



## اثر عوامل پخت آمینی و فنولی بر دمای پخت رزین دما بالای فتالونیتریل به منظور تهیه کامپوزیت با کارایی بالای کربن / فتالونیتریل

سید محمد جواد میرباقری<sup>1</sup>، حسن فتاحی<sup>2\*</sup>، مهرزاد مرتضایی<sup>3</sup>، محمدرضا پورحسینی<sup>4</sup>، مهدی احمدی<sup>1</sup>

1- دانش آموخته 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

4- استادیار، مهندسی پلیمر، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران

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

### چکیده

### اطلاعات مقاله:

در این کار پژوهشی رزین فتالونیتریل بر پایه بیس فنول A با راندمان 93% و درجه خلوص 98.91% سنتز شد و با تکنیک‌های مختلفی شامل FTIR، <sup>1</sup>HNMR و <sup>13</sup>CNMR مورد شناسایی ساختاری قرار گرفت. به منظور بررسی اثر نوع عامل پخت بر دمای پخت و خواص حرارتی رزین فتالونیتریل، رزین سنتز شده توسط دو عامل پخت بیس فنول A و متیلن دی آنیلین پخت شد. نتایج DSC نشان داد که عامل پخت آمینی علی‌رغم درصد وزنی کمتر، در دمای پایین‌تری باعث پخت رزین می‌شود. همچنین از نظر مقاومت حرارتی، مشخص شد که T<sub>5%</sub> رزین پخت شده با متیلن دی آنیلین به میزان 45°C بالاتر از رزین پخت شده با بیس فنول A می‌باشد. نهایتاً کامپوزیت فتالونیتریل و الیاف کربن با دو درصد محتوای رزین 32% و 41% ساخته شد و خواص مکانیکی و حرارتی آن مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که کامپوزیت با محتوای 32% رزین، دارای خواص بهتری بوده و مقدار استحکام برشی بین لایه‌های (ILSS) آن برابر 36.4 Mpa و مدول آن برابر 14.56 GPa می‌باشد. مقاومت حرارتی رزین و کامپوزیت تهیه شده با تکنیک TGA مورد ارزیابی قرار گرفت و مشخص شد که رزین خالص در دمای 800 °C درجه سانتی‌گراد تحت اتمسفر نیتروژن دارای 72% و کامپوزیت با محتوای رزین 32%، دارای 87% ذغال‌گذاری می‌باشد. علاوه بر این، نتایج TGA نشان داد که کامپوزیت‌های فتالونیتریل/الیاف کربن تقریباً پایداری حرارتی یکسانی در اتمسفر هوا و آرگون دارند که نشان‌دهنده توانایی عالی این رزین به عنوان یک سیستم محافظ حرارتی است.

دریافت: 1403/10/07

پذیرش: 1403/12/03

### کلیدواژگان

کامپوزیت با کارایی بالا

رزین دما بالا

فتالونیتریل

الیاف کربن

چرخه پخت

## The effect of amine and phenolic curing agents on curing temperature of high temperature phthalonitrile resin for preparation of high performance carbon/ phthalonitrile composite

Seyyed Mohammad Javad Mirbagheri<sup>1</sup>, Hassan Fattahi<sup>2\*</sup>, Mehrzad Mortezaei<sup>1</sup>, Mohammad Reza Pourhossaini<sup>1</sup>, Mahdi Ahmadi<sup>1</sup>

1- Polymer Engineering, Malek Ashtar University of Technology, Tehran, Iran.

2- Polymer Chemistry, Malek Ashtar University of Technology, Tehran, Iran.

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

### Keywords

High performance composite  
High temperature resin  
Phthalocyanine  
Carbon fiber  
Curing cycle

### Abstract

In this work, phthalonitrile resin based on bisphenol A was synthesized with a yield of 93% and a purity of 98.91%, and its structure was identified using various techniques. To investigate the effect of curing agent type on curing temperature and thermal property of resin, the synthesized resin was cured with two different curing agents including bisphenol A and methylene dianiline. It was observed that the amine curing agent, despite its lower weight percentage, has a more significant effect on accelerating the curing process. Finally, composites of the synthesized phthalonitrile resin and carbon fibers were prepared with two resin contents, 32% and 41%, and their mechanical and thermal properties were evaluated. The results indicated that the composite with 32% resin content exhibited superior properties, with an interlaminar shear strength (ILSS) of 36.4 MPa and a modulus of 14.56 GPa. The thermal resistance of both resin and composite was assessed using the TGA technique, revealing that the pure resin has a char yield of 72%. In comparison, the composite with 32% resin content has a char yield of 87% at 800°C under a nitrogen atmosphere. Moreover, the TGA results demonstrated that the phthalonitrile/carbon fiber composites have approximately the same thermal stability in air and argon atmospheres, demonstrating the excellent ability of this resin as a thermal barrier.

Please cite this article using:

برای ارجاع به مقاله از عبارت زیر استفاده کنید:

Mirbagheri, S. M. J., Fattahi, H., Mortezaei, M., Pourhossaini, M. R., Ahmadi, M., "The effect of amine and phenolic curing agents on curing temperature of high temperature phthalonitrile resin for preparation of high performance carbon/ phthalonitrile composite," In Persian, Journal of Science and Technology of Composites, Vol. 11, No. 3, pp. 2569-2579, 2025.  
https://doi.org/10.22068/JSTC.2025.2047824.1907

## 1- مقدمه

امروزه کامپوزیت‌های پلیمری نقش بسیار گسترده‌ای در صنایع مختلف پیدا کرده‌اند [1-3]. از میان آن‌ها، کامپوزیت‌های پلیمری دمابالا به دلیل سبک بودن، مقاومت حرارتی بالا، تنوع در طراحی بدلیل یکسان نبودن خواص در تمام جهات و سهولت در فرایندپذیری، جایگزین مناسبی برای فلزات و کامپوزیت‌های سرامیکی در صنایع هوافضا به شمار می‌آیند [4]. همچنین با گسترش کاربرد رزین‌های دمابالا در صنایع مختلف نظامی و غیرنظامی، صنعتگران ضرورت استفاده از رزین‌های دمابالا همچون پلی‌ایمید [5] و بیس‌مالئیمید [6، 7]، سیانات استر [8، 9]، بنزوکسازین [10، 11] و فتالونیتریل [12] را به خوبی درک کرده‌اند. از این رو، محققان به دنبال سنتز و بهینه‌سازی خواص و بهبود فرایندپذیری این رزین‌ها و جایگزین کردن آن‌ها با رزین‌های متداول در صنعت مانند رزین‌های اپوکسی [13-15] و فنولیک [16-18] هستند.

رزین‌های فتالونیتریل گروه نسبتاً جدیدی از رزین‌های گرما سخت هستند که بیشترین مقاومت حرارتی و مقاومت گرماکسایشی را در بین سایر رزین‌های با کارایی بالا نشان می‌دهند [19]. علاوه بر خواص حرارتی، رزین‌های فتالونیتریل از نظر خواص مکانیکی هم نسبت به سایر رزین‌های دمابالا برتری دارند [20].

مقاومت دمایی منحصر به فرد رزین‌های فتالونیتریل با دمای شروع تخریب بیش از 450°C [4]، جذب آب بسیار کم [19]، خواص محافظت در برابر اشعه [21]، اتلاف پایین دی‌الکتریک [20] به همراه خواص برتر مکانیکی، ترکیبی از خواص عالی را برای این نوع از رزین‌ها به همراه داشته و کاربردهای فراوانی در صنایع مختلف به عنوان یک پوشش مقاوم به حرارت در اجزایی مانند موتور یا قسمتی از بدنه فضاپیماها، هواپیماهای نظامی مافوق صوت، زیردریایی‌ها، موشک‌ها و آنتن‌پوش‌ها<sup>1</sup> دارند [19]. همچنین رزین‌های فتالونیتریل به عنوان تنها ماده پلیمری برای برآورده کردن استاندارد شعله<sup>2</sup> 2031 نیروی دریایی ایالات متحده شناخته می‌شوند [22]. از دیگر کاربردهای رزین فتالونیتریل می‌توان به چسب‌های دما بالا، پوششی برای باتری‌های لیتیومی، منسوجات دمابالا، برد مدارهای چاپی، محفظه‌های مهمات، آنتن‌پوش‌ها، پوششی به منظور محافظت از تداخل امواج الکترومغناطیس، تولید کامپوزیت‌های کربن-کربن و منسوجات و قطعات مقاوم در برابر اشعه اشاره کرد [20، 21، 23-25].

خواص و کاربردهای ذکر شده در کنار سهولت فرایندپذیری در مقایسه با رزین‌های دمابالای کمتر تجاری شده مانند PMR-15، رزین‌های فتالونیتریل را برای فراورش با بسیاری از روش‌های متداول تولید کامپوزیت، مانند تولید پیش‌آغشته [22]، قالب‌گیری انتقالی رزین<sup>3</sup> [26]، رشته‌پیچی و فرایند تزریق خلاء<sup>4</sup> [27، 28] مناسب می‌کند. چن و همکاران [29] کامپوزیت فتالونیتریل/الیاف شیشه را با عامل پخت بیسفنول A در سه نسبت مختلف تهیه کردند و خواص مکانیکی و حرارتی این کامپوزیت‌ها را مورد بررسی قرار دادند و به یک درصد بهینه برای این عامل پخت دست پیدا کردند. نکته قابل توجه در این مطالعه یکسان بودن ذغال‌گذاری کامپوزیت شیشه/فتالونیتریل در دو اتمسفر آرگون و هوا بود. لو و همکاران [30] تأثیر عامل پخت ارتو دی‌آلیل بیس فنول A را بر رزین فتالونیتریل بر پایه بنزوکسازین بررسی کردند. مشاهدات آن‌ها نشان داد این عامل پخت در مقایسه با بیس فنول A تنها 5°C دمای پخت را کاهش

می‌دهد اما گرمای آزاد شده بیشتری در مقایسه با بیس فنول A دارد. در مطالعه دیگر، گانگ‌سان و همکاران [31]، رزین فتالونیتریل را در 4 دمای متفاوت پس‌پخت<sup>5</sup> کردند. مشاهدات آن‌ها نشان داد خواص نمونه‌هایی که در دمای بالا پس‌پخت شده‌اند در دمای محیط کاهش می‌یابد. آن‌ها علت این اتفاق را به رشد میکروتکرک‌ها در حین فرایند پس‌پخت نسبت دادند. اما نتایج آزمون‌ها در دمای 400°C نشان داد که نمونه پس‌پخت شده در دمای 375°C دارای بیشترین خواص مکانیکی است. نویسندگان دلیل این اتفاق را چگالی اتصالات عرضی بیشتر نسبت به نمونه پس‌پخت نشده دانستند و نتیجه گرفتند که خواص مکانیکی کامپوزیت در دماهای بالا تنها به چگالی اتصالات عرضی مربوط است و مواردی مانند رشد میکروتکرک‌ها به خواص اولیه کامپوزیت در دمای محیط وابسته است. در نتیجه، انجام فرایند پس‌پخت نقش مهمی در بهبود خواص حرارتی و گرمامکانیکی رزین‌های فتالونیتریل ایفا می‌کند.

اغلب رزین‌های فتالونیتریل از واکنش 4-نیتروفتالونیتریل با یک بیس فنول یا آمینوفنول بدست می‌آیند. این واکنش شامل یک جانشینی هسته‌دوست نیترو فعال از 4-نیتروفتالونیتریل با یک بیس فنول در حضور یک باز و یک حلال قطبی بدون پروتون در اتمسفر بی‌اثر است [32]. ساختار رزین فتالونیتریل پخت شده ترکیبی از سه ساختار پلی‌ایزواپندولین، فتالوسیانین و تری‌آزین است [33]. فرایند پخت رزین‌های فتالونیتریل بدون افزودن عامل پخت به کندی (بیش از 6 روز در دمای 280°C) صورت می‌گیرد و استفاده از عامل پخت برای این رزین‌ها ضروری است. در واقع دمای بالا و زمان طولانی برای پخت، مهم‌ترین محدودیت برای رزین‌های فتالونیتریل به شمار می‌رود. از زمان پیدایش این رزین‌ها تا به حال تحقیقات زیادی برای کاهش دما و زمان پخت رزین‌های فتالونیتریل انجام شده است که منجر به معرفی عوامل پخت مختلفی از جمله نمک‌های فلزی [34]، فنول‌ها [35] و آمین‌های آروماتیک [36] شده است. استفاده از عوامل آمینی آروماتیک علاوه بر افزایش مقاومت حرارتی، مزایای دیگری را نیز به همراه دارد [37، 38]. مقایسه پژوهش‌های انجام شده در گذشته نشان داد درصد افزودن عوامل آمینی برای پخت رزین‌های فتالونیتریل، وابسته به فعالیت آن‌ها است و به سه دسته کلی تقسیم می‌شود [19].

دسته اول مانند 4-آمینوفنیل سولفون به جهت اینکه فعالیت کم‌تری دارند، اغلب تا 15% وزنی به رزین افزوده می‌شوند. دسته دوم آمین‌های با فعالیت بیشتر مانند هگزادسیل آمین هستند که در محدوده 3 تا 10 درصد وزنی به رزین افزوده می‌شوند و در نهایت دسته سوم مانند متا فنیلن دی‌آمین که بیشترین فعالیت را در بین آمین‌های آروماتیک دارند، نهایتاً تا 7 درصد وزنی به رزین اضافه می‌شوند. با این حال تحقیقات انجام شده نشان می‌دهد افزودن بیش از 5% وزنی عوامل پخت آمینی به رزین موجب ایجاد حفره (حباب) در محصول نهایی خواهد شد [39]. بنابراین برای کاربردهای حساس مانند هوافضا که حداکثر میزان حباب در قطعه، یک درصد وزنی است، رعایت این موضوع بسیار ضروری است. همچنین نتایج تحقیقات در سال‌های اخیر نشان داد که استفاده از عوامل پخت مایعات یونی می‌تواند موجب افزایش مقاومت حرارتی و کاهش دما و زمان پخت رزین‌های مختلف از جمله فتالونیتریل‌ها شود [40]. [41]. با این حال، تحقیقات برای کاهش دما و زمان پخت این رزین‌ها ادامه دارد. متیلن دی‌آنیلین به عنوان یک عامل پخت متداول برای پخت رزین‌هایی مانند

<sup>4</sup> Vacuum Infusion Process

<sup>5</sup> Post Cure

<sup>1</sup> Radome

<sup>2</sup> MIL-STD2031

<sup>3</sup> Resin Transfer Molding

در این معادله  $m$  بیشینه جرم نشان داده شده توسط دستگاه (kg)،  $g$  نیروی گرانش زمین ( $m/s^2$ )،  $b$  عرض نمونه (mm) و  $d$  ضخامت نمونه (mm) است.

### 2-3- سنتز رزین 2،2-بیس (4-3 دی سیانوفنوکسی) (فنیل) پروپان

در یک بالن سه دهانه ته گرد مجهز به مبرد بازروانی و تحت اتمسفر نیتروژن در دمای 80 تا 90 درجه سانتی گراد، 17.3 گرم 4-نیتروفتالونیتریل به 11.4 گرم بیس فنول A با نسبت مولی 2 به 1 در حضور 60 میلی لیتر حلال خشک DMF و 15 گرم پتاسیم کربنات خشک اضافه شد (حلال DMF با نمک منیزیم سولفات به مدت 24 ساعت خشک شد و پتاسیم کربنات برای خشک شدن، در آن خلأ به مدت 10 ساعت با دمای 120°C قرار گرفت). پس از اضافه شدن پتاسیم کربنات به مخلوط واکنش و گذشت 24 ساعت، پتاسیم کربنات باقی مانده با قیف بوختر جدا شد. سپس محلول زیر صافی که حاوی رزین فتالونیتریل و حلال DMF بود به صورت قطره قطره وارد محلول 0.5 مولار هیدروکلریک اسید شد. رسوب تشکیل شده با قیف بوختر جداسازی شد و با آب گرم چندین بار شسته شد تا pH به مقدار خنثی برسد. پودر کرم رنگ حاصل در دمای 80°C به مدت 24 ساعت با آن خلأ خشک شد و رزین حاصل با اتانول داغ به منظور رفع ناخالصی ها شسته شد. در نهایت، فرایند تبلور مجدد با حلال استونیتریل انجام شد و کریستال های به دست آمده در دمای 80°C خشک شد و محصول نهایی با بازده 93% بدست آمد. در شکل 1 واکنش سنتز رزین فتالونیتریل بر پایه بیس فنول A نشان داده شده است.

### 2-4- بررسی چرخه پخت رزین فتالونیتریل

#### 2-4-1- پخت رزین فتالونیتریل با عامل پخت بیس فنول A

2 گرم رزین فتالونیتریل در دمای 200°C تحت همزدن با همزن مغناطیسی به مدت 10 دقیقه حرارت داده شد تا رزین به طور کامل ذوب شود. سپس بیس فنول A به میزان 26% وزنی رزین، اضافه شد و به مدت 5 دقیقه همزدن ادامه یافت تا یک محلول همگن با ویسکوزیته مناسب تشکیل بشود. در نهایت، فرایند پخت طی 4 مرحله در دمای 250°C به مدت 4 ساعت، 300°C به مدت 4 ساعت، 350°C به مدت 4 ساعت و 375°C به مدت 4 ساعت انجام شد.

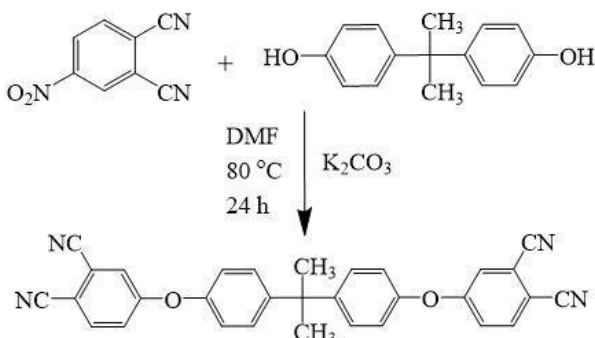


Fig 1. Synthesis reaction of phthalonitrile resin based on bisphenol A

شکل 1 واکنش سنتز رزین فتالونیتریل بر پایه بیس فنول A

#### 2-4-2- پخت رزین فتالونیتریل با عامل پخت متیلن دی آنیلین (MDA)

2 گرم رزین فتالونیتریل در دمای 200°C تحت همزدن به مدت 10 دقیقه حرارت داده شد تا رزین به طور کامل ذوب شود. سپس MDA به میزان 3%

اپوکسی استفاده می شود. با این حال، بر اساس دانش ما، این ماده به عنوان عامل پخت رزین فتالونیتریل مورد استفاده قرار نگرفته است. لذا هدف این کار پژوهشی، مطالعه رفتار متیلن دی آنیلین به عنوان عامل پخت رزین فتالونیتریل بر پایه بیس فنول A و مقایسه آن با بیس فنول A به عنوان عامل پخت متداول این رزین می باشد.

در این پژوهش، ابتدا رزین فتالونیتریل بر پایه بیس فنول A سنتز شد و با تکنیک های مختلفی شامل نقطه ذوب، FTIR،  $^1H-NMR$  و  $^{13}C-NMR$  مورد شناسایی ساختاری قرار گرفت. سپس رزین سنتز شده با عوامل پخت فنولی و آمینی و با تعریف یک چرخه پخت ویژه (بر اساس نتایج به دست آمده از آزمون های DSC و FTIR)، پخت شد. کارایی چرخه پخت تعریف شده با تکنیک DSC مورد بررسی قرار گرفت. نهایتاً کامپوزیت فتالونیتریل / الیاف کربن با دو محتوای رزین مختلف ساخته شد و خواص مکانیکی و حرارتی آن مورد ارزیابی قرار گرفت.

### 2- تجریمی

#### 2-1- مواد

متیلن دی آنیلین (MDA)، بیس فنول A، دی متیل فرمامید (DMF)، هیدروکلریک اسید (HCl)، پتاسیم کربنات و منیزیم سولفات خشک از شرکت مرک تهیه شد. 4-نیتروفتالونیتریل در آزمایشگاه پلیمر دانشگاه صنعتی مالک اشتر با خلوص 98% سنتز شد. برای ساخت کامپوزیت، الیاف کربن با وزن سطحی  $200 g/m^2$  و بافت حصیری (Plain) از شرکت صنایع نوید، ایران خریداری شد.

#### 2-2- آزمون ها

طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) با دستگاه مدل NICOLET 800 ساخت شرکت Thermo Fisher Scientific آمریکا در محدوده عدد موجی  $400-4000 cm^{-1}$  برای بررسی انجام واکنش سنتز رزین و تعقیب فرایند پخت استفاده شد. طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته 400MHz با دستگاه مدل Bruker UltraShield ساخت آلمان و حلال دی متیل سولفوکسید دوتریم دار شده (DMSO-d6) برای بررسی سنتز و محاسبه درصد خلوص رزین سنتز شده استفاده شد. آزمون گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) مدل 200F3 ساخت شرکت NETZSCH آلمان از دمای محیط تا 400°C و با نرخ حرارت دهی  $10 ^\circ C/min$  و نرخ جریان گاز نیتروژن 50 mL/min برای بررسی فرایند پخت انجام شد. آزمون گرمامکانیکی پویا (DMTA) با دستگاه مدل DMA8000 ساخت شرکت PRKLIN-Elmer آمریکا از دمای محیط تا 250°C با نرخ حرارت دهی  $5 ^\circ C/min$  و فرکانس 1Hz به منظور بررسی خواص گرما مکانیکی کامپوزیت فتالونیتریل / الیاف کربن با بارگذاری خمشی انجام شد. آزمون وزن سنجی حرارتی (TGA) مدل STARe SW12 ساخت شرکت Mettler-Toledo سوئیس از دمای 50°C تا 800°C با نرخ حرارت دهی  $10 ^\circ C/min$  در دو اتمسفر آرگون و هوا به منظور بررسی مقاومت حرارتی رزین و کامپوزیت انجام شد. آزمون استحکام برشی بین لایه های 1 کامپوزیت های فتالونیتریل / الیاف کربن با سرعت جابجایی  $2 mm/min$  بر اساس استاندارد ASTM D-2344 انجام شد. استحکام برشی بین لایه های کامپوزیت به روش سه نقطه ای (استحکام برشی تیر کوتاه) با استفاده از نیروی وارد شده بر قطعه کامپوزیتی از معادله 1 محاسبه می شود:

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

<sup>1</sup> Inter Laminar Shear Strength (ILSS)

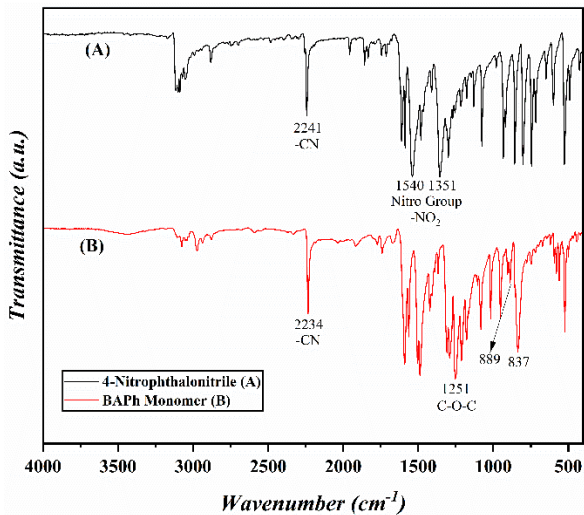


Fig 3. Comparison of FTIR spectra of 4-nitrophthalonitrile and synthesized resin.

شکل 3 مقایسه طیف FTIR مربوط به 4-نیتروفتالونیتریل و رزین سنتز شده.

با مقایسه قله مربوط به گروه نیتریل در طیف 4-نیتروفتالونیتریل و رزین فتالونیتریل، معلوم شد که این قله در طیف مربوط به مونومر فتالونیتریل در عدد موجی پایین‌تری ظاهر شده است که این به علت حذف گروه الکترون کشنده نیترو است. از همه مهم‌تر در طیف مربوط به رزین، ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن مربوط به گروه نیترو که در اعداد موجی  $1351\text{cm}^{-1}$  و  $1540\text{cm}^{-1}$  ظاهر می‌شوند وجود ندارد که این به معنی انجام واکنش جانشینی و تشکیل ساختار مونومر است. همچنین ظاهر شدن قله در عدد موجی  $1251\text{cm}^{-1}$  مربوط به ایجاد شدن یک گروه آریل اتری در ترکیب است. قله قوی که در عدد موجی  $837\text{cm}^{-1}$  ظاهر شده نیز مربوط به ارتعاشات خمشی C-H های حلقه آروماتیک با استخلاف پارا است. همچنین قله ظاهر شده در عدد موجی  $889\text{cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات خمشی C-H های حلقه آروماتیک 3 استخلافی از نوع 4,2,1- است [43].

### 3-1-2- طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن و کربن

طیف  $^1\text{H-NMR}$  مونومر فتالونیتریل در شکل 4 نشان داده شده است. با توجه به این شکل، هیدروژن شماره 1 به دلیل اثرات رزونانسی ناشی از اتم اکسیژن و یکی از گروه‌های نیتریل در جابجایی شیمیایی بالاتری ظاهر شده است. همچنین شکافته شدن آن با ثابت جفت‌شدگی بالا به دلیل وجود یک اتم هیدروژن در استخلاف ارتو است.

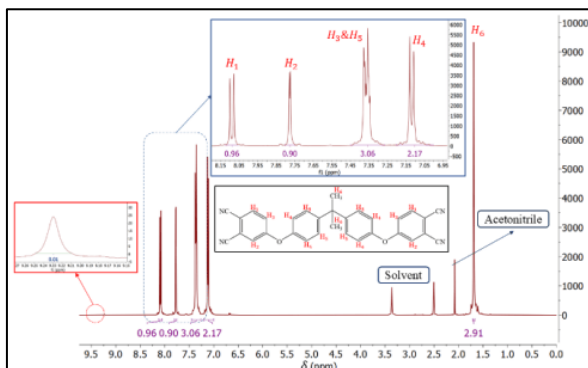


Fig 4.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of phthalonitrile resin derived from bisphenol A. The peaks in the range of 7 to 8.5 ppm are presented in an enlarged view.

وزنی رزین، اضافه شد و به مدت 3 دقیقه همزدن ادامه یافت تا یک محلول همگن با ویسکوزیته مناسب تشکیل شود. در نهایت، فرایند پخت طی 4 مرحله در دمای  $255^\circ\text{C}$  به مدت 5 ساعت،  $320^\circ\text{C}$  به مدت 4 ساعت،  $350^\circ\text{C}$  به مدت 4 ساعت و  $375^\circ\text{C}$  به مدت 4 ساعت انجام شد.

### 2-5- تهیه کامپوزیت فتالونیتریل / الیاف کربن

برای تهیه کامپوزیت، ابتدا پارچه کربن با ابعاد  $15 \times 8\text{ cm}$  برش داده شد. سپس رزین فتالونیتریل به همراه 3% وزنی MDA که از قبل در دمای  $200^\circ\text{C}$  ذوب شده بود به پارچه آغشته شد. پس از سرد شدن پارچه آغشته به رزین، پارچه به ده قسمت مساوی  $4 \times 3$  برش داده شد و لایه‌چینی انجام گرفت. کامپوزیت‌ها با دو محتوای رزین 32% و 41% به روش پرس داغ و تحت چرخه پخت گفته شده در بخش 2-4-2 پخت شدند.

### 3- نتایج و بحث

#### 3-1- سنتز و شناسایی ساختاری رزین فتالونیتریل 2.2- بیس- (4)-(3)-دی

##### سیانو فنوکسی (فنیل) پروپان

مکانیسم واکنش سنتز رزین فتالونیتریل در شکل 2 نشان داده شده است. این واکنش در 3 مرحله انجام می‌شود. در مرحله اول حمله هسته دوستی پتاسیم کربنات به هیدروژن بیس فنول A آغاز می‌شود، در مرحله دوم حمله هسته دوستی از اکسیژن گروه هیدروکسیل بیس فنول A به کربنی که گروه نیترو روی آن قرار دارد اتفاق می‌افتد. محصول جانبی این واکنش، نمک‌های  $\text{KNO}_2$  و  $\text{KHCO}_3$  هستند [42].

#### 3-1-1- طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوری

طیف FTIR مونومر فتالونیتریل سنتز شده به همراه طیف مربوط به 4-نیترو فتالونیتریل در شکل 3 نشان داده شده است. در طیف مربوط به رزین فتالونیتریل در ناحیه کم‌تر از  $3000\text{cm}^{-1}$  قله وجود دارد که مربوط به C-H های آلیفاتیک بیس فنول A است.

قله‌های ظاهر شده در محدوده اعداد موجی  $3050\text{cm}^{-1}$  تا  $3070\text{cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی C-H های آروماتیک است. قله ظاهر شده در عدد موجی  $2234\text{cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی گروه نیتریل است.

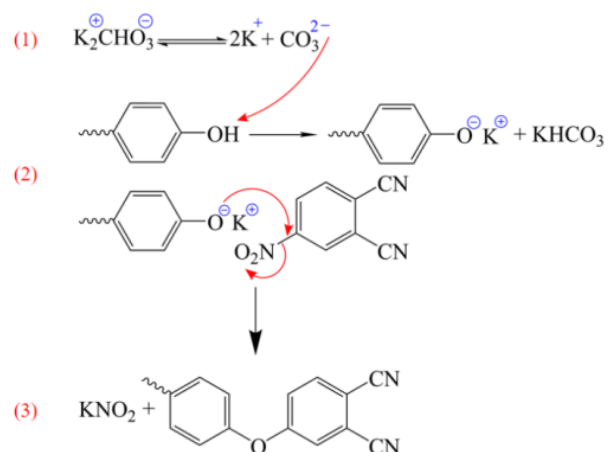


Fig 2. Reaction mechanism for the synthesis of phthalonitrile resin based on bisphenol A.

شکل 2 مکانیسم واکنش سنتز رزین فتالونیتریل بر پایه بیس فنول A در حضور پتاسیم کربنات.

بر اساس معادله (4)، خلوص محاسبه شده برای رزین سنتز شده برابر با 99.48% است که نشان از خلوص بالای رزین سنتز شده می‌باشد. در شکل 5 طیف مربوط به آزمون  $^{13}\text{C-NMR}$  رزین سنتز شده نشان داده شده است.

با توجه به ساختار شیمیایی رزین و وجود 14 دسته کربن متفاوت، باید در طیف  $^{13}\text{C-NMR}$  هم 14 قله وجود داشته باشد که این اتفاق افتاده است. بنابراین نتایج تمام آزمون‌های انجام شده نشان می‌دهد که رزین فتالونیتریل بر پایه بیس فنول A با موفقیت سنتز شده است.

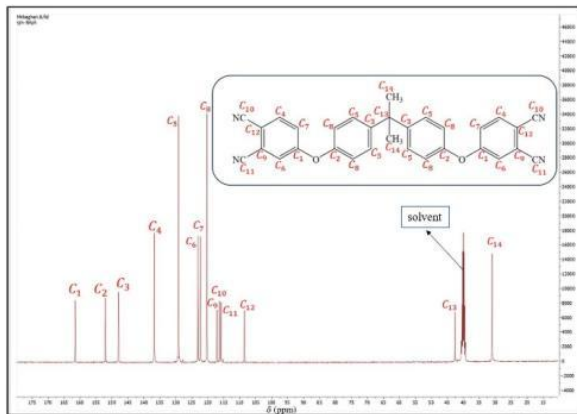


Fig 5.  $^{13}\text{C-NMR}$  spectrum of phthalonitrile resin based on bisphenol A

شکل 5 طیف  $^{13}\text{C-NMR}$  رزین فتالونیتریل بر پایه بیس فنول A

2-3- پخت رزین فتالونیتریل 2.2- بیس- (4-4.3 دی سیانو فنوکسی) فنیل پروپان  
بررسی فرایند پخت و تعیین دما و زمان لازم برای پخت رزین فتالونیتریل با آزمون DSC و طیف‌سنجی FTIR انجام شد. در ابتدا رزین فتالونیتریل سنتز شده بدون افزودن عامل پخت مورد آزمون DSC پویا تا دمای  $400^\circ\text{C}$  قرار گرفت که طی این آزمون هیچ قله گرمایی مشاهده نشد. نتیجه این آزمون در شکل 6(A) نشان داده شده است. مقادیر بدست آمده از این منحنی‌ها در جدول 1 گزارش شده است.

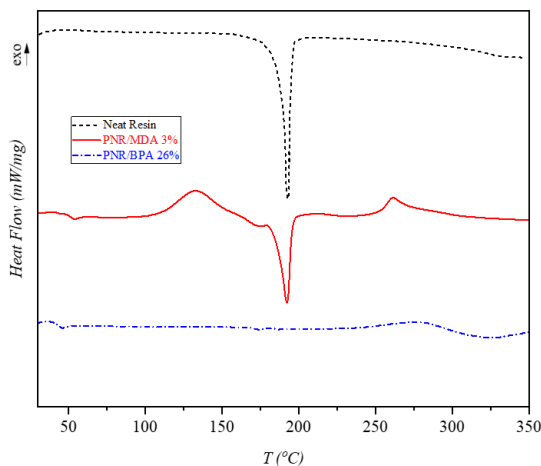


Fig 6. DSC curves of Neat resin (A), resin cured with bisphenol A (B) and resin cured with MDA (C)

شکل 6 منحنی‌های DSC مربوط به (A) رزین فتالونیتریل بدون عامل پخت، (B) رزین فتالونیتریل با عامل پخت بیس فنول A و (C) رزین فتالونیتریل با عامل پخت MDA

شکل 4. طیف H-NMR رزین فتالونیتریل بر پایه بیس فنول A. قله‌های واقع شده در ناحیه 7 تا 8.5 ppm به صورت بزرگنمایی شده نشان داده شده است.

هیدروژن شماره 2 به دلیل اثرات رزونانسی ناشی از یکی از گروه‌های نیتریل در جابجایی شیمیایی بالا ظاهر شده است اما در مقایسه با هیدروژن شماره 1 که از اثرات رزونانسی اکسیژن نیز بهره می‌گیرد در جابجایی شیمیایی پایین‌تری ظاهر شده است. از طرفی دو شاخه شدن با ثابت جفت شدن 4Hz، بیانگر وجود یک اتم هیدروژن در استخلاف متا است که مشخص می‌شود جایگاه هیدروژن شماره 2 درست تشخیص داده شده است. هیدروژن شماره 3 به دلیل این‌که در استخلاف‌های ارتو و متا حلقه بنزن، اتم هیدروژن وجود دارد باید دو بار شکافته شود، یکی با ثابت جفت‌شدگی 8Hz و یک‌بار هم با ثابت جفت‌شدگی 4Hz و به صورت 4 شاخه ظاهر بشود اما با توجه به این‌که با هیدروژن‌های 5 همپوشانی دارد، این قله‌ها به طور شاخص قابل مشاهده نیستند. برای اثبات همپوشانی قله‌های 3 و 5، باید مساحت قله مربوط به هیدروژن‌های 3 و 5 سه برابر مساحت قله مربوط به هیدروژن 1 یا 2 باشد که با توجه به شکل 4 مشخص می‌شود که این‌گونه است.

هیدروژن‌های شماره 4 و 5 نیز باید قله دوشاخه با ثابت جفت‌شدگی 8Hz داشته باشند که بیانگر وجود اتم هیدروژن در استخلاف ارتو است (قله مشابه هیدروژن 1) که این قله‌ها نیز به دلیل همپوشانی در شکل 4 قابل مشاهده نیستند. هیدروژن شماره 6 مربوط به هیدروژن‌های گروه متیل بیس فنول A است. مساحت این قله 3 برابر قله مربوط به هیدروژن شماره 1 است که این ادعا را اثبات می‌کند. قله بعدی که در شکل 4 با بزرگنمایی نمایش داده شده است مربوط به وجود ناخالصی در رزین سنتز شده است. با توجه به ناحیه ظاهر شدن قله که در محدوده  $\delta = 9 \text{ ppm}$  مشخص می‌شود که این قله مربوط به (OH) آروماتیک است که در اینجا مربوط به بیس فنول A های شرکت نکرده در واکنش است. نحوه محاسبه درصد خلوص مونومر سنتز شده در ادامه آورده شده است. برای انجام محاسبه جهت بدست آوردن ناخالصی، مساحت قله به وجود آمده در  $\delta = 9 \text{ ppm}$  برابر 0.01 در نظر گرفته شد. با توجه به اینکه بیس فنول A دو هیدروژن دارد، معادلات زیر را می‌توان تشکیل داد:

$$\text{BPA: } 2x = 0.01 \rightarrow x = 0.005 \quad (2)$$

اگر مساحت قله مربوط به بیس فنول A را برابر 0.01 در نظر بگیریم مساحت قله ظاهر شده در ناحیه 7.95 تا 8.2 که مربوط به هیدروژن 1 است برابر 0.96 است، از آنجا که در ساختار مونومر سنتز شده، دو هیدروژن از نوع شماره یک داریم:

$$2y = 0.96 \quad (3)$$

با حل معادلات فوق، مقادیر x و y به ترتیب به عنوان تعداد مول‌های بیس فنول A و واکنش نداده و رزین فتالونیتریل محاسبه می‌شود. با اعمال جرم مولی هر کدام از ترکیبات و با استفاده از معادله (4) می‌توان درصد خلوص رزین فتالونیتریل 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 رزین فتالونیتریل (480.52 g/mol) است.

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

واکنش پخت باید دمایی را در محدوده نقطه شروع پخت مونومر تا قله منحنی که بیشینه سرعت پخت در آن نقطه اتفاق می‌افتد انتخاب کرد. اگر از ابتدا واکنش پخت در دمایی که سرعت پخت در آن حداکثر است دنبال شود به دو علت می‌توان گفت که واکنش پخت کامل نمی‌شود. نخستین علت آن است که مونومر در حین فرایند پخت، گرما آزاد می‌کند و با توجه به انتقال حرارت ضعیف پلیمرها به خصوص در قطعات حجیم، دمای قطعه افزایش می‌یابد و ممکن است باعث تخریب و سوختن نمونه قبل از کامل شدن فرایند پخت بشود. علت دوم این است که در دمایی که سرعت پخت بیشینه است، ویسکوزیته با سرعت بیشتری افزایش می‌یابد. در چنین شرایطی، رزین سریعاً به نقطه ژل شدن می‌رسد که این اتفاق موجب کاهش برخورد مؤثر بین رزین و عوامل پخت و در نتیجه کامل نشدن فرایند پخت رزین می‌شود. دمای  $320^{\circ}\text{C}$  به این علت انتخاب شد که ماندن در این دما موجب می‌شود ساختارهایی که برای تشکیل شدن به انرژی بیشتری نیاز دارند تشکیل شوند و اگر هنوز مونومر واکنش نداده‌ای در محیط حضور داشته باشد، وارد واکنش پخت شود. برای بررسی زمان کافی جهت پخت رزین در هر یک از این دماها از طیف‌سنجی FTIR استفاده شد.

### 3-2-1- تعقیب فرایند پخت رزین فتالونیتریل با عامل پخت MDA توسط طیف‌سنجی FTIR

برای اطمینان از کامل شدن واکنش پخت و تعیین زمان مناسب برای چرخه پخت رزین فتالونیتریل با عامل پخت MDA و همچنین اطلاع از تشکیل گروه‌های عاملی جدید در حین فرایند پخت، نمونه حاوی 3% MDA در سه دمای  $255^{\circ}\text{C}$ ،  $320^{\circ}\text{C}$  و  $350^{\circ}\text{C}$  و زمان‌های مختلف پخت شد و نتایج به صورت برخط با آزمون FTIR مورد بررسی قرار گرفت تا روند کاهش غلظت گروه نیتریل و افزایش غلظت گروه‌های ایزوآیندولین، تری‌آزین و فتالوسیانین دنبال و درجه پخت<sup>1</sup> رزین در هر بازه دمایی و زمانی محاسبه شود (شکل 7). لازم به ذکر است که مخلوط رزین و عامل پخت به صورت یک لایه بسیار نازک بر روی قرص KBR اعمال شد و تمامی مراحل بر روی یک قرص انجام شد تا از تغییر غلظت نمونه‌ها در هر آزمون جلوگیری شود.

همانطور که در شکل 7 مشخص است، با گذشت زمان و افزایش شدت نوارهای جذبی واقع در عدد موجی  $2231\text{ cm}^{-1}$  که مربوط به گروه سیانید است، کاهش می‌یابد. از طرف دیگر، شدت نوارهای جذبی واقع در اعداد موجی  $1730\text{ cm}^{-1}$ ،  $1360\text{ cm}^{-1}$  و  $1520\text{ cm}^{-1}$  که به ترتیب مربوط به گروه‌های ایزوآیندولین، حلقه‌های فتالوسیانین و 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 سیانید که هیچ تداخلی با نوارهای جذبی مجاور ندارد به کمک رابطه (5) درجه پخت رزین محاسبه شد که نتایج این محاسبات در جدول 2 گزارش شده است. در این معادله، DOC میزان درجه پخت رزین فتالونیتریل،  $A_0$  مساحت زیر قله مربوط به گروه سیانید قبل از پخت و  $A_t$  مساحت زیر قله گروه سیانید در زمان t چرخه پخت است. نتایج طیف‌سنجی FTIR نشان داد که زنجیرهای پلی‌ایزوآیندولین در شروع فرایند پخت در دمای  $255^{\circ}\text{C}$  با سرعت زیاد تشکیل می‌شوند و حلقه‌های تری‌آزین در دماهای بالاتر از  $300^{\circ}\text{C}$  با سرعت بیشتری تشکیل می‌شوند.

جدول 1 داده‌های بدست آمده از نمودارهای DSC مربوط به رزین خالص، رزین با عامل پخت بیس‌فنول A و رزین با عامل پخت MDA

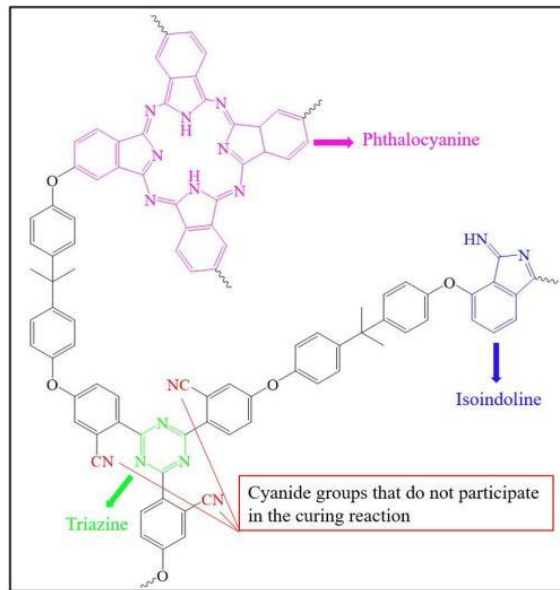
Table 1. Obtained data from DSC thermograms of neat resin, resin with bisphenol A curing agent, and resin with MDA curing agent

نقطه ذوب ( $^{\circ}\text{C}$ )	دمای شروع پخت ( $^{\circ}\text{C}$ )	دمای قله پخت ( $^{\circ}\text{C}$ )	دمای پایان پخت ( $^{\circ}\text{C}$ )	گرمای آزاد شده ( $\text{J/g}$ )	
193	-	-	-	-	A
-	200	279	310	36	B
192	230	261	330	42	C

سیس آزمون DSC رزین سنتز شده با مقدار 26% وزنی بیس‌فنول A که مقدار بهینه گزارش شده توسط چن و همکاران [29] بود، انجام شد (شکل 6(B)). بیس‌فنول A به دو علت به عنوان عامل پخت انتخاب شد. نخست آن که ممکن است در واکنش سنتز رزین بیس‌فنول A واکنش نکرده وجود داشته باشد که می‌تواند در واکنش پخت شرکت کند و شبکه یکدستی را به وجود بیاورد و دوم اینکه بیس‌فنول A یک ماده در دسترس و دارای قیمت مناسب است. همانطور که در شکل 6(B) نشان داده شده است قله گرماگیر به وجود آمده در دمای  $175^{\circ}\text{C}$  مربوط به نقطه ذوب بیس‌فنول A است و رزین فتالونیتریل در این نمودار دمای ذوب نشان نداده است. علت این اتفاق پنجره فرایندی بسیار باریک رزین فتالونیتریل با عامل پخت بیس‌فنول A است. در واقع علت دیده شدن یک قله گرماگیر بسیار کوچک در دمای حدود  $200^{\circ}\text{C}$  و نقطه شروع قله گرمازا که بیانگر آغاز واکنش پخت در همان دما است، نشان از همزمانی ذوب مونومر با فرایند پخت رزین دارد. البته از آنجایی که فرایند پخت کامل رزین فتالونیتریل به زمان بسیار زیادی نیاز دارد، این مسئله مشکل خاصی ایجاد نخواهد کرد. از آنجاییکه هرچه عامل پخت کمتری در سیستم پخت یک رزین استفاده شود، خواص رزین بهبود می‌یابد و با توجه به این که عوامل آمینی نسبت به عوامل فنولی فعالیت بیشتری دارند، یک عامل پخت آمینی به منظور مقایسه رفتار پخت رزین فتالونیتریل سنتز شده پیشنهاد شد. در این مرحله سعی شد که عامل پخت پیشنهادی از نظر ساختاری بیشترین شباهت را به بیس‌فنول A داشته باشد که تا حد امکان، اثر سایر عوامل مؤثر بر فرایند پخت کاهش یابد. بنابراین عامل پخت آمینی متیلن دی‌آنیلین برای بررسی خواص و مقایسه رفتار پخت رزین فتالونیتریل سنتز شده انتخاب شد. همانطور که در بخش مقدمه به آن اشاره شد حداکثر میزان مجاز برای افزودن عوامل آمینی در محصولات با کارایی بالا 1 تا 5 درصد وزنی است. بنابراین، در این کار پژوهشی افزودن 3 درصد وزنی MDA به رزین فتالونیتریل سنتز شده که میانگین محدوده مجاز افزودن عامل آمینی بود انتخاب شد. برای بررسی و تعیین چرخه پخت رزین فتالونیتریل سنتز شده با 3% وزنی متیلن دی‌آنیلین، این ترکیب مورد آزمون DSC پویا قرار گرفت که نتیجه این آزمون در شکل (C) 6 نشان داده شده است. همانطور که در جدول 2 نشان داده شده است، عامل پخت آمینی گرمای بیشتری نسبت به عامل فنولی آزاد کرده است. همچنین دمای قله منحنی پخت برای عامل آمینی  $18^{\circ}\text{C}$  نسبت به عامل فنولی کاهش یافته است که نشان می‌دهد عامل پخت پیشنهاد شده علی‌رغم درصد وزنی کمتر تأثیر بیشتری بر کاهش دمای پخت رزین فتالونیتریل دارد.

انتخاب دمای لازم برای پخت رزین سنتز شده با MDA با آزمون DSC انجام شد و 3 دمای  $255^{\circ}\text{C}$ ،  $320^{\circ}\text{C}$  و  $350^{\circ}\text{C}$  برای پخت این رزین انتخاب شدند. علت انتخاب دمای  $255^{\circ}\text{C}$  این است که برای اطمینان از کامل شدن

<sup>1</sup> Degree Of Cure

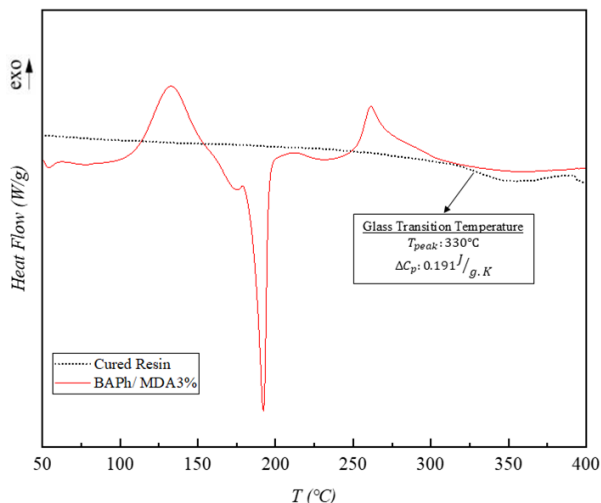


**Fig 8.** Structure of cured phthalonitrile resin and cyanide groups that remain unreacted.

شکل 8 ساختار رزین فتالونیتریل پخت شده و گروه‌های سیانیدی که در واکنش شرکت نمی‌کنند.

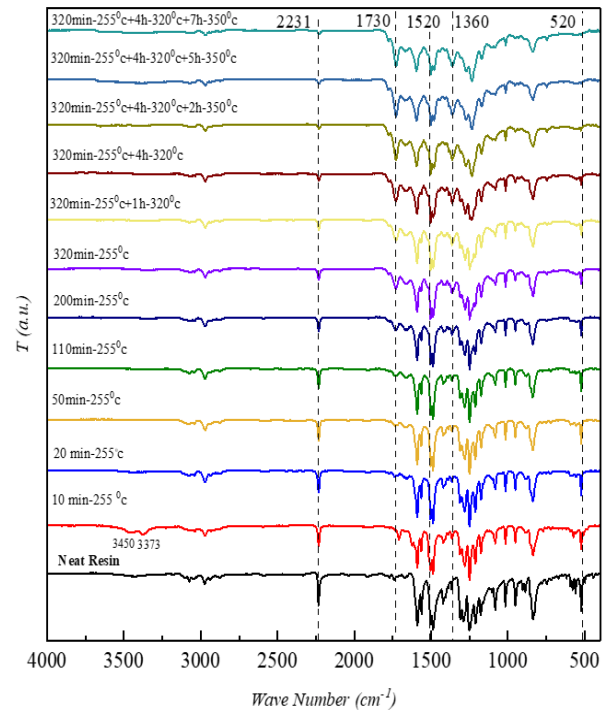
برای اطمینان از کامل بودن واکنش پخت، نمونه پخت شده با چرخه پخت پیشنهادی مورد آزمون DSC پویا از دمای محیط تا دمای 400°C تحت اتمسفر نیتروژن قرار گرفت. نتیجه آزمون DSC در شکل 9 نشان داده شده است.

با توجه به این شکل، نمونه هیچ قله گرمایی که مربوط به واکنش پخت باشد را نشان نمی‌دهد. بنابراین پخت رزین فتالونیتریل سنتز شده با 3% وزنی MDA در بازه دمایی و زمانی پیشنهاد شده به طور کامل انجام شده است. همچنین رزین فتالونیتریل سنتز شده دمای انتقال شیشه‌ای 330°C را نشان داده است.



**Fig 9.** DSC curve of the cured resin with 3% MDA compared to its uncured state.

شکل 9 منحنی DSC رزین پخت شده با 3% MDA و مقایسه آن با حالت پخت نشده.



**Fig 7.** FT-IR spectra in each step of applied curing cycle for curing of phthalonitrile resin.

شکل 7 طیف‌های FTIR در هر مرحله از چرخه پخت به کار رفته برای پخت رزین فتالونیتریل.

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

همچنین با توجه به جدول 2 مشاهده می‌شود که در پایان فرایند پخت، 85% گروه‌های سیانید واد واکنش شده و فقط 15% این گروه‌ها به صورت واکنش نداده باقی می‌مانند.

جدول 2 اندازه‌گیری درصد حذف گروه‌های سیانید در دما و زمان‌های مختلف.

Table 2. Measuring the removal percentage of cyanide groups at different temperatures and times.		
دما (°C)	زمان (دقیقه)	گروه‌های سیانید واکنش داده (%)
255	10	19
	20	21
	50	26
	110	31
	200	50
320	320	59
	60	61
	240	72
350	120	80
	300	83
	420	85

با این حال نمی‌توان گفت که درصد پخت رزین فتالونیتریل برابر 85% بوده است، زیرا نیمی از گروه‌های سیانید موجود در فتالونیتریل که در تشکیل حلقه تری‌آزین شرکت کرده‌اند به دلیل ممانعت فضایی، امکان شرکت در واکنش پخت را ندارند. این اتفاق در شکل 8 نشان داده شده است.

44, 45] و حتی بالاتر از آن‌ها است، مشخص می‌شود که عامل پخت پیشنهادی نقشی در کاهش چسبندگی الیاف به رزین ندارد. همچنین مقایسه نتایج بدست آمده از جدول 3 نشان داد که محتوای رزین تأثیر بسزایی در استحکام برشی بین لایه‌ای ندارد و این خاصیت بیشتر مربوط به خواص ذاتی رزین است.

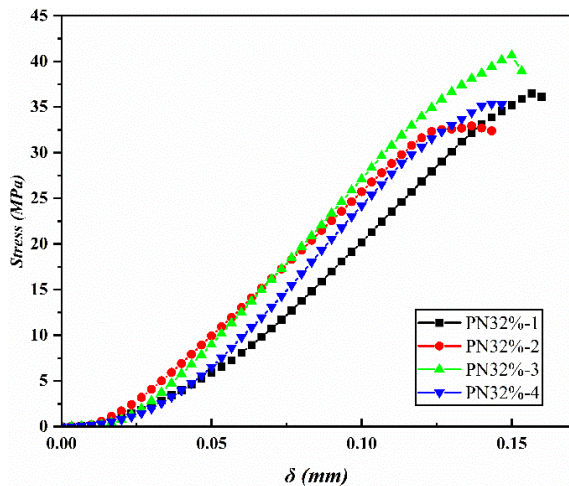


Fig 11. Interlaminar shear stress versus displacement (with four iterations) for composite with 32% resin content.

شکل 11 نمودار تنش برشی بین لایه‌ای بر حسب جابجایی (با چهار مرتبه تکرار) برای کامپوزیت با محتوای رزین 32%.

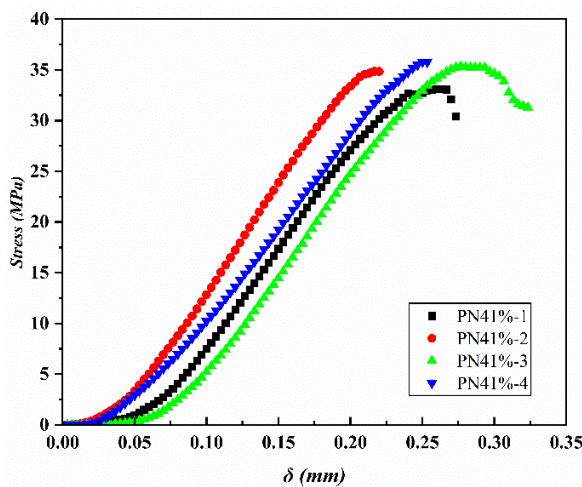


Fig 12. Interlaminar shear stress versus displacement (with four iterations) for composite with 41% resin content.

شکل 12 نمودار تنش برشی بین لایه‌ای بر حسب جابجایی برای کامپوزیت با محتوای رزین 41%.

جدول 3 مقایسه استحکام برشی بین لایه‌ای برای کامپوزیت با محتوای 32% و 41%.

Table 3. Comparison of interlaminar shear strength for composites with 32% and 41% resin content.

ILSS		نام نمونه
PN41%	PN32%	
33.12	40.65	S1
34.84	32.93	S2
35.35	35.51	S3
35.77	35.57	S4
34.77±2	36.4±2	میانگین

3-3- مقایسه مقاومت حرارتی رزین فتالونیتریل سنتز شده با دو عامل پخت فنولی و آمینی

برای بررسی مقاومت حرارتی رزین پخت شده با 3% عامل پخت MDA و مقایسه پایداری حرارتی با عامل پخت بیس فنول A، رزین سنتز شده مطابق چرخه پخت بدست آمده از بخش قبل پخت شد و مورد آزمون TGA قرار گرفت. نتیجه آزمون TGA در شکل 10 نشان داده شده است.

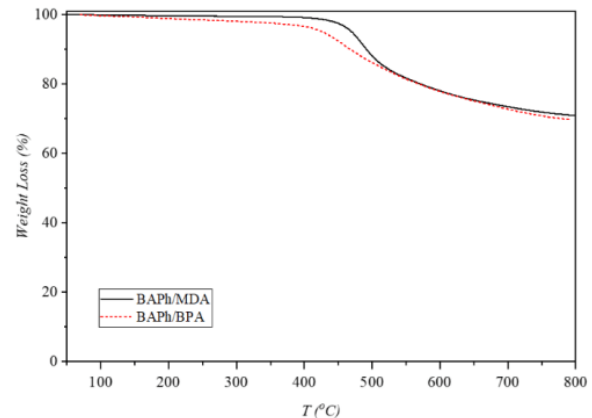


Fig 10. Comparison of the thermal properties of phthalonitrile resin cured with phenolic and amine agents.

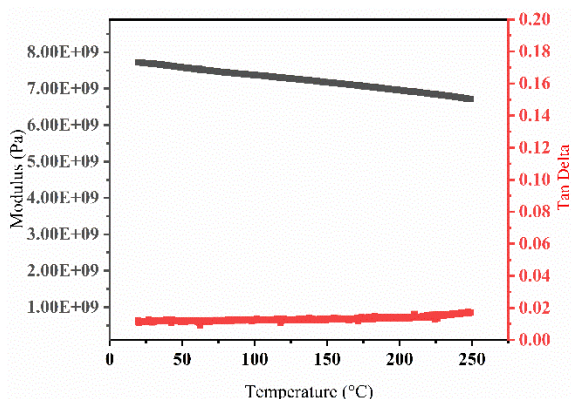
شکل 10 مقایسه خواص حرارتی رزین فتالونیتریل پخت شده با عامل فنولی و آمینی.

همانطور که در شکل 10 مشاهده می‌شود رزین پخت شده با MDA دمای شروع تخریب بیشتری (45°C) نسبت به رزین پخت شده با بیس فنول A دارد. همچنین رزین پخت شده با MDA درصد ذغال گذاری بیشتری را هم نشان داده است. در واقع عامل پخت MDA علاوه بر این که تأثیر بیشتری بر کاهش دمای پخت رزین فتالونیتریل دارد، موجب افزایش خواص حرارتی رزین هم می‌شود که این اتفاق بخاطر کم تر بودن میزان عامل پخت MDA نسبت به بیس فنول A است. چرا که هرچه میزان عامل پخت در سیستم بیشتر باشد، علاوه بر رزین، خواص نهایی کامپوزیت هم تحت تأثیر عامل پخت قرار می‌گیرد.

3-4- ارزیابی خواص کامپوزیت دما بالای تهیه شده از فتالونیتریل و الیاف کربن 3-4-1- آزمون استحکام برشی بین لایه‌ای (ILSS)

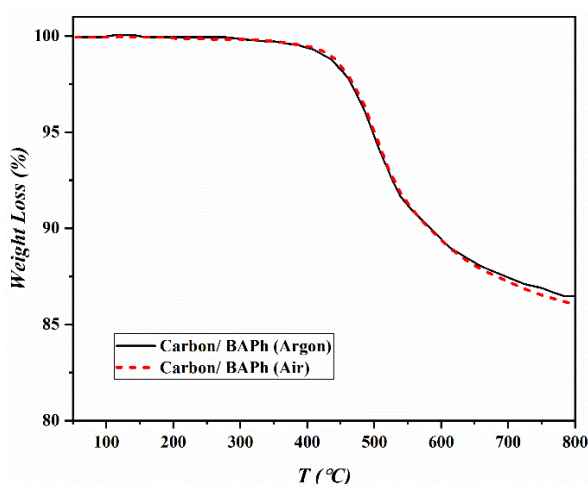
این آزمون به منظور تعیین استحکام برشی بین لایه‌ای کامپوزیت تهیه شده از فتالونیتریل با عامل پخت MDA و الیاف کربن با دو محتوای رزین 32% و 41% انجام شد تا نتایج آن با کامپوزیت‌های فتالونیتریل / الیاف کربن تهیه شده با سایر عوامل پخت مورد مقایسه قرار گیرد (شکل‌های 11 و 12). میزان ILSS محاسبه شده برای کامپوزیت‌ها (4 تکرار از نقاط متفاوت هر کامپوزیت)، در جدول 3 خلاصه شده است. در آزمون ILSS به دو صورت امکان شکست نمونه وجود دارد. در مورد اول، رزین بین دو لایه الیاف دچار شکست برشی می‌شود و در مورد دوم ممکن است به علت عوامل مختلفی همچون عدم چسبندگی مناسب الیاف و رزین، مناسب نبودن آهار مورد استفاده و یکسان نبودن ترشوندگی در الیاف، جدالایی بین رزین و الیاف در اثر حرکت چرخشی الیاف به وجود بیاید.

بنابراین اگر میزان ILSS بدست آمده تفاوت معناداری با گزارش‌های موجود در منابع داشته باشد، نشان از این است که قبل از شکست رزین به صورت برشی، جدالایی در فصل مشترک رزین و الیاف اتفاق می‌افتد. از آنجایی که اعداد بدست آمده در محدوده کارهای گزارش شده در منابع موجود [31،



**Fig 14.** DMTA curve for the carbon fiber/phthalonitrile composite with 32% resin content.

شکل 14 منحنی DMTA برای کامپوزیت الیاف کربن/ فتالونیتریل با محتوای 41%



**Fig 15.** TGA curve of the carbon/phthalonitrile composite in two atmospheres: argon and air.

شکل 15 منحنی TGA کامپوزیت کربن/ فتالونیتریل در دو اتمسفر آرگون و هوا.

به طور کلی تخریب رزین‌های فتالونیتریل در دو مرحله انجام می‌شود. مرحله اول، تجزیه عوامل مستعد شکستن مانند گروه‌های سیانید واکنش نکرده، گروه‌های اتری و گروه‌های هیدروکسیل مربوط به بیس فنول A که وارد واکنش نشده‌اند. مرحله دوم که مرحله اصلی تخریب نیز نام دارد و در محدوده دمایی 500-600°C انجام می‌شود، مربوط به تخریب حلقه‌های آروماتیک یا هتروسیکل در ساختار اصلی رزین پخت شده است که موجب پایداری و ایجاد یک ساختار منظم کربنی می‌شود و بعد از این دما، تخریب و کاهش وزن نمونه به کندی صورت گرفته که نشان از تشکیل این ساختار منظم کربنی دارد [46]. همانطور که در شکل 15 نشان داده شده است. شروع تخریب کامپوزیت فتالونیتریل/ الیاف کربن در دمای 498°C رخ داده که مربوط به مرحله اول تخریب است و افت وزن نمونه تا دمای 656°C ادامه داشته است و پس از آن به دلیل تشکیل یک ساختار منظم کربنی افت وزنی محسوسی در نمونه مشاهده نمی‌شود. همچنین مشابهت تقریبی نتایج آزمون در دو محیط آرگون و هوا و ذغال‌گذاری حدود 87% برای کامپوزیت نشان می‌دهد که رزین‌های فتالونیتریل به دلیل مقاومت حرارتی منحصر به فردی که دارند می‌توانند به عنوان یک سپر حرارتی و لایه فداشونده در کاربردهایی که به دمای بالا نیاز دارند، استفاده شوند.

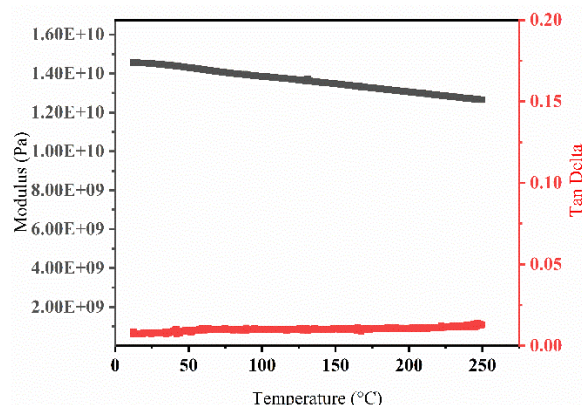
### 3-2-4- آزمون گرما-مکانیکی پویا

در شکل‌های 13 و 14 نتایج آزمون DMTA کامپوزیت الیاف کربن- فتالونیتریل نشان داده شده است. این آزمون به منظور بررسی خواص مکانیکی و مقایسه افت مدول کامپوزیت در دماهای مختلف و همچنین بررسی تأثیر محتوای رزین بر خواص گرما-مکانیکی کامپوزیت الیاف کربن- فتالونیتریل، با دو محتوای رزین 32% و 41% انجام شد. همانطور که در شکل‌های 13 و 14 نشان داده شده است، نمونه دارای محتوای 32% مدول 14.56 GPa و نمونه با محتوای رزین 41% مدول 7.7 GPa را در دمای محیط نشان دادند. هر دو نمونه کامپوزیت تا دمای 250°C تنها 13 درصد از مدول اولیه‌شان را از دست دادند. این اتفاق نشان می‌دهد که محتوای رزین تنها بر مدول اولیه کامپوزیت تأثیر گذار است و حفظ خواص مکانیکی کامپوزیت در دماهای مختلف تابع دمای پخت، زمان پخت و درصد اتصالات عرضی است. با این حال افت مدول 13 درصدی برای هر دو نمونه در دمای 250°C نشان می‌دهد که کامپوزیت‌های الیاف کربن فتالونیتریل مقاومت حرارتی منحصر به فردی در مقایسه با سایر کامپوزیت‌های زمینه پلیمری دارند که این به دلیل وجود حلقه‌های آروماتیک و هتروآروماتیک بسیار زیاد در ساختار رزین پخت شده است.

کامپوزیت با محتوای رزین 32% مدول بالاتری در مقایسه با کامپوزیت با محتوای 41% دارد که این اتفاق با توجه به قانون مخلوط‌ها به دلیل نزدیک شدن رفتار کامپوزیت نهایی به الیاف آن در مقایسه با کامپوزیت با محتوای 41% است. همچنین بدلیل افزایش محتوای رزین، ممکن است در ساختار کامپوزیت نهایی حباب‌های بیشتری نسبت به کامپوزیت با محتوای 32% ایجاد شود و از آنجایی که تأثیر نقص و حباب در سیستم از نسبت محتوای رزین بیشتر است، موجب افزایش افت مدول نهایی تا 52% شده است.

### 3-3-4- آزمون گرما وزن سنجی (TGA) کامپوزیت کربن/ فتالونیتریل

آزمون TGA به منظور تعیین رفتار حرارتی کامپوزیت الیاف کربن/ فتالونیتریل از جمله مقاومت حرارتی، تعیین محدوده دمایی که حداکثر تخریب در آن رخ می‌دهد و بررسی میزان ذغال‌گذاری انجام شد. آزمون TGA برای کامپوزیت الیاف کربن/ فتالونیتریل در دو اتمسفر آرگون و هوا انجام شد که نتیجه آن در شکل 15 نشان داده شده است.



**Fig 13.** DMTA curve for the carbon fiber/phthalonitrile composite with 32% resin content.

شکل 13 منحنی DMTA برای کامپوزیت الیاف کربن/ فتالونیتریل با محتوای 32%.

## 4- نتیجه گیری

رزین فتالونیتریل بر پایه بیس فنول A با خلوص 98.91% با موفقیت سنتز شد و یک عامل پخت آمینی آروماتیک برای آن پیشنهاد شد. نتایج نشان داد که عامل پخت پیشنهادی تأثیر بیشتری بر کاهش دمای پخت رزین فتالونیتریل نسبت به عامل پخت بیس فنول A دارد. نتایج آزمون TGA نشان داد که رزین پخت شده با عامل MDA خواص حرارتی بهتری در مقایسه با رزین پخت شده با عامل بیس فنول A دارد. نتایج آزمون ILSS به دست آمده از کامپوزیت کربن/ فتالونیتریل پخت شده با عامل پخت MDA نشان داد که کامپوزیت تهیه شده مقاومت جدالایی بالایی دارد. همچنین، نتایج آزمون DMTA نشان داد که کامپوزیت کربن/ فتالونیتریل با افزایش دما تا 250°C، 87% مدول خود را حفظ می‌کند. بررسی خواص حرارتی کامپوزیت کربن/ فتالونیتریل با آزمون TGA نشان داد که کامپوزیت‌های بر پایه فتالونیتریل به دلیل مقاومت حرارتی و گرماکسایشی فوق‌العاده‌ای که دارند، می‌توانند به عنوان یک سیستم سپر حرارتی در صنایع مختلف مورد استفاده قرار گیرند.

## 5- مراجع

- [12] Bulgakov, B., Morozov, O., Timoshkin, I., Babkin, A. and Kepman, A., "Bisphthalonitrile-based thermosets as heat-resistant matrices for fiber reinforced plastics," *Polymer Science, Series C*, Vol. 63, pp. 64-101, 2021.
- [13] Hajebi, S., Payamani, M., Fattahi, H., Mortezaei, M. and Jalilolghadr, S., "Dual-Curing Epoxy Thermosets: Design, Curing, Properties and Applications," *Polymer Reviews*, pp. 1-31, 2024.
- [14] 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.
- [15] Sahraei, S. and Ahangaran, F., "A review on anti-corrosion self-healing epoxy coatings," *Journal of Science and Technology of Composites*, Vol. 9, pp. 2046-2062, 2022.
- [16] Asim, M., Saba, N., Jawaid, M., Nasir, M., Pervaiz, M. and Alothman, O. Y., "A review on phenolic resin and its composites," *Current Analytical Chemistry*, Vol. 14, pp. 185-197, 2018.
- [17] Knop, A. and Pilato, L. A., "Phenolic resins: chemistry, applications and performance. Springer Science & Business Media," 2013.
- [18] Faraji, M. and Esfandeh, M., "Improvement of delamination resistance of glass-phenolic composites through matrix toughening mechanism using poly (vinyl butyral)," *Journal of Science and Technology of Composites*, Vol. 5, pp. 521-528, 2019.
- [19] Derradji, M., Jun, W. and Wenbin, L., "Phthalonitrile resins and composites: properties and applications.," William Andrew, 2018.
- [20] Gu H., "An overview of high-performance phthalonitrile resins: fabrication and electronic applications," *Journal of Materials Chemistry C*, Vol. 10, pp. 2925-2937, 2022.
- [21] Derradji, M., Zegaoui, A., Medjahed, A., Liu, W. and Henniche, A., "Hybrid phthalonitrile-based materials with advanced mechanical and nuclear shielding performances," *Polymer Composites*, Vol. 41, pp. 134-141, 2020.
- [22] Sastri, S. B., Armistead, J. P. and Keller, T. M., "Phthalonitrile-carbon fiber composites," *Polymer Composites*, Vol. 17, pp. 816-822, 1996.
- [23] Lobanova, M., "Effect of post-curing temperature on the retention of mechanical strength of phthalonitrile thermosets and composites after a long-term thermal oxidative aging," *Polymer Composites*, Vol. 44, pp. 8330-8343, 2023.
- [24] Boghozian, T., Stackpoole, M. M. and Gasch, M., "Cyanate Ester and Phthalonitrile Impregnated Carbon Ablative TPS," in *High Temperature Polymeric Laminate Workshop*, 2016.
- [25] Aleshkevich, V. V., Bulgakov, B. A., Lipatov, Y. V., Babkin, A. V. and Kepman, A. V., "High performance carbon-carbon composites obtained by a two-step process from phthalonitrile matrix composites," *Mendelev Communications*, Vol. 32, pp. 327-330, 2022.
- [26] Dominguez, D. D., Jones, H. N. and Keller, T. M., "The effect of curing additive on the mechanical properties of phthalonitrile-carbon fiber composites," *Polymer composites*, Vol. 25, pp. 554-561, 2004.
- [27] Bulgakov, B., "Phthalonitrile-carbon fiber composites produced by vacuum infusion process," *Journal of Composite Materials*, Vol. 5, pp. 4157-4164, 2017.
- [28] Bulgakov, B. A., Babkin, A. V., Kepman, A. V. and Avdeev, V. V., "Advanced Phthalonitrile Resin Systems for Vacuum Processing," *SAMPE 2020 Virtual Series*, 2020.
- [29] Chen, Z., Guo, H., Tang, H., Yang, X., Xu, M. and Liu, X., "Preparation and properties of bisphenol A-based bis-phthalonitrile composite laminates," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 129, pp. 2621-2628, 2013.
- [30] Luo, Y., Xu, M., Pan, H., Jia, K. and Liu, X., "Effect of ortho-diallyl bisphenol A on the processability of phthalonitrile-based resin and their fiber-reinforced laminates," *Polymer Engineering & Science*, Vol. 56, pp. 150-157, 2016.
- [31] Sun, B.G., "Enhanced mechanical properties at 400°C of carbon fabric reinforced phthalonitrile composites by high temperature postcure," *Composites Part B: Engineering*, Vol. 166, pp. 681-687, 2019.
- [1] Hsissou, R., Seghiri, R., Benzekri, Z., Hilali, M., Rafik, M. and Elharfi, A., "Polymer composite materials: A comprehensive review," *Composite structures*, Vol. 262, pp. 113640, 2021.
- [2] Fattahi, H., Amani, M., Mosaei Oskoei, Y. and Arsalani, N., "Novel thermal stable polymeric nanocomposite based on poly (ethyl vinyl ether-alt-maleic anhydride) and organo-modified montmorillonite," *Polymer Composites*, Vol. 39, pp. 3889-3895, 2018.
- [3] Rahimi Pishbijari, M., Eskandari Jam, J. and Heydari Beni, M., "Design and Development of Polymer Based Composite in Order to Minimize the RCS," *Journal of Science and Technology of Composites*, Vol. 7, pp. 1047-1056, 2020.
- [4] Singh, A. S., Das, V., Chopra, S., Pandey, A. K. and Namburi, E. P., "High Temperature Resistant Thermosetting Resin Materials," *Novel Defence Functional and Engineering Materials*, Vol. 1, pp. 37-71, 2024.
- [5] Liaw, D.J., Wang, K.L., Huang, Y.C., Lee, K.R., Lai, J.Y. and Ha, C. S., "Advanced polyimide materials: Syntheses, physical properties and applications," *Progress in Polymer Science*, Vol. 37, pp. 907-974, 2012.
- [6] 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," *Iranian Journal of Polymer Science and Technology*, Vol. 35, pp. 339-352, 2022.
- [7] Iyer, N. P. and Arunkumar, N., "Review on Fiber reinforced/modified Bismaleimide resin composites for Aircraft Structure Application," in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, Vol. 923, pp. 1205, 2020.
- [8] 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, pp. 2419-2428, 2024.
- [9] Goyal, S. and Cochran, E. W., "Cyanate ester composites to improve thermal performance: a review," *Polymer International*, Vol. 71, pp. 583-589, 2022.
- [10] Lochab, B., Monisha, M., Amarnath, N., Sharma, P., Mukherjee, S. and Ishida, H., "Review on the accelerated and low-temperature polymerization of benzoxazine resins: addition polymerizable sustainable polymers," *Polymers*, Vol. 13, pp. 1260, 2021.
- [11] Lyu, Y. and Ishida, H., "Natural-sourced benzoxazine resins, homopolymers, blends and composites: A review of their synthesis, manufacturing and applications," *Progress in Polymer Science*, Vol. 99, pp. 101168, 2019.

- [32] Keller, T. M., Price, T. R. and Griffith, J. R., "Synthesis of phthalonitriles by nitro displacement," *Synthesis*, Vol. 1980, pp. 613-613, 1980.
- [33] Jia, Y., "Catalytic polymerization of phthalonitrile resins by carborane with enhanced thermal oxidation resistance: Experimental and molecular simulation," *Polymers*, Vol. 14, no. 1, p. 219, 2022.
- [34] Keller, TM, "Polyphthalocyanine resins,." United States Patent, 1980.
- [35] Ting, R., Keller, T., Price, T. and Poranski Jr, C., "Characterization of the cure of diether-linked phthalonitrile resins," ACS Symposium Series, 1982.
- [36] Keller, T. M. and Price, T. R., "Amine-cured bisphenol-linked phthalonitrile resins," *Journal of Macromolecular Science—Chemistry*, Vol. 18, pp. 931-937, 1982.
- [37] Sastri, S. B. and Keller, T. M., "Phthalonitrile cure reaction with aromatic diamines," *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 36, pp. 1885-1890, 1998.
- [38] 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," *Iranian Journal of Polymer Science and Technology*, Vol. 32, 2019.
- [39] Keller, T. M., "Amino phenyl containing curing agent for high performance phthalonitrile resin," Google Patents, 1991.
- [40] Wolfgang, J. D., Dysart, J. L. and Laskoski, M., "Improved cure kinetics of phthalonitrile resins using dicyanamide-based ionic liquids," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 140, pp. 53534, 2023.
- [41] Modirrousta, M., Fattahi, H., Mortezaei, M. and Jahani, M., "Curing kinetics effect on thermo-mechanical properties of an epoxy resin cured by imidazolium-based ionic liquid," *Iranian Polymer Journal*, pp. 1-16, 2024.
- [42] Yu, X. Y., Naito, K., Kang, C., Qu, X.W. and Zhang, Q. X., "Synthesis and properties of a high-temperature naphthyl-based phthalonitrile polymer," *Macromolecular Chemistry and Physics*, Vol. 214, pp. 361-369, 2013.
- [43] Pavia, D. L., Lampman, G. M., Kriz, G. S. and Vyvyan, J. A., "Introduction to spectroscopy," Cengage learning, 2014.
- [44] Augustine, D., Mathew, D. and Nair, C. R., "Phenol-containing phthalonitrile polymers—synthesis, cure characteristics and laminate properties," *Polymer international*, Vol. 62, pp. 1068-1076, 2013.
- [45] Augustine, D., Mathew, D. and Reghunadhan Nair, C., "End-functionalized thermoplastic-toughened phthalonitrile composites: influence on cure reaction and mechanical and thermal properties," *Polymer International*, Vol. 64, pp. 146-153, 2015.
- [46] Yang, X., "Understanding the Thermal Degradation Mechanism of High-Temperature-Resistant Phthalonitrile Foam at Macroscopic and Molecular Levels," *Polymers*, Vol. 15, pp. 3947, 2023.
- [47] Liang B., "TG-MS-FTIR study on pyrolysis behavior of phthalonitrile resin," *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 169, pp. 108954, 2019.