

## Synthesis of Benzoxazine Resin and Evaluating the Mechanical Properties of Epoxy-Benzoxazine-Silica Nanocomposites

Mojtaba Kazemi, Mehrzad Mortazaei\* and Iraj Amiri Amraie

Department of Composite Engineering, Faculty of Materials and Manufacturing Processes, Malek Ashtar University of Technology, P.O. Box 15875-1774, Tehran, Iran

Received: 26 August 2019, accepted: 7 November 2019

### ABSTRACT

**Hypothesis:** Today, thermoset resins are one of the most widely used resins in various industries including aerospace and automotive industries. In this respect, epoxy resins are of particular importance. Strengthening the mechanical properties of this resin for use in special applications has always been a requirement of the industry. Thereby, an attempt was made to improve the tensile modulus of epoxy resin using benzoxazine resin based on aniline and bisphenol A (BA-a) and silica nanoparticles (Si).

**Method:** Due to the lack of availability of epoxy resin and to achieve the scientific ability of producing epoxy-benzoxazine composites, benzoxazine resin was synthesized by solvent method and then the solvent was removed. Subsequently, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), proton nuclear magnetic resonance (<sup>1</sup>HNMR) and differential scanning calorimetry (DSC) tests were used to verify the structural nature of the synthesized resin and evaluate its thermal properties. After making sure that the benzoxazine resin was produced and familiarized with its process properties, epoxy resin blending was performed.

**Finding:** The results of this work showed that the tensile modulus of epoxy-benzoxazine-based composite (80:20 wt/wt%) (EB-82) (3.9 GPa) is 17% higher than a neat epoxy resin (3.33 GPa). By increasing the amount of benzoxazine resin to 30%, the mechanical properties did not change. Therefore, EB-82 was used to make other composites. In nanocomposites with 2 and 4 wt% nanosilica, the tensile modulus increased to about 26 and 51% (4.1 and 1.5 GPa, respectively). These interesting results were attributed to the good interaction between the components and the good filler dispersion.

#### Keywords:

benzoxazine,  
epoxy,  
high modulus,  
nanosilica,  
blend

(\*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: [mortezaei@mut.ac.ir](mailto:mortezaei@mut.ac.ir)

#### Please cite this article using:

Kazemi M., Mortazaei M., and Amiri Amraie I., Synthesis of Benzoxazine Resin and Evaluating the Mechanical Properties of Epoxy-Benzoxazine-Silica Nanocomposites, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **32**, 439-448, 2019.

# سنتز رزین بنزوکسازین و بررسی خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های اپوکسی-بنزوکسازین-سیلیکا

مجتبی کاظمی، مهرزاد مرتضایی\*، ایرج امیری امرایی

تهران، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت، پژوهشکده مهندسی کامپوزیت،

صندوق پستی ۱۷۷۴-۱۵۸۷۵

دریافت: ۱۳۹۸/۶/۴، پذیرش: ۱۳۹۸/۸/۱۶

قابل دسترس در نشانی: <http://jips.ippi.ac.ir>

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال سی و دوم، شماره ۵،

صفحه ۴۴۸-۴۳۹، ۱۳۹۸

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2020.1695

## چکیده

**فرضیه:** امروزه رزین‌های گرماسخت از پرکاربردترین رزین‌های مصرفی در صنایع مختلف از جمله صنایع هوافضا و خودرو هستند. از این میان، رزین‌های اپوکسی اهمیت ویژه‌ای دارند. تقویت خواص مکانیکی این رزین به منظور استفاده در کاربردهای ویژه همواره یکی از نیازهای صنعت بوده است. در پژوهش حاضر تلاش شده است تا با استفاده از رزین بنزوکسازین بر پایه آنیلین و بیس فنول (Ba-a) A و نانوذرات سیلیکا (Si)، مدول کششی رزین اپوکسی بهبود داده شود. روش‌ها: بدین منظور با توجه به نبود دسترسی به این رزین و برای دستیابی به توان علمی تولید کامپوزیت‌های اپوکسی-بنزوکسازین، رزین بنزوکسازین به روش حلالی سنتز و حلال‌زدایی شد. در ادامه، برای اطمینان از ماهیت ساختاری رزین سنتز شده و بررسی خواص گرمایی آن، از آزمون‌های طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR)، رزونانس مغناطیسی هسته پروتون هیدروژن (<sup>1</sup>HNMR) و گرماسنجی پویایی تفاضلی (DSC) بهره گرفته شد. پس از اطمینان از تولید رزین بنزوکسازین و آشنایی با ویژگی‌های فرایندی آن آمیزه‌سازی رزین اپوکسی انجام شد. یافته‌ها: نتایج حاصل از این پژوهش نشان داد، کامپوزیت اپوکسی-بنزوکسازین (۲۰٪/۸۰٪ وزنی همراه با عامل پخت و شتاب‌دهنده) (EB-82) می‌تواند مدول کششی را نسبت به اپوکسی خالص (۳/۳۳ GPa) حدود ۱۷٪ افزایش دهد. با افزایش مقدار رزین بنزوکسازین به ۳۰٪، خواص مکانیکی تغییری نکرد. بنابراین، از EB-82 برای ساخت سایر کامپوزیت‌ها استفاده شد. در نانوکامپوزیت‌های با ۲ و ۴٪ وزنی نانوسیلیکا مدول کششی به ترتیب نزدیک به ۲۶ و ۵۱٪ (۴/۱ و ۵/۱ GPa) افزایش یافت. این نتایج جالب توجه به برهم‌کنش خوب میان اجزا و توزیع خوب پرکننده نسبت داده شد.

## واژه‌های کلیدی

بنزوکسازین،  
اپوکسی،  
مدول زیاد،  
نانوسیلیکا،  
آمیزه

\* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

mortezaee@mut.ac.ir

## مقدمه

رزین اپوکسی از پرکاربردترین رزین‌ها در صنعت است که همیشه جایگاه ویژه‌ای را به خود اختصاص داده است. از میان انواع مختلف رزین‌های اپوکسی، دی‌گلیسیدیل اتر بیس فنول A (DGEBA) یا اپوکسی بر پایه بیس فنول A کاربرد بیشتری داشته است. طی سال‌های اخیر پژوهش‌های زیادی برای بهبود خواص مکانیکی به‌ویژه مدول کششی رزین اپوکسی انجام شده است. از این میان، نانوذرات به‌طور ویژه برای دستیابی به این نتیجه به‌کار گرفته شدند. در مقایسه با میکروذرات، نانوذرات در ماتریس پلیمری به‌دلیل بسیار کوچک‌بودن اندازه، که آغشته‌سازی عالی با ماتریس را تضمین می‌کند، تمرکز تنش سطح زیادی تولید نمی‌کنند. همچنین، اندازه نانوذرات اثرگذاری زیادی بر خواص نهایی کامپوزیت دارد. طبق گزارش‌ها، نانوکامپوزیت‌های پلیمری بر پایه نانوسیلیکا (Si) مصرف بالقوه‌ای در کاربردهای مختلف مانند پرکننده دندان، مجموعه‌های الکترونیکی، ضخیم‌کننده‌های رنگ و پوشش‌ها و تقویت‌کننده لاستیک‌ها دارند. استفاده از نانوسیلیکا به‌طور عمده باعث بهبود شایان توجه خواص مکانیکی رزین اپوکسی شده است [۴-۱].

نتایج بررسی‌های Tarrío و همکاران [۵] درباره اثر توزیع ذرات سیلیکا بر خواص گرمای مکانیکی رزین اپوکسی نشان داد، افزایش سریع مدول ذخیره نانوکامپوزیت می‌تواند در بیش از ۳۰٪ وزنی نانوپرکننده به‌دست آید که دلیل آن اختلاط بهتر و پراکنش خوب ذرات در این درصد وزنی زیاد است. مدول ذخیره به‌دست‌آمده از کامپوزیت پر شده تا ۵۰٪ وزنی نانوسیلیکا حدود ۷/۴۱ GPa گزارش شد. برای بهبود بعضی خواص یا کمتر شدن هزینه تولید کامپوزیت‌های اپوکسی می‌توان از اختلاط دو یا چند نوع رزین اپوکسی متفاوت بهره برد. این روش برای رقیق‌سازی رزین بدون کاهش خواص، افزایش خواص مکانیکی و بهره‌بردن از چند خاصیت به‌طور هم‌زمان، کاربرد دارد. البته برای این کار می‌توان از رزین‌های غیر اپوکسی مانند رزین‌های فنولی [۶-۸] و پلی‌آمید ایمیدها [۹،۱۰] نیز استفاده کرد. پلی‌بنزوکسازین‌ها (BA-a) جدیدترین زیر شاخه از خانواده‌های رزین فنولی هستند که خواص گسترده و شایان توجهی دارند و می‌توانند ضعف‌های موجود در رزین‌های فنولی نوع نووالاک و رزول را برطرف کنند. این مواد، ویژگی‌ها همچون تغییر حجم نزدیک به صفر حین پخت، جذب آب کم، دمای انتقال شیشه‌ای بیشتر از دمای پخت در برخی پلی‌بنزوکسازین‌ها، درصد خاکستر باقی‌مانده زیاد، نیازداشتن به کاتالیزگرهای اسیدی قوی برای پخت و تولیدنشدن محصول جانبی سمی حین پخت را نشان می‌دهند. ساختار مولکولی پلی‌بنزوکسازین‌ها انعطاف‌پذیری زیادی برای

طراحی ساختار در کاربردهای مختلف دارد [۱۱-۱۳].

برخی از خواص پلی‌بنزوکسازین‌ها برتر از خواص رزین‌های اپوکسی و فنولی متداول است. بررسی خواص فیزیکی و مکانیکی نشان داد، این مواد جدید دمای انتقال شیشه‌ای عالی، مدول زیاد و خواص دی‌الکتریکی خوبی دارند. این مواد با وجود مدول و  $T_g$  زیاد، چگالی اتصالات عرضی به‌شدت کمی را در مقایسه با رزین‌های گرماسخت معمولی با خواص مشابه نشان می‌دهند. پژوهش‌ها نشان داده است، پیوندهای هیدروژنی که در پلی‌بنزوکسازین‌ها وجود دارد، به‌شدت قوی است و حرکت قطعه‌ای زنجیرها را محدود کرده و به سفتی (استحکام) در ناحیه شیشه‌ای کمک می‌کند. این نیروهای بین و درون مولکولی مانع از تشکیل شبکه شده و پلیمرشدن به چگالی اتصالات عرضی کم محدود می‌شود [۱۴].

نتایج ارائه‌شده توسط شرکت Huntsman برای ساخت آمیزه‌های بنزوکسازین-اپوکسی با نسبت وزنی ۲۵:۷۵، استحکام کششی حدود ۳۵ MPa و مدول کششی حدود ۴/۷ GPa را نشان داد [۱۵]. Kimura و همکاران [۱۶] مخلوط ۵۰/۵۰ از BA-a/DGEBA را تهیه کردند و طبق شرایط مشخص روی آن آزمون پخت انجام دادند. در این آزمون، BA-a نقش عامل پخت را ایفا کرده است. نتایج نشان داد، واکنش حلقه‌گشای بنزوکسازین به‌سختی در دمای کمتر از ۱۵۰°C اتفاق می‌افتد و گروه‌های هیدروکسیل فنولی و آمین نوع سوم که به واکنش پخت کمک می‌کنند، تولید نمی‌شوند. پس برای پخت در دمای کمتر از ۱۵۰°C حتماً باید از شتاب‌دهنده استفاده شود. مدول ذخیره کامپوزیت تولیدشده با مقدار برابر بنزوکسازین و اپوکسی، ۱/۷ GPa تقریباً متوسط مقدار مدول هر دوی آن‌هاست (به ترتیب ۲/۲ و ۱ GPa). به‌طور کلی می‌توان گفت، واکنش میان BA-a و DGEBA ترکیبی از دو واکنش است. واکنش اول، واکنش پلیمرشدن میان مونومرهای بنزوکسازین و واکنش دوم، واکنش میان گروه‌های اپوکسید و فنیل روی پلی‌بنزوکسازین است. شایان ذکر است، تا زمانی که واکنش پلیمرشدن حلقه‌گشا (واکنش اول) انجام نشود، واکنش دوم نیز روی نمی‌دهد [۱۷]. بنابراین به‌نظر می‌رسد، ترکیب رزین اپوکسی و بنزوکسازین ترکیب بسیار کاربردی است، زیرا هر دو رزین در نسبت‌های وزنی مختلف جدایی فاز نشان نمی‌دهند و امتزاج‌پذیری بسیار خوبی دارند. پس می‌توان با ایجاد شرایط مناسب برای هم‌پخت کردن این دو رزین به خواص مکانیکی بسیار زیاد دست یافت.

با توجه به خواص و نتایج به‌دست‌آمده از پژوهش‌های انجام‌شده درباره آمیزه‌های بنزوکسازین-اپوکسی به‌نظر می‌رسد، با استفاده از بنزوکسازین در درصد‌های وزنی کم نسبت به اپوکسی به‌کمک

رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن ( $^1\text{H-NMR}$ ) به کمک دستگاه Bruker،  $300\text{ Hz}$  ساخت آلمان انجام شد. خواص کششی کامپوزیت پخت شده برای همه نمونه‌ها در دمای محیط و با سرعت کشش  $0.5\text{ mm/min}$  به کمک دستگاه کشش سنتام ساخت ایران بررسی شد.

## روش‌ها

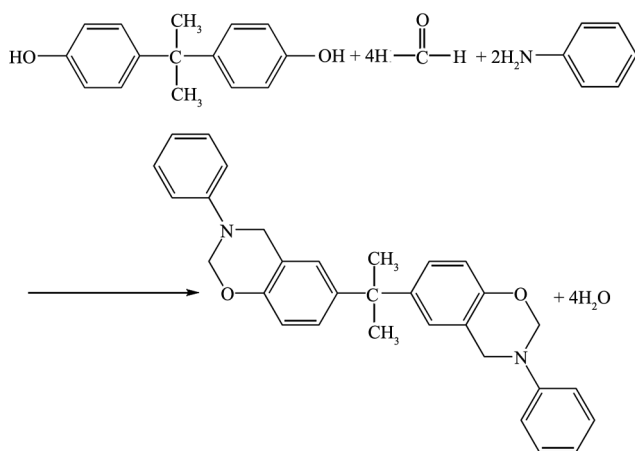
### سنتر رزین بنزوکسازین

بر اساس پیشنهاد Ishida و همکاران روش زیر برای تولید آزمایشگاهی رزین بنزوکسازین ارائه شد:

مخلوط  $0.2\text{ mol}$  آنیلین در  $20\text{ mL}$  دی‌اکسان به‌آهستگی به  $0.4\text{ mol}$  فرمالدهید (محلول  $37\%$  در آب) مخلوط با  $80\text{ mL}$  دی‌اکسان اضافه شد. دما به کمک حمام یخ در کمتر از  $10^\circ\text{C}$  نگه داشته شد. سپس،  $0.1\text{ mL}$  بیس فنول A مخلوط شده با  $100\text{ mL}$  دی‌اکسان به مخلوط اضافه شد. دما افزایش یافت و به مدت  $6\text{ h}$  بازروانی انجام شد. در مرحله بعد، حلال بخار شده و سیال باقی‌مانده در اتیل اتر حل شد. محلول اتری چند مرتبه با آب و محلول سدیم هیدروکسید  $3\text{ N}$  نرمال شسته شد. زمانی که اتیل اتر بخار شود، پودر سفید ریزی تولید می‌شود که مونومر بنزوکسازین است. در شکل ۱ طرح کلی واکنش آمده است [۱۶]. در پژوهش حاضر با توجه به کمبود بازده تولید مونومر پس از جداکردن حلال دی‌اکسان از رزین سنتز شده، رزین خالص به‌طور مستقیم برای ساخت آمیزه‌ها به کار گرفته شد.

### آماده‌سازی نمونه‌ها

برای اختلاط رزین‌ها و آماده‌سازی تمام نمونه‌ها از همزن مغناطیسی استفاده شد. برای نمونه‌های دارای نانوسیلیکا، ابتدا نانوسیلیکا



شکل ۱- طرح کلی سنتز بنزوکسازین [۱۶].

Fig. 1. Schematic reaction toward synthesis of benzoxazine [16].

عامل پخت و شتاب‌دهنده (برای اطمینان از پخت تمام آمیزه‌های تهیه شده) و نیز استفاده از نانوذرات سیلیکا به‌عنوان عامل تقویت‌کننده ثانویه بتوان به خواص مکانیکی به‌ویژه مدول کششی خوب دست یافت. بدین منظور در پژوهش حاضر این مسئله بررسی شده است. یادآور می‌شود، در هیچ یک از کارهای پیشین انجام شده روی آمیزه‌ها اپوکسی و بنزوکسازین از عامل پخت و شتاب‌دهنده استفاده نشده بود.

## تجربی

### مواد

برای تولید بنزوکسازین، آنیلین از شرکت Fluka، بیس فنول A از شرکت Sigma-Aldrich و محلول فرمالدهید  $37\%$  در آب و دی‌اکسان از شرکت Merck خریداری شده و به‌جز آنیلین که تقطیر شد، سایر مواد به همان شکل خریداری شده مصرف شدند. رزین اپوکسی Epon828 از شرکت Hegzen و عامل پخت HY 917 و شتاب‌دهنده DY 070 از شرکت Huntsman تهیه شدند. نانوسیلیکای Aerosil 200 از شرکت Evonik خریداری شد که مشخصات آن در جدول ۱ آمده است.

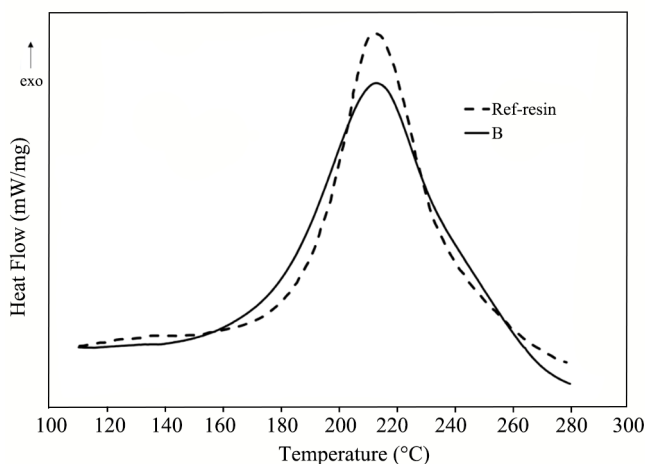
### دستگاه‌ها

در این پژوهش، از گرماسنج پویشی تفاضلی مدل DSC 200 F3 ساخت شرکت NETZSCH برای اندازه‌گیری تغییر جریان گرما حین فرایند پخت دینامیک استفاده شد. آزمون در محیط گاز نیتروژن با شار  $20\text{ mL/min}$  و محدوده دمای محیط تا  $300^\circ\text{C}$  با سرعت گرمادهی  $10^\circ\text{C/min}$  انجام شد. همچنین، برای بررسی گروه‌های ساختاری ماده سنتز شده، از طیف‌سنج زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) مدل Nicolet 800 ساخت شرکت Thermo Fisher Scientific بهره گرفته شد. برای شناسایی ساختار مولکولی رزین سنتز شده، آزمون

جدول ۱- مشخصات نانوسیلیکای مصرفی.

Table 1. The used nanosilica specification.

Property	Quantity
Appearance	White powder
Specific surface ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	175-225
Bulk density ( $\text{g/L}$ )	50
Particle size (nm)	12-20



شکل ۲- منحنی‌های DSC رزین‌های بنزوکسازین سنتز شده و مرجع [۲۰].  
Fig. 2. DSC curves of the synthesized and reference benzoxazine resins [20].

اما مقدار گرمای پخت آن‌ها کمی متفاوت بود. نتایج شکل ۳ نشان داد، پخت آمیزه‌های اپوکسی و بنزوکسازین به ترتیب با نسبت‌های ۷۰:۳۰ (BE-37) و ۳۰:۷۰ (BE-73) بدون عامل پخت به دمای بیش از ۲۰۰°C نیاز دارد که چندان مطلوب نیست. همچنین مقایسه شکل‌های ۲ و ۳ نشان داد، با افزایش درصد وزنی اپوکسی فرایند پخت دیرتر شروع می‌شود و به زمان بیشتری برای پخت آمیزه نیاز دارد (به دلیل خودپلیمر شدن رزین اپوکسی). از سوی دیگر، داشتن یک دمای اوج در منحنی پخت نشانگر سازگاری خوب این دو رزین است و هم‌پوشانی خوبی نیز در فرایند پخت دارند. مقدار گرمای پخت در نمونه‌ها نشان داد، بخشی از انرژی تولید شده طی پخت بنزوکسازین برای پخت اپوکسی استفاده شده که با افزایش درصد وزنی اپوکسی

با نسبت‌های ۲ و ۴٪ وزنی به کمک همزن مکانیکی به رزین اپوکسی اضافه و به مدت ۲۰ min مخلوط شدند. سپس، ۲۰٪ وزنی بنزوکسازین، ۹۰٪ وزنی عامل پخت و ۲٪ وزنی شتاب‌دهنده نسبت به اپوکسی به رزین اپوکسی اضافه شد. پس از ساخت آمیزه برای جلوگیری از تشکیل حباب در دمبل‌ها حین پخت، بشر دارای آمیزه درون حمام با دمای ۹۰°C به مدت ۱ h در خلأ قرار گرفت و پس از اطمینان از نبود حباب قالب‌گیری انجام شد. برای قالب‌گیری تمام نمونه‌ها ابتدا قالب در دمای ۱۳۰°C به مدت ۱ h درون گرم‌خانه پیش‌گرم و سپس آمیزه حباب‌گیری شده داخل قالب ریخته شد. برنامه دمایی برای پخت نمونه‌ها عبارت از ۱ h در دمای ۱۳۰°C، ۱ h در دمای ۱۵۰°C، ۱ h در دمای ۱۸۰°C و ۲ h در دمای ۲۰۰°C بود. برای، شناسایی ساده نمونه‌های تولید شده، هر نمونه کدگذاری شد که داده‌ها در جدول ۲ آمده است.

## نتایج و بحث

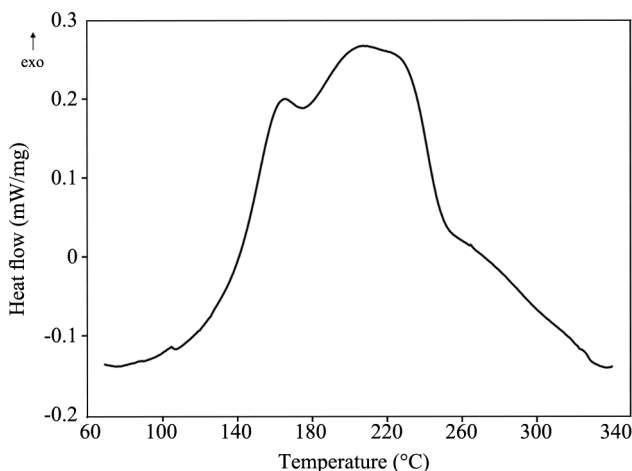
### بررسی خواص گرمایی رزین سنتز شده و آمیزه‌ها

آزمون DSC با سرعت گرمادهی ۱۰°C/min برای به دست آوردن شرایط پخت انجام و نمودارهای حاصل برای بررسی رزین سنتز شده به همراه نمونه مرجع، آمیزه دوجزئی و آمیزه EB-82 به ترتیب در شکل‌های ۲ تا ۴ نشان داده شده است. داده‌های نمودارهای DSC در جدول‌های ۳ تا ۵ آمده است. با توجه به نتایج شکل ۲ مشخص است، رزین سنتز شده از نظر دمای شروع پخت و دمای اوج رفتاری مشابه رزین مرجع دارد (دمای انتهای پخت در مرجع قید نشده است)،

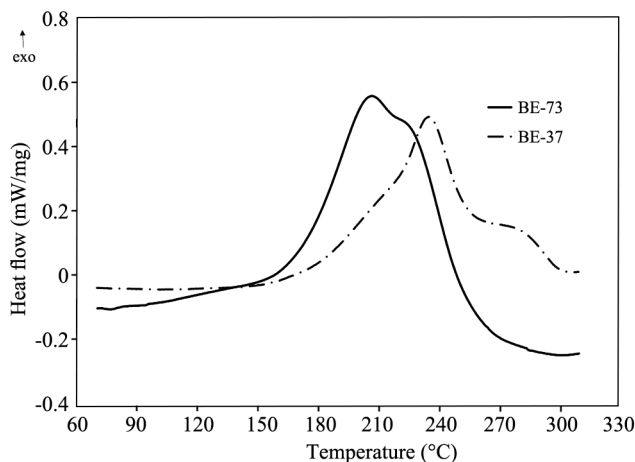
جدول ۲- مشخصات نمونه‌ها.

Table 2. Samples specifications.

Sample name	Samples Components
B	Synthesized benzoxazine resin
BE-73	70 wt% BA-a + 30 wt% epoxy resin
BE-37	30 wt% BA-a+ 70 wt% epoxy resin
E	Epoxy resin+cure agent+accelerator
E-Si2	Epoxy resin+cure agent+accelerator+ 2 wt% nanosilica
EB-82	20 wt% BA-a+ 80 wt% epoxy resin +cure agent+accelerator
EB-73	30 wt% BA-a+ 70 wt% epoxy resin + cure agent + accelerator
EB-82-Si2	20 wt% BA-a + 70 wt% epoxy resin + cure agent + accelerator + 2 wt% nanosilica
EB-82-Si4	20 wt% BA-a + 70 wt% epoxy resin + cure agent + accelerator + 4 wt% nanosilica



شکل ۴- منحنی DSC آمیزه EB-82.



شکل ۳- منحنی‌های DSC آمیزه‌های بنزوکسازین-اپوکسی.

Fig. 4. DSC curve of EB-82 blend.

Fig. 3. DSC curves of the benzoxazine-epoxy blends.

داده شده است [۱۸]. روش دیگر برای شناسایی دقیق ساختار مولکولی و تعداد هر نوع هیدروژن، آزمون رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن ( $^1\text{H NMR}$ ) است. در حالی که FTIR اطلاعاتی درباره نوع گروه‌های عاملی موجود در مولکول را در اختیار قرار می‌دهد. نتایج آزمون  $^1\text{H NMR}$  برای رزین سنتز شده در شکل ۶ آمده است. هر یک از پیک‌ها، نشانگر ساختار ویژه‌ای است که در ادامه توضیح داده می‌شود. در این طیف، پیک‌های  $1/55 \text{ ppm}$  (a) به پروتون گروه متیل بیس فنول A،  $3/68 \text{ ppm}$  (b) به پروتون پیوند CN واحد تکرارشونده زنجیر،  $4/5 \text{ ppm}$  (c) به پروتون متصل به کربن پیوند Ar-C-N،  $5/3 \text{ ppm}$  (d) به کربن حلقه اکسازین و  $7/3 - 6/6 \text{ ppm}$  به پروتون‌های آروماتیک نسبت داده شدند [۱۹]. همان‌طور که دیده می‌شود، پیک‌های به دست آمده مشابه پیک‌های نمونه مرجع است، بنابراین با توجه به نتایج آزمون‌های FTIR، DSC و  $^1\text{H NMR}$  ساختار رزین سنتز شده بنزوکسازین بر پایه آنیلین و بیس فنول A تأیید شد.

#### بررسی خواص مکانیکی آمیزه‌ها

آزمون کشش برای تمام نمونه‌ها با سرعت کشش  $0.5 \text{ mm/min}$

گرمای پخت کلی کاهش یافته است. برای به دست آوردن شرایط پخت آمیزه EB-82، آزمون DSC انجام (شکل ۴) شد. برنامه پخت به ترتیب ۱ h در دمای  $130^\circ\text{C}$ ، ۱ h در دمای  $150^\circ\text{C}$ ، ۱ h در دمای  $180^\circ\text{C}$  و ۲ h در دمای  $200^\circ\text{C}$  انتخاب شد.

#### بررسی ساختار مولکولی رزین سنتز شده

با توجه به اینکه برای حصول اطمینان از نتیجه سنتز، به دانستن ساختار مولکولی رزین سنتز شده نیاز است، یکی از آزمون‌هایی که می‌تواند به این کار کمک شایانی کند، آزمون طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) است. در شکل ۵ طیف جذبی رزین سنتز شده (B) نشان داده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود، پیک‌های رزین سنتز شده در بیشتر نقاط مشابه نمونه مرجع هستند و اندکی در مقدار شدت طیف تفاوت دارند که می‌توان نتیجه گرفت، عملیات سنتز به خوبی انجام شده و تأییدی بر اصالت ماده تولید شده است. هر یک از پیک‌ها، نشانگر ساختار ویژه‌ای است که در ادامه توضیح داده می‌شود. پیک‌های  $3300 \text{ cm}^{-1}$  به گروه -OH،  $1496 \text{ cm}^{-1}$  به حلقه اکسازین،  $1236 \text{ cm}^{-1}$  به کشش نامتقارن پیوند C-O-C،  $1020 - 1240 \text{ cm}^{-1}$  به کشش نامتقارن پیوند C-N-C،  $740 - 830 \text{ cm}^{-1}$  به کشش متقارن پیوند C-N-C و  $936 \text{ cm}^{-1}$  به پیوند C-H حلقه بنزنی نسبت

جدول ۳- نتایج آزمون DSC برای رزین‌های بنزوکسازین سنتز شده و مرجع [۲۰].

Table 4. The results of DSC test for the synthesized and reference benzoxazine resins [20].

Sample name	Start cure temperature (°C)	Peak temperature (°C)	Final cure temperature (°C)	Cure heat (J/g)
BE-73	153	207.7	300	291
BE-37	160	235.6	305	160.8

جدول ۴- نتایج آزمون DSC آمیزه‌های دوجزئی.

Table 4. The results of DSC test of two parts blends.

Sample name	Start cure temperature (°C)	Peak temperature (°C)	Final cure temperature (°C)	Cure heat (J/g)
BE-73	153	207.7	300	291
BE-37	160	235.6	305	160.8

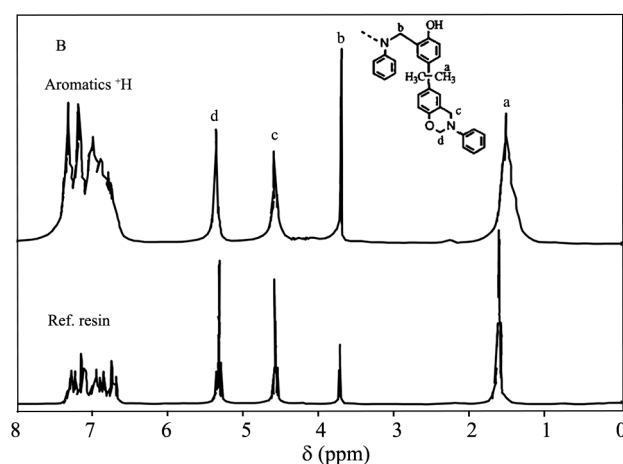
جدول ۵- نتایج آزمون DSC آمیزه EB-82.

Table 5. The results of DSC test of EB-82 blend.

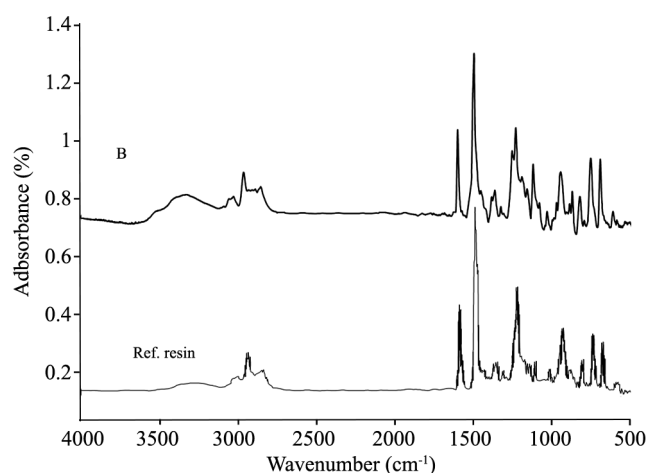
Sample name	Start cure temperature (°C)	Peak temperatures (°C)	Final cure temperature (°C)	Cure heat (J/g)
EB-82	106	166.2-207.7	337	245.5

به ۳۰٪ تغییر محسوسی در خواص مکانیکی حاصل نشد. بنابراین، مناسب‌ترین ترکیب درصد آمیزه اپوکسی-بنزوکسازین، ۲۰/۸۰ در نظر گرفته شد. بنابراین، سایر ترکیبات با این ترکیب درصد ساخته شدند. در شکل ۷ اثر افزایش نانوسیلیکا بر آمیزه اپوکسی-بنزوکسازین نشان داده شده است. نانوسیلیکا همواره در درصدهای وزنی مختلف (به شرط کلوخه‌نشدن) اثر مثبتی را به دلیل سطح ویژه زیاد آن و افزایش برهم‌کنش میان پرکننده-ماتریس، بر خواص مکانیکی اپوکسی داشته است. همچنین پژوهش‌ها نشان داد، بنزوکسازین به‌طور ذاتی ظرفیت زیادی در نقش پرکننده دارد و قابلیت جذب تا ۳۵٪ وزنی نانوسیلیکا را بدون کاهش خواص مکانیکی و تشکیل کلوخه دارد [۱]. از این‌رو، استفاده از آن در آمیزه باعث افزایش ظرفیت

در دمای ۲۵°C انجام شد و نتایج در جدول ۶ آمده است. همان‌طور که در این جدول دیده می‌شود، اثر مقدار ترکیب درصد رزین بنزوکسازین بر رزین اپوکسی نشانگر بهبود مدول کششی است و اثر محسوسی بر استحکام کششی ندارد. پژوهش‌های پیشین نشان داد، اگر فقط از ترکیب دو رزین استفاده شود (بیش از ۵۰٪ اپوکسی) نمونه حاصل در این شرایط دمایی، پخت نمی‌شود و اپوکسی نقش نرم‌کننده را ایفا می‌کند و مانع پخت بنزوکسازین می‌شود [۱۴]، اما در این کار استفاده از عامل پخت و شتاب‌دهنده موجب شد تا اپوکسی در اتصال با بنزوکسازین، شبکه‌ای شده و با افزایش دما هم‌زمان هر دو رزین شبکه‌ای شوند. در نتیجه، مدول نمونه پخت‌شده تا ۱۷٪ افزایش یافت. با توجه به اینکه با افزایش مقدار بنزوکسازین



شکل ۶- مقایسه طیف‌های  $^1\text{H}$  NMR رزین B با نمونه مرجع [۱۹].  
Fig. 6. Comparison of  $^1\text{H}$  NMR spectra of B resin with the reference sample [19].



شکل ۵- طیف FTIR رزین سنتز شده و مقایسه با نمونه مرجع [۲۰].  
Fig. 5. FTIR spectra of the synthesized resin and comparison with the reference sample [20].

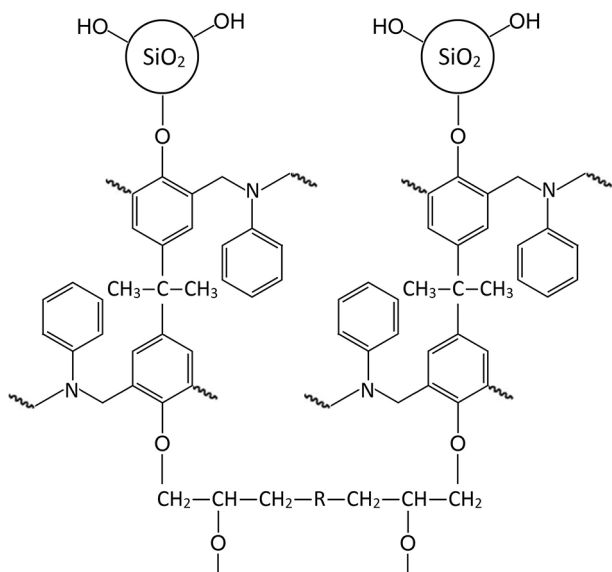
جدول ۶- نتایج آزمون‌های کشش.

Table 6. The results of tensile tests.

Sample name	B (%)	Silica (%)	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)	Tensile modulus (GPa)
E	0	0	52±3	2.08±0.04	3.33±0.05
E-Si2	0	2	57.3±4	2.2±0.16	3.4±0.024
EB-82	20	0	50.15±4	1.61±0.1	3.9±0.023
EB-73	30	0	50.1±5	1.29±0.17	3.9±0.012
EB-82-Si2	20	2	58.4±4	1.8±0.15	4.1±0.02
EB-82-Si4	20	4	42.06±3	1.2±0.18	5±0.053

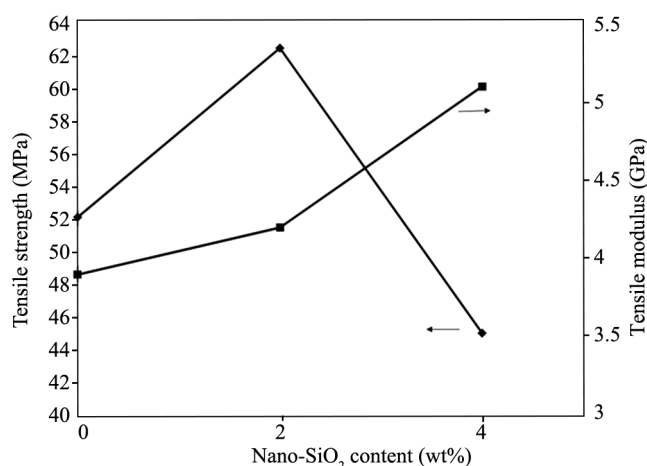
بنزوکسازین و حذف هیدروژن OH- بنزوکسازین) و چون در اثر این اتصال تعداد گروه‌های هیدروکسیل آزاد (هیدروکسیل‌های باقی‌مانده روی سطح سیلیکا) در طول زنجیر پلیمری افزایش می‌یابد، چسبندگی و مدول آمیزه نیز به‌طور شایان توجهی زیاد می‌شود (شکل ۸). در ضمن، وجود پیوند شیمیایی Si-O-C موجب شد تا اثر بهبود هر دو عامل تقویت‌کننده در کنار هم نسبت به استفاده به‌طور مجزا (در باره آمیزه اپوکسی دارای ۲٪ وزنی سیلیکا که اطلاعات آن در دسترس است) بهبود خواص بیشتری را نتیجه دهد و اثر دوبرابر بر خواص مکانیکی نهایی داشته باشد (شکل ۹).

پراکنندگی و بهبود توزیع ذرات در آمیزه می‌شود. با توجه به مطالب گفته‌شده و نتایج آزمون کشش همان‌طور که انتظار می‌رفت، مدول کششی افزایش شایان توجهی یافته و در مجموع در آمیزه دارای ۲٪ سیلیکا به‌طور هم‌زمان استحکام و مدول کششی نسبت به اپوکسی خالص به‌ترتیب حدود ۱۳/۶۳ و ۲۶٪ افزایش یافته است. در نمونه دارای ۴٪ سیلیکا نسبت به اپوکسی خالص استحکام کاهش (۱۸٪) و مدول افزایش (۳٪) یافت. مدول منحصر به‌فرد به‌دست‌آمده در نمونه دارای ۴٪ سیلیکا (۵/۱ GPa) با هیچ یک از تقویت‌کننده‌ها به‌تنهایی محقق نمی‌شد. اما، ترکیب دو تقویت‌کننده افزایش مدول را نتیجه داد. افزون بر سطح ویژه زیاد که پیش‌تر بیان شد، خواص آب‌دوستی سیلیکای استفاده‌شده (وجود گروه‌های هیدروکسیل روی سطح سیلیکا) از نظر مولکولی باعث اتصال شیمیایی آن به زنجیر بنزوکسازین شد (اتصال به گروه هیدروکسیل روی زنجیر



شکل ۸- ساختار مولکولی پیش‌بینی‌شده برای اتصال اجزای آمیزه دارای سیلیکا [۱].

Fig. 8. The predicted molecular structure for the binding of components of silica-containing blend.



شکل ۷- اثر افزودن نانوذرات سیلیکا بر خواص مکانیکی آمیزه‌های اپوکسی-بنزوکسازین.

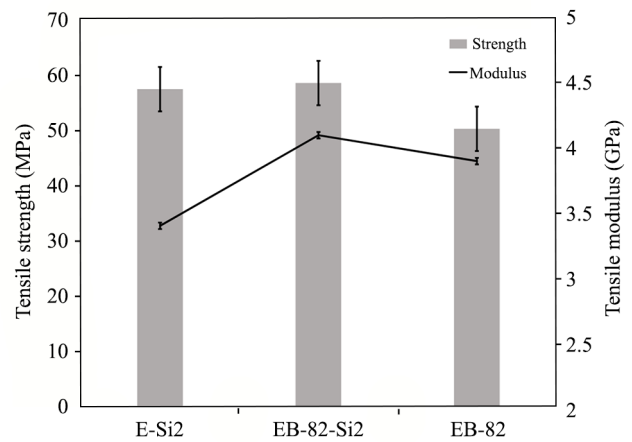
Fig. 7. Effect of adding silica nanoparticles on mechanical properties of epoxy-benzoxazine blends.



هدف از رزین پایه فنولی بنزوکسازین با خواص مکانیکی ویژه و نانوسیلیکا به عنوان تقویت کننده استفاده شد. در ادامه، ابتدا اثر افزایش ترکیب درصد وزنی این رزین بر خواص گرمایی آمیزه بررسی شد. سپس، اثر آن بر خواص مکانیکی آمیزه اپوکسی-بنزوکسازین ارزیابی شد. نتایج آزمون‌های DSC، <sup>1</sup>HNMR و FTIR تأیید کرد که رزین سنتز شده در این پژوهش، رزین بنزوکسازین بر پایه آنیلین و بیس فنول A است. همان‌طور که پیش‌بینی شده بود، اضافه کردن رزین بنزوکسازین به اپوکسی در درصد وزنی کم (۲۰٪) با استفاده از عامل پخت و شتاب‌دهنده به بهبود مدول کششی اپوکسی تا حدود ۱۷٪ منجر شد که با افزایش این مقدار از ۲۰٪ به ۳۰٪ تغییر محسوسی در مقدار مدول و استحکام کششی آمیزه حاصل نشد. بنابراین، برای ساخت سایر آمیزه‌ها از EB-82 استفاده شد. استفاده از ۲ و ۴٪ وزنی نانوسیلیکا همراه با رزین بنزوکسازین باعث افزایش چشمگیر مقدار مدول کششی اپوکسی شد (به ترتیب ۲۶ و ۵۳٪) و از آنجا که اثر افزایش مدول کششی نانوسیلیکا و رزین بنزوکسازین در کنار هم بیشتر از اثر هر یک از آنهاست، این نتیجه تأییدی است، بر اینکه برای دستیابی به مدول کششی بسیار خوب آمیزه‌های اپوکسی، استفاده از یک عامل تقویت کننده به تنهایی نمی‌تواند مفید واقع شود.

## مراجع

- Okhawilai M., Dueramae I., Jubsilp C., and Rimdusit S., Effects of High Nano-SiO<sub>2</sub> Contents on Properties of Epoxy-Modified Polybenzoxazine, *Polym. Compos.*, **38**, 2261-2271, 2015.
- Kwon S.C., Adachi T., Araki W., and Yamaji A., Effect of Composing Particles of Two Sizes on Mechanical Properties of Spherical Silica-Particulate-Reinforced Epoxy Composites, *Compos. Part B-Eng.*, **39**, 740-746, 2008.
- Zamanian M., Mortezaei M., Salehnia B., and Jam J., Fracture Toughness of Epoxy Polymer Modified with Nanosilica Particles: Particle Size Effect, *Eng. Fract. Mech.*, **97**, 193-206, 2013.
- Dmitriev A.I., Häusler I., Österle W., Wetzel B., and Zhang G., Modeling of the Stress-Strain Behavior of an Epoxy-based Nanocomposite Filled with Silica Nanoparticles. *Mater. Design*, **89**, 950-956, 2016.
- Tarrío-Saavedra J., López-Beceiro J., Naya S., Gracia C., and Artiaga R., Controversial Effects of Fumed Silica on the Curing and Thermomechanical Properties of Epoxy Composites, *Express Polym. Lett.*, **4**, 382-395, 2010.
- Ochi M., Tsuyuno N., Sakaga K., Nakanishi Y., and Murata Y., Effect of Network Structure on Thermal and Mechanical Properties of Biphenol-type Epoxy Resins Cured with Phenols, *J. Appl. Polym. Sci.*, **56**, 1161-1167, 1995.
- Ning X. and Ishida H., Phenolic Materials via Ring-opening Polymerization: Synthesis and Characterization of Bisphenol-A Based Benzoxazines and Their Polymers, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **32**, 1121-1129, 1994.
- Hshieh F.Y. and Beeson H.D., Flammability Testing of Flame-retarded Epoxy Composites and Phenolic Composites, *Fire Mater.*, **21**, 41-49, 1997.
- Kausar A., Polyamide-grafted-Multi-Walled Carbon Nanotube Electrospun Nanofibers/Epoxy Composites, *Fiber. Polym.*, **15**, 2564-2571, 2014.
- Shi H.Y., Zhang L. and Cui J.H., Study on of Cure Reaction Kinetics of Polyamide-Imide-Epoxy Resin. , *Adv. Mater. Res.*, **746**, 128-131, 2013.



شکل ۹- اثر افزودن بنزوکسازین و نانوسیلیکا بر خواص مکانیکی اپوکسی به‌طور مجزا و با هم.

Fig. 9. Effect of adding of benzoxazine and nanosilica on mechanical properties of epoxy separately and together.

## نتیجه‌گیری

هدف از پژوهش حاضر دست‌یافتن به آمیزه تقویت شده اپوکسی برای رسیدن به مدول کششی زیاد بوده است. برای دستیابی به این

11. Agag T., Liu J., Graf R., Spiess H. W. and Ishida H. I., Benzoxazole Resin: A Novel Class of Thermoset Polymer via Smart Benzoxazine Resin, *Macromolecules*, **45**, 8991-8997, 2012.
12. Liu J. I. H. I. S. J., A New Class of Phenolic Resins with Ring-opening Polymerization, *The Polymeric Materials Encyclopedia*, 1st ed., Florida, USA, 484-94, 1996.
13. Ning X. and Ishida H., Phenolic Materials via Ring-opening Polymerization of Benzoxazines: Effect of Molecular Structure on Mechanical and Dynamic Mechanical Properties, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 921-927, 1994.
14. Ishida H. and Allen D. J., Mechanical Characterization of Copolymers Based on Benzoxazine and Epoxy, *Polymer*, **37**, 4487-4495, 1996.
15. www.Huntsman.com/Advanced Material/Araldite® MT35600 Benzoxazine Resin, 2013.
16. Kimura H., Matsumoto A., Hasegawa K., Ohtsuka K. and Fukuda A., Epoxy Resin Cured by Bisphenol A Based Benzoxazine, *J. Appl. Polym. Sci.*, **68**, 1903-1910, 1998.
17. Rimdusit S., Jubsilp C., and Tiptipakorn S., *Alloys and Composites of Polybenzoxazines*, Springer, 29-65, 2013.
18. Chutayothin P. and Ishida H., Cationic Ring-opening Polymerization of 1,3-Benzoxazines: Mechanistic Study Using Model Compounds, *Macromolecules*, **43**, 4562-4572, 2010.
19. Ishida H. and Rodriguez Y., Curing Kinetics of a New Benzoxazine-based Phenolic Resin by Differential Scanning Calorimetry, *Polymer*, **36**, 3151-3158, 1995.
20. Ishida H. and Rodriguez Y., Catalyzing the Curing Reaction of a New Benzoxazine-based Phenolic Resin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **58**, 1751-1760, 1995.