



کامپوزیت دمابالای سیانات استر/الیاف کربن با استحکام برشی بین لایه‌ای بالا بر پایه مونومر سنتز شده 2,2'-بیس(4-سیاناتوفنیل) پروپان

مهدی احمدی¹، حسن فتاحی^{2*}، مهرزاد مرتضایی³، سید محمدجواد میرباقری¹

1- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد، مهندسی پلیمر، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران

2- استادیار، شیمی پلیمر، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران

3- دانشیار، مهندسی پلیمر، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران

* تهران، صندوق پستی 15875-1774، fattahi@mut.ac.ir

اطلاعات مقاله:	چکیده
دریافت: 1403/01/14	سیانات استرها به دلیل خواص حرارتی-مکانیکی ویژه مانند دمای انتقال شیشه‌ای بالا، مدول بالا و ذغال‌گذاری عالی، برای تولید کامپوزیت‌های دمابالا با الیاف کربن مناسب هستند. پخت سیانات استر حرارت بالایی آزاد می‌کند، از طرفی کنترل حرارت آزاد شده برای تولید کامپوزیت از اهمیت بالایی برخوردار است. استفاده از چرخه پخت توانایی کنترل حرارت آزاد شده در پخت سیانات استر در کامپوزیت را دارد. سیانات استر چسبندگی بالایی با الیاف کربن حتی در مقادیر کم ارائه می‌دهد و می‌توان از سیانات استر برای تهیه کامپوزیت‌های با کارایی بالا استفاده نمود. مونومر 2,2'-بیس(4-سیاناتوفنیل) پروپان از واکنش سیانوزن برماید و بیس فنول A سنتز و با طیف‌سنجی‌های FT-IR، ¹ H-NMR و ¹³ C-NMR مورد شناسایی ساختاری قرار گرفت. رفتار پخت سیانات استر سنتز شده توسط آزمون DSC پویا تعیین و چرخه پخت مناسبی تعریف و کارایی چرخه پخت به صورت برخط توسط طیف‌نمایی FT-IR دنبال شد. کامپوزیت دمابالای سیانات استر/الیاف کربن با محتوای رزین‌های 30% و 44% تهیه و استحکام برشی بین لایه‌ای آن‌ها توسط آزمون ILSS مورد بررسی قرار گرفت. با استفاده از نتایج آزمون ILSS، خواص حرارتی-مکانیکی و مقاومت حرارتی کامپوزیت انتخاب شده توسط آزمون‌های DMTA و TGA مورد بررسی قرار گرفت. چرخه پخت تعریف شده برای پخت سیانات استر، قابلیت کنترل آنتالپی بالا و پخت رزین به میزان 95.6% را داشت. کاهش محتوای رزین در کامپوزیت به میزان 14% باعث بیشتر شدن ILSS به میزان 9% شد. در دماهای بالا، حتی در 250°C، مدول خمشی کامپوزیت تنها به مقدار 16% افت پیدا کرد. میزان ذغال‌گذاری کامپوزیت سیانات استر/الیاف کربن برابر 82.6% بود.
پذیرش: 1403/05/04	
کلیدواژگان	
رزین دمابالا، سیانات استر، تری‌آزین، کامپوزیت دمابالا، استحکام برشی بین لایه‌ای	

High temperature cyanate ester/carbon fiber composite with high ILSS based on synthesized 2,2'-bis(4-cyanatophenyl) propane resin

Mahdi Ahmadi¹, Hassan Fattahi^{2*}, Mehrzad Mortezaei³, Seyyed Mohammad Javad Mirbagheri⁴

1,2,3,4-Department of Polymer Engineering, Faculty of Materials and Manufacturing Technologies, Malek Ashtar University of Technology, Tehran, Iran.

* P.O.B. 1774-15875, Tehran, Iran, fattahi@mut.ac.ir

Keywords

High temperature resin, Cyanate ester, Triazine, High temperature composite, Interlaminar Shear Strength

Abstract

Cyanate esters are one of the most suitable matrices for production of high temperature composites with carbon fibers due to their excellent thermo-mechanical properties. Since the curing of this resin has a high heat release, applying a suitable curing cycle has the ability to control the heat release during the curing. Cyanate ester provides high adhesion to carbon fibers even in less resin content, so cyanate ester can be used as a matrix for preparing advanced composites. 2,2'-bis(4-cyanatophenyl)propane resin was synthesized by the reaction of cyanogen bromide and bisphenol A. The synthesized resin was characterized by FT-IR, ¹H-NMR and ¹³C-NMR spectroscopies. The curing behavior of cyanate ester resin was determined by DSC and a suitable curing cycle was defined and its efficiency was monitored by FT-IR. Cyanate ester/carbon fiber composite with 30% and 44% resin contents was prepared and their ILSS was determined and thermal and mechanical properties were investigated by DMTA and TGA. The defined curing cycle for 2,2'-bis(4-cyanatophenyl)propane had the ability to control the high heat release of curing reaction with the curing ability of the resin up to 95.6%. Cyanate ester has a high adhesion to carbon fibers in the composite even in the relatively low resin content 30%. Hence, the amount of ILSS was increased about 9% compared to the ILSS for composite with 44% resin content. At temperatures as high as 250 °C, composite had only 16% decrease in flexural modulus. The cyanate ester/carbon fiber composite had a char yield of 82.6%.

Please cite this article using:

برای ارجاع به مقاله از عبارت زیر استفاده کنید:

Ahmadi, M., Fattahi, H., Mortezaei, M., Mirbagheri, S. M. J., "High temperature cyanate ester/carbon fiber composite with high ILSS based on synthesized 2,2'-bis(4-cyanatophenyl) propane resin," In Persian, Journal of Science and Technology of Composites, Vol. 11, No. 1, pp. 2419-2428, 2024. <https://doi.org/10.22068/JSTC.2024.2024959.1881>

1- مقدمه

اکثر رزین‌های گرماسخت توانایی برطرف کردن نیاز روزافزون به رزین زمینه با خواص عالی، در کاربردهای صنایع با کارایی بالا برای تولید قطعات کامپوزیتی را ندارند. در نتیجه این نیاز مهم، سنتز رزین‌های گرماسخت با کارایی بالا مانند اپوکسی‌های چندعاملی [1،2]، سیانات استرها [3،4]، بنزوکسازین‌ها [5] و بیس‌مالثیمیدها [6] ضروری است. از طرفی چسبندگی ذاتی ضعیف سطح الیاف و ترشوندگی ضعیف آن توسط رزین به صورت کلی منجر به فصل مشترک ضعیف و در نتیجه استحکام برشی بین لایه‌ای¹ پایین، بین الیاف و رزین پخت شده می‌شود [7،8]. رزین‌های سیانات استر به عنوان یکی از مهم‌ترین رزین‌های گرماسخت، برای تولید قطعات با کارایی بالا در نظر گرفته می‌شوند [9-11]. این رزین‌ها به دلیل خواص حرارتی، مکانیکی و الکتریکی بالا، جزو برترین دسته از رزین‌های گرماسخت قرار می‌گیرند که از دیدگاه کاربرد در صنایع دائماً در حال رقابت با رزین‌های اپوکسی، بیس‌مالثیمید، بنزوکسازین و فنولیک هستند [12،13].

سیانات استرها در حال حاضر به واسطه ترکیبی از خواص عالی از جمله مدول و ILSS بالا [13]، دمای انتقال شیشه‌ای² بالا [14،15]، دمای شروع تخریب حرارتی³ و ذغال‌گذاری [9،16،17]، مقاومت شیمیایی بالا، انبساط حرارتی پایین [11]، ثابت دی‌الکتریک و جذب رطوبت پایین [13،17،18] در کاربردهای الکترونیکی (برد مدارهای چاپی) و هوافضا (پوشش فداشونده قطعات حساس یا قطعات الکتریکی در معرض حرارت بالا) مورد استفاده قرار می‌گیرند. نسبت به رزین‌های اپوکسی دوعاملی، رزین سیانات استر دارای مدول خمشی و استحکام کششی بالا حتی در دماهای بالا (200°C) است [18-21].

هنگامی که سیانات استرها با رزین‌های دیگر مانند سامانه‌های تقویت‌شده اپوکسی، فنولیک یا بیس‌مالثیمید مقایسه می‌شود، رزین‌های سیانات استر علاوه بر خواص بالای خود، فرایندپذیری بهتری نسبت به آن‌ها دارند [6،22]. از سوی دیگر، هنگامی که آن‌ها با رزین‌های کمتر تجاری شده مانند پلی‌ایمیدها و پلی‌فنیل اکساید مقایسه می‌شود، رزین‌های سیانات استر دارای قیمت پایین‌تر و در عین حال فرایندپذیری بهتر و حتی خواص بسیار بالا، هستند [15]. رزین‌های سیانات استر سالیان زیادی است که توجه زیادی را به خود جلب کرده و به عنوان یک رقیب کلیدی برای دیگر رزین‌ها در کامپوزیت‌های با کارایی بالا برای صنایع هوافضا و الکترونیک مورد توجه قرار گرفته‌اند. رزین‌های سیانات استرها علاوه بر خواص مکانیکی و حرارتی بالای خود به دلیل چسبندگی مناسب به الیاف کربن برای کامپوزیت‌های دما بالا بسیار ارزشمند هستند [23،24].

رزین‌های سیانات استر به عنوان یکی از مهم‌ترین رزین‌های جایگزین برای تولید قطعات با کارایی بالا در نظر گرفته می‌شوند که می‌توانند در معرض محیط‌های حساس مانند میکروالکترونیک، هوانوردی و فضانوردی قرار گیرند [13،24]. این شرایط به موادی با خواص دی‌الکتریک برجسته، مقاوم در برابر رطوبت و خواص حرارتی-مکانیکی بسیار بالا نیاز دارند.

در سال‌های اخیر مطالعات مختلفی به منظور بهبود خواص سیانات استر انجام شده است. در یک مطالعه، کامپوزیت‌های سیانات استر/نانو گرافن اکساید تهیه شد و کامپوزیت‌ها مقاومت حرارتی بهتری در مقایسه با رزین سیانات استر خالص نشان دادند [12]. در مطالعه‌ای دیگر، نانوکامپوزیت‌های سیانات استر/سیلیکا میله‌ای تهیه شد و خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌ها در

محدوده 55%-40 نسبت به رزین سیانات استر خالص افزایش یافت [13]. تهیه کامپوزیت سیانات استر و نانوالماس نیز ذغال‌گذاری و T_g رزین سیانات استر را نسبت به نمونه خالص، بهبود داده است [15]. از طرفی رزین سیانات استر نشان داده است که برای بهبود خواص مکانیکی وابسته به کاربرد، در ترکیب با رزین‌های گرمانرم مانند آکرلیک [25] و یا پلی‌ایمید گرمانرم [26] بسیار مناسب عمل می‌کند.

برای کاربرد مواد کامپوزیتی در صنایع هوافضا، یکی از نگرانی‌های اصلی، پایداری حرارتی اکسیداتیو مواد به دلیل قرار گرفتن در معرض دمای بالا است [11]. طول عمر و دوام مواد کامپوزیتی را می‌توان با بررسی ویژگی‌های مکانیکی-حرارتی تخمین زد. در حال حاضر در هواپیماها و پهپادها به دلیل سبک‌سازی قطعات، کامپوزیت‌های پلیمری با دمای بالا بر پایه رزین‌هایی مانند سیانات استر، بیس‌مالثیمید و بنزوکسازین، تولید و وابسته به خواص مورد نیاز در شرایط کاربری قطعه تولیدی مورد استفاده قرار می‌گیرند. در میان آن‌ها، رزین‌های سیانات استر به عنوان مواد مهندسی پیشرفته که دارای چقرمگی مطلوب، خواص حرارتی بالا، چسبندگی عالی و دی‌الکتریک پایین هستند، بیشتر استفاده می‌شوند [14]. این رزین‌ها قبلاً به دلیل خواص دی‌الکتریک عالی در صنعت الکترونیک برای ساخت بردهای مدار چاپی استفاده شده‌اند [23]. بنابراین، استفاده از آن‌ها در قطعات الکترومغناطیسی مانند رادوم‌ها نیاز این شاخه از مواد با کارایی بالا را به میزان بالایی رفع می‌کند [25]. هنگامی که انواع رزین‌های زمینه برای یک کاربرد خاص معرفی می‌شوند، فرآیندهای ارزیابی و اعتبارسنجی یا مقرون‌به‌صرفه بودن باید برای پیش‌بینی خواص بلندمدت با توجه به شرایط کاربری انجام شود، زیرا این شرایط می‌تواند تعمیر و جایگزینی کامپوزیت‌های پلیمری را دچار اختلال کند [16-19].

رزین‌های سیانات استر با کارایی بالا، از واکنش بیس‌فنول‌ها با سیانوزن هالیدها در حضور یک آمین نوع سوم سنتز می‌شوند [14،15]. پخت این رزین گرماسخت، از طریق سه‌تایی شدن حلقوی⁴ (در فرایند افزایشی) بدون ایجاد محصول فرار برای ایجاد حلقه‌های تری‌آزین و پلیمریزه شدن این حلقه‌ها از طریق گروه‌های عاملی سیانات متصل به واحدهای بیس‌فنیل، برای تشکیل شبکه‌های سه‌بعدی که پلی‌سیانورات نامیده می‌شوند، رخ می‌دهد [14،27]. این سازوکار پخت، امکان فرایندپذیری بدون ایجاد حفره و چسبندگی سطحی مناسب در کامپوزیت‌های تقویت‌شده با الیاف را فراهم می‌کند. آنتالپی واکنش پخت رزین سیانات استر در حدود $690 \pm 50 \text{ J/g}$ است که تقریباً نسبت به آنتالپی پخت رزین اپوکسی ($210 \pm 50 \text{ J/g}$) سه برابر است [28-30]. از این رو باید برای پخت رزین سیانات استر روش مناسبی به کار گرفته شود. گرمای زیاد ایجاد شده در طول پخت رزین ممکن است دما را به شدت افزایش دهد و منجر به تخریب رزین داخل کامپوزیت شود. شروع تخریب حرارتی رزین سیانات استر در دماهای بیش از 350°C اتفاق می‌افتد [16]. تخریب حرارتی رزین‌های سیانات استر از طریق یک سازوکار مشترک که با جدا شدن زنجیر اصلی رزین توسط حرارت است، شروع می‌شود و با حلقه‌زدایی حلقه‌های سیانورات برای تولید انواع گونه‌های فرار و ذغال‌گذاری (ساختار باقی‌مانده‌ی غنی از کربن)، به اوج خود می‌رسد [16]. به همین دلیل است که پخت در مراحل مختلف، از جمله پخت اولیه و پس‌پخت، انجام می‌شود [14،23]. تخریب حرارتی ساختار پلی‌سیانورات‌ها در هوا از طریق آب‌کافت (هیدرولیز) سریع پیوند اکسیژن اتری بین حلقه‌های فنیل و تری‌آزین در دمای $350-420^{\circ}\text{C}$

⁴ Cyclotrimerization

¹ ILSS
² T_g
³ $T_{5\%}$

استحکام برشی بین لایه‌ای کامپوزیت‌های سیانات استر/الیاف کربن تهیه شده، به کمک دستگاه استحکام برشی بین لایه‌ای با سرعت جابجایی 2 mm/min بر اساس استاندارد ASTM D-2344 انجام شد. ابعاد نمونه‌های مورد آزمون ILSS برابر با $2.51 \times 5.35 \times 14.91 \text{ mm}^3$ برش داده و آماده شد. برای هر نمونه سه تکرار در نظر گرفته شده و نتایج با پراکندگی محاسبه شده از معادله STDEV Population با استفاده از نرم‌افزار اکسل گزارش شد. استحکام برشی بین لایه‌ای کامپوزیت به روش سه نقطه‌ای (استحکام برشی تیر کوتاه) با استفاده از نیروی وارد شده بر قطعه کامپوزیتی از معادله (1) محاسبه می‌شود:

$$ILSS = \frac{3mg}{4bd} \quad (1)$$

در این معادله m بیشینه جرم نشان داده شده به وسیله نمایشگر دستگاه (kg)، و g نیروی گرانش زمین (9.82) و b عرض نمونه (mm) و d ضخامت نمونه (mm) است.

3- روش‌ها

1-3- سنتز رزین 2،2-بیس(4-سیاناتوفنیل)پروپان

ابتدا برای خشک کردن استون، 400 mL استون درون ارلن ریخته شده و مقدار 10 g نمک سدیم سولفات به آن اضافه می‌شود. استون و سدیم سولفات مخلوط شده و به مدت 12 ساعت نگهداری شد. سپس نمک ته نشین شده و حلال خشک شده سرریز می‌شود. در یک بالن دو دهانه 100 mL مجهز به دستگاه همزن مغناطیسی، ورودی نیتروژن و آمپول برم، 4.423 g (0.015 mol) بیس فنول A را در دمای -15°C در 50 mL استون خشک حل شد. در حین هم زدن 3.18 g (0.03 mol) سیانوژن برماید به محلول واکنش اضافه شد. 4.2 mL (0.03 mol) تری‌اتیل آمین را که با 5 mL استون رقیق شده بود به کمک آمپول برم، به صورت قطره‌ای، به محیط واکنش در مدت زمان 30 دقیقه همراه با هم زدن مداوم، اضافه شد. پس از افزودن کامل تری‌اتیل آمین، مخلوط واکنش به مدت 4 ساعت در دمای -15°C هم زده شد.

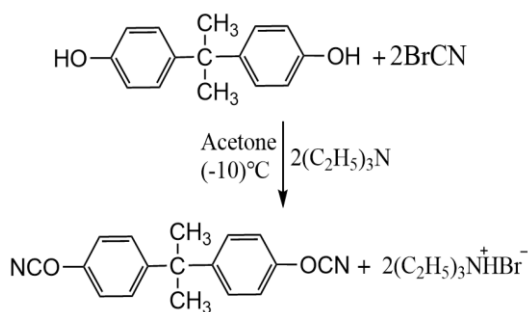


Fig. 1 The mechanism of synthesis of 2,2-bis(4-cyanatophenyl)propane [15,31].

شکل 1 سازوکار سنتز مونومر 2،2-بیس(4-سیاناتوفنیل)پروپان [15,31].

سپس مخلوط تحت خلأ جداسازی شد تا نمک تری‌اتیل آمونیوم برماید جداسازی شود. محلول جداسازی شده در آب مقطر سرد ریخته شد تا سیانات استر از محلول رسوب کند. رسوب تحت خلأ یکبار در آون با دمای 50°C و بار دیگر در دیسیکاتور برای جداسازی آب از رسوب، خشک شد. جامد بلوری سفیدرنگ بیس فنول A دی‌سیانات استر با بازده 93% و نقطه ذوب $79 \pm 1^\circ\text{C}$ ، به دست آمد.

انجام می‌شود اما تجزیه حرارتی تحت شرایط بی‌اثر در دمای بالاتر (450°C) از طریق سازوکار هم‌کافت (همولیز) ساختار هیدروکربنی در محدوده دمایی ($450-500^\circ\text{C}$) مستقل از ساختار شیمیایی گروه‌های پیونددهنده، بین حلقه‌های سیانورات صورت می‌گیرد [14,16].

در این کار پژوهشی، ابتدا مونومر سیانات استر برپایه بیس فنول A سنتز و با روش‌های مختلف مورد شناسایی ساختاری قرار گرفت. سپس بر اساس نتایج به دست آمده از آزمون DSC، چرخه پخت ویژه‌ای تعریف شد و کارایی چرخه پخت تعریف شده با تکنیک‌های DSC و FTIR مورد ارزیابی قرار گرفت. نهایتاً، کامپوزیت سیانات استر سنتز شده با الیاف کربن در دو ترکیب درصد مختلف تهیه و با آزمون ILSS مورد بررسی قرار گرفت. مقاومت حرارتی و خواص مکانیکی-حرارتی کامپوزیت دما بالای تهیه شده با آزمون‌های TGA و DMTA مورد ارزیابی قرار گرفت.

2- تجربی

1-2- مواد

بیس فنول A (99%)، سیانوژن برماید (98%)، تری‌اتیل آمین (97%)، سدیم سولفات و استون (99.8%) برای سنتز رزین بیس فنول A دی‌سیانات استر از شرکت مرک آلمان تهیه شد. استون به عنوان حلال در سنتز رزین سیانات استر پیش از استفاده با سدیم سولفات خشک شد. برای تولید کامپوزیت بر پایه سیانات استر، از پارچه کربن (الیاف بلند) با جرم سطحی 200 g/m^2 با بافت دوجهته (Plain) با ضخامت 0.25 mm استفاده شد.

2-2- آزمون‌ها

برای ارزیابی سنتز رزین 2،2-بیس(4-سیاناتوفنیل)پروپان و نیز رفتار پخت آن طیف‌نمایی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) مدل NICOLET 800 آمریکا ساخت شرکت Thermo Fisher Scientific در محدوده عدد موجی 4000cm^{-1} تا 400cm^{-1} استفاده شد. برای تحلیل نتایج آزمون FTIR و محاسبه درصد پخت طی انجام واکنش پخت به کمک محاسبه سطح زیر نمودار قله‌های مربوط به گروه‌های عاملی مدنظر، از نرم‌افزار Origin pro 2022 استفاده شد. برای بررسی دقیق‌تر نمونه‌ها، پخت بر روی یک قرص KBr انجام شد.

برای ثبت طیف‌های $^1\text{H-NMR}$ و $^{13}\text{C-NMR}$ از طیف‌نمایی تشدید مغناطیسی هسته 400 MHz مدل Bruker UltraShield ساخت آلمان و حلال دی‌متیل سولفوکسید دوتریم‌دار شده (DMSO-d6) استفاده شد. همچنین برای بررسی خواص حرارتی سیانات استر از دستگاه DSC مدل 200F3 ساخت شرکت NETZSCH آلمان در دمای محیط تا دمای 350°C با نرخ حرارت‌دهی $10^\circ\text{C}/\text{min}$ استفاده شد.

برای بررسی خواص مکانیکی-حرارتی کامپوزیت سیانات استر/الیاف کربن از دستگاه DMTA مدل DMA8000 ساخت شرکت Perkin-Elmer آمریکا، از دمای محیط تا دمای 250°C با نرخ حرارت‌دهی $5^\circ\text{C}/\text{min}$ و فرکانس Hz 1 با حالت بارگذاری خمشی استفاده شد. برای بررسی مقاومت حرارتی و میزان کاهش وزن رزین سیانات استر و کامپوزیت سیانات استر/الیاف کربن با دما از دستگاه TGA مدل STARe SW12 ساخت شرکت Mettler سوئیس، از دمای 50°C تا 800°C با نرخ حرارت‌دهی $10^\circ\text{C}/\text{min}$ استفاده شد.

¹ BADCy

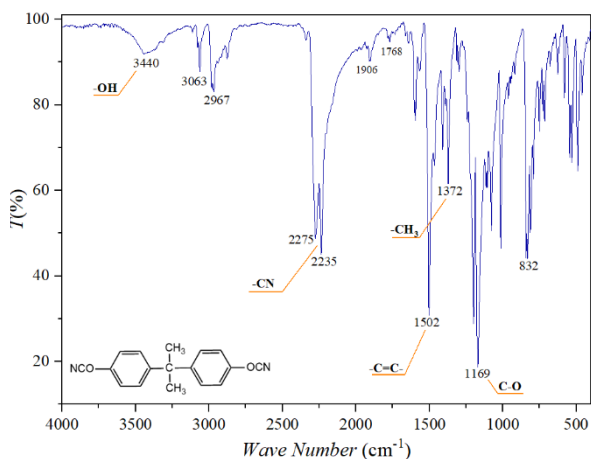


Fig. 2 FT-IR spectrum of synthesized 2,2'-bis(4-cyanatophenyl) propane monomer.

شکل 2 طیف FT-IR مونومر 2,2'-بیس (4-سیاناتوفنیل) پروپان سنتز شده.

3-4- طیف‌نمایی رزونانس مغناطیسی هسته

شکل 3 طیف $^1\text{H-NMR}$ مربوط به رزین سیانات استر سنتز شده را نشان می‌دهد. قله تک شاخه در 1.64 ppm مربوط به هیدروژن‌های دو گروه متیل معادل است. قله‌های جذبی در 6.5 ppm تا 7.5 ppm مربوط به هیدروژن‌های حلقه بنزن است. به دلیل تراکم بالا برای وضوح بیشتر، ناحیه 6.5-7.5 ppm در شکل بزرگنمایی شده است. قله تک شاخه در 7.35 ppm مربوط به هیدروژن‌های آروماتیک حلقه بنزن است. این قله از همپوشانی قله‌های دودسته هیدروژن مربوط به حلقه بنزنی به وجود آمده که به دلیل معادل بودن دو طرف ساختار، اثر زیادی روی هم نداشته و به صورت تک شاخه در یک موقعیت ظاهر شده‌اند و الگوی شکافتگی مخصوص به خود، به حلقه‌های بنزن دو استخلافی از نوع پارا مربوط است. دو قله دوشاخه ضعیف واقع در محدوده جابه‌جایی شیمیایی 6.65-7 ppm با الگوی شکافتگی مخصوص به خود، به حلقه‌های بنزن دو استخلافی پارا برای بیس فنول A‌های واکنش نداده است. قله واقع شده در جابه‌جایی شیمیایی 9.25 ppm (که به صورت بزرگنمایی شده نیز نشان داده شده است)، مربوط به هیدروکسیل‌های بیس فنول A واکنش نداده می‌باشد.

انتگرال قله‌های سه دسته پروتون نشان داده شده در ساختار رزین در دو ناحیه 1.64 ppm و 7.3-7.4 ppm به ترتیب برابر 81.25 و 105.91 است (انتگرال دسته‌های پروتونی a و b قابل تمایز از یکدیگر نیستند). با تقسیم این اعداد به کوچک‌ترین مقدار، نسبت آن‌ها به صورت 1.3:1 درمی‌آید که با نسبت نظری 8:6 (نسبت پروتون‌های آروماتیک به آلیفاتیک) تطابق خوبی داشته و نشان از سنتز موفقیت‌آمیز رزین سیانات استر دارد.

شکل 4 طیف $^{13}\text{C-NMR}$ مربوط به مونومر سیانات استر سنتز شده را نشان می‌دهد. با توجه به اینکه در ساختار رزین 7 دسته کربن متفاوت از نظر موقعیت شیمیایی وجود دارد، در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ نیز 7 قله مشاهده می‌شود که مربوط به این دسته‌های کربنی می‌باشد. کربن مربوط به گروه سیانات در 108 ppm و کربن‌های مربوط به حلقه آروماتیک نیز در محدوده 115-150 ppm ظاهر شده‌اند. قله ظاهر شده در 32-43 ppm نیز مربوط به کربن‌های آلیفاتیک می‌باشد.

2-3- مطالعه چرخه پخت رزین سیانات استر

برای تعریف یک چرخه پخت مناسب برای رزین سنتز شده، ابتدا توسط آزمون DSC روی رزین خام، محدوده پخت رزین شناسایی شد و سپس با انتخاب دماهای حساس برای پخت و دنبال کردن هر کدام توسط آزمون FT-IR چرخه پخت برای رزین و کامپوزیت تعریف شد. رزین و کامپوزیت با چرخه پخت 150°C برای 1 ساعت، 180°C برای 1 ساعت، 210°C برای 3 ساعت، 240°C برای 2 ساعت و 270°C برای 5 ساعت با سرعت گرمادهی 1°C/min در مواقع پویا، پخت شدند.

3-3- تهیه کامپوزیت سیانات استر / الیاف کربن (BADCy/CF) به روش ذوبی
برای تهیه کامپوزیت سیانات استر با الیاف کربن ابتدا رزین در دمای 90°C ذوب شد و سپس پارچه‌ی کربن با نسبت 1:1 با رزین آغشته شد. ابعاد پارچه کربن 15×8 cm² انتخاب شد تا 10 لایه به صورت مساوی حاصل شود. پس از اعمال رزین به سطح پارچه، اجازه داده شد تا پارچه آغشته شده به رزین در دمای محیط سرد شود و سپس به ابعاد 3×4 cm² به تعداد 10 عدد برش داده شد. به کمک حرارت جزئی، لایه‌چینی انجام شد. پس از لایه‌چینی، کامپوزیت‌های تهیه‌شده با چرخه پخت تعریف‌شده در قبل، پخت شدند.

4- نتایج و بحث

4-1- سنتز مونومر 2,2'-بیس (4-سیاناتوفنیل) پروپان

مکانیسم واکنش سنتز مونومر سیانات استر در شکل 1 نشان داده شده است. در این واکنش، حمله گروه هیدروکسیل بیس فنول A به کربن سیانوزن برماید باعث تولید هیدروژن برماید در محیط واکنش می‌شود. آمین نوع سوم به واسطه جذب هیدروژن برماید و رسوب دادن آن به صورت نمک آمونیوم برماید، باعث تسریع سنتز و جلوگیری از واکنش برگشت می‌شود. انجام واکنش در دمای پایین نیز از وقوع واکنش‌های جانبی جلوگیری کرده و منجر به خلوص بالای محصول می‌شود [23].

4-2- طیف‌نمایی زیرقرمز تبدیل فوریه

برای شناسایی ساختار مونومر سنتز شده BADCy از طیف‌نمایی FT-IR استفاده شد. طیف FT-IR رزین سنتز شده در شکل 2 نشان داده شده است. قله دوتایی در اعداد موجی 2275 cm⁻¹ و 2235 cm⁻¹ مربوط به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن گروه سیانات (-OCN) است. ارتعاشات کششی مربوط به C-H های آلیفاتیک و حلقه‌های بنزن نیز به ترتیب در اعداد موجی 3063 cm⁻¹ و 2967 cm⁻¹ ظاهر شده‌اند. نوار جذبی ظاهر شده در عدد موجی 1372 cm⁻¹ مربوط به ارتعاش خمشی متقارن گروه‌های متیل (-CH₃) می‌باشد. نوار جذبی ظاهر شده در عدد موجی 832 cm⁻¹ مربوط به ارتعاشات خمشی خارج از سطح C-H های حلقه‌های آروماتیک دو استخلافی از نوع پارا می‌باشد. ارتعاش کششی پیوند C-O گروه سیانات در 1169 cm⁻¹ ظاهر شده است. نوارهای جذبی واقع شده در اعداد موجی 1502، 1567، 1595 و 1466 cm⁻¹ مربوط به ارتعاشات حلقه آروماتیک است. قله واقع در اعداد موجی 1768 cm⁻¹ و 1906 cm⁻¹ نیز نشان‌دهنده‌ی حلقه‌های بنزنی از نوع استخلاف پارا می‌باشد. قله‌ی جذبی واقع در 3440 cm⁻¹ نیز مربوط به گروه هیدروکسیل (-OH) بیس فنول A واکنش نداده می‌باشد.

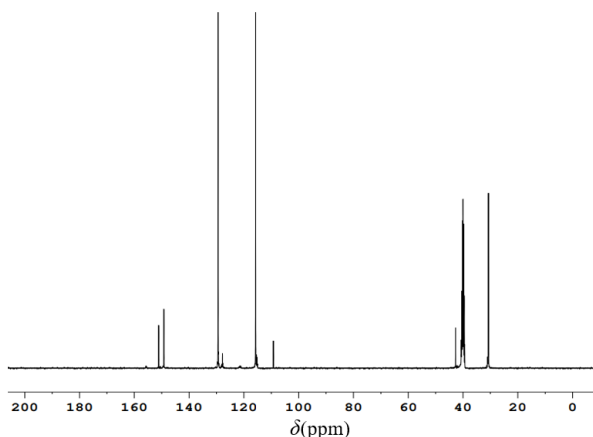


Fig. 4 ^{13}C -NMR spectrum of synthesized 2,2-bis(4-cyanatophenyl) propane monomer.

شکل 4 طیف ^{13}C -NMR مونومر 2,2-بیسیس (4-سیاناتوفنیل) پروپان سنتز شده.

دما نگاشت DSC به دست آمده از مونومر سنتز شده سیانات استر در شکل 6 نشان داده شده است. قله گرماگیر در دمای 79.6°C مربوط به ذوب مونومر سیانات استر است. هدف از آزمون DSC بر روی نمونه خام، تعیین شرایط پخت مونومر و تعیین دماهای مهم برای پخت بود که همان طور که از منحنی مشخص است، محدوده پخت رزین از دمای 152°C شروع و تا حوالی 334°C ادامه داشته است و بیشینه دمای پخت که سرعت پخت و تشکیل حلقه‌های تری آزین در آن دما بیشترین مقدار را دارد، برابر 235.7°C است. بدیهی است که با تغییر سرعت حرارت دهی در آزمون DSC، دمای شروع و انتهای واکنش دستخوش تغییراتی می‌شود. رزین سیانات استر که خلوص 97% را طبق آزمون NMR نشان داده بود، آنتالپی‌های ذوب و پخت به ترتیب -71 J/g و 691 J/g را نشان داد. این موضوع نشان می‌دهد که میزان ناخالصی در رزین سیانات استر سنتزی، بسیار پایین بوده و تقریباً بدون دخالت ناخالصی و یا عامل کاتالیزوری دیگری مانند بیس فنول A، رزین‌های نیمه سیانات دار شده بیس فنول A و یا واسطه‌ی ایمینوکربنات، پخت انجام و اتصال‌های عرضی به میزان بالایی ایجاد شده است.

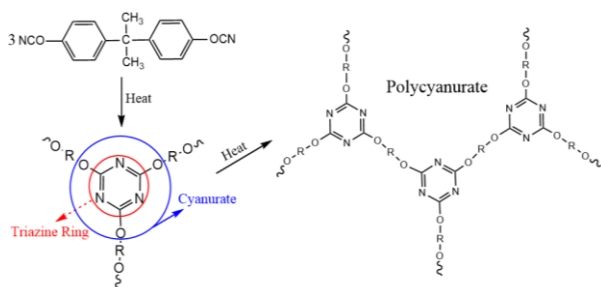


Fig. 5 Curing mechanism of cyanate ester and polycyanurate network formation [15,18].

شکل 5 سازوکار پخت رزین سیانات استر و تشکیل شبکه پلی سیانورات [15,18].

میزان آنتالپی بالای پخت رزین سیانات استر مشکلاتی را ایجاد می‌کند. یکی از مهم‌ترین مشکلات آنتالپی بالا، شعله‌ور شدن و تخریب کامپوزیت به واسطه آزاد شدن انرژی گرمایی بالا است. راه برطرف کردن این مشکل، انتخاب چرخه پخت مناسب برای پخت رزین سیانات استر است. زیرا قیل از دستیابی به برترین خواص مکانیکی و حرارتی، پخت مناسب یک رزین، اهمیت بسیار ویژه‌ای دارد. از طرفی انتخاب یک دما (پخت در دمای ثابت) معمولاً به

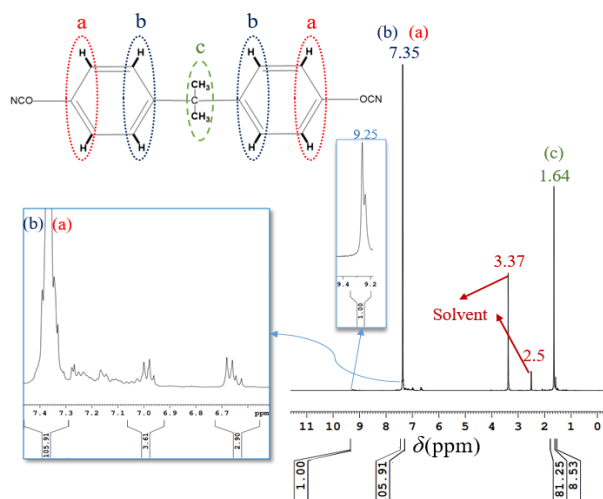


Fig. 3 ^1H -NMR spectrum of synthesized 2,2-bis(4-cyanatophenyl) propane monomer.

شکل 3 طیف ^1H -NMR مونومر 2,2-بیسیس (4-سیاناتوفنیل) پروپان سنتز شده.

درصد خلوص مونومر سنتز شده یا به عبارت دیگر، مقدار بیس فنول A وارد واکنش نشده را می‌توان از روی انتگرال‌های مربوط به قیل مشاهده شده در طیف ^1H -NMR (شکل 3) محاسبه نمود. بر اساس تعداد پروتون‌های OH بیس فنول A واکنش ن داده و پروتون‌های آروماتیک رزین سنتز شده و انتگرال مشاهده شده برای هر دسته پروتون، می‌توان معادلات زیر را تشکیل داد.

$$\text{BPA:} \quad 2x = 1 \rightarrow x = 0.5 \quad (2)$$

$$\text{BADCy:} \quad 8y = 105.82 \quad (3)$$

$$x = 0.5, \quad y = 13.22$$

با حل معادلات فوق، مقادیر x و y به ترتیب به عنوان تعداد مول‌های بیس فنول A واکنش ن داده و مونومر سیانات استر محاسبه می‌شود. با اعمال جرم مولی هر کدام از ترکیبات و با استفاده از معادله (4) می‌توان درصد خلوص رزین سیانات استر سنتز شده را محاسبه نمود. در این معادله، $M_w(y)$ و $M_w(x)$ به ترتیب نشان‌دهنده جرم مولی بیس فنول A (228.29 g/mol) و مونومر سیانات استر (278.31 g/mol) است.

$$P_{\text{BADCy}}\% = \frac{y \times M_w(y)}{x \times M_w(x) + y \times M_w(y)} \times 100 \quad (4)$$

بر اساس معادله (4)، خلوص محاسبه شده برای رزین سنتز شده برابر با 97% است که نشان از خلوص بالای مونومر سنتز شده و همچنین کارایی بالای روش انتخاب شده برای سنتز مونومر بدون انجام فرآیند خالص سازی می‌باشد.

4-4 پخت مونومر 2,2-بیسیس (4-سیاناتوفنیل) پروپان

برای بررسی پخت سیانات استر سنتز شده از آزمون‌های DSC و FT-IR استفاده شد. سازوکار پخت سیانات استر در شکل 5 نشان داده شده است. برای تعیین و درک روند پخت سیانات استر، نیاز به مشاهده‌ی رفتار پخت می‌باشد. این موضوع به صورت دما دهی پویا به مونومر خام در آزمون DSC قابل انجام است تا پدیده‌ی گرماگیر ذوب و گرمازای پخت تعیین و اندازه‌گیری شود. از آنجایی که روند پخت و دماهای شروع، بیشینه و پایان پخت سیانات استر به شدت به میزان خلوص بستگی دارد [23]، برای تعیین دمای شروع و پایان پخت سیانات استر سنتز شده از آزمون DSC استفاده شد.

شده است. چرخه‌ی پخت تعریف شده از آزمون DSC، به قرص KBr آماده شده که رزین بر روی آن به صورت یک لایه‌ی نازک اعمال شده بود، در هر مرحله با دما و زمان‌های انتخاب شده، اعمال و سپس با انجام آزمون FT-IR روی قرص در هر مرحله، مورد بررسی قرار گرفت تا با بررسی روند کاهش شدت نوارهای جذبی مربوط به گروه سیانات و افزایش شدت نوار جذبی مربوط به حلقه‌ی تری‌آزین، میزان درجه پخت رزین دنبال شود (شکل 8). برای حذف اثر غلظت نمونه در شدت نوارهای جذبی طیف‌های ثبت شده، تمام مراحل پخت بر روی یک قرص انجام شد.

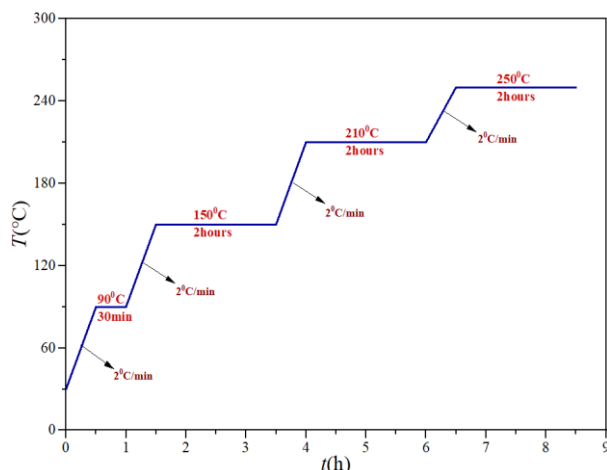


Fig. 7 Applied curing cycle for curing of cyanate ester and cyanate ester/carbon fiber composite.

شکل 7 چرخه پخت به کار رفته برای پخت سیانات استر و کامپوزیت سیانات استر/الیاف کربن.

همان‌طور که از شکل 8 مشخص است، باگذشت زمان و دما، شدت نوارهای جذبی واقع در اعداد موجی 2235 cm^{-1} و 2275 cm^{-1} که مربوط به گروه سیانات است، کاهش می‌یابد. از طرف دیگر، شدت نوارهای جذبی واقع در اعداد موجی 1375 cm^{-1} و 1565 cm^{-1} که مربوط به حلقه‌های تری‌آزین است، افزایش می‌یابد. لذا از تغییرات شدت این قله‌ها می‌توان برای ارزیابی درجه پخت رزین استفاده نمود. برای این منظور، با انتگرال‌گیری از قله‌های شاخص مربوط به گروه سیانات، که هیچ تداخلی با نوارهای جذبی مجاور ندارد، به کمک رابطه (5) درجه پخت رزین (DOC) محاسبه شد [22]. میزان درجه پخت‌های محاسبه شده در جدول 1 خلاصه شده است.

$$DOC\% = \frac{A_0 - A_n}{A_0} \quad (5)$$

در این معادله، DOC میزان درجه پخت سیانات استر، A_0 مساحت زیر قله $2270\text{--}2230\text{ cm}^{-1}$ قبل از پخت و A_n مساحت زیر قله $2270\text{--}2270\text{ cm}^{-1}$ در مرحله nام چرخه پخت است.

آزمون FT-IR برخط، نتایج مناسبی در ارتباط با میزان پخت نمونه و دنبال کردن گروه‌های عاملی شرکت‌کننده در فرایند پخت ارائه می‌دهد، اما برای اطمینان و بررسی این موضوع که آیا فرایند پخت به صورت کامل انجام شده است یا خیر، از مونومر پخت شده با چرخه‌ی پخت تعریف شده، آزمون DSC به عمل آمد تا از پخت کامل رزین و تشکیل شبکه‌ی پلی‌سیانورات اطمینان شود (شکل 9).

دلیل نیاز به مدت‌زمان‌های بسیار بالا، محدودیت‌هایی از نظر دستگاهی و اقتصادی ایجاد می‌کند. برای انتخاب یک چرخه پخت مناسب می‌توان از نتایج آزمون DSC که از نمونه خام گرفته شده است، استفاده کرد.

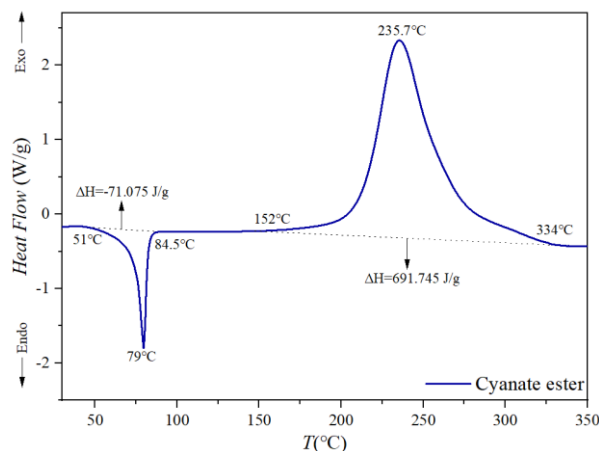


Fig. 6 DSC thermogram of synthesized cyanate ester.

شکل 6 دمانگاشت DSC برای سیانات استر سنتز شده.

5-4- تعریف و ارزیابی چرخه پخت

بعد از ارزیابی دماهای مهم برای پخت رزین سیانات استر به کمک DSC، یک چرخه پخت مناسب برای پخت رزین به منظور دستیابی به خواص حرارتی و مکانیکی بالا تعریف شد. میزان حرارت‌دهی در چرخه پخت، $1\text{ } \frac{\text{°C}}{\text{min}}$ در مواقع پویا در نظر گرفته شد. مطابق شکل 6، با توجه به اینکه شروع فرایند پخت دمای $152\text{ }^\circ\text{C}$ است، حرارت‌دهی در دمای $150\text{ }^\circ\text{C}$ به مدت 1 ساعت به عنوان اولین مرحله در چرخه پخت در نظر گرفته شد تا رزین قبل از شروع فرایند پخت، آماده وارد شدن به محدوده پخت رزین از دیدگاه حرارتی باشد. مرحله انتخابی دوم برای چرخه پخت، حرارت‌دهی در دمای $180\text{ }^\circ\text{C}$ به مدت 1 ساعت است تا رزین‌های سیانات استر در تمامی بخش‌های سیستم بتوانند شرایط دمایی مورد نظر برای شروع پخت را به صورت یکسان داشته باشند. مرحله انتخابی سوم در چرخه پخت، حرارت‌دهی در دمای $210\text{ }^\circ\text{C}$ به مدت 3 ساعت می‌باشد، زیرا در این دما سرعت پخت در حال بیشینه شدن است و این نشان می‌دهد که هرچه مدت‌زمان بالاتری به رزین داده شود، رزین‌های سیانات شرایط بهتری را برای تشکیل حلقه و ایجاد شبکه‌های منظم متشکل از تری-آزین، به دست خواهند آورد. مرحله چهارم چرخه پخت، دمای $240\text{ }^\circ\text{C}$ به مدت 2 ساعت انتخاب شد تا بیشینه پخت اتفاق بیافتد و این اجازه را به تمامی زنجیره‌های موجود در شبکه بدهد تا شبکه‌ی پلیمری با بیشترین میزان اتصالات عرضی در تمام جهات شبکه حاصل شود. معمولاً رزین‌های گرماسخت برای پخت مناسب و تشکیل شبکه‌های منظم‌تر، نیازمند به پخت در محدوده دمای T_g خود هستند. از همین رو، دمای نهایی چرخه پخت نیز که به عنوان پس پخت شناخته می‌شود، دمای $270\text{ }^\circ\text{C}$ به مدت 5 ساعت انتخاب شد تا پخت رزین در حوالی دمای T_g کامل شود. چرخه پخت به کار رفته برای پخت رزین به صورت شماتیک در شکل 7 نشان داده شده است.

6-4- ارزیابی و تعقیب فرایند پخت سیانات استر توسط آزمون طیف‌نمایی زیرقرمز تبدیل فوریه

دنبال کردن برخط چرخه‌ی پخت توسط آزمون FT-IR یک روش ساده و کم هزینه برای اطمینان از مناسب بودن شرایط دمایی و زمانی چرخه پخت اعمال

جدول 1 سطح زیر قله‌ها در هر مرحله از چرخه پخت برای محاسبه درجه پخت سیانات استر.

Table 1 The surface area of peaks at each stage of the curing cycle to calculate the degree of curing of cyanate ester resin.

2230-2270		عدد موجی (cm ⁻¹)					دما (°C)
270	240	210	180	25		سطح زیر قله	
215.72	382.92	664.86	799.15	2331.35	3086.84	4897.81	زمان پخت (h)
2	2	3	2	1	1	0	DOC (%)
95.6	92.1	86.4	83.6	52.4	38.2	0	

7-4- ارزیابی خواص مکانیکی-حرارتی کامپوزیت دما بالای تهیه شده از سیانات استر و الیاف کربن

1-7-4- استحکام برشی بین لایه‌ای

برای بررسی تأثیر چرخه پخت بر روی میزان استحکام برشی بین لایه‌ای کامپوزیت سیانات استر/الیاف کربن از آزمون ILSS استفاده شد. دو نوع کامپوزیت با محتوای رزین 30% (CE30/CF) و 44% (CE44/CF) تولید شد. آزمون ILSS بر روی دو کامپوزیت تولید شده بر پایه‌ی رزین سیانات استر انجام شد (شکل‌های 10 و 11).

میزان ILSS محاسبه شده برای کامپوزیت‌ها (3 تکرار از نقاط متفاوت هر کامپوزیت) در جدول 2 خلاصه شده است. نتایج به دست آمده نشان داد که کامپوزیت CE30/CF استحکام برشی بین لایه‌ای بالاتری دارد. این موضوع نشان می‌دهد که چسبندگی رزین سیانات استر به الیاف کربن بسیار مناسب است. از طرفی، میزان ILSS کامپوزیت CE30/CF نسبت به کامپوزیت‌های بر پایه رزین فنولیک بسیار بالاتر است.

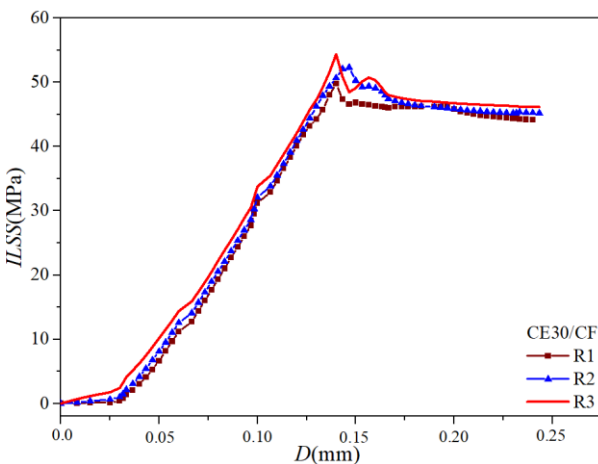


Fig. 10 Interlaminar shear strength of cyanate ester/carbon fiber composite (CE30/CF).

شکل 10 استحکام برشی بین لایه‌ای کامپوزیت سیانات استر/الیاف کربن (CE30/CF).

همان‌طور که در شکل 12 نیز قابل مشاهده است، رفتار شکست برشی بین لایه‌ای برای کامپوزیتی که محتوای رزین کمتری دارد رفتاری ترد و شکننده است، زیرا انتقال بار به الیاف در این کامپوزیت زودتر اتفاق می‌افتد. اما در کامپوزیت با محتوای رزین بیشتر، رفتار چقرمه‌تر است چون میزان رزین در بین لایه‌های کامپوزیت بیشتر است و رزین دیرتر بار را به الیاف منتقل می‌کند، به عبارت دیگر تمرکز تنش بر روی رزین اتفاق می‌افتد و همین موضوع باعث می‌شود تا بیشینه ILSS در کامپوزیت با محتوای رزین بیشتر، میزان پایین‌تری داشته باشد اما رفتار چقرمه‌تری نشان دهد.

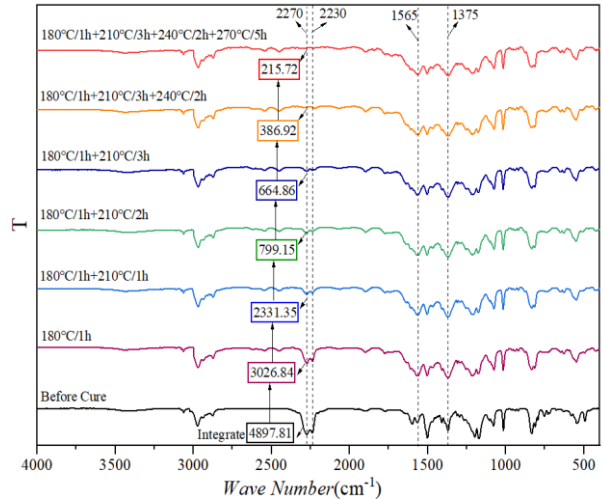


Fig. 8 FT-IR spectra in each step of applied curing cycle for curing of cyanate ester.

شکل 8 طیف‌های FT-IR در هر مرحله از چرخه پخت به کار رفته برای پخت سیانات استر.

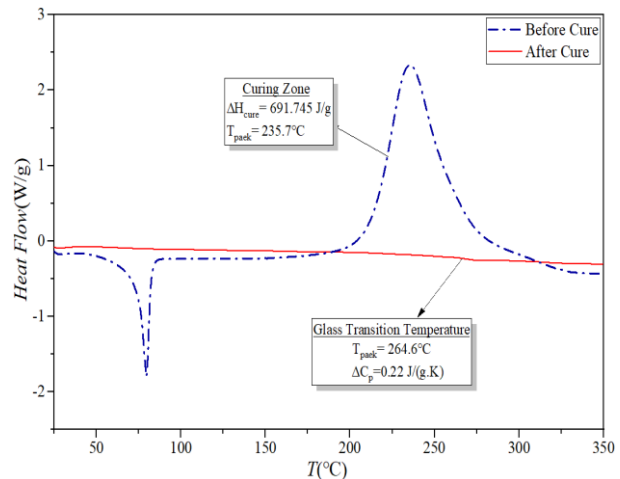


Fig. 9 Comparison of DSC thermogram of synthesized cyanate ester before and after Cure.

شکل 9 مقایسه دمانگاشت DSC برای سیانات استر سنتز شده قبل و بعد از پخت.

نتایج آزمون DSC برای رزین پخت شده نشان داد که هیچ‌گونه قله گرمایی در محدوده پخت رزین سیانات استر مشاهده نمی‌شود و این بیانگر آن است که رزین مورد نظر با چرخه پخت تعریف شده به‌طور کامل پخت شده است. به عبارت دیگر آزمون DSC نتایج آزمون FT-IR برای پخت رزین به‌صورت کامل را تأیید می‌کند.

4-7-2- آنالیز حرارتی-مکانیکی پویا

در شکل 13، آزمون DMTA برای کامپوزیت CE30/CF نشان داده شده است. مدول خمشی کامپوزیت در دمای محیط، 15.13 GPa و در دمای 250°C، 12.61 GPa است. این موضوع نشان می‌دهد که افت مدول کامپوزیت سیانات استر با الیاف کربن حتی در دمای 250°C، تقریباً 16% است و در مقایسه با کامپوزیت‌های بر پایه رزین فنولیک که در دماهای بالاتر از 100°C افت شدید مدول دارند و خواص مکانیکی خود را تقریباً از دست می‌دهند، نشان‌دهنده خواص مکانیکی عالی کامپوزیت سیانات استر/الیاف کربن حتی در دماهای بالا است. این موضوع با ساختار زنجیره‌های پخت شده سیانات استر در ارتباط است. از دیدگاه ساختاری، انرژی گرمایی مورد نیاز برای جداسازی حلقه‌های تری‌آزین بسیار بالا است. از طرفی تشکیل حلقه‌های تری‌آزین به میزان بالا و شبکه‌ای شدن هرچه منظم‌تر و کارآمد این حلقه‌ها برای تشکیل شبکه پلی‌سیانورات در فرایند پخت، باعث می‌شود تا با مقاومت حرارتی بسیار مناسبی که تا دمای 250°C در ساختار شبکه پلی‌سیانورات ایجاد می‌شود (که نزدیک به دمای انتقال شیشه‌ای سیانات استر است)، اکثر نقاط شبکه به‌صورت مناسب به‌مانند دماهای پایین حفظ شود تا هم‌زمان، خواص مکانیکی کامپوزیت تولیدشده میزان بسیار مناسبی را حتی در محیط‌های کاربری با دمای بالا داشته باشد.

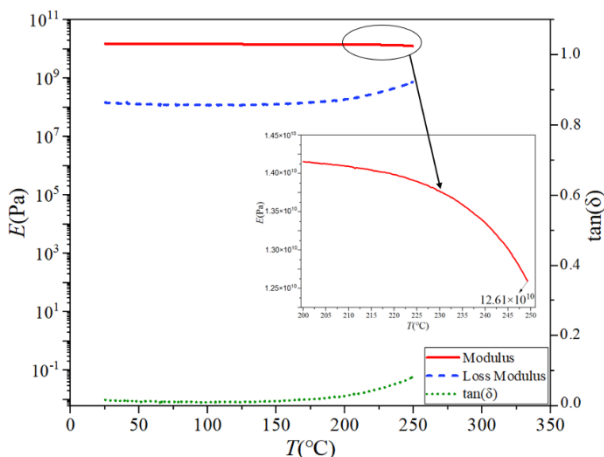


Fig. 13 DMTA curve for CE30/CF composite.

شکل 13 منحنی آزمون DMTA برای کامپوزیت CE30/CF.

برای مقایسه و درک بهتر بودن خواص کامپوزیت دارای 30% محتوای رزین، در شکل 14، آزمون DMTA برای کامپوزیت CE44/CF نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که بالا بودن میزان رزین در بین لایه‌های الیاف باعث کاهش مدول اولیه رزین و همچنین افت بیشتر مدول در دمای 250°C است. با بزرگنمایی محدوده شروع افت مدول مربوط به کامپوزیت CE44/CF میزان 46.4% افت مدول در دمای 250°C، در این کامپوزیت مشاهده شده است. بیشتر بودن میزان رزین باعث شده تا در نزدیکی دمای انتقال شیشه‌ای رزین سیانات استر (حوالی دمای 250°C) مدول کامپوزیت نیز افت شدیدتری نسبت به کامپوزیت CE30/CF داشته باشد. با توجه به این نتیجه، استفاده از کامپوزیت‌های دارای محتوای رزین بالاتر از 30% رزین سیانات استر در قطعاتی که در دماهای بالایی مانند 250°C نیازمند حفظ خواص مکانیکی خود از جمله مدول هستند، مناسب نیست مگر در مواردی که خواص دیگری از این رزین مورد نیاز باشد.

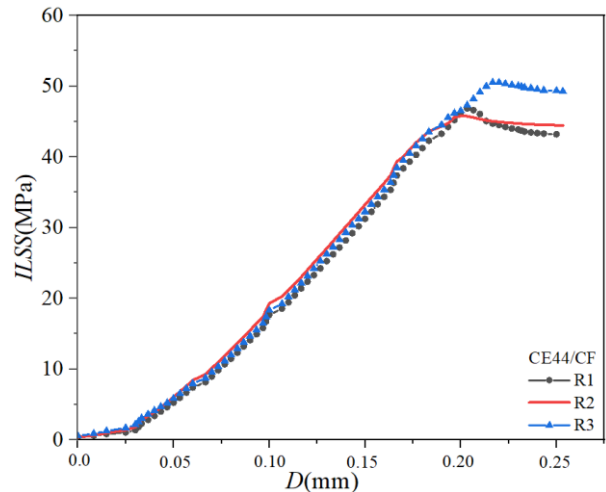


Fig. 11 Interlaminar shear strength of cyanate ester/carbon fiber composite (CE44/CF).

شکل 11 استحکام برشی بین لایه‌ای کامپوزیت سیانات استر/الیاف کربن (CE44/CF).

جدول 2 استحکام برشی بین لایه‌ای برای کامپوزیت‌های CE30/CF و CE44/CF

Table 2 Interlaminar shear strength for CE44/CF and CE30/CF composites.

ILSS(MPa)		نمونه‌ها
CE44/CF	CE30/CF	R1
46.84	49.76	R2
45.79	52.31	R3
50.52	54.36	میانگین
47.71±2	52.14±2	

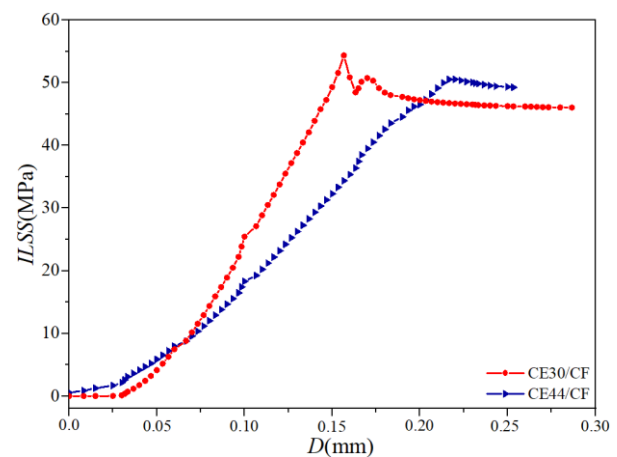


Fig. 12 Comparison of interlaminar shear strength of two composites CE44/CF and CE30/CF.

شکل 12 مقایسه استحکام برشی بین لایه‌ای دو کامپوزیت CE44/CF و CE30/CF.

چسبندگی رزین سیانات استر به الیاف کربن، زمینه لازم برای در کنار هم نگاه داشتن لایه‌های الیاف را ایجاد می‌کند. این موضوع در حالی است که در اکثر مواردی که نتایج مناسبی از دیدگاه خواص مکانیکی در کامپوزیت‌های الیافی حاصل نمی‌شود، نقص مربوط به بحث چسبندگی در فصل مشترک زمینه پلیمری و الیاف است [8,32].

مرحله اتفاق می‌افتد و در دمای 800°C، ذغال‌گذاری کامپوزیت برابر 82.6% است. لذا، این مقدار ذغال‌گذاری بالا باعث می‌شود تا رزین سیانات استر در کامپوزیت به‌عنوان جزء خوداطفاء حریق عمل کرده و از تمرکز حرارت در یک نقطه و تخریب سریع کامپوزیت جلوگیری نماید. این موضوع به حضور الیاف در بین لایه‌های رزینی مربوط می‌شود. الیاف کربن خود دارای خواص حرارتی بسیار بالایی است. به‌نحوی که اکثر الیاف‌های کربن، در محیط‌های بی‌اثر، حداقل تا دمای 1000°C دچار هیچ تخریبی نمی‌شوند. از طرفی رزین سیانات استر در نقش بستر و جزء چسبناک برای نگهداشتن لایه‌های الیاف کربن عمل می‌کند و با خاصیت بسیار مناسب ذغال‌گذاری بالای خود، خوداطفائی حریق را در سیستم ایجاد می‌کند و از آسیب و تمرکز حرارت روی الیاف‌های سطحی جلوگیری می‌کند که این موضوع خود با خاصیت مقاومت حرارتی بسیار بالای الیاف کربن هم‌افزایی می‌کند و همین موضوع باعث می‌شود تا کاهش وزن در حرارت‌های بسیار بالا در کامپوزیت کمتر از رزین بدون الیاف باشد.

5- نتیجه‌گیری

مونومر سیانات استر 2،2-بیس (4-سیاناتوفنیل) پروپان با خلوص بالای 97% سنتر و شناسایی شد. برای کنترل حرارت بالای آزاد شده در حین فرایند پخت سیانات استر، یک چرخه پخت تعریف و به‌صورت برخط با آزمون FT-IR دنبال شد و نتایج آن نشان داد که پخت تقریباً کامل با موفقیت انجام شده است. در نتیجه، از این چرخه پخت برای پخت کامپوزیت‌های تولید شده از سیانات استر استفاده شد. میزان ILSS برای کامپوزیت سیانات استر/الیاف کربن در دو محتوای رزین 30% و 44% مورد بررسی قرار گرفت و کامپوزیت دارای 30% رزین، به مقدار 9% میزان ILSS بالاتری نشان داد. با توجه به نتایج آزمون ILSS، خواص مکانیکی کامپوزیت سیانات استر/الیاف کربن مورد بررسی قرار گرفت و در دماهای بالا، حتی در 250°C، مدول خمشی کامپوزیت تنها به مقدار 16% افت پیدا کرد که نشان از حفظ خواص مکانیکی کامپوزیت در دماهای بالا است. همچنین، مقاومت حرارتی و میزان ذغال‌گذاری کامپوزیت تحت اتمسفرهای هوا و نیتروژن نشان داد که این کامپوزیت حتی در دمای 800°C نیز دارای ذغال‌گذاری به میزان 82.6% می‌باشد. نتایج این پژوهش نشان داد که کامپوزیت سیانات استر/الیاف کربن می‌تواند به‌عنوان یک کامپوزیت دما بالا با کارایی بالا در صنایع پیشرفته مانند صنایع هوافضا و الکترونیک مورد استفاده قرار گیرد.

6- مراجع

- [1] Kun, W., Guangming, Z., Lei, N., Yongkun, W. and Zhe, L., "Shape Memory Effect and Mechanical Properties of Cyanate Ester-Polybutadiene Epoxy Copolymer" *Journal of Polymer Research*, Vol. 21, pp. 1-6, 2014.
- [2] Pouladvand, A. R., Mortezaei, M., Fattahi, H. and Amraei, I. A., "A Novel Custom-Tailored Epoxy Prepreg Formulation Based on Epoxy-Amine Dual-Curable Systems" *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 132, pp. 105852, 2020.
- [3] Jayalath, H., Herath, M. and Epaarachchi, J., "Cyanate Esters as a High Performing Shape Memory Polymer: A Review" *Materials Today: Proceedings*, Vol. 57, pp. 693-700, 2022.
- [4] Robles, J. B. and Hubert, P., "Material Characterization of Cyanate Ester Material for Structures with High Dimensional Stability Requirements" *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 175, pp. 107747, 2023.
- [5] Ohashi, S., Kilbane, J., Heyl, T. and Ishida, H., "Synthesis and Characterization of Cyanate Ester Functional Benzoxazine and Its Polymer" *Macromolecules*, Vol. 48, No. 23, pp. 8412-8417, 2015.

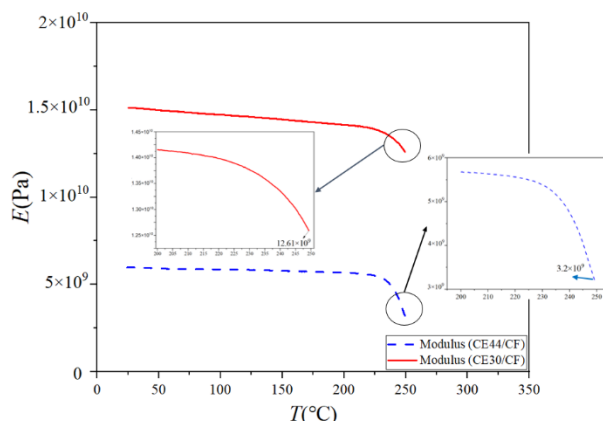


Fig. 14 Comparison of DMTA curve for two cyanate ester/carbon fiber composites with 30% and 44% resin content.

شکل 14 مقایسه منحنی آزمون DMTA برای دو کامپوزیت سیانات استر/الیاف کربن با محتوای رزین‌های 30% و 44%.

3-7-4- آنالیز گرما-وزن‌سنجی

برای تعیین رفتار حرارتی رزین سیانات استر و همچنین کامپوزیت آن با الیاف کربن، از آزمون TGA در اتمسفرهای هوا و نیتروژن استفاده شد (شکل 15). در اتمسفر هوا، تخریب حرارتی رزین سیانات استر در دو مرحله صورت می‌گیرد. مرحله اول شامل تخریب ساختار و تولید گازهای فرار است و مرحله دوم شامل ذغال‌گذاری و ادامه فرایند تجزیه می‌باشد. در اتمسفر نیتروژن تخریب حرارتی رزین سیانات استر فقط طی یک مرحله صورت می‌گیرد که شامل تجزیه ساختار و تولید محصولات فرار است که این مرحله باعث افت وزنی در حدود 63% شده و به دلیل عدم حضور اکسیژن، میزان ذغال‌گذاری رزین خالص در حدود 37% می‌باشد.

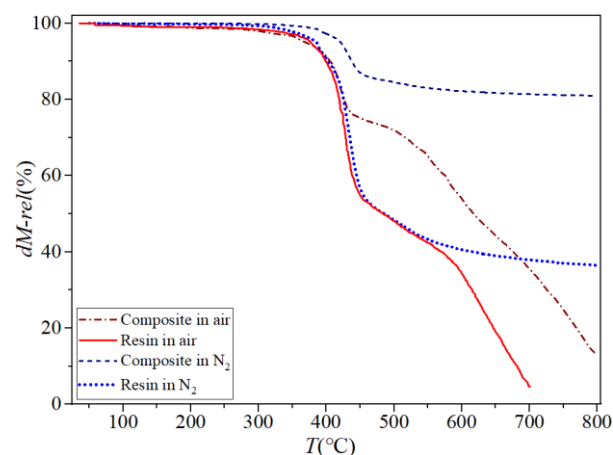


Fig. 15 TGA thermogram for cyanate ester resin and cyanate ester/carbon fiber composite in air and nitrogen atmospheres.

شکل 15 دمانگاشت TGA برای رزین سیانات استر و کامپوزیت سیانات استر/الیاف کربن در اتمسفر هوا و نیتروژن.

افت وزنی کامپوزیت سیانات استر/الیاف کربن در اتمسفر هوا، به دلیل حضور الیاف کربن نسبت به رزین خالص کمتر است و علاوه بر این، تخریب حرارتی در دماهای بالاتر اتفاق می‌افتد و میزان ذغال‌گذاری کامپوزیت در دمای 800°C در حدود 14% می‌باشد. در اتمسفر نیتروژن با فرض این موضوع که الیاف کربن تا 1000°C مقاومت حرارتی دارد، افت وزنی کاملاً مربوط به رزین سیانات استر است. از طرفی، همانند رزین خالص، تخریب کامپوزیت در یک

- [24] Thunga, M., Lio, W. Y., Akinc, M. and Kessler, M. R., "Adhesive Repair of Bismaleimide/Carbon Fiber Composites with Bisphenol E Cyanate Ester" *Composites Science and Technology*, Vol. 71, No. 2, pp. 239-245, 2011.
- [25] Zhou, Z.-X., Li, Y., Zhong, J., Luo, Z., Gong, C.-R., Zheng, Y.-Q., Peng, S., Yu, L.-M., Wu, L. and Xu, Y., "High-Performance Cyanate Ester Resins with Interpenetration Networks for 3d Printing" *ACS applied materials & interfaces*, Vol. 12, No. 34, pp. 38682-38689, 2020.
- [26] Liu, J., Fan, W., Lu, G., Zhou, D., Wang, Z. and Yan, J., "Semi-Interpenetrating Polymer Networks Based on Cyanate Ester and Highly Soluble Thermoplastic Polyimide" *Polymers*, Vol. 11, No. 5, pp. 862, 2019.
- [27] Salunke, A., Sasidharan, S., Cherukattu Gopinathapanicker, J., Kandasubramanian, B. and Anand, A., "Cyanate Ester-Epoxy Blends for Structural and Functional Composites" *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 60, No. 8, pp. 3260-3277, 2021.
- [28] Gholipour, I., Amiri, I., Fattahi, H. and Mortezaei, M., "Effect of Solid Epoxy Resin on Properties of an Epoxy/Glass Prepreg" *In Persian, Iranian Journal of Polymer Science and Technology*, Vol. 34, No. 5, pp. 485-497, 2021.
- [29] Harismendy, I., Gómez, C. M., Río, M. D. and Mondragon, I., "Cure Monitoring of Catalysed Cyanate Ester Resins" *Polymer International*, Vol. 49, No. 7, pp. 735-742, 2000.
- [30] Mathew, D., Nair, C. R., Krishnan, K. and Ninan, K., "Catalysis of the Cure Reaction of Bisphenol a Dicyanate. A Dsc Study" *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 37, No. 8, pp. 1103-1114, 1999.
- [31] Baştürk, E., Şen, F., Kahraman, M. V. and Madakbaş, S., "Bisphenol a (Badcy)/Bisphenol P (Bpdcy) Cyanate Ester/Colemanite Composites: Synthesis and Characterization" *Polymer Bulletin*, Vol. 72, pp. 1611-1623, 2015.
- [32] Shahbakhsh, S., Khosravi, H. and Tohidlou, E., "Improvement in Interlaminar Shear Strength and Flexural Properties of Carbon Fiber/Epoxy Composite Using Surface-Modified Carbonate Calcium" *In Persian, Journal of Science and Technology of Composites*, Vol. 6, No. 3, pp. 343-350, 2019.
- [6] Wu, G., Cheng, Y., Xie, Q., Liu, C., Kou, K., Zhuo, L. and Wang, Y., "Synthesis of a Bismaleimide/Cyanate Ester Copolymer Containing Phenolphthalein Functional Group with Excellent Dielectric Properties and Thermally Stable" *Journal of Polymer Research*, Vol. 21, pp. 1-8, 2014.
- [7] Faraji, M., Rezadoust, A. M. and Esfandeh, M., "Improvement of Delamination Resistance of Glass-Phenolic Composites through Matrix Toughening Mechanism Using Poly (Vinyl Butyral)" *In Persian, Journal of Science and Technology of Composites*, Vol. 5, No. 4, pp. 521-528, 2019.
- [8] Abdollahi, M., Fallahnejad, M. and Zamani, A., "Investigation the Flexural Behavior of Fiber Metal Laminates Containing Glass and Kevlar Fibers Subjected to Thermal Cycling" *In Persian, Journal of Science and Technology of Composites*, Vol. 7, No. 1, pp. 54-67, 2020.
- [9] Zhan, X., Wang, L., Zhang, J. and Cheng, J., "Synthesis, Properties and Cure Chemistry of a Novel Room-Temperature Liquid Cyanate Ester" *Materials & Design*, Vol. 88, pp. 1100-1108, 2015.
- [10] Ning, X., Dang, J., Yue, X. and Yuan, J., "Properties Analysis of Novel Composites for Space Robots" *Polymer composites*, Vol. 35, No. 3, pp. 564-569, 2014.
- [11] Goyal, S. and Cochran, E. W., "Cyanate Ester Composites to Improve Thermal Performance: A Review" *Polymer International*, Vol. 71, No. 5, pp. 583-589, 2022.
- [12] Tang, L., Dang, J., He, M., Li, J., Kong, J., Tang, Y. and Gu, J., "Preparation and Properties of Cyanate-Based Wave-Transparent Laminated Composites Reinforced by Dopamine/Poss Functionalized Kevlar Cloth" *Composites Science and Technology*, Vol. 169, pp. 120-126, 2019.
- [13] Mouliswar Reddy, A., Kandasubramanian, B. and Rath, S. K., "Cyanate Ester Blends and Composites to Improve Dielectric, Mechanical, and Thermal Performance for Functional Applications" *Polymer Bulletin*, pp. 1-56, 2023.
- [14] Kandelbauer, A., "Cyanate Ester Resins" *in: Handbook of Thermoset Plastics*, Eds., pp. 587-617: Elsevier, 2022.
- [15] Şen, F. and Kahraman, M. V., "Thermal Conductivity and Properties of Cyanate Ester/Nanodiamond Composites" *Polymers for advanced technologies*, Vol. 25, No. 9, pp. 1020-1026, 2014.
- [16] Ramirez, M. L., Walters, R., Lyon, R. E. and Savitski, E. P., "Thermal Decomposition of Cyanate Ester Resins" *Polymer degradation and stability*, Vol. 78, No. 1, pp. 73-82, 2002.
- [17] Corley, C. A., Guenther, A. J., Sahagun, C. M., Lamison, K. R., Reams, J. T., Hassan, M. K., Morgan, S. E., Iacono, S. T. and Mabry, J. M., "Di (Cyanate Ester) Networks Based on Alternative Fluorinated Bisphenols with Extremely Low Water Uptake" *ACS Macro Letters*, Vol. 3, No. 1, pp. 105-109, 2014.
- [18] Kessler, M. R., "Cyanate Ester Resins" *Wiley Encyclopedia of Composites*, pp. 1-15, 2011.
- [19] Cao, H., Liu, B., Ye, Y., Liu, Y. and Li, P., "Study on the Relationships between Microscopic Cross-Linked Network Structure and Properties of Cyanate Ester Self-Reinforced Composites" *Polymers*, Vol. 11, No. 6, pp. 950, 2019.
- [20] Alessi, S., Caponetti, E., Güven, O., Akbulut, M., Spadaro, G. and Spinella, A., "Study of the Curing Process of Dgeba Epoxy Resin through Structural Investigation" *Macromolecular Chemistry and Physics*, Vol. 216, No. 5, pp. 538-546, 2015.
- [21] Jahani, M., Fattahi, H. and Mortezaei, M., "Effect of Aromatic Amine Structure as a Curing Agent on Molecular Packing and Mechanical Properties of Cured Epoxy Resin" *In Persian, Iranian Journal of Polymer Science and Technology*, Vol. 32, No. 3, pp. 267-276, 2019.
- [22] Payamani, M., Fattahi, H. and Mortezaei, M., "Synthesis and Characterization of 4,4'-Bis(Maleimido)Diphenylmethane Resin and Evaluation of Its Curing Behavior in Blending with Epoxy" *In Persian, Iranian Journal of Polymer Science and Technology*, Vol. 35, No. 4, pp. 339-352, 2022.
- [23] Hamerton, I., "Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins", Springer Science & Business Media, 2012.