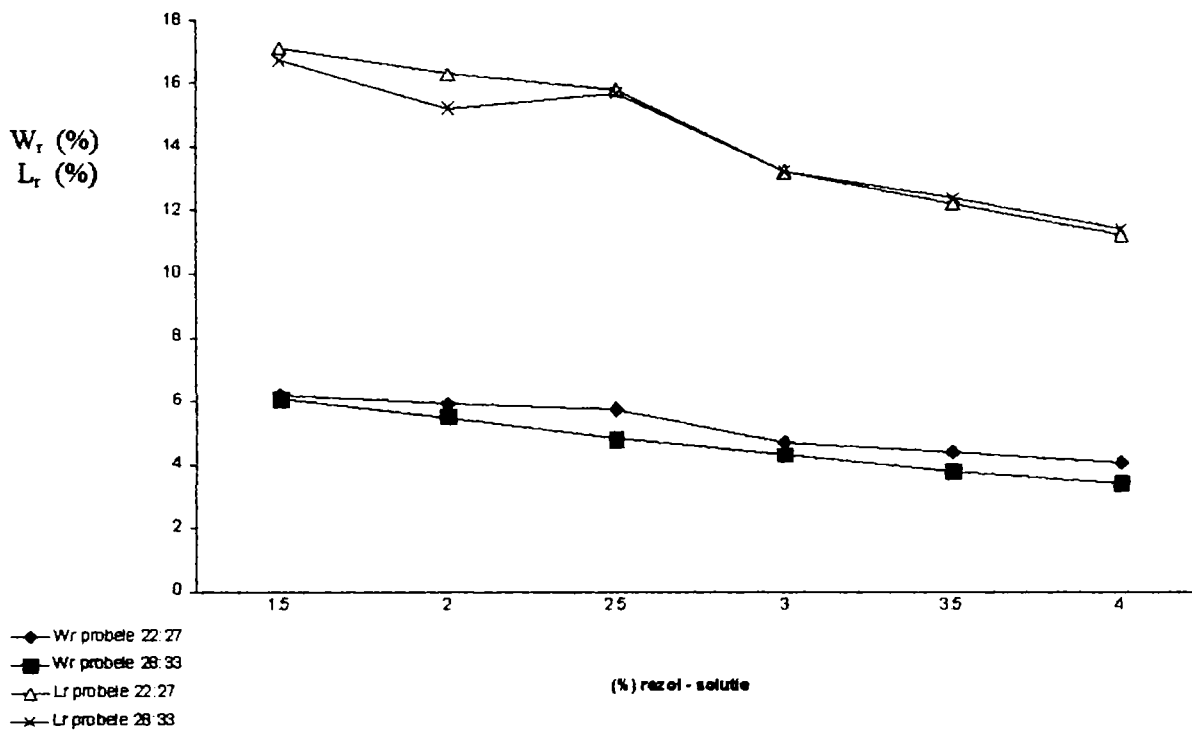
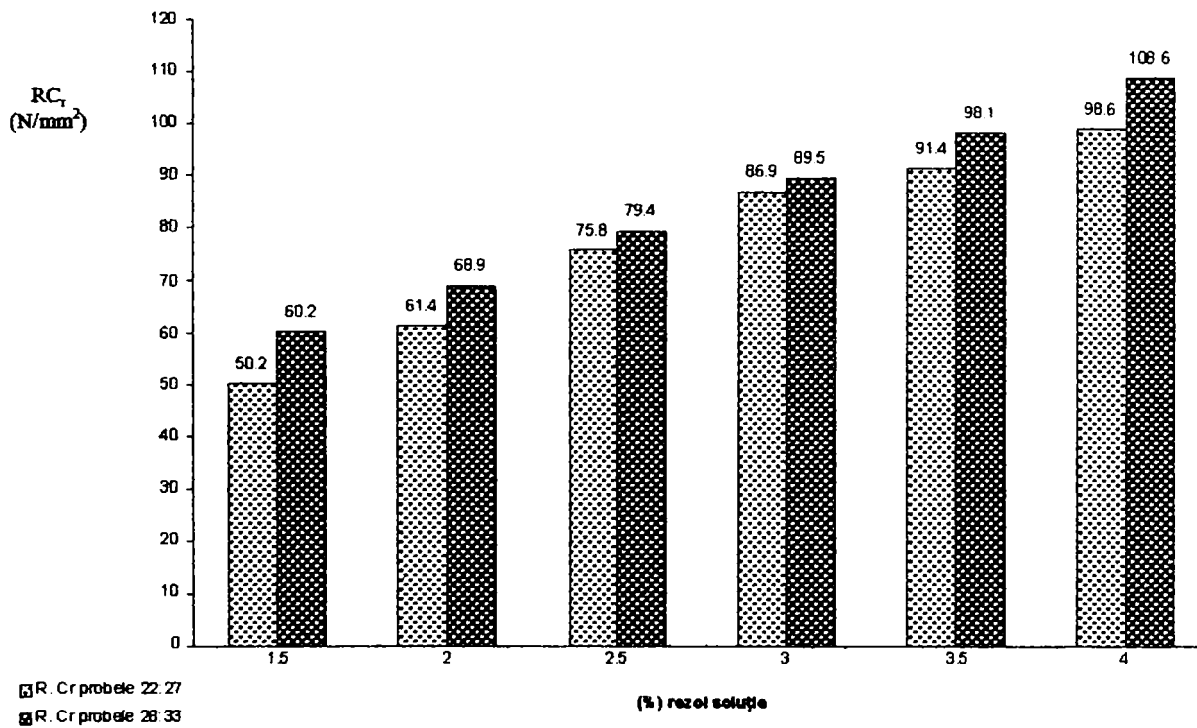


Figura 37 Variația rezistenței la compresie (R_{Cr}) funcție de tipul și de cantitatea de rezol - soluție utilizat ca liant după reticulare



6.4. Caracteristicile fizico-mecanice după carbonizare

După efectuarea carbonizării la 950°C conform standardului EN –3: 1997 prezentat la pct. 6.2., s-au determinat porozitatea aparentă (L_c , %), absorbția de apă (W_c , %), și rezistența la compresiune la rece (RC_c , N/mm). Valorile sunt redată în figurile 38 până la 43.

Figura 38. Variația absorbției de apă (W_c) și porozității aparente (L_c) după carbonizare în funcție de cantitatea de soluție de novolac utilizat ca liant

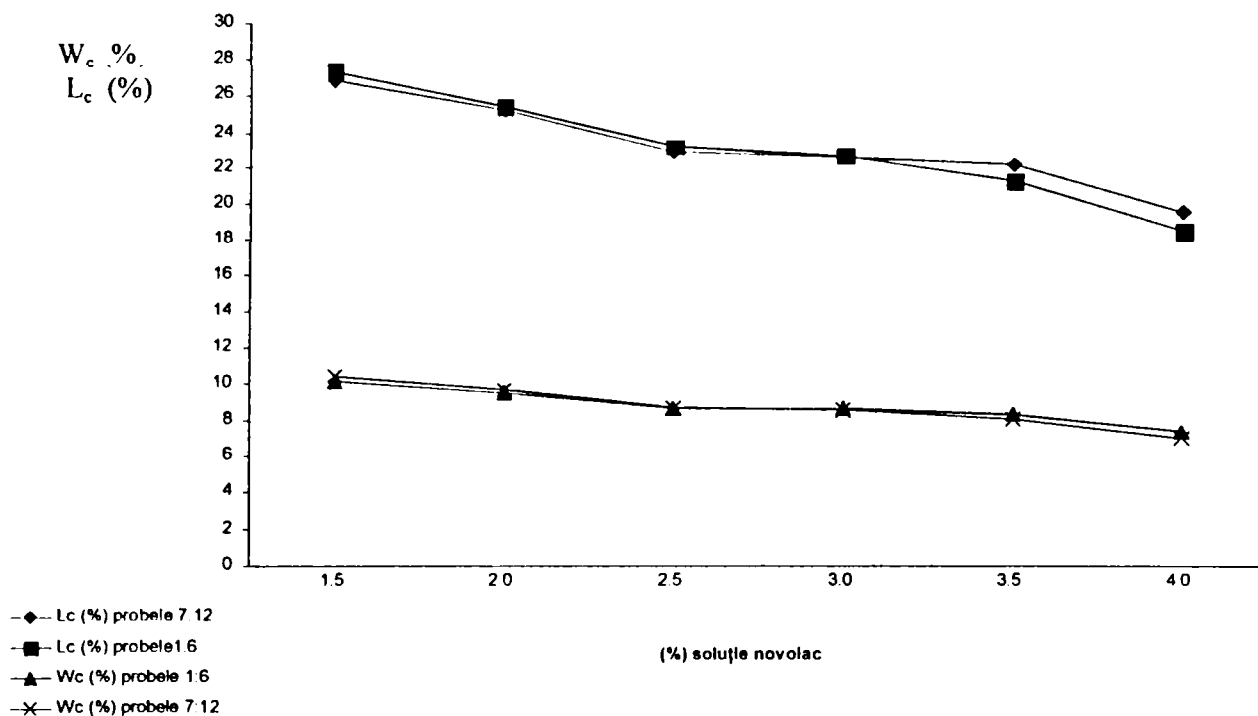


Figura 39. Variația rezistenței la compresiune la rece (R_c) după carbonizare, funcție de tipul și cantitatea de soluție de novolac utilizat ca liant.

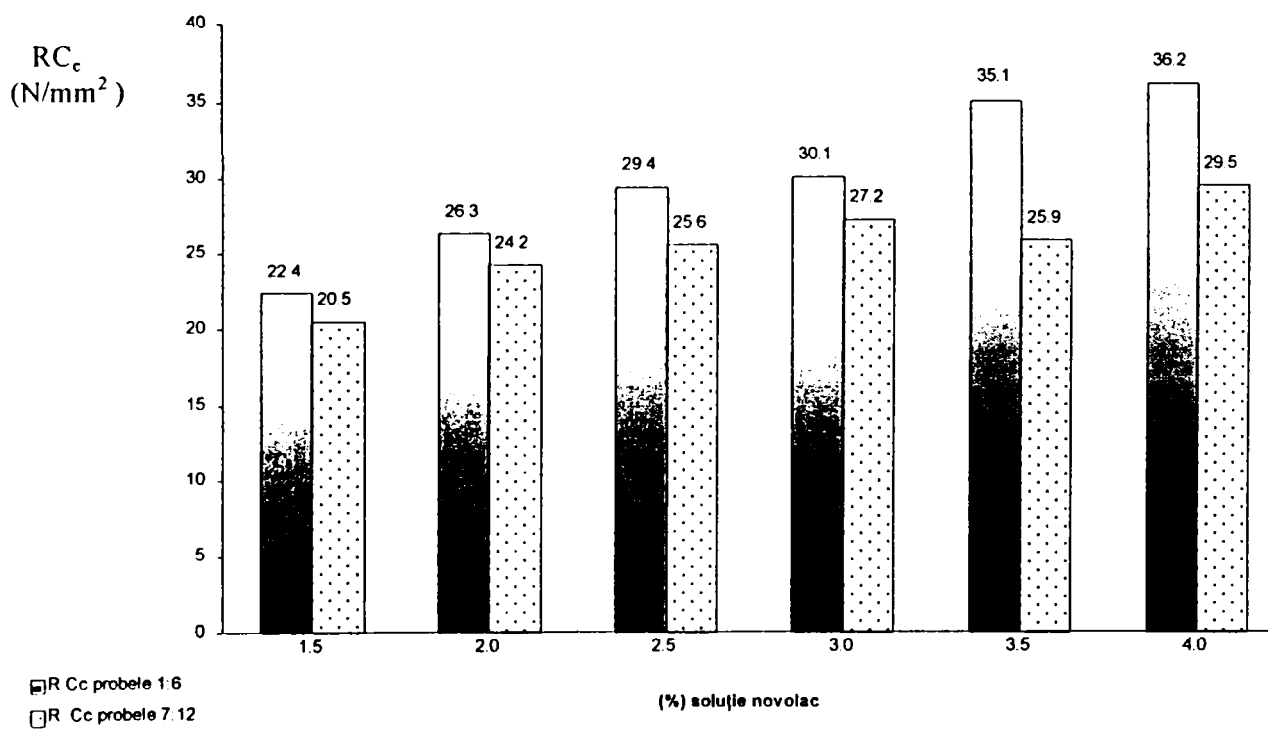


Figura 40. Variația absorbției de apă (Wc) și porozității aparente (Lc), după carbonizare funcție de cantitatea de rășină pulbere utilizată ca liant

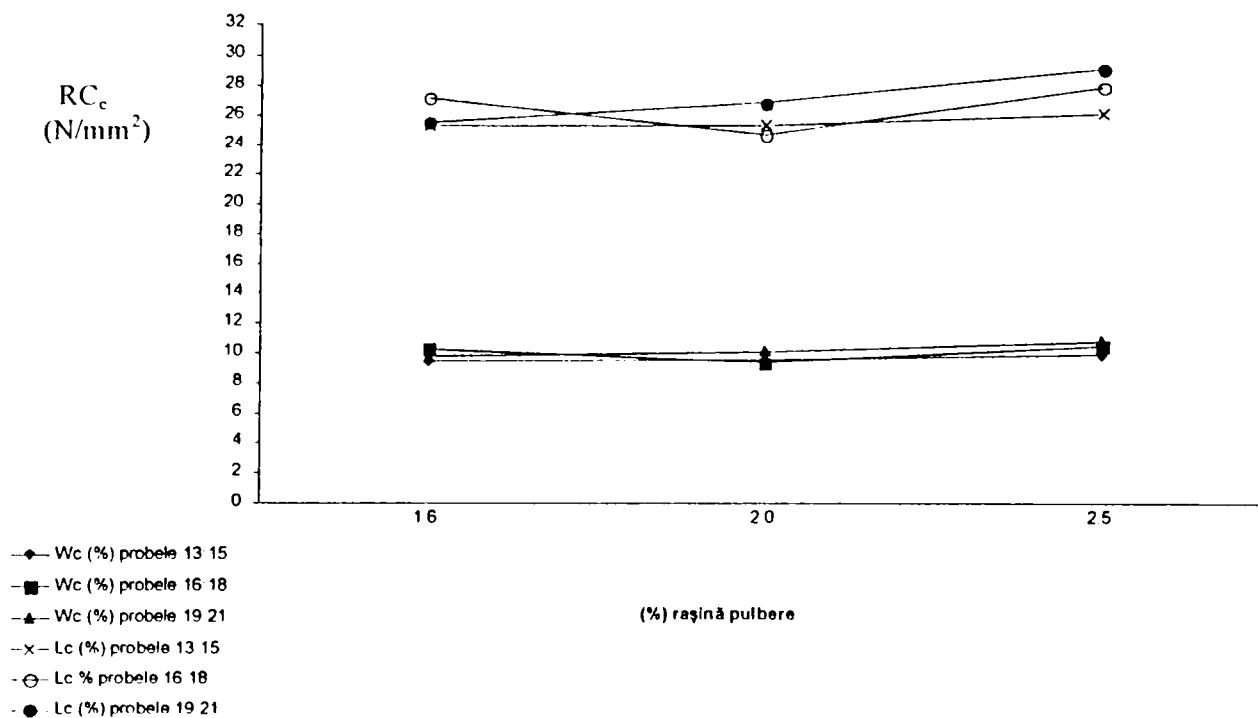


Figura 41. Variația rezistenței la compresiune (R C_c), după carbonizare funcție de cantitatea și de tipul de de rășină pulbere utilizată ca liant

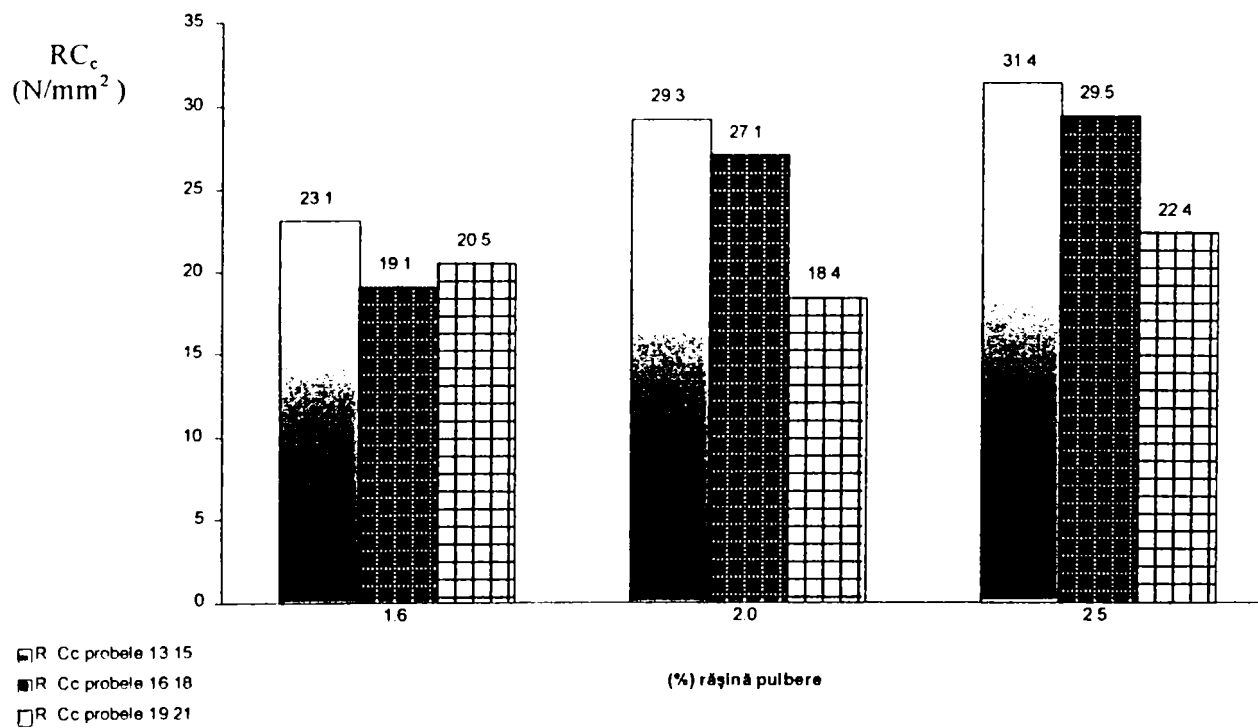


Figura 42. Variația absorbției de apă (W_c) și porozității aparente (L_c), după carbonizării funcție de cantitatea de rezol – soluție utilizat ca liant și tipul de rezol.

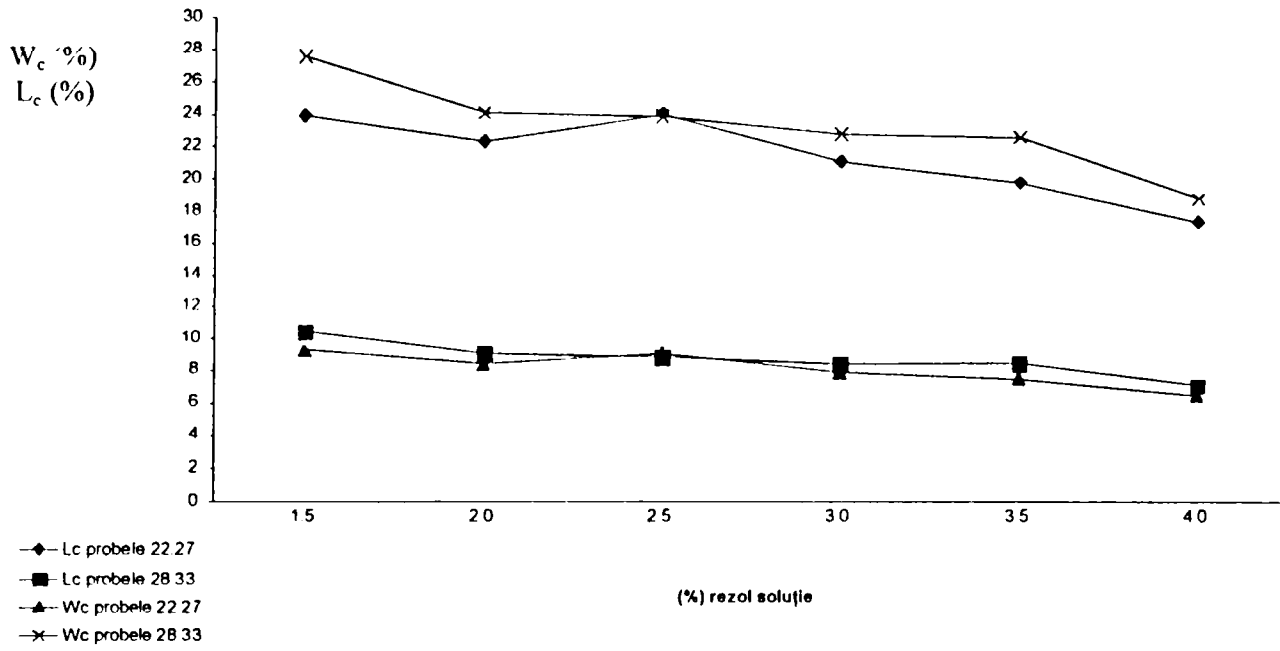
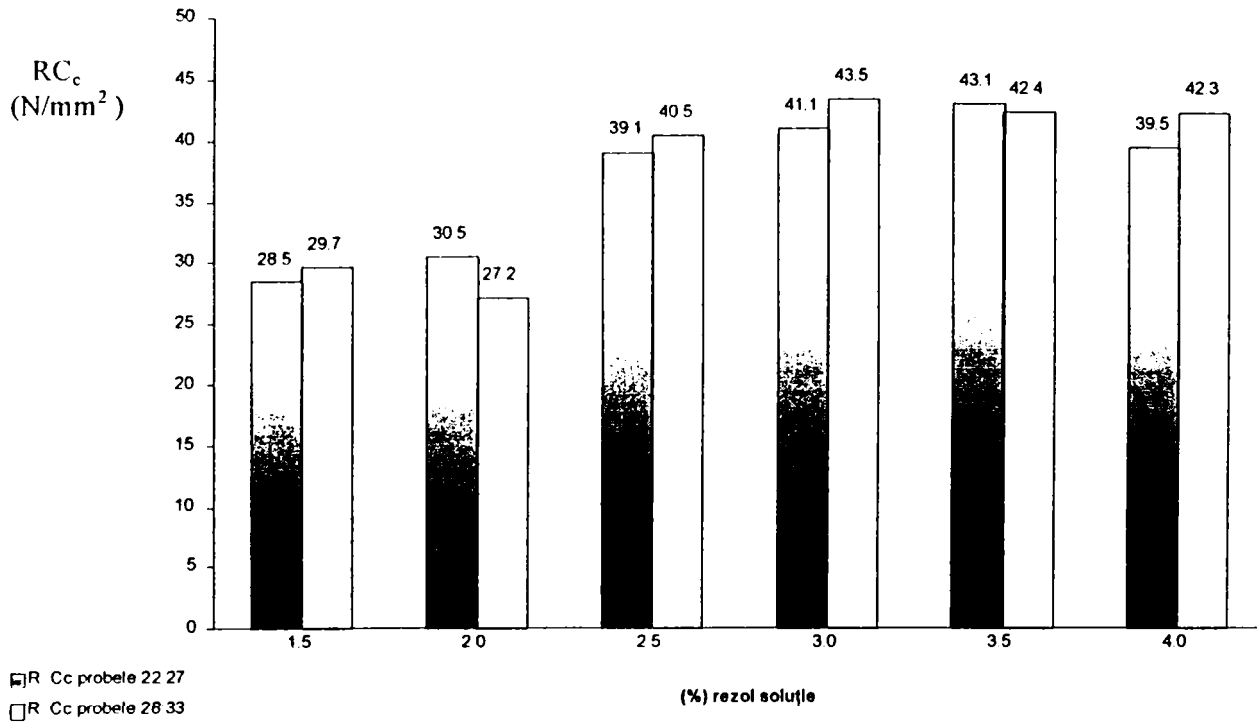


Figura 43. Variația rezistenței la compresiune la rece (R_{C_c}), după reticulare funcție de tipul și de cantitatea de rezol - soluție utilizată ca liant



6.5. DISCUȚII ȘI CONCLUZII PRIVIND REZULTATELE OBTINUTE

La fabricarea și utilizarea produselor refractare magnezitice cu legături carbonice, ca și cele studiate, trebuie pus un accent deosebit pe alegerea optimă a liantului polimeric, mai exact novolacului sau rezolului, pentru a putea realiza produse finite cu durabilități deosebite în instalațiile de lucru.

Prin controlul unor parametri fizico – mecanici cum sunt cei studiați în determinările experimentale prezentate, se pot da indicații pentru alegerea optimă a liantului.

Referitor la caracteristicile produselor refractare carbon – magnezitice, se pune un accent deosebit pe obținerea după reticulare și carbonizare, a unor proprietăți fizico – mecanice foarte bune, ca de exemplu: o porozitate și o absorbție de apă cât mai scăzută, o rezistență la compresiune la cald și la rece cât mai mare, modul Young de rupere cât mai mare etc. [134]

Alegerea lianților pentru determinări s-a făcut astfel încât să se poată face o serie de corelări între tipurile de rășini, caracteristicile acestora, și o serie de proprietăți fizico – mecanice ale produselor refractare obținute cu ajutorul acestor lianți.

Înainte de a comenta rezultatele obținute, se face precizarea că în cazul utilizării acestor lianți în sistemul refractar magnezio – grafitic ca urmare a faptului că s-au studiat produse finite prin presare (fasonate), utilizarea ca și liant a rășinii lichide respectiv pulbere, este limitată din punct de vedere cantitativ în anumite intervale, ca urmare a problemelor ce pot apare la fasonare. (De exemplu, nu se poate mări cantitatea de rășină lichidă peste 5 – 6 %, deoarece apar probleme la omogenizare, sau măriind cantitatea de rășină pulbere peste 3 – 4 % amestecul având o granulație foarte fină apar probleme la presare).

a) Faza după reticulare.

S-a constatat că indiferent de tipul de novolac utilizat prin creșterea cantității acestuia în sistemul carbon-magnezitic, cu valori între 1,5 și 4 %, are loc o scădere a porozității (L_r) cu 6 – 7 %, respectiv a absorbției de apă (W_r) cu 2,3 – 2,7 % (vezi figura 32). Deci, dacă nu intervin probleme în procesul tehnologic de lucru, prin mărirea cantității de liant lichid, se poate reduce în oarecare măsură porozitatea, lucru convenabil în cazul unor produse de acest tip. Această scădere se poate explica prin faptul că, cu creșterea cantității de rășină – soluție utilizată ca liant are loc o adsorbție fizică pe particulele (granulele) de magnezită, respectiv „golurile” dintre

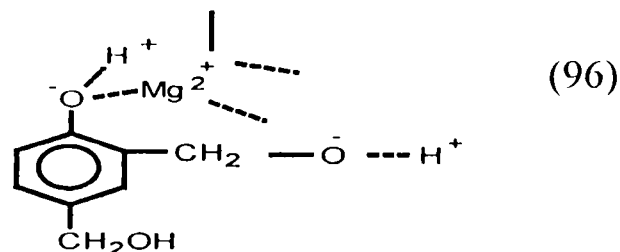
particule sunt “umplute” cu rășină. Pe de altă parte valorile obținute (W_r , L_r) pentru cele două tipuri de novolac FL9950 și E 96370, arată că creșterea cantității de rășină efectivă din soluție conduce la valori ceva mai mici ale porozității, respectiv absorbției de apă (vezi fig. 32).

Din figura 33 se observă că o dată cu creșterea cantității soluției de novolac ca liant în intervalul 1,5 – 4 %, după reticulare, are loc o creștere de circa două ori a rezistenței la compresiune a produsului. Aceasta se explica prin faptul că, o dată cu creșterea cantității de liant lichid, are loc o umectare mai bună a granulelor de magnezită și grafit, rețelele tridimensionale formate la reticulare sunt mai dense, ele prinzând și celelalte particule din sistem și aceasta conducând la o rezistență la compresiune mărită. Deasemenea diferențele ce apar la utilizarea cele două tipuri de soluții de novolac FL9950 (seria probelor RCr 1-6) respectiv E96370 (seria 7-12) se pot explica asemănător celor prezentate mai sus. Glicolul utilizat ca solvent în aceste cazuri nu participă la formarea structurii rezitului, acesta evaporându-se în timpul tratamentului termic de reticulare.

Modificarea cantității de rășină pulbere, după reticulare, (fig.34) nu are efecte semnificative asupra porozității (L_r), respectiv a absorbției de apă (W_r). Un fapt important ce trebuie remarcat, și de care trebuie să se țină cont este că, cu cât rășina novolac pulbere are o linie de curgere mai lungă la 125°C, în cazul nostru cel notat cu FP6227, cu atât valorile rezistenței la compresiune (RC_r) sunt mai mari (figura 35). Acest lucru se poate explica prin faptul că rășina cu temperatură de înmuiere mai mică (sau linie de curgere mai lungă), în cursul tratamentului termic la încălzire, în intervalul de timp până la gelifiere „umple” (curge) mai bine golurile dintre particulele de magnezită și grafit, eventual închide o serie de pori deschiși ai granulelor de material.

În cazul utilizării rezolului ca liant din figura 36 se observă că, odată cu creșterea cantității de rezol între 1,5 și 4 % are loc o scădere a valorii W_r și L_r cu 2,10 – 2,65 %, respectiv 5,3 – 5,9 %. Din figura 37 se observă că, cu creșterea cantității de rezol utilizat ca liant crește rezistența la compresiune în intervalul studiat, aproximativ de două ori. Mai mult dacă soluția de rezol conține în cantitate mai mare de rășină proprietățile fizice se îmbunătățesc, fapt explicabil prin mărirea densității rețelelor tridimensionale ce se formează la reticulare.

Dacă se compară valorile efective ale rezistenței la compresiune R_c , după reticulare, figurile 35 și 37, se observă că, rezitul conduce la structuri ca rezistență ușor mărită față de novolac. Acest lucru se poate explica prin formarea și a unor legături între ionul de magneziu din magnezită și grupările metilolice din rezol [137]:



Acest tip de legătură nu poate lua naștere în cazul novolacului deoarece aceasta nu conține grupări metilolice la nucleul fenolic, care cauzează efectele electronice de tip 96.

b) Faza după carbonizare

După efectuarea carbonizării s-au determinat aceiași parametri ca și după reticulare, adică absorbția de apă (W_c), porozitatea (L_c), respectiv rezistența la compresiune la rece (RC_c).

Din figura 38, se observă că, odată cu creșterea cantității de novolac soluție (tipurile FL9950 și E96370) utilizat ca liant are loc o scădere nu foarte accentuată a porozității (L_c) respectiv a absorbției de apă (W_c). Ceea ce trebuie remarcat este că atât valorile porozității, cât și absorbției de apă au crescut cu 6,3 - 6,7 %, respectiv 2,55 - 3,25 % față de cele determinate după reticulare. Aceasta se datorează creșterii numărului de pori deschiși care se formează la carbonizare, ca urmare a eliminării produșilor de piroliză. Din valorile rezistenței la compresiune ($R.C_c$, figura 39) se observă că odată cu creșterea cantității de liant indiferent de tipul acestuia (FL9980 sau E96370) crește și valoarea lui RC_c , în schimb comparând valorile $R.C_c$ pentru două tipuri de rășină (fig.39, probele 1-6 și 7-12), pentru aceleași cantități de liant, cu creșterea cantității de rășină din soluția de novolac (cazul lui FL9950) se obțin valori mai mari ale lui RC_c . De asemenea, se observă că după carbonizare are loc o scădere de 50 - 65 % a valorii RC_c față de RC_r (după reticulare, vezi fig. 39 și 35)..

În cazul studierii celor 3 tipuri de rășină pulbere, probele 13 - 15, 16 - 18, 19 - 23, din figura 40 se observă că, valorile cele mai mici pentru porozitate L_c și pentru absorbția de apă W_c , se obțin la utilizarea rășinii pulbere care are temperatura de înmuiere cea mai joasă (FP6227). Din figura 41, se observă că, indiferent de cantitatea de rășină pulbere, valorile cele

mai mari ale R.Cc se obțin la fel în cazul utilizării rășinii cu temperatura de înmuiere cea mai mică. Deasemenea, după carbonizare cu creșterea cantității de rășină pulbere are loc o creștere a rezistenței la compresiune. Și în aceste cazuri se observă o scădere substanțială a valorii R.Cc față de R.Cr.

Utilizarea rezolului conduce la valori mai mici ale Wc și Lc față de cele obținute ca în cazul probelor cu novolac. Cu creșterea cantității de rezol din sistem are loc o îmbunătățire a proprietăților produsului refractar adică scăderea porozității și creșterea rezistenței la compresiune.

Din figura 43 se observă că, cu creșterea cantității de rezol, are loc o creștere a rezistenței mecanice la compresiune, a probelor carbonizate. Soluția de rezol cu cantitate mai mare de rășină (FW8827) conduce conform așteptărilor, la valori mai mari ale rezistenței la compresiune la rece. Comparând valorile absolute ale R.Cc se poate afirma că rezolul în cadrul sistemului refractar studiat conduce la rețele carbonice cu o rezistență mecanică mai bună decât novolacul (figurile 39 și 43).

Concluzii privind sistemele studiate

- S-au studiat 33 de sisteme obținându-se produse refractare carbon, – magnezitice cu 5% carbon, cu cantități și tipuri diferite de rășini fenolice, utilizate ca lianți.
- S-au determinat o serie de caracteristici principale ale produselor refractare carbon – magnezitice – (absorbția de apă W, porozitatea aparentă L, rezistența la compresiune la rece R.C), funcție de tipul și cantitatea de rășină fenolică utilizată ca liant.
- S-a constatat că structura rezitului, respectiv carbonului polimeric format după carbonizarea materialelor ce conțin rezoli este mai rezistentă decât cea provenită din novolac, cu toate că din punct de vedere teoretic nu există diferență între rezitul provenit din rezol și novolac. Acest lucru se poate explica în cazul sistemului studiat prin formarea unor interacțiuni de tip complex între ionii de Mg^{2+} ai magnezitei și structurilor rezolului.
- În cazul utilizării soluțiilor de novolac, în sistemul refractar studiat, este favorabil să se lucreze cu o soluție al cărui raport rășină / solvent este între 70-75 % deoarece se pot ameliora o serie de proprietăți precum: rezistența la compresiune, absorbția de apă și porozitatea aparentă ale produsului. Acest lucru este valabil și în cazul soluțiilor de rezoli. Totuși trebuie să se țină cont și de condițiile tehnologice de lucru: temperatura la care se face omogenizarea (amestecarea) componentelor, tipul de amestecător utilizat, etc. Deoarece, odată cu creșterea raportului rășină / solvent

peste o anumită valoare crește și vâscozitatea soluțiilor aceasta poate avea consecințe negative asupra formării peliculelor de rășină pe și între granulele de material refractar

- În cazul sistemului refractar studiat, menținând constantă cantitatea de novolac - soluție la 2% s-a constatat că se pot ameliora o serie de parametri prin utilizarea unei pulberi de novolac a cărei temperatură de înmuiere este mai scăzută, respectiv are o linie de curgere la 125°C mai lungă
- S-au observat și determinat diferențele dintre proprietățile probelor după reticulare, respectiv carbonizare, putându-se afirma că, pentru obținerea unor produse refractare carbon – magnezitice de performanță, adică cu valori minime pentru porozitate și absorbția de apă, respectiv cât mai mari ale rezistenței la compresiune, este necesar să se lucreze cu lianți fie pe bază de soluție și pulbere de novolac fie soluție de rezol.

Pe baza datelor experimentale obținute și concluziilor de mai sus, pentru obținerea unor produse magnezitice cu 5 % carbon, de performanță, se recomandă specialiștilor ce lucrează în acest domeniu, următoarele:

- Pentru obținerea unor produse refractare carbon-magnezitice testările principalelor proprietăți (absorbție de apă, porozitate aparentă, rezistență mecanică, etc.) trebuie făcute după cele două faze de transformare prin care trece liantul pe bază de rășină și anume: după reticulare și după carbonizare.
- Lianții pe bază de rășini fenolice se pot utiliza fie sub formă de soluție de rezol fie combinat soluție și pulbere de novolac.
- Se recomandă ca soluția de rezol să conțină 75-80 % rășină de bază, cantitatea optimă de liant fiind între 3-4 %. În cazul soluțiilor de novolac conținutul de rășină de bază să fie în jur de 75 %, iar cantitatea acestuia în masa refractară în jur de 2-3 %, pe lângă aceasta este avantajos să se utilizeze novolac sub formă de pulbere în cantitate de 1-2 %.

Se face precizarea că datele de mai sus sunt valabile în cazul când amestecarea componentilor se face la temperatura camerei.

7.Studiul influenței forței de presare la obținerea unor produse carbon-magnezitice cu lianți pe bază de rășini fenolice.

În procesul de fabricare a produselor refractare carbon-magnezitice cu ajutorul lianților pe bază de rășini fenolice (fie acestea novolac sau rezol) pentru obținerea unor calități superioare, în afară de alegerea corectă a tipului (tipurilor) de magnezită și a granulației acesteia, calități adecvate grafit și de rășină, un alt parametru important de fabricație este forța de presare, care influențează o serie de proprietăți fizico-mecanice(cu acțiune directă asupra durabilității) ale produsului finit.

În căutarea condițiilor optime de fabricație în vederea obținerii unor produse de calitate superioară prin determinările experimentale efectuate s-a încercat să se facă o corelație între forța de presare (fasonare) și o serie de proprietăți fizico-mecanice: precum greutate aparentă, porozitate, rezistență la compresiune, etc. Determinările s-au făcut după cele două etape principale de fabricație a produselor refractare obținute cu lianți pe bază de rășină și anume: reticularea la 180°C respectiv, carbonizare la 950-1000°C.

7.1. Materiale utilizate. Mod de lucru.

Magnezita sinterizată, agentul de reticulare - hexametilentetramina (și grafitul sunt identice cu cele utilizate la paragraful 6.1.), rășina fenolică tip FL9950 (soluție novolac) iar pulberea de novolac calitatea FP6227 prezentat tot la paragraful 6.1 (vezi tabelul 6.1 și 6.2.).

S-a lucrat la două compoziții notate cu 5 CM și 10 CM care diferă prin calitățile de grafit, după cum urmează:

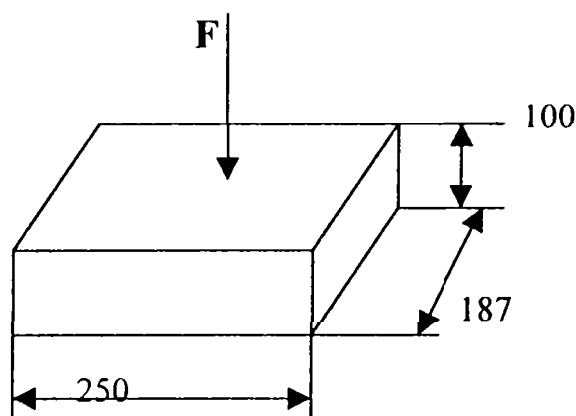
Denumire	5 CM (%)	10 CM (%)
Magnezită sinterizată, fracțiunile 3-6; 1-3; 0-1mm și fină	100	100
Grafit	5	10
Rășină soluție	2,10	2,40
hexa	10 față de rășina soluție	10 față de rășina soluție
Rășină pulbere	1,70	1,80

După amestecarea compozițiilor în amestecător tip Eirich la temperatura camerei, masele astfel obținute s-au supus presării la diferite forțe, obținându-se cărămizi cu dimensiunile 250x187x100 mm.

Presiunile utilizate: 1200; 1400; 1600; 1800 și 1900 Kg/cm².

După presare s-a determinat: densitatea aparentă ρ_p (g / cm³). Cărămizile refractare astfel obținute s-au supus apoi unui tratament termic la 180°C, timp de 8 ore, în vederea reticulării rășinii utilizate ca liant (novolacului). După această fază s-au determinat: densitatea aparentă în stare reticulată ρ_r (g/cm³), scăderea masei Δm_r (%), modificarea dimensională pe direcția forței de presare Δg_r (%) (vezi figura 44.), rezistența la compresiune la rece $R.C_r$ (N/mm²) și porozitatea aparentă L_r (%).

Figura nr. 44. Direcția forței de presare la efectuarea epruvetelor

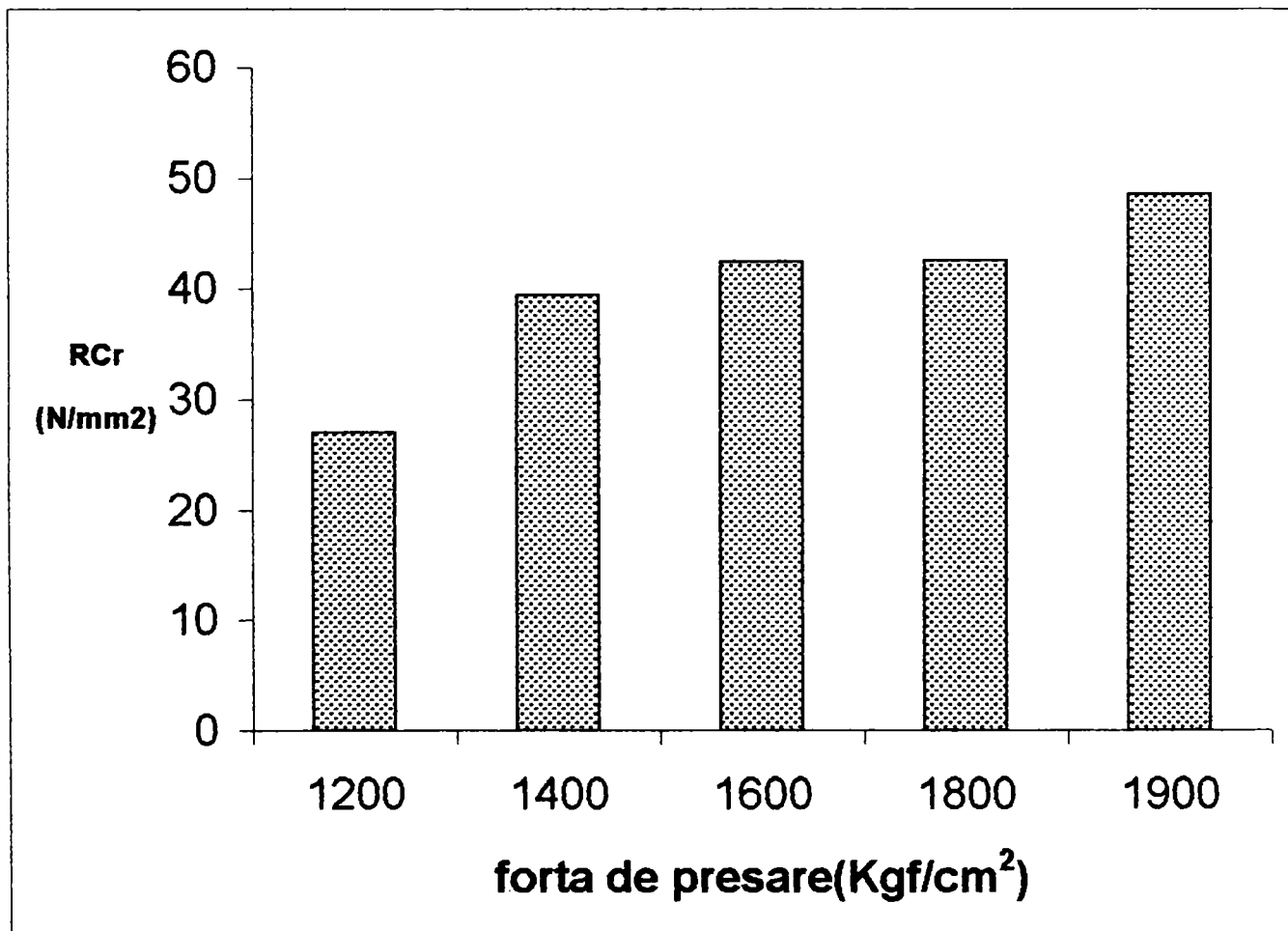


În vederea formării rețelelor de carbon din rășină, în urma tratamentului termic de reticulare cărămizile s-au supus unui tratament termic la 950°C conform EN 993-3 /1997. După carbonizare s-au determinat: densitatea aparentă ρ_c (g/cm³), scăderea masei Δm_r (%), rezistența la compresiune la rece $R.C_r$ (N/mm²) și porozitatea aparentă L_r (%).

Tabelul 31. Valorile ρ_p , ρ_r , Δm_r , Δg_r , L_r , funcție de forța de presare în cazul materialului refractar carbon- magnezitic cu 10% grafit (10 CM), după reticulare.

Forța de presare (Kgf/cm ²)	ρ_p (g/cm ³)	ρ_r (g/cm ³)	Δm_r (%)	Δg_r (%)	L_r (%)
1200	2,92	2,89	0,39	+0,69	5,30
1400	2,96	2,91	0,44	+0,72	5,40
1600	2,97	2,92	0,42	+0,78	4,15
1800	2,98	2,93	0,41	+0,80	4,07
1900	2,98	2,93	0,42	+0,82	4,10

Figura nr. 46. Variația rezistenței la rece R_{Cr} funcție de forța de presare în cazul probei 10 CM, după reticulare .



7.3. Comentarii privind rezultatele obținute după presare și reticulare

Din valorile determinate ale densității aparente, după presare ρ_p (g/cm^3) (ca indice a compactității materialului), în cazul probei cu 5 % grafit –5 CM se observă că apare o modificare semnificativă a lui ρ_p între valorile forței de 1200 și 1400 de Kgf/cm^2 . Aceasta trebuie luat în considerare când se urmărește obținerea unui material refractar cu densitate mai mare și porozitate mică. Mărirea pe mai departe a forței de presare (în limitele studiate) nu conduce la o creștere a densității aparente așa cum s-ar fi așteptat. Același lucru se observă și după reticulare, între valorile 1200 și 1400 Kgf/cm^2 are loc o creștere a densității aparente de la 2,91 la 2,94 g/cm^3 , respectiv a rezistenței la compresiune cu cca.30%. La o forță mai mare decât 1400 Kp/cm^2 valorile densității aparente ρ_r și rezistenței la compresiune nu se modifică prea mult. Diferențele ce apar sunt cauzate de eventualele neomogenități din sistem.

Comparând valorile greutateii aparente ρ_p și ρ_r , înainte și după reticulare pentru cazurile 5 CM și 10 CM se observă că, cu creșterea cantității de grafit de la 5 la 10 % are loc o scădere a densității aparente.

În cazul probelor 5 CM, din valorile diferențelor de masă Δm_r (înainte și după reticulare) se observă că, are loc o scădere a masei ca efect al eliminării produșilor volatili în timpul formării rețelelor tridimensionale din rășină.

În cazul ambelor sisteme studiate (5 CM și 10 CM) la valori ale forței de presare mai mari de 1400 Kgf/cm^2 , reticularea are loc în condiții mai bune, obținându-se valori mai mari ale rezistenței la compresiune (vezi figura 45 și 46).

Din valorile modificării dimensionale înainte și după reticulare (Δg_r), pentru ambele sisteme 5 CM și 10 CM, se observă că în urma procesului de reticulare are loc o dilatare a epruvetelor, efect ce se intensifică modată cu creșterea forței de presare. În cazul probelor cu 10 % grafit (10 CM) o dată cu creșterea forței de presare, valorile Δg_r variază în limite mult mai mici față de sistemele cu 5 % grafit (5 CM) creșterea cantității de grafit micșorează acest efect prin acțiunea sa de lubrifiere..

Comparând datele Δg_r pentru cele două sisteme (tabelul 30 și 31) se observă că în cazul sistemului 5 CM sunt două salturi între 1200 și 1400 Kgf/cm^2 respectiv 1600 și 1800 Kgf/cm^2 ale forței de presare ceea ce nu se observă în cazul lui 10 CM. Se poate afirma deci că, cu creșterea cantității de

grafit în sistemul refractar studiat de la 5 la 10 %, dilatația produsului ce apare ca efect al reticulării rășinii scade în intensitate, astfel fiind mai puțin influențat de forța de presare.

Din valorile porozității aparente L_r pentru probele din seria 5 CM și 10 CM (vezi tabelul 30 și 31) se observă cum, cu creșterea forței de presare are loc o scădere a porozității, efect ce se dorește la fabricarea acestor tipuri de materiale refractare. Valorile corespunzătoare sunt mai mici la creșterea cantității de grafit de la 5 la 10 %. În cazul unor produse refractare de acest tip, scăderea porozității cu 1 % trebuie apreciată.

7.4. Proprietățile produselor carbon - magnezitice după carbonizare.

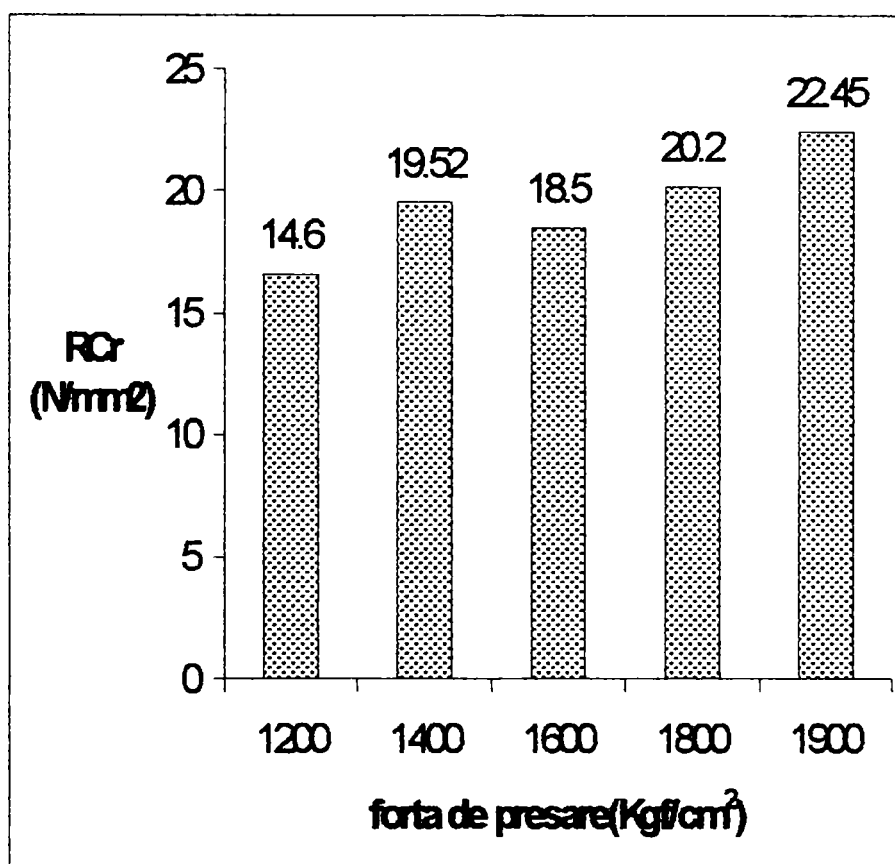
Valorile obținute după carbonizarea epruvetelor pentru densitatea aparentă (ρ_c), variația masei (Δm_c), variația dimensională (Δg_c) și porozitatea aparentă (L_c) sunt prezentate în tabelele 32, 33 iar figurile 47 și 48 variația rezistenței la compresiune (RC_c). Carbonizarea s-a făcut pe probele reticulate.

Tabelul 32. Valorile ρ_c , Δm_c , Δg_c , L_c funcție de forța de presare în cazul produsului carbon-magnezitic cu 5 % grafit (5 CM), după carbonizare.

Forța de presare (Kgf/cm ²)	ρ_c (g/cm ³)	* Δm_c (%)	Δg_c (%)	L_c (%)
1200	2,85	2,17	- 0,21	12,14
1400	2,90	1,98	- 0,30	10,84
1600	2,91	2,03	- 0,29	11,34
1800	2,90	2,22	- 0,31	11,40
1900	2,92	2,13	- 0,31	11,22

*Observație: față de masa inițială a epruvetei

Figura 47. Variația rezistenței la compresiune la rece (R_{c_r}) funcție de forța de presare în cazul probelor 5 CM, după carbonizare.

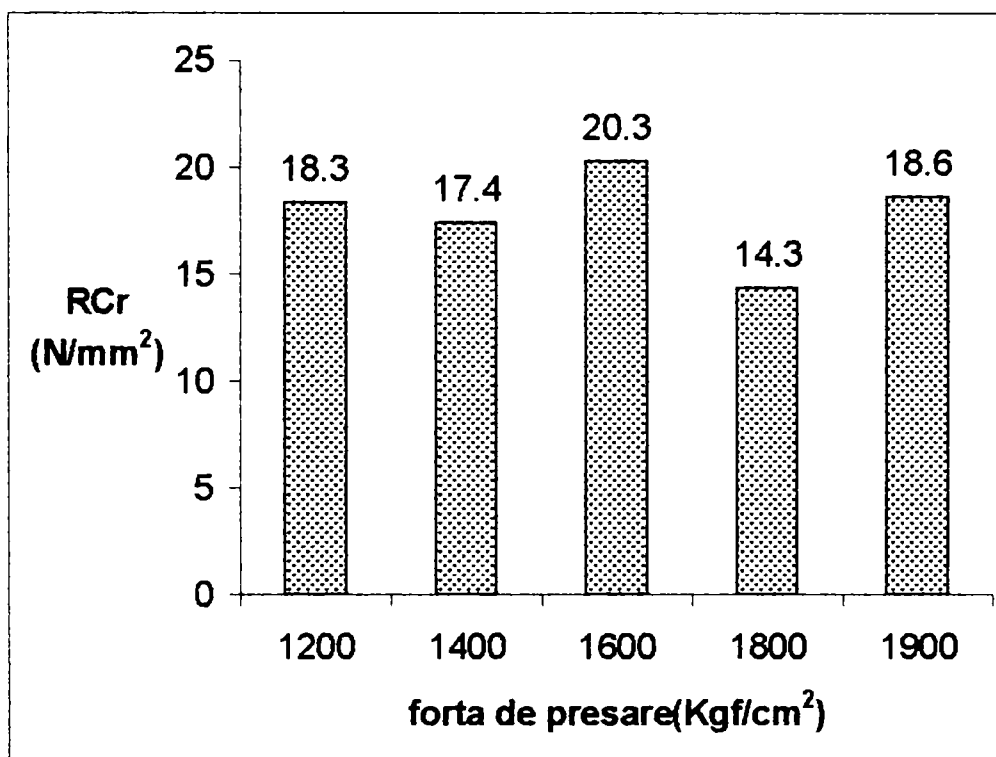


Tabelul 33. Valorile ρ_c , Δm_c , Δg_c , L_c funcție de forța de presare în cazul produsului carbon-magnezitic cu 10 % grafit (10 CM), după carbonizare.

Forța de presare Kg/cm ²	ρ_c , g/cm ³	* Δm_c (%)	Δg_c (%)	L_c (%)
1200	2,80	2,30	- 0,29	11,30
1400	2,83	2,19	- 0,27	9,70
1600	2,84	2,05	- 0,36	11,20
1800	2,85	2,20	- 0,31	10,40
1900	2,84	2,15	- 0,31	10,90

*Observație: față de masa inițială a epruvetei

Figura nr. 48. Variația rezistenței la compresiune la rece (R_{Cr}) funcție de forța de presare, în cazul probelor 10 CM, după carbonizare.



7.3. Discuții privind rezultatele obținute după carbonizare

În cazul ambelor sisteme refractare studiate, cu 5 % și 10 % grafit (5 CM și 10% CM) în urma procesului de carbonizare au loc o serie de modificări privind proprietățile fizico – mecanice. Față de rezultatele obținute după reticularea liantului, se observă că, după carbonizare are loc o scădere a densității aparente (ρ_c) cu aproximativ 3,3 % în cazul sistemelor 5 CM respectiv cu 4 – 4,7 % pentru cazurile 10 CM. La valori ale forței de presare între 1200 și 1400 Kg/cm² ca și după reticulare se observă o

de 1400 Kgf/cm² valorile lui ρ_c , Δm_c , Δg_c , L_c nu se modifică mult în cazul ambelor sisteme 5 CM și 10 CM.

Din datele variației de masă Δm_c , după carbonizare, se observă că formarea rețelelor carbonice din rășina reticulată are loc prin pierdere de masă, ca urmare a emisiei produșilor de piroliză rezultați la carbonizare (vezi cap 2.3). Față de cantitățile de liant (rășină) introduse inițial în sistem, din datele Δm_c se poate deduce aportul de carbon dat de rășină care este de 55 – 60 % (cantitatea inițială de rășină-pierderile de masă reticulare și carbonizare = cantitate de carbon rezidual) Comparativ cu datele din literatură se poate afirma că s-a lucrat în condiții optime (vezi tabelul 15 din paragraful 2.3.).

După carbonizare pentru ambele sisteme, 5 CM și 10 CM, porozitatea crește în unele cazuri cu peste 100% . Creșterea porozității are loc ca urmare a eliminării unor gaze (provenite din sistemul tridimensional reticulat al rășinii) în cursul carbonizării (vezi paragraful 2.3.1) și care se generează și deschid o serie de pori.

Valorile rezistenței la compresiune la rece (R.Cc) după carbonizare (vezi figura 47 și 48) scad față de cele obținute după reticulare. Rezistența rețelelor carbonice formate în urma carbonizării din rășină, au o rezistență mecanică mai mică decât cea a rezidului format din rășină după reticulare.

Din valorile modificării înălțimii (Δg_c), se poate afirma că în urma carbonizării, formarea rețelelor de carbon are loc cu contracție fapt afirmat și de o serie de lucrări de specialitate [110]. În cazul sistemelor magnezitice cu 5 CM are loc o contracție de 0,2 – 0,3 % (cu salt la forțe de presare între 1200 și 1400 Kgf/cm²) iar pentru sistemele 10 CM contracția este 0,27 – 0,36 %.

7.6. Concluzii privind studiul influenței forței de presare asupra unor proprietăți pentru sistemele refractare studiate

În căutarea determinării valorii optime ale forței de fasonare pentru obținerea unor proprietăți avantajoase la fabricarea unor sisteme refractare, s-a studiat efectul forței de presare pentru două sisteme refractare magnezio-carbonice cu 5 și 10 % grafit, obținute cu ajutorul unor lianți pe bază de rășini fenolice de tip novolac. S-au determinat o serie de proprietăți după etapele procesului de fabricație: după presare, după tratamentul termic la

rezistența la compresiune în cazul sistemelor 5 CM, arată că pentru obținerea unor valori cât mai mari ale rezistenței la compresiune trebuie să se lucreze cu o forță de presare de minim 1400 Kgf/cm².

Din valorile Δg_c (modificarea dimensională pe direcția forței de presare) se observă că fenomenul de formare a rețelelor de carbon din rășina reticulată are loc prin contracție, în cazul sistemelor 5 CM cu 0,21 –0,30 % iar în cazul probelor 10 CM cu 0,21-0,36 % , aceasta fiind puțin influențată de valoarea forței de presare.

Ținându-se cont de faptul că la obținerea unor produse refractare magnezio-carbonice de acest tip, cu 5 sau 10 % grafit, se dorește obținerea unor greutateți specifice cât mai mari, porozități cât mai scăzute, respectiv rezistențe mecanice cât mai mari, pe baza datelor obținute rezultă, că la fasonarea produselor trebuie să se lucreze cu forțe mai mari decât 1400 Kgf/cm² . O mărire a forței de presare peste această valoare (până la 1900 Kgf/cm²) se pare că nu aduce o îmbunătățire substanțială a proprietăților fizice studiate.

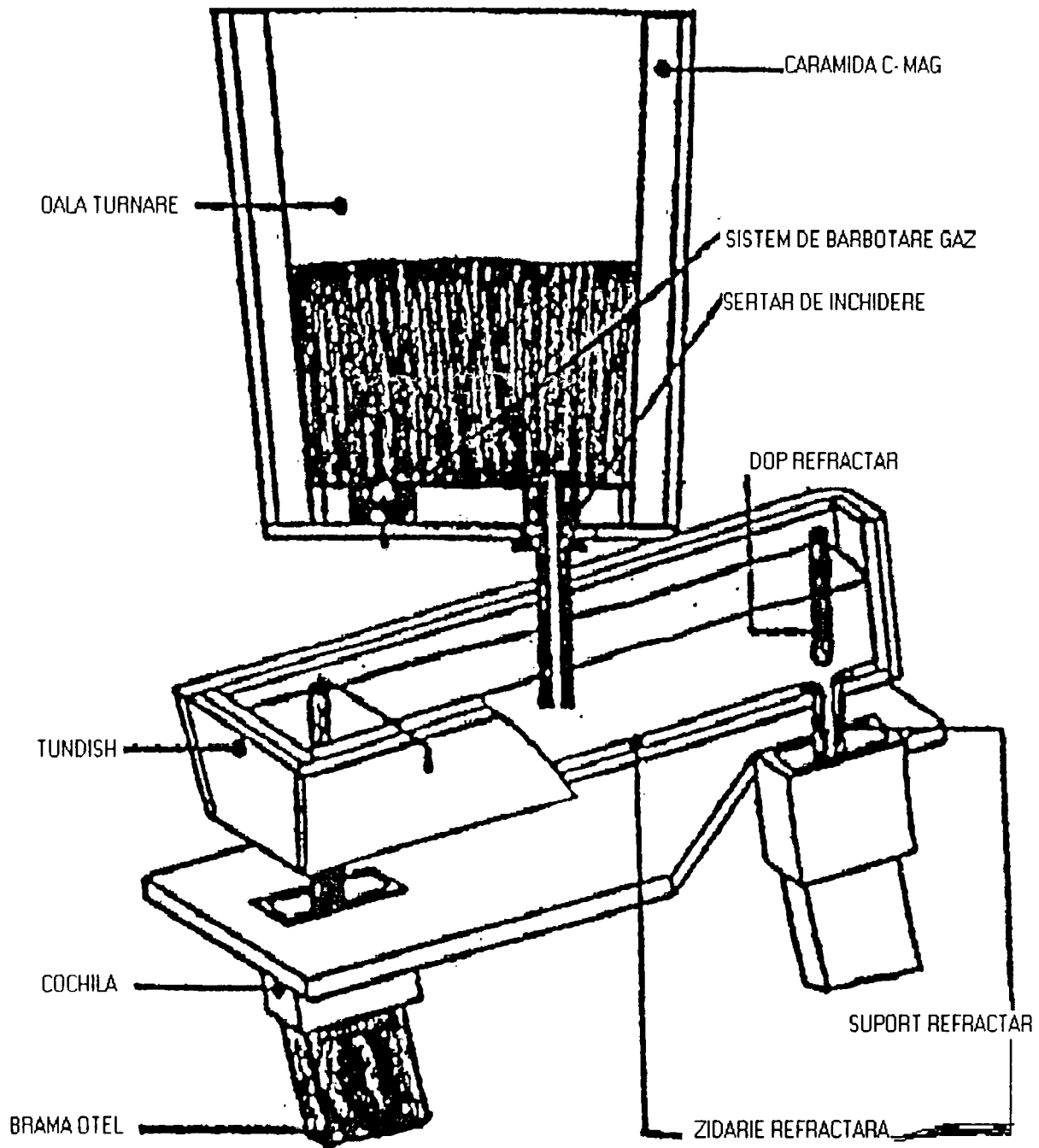
8. Impregnarea cu rășini fenolice a unor materiale refractare

Prin utilizarea rășinilor fenolice la impregnarea unor materiale refractare, se pot îmbunătăți o serie de proprietăți fizice și chimice – în urma reticulării respectiv carbonizării rășinilor - ca de exemplu: rezistență mărită la temperaturi înalte, excelentă rezistență față de atacul chimic al unor materiale corozive, stabilitate dimensională, reducerea porozității și a absorbției de apă a produsului refractar etc.

O serie de produse refractare pe bază de Al_2O_3 , MgO, spinelice, zirconice, etc., în urma arderii la temperaturi înalte în vederea sinterizării și formării legăturii ceramice sau în cazul unor produse monolitice, pot prezenta o porozitate destul de mare, care poate cauza o serie de dezavantaje în timpul utilizării. De exemplu, în cazul unor produse refractare, utilizate în diferite instalații din industria metalurgică (căptușelile refractare ale unor cuptoare în care are loc topirea sau transportul metalului fluid, sisteme de curgere sau siguranță care de asemenea sunt în contact cu topitura metalică etc.), porozitatea mărită a materialului refractar influențează negativ durabilitatea produsului, ca urmare a posibilității de infiltrație a metalului sau a zgurii, ce poate conduce la o coroziune chimică sau fizică destul de intensivă. De asemenea, porozitatea mărită a unor produse refractare, "ajută" pătrunderea aerului (mediului oxidant) în topitura metalică fapt nedorit, datorită apariției unor procese de reoxidare, ce cauzează defecte în structura metalului la solidificarea acestuia.

În figura 49 sunt prezentate o serie de materiale refractare (suport și orificii de curgere, plăci cu sertar glisant, dopuri refractare de închidere, tuburi de imersie etc.) utilizate la turnarea continuă a oțelului, la care se impun o serie de cerințe și parametri deosebiți, printre acestea fiind și o porozitate aparentă cât mai scăzută.

Figura 49. Schema procesului de turnare continuă a oțelului cu materiale refractare corespunzătoare



Problema ce trebuie rezolvată, în timpul procesului tehnologic de fabricație a acestor materiale refractare, este reducerea porozității respectiv “închiderea” porilor. Acest lucru se poate realiza cu rezultate bune și prin impregnarea produselor refractare cu soluțiile unor rășini fenolice, de tip novolac sau rezol.

Prin impregnarea produselor refractare cu legături ceramice cu rășini fenolice, pe lângă reducerea porozității, se pot îmbunătăți o serie de proprietăți, ca de exemplu: rezistența mecanică la temperaturi ridicate și rezistența la coroziune, ca urmare a închiderii porilor și formării carbonului polimeric rezultat în urma carbonizării rășinii.

Proprietatea rășinilor fenolice cu o vâscozitate mai redusă de a “umple” sub presiune golurile produsului refractar cu legături ceramice sau chiar organice a făcut posibilă utilizarea lor ca material de impregnare.

Impregnarea se face în vase închise, când, la început cu ajutorul vacuumului se aspiră aerul din incinta vasului și din porii materialului refractar supus operațiunii; apoi se face impregnarea cu rășină sub presiune (vezi și paragraful 3.2.2.). Condițiile în care se efectuează procesul de impregnare, respectiv alegerea tipului de rășină optimă (de diferite vâscozități), depinde de porozitatea specifică a articolului ce trebuie impregnat.

În consecință s-a considerat util studiul modificării unor parametri fizici precum – densitatea aparentă, absorbția de apă, porozitatea aparentă și rezistența la compresiune la rece a unui produs refractar pe bază de Al_2O_3 (ars în prealabil), înainte și după impregnare respectiv, efectul impregnării asupra rezistenței la coroziune (față de o zgură provenind din procesul metalurgic de obținere a oțelului).

8.1. Materiale utilizate și mod de lucru.

Pentru determinări s-a utilizat un produs refractar monolitic (ULCC) pe bază de Al_2O_3 cu următoarele caracteristici:

- Compoziția chimică:

Al_2O_3	94,0 %	Fe_2O_3	0,015 %
SiO_2	2,4 %	CaO+MgO	3,5 %

- Proprietăți fizice:

- densitate aparentă	3,10 g/cm ³
- absorbția de apă	5,92 %
- porozitate aparentă	18,35 %

- rezistență la compresiune la rece 35,10 N/mm²
(după tratament termic la 450° C)

Rășinile utilizate la impregnare au caracteristicile prezentate în tabelul 34:

Tabelul 34. Caracteristicile rășinilor fenolice utilizate la impregnare.

Rășină	R ₁	R ₂	N ₃
Substanțe nevolatile, %	63	73	63
Vâscozitate, mpa.s (20°C)	100	700	500
Solvent	apă	apă	Etilenglicol
Rășină	rezol	rezol	novolac+ hexa 10%

Impregnarea s-a făcut într-un vas închis ermetic de, cca. 5 l, ce a permis lucrul cu un vacuum de 0,7 bari și o presiune de 4 bari. Din produsele refractare s-au tăiat cuburi de 50×50×50 mm ce s-au supus impregnării cu rășină, după care acestea s-au supus unui tratament termic în două trepte: reticulare la 180°C, respectiv carbonizare la 950°C.

Tratamentul termic pentru reticularea rășinii s-a făcut după următorul program: încălzire cu o viteză de 60°C/h la 180°C, palier de 4 ore la 180°C, după care răcirea s-a făcut liber, iar carbonizarea la 950°C conform standardului EN 993 – 3:1997.

Pentru efectuarea testului de coroziune față de zgură, s-au confecționat epruvete de 80× 80× 80 mm (cuburi). Din interiorul epruvetelor s-au extras cilindri de ϕ 45 mm și înălțime de 35 mm, astfel realizându-se în epruvetă un orificiu în care s-a introdus zgura. Zgura utilizată a avut următoarea compoziție chimică:

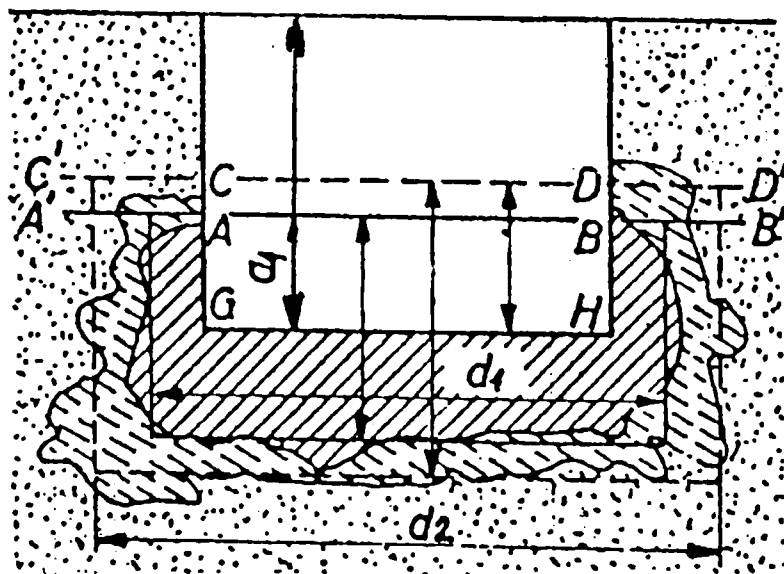
SiO ₂	9,73 %	CaO	54,66 %
Al ₂ O ₃	18,77 %	Fe ₂ O ₃	6,19 %
MgO	6,05 %	MnO	3,37 %

Epruvetele umplute cu zgură (2/3 din înălțime) s-au supus unei încălziri la 1550°C timp de cca. 4 ore, răcirea făcându-se liber la temperatura camerei. În vederea studierii efectului coroziunii zgurei asupra epruvetelor refractare după răcire, acestea s-au tăiat dealungul diagonalei cubului.

Pentru a putea face o corelare a rezistenței la coroziune între cele 4 sisteme (1 neimpregnată și 3 impregnate cu rășini) sau efectuat următoarele măsurători (vezi figura 50):

- grosimea medie a zgurii topite rămasă în epruvetă (a_1)
- distanța medie laterală a tonci infiltrate (d_1)

Figura 50. Valorile a_1 , d_1 dimensionale, măsurate pe epruvetele supuse testului de coroziune cu zgură



8.2. Proprietățile obținute după impregnare

În urma impregnării, și tratamentului termic la 180°C respectiv 950 °C (reticulare și carbonizare), s-au obținut următoarele valori pentru o serie de proprietăți fizice ale produsului refractar (Tabelul 35):

Tabelul 35. Valorile densității aparente, absorbției de apă, porozității aparente și rezistenței la compresiune la rece după împregnare și reticulare, respectiv după carbonizare, funcție de tipul de rășină utilizat.

Împregnat cu rășină tip		R ₁	R ₂	N ₃
Greutate specifică, g/cm ³	R	3,21	3,23	3,28
	C	3,15	3,17	3,18
Absorbția de apă,%	R	1,72	1,40	1,20
	C	3,75	3,34	3,21
Porozitate aparentă,%	R	5,52	4,52	3,94
	C	11,81	10,59	10,21
Rezistență la compresiune, N/mm ²	R	125	131	164
	C	75	82	99

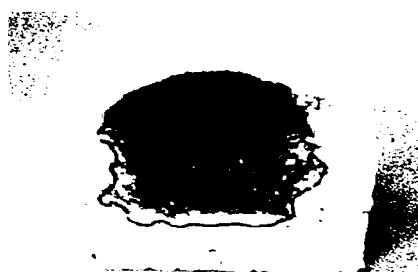
Obs.: unde R – după impregnare și reticulare
C – după carbonizare

În figura 51 sunt prezentate epruvetele înainte și după testarea rezistenței la zgură. Se vede clar din epruvetele secționate, faptul că prin impregnarea cu rășină are loc o îmbunătățire a rezistenței față de eroziunea fizică și chimică a zgurii. Valorile determinate pentru a₁ și d₁ sunt prezentate în tabelul 36.

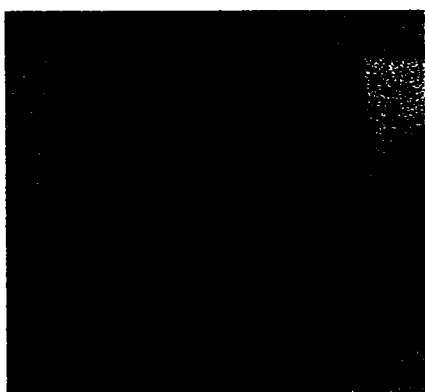
Tabelul 36. Valorile a₁ și d₁ după testul coroziunii cu zgură, funcție de tipul de rășină utilizat la impregnare.

Rășină tip	R ₁	R ₂	N ₃	Neimpregnat
a ₁ (mm)	12	10	18	2,5
d ₁ (mm)	56	58	50	72

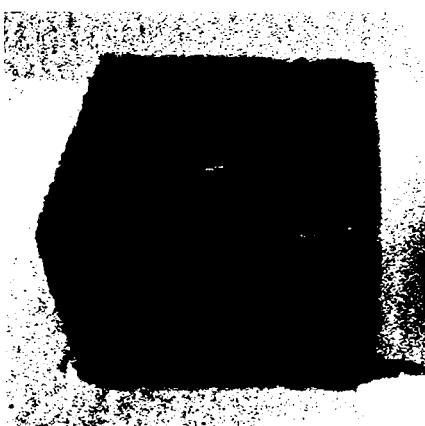
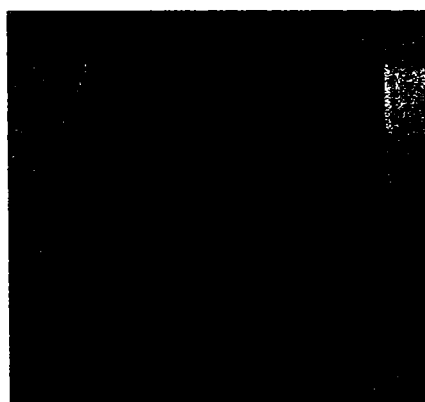
Figura 51. Epruvetele – neimpregnate și impregnate cu rășini înainte și după efectuarea testului rezistenței la coroziune



Neimp.



N₃



8. 3. Discuții și concluzii

Rășinile fenolice utilizate la impregnarea materialului refractar au fost în așa fel alese, încât să se poată compara o serie de proprietăți ale rășinii și efectul acestora asupra impregnării. Rășinile tip R_1 , R_2 , sunt soluții apoase de rezol și diferă între ele prin cantitatea de rășină de bază (68 și 73 %) și valoarea vâscozității. Rășina fenolică N_3 este de tip novolac în etilenglicol și conține hexametilentetramină pentru reticulare.

Din valorile obținute după impregnare și reticulare se observă că în cazul tuturor probelor supuse impregnării cu rășină, are loc o foarte ușoară creștere a valorii densității aparente, iar valorile absorbției de apă respectiv ale porozității materialului refractar arată o scădere semnificativă, lucru avantajos din punct de vedere al utilizabilității acestuia.

În urma impregnării și reticulării între proba neimpregnată și cele impregnate cu rășină, valoarea porozității scade cu valori între 12,8 și 14,4 %. Mai mult, se observă că novolacul N_3 comparativ cu rezolii R_1 , R_2 , duce la obținerea unor valori mai avantajoase din punct de vedere practic.

În cazul utilizării rezolilor R_1 , R_2 ca material de impregnare se observă că nu există diferențe mari privind valoarea porozității aparente și absorbției de apă.

Datele privind rezistența la compresiune după reticulare, arată că impregnarea cu novolac conduce la obținerea valorilor celor mai mari. Comparând între ele probele impregnate cu rezol se constată că nu există diferențe prea mari. Probele impregnate în comparație cu cele neimpregnate au valori ale rezistenței la compresiune, cu 90 – 129 N/mm² mai mari.

După carbonizarea probelor reticulate are loc o scădere a densității aparente cu 1,8 – 3,0 %, respectiv o creștere de 2-3 ori a porozității și absorbției de apă. Acest lucru se explică prin faptul că la carbonizare are loc formarea rețelelor de carbon din rășină reticulată, fenomen însoțit de eliminarea unor compuși gazoși, ce are loc și printr-o modificare a densității, respectiv iau naștere pori deschiși (vezi și paragraful 2.3.1.).

Comparând valorile obținute după carbonizare cu cele ale probei inițiale neimpregnate se poate spune că impregnarea cu novolac sau rezol duce la o creștere a densității aparente și rezistenței la compresiune, respectiv la o scădere a porozității.

Se cunoaște faptul că un factor important de uzură, ce bineînțeles influențează durabilitatea unui produs refractar, este rezistența la coroziune.

Coroziunea chimică, a unor materiale (topituri de metale sau zguri), este influențată printre altele de porozitate materialului. Acest lucru conduce la o serie de reacții chimice nedorite, ce cauzează o uzură accentuată a produsului refractar [136].

Testarea în acest studiu s-a făcut cu o zgură din metalurgia oțelului, deoarece materialul refractar studiat înainte și după impregnare s-a utilizat în instalații de topire și transport a oțelului.

Testul rezistenței la coroziune, arată că impregnarea cu rășini fenolice fie acestea tip rezol sau novolac, duce la o îmbunătățire a rezistenței față de zgura topită, deci are loc o creștere a rezistenței față de diferiți agenți corozivi. Studiind valorile grosimii medii a_1 a zgurii topite rămase (cu cât cantitatea de zgură topită-neinfiltrată, rămasă-este mai mare, rezistența la coroziune e mai bună) se observă că eficiența impregnării este cea mai bună, în cazul probei N_3 (cu novolac). Comparând valorile a_1 pentru probele impregnate cu cea neimpregnată se poate afirma că rezistența la coroziune crește de 4-7 ori. Ținând cont de valorile d_1 și valoarea diametrului inițial al epruvetei (45 mm) în cazul probei neimpregnate, zona de infiltrație (în diametru) crește cu 27 mm, pe când la probele R_1 , R_2 , N_3 , cu numai 5-13 mm, ceea ce înseamnă o îmbunătățire a rezistenței față de infiltrarea zgurii de 2-5 ori la epruvetele impregnate. Comparând valorile determinate pentru sistemele impregnate (R_1 , R_2 și N_3), impregnarea cea mai eficientă este în cazul probei cu novolac (N_3).

Din datele obținute se pot concluziona următoarele:

- Prin impregnarea unui produs refractar monolitic (pe bază de Al_2O_3) cu rășini fenolice se pot ameliora o serie de proprietăți ale acestuia.
- Impregnarea unor materiale refractare cu rezoli sau novolac, sub forma de soluție duce la o creștere a densității aparente și a rezistenței la compresiune. După reticulare, densitatea aparentă crește cu 3-5,8 % iar rezistența la compresiune de 4 până la 5,2 ori.
- Tipul de rășină fenolică utilizat pentru impregnare influențează o serie de parametri după impregnare, reticulare respectiv carbonizarea produsului refractar. Prin utilizarea unei soluții de novolac cu 63% rășină în etilenglicol după reticulare și carbonizare, se obțin rezultate mai avantajoase decât prin utilizarea unor soluții apoase de rezol cu 68% respectiv 73 % rășină de bază.

- Cu ajutorul impregnării cu rășini fenolice a unor produse refractare se poate îmbunătăți rezistența acestora la coroziune în special față de zguri topite din industria metalurgică de cel puțin 2-4 ori. Acest lucru este în corelație cu scăderea substanțială a porozității aparente a produselor refractare ca urmare a impregnării acestora. Prin scăderea porozității scade posibilitatea infiltrării zgurii în textura materialului refractar iar pe de altă parte carbonul polimeric format după carbonizarea rășinii are o rezistență mărită față de o serie de agenți corozivi în cazul studiat, față de zgură.

9. Concluzii generale

Prezenta lucrare a abordat o serie de probleme legate de utilizarea în industria materialelor refractare a unor polimeri, în special rășini de performanță. Datorită faptului, că folosirea lianților pe bază de rășini la obținerea unor refractare este o metodă de lucru relativ nouă, a fost în așa manieră, structurată și concepută, încât să ofere o imagine cât mai clară a problemelor legate de acest domeniu.

O serie de rezultate experimentale obținute în cursul elaborării acestei lucrări, au fost valorificate într-un număr de 7 lucrări științifice publicate (1 în țară și 6 în străinătate) o lucrare în curs de publicare și un patent.

Prima parte a tezei prezintă aspectele teoretice legate de utilizarea unor polimeri la fabricarea de produse refractare cu referire mai ales, la compușii termoreactivi din clasa prepolimerilor fenolici și furanici.

În primul rând, s-au abordat aspectele legate de chimismul obținerii acestora cu toate că în ultimii 10-15 ani s-au făcut progrese în studiul chimismului și mecanismului obținerii rășinilor fenolice și furanice, care se utilizează cel mai frecvent la fabricarea unor produse refractare, sunt încă o serie de probleme neelucidate în acest domeniu.

După cum s-a arătat pe parcursul lucrării, pentru utilizarea rășinilor reticulabile (fenolice, furanice) la obținerea unor refractare, trebuie cunoscute problemele legate de cele două faze principale de transformare prin care trece polimerul, și anume: reticularea și carbonizarea. După prezentarea în paragrafele 1.1.1., 1.2.1. și 1.2.2. a aspectelor legate de sinteza rășinilor fenolice și furanice pe baza actualelor studii de specialitate, în paragrafele 1.1.2. și 1.2.3. sunt abordate problemele legate de reticularea acestora. Studiul teoretic al mecanismului de reticulare a novolacului și rezolului cu ajutorul celor mai moderne metode, a permis înțelegerea și dezvoltarea posibilităților de utilizare a rășinilor ca lianți la obținerea unor materiale refractare.

În paragraful 1.1.3, sunt prezentate cele mai adecvate metode de analiză ale rășinilor fenolice, care fac posibilă cunoașterea relației dintre structura și proprietățile acestora, legate de aplicarea și utilizarea lor în domeniul obținerii unor produse refractare.

Prezentarea în paragraful 1.2.3. a unor aspecte legate de reticularea rășinilor furanice, scoate în evidență complexitatea mecanismului, prin intermediarii ce iau naștere. Ținând cont de posibilitatea obținerii acestor

rășini reticulabile plecând dintr-o serie de produși secundari proveniți din agricultură (coceni de porumb, coji de semințe, etc.) utilizarea lor atrage după sine aspecte economice demne de luat în seamă.

În capitolul 2 sunt prezentate, probleme legate de carbonizarea unor polimeri cu importanță la fabricarea de produse refractare. Cunoașterea fenomenelor și reacțiilor de transformare prin care trec rășinile reticulate, sunt indispensabile la înțelegerea fazelor de transformare prin care trece un produs refractar obținut cu rășină ca liant. Este prezentat mecanismul degradării termice a novolacului în intervalul de temperatură cuprins între 300 - 800° C.

În paragraful 2.3 se prezintă cele mai importante etape de transformare prin care trece rezitul, în cursul procesului de carbonizare, în vederea formării carbonului polimeric (rețelelor de carbon). Deasemenea se scot în evidență o serie de efecte ce influențează formarea, în condiții optime, a rețelelor de carbon din rășina reticulată.

În capitolul 3, sunt redate sistematic o serie de aspecte generale privind utilizarea polimerilor la fabricarea de produse refractare, principalele tipuri de produse refractare ce se pot obține cu ajutorul rășinilor, principiul și etapele de bază în procesul tehnologic de fabricație, o serie de tipuri de polimeri utilizabili în acest scop și nu în ultimul rând instalațiile unde sunt implementate aceste produse refractare. Pe baza studiilor actuale de specialitate, se prezintă o serie de noțiuni indispensabile, se găsesc o serie de noțiuni indispensabile celor ce lucrează în acest domeniu, în vederea realizării și testării produselor refractare cu performanțe ridicate.

După prezentarea în cursul capitolului 4 al tezei, a temei și a programului lucrării, în următoarele capitole, sunt expuse contribuțiile proprii în domeniul utilizării unor polimeri la fabricarea de produse refractare. Datorită faptului că, acest domeniu de aplicare a polimerilor, prin complexitatea problemelor, necesită un studiu riguros, de-a lungul lucrărilor s-a încercat găsirea “optimului”, acesta referindu-se nu numai la cantitățile de rășină sau alți aditivi, cu ajutorul cărora se pot obține o serie de proprietăți avantajoase pentru produsul refractar, ci și la optimul pentru alți parametri ai procesului de fabricație (de ex. forța de presare).

Pe baza lucrărilor experimentale, se pot formula următoarele concluzi generale:

- 1) Cu ajutorul unor lianți pe bază de novolac în diferiți solvenți, se pot obține materiale refractare magnezitice ce prezintă o serie de proprietăți fizico – mecanice mai avantajoase decât cele obținute cu gudron.
- 2) Pentru a putea face o corelare între proprietățile fizico – mecanice a produselor refractare magnezitice obținute cu soluții de novolac în diferiți solvenți, determinările trebuie efectuate după cele două faze de transformare prin care trece rășina, și anume: după reticulare și după carbonizare.
- 3) În cazul unui produs refractar pe bază de magnezită sinterizată, când se urmărește obținerea unei rezistențe mecanice și densități aparente cât mai mari, precum și unei porozități aparente cât mai mici, trebuie să se lucreze cu o soluție de novolac, a cărei cantitate de solvent, fie acesta alcool furfurilic sau etandiol, să fie în jur de 35%.
- 4) În scopul realizării unei comparații calitative, între efectul alcoolului furfurilic și etandiolului utilizați ca solvenți la obținerea soluțiilor de novolac, ca bază de liant pentru produse refractare magnezitice, s-au determinat: rezistența la compresiune, modificările dimensionale și masice, densitatea aparentă și porozitatea aparentă, după reticulare și respectiv carbonizare. S-a demonstrat că alcoolul furfurilic conduce la obținerea unor rezultate mai bune, în cazul sistemului refractar studiat, decât etandiolul.
- 5) Introducându-se noțiunea de “solvent reactiv” pentru novolac, s-a arătat că alcoolul furfurilic participă în măsură mai mare decât etandiolul la procesele de formare a rețelelor de carbon din rășina reticulată.
- 6) Pe baza datelor obținute, la examinarea unui sistem refractar magnezitic obținut cu novolac în alcool furfurilic, respectiv etandiol, s-a arătat că procesul de reticulare are loc prin dilatație de volum, pe când carbonizarea are loc cu contracție.
- 7) S-a demonstrat că, alcoolul furfurilic participă la formarea structurii tridimensionale reticulate, respectiv carbonizate. Alcoolul furfurilic în comparație cu etandiolul, pe lângă posibilitatea participării la reacții de policondensare, ca urmare a prezenței dublelor legături din ciclul furanic, poate participa și la reacții de polimerizare. Prepolimerii ce se formează se pot lega pe structurile novolacului prin policondensare.

- 8) Creșterea cantității de solvent din soluția de novolac utilizată la obținerea produselor refractare magnezitice, peste 35 %, duce la scăderea proprietăților fizico – mecanice.
- 9) Cu ajutorul unor lianți pe bază de novolac sau rezol în soluție, respectiv novolac pulbere se pot obține o serie de produse refractare magnezitice cu un conținut mărit de carbon, prin faptul că se poate introduce și grafit.
- 10) Studiindu-se proprietățile fizico – mecanice obținute cu ajutorul unor soluții de novolac sau rezol, cu caracteristici de fabricație diferite, s-a arătat, că pentru obținerea unor produse refractare carbon – magnezitice de performență este favorabil să se lucreze cu un novolac sau rezol cu un conținut de solvent de max. 30 %.
- 11) Făcând comparația, între proprietățile produselor refractare carbon – magnezitice, obținute cu lianți pe bază de novolac și respectiv rezol, s-a constatat că structura rezitului format la reticulare “respectiv a carbonului polimeric după carbonizare și provenită din rezol este mai rezistentă, fapt ce nu era previzibil, deoarece teoretic nu există diferențe între structurile ce se formează din cele două tipuri de rășini fenolice.
- 12) Explicația se bazează pe formarea unor complecși între ionii de Mg^{2+} ai materialului refractar și structura rezolului, care poate argumenta faptul că rezitul format din rezol prezintă o rezistență fizico – mecanică mai mare decât cel provenit din novolac în prezența hexametilentetraminei.
- 13) S-au determinat cantitățile optime de liant , în masa refractară, atât cele pe bază de novolac soluție sau pulbere cât și de rezol, cu care se pot obține produse refractare carbon – magnezitice cu adaos de 5 % grafit și cu proprietăți fizico – mecanice bune.
- 14) În vederea obținerii unei rezistențe la compresiune mărite și porozități mai scăzute, pentru un sistem refractar carbon – magnezitic se recomandă utilizarea unei rășini pulbere pe bază de novolac (alături de soluția de rășină) cu temperatură de înmuiere mai redusă (între 90-95°C).
- 15) În cazul obținerii cu ajutorul rășinii fenolice a unor produse refractare carbon – magnezitice, fasonate, fabricate prin presare, s-a studiat influența forței de presare asupra unor proprietăți fizico – mecanice pe cazul a două sisteme cu 5 și 10 % grafit.

- 16) S-a constatat că, atât în cazul sistemului refractar carbon – magnezitic cu 5 % cât și cu 10 % grafit prin creșterea forței de presare peste 1400 Kgf/cm^2 , are loc o îmbunătățire substanțială a proprietăților fizico – mecanice precum: densitatea aparentă, porozitatea aparentă și rezistența la compresiune.
- 17) Modificările dimensionale în timpul reticulării respectiv carbonizării liantului, pentru sistemele carbon – magnezitice studiate scad în intensitate, cu creșterea cantității de grafit respectiv cu scăderea forței de presare.
- 18) La obținerea unor produse carbon – magnezitice cu 5 și 10 % grafit, prin creșterea presiunii de presare de la 1200 la 1900 Kg/cm^2 se poate mări valoarea rezistenței la compresiune de aproximativ 2 ori.
- 19) S-a demonstrat că prin impregnarea cu rășini fenolice, a unor materiale refractare pe bază de Al_2O_3 , se poate scădea valoarea porozității cu aproximativ 10 %, lucru avantajos când se dorește obținerea unor produse refractare cu performanțe cât mai mari.
- 20) Prin impregnarea unor materiale refractare aluminoase cu novolac, se pot obține rezistențe la compresiune după reticulare și carbonizare, mai bune decât cu rezol.
- 21) Se poate mări densitatea aparentă cu 3 – 6 % și rezistența la compresiune de 4 – 5 ori, pentru produsele refractare pe bază de Al_2O_3 , prin impregnarea acestora cu rășini fenolice.
- 22) Deasemenea se poate îmbunătăți rezistența la coroziune a unor produse refractare aluminoase prin impregnarea acestora cu rășini fenolice.

BIBLIOGRAFIE

1. A Knop, L.A. Pilato, *Phenolic Resins, Applications and Performance*, Ed. Springer Verlag, Berlin, **1985**, p. 24
2. A. Gardziella, H-G. Haub, *Phenolic Resins-in G. Becker, D. Braun – Handbook of Plastics*, Carl Hanser, München-Wien, **1988**, vol. 10, p. 12-40
3. A. Gardziella, P. Adophs, *Phenolharze*, *Kunststoffe*, **1989**, 79 (10), p. 938
4. A. Gardziella, P. Adophs, *Phenolharze*, *Kunststoffe*, **1992**, 5, p. 304
5. A. Gardziella, L. A. Pilato, A. Knop, *Phenolic Resins*, Springer Berlin, Heidelberg, **1999**, p. 26
6. D. A. Shipp, D. H. Soloman, *Polymer*, **1997**, 38 (16), p. 4229
7. M. F. Drumm, J. R. Blanc, *Kinet. Mech. Polym.*, **1972**, 3, p. 157
8. A. Gardziella, L. A. Pilato, A. Knop, *Phenolic Resins*, Springer Berlin, Heidelberg, **1999**, p.31
9. A. A. Zsaritsas, *Coatings and Plastic*, *Am. Chem. Soc.*, **1966**, 26, p. 93
10. K. C. Eapen, L. M. Yeddanapalli, *Makromol. Chem.*, **1968**, 4, p. 119.
11. A. Gardziella, L. A. Pilato, A. Knop. *Phenolic Resins*, Springer Berlin, Heidelberg, **1999**, p. 30
12. A Knop, L.A. Pilato, *Phenolic Resins, Applications and Performance*, Ed. Springer Verlag, Berlin, **1985**, p. 37
13. M. Higuchi, S. Nohomo, S. Tohmura, *J. Wood. Sci.*, **1998**, 44, p. 198
14. M. F. Grenier – Loustalot, S. Larroque, D. Bedel, *Polymer*, **1996**, 37 (6), p.393
15. M. F. Grenier – Loustalot, S. Larroque, P. Grenier, D. Bedel, *Polymer*, **1996**, 37 (16) p. 955
16. N. J. L. Megson, *Phenolic Resin Chemistry*, Butter Worths, London, **1958**, p.49.
17. N. Korublum, R. A. Smiley, *J. Am. Chem. Soc.*, **1955**, 77, p. 7269

18. A. Gardziella, L. A. Pilato, A. Knop, *Phenolic Resins*, Springer Berlin, Heidelberg, **1999**, p. 36
19. Union Carbide Corp. : US-PS, 5, 395, 015, **1995**
20. P. W. Kopf, E. R. Wagner, *J. Polymers Sci., Polymer Chem. Ed.*, **1973**, 11, p. 939
21. H. Kakiukhi, T. Otsu, *Chem. High Polymers Japan*, **1952**, 9, p. 305-315
22. G. A. Astarlon, J. M. Echevarria, I. Mondragon, *Polymer*, **1998**, No 39, p. 3147.
23. Bakelite A.G, Germany, Epoxy resin brochure, **1996**, p. 62
24. N. J. Bassow si colab., *Plaste u. Kautschuk*, **1974**, 6, p. 417
25. T. T. Jones, *J. Soc. Chem. Iud*, **1946**, 65, p. 264
26. H. G. Peer, *Rec. Trav. Chim.*, **1960**, 79, p. 825
27. F. Tüdos, *Angew. Makrochemie*, **1996**, 241, p. 57
28. T. A. Yamagishi, M. Enoki, *J. Polymer Sci., Poly. Chem.*, **1993**, 31, p.675
29. A. Knop, W. Scheib, *Chemistry and Application of Phenolic Resins*, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, N. York, **1979**, p. 15-20
30. A. Gardziella, L. A. Pilato, A. Knop, *Phenolic Resins*, Springer Berlin, Heidelberg, **1999**, p. 39
31. R. A. Pethrick, B. Thomson, *Brit. Polym.* **1986**, 18 (6), p. 380
32. S. Podzimek, L. Hrock, *J. Appl. Poly. Sci*, **1993**, 47, p. 2005
33. D. H. Solomon., *J. Poly. Sci, parta Poly. Chem.*, **1997**, 35, p. 1399
34. J. M. Gelan., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1995**, 34, p. 1365
35. J. J. Gardikes, F. M. Konrad, *Am. Chem. Soc., Div. Org. Coatings and Plastics, Reprints*, **1966**, 26 (1), p. 131
36. V. Manoviciu, *Bazele Tehnologici Monomerilor si Polimerilor, III*, IPTV-Timisoara, **1981**, p. 10-37
37. Union Carbide Corp. : US-PS, 4, 395, 521, **1983**
Union Carbide Corp. : US-PS, 4, 433, 129, **1984**

38. A Knop, L.A. Pilato, *Phenolic Resins, Applications and Performance*, Ed. Springer Verlag, Berlin, **1985**, p. 52
39. A Knop, L.A. Pilato, *Phenolic Resins, Applications and Performance*, Ed. Springer Verlag, Berlin, **1985**, p. 58
40. A. Zampini, R. L. Fischer, J. B. Wickman, *Proc. SPIE*, **1999**, 1086, p. 85
41. T. G. Amagishi, M. Nomoto, S. Yamashita, *Macromol. Chem.*, **1998**, No.199, p. 423.
42. J. Jang, D. Seo, *J. Appl. Poly. Sci.*, **1998**, 1, p. 67.
43. A Knop, L.A. Pilato, *Phenolic Resins, Applications and Performance*, Ed. Springer Verlag, Berlin, **1985**, p. 52
44. G. R. Hatfield, G. E. Maciel, *Macromol*, **1987**, 20, p. 608
45. D. H. Solomon, *Tetrahedron*, **1997**, 53/40, p. 915.
46. A. Gazdziella, K. H. Schwieger, *Härtbare Kunstharze zur Herstellung von feuerfesten Erzeugnissen*, Fachberichte Hüttenpraxis Metallverarbeitung, **1984**, Heft 6., p. 72
47. V. A. Sergeev, *Poly. Sci. Ser B*, **1995**, 37 5/6, p. 273
48. B. Vollmert., *Polymer Chemistry*, Berlin, Heidelberg, N. York, Springer, **1973**, p. 201
49. G. E. Maciel, I. S. Chuang, L. Gollob, *Macromolecules*, **1984**, 17, p. 1081
50. A. Zinke, *J. Appl. Chem.*, 1951, 1, p. 257
51. K. Hultsch, *Kunststoffe*, **1947**, 37, p. 205
52. J. Cologue, G. Descates; *α , β -Unsaturated carbonyl compounds* in J. Hammer (ed), 1,4 – Cyclo addition reaction, N. York, **1967**, p. 106
53. A Knop, L.A. Pilato, *Phenolic Resins, Applications and Performance*, Ed. Springer Verlag, Berlin, **1985**, p. 118
54. M. F. Grenier – Loustalot., *Polymer*, **1994**, 35 (14), p. 3046
55. T. Sellers, M. L. Prewitt, *J. Chromatogr.*, **1990**, 513, p. 271
56. R. A. Allen, R. J. R. Chen, P. M. Gallagher-Wetncor, *SPIE*, **1995**, 2438, p. 250
57. T. R. Dargaville, F. N. Gyerzoni S. A., *J. Poly. Sci. Part A. Poly. Chem.*, **1997**, 35, p.1399

58. B. Mechin, D. Hanton., *Eur. Polym. J.*, **1984**, 20, p. 333
59. D. O. Hummel, *Polymer Spectroscopy*, Verlag Chemie, **1976**, p. 105
60. B. M. Fanconi, *J. Test. Eval.*, **1984**, 12 (1), p. 33
61. S. A. Sojka, R. A. Wolfe, G. S. Guenther, *Macromolecules*, **1981**, 14, p. 1539
62. P. W. Kopf, E. R. Wagner, *J. Polym. Sci, Polym. Chem.*, **1973**, 11, p. 939
63. F. A. Bovey, *High Resolution NMR of Macromolecules*, N. York, **1972**, Academic Press, New York, 1972, p. 78
64. M. G. Kim, G. T. Tiedman, L. W. Amous, *Weyerhauser Symposium*, **1981**, vol. 2, p. 95
65. D. W. van Krevelen, *Polymer*, **1975**, 16, p. 615
66. E. W. Orrell, R. Burns, *Plastics and Polymers*, **1968**, 36, p. 469
67. R. Kay, A.R. Westwood, *Europ. Polymer J.*, **1975**, 11, p. 25
68. M. Karas, F. Hillenkamp, *Anal. Chem.*, **1988**, 60, p. 2299
69. H. Pasch, K. Rode, R. Ghahary, D. Braun, *Angew. Makromol. Chemie*, **1996**, 241, p. 95
70. T. Iwayanagi., *Polym. Eng. Sci*, **1983**, 23, p. 935
71. Mitsui Toatsu Chemicals, Inc., US-PS, 4, 271, 059, **1981**
72. M. Imoto, *Makromol. Chem.*, **1965**, 113, p. 117
73. C. Harwood, H. H. Wostenholm, *J. Poly. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **1972**, 16, p. 759
74. F. L. Tobiason, C. Chandler, F. E. Schwarz, *Macromolecules*, **1972**, 5, p. 321
75. *Analytik der Bakelite – Harze*, Brosura firmei Bakelite, **1993**, p. 13
76. *Ullman's encyclopedia of industrial chemistry*, **1993**, vol. A 23, p. 96
77. E. W. Flick, *Industrial Solvents Handbook*, 3 rd. Ed., Noyes Dala Corp, N. York, **1985**, p. 87
78. Q. O. Chemicals. Inc., *Technical Bulletin*, 196
79. A. P. Dunlop, F. N. Peters, *The Furans*, ACS Monogr. Rheinhold Publishing. Corporation, N. York, **1953**, p. 119

80. E. M. Wewerka, J. Polymer Sci., **1971**, A19, p. 2703
81. F. A. Krishnon, M. Chanda, Angew. Makromol. Chem., **1975**, 43, p. 145
82. A. Gandini, Adv. Poly. Sci., **1977**, 25, p. 47
83. P. Politzer, N. Weinstein, Tetrahedron, **1975**, 31, p. 915
84. R. Hauschild, *Nouveaux polymeres furaniques*, Double Lision, **1977**, p. 59
85. M. Grochowski, J. Lichota, *Zywiec i tfoczywa fenolve-furfurolove*, Polim., **1971**, 16 (12), p. 546
86. J. P. Trickey, C. S. Miner, W. J. Brownlee Ind. Eng. Chem., **1953**, 15, p. 65
87. L. H. Brown, Ind. Eng. Chem., **1959**, 51, p. 683
88. K. Smoll, W. Pungs, Kunststoffe, **1967**, 57, p. 533
89. A. I. Shigaki, T. Shono, Bull. Chem. Soc. Japan, **1974**, 47, p. 1467
90. E. W. Orobcozenko, N. J. Prianisnikowa, *Furanovyje smoly*, Gos. Izd. Literat. Ukr. SSR, Kijew, **1963**, p. 135
91. A. Gardziella, A. Kwasniok, Giesserei, **1984**, 10, p. 393
92. A. Gardziella, *Phenolic, Furan and Aminoresins for the Hot Box Process* Kunststoffhdbuch, **1988**, vol. 10, p. 950
93. H. K. Livingston, R. Senkus s. s., Makromol. Chem., **1972**, 161, p. 101
94. G. E. Maciel, I. S. Chuang, G. E. Myers, Macromolecules, **1984**, 17, p. 1087
95. A. Gardziella, A. Kwasniok, Giesserei, **1984**, 12, p. 126
96. N. Galego, A. Gandini, Revista CENIC, **1975**, 6, p. 163
97. S. L. Madorsky., *Thermal Degradation of Organic Polymers*, Interscience Publisher, **1964**, N. York, p. 5
98. A. M. Calcaft, K. Makies, *Burning for Plastics*, Plastics and Polymers, **1974**, 42, p. 162
99. C. J. Hilado, *Flammability Handbook for Plastics*, Technomic Publishing Co. Stamford, **1969**, p. 18
100. H. S. Carlow, J. C. Jaeger, *Conduction for Heat in Solids*, 2 ed., Oxford Univ. Press, London, **1959**, p. 72

101. B. G Ackhammer – M. Tyhon, G. M. Kline, *Chemische struktur aus Polymere*, , IUPAC Symposium, Dusseldorf, **1969**, p. 95
102. L. Reich, S. Stivala, *Elements of Polymer Degradation*, Mc. Grow Hill Book Company, N. York **1971**, p. 323
103. N. V. Lavkon, A. P. Sukügin *Alapfogalmak a termikus dekompoziciókról*, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, **1965**, p. 79
104. A. Knop, L. A. Pilato, *Phenolic Resin* Spinger-Verlag, Berlin, N. York, Tkyo, **1985**, p. 140
105. A. Gardziella, L. A. Pilato, A. Knop, *Phenolic Resins*, Springer Berlin, Heidelberg, **1999**, p. 416
106. R. T. Conley, *Thermal Stability of Polymers*, Chap. 11. Marcel Dekker inc, N. York, **1970**. p. 79
107. G. Gautherot, *Contribution a l'étude de la degradation des resines phenoliques*, Ind. End. Chem 8, **1969**, p. 1012
108. Z. Lausevici, S. Marinkovic, Carbon 24 (5) **1986**, p. 575
109. A. Gardziella, R. Solozabal, J. Suren, V. in der Wiesche, *Synthetic Resins as Carbon forming Agents for Various Refractories*, Unitecr Congress **1991**, p. 260
110. E. Fitzer, *Angewandte Chemie*, Ind. Ed. Engl. **1980**, 5, p. 375
111. K. Funabiki, M. Nakamuka, M. Tsuruya, *Phenolic resin and its applications foir refractories*, Taikabutosu 33 (2), **1987**, p. 8
112. A. Pilidis, X. Tang,, *Ceramic Industry*, nov. **1998**, p. 37
113. A. Gardziella, R. Solobazal, *Syntetic resins as Carbon forming agents for varions refractories*, Reprint from Unitecr Congress 91, **1991**, p. 260
114. B. R. Sundlof, C. R. Perry, W. M. Carty, *Additive Internations in Ceramic Processing*, The Am. Cer. Soc. Bulletin, okt. **2000**, p. 67
115. S. Trans, L. A. Wall, *J. Research Nat'l. Bur Standards*, **1958**, 69, 39
116. B.G. Achhammer, F. W. Reinhart, *J. Research Nat'l. Bur. Standards*, **1961**, 46, 391
117. Bakelite AG. **1993**, Rütaphen Phenolic Resin, Guide, Product, Ronge, Application. Company Brochure, Bakelite Iserlohn, okt., p. 92

118. J. Suren, *Phenol resins for refractories*, loce J. Kermetal **1994**, Korice, 8-10 nov, p. 41-45
A. Gardziella, L. A. Pilato, A. Knop, *Phenolic Resins*, Springer Berlin, Heidelberg, **1999**, p. 433
119. A. Gardziella, L. A. Pilato, A. Knop, *Phenolic Resins*, Springer Berlin, Heidelberg, **1999**, p. 433.
120. *Durez Resins for Refractories*, Company Publication, N. V. Occidental Chemical Europe sa, **1995**
121. K. Funabiki, M. Nakamura *Phenolic resins and its applications for refractories*, Taikabutsu, nov. **1981**, p. 15
122. H. Barthel, E. Kaltner., *The effect of carbon in carbon content magnesia bricks* Reprint 1 st, Conf. Refract. Tokyo, **1983**, p. 91
- 123.** Monsanto Corp., Patent US 1, 226, 731, **1969**
124. Gardziella, K. H. Schwieger, *Harthare Kunstharze zur Herstellung von feuerfesten Erzeugnissen-Möglichkeiten und Eigenschaften*, Fachberihite Hutten Praxis Metallverarbeitung, Heft **1984**, p. 25
126. A. Gardziella, *Giesserei*, **1982**, 69, 81
127. A. Gardziella, *Giesserei*, **1984**, 71, 12
128. A. Gardziella, J. Suren, *Impregnation with phenolic resins and possibilities of improvig the quality of ceramically bonded refractory products*. Aachen, 32 nd International Colloquium on Refractories, **1991**, okt. 12-13, Verlag Schmidt Publication, Freiburg, p. 154
129. Catalog al firmei Dramicon, Franta **1994**, I/1, p. 15
130. B. R. Sundlof, R. Perry . *Additive Interactions in Ceramic Processing*, The Am. Cer. Soc. Bull, okt. **2000**, p. 67
131. W. Marcov, I. Manovicu, V. Manovicu, *Influența alcoolului furfurilic și etandiolului utilizat ca solvent la prepararea de lianți pe bază de novolac, în cazul unui sistem refractar, în curs de publicare*
132. J. Milkovic, G. E. Myers, R. A. Young, *Cellul. Chem. Technol.* **1979**, 13, p. 651
133. J. Marcov, I. Tamási, *Fejlesztések az égetés nélküli tűzállóanyagok gyártása területén, Miskolci Egyetem – Kerámiak konf.*, **1997**

134. I. Manoviciu, W. Marcov, V. manoviciu, *produse refractare cu rețele carbonice provenite din policondensate*, Zilele Academice Timișene, 1997
135. W. Marcov, I. Tamasi, Bázikus jellegű carbon-kötésű tűzállórmékek, *Műszaki gazdasági Közlemény*, 1997 / 1, p. 39
136. W. Marcov, *Epitőanyagok*, 1996 / 48, p. 63
137. Grenier-Loustalot, S. Larroque, D. Bebel, *Polymer*, 1997, 37/6, p.939
138. Grenier-Loustalot, S. Larroque, D. Bebel, *Polymer*, 1997, 6 /4, p.65

ACTIVITĂȚI DE VIITOR

Pe baza lucrărilor experimentale de cercetare, efectuate pe parcursul anilor precedenți, prezentate și în teza de doctorat, în viitor trebuie continuate o serie de studii practice, aplicate direct în procesul de fabricație a unor materiale refractare. Aceste activități vor fi îndreptate în următoarele direcții:

- obținerea unor cărămizi refractare magnezitice și carbon-magnezitice cu ajutorul unor lianți lichizi pe baza de novolac, în etandiol respectiv alcool furfurilic, în vederea studierii efectului solventului asupra durabilității produsului, în diferite instalații din metalurgia oțelului,
- fabricarea unor produse carbon-magnezitice cu rezol respectiv novolac, pentru căptușeala refractară a oalei de turnare oțel, în vederea studierii diferențelor ce apar în durabilitate, așa cum arată o serie de studii de cercetare efectuate,
- studiul influenței forței de presare în intervalul 1200-1900 kgf/cm² asupra durabilității cărămizilor refractare carbon-magnezitice, în cuptorul electric de topire și în oala de turnare a oțelului,
- impregnarea unor produse refractare pe bază de alumină (orificii și suporturi de turnare a oțelului, plăci glisante de închidere de la sistemul de turnare a oțelului s.a.) cu rășini fenolice, în vederea creșterii durabilității și rezistenței la coroziune.

După cum se observă din cele de mai sus, o problemă continuă cu care se confruntă specialiștii din acest domeniu este cea de a oferi consumatorilor, produse refractare cu proprietăți deosebite, cu durabilități cât mai mari. Aceasta fiind una din problemele principale de care trebuie să se țină cont, în vederea menținerii pieței de desfacere în fabricarea unor produse refractare de performanță.