

## Synthesis and Characterization of 4,4'-Bis(maleimido)-diphenylmethane Resin and Evaluation of Its Curing Behavior in Blending with Epoxy Resin

Mahdi Payamani, Hassan Fattahi\*, Mehrzad Mortezaei

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

Received: 1 June 2022, accepted: 4 December 2022

### ABSTRACT

#### Keywords:

bismaleimide,  
epoxy,  
blend,  
cure,  
interlaminar shear strength

**Hypothesis:** Bismaleimide resin, due to its favorable mechanical and thermal properties, can improve the properties of epoxy resin. 4,4'-Bis(maleimido)-diphenylmethane resin (BMI) is one of bismaleimide resins that can be cured simultaneously with epoxy resin by amine curing agents and both resins can be cured with the same curing cycle. This improves the physical-mechanical properties of epoxy-based composites.

**Methods:** BMI resin was synthesized using the reaction between maleic anhydride and 4,4'-diaminodiphenyl methane in acetone to form an intermediate of amic acid. The dehydration of the amic acid was carried out to form an imide using acetic anhydride, triethylamine and sodium acetate. The product was characterized by FTIR and <sup>1</sup>H NMR spectroscopy techniques. The synthesized resin was blended with DGEBA epoxy resins in different amounts of 10, 20, 30 and 40 phr. Next, the blends were cured by 4,4'-diaminodiphenyl methane as a curing agent, and the composites were prepared from the blends and glass fibers. The interlaminar shear strength (ILSS) of the prepared composites was measured as a key parameter of composites. The curing behavior of epoxy/bismaleimide blend was investigated using isothermal differential scanning calorimetry (DSC) and FTIR spectroscopy.

**Findings:** 4,4'-Bis(maleimido)diphenylmethane resin was used to improve ILSS properties of the composite prepared based on DGEBA epoxy resin and glass fibers. The value of 52.50 MPa was obtained as the optimum value of ILSS at 78°C for the mixture with 30 phr of bismaleimide. DGEBA and BMI resins have the ability to simultaneously cure by 73% and 78% using MDA curing agent at 160°C. Full curing of the epoxy and bismaleimide mixture requires a temperature higher than 160°C, such as 220°C.

(\*To whom correspondence should be addressed.

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

[hassan.fattahi@gmail.com](mailto:hassan.fattahi@gmail.com)

#### Please cite this article using:

Payamani M., Fattahi H., Mortezaei M., Synthesis and Characterization of 4,4'-Bis(maleimido)diphenylmethane Resin and Evaluation of Its Curing Behavior in Blending with Epoxy Resin, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **35**, 339-352, 2022.

# سنتز و شناسایی رزین ۴،۴-بیس(مالئیمیدو)دی فنیل متان و بررسی رفتار پخت آن در آمیخته سازی با رزین اپوکسی

مهدی پیامنی، حسن فتاحی\*، مهرزاد مرتضایی

تهران، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری های ساخت،  
پژوهشکده مهندسی کامپوزیت، گروه مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۱۷۷۴-۱۵۸۷۵

دریافت: ۱۴۰۱/۳/۱۱، پذیرش: ۱۴۰۱/۹/۱۳

## چکیده

**فرضیه:** رزین بیس مالئیمید با توجه به خواص مکانیکی و گرمایی مطلوبی که دارد می تواند در آمیخته سازی با رزین اپوکسی، خواص آن را بهبود دهد. رزین ۴،۴-بیس(مالئیمیدو)دی فنیل متان (BMI) یکی از انواع رزین های بیس مالئیمید است که قابلیت پخت همزمان با رزین اپوکسی به وسیله عامل های پخت آمینی را دارد و می توان با چرخه پخت یکسان هر دو رزین را پخت کرد و از این راه خواص فیزیکی-مکانیکی کامپوزیت های بر پایه اپوکسی را بهبود داد.

**روش ها:** رزین BMI با تشکیل ماده حدواسط آمیک اسید از واکنش مالئیک انیدرید و متیلن دی آنیلین (MDA) در حلال استون، سپس آگیری از آمیک اسید تشکیل شده و بستن حلقه ایمیدی با استفاده از استیک انیدرید و سدیم استات و کاتالیزگر تری اتیل آمین سنتز شد. محصول با طیف نمایی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) و رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن ( $^1\text{H NMR}$ ) شناسایی شد. رزین بیس مالئیمید سنتز شده در مقادیر مختلف ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ phr با رزین اپوکسی DGEBA و عامل پخت MDA مخلوط شد و کامپوزیت تهیه شده از آمیخته DGEBA/BMI و الیاف شیشه و عامل پخت MDA مورد آزمون استحکام برشی بین لایه ای (ILSS) قرار گرفت. در نهایت، رفتار پخت آمیخته DGEBA/BMI با نسبت ۳۰ phr از BMI و نسبت ۲۸/۲۹۴ phr از عامل پخت MDA، با آزمون های گرماسنجی پویایی تفاضلی (DSC) دما ثابت و طیف نمایی FTIR بررسی شد.

**یافته ها:** رزین ۴،۴-بیس(مالئیمیدو)دی فنیل متان برای بهبود خاصیت ILSS کامپوزیت تهیه شده بر پایه رزین اپوکسی DGEBA و الیاف شیشه استفاده شد. مقدار ۵۲/۵۰ MPa به عنوان مقدار بهینه ILSS در دمای ۷۸°C برای آمیخته دارای ۳۰ phr بیس مالئیمید به دست آمد. رزین های DGEBA و BMI به ترتیب قابلیت پخت ۷۳٪ و ۷۸٪ به طور همزمان با عامل پخت MDA در دمای ۱۶۰°C را دارند، به طوری که تکمیل پخت آمیخته اپوکسی و بیس مالئیمید به دمای بیش از ۱۶۰°C مانند دمای ۲۲۰°C نیاز دارد.

\*مسئول مکاتبات، پیام نگار:

fattahi@mut.ac.ir

hassan.fattahi@gmail.com

## واژه های کلیدی

بیس مالئیمید،

اپوکسی،

آمیخته،

پخت،

استحکام برشی بین لایه ای

## مقدمه

رزین‌های اپوکسی به دلیل مقاومت در برابر گرما، پایداری ابعادی، چسبندگی، مقاومت شیمیایی و خواص مکانیکی خوب به عنوان رزین‌های گرماسخت در ساخت کامپوزیت و پیش‌آغشته‌ها در صنایع هوافضا، خودرو، حمل‌ونقل زمینی و دریایی، صنایع شیمیایی، صنایع الکتریکی و الکترونیکی، مطالعه و استفاده تجاری می‌شوند [۴-۱]. از عوامل محدودکننده استفاده از رزین‌های اپوکسی در صنایع پیشرفته می‌توان نبود حفظ خواص مکانیکی در دماهای بیش از دمای محیط اشاره کرد [۷-۵]. به همین منظور، مطالعات گسترده‌ای برای افزایش خواص مکانیکی و گرمایی رزین اپوکسی انجام شده است. یکی از این روش‌ها، استفاده از رزین اپوکسی دارای ساختار شیمیایی ویژه یا استفاده از عوامل پخت دارای ساختار ویژه است تا خواص گرمایی و مکانیکی رزین را افزایش دهد [۸-۱۰]. این رزین‌ها یا عوامل پخت با ساختار خاص معمولاً گران‌قیمت هستند و کامپوزیت‌های تولیدشده از آن‌ها خیلی مقرون‌به‌صرفه نیست. بنابراین، عمده تلاش‌ها در این راستا، به ویژه در داخل کشور، بهبود خواص رزین‌های اپوکسی متداول است.

برای بهبود خواص مکانیکی و گرمایی رزین‌های اپوکسی متداول می‌توان از افزودنی‌هایی نظیر نانوذرات سیلیکا [۱۱،۱۲]، مونت‌موریلونیت [۱۳،۱۴]، سیلکسکویی‌اکسان‌های اولیگومری چندوجهی [۱۵،۱۶]، نانولوله‌های کربن [۱۷،۱۸] و نانولوله‌های کربن اصلاح‌شده [۱۹،۲۰] استفاده کرد. در این روش‌ها، خواص مکانیکی و گرمایی کامپوزیت به دست آمده نسبت به رزین خالص افزایش می‌یابد، اما همچنان حفظ خواص مکانیکی در دماهای بیشتر یکی از چالش‌های اساسی این کامپوزیت‌ها به ویژه در قطعاتی است که قطعه ساخته شده متحمل افزایش دما می‌شود. یکی از راهکارهای افزایش خواص مکانیکی کامپوزیت‌ها در دماهای بیشتر، افزایش دمای نرم‌شوندگی رزین استفاده شده برای تهیه کامپوزیت از مسیر آمیخته‌سازی با رزین‌های دارای مقاومت گرمایی بیشتر است.

از پلیمرهای گرمانرمی که برای تقویت خواص مکانیکی و گرمایی رزین اپوکسی استفاده می‌شود، می‌توان به پلی‌سولفون‌ها [۲۱]، بنزوکسازین‌ها [۲۲]، پلی‌(اتر اتر کتون)‌ها [۲۳] و پلی‌(اتر ایمید)‌ها [۲۴] اشاره کرد. در آمیخته‌های اپوکسی-پلیمرهای گرمانرم، جدایی فاز از عوامل محدودکننده استفاده از این آمیخته‌هاست. زیرا، در صورت وقوع جدایی فاز، هر جزء خواص گرمایی و مکانیکی ویژه خود را نشان می‌دهد و عملاً تقویت خواص رزین اپوکسی محقق نمی‌شود. همچنین ممکن است، پلیمرهای گرمانرم استفاده شده موجب کاهش دمای گذار شیشه‌ای و مدول شوند [۲۵،۲۶]. آمیخته‌سازی رزین

اپوکسی با رزین‌های گرماسخت از سایر روش‌های مؤثر تقویت خواص مکانیکی و گرمایی رزین اپوکسی است. آمیخته‌های حاصل از دو پلیمر گرماسخت با یکدیگر دو شبکه پلیمری درهم‌نفوذی تشکیل می‌دهند که می‌تواند موجب رفع مشکل جدایی فاز شود [۲۷،۲۸]. از میان پلیمرهای گرماسخت، بیس‌مالئیمیدها خانواده‌ای از رزین‌های پلی‌ایمید هستند که مقاومت مکانیکی و گرمایی زیادی دارند. از سوی دیگر، رزین‌های بیس‌مالئیمید نسبت به سایر خانواده‌های پلی‌ایمید گرماسخت مانند PMR15 (تهیه شده از واکنش بین ۳،۳،۴،۴-بنزوفون‌تتراکربوکسیلیک انیدرید، نادیک انیدرید و متیلن دی‌آنیلین) و RP46 (تهیه شده از واکنش بین ۳،۳،۴،۴-بنزوفون‌تتراکربوکسیلیک انیدرید، نادیک انیدرید و اکسی دی‌آنیلین) به دما و فشار کمتری برای انجام فرایند پخت نیاز دارند [۲۹]. رزین‌های بیس‌مالئیمید از واکنش بین دو مول مالئیک انیدرید و یک مول دی‌آمین و سپس آگیری از ماده حدواسط تشکیل شده با عنوان آمیک اسید به کمک عوامل آگیر استیک انیدرید، تری‌اتیل آمین و سدیم استات به دست می‌آید [۳۰،۳۱].

در سال‌های اخیر پژوهشی با هدف تقویت خواص رزین اپوکسی به روش آمیخته‌سازی با بیس‌مالئیمیدها همچنین تقویت رزین‌های بیس‌مالئیمید به روش آمیخته‌سازی با رزین اپوکسی انجام شده است [۳۲-۳۶]. Dinakaran و همکاران [۳۷] نشان دادند، با اضافه شدن رزین بیس‌مالئیمید به رزین اپوکسی، خواص مکانیکی و دمای گذار شیشه‌ای رزین اپوکسی افزایش می‌یابد. به طوری که با اضافه شدن ۱۲٪ وزنی رزین بیس‌مالئیمید به رزین اپوکسی، دمای گذار شیشه‌ای رزین اپوکسی پخت شده با متیلن دی‌آنیلین می‌تواند از دمای ۱۶۵°C به دمای ۱۸۰°C افزایش یابد [۳۳]. برای بررسی رفتار واکنش پخت آمیخته اپوکسی-بیس‌مالئیمید، Vanaja و همکاران [۳۸] نشان دادند، با افزایش مقدار بیس‌مالئیمید در آمیخته اپوکسی-بیس‌مالئیمید، دمای بیشینه پخت آمیخته به دماهای بیشتر انتقال می‌یابد. مقدار و سرعت پخت هر یک از رزین‌های اپوکسی و بیس‌مالئیمید موجود در آمیخته تعیین‌کننده شکل‌شناسی آمیخته و به دنبال آن خواص مکانیکی و گرمایی آمیخته است، یعنی می‌توان با کنترل پخت هر یک از رزین‌ها به آمیخته‌ای همگن یا دارای فازهای جداگانه دست یافت. از این رو، Musto و همکاران [۳۹] افزون بر بررسی اثر مقدار بیس‌مالئیمید بر خواص مکانیکی آمیخته اپوکسی-بیس‌مالئیمید نشان دادند، واکنش گروه مالئیمید نسبت به گروه اپوکسی در نسبت برابر سریع‌تر اتفاق می‌افتد و واکنش پخت گروه مالئیمید تا حد زیادی مستقل از گروه آمینی است.

با وجود این، خواص مکانیکی و رفتار پخت کامپوزیت‌های تهیه شده

تهیه شده از رزین اپوکسی و الیاف شیشه، از بست آزمون خمش سه نقطه‌ای مستقر در دانشگاه صنعتی مالک اشتر با سرعت بارگذاری ۲ mm/min مطابق استاندارد ASTM D 2344 استفاده شد. در آزمون استحکام برشی بین لایه‌ای (interlaminar shear strength, ILSS) اندازه قطعات برابر با ۲/۷×۵/۵۴×۱۶/۶۲ mm برش داده شد. برای هر نمونه سه تکرار در نظر گرفته شده و نتایج با پراکندگی محاسبه شده از معادله STDEV Population با استفاده از نرم افزار Excel گزارش شد. استحکام برشی بین لایه‌ای کامپوزیت به روش سه نقطه‌ای (استحکام برشی تیر کوتاه)، با استفاده از نیروی وارد شده بر قطعه کامپوزیتی از معادله (۱) محاسبه می‌شود:

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

در این معادله m بیشینه جرم نشان داده شده به وسیله نمایشگر دستگاه (kg)، g نیروی گرانش زمین (۹/۸۲)، b عرض نمونه (cm) و d ضخامت نمونه (cm) است. برای ارزیابی سنتز رزین ۲، ۱-بیس (مالثیمیدو)دیفنیل متان و نیز رفتار پخت آمیخته اپوکسی-بیس مالثیمید از طیف سنج زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) مدل NICOLET 800 ساخت شرکت Thermo Fisher Scientific آمریکا در محدوده عدد موجی  $400 \text{ cm}^{-1}$  تا  $4000 \text{ cm}^{-1}$  استفاده شد. برای تحلیل نتایج آزمون FTIR و محاسبه درصد پخت طی انجام واکنش پخت به کمک محاسبه سطح زیر نمودار پیک‌های مربوط به گروه‌های عاملی مدنظر، از نرم افزار Origin 2022 استفاده شد. برای بررسی دقیق تر نمونه‌ها و توقف واکنش پخت پس از مدت زمان‌های مختلف ارزیابی شده در این آزمون، گفتنی است، با توجه به اینکه نمونه قرار داده شده روی قرص KBr به صورت لایه بسیار نازک است، سرد شدن نمونه از دمای  $160^\circ\text{C}$  تا دمای محیط (حدود  $25^\circ\text{C}$ ) را به دلیل اختلاف دمای زیاد، می‌توان به عنوان توقف واکنش در نظر گرفت، هرچند ممکن است، واکنش‌های پخت شروع شده نیز تا حدودی ادامه داشته باشند.

برای ثبت طیف‌های  $^1\text{H NMR}$  از طیف سنج رزونانس مغناطیسی هسته  $400 \text{ MHz}$  مدل Bruker Ultra-Shield ساخت آلمان و حلال دی‌متیل سولفوکسید دوتریم دار شده ( $\text{DMSO-d}_6$ ) استفاده شد. همچنین، برای بررسی رفتار پخت آمیخته اپوکسی-بیس مالثیمید از دستگاه DSC مدل 200F3 ساخت شرکت NETZSCH آلمان در دمای ثابت  $180^\circ\text{C}$  و نیز از دمای محیط تا دمای  $350^\circ\text{C}$  با سرعت گرمادهی  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  به عنوان متداول ترین سرعت گرمادهی در منابع علمی استفاده شد.

از آمیخته اپوکسی-بیس مالثیمید و الیاف شیشه تاکنون گزارش نشده است. این خلأ مطالعاتی موجب می‌شود، سؤالات زیادی درباره استفاده از آمیخته اپوکسی-بیس مالثیمید به عنوان ماتریس کامپوزیت‌های الیاف بلند مطرح شود. بنابراین، هدف این مقاله، بررسی خاصیت استحکام بین لایه‌ای کامپوزیت‌های تهیه شده از آمیخته اپوکسی-بیس مالثیمید و الیاف شیشه در نسبت‌های مختلف این رزین هاست. همچنین، با توجه به اینکه چرخه پخت یکی از عوامل اساسی اثرگذار بر مقدار پخت و در نتیجه خواص نهایی کامپوزیت است [۴۰، ۴۱]، هدف بعدی این کار پژوهشی، ارائه چرخه پخت مناسب بر اساس بررسی رفتار پخت این دو رزین در مجاورت همدیگر است. در این مقاله، ابتدا رزین ۲، ۱-بیس (مالثیمیدو)دیفنیل متان به عنوان رزین بیس مالثیمید سنتز و شناسایی شد. سپس، اثر مقادیر مختلف بیس مالثیمید سنتز شده بر خواص مکانیکی کامپوزیت تهیه شده از آمیخته اپوکسی-بیس مالثیمید و الیاف شیشه برای اولین بار به عنوان گزارش علمی بررسی شد. در نهایت، رفتار پخت رزین‌های موجود در آمیخته، حین انجام واکنش پخت به کمک طیف‌نمایی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) و گرماسنجی پویایی تفاضلی (DSC) هم‌دما بررسی شد.

## تجربی

### مواد

رزین اپوکسی دی‌گلیسیدیل اتر بیس فنول A (DGEBA) با کد تجاری EPON828، چگالی  $1/2 \text{ g/cm}^3$  و وزن هم‌ارز  $183-188 \text{ g/mol}$  از شرکت مکرر، ایران، تهیه شد. مالئیک انیدرید، استیک انیدرید، سدیم استات، تری‌اتیل آمین، سدیم سولفات، استون، کلروفرم، متانول و متیلن دی‌آنیلین (MDA) به عنوان دی‌آمین برای سنتز رزین بیس مالثیمید و نیز عامل پخت رزین‌های اپوکسی و بیس مالثیمید، از شرکت Merck خریداری شدند. استون به عنوان حلال در سنتز رزین بیس مالثیمید پیش از استفاده با سدیم سولفات خشک شد. برای ساخت کامپوزیت بر پایه آمیخته اپوکسی-بیس مالثیمید، از پارچه شیشه بافته شده از نوع ساتین با وزن  $300 \text{ g/m}^2$  از شرکت Colan استرالیا استفاده شد.

### دستگاه‌ها

در این پژوهش، برای اطمینان از اثر مثبت رزین بیس مالثیمید بر خواص مکانیکی کامپوزیت تهیه شده از آمیخته اپوکسی-بیس مالثیمید بر پایه الیاف شیشه و مقایسه خواص مکانیکی آن با کامپوزیت

## روش‌ها

## سنتر رزین ۴،۴-بیس (مالئیمیدو)دی فنیل متان

ابتدا برای خشک کردن استون و جداسازی مقدار آب جزئی آن، ۳۰۰ mL استون درون ارلن ریخته شده و مقدار ۱۰ g نمک سدیم سولفات به آن اضافه شد. استون و سدیم سولفات مخلوط شده، نمک ته‌نشین شده و حلال خشک‌شده سر ریز شد. سپس، مقدار ۷/۹ g (۰/۰۸ mmol) مالئیک انیدرید درون ۱۰۰ mL استون خشک حل شد و به درون بالن ۲۵۰ mL سه‌دهانه منتقل شد. مقدار ۷/۲۸ g MDA (۰/۰۳۶ mmol) در ۵۰ mL استون خشک حل شد و قطره‌قطره به مدت ۳۰ min به محلول مالئیک انیدرید در استون تحت همزن مغناطیسی اضافه شد. دمای حمام تا ۶۰°C افزایش یافت و مخلوط واکنش تحت گاز نیتروژن به مدت ۱ h بازروانی شد. مقدار ۱۰/۳۸ mL استیک انیدرید (۰/۱ mmol) و ۰/۳ g سدیم استات (۰/۰۰۳۶ mmol) و ۵/۱ mL تری‌اتیل‌آمین (۰/۰۰۳۶ mmol) به محلول اضافه شد. مخلوط به دست‌آمده دوباره به مدت ۲ h در شرایط مشابه با واکنش مرحله اول بازروانی شد. پس از اتمام واکنش و سرد شدن، مخلوط به دست‌آمده به داخل آب یخ اضافه شد و جامد زرد رنگی با روش حلال-ضدحلال به دست آمد. حلال مخلوط سرریز و جامد به دست‌آمده به ترتیب چند مرتبه با آب مقطر و چند مرتبه با محلول آبی سدیم کربنات ۱۰٪ شست‌وشو داده شد. در نهایت، در دمای ۹۰°C درون آن خشک شد. به منظور خالص‌سازی نهایی، محصول به کمک محلول متانول-کلروفرم با نسبت ۱:۱ در فرایند بازبلورش قرار گرفت و دوباره داخل آن در ۶۰°C خشک شد.

## آمیخته‌سازی رزین‌های اپوکسی و بیس مالئیمید

برای بررسی اثر مقدار رزین بیس مالئیمید بر خواص کامپوزیت آمیخته-اپوکسی-بیس مالئیمید و الیاف شیشه، آمیخته‌هایی با مقادیر مختلف بیس مالئیمید با واحد قسمت بر صد (phr) مطابق جدول ۱ تهیه شدند. بدین منظور، ابتدا رزین اپوکسی DGEBA تا ۱۴۰°C گرما داده شد و مقدار معین رزین بیس مالئیمید به هر نمونه اضافه شد. پس از اختلاط کامل و به دست‌آمدن رزین همگن، به منظور جلوگیری از انجام واکنش پخت آمیخته با اضافه شدن عامل پخت MDA به آمیخته، دما تا ۱۰۰°C کاهش یافت و MDA به عنوان عامل پخت با نسبت‌های تعیین شده به هر یک از نمونه‌ها اضافه شد. فرایند اختلاط به کمک همزن مغناطیسی انجام شد تا مخلوط کاملاً همگنی حاصل شود. مقدار عامل پخت برای آمیخته اپوکسی-بیس مالئیمید با توجه به استوکیومتری رزین اپوکسی محاسبه شد و مقدار استفاده‌شده از رزین بیس مالئیمید نیز به نسبت ۱۰۰ گرم رزین اپوکسی محاسبه و مجموع

جدول ۱- کدگذاری نمونه‌ها و ترکیب‌بندی هر یک از آمیخته‌های اپوکسی-بیس مالئیمید.

Table 1. Samples coding and composition of each epoxy/BMI blend.

Sample code	Epoxy resin (phr)	BMI (phr)	MDA (phr)
EB0	100	0	26.294
EB10	100	10	30.294
EB20	100	20	34.294
EB30	100	30	38.294
EB40	100	40	42.294

آن‌ها در جدول ۱ آمده است. دمای شروع پخت رزین اپوکسی با عامل پخت MDA، ۱۰۰°C گزارش شده است. اما، سرعت پخت در این دما بسیار کم است [۴۲]. همچنین، MDA به سرعت ذوب می‌شود و آمیخته همگن به دست می‌آید. بدین ترتیب مشکلی حین فرایند اختلاط به وجود نمی‌آید.

## تهیه کامپوزیت‌های آمیخته اپوکسی-بیس مالئیمید با الیاف شیشه

برای تهیه کامپوزیت آمیخته اپوکسی-بیس مالئیمید با الیاف شیشه ابتدا الیاف به کمک آمیخته با نسبت ۴۰٪ وزنی آمیخته به کامپوزیت آغشته شد. در ترکیب درصدهای بیشتر بیس مالئیمید در آمیخته اپوکسی-بیس مالئیمید بهتر است، رزین گرم شود تا گرانروی آن کاهش یابد و فرایند آغشته‌سازی بهتر انجام شود. سپس، پیش‌آغشته‌ها به اندازه مناسب برش خوردند و به تعداد ۱۰ لایه روی یکدیگر قرار گرفتند. پس از لایه‌چینی، کامپوزیت‌های تهیه‌شده زیر فشار و با چرخه پخت ۲ h در دمای ۱۸۰°C و ۴ h در دمای ۲۲۰°C با سرعت گرمادهی ۳°C/min پخت شدند. چرخه پخت به دلیل انجام فرایند پخت هم‌زمان هر دو رزین اپوکسی و بیس مالئیمید در دمای ۱۸۰°C و سپس پخت تکمیلی آن‌ها در دمای ۲۲۰°C انتخاب شد. چرخه پخت استفاده‌شده برای پخت کامپوزیت در شکل ۱ نشان داده شده است.

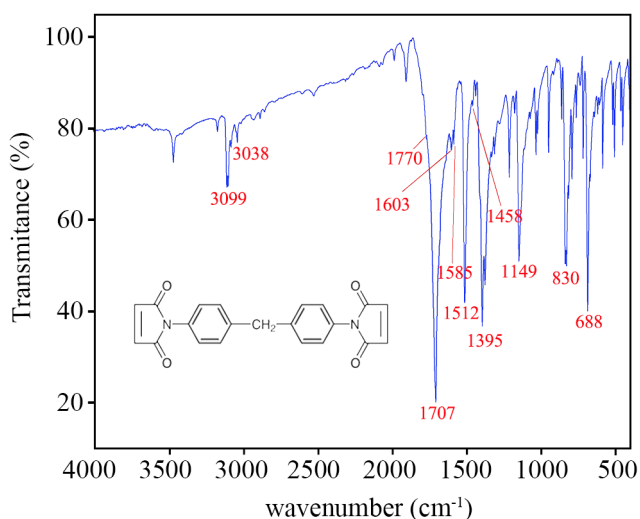
## نتایج و بحث

## سنتر و شناسایی رزین ۴،۴-بیس (مالئیمیدو)دی فنیل متان

رزین BMI مطابق سازوکاری که در شکل ۲ نشان داده شده است و روش گفته‌شده با استفاده از عوامل آبنگیر استیک انیدرید، سدیم استات و تری‌اتیل‌آمین سنتر شد. در این واکنش، ابتدا با حمله هسته‌دوستی

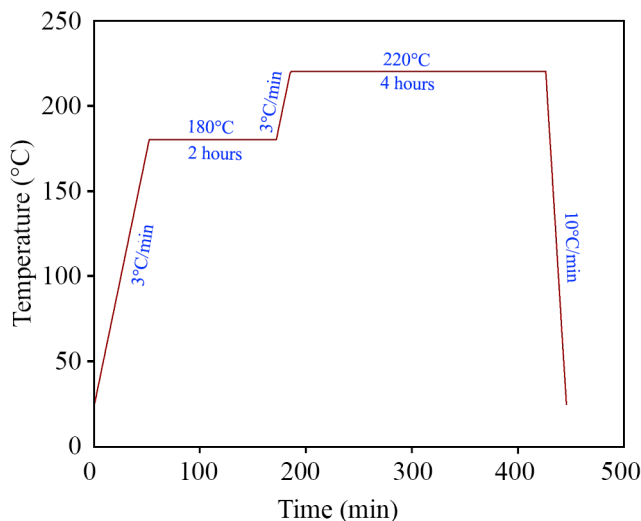
$3038 \text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش کششی C-H وینیلی مربوط هستند. نوارهای جذبی مربوط به ارتعاش‌های کششی پیوندهای دوگانه حلقه‌های آروماتیک در  $1603$ ،  $1512$ ،  $1458$ ،  $1395$  و  $1149 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده‌اند. نوارهای جذبی در  $3099$  و  $3038 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب به ارتعاش کششی پیوندهای C-H وینیلی و حلقه‌های فنیل مربوط هستند. نوار جذبی در  $830 \text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش خمشی خارج از سطح C-H حلقه‌های آروماتیک با استخلاف پارا و نوار جذبی در  $688 \text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش خمشی خارج از سطح C-H‌های وینیلی نسبت داده شدند.

طیف  $^1\text{H NMR}$  رزین بیس مالئیمید سنتزی در شکل ۴ نشان داده شده است. پیک تک‌شاخه در  $7.10 \text{ ppm}$  به هیدروژن‌های بنزینی ( $\text{CH}_2$ ) واقع بین دو حلقه بنزینی) و تک‌شاخه در  $7.16 \text{ ppm}$  به هیدروژن‌های وینیلی حلقه ایمیدی مربوط است. این دو هیدروژن مربوط به حلقه ایمیدی به دلیل معادل بودن، اثری روی هم نداشته و به صورت تک‌شاخه در یک موقعیت ظاهر شده‌اند. دو پیک دوشاخه واقع در محدوده جابه‌جایی شیمیایی  $7.2 \text{ ppm}$  تا  $7.4 \text{ ppm}$  با الگوی شکافتگی مخصوص به خود، به حلقه‌های بنزن دواستخلافی از نوع پارا مربوط است. به دلیل تراکم پیک‌ها در  $7.1 \text{ ppm}$  تا  $7.4 \text{ ppm}$ ، برای وضوح بیشتر، این ناحیه به صورت بزرگ‌نمایی شده در شکل ۴ نشان داده شده است. سایر پیک‌های شاخص در  $2.5$  و  $3.34 \text{ ppm}$  که انتگرال سطح زیر پیک آن‌ها مشخص نشده است، به حلال دی‌متیل سولفوکسید استفاده شده برای طیف‌گیری مربوط بوده و سایر پیک‌های ریز به ناخاصی‌ها مربوط بوده که مقادیر آن‌ها بسیار جزئی است.



شکل ۳- طیف FTIR رزین ۴،۴'-بیس (مالئیمیدو)دی‌فنیل متان سنتز شده.

Fig. 3. FTIR spectrum of synthesized 4,4'-bis(maleimido)diphenylmethane resin.

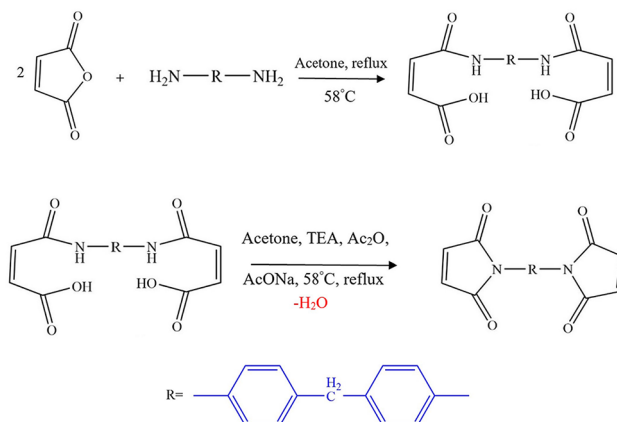


شکل ۱- چرخه پخت برای کامپوزیت‌های بر پایه آمیخته‌های مختلف تهیه شده از DGEBA/BMI.

Fig. 1. Cure cycle for composites based on DGEBA/BMI different blends.

آمین به گروه‌های کربونیل، ماده حدواسط آمیک اسید تشکیل شده و سپس با اضافه کردن عوامل جذب‌کننده آب، با جدا شدن یک مولکول آب از آمیک اسید، حلقه ایمیدی بسته می‌شود [۳۰].

برای شناسایی ساختار رزین سنتز شده BMI از طیف‌نمایی FTIR استفاده شد. طیف FTIR رزین سنتزی در شکل ۳ نشان داده شده است. مطابق شکل ۳، نوارهای جذبی ظاهر شده در اعداد موجی  $1707$  و  $1770 \text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش کششی  $\text{C=O}$  گروه ایمیدی، نوارهای جذبی در  $1149$  و  $1395 \text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش کششی C-N و نوار جذبی در



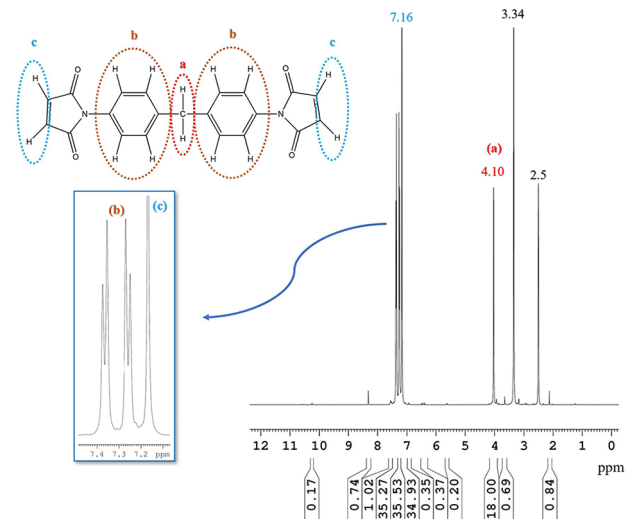
شکل ۲- سازوکار سنتز رزین ۴،۴'-بیس (مالئیمیدو)دی‌فنیل متان.

Fig. 2. Mechanism of synthesis of 4,4'-bis(maleimido)diphenylmethane resin (reprinted with permission from ref. 40.

Copyright 2021 Iran Polymer and Petrochemical Institute).

در صورت امکان افزایش خواص مکانیکی کامپوزیت بر پایه رزین اپوکسی در دماهای بیش از دمای محیط، در نسبت‌های مختلف به رزین اپوکسی اضافه شد. واکنش پخت رزین اپوکسی و بیس مالئیمید هر دو با عامل پخت آمینی قابل انجام هستند که سازوکار انجام واکنش رزین بیس مالئیمید در مجاورت عامل پخت آمینی در شکل ۵ نشان داده شده است [۲۳]. مطابق شکل ۵، واکنش پخت بیس مالئیمیدها می‌تواند به دو صورت هوموپلیمر شدن یا افزایش Michael با آمین‌ها انجام شود [۴۴]. با توجه به اینکه دمای شروع پخت به ساختار رزین و عامل پخت استفاده شده وابسته است [۳۰]، برای تعیین دمای شروع پخت رزین بیس مالئیمید سنتزی از روش DSC استفاده شد. گرمانگاشت DSC مربوط به پخت مخلوط ۴،۴-بیس (مالئیمیدو)دی فنیل متان به کمک MDA با نسبت مولی ۱:۱ در شکل ۶ نشان داده شده است. پیک‌های گرماگیر در دماهای ۷۸ و ۱۲۴°C به ترتیب به ذوب MDA و BMI مربوط است. از این منحنی DSC مشخص است، دمای شروع واکنش پخت ۱۳۷/۷۶°C و دمای انتهای واکنش پخت ۳۴۸/۷۶°C است. بدیهی است که با تغییر سرعت گرمادهی در آزمون DSC، دمای شروع و انتهای واکنش دستخوش تغییراتی می‌شود.

از سوی دیگر، رزین اپوکسی در مجاورت آمین‌ها به سه روش کلی واکنش با آمین نوع اول، آمین نوع دوم و هوموپلیمر شدن با شتاب‌دهندگی آمین نوع سوم پخت می‌شود [۴۳]. رزین اپوکسی DGEBA استفاده شده در این مقاله قابلیت شروع واکنش پخت با آمین آروماتیک را در دمای ۱۰۰°C دارد [۴۵]. با توجه به اینکه مطابق آزمون DSC (شکل ۶)، دمای شروع پخت بیس مالئیمید ۱۴۰°C تعیین شد، برای مهیا کردن شرایط لازم برای هم‌پختی این دو رزین در کنار

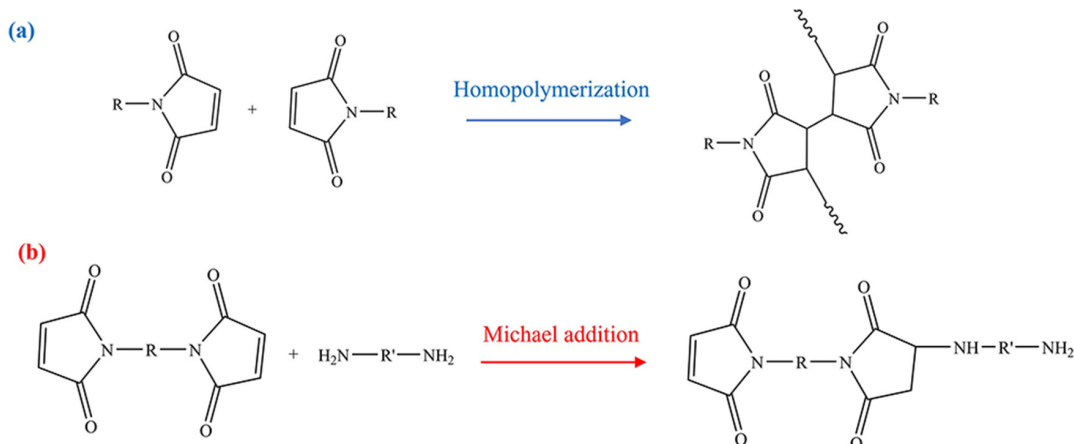


شکل ۴- طیف <sup>1</sup>H NMR رزین ۴،۴-بیس (مالئیمیدو)دی فنیل متان سنتز شده.

Fig. 4. <sup>1</sup>H NMR spectrum of synthesized 4,4'-bis(maleimido)-diphenylmethane resin.

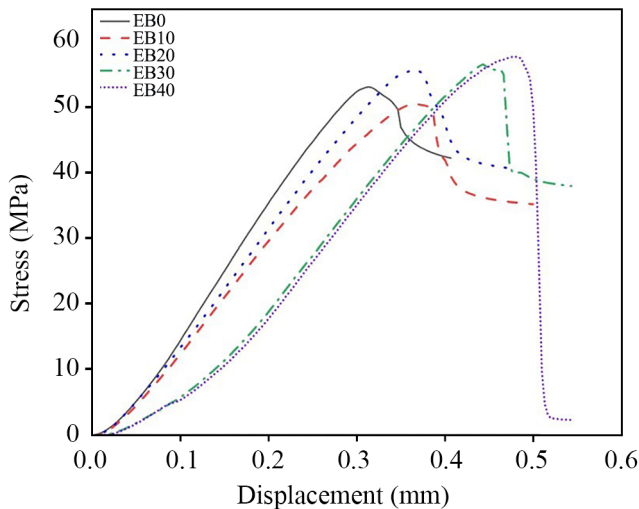
انتگرال پیک‌های مربوط به سه دسته پروتون در ساختار رزین در سه ناحیه ۴/۱۰، ۷/۱۶ و ۷/۴-۷/۲ ppm به صورت ۱۸:۳۴/۹۳:۷۰/۸۰ است. با تقسیم آن‌ها به کوچک‌ترین عدد به شکل ۳/۹۳:۱/۹۴:۱ درمی‌آید که با نسبت نظری ۲:۴:۸ یا ۱:۲:۴ تطابق خیلی خوبی داشته و نشان از سنتز موفقیت‌آمیز رزین بیس مالئیمید دارد.

**آمیخته‌سازی رزین BMI با اپوکسی به منظور بهبود خواص کامپوزیت‌های اپوکسی-الیاف شیشه**  
رزین ۴،۴-بیس (مالئیمیدو)دی فنیل متان سنتز شده به منظور حفظ و



شکل ۵- سازوکار واکنش‌های پخت بیس مالئیمید: (a) هوموپلیمر شدن و (b) افزایش Michael با دی آمین.

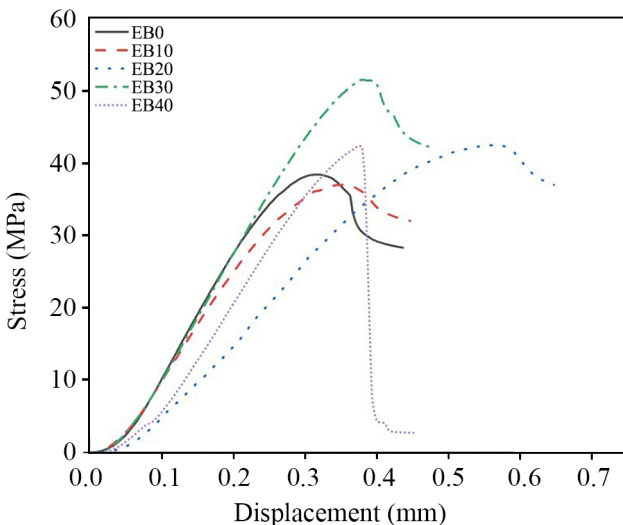
Fig. 5. Mechanism of curing reactions of bismaleimide: (a) homopolymerization and (b) Michael addition with diamine.



شکل ۷- آزمون استحکام کششی بین‌لایه‌ای کامپوزیت‌های تهیه‌شده از آمیخته‌های اپوکسی-BMI با الیاف شیشه در دمای محیط بر حسب جابه‌جایی.

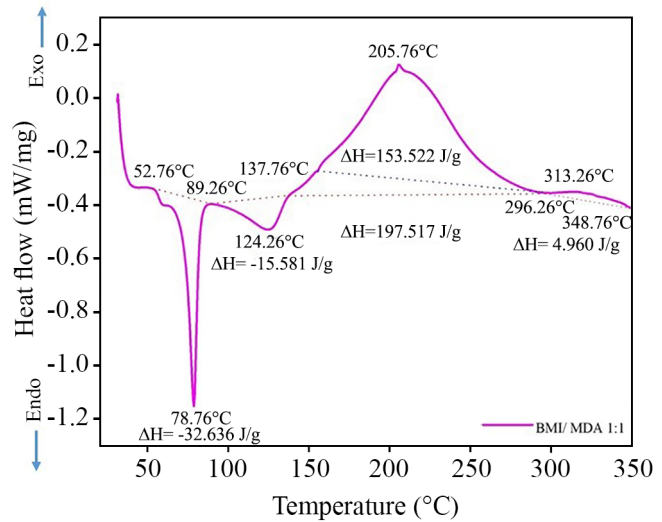
Fig. 7. ILSS analysis of prepared composites of epoxy/BMI blends with glass fiber at room temperature by displacement.

رزین بیس‌مالئیمید به حدی نرسیده است که اثر مثبت بر خواص مکانیکی کامپوزیت داشته باشد. از آنجا که مقدار بیس‌مالئیمید بسیار کم است، ممکن است احتمال برخورد مونومرهای واکنش نداده



شکل ۸- استحکام کششی بین‌لایه‌ای کامپوزیت‌های تهیه‌شده از آمیخته‌های اپوکسی-BMI با الیاف شیشه در ۷۸°C بر حسب جابه‌جایی.

Fig. 8. Interlaminar shear strength (ILSS) of the prepared composites of epoxy/BMI blends with glass fiber in 78°C by displacement.



شکل ۶- دمانگاشت DSC مخلوط BMI و MDA با نسبت مولی ۱:۱.

Fig. 6. DSC thermogram of BMI and MDA with molar ratio 1:1.

هم، پخت آمیخته تهیه‌شده در دو دمای ۱۶۰ و ۱۸۰°C بررسی شد. پخت تکمیلی آمیخته نیز در دمای ۲۲۰°C انجام شد. در این پژوهش، مقدار عامل پخت آمینی استفاده‌شده برای رزین اپوکسی به نسبت استوکیومتری و برای رزین بیس‌مالئیمید بر اساس مراجع قبلی [۴۶]، نسبت وزنی بیس‌مالئیمید به دی‌آمین برابر با ۲/۵ (نسبت مولی ۱/۳۸ برابر) انتخاب شد تا فرایند پخت مقداری از بیس‌مالئیمید از مسیر هوموپلیمر شدن انجام شود و در نتیجه استحکام و مدول مناسب برای رزین بیس‌مالئیمید به دست آید. برای بررسی رفتار پخت آمیخته و اطمینان از پخت کامل آن و رد چرخه پخت انتخاب‌شده، نمونه‌های تهیه‌شده مطابق جدول ۱ در آزمون ILSS قرار گرفتند تا از بین آن‌ها نمونه دارای بهترین استحکام در دمای زیاد انتخاب شده و بیشتر بررسی شود.

#### استحکام برشی بین‌لایه‌ای کامپوزیت‌های تهیه‌شده از آمیخته اپوکسی-بیس‌مالئیمید

برای بررسی اثر بیس‌مالئیمید سنتز شده بر خواص کامپوزیت تهیه‌شده از آمیخته اپوکسی-بیس‌مالئیمید، مطابق جدول ۱ از نمونه‌های تهیه‌شده با فرمول‌بندی‌های متفاوت آمیخته، آزمون ILSS در دمای محیط و دمای ۷۸°C انجام شد که نتایج آن در شکل‌های ۷ و ۸ نشان داده شده است. مقادیر ILSS برای این نمونه‌ها در دمای محیط و دمای ۷۸°C در جدول ۲ خلاصه شده است. مقادیر ILSS نشان می‌دهد، در نمونه کامپوزیت با فرمول‌بندی رزین دارای ۱۰ phr بیس‌مالئیمید، استحکام برشی بین‌لایه‌ای نسبت به کامپوزیت بدون رزین بیس‌مالئیمید کاهش یافته است. این مشاهده بدین صورت توجیه‌پذیر است که مقدار



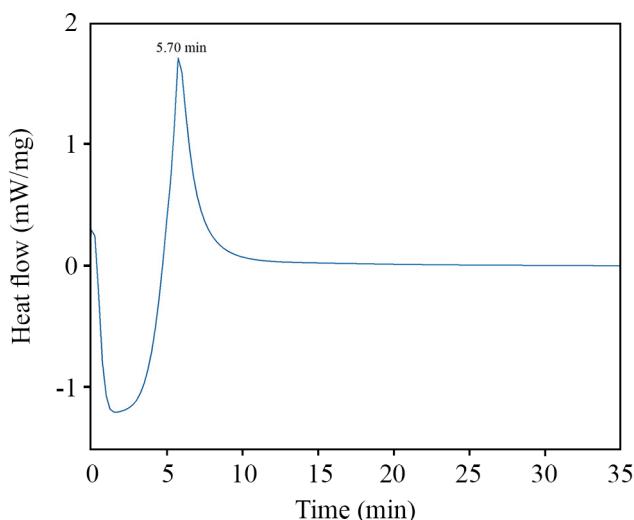
مقدار ۳۰ phr رزین بیس مالئیمید در آمیخته را می توان به عنوان مقدار بهینه برای ارتقای ILSS این کامپوزیت در نظر گرفت.

### بررسی رفتار پخت آمیخته اپوکسی-بیس مالئیمید

#### گرماسنجی پویایی تفاضلی

برای بررسی پخت آمیخته اپوکسی-بیس مالئیمید از آزمون های DSC و FTIR استفاده شد. بدین منظور، نمونه ۳۰ phr که دارای بهترین استحکام برشی بین لایه ای در بین نمونه های کامپوزیتی بود، در آزمون DSC با دمای ثابت ۱۸۰°C قرار گرفت. با توجه به نتایج DSC که در شکل ۹ نشان داده شده است، آمیخته اپوکسی-بیس مالئیمید به سرعت و در زمان ۱۰ min وارد واکنش شده و پس از آن واکنش پایان یافته است. این مشاهده می تواند بدین معنی باشد که واکنش پخت رزین های اپوکسی و بیس مالئیمید به طور کامل انجام شده یا برای ادامه واکنش پخت به دما و زمان بیشتری نیاز است. با توجه به اینکه گرمای حاصل از واکنش پخت هر یک از رزین های اپوکسی و بیس مالئیمید متفاوت است، بنابراین با پخت همزمان آن ها، امکان تعیین درصد پخت هر یک رزین ها وجود ندارد.

از سایر عواملی که باعث می شود، تشخیص درصد پخت هر یک از رزین ها در آمیخته با روش DSC مقدور نباشد، انطباق پیک گرمای پخت دمای ذوب رزین بیس مالئیمید و پیک گرمای حاصل از واکنش پخت آمیخته اپوکسی-بیس مالئیمید است که محاسبه گرمای حاصل از واکنش را دچار خطا می کند. بدین ترتیب برای تعیین درصد و سرعت پخت



شکل ۹- دمانگاشت هم دمای DSC در دمای ۱۸۰°C برای آمیخته اپوکسی-BMI با مقدار ۳۰ phr بیس مالئیمید.

Fig. 9. Isothermal DSC thermogram at 180°C for epoxy/BMI blend at 30 phr bismaleimide.

جدول ۲- مقادیر ILSS کامپوزیت های تهیه شده از آمیخته های اپوکسی-بیس مالئیمید و الیاف شیشه در دمای محیط و دمای ۷۸°C. Table 2. ILSS of the prepared composites of epoxy/BMI blends and glass fiber at room temperature and 78°C.

Sample	ILSS* (MPa)	
	at room temperature	at 78°C
EB0	50.32±2.41	37.85±0.53
EB10	49.34±1.52	37.02±0.85
EB20	53.96±3.57	42.71±0.70
EB30	55.19±4.34	48.35±0.74
EB40	56.60±1.73	42.02±1.57

\* Interlaminar shear strength.

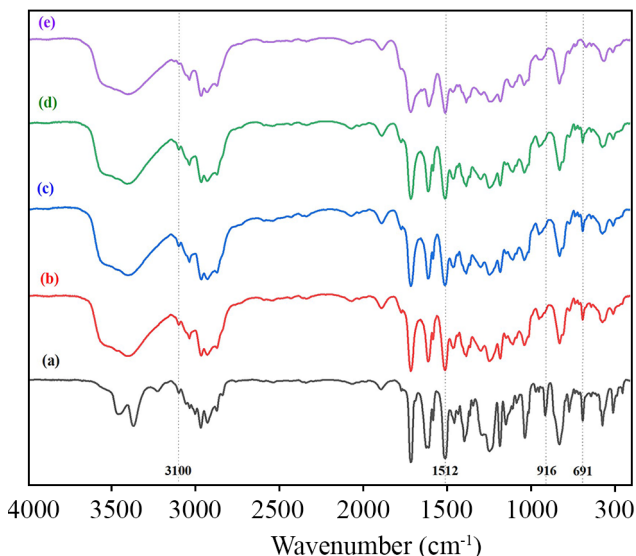
با یکدیگر برای انجام واکنش پخت کم باشد. دلیل این موضوع، افزایش جرم مولکولی، ایجاد شبکه های پلیمری و به دنبال آن کاهش نفوذپذیری بخش های پخت شده، است. بدین ترتیب مونومر های بیس مالئیمید و نیز عامل های پخت واکنش نداده به عنوان مولکول های کوچک باقی مانده در آمیخته عمل می کنند و با ایجاد تمرکز تنش، موجب کاهش نسبی استحکام برشی بین لایه ای کامپوزیت می شوند. از سوی دیگر، با افزایش مقدار بیس مالئیمید در آمیخته با مقادیر ۲۰، ۳۰ و ۴۰ phr، استحکام برشی بین لایه ای کامپوزیت افزایش می یابد که این موضوع ناشی از اثر استحکام بیشتر رزین بیس مالئیمید نسبت به رزین اپوکسی است.

مقادیر ILSS به دست آمده در دمای ۷۸°C نشان می دهد، مشابه نتایج آزمون ILSS در دمای محیط، با وجود مقدار ۱۰ phr بیس مالئیمید در آمیخته، خواص استحکام برشی بین لایه ای تغییر چندانی ندارد و به طور جزئی کاهش می یابد. در حالی که، با افزایش مقدار بیس مالئیمید در آمیخته به مقادیر ۲۰، ۳۰ و ۴۰ phr، مقدار ILSS افزایش می یابد. این در حالی است که در دمای ۷۸°C استحکام برشی بین لایه ای نمونه ۴۰ phr نسبت به نمونه ۳۰ phr کاهش می یابد. علت این موضوع، متأثر بودن همزمان ILSS از دو پارامتر چقرمگی و استحکام رزین است. زمانی که نمونه ها در دمای محیط مورد آزمون قرار می گیرند، رزین اپوکسی با خاصیت چقرمگی و بیس مالئیمید با افزایش استحکام آمیخته رزین ها، موجب افزایش مقدار ILSS می شوند. اما، با افزایش دما و نرم شدن رزین اپوکسی موجود در آمیخته، نقش بیس مالئیمید در انتقال تنش بیشتر می شود و از آنجا که تردی رزین بیس مالئیمید نقش بسیار موثرتری نسبت به استحکام آن بر مقدار ILSS دارد، کامپوزیت پس از نقطه بحرانی در اثر وجود رزین بیس مالئیمید در آمیخته، دچار شکست به صورت ترد و در مقادیر کمتری از ILSS می شود. بنابراین،

هر یک از رزین‌ها در آمیخته اپوکسی-بیس مالئیمید از بررسی واکنش پخت با طیف‌نمایی FTIR با گذشت زمان استفاده شد.

### طیف‌نمایی زیر قرمز تبدیل فوریه

برای بررسی رفتار پخت آمیخته بهینه تهیه شده از اپوکسی و بیس مالئیمید از پیک‌های شاخص ظاهر شده برای هر رزین در طیف‌نمایی FTIR و تغییرات آن‌ها با گذشت زمان استفاده شد. طیف‌های FTIR آمیخته اپوکسی-بیس مالئیمید ۳۰ phr در دمای پخت ۱۶۰°C و در زمان‌های مختلف ۰، ۵، ۱۰ و ۲۵ min از زمان واکنش در شکل ۱۰ نشان داده شده است. تغییر بارزی که با گذشت زمان و حین پخت در ساختار رزین اتفاق می‌افتد و قابلیت ردیابی تغییرات آن وجود دارد، تغییر شدت نوار جذبی گروه عاملی اپوکسی در عدد موجی ۹۱۶ cm<sup>-1</sup> است. برای رزین بیس مالئیمید، مطابق سازوکار پخت نشان داده شده در شکل ۵، این تغییرات را می‌توان در حذف پیوند دوگانه کربن-کربن جست‌وجو کرد. نوار جذبی ظاهر شده در ۳۰۹۹ cm<sup>-1</sup> به ارتعاش کششی C-H های قرار گرفته روی پیوند دوگانه کربن-کربن مربوط است که پس از فرایند پخت به اعداد موجی کمتر از ۳۰۰۰ cm<sup>-1</sup> جابه‌جا می‌شود. همچنین، نوار جذبی در ۶۹۱ cm<sup>-1</sup> به ارتعاش خمشی C-H های گروه مالئیمید پیش از فرایند پخت مربوط است که شدت این پیک نیز با انجام فرایند پخت کاهش می‌یابد و در نهایت با کامل شدن فرایند پخت به‌طور کامل حذف می‌شود. در پژوهش‌های قبلی [۴۷، ۴۸] به‌طور عمده از پیک واقع شده در ۳۰۹۹ cm<sup>-1</sup> برای محاسبه درجه پخت رزین بیس مالئیمید استفاده شده است، اما همان‌طور که از روی طیف‌های FTIR مشخص است، این ناحیه، ناحیه نسبتاً شلوغی است که پیک‌های مختلف با یکدیگر هم‌پوشانی کرده‌اند و با وجود اینکه این پیک‌ها با نرم‌افزار بررسی می‌شوند، احتمال وجود خطا در محاسبات زیاد است. بنابراین، برای محاسبه درصد پخت رزین بیس مالئیمید از پیک واقع شده در ۶۹۱ cm<sup>-1</sup> استفاده شد که تقریباً می‌توان گفت هیچ هم‌پوشانی با پیک‌های مجاور ندارد. نوار جذبی در ۱۵۱۲ cm<sup>-1</sup> به ارتعاش‌های کششی پیوندهای دوگانه حلقه‌های فنیل مربوط است که به‌عنوان مرجع استفاده شد. در شکل ۱۰ طیف‌های a، b، c و d به ترتیب مربوط به پخت نمونه در زمان‌های ۰، ۵، ۱۰ و ۲۵ min در دمای ۱۶۰°C هستند. همان‌طور که مشخص است، پیک‌های شاخص در رزین‌های اپوکسی و بیس مالئیمید در زمان‌های ۱۰ و ۲۵ min تقریباً ثابت است. بنابراین برای کامل شدن پخت، همین نمونه به مدت ۳۰ min در دمای ۲۲۰°C گرما داده شد. جدول ۳ مساحت سه پیک در اعداد موجی ۶۹۱، ۹۱۶ و ۱۵۱۲ cm<sup>-1</sup> را خلاصه کرده است. برای محاسبه درصد تبدیل



شکل ۱۰- طیف‌های FTIR آمیخته اپوکسی-BMI با نسبت ۳۰ phr در مجاورت عامل پخت در زمان‌های پخت مختلف: (a) پیش از پخت و پس از (b) ۵ min، (c) ۱۰ min، (d) ۲۵ min در دمای ۱۶۰°C و (e) پس از ۳۰ min در دمای ۲۲۰°C.

Fig. 10. FTIR spectra of epoxy/30 phr BMI mixture in present of curing agent: (a) before curing, and after (a) 5 min, (c) 10 min, (d) 25 min at 160°C, and (e) after 30 min at 220°C.

رزین اپوکسی از معادله (۲) و برای محاسبه درصد تبدیل رزین بیس مالئیمید از معادله (۳) استفاده شد:

$$DOC_{\text{Epoxy}} = \frac{A_{e0} - A_{en}}{A_{e0}} \quad (2)$$

$$DOC_{\text{Bismaleimid}} = \frac{A_{b0} - A_{bn}}{A_{b0}} \quad (3)$$

در این معادله‌ها  $DOC_{\text{Epoxy}}$  درجه پخت رزین اپوکسی،  $DOC_{\text{Bismaleimid}}$  درجه پخت رزین بیس مالئیمید،  $A_{e0}$  مساحت سطح زیر پیک ۹۱۶ cm<sup>-1</sup> مربوط به گروه اپوکسی پیش از انجام واکنش پخت،  $A_{en}$  مساحت سطح زیر پیک ۹۱۶ cm<sup>-1</sup> در مرحله nام از پخت،  $A_{b0}$  مساحت سطح زیر پیک ۶۹۱ cm<sup>-1</sup> مربوط ارتعاش خمشی C-H گروه مالئیمید و  $A_{bn}$  مساحت سطح زیر پیک ۶۹۱ cm<sup>-1</sup> در مرحله nام از پخت است. گفتنی است، به‌منظور حذف اثر غلظت نمونه و سایر عوامل روی شدت نوارهای جذبی، مساحت تمام پیک‌های  $A_{e0}$  تا  $A_{en}$  و  $A_{b0}$  تا  $A_{bn}$  نسبت به سطح زیر پیک ۱۵۱۲ cm<sup>-1</sup> به‌نجار شد که به ارتعاش‌های کششی پیوندهای دوگانه حلقه‌های آروماتیک مربوط است.

جدول ۳- سطح زیر پیک نوآرهای جذبی استفاده شده برای محاسبه درجه پخت رزین های اپوکسی و بیس مالئیمید با طیف نمای FTIR  
Table 3. The surface area under the peaks of used absorption bands for calculation of degree of curing of epoxy and bismaleimide resins by FTIR spectroscopy.

Curing time (min)	Peak area (cm <sup>-1</sup> )			DOC of epoxy (%)	DOC of BMI (%)
	691	916	1512		
0	452.53	748.86	2963.79	0	0
5	181.56	590.3	3900.58	39	69
10	200	434.32	4598.25	62	71
25	150	300	4465.67	73	78
30*	0	0	-	100	100

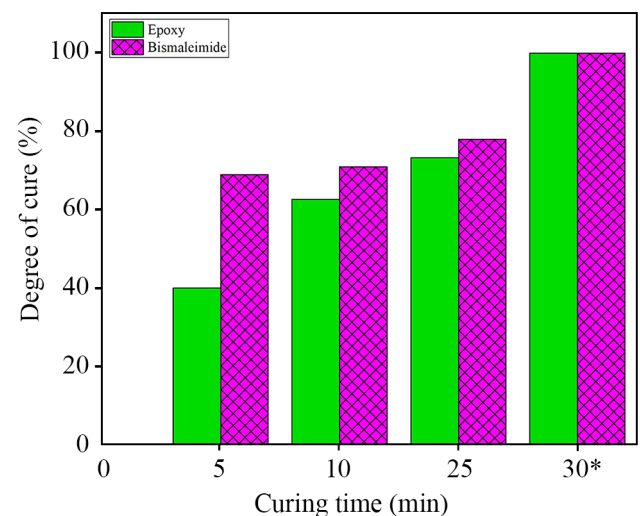
\* First 25 minutes at 160°C then 30 minutes at 220°C.

از راه واکنش با آمین های نوع دوم به دلیل ممانعت فضایی کمتر، بیشتر از سرعت واکنش های احتمالی پخت برای رزین بیس مالئیمید است. از این رو، این عامل باعث می شود با گذشت زمان، سرعت پخت رزین اپوکسی بیشتر شود. در نهایت، با افزایش دمای پخت تا ۲۲۰°C برای نمونه هایی که پیش تر تحت گرمادهی ۲۵ min در دمای ۱۶۰°C قرار گرفته بودند و فراهم شدن شرایط لازم برای انجام انواع واکنش های هوموپلیمر شدن و پخت با آمین ها برای هر دو رزین اپوکسی و بیس مالئیمید، پخت هر دو رزین اپوکسی و بیس مالئیمید کامل شده است.

### نتیجه گیری

رزین ۴،۴-بیس (مالئیمیدو)دی فنیل متان به عنوان رزین پلی ایمید گرماسخت از مواد اولیه مالئیک انیدرید و دی آمینودی فنیل متان، با خلوص زیاد سنتز و شناسایی شد. آمیخته سازی رزین بیس مالئیمید سنتز شده در مقادیر ۲۰، ۳۰ و ۴۰ phr با رزین اپوکسی، خواص کامپوزیت تهیه شده از رزین اپوکسی را در دمای محیط و در دمای ۷۸°C افزایش داد. همچنین با توجه به مقادیر ILSS به دست آمده، مشخص شد، آمیخته دارای ۳۰ phr دارای بیشینه مقدار ILSS در دمای ۷۸°C و آمیخته دارای ۴۰ phr دارای بیشینه مقدار ILSS در دمای محیط است. همچنین، رفتار پخت آمیخته اپوکسی-بیس مالئیمید مطالعه شد. نتایج FTIR نشان داد، در دمای ۱۶۰°C هر دو رزین اپوکسی و بیس مالئیمید وارد واکنش پخت می شوند و با اینکه رزین بیس مالئیمید ابتدا لازم است، در این دما ذوب شود، رقابت خوبی با واکنش پخت رزین اپوکسی دارد، به طوری که در ابتدای

در شکل ۱۱ درجه پخت رزین بیس مالئیمید نسبت به رزین اپوکسی در زمان های مختلف به صورت نمودار ستونی نشان داده شده است. بر اساس این شکل، درجه پخت رزین بیس مالئیمید نسبت به رزین اپوکسی در ابتدای واکنش و تا مدت ۵ min بیشتر است. پس از گذشت ۱۰ min از شروع واکنش تا انتهای فرایند پخت، سرعت پخت رزین اپوکسی بیشتر می شود. اما، همواره درجه پخت رزین بیس مالئیمید بیشتر از رزین اپوکسی است. این پدیده بدین صورت توجیه پذیر است که پس از زمان ۱۰ و ۲۵ min از واکنش پخت، با مصرف شدن آمین های نوع اول به وسیله رزین های اپوکسی و بیس مالئیمید، سرعت واکنش پخت رزین های اپوکسی



شکل ۱۱- درجه پخت رزین های اپوکسی و BMI در زمان های ۰، ۵، ۱۰ و ۲۵ min در دمای ۱۶۰°C و ۳۰ min در دمای ۲۲۰°C.

Fig. 11. Degree of curing of epoxy and BMI resins at 0, 5, 10, 25 min at 160°C and 30 min at 220°C.

مجاورت مقادیر ۲۰، ۳۰ و ۴۰ phr بیس مالئیمید در دمای محیط و نیز در دمای زیاد افزایش می‌یابد. با توجه به اینکه ILSS به‌عنوان یکی از پارامترهای کلیدی در تهیه کامپوزیت‌هاست، بنابراین آمیخته تهیه‌شده قابلیت استفاده به‌عنوان ماتریس کامپوزیت‌های استفاده‌شده را در دماهای زیاد دارد.

واکنش تبدیل رزین بیس مالئیمید سرعت بیشتری نسبت به تبدیل گروه‌های اپوکسی دارد. از سوی دیگر، نتایج نشان داد، برای پخت کامل رزین بیس مالئیمید لازم است، دمای واکنش بیشتر شده تا امکان هوموپلیمر شدن رزین بیس مالئیمید فراهم شود. نتایج این پژوهش نشان می‌دهد، استحکام ILSS کامپوزیت‌های بر پایه اپوکسی در

## مراجع

- Pham H.Q. and Marks M.J., Epoxy Resins, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, **13**, 156-244, 2000.
- Kulshreshtha A.K. and Vasile C., *Handbook of Polymer Blends and Composites*, Rapra Technology Limited, United Kingdom, **1**, 2002.
- Payamani M., Fattahi H., and Mortezaei M., Dual-Curing Systems of Epoxy Resin for Using in Prepreg Manufacturing, *Basparesheh (Persian)*, **12**, 56-67, 2022.
- Naderi-Samani H., Razavi R.S., Loghman-Estarki M., Ramazani M., Barekat M., Mishra A., and Fattahi H., The Effects of Cloisite 20A Content on the Adhesion Strength and Corrosion Behavior of Poly(amide-imide)/Cloisite 20A Nanocomposite Coatings, *Compos. B. Eng.*, **175**, 107154, 2019.
- Halpin J.P., Pandolfini P.P., Biermann P.J., Kistenmacher T.J., Hunter L.W., O'Connor J.S., and Jablonski D.G., F/A-18E/F Program Independent Analysis, *Johns Hopkins APL Tech. Dig.*, **18**, 33, 1997.
- Soles C.L., Chang F.T., Gidley D.W., and Yee A.F., Contributions of the Nanovoid Structure to the Kinetics of Moisture Transport in Epoxy Resins, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **38**, 776-791, 2000.
- Wang W., Perng L., Hsiue G., and Chang F., Characterization and Properties of New Silicone-Containing Epoxy Resin, *Polymer*, **41**, 6113-6122, 2000.
- Jin F.L., Li X., and Park S.-J., Synthesis and Application of Epoxy Resins: A Review, *J. Ind. Eng. Chem.*, **29**, 1-11, 2015.
- Gholipour I., Amiri I., Fattahi H., and Mortezaei M., Effect of Solid Epoxy Resin on Properties of an Epoxy/Glass Prepreg, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **34**, 485-497, 2021.
- Jahani M., Fatahi H., and Mortezaei M., Effect of Aromatic Amine Structure as a Curing Agent on Molecular Packing and Mechanical Properties of Cured Epoxy Resin, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **32**, 267-276, 2019.
- Akherati Sany S.R., Mortezaei M., and Amiri Amraei I., Improving Fracture Toughness of Epoxy Nanocomposites by Silica Nanoparticles, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **30**, 3-17, 2017.
- Zamanian M., Ashenai Ghasemi F., and Mortezaei M., Interphase Characterization and Modeling of Tensile Modulus in Epoxy/Silica Nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **138**, 49755, 2021.
- Wu Z., Gao S., Chen L., Jiang D., Shao Q., Zhang B., Zhai Z., Wang C., Zhao M., Ma Y., Zhang X., Weng L., Zhang M., and Guo Zh., Electrically Insulated Epoxy Nanocomposites Reinforced with Synergistic Core-Shell SiO<sub>2</sub>@MWCNTs and Montmorillonite Bifillers, *Macromol. Chem. Phys.*, **218**, 1700357, 2017.
- Chen C. and Curliss D., Processing and Morphological Development of Montmorillonite Epoxy Nanocomposites, *Nanotechnology*, **14**, 643, 2003.
- Qi Z., Zhang W., He X., and Yang R., High-Efficiency Flame Retardancy of Epoxy Resin Composites with Perfect T8 Caged Phosphorus Containing Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (P-POSSs), *Compos. Sci. Technol.*, **127**, 8-19, 2016.
- Seidi F., Jouyandeh M., Taghizadeh A., Taghizadeh M., Habibzadeh S., Jin Y., Xiao H., Zarrintaj P., and Saeb M.R., Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane/Epoxy Coatings: A Review, *Surf. Innov.*, **9**, 3-16, 2020.
- Zhou Y., Wu P., Cheng Z., Ingram J., and Jeelani S., Improvement in Electrical, Thermal and Mechanical Properties of Epoxy by Filling Carbon Nanotube, *Express Polym. Lett.*, **2**, 40-48, 2008.
- Kim J.A., Seong D.G., Kang T.J., and Youn J.R., Effects of Surface Modification on Rheological and Mechanical Properties of CNT/Epoxy Composites, *Carbon*, **44**, 1898-1905, 2006.
- Zhang J., Kong Q., and Wang D.-Y., Simultaneously Improving

- the Fire Safety and Mechanical Properties of Epoxy Resin with Fe-CNTs via Large-Scale Preparation, *J. Mater. Chem.*, **6**, 6376-6386, 2018.
20. Gojny F.H., Nastalczyk J., Roslaniec Z., and Schulte K., Surface Modified Multi-Walled Carbon Nanotubes in CNT/Epoxy-Composites, *Chem. Phys. Lett.*, **370**, 820-824, 2003.
  21. Sun Z., Xu L., Chen Z., Wang Y., Tusiime R., Cheng C., Zhou S., Liu Y., Yu M., and Zhang H., Enhancing the Mechanical and Thermal Properties of Epoxy Resin via Blending with Thermoplastic Polysulfone, *Polymers*, **11**, 461, 2019.
  22. 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.
  23. Francis B., Poel G.V., Posada F., Groeninckx G., Rao V.L., Ramaswamy R., and Thomas S., Cure Kinetics and Morphology of Blends of Epoxy Resin with Poly(ether ether ketone) Containing Pendant Tertiary Butyl Groups, *Polymer*, **44**, 3687-3699, 2003.
  24. Wang M., Yu Y., Wu X., and Li S., Polymerization Induced Phase Separation in Poly(ether imide)-Modified Epoxy Resin Cured with Imidazole, *Polymer*, **45**, 1253-1259, 2004.
  25. Chen J. and Taylor A.C., Epoxy Modified with Triblock Copolymers: Morphology, Mechanical Properties and Fracture Mechanisms, *J. Mater. Sci.*, **47**, 4546-4560, 2012.
  26. Zheng N., Sun W., Liu H.-Y., Huang Y., Gao J., and Mai Y.-W., Effects of Carboxylated Carbon Nanotubes on the Phase Separation Behaviour and Fracture-Mechanical Properties of an Epoxy/Polysulfone Blend, *Compos. Sci. Technol.*, **159**, 180-181, 2018.
  27. Dean K., Cook W.D., Zipper M., and Burchill P., Curing Behaviour of IPNs Formed from Model VERs and Epoxy Systems I Amine Cured Epoxy, *Polymer*, **42**, 1345-1359, 2001.
  28. Karger-Kocsis J., Gryshchuk O., and Schmitt S., Vinylester/Epoxy-Based Thermosets of Interpenetrating Network Structure: An Atomic Force Microscopic Study, *J. Mater. Sci.*, **38**, 413-420, 2003.
  29. Iredale R.J., Ward C., and Hamerton I., Modern Advances in Bismaleimide Resin Technology: A 21st Century Perspective on the Chemistry of Addition Polyimides, *Prog. Polym. Sci.*, **69**, 1-21, 2017.
  30. Falahi A., Rajabi L., and Afshar T.F., DSC Analysis of Thermosetting Polyimides Based on Three Bismaleimide Resin Eutectic Mixtures, *Iran. Polym. J.*, **20**, 161-171, 2011.
  31. Huang F., Huang F., Zhou Y., and Du L., Preparation and Properties of Bismaleimide Resins Modified with Hydrogen Silsesquioxane and Dipropargyl Ether and Their Composites, *Polym. J.*, **42**, 261-267, 2010.
  32. Dinakaran K., Kumar R.S., and Alagar M., Bismaleimides (N,N'-Bismaleimide-4,4'-Diphenylmethane and N,N'-Bismaleimido-4,4'-Diphenylsulfone) Modified Bisphenoldicyanate-Epoxy Matrices for Engineering Applications, *Mater. Manuf.*, **20**, 299-315, 2005.
  33. Rajasekaran R., Alagar M., and Chozhan C.K., Effect of Polyethersulfone and N,N'-Bismaleimido-4,4'-Diphenylmethane on the Mechanical and Thermal Properties of Epoxy Systems, *Express Polym. Lett.*, **2**, 339-348, 2008.
  34. Rajasekaran R. and Alagar M., Mechanical Properties of Bismaleimides Modified Polysulfone Epoxy Matrices, *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.*, **56**, 911-927, 2007.
  35. Lin K.F. and Chen J.C., Curing, Compatibility, and Fracture Toughness for Blends of Bismaleimide and a Tetrafunctional Epoxy Resin, *Polym. Eng. Sci.*, **36**, 211-217, 1996.
  36. Kim D.S., Han M.J., and Lee J.R., Cure Behavior and Properties of an Epoxy Resin Modified with a Bismaleimide Resin, *Polym. Eng. Sci.*, **35**, 1353-1358, 1995.
  37. Dinakaran K. and Alagar M., Preparation and Characterization of Bismaleimide (N,N'-Bismaleimido-4,4'-Diphenylmethane)-Unsaturated Polyester Modified Epoxy Intercrosslinked Matrices, *J. Appl. Polym. Sci.*, **85**, 2853-2861, 2002.
  38. Vanaja A. and Rao R., Synthesis and Characterisation of Epoxy-Novolac/Bismaleimide Networks, *Eur. Polym. J.*, **38**, 187-193, 2002.
  39. Musto P., Martuscelli E., Ragosta G., Russo P., and Scarinzi G., An Interpenetrated System Based on a Tetrafunctional Epoxy Resin and a Thermosetting Bismaleimide: Structure-Properties Correlation, *J. Appl. Polym. Sci.*, **69**, 1029-1042, 1998.
  40. Sarafrazi M., Ghasemi A.R., and Hamadani M., Optimization of Curing Conditions and Effect of Plasticizer Amount on the Mechanical and Thermal Properties of Epoxy Resin, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **33**, 479-495, 2021.
  41. 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, *Compos. A: Appl. Sci. Manuf.*, **132**, 105852, 2020.
  42. Kumar A.A., Alagar M., and Rao R., Studies on Thermal and

- Morphological Behavior of Siliconized Epoxy Bismaleimide Matrices, *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 2330-2346, 2001.
43. Ferdosian F., Yuan Z., Anderson M., and Xu C.C., Sustainable Lignin-Based Epoxy Resins Cured with Aromatic and Aliphatic Amine Curing Agents: Curing Kinetics and Thermal Properties, *Thermochim. Acta*, **618**, 48-55, 2015.
44. Zainol I., Day R., and Heatley F., Comparison Between the Thermal and Microwave Curing of Bismaleimide Resin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **90**, 2764-2774, 2003.
45. Sithique M.A., Nagendiran S., and Alagar M., Synthesis and Characterization of Bismaleimide-Modified, Soy-Based Epoxy Matrices for Flame-Retardant Applications, *High Perform. Polym.*, **22**, 328-344, 2010.
46. Donnellan T.M. and Roylance D., Relationships in a Bismaleimide Resin System. Part II: Thermomechanical Properties, *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 415-420, 1992.
47. Fasce D.P. and Williams R.J., Polycondensation of Bismaleimides with Aromatic Diamines, *Polym. Bull.*, **34**, 515-522, 1995.
48. Hummel D., Heinen K.U., Stenzenberger H., and Siesler H., Infrared Spectroscopic Determination of the Kinetic Data of the Polymerization of Aliphatic Bismaleimides, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 2015-2024, 1974.