



بهبود کربن دهی رزین فنولی به منظور استفاده در ساخت

کامپوزیت های کربن - کربن

مریم حاجی حسینی^۱، آرش پیامی^۱، سید رضا غفاریان^۲، امیر مسعود رضادوست^{۳*}

۱ - تهران، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، گروه کامپوزیت

۲ - تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۱۵۸۷۵/۴۴۱۳

۳ - تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۴۹۶۵/۱۱۵

دریافت: ۸۶/۷/۲۸، پذیرش: ۸۷/۱/۲۰

چکیده

یکی از روش های ساخت کامپوزیت های کربن - کربن، استفاده از پلیمرهایی است که در اثر عملیات گرمایی، کربن قابل توجهی از خود به جای می گذارند. انجام عملیات کربنی شدن، موجب ایجاد تخلخل در قطعه و جمع شدگی آن می شود که به منظور رفع آن چرخه تلقیح رزین و کربنی شدن تکرار می شود. این امر موجب افزایش هزینه فرایند و نیز مدت زمان انجام آن می شود. همچنین، جمع شدگی حاصل از کربنی شدن، موجب ترک خوردگی ماتریس و جدا شدن آن از سطح تماس با الیاف می شود. در این پژوهش، تهیه آمیزه رزینی که درصد کربن آن بیشتر از رزین فنولی باشد و مقدار جمع شدگی آن به حداقل برسد، بررسی شده است. برای تهیه آمیزه مورد نظر که مرکب از چهار جزء بود، ابتدا جزء محلول قیر استخراج و در رزین رزول پخش شد. سپس، با افزودن پارافرمالدهید، واکنش پلیمر شدن در حضور قیر انجام شد که بدین ترتیب، آمیزه رزول - قیر به دست آمد. آمیزه دوم محلول نووالاک - فورفورال با نسبت جرمی ۵۵ به ۴۵ و حاوی ۹ درصد جرمی هگزامتیلن تتراآمین برای پخت بود. این آمیزه در درصدهای ۱۰، ۲۰، ۵۰ و ۸۰ به جزء اول (آمیزه رزول - قیر) افزوده شد. نمونه های به دست آمده پخت شد و در شرایط کربنی شدن قرار گرفت. ریزساختار رزین کربنی شده به کمک XRD بررسی شده و بازده کربنی شدن و جمع شدگی های خطی و حجمی نمونه ها به دست آمده است. نتایج نشان می دهد که در نسبت ۸۰ به ۲۰ رزول - قیر به نووالاک - فورفورال، بازده کربنی شدن به مقدار حداکثر ۷۱ درصد و جمع شدگی حجمی آن به مقدار حداقل ۱۶/۴ درصد می رسد. همچنین، مطالعات XRD نشان دهنده تشکیل ساختار گرافیتی در نمونه هاست که برای ساخت کامپوزیت های کربن - کربن ضروری است.

واژه های کلیدی

کامپوزیت کربن - کربن،
رزین فنولی، جمع شدگی،
گرافیت، قیر

*مسئول مکاتبات، پیام نگار:

a.rezadoust@ippi.ac.ir

Improvement in Char Formability of Phenolic Resin for Development of Carbon/Carbon Composites

M. Hajhosseini¹, A. Payami¹, S.R. Ghaffarian², and A.M. Rezadoust³

1. Composite Group, Malek-Ashtar University of Technology, Tehran, Iran

2. Department of Polymer Engineering, Amirkabir University of Technology, P.O. Box: 15875/4413, Tehran, Iran

3. Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14965/115, Tehran, Iran

Received 20 October 2007; accepted 8 April 2008

Abstract

In the processing of carbon/carbon composites using polymer resin as the matrix precursor, it is inevitable that a porous structure was formed after carbonization. As a result, densification by liquid phase impregnation followed by recarbonization is required to obtain a densified composite. Consequently, the char formability of resin is an important factor in reducing the number of densification cycles and hence the processing cost. In this study, a novel approach is adopted to improve the densification of carbon/carbon composites by using a new phenolic resin modified by pitch. For this purpose, soluble part of pitch was extracted and dispersed in resol type phenolic resin. The polymerization reaction was performed in presence of para-formaldehyde and a resol-pitch (RP) compound was obtained. The second compound was prepared by mixing novolac-furfural (NF) in 55:45 weight ratio containing 9% by weight hexamethylene tetramine. This compound was added to RP compound in 10, 20, 50 and 80 w%. The microstructure of carbonized resin was investigated by X-ray diffraction and char yield, and the linear and volumetric shrinkage were obtained. Results show that in 80:20 ratio of RP to NF, the char yield would be maximized by 71% and volumetric shrinkage would be minimized at 16.4%. At the same time, XRD results indicate that the resin has a strong ability to graphitize carbon/carbon composites matrix as a necessary step for its processing.

Key Words

carbon-carbon composite,
phenolic resin, shrinkage,
graphite, pitch

(* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: a.rezadoust@ippi.ac.ir

مقدمه

کامپوزیت های زمینه کربنی تقویت شده با الیاف کربن که به اختصار کامپوزیت های کربن - کربن نامیده می شوند، دارای امتیاز حفظ خواص در دمای زیاد هستند. در واقع، کامپوزیت های کربن - کربن در محیط گاز خنثی یا خلاء، تا دماهایی بیشتر از آنچه ابرآلیاژها و سرامیک ها تحمل می کنند، استحکام و مدول خود را حفظ می کنند [۱،۲]. همچنین، مواد مزبور انبساط گرمایی کم، مقاومت سایشی خوب و سازگاری مناسبی با بدن دارند [۳،۴].

به هنگام ساخت کامپوزیت های کربن با استفاده از رزین پلیمری، انجام عملیات کربنی شدن، موجب ایجاد تخلخل در قطعه و جمع شدگی آن می شود که به منظور رفع آن چرخه تلقیح رزین و کربنی شدن تکرار می گردد. این امر خود موجب افزایش هزینه فرایند و نیز مدت آن می شود. همچنین، جمع شدگی حاصل از کربنی شدن، موجب ترک خوردگی ماتریس و جدا شدن آن از سطح تماس با الیاف می شود. هر پلیمر در اثر تخریب گرمایی، درصد کربن مشخصی از خود به جا می گذارد که از صفر تا حدود ۹۰ درصد متغیر است (جدول ۱).

جدول ۱ - مقایسه کربن باقی مانده از چند پلیمر در 900°C [۵].

نوع رزین	ساختار	کربن* (%)
فنولی		۴۰
پلی ایمید		۵۸
پلی تiazول		۶۰
پلی بنزیمیدازول		۷۷
پلی تiazون		۹۱

* کربن باقی مانده در دمای 900°C .

همان طور که در جدول ۱ دیده می شود، رزین فنولی در دمای 900°C تنها ۴۰ درصد کربن از خود به جا می گذارد و پلیمرهایی که بیش از ۷۰ درصد کربن باقی می گذارند، مواد ویژه محسوب می شوند. از آنجا که این پلیمرهای خاص، گران هستند و شرایط فرایندی مشکلی نیز دارند، بهبود مقدار کربن پلیمرهای معمول، راه حل مناسب تری برای تهیه رزین های مورد استفاده در ساخت کامپوزیت های کربن - کربن است. همچنین، با توجه به کاربردهای وسیع رزین های فنولی در کاربردهای فداشونده [۱۲-۶] در صورت اصلاح خواص کربن دهی، می توان از این رزین در شرایط سخت تر فداشوندگی نیز استفاده کرد.

تاکنون در این راستا کارهای مختلفی انجام شده است [۱۸-۱۳]. پژوهش های اولیه، بیشتر روی تنظیم فرایند پخت رزین قبل از فرایند کربنی شدن متمرکز بود. بر این اساس با استفاده از برخی افزودنی ها و نیز افزایش دمای پخت به محدوده 225°C - 210°C ، می توان بازده را تا ۱۰ درصد افزایش و جمع شدگی را تا ۳۵ درصد کاهش داد. اختلاط رزین های واکنش پذیر با قیر از دیگر راه هایی است که این مشکل را کاهش می دهد [۲]. در این روش می توان با ترکیبی بهینه از قیر و رزین های فنولی، بازده کربنی شدن را به مقدار قابل توجهی افزایش داد. برخی پژوهشگران نشان داده اند [۱۹]، که طی فرایند کربنی شدن، بین رزین فوران با گروه های کربونیل و قیر با گروه های آمید، واکنش رخ می دهد و بر پایه این پژوهش ها، حداقل مقدار فوران ۳۰ درصد عنوان شده است که در آن گروه های کربونیل پس از فرایند کربنی شدن کاملاً از میان رفته و ساختار قیر پلیمر به ساختاری سه بعدی و شبکه ای شده تبدیل می شود. با افزایش مقدار رزین فوران به ۶۰ درصد، بازده کربنی شدن به بیشترین مقدار می رسد که این امر می تواند ناشی از باز شدن پیوندهای دوگانه حلقه فوران و واکنش آن با قیر به منظور تشکیل ساختار حلقوی موضعی جدید، در ترکیب باشد.

اگرچه اختلاط رزین های یاد شده با قیر در افزایش بازده کربن نقش بسزایی ایفا می کند، با این حال سازگاری کم و ضعیف این دو جز، پیش و پس از فرایند کربنی شدن از جمله معضلاتی است که پژوهشگران معمولاً با آن مواجه اند. بنابراین، به دست آوردن درصد بهینه اختلاط از جمله مواردی است که ضمن تسهیل فرایند، خواص مکانیکی مانند مقاومت سایش یا خواص فیزیکی هم چون مقاومت به گرما در کاربردهایی نظیر گلوبی موتور موشک را در بیشترین مقدار خود نگاه می دارد.

در این پژوهش، چگونگی اختلاط قیر با رزول بررسی شده و با افزودن درصد های مختلف از آن به سامانه نوالاک - فورفورال رفتار گرمایی نمونه ها به کمک DTA مشاهده شده است. همچنین، بررسی ریزساختار رزین کربنی شده به وسیله XRD و بازده کربنی شدن و جمع شدگی های

پارافرمالدهید و ۵g تسریع کننده آمینی (هگزامین) به این ترکیب، واکنش پلیمرشدن در حضور قیر آغاز شده و بدین ترتیب، آمیزه رزول - قیر (PR) به دست آمد. این آمیزه در واقع ترپلیمری از فنول، قیر و فرمالدهید است. آمیزه دوم محلول نولاک - فورفورال (NF) با نسبت جرمی ۵۵ به ۴۵ است که حاوی ۹ درصد جرمی هگزامتیلن تترا آمین برای پخت است. استفاده از حلال فورفورال، ضمن سهولت کاربرد نولاک جامد، به علت داشتن ساختاری حلقوی، به لحاظ پایداری گرمایی نقطه ضعفی در محصول نهایی ایجاد نمی کند [۲۰، ۲۱]. این آمیزه در درصدهای ۱۰، ۲۰، ۵۰ و ۸۰ به جزء اول (آمیزه رزول - قیر) افزوده می شود. پخت اولیه نمونه ها در قالب هایی به قطر ۴۰mm، ضخامت ۷mm و به مدت ۱۳h در دمای ۷۰°C انجام شد و پخت آن با افزایش دما با سرعت ۵°C/h تا دمای ۱۵۰°C تکمیل شد.

اندازه گیری جمع شدگی و چگالی

به منظور اندازه گیری مقدار جمع شدگی رزین، قالبی به شکل استوانه به قطر ۳۰mm و ضخامت ۳mm ساخته شد و قطر قطعه پس از پخت اندازه گیری شد. مقدار کاهش قطر و حجم قطعه نسبت به ابعاد اولیه، به عنوان جمع شدگی خطی و حجمی در نظر گرفته شد. چگالی نیز به روش غوطه ورسازی (قانون ارشمیدس) اندازه گیری شد.

نتایج و بحث

تجزیه عنصری

با توجه به این که هر چه مقدار کربن در رزین بیشتر باشد، امکان به دست آوردن ساختار کربن - کربن با چگالی بیشتر افزایش می یابد، با استفاده از تجزیه CHN، مقدار کربن آمیزه ها اندازه گیری شد که نتایج آن در جدول ۲ آمده است.

همان طور که در جدول ۲ آمده است، نمونه نولاک - فورفورال (NF) کمترین درصد کربن (۷۳٪) را دارد و با افزودن آمیزه رزول - قیر (PR) مقدار کربن نمونه ها با روندی کم و بیش خطی افزایش یافته و در نهایت در نمونه قیر - رزول به بیشترین مقدار (۷۶/۲٪) می رسد. نکته جالب توجه در نتایج جدول، این که نزدیک به ۹۰٪ جزء محلول قیر قطران را کربن تشکیل می دهد که حاکی از درصد کربن زیاد اولیه موجود در نمونه است. تفاوت تقریباً ۱۵ درصدی میان این عدد با کربن باقی مانده در نمونه ها پس از فرایند پخت، ناشی از فرار آنها به شکل کوچک مولکول هایی هم چون کربن مونوکسید، کربن دیوکسید، فنول

خطی و حجمی به دست آمده برای نمونه ها طی فرایند کربنی شدن که در ساخت کامپوزیت های کربن - کربن حائز اهمیت فراوان است، مطالعه شده است. در انتها با جمع بندی موارد اشاره شده درصد بهینه اختلاط برای ساخت قطعات کامپوزیتی کربنی در زمینه فدا شونده ها و کامپوزیت های کربن - کربن پیشنهاد شده است. بازده کربنی شدن محصول در این روش، ۷۵ برابر بیشتر از رزین فنولی معمولی است.

تجربی

مواد

برای تهیه نمونه ها، از قیر با نقطه نرمی ۱۲۵°C محصول شرکت قطران اصفهان، فنول، پارافرمالدهید، هگزامتیلن تترا آمین و فعال کننده سطحی (ستاوون) محصولات شرکت Merck، نولاک با کد تجاری IP-502 محصول شرکت رزیتان و حلال فورفورال از شرکت نفت بهران استفاده شد.

دستگاه ها

به منظور اندازه گیری درصد کربن باقی مانده از دستگاه STA625 ساخت شرکت Polymer Laboratory و TGA ساخت شرکت Perkin Elmer، برای تجزیه عنصری ساختار کربنی ایجاد شده از دستگاه Vario ELII ساخت شرکت Elementar و برای تحلیل ساختار کربنی از دستگاه XRD ساخت شرکت Bruker مدل D8 (آند مس با طول موج ۷۵۴nm در اختلاف پتانسیل ۴۰kV و شدت جریان ۴۰mA) استفاده شد. اندازه گیری چگالی به روش غوطه ورسازی و طبق استاندارد ASTM D792 انجام شد.

روش ها

تهیه رزین

برای تهیه آمیزه مورد نظر، که مرکب از چهار جزء است، ابتدا قیر قطران به شکل پودر، در حلال کینولین تا دمای ۲۰۰°C گرم و به کمک هم زن مغناطیسی حل شد. سپس، جزء محلول آن با عبور از صافی جدا و خشک شد. برای ساخت ترکیب رزول - قیر، ۴۰g از این پودر در ۱۰۰g فنول در محدوده دمای ۹۳±۵°C و با هم زن با دور زیاد پراکنده و حل شد. پایداری ذرات قیر در فنول با استفاده از ۱g فعال کننده سطحی تأمین شد (انحلال در بالن و حین چگالش انجام گرفت). با افزودن ۴۵g

جدول ۲ - نتایج تجزیه عنصری نمونه های با درصد های مختلف قیر.

H (wt%)	N (wt%)	C (wt%)	نمونه
۵/۵	۲/۷	۷۳/۰	NF
۵/۵	۳/۰	۷۳/۲	NF-(PR)۱۰
۵/۵	۲/۶	۷۳/۳	NF-(PR)۲۰
۵/۵	۲/۱	۷۴/۸	NF-(PR)۵۰
۵/۶	۱/۶	۷۶/۲	NF-(PR)۸۰
۵/۶	۱/۴	۷۶/۷	PR
۴/۱	۱/۰	۸۹/۳	قطران (جزء محلول در کینولین داغ)

مقداری حداکثر می‌رسد. اگر چه در باره ساختار ماده تشکیل شده نمی‌توان به صراحت اظهار نظر کرد، ولی می‌توان نتیجه گرفت که در این نسبت، قیر وارد ساختار پلیمر می‌شود و از تخریب گرمایی پلیمر و خروج کربن به شکل محصولات تخریب، می‌کاهد. در نتیجه این تغییر ساختار، مقدار کربن باقی مانده از پلیمر افزایش می‌یابد. این نکته با یافته های جمع شدگی (شکل ۲) که دقیقاً در همان نسبت، کمترین مقدار جمع شدگی را نشان می‌دهد، مطابقت دارد.

نکته دیگری که در شکل ۱ دیده می‌شود، حداقل بازده کربنی شدن در نسبت ۲۰-۱۰ درصد رزول - قیر است که صحت آن با مقدار حداکثر جمع شدگی در این نسبت تأیید می‌شود، اما منشأ آن تشخیص داده نشده است. ممکن است این موضوع را بتوان به وجود آمیزه PR در نمونه مرتبط دانست که در نسبت های کم باعث ناپایداری سامانه و در نتیجه تخریب و جمع شدگی بیشتر می‌شود و در نسبت های زیاد موجب پایداری ساختار و افزایش بازده کربنی شدن می‌شود.

جمع شدگی

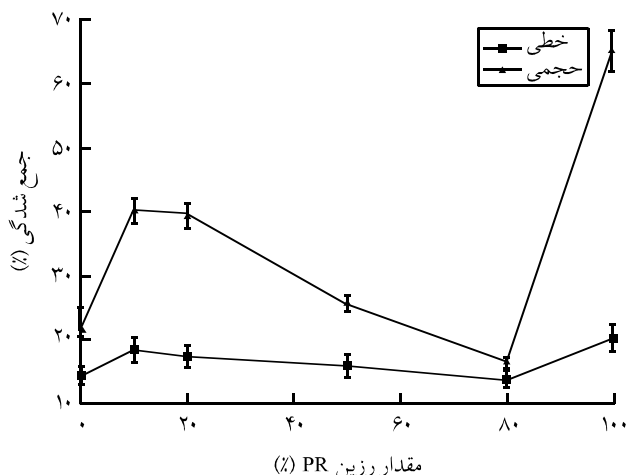
فرایند کربنی شدن که اصلی ترین مرحله تولید کامپوزیت های کربنی است، در کوره های مقاوم به گرما و در محیطی خنثی تا دمای 900°C و با سرعت 10°C/h انجام شد و جمع شدگی خطی و کاهش حجم نمونه های حاصل اندازه گیری شد که نتایج آن در شکل ۲ آورده شده است. با توجه به نتایج نشان داده شده در شکل ۲، روند تغییرات کم و بیش مشابه آن چیزی است که در بازده کربن دیده شد. با توجه به آثار منفی جمع شدگی که جداشدگی فازی و ترک خوردگی از جمله آنهاست، نمونه NF۲۰-PR۸۰ به عنوان بهترین

و فورفورال آزاد حین پخت نمونه هاست که در مقدمه نیز به آن اشاره شد. از طرفی درصد کربن موجود در رزین نسبت به مقدار آن در قیر کمتر است که هیدروکربنی آروماتیک است. هدف از این اختلاط نیز وارد کردن کربن های آروماتیک موجود در ساختار گرمانرم قیر در کل ساختار و حفظ آن طی فرایند کربنی شدن است.

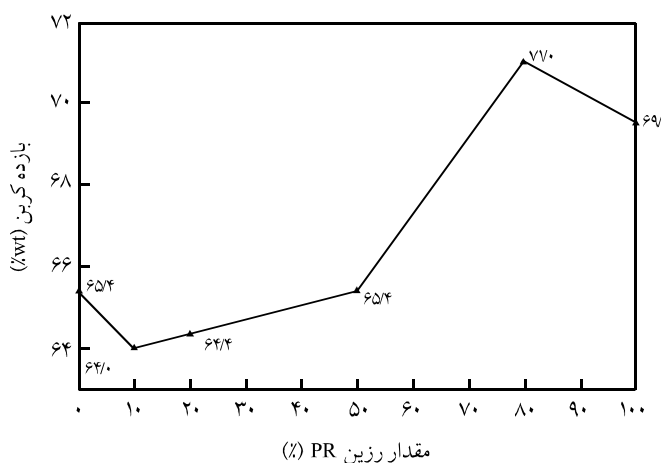
بازده کربن

اندازه گیری بازده کربنی شدن با آزمون TGA روی قطعات تا دمای 1100°C و با سرعت گرمادهی 10°C/min انجام شد که نتایج آن در شکل ۱ نشان داده شده است.

همان طور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، مقدار کربن باقی مانده از آمیزه نووالاک - فورفورال ۶۵/۵ درصد است که با افزودن آمیزه رزول - قیر به آن، ابتدا کمی کاهش و سپس افزایش می‌یابد و در نسبت ۸۰/۲۰ به



شکل ۲ - تغییرات جمع شدگی بر حسب مقدار رزول - قیر (PR) در آمیزه نووالاک - فورفورال (NF).



شکل ۱ - تغییرات بازده کربنی شدن بر حسب مقدار رزول - قیر (PR) در آمیزه نووالاک - فورفورال (NF).

می شود و حاکی از آن است که ساختار کاملاً بی شکل است. فرار گرفتن نمونه در فرایند کربنی شدن و افزایش دما تا 500°C که گرمای لازم را برای تشکیل فاز مزو فراهم می آورد، موجب بیشتر شدن شدت پیک اول و پیدایش پیک دوم در طیف XRD شده است. در نهایت گذشت زمان و افزایش دما تا 900°C موجب پدیدار شدن پیک سوم و شکل گیری صفحات کربنی طی فرایند کربنی شدن را برای نمونه فراهم می سازد که در طیف سوم دیده می شود. بر اساس روند گفته شده می توان پیش بینی کرد که با انجام عملیات گرمایی در دماهای بیشتر می توان سهم قابل قبولی از صفحات منظم را دنبال کرد که به سمت ساختار گرافیت پیش می رود. این در حالی است که در فرایند کربنی شدن رزین فنولی معمولی، این پدیده به این شکل اتفاق نمی افتد.

نتیجه گیری

- استفاده از جزء محلول قیر در حلال کینولین داغ و اختلاط آن با فنول و فرمالدهید، امکان ساخت رزین های رزول قیر را فراهم می سازد که ساختاری همگن و تک فاز دارند.

- استفاده از حلال فورفورال موجب کاهش گرانیوی رزین نووالاک شده و کاربرد آن را تسهیل می کند. در ضمن، وجود آن در کنار نووالاک موجب افزایش درصد کربن برجای مانده نیز می شود.

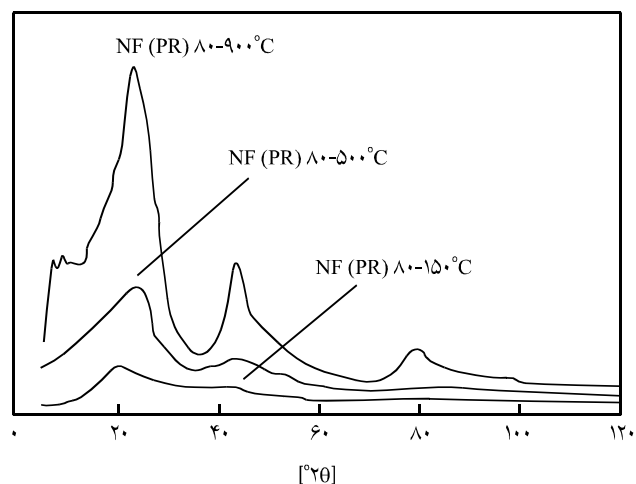
- اختلاط دو جزء رزول قیر و نووالاک - فورفورال با نسبت ۸۰ به ۲۰ موجب افزایش بازده کربن به بیش از ۷۱ درصد و کاهش جمع شدگی تا کمتر از ۱۴ درصد می شود.

- استفاده از نسبت های کم (۱۰ تا ۲۰ درصد) رزول - قیر در نووالاک - فورفورال، موجب ناپایداری سامانه، در نتیجه کاهش بازده کربنی و نیز افزایش جمع شدگی مخلوط پخت شده می شود.

- با اصلاح رزین های فنولی معمولی می توان بازده کربنی را افزایش داد و چرخه کربنی شدن را در فرایند تولید کامپوزیت کربن - کربن کوتاه کرد.

مراجع

1. Kulakov V.V. and Tsuruleva I.M., The Properties of Pitches Mixed with Synthetic Polymers, *Khimia Tverdogo Topliva*, **4**, 26-129, 1982.
2. Demidova A.I. and Doroginina L.E., An Investigation of the



شکل ۳ - طیف XRD نمونه NF20-PR80 پیش از کربنی شدن در دماهای 500°C و 900°C .

نمونه انتخاب شد، ضمن آن که نتایج بازده کربنی شدن نیز نشان می دهد که همین نمونه بیشترین درصد کربن (۷۱ درصد) را نیز دارد.

پوش پرتو X

با توجه به این که نمونه بهینه با بیشترین درصد کربن و کمترین مقدار جمع شدگی، نمونه NF20-PR80 بود، ساختار بلوری و روند شکل گیری فقط این نمونه حین فرایند کربنی شدن بررسی شد. طیف های XRD این نمونه در سه دمای محیط (پیش از کربنی شدن)، 500°C (حین کربنی شدن) و 900°C (پس از کربنی شدن) در شکل ۳ نشان داده شده است.

پیک XRD مرجع نمونه کربنی شده (شکل ۳) دارای سه پیک در زوایای چرخش $26-22^{\circ}$ ، $46-42^{\circ}$ و $80-78^{\circ}$ است که کاملاً مشابه کربن به جا مانده از فرایند کربنی شدن در دماهای بالاتر از 2000°C است [25-22]. این موضوع حاکی از شکل گیری فاز مزو و تشکیل لایه ها و صفحات در هم پیچیده کربنی است. در نمونه اول که تنها در دمای 150°C پخت شد و هیچ عملیات گرمایی دیگری روی آن انجام نشده بود، تنها پیک اول از پیک های مورد نظر و آن هم با شدت بسیار کم ایجاد

Thermal Transformations of Pitch-polymer Binder, *Khimia Tverdogo Tela*, **23**, 81-84, 1989.

3. Fitzer E. and Manocha L.M., *Carbon Reinforcements and Carbon-Carbon Composites*, Springer-Verlag, Berlin, **1**, Chap. 10,

- 330-334, 1998.
4. Buckley J.D. and Edie D.D., *Carbon-Carbon Materials and Composites*, Noyes, USA, **1**, Chap. 10, 12-14, 1993.
 5. D'Alilio G.F. and Parker J.A., *Ablative Plastics*, Marcel Dekker, New York, **1**, 1971.
 6. Mohseni Lavi R., Kokabi M. and Beheshty M.H., Thermal Degradation Kinetics of Phenolic Resins Used in Ablative Heat Shields, *J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **15**, 245-250, 2002.
 7. Beheshty M.H. and Doustkhah K., Studying Room Temperature Curing of Phenolic Resin and their Composites, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **20**, 331-336, 2006.
 8. Beheshty M.H., Afzali K and Naderi G., The Compounding of Phenolic Nitrile Blends: I: Effect of Phenolic Resin, *J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **14**, 309-314, 2001.
 9. Beheshty M.H., Afzali K. and Naderi G., The Compounding of Phenolic Nitrile Blends: II: Effect of Nitrile Elastomer Type, *J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **14**, 317-322, 2001.
 10. Morshedian J. and Jahani Y., An Investigation on Cure Kinetics of Phenolic - Novolac Resins, *J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **5**, 18-29, 1992.
 11. Beheshty M.H. and Delbari H., Cure Optimization of Asbestos Reinforced Phenolic Resins, *J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **17**, 307-313, 2004.
 12. Kokabi M., Beheshty M.H. and Bahramian A.R., Thermal Degradation Process of Resol Type Phenolic Matrix/Kaolinite Layered Silicate Nanocomposite, *Iran. Polym. J.*, **16**, 375-387, 2007.
 13. Manocha L.M., Changes in Physical and Mechanical Properties of Carbon Fibre-reinforced Polyfurfuryl Alcohol Composites during their Pyrolysis to Carbon/Carbon Composites, *Composites*, **19**, 311-319, 1988.
 14. Cho D., Ahn Y.S. and Lee J.Y., Effect of Resin Impregnation Methods at the Early Stage of Densification on the Impregnation Efficiency, Microstructure, and Thermal Stability of Carbon-Carbon Composites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **85**, 183-192, 2002.
 15. Gajiwala H.M., Vaidya U.K., Sodah S.A. and Jeelani S., Hybridized Resin Matrix Approach Applied for Development of Carbon/Carbon Composites-I, *Carbon*, **36**, 903-912, 1998.
 16. Yamashita J., Shioya M., Hashimoto T. and Takaku A., Influences of Internal Stress Arising during Carbonization of Polycarbodiimide: Part II. Development of Inhomogeneous Microtexture and Fragmentation of the Carbon/Carbon Composite Film, *Carbon*, **39**, 129-135, 2001.
 17. Yudin V.E., Goykhman M.Y., Balik K., Glogar P., Gubanova G.N. and Kudriavtsev V.V., Carbonization Behavior of some Polyimide Resins Reinforced with Carbon Fibers, *Carbon*, **38**, 5-12, 2000.
 18. Wang J., Qian J., Qiao G. and Jin Z., A Rapid Fabrication of C/C Composites by a Thermal Gradient Chemical Vapor Infiltration Method with Vaporized Kerosene as a Precursor, *Mater. Chem. Phys.*, **101**, 7-11, 2007.
 19. Kulakov V.V. and Tsiruleva I.M., An Investigation of the Chemical Interactions of the Components in Pitch-polymer Mixtures, *Khimia Tverdogo Topliva*, **18**, 130-134, 1984.
 20. Nosal'skii V.S. and Isakhanov G.V., Mechanical Properties of Solidified Binders at High Temperatures, *Strength Mater.*, **5**, 353-355, 1973.
 21. Fialkov A.C., *Carbon, and Carbon Composites*, Aspekt, Moscow, Chap. 5, 380-400, 1997.
 22. Zoua L., Huang B., Huang Y., Huang Q. and Wang C., An Investigation of Heterogeneity of the Degree of Graphitization in Carbon-Carbon Composites, *Mater. Chem. Phys.*, **82**, 654-662, 2003.
 23. Chen X., Zheng Y.P., Kang F. and Shen W.C., Preparation and Structure Analysis of Carbon/Carbon Composite Made from Phenolic Resin Impregnation into Exfoliated Graphite, *J. Phys. Chem. Solid.*, **67**, 1141-1144, 2006.
 24. Dobiasova L., Stary V., Glogar P. and Valvoda V., X-ray Structure Analysis and Elastic Properties of a Fabric Reinforced Carbon/Carbon Composite, *Carbon*, **40**, 1419-1426, 2002.
 25. Tzeng S. and Chr Y., Evolution of Microstructure and Properties of Phenolic Resin-based Carbon/Carbon Composites during Pyrolysis, *Mater. Chem. Phys.*, **73**, 162-169, 2002.