

## Synthesis and Investigating the Properties of a New Generation of High Modulus Epoxy Glycidyl Ester Resins with Epoxidized Aliphatic Ring

Mahsa Ghasri<sup>1</sup>, Mehrzad Mortezaei<sup>1\*</sup>, Hassan Fattahi<sup>1</sup>, Maryam Tavakolizadeh<sup>2</sup>

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

2. Department of Chemistry, Sharif University of Technology, Postal Code: 14588-9694, Tehran, Iran

Received: 26 November 2024, accepted: 3 March 2025

### ABSTRACT

**Hypothesis:** Considering the properties and many applications of epoxy resins in the industry, cycloaliphatic structure in these resins can improve the chemical, physical, mechanical and electrical properties of epoxy systems. The aim of this research is the synthesis of cycloaliphatic epoxy resins of bi-functional diglycidyl-4-cyclohexane-1,2-dicarboxylate (Cyclo-2F) and tri-functional diglycidyl-4,5-epoxy-cyclohexane-1,2-dicarboxylate (Cyclo-3F) and studying the effect of a number of epoxy functional groups and the type of placement of the cycloaliphatic ring on the final properties.

**Methods:** To achieve this goal, tetrahydrophthalic anhydride was used as the raw material and the synthesis was done with epichlorohydrin and TCCA. In this research, two epoxy resins (bi-functional and tri-functional) have been synthesized, also, the effect of adding NaOH as a solid or solution to the reaction medium to close the epoxy ring was investigated. The synthesis steps were investigated and confirmed using FTIR, <sup>1</sup>H-NMR and epoxy equivalent weight (EEW) analyses. To check the final properties, the synthesized resins were cured with m-phenylenediamine (m-PDA) and analyzed by TGA, DSC, tensile and DMTA analysis.

**Findings:** Due to the presence of ester groups in the main structure, the Cyclo-2F epoxy resin has relatively good modulus and strength, but because the cycloaliphatic structure is not placed in the cured network by hanging out, it practically does not contribute much to the process of transferring stress and improving properties. While in the Cyclo-3F resin, the presence of the epoxy group on the aliphatic ring causes this structure to be placed in the cured network, and in addition to increasing the density of crosslinks, it can withstand the introduced stress and external energies into the composite. If the synthesized tri-functional cycloaliphatic epoxy resin is cured with m-phenylenediamine, it has a tensile modulus of 5.3 GPa, which has improved by more than 50% compared to conventional bisphenol epoxy resins.

#### Keywords:

cycloaliphatic epoxy resin,  
multi-functional epoxy  
synthesis,  
ester group,  
tensile modulus,  
cross-linking density

(\*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: mhrmorteza@gmail.com

#### Please cite this article using:

Ghasri M., Mortezaei M., Fattahi H., Tavakolizadeh M., Synthesis and Investigating the Properties of a New Generation of High Modulus Epoxy Glycidyl Ester Resins with Epoxidized Aliphatic Ring, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **38**, 321-324, 2024.

# سنتز و بررسی خواص نسل جدید رزین‌های اپوکسی گلیسیدیل استر مدول زیاد، دارای حلقه آلیفاتیک اپوکسید شده

مهسا قصری<sup>۱</sup>، مهرزاد مرتضایی<sup>۱\*</sup>، حسن فتاحی<sup>۱</sup>، مریم توکلی زاده<sup>۲</sup>

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

گروه مهندسی پلیمر، صندوق پستی صندوق پستی ۱۷۷۴-۱۵۸۷۵

۲- تهران، دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده شیمی، کد پستی ۱۴۵۸۸۸۹۶۹۴

دریافت: ۱۴۰۳/۹/۶، پذیرش: ۱۴۰۳/۱۲/۱۳

## چکیده

**فرضیه:** با توجه به خواص و کاربردهای فراوان رزین اپوکسی در صنعت، وجود ساختار سیکلو آلیفاتیک (آلیفاتیک‌های حلقوی) در این رزین‌ها می‌تواند موجب بهبود خواص شیمیایی، فیزیکی، مکانیکی و الکتریکی در سامانه‌های اپوکسی شود. هدف از این پژوهش، سنتز رزین‌های اپوکسی سیکلو آلیفاتیک دو عاملی دی‌گلیسیدیل-۴-سیکلو هگزان-۲،۱-دی‌کربوکسیلات (Cyclo-2F) و سه عاملی دی‌گلیسیدیل-۴،۵-اپوکسی-سیکلو هگزان-۲،۱-دی‌کربوکسیلات (Cyclo-3F) و سپس بررسی اثر تعداد گروه عاملی اپوکسی و اثر نوع قرارگیری حلقه سیکلو آلیفاتیک بر خواص نهایی است.

**روش‌ها:** برای دستیابی به این هدف از ماده اولیه تتراهیدروفتالیک انیدرید استفاده شده و سپس با اپی‌کلروهیدرین و تری‌کلروایزوسیانوریک اسید سنتز انجام شد. در این پژوهش، دو رزین اپوکسی سیکلو آلیفاتیک دو عاملی و سه عاملی سنتز شد و روش افزودن سدیم هیدروکسید به حالت جامد یا محلول به محیط واکنش برای بسته‌شدن حلقه اپوکسی بررسی شد. مراحل سنتز با آزمون‌های طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR)، طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته (<sup>1</sup>H-NMR) و اندازه‌گیری وزن هم‌ارز اپوکسی بررسی و تأیید شد. برای بررسی خواص نهایی، رزین‌های سنتز شده با متافنیل‌دی‌آمین پخت‌شده، آزمون‌های گرماوزن‌سنجی (TGA)، گرماسنجی پویایی تفاضلی (DSC)، کشش و تجزیه دینامیکی مکانیکی گرمایی (DMTA) انجام شد.

**یافته‌ها:** رزین اپوکسی دو عاملی به دلیل وجود گروه‌های استری در ساختار اصلی، مدول و استحکام نسبتاً خوبی دارد، اما به دلیل اینکه ساختار سیکلو آلیفاتیک در شبکه اصلی قرار نگرفته و به شکل آویزان قرار می‌گیرد، عملاً در فرایند انتقال تنش و ارتقای خواص سهم چندانی ندارد. در حالی که در رزین سه عاملی وجود گروه اپوکسی روی حلقه آلیفاتیک موجب می‌شود، این ساختار در شبکه پخت‌شده قرار گیرد و افزون بر افزایش چگالی اتصال‌های عرضی، می‌تواند تنش و انرژی‌های خارجی وارد شده به کامپوزیت را تحمل کند. رزین اپوکسی سیکلو آلیفاتیک سه عاملی سنتز شده اگر با متافنیل‌دی‌آمین پخت شود، دارای مدول کششی ۵/۳ GPa است که در مقایسه با رزین‌های اپوکسی بیس فنول معمول بیش از ۵۰٪ بهبود داشته است.

## واژه‌های کلیدی

رزین اپوکسی سیکلو آلیفاتیک،

سنتز اپوکسی چند عاملی،

گروه استری،

مدول کششی،

چگالی اتصال‌های عرضی

\* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

mhrmorteza@gmail.com

## مقدمه

از انواع رزین‌های اپوکسی با ساختارهای شیمیایی مختلف به‌طور گسترده در صنایع استفاده می‌شود و شباهت همه آن‌ها تعداد گروه‌های عاملی زیاد و قابلیت دستیابی به چگالی اتصال‌های عرضی فراوان و ایجاد شبکه به‌هم فشرده و مستحکم است. اما همین ساختار شبکه‌ای باعث می‌شود، اپوکسی پس از پخت به‌شدت ترد و شکننده شود. با وجود این، با توسعه سریع صنعت هوافضا، الکترونیک و صنایع نظامی، الزام‌های سخت‌گیرانه‌تری برای استفاده رزین‌های اپوکسی مطرح شده است که می‌توان به مقاومت گرمایی بیشتر و بهبود چقرمگی اشاره کرد. ساختار شیمیایی (آروماتیک، سیکلوالیفاتیک و آلیفاتیک)، تعداد گروه‌های عاملی اپوکسی و نوع گروه‌های عاملی (گلیسیدیل اتر، گلیسیدیل استر و گلیسیدیل آمین)، تعیین‌کننده خواص و کاربردهای رزین‌های اپوکسی هستند [۷-۱].

رزین‌های اپوکسی رایج پس از پخت به‌دلیل شکنندگی و چقرمگی کم، دارای محدودیت هستند که برای رفع این محدودیت‌ها استفاده از افزودنی‌ها و افزایش چگالی اتصال‌های عرضی پیشنهاد شده است. افزایش تعداد گروه عاملی رزین‌های اپوکسی، خواص مکانیکی به‌ویژه مدول و استحکام را بهبود می‌بخشد که به‌دلیل افزایش چگالی اتصال‌های عرضی است، اما اثر منفی بر چقرمگی کامپوزیت دارد و موجب شکنندگی می‌شود [۸-۱۱]. از طرفی برای رفع تردی و شکنندگی در رزین‌های اپوکسی می‌توان از افزودنی‌هایی مانند پرکننده‌ها، نانوذرات، لاستیک‌ها، گرمانرم‌ها و الیاف تقویت‌کننده استفاده کرد، در حالی که این افزودنی‌ها ممکن است، موجب کاهش خواص مکانیکی مانند مدول، استحکام و دمای گذار شیشه‌ای شوند یا در فرایندپذیری مشکل ایجاد کنند. بنابراین پژوهشگران در پی یافتن روش‌هایی هستند که موجب کاهش سایر خواص نشود. به‌عنوان مثال، اصلاح ساختار مونومرهای اپوکسی، برای افزایش هم‌زمان چقرمگی و استحکام، پیشنهاد شده است [۱۲-۱۶].

کاربردهای ویژه کامپوزیت‌های اپوکسی، مشروط به دستیابی به مدول، استحکام و چقرمگی هم‌زمان است و با انتخاب صحیح ساختار رزین اپوکسی، می‌توان به این مهم دست یافت. در این میان رزین‌های اپوکسی سیکلوالیفاتیک با تعداد گروه عاملی بیشتر و گروه‌های استری انتخاب مناسبی هستند. رزین‌های اپوکسی سیکلوالیفاتیک برای کاربردهایی مناسب هستند که به مقاومت در برابر دمای زیاد، عملکرد عایق الکتریکی خوب، مقاومت در برابر پرتو فرابنفش و مقاومت هوازگی نیاز باشد. این رزین‌ها برای ساخت بسیاری از کامپوزیت‌های تقویت‌شده با الیاف استفاده شده که به‌دلیل دمای گذار شیشه‌ای زیاد، مقاومت گرمایی نسبتاً زیادی دارند. ساختار مولکولی

رزین اپوکسی سیکلوالیفاتیک می‌تواند خواص شیمیایی، فیزیکی و الکتریکی متفاوتی را در سامانه‌های اپوکسی ایجاد کند. وجود حلقه آلیفاتیک و قابلیت بالقوه تغییر صورت‌بندی آن بین شکل‌های قایق و صندلی یا کشیده‌شدن تحت تنش بین این دو وضعیت، می‌تواند با جذب انرژی ضربه و افزایش چقرمگی، موجب رفع شکنندگی و تردی شود [۱۷-۲۰].

رزین‌های اپوکسی سیکلوالیفاتیک، به‌دلیل نبود گروه‌های رنگ‌ساز و حلقه‌های کاملاً اشباع و غیرآروماتیک برای کاربردهایی با خواص ویژه مناسب هستند. افزون بر این، رزین‌های اپوکسی گلیسیدیل استر به‌دلیل مقاومت شیمیایی، خواص مکانیکی عالی، عایق الکتریکی خوب، مقاومت در برابر پرتو فرابنفش، مقاومت در برابر گرما، گرانروی کم، فرایندپذیری مناسب و استحکام چسبندگی عالی مورد توجه قرار گرفته‌اند و به‌طور گسترده در کاربردهای مختلفی استفاده می‌شوند [۲۱-۱].

پژوهشگران نشان داده‌اند، انرژی شکست رزین‌های اپوکسی به‌شدت به تعداد گروه عاملی رزین اپوکسی و نسبت بین عامل پخت (آمین) و اپوکسید بستگی دارد [۲۶]. برای بررسی اثر تعداد گروه عاملی از دو رزین اپوکسی دی‌گلیسیدیل اتر بیس فنول A (DGEBA) (دوعاملی) و تتراگلیسیدیل متیلن‌دی‌آیلین (اپوکسی چهارعاملی) استفاده کردند و نشان دادند، اپوکسی چهارعاملی به‌دلیل چگالی اتصال‌های عرضی بیشتر دارای  $T_g$  و مدول بیشتر است، اما در برخورد با ضربه، تحمل کمتری دارد و شکننده‌تر است.

سایر پژوهشگران برای کاهش دمای پخت و بهبود پایداری گرمایی و چقرمگی محصول دی‌گلیسیدیل-۴،۵-اپوکسی-سیکلوهگزان-۲،۱-دی‌کربوکسیلات، استفاده از بی‌سیکلوبنزنوکسازین (BOZ) در کنار عامل پخت دی‌آمین دی‌فنیل سولفون (DDS) را گزارش کردند [۲۷]. به‌کمک بی‌سیکلوبنزنوکسازین سامانه رزینی کارآمد با خواص گرمایی، مکانیکی خوب و جذب آب کمتری تهیه شده و دمای پخت کاهش چشمگیری یافته است. در نتیجه، فرایند پخت را به‌طور شایان توجهی بهبود می‌بخشد که باعث کاهش نیاز به تجهیزات در طول فرایند تولید و کاهش هزینه‌ها می‌شود.

اخیراً برای بررسی نقش ساختار سیکلوالیفاتیک، رزین اپوکسی سیکلوالیفاتیک هگزا‌هیدروفتالیک اسید بیس (۳،۴-اپوکسی سیکلوهگزیل متیل) استر سنتز و با ۴-متیل‌هگزا‌هیدروفتالیک انیدرید (MHHPA) پخت شد و با دو نوع رزین اپوکسی سیکلوالیفاتیک دیگر (۳،۴-اپوکسی سیکلوهگزان) متیل-۳،۴-اپوکسی سیکلوهگزیل-کربوکسیلات و بیس (۳،۴-اپوکسی سیکلوهگزیل متیل) آدیپات مقایسه شد [۲۸]. نتایج نشان داد، انرژی فعال‌سازی واکنش برای آن حدود

(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. از عامل پخت متا-فنیلن‌دی‌آمین (m-PDA) محصول شرکت Sigma-Aldrich به‌عنوان عامل پخت استفاده شد. در تمام آزمایش‌ها از آب یون‌زدوده (DI) و سایر مواد شیمیایی و حلال‌ها بدون خلص‌سازی بیشتر استفاده شد.

### دستگاه‌ها

برای بررسی سنتز و شناسایی گروه‌های عاملی، آزمون طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) به‌کمک دستگاه Bruker-IFS48 ساخت آلمان در محدوده عدد موجی  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$  با دقت  $2 \text{ cm}^{-1}$  انجام شد. طیف  $^1\text{H-NMR}$  نمونه‌ها با طیف‌نورسنج Bruker مدل AV300 در بسامد  $400 \text{ MHz}$  با حلال  $\text{DMSO-d}_6$  و تترامیل سیلان به‌عنوان استاندارد داخلی تهیه شد.

گرماسنجی پوششی تفاضلی (DSC) با گرماسنج NETZSCH 200-F3 در شرایط دینامیکی با سرعت گرمایش برنامه‌ریزی شده  $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$  در محدوده دمایی  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  تا  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  در جو نیتروژن به‌دست آمد. از آزمون DSC برای بررسی رفتار پخت نمونه‌ها و تعیین دمای شروع پخت ( $T_0$ )، موقعیت پیک گرمای ( $T_p$ ) و دمای نهایی پخت ( $T_f$ ) استفاده شد. آزمون گرموزن‌سنجی (TGA) نمونه‌های پخت‌شده با گرموزن‌سنج NETZSCH TG 209F3 ساخت آلمان در محیط نیتروژن با سرعت گرمایش  $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$  در محدوده دمایی  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  تا  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  انجام شد. برای بررسی مقدار اپوکسی موجود در رزین‌های سنتز شده از پارامتر وزن هم‌ارز اپوکسی (EEW) مطابق استاندارد ASTM D1652 استفاده شد.

آزمون دینامیکی مکانیکی گرمایی (DMTA) طبق استاندارد ASTM D5026 با دستگاه مدل  $8000$  ساخت شرکت Perkin Elmer آمریکا انجام شد. آزمون از دمای  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  تا  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  با سرعت گرمایش  $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$  در حالت کششی با بسامد  $1 \text{ Hz}$  روی نمونه‌ها با ابعاد  $1 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$  انجام شد، مدول اتلاف ( $E''$ )، مدول ذخیره ( $E'$ ) و ضریب اتلاف ( $\tan \delta$ ) به‌عنوان توابعی از دما در شرایط یکسان برای همه نمونه‌ها به‌دست آمد. آزمون کشش نمونه‌ها مطابق استاندارد ASTM D638 با دستگاه Universal مدل TCS  $2000$  ساخت شرکت GoTech چین انجام شد و نیرو با سرعت  $5 \text{ mm/min}$  بر نمونه‌ها اعمال شد.

### سنتز رزین‌های اپوکسی سیکلوآلیفاتیک دوعاملی و سه‌عاملی

مراحل سنتز رزین‌های اپوکسی سیکلوآلیفاتیک در شکل ۱ نشان داده

شد.  $80 \text{ kJ/mol}$  بوده که نسبت به دو رزین دیگر،  $35\%$  بیشتر بوده و سرعت پخت آهسته‌تر است. انرژی فعال‌سازی زیاد بدین دلیل است که این رزین دارای موقعیت ارتو بوده و ممانعت فضایی بیشتری در مقایسه با سایر نمونه‌ها دارد. مدول اتلاف آن  $25\%$  و مدول یانگ و دمای تخریب اولیه آن  $31$  و  $74\%$  بهبود یافته است. این رزین دارای مقاومت به رطوبت و خواص دی‌الکتریک عالی نسبت به سایر رزین‌های اپوکسی است. همچنین دارای بیشترین مدول و استحکام کششی است. برای بررسی اثر ساختار بر خواص رزین اپوکسی، انتخاب ساختار رزین از اهمیت زیادی برخوردار است. از این میان، رزین اپوکسی دی‌گلیسیدیل- $4,4'$ -اپوکسی-سیکلو‌هگزان- $2,1$ -دی‌کربوسکیلات که دارای خواص منحصر به فردی است، گزینه بالقوه برای مطالعه سنتز و بررسی خواص آن است. این ترکیب، یک رزین اپوکسی سه‌عاملی شامل یک گروه اپوکسی سیکلوآلیفاتیک و دو گروه اپوکسی گلیسیدیل استر بوده که دارای وزن مولکولی کم، گرانروی کم و قابلیت فرایندپذیری راحت است. افزایش تعداد گروه‌های اکسیران، در نتیجه، چگالی اتصال‌های عرضی بیشتر اپوکسی‌های پخت‌شده به افزایش دمای گذار شیشه‌ای ( $T_g$ )، استحکام برشی، استحکام کششی و مدول یانگ منجر می‌شود و به‌طور هم‌زمان وجود گروه سیکلوآلیفاتیک در این ساختار، شکنندگی ذاتی را بهبود می‌بخشد و چقرمگی را افزایش می‌دهد [25, 27, 29, 30].

هدف از این پژوهش، بررسی اثر تعداد گروه عاملی اپوکسی و اثر نوع فرارگیری حلقه سیکلوآلیفاتیک در شبکه پخت‌شده اپوکسی بر خواص نهایی است. برای دستیابی به این هدف، دو رزین اپوکسی سیکلوآلیفاتیک دوعاملی (Cyclo-2F) و سه‌عاملی (Cyclo-3F) سنتز شده و هر دو رزین با عامل پخت متا-فنیلن‌دی‌آمین (m-PDA) با شرایط کاملاً یکسان پخت‌شده و برای بررسی اثر تعداد گروه عاملی اپوکسی و حلقه آلیفاتیک اپوکسیدشده، خواص فیزیکی و شیمیایی و رفتار پخت آن‌ها بررسی و مقایسه شد.

## تجربی

### مواد

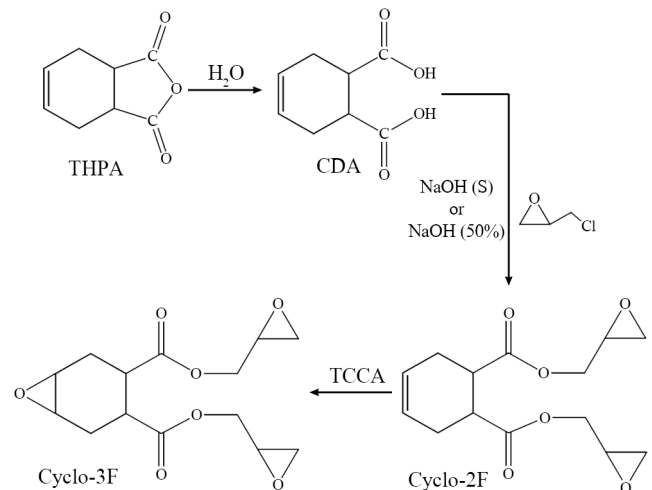
تتراهیدروفتالیک انیدرید (THPA)، اپی‌کلروهیدرین (ECH)، تری‌کلروایزوسیانوریک اسید ( $98\%$ ) (TCCA) و منیزیم سولفات بی‌آب ( $\text{MgSO}_4$ ) از شرکت شیمیایی Sigma-Aldrich خریداری شد. سدیم هیدروکسید (NaOH)، سدیم کلرید (NaCl)، سدیم بی‌سولفیت ( $\text{NaHSO}_3$ )، دی‌کلرومتان و تولوئن از شرکت شیمیایی Merck تهیه شد. رزین تجاری اپوکسی دی‌گلیسیدیل‌اتر بیس فنول A

شد (شکل ۲ (a)). در این واکنش گروه کربوکسیلیک اسید از ترکیب CDA با گروه اکسیژن مولکول اپی کلروهیدرین واکنش می‌دهد، سپس، برای بستن حلقه اپوکسی از NaOH استفاده شد که روش اضافه کردن آن به محیط واکنش از اهمیت زیادی برخوردار است. در این پژوهش، به دو صورت NaOH جامد و محلول استفاده شد.

در نهایت، برای اپوکسید شدن نهایی پیوند دوگانه روی حلقه از تری کلروایزوسیانوریک اسید (TCCA) استفاده شد که نسبت به روش های اپوکسایش رایج روش اقتصادی با بازده زیاد است. واکنش تری کلروایزوسیانوریک اسید با آب موجب تولید HOCl می‌شود و از واکنش پیوند دوگانه با HOCl، یک هالویدرین تولید شده و در ادامه این هالویدرین در حضور یک باز (NaOH)، با از دست دادن هیدروژن و کلر، بسته شده و حلقه اپوکسی را تشکیل می‌دهد. به دلیل اینکه استفاده مستقیم از HOCl در واکنش با چالش‌هایی از قبیل سمیت و نگهداری آن، نبود کنترل واکنش و خلوص آن همراه است، روش جایگزین استفاده از تری کلروایزوسیانوریک اسید است (شکل ۲ (b)).

### پخت رزین‌های اپوکسی سیکلواآلیفاتیک

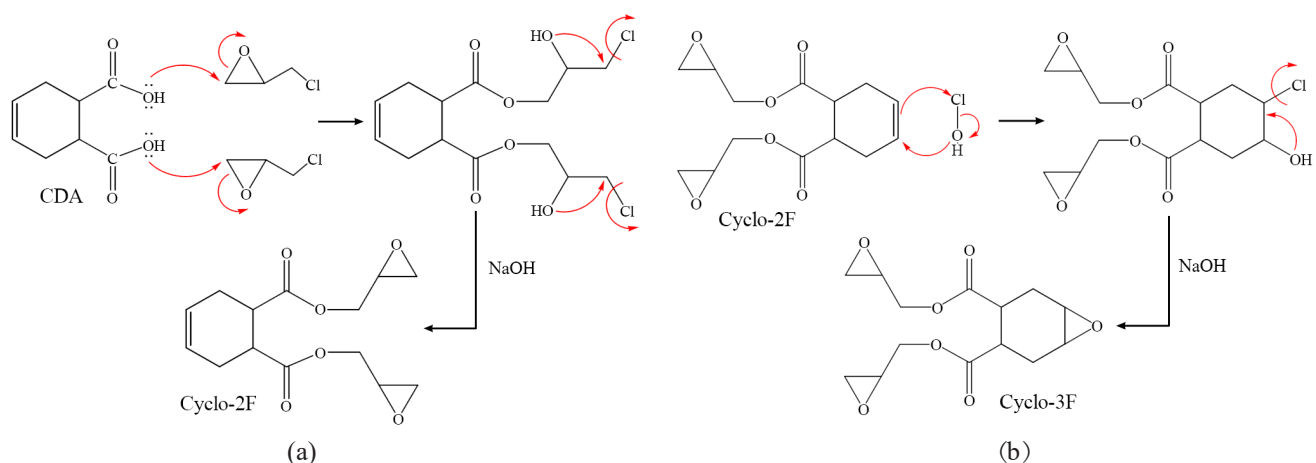
برای پخت رزین‌های سیکلواآلیفاتیک دو و سه‌عاملی و تجاری DGEBA از نسبت‌های استوکیومتری عامل پخت متافیلن‌دی‌آمین (m-PDA) استفاده شد که شرایط پخت هر سه نمونه مشابه یکدیگر بوده است [۱۴]. کد نمونه‌های پخت شده به ترتیب به صورت Cyclo-2F، Cyclo-3F و DGEBA نشان داده می‌شود. به دلیل اینکه این عامل پخت جامد بوده و دمای ذوب آن  $66-64^{\circ}\text{C}$  است، ابتدا مقدار مناسب عامل پخت در آن گرمایی به‌طور کامل ذوب شد و سپس با رزین اپوکسی که از قبل پیش گرم شده است، به آرامی مخلوط



شکل ۱- شرایط و مسیر کلی سنتز رزین اپوکسی دو‌عاملی و در ادامه تبدیل آن به رزین سه‌عاملی.

Fig. 1. General conditions and path of bi-functional epoxy resin synthesis and then converting it into tri-functional resin.

شده است. برای بسته شدن حلقه اپوکسی از NaOH استفاده شد و اثر افزودن NaOH به حالت جامد یا محلول (۵۰٪) بررسی شد. طبق مرجع [۳۱]، ابتدا، ۴-سیکلوهگزن-۱،۲-دی‌کربوکسیلیک اسید (CDA) از واکنش آب‌کافت تتراهیدروفتالیک انیدرید (THPA) در مجاورت آب به دست آمد و در ادامه فرایندهای اپوکسید شدن با جزئیاتی که در ادامه آمده است، انجام شد. ترکیب کربوکسیلیک اسید در آب با دمای کم به دلیل انحلال‌پذیری کم به صورت رسوب سفیدرنگ ظاهر شد. سپس، دی‌گلیسیدیل-۴-سیکلوهگزن-۱،۲-دی‌کربوکسیلات (Cyclo-2F) از واکنش اپوکسید شدن اولیه CDA با اپی کلروهیدرین سنتز



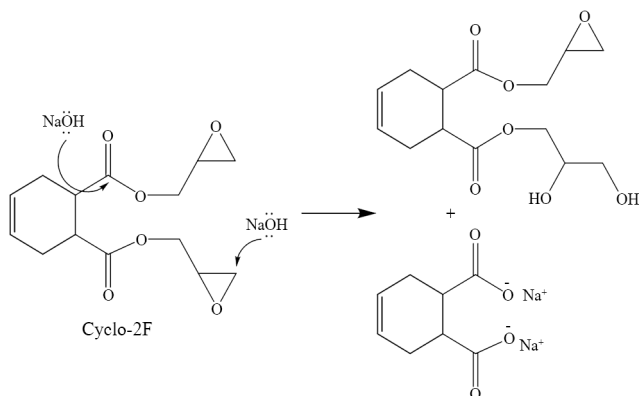
شکل ۲- سازوکار واکنش (a) گروه‌های کربوکسیلیک اسید با اپی کلروهیدرین و (b) HOCl با پیوند دوگانه کربن.

Fig. 2. Reaction mechanism of (a) carboxylic acid groups with epichlorohydrin and (b) HOCl with double bond carbon.

داشت، در صورت تخریب ساختار، خواص محصول نهایی کاهش می‌یابد و باید از روش بهینه با کمترین تخریب ساختار استفاده شود. در سنتز رزین‌های اپوکسی رایج معمولاً از محلول NaOH در غلظت‌های مختلف استفاده می‌شود [۳۴]. اما در رزین‌های اپوکسی که دارای گروه عاملی استری هستند، باید از NaOH جامد استفاده شود. اگر از محلول NaOH در سنتز رزین‌های اپوکسی دارای گروه عاملی استری استفاده شود، به دلیل غلظت زیاد هیدروکسیل در محیط واکنش و سطح تماس بیشتر آن موجب می‌شود که شرایط مناسبی برای واکنش آب‌کافت و واکنش هیدروکسیل با گروه استر مهیا شده و احتمال تخریب ساختار بیشتر می‌شود. اما در صورت استفاده از NaOH جامد، احتمال تخریب گروه‌های عاملی استری به کمترین حد ممکن می‌رسد. در حالت جامد، غلظت زیادی از NaOH در محیط واکنش وجود ندارد و هیدروکسیل‌ها برای واکنش محتمل با هالوهیدرین برای تشکیل گروه اپوکسی استفاده شده و به گروه عاملی استری حمله نوکلئوفیلی نخواهد داشت.

#### تعیین EEW رزین‌های اپوکسی

یکی از مشخصه‌های اصلی رزین اپوکسی، وزن اکی‌ولان یا همان عدد EEW است که از آن برای محاسبه نسبت‌های استوکیومتری عامل پخت برای پخت رزین‌های اپوکسی استفاده می‌شود که نشان‌دهنده محتوای اپوکسی رزین است. در این پژوهش، با اندازه‌گیری وزن اکی‌ولان، کیفیت رزین سنتز شده بررسی می‌شود. EEW نظری رزین‌های دو و سه‌عاملی به ترتیب ۱۶۱ و ۱۰۰ است و هر چقدر این عدد برای رزین‌های سنتز شده به مقدار نظری نزدیک‌تر باشد،



شکل ۴- واکنش تخریب گروه‌های اپوکسی گلیسیدیل استر با محلول آبی NaOH.

Fig. 4. Decomposition reaction of glycidyl ester epoxy group by NaOH aqueous solution.

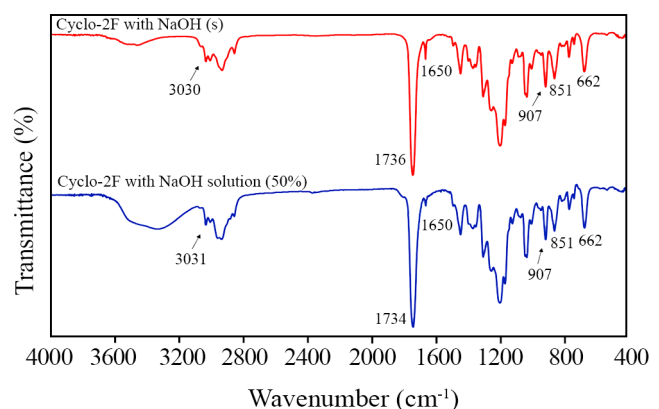
شد. سپس در خلأ با دمای ۷۰ °C گاززدایی شد تا محلول همگن و بدون حباب به دست آید. مخلوط حاصل برای پخت نهایی، متناسب با آزمون‌های بعدی، در قالب‌های سیلیکونی قالب‌گیری شده و در چرخه گرمایی مشخص در دمای ۸۰ °C به مدت ۲ h پیش‌پخت، در دمای ۱۲۰ °C به مدت ۱ h پخت و در دمای ۱۵۰ °C به مدت ۳ h پس‌پخت انجام شد.

## نتایج و بحث

### بررسی روش افزودن NaOH در سنتز رزین اپوکسی سیکلوآلیفاتیک با طیف‌سنجی IR

برای تشکیل حلقه اپوکسی، NaOH را می‌توان به دو حالت جامد یا محلول به محیط واکنش افزود که بر بازده واکنش و مقدار EEW و کیفیت رزین اثرگذار است. طیف IR رزین دو عاملی سنتز شده با روش NaOH جامد و محلول در شکل ۳ آمده است. همان‌طور که از طیف IR مشخص است، هنگامی که از محلول سدیم هیدروکسید استفاده می‌شود، در محدوده ۳۲۰۰ cm<sup>-1</sup> تا ۳۶۰۰ cm<sup>-1</sup> پیک پهن که به OH مربوط است، ظاهر شده است.

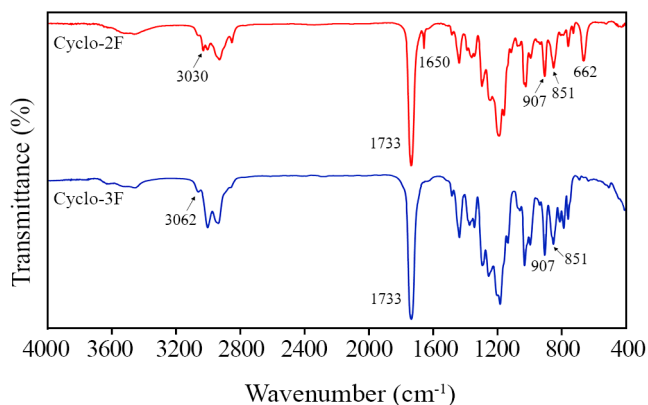
اگر از محلول سدیم هیدروکسید استفاده شود، احتمال تخریب گروه‌های اپوکسی بیشتر می‌شود و با توجه به اینکه در ساختار این رزین‌ها گروه گلیسیدیل استر وجود دارد، احتمال تخریب این گروه با سدیم هیدروکسید بیشتر است [۳۲، ۳۳] سازوکار تخریب گروه‌های اپوکسی استری با NaOH در شکل ۴ نشان داده شده است. باید توجه



شکل ۳- طیف IR رزین اپوکسی سیکلوآلیفاتیک Cyclo-2F سنتز شده با NaOH به حالت جامد و محلول (۵۰٪).

Fig. 3. IR spectrum of synthesized Cyclo-2F cycloaliphatic epoxy resin with NaOH in form of solid and solution (50%).

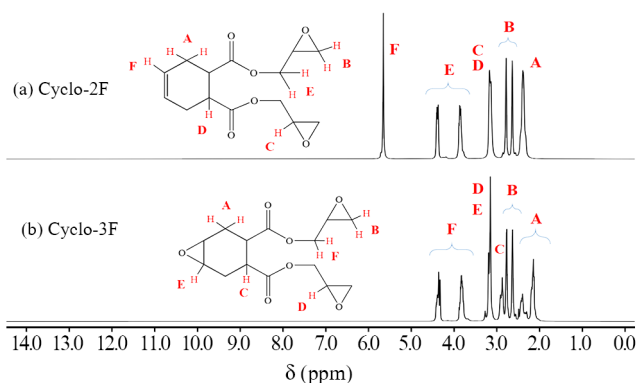




شکل ۵- طیف FTIR رزین‌های اپوکسی سیکلوآلیفاتیک سنتز شده Cyclo-2F و Cyclo-3F.

Fig. 5. FTIR spectrum of synthesized Cyclo-2F and Cyclo-3F.

پیک‌های شاخص طیف  $^1\text{H-NMR}$  رزین دو عاملی، برای گروه‌های اپوکسی گلیسیدیل استر،  $\text{CH}_2$  متصل به گروه استر و  $\text{C-H}$  متصل به پیوند دوگانه  $\text{C=C}$ ، به ترتیب در محدوده  $2/8-2/6$ ،  $4/5-3/8$  و  $5/6$  ppm ظاهر شده است. بعد از تبدیل پیوند دوگانه روی حلقه به گروه اپوکسی، رزین اپوکسی سیکلوآلیفاتیک سه عاملی سنتز شده و طیف  $^1\text{H-NMR}$  حاکی از حذف پیک پیوند دوگانه است. پیک‌های شاخص طیف  $^1\text{H-NMR}$  رزین سه عاملی برای گروه‌های اپوکسی گلیسیدیل استر،  $\text{CH}_2$  متصل به گروه استر و گروه اپوکسی حلقه سیکلوآلیفاتیک، به ترتیب در محدوده  $2/8-2/6$ ،  $4/5-3/8$  و  $3/1$  ppm ظاهر شده است. همان‌طور که مشخص است، نتایج آزمون‌های FTIR و  $^1\text{H-NMR}$ ، ساختار رزین‌های سنتز شده را تأیید می‌کند.



شکل ۶- طیف  $^1\text{H-NMR}$  رزین‌های سنتز شده: (a) Cyclo-2F و (b) Cyclo-3F.

Fig. 6.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of the synthesized resins samples of (a) Cyclo-2F and (b) Cyclo-3F.

جدول ۱- مقادیر EEW اندازه‌گیری شده در کنار مقادیر نظری رزین‌های دو عاملی و سه عاملی سنتز شده.

Table 1. Theoretical and practical values of EEW for the synthesized Cyclo-2F and Cyclo-3F.

Sample	EEW (g/eq)	
	Theoretical	Practical
Cyclo-2F (with NaOH)*	141	152
Cyclo-2F (with NaOH solution, 50%)	141	169
Cyclo-3F	100	108

\* Solid

رزین از کیفیت بیشتری برخوردار است. همان‌طور که در جدول ۱ مشاهده می‌شود، وزن اکی‌ولان رزین اپوکسی سیکلوآلیفاتیک دو عاملی که با محلول آبی سدیم‌هیدروکسید سنتز شد، بسیار بیشتر از مقدار نظری به دست آمد، در حالی که این عدد برای همین رزین که با سدیم‌هیدروکسید جامد سنتز شد، به مقدار نظری نزدیک‌تر و قابل قبول است.

وزن اکی‌ولان رزین سه عاملی حدود  $108$  به دست آمد، که به مقدار نظری نزدیک بوده و نشان‌دهنده این است که مقدار گروه اپوکسی موجود در محصول زیاد است. نتایج محاسبات EEW برای رزین دو عاملی نتایج آزمون FTIR را تأیید کرد و مشخص است، هنگامی که در روش سنتز از محلول NaOH استفاده می‌شود، مقدار آن بیشتر شده که نشان‌دهنده تخریب گروه‌های استری و اپوکسی موجود در ساختار است. بنابراین، روش بهتر برای مرحله اول سنتز که شامل رزین دو عاملی می‌شود، استفاده از NaOH جامد است.

### شناسایی ساختار رزین‌های سیکلوآلیفاتیک سنتز شده با آزمون‌های $^1\text{H-NMR}$ و FTIR

طیف FTIR و  $^1\text{H-NMR}$  دو رزین اپوکسی سیکلوآلیفاتیک دو عاملی و سه عاملی در شکل‌های ۵ و ۶ نشان داده شده است. پیک‌های شاخص FTIR رزین دو عاملی در موقعیت‌های  $1650$   $\text{cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش‌های کششی گروه  $\text{C=C}$ ،  $851$  و  $907$   $\text{cm}^{-1}$  مربوط به گروه اپوکسی،  $1733$   $\text{cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش‌های کششی گروه استری و  $3030$   $\text{cm}^{-1}$  مربوط به  $\text{C-H SP}^2$  متصل به حلقه سیکلوهگزن هستند. پیک‌های شاخص FTIR ترکیب Cyclo-3F در موقعیت‌های  $1733$   $\text{cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش‌های کششی گروه استری،  $851$  و  $907$   $\text{cm}^{-1}$  مربوط به گروه اپوکسی و  $3062$   $\text{cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش‌های کششی  $\text{C-H}$  متصل به گروه‌های اپوکسی هستند.

جدول ۲- مشخصات پخت سامانه‌های Cyclo-2F و Cyclo-3F با m-PDA

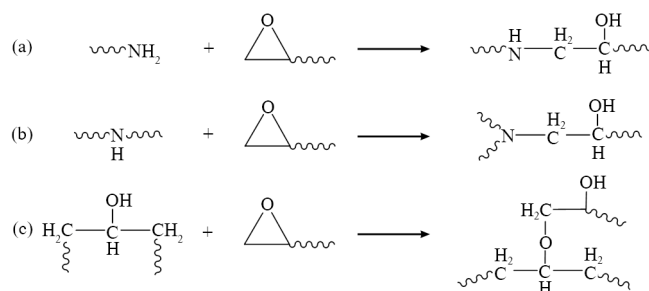
Table 2. Curing characteristics of Cyclo-2F and Cyclo-3F systems.

Sample	Heating rate (°C/min)	T <sub>o</sub> (°C)	T <sub>p</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J·g <sup>-1</sup> )
Cyclo-3F	10	113	149	179	517
Cyclo-2F	10	93	143	201	312

است. با توجه به نمودارهای DSC، محدوده طولانی و صاف نمودار پیش از دمای شروع پخت، نشان‌دهنده دامنه گسترده‌تر دمای قالب‌گیری رزین اپوکسی سه‌عاملی نسبت به رزین دوعاملی است.

سازوکار پخت رزین اپوکسی با عامل پخت آمینی (m-PDA) در شکل ۸ نشان داده شده است. طی فرایند پخت احتمال سه واکنش اصلی وجود دارد. اولین واکنش گروه اپوکسی با یک آمین نوع اول برای ایجاد یک آمین نوع دوم است (شکل ۸(a)). در ادامه این آمین نوع دوم با یک گروه دیگر اپوکسی واکنش داده و یک آمین نوع سوم را ایجاد می‌کند (شکل ۸(b)). در نهایت گروه هیدروکسیل با یک گروه اپوکسی وارد واکنش می‌شود و یک پل اتری ایجاد می‌شود (شکل ۸(c)) که در پخت رزین‌ها در دماهای زیاد محتمل است [۳۶-۳۸].

طرحی از ساختار رزین‌های دوعاملی و سه‌عاملی که با متافینیل‌دی‌آمین پخت شده‌اند و شامل یک ساختار پلیمری شبکه‌ای شده با اتصالات عرضی زیاد است، در شکل ۹ نشان داده شده است. در ساختار شبکه‌ای شده (شکل ۹) برای تشخیص بهتر، ساختار سیکلوآلیفاتیک در رزین‌ها با رنگ زرد و ساختار آروماتیک از عامل



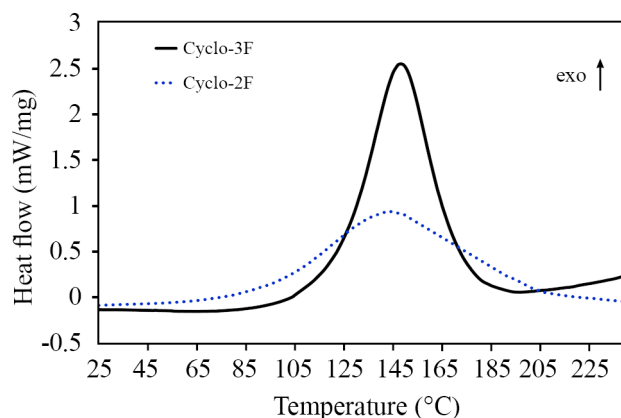
شکل ۸- واکنش‌های بین گروه اپوکسی و آمین حین پخت: (a) واکنش آمین نوع اول، (b) واکنش آمین نوع دوم و (c) واکنش اتری شدن.

Fig. 8 Chemical reactions between epoxy and amine groups during curing: (a) primary amine, (b) secondary amine, and (c) etherification reaction.

## بررسی رفتار پخت

تعیین چرخه پخت یکی از عوامل مهم برای ساخت موفق محصول اپوکسی با کیفیت مناسب است. عوامل مؤثر در فرایند پخت شامل دمای پخت، سرعت افزایش دما، زمان پخت، وجود یا نبود چرخه متغیر پخت، نیاز یا عدم نیاز به پس‌پخت هستند که روی خواص نهایی اثرگذار هستند. اگر شرایط پخت بهینه نباشد مشکلاتی از جمله کاهش قدرت چسبندگی رزین، پخت ناقص رزین، خواص فیزیکی و مکانیکی ضعیف، شل‌شدگی رزین در اثر گرما و به‌دام‌افتادن مواد فرار یا حفره به‌وجود می‌آیند [۳۵]. بنابراین دانستن اطلاعات و شرایط پخت حائز اهمیت است.

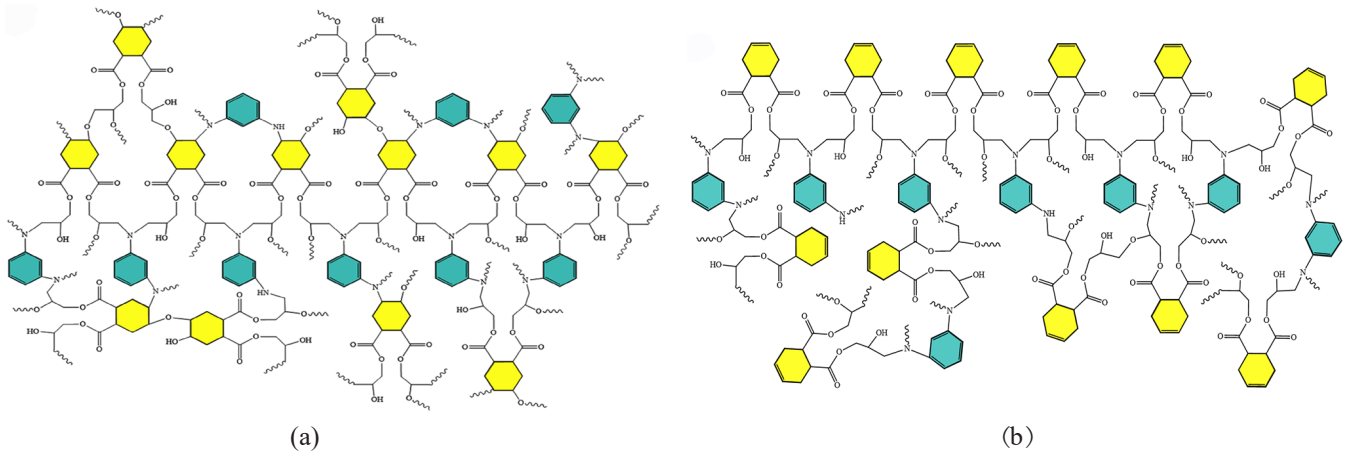
گران‌روی رزین‌های Cyclo-2F و Cyclo-3F تهیه‌شده به‌ترتیب ۴۴۰ و ۱۸۳۰ cP است. رزین‌های اپوکسی دوعاملی و سه‌عاملی به‌صورت جداگانه در نسبت‌های استوکیومتری با عامل پخت متافینیل‌دی‌آمین مخلوط شده و به کمک آزمون DSC شرایط پخت بررسی شد (شکل ۷). از آنجا که فرایند پخت واکنش گرمازا است، آزمون DSC یک پیک گرمازا طی فرایند واکنش پخت ثبت می‌کند که از آن می‌توان دمای شروع واکنش پخت (T<sub>o</sub>)، دمای اوج پخت (T<sub>p</sub>) و دمای پخت نهایی (T<sub>f</sub>) را به‌دست آورد (جدول ۲). پیک گرمازا به گرمای تولیدشده از واکنش گروه‌های آمین با گروه‌های اپوکسی و واکنش افزایشی گروه‌های هیدروکسیل با گروه‌های اپوکسی نسبت داده می‌شود. پیک گرمازای یکنواخت رزین‌های اپوکسی دوعاملی و سه‌عاملی پخت‌شده با متافینیل‌دی‌آمین به‌ترتیب در ۱۴۳ و ۱۴۹ °C نشان داده شده است (شکل ۷). گرمای واکنش پخت (ΔH) رزین سه‌عاملی به‌دلیل داشتن سه گروه عاملی اپوکسی نسبت به رزین دوعاملی بیشتر



شکل ۷- نمودار DSC برای پخت سامانه‌های Cyclo-2F و Cyclo-3F با m-PDA

Fig. 7. DSC analysis for curing systems of Cyclo-2F and Cyclo-3F.





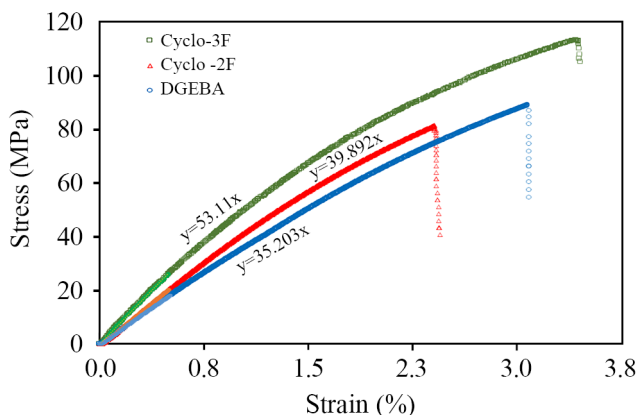
شکل ۹- طرحی از رزین‌های پخت‌شده اپوکسی سیکلوآلیفاتیک با عامل پخت m-PDA (a) سه‌عاملی Cyclo-3F و (b) دو‌عاملی Cyclo-2F.  
Fig. 9. Schematic of cured network of cycloaliphatic epoxy resin with curing agent m-PDA: (a) Cyclo-3F and (b) Cyclo-2F.

نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۱۱ به‌وضوح قابل مشاهده است، مدول کشسانی، استحکام و چقرمگی شکست برای نمونه Cyclo-3F نسبت به نمونه Cyclo-2F بهبود داشته است. مدول کششی نمونه Cyclo-2F و Cyclo-3F به ترتیب ۴ و ۵/۳ GPa و استحکام کششی این نمونه‌ها به ترتیب ۸۱ و ۱۱۳ MPa به‌دست آمده است. رزین Cyclo-3F به‌دلیل سه‌عاملی بودن و وجود ساختار سیکلوآلیفاتیک در شبکه پخت‌شده دارای خواص مکانیکی بیشتری است. نشان داده شده است، وجود ساختار سیکلوآلیفاتیک در شبکه پخت‌شده می‌تواند خواص منحصر‌بفردی در نمونه نهایی ایجاد کند و موجب اتلاف انرژی‌های خارجی واردشده به سامانه می‌شود. این ساختار به‌دلیل اینکه به شکل پایدار خود (صندلی) قرار دارد، می‌تواند

پخت با رنگ سبز مشخص شده است. همان‌طور که در طرح شبکه اپوکسی پخت‌شده مشخص است، نمونه Cyclo-3F دارای اتصالاتی عرضی بیشتر از نمونه Cyclo-2F است و ساختار سیکلوآلیفاتیک Cyclo-3F در شبکه پخت‌شده قرار می‌گیرد، در حالی که ساختار سیکلوآلیفاتیک Cyclo-2F به شکل آویزان در شبکه پخت‌شده قرار دارد. پس از پخت رزین‌های تهیه‌شده به‌دلیل وجود عناصر الکترون‌خواه نظیر O و N در ساختار و هیدروژن متصل به آن‌ها، ساختار قابلیت ایجاد برهم‌کنش پیوند هیدروژنی را دارد که وجود پیوند هیدروژنی در شبکه پخت‌شده می‌تواند در خواص نهایی بهبود ایجاد کند که در آزمون‌های انجام‌شده اثر پیوند هیدروژنی مطرح شده است (شکل ۱۰) [۳۹].

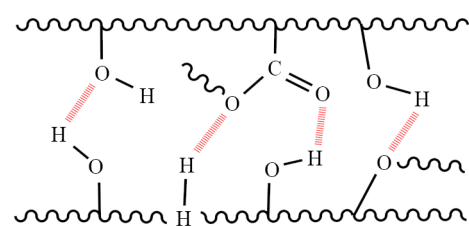
### آزمون کشش

نتایج آزمون کشش نمونه‌های پخت‌شده، در شکل ۱۱ و جدول ۳



شکل ۱۱- نمودار تنش-کرنش آزمون کشش نمونه‌های پخت‌شده Cyclo-3F، Cyclo-2F و DGEBA [۱۰].

Fig. 11. Stress-strain curves of tensile analysis of Cyclo-3F, Cyclo-2F and DGEBA cured samples.



شکل ۱۰- طرحی از برهم‌کنش‌های پیوند هیدروژنی موجود در شبکه‌های اتصال عرضی‌شده.

Fig. 10. Schematic of hydrogen bond interactions in the cross-linked networks.

اما عبور از یک ناحیه نسبتاً شایان توجه تغییر شکل پلاستیک و افزایش کرنش تا نزدیک به ۳/۵٪ و همچنین با توجه به منحنی کشش برای نمونه‌های پخت‌شده مشخص است که مساحت زیر نمودار برای نمونه‌ی سه‌عاملی Cyclo-3F از سایر نمونه‌ها بیشتر است که نشان‌دهنده چقرمگی بیشتر این نمونه است.

### آزمون دینامیکی - مکانیکی - گرمایی

بررسی مدول ذخیره و اتلاف، چگالی اتصال‌های عرضی ( $v_e$ ) و دمای گذار شیشه‌ای ( $T_g$ ) با آزمون DMTA انجام شد (شکل ۱۲). مشاهده می‌شود، دمای گذار شیشه‌ای نمونه‌های دو‌عاملی و سه‌عاملی به ترتیب ۱۵۱ و ۱۹۴ است که با توجه به وزن هم‌ارز رزین دو‌عاملی و سه‌عاملی قابل پیش‌بینی است. چگالی اتصال‌های عرضی ( $v_e$ ) با معادله (۱) قابل محاسبه است [۲۰، ۴۰]:

$$v_e = \frac{E'}{3RT} \quad (1)$$

در این معادله،  $E'$  مدول ذخیره در ناحیه لاستیکی ( $T_{g-DMA} + 25^\circ C$ )،  $T$  دمای مطلق ( $273 + T_{g-DMA} + 25^\circ C$ ) و  $R$  ثابت گازهاست. نتایج آزمون در جدول ۴ به‌طور خلاصه قابل مشاهده است.

چگالی اتصال‌های عرضی رزین سه‌عاملی نزدیک به  $3800 \text{ mol/cm}^3$  بوده که بیشتر از نمونه دو‌عاملی و رزین‌های تجاری بیس فنول متداول است که به دلیل سه‌عاملی بودن آن است و این موضوع موجب افزایش مدول آن می‌شود. البته برای رزین اپوکسی دو‌عاملی، افزون بر کم‌تر بودن گروه‌های اپوکسی آن، ساختار حلقه آویزان سیکلوالیفاتیکی نیز به نوبه خود موجب ایجاد ممانعت فضایی می‌شود و اجازه تشکیل اتصال‌های عرضی کامل را نمی‌دهد. نکته شایان توجه در نمودار مدول ذخیره نمونه دو‌عاملی، کاهش ناگهانی و شدید مدول در ناحیه

جدول ۴- نتایج آزمون DMTA برای سامانه‌های پخت‌شده Cyclo-2F، Cyclo-3F و DGEBA.

Table 4. DMTA analysis results for Cyclo-3F, Cyclo-2F and DGEBA cured systems.

Samples	$T_{gDMTA}$ (°C)	Storage modulus (MPa)		$v_e$ (mol/m <sup>3</sup> )
		Glass region <sup>a</sup>	Rubber region <sup>b</sup>	
Cyclo-3F	194	3402	45.91	3741
Cyclo-2F	151	2911	26.06	2327
DGEBA	140	2187	33.94	3107

جدول ۳- نتایج آزمون کشش رزین‌های سیکلوالیفاتیکی دو و سه‌عاملی پخت‌شده و نمونه DGEBA.

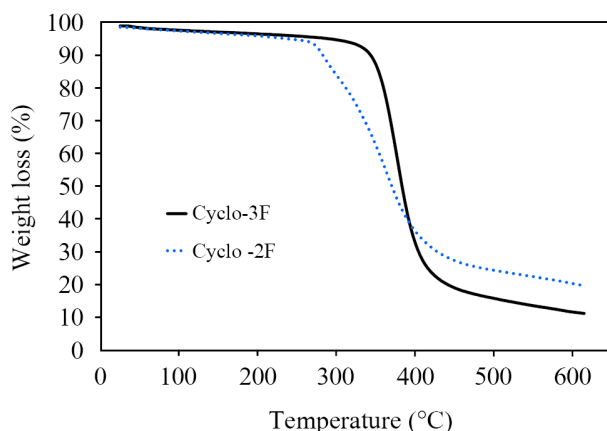
Table 3. Tensile analysis results of Cyclo-3F, Cyclo-2F and DGEBA cured systems.

Sample	Strength (MPa)	Modulus (GPa)	Strain (%)
Cyclo-3F	113 ± 2.9	5.3 ± 0.05	3.5 ± 0.20
Cyclo-2F	81 ± 3.2	4 ± 0.04	2.5 ± 0.21
DGEBA	89 ± 3.3	3.5 ± 0.06	3.1 ± 0.23

هنگام وارد شدن نیروی کششی به ساختار با تغییر صورت‌بندی، موجب افزایش قابلیت ازدیاد طول شود که مقدار ازدیاد طول در نقطه پارگی برای نمونه Cyclo-3F نسبت به نمونه Cyclo-2F، ۴۰٪ افزایش داشته است. در حالی که برای رزین Cyclo-2F، به دلیل نبود اپوکسی سیکلوالیفاتیکی، ساختار سیکلوالیفاتیکی به شکل آویزان بوده و در زنجیر ساختار اصلی شبکه پخت‌شده قرار نگرفته است [۱۷، ۲۰، ۲۳]. هرچند مدول اولیه رزین دو‌عاملی متأثر از پیوندهای هیدروژنی، نزدیک به اپوکسی سه‌عاملی است، اما مقدار تغییر شکل پیش از شکست و استحکام نهایی که متأثر از گروه سیکلوالیفاتیکی حاضر در شبکه بوده، بسیار کمتر است. همچنین، مقدار مدول و استحکام کششی برای نمونه Cyclo-3F نسبت به نمونه Cyclo-2F به ترتیب ۳۲٪ و ۳۹٪ افزایش داشته است. رزین‌های Cyclo-3F و Cyclo-2F در مقایسه با رزین‌های اپوکسی بیس فنول معمولی (DGEBA) [۱۰]، دارای مدول بیشتری هستند که ناشی از تعداد گروه عاملی اپوکسی و آثار پیوندهای هیدروژنی موجود در آن‌هاست. گفتنی است، مدول و استحکام کششی Cyclo-3F نسبت به نمونه DGEBA به ترتیب ۵۰٪ و ۲۷٪ بهبود داشته است و وجود حلقه آلیفاتیکی در شبکه پخت‌شده برای نمونه Cyclo-3F موجب افزایش ازدیاد طول در نقطه پارگی می‌شود [۲۳].

یکی از ویژگی‌های اصلی رزین Cyclo-3F، قابلیت افزایش هم‌زمان مدول و چقرمگی بوده که افزایش مدول ناشی از تعداد گروه عاملی بیشتر رزین که موجب چگالی اتصال‌های عرضی بیشتر شده و وجود پیوندهای هیدروژنی است، افزایش چقرمگی ناشی از حلقه سیکلوالیفاتیکی است که دارای تغییرات صورت‌بندی بوده و به‌عنوان حلقه انعطاف‌پذیر شناخته می‌شود.

منحنی‌های تنش-کرنش نمونه‌ها به شکل خطی در مرحله اولیه افزایش می‌یابد و پس از رسیدن به حداکثر تنش، نمونه به‌طور ناگهانی شکسته می‌شود. شایان ذکر است، پیش از رسیدن به حداکثر تنش، نقطه عطف آشکاری در منحنی وجود ندارد که نشان می‌دهد نمونه پیش از شکست نهایی آسیب شایان توجهی ندیده است.



شکل ۱۳- نمودار TGA برای سامانه‌های پخت‌شده Cyclo-3F و Cyclo-2F.

Fig. 13. TGA analysis for cured systems of Cyclo-3F and Cyclo-2F.

رزین در دمای کمتر از  $T_g$  مؤثر و مهم است که به‌نظر می‌رسد، پیوندهای هیدروژنی بین گروه‌های استری و هیدروژن‌های مستعد موجود در ساختار گزینه محتمل است.  $T_g$  و مدول ذخیره رزین‌های سیکلوالیفاتیک دو عاملی و سه‌عاملی نسبت به نمونه DGEBA بیشتر است که به‌دلیل چگالی اتصال‌های عرضی بیشتر و پیوندهای هیدروژنی گروه‌های استری است.

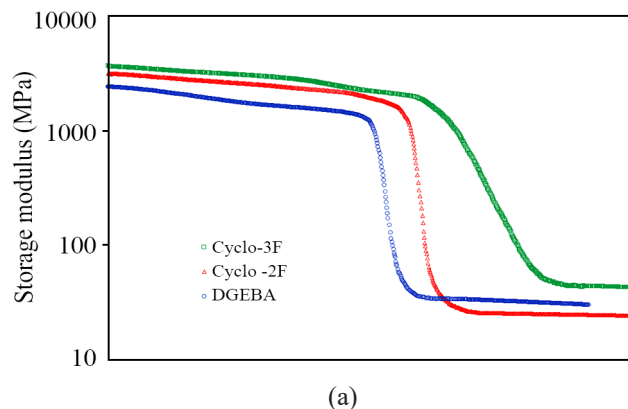
### بررسی پایداری گرمایی

با توجه به نمودار گرماوزن‌سنجی شکل ۱۳، رزین سه‌عاملی به دلیل چگالی اتصال‌های عرضی بیشتر نسبت به نمونه دو‌عاملی پایداری گرمایی بیشتری دارد. دمای تخریب در کاهش وزن ۵٪ ( $T_{d5}$ ) برای رزین‌های دو و سه‌عاملی به‌ترتیب در دمای  $272^\circ\text{C}$  و  $324^\circ\text{C}$  مشاهده می‌شود (جدول ۵) و درصد وزن باقی‌مانده ( $R_w$ ) در دمای  $550^\circ\text{C}$  برای آن‌ها به‌ترتیب ۲۲٪ و ۱۳٪ است.

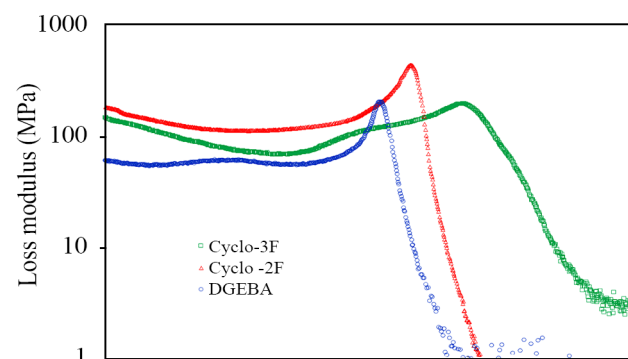
شاخص مقاوم گرمایی ( $T_g$ ) یک شاخص قابل قبول برای بررسی پایداری گرمایی سامانه‌های پخت‌شده است که با معادله (۲) محاسبه می‌شود [۲۰، ۲۳]:

$$T_g = 0.49 [T_{ds} + 0.6 (T_{d30} - T_{d5})] \quad (2)$$

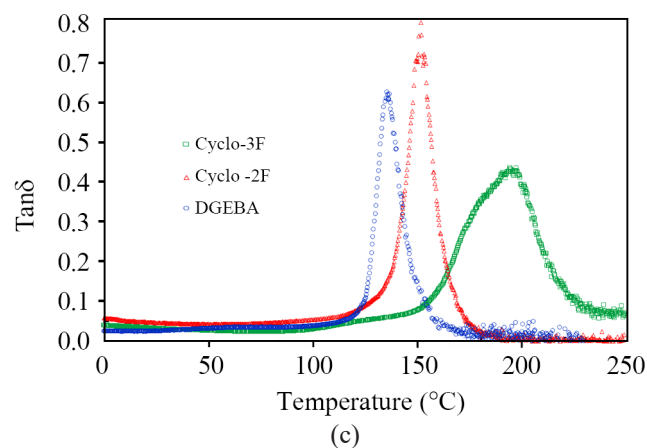
که در آن  $T_{d5}$  دمای تخریب در کاهش وزن ۵٪،  $T_{d30}$  دمای تخریب در کاهش وزن ۳۰٪ است. با توجه به مقادیر  $T_g$ ، نمونه رزین اپوکسی



(a)



(b)



(c)

شکل ۱۲- نمودار تغییرات (a) مدول ذخیره، (b) مدول اتلاف و (c)  $\text{Tan } \delta$  برحسب دما برای سامانه‌های پخت‌شده Cyclo-3F، Cyclo-2F و DGEBA.

Fig. 12. (a) Storage modulus, (b) loss modulus, and (c)  $\text{Tan } \delta$  curves of Cyclo-3F, Cyclo-2F and DGEBA cured systems as a function of temperature.

گذار شیشه‌ای است که شاهدهی بر این ادعاست که افزون بر اتصال‌های عرضی که به‌هرحال در دمای کمتر از  $T_g$  و نیز در ناحیه لاستیکی وجود دارند، عامل مهم دیگری نیز در زیادبودن مدول این

اپوکسید نشده است در دمای کمتر انجام می‌شود و به دلیل اینکه ساختار سیکلوالیفاتیک به شکل آویزان در شبکه پخت‌شده وجود دارد و در ساختار شبکه سهمی در انتقال تنش ندارد، اثر زیادی بر خواص مکانیکی و گرمایی ندارد. در مقابل، رزین اپوکسی سیکلوالیفاتیک سه‌عاملی که یکی از گروه‌های اپوکسی آن به‌طور مستقیم روی حلقه الیفاتیک جانمایی شده است، در نگاه اول به دلیل داشتن سه گروه اپوکسی و در نتیجه آن چگالی اتصال‌های عرضی بیشتر خواص بهبودیافته‌ای دارد. اما این رزین که افزون بر گروه‌های اپوکسی گلیسیدیل استر، حلقه کربن اشباع آن نیز اپوکسید شده است، دارای پایداری گرمایی، استحکام و مدول خیلی بیشتری است. در این پژوهش به‌وضوح نشان داده شد، افزون بر تعداد گروه عاملی اپوکسی، وجود حلقه سیکلوالیفاتیک اپوکسید شده که در شبکه پخت‌شده سهم زیادی از تنش را تحمل می‌کند، بر خواص رزین اثر مستقیم دارد. گروه عاملی اپوکسی سیکلوالیفاتیک با سازوکار امکان تغییر شکل بیشتر تا پیش از شکست و تحمل تنش‌های وارده به شبکه اپوکسی از راه تغییر صورت‌بندی ساختار سیکلوالیفاتیک بین شکل‌های قایق و صندلی یا کشیده شدن آن، اثر به‌سزایی در بهبود خواص، به‌طور ویژه افزایش مدول و استحکام ضمن حفظ یا ارتقای چقرمگی شکست، دارد.

## مراجع

- Xia Y., Zhang D., Li Z., Lin H., Chen X., Oliver S., Shi S., and Lei L., Toughness Modification of Cationic UV-Cured Cycloaliphatic Epoxy Resin by Hydroxyl Polymers with Different Structures, *Eur. Polym. J.*, **127**, 109594, 2020.
- Payamani M., Fattahi H., and Mortezaei M., Synthesis and Characterization of 4,4'-Bis(maleimido)diphenylmethane Resin and Evaluation of Its Curing Behavior in Blending with Epoxy, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **35**, 339-352, 2022.
- Sivanesan D., Seo B., Lim C.-S., Kim S., and Kim H.-G., Trifunctional Cycloaliphatic Epoxy-Based Thermoset Polymers: Synthesis, Polymerization, and Characterization. *Polymer*, **220**, 123568, 2021.
- Rafie M., Mozaffari S. M., and Salimi Kenari H., Concentration Effect of Microencapsulated 1-Methyl Imidazole Curing Agent with Solid Epoxy Shell on Mechanical Properties of Epoxy Resin, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **34**, 523-532, 2022.
- 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.
- Sun Y., Wang M., Wang Z., Mao Y., Jin L., Zhang K., Xia Y., and Gao, H., Amine-Cured Glycidyl Esters as Dual Dynamic Epoxy Vitrimers, *Macromolecules (Persian)*, **55**, 523-534, 2022.
- Swan S.R., Creighton C., Griffin J.M., Gashi B.V., and Varley R.J., Aromatic Tetra-Glycidyl Ether Versus Tetra-Glycidyl Amine Epoxy Networks: Influence of Monomer Structure and Epoxide Conversion, *Polymer*, **239**, 124401, 2022.
- Zamanian M., Ashenai Ghasemi F., and Mortezaei M., Interphase Characterization and Modeling of Tensile Modulus in Epoxy/Silica Nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **138**, 5, 2021.
- He S., Carolan D., Fergusson A., and Taylor A.C., Investigat-

جدول ۵- مشخصات پایداری گرمایی سامانه‌های پخت‌شده Cyclo-2F و Cyclo-3F

Table 5. Thermal stability characteristics of Cyclo-3F and Cyclo-2F cured systems.

Sample	Heating rate (°C/min)	T <sub>d5</sub> (°C)	T <sub>d30</sub> (°C)	T <sub>p</sub> (°C)	T <sub>s</sub> (°C)	R <sub>w</sub> (%)
Cyclo-3F	10	324	372	381	173	13
Cyclo-2F	10	272	346	344	155	22

سیکلوالیفاتیک سه‌عاملی مقاومت گرمایی بیشتری داشته و نسبت به تنش‌های گرمایی پایداری بیشتری نشان می‌دهد، زیرا در این رزین افزون بر وجود ساختار سیکلوالیفاتیک در شبکه پخت‌شده، چگالی اتصال‌های عرضی نسبت به نمونه رزین دو‌عاملی بیشتر است.

## نتیجه‌گیری

پخت رزین اپوکسی سیکلوالیفاتیک دو‌عاملی به دلیل اینکه فقط دارای گروه‌های اپوکسی گلیسیدیل استر است و حلقه آلیفاتیک آن

- ing the Transfer of Toughness from Rubber Modified Bulk Epoxy Polymers to Syntactic Foams, *Compos. Part B: Eng.*, **245**, 110209, 2022.
10. Zamanian M., Mortezaei M., Salehnia B., and Jam J.E., Fracture Toughness of Epoxy Polymer Modified with Nanosilica Particles: Particle Size Effect, *Eng. Fract. Mech.*, **97**, 193-206, 2013.
  11. Hajebi S., Payamani M., Fattahi H., Mortezaei M., and Jaliloghadr S., Dual-Curing Epoxy Thermosets: Design, Curing, Properties and Applications, *Polym. Rev.*, **65**, 250-280, 2025.
  12. Ognibene G., Mannino S., Fragalà M., and Cicala G., Trifunctional Epoxy Resin Composites Modified by Soluble Electrospun Veils: Effect on the Viscoelastic and Morphological Properties, *Materials*, **11**, 405, 2018.
  13. Liu Y., Lin Y., Wang Y., Wu K., Cao B., and Wang L., Simultaneously Improving Toughness and Hydrophobic Properties of Cycloaliphatic Epoxy Resin through Silicone Prepolymer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **139**, 32, 2022.
  14. 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.
  15. Bordbar M.S., Salimi A., and Karimi M., Dispersion of Glycidyl POSS-Modified Silica Nanoparticles in Epoxy, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **34**, 131-142, 2021.
  16. Zamanian M., Ashenai Ghasemi F., and Mortezaei M., An Efficient Nanoscale Representative Volume Element Simulation Including Graded Interphase for Tensile Behavior of Epoxy/Silica Nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **138**, 45, 2021.
  17. Karger-Kocsis J., Gryshchuk O., and Jošt N., Toughness Response of Vinylester/Epoxy-Based Thermosets of Interpenetrating Network Structure as a Function of the Epoxy Resin Formulation: Effects of the Cyclohexylene Linkage, *J. Appl. Polym. Sci.*, **88**, 2124-2131, 2003.
  18. Pirayesh A., Qolizade N., Talebi S., and Salami-Kalajahi M., Application of Butane-1,4-Diyl Bis(2-mercaptoacetate) as Dithiol Prepolymer for Preparation of Polythiourethane and Clay-Based Nanocomposites, *J. Sulfur Chem.*, **43**, 402-412, 2022.
  19. Zeng C., Zhang S., Ji P., Qiu Z., Li Z., and Wang, H., Facile Sustainable Synthesis of Polyester-Polycarbonate and Effects of the Carbonate on Thermal, Mechanical, and Transparency Properties, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **11**, 15754-15764, 2023.
  20. Li Q., Ma S., Wei J., Wang S., Xu X., Huang K., Wang B., Yuan W., and Zhu J., Preparation of Non-Planar-Ring Epoxy Thermosets Combining Ultra-Strong Shape Memory Effects and High Performance, *Macromol. Res.*, **28**, 480-493, 2020.
  21. Suliga A., Hamerton I., and Viquerat A., Cycloaliphatic Epoxy-Based Hybrid Nanocomposites Reinforced with POSS or Nanosilica for Improved Environmental Stability in Low Earth Orbit, *Compos. Part B Eng.*, **138**, 66-76, 2018.
  22. Santiago D., and Serra À., Enhancement of Epoxy Thermosets with Hyperbranched and Multiarm Star Polymers: A Review, *Polymers*, **14**, 2228, 2022.
  23. Wei J., Ma S., Yue H., Wang S., and Zhu J., Comparison of Hydrogenated Bisphenol A and Bisphenol A Epoxies: Curing Behavior, Thermal and Mechanical Properties, Shape Memory Properties, *Macromol. Res.*, **26**, 529-538, 2018.
  24. Li X. and Yee A.F., Design of Mechanically Robust High-Tg Polymers: Mechanical Properties of Glassy Poly(ester carbonate)s with Cyclohexylene Rings in the Backbone, *Macromolecules*, **37**, 7231-7239, 2004.
  25. Li Z., Yang Y., Ma L., Liu H., and Zhang X., Shape Memory Epoxy Resin and Its Composite with Good Shape Memory Performance and High Mechanical Strength, *Polym. Bull.*, **80**, 1641-1655, 2023.
  26. Meng Z., Bessa M. A., Xia W., Kam Liu W., and Keten S., Predicting the Macroscopic Fracture Energy of Epoxy Resins from Atomistic Molecular Simulations, *Macromolecules*, **49**, 9474-9483, 2016.
  27. Zhang D., Wang R., Farhan S., Jiang H., Wang N., and Yuan L., Curing Kinetics, Thermal and Mechanical Properties of TDE-85 Modified by Bicyclo-Benzoxazine, *RSC Adv.*, **6**, 90994-91001, 2016.
  28. Lu M., Liu Y., Du X., Zhang S., Chen G., Zhang Q., Yao S., Liang L., and Lu M., Cure Kinetics and Properties of High Performance Cycloaliphatic Epoxy Resins Cured with Anhydride, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **58**, 6907-6918, 2019.
  29. Acebo C., Ramis X., and Serra A., Improved Epoxy Thermosets by the Use of Poly(Ethyleneimine) Derivatives, *Phys. Sci. Rev.*, **2**, 8, 2017.
  30. Gao L., Zhang Q., Li H., Yu S., Zhong W., Sui G., and Yang X., Effect of Epoxy Monomer Structure on the Curing Process and Thermo-Mechanical Characteristics of Tri-Functional Epoxy/Amine Systems: A Methodology Combining Atomistic Molecular Simulation with Experimental Analyses, *Polym. Chem.*, **8**, 2016-2027, 2017.
  31. Ghasri M., Mortezaei M., Fattahi H., and Tavakolizadeh M., Synthesis and Characterization of Bi- and Tri-Functional

- Cycloaliphatic Epoxy Resins by Introducing the Applied Epoxidation Method, *Appl. Chem. Today, (Persian)*, **20**, 87-112, 2025.
32. Yadav D., Selokar G.R., Agrawal A., Mishra V., and Khan I.A., Effect of Concentration of NaOH Treatment on Mechanical Properties of Epoxy/Sisal Fiber Composites, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, **1017**, 012028, 2021.
  33. Al-Borno A., Chen X., and Kewaldas Dhoke S., Effect of High Temperature Sodium Hydroxide Immersion on Fusion Bond Epoxy Coating, *Int. J. Corros.*, **2015**, 1-7, 2015.
  34. Atias J.A., Carlberg P.J., Dixit R.S., Drake R.M., Tirtowidjojo D., and West D.H., *Epoxy Resin Production*, US pat.20140336348, 2016.
  35. Nikzamir M., Mortezaei M., and Jahani M., Effect of Surface Area of Nanosilica Particles on the Cure Kinetics Parameters of an Epoxy Resin System, *J. Appl. Polym. Sci.*, **136**, 37, 2019.
  36. Ramsdale-Capper R., and Foreman J.P., Internal Antiplasti-
  - cisation in Highly Crosslinked Amine Cured Multifunctional Epoxy Resins, *Polymer*, **146**, 321-330, 2018.
  37. Harada M. and Matsumoto T., Thermal Conductivity and Orientation Structure of Liquid Crystalline Epoxy Thermosets Prepared by Latent Curing Catalyst, *Crystals*, **14**, 47, 2023.
  38. 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. Part A: Appl. Sci. Manuf.*, **132**, 105852, 2020.
  39. Tian J., Zhou J., Yang Y., He J., Chen Y., Liang M., Heng Z., and Zou H., Dense Hydrogen Bond Network Design of High-Strength Glycidyl Ester to Enhance the Mechanical Properties of Its CFRPs, *Macromolecules*, **57**, 7723-7734, 2024.
  40. Liu T., Chen Z., Ma Y., Ren Y., Tan J., Cheng Z., and Zhu X., Preparation and Properties of Epoxy Adhesives with Fast Curing at Room Temperature and Low-Temperature Resistance, *ACS Omega*, **9**, 22186-22195, 2024.