



رابطه ساختار-خواص رزین‌های اپوکسی سیکلوالیفاتیکی: نقش حلقه کربنی اپوکسید شده در افزایش خواص مکانیکی

مهسا قصری¹، مهرزاد مرتضایی^{2*}، حسن فتاحی³

1- دانشجوی دکتری، مهندسی پلیمر، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران

2- دانشیار، مهندسی پلیمر، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران

3- استادیار، مهندسی پلیمر، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران

* تهران، صندوق پستی 15875-1774، mhrmorteza@gmail.com

چکیده

اطلاعات مقاله:

ساختار سیکلوالیفاتیکی در رزین‌های اپوکسی می‌تواند موجب بهبود خواص شیمیایی، فیزیکی، مکانیکی و الکتریکی شود. به منظور بررسی این موضوع از دو رزین اپوکسی سیکلوالیفاتیکی دی‌گلیسیدیل-4-سیکلوهگزین-2، 1-دی‌کربوکسیلات (دوعاملی) و دی‌گلیسیدیل-5،4-اپوکسی-سیکلوهگزین-2،1-دی‌کربوکسیلات (سه عاملی) استفاده شد و سپس خواص آن‌ها با رزین اپوکسی تجاری بیس‌فنول (DGEBA) که دارای ساختار آروماتیکی است، مورد بررسی و مقایسه قرار گرفت. هر سه رزین اپوکسی با عامل پخت متافنیلن‌دی‌آمین (m-PDA) پخت شدند و خواص رزین‌های پخت‌شده با آنالیزهای DSC، DMTA و خمش سه‌نقطه‌ای مورد بررسی قرار گرفت. باتوجه به نتایج بدست‌آمده، استحکام و مدول خمشی و استحکام برشی بین‌لایه‌ای (ILSS) نمونه بیس‌فنول به ترتیب 60، 2600 و 116 MPa بدست آمد. رزین اپوکسی سیکلوالیفاتیکی دو عاملی، صرفاً به خاطر پیوندهای هیدروژنی گروه‌های استری، افزایش خواص محدودی دارد (59، 3700 و 123 MPa) و ساختار سیکلوالیفاتیکی آویزان در شبکه سهم چندانی در افزایش خواص ندارد. در حالی رزین اپوکسی سه عاملی علاوه بر نقش پیوندهای هیدروژنی گروه‌های استری، به دلیل قرار گرفتن صحیح ساختار سیکلوالیفاتیکی در شبکه پخت‌شده و دانسیته اتصالات عرضی بالاتر، دارای خواص منحصربه‌فردی می‌باشد. ساختار سیکلوالیفاتیکی اگر با چهار پیوند در شبکه پلیمری قرار بگیرد، از طریق تغییر کانفورماسیون بین فرم‌های قایق و صندلی و یا کشیده‌شدن آن، انرژی‌های خارجی وارد شده به سیستم را تلف می‌کند و با افزایش انرژی شکست، مانع از شکست ترد رزین پخت‌شده می‌شود. استحکام و مدول خمشی و استحکام برشی بین‌لایه‌ای اپوکسی سیکلوالیفاتیکی سه‌عاملی به ترتیب 82، 4300 و 173 MPa بدست آمد که حدود 35، 70 و 50 درصد نسبت به رزین اپوکسی بیس‌فنول بهبود نشان می‌دهد.

دریافت: 1403/08/07

پذیرش: 1403/11/02

کلیدواژگان

اپوکسی مدول بالا،
رزین سیکلوالیفاتیکی،
رابطه ساختار-خواص،
خواص مکانیکی

Structure-property relationship of cycloaliphatic epoxy resins: the role of epoxidized aliphatic ring in increasing mechanical properties

Mahsa Ghasri, Mehrzad Mortezaei*, Hassan Fattahi

Department of Polymer Engineering, Faculty of Materials and Manufacturing Technologies, Malek-Ashtar University of Technology, Tehran, Iran

* P.O.B. 1774-15875, Tehran, Iran, mhrmorteza@gmail.com

Keywords

High Modulus Epoxy,
Cycloaliphatic Resin,
Structure-Property Relationship,
Mechanical Properties

Abstract

Cycloaliphatic structure in epoxy resins can improve chemical, physical, mechanical and electrical properties. In order to investigate this issue, two cycloaliphatic epoxy resins, (bi-functional) and (tri-functional) were used and then their properties were investigated and compared with DGEBA epoxy resin which has an aromatic structure. All three resins were cured with m-Phenylenediamine and the properties of the cured resins were analyzed by DSC, DMTA and three-point bending analysis. According to the obtained results, the strength and flexural modulus and ILSS of the DGEBA sample were 60, 2600 and 116 MPa, respectively. Bi-functional cycloaliphatic epoxy resin has a limited increase in properties (59, 3700 and 123 MPa) due to the hydrogen bonds of ester groups, and the cycloaliphatic structure hanging in the network does not contribute much to the increase in properties. Meanwhile, the tri-functional epoxy resin, in addition to the role of hydrogen bonds of ester groups, has unique properties due to the correct placement of the cycloaliphatic structure in the cured network and the higher crosslinking density. If the cycloaliphatic structure is placed in polymer network with four links, through the change of conformation between the boat and chair forms or by stretching it, it dissipates the external energy entered into system and by increasing the fracture energy, it prevents the brittle fracture of cured resin. The strength, flexural modulus and ILSS of tri-functional cycloaliphatic resin were obtained as 82, 4300 and 173 MPa, respectively, which shows improvement of about 35, 70 and 50% compared to DGEBA epoxy resin.

Please cite this article using:

برای ارجاع به مقاله از عبارت زیر استفاده کنید:

Ghasri, M., Mortezaei, M. and 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. <https://doi.org/10.22068/JSTC.2025.2044201.1903>

1- مقدمه

کاربردها و خواص عالی رزین‌های اپوکسی تحت تأثیر عوامل متعددی از جمله ساختار شیمیایی (آروماتیک، سیکلوالیفاتیکی و آلیفاتیک)، تعداد گروه‌های عاملی اپوکسی و نوع گروه‌های عاملی (گلیسیدیل اتر، گلیسیدیل استر و گلیسیدیل آمین) هستند [1-7]. 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. بنابراین برای حل مسأله شکنندگی و افزایش چقرمگی رزین اپوکسی از افزودنی‌هایی نظیر نانوذرات معدنی، ترموپلاستیک‌ها و لاستیک‌ها استفاده می‌شود که ممکن است این افزودنی‌ها متقابلاً موجب افت استحکام مکانیکی گردند [4, 8-13].

انرژی شکست رزین‌های اپوکسی به شدت به تعداد گروه عاملی رزین اپوکسی و نسبت مولی عامل پخت (آمین یا انیدرید) و گروه‌های اپوکسید بستگی دارد. به عنوان مثال در مطالعه دو نمونه شاخص، رزین اپوکسی چهارعاملی تتراگلیسیدیل متیلن‌دی‌انیلین (TGMDA) به علت دانسیته اتصالات عرضی بیشتر، دارای T_g بالاتر و مدول بالاتری نسبت به رزین اپوکسی دوعاملی دی‌گلیسیدیل اتر بیس‌فنول آ (DGEBA) است [14].

اخیراً برای بررسی اثر ساختار اتری بر خواص مکانیکی نهایی، یک رزین اپوکسی جدید بر پایه اوژنول (DEU-EP) سنتز و توسط عامل پخت آروماتیک 4,4'-دی‌آمینودی‌فنیل‌متان (DDM) پخت و با اپوکسی DGEBA مقایسه شد. زنجیر آلیفاتیک، گروه متوکسی و حلقه آروماتیک از ترکیب اوژنول تأثیر زیادی بر خواص پلیمرهای مشتق شده داشته و موجب افزایش مدول ذخیره (E') و مدول اتلاف (E'') نسبت به نمونه تجاری شده است. این تغییرات را می‌توان به حرکت پیوندهای اتری پارا-زایلن در زنجیر نسبت داد، که به طور مؤثر برای جلوگیری از ارتعاش و ضربه به مواد اپوکسی پخت‌شده در محدوده دمای اتاق به وسیله تبدیل انرژی مکانیکی به گرما مشارکت دارد. اما هنگامی با افزایش دما، مدول ذخیره این نمونه تحقیقاتی سریع‌تر از نمونه‌های تجاری متداول کاهش می‌یابد. کاهش مدول ذخیره و کمتر بودن T_g به دلیل پیوندهای اتری پارا-زایلن در شبکه DEU-EP انعطاف‌پذیری زنجیر شبکه را در دمای بالاتر افزایش داده و چقرمگی بهتری را در پی دارد.

علاوه بر این، گروه‌های متوکسیل اوژنول موجب افزایش حجم آزاد در شبکه‌های اپوکسی پخته شده می‌شود که باعث کاهش بیشتر T_g می‌شود. در دمای اتاق، مدول ذخیره بالای DEU-EP نشان‌دهنده برهمکنش قوی در شبکه پخت‌شده است. این برهمکنش به دلیل قرارگیری منظم‌تر بخش‌های آروماتیک در شبکه اپوکسی است که منجر به پیکربندی فشرد زنجیرهای شبکه‌ای می‌شود و انرژی هم‌چسبی قوی (برهمکنش‌های π - π stacking) در حالت شیشه‌ای ایجاد می‌کند. به طور کلی هنگامی که به اندازه کافی انرژی در سیستم وجود داشته باشد، قسمت‌های اوژنول و پارا-زایلن مرتبط به شبکه‌های نمونه تحقیقاتی راحت‌تر از قسمت‌های بیس‌فنول A از شبکه‌های اپوکسی معمولی حرکت می‌کند. [15].

این تأثیر جالب در اثر ساختار سیکلوالیفاتیکی در رزین‌های اپوکسی نیز مشاهده شده است. بعنوان مثال رزین اپوکسی دی‌گلیسیدیل اتر بیس‌فنول آ هیدروژن‌شده که دارای ساختار سیکلوالیفاتیکی است در مقابل رزین اپوکسی دی‌گلیسیدیل اتر بیس‌فنول آ (DGEBA) که دارای ساختار آروماتیک است، به دلیل حضور حلقه سیکلوهگزان در ساختار شبکه‌ای، دمای انتقال شیشه‌ای پایین‌تر، مدول بالاتر، چقرمگی بیشتر، سرعت بازیابی شکل بسیار سریع‌تر و

توانایی کشش بهتری دارد. ساختار غیرمسطح سیکلوالیفاتیکی در شبکه پلیمری موجب بهبود حرکات مولکولی شده و انرژی و تنش خارجی وارد شده به شبکه را به صورت تغییرات ساختاری (تبدیل فرم‌های قایق و صندلی) و تبدیل به گرما دفع می‌کند [16].

به‌طور خلاصه می‌توان ادعا کرد که برای بهبود هم‌زمان استحکام و چقرمگی، استفاده از رزین‌های اپوکسی اصلاح ساختار شده (به عنوان مثال رزین‌های اپوکسی سیکلوالیفاتیکی با تعداد گروه عاملی مناسب) یک پیشنهاد جذاب است. رزین‌های اپوکسی سیکلوالیفاتیکی برای کاربردهایی که نیاز به مقاومت در برابر دمای بالا، عملکرد عایق الکتریکی خوب، مقاومت در برابر اشعه ماوراءبنفش و مقاومت هوازدگی دارند بسیار مناسب هستند. ساختار مولکولی رزین اپوکسی سیکلوالیفاتیکی، نوع عامل پخت، چگالی اتصالات عرضی، وزن مولکولی و شرایط پخت می‌تواند بر خواص شیمیایی، فیزیکی و الکتریکی تأثیرگذار باشد. از طرفی این دسته از رزین‌های اپوکسی سیکلوالیفاتیکی به خاطر ویسکوزیته بسیار کمتر نسبت به رزین‌های اپوکسی تجاری، امکان خیس کردن و نفوذ سریع در بافت الیاف در فرآیندهای مانند رشته‌پیچی، پالترژن و انتقال رزین در قالب را دارند که بر جذابیت استفاده از آن‌ها می‌افزاید. علاوه بر سهولت فرایندپذیری، با تغییر اندکی در ساختار این رزین‌ها در راستای دسترسی به T_g بالا می‌توان از آن‌ها برای ساختن محصولات که دمای سرویس بالا دارند استفاده کرد.

حضور حلقه آلیفاتیک و قابلیت بالقوه‌ی تغییر کانفورماسیون آن بین فرم-های قایق و صندلی و یا کشیده شدن آن تحت تنش بین این دو وضعیت می‌تواند ضمن جذب انرژی ضربه و افزایش چقرمگی، موجب رفع شکنندگی و تردی شود. با استفاده از رزین اپوکسی سیکلوالیفاتیکی سه‌عاملی می‌توان هم‌زمان استحکام، مدول و چقرمگی را بهبود بخشید. این رزین‌ها به دلیل نوع ساختار، عدم وجود گروه‌های کروموفوریک و حلقه‌های کاملاً اشباع و غیرآروماتیک برای کاربردهایی با خواص ویژه مناسب هستند. رزین‌های اپوکسی سیکلوالیفاتیکی گلیسیدیل استر به دلیل مقاومت شیمیایی، خواص مکانیکی عالی، عایق الکتریکی خوب، مقاومت در برابر اشعه ماوراءبنفش، مقاومت در برابر حرارت، ویسکوزیته کم، فرایندپذیری مناسب و استحکام چسبندگی فوق‌العاده، مورد توجه بوده و به طور گسترده در کاربردهای مختلفی از قبیل پوشش‌های در معرض هوازدگی، کامپوزیت‌های تقویت‌شده با الیاف، هوافضا، کپسوله سازی قطعات الکترونیکی، پنل‌های خورشیدی و پوشش‌های شفاف، استفاده می‌شوند [1, 16-20].

رزین اپوکسی سیکلوالیفاتیکی دی‌گلیسیدیل-4,5-اپوکسی-سیکلوهگزان-1,2-دی‌کربوکسیلات¹ که دارای خواص منحصربه‌فردی است، یک کاندید بالقوه برای مطالعه و بررسی رابطه ساختار-خواص است. این ترکیب، یک رزین اپوکسی سه‌عاملی شامل یک گروه اپوکسی سیکلوالیفاتیکی و دو گروه اپوکسی گلیسیدیل استر می‌باشد که دارای وزن مولکولی کم، ویسکوزیته کم و فرایندپذیری راحت‌تر است. افزایش تعداد گروه‌های اکسیران، در نتیجه، تراکم اتصال عرضی بیشتر منجر به افزایش دمای انتقال شیشه‌ای (T_g)، استحکام برشی، استحکام کششی و مدول یانگ می‌شود هم‌زمان وجود حلقه سیکلوالیفاتیکی در این ساختار، مانع از افزایش تردی و شکنندگی شده و چقرمگی را افزایش می‌دهد [21-23].

¹ Diglycidyl-4,5-epoxy-cyclohexane-1,2-dicarboxylate

شده $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ در محدوده دمایی $25-250^{\circ}\text{C}$ تحت نیتروژن انجام شد. از آنالیز DSC جهت بررسی رفتار پخت نمونه‌ها و تعیین دمای شروع واکنش پخت¹ (T_0)، دمای پیک پخت² (T_p) و دمای پخت نهایی³ (T_f) و گرمای واکنش (ΔH) استفاده شد.

برای بررسی مقدار اپوکسی موجود در رزین‌ها از پارامتر وزن هم‌ارز اپوکسی⁴ (EEW) استفاده شد که طبق استاندارد ASTM D1652 انجام شد. آزمون دینامیکی مکانیکی گرمایی (DMTA) طبق استاندارد ASTM D5026 با دستگاه مدل 8000 ساخت شرکت Perkin Elmer آمریکا انجام شد. آزمون با نمونه‌هایی به ابعاد $40 \times 5 \times 1 \text{ mm}^3$ در دمای -30 تا 250°C با نرخ گرمایش $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ با فرکانس 1HZ انجام شد و مدول اتلاف (E'')، مدول ذخیره (E')، و ضریب اتلاف ($\tan \delta$) به عنوان توابعی از دما، تحت شرایط یکسان برای همه نمونه‌ها به دست آمد.

به منظور اندازه‌گیری استحکام خمش، آزمون خمش سه‌نقطه‌ای طبق استاندارد ASTM D790 با دستگاه سنتم مدل STM 150 ساخت ایران انجام شد. بدین منظور، نمونه‌ها با ابعاد $60 \times 10 \times 3 \text{ mm}^3$ تهیه شده و آزمون با سرعت $2 \text{ mm}/\text{min}$ و فاصله بین دو تکیه‌گاه 48 mm انجام شد. استحکام خمشی در نقطه حداکثر بار منحنی از معادله (1) و مدول خمشی از معادله (2) محاسبه شد.

$$\sigma = \frac{3PL}{2bd^2} \quad (1)$$

$$E = \frac{mL^3}{4bd^3} \quad (2)$$

در این معادله‌ها، σ تنش حداکثر، E مدول خمشی، P نیروی حداکثر، L فاصله دو تکیه‌گاه، b عرض، m شیب نمودار نیرو-جابجایی در بخش خطی نمودار و d ضخامت نمونه است [28].

آزمون استحکام برشی بین‌لایه‌ای (ILSS) مطابق با روش آزمون استاندارد ASTM D2344 روی نمونه‌های کامپوزیت 12 لایه با ابعاد $16.8 \times 5.6 \times 2.8 \text{ mm}^3$ در دو دمای متفاوت 25°C و 70°C با نرخ جابجایی ثابت $2 \text{ mm}/\text{min}$ انجام و استحکام برشی از معادله (3) محاسبه شد:

$$ILSS = 0.75 \frac{P_m}{b \times h} \quad (3)$$

که در آن P_m حداکثر نیرو بدست آمده در طول آزمون (N)، b نشان‌دهنده عرض نمونه (mm) و h نشان‌دهنده ضخامت نمونه (mm) است [3,29].

2-3- پخت رزین‌های اپوکسی

برای فرایند پخت رزین‌های اپوکسی سه‌عاملی (Cyclo-3F)، دوعاملی (Cyclo-2F) و DGEBA از نسبت استوکیومتری عامل پخت m-PDA استفاده شد. گروه‌های آمین m-PDA در موقعیت متا قرار دارند و دارای کمترین ازدحام فضایی هستند، بنابراین این عامل پخت می‌تواند فشردگی بالایی را بعد از پخت ایجاد کند که موجب بهبود خواص مکانیکی می‌گردد [10]. به دلیل اینکه این عامل پخت جامد با دمای ذوب 66°C می‌باشد، ابتدا عامل پخت m-PDA در آن حرارتی قرار داده می‌شود تا بطور کامل ذوب شود و سپس با رزین از قبل پیش گرم شده، به آرامی مخلوط می‌گردد، سپس این مخلوط تحت خلاء در دمای 70°C به مدت 30 دقیقه کاملاً گاز زدایی شده تا

عمده معایبی که در تحقیقات قبلی بر رزین‌های اپوکسی آروماتیک نشان داده شده است شامل ناپایداری در برابر اشعه ماوراءبنفش، شکنندگی، اشتعال-پذیری، مقاومت شیمیایی و حرارتی کم و حساسیت به رطوبت بوده است. رزین‌های اپوکسی سیکلوالیفاتیکی بسیاری از محدودیت‌های مرتبط با رزین‌های اپوکسی آروماتیک را برطرف می‌کند و عملکرد مناسب‌تری در زمینه‌هایی مانند پایداری اشعه ماوراءبنفش، هوازگی و خواص مکانیکی دارد. [24-26].

هدف از این پژوهش، مقایسه اثر حضور ساختار سیکلوالیفاتیکی نسبت به ساختار آروماتیک در خواص نهایی رزین اپوکسی پخت شده بوده و سعی می‌شود با بررسی ساختار مولکولی این رزین‌ها، دلایلی برای خواص مکانیکی برتر رزین اپوکسی سیکلوالیفاتیکی سه عاملی بیان شده و در حد امکان با آزمون‌های مختلف ارزیابی شود.

2- تجربی

2-1- مواد

رزین اپوکسی سیکلوالیفاتیکی سه عاملی دی‌گلیسیدیل-4,5-اپوکسی-سیکلوهگزان-1,2-دی کربوکسیلات (Cyclo-3F) و رزین اپوکسی سیکلوالیفاتیکی دوعاملی دی‌گلیسیدیل-4-سیکلوهگزان-1,2-دی کربوکسیلات (Cyclo-2F) طبق روش مرجع [27] تهیه شد. رزین تجاری اپوکسی دی‌گلیسیدیل‌اتر بیس‌فنول A (DGEBA) با کد تجاری EPON828، چگالی $1.2 \text{ g}/\text{cm}^3$ و وزن هم‌ارز $183-188 \text{ g}/\text{mol}$ از شرکت مکر ایران، تهیه شد. عامل پخت متا-فنیل‌دی‌آمین (m-PDA) از شرکت سیگما آلدریج به عنوان عامل پخت مورد استفاده قرار گرفت که ساختار مواد اولیه در شکل 1 نشان داده شده است.

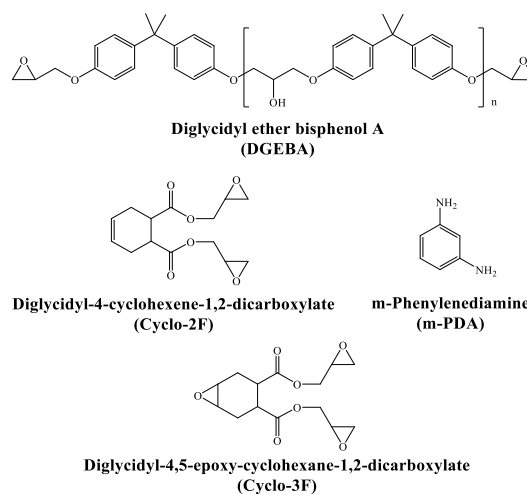


Fig. 1 Structure of diglycidyl ether bisphenol A (DGEBA), diglycidyl-4-cyclohexene-1,2-dicarboxylate (Cyclo-2F), m-Phenylenediamine (m-PDA) and diglycidyl-4,5-epoxy-cyclohexane-1,2-dicarboxylate (Cyclo-3F)

شکل 1 ساختار دی‌گلیسیدیل‌اتر بیس‌فنول A (DGEBA)، دی‌گلیسیدیل-4-سیکلوهگزان-1,2-دی کربوکسیلات (Cyclo-2F)، متا-فنیل‌دی‌آمین (m-PDA) و دی‌گلیسیدیل-4,5-اپوکسی-سیکلوهگزان-1,2-دی کربوکسیلات (Cyclo-3F)

2-2- دستگاه‌ها و روش‌ها

کالریمتری اسکن تفاضلی (DSC) با دستگاه از NETZSCH 200-F3 ساخت کشور آلمان تحت شرایط دینامیکی با نرخ گرمایش برنامه‌ریزی

³ Final temperature

⁴ Epoxy equivalent weight

¹ Initial reaction temperature

² Peak temperature

عوامل مؤثر در فرایند پخت شامل دمای پخت، سرعت افزایش دما، زمان پخت، وجود یا عدم وجود سیکل پخت، نیاز یا عدم نیاز به پس پخت می‌باشند که روی خواص نهایی اثرگذار هستند. در صورتی که شرایط پخت بهینه نباشد مشکلاتی اعم از کاهش قدرت چسبندگی رزین، پخت ناقص رزین، خواص فیزیکی و مکانیکی پایین، جریان‌یابی رزین در اثر گرما و به دام افتادن مواد فرار یا حفره، به وجود می‌آیند [30-32]. بنابراین دانستن اطلاعات و شرایط پخت حائز اهمیت می‌باشد.

رزین‌های اپوکسی سیکلوآلیفاتیک سه‌عاملی و دوعاملی و رزین تجاری DGEBA به صورت جداگانه در نسبت استوکیومتری با عامل پخت m-PDA مخلوط شده و به کمک آنالیز DSC شرایط پخت مورد بررسی قرار گرفت. از آنجایی که فرایند پخت یک واکنش گرمازا است، آنالیز DSC یک پیک گرمازا در طول فرایند واکنش پخت ثبت می‌کند که از آن دمای شروع واکنش پخت (T_0)، دمای پیک پخت (T_p) و دمای پخت نهایی (T_f) را بدست آمد (جدول 2). پیک گرمازا حاصل، به حرارت تولید شده از واکنش گروه‌های آمین با گروه‌های اپوکسی و واکنش افزایشی گروه‌های هیدروکسیل با گروه‌های اپوکسی نسبت داده می‌شود. همانطور که در شکل 3 نشان داده شده است، پیک گرمازا رزین‌های Cyclo-3F، Cyclo-2F و DGEBA به ترتیب در 143°C ، 149°C و 131°C است. با توجه به شکل 3، نمونه‌های Cyclo-2F و DGEBA در دمای پایین‌تر پخت می‌شوند.

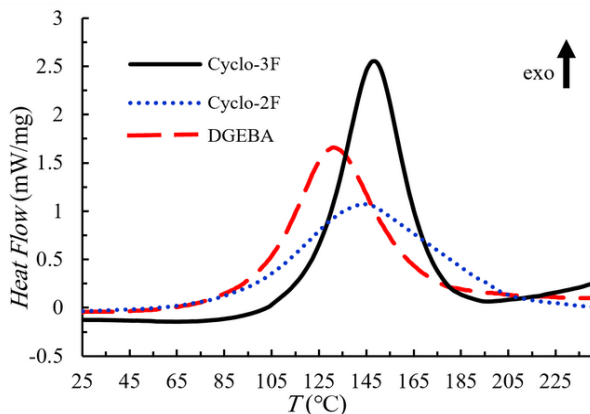


Fig. 3 DSC analysis for curing resins of Cyclo-3F, Cyclo-2F and DGEBA with m-PDA

شکل 3 نمودار DSC برای پخت رزین‌های Cyclo-3F، Cyclo-2F و DGEBA با عامل پخت m-PDA

جدول 2 مشخصات پخت رزین‌های Cyclo-3F، Cyclo-2F و DGEBA با عامل پخت m-PDA

نمونه	سرعت حرارت‌دهی ($^\circ\text{C}/\text{min}$)	T_0 ($^\circ\text{C}$)	T_p ($^\circ\text{C}$)	T_f ($^\circ\text{C}$)	ΔH_{30} ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)
Cyclo-3F	10	113	149	179	517
Cyclo-2F	10	93	143	201	312
DGEBA	10	96	131	170	336

با توجه به نتایج جدول 2، دمای پخت نمونه‌های Cyclo-2F و DGEBA به ترتیب در 131°C و 143°C است که دمای پخت کمتر به واکنش‌پذیری بالاتر گروه‌های اپوکسی گلیسیدیل استر و گروه‌های اپوکسی گلیسیدیل اثر

مخلوط همگن و بدون حباب هوا به دست آید. در نهایت، این مخلوط در قالب‌های سیلیکونی در سیکل حرارتی طراحی شده براساس نمودارهای DSC، دمای 80°C به مدت 2 ساعت پیش‌پخت، در دمای 120°C به مدت 1 ساعت پخت و در دمای 150°C به مدت 3 ساعت پس‌پخت¹ انجام شد.

3- نتایج و بحث

3-1- تعیین وزن هم‌ارز رزین‌های اپوکسی

یکی از مشخصه‌های اصلی رزین‌های اپوکسی، وزن هم‌ارز (EEW) می‌باشد که از آن برای بررسی کیفیت رزین‌ها و محاسبه نسبت‌های استوکیومتری عامل پخت برای پخت رزین‌های اپوکسی استفاده می‌شود. وزن هم‌ارز تئوری رزین‌های اپوکسی Cyclo-3F، Cyclo-2F و DGEBA، به ترتیب 100، 141 و 170 g/eq است (جدول 1) و مقدار تجربی این عدد هرچقدر به مقادیر تئوری فوق نزدیک‌تر باشد، نشان‌دهنده این است که رزین‌های اپوکسی از کیفیت بالاتری برخوردار هستند. وزن هم‌ارز اندازه‌گیری شده رزین Cyclo-2F مقدار 152 g/eq و برای رزین Cyclo-3F مقدار 108 g/eq بدست آمد که در مقایسه با مقدار تئوری قابل قبول می‌باشد.

جدول 1 مقادیر تئوری و عملی EEW برای رزین‌های اپوکسی سیکلوآلیفاتیک سه-

Table 1 Theoretical and practical values of EEW for epoxy resin of Cyclo-3F, Cyclo-2F and DGEBA

نام	EEW (g/eq)	
	عملی	تئوری
Cyclo-3F	108	100
Cyclo-2F	152	141
DGEBA	186	170

3-2- بررسی رفتار پخت رزین‌های اپوکسی

تعیین چرخه پخت رزین‌های اپوکسی یکی از عوامل مهم و تأثیرگذار بر ساخت محصول با کیفیت مناسب است. رزین‌های اپوکسی بعد از پخت دارای ساختار پلیمری شبکه‌ای با اتصالات عرضی بالا هستند (شکل 2).

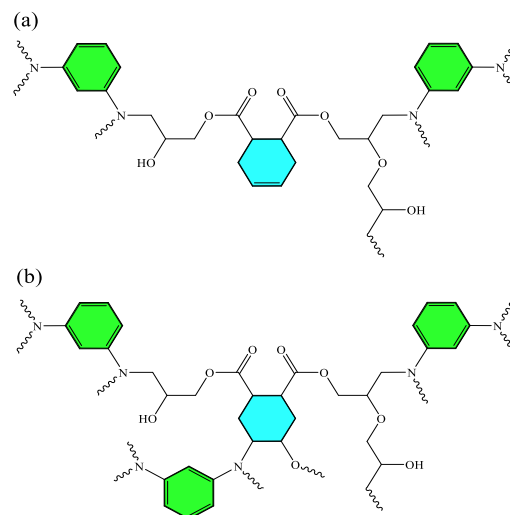


Fig. 2 Schematic of cured network of cycloaliphatic epoxy resin with curing agent m-PDA: (a) Cyclo-2F and (b) Cyclo-3F

شکل 2 شماتیک رزین‌های پخت‌شده اپوکسی سیکلوآلیفاتیک (الف) دوعاملی Cyclo-2F و (ب) سه‌عاملی Cyclo-3F

¹ post-cured

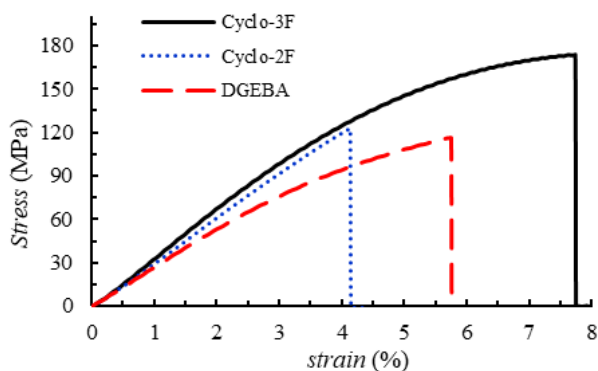


Fig. 4 Stress-strain curves of three-point bending analysis of Cyclo-2F, Cyclo-3F and DGEBA cured resins

شکل 4 نمودار تنش بر حسب کرنش آزمون خمش سه نقطه‌ای رزین‌های پخت شده Cyclo-3F، Cyclo-2F و DGEBA

ساختار سیکلوآلیفاتیک حاضر در شبکه پخت‌شده رزین سه‌عاملی می‌تواند تنش وارد شده به سیستم را جذب کند در حالی که در رزین تجاری، ساختار سیکلوآلیفاتیک وجود ندارد و در رزین دوعاملی هم ساختار سیکلوآلیفاتیک به صورت آویزان در شبکه قرار دارد و نقشی در انتقال تنش ندارد.

4-3- آزمون دینامیکی - مکانیکی - گرمایی

جهت بررسی چگالی اتصالات عرضی (v_e)، دمای انتقال شیشه (T_g) و مدول ذخیره (E') هر سه نمونه، از آزمون DMTA استفاده شد. نمودار مدول ذخیره و $\tan \delta$ بر حسب دما در شکل 5 و نتایج آن در جدول 4 نشان داده شده است. طبق نتایج این آزمون، انتقال شیشه‌ای برای نمونه‌های Cyclo-3F، Cyclo-2F و DGEBA به ترتیب در دمای 189°C ، 151°C و 140°C مشاهده می‌شود. T_g و مدول ذخیره رزین‌های سیکلوآلیفاتیک نسبت به نمونه‌های DGEBA بالاتر است که به دلیل دانسیته اتصالات عرضی بالاتر و پیوندهای هیدروژنی گروه‌های استری است.

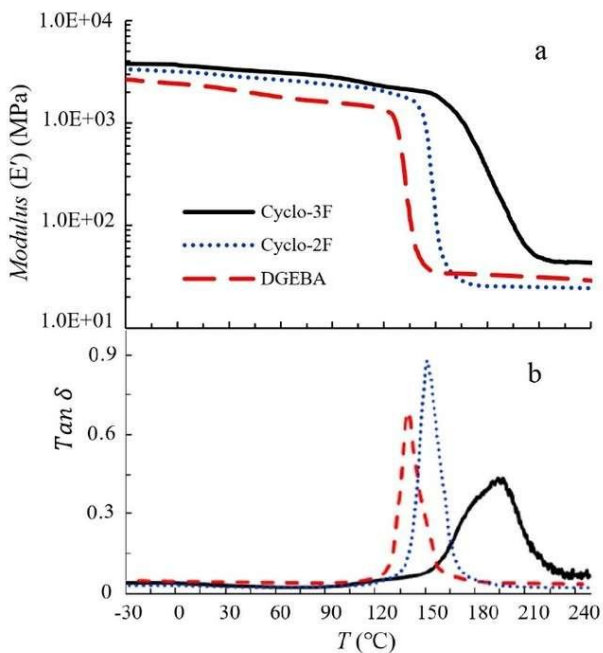


Fig. 5 Storage modulus (a) and $\tan \delta$ (b) curves of Cyclo-3F, Cyclo-2F and DGEBA cured systems as a function of temperature

شکل 5 نمودار تغییرات (الف) مدول ذخیره و (ب) $\tan \delta$ بر حسب دما برای سیستم‌های پخت شده Cyclo-3F، Cyclo-2F و DGEBA

نسبت داده می‌شود که به ترتیب تحت تأثیر کشندگی گروه‌های کربونیل و اتری مجاور گروه اپوکسی، قرار می‌گیرند و حساسیت آن‌ها به حمله هسته-دوستی توسط آمین‌ها را افزایش می‌دهد [33]. در حالیکه نمونه‌ی Cyclo-3F به دلیل حضور گروه اپوکسی سیکلوآلیفاتیک در دمای بالاتر پخت می‌شود و دامنه دمای قالب‌گیری آن، از دمای محیط تا 113°C ، به خاطر محدوده طولانی و صاف قبل از دمای شروع پخت گسترده‌تر است. سیستم Cyclo-3F به دلیل تعداد گروه عاملی بالاتر دارای گرمای واکنش (ΔH) بالاتر می‌باشد که شاهدی بر ایجاد اتصالات عرضی بالاتری نسبت به نمونه‌های دیگر است. ΔH نمونه DGEBA از نمونه Cyclo-2F بالاتر است که به دلیل وجود گروه‌های هیدروکسیل در DGEBA است که می‌تواند وارد واکنش پخت گردد. اختلاف دمای شروع و پایان پخت نمونه‌های Cyclo-3F، Cyclo-2F و DGEBA به ترتیب 66°C ، 108°C و 74°C است، در نمونه‌های Cyclo-2F و DGEBA هنگامی که پخت می‌گردد ویسکوزیته افزایش یافته و با توجه با اینکه فاصله بین دو گروه اپوکسی و EEW آن‌ها بالاتر از Cyclo-3F می‌باشد دسترسی گروه عاملی آمین از عامل پخت به گروه‌های اپوکسی سخت‌تر می‌گردد و در دماهای بالاتر پخت صورت می‌گیرد.

3-3- آزمون خمش سه نقطه‌ای

همانطور که در جدول 3 آمده است، مقدار استحکام خمشی رزین‌های اپوکسی سیکلوآلیفاتیک سه‌عاملی و دوعاملی از نمونه‌ی اپوکسی تجاری بالاتر بوده و به ترتیب نزدیک به 50٪ و 6٪ افزایش یافته است. همچنین بیشینه کرنش برای نمونه رزین سه‌عاملی حدود 7.75 درصد می‌باشد که علیرغم اتصالات عرضی بیشتر کرنش بیشتری را توانسته است تجربه کند. کرنش بالاتر Cyclo-3F نسبت به سایر نمونه‌ها به دلیل حلقه سیکلوآلیفاتیک موجود در شبکه پخت شده می‌باشد. ساختار سیکلوآلیفاتیک در شبکه پخت‌شده رزین سه‌عاملی با امکان تغییر قطر کوچک حلقه بین شکل فضایی قایق - صندلی (حدود 2.45 آنگستروم) و شش ضلعی منتظم (حدود 2.6 آنگستروم) می‌تواند کرنش اضافی را قبل از شکست تحمل کند. در حالی که در رزین تجاری، ساختار سیکلوآلیفاتیک وجود نداشته و در رزین دوعاملی هم ساختار سیکلوآلیفاتیک به صورت آویزان در شبکه پخت‌شده قرار دارد و نقشی در افزایش پیوندهای شبکه اصلی ندارد.

جدول 3 نتایج آزمون خمش سه نقطه‌ای رزین‌های پخت شده Cyclo-3F، Cyclo-2F و DGEBA

Strain (%)	Flexural Modulus (GPa)	Flexural Strength (MPa)	نمونه
7.75	4.3	173.4	Cyclo-3F
4.14	3.7	122.8	Cyclo-2F
5.76	2.6	116.2	DGEBA

منحنی‌های تنش-کرنش نمونه‌های اپوکسی تجاری معمولاً به صورت خطی در مرحله اولیه افزایش می‌یابد و پس از رسیدن به حداکثر کرنش، نمونه شکسته شده و تنش به طور ناگهانی کاهش می‌یابد. اما نمودار تنش - کرنش نمونه اپوکسی سیکلوآلیفاتیک سه‌عاملی پس از ناحیه الاستیک خطی اولیه، یک ناحیه تغییر شکل الاستیک غیرخطی نشان می‌دهد (شکل 4) که به نمونه اجازه می‌دهد با حفظ مدول یانگ، تغییر شکل بیشتری تا قبل از شکست را تجربه کرده و پایداری بیشتری داشته باشند. مقایسه مساحت زیر منحنی این نمودارها و رفتار پلاستیک در کرنش‌های بالاتر از 4٪، بیانگر انرژی شکست بسیار بیشتر رزین Cyclo-3F در مقایسه با دو رزین دیگر است.

پیش‌آغشته‌های ساخته‌شده بر پایه Cyclo-3F، Cyclo-2F و DGEBA، آزمون استحکام برشی بین‌لایه‌ای انجام شد.

نتایج این آزمون در شکل 7 به صورت نمودار میله‌ای نشان داده شده است. شکست در حداکثر تنش رخ می‌دهد که منجر به جابجایی لایه‌ها و لغزش افقی آن‌ها بر روی هم و شکست در لایه بیرونی می‌شود.

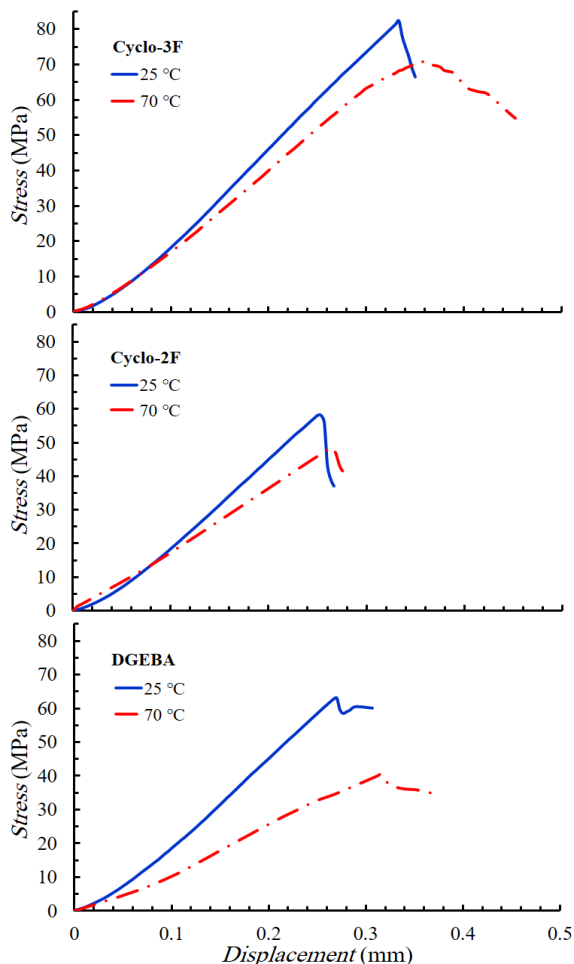


Fig. 6 Interlayer shear strength curves of composites based on Cyclo-3F, Cyclo-2F and DGEBA resins at 25 °C and 70 °C

شکل 6 نمودار استحکام برشی بین‌لایه‌ای کامپوزیت‌های بر پایه رزین‌های Cyclo-3F، Cyclo-2F و DGEBA در دمای 25 °C و 70 °C

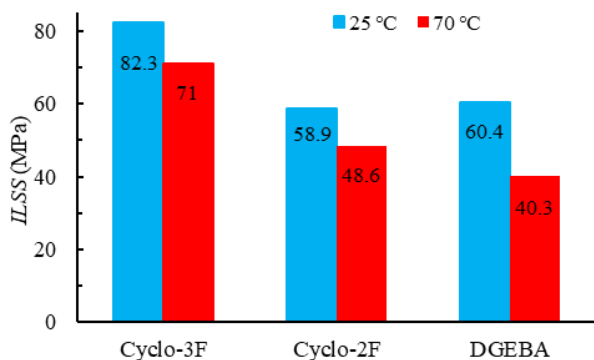


Fig. 7 Interlayer shear strength (ILSS) results of composites based on Cyclo-3F, Cyclo-2F and DGEBA resins in 25 °C and 70 °C

شکل 7 نتایج ILSS کامپوزیت بر پایه رزین‌های سیکلوآلیفاتیک سه‌عاملی Cyclo-3F و دوعاملی Cyclo-2F و آروماتیک DGEBA در دمای 25 °C و 70 °C

دانسیتته اتصالات عرضی (v_e) را می‌توان با معادله (4) محاسبه کرد:

$$v_e = \frac{E'}{3RT} \quad (4)$$

که در این معادله، E' مدول ذخیره در ناحیه رابری ($T_g\text{-DMA} + 25\text{ °C}$)، T دمای مطلق و R ثابت گازها می‌باشد. دانسیته اتصالات عرضی نمونه‌های سیکلوآلیفاتیک سه‌عاملی به دلیل سه عامله بودن، از نمونه‌ی DGEBA بیشتر است. این امر موجب می‌شود که مدول آن بالاتر از دیگر نمونه‌ها باشد. اما دانسیته اتصالات عرضی رزین پخت‌شده دو عاملی کمتر است چون علاوه بر تعداد گروه عاملی کمتر، ساختار حلقه سیکلوآلیفاتیک به صورت آویزان در شبکه پخت شده قرار دارد که موجب ایجاد ممانعت فضایی و افت دانسیته اتصالات عرضی می‌گردد. اما به‌هرحال مدول و T_g بالاتری نسبت به DGEBA دارد که مسأله قابل بررسی بوده و به نظر می‌رسد وجود حلقه آلیفاتیک، فاصله کمتر بین گروه‌های اپوکسی و پیوندهای هیدروژنی دلیل آن می‌باشد. این درحالیست که مدول اولیه و استحکام شکست این رزین هم نه تنها کاهش نیافته است، بلکه با بهبود قابل توجهی همراه است. نکته قابل توجه در نمودار مدول ذخیره رزین اپوکسی دوعاملی، افت شدید و ناگهانی مدول در ناحیه انتقال شیشه‌ای و کاهش آن حتی به مقادیر کمتر از مدول ذخیره رزین اپوکسی تجاری است، درحالیکه در دمای محیط (کمتر از T_g) هم مدول خمشی و هم مدول ذخیره آن بسیار بیشتر از اپوکسی تجاری است. این تغییرات ناگهانی مدول حاکی از نظم و فشردگی بیشتر متأثر از پیوندهای هیدروژنی ساختارهای استری رزین‌های گلیسیدیل استر در دمای محیط در مقایسه با رزین تجاری بیس فنول است.

جدول 4 نتایج آزمون DMTA برای سیستم‌های پخت شده Cyclo-2F، Cyclo-3F و DGEBA

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

نمونه	v_e (mol/m ³)	Storage Modulus (MPa)		$T_{g\text{-DMTA}}$ (°C)
		glass region ^a	rubber region ^b	
Cyclo-3F	3741	3402	45.91	194
Cyclo-2F	2327	2911	26.06	151
DGEBA	3107	2187	33.94	140

^a Storage modulus at 25 °C; ^b Storage modulus at $T_{g\text{-DMA}} + 25\text{ °C}$.

قرارگرفتن یک گروه اپوکسی روی حلقه شش کربنی (سیکلوآلیفاتیک) در نمونه Cyclo-3F علاوه بر پیوندهای هیدروژنی گروه‌های استری، باعث ایجاد اتصالات عرضی در دو طرف حلقه کربنی شده و موجب بهبود خواص مکانیکی، دینامیکی و حرارتی آن شده است. البته به دلیل انرژی فعال‌سازی بیشتر این گروه اپوکسی در مقایسه با اپوکسی‌های معمولی، پخت کامل این رزین‌ها نیازمند درجه‌های بالا نزدیک به 160 °C می‌باشد که در مقایسه با کاربری دمابالا و خواص مکانیکی مطلوب آن کاملاً قابل پذیرش است.

3-5- آزمون استحکام برشی بین‌لایه‌ای

استحکام برشی بین‌لایه‌ای یکی از پارامترهای بسیار اساسی در کارایی کامپوزیت‌های پلیمری است. با توجه به اینکه نوع رزین به کاررفته برای ساخت کامپوزیت، نقش اساسی در مقدار استحکام برشی بین‌لایه‌ای دارد، در این پژوهش، نیز اثر تعداد گروه عاملی اپوکسی و اثر ساختار سیکلوآلیفاتیک و آروماتیک بر مقدار استحکام برشی بین‌لایه‌ای کامپوزیت نهایی بررسی شد. همچنین اثر دما بر افت نتایج استحکام برشی بین‌لایه‌ای نیز مورد بررسی قرار گرفت (شکل 6). بدین منظور، پس از ساخت کامپوزیت 12 لایه با استفاده از

حلقه‌های کربنی آروماتیک وجود دارد و اتفاقاً به خوبی داخل زنجیرهای شبکه-ای قرار دارند اما به خاطر اینکه حلقه آروماتیک صلب و تغییرشکل‌ناپذیر است، نمی‌تواند مانند حلقه آلیفاتیک تغییر شکل داده و با اتلاف انرژی، از شکست ترد جلوگیری کند زیرا این ساختار علیرغم استحکام و صلبیت بالا، قابلیت انعطاف نداشته و توانایی اتلاف انرژی‌های وارده را ندارد. نظریه تغییر شکل فضایی و تحرک دامنه‌کوتاه زیرآنگسترومی سیکلوالیفاتیکی‌ها در تحقیقات سایر محققین [16,27] نیز تأیید شده است. پس طبیعتاً این رفتار به‌صورت بالقوه با قابلیت جذب و اتلاف انرژی ضربه و نیروهای وارده به صورت تغییرات ساختاری (تبدیل فرم‌های قایق و صندلی) می‌تواند در ساختار رزین پخت شده نیز بروز یافته و استحکام، مدول و چقرمگی آن را به‌طور هم‌زمان بهبود بخشد.

4- نتیجه‌گیری

در این پژوهش از دو رزین اپوکسی سیکلوالیفاتیکی دو عاملی (Cyclo-2F) و سه عاملی (Cyclo-3F) به ترتیب به نام‌های دی‌گلیسیدیل-4-سیکلوهگزان-1,2-دی‌کربوکسیلات و دی‌گلیسیدیل-5,4-اپوکسی-سیکلوهگزان-1,2-دی-کربوکسیلات، در مقایسه با رزین تجاری رایج DGEBA برای بررسی اثر ساختار سیکلوالیفاتیکی بر خواص مکانیکی، حرارتی و دینامیکی استفاده شد. شرایط پخت با عامل پخت m-PDA به کمک آزمون DSC بررسی شد و نشان داد رزین Cyclo-3F برای پخت کامل به دمای بیشتری نیاز دارد. این رزین به دلیل اینکه دارای سه گروه اپوکسی است دارای دانسیته اتصالات عرضی بالاتر و همچنین دارای استحکام، مدول خمشی و استحکام برشی بین‌لایه‌ای فوق-العاده‌ای است. در این پژوهش به وضوح نشان داده شده است که تعداد گروه عاملی اپوکسی و حضور حلقه سیکلوالیفاتیکی اپوکسید شده، در شبکه پلیمری بر خواص نهایی تأثیر مستقیم دارد، به‌طور ویژه وجود گروه عاملی اپوکسی سیکلوالیفاتیکی برای بهبود خواص به‌ویژه تحمل تنش‌های وارده به شبکه اپوکسی پخت‌شده از طریق تغییر کانفورماسیون ساختار سیکلوالیفاتیکی بین فرم‌های قایق و صندلی و یا کشیده شدن آن، تأثیر بسزایی دارد.

5- مراجع

- [1] 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," *European Polymer Journal*, Vol. 127, p. 109594, 2020.
- [2] 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," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 58, No. 16, pp. 6907-6918, 2019.
- [3] Ahmadi, M., Fattahi, H., Mortezaei, M. and 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.
- [4] 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," *In Persian, Iranian Journal of Polymer Science and Technology*, Vol. 35, No. 4, pp. 339-352, 2022.
- [5] Xu, R., Meng, D., Sun, H., Zhou, J., Cheng, S. and Li, Z., "Synthesis and Properties of Cycloaliphatic Epoxy Resins Containing Imide and Diphenyl Sulfone," *High Performance Polymers*, Vol. 31, No. 4, pp. 380-387, 2019.
- [6] Sivanesan, D., Seo, B., Lim, C.S., Kim, S. and Kim, H.G., "Trifunctional Cycloaliphatic Epoxy-Based Thermoset Polymers: Synthesis, Polymerization, and Characterization," *Polymer*, Vol. 220, p. 123568, 2021.
- [7] Rafee, M., Mozaffari, S. M. and SalimiKenari, H., "Concentration Effect of Microencapsulated 1-Methyl Imidazole Curing Agent with Solid Epoxy Shell on Mechanical Properties of Epoxy Resin," *In*

استحکام برشی بین‌لایه‌ای برای Cyclo-3F, Cyclo-2F, و DGEBA در دمای محیط به ترتیب 82.3، 58.9 و 60.4 مگاپاسکال بدست آمد که با افزایش دمای آزمون تا دمای 70°C به ترتیب تا 71.0، 48.6 و 40.3 مگاپاسکال کاهش یافت (افت استحکام برشی برای نمونه‌های تحقیقاتی در محدوده حدود 14٪ تا 17٪ مشاهده شد در حالیکه افزایش دما منجر به حدود 34٪ افت استحکام در نمونه DGEBA می‌شود). بالا بودن استحکام برشی رزین سه‌عاملی، به خاطر دانسیته اتصالات عرضی بالا کاملاً بدیهی است اما مزیت اصلی آن حفظ استحکام در دمای بالا می‌باشد که بیانگر نقش حلقه کربنی اپوکسید شده در ساختار آن می‌باشد که علاوه بر مقاومت حرارتی، موجب بهبود حرکات مولکولی شده و تنش‌های خارجی وارد شده به شبکه اپوکسی را به صورت تغییرات ساختاری (تبدیل فرم‌های قایق و صندلی) و اتلاف انرژی، تحمل کرده از شکست زودهنگام کامپوزیت جلوگیری می‌کند [16, 34-38].

3-6- اثر ساختار سیکلوالیفاتیکی و آروماتیک بر خواص

با توجه به مطالعات و نتایج بدست آمده مشخص است که ساختار رزین اپوکسی بر خواص نهایی تأثیر مستقیم دارد. شماتیک نوع قرارگیری حلقه سیکلوالیفاتیکی و آروماتیک در ساختار پخت‌شده رزین‌های Cyclo-3F، Cyclo-2F و DGEBA در شکل 8 قابل مشاهده است.

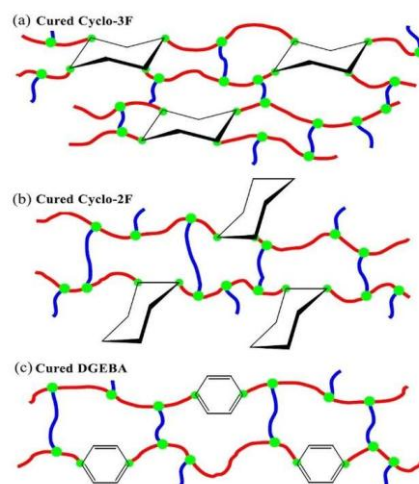


Fig. 8 Schematic of the placement of cycloaliphatic structure in Cyclo-3F (a) and Cyclo-2F (b) resins and aromatic structure in DGEBA (c) resin after curing

شکل 8 شماتیک نوع قرار گرفتن ساختار سیکلوالیفاتیکی در رزین‌های (الف) Cyclo-3F و (ب) Cyclo-2F و ساختار آروماتیک در رزین (ج) DGEBA پس از پخت

شبکه پخت شده از رزین Cyclo-3F به دلیل داشتن سه گروه اپوکسی دارای فشردگی و دانسیته اتصالات عرضی بالا است که موجب استحکام و مدول بالای این ساختار می‌گردد. رزین اپوکسی سه عاملی Cyclo-3F دارای خواص منحصربه‌فرد بوده و گروه اپوکسی ایجاد شده روی حلقه سیکلوالیفاتیکی، موجب تشکیل اتصالات (بیش از دو اتصال) متقارن اطراف این حلقه در داخل زنجیرهای شبکه پخت‌شده می‌شود. این حلقه آلیفاتیک می‌تواند موجب تحرک محلی در زنجیر شود. ساختار سیکلوالیفاتیکی می‌تواند بین شکل فضایی قایق - صندلی تغییر شکل داشته باشد و این تغییر کانفورماسیون موجب اتلاف انرژی‌های وارده به آن می‌شود. اما ساختار سیکلوالیفاتیکی در رزین اپوکسی دو عاملی Cyclo-2F به صورت آویزان در زنجیرهای شبکه‌ای شده قرار داشته و نمی‌تواند در انتقال و تحمل تنش همکاری داشته باشد و بالطبع رفتار مورد انتظار از ساختار سیکلوالیفاتیکی را ندارد. البته در ساختار رزین DGEBA هم

- [24] Bouanga, C.V., Couderc, H., Malucelli, G., Frechette, M.F., Camino, G., Savoie, S., Castellon, J. and Banet, L., "Dielectric study of a cyclo-aliphatic UV-curable epoxy resin copolymerized with a low glass transition co-monomer bearing methylene units," Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, pp. 655-659, 2011.
- [25] Park, J.J., Kim, J.S., Yoon, C.Y., Shin, S.S., Lee, J.Y., Cheong, J.H., Kim, Y.W. and Kang, G.B., "Mechanical and electrical properties of cycloaliphatic epoxy/silica systems for electrical insulators for outdoor applications," Transactions on Electrical and Electronic Materials, Vol. 16, No. 2, pp. 82-85, 2015.
- [26] Laiwang, B., Liu, S.H., Tsai, Y.T., Deng, J., Jiang, H.C., Li, B. and Shu, C.M., "Effects of UV for cycloaliphatic epoxy resin via thermokinetic models, novel calorimetric technology, and thermogravimetric analysis," Scientific Reports, Vol. 8, No. 1, pp. 15835-15843, 2018.
- [27] Deng, J., Liu, X., Li, C., Jiang, Y., & Zhu, J., "Synthesis and properties of a bio-based epoxy resin from 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA)." RSC Advances, Vol. 21, No. 5, 15930-39, 2015.
- [28] Bousès, Y., Brulat-Bouchard, N., Bouchard, P.O., Abouelleil, H. and Tillier, Y., "Theoretical prediction of dental composites yield stress and flexural modulus based on filler volume ratio," Dental Materials, Vol. 36, No. 1, pp. 97-107, 2020.
- [29] Amini Majd, A., Mortezaei, M. and Amiri Amraei, I., "Curing behavior, Thermal, and Mechanical Properties of Epoxy/Polyamic Acid based on 4,4' - Biphthalic Dianhydride and 3,3' - Dihydroxybenzidine," Polymer Engineering & Science, Vol. 60, No. 8, pp. 1917-1929, 2020.
- [30] Nikzamir, M., Mortezaei, M. and Jahani, M., "Effect of Surface Area of Nanosilica Particles on the Cure Kinetics Parameters of an Epoxy Resin System," Journal of Applied Polymer Science, Vol. 136, No. 37, 2019.
- [31] Akherati, S. R., Mortezaei, M. and Amiri Amraei, I., "The Effect of Curing Temperature on Fracture Energy of Nanosilica Filled Epoxy with Different Particle Sizes," In Persian, Journal of Science and Technology of Composites, Vol. 3, No. 4, pp. 389-396, 2017.
- [32] Nikzamir M. and Mortezaei M., "Study of the Influence of Temperature and Nanosilica on Curing Behavior and Cure Kinetics Modelling of an Epoxy Resin System," In Persian, Journal of Science and Technology of Composites, Vol. 3, No. 4, pp. 351-358, 2017.
- [33] Ochiai, B. and Soegawa, K., "Glycidate as a High-Strength Epoxy Adhesive Curable with Amine under Ambient Conditions," Polymers, Vol. 14, No. 5, p. 957, 2022.
- [34] Karger - Kocsis, J., Gryshchuk, O. and Jost, 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," Journal of Applied Polymer Science, Vol. 88, No. 8, pp. 2124-2131, 2003.
- [35] Iyer, K. A., "Chain Mobility, Secondary Relaxation, and Oxygen Transport in Terephthalate Copolyesters with Rigid and Flexible Cyclic Diols," Polymer, Vol. 129, pp. 117-126, 2017.
- [36] 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," Journal of Sulfur Chemistry, Vol. 43, No. 4, pp. 402-412, 2022.
- [37] Zeng, C., Zhang, S., Ji, P., Qiu, Z., Li, Z., Wang, C. and Wang, H., "Facile Sustainable Synthesis of Polyester-Polycarbonate and Effects of the Carbonate on Thermal, Mechanical, and Transparency Properties," ACS Sustainable Chemistry & Engineering, Vol. 11, No. 43, pp. 15754-15764, 2023.
- [38] 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," Macromolecular Research, Vol. 28, No. 5, pp. 480-493, 2020.
- Persian, Iranian Journal of Polymer Science and Technology, Vol. 34, No. 6, pp. 523-532, 2022.
- [8] Ognibene, G., Mannino, S., Fragalà, M.E. and Cicala, G., "Trifunctional Epoxy Resin Composites Modified by Soluble Electrospun Veils: Effect on the Viscoelastic and Morphological Properties," Materials, Vol. 11, No. 3, p. 405, 2018.
- [9] 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," Journal of Applied Polymer Science, Vol. 139, No. 32, 2022.
- [10] 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," In Persian, Iranian Journal of Polymer Science and Technology, Vol. 32, No. 3, pp. 267-276, 2019.
- [11] Bordbar, M.S., Salimi, A. and Karimi, M., "Dispersion of Glycidyl POSS-modified Silica Nanoparticles in Epoxy," In Persian, Iranian Journal of Polymer Science and Technology, Vol. 34, No. 2, pp. 131-142, 2021.
- [12] Zhang, Q., Wu, J., Gao, L., Liu, T., Zhong, W., Sui, G., Zheng, G., Fang, W. and Yang, X., "Dispersion Stability of Functionalized MWCNT in the Epoxy-Amine System and its Effects on Mechanical and Interfacial Properties of Carbon Fiber Composites," Materials & Design, Vol. 94, pp. 392-402, 2016.
- [13] Hajebi, S., Payamani, M., Fattahi, H., Mortezaei, M. and Jalilolghadr, S., "Dual-Curing Epoxy Thermosets: Design, Curing, Properties and Applications," Polymer Reviews, pp. 1-31, 2024.
- [14] Meng, Z., Bessa, M.A., Xia, W., Kam Liu, W. and Ketten, S., "Predicting the Macroscopic Fracture Energy of Epoxy Resins from Atomistic Molecular Simulations," Macromolecules, Vol. 49, No. 24, pp. 9474-9483, 2016.
- [15] Wan, J., Gan, B., Li, C., Molina-Aldareguia, J., Kalali, E.N., Wang, X. and Wang, D.Y., "A Sustainable, Eugenol-Derived Epoxy Resin with High Biobased Content, Modulus, Hardness and low Flammability: Synthesis, Curing Kinetics and Structure-Property Relationship," Chemical Engineering Journal, Vol. 284, pp. 1080-1093, 2016.
- [16] 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," Macromolecular Research, Vol. 26, No. 6, pp. 529-538, 2018.
- [17] 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," Composites Part B: Engineering, Vol. 138, pp. 66-76, 2018.
- [18] Santiago, D. and Serra, À., "Enhancement of Epoxy Thermosets with Hyperbranched and Multiarm Star Polymers: A Review," Polymers, Vol. 14, No. 11, p. 2228, 2022.
- [19] Li, X. and Yee, A.F., "Design of Mechanically Robust High-T_g Polymers: Mechanical Properties of Glassy Poly(ester carbonate)s with Cyclohexylene Rings in the Backbone," Macromolecules, Vol. 37, No. 19, pp. 7231-7239, 2004.
- [20] 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," Polymer Bulletin, Vol. 80, No. 2, pp. 1641-1655, 2023.
- [21] Acebo, C., Ramis, X. and Serra, A., "Improved Epoxy Thermosets by the Use of Poly(Ethyleneimine) Derivatives," Physical Sciences Reviews, Vol. 2, No. 8, 2017.
- [22] 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 Advances, Vol. 6, No. 93, pp. 90994-91001, 2016.
- [23] 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," Polymer Chemistry, Vol. 8, No. 13, pp. 2016-2027, 2017.