



## تهیه رزین دمابالای بیس‌مالئیمید چقرمه بر پایه رزین اپوکسی DGEBA و بررسی خواص کامپوزیت آن با الیاف شیشه

حسن فتاحی<sup>1\*</sup>، سارا جلیل‌القدر<sup>2</sup>، محمدرضا احسانی<sup>2</sup>، مهرزاد مرتضایی<sup>3</sup>

1- استادیار، شیمی پلیمر، پژوهشکده مهندسی کامپوزیت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران  
2- دانشجوی کارشناسی ارشد، مهندسی پلیمر، پژوهشکده مهندسی کامپوزیت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران  
3- دانشیار، مهندسی پلیمر، پژوهشکده مهندسی کامپوزیت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران  
\* تهران، صندوق پستی 15875-1774، fattahi@mut.ac.ir

اطلاعات مقاله:	چکیده
دریافت: 1404/02/02	<p>در این پژوهش، به منظور بهبود خواص مکانیکی و حرارتی رزین اپوکسی و همچنین رفع شکنندگی ذاتی بیس‌مالئیمید، رزین بیس‌مالئیمید جدیدی بر پایه رزین اپوکسی طراحی و سنتز شد. بدین منظور، دو پیش‌ماده مالئیمیدی شامل 4-هیدروکسی‌فنیل مالئیمید و 4-کربوکسی-فنیل مالئیمید به ترتیب از واکنش مالئیک انیدرید با 4-آمینو فنول و 4-آمینو بنزوئیک‌اسید در حضور عوامل آب‌گیر مناسب تهیه و سپس با رزین اپوکسی دی‌گلیسیدیل اتر بیس‌فنول A وارد واکنش شدند و رزین بیس‌مالئیمید سنتز شد. بر اساس آزمون‌های FT-IR و DSC چرخه پخت رزین سنتز شده تعیین شد. نتایج آزمون TGA نشان داد که رزین بیس‌مالئیمید سنتز شده پایداری حرارتی بالاتری نسبت به رزین اپوکسی خالص دارد. آزمون استحکام برشی بین لایه‌ای بر روی کامپوزیت‌های تهیه شده با الیاف شیشه، مقادیر 44.03 MPa و 46.40 MPa در دمای 78 °C را به ترتیب برای بیس‌مالئیمید سنتز شده از 4-هیدروکسی‌فنیل مالئیمید و 4-کربوکسی‌فنیل مالئیمید نشان داد. همچنین مقادیر استحکام برشی بین لایه‌ای برای این کامپوزیت‌ها در دمای محیط به ترتیب برابر 50.10 MPa و 52.65 MPa به دست آمد که حاکی از افزایش استحکام برشی بین‌لایه‌ای و بهبود چقرمگی نمونه‌ها در مقایسه با رزین اپوکسی خالص است.</p>
پذیرش: 1404/04/11	
کلیدواژگان: بیس‌مالئیمید، اپوکسی، رزین دمابالا، کامپوزیت الیاف شیشه، پخت حرارتی	

## Preparation of toughened high temperature bismaleimide resin based on DGEBA epoxy resin and investigation of its composite properties with glass fibers

Hassan Fattahi\*, Sara Jalilolghadr, Mohammad Reza Ehsani, Mehrzad Mortezaei

Department of Polymer Engineering, Composite Research Institute, Malek Ashtar University of Technology, Tehran, Iran.  
\* P.O.B. 1774-15875, Tehran, Iran, fattahi@mut.ac.ir

### Keywords

Bismaleimide, Epoxy, High temperature resin, Glass fibers composite, Thermal curing

### Abstract

In this study, a new bismaleimide resin was designed and synthesized based on epoxy resin to improve the mechanical and thermal properties of epoxy resin and to overcome the inherent brittleness of bismaleimide. For this aim, two maleimide precursors including 4-hydroxyphenyl maleimide and 4-carboxyphenyl maleimide were synthesized through the reaction of maleic anhydride with 4-aminophenol and 4-aminobenzoic acid, respectively, in the presence of suitable dehydrating agents. These intermediates were then reacted with Diglycidyl Ether Bisphenol A epoxy resin. Through DSC and FT-IR analyses, the curing cycle of synthesized bismaleimide resin was determined. TGA results indicated the higher thermal stability of the synthesized bismaleimide resin compared to neat epoxy resin. Interlaminar shear strength of the composites prepared by glass fibers showed 44.03 MPa and 46.40 MPa at 78 °C for bismaleimides synthesized from 4-hydroxyphenyl maleimide and 4-carboxyphenyl maleimide, respectively. Moreover, the interlaminar shear strength of the prepared composites at room temperatures were determined 50.10 MPa and 52.65 MPa, respectively, indicating an improvement in both interlaminar shear strength and toughness compared to neat epoxy resin.

### 1- مقدمه

مانند بنزوتیازول‌ها، پلی‌کینوکسالی‌ن‌ها، اپوکسی‌ها و پلی‌ایمیدها، دارای پایداری حرارتی عالی هستند [1، 2]. از بین این مواد، رزین‌های اپوکسی و بیس‌مالئیمیدها دو دسته مهم از پلیمرهای گرماسخت با کارایی بالا بوده که از آن‌ها به طور گسترده به‌عنوان ماتریس‌های پلیمری برای کامپوزیت‌های

در سال‌های اخیر با توجه به افزایش کاربرد مواد پلیمری در صنایع مختلف، بهبود مقاومت حرارتی و خواص مکانیکی مواد پلیمری بسیار مورد توجه قرار گرفته است. به‌طور کلی، پلیمرهای حاوی ساختارهای آروماتیک و یا هتروسیکلیک،

Please cite this article using:

Fattahi, H., Jalilolghadr, S., Ehsani, M. R., Mortezaei, M., "Preparation of toughened high temperature bismaleimide resin based on DGEBA epoxy resin and investigation of its composite properties with glass fibers," In Persian, Journal of Science and Technology of Composites, Vol. 11, No. 4, pp. 2645-2654, 2025. <https://doi.org/10.22068/jstc.2025.2058084.1920>

برای ارجاع به مقاله از عبارت زیر استفاده کنید:

فنوکسی در ساختار رزین بیس‌مالئیمید است. این روش نیز موجب کاهش تراکم اتصالات عرضی رزین‌های بیس‌مالئیمید پخت‌شده می‌شود و منجر به بهبود چقرمگی آنها می‌شود.

به‌منظور بهبود ضعف هر یک از رزین‌های بیس‌مالئیمید و اپوکسی، به واسطه همدیگر، روش‌های متعددی پیشنهاد شده است. این روش‌ها شامل: تشکیل شبکه‌های رزین اپوکسی/مالئیمید، پخت رزین‌های اپوکسی با عوامل حاوی گروه‌های مالئیمید و ترکیب فیزیکی رزین‌های اپوکسی با بیس‌مالئیمید یا گروه‌های عاملی پلی‌ایمیدی است [16].

اما از اشکالات اصلی این سه روش، اختلاط ناقص بین رزین‌های اپوکسی و مالئیمیدی بوده که باعث ضعف فرایندپذیری می‌شود. با این حال در تحقیقات انجام شده [17]، اصلاح رزین اپوکسی با بیس‌مالئیمید یک روش مناسب برای افزایش پایداری حرارتی رزین‌های اپوکسی است. واردسازی گروه‌های مالئیمید در این مواد، موجب ایجاد ساختار حلقوی امید و تراکم بالای پیوند عرضی رزین‌های پخت شده می‌شود تا دمای انتقال شیشه‌ای بالا و پایداری حرارتی مطلوبی را برای رزین‌های پخت‌شده فراهم کند. روش دیگر، ترکیب شیمیایی گرماسخت/گرماسخت (اپوکسی/بیس‌مالئیمید) است که اخیراً مورد بررسی قرار گرفته است [12]. این روش می‌تواند بر معایب هر یک از رزین‌ها غلبه کند که به نظر می‌رسد اختلاط شیمیایی، برخلاف اختلاط فیزیکی مسیری امیدوارکننده برای کامپوزیت‌های اپوکسی/بیس‌مالئیمید باشد. با اتصال زنجیر طولانی اپوکسی به زنجیر اصلی بیس‌مالئیمیدها، چگالی اتصال عرضی کاهش و با اتلاف انرژی ضربه در کل زنجیر مولکولی، چقرمگی شکست بهبود می‌یابد [19-21]. اتصال گروه‌های آلیفاتیک طولانی و انعطاف‌پذیر، نقطه ذوب مونومرها را کاهش داده و حلالیت را در حلال‌های آلی رایج مانند استون بهبود می‌بخشد. همچنین می‌تواند به‌عنوان نرم‌کننده برای بهبود سفتی و فرایندپذیری رزین بیس‌مالئیمید باشد. از طرفی، واردسازی گروه‌های مالئیمید در ساختار رزین اپوکسی می‌تواند موجب افزایش پایداری حرارتی و خاصیت بازدارنده شعله پلیمر شود [13، 20، 22]. در این پژوهش رزین بیس‌مالئیمید بر پایه رزین اپوکسی دی‌گلیسیدیل اتر بیس‌فنول A<sup>1</sup> سنتز شد که حضور زنجیر اصلی اپوکسی بین دو گروه انتهایی مالئیمید موجب بهبود چقرمگی بیس‌مالئیمید و پایداری حرارتی رزین اپوکسی شد [22].

## 2- تجزیه

### 2-1- مواد مورد استفاده

برای سنتز 4-هیدروکسی‌فنیل مالئیمید<sup>2</sup> و 4-کربوکسی‌فنیل مالئیمید<sup>3</sup> از مالئیک انیدرید، پارا آمینو فنول و پارا آمینو بنزوئیک اسید به‌عنوان مواد واکنش دهنده، از دی‌فسفر پنتاکسید و سدیم استات به‌عنوان ماده آبگیر، از سولفوریک اسید، استیک انیدرید و تری فنیل فسفین به‌عنوان کاتالیزور، از پتاسیم کربنات به‌عنوان ماده خشک‌کننده حلال و رزین اپوکسی DGEBA استفاده شد. حلال‌هایی که در این پژوهش مورد استفاده قرار گرفتند شامل: دی‌متیل‌فرمامید (DMF)، ایزوپروپانول، اتانول و تولوئن بودند. مواد مورد استفاده در این پژوهش از شرکت مرک خریداری شد. برای ساخت کامپوزیت بر پایه الیاف بلند از پارچه الیاف شیشه نوع ساتین با جرم سطحی 300 g/m<sup>2</sup> استفاده شد.

### 2-2- آزمون‌ها

طیف‌سنجی مادون‌قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) با دستگاه ساخت شرکت Bruker آلمان با مدل Equinox 55 برای شناسایی نوع گروه‌های عاملی و

تقویت‌شده با الیاف در صنایع هواپیما و هوافضا، صنایع نظامی، صنایع الکترونیکی و صنایع خودروسازی و سایر زمینه‌های مرتبط با فناوری‌های پیشرفته استفاده می‌شوند [3-8].

کاربردها و خواص عالی رزین‌های اپوکسی تحت تأثیر عوامل متعددی از جمله ساختار شیمیایی (آروماتیک، سیکلوآلیفاتیک و آلیفاتیک)، تعداد گروه‌های عاملی اپوکسی و نوع گروه‌های عاملی (گلیسیدیل اتر، گلیسیدیل استر و گلیسیدیل آمین) هستند تعداد گروه عاملی اپوکسی بر دانسیته‌ی اتصالات عرضی، فشردگی ساختار شیمیایی، استحکام و مدول کششی و خمشی اثر مثبت دارد ولی باعث شکنندگی رزین پخت شده خواهد شد [9]؛ بنابراین برای حل مسئله شکنندگی و افزایش چقرمگی رزین اپوکسی از افزودنی‌های مختلفی استفاده می‌شود که ممکن است این افزودنی‌ها متقابلاً موجب افت استحکام مکانیکی گردند. رزین‌های اپوکسی دارای خواص متعددی از جمله: چسبندگی به گستره وسیعی از مواد اعم از الیاف و سطوح، مقاومت الکتریکی مطلوب، مدول بالا، خواص مکانیکی مناسب، جمع‌شدگی کم پس از قالب‌گیری و مقاومت شیمیایی بالا به‌خصوص در محیط‌های قلیایی می‌باشند. با این وجود، کاربردهای رزین اپوکسی بیشتر در حوزه‌ی کاربردهای عمومی است و در دمای بالا (260 °C و مدت‌زمان 30 ثانیه)، خواص آنها افت پیدا می‌کند که پاسخگوی کاربردهای خاص مانند ساخت تجهیزات نظامی مدرن نیستند [10، 11]. برای استفاده از رزین‌های اپوکسی در صنایع پیشرفته، لازم است خواص مکانیکی و حرارتی آنها تقویت شود. از روش‌های تقویت خواص رزین‌های اپوکسی می‌توان به موارد مختلفی از جمله: تغییر در ساختار رزین‌های اپوکسی، تغییر در میزان و نوع عامل شبکه‌ای‌کننده رزین اپوکسی، استفاده از افزودنی‌ها، پرکننده‌ها و همچنین آمیزه‌سازی با رزین‌های دارای خواص برتر اشاره کرد. حضور حلقه‌های بنزنی، گروه‌های حاوی ایمید، فسفر و سیلیکون در ساختار رزین اپوکسی می‌تواند موجب تقویت خواص مکانیکی و حرارتی رزین شود؛ اما برای تهیه آنها می‌بایست هزینه زیاد و فرآیندهای پیچیده‌ای طی شود. همچنین پرکننده‌ها و افزودنی‌هایی که تاکنون برای افزایش خواص مکانیکی و حرارتی رزین‌های اپوکسی استفاده شده‌اند، تأثیر به‌سزایی بر روی خواص آنها نداشته و حتی در برخی موارد موجب افت خواص مکانیکی و حرارتی این مواد شده‌اند [12].

از طرفی بیس‌مالئیمیدها به‌عنوان جایگزین‌های بهتر برای رزین‌های اپوکسی پیشنهاد شده‌اند. این مواد به علت حضور حلقه‌های آروماتیک و گروه ایمیدی در ساختار آنها، دارای پایداری حرارتی و خواص مکانیکی بالاتری نسبت به رزین‌های اپوکسی هستند و به‌عنوان ماتریس در کامپوزیت‌های پیشرفته استفاده می‌شوند. با این حال، مونومرهای معمولی بیس‌مالئیمید فرایندپذیری سختی دارند، زیرا آنها معمولاً نقطه ذوب بالا دارند و پخت حرارتی آنها در دماهای کمی بالاتر از نقطه ذوب شروع می‌شود و لذا این رزین‌ها غالباً پنجره فرآیندی باریکی دارند. از طرفی دیگر، بیس‌مالئیمیدهای پخت‌شده به دلیل اتصالات عرضی بالا، شکننده و دارای حلالیت ضعیف در حلال‌های آلی هستند که موجب محدودیت کاربرد آنها شده است [13، 14].

برای بهبود شکنندگی رزین‌های بیس‌مالئیمید، برخی از عوامل چقرمه‌کننده مانند دی‌آمین‌ها، دی‌تیول‌ها، دی‌آلیل بیس فنول‌ها، آلیل آمین و الاستومرهای واکنش‌پذیر به سیستم پخت رزین‌های بیس‌مالئیمید اضافه می‌گردد [15]. این اصلاحات ممکن است دمای انتقال شیشه‌ای و پایداری حرارتی رزین‌های بیس‌مالئیمید پخت‌شده را کاهش دهد. روش دیگر برای افزایش چقرمگی این مواد، اتصال گروه‌های اتر انعطاف‌پذیر و زنجیرهای طولانی

<sup>1</sup> Diglycidyl Ether Bisphenol A (DGEBA)

<sup>2</sup> 4-hydroxyphenyl maleimide (HPM)

<sup>3</sup> 4-Carboxyphenyl maleimide (CPM)

### 2-6- سنتز بیس‌مالئیمید بر پایه رزین اپوکسی

بیس‌مالئیمید بر پایه رزین اپوکسی می‌تواند با استفاده از دو پیش‌ماده 4-هیدروکسی‌فنیل مالئیمید و 4-کربوکسی‌فنیل مالئیمید سنتز شود. ابتدا داخل بشر 50 میلی‌لیتری به مقدار 4.04 گرم (0.01 مول) اپوکسی اضافه شد و سپس بشر داخل حمام روغن با دمای 100 °C و تحت همزن مغناطیسی قرار گرفت. 4.16 گرم (0.02 مول) 4-هیدروکسی‌فنیل مالئیمید به صورت تدریجی تحت جو نیتروژن به اپوکسی اضافه شده و دما به تدریج تا 120 °C افزایش داده شد. بعد از گذشت 2 ساعت، ویسکوزیته واکنش به حدی افزایش یافت که مگنت از حرکت ایستاد و واکنش متوقف شد. در نهایت ماده داخل بشر درون شیشه ساعت ریخته شد و پودر زرد رنگی به دست آمد.

### 2-7- تهیه کامپوزیت با استفاده از پخت هموپلیمریزاسیون

برای تهیه کامپوزیت الیاف شیشه/بیس‌مالئیمید ابتدا الیاف را وزن کرده و با نسبت 45 درصد وزنی رزین بیس‌مالئیمید به کامپوزیت خیس شد. به منظور خیس کردن الیاف توسط رزین، بیس‌مالئیمید را در مقدار جزئی حلال DMF حل کرده و محلول روی الیاف پخش شد و بعد در دمای تقریباً 45 °C فرصت حذف حلال را از روی مخلوط الیاف و رزین (پیش‌آغشته) داده شد. سپس پیش‌آغشته‌ها به اندازه مناسب برش خورده و به تعداد 10 لایه روی یکدیگر قرار گرفتند. پس از لایه‌چینی، کامپوزیت‌های تهیه شده تحت فشار در چرخه پخت 2 ساعت در دمای 180 °C و 4 ساعت در دمای 220 °C با نرخ حرارت‌دهی 3 °C/min پخت شدند که دلیل انتخاب این چرخه پخت این است که در دمای 180 °C واکنش پخت آهسته باشد تا فرصت برخورد مناسب برای گروه‌های عاملی واکنشگر با یکدیگر ایجاد شود و همچنین در دمای 220 °C برخورد مناسب گروه‌های مالئیمید با زنجیر اصلی فراهم گردد.

### 3- نتایج و بحث

#### 3-1- سنتز و شناسایی ساختاری 4-هیدروکسی‌فنیل مالئیمید

شکل 1 مسیر سنتزی 4-هیدروکسی‌فنیل مالئیمید را نشان می‌دهد. مطابق این شماتیک، سازوکار واکنش از طریق حمله هسته دوستی گروه آمین پارا آمینوفنول به گروه کربونیل مالئیک انیدرید پیش می‌رود. این واکنش در مرحله اول منجر به تشکیل حدواسط آمیک اسید شده و در ادامه در حضور عوامل آگیر دی فسفر پنتا اکسید و سولفوریک اسید، عمل آگیری از آمیک اسید انجام شده و 4-هیدروکسی‌فنیل مالئیمید تشکیل می‌شود.

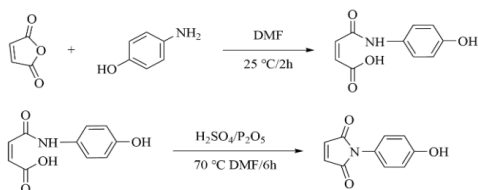


Fig. 1 Synthesis reaction of 4-Hydroxyphenyl maleimide

شکل 1 واکنش سنتز 4-هیدروکسی‌فنیل مالئیمید

از آزمون FT-IR برای شناسایی گروه‌های عاملی و پیوندهای موجود در ساختار ترکیبات سنتز شده استفاده شد. شکل 2 طیف‌های FT-IR برای 4-هیدروکسی‌فنیل مالئیمید سنتز شده طی دو مرحله از واکنش سنتز یعنی تشکیل ماده حد واسط آمیک اسید و بیس‌مالئیمید خالص‌سازی شده را نشان می‌دهد.

اطمینان از انجام کامل مراحل واکنش سنتز بیس‌مالئیمید استفاده شد. طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته (NMR) با دستگاه ساخت شرکت Bruker آلمان با مدل Avance Dpx-400MHz برای تعیین ساختار شیمیایی 4-هیدروکسی‌فنیل مالئیمید، 4-کربوکسی‌فنیل مالئیمید و بیس‌مالئیمید استفاده شد. دستگاه تعیین نقطه ذوب با مدل METTLER-FP62 برای تعیین نقطه ذوب رزین بیس‌مالئیمید سنتز شده مورد استفاده قرار گرفت. آزمون گرماسنجی روبشی تفاضلی با دستگاه ساخت شرکت NETZSCH آلمان با مدل 200F3 از دمای محیط تا 400 °C و با نرخ حرارت‌دهی 10 °C/min و نرخ جریان گاز نیتروژن 50 mL/min برای بررسی فرایند پخت انجام شد. آزمون گرما وزن‌سنجی (TGA) با دستگاه ساخت شرکت METTLER-TOLEDO سوئیس با مدل STARe SW12 برای بررسی پایداری حرارتی رزین بیس‌مالئیمید سنتز شده مورد استفاده قرار گرفت. استحکام برشی بین لایه‌های کامپوزیت (سه تکرار برای هر نمونه) به روش سه نقطه‌ای (استحکام برشی تیر کوتاه) با استفاده از نیروی وارد شده بر قطعه کامپوزیتی از معادله 1 محاسبه می‌شود:

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

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

#### 2-3- سنتز 4-هیدروکسی‌فنیل مالئیمید

در یک بالن سه دهانه با اتمسفر نیتروژن، 3 گرم (0.02 مول) پارا آمینو فنول محلول در 10 میلی لیتر DMF خشک بر روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. سپس 2.69 گرم (0.02 مول) مالئیک انیدرید محلول در 9.1 میلی لیتر DMF خشک به صورت قطره‌ای تحت دمای محیط به آن اضافه شد. سپس تحت شرایط بازروانی در دمای 70 °C به ترتیب 2.19 گرم دی‌فسفر پنتا اکسید (0.007 مول)، 12.5 میلی لیتر DMF و 1.83 میلی لیتر سولفوریک اسید به منظور آگیری از آمیک اسید به محلول اضافه شد. در نهایت به منظور تشکیل رسوب، محلول داخل بالن به داخل بشر حاوی آب مقطر سرد منتقل شد، در ادامه برای خالص سازی و جداسازی حلال از ماده، محلول را سانتریفیوژ کرده و بعد از خالص سازی رسوب به داخل شیشه ساعت منتقل شد و در دمای 60 °C به مدت 12 ساعت خشک شد.

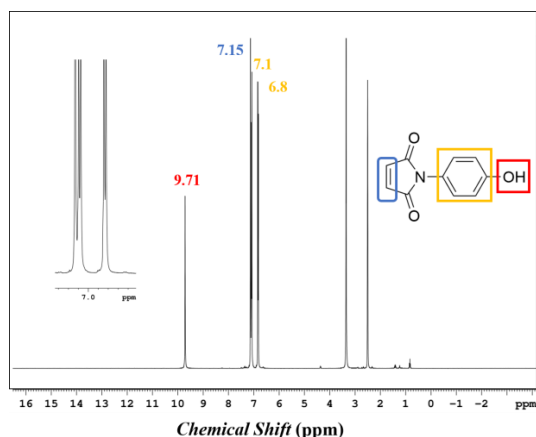
#### 2-5- سنتز 4-کربوکسی‌فنیل مالئیمید

در یک بالن سه دهانه با اتمسفر نیتروژن، 2.1 گرم (0.01 مول) پارا آمینو بنزواتیک اسید محلول در 8 میلی لیتر DMF خشک بر روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. سپس 1.61 گرم (0.01 مول) مالئیک انیدرید محلول در 8 میلی لیتر DMF خشک به صورت قطره‌ای تحت دمای محیط به آن اضافه شد. سپس تحت رفلکس در دمای 55 °C به ترتیب 0.15 گرم (0.001 مول) سدیم استات، 3 میلی لیتر استیک انیدرید به منظور آگیری از آمیک اسید به محلول اضافه شد. در نهایت به منظور تشکیل رسوب، محلول به داخل بشر حاوی آب مقطر یخ منتقل شد. در ادامه برای خالص سازی و جداسازی حلال از ماده، محلول را سانتریفیوژ کرده و بعد از خالص سازی رسوب به داخل شیشه ساعت منتقل شد و در دمای 60 °C به مدت 12 ساعت خشک شد و ماده کرمی رنگ به دست آمد.

هیدروژن مربوط به حلقه مالئیمید به دلیل معادل بودن شیمیایی، اثری بر روی همدیگر نداشتند و یکدیگر را شکاف نمی‌دهند، بلکه به صورت تک‌شاخه در یک موقعیت ظاهر شده‌اند. همچنین قله تک‌شاخه‌ای ظاهر شده در جایجایی شیمیایی 9.71 ppm مربوط به هیدروژن گروه عاملی هیدروکسیل است و سایر قله‌های شاخص مشاهده شده در جایجایی شیمیایی 2.35 ppm و 3.35 ppm مربوط به حلال DMSO استفاده شده برای طیف‌گیری بوده است.

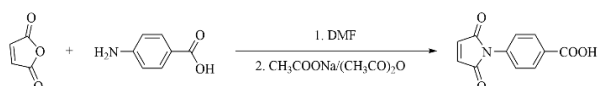
### 2-3- سنتز و شناسایی ساختاری 4-کربوکسی فنیل مالئیمید

شکل 4 بیانگر مسیر سنتزی 4-کربوکسی فنیل مالئیمید است. مطابق این شماتیک، گروه آمین پارا آمینو بنزوفیک اسید با حمله هسته دوستی به کربونیل مالئیک انیدرید منجر به تشکیل حدواسط آمیک اسید می‌شود که در ادامه در حضور عوامل آگیر استیک انیدرید و سدیم استات، عمل آگیری از آمیک اسید صورت گرفته و حلقه مالئیمید تشکیل می‌شود.



**Fig. 3**  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of 4-Hydroxyphenyl maleimide. The peaks in the range of 6.8 to 7.1 ppm are presented in an enlarged view.

شکل 3 طیف  $^1\text{H-NMR}$  مربوط به 4-هیدروکسی فنیل مالئیمید. قله‌های واقع شده در ناحیه 6.8-7.1 ppm به صورت بزرگ‌نمایی شده نشان داده شده است.

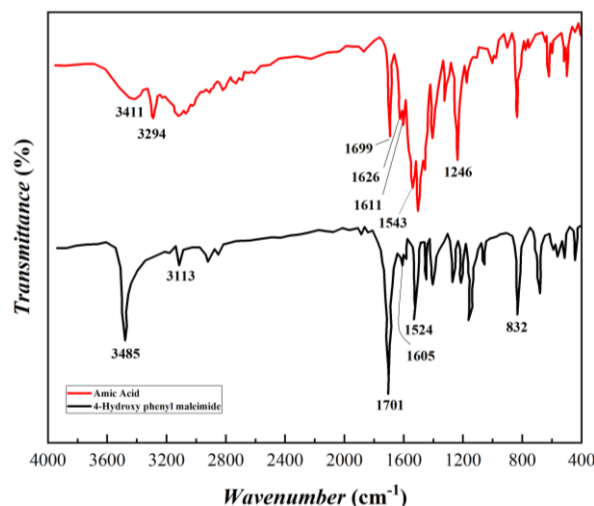


**Fig. 4** Synthesis reaction of 4-Carboxyphenyl maleimide.

شکل 4 واکنش سنتز 4-کربوکسی فنیل مالئیمید

نتایج حاصل از تحلیل طیف  $^1\text{H-NMR}$  منجر به شناسایی دقیق ریزساختار 4-کربوکسی فنیل مالئیمید شد. بدین منظور 4-کربوکسی فنیل مالئیمید سنتز شده در حلال دی متیل سولفوکسید دوتریه حل شد و مورد شناسایی قرار گرفت. طیف  $^1\text{H-NMR}$  4-کربوکسی فنیل مالئیمید سنتز شده در شکل 6 نشان داده شده است. مطابق شکل، قله تک‌شاخه واقع در جایجایی شیمیایی 7.2 ppm مربوط به هیدروژن‌های وینیلی حلقه مالئیمید است که این دو هیدروژن مربوط به حلقه مالئیمید به دلیل معادل بودن شیمیایی، اثری بر روی همدیگر نداشتند و یکدیگر را شکاف نمی‌دهند، بلکه به صورت تک‌شاخه در یک موقعیت ظاهر شده‌اند. قله‌های دو شاخه با الگوی شکافتگی مخصوص به خود واقع در جایجایی شیمیایی 7.5 ppm و 8.1 ppm مربوط به هیدروژن‌های متصل به حلقه بنزن دو استخلافی از نوع پارا هستند که قله دو شاخه ظاهر شده در 8.1 ppm مربوط به دو هیدروژن نزدیک پیوند گروه عاملی کربوکسیلیک اسید است. به دلیل تراکم قله‌ها در جایجایی شیمیایی 7.5 ppm و 8.1 ppm جهت وضوح بیشتر، این ناحیه به صورت بزرگ‌نمایی شده در شکل

با مقایسه طیف IR آمیک اسید و 4-هیدروکسی فنیل مالئیمید سنتز شده به اثبات تشکیل 4-هیدروکسی فنیل مالئیمید با ساختار موردنظر پرداخته شد. پیک‌های ظاهر شده در عددهای موجی  $1699\text{ cm}^{-1}$  و  $1626\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به گروه‌های  $\text{C}=\text{O}$  اسیدی و  $\text{C}=\text{O}$  آمیدی موجود در ساختار آمیک اسید هستند. قله موجود در عدد موجی  $1413\text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند  $\text{C}-\text{N}$  و قله کوچک ظاهر شده در عدد موجی  $1870\text{ cm}^{-1}$  نشان‌دهنده اینکه آمیک اسید تشکیل شده و نقطه شروع واکنش تشکیل ایمید است. پیک‌های ظاهر شده در محدوده  $3294\text{ cm}^{-1}$  به گروه‌های  $\text{N}-\text{H}$  و پیک در محدوده  $3411\text{ cm}^{-1}$  نیز مربوط به گروه‌های هیدروکسیل فنیلی (O-H) اشاره دارد؛ بنابراین باتوجه‌به ظهور قله جدید گروه هیدروکسیل فنیلی در عدد موجی  $3411\text{ cm}^{-1}$  و عدم پیک دو قله‌ای مربوط به گروه آمین در عدد موجی  $3282\text{ cm}^{-1}$  و  $3342\text{ cm}^{-1}$  می‌توان به تشکیل آمیک اسید پی برد. در مرحله دوم سنتز با تشکیل گروه‌های ایمیدی، نوارهای جذبی ظاهر شده در اعداد  $1701\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی متقارن  $\text{C}=\text{O}$  گروه ایمیدی، نوارهای جذبی موجود در اعداد  $1415\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی  $\text{C}-\text{N}$  و نوار جذبی واقع در  $3113\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی  $\text{C}-\text{H}$  وینیلی است. نوارهای جذبی مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای دوگانه حلقه‌های آروماتیک در اعداد موجی  $1605\text{ cm}^{-1}$ ،  $1522\text{ cm}^{-1}$ ، و  $1449\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است. نوار جذبی واقع در اعداد موجی  $3485\text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه عاملی هیدروکسیل فنیلی است. نوار جذبی مشاهده شده در عدد موجی  $832\text{ cm}^{-1}$  متعلق به ارتعاش خمشی خارج از سطح  $\text{C}-\text{H}$ ‌های حلقه‌های آروماتیک با استخلاف پارا بوده و همچنین نوار جذبی واقع در عدد موجی  $690\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش خمشی خارج از سطح  $\text{C}-\text{H}$ ‌های سیس پیوند دوگانه  $\text{C}=\text{C}$  مالئیمید است.



**Fig. 2** Comparison of FT-IR spectra of 4-Hydroxyphenyl maleimide and Amic Acid

شکل 2 مقایسه طیف FT-IR مربوط به 4-هیدروکسی فنیل مالئیمید و آمیک اسید

طیف  $^1\text{H-NMR}$  مربوط به 4-هیدروکسی فنیل مالئیمید سنتز شده در شکل 3 نشان داده شده است. مطابق شکل، دو قله دوشاخه‌ای با الگوی شکافتگی مخصوص به خود واقع در جابه‌جایی شیمیایی 6.8 ppm و 7.1 ppm مربوط به هیدروژن‌های متصل به حلقه بنزن دو استخلافی از نوع پارا هستند که یک قله دوشاخه ظاهر شده در 6.8 ppm مربوط به دو هیدروژن نزدیک پیوند گروه عاملی هیدروکسیل است. قله تک‌شاخه واقع در جایجایی شیمیایی 7.15 ppm مربوط به هیدروژن‌های وینیلی حلقه مالئیمید است که این دو

مطابق شکل 8، نتایج آزمون FT-IR برای شرایط ذکر شده نشان داد که در نمونه MHE واکنش به طور کامل انجام نشده و در مقایسه با منحنی طیف FT-IR رزین اپوکسی خالص، پیک شاخص گروه عاملی اپوکساید در عدد موجی  $915\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است. همچنین پیک موجود در عدد موجی  $3484\text{ cm}^{-1}$  به طور کامل پهن نشده است. بر اساس تجزیه و تحلیل آزمون FT-IR، نتیجه گرفته شد که دما کاهش یابد تا کنترل بهتری بر واکنش انجام گیرد و از افزایش ناگهانی ویسکوزیته جلوگیری شود تا تمامی مولکول‌های هیدروکسیل فرصت برخورد مناسب با گروه اپوکساید را پیدا کرده و موجب بازگشایی حلقه اپوکساید شوند.

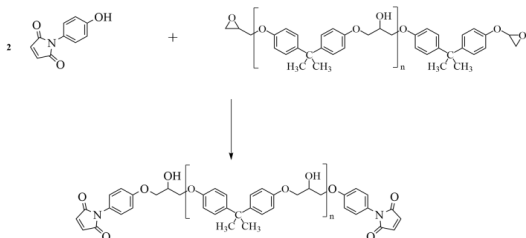


Fig. 7 Synthesis reaction of Bismaleimide based on DGEBA Epoxy resin

شکل 7 واکنش سنتز بیس مالئیمید بر پایه رزین اپوکسی DGEBA

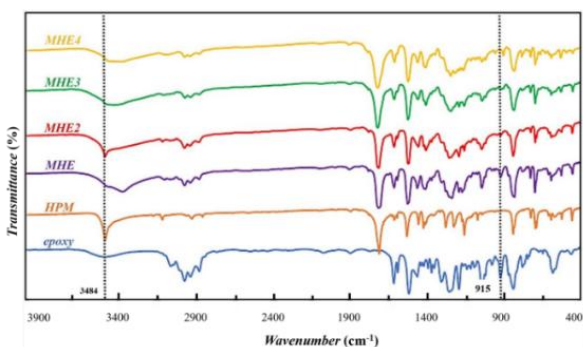


Fig. 8 FT-IR spectra of epoxy resin, 4-Hydroxyphenyl maleimide and synthesized bismaleimides under the mentioned reaction conditions  
شکل 8 طیف‌های FT-IR رزین اپوکسی، 4-هیدروکسی‌فنیل مالئیمید و بیس مالئیمیدهای سنتز شده با شرایط واکنش‌های ذکر شده

طبق آزمون FT-IR برای نمونه MHE2 پیک شاخص گروه اپوکساید در محدوده عدد موجی  $915\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است و واکنش به طور کامل انجام نشده است. اما در مقایسه با نمونه MHE که واکنش از دمای بالاتری برخوردار بود، شدت پیک اپوکسی کاهش بیشتری یافته و این نشان‌دهنده برخورد مناسب گروه هیدروکسیل با گروه اپوکساید در اثر افزایش زمان واکنش است که مولکول‌ها فرصت مناسبی برای برخورد با یکدیگر را پیدا کرده‌اند. همچنین پیک ظاهر شده در عدد موجی  $3484\text{ cm}^{-1}$  در مقایسه با طیف 4-هیدروکسی-فنیل مالئیمید، پیک هیدروکسیل ظاهر شده تیز و شدید نیست. این شواهد بیانگر مصرف زیاد گروه عاملی هیدروکسیل توسط گروه اپوکسی است.

در ادامه مسیر برای تهیه نمونه MHE3 با هدف انجام واکنش کامل، جلوگیری از افزایش ناگهانی ویسکوزیته و ایجاد فرصت برای برخورد مناسب گروه عاملی هیدروکسیل با اپوکساید، دمای واکنش کاهش و زمان آن افزایش داده شد. اما با کاهش دما حتی تا  $80\text{ }^\circ\text{C}$  و افزایش زمان واکنش به مدت 4 ساعت، واکنش در نمونه MHE3 به طور کامل انجام نشد و گروه اپوکسی در

نشان داده شده است. همچنین قله تک شاخه‌ای ظاهر شده در جایگاهی شیمیایی  $13.12\text{ ppm}$  مربوط به هیدروژن گروه عاملی کربوسیلک اسید است و سایر قله‌های شاخص مشاهده شده در جایگاهی شیمیایی  $2.45\text{ ppm}$  و  $3.35\text{ ppm}$  که انتگرال سطح قله آنها نیز مشخص نشده، مربوط به حلال DMSO استفاده شده برای طیف‌گیری بوده است.

### 3-3- شناسایی بیس مالئیمید سنتز شده

به منظور بررسی سنتز بیس مالئیمید، هریک از نمونه‌های تهیه شده با شرایط متفاوت واکنش طبق جدول 1 معرفی شد.

مسیر سنتزی واکنش سنتز بیس مالئیمید بر پایه رزین اپوکسی DGEBA در شکل 7 نشان داده شده است.

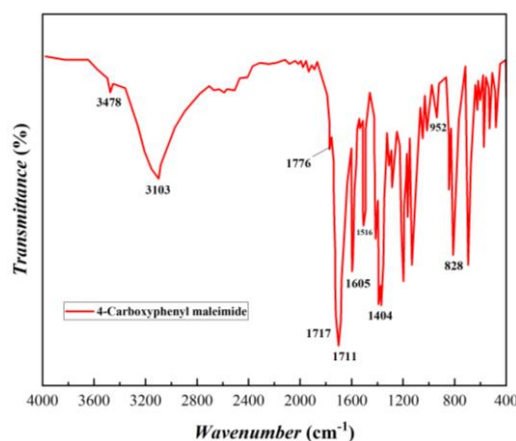


Fig. 5 FT-IR spectra of 4-Carboxyphenyl maleimide

شکل 5 طیف FT-IR مربوط به 4-کربوکسی‌فنیل مالئیمید

جدول 1 کد اختصاری هریک از نمونه‌های تهیه شده

Table 1 Abbreviation code for each prepared sample

شرایط واکنش	واکنش‌دهنده‌ها	کد نمونه
30min/150 °C	HPM + Epoxy	MHE
2h/125 °C	HPM + Epoxy	MHE2
3h/115 °C	HPM + Epoxy	MHE3
30min/150 °C	HPM + Epoxy	MHE4
Toluene		

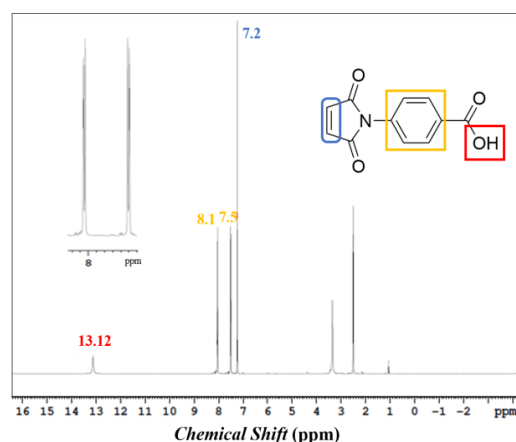


Fig. 6  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of 4-Carboxyphenyl maleimide. The peaks in the range of 6.8 to 7.1 ppm are presented in an enlarged view.

شکل 6 طیف  $^1\text{H-NMR}$  مربوط به 4-کربوکسی‌فنیل مالئیمید. قله‌های واقع شده در ناحیه 7.5 ppm تا 8.1 ppm به صورت بزرگ‌نمایی شده نشان داده شده است.

4-هیدروکسی فنیل مالئیمید (189.17 g/mol) است. با محاسبه درصد جرمی برای بیس مالئیمید سنتز شده از رزین اپوکسی و 4-هیدروکسی فنیل مشخص شد که با استفاده از این روش 83.89 درصد بیس مالئیمید در ساختار شیمیایی نمونه MHE4 وجود دارد.

طبق نتایج به دست آمده از تست FT-IR و  $^1\text{H-NMR}$  احتمال داده شد که علل عدم انجام واکنش به طور کامل در این روش می تواند افزایش ناگهانی ویسکوزیته، ناهمگن بودن محیط واکنش، عدم برخورد کامل گروه های عاملی هیدروکسیل با گروه اپوکسید و واکنش پذیری کم گروه های هیدروکسیل با گروه های عاملی اپوکسید باشد؛ بنابراین برای انجام واکنش و جلوگیری از افزایش ناگهانی ویسکوزیته، پیشنهاد شد که از همزن مکانیکی و از واکنشگر 4-کربوکسی فنیل مالئیمید استفاده گردد تا به واسطه همزن مکانیکی، تمامی مولکول ها فرصت برخورد با یکدیگر را داشته باشند و محیط واکنش کاملاً همگن و یکنواخت گردد.

طبق روش پیشنهاد شده برای سنتز بیس مالئیمید و انجام مقایسه میزان واکنش پذیری دو واکنشگر با رزین اپوکسی، ماده 4-کربوکسی فنیل مالئیمید نیز در دمای  $115^\circ\text{C}$  به صورت تدریجی به اپوکسی افزوده شد و تحت این شرایط، واکنش به مدت 6 ساعت با همزن مکانیکی ادامه یافت.

3-3-1- شناسایی بیس مالئیمید سنتز شده از 4-کربوکسی فنیل مالئیمید در راکتور جدید

طبق نتایج آزمون FT-IR مطابق با شکل 10، همانطور که انتظار می رفت پیک شاخص گروه عاملی اپوکسید در محدوده عدد موجی  $915\text{ cm}^{-1}$  حذف شده و پیک ظاهر شده در عدد موجی  $3487\text{ cm}^{-1}$  پهن تر شده است. از طرفی وجود گروه عاملی استر در ساختار شیمیایی رزین سنتز شده شامل ارتعاش کششی پیوند C-O در محدوده عدد موجی  $1244\text{ cm}^{-1}$  و  $1275\text{ cm}^{-1}$  پیک دو شاخه ای ظاهر شده است. بنابراین شواهد موجود بیان می کند که گروه های عاملی کربوکسیلیک به گروه عاملی اپوکسید حمله کرده و موجب بازگشایی حلقه اپوکسی شده و در نتیجه فرضیه ای که 4-کربوکسی فنیل مالئیمید از قدرت واکنش پذیری بیشتری نسبت به 4-هیدروکسی فنیل مالئیمید برخوردار است به اثبات رسید.

در این مرحله نیز به منظور اطمینان از سنتز کامل بیس مالئیمید به روش ذکر شده، از تست  $^1\text{H-NMR}$  استفاده شد. همان طور در شکل 11 مشاهده می شود، نتایج آزمون نشان داد که در این روش نیز واکنش به طور کامل انجام نشده است و قله های مربوط به گروه اپوکسی در محدوده جابه جایی شیمیایی 2.6-3.6 ppm ظاهر شده اند.

#### 4-3- مطالعه پخت بیس مالئیمید سنتز شده

بیس مالئیمید سنتز شده مانند سایر رزین های بیس مالئیمید، توانایی پخت کامل به روش هموپلیمریزاسیون و هم قابلیت پخت با استفاده از عوامل پخت آمینی را دارد که در این پژوهش تنها روش پخت هموپلیمریزاسیون مورد بررسی قرار گرفته است. طبق مطالعات انجام شده، پخت بیس مالئیمیدها به روش هموپلیمریزاسیون در دمای بیش از  $170^\circ\text{C}$  شروع می شود که این محدوده دمایی برای بیس مالئیمیدهای مختلف، متفاوت است. در اثر حرارت، پیوندهای دوگانه C=C گروه های مالئیمیدی با پیوند دوگانه C=C گروه مالئیمید مجاور واکنش داده و شبکه ای می شوند. این نوع واکنش پخت در سایر رزین های بیس مالئیمید موجب افزایش چگالی اتصالات عرضی می شود و ضمن شکننده شدن رزین پخت شده موجب افزایش دمای انتقال شیشه ای و پایداری حرارتی نسبت به بیس مالئیمید پخت شده توسط دی آمین ها می گردد.

محیط واکنش وجود داشت که این موضوع، طبق اصل برهم نهی دما-زمان قابل درک است.

در نهایت به منظور خروج کامل گروه اپوکسی از محیط واکنش، پیشنهاد شد که از حلال تولوئن برای خالص سازی ماده به دست آمده استفاده شود. با انجام این روش، در نمونه MHE4، گروه اپوکسی به طور قابل توجهی از محیط واکنش حذف گردید.

باتوجه به شکل 9، قله های مربوط به گروه های عاملی اپوکسی در محدوده جابه جایی شیمیایی 2.3-3.2 ppm با حروف b و c، قله های مربوط به حلقه های آروماتیک در جابه جایی شیمیایی 6.4-7.5 ppm با حروف z، i و h و قله مربوط گروه عاملی هیدروکسیل فنیلی نیز در جابه جایی شیمیایی 7.9-8.1 ppm مشخص هستند. همانطور که مشاهده می شود واکنش به طور کامل انجام نشده است و قله های مربوط به گروه اپوکسی و هیدروکسیل فنیلی حذف نشده اند. در این مرحله نیز به منظور محاسبه درصد جرمی هر یک از ترکیبات، 3 معادله زیر تعریف شدند که عبارتند از:

$$8x + 20y + 12z = 64.62 \quad (2)$$

$$2z = 1 \quad (3)$$

$$4x = 3.11 \quad (4)$$

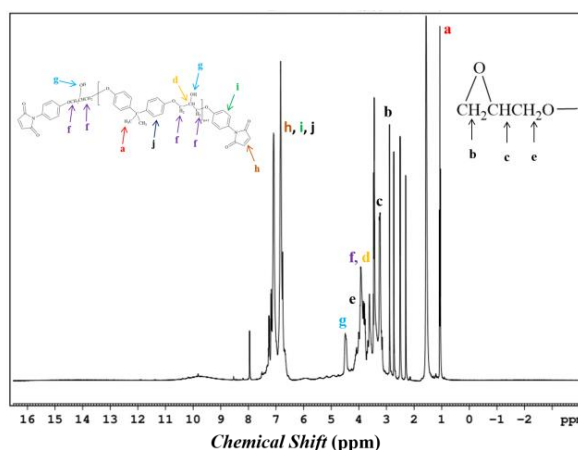


Fig. 9  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of synthesized MHE4 sample

شکل 9 طیف  $^1\text{H-NMR}$  به دست آمده برای نمونه MHE4 سنتز شده

با حل سه معادله و سه مجهول برای پارامترهای x، y و z مقادیر آنها به صورت زیر به دست آمد:

$$x = 0.77 \quad (5)$$

$$z = 1.25 \quad (6)$$

$$y = 0.67 \quad (7)$$

برای به دست آوردن جرم بیس مالئیمید سنتز شده از فرمول زیر استفاده می شود:

$$\% \text{ mass of } bm = \frac{y \times M_w(y)}{x \times M_w(x) + y \times M_w(y) + z \times M_w(z)} \times 100 \quad (8)$$

که در این معادله مقادیر  $M_w(x)$ ،  $M_w(y)$  و  $M_w(z)$  بیانگر جرم های مولکولی اپوکسی (377 g/mol)، بیس مالئیمید سنتز شده (755.34 g/mol) و

تا فرصت برخورد مناسب با یکدیگر را فراهم کنند. دوم آنکه باتوجه به نتایج NMR وجود درصدی از رزین اپوکسی در ساختار شیمیایی ماده جدید، باعث مانع برخورد دو گروه عاملی مالئیمید می شود و افزایش انرژی پخت هموپلیمریزاسون رخ می دهد.

منحنی DSC به دست آمده در شکل 12 برای رزین سنتز شده از 4-کربوکسی فنیل مالئیمید و اپوکسی<sup>2</sup> نیز افزایش تدریجی دما بین ناحیه دمایی 150-300 °C سبب ایجاد پیک گرمای پهنی شده که نشان دهنده واکنش پخت بیس مالئیمید سنتز شده است. مطابق شکل، دمای 150 °C شروع واکنش پخت، 206.8 °C اوج دمای پخت و 300 °C دمای انتهایی واکنش پخت است. در واقع از دمای 150 °C پیوند دو گانه C=C مالئیمید، در اثر حرارت به دلیل قرار گرفتن در مجاورت گروه الکترون کشنده قوی کربونیل C=O تضعیف شده و شرایط را برای اتصال دو گروه مالئیمید به یکدیگر را فراهم کرده و شبکه ای می شوند و تا دمای 300 °C واکنش پخت ادامه دارد. باتوجه به منحنی های DSC شکل 12، دمای شروع پخت نمونه C-BMI نسبت به نمونه H-BMI کاهش پیدا کرده است. مطابق محاسبات انجام شده، گرمای آزاد شده برای پخت نمونه C-BMI برابر با 184.120 J/g بوده که از میزان گرمای آزاد شده برای واکنش پخت نمونه H-BMI که برابر با 271.23 J/g است، کمتر است.

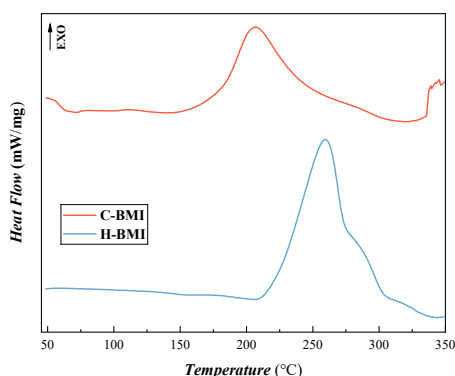


Fig. 12 DSC curve of homopolymerization of C-BMI and H-BMI resins without curing agents at a 10 °C heating rate

شکل 12 منحنی DSC مربوط به پخت هموپلیمریزاسون رزین های C-BMI و H-BMI بدون استفاده از عوامل پخت با نرخ حرارت دهی 10 °C

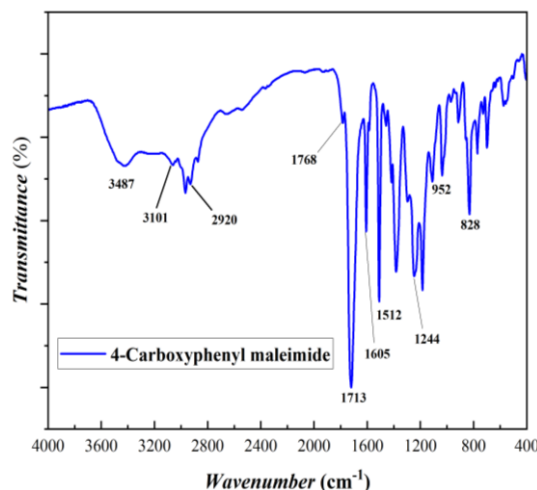


Fig. 10 FTIR spectrum of synthesized bismaleimide derived from 4-carboxyphenyl maleimide and epoxy resin, using a mechanical stirrer in a newly designed reactor

شکل 10 طیف FT-IR بیس مالئیمید سنتز شده از 4-کربوکسی فنیل مالئیمید و رزین اپوکسی با استفاده از همزن مکانیکی در راکتور جدید طراحی شده

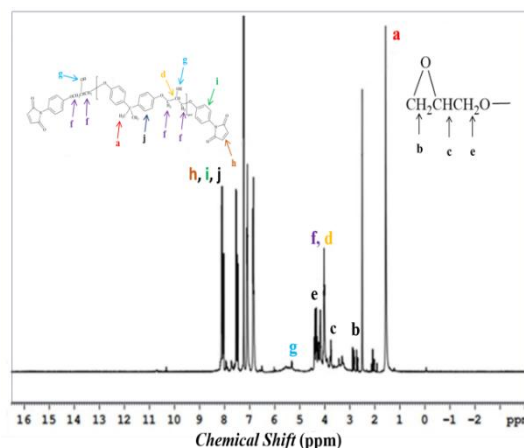


Fig. 11 <sup>1</sup>H-NMR spectrum of synthesized bismaleimide derived from 4-Carboxyphenyl maleimide and epoxy resin, using a mechanical stirrer in a newly designed reactor

شکل 11 طیف <sup>1</sup>H-NMR بیس مالئیمید سنتز شده از 4-کربوکسی فنیل مالئیمید و رزین اپوکسی با استفاده از همزن مکانیکی در راکتور جدید طراحی شده

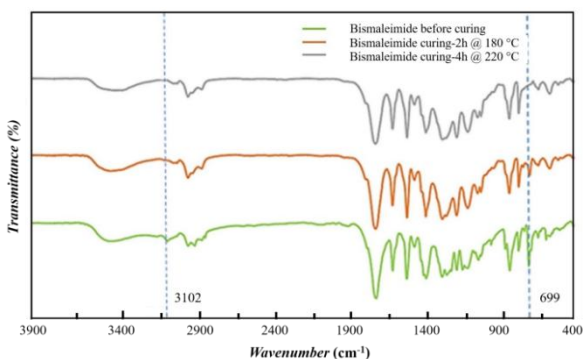
همان طور که در شکل 12 نشان داده شده است، در رزین سنتز شده از 4-هیدروکسی فنیل مالئیمید و اپوکسی<sup>1</sup> با افزایش تدریجی دما بین محدوده دمایی 200-350 °C پیک گرمای پهنی ظاهر شده که نشان دهنده واکنش پخت بیس مالئیمید بوده، این واکنش پخت با تولید حرارت همراه است. در این منحنی، دمای 200 °C نشان دهنده شروع واکنش پخت، دمای 259.8 °C بیانگر اوج دمای پخت و دمای 350 °C نشان دهنده دمای انتهایی واکنش پخت است.

از جنبه های دیگری که قابل توجه است، مساحت زیر پیک گرمای پخت است که نشانگر آزاد شدن انرژی بالایی است. می توان دو تفسیر از آن برداشت کرد. اول آن که میزان گرمای تولید شده از این واکنش به جرم مولکولی ماده بیس مالئیمید سنتز شده وابسته است. به عبارتی به دلیل جرم مولکولی بالا بیس مالئیمید جدید، اتصال دو گروه عاملی مالئیمید نیاز به انرژی زیادی دارد

1-4-3- مطالعه پخت بیس مالئیمید C-BMI با استفاده از تست FT-IR و DSC برای اطمینان از پخت کامل بیس مالئیمید سنتز شده، از طیف سنجی FT-IR در سه مقطع زمانی قبل از پخت، بعد از 2 ساعت در دمای 180 °C و بعد از 4 ساعت در دمای 220 °C استفاده شد که نتایج آن در شکل 13 نشان داده شده است. جهت بررسی رفتار پخت بیس مالئیمید تهیه شده، از تغییرات قله های شاخص ظاهر شده در اعداد موجی 699  $\text{cm}^{-1}$  و 3102  $\text{cm}^{-1}$  که به ترتیب مربوط به ارتعاش خمشی و کششی C-H های پیوند دو گانه C=C گروه مالئیمید هستند، استفاده شد. مطابق شکل 13 پس از مدت زمان 2 ساعت در دمای 180 °C از شدت هر دو قله واقع در اعداد موجی 699  $\text{cm}^{-1}$  و 3102  $\text{cm}^{-1}$  کاسته می شود که پیشرفت واکنش پخت برای هر رزین بیس مالئیمید را تأیید می کند. همچنین باتوجه به نتایج به دست آمده از آزمون DSC پخت رزین بیس مالئیمید در دمای 180 °C قابل پیش بینی بود.

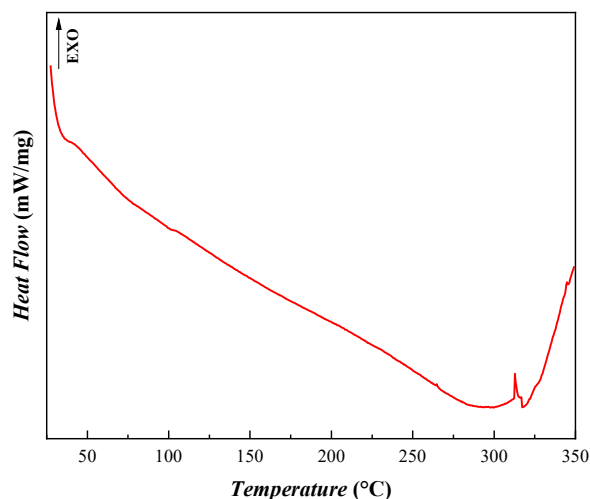
<sup>2</sup> C-BMI

<sup>1</sup> H-BMI



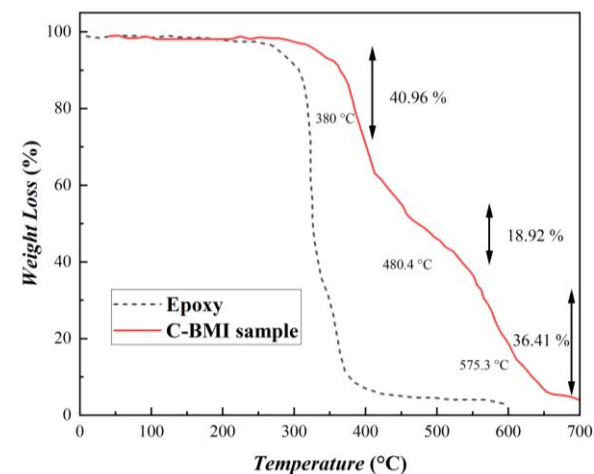
**Fig. 13** FT-IR results of C-BMI homopolymerization at different curing times: (a) before curing, (b) after 2 hours at 180 °C, (c) after 4 hours at 220 °C

شکل 13 نتایج آزمون FT-IR پخت هموپلیمریزاسیون رزین C-BMI در مدت زمان‌های: الف) قبل از پخت، ب) بعد از 2 ساعت در دمای 180 °C (ج) بعد از 4 ساعت در دمای 220 °C



**Fig. 14** Investigation of complete curing reaction of synthesized C-BMI without curing agent using DSC test at a 10 °C heating rate

شکل 14 بررسی واکنش کامل پخت C-BMI بدون استفاده از عامل پخت از طریق آزمون DSC با نرخ حرارت‌دهی 10 °C



**Fig. 15** Investigation of thermal behavior for cured C-BMI sample using TGA test

شکل 15 بررسی رفتار حرارتی نمونه پخت‌شده با استفاده از آزمون TGA

از طرف دیگر پس از گذشت مدت‌زمان 2 ساعت در دمای 180 °C هنوز قله  $699\text{ cm}^{-1}$  و  $3102\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شوند که بیانگر این موضوع است که برای کامل شدن واکنش پخت رزین بیس‌مالئیمید نیاز به زمان بیشتر در این دما یا افزایش دمای پخت است. به این منظور در دمای بالاتر 180 °C نمونه به مدت 4 ساعت دیگر در دمای 220 °C قرار گرفت و با توجه به حذف کامل قله‌های ظاهر شده در اعداد موجی  $699\text{ cm}^{-1}$  و  $3102\text{ cm}^{-1}$  می‌توان نتیجه گرفت که نمونه به طور کامل پخت شده است. بنابراین نتایج آزمون FT-IR نشان داد که چرخه پخت مورد استفاده می‌تواند برای پخت کامل کامپوزیت‌های تهیه شده بر پایه رزین بیس‌مالئیمید سنتز شده مناسب باشد. در ادامه نیز برای بررسی پخت کامل نمونه C-BMI به روش هموپلیمریزاسیون طی چرخه پخت (2 ساعت در دمای 180 °C و 4 ساعت در دمای 220 °C) از آزمون DSC با نرخ حرارت‌دهی 10 °C استفاده شد. همانطور که در شکل 14 مشاهده می‌شود، منحنی DSC برای نمونه C-BMI پخت‌شده در محدوده دمایی 0 تا 330 °C هیچ پیک گرماگیر و گرمازایی نشان نداده است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که بیس‌مالئیمید بر پایه رزین اپوکسی توانایی پخت کامل به روش حرارتی-هموپلیمریزاسیون را دارد و چرخه پخت اعمال شده کافی بوده است. همچنین در محدوده دمایی بزرگتر از 320 °C پیک گرماگیری در حال ظهور است که خارج از محدوده دمایی آزمون DSC بوده است و احتمال داده می‌شود پیک ظاهر شده مربوط به تخریب حرارتی رزین بیس‌مالئیمید بر پایه رزین اپوکسی باشد که در ادامه مطالعه با استفاده از آزمون TGA درستی این احتمال نیز اثبات شد.

### 3-5- بررسی رفتار حرارتی رزین بیس‌مالئیمید بر پایه رزین اپوکسی

شکل 15 منحنی TGA را برای C-BMI را نشان می‌دهد. محدوده دمایی 0-600 °C نشان می‌دهد که رزین اپوکسی شامل یک مرحله تخریب حرارتی بوده است. بالاترین میزان کاهش وزنی آن در دمای 320 °C رخ داده است که به تجزیه گروه‌های اپوکسی نسبت داده می‌شود و حداکثر 90 درصد کاهش وزن در دمای 270-400 °C اتفاق افتاده است. همچنین با توجه به شکل 15 منحنی TGA برای نمونه C-BMI پخت شده به روش حرارتی-هموپلیمریزاسیون، سه مرحله تخریب حرارتی را نشان می‌دهد. در اولین مرحله تخریب حرارتی بین محدوده دمایی 270-380 °C کاهش وزن به میزان 40.96 درصد است که به تخریب حرارتی گروه آلیفاتیک مابین دو گروه عاملی مالئیمید و رزین اپوکسی واکنش نداده نسبت داده می‌شود. در مرحله دوم تخریب حرارتی بین 380-530 °C کاهش وزنی 18.92 درصد است که این نیز احتمال داده می‌شود مربوط به تخریب حلقه‌های بنزن موجود در ساختار شیمیایی و 4-کربوکسی‌فنیل مالئیمید واکنش نداده باشد. در مرحله سوم نیز کاهش وزن بین دمای 390-530 °C به 36.41 درصد رسیده است که به تخریب حرارتی گروه‌های عاملی مالئیمید نسبت داده می‌شود و باقی‌مانده نمونه C-BMI در دمای 700 °C برابر 1.2 درصد است. این درحالی است که اکثر پلیمرهای اپوکسی در این محدوده دمایی به طور کامل تجزیه می‌شوند. دلیل بهبود خواص حرارتی اپوکسی در حضور بیس‌مالئیمید را می‌توان به حضور حلقه‌های بنزن موجود در ساختار بیس‌مالئیمید و حضور گروه عاملی ایمیدی که با داشتن انرژی پیوند بالای  $\text{NC=O}$  و همچنین حضور گروه عاملی کربونیل در کربوکسیلیک اسید که نقش مهمی در پایداری حرارتی رزین سنتز شده دارد نسبت داد [23]. بنابراین با توجه به نتایج آزمون می‌توان دریافت که با تبدیل رزین اپوکسی به رزین بیس‌مالئیمید، پایداری حرارتی افزایش پیدا کرده است و افزودن گروه‌های عاملی مالئیمید تأثیر مثبتی بر مقاومت حرارتی رزین گذاشته است.

3-6- ارزیابی خواص کامپوزیت تهیه شده بر پایه بیس مالئیمید

از بین خاصیت‌های مکانیکی مختلف کامپوزیت‌ها، خاصیت استحکام برشی بین لایه‌ای<sup>1</sup> به‌عنوان یکی از مهم‌ترین شاخص‌ها در تعیین استحکام کامپوزیت‌ها مورد بررسی قرار گرفت. عواملی مانند محتوای رزین، چرخه پخت، نوع عامل پخت، نوع الیاف، نوع ساختار شیمیایی بر روی خاصیت استحکام برشی بین لایه‌ای تأثیر می‌گذارند و با تغییر هر یک از این عوامل، نتیجه آزمون متفاوت خواهد بود؛ بنابراین نمونه‌های C-BMI و H-BMI با شرایط مشابه در چرخه پخت و محتوای رزین، با اندکی تفاوت در ساختار شیمیایی، برای آزمون استحکام برشی بین لایه‌ای انتخاب شدند تا بتوان بهترین مقایسه بین نمونه‌ها را انجام داد و در صورت مشاهده هرگونه مغایرت در نتایج آزمون دو نمونه با یکدیگر، بتوان تفسیر بهتری انجام داد.

مطابق جدول 2، خاصیت استحکام برشی بین لایه‌ای کامپوزیت‌های تهیه شده از نمونه‌های C-BMI و H-BMI با الیاف شیشه با 3 مرتبه تکرار برای هر نمونه، در دمای محیط (23 °C) برای استفاده متداول و در دمای 78 °C به عنوان دمای کارکردی بالا، اندازه‌گیری شده است.

از مقایسه مقادیر استحکام برشی بین لایه‌ای به‌دست‌آمده برای کامپوزیت‌ها بر پایه رزین‌های C-BMI و H-BMI در دمای 78 °C و 23 °C و افت 11.87 و 12.11 درصدی استحکام برشی بین لایه‌ای در دمای 78 °C می‌توان تقویت خواص مکانیکی کامپوزیت‌های تهیه‌شده از بیس مالئیمید بر پایه رزین اپوکسی را نتیجه گرفت. مقایسه مقادیر استحکام برشی بین لایه‌ای در دمای 78 °C و 23 °C برای نمونه‌ها نشان می‌دهد که نمونه C-BMI-GF نسبت به نمونه H-BMI-GF مقدار استحکام برشی بین لایه‌ای بیشتری دارد. در ساختار شیمیایی نهایی نمونه C-BMI-GF به دلیل اینکه 93.75 درصد بیس مالئیمید وجود دارد، درصد پخت هموپلیمریزاسیون و چگالی اتصالات عرضی نسبت به نمونه H-BMI-GF افزایش یافته است. با افزایش چگالی اتصالات عرضی، مدول افزایش یافته و سبب افزایش مقدار استحکام برشی بین لایه‌ای نمونه C-BMI-GF نسبت به نمونه H-BMI-GF شده است.

علاوه بر مدول، چقرمگی نیز در استحکام برشی بین لایه‌ای نقش مؤثری دارد. همان‌طور که در شکل 16 مشاهده می‌شود، نمونه H-BMI-GF دارای چقرمگی بهتری بوده و علت افزایش چقرمگی، علاوه بر افزایش طول زنجیر بین دو گروه عاملی مالئیمید، درصد کمتر پخت نمونه H-BMI-GF نسبت به نمونه C-BMI-GF است. این عامل موجب می‌شود زنجیر پلیمری نمونه H-BMI-GF تحرک بیشتری داشته باشد و خاصیت استحکام برشی بین لایه‌ای افزایش یابد. علت درصد پخت کمتر در نمونه H-BMI-GF را می‌توان به حضور ناخالصی‌ها نسبت داد. در صورتی که هر دو نمونه دارای میزان یکسانی از بیس مالئیمید باشند، چقرمگی نمونه C-BMI-GF در مقایسه با نمونه H-BMI-GF بیشتر است، زیرا وجود گروه استری در ساختار شیمیایی نمونه C-BMI-GF باعث افزایش فاصله بین اتصالات عرضی شده و زنجیرها حرکت آزادتری دارند و در اثر اعمال نیرو، اتلاف انرژی بیشتری از خود نشان می‌دهند و در نتیجه خاصیت استحکام برشی بین لایه‌ای در نمونه C-BMI-GF افزایش می‌یابد.

یکی دیگر از عوامل تأثیرگذار، عوامل فرآیندی مانند ویسکوزیته است که بر خاصیت استحکام برشی بین لایه‌ای اثر می‌گذارد. ویسکوزیته نمونه H-BMI به علت جرم مولکولی پایین، در مقایسه با نمونه C-BMI کمتر است که موجب آغشته‌شدن بهتر نمونه H-BMI به الیاف و نفوذ خوب بین لایه‌ها

شده و کامپوزیت همگن‌تر شده است و برهمکنش فیزیکی بین لایه‌ها افزایش و در نهایت استحکام برشی بین لایه‌ای افزایش یافته است؛ بنابراین علت تفاوت جزئی نتایج استحکام برشی بین لایه‌ای بین نمونه H-BMI-GF و C-BMI-GF این است که نتایج به‌دست‌آمده حاصل از عوامل تأثیرگذار مانند چقرمگی، مدول و استحکام است که همان‌طور که ذکر شد، در نمونه C-BMI-GF مدول افزایش یافته؛ ولی چقرمگی کاهش پیدا کرده است و در نمونه H-BMI-GF چقرمگی افزایش یافته، اما مدول کاهش پیدا کرده است که اثر افزایش مدول در نمونه C-BMI-GF بر روی نتایج آزمون بیشتر بوده که منجر به اختلاف جزئی بین دو نمونه شده است.

علت بالا بودن خواص مکانیکی نمونه‌های تهیه‌شده نسبت به رزین‌های اپوکسی وجود گروه‌های مالئیمیدی است و دلیل افت خواص مکانیکی در مقایسه با سایر بیس مالئیمیدها، افزایش چقرمگی و انعطاف‌پذیری زنجیرها به‌خاطر حضور گروه‌های اتری مربوط به رزین اپوکسی است. حضور گروه عاملی مالئیمید در ساختار شیمیایی رزین باعث افزایش خواص حرارتی و مکانیکی کامپوزیت تهیه شده از بیس مالئیمید جدید شده است. همچنین حضور زنجیر انعطاف‌پذیر اپوکسی بین دو گروه عاملی مالئیمید باعث انعطاف‌پذیری بیشتر زنجیر شده و افزایش جرم مولکولی بیس مالئیمید سنتز شده، به‌خوبی توانسته است ترد و شکننده بودن رزین بیس مالئیمید را اصلاح کند.

جدول 2 مقادیر میانگین استحکام برشی بین لایه‌ای برای کامپوزیت‌های تهیه‌شده از رزین‌های C-BMI و H-BMI تقویت شده با الیاف شیشه در دمای 78 °C و 23 °C

Table 2 Average values of Inter Laminar Shear Strength for composites made from C-BMI and H-BMI resins reinforced with glass fibers at 78 °C and 23 °C.

نمونه	استحکام برشی بین لایه‌ای در دمای 23 °C (MPa)	استحکام برشی بین لایه‌ای در دمای 78 °C (MPa)
C-BMI-GF	52.65 ± 1.19	46.40 ± 0.57
H-BMI-GF	50.10 ± 1.41	44.04 ± 1.44

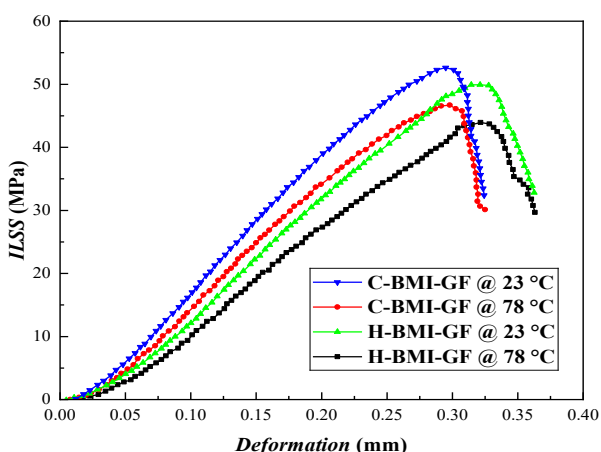


Fig. 16 Inter Laminar Shear Strength curve of composites made from H-BMI-GF and C-BMI-GF samples reinforced with glass fibers at 23 °C and 78 °C

شکل 16 منحنی استحکام برشی بین لایه‌ای کامپوزیت‌های تهیه شده از نمونه‌های H-BMI-GF و C-BMI-GF با الیاف شیشه در دمای 78 °C و 23 °C

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

## 4- نتیجه‌گیری

در این پژوهش با هدف ارتقاء پایداری حرارتی رزین اپوکسی و کاهش شکنندگی ذاتی بیس‌مالئیمید از طریق ترکیب ساختاری این دو ماده، سنتز ترکیبات جدیدی از بیس‌مالئیمیدهای اصلاح‌شده صورت گرفت. سنتز موفق دو ترکیب پیش‌ماده یعنی 4-هیدروکسی‌فنیل مالئیمید و 4-کربوکسی‌فنیل مالئیمید با بازده قابل‌قبول انجام شد. در ادامه، رزین بیس‌مالئیمید بر پایه اپوکسی و در شرایط بهینه، سنتز شد و توانایی انجام پخت از طریق پخت هموپلیمریزاسیون حرارتی را نشان داد. بررسی ویژگی‌های حرارتی و مکانیکی نمونه‌ها نشان داد که افزودن گروه‌های مالئیمید به ساختار اپوکسی باعث افزایش پایداری حرارتی نسبت به رزین اپوکسی خالص شده و واکنش‌پذیری بیشتر 4-کربوکسی‌فنیل مالئیمید نسبت به 4-هیدروکسی‌فنیل مالئیمید منجر به بهبود خواص مکانیکی، از جمله افزایش استحکام برشی بین‌لایه‌ای در دماهای مختلف شد که این بهبود خاصیت را می‌توان به دلیل حضور گروه‌های چقرمه‌ی کربوکسیلیک موجود در ساختار رزین سنتز شده نسبت داد؛ بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که استفاده از ساختارهای جدید بیس‌مالئیمید بر پایه اپوکسی، رویکردی مؤثر در جهت بهبود عملکرد حرارتی و مکانیکی رزین اپوکسی محسوب می‌شود.

## 5- مراجع

- [11] Liang, G., Gu, A., "Synthesis and characterization of two novel maleimides containing an epoxy backbone," *Polymer Composites*, Vol. 18, No. 2, pp. 237-241, 1997.
- [12] Saad, G. R., Abdallah, H. M., Aziz, M. S. A., Mohamed, N. A., Sabaa, M. W., "Cure kinetics and thermal stability of maleimide modified epoxy TGIC/CPE powder coating system," *Thermochimica Acta*, Vol. 617, pp. 191-199, 2015.
- [13] Gaina, V., Gaina, C., "New bismaleimide-epoxy resin system," *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, Vol. 48, No. 5, pp. 525-529, 2009.
- [14] Wang, C. S., Hwang, H. J., "Investigation of bismaleimide containing naphthalene unit. II. Thermal behavior and properties of polymer," *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, Vol 34, No. 8, pp. 1493-1500, 1996.
- [15] Iredale, R.J., Ward, C., Hamerton, I., "Modern advances in bismaleimide resin technology: A 21st century perspective on the chemistry of addition polyimides," *Progress in Polymer Science*, Vol. 69, pp. 1-21, 2017.
- [16] Jahani M., Fattahi H., Mortezaei M., "Effect of Aromatic Amine Structure as a Curing Agent on Molecular Packing and Mechanical Properties of Cured Epoxy Resin," In Persian, *Iranian Journal of Polymer Science and Technology*, Vol. 32, pp. 267-276, 2019.
- [17] Ling, Y., Qiu, B., Zhang, H., Gu, X., Zhang, X., Liang, M., Chen, Y., Zou, H., "Construction of "Rigid-Flexible" Cocrosslinked Networks by Grafting Bismaleimide and Silicone to Prepare Tough, Heat-Resistant, and Ablation-Resistant Epoxy Composites," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 63, No. 31, pp. 13623-13636, 2024.
- [18] Park, J. O., Yoon, B. J., Srinivasarao, M., "Effect of chemical structure on the crosslinking behavior of bismaleimides: Rheological study," *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, Vol. 166, No. 16, pp. 925-931, 2011
- [19] Gaw, K. O., Kakimoto, M., "Polyimide-epoxy composites, *Progress in Polyimide Chemistry I*," First ed., Springer, Heidelberg, pp. 107-136, 1999.
- [20] Fattahi, H., Amani, M., Mosaei Oskoei, Y., Arsalani, N., "Novel thermal stable polymeric nanocomposite based on poly (ethyl vinyl ether-alt-maleic anhydride) and organo-modified montmorillonite," *Polymer Composites*, Vol. 39 No. 11, pp. 3889-3895, 2018.
- [21] Modirrousta, M., Fattahi, H., Mortezaei, M., Jahani, M., "Curing kinetics effect on thermo-mechanical properties of an epoxy resin cured by imidazolium-based ionic liquid," *Iranian Polymer Journal*, 2024, In Press.
- [22] Gholipour I., Amiri Amraei I., Fattahi H., Mortezaei M., "Effect of Solid Epoxy Resin on Properties of an Epoxy/Glass Prepreg," In Persian, *Iranian Journal of Polymer Science and Technology*, Vol. 34, pp. 485-497, 2022.
- [23] Chandra, R., Rajabi, L., "Recent advances in bismaleimides and epoxy-Imide/bismaleimide formulations and composites," *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, Vol. 37, No. 1, pp. 61-96, 1997.
- [1] Hajebi, S., Payamani, M., Fattahi, H., Mortezaei, M., Jalilolghadr, S., "Dual-Curing Epoxy Thermosets: Design, Curing, Properties and Applications," *Polymer Reviews*, Vol. 65, No. 1, pp. 250-280, 2024.
- [2] Shau, M., Tsai, P., Teng, W., Hsu, W., "Novel bismaleimide containing cyclic phosphine oxide and an epoxy unit: synthesis, characterization, thermal and flame properties," *European polymer journal*, Vol. 42, No. 8, pp. 1899-1907, 2006.
- [3] Mirbagheri, S. M. J., Fattahi, H., Mortezaei, M., Pourhossaini, M. R., Ahmadi, M., "The effect of amine and phenolic curing agents on curing temperature of high temperature phthalonitrile resin for preparation of high performance carbon/phthalonitrile composite," In Persian, *Journal of Science and Technology of Composites*, Vol. 11, No. 3, pp. 2569-2579, 2025.
- [4] Xiong, X., Chen, P., Ren, R., Lu, F., Yu, Q., "Cure mechanism and thermal properties of the phthalide-containing bismaleimide/epoxy system," *Thermochimica Acta*, Vol. 559, pp. 52-58, 2013.
- [5] Ahmadi, M., Fattahi, H., Mortezaei, M., Mirbagheri, S. M. J., "High temperature cyanate ester/carbon fiber composite with high ILSS based on synthesized 2,2'-bis (4-cyanatophenyl) propane resin," In Persian, *Journal of Science and Technology of Composites*, Vol. 11, No. 1, pp. 2419-2428, 2024.
- [6] Jafarpour, A., Safarabadi, M., Haghighi-Yazdi, M., Yousefi, A., "Numerical study of curing thermal residual stresses in GF/CNF/epoxy nanocomposite using a random generator model," *Mechanics of Advanced Materials and Structures*, Vol. 28, No. 24, pp. 2618-2628, 2021.
- [7] Safarabadi, M., "Evaluation of curing residual stresses in three-phase thin composite laminates considering micro-scale effects," *Journal of Composite Materials*, Vol. 50, No. 27, pp. 3753-3764, 2016.
- [8] Mobarakian, M., Safarabadi, M., Farahani, M., "Developing a thermomechanical and thermochemical model for investigating the cooling rate effects on the distortion of unsymmetrical viscoelastic polymeric composite laminates," *Polymer Testing*, Vol. 87, pp. 106503, 2020.
- [9] Ghasri, M., Mortezaei, M., Fattahi, H., "Structure-property relationship of cycloaliphatic epoxy resins: the role of epoxidized aliphatic ring in increasing mechanical properties," In Persian, *Journal of Science and Technology of Composites*, Vol. 11, No. 3, pp. 2546-2553, 2024.
- [10] Mohan, P., "A critical review: the modification, properties, and applications of epoxy resins," *Polymer-plastics Technology and Engineering*, Vol. 52, No. 2, pp. 107-125, 2013.