



Semnan University

Applied Chemistry Today

Journal homepage: <https://chemistry.semnan.ac.ir/>

ISSN: 2981-2437



Research Article

Synthesis and Characterization of Bi- and Tri-Functional Cycloaliphatic Epoxy Resins by Introducing the Applied Epoxidation Method

Mahsa Ghasri^a, Mehrzad Mortezaei^{a,*}, Hassan Fattahi^a and Maryam Tavakolizadeh^b

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

^bDepartment of Chemistry, Sharif University of Technology, Tehran, Iran

PAPER INFO

Article history:

Received: 29/Jul/2024

Revised: 22/Jan/2025

Accepted: 01/Feb/2025

Keywords:

Epoxy Resin,
Cycloaliphatic,
Synthesis,
Bi- and Tri-Functional
Epoxy,
Epichlorohydrin,
TCCA.

ABSTRACT

Cycloaliphatic epoxy resins, due to the presence of saturated six-carbon rings with a flexible space shape in the main structure, have the ability to be used in the manufacture of high-performance composite parts and have received the attention of composite industries. Researchers have succeeded in synthesizing this resin in various ways and have achieved acceptable chemical, physical, mechanical, thermal and electrical properties, but they have always faced problems in the synthesis method, production process and raw materials, and this limits the use of the above resins. With the aim of improving the synthesis methods and using commercial monomers, this research tries to take a step towards the application of cycloaliphatic epoxy resins. For this purpose, the synthesis and characterize tri-functional cycloaliphatic epoxy resin of diglycidyl-4,5-epoxycyclohexane-1,2-dicarboxylate (ECDAD) using raw material of tetrahydrophthalic anhydride was performed by four different methods and the optimal route was presented. For the synthesis of cycloaliphatic epoxy resin, the processes of epoxidation of carboxylic acid with epichlorohydrin, allylation of carboxylic acid with allyl bromide, direct epoxidation of double bond of branches and double bond of cycloalkene with compounds of 3-chloroperoxybenzoic acid (m-CPBA) and trichloroisocyanuric acid (TCCA) were used and different methods were compared. Generally, the epoxidation of alkenes has challenges such as low purity, long reaction time, high cost, and difficult separation, therefore, in this article, a suitable and practical method for the epoxidation of alkenes using TCCA was presented. In this research, two epoxy resins (bi-functional and tri-functional) were synthesized and their synthesis steps were investigated and confirmed by FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR analysis and the measurement of the epoxy equivalent weight (EEW). The EEW of the synthesized resins of bi- and tri-functional was 152 and 108 (g/eq), respectively, and their curing process was evaluated and confirmed using DSC analysis.

DOI: <https://doi.org/10.22075/chem.2025.34885.2295>

© 2025 Semnan University.

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

*.Corresponding author: Associate Professor of Polymer Engineering. E-mail address: mhrmorteza@gmail.com

How to cite this article: Ghasri, M., Mortezaei, M., Fattahi, H. & Tavakolizadeh, M. (2025). Synthesis and Characterization of Bi- and Tri-Functional Cycloaliphatic Epoxy Resins by Introducing the Applied Epoxidation Method. *Applied Chemistry Today*, 20(74), 87-112. (in Persian)

سنتز و شناسایی رزین‌های اپوکسی سیکلوالیفاتیک دو و سه عاملی با معرفی روش

اپوکسی دار کردن کاربرد

مهسا قصری^۱، مهرزاد مرتضایی^{۱*}، حسن فتاحی^۱، مریم توکلی زاده^۲^۱گروه مهندسی پلیمر، پژوهشکده مهندسی کامپوزیت، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران
^۲آزمایشگاه پلیمر، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت مقاله: ۱۴۰۳/۰۵/۰۸	رزین‌های اپوکسی سیکلوالیفاتیک، به دلیل وجود حلقه‌های شش‌گونی با شکل فضایی منعطف در ساختار اصلی، قابلیت کاربرد در ساخت قطعات کامپوزیتی با کارایی بالا را داشته و مورد توجه صنایع کامپوزیت قرار گرفته‌اند. پژوهشگران با به روش‌های مختلفی موفق به سنتز این رزین شده و به خواص شیمیایی، فیزیکی، مکانیکی، حرارتی و الکتریکی مقبولی رسیده‌اند ولی همواره با مشکلاتی در روش سنتز، فرایند تولید و مواد اولیه مواجه بوده‌اند و این امر کاربرد رزین‌های فوق را محدود نموده است. این پژوهش با هدف اصلاح روش‌های سنتز و استفاده از مونومرهای تجاری، سعی دارد گامی در جهت کاربردی‌کردن رزین‌های سیکلوالیفاتیک بردارد. به این منظور، سنتز و شناسایی رزین اپوکسی سیکلوالیفاتیک سه‌عاملی دی‌گلیسیدیل-۵،۴-اپوکسی-سیکلوهاگزان-۱،۲-دی‌کربوسیلات با استفاده از ماده اولیه‌ی تتراهیدروفتالیک‌انیدرید از چهار روش متفاوت انجام و مسیر بهینه ارائه شد. برای سنتز رزین اپوکسی سیکلوالیفاتیک، از فرایندهای مختلفی مانند اپوکسی‌دار کردن کربوکسیلیک‌اسید با اپی‌کلروهیدرین، آلایل‌دار کردن کربوکسیلیک‌اسید با آلایل‌برماید، اپوکسی‌دار کردن مستقیم باند دوگانه شاخه‌ها و باند دوگانه سیکلوالکن با ترکیب‌های متا-کلروپرنونیک‌اسید (m-CPBA) و تری‌کلروایزوسیانوریک‌اسید (TCCA) استفاده شد. اپوکسی‌دار کردن آلکن‌ها دارای چالش‌هایی مانند خلوص پایین، زمان واکنش طولانی، هزینه بالا و جداسازی دشوار است، به همین دلیل در این مقاله روش مناسب و کاربردی برای اپوکسی‌دار کردن آلکن‌ها با استفاده از TCCA ارائه شد. در این پژوهش دو رزین اپوکسی دو و سه‌عاملی سنتز شده و مراحل سنتز آنها با آنالیزهای FT-IR، ¹³ C-NMR، ¹ H-NMR و وزن‌کی‌والان گروه‌های اپوکسی (EEW) مورد بررسی و تأیید قرار گرفت. وزن‌کی‌والان رزین‌های سنتز شده دو و سه‌عاملی به ترتیب ۱۵۲ و ۱۰۸ (g/eq) بدست آمد و فرایند پخت آنها با استفاده از آنالیز DSC ارزیابی و تأیید شد.
بازنگری مقاله: ۱۴۰۳/۱۱/۰۳	
پذیرش مقاله: ۱۴۰۳/۱۱/۱۳	
کلمات کلیدی:	
رزین اپوکسی، سیکلوالیفاتیک، سنتز، اپوکسی دو و سه عاملی، اپی‌کلروهیدرین، TCCA.	

DOI: <https://doi.org/10.22075/chem.2025.34885.2295>This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

۱- مقدمه

در دهه‌های اخیر، رزین‌های اپوکسی به دلیل ویژگی‌های منحصر به فردشان، نقش حیاتی در توسعه پلیمرهای ترموست داشته‌اند. آنها از مزایای زیادی مانند مقاومت عالی در برابر خوردگی شیمیایی، مقاومت الکتریکی، انقباض کم، فرآیند آماده‌سازی ساده و قیمت پایین برخوردارند [۱-۴] که به طور گسترده‌ای در صنایع مختلف از قبیل خودروسازی، چسب، پوشش، الکترونیک، مصالح ساختمانی و صنایع نظامی و هوافضا استفاده می‌شوند [۵-۸]. کاربردها و خواص عالی رزین‌های اپوکسی تحت تأثیر عوامل

متعددی از جمله ساختار شیمیایی (آروماتیک، سیکلوالیفاتیک و آلیفاتیک)، تعداد گروه‌های عاملی اپوکسی و نوع گروه‌های عاملی (گلیسیدیل اتر، گلیسیدیل استر و گلیسیدیل آمین) هستند [۹-۱۳].

علیرغم مزایای فوق، هنوز محدودیت‌هایی در استفاده از رزین اپوکسی وجود دارد که عمدتاً به خاطر شکنندگی، چقرمگی کم و استحکام محدود آن می‌باشد. انواع رزین‌های اپوکسی تجاری موجود قابلیت افزایش همزمان چندین خواص را ندارند [۱۴]. روش‌های زیادی برای بهبود چقرمگی در رزین‌های اپوکسی وجود دارد که عبارتند از: الف) اصلاح شیمیایی ساختار رزین اپوکسی و تبدیل آن به یک ساختار منعطف، ب) کاهش چگالی اتصالات عرضی با افزایش وزن مولکولی مونومرهای اپوکسی و یا کاهش عاملیت عامل پخت و ج) اضافه نمودن یک ماده‌ی چقرمه‌کننده‌ی دیگر به رزین اپوکسی [۱۵-۲۰]. افزایش تعداد گروه‌های عاملی اپوکسی بر دانسیته‌ی اتصالات عرضی، فشردگی ساختار شیمیایی، استحکام و مدول اثرگذار است ولی اثر منفی بر شکنندگی یا چقرمگی کامپوزیت دارد [۲۱] و همچنین برای افزایش چقرمگی رزین اپوکسی می‌توان از افزودنی‌هایی از قبیل رقیق‌کننده‌های واکنش‌پذیر، پلیمرهای پرشاخه، لاستیک، ترموپلاستیک، پرکننده، نانوذرات و الیاف تقویت‌کننده استفاده نمود [۴، ۲۱-۲۴]. با این حال، افزودن این اصلاح‌کننده‌ها ویژگی‌های ترمومکانیکی محصول را به خطر می‌اندازد و منجر به کاهش مدول و T_g می‌شود و با افزایش ویسکوزیته، فرآیندپذیری فرمول را بدتر می‌کند [۱۹، ۳۰، ۳۱]. به همین دلیل برای افزایش همزمان استحکام و چقرمگی، اصلاح شیمیایی ساختار مونومرهای اپوکسی پیشنهاد می‌گردد. برای دستیابی به این هدف، استفاده از رزین‌های اپوکسی سیکلوالیفاتیک بجای رزین‌های اپوکسی آروماتیک با تعداد گروه عاملی مناسب بهترین انتخاب می‌باشد. حضور حلقه سیکلوالیفاتیک و قابلیت بالقوه‌ی تغییر کانفورماسیون آن بین فرم‌های 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 سیکلوالیفاتیک سه‌عاملی می‌توان همزمان استحکام، مدول و چقرمگی را بهبود بخشید [۲۶-۳۲].

در بین انواع رزین‌های اپوکسی، رزین‌های اپوکسی سیکلوالیفاتیک به دلیل نوع ساختار، عدم وجود گروه‌های کروموفوریک و حلقه‌های کاملاً اشباع و غیرآروماتیک برای کاربردهایی با خواص ویژه مناسب هستند [۱، ۲۵]. رزین‌های اپوکسی سیکلوالیفاتیک گلیسیدیل استر به دلیل مقاومت شیمیایی، خواص مکانیکی عالی، عایق الکتریکی خوب، مقاومت در برابر پرتو فرابنفش، مقاومت در برابر حرارت، ویسکوزیته کم، فرآیندپذیری مناسب و استحکام چسبندگی فوق‌العاده مورد توجه قرار گرفته‌اند و به طور گسترده در کاربردهای مختلف مانند چسب‌ها، پوشش‌ها، الکترونیک، کامپوزیت‌های پیشرفته هوافضا و کامپوزیت‌های تقویت شده با الیاف استفاده می‌شوند [۳۲-۳۴].

سنتز رزین‌های اپوکسی رایج توسط گزارش‌های بسیاری مورد بررسی قرار گرفته است، درحالی که سنتز رزین‌های اپوکسی گلیسیدیل استر سیکلوالیفاتیک نسبتاً ناشناخته باقی مانده است. از این بین رزین اپوکسی دی‌گلیسیدیل-۴،۵-اپوکسی-

سیکلوهاگزان-۱،۲-دی‌کربوکسیلات^۱ (ECDAD) (شکل ۱) که دارای خواص منحصربه‌فردی است، یک کاندید بالقوه برای دستیابی به سنتز آن است. این ترکیب، یک رزین اپوکسی سه عاملی است که شامل یک گروه اپوکسی سیکلوالیفاتیک و دو گروه اپوکسی گلیسیدیل استر می‌باشد. افزایش تعداد گروه‌های اکسیران، در نتیجه تراکم اتصال عرضی بیشتر اپوکسی‌های پخت شده منجر به افزایش دمای انتقال شیشه‌ای (T_g)، استحکام برشی، استحکام کششی و مدول یانگ می‌شود که وجود حلقه سیکلوالیفاتیک در این ساختار، شکنندگی ذاتی را بهبود می‌بخشد و چقرمگی را افزایش می‌دهد [۱۹،۳۶،۳۷].

در سنتز ECDAD، روش‌های مختلفی برای اپوکسی‌دار کردن پیوندهای دوگانه گزارش شده است. یک روش رایج اپوکسی‌دار کردن، استفاده از پراسیدها شامل متا-کلروپربنزوئیک اسید^۲ (m-CPBA) و اسید پراستیک^۳ (PAA) (شکل ۱) می‌باشد. این روش اپوکسی‌دار کردن دارای معایبی از جمله دشواری در جداسازی محصولات جانبی از محصول اصلی، نسبت مولی بالای پراسید به پیوند دوگانه، زمان واکنش طولانی، هزینه بالا، خلوص پایین پراسیدها، شرایط سخت نگهداری آنها و همچنین احتمال واکنش با محصول می‌باشد [۳۸-۴۴]. بنابراین اپوکسی‌دار کردن باید به گونه‌ای انجام شود که تا حد امکان بر این معایب غلبه کند.

یک روش مناسب برای اپوکسی‌دار کردن پیوندهای دوگانه، هالوهیدرین کردن آنها برای تهیه حد واسط هالوهیدرین و سپس اپوکسی‌دار کردن آنها می‌باشد. یکی از روش‌های هالوهیدرین کردن آلکن‌ها، استفاده مستقیم از هیپوکلرو اسید (HOCl) است اما باید در نظر داشت که این روش در مقیاس صنعتی با چالش‌هایی از قبیل انبارداری و سمیت آن، عدم کنترل واکنش و خلوص آن همراه است. اخیراً استفاده از تری‌کلروایزوسیانوریک اسید^۴ (TCCA) (شکل ۱) برای هالوهیدریناسیون به عنوان یک روش سبتر و ایمن‌تر در مقیاس بزرگ مورد توجه قرار گرفته است. TCCA یک جامد ارزان قیمت، پایدار و در دسترس است که هالوهیدراسیون همگن را با سرعت بالا ارائه کرده و سپس اپوکسی‌دار کردن آنها انجام می‌شود [۴۵]. با استفاده از این روش، معایب ذکر شده برطرف می‌گردد. در این روش از واکنش TCCA با آب، HOCl تولید می‌شود که پیوند دوگانه به صورت درجا با HOCl تولید شده، واکنش داده و هالوهیدرین تولید می‌شود.

Aouf و همکاران [۴۰] با استفاده از آلایل بروماید و دو ترکیب گالیک اسید و وانیلیک اسید توانستند دو رزین اپوکسی سنتز کنند. در مرحله نخست (آلیل‌دار کردن) به مونومر اولیه (گالیک اسید یا وانیلیک اسید) در حضور پتاسیم کربنات در حلال DMF در دمای 0°C ، آلایل بروماید اضافه گردید. سپس دما تا 25°C افزایش یافته و واکنش تا ۴۸ ساعت ادامه داشت. از دو روش برای اپوکسی‌دار کردن پیوندهای دوگانه آلیلی استفاده شد: روش اول اپوکسی‌دار کردن کلاسیک با استفاده از m-CPBA در نسبت‌های مولی مختلف (۱، ۲ و ۳) و روش دوم تشکیل پراسید با استفاده از کاپریلیک‌اسید و هیدروژن پراکسید (H_2O_2) انجام

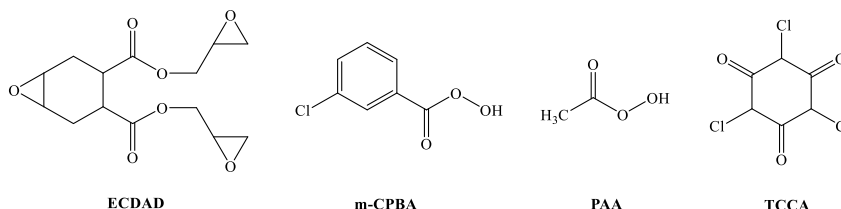
¹ Diglycidyl-4,5-epoxy-cyclohexane-1,2-dicarboxylate (ECDAD)

² meta-Chloroperbenzoic acid

³ Peracetic acid

⁴ Trichloroisocyanuric acid (TCCA)

شد. نشان داده شد که استفاده از m-CPBA حتی در ۳ برابر مولی به ازای هر پیوند دوگانه، بازده واکنش ۷۵٪ بوده در حالی که استفاده از کاپریلیک‌اسید / H₂O₂ (نسبت مولی ۲/۱) بازده واکنش ۸۹٪ شده است و روش دوم به عنوان یک روش مناسب و کارآمدتر در اپوکسی‌دار کردن پیوندهای دوگانه آلیلی در مقایسه با m-CPBA انتخاب شد.



شکل ۱. ساختار دی‌گلیسیدیل-۴،۵-اپوکسی-سیکلوهگزان-۱،۲-دی‌کربوکسیلات (ECDAD)، متا-کلروپرنزوئیک‌اسید (m-CPBA) و پراستیک‌اسید (PAA) و تری‌کلروایزوسیانوریک‌اسید (TCCA)

براساس مطالعات انجام شده، در منابع علمی، گزارشی مربوط به استفاده از آلایل‌هایلیدها و TCCA برای سنتز رزین اپوکسی سیکلوالیفاتیک ECDAD ارائه نشده است. هدف از این کار، سنتز و شناسایی رزین اپوکسی سیکلوالیفاتیک دی‌گلیسیدیل-۴،۵-اپوکسی-سیکلوهگزان-۱،۲-دی‌کربوکسیلات (ECDAD) به چهار مسیر متفاوت و انتخاب مسیر بهینه می‌باشد. برای دستیابی به این هدف، از ماده اولیه تتراهیدروفتالیک‌انیدرید استفاده شد و سپس با ترکیبات آلایل برماید، اپی‌کلروهیدرین، TCCA و m-CPBA ادامه مسیرهای سنتز انجام شد. همچنین خصوصیات و رفتار پخت ECDAD مورد بررسی قرار گرفت و روش مناسب و اقتصادی برای اپوکسی‌دار کردن پیوندهای دوگانه نسبت به استفاده از پراسیدها پیشنهاد گردید. همچنین برای انتخاب مسیر بهینه سنتز ECDAD، پارامترهای مختلفی مانند زمان واکنش، شرایط واکنش، EEW محصول سنتز شده و هزینه تولید مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

تتراهیدروفتالیک‌انیدرید (THPA)، اپی‌کلروهیدرین (ECH)، آلایل برماید، تری‌کلروایزوسیانوریک‌اسید (۹۸٪) (TCCA) و منیزیم سولفات بی‌آب (MgSO₄) از شرکت شیمیایی سیگما آلد ریچ خریداری شده‌اند. متا-کلروپرنزوئیک‌اسید (m-CPBA) به عنوان عامل اپوکسی‌دار کردن با خلوص ۷۵٪ از شرکت سیگما آلد ریچ تهیه شده است. سدیم هیدروکسید (NaOH)، سدیم کلرید (NaCl)، سدیم بی‌سولفیت (NaHSO₃)، سدیم سولفات (Na₂SO₄)، سدیم کربنات (Na₂CO₃)، پتاسیم کربنات (K₂CO₃)، دی-کلرومتان و تولوئن از شرکت شیمیایی مرک خریداری شده‌اند. سایر مواد شیمیایی و حلال‌ها بدون خلص‌سازی بیشتر استفاده شد. عامل پخت متا-فنیلن‌دی‌آمین^۱ (m-PDA) از شرکت سیگما آلد ریچ برای مطالعات پخت مورد استفاده قرار گرفته است. در تمام آزمایش‌ها از آب دی‌یونیزه (DI) استفاده شده است.

^۱ m-Phenylenediamine

۲-۲- دستگاه‌ها

جهت بررسی و تایید ساختار محصولات سنتز شده از آنالیز طیف‌سنجی تبدیل فوریه‌ی مادون قرمز (FT-IR) در محدوده طول موج $4000-400\text{ cm}^{-1}$ با دقت 2 cm^{-1} با استفاده از دستگاه BRUKER-IFS48 ساخت کشور آلمان انجام گرفت. طیف‌های ^1H -NMR و ^{13}C -NMR نمونه‌ها با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر بروکر مدل (AV400) در فرکانس 400 MHz با حلال DMSO- d_6 با تترامتیل‌سیلان به عنوان استاندارد داخلی اندازه‌گیری شده است.

گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) با استفاده از دستگاه NETZSCH 200-F3 تحت شرایط دینامیکی با نرخ گرمایش برنامه ریزی شده $10^\circ\text{C}/\text{min}$ در محدوده دمایی $25-250^\circ\text{C}$ تحت اتمسفر خنثی N_2 انجام شد. از آنالیز DSC جهت بررسی رفتار پخت نمونه‌ها و تعیین دمای شروع پخت (T_0)، پیک گرمای پخت (T_p) و دمای نهایی پخت (T_f) استفاده شد. همچنین از آزمون DSC برای تعیین T_g رزین پخت شده استفاده شد. برای بررسی مقدار اپوکسی موجود در رزین‌های سنتز شده از پارامتر وزن اکسی‌والان اپوکسی (EEW) استفاده شد که مطابق استاندارد ASTM D 1652 انجام شده است.

۲-۳- آبکافت THPA جهت سنتز ۴-سیکلوهگزن-۱،۲-دی‌کربوکسیلیک اسید^۱ (CDA)

۴-سیکلوهگزن-۱،۲-دی‌کربوکسیلیک اسید (CDA) از واکنش آبکافت THPA به دست می‌آید (شکل ۲). $15/21$ گرم $0/1$ مول) THPA و 50 میلی‌لیتر آب مقطر به بالن 100 میلی‌لیتری مجهز به همزن مغناطیسی، اضافه گردید. واکنش در دمای 80°C به مدت 5 ساعت انجام می‌شود. پس از پایان واکنش، دما به 10°C کاهش می‌یابد. به دلیل حلالیت کم CDA در آب با دمای پایین به صورت رسوب سفید ظاهر می‌شود. CDA از طریق صاف کردن جدا شده و در دمای 60°C به مدت 6 ساعت در آون خشک گردید.

۲-۴- روش اول سنتز رزین اپوکسی سه عاملی ECDAD با استفاده از آلایل برماید و m-CPBA

۲-۴-۱- مرحله آلایل‌دار کردن CDA با آلایل برماید جهت سنتز دی‌آلیل-۴-سیکلوهگزن-۱،۲-دی‌کربوکسیلات^۲ (DACD) دی‌آلیل-۴-سیکلوهگزن-۱،۲-دی‌کربوکسیلات (DACD) از واکنش آلایل‌دار کردن CDA با آلایل برماید به دست می‌آید (شکل ۲). 17 گرم $0/1$ مول) CDA، $6/45$ گرم $0/02$ مول) TBAB و $30/40$ گرم $0/22$ مول) K_2CO_3 در 100 میلی‌لیتر استون حل شده و به بالن 250 میلی‌لیتری سه دهانه مجهز به همزن مغناطیسی، دماسنج و قیف چکاننده افزوده و بالن در حمام یخ قرار داده شد. سپس $72/59$ گرم $0/6$ مول) آلایل برماید در 60 میلی‌لیتر استون حل شده و در مدت 1 ساعت به واکنش اضافه شد. سپس مخلوط واکنش به مدت 48 ساعت در دمای 50°C حرارت داده شد. پس از اتمام واکنش، مخلوط سرد شده و حلال استون به کمک تبخیرکننده چرخان تبخیر شد و محصول باقی مانده با دی‌کلرومتان شستشو داده شد و سپس سه مرتبه با

¹ 4-cyclohexene-1,2-dicarboxylic acid (CDA)

² Diallyl-4-cyclohexene-1,2-dicarboxylate (DACD)

محلول NaCl ۱۰٪ شستشو داده و در نهایت لایه آلی با $MgSO_4$ بی‌آب خشک شد و حلال واکنش توسط تبخیرکننده چرخان تبخیر گردید.

۲-۴-۲- مرحله اپوکسی‌دار کردن نهایی DACD با m-CPBA جهت سنتز ECDAD

۵۲/۳۷ گرم (۰/۳ مول) m-CPBA در ۱۰۰ میلی‌لیتر دی‌کلرومتان حل شده و به بالن ۲۵۰ میلی‌لیتری سه دهانه مجهز به همزن مغناطیسی، دماسنج، خنک کننده و قیف چکاننده افزوده شد و بالن در حمام یخ قرار داده شد، زیرا واکنش اپوکسی‌دار کردن پیوند دوگانه گرمازا می‌باشد (شکل ۲). سپس ۱۲/۵۱ گرم (۰/۰۵ مول) DACD در ۵۰ میلی‌لیتر دی‌کلرومتان حل شده به صورت قطره‌ای در مدت ۱ ساعت به واکنش اضافه شد. سپس مخلوط واکنش به مدت ۴۸ ساعت در دمای $30^{\circ}C$ حرارت داده شد. پس از اتمام واکنش، مخلوط سرد شده و سه مرتبه با محلول Na_2SO_4 ۱۰٪ و سپس محلول Na_2CO_3 ۱۰٪ شستشو داده شد. در نهایت لایه آلی با $MgSO_4$ بی‌آب خشک شد و حلال واکنش توسط تبخیرکننده چرخان تبخیر گردید.

۲-۵-۲- روش دوم سنتز رزین اپوکسی سه عاملی ECDAD با استفاده از آلایل برماید و TCCA

۲-۵-۲-۱- مرحله آلایل‌دار کردن CDA با آلایل برماید جهت سنتز DACD

مطابق بخش ۲-۴-۱ انجام می‌گردد.

۲-۵-۲-۲- مرحله اپوکسی‌دار کردن نهایی DACD با TCCA جهت سنتز ECDAD

۱۲/۵۱ گرم (۰/۰۵ مول) DACD در ۶۰ میلی‌لیتر محلول آب/استون (۵:۱) حل گردید و به بالن ۲۵۰ میلی‌لیتری سه دهانه مجهز به همزن مغناطیسی، دماسنج و قیف چکاننده افزوده شد و سپس بالن در حمام یخ قرار داده شد (شکل ۲). سپس ۱۳/۹۴ گرم (۰/۰۶ مول) TCCA در ۶۰ میلی‌لیتر استون حل شده و در مدت ۱ ساعت به ظرف واکنش اضافه شد. سپس مخلوط واکنش به مدت ۲ ساعت در دمای $30^{\circ}C$ حرارت داده شد. پس از اتمام واکنش، ۴۰ میلی‌لیتر دی‌کلرومتان به آن اضافه شد و محلول حاصل با محلول $NaHSO_3$ ۱۰٪ سه بار شستشو داده شد. سپس لایه آلی جدا شده و از سدیم هیدروکسید برای اپوکسی‌دار کردن هالوهیدرین‌های تولید شده استفاده می‌شود. ۹ گرم (۰/۲۲۵ مول) NaOH به محلول واکنش اضافه شد و واکنش در دمای $35^{\circ}C$ به مدت ۱ ساعت ادامه یافت. پس از اتمام واکنش، محلول سه مرتبه با ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر و ۲۵ میلی‌لیتر محلول NaCl ۱۰٪ شستشو شد. در نهایت لایه آلی با $MgSO_4$ بی‌آب خشک شد و توسط تبخیرکننده چرخان حلال واکنش تبخیر گردید.

۲-۶-۲- روش سوم سنتز رزین اپوکسی سه عاملی ECDAD با استفاده از اپی‌کلروهیدرین و m-CPBA

۲-۶-۲-۱- مرحله اپوکسی‌دار کردن اولیه CDA با اپی‌کلروهیدرین جهت سنتز دی‌گلیسیدیل-۴-سیکلوهگزن-۱،۲-

دی‌کربوکسیلات^۱ (DGCD)

^۱ Diglycidyl-4-cyclohexene-1,2-dicarboxylate (DGCD)

دی گلیسیدیل-۴-سیکلوهگزن-۱،۲-دی کربوکسیلات (DGCD) از واکنش اپوکسی دار کردن CDA با اپی کلروهیدرین به دست می آید (شکل ۲). ۱۷ گرم (۰/۱ مول) CDA و ۹۲/۵ گرم (۱ مول) اپی کلروهیدرین به بالن ۲۵۰ میلی لیتری سه دهانه مجهز به همزن مغناطیسی، دماسنج و خنک کننده، افزوده شدند. پس از تنظیم دمای واکنش در 110°C ، ۴ گرم (۰/۱ مول) NaOH به تدریج به آن اضافه شد و واکنش در این دما به مدت ۱ ساعت ادامه یافت. سپس دمای واکنش تا 70°C سرد و ۴ گرم (۰/۱ مول) NaOH به آن اضافه شد و واکنش برای ۱ ساعت دیگر ادامه یافت. رسوب به دست آمده از طریق صاف کردن حذف گردید و محلول زیر صافی با مقدار ۵۰ میلی لیتر تولوئن رقیق شد و برای اطمینان از تشکیل گروه های اپوکسی، ۴ گرم (۰/۱ مول) NaOH به این محلول اضافه شد و سپس واکنش در دمای 70°C به مدت ۱ ساعت ادامه یافت. پس از اتمام واکنش، تا دمای اتاق سرد و سه مرتبه با ۵۰ میلی لیتر آب مقطر شستشو شد. سپس با ۲۵ میلی لیتر محلول NaCl ۱۰٪ شستشو شد. در نهایت لایه آلی با MgSO_4 بی آب خشک شد و توسط تبخیرکننده چرخان حلال واکنش تبخیر گردید.

۲-۶-۲- مرحله اپوکسی دار کردن نهایی DGCD با m-CPBA جهت سنتز ECDAD

۱۷/۲۶ گرم (۰/۱ مول) m-CPBA در ۸۰ میلی لیتر دی کلرومتان حل شده و به بالن ۲۵۰ میلی لیتری سه دهانه مجهز به همزن مغناطیسی، دماسنج، خنک کننده و قیف چکاننده افزوده شد و بالن در حمام یخ قرار داده شد (شکل ۲). سپس ۱۴/۱۱ گرم (۰/۰۵ مول) DGCD در ۶۰ میلی لیتر دی کلرومتان حل شد و به صورت قطره ای به مدت ۱ ساعت به واکنش اضافه شد. سپس مخلوط واکنش به مدت ۴۸ ساعت در دمای 30°C حرارت داده شد. پس از اتمام واکنش، مخلوط سرد شده و سه مرتبه با محلول Na_2SO_4 ۱۰٪ و سپس محلول Na_2CO_3 ۱۰٪ شستشو شد. در نهایت لایه آلی با MgSO_4 بی آب خشک شد و توسط تبخیرکننده چرخان حلال واکنش تبخیر گردید.

۲-۷-۲- روش چهارم سنتز رزین اپوکسی سه عاملی ECDAD با استفاده از اپی کلروهیدرین و TCCA

۲-۷-۲-۱- مرحله اپوکسی دار کردن اولیه CDA با اپی کلروهیدرین جهت سنتز DGCD

مطابق بخش ۲-۶-۱ انجام می گردد.

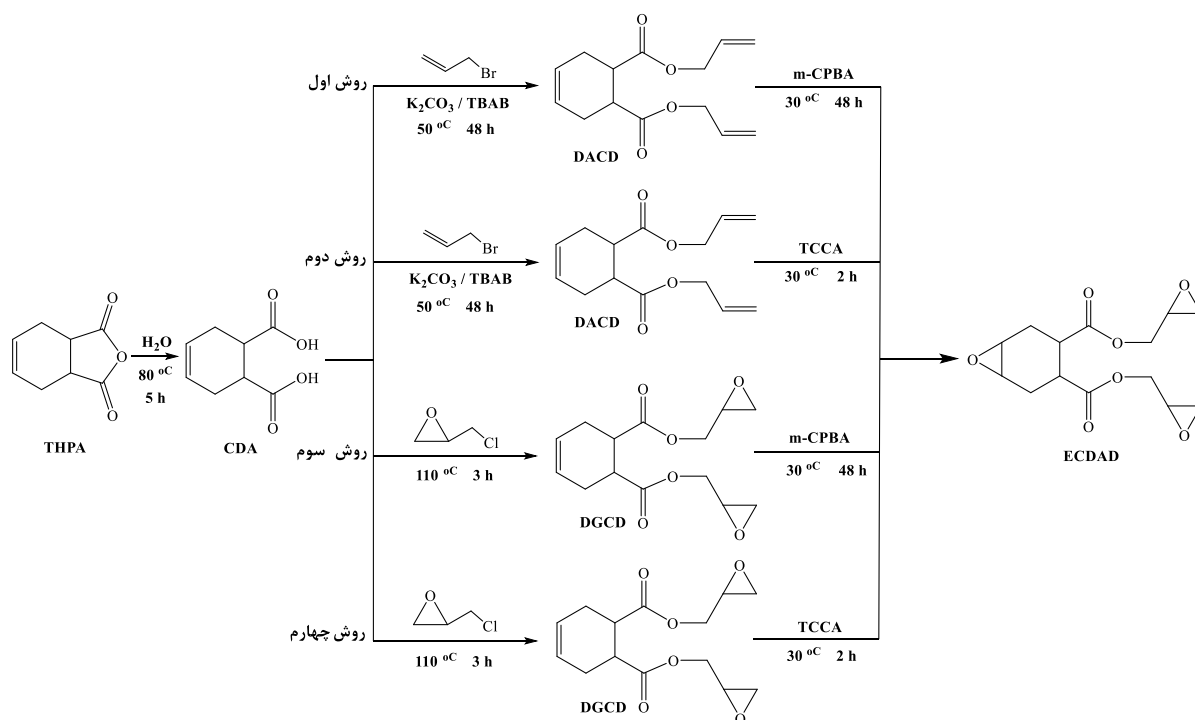
۲-۷-۲-۲- مرحله اپوکسی دار کردن نهایی DGCD با TCCA جهت سنتز ECDAD

۱۴/۱۱ گرم (۰/۰۵ مول) DGCD در ۶۰ میلی لیتر محلول آب/استون (۵:۱) حل گردید و به بالن ۲۵۰ میلی لیتری سه دهانه مجهز به همزن مغناطیسی، دماسنج و قیف چکاننده افزوده شد و سپس بالن در حمام یخ قرار داده شد (شکل ۲). سپس ۴/۶۵ گرم (۰/۰۲ مول) TCCA در ۶۰ میلی لیتر استون حل شد و در مدت ۱ ساعت به واکنش اضافه شد. سپس مخلوط واکنش به مدت ۲ ساعت در دمای 30°C حرارت داده شد. پس از اتمام واکنش، ۴۰ میلی لیتر دی کلرومتان به آن اضافه شد و محلول حاصل با محلول NaHSO_3 ۱۰٪ سه بار شستشو داده شد. سپس لایه آلی جدا شده و از سدیم هیدروکسید برای اپوکسی دار کردن هالوهیدرین های تولید شده استفاده شد. ۴ گرم (۰/۱ مول) NaOH به محلول واکنش اضافه شد و واکنش در دمای 35°C به

مدت ۲ ساعت ادامه یافت. پس از اتمام واکنش، محلول سه مرتبه با ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر و ۲۵ میلی‌لیتر محلول NaCl ۱۰٪ شستشو شد. در نهایت لایه آلی با MgSO_4 بی‌آب خشک شد و توسط تبخیرکننده چرخان حلال واکنش تبخیر گردید.

۳- نتایج و بحث

سنتز رزین اپوکسی ECDAD از مسیرهای متفاوتی انجام گرفته و هر مسیر به صورت مجزا از لحاظ سهولت سنتز، قیمت مواد مورد نیاز، زمان واکنش و خلوص محصول مورد بررسی قرار گرفته است.

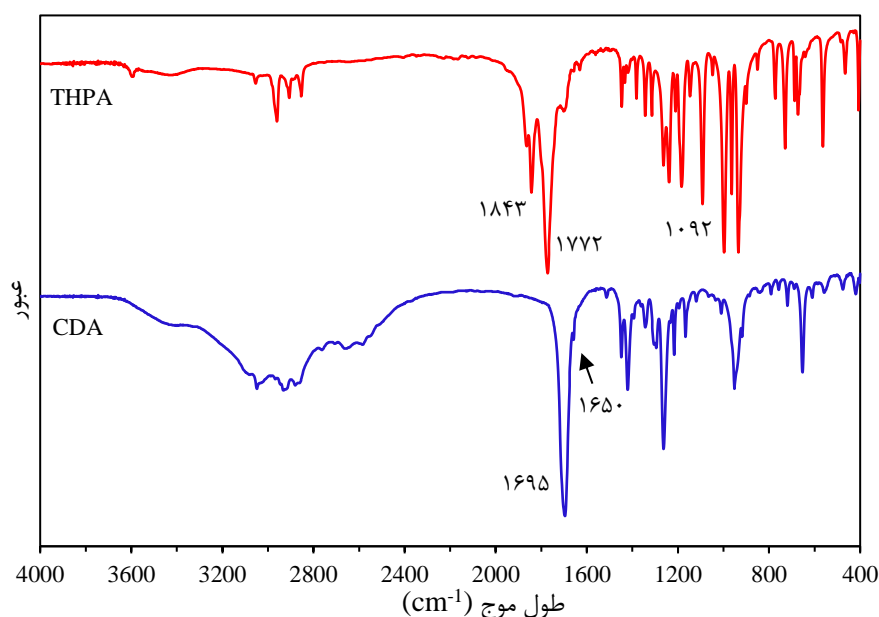


شکل ۲. شرایط و مسیرهای متفاوت سنتز ECDAD

برای بررسی صحت انجام واکنش‌ها، از ماده اولیه و محصول هر مرحله طیف FT-IR گرفته شد. در مرحله نخست تتراهیدروفتالیک انیدرید (THPA) تحت آبکافت با آب به ۴-سیکلوهگزن-۲،۱-دی‌کربوکسیلیک اسید (CDA) تبدیل گردید. طیف IR ماده اولیه THPA در شکل ۳ نشان داده شده است. نوارهای شاخص گروه انیدریدی در موقعیت‌های 1772 cm^{-1} و 1843 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه $\text{C}=\text{O}$ هستند و پیک ظاهر شده در 1092 cm^{-1} مربوط به گروه $\text{C}-\text{O}$ می‌باشد.

طیف IR محصول CDA در (شکل ۳) نشان می‌دهد. گروه انیدرید THPA بعد از آبکافت، به گروه کربوکسیلیک اسید تبدیل می‌گردد. نوارهای شاخص گروه کربوکسیلیک‌اسید در 1695 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی گروه $\text{C}=\text{O}$ و نوار پهن مربوط به گروه OH اسیدی در محدوده 2400 cm^{-1} تا 3600 cm^{-1} در IR ظاهر می‌گردد، همچنین نوار 1650 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوند $\text{C}=\text{C}$ است. با توجه به حذف نوارهای گروه انیدرید و پدید آمدن نوارهای گروه کربوکسیلیک‌اسید در نوارهای جذبی

متفاوت، کاملاً مشخص است که واکنش آبکافت انیدرید انجام شده و به CDA تبدیل شده است. بنابراین واکنش مرحله نخست به درستی انجام گردیده است.



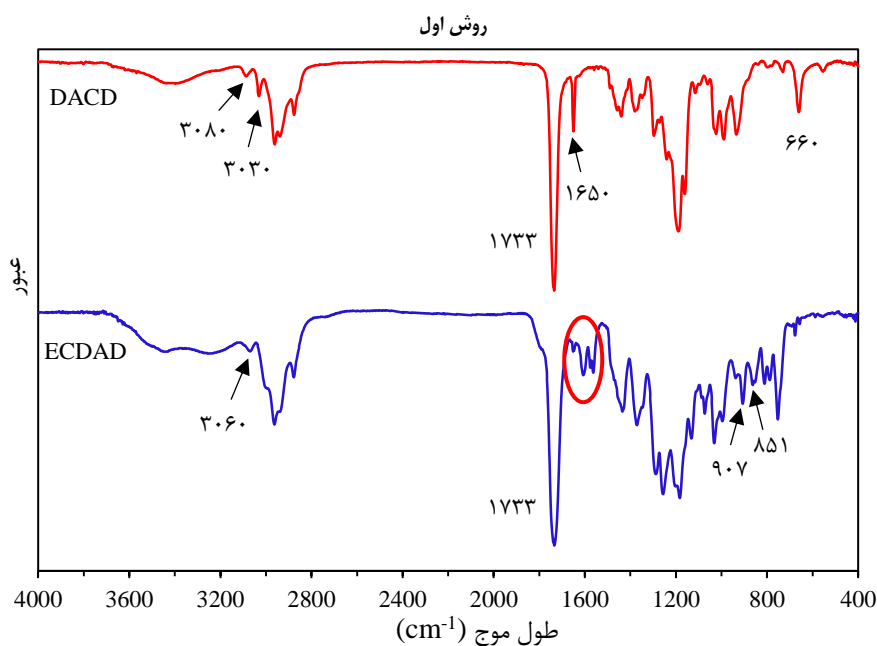
شکل ۳. طیف IR ترکیبات THPA و CDA بدست آمده

مسیرهای مختلفی برای تهیه رزین دی‌گلیسیدیل-۴،۵-اپوکسی-سیکلوهگزان-۱،۲-دی‌کربوکسیلات (ECDAD) از CDA بررسی شده است. ابتدا CDA با آلایل برماید یا اپی‌کلروهیدرین وارد واکنش شده و سپس برای اپوکسی‌دار کردن پیوندهای دوگانه از m-CPBA یا TCCA (هالوهیدرین کردن) استفاده شده است که همه روش‌های پیشنهادی با توجه به شکل ۲ مورد بررسی و مقایسه قرار گرفته‌اند.

۳-۱- بررسی سنتز رزین اپوکسی سه عاملی ECDAD (روش اول)

در روش اول، مرحله آلایل‌دار کردن CDA با ترکیب آلایل‌برماید انجام شد و محصول دی‌آلیل-۴-سیکلوهگزان-۱،۲-دی‌کربوکسیلات (DACD) سنتز گردید. مدت زمان بهینه واکنش آلایل‌دار کردن CDA برای رسیدن به بالاترین بازده با توجه به تحلیل نتایج IR که در زمان‌های مختلف گرفته شد، ۴۸ ساعت می‌باشد. به دلیل اینکه محصول DACD در حلال آلی به خوبی حل شده و دیگر مواد جانبی از قبیل مواد اولیه به خوبی در آب حل می‌گردد، بنابراین برای خالص‌سازی محصول از روش استخراج آلی-آبی (دی‌کلرومتان-آب) و شستشو با محلول‌های آبی نمکی استفاده شد. طیف IR محصول DACD در شکل ۴ نشان داده شده است. به صورت واضح مشخص است که نوارهای شاخص گروه‌های اسیدی CDA در 1695 cm^{-1} حذف گردیده و نوارهای جدید DACD ظاهر شده است. نوارهای شاخص DACD در موقعیت‌های 1733 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی گروه استری، 1650 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی گروه C=C و 3030 cm^{-1} و 3080 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی $\text{sp}^2\text{ C-H}$ متصل به C=C سیکوآلیفاتیک و C=C آلیفاتیک می‌باشند. بنابراین واکنش آلایل‌دار کردن به درستی انجام گردیده است.

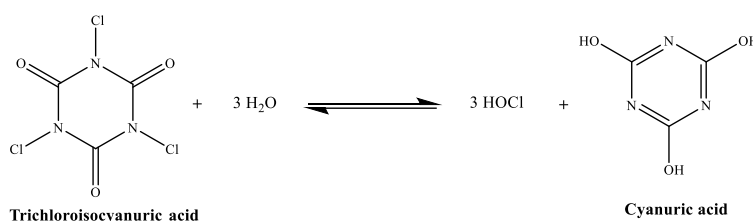
در ادامه مسیر برای تهیه ECDAD باید پیوندهای دوگانه موجود در ساختار به گروه اپوکسی تبدیل گردد. m-CPBA یکی از پراسیدهای موجود است که برای اپوکسی‌دار کردن آلکن‌ها استفاده شده است. بنابراین در این روش جهت اپوکسی‌دار کردن DACD از m-CPBA استفاده شد و با دیگر روش‌ها مقایسه گردید. این واکنش در نسبت‌های مولی متفاوت از m-CPBA و مدت زمان‌های واکنش مختلف مورد بررسی قرار گرفت که مدت زمان و نسبت مولی بهینه از m-CPBA به ترتیب ۴۸ ساعت و ۶ مول بوده است. طیف IR محصول ECDAD در شکل ۴ نشان داده شده است. نوارهای شاخص ECDAD در موقعیت‌های 851 cm^{-1} و 907 cm^{-1} مربوط به گروه اپوکسی، 1733 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی C-H متصل به گروه‌های اپوکسی می‌باشند. به صورت واضح مشخص است که نوارهای شاخص محصول ECDAD ظاهر شده است، اما نوار مربوط به گروه $\text{C}=\text{C}$ در 1650 cm^{-1} به صورت کامل حذف نگردیده و ممکن است به صورت کامل اپوکسی‌دار کردن هر سه پیوند دوگانه موجود در ساختار انجام نشده باشد. علاوه‌براین در طیف IR نمونه‌های این واکنش در روش اول محدوده‌ی 1500 cm^{-1} تا 1620 cm^{-1} نوارهای زاید مشاهده گردید که با توجه به مواد اولیه و محصول واکنش، این نوارها مربوط به حلقه‌ی آروماتیک از ساختار m-CPBA می‌باشد. برای خالص‌سازی محصول از روش استخراج آلی-آبی (دی‌کلرومتان-آب) و شستشو با محلول‌های آبی نمکی استفاده شد و همچنین روش‌های گوناگون برای خالص‌سازی مورد بررسی قرار گرفت که ناخالصی موجود در محصول نهایی از بین نرفت. به طور کلی استفاده از m-CPBA برای اپوکسی‌دار کردن دارای چالش‌هایی از قبیل دشواری در جداسازی از محصول، نیاز به نسبت مولی بالای پراسید به پیوند دوگانه، زمان طولانی واکنش، هزینه بالا و واکنش مواد جانبی با محصول می‌باشد.



شکل ۴. طیف IR ترکیبات DACD و ECDAD بدست آمده از روش اول

۳-۲- بررسی سنتز رزین اپوکسی سه عاملی ECDAD (روش دوم)

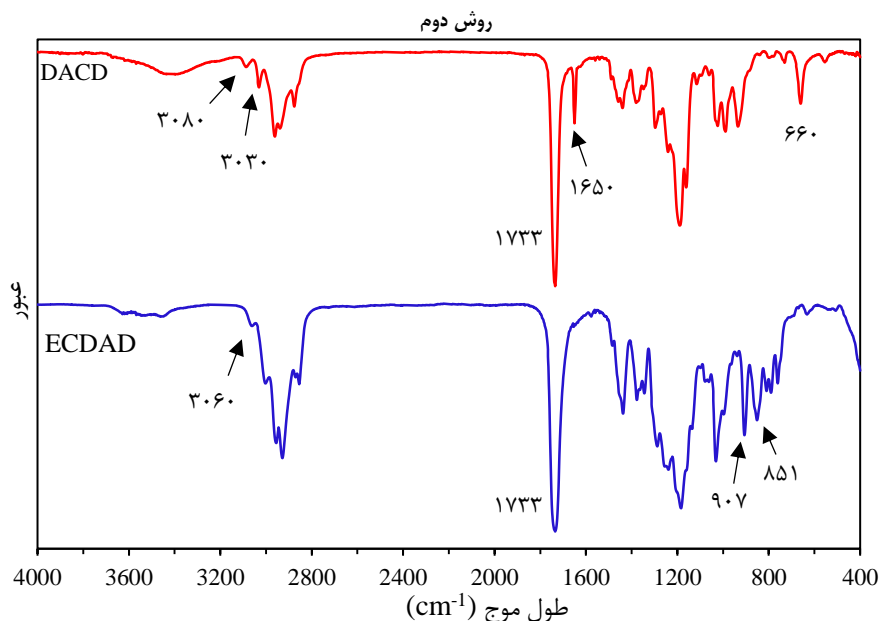
در روش دوم آلایل دار کردن CDA با آلایل برماید انجام شد و محصول دی آلایل-۴-سیکلوهگزن-۱،۲-دی کربوکسیلات (DACD) سنتز گردید. این مرحله از واکنش مشابه مرحله اول در روش اول می باشد که در بالا توضیحات لازم و تحلیل طیف IR آن ارائه شده است. در ادامه برای تهیه ECDAD باید پیوندهای دوگانه موجود در ساختار به گروه اپوکسی تبدیل گردد. با توجه به این که m-CPBA در خالص سازی با مشکل مواجه می باشد، تری کلروایزوسیانوریک اسید (TCCA) به عنوان جایگزین آن پیشنهاد شد. واکنش TCCA با آب موجب تولید HOCl می شود [۴۶] (شکل ۵) و از واکنش پیوند دوگانه با HOCl، یک هالوهیدرین تولید شده و در ادامه این هالوهیدرین با استفاده از یک باز (NaOH) موجب بسته شدن حلقه و تشکیل گروه اپوکسی می گردد. به دلیل اینکه استفاده مستقیم از HOCl در واکنش با چالش هایی از قبیل سمیت و نگهداری آن، عدم کنترل واکنش و خلوص آن همراه است، بهترین عملکرد زمانی می توان از این واکنش انتظار داشت که به صورت درجا HOCl در واکنش تولید و مصرف شود. TCCA در حلال واکنش (استون) حل شده و هنگامی که با آب موجود در محیط واکنش برسد، تولید HOCl رخ داده و سپس به صورت مستقیم و همزمان با پیوند دوگانه وارد واکنش می شود و دیگر مشکلات ذکر شده را نخواهد داشت.



شکل ۵. واکنش TCCA با آب [۴۶]

واکنش بین پیوند دوگانه با m-CPBA یک واکنش طولانی می باشد در حالی که واکنش بین پیوند دوگانه با HOCl تولید شده از TCCA یک واکنش بسیار سریع می باشد، همچنین ممانعت فضایی HOCl نسبت m-CPBA به دلیل کوچک تر بودن مولکول، کمتر می باشد که منجر به سرعت بالاتر واکنش می گردد. بنابراین استفاده از TCCA به جای m-CPBA در واکنش موجب افزایش سرعت واکنش شده و زمان واکنش کاهش می یابد.

طیف IR محصول ECDAD در شکل ۶ نشان داده شده است. نوارهای شاخص ECDAD در موقعیت های 851 cm^{-1} و 81 cm^{-1} مربوط به گروه اپوکسی، 1733 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی گروه استری و 3060 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی C-H متصل به گروه های اپوکسی می باشند. به صورت واضح مشخص است که نوارهای شاخص محصول ECDAD ظاهر شده و نوارهای شاخص ماده اولیه از قبیل پیوند C=C و پیوند C-H متصل به C=C حذف گردیده است. همانطور که مشخص است در این روش نوارهای اضافی در طیف مشاهده نشده و تبدیل پیوندهای دوگانه به اپوکسی به صورت کامل انجام گردیده است.



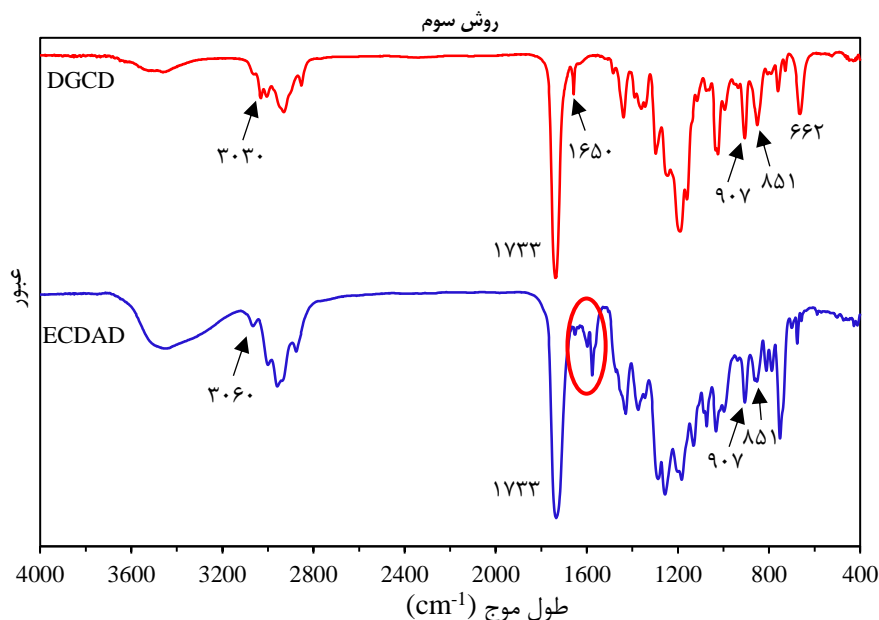
شکل ۶ طیف IR ترکیبات DACD و ECDAD بدست آمده از روش دوم

۳-۳- بررسی سنتز رزین اپوکسی سه عاملی ECDAD (روش سوم)

در این روش CDA با اپی کلروهیدرین وارد واکنش شده و محصول دی گلیسیدیل-۴-سیکلوهگزن-۱،۲-دی کربوکسیلات (DGCD) سنتز شده است. مدت زمان واکنش CDA با اپی کلروهیدرین نسبت به روش‌های قبل خیلی کوتاه‌تر می‌باشد. دو پارامتر مهم بر سرعت این واکنش اثر گذار است: (آ) دمای واکنش CDA با اپی کلروهیدرین 110°C می‌باشد که نسبت به دمای واکنش CDA با آلایل بروماید بالاتر می‌باشد و (ب) باز مورد استفاده در واکنش CDA با اپی کلروهیدرین، NaOH می‌باشد که یک باز قوی است و به عنوان یک کاتالیست قوی عمل می‌کند در حالی که باز مورد استفاده در روش آلایل بروماید، K_2CO_3 می‌باشد که یک باز ضعیف است. در روش آلایل بروماید باید سود ضعیف استفاده گردد تا ساختار آلایل بروماید تخریب نگردد.

به دلیل اینکه محصول DGCD در حلال آلی به خوبی حل شده و دیگر مواد جانبی از قبیل مواد اولیه در آب حل می‌گردد، بنابراین برای خالص‌سازی محصول از روش استخراج آلی-آبی (دی کلرومتان-آب) و شستشو با محلول‌های آبی نمکی استفاده شده است. طیف IR محصول DGCD در شکل ۷ نشان داده شده است. به صورت واضح مشخص است که نوارهای شاخص گروه‌های اسیدی CDA در 1695 cm^{-1} حذف گردیده و نوارهای جدید DGCD ظاهر شده است. نوارهای شاخص DGCD در موقعیت‌های 1733 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی گروه استری، 1650 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی گروه $\text{C}=\text{C}$ ، 907 cm^{-1} و 851 cm^{-1} مربوط به گروه اپوکسی و 3030 cm^{-1} مربوط به $\text{SP}^2\text{ C-H}$ متصل به $\text{C}=\text{C}$ حلقه‌ی سیکلوهگزن می‌باشند. بنابراین واکنش CDA با اپی کلروهیدرین به درستی انجام گردیده است.

در ادامه مسیر برای تهیه ECDAD باید پیوندهای دوگانه موجود در ساختار به گروه اپوکسی تبدیل گردد. همانطور که در قبل مطرح شده مسیریهای متعدد برای اپوکسی دار کردن استفاده می‌شود که استفاده از m-CPBA یکی از این مسیرها بوده است. این واکنش در نسبت‌های مولی متفاوت از m-CPBA و مدت زمان‌های واکنش مختلف مورد بررسی قرار گرفت که مدت زمان و نسبت مولی بهینه از m-CPBA به ترتیب ۴۸ ساعت و ۲ مول بوده است. طیف IR محصول ECDAD در شکل ۷ نشان داده شده است. نوارهای شاخص ECDAD در موقعیت‌های 851 cm^{-1} و 907 cm^{-1} مربوط به گروه اپوکسی، 1733 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی گروه استری و 3060 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی C-H متصل به گروه‌های اپوکسی می‌باشند. به صورت واضح مشخص است که نوارهای شاخص محصول ECDAD ظاهر شده است، اما نوار مربوط به گروه C=C در 1650 cm^{-1} به صورت کامل حذف نشده است. جهت بهبود اپوکسی دار کردن از m-CPBA در نسبت‌های مولی بالاتر استفاده گردید اما همچنان حضور پیوند دوگانه در ساختار مشاهده شد. در این روش همچنان مشکل ناخالصی موجود در محصول رفع نشده است، که در محدوده‌ی 1500 cm^{-1} تا 1620 cm^{-1} از طیف IR محصول نوارهای اضافی مربوط به حلقه‌ی آروماتیک از ساختار m-CPBA مشاهده شد. در این روش ساختار DGCD به دلیل اینکه یک پیوند دوگانه داشت، انتظار می‌رفت که واکنش اپوکسی دار کردن پیوند دوگانه کامل و به دلیل مصرف کمتر m-CPBA مشکل ناخالصی رفع گردد اما این مشکلات مطرح شده همچنان به قوت خود باقی مانده بود.

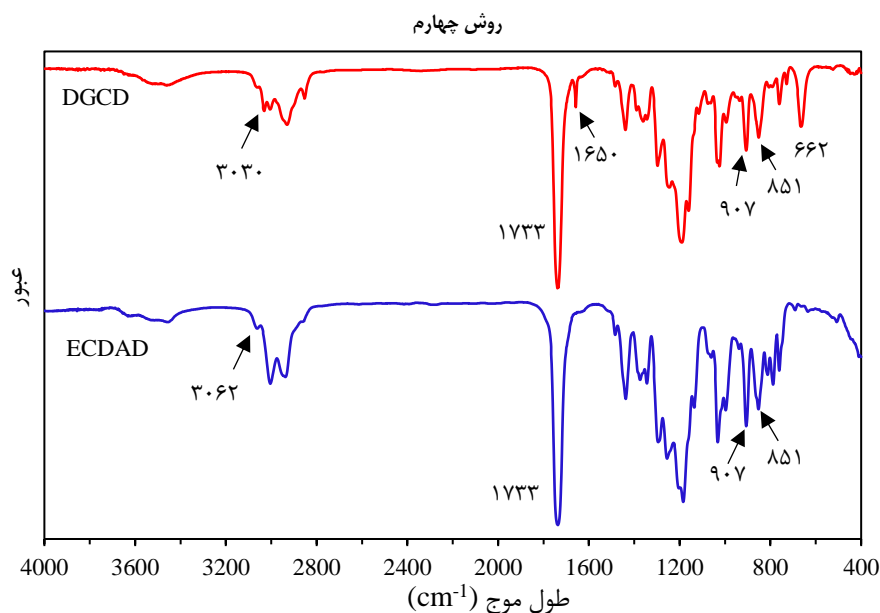


شکل ۷. طیف IR ترکیبات DGCD و ECDAD بدست آمده از روش سوم

۳-۴- بررسی سنتز رزین اپوکسی سه عاملی ECDAD (روش چهارم)

در این روش CDA با اپی کلروهیدرین وارد واکنش شده و محصول دی‌گلیسیدیل-۴-سیکلوهگزن-۱،۲-دی‌کربوکسیلات (DGCD) سنتز می‌شود. این مرحله از واکنش مشابه مرحله اول در روش سوم می‌باشد که در بالا توضیحات لازم و تحلیل طیف

IR آن ارائه شده است. در ادامه برای تهیه ECDAD باید پیوند دوگانه موجود در ساختار به گروه اپوکسی تبدیل گردد. با توجه به این که m-CPBA در خالص‌سازی با مشکل مواجه می‌باشد، از TCCA برای تهیه هالوهیدرین و سپس اپوکسی‌دار کردن آن استفاده شد. همانطور که اشاره شد در این روش HOCl از واکنش TCCA با آب تولید شد و به دلیل واکنش پذیری بالا به صورت درجا با پیوند دوگانه C=C وارد واکنش شده است. طیف IR محصول ECDAD در شکل ۸ نشان داده شده است. نوارهای شاخص ECDAD در موقعیت‌های 851 cm^{-1} و 907 cm^{-1} مربوط به گروه اپوکسی، 1733 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی گروه استری و 3060 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی C-H متصل به گروه‌های اپوکسی می‌باشند. نوارهای شاخص محصول ECDAD ظاهر شده و نوارهای شاخص ماده اولیه از قبیل پیوند C=C و پیوند C-H متصل به C=C حذف گردیده است. همانطور که مشخص است در این روش نوار اضافی در طیف مشاهده نشده و تبدیل پیوندهای دوگانه به اپوکسی به صورت کامل انجام شده است.

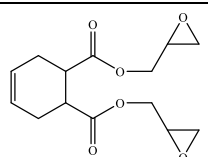
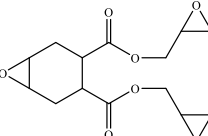


۳-۵- تعیین EEW نمونه‌های سنتز شده

یکی از مشخصه‌های اصلی رزین اپوکسی، عدد EEW می‌باشد که از آن برای محاسبه نسبت‌های استوکیومتری عامل پخت برای پخت رزین‌های اپوکسی استفاده می‌شود. در این پژوهش با اندازه‌گیری EEW کیفیت رزین سنتز شده مورد بررسی گرفت. EEW تئوری محصول DGCD و ECDAD، به ترتیب ۱۴۱ و ۱۰۰ است. بنابراین EEW رزین‌های سنتز شده هرچقدر به مقدار تئوری نزدیک‌تر باشد، رزین از کیفیت بالاتری برخوردار است. EEW برای رزین‌های سنتز شده از چهار روش در جدول ۱ گزارش شده است. EEW برای DGCD سنتز شده ۱۵۲ بدست آمده است که در مقایسه با مقدار تئوری قابل قبول می‌باشد. مقادیر متفاوتی از EEW برای ECDAD حاصل از چهار روش بدست آمد. EEW محصول ECDAD از روش اول و روش سوم به ترتیب مقدار ۱۳۸ و ۱۲۶ بدست آمد. بالاترین مقدار EEW برای این دو روش بدست آمده که نشان‌دهنده کیفیت نامناسب رزین سنتز شده

نسبت به دیگر روش‌ها است و نتایج تست IR را تایید می‌کند. EEW محصول ECDAD از روش دوم و روش چهارم به ترتیب مقدار ۱۱۲ و ۱۰۸ بدست آمده است، که نسبت به روش اول و سوم مقدار کمتری داشته و به مقدار تئوری نزدیک است و نشان‌دهنده این است که مقدار اپوکسی موجود در محصول بالاتر می‌باشد. نتایج تست EEW با نتایج بدست آمده از آنالیز IR مطابقت داشته است و روش چهارم به عنوان مناسب‌ترین روش از لحاظ کیفیت و خلوص رزین سنتز شده انتخاب گردید.

جدول ۱. مقادیر تئوری و عملی EEW برای DGCD و ECDAD بدست آمده از روش‌های مختلف

نام	ساختار	EEW (g/eq)			
		مقدار تئوری	روش اول	روش دوم	روش سوم
DGCD		۱۴۱/۱	-	-	۱۵۲
ECDAD		۹۹/۴	۱۳۸	۱۱۲	۱۲۶

۳-۶- انتخاب روش بهینه سنتز رزین اپوکسی سیکلوالیفاتیکی ECDAD

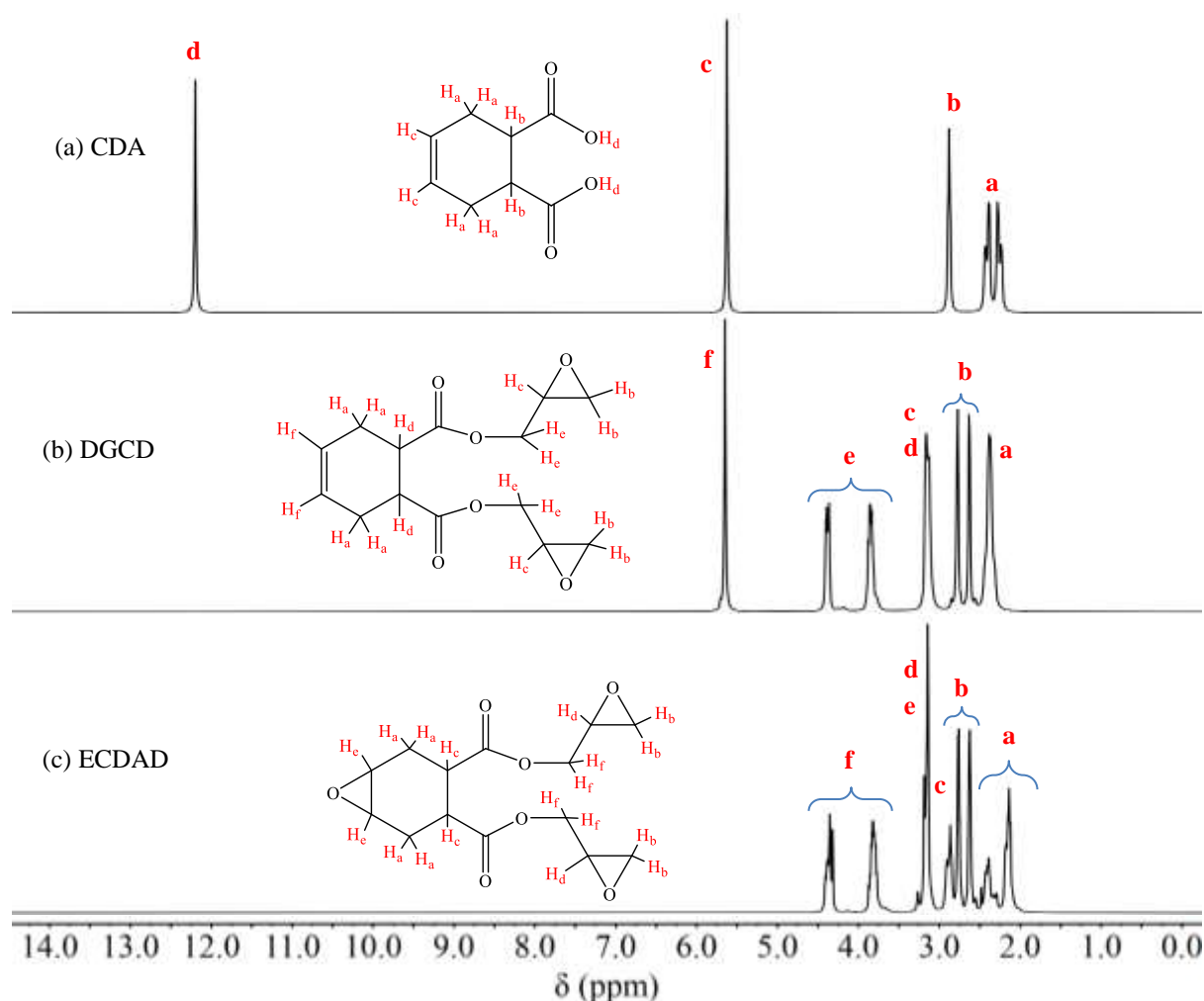
روش چهارم شامل دو مرحله‌ی اپوکسی‌دار کردن اولیه با اپی کلروهیدرین و اپوکسی‌دار کردن نهایی با TCCA است که این روش نسبت به دیگر روش‌ها مزایای بالاتری داشته و به عنوان روش بهینه انتخاب گردید. در این روش علاوه بر اینکه محصول نهایی مناسب سنتز شده است، ناخالصی نیز برطرف شده است. با توجه به مقادیر EEW رزین‌های سنتز شده، کیفیت محصول از روش چهارم بالاتر است و دارای ناخالصی موجود در روش اول و سوم نمی‌باشد. مدت زمان واکنش روش چهارم در مجموع ۵ ساعت می‌باشد درحالی که مدت زمان واکنش دیگر روش‌ها حداقل از ۵۰ تا ۹۶ ساعت می‌باشد. همچنین بازده واکنش طی روش‌های سنتز در جدول ۲ مقایسه شده است. هزینه تولید محصول از روش چهارم نسبت به دیگر روش‌ها خیلی پایین‌تر است که به دلیل جایگزین TCCA به جای m-CPBA است و همچنین بازده واکنش روش چهارم (۸۲/۹٪) نسبت به دیگر روش‌ها بالاتر است.

جدول ۲. مقایسه زمان و بازده واکنش از روش‌های سنتز ECDAD

روش‌ها	زمان (h)	بازده کل (%)
روش اول	۹۶	۷۴/۸
روش دوم	۵۰	۷۹/۳
روش سوم	۵۱	۷۶/۶
روش چهارم	۵	۸۲/۹

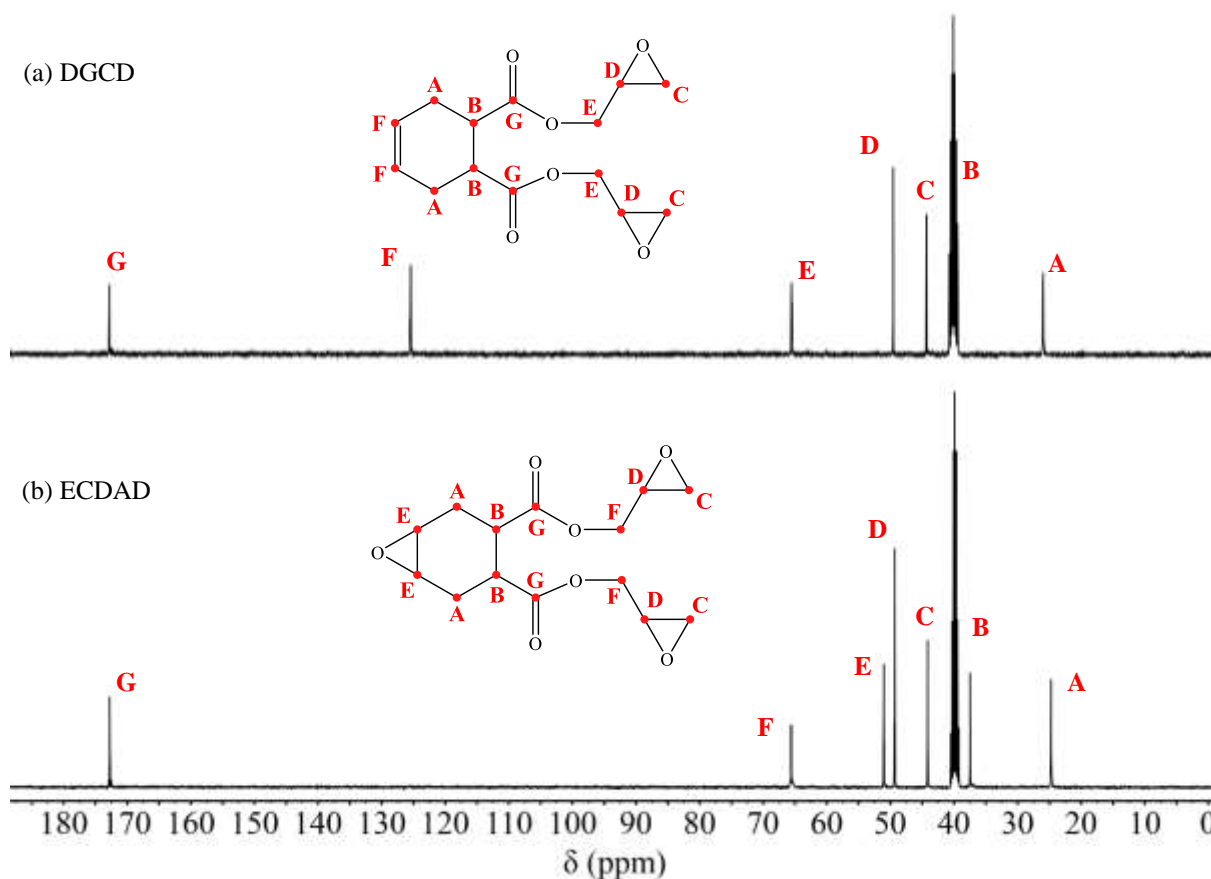
۳-۷- شناسایی ساختار ECDAD با آنالیز $^1\text{H-NMR}$ و $^{13}\text{C-NMR}$

با توجه به اینکه روش چهارم به عنوان روش بهینه انتخاب گردید، از محصولات سنتز شده طی این روش آنالیز $^1\text{H-NMR}$ گرفته شد. نوارهای شاخص طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب CDA برای O-H گروه‌های کربوکسیلیک اسید و C-H متصل به پیوند دوگانه $\text{C}=\text{C}$ ، به ترتیب در ۱۲/۲ و ۵/۶ ppm ظاهر شده است (شکل ۹ a). بعد از واکنش CDA با اپی کلروهیدرین، DGCD سنتز گردید. بنابراین در طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب DGCD باید نوار مربوط به گروه کربوکسیلیک اسید حذف شده باشد (شکل ۹ b). نوارهای شاخص طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب DGCD برای گروه‌های اپوکسی گلیسیدیل استر، CH_2 متصل به گروه استر و C-H متصل به پیوند دوگانه $\text{C}=\text{C}$ ، به ترتیب در محدوده ۲/۸-۲/۶، ۳/۸-۴/۵ و ۵/۶ ppm ظاهر شده است. بعد از تبدیل پیوند دوگانه روی حلقه به گروه اپوکسی، محصول نهایی ECDAD سنتز شد و با توجه به طیف $^1\text{H-NMR}$ آن مشخص است که نوار پیوند دوگانه حذف شده است. نوارهای شاخص طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب ECDAD برای گروه‌های اپوکسی گلیسیدیل استر، CH_2 متصل به گروه استر و گروه اپوکسی حلقه سیکلوالیفاتیک، به ترتیب در محدوده ۲/۸-۲/۶، ۳/۸-۴/۵ و ۳/۱ ppm ظاهر شده است (شکل ۹ c).



شکل ۹. طیف $^1\text{H-NMR}$ نمونه‌های سنتز شده CDA (a)، DGCD (b) و ECDAD (c)

پیک‌های شاخص طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب DGCD (شکل ۱۰ a)، برای گروه‌های اپوکسی گلیسیدیل‌استر، C متصل به گروه استر و پیوند دوگانه C=C، به ترتیب در ۴۴، ۶۶ و ۱۲۶ ppm ظاهر شده است. بعد از تبدیل پیوند دوگانه روی حلقه به گروه اپوکسی، محصول نهایی ECDAD سنتز شد و با توجه به طیف $^{13}\text{C-NMR}$ آن مشخص است که نوار پیوند دوگانه حذف شده است. نوارهای شاخص طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب ECDAD برای گروه‌های اپوکسی گلیسیدیل‌استر، C متصل به گروه استر و گروه اپوکسی حلقه سیکلوآلیفاتیک، به ترتیب در محدوده ۴۴، ۶۶ و ۵۲ ppm ظاهر شده است (شکل ۱۰ b). قابل ذکر است که محدوده ۳۹/۵-۴۰ ppm در طیف‌های $^{13}\text{C-NMR}$ مربوط به پیک‌های حلال DMSO می‌باشد.



شکل ۱۰. طیف $^{13}\text{C-NMR}$ نمونه‌های سنتز شده DGCD (a) و ECDAD (b)

۳-۸- بررسی رفتار پخت رزین‌های اپوکسی سنتز شده دو و سه عاملی

تعیین چرخه پخت یکی از عوامل مهم برای ساخت موفق محصول اپوکسی با کیفیت مناسب است. عوامل موثر در فرایند پخت شامل دمای پخت، سرعت افزایش دما، زمان پخت، وجود یا عدم وجود سیکل پخت، نیاز یا عدم نیاز به پس‌پخت می‌باشند که روی خواص نهایی اثرگذار هستند. در صورتی که شرایط پخت بهینه نباشد مشکلاتی اعم از کاهش قدرت چسبندگی رزین، پخت ناقص رزین با ماده عامل سخت‌کننده، خواص فیزیکی و مکانیکی پایین، شل‌شدگی رزین در اثر گرما و به دام افتادن مواد فرار یا حفره به وجود می‌آیند [۴۷]. بنابراین دانستن اطلاعات و شرایط پخت حائز اهمیت می‌باشد. رزین‌های اپوکسی سنتز شده DGCD

و ECDAD 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 فرآیند واکنش پخت ثبت می‌کند که از آن می‌توان دمای شروع واکنش پخت^۱ (T_o)، دمای پیک پخت^۲ (T_p) و دمای پخت نهایی^۳ (T_f) را بدست آورد که نتایج در جدول ۳ آورده شده است. پیک گرمازا 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 ۱۱ نشان داده شده است، پیک گرمازا یکنواخت DGCD و ECDAD پخت شده با m-PDA به ترتیب در 137°C و 141°C نشان داده شده است. گروه‌های اپوکسی گلیسیدیل استر در دمای پایین‌تر نسبت به گروه اپوکسی سیکلوالیفاتیک پخت می‌شوند و همچنین از سرعت پخت بالاتری نیز برخوردار هستند که در شکل ۱۱ این دمای پخت پایین‌تر برای نمونه DGCD، مشاهده شده است. با توجه به نمودارهای DSC، دامنه دمای قالب‌گیری سیستم ECDAD/m-PDA نسبت به DGCD/m-PDA گسترده‌تر است زیرا محدوده طولانی و صاف را قبل از دمای شروع پخت نشان می‌دهد. رزین اپوکسی ECDAD/m-PDA به دلیل اینکه دارای ۳ گروه عاملی اپوکسی می‌باشد در هنگام پخت گرمای واکنش پخت (ΔH) بالاتری آزاد خواهد کرد در حالی که رزین اپوکسی DGCD/m-PDA دارای ۲ گروه عاملی اپوکسی می‌باشد و گرمای واکنش پخت آزاد شده نسبت به نمونه ۳ عاملی کمتر است.

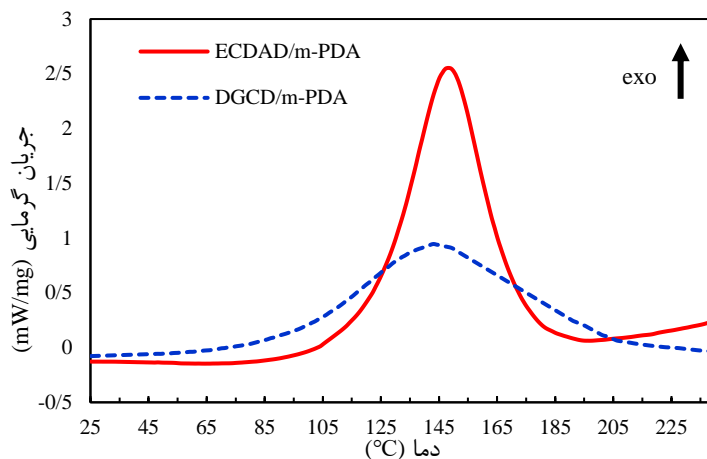
برای بررسی دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) رزین‌های پخت شده از آزمون DSC استفاده شد که دمای T_g نمونه‌های DGCD/m-PDA و ECDAD/m-PDA به ترتیب در دمای 142°C و 189°C بدست آمده است. رزین ECDAD دارای سه گروه عاملی اپوکسی می‌باشد به همین علت دارای دانسیته اتصالات عرضی بالاتری خواهد بود که موجب افزایش دمای T_g می‌شود.

سازوکار پخت رزین اپوکسی با عامل پخت آمینی (m-PDA) در شکل ۱۲ نشان داده شده است. در طول 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 ۱۲ a). در ادامه این آمین نوع دوم با یک گروه دیگر اپوکسی واکنش داده و یک آمین نوع سوم را ایجاد می‌کند (شکل ۱۲ b). در نهایت گروه هیدروکسیل با یک گروه اپوکسی می‌تواند وارد واکنش شود و یک پل اتری ایجاد شود (شکل ۱۲ c) که احتمال این واکنش در پخت رزین‌ها در دماهای بالا است [۴۸-۵۰]. رزین پخت شده نهایی یک ساختار پلیمری شبکه‌ای شده با اتصالات عرضی بالا است که به صورت شماتیک ساختار پخت شده رزین ECDAD با m-PDA در شکل ۱۳ نشان داده شده است.

¹ Initial reaction temperature

² Peak temperature

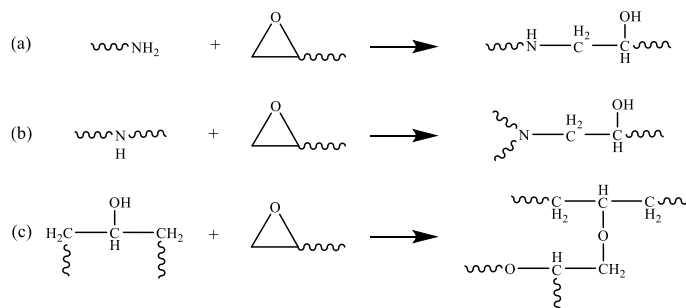
³ Final temperature



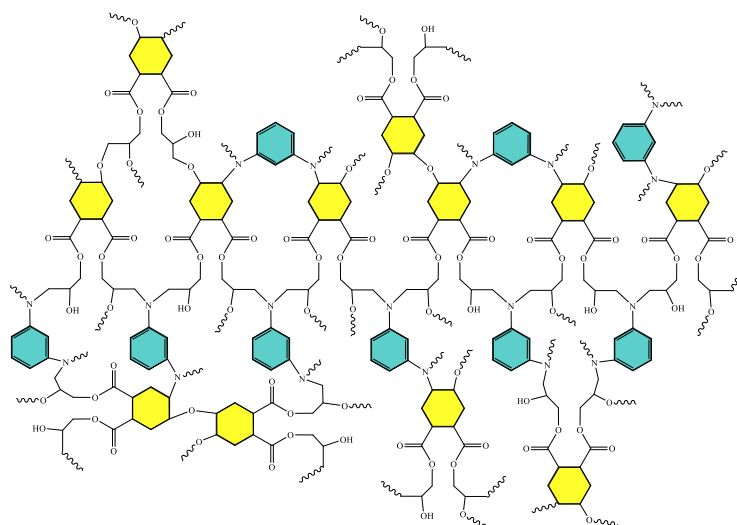
شکل ۱۱. نمودار DSC برای سیستم‌های پخت ECDAD/m-PDA و DGCD/m-PDA

جدول ۳. مشخصات پخت سیستم‌های ECDAD/m-PDA و DGCD/m-PDA

ΔH_{∞} ($J \cdot g^{-1}$)	T_f ($^{\circ}C$)	T_p ($^{\circ}C$)	T_o ($^{\circ}C$)	سرعت پخت ($^{\circ}C/min$)	نمونه
۳۱۲	۲۰۱	۱۴۳	۹۳	۱۰	DGCD/m-PDA
۵۱۷	۱۷۹	۱۴۹	۱۱۳	۱۰	ECDAD/m-PDA



شکل ۱۲. واکنش‌های شیمیایی بین مونومرهای اپوکسی و آمین برای ایجاد رزین اپوکسی پخته شده. (a) واکنش آمین نوع اول، (b) واکنش آمین نوع دوم و (c) واکنش اتری شدن [۴۹،۵۰]



شکل ۱۳. شماتیک شبکه پخت شده رزین اپوکسی سیکلوالیفاتیک سه عاملی ECDAD با عامل پخت m-PDA

افزایش تعداد گروه‌های عاملی رزین اپوکسی از دو عاملی به سه‌عاملی و البته کاهش فاصله بین گروه‌های اپوکسی ساختار حاضر در مقایسه با رزین‌های اپوکسی متداول مثل DGEBA موجب کاهش وزن اکسی‌والان (EEW) شده و افزایش دانسیته اتصالات عرضی رزین پخت شده را بدنبال خواهد داشت. از طرفی افزایش دانسیته اتصالات عرضی و بهبود فشردگی مولکولی، به نوبه خود با سازوکارهای مختلف موجب افزایش استحکام و مدول کششی و خمشی کامپوزیت می‌شوند هر چند که این افزایش استحکام به قیمت ترد و شکننده شدن کامپوزیت نهایی خواهد بود. برای جلوگیری از ترد و شکننده شدن، باید سازوکارهایی برای اتلاف انرژی در ساختار رزین تعبیه شود که در عین حالیکه انعطاف دامنه کوتاه در مقیاس مولکولی بخش‌هایی از زنجیر را موجب می‌شود، تداخلی در استحکام نهایی قطعات کامپوزیتی نداشته باشد [۱۷،۲۰،۲۳]. یکی از راهکارهایی که برای بهبود چقرمگی مبتنی بر تحرک محلی ساختارهای مولکولی پیشنهاد می‌شود، تغییر ساختار شیمیایی رزین اپوکسی با گنجاندن گروه‌های انعطاف‌پذیر محدود مثل هندل شتزیکی یا حلقه آلیفاتیک می‌باشد. حضور گروه سیکلوآلیفاتیک در ساختار رزین اپوکسی می‌تواند موجب بهبود اتلاف انرژی حین تغییر کانفورماسیون قایق - صندلی یا نزدیک شدن به این تغییرات شود. ساختار سیکلوآلیفاتیک با تحرک دامنه کوتاه زیرآنگسترومی موجب بهبود حرکات مولکولی می‌شود و انرژی و تنش‌های خارجی وارد شده به شبکه پخت شده را به صورت تغییرات ساختاری (تبدیل فرم‌های قایق و صندلی) و تبدیل به گرما دفع می‌کند [۲۸-۳۲]. همچنان‌که شماتیک پیشنهاد شده شکل ۱۳ نشان می‌دهد، گروه‌های عاملی اپوکسی رزین ECDAD به صورت متقارن در دو طرف حلقه سیکلوهگزان هستند که موجب می‌شود حلقه سیکلوهگزان در داخل شبکه‌های پخت‌شده رزین قرار بگیرد، بنابراین تغییر کانفورماسیون این ساختار موجب مصرف و اتلاف انرژی تنش‌های خارجی شده و کامپوزیت‌های ساخته شده از این رزین مقاومت به ضربه مناسبی خواهد داشت. همچنین رزین سنتز شده در این پژوهش دارای سه گروه عاملی اپوکسی می‌باشد که کامپوزیت ساخته شده از این رزین دارای فشردگی و دانسیته اتصالات عرضی بالا است که موجب استحکام و مدول بالایی در کامپوزیت خواهد شد. رزین‌های اپوکسی سه‌عاملی سیکلوآلیفاتیک در حوزه‌های سنتز، شناسایی و بهینه‌سازی روش‌ها و فرایندهای تولید، مطالعه سینتیک پخت و سازوکارهای فشردگی مولکولی، مطالعه و استخراج روابط معنی‌دار بین سازوکارهای چند عاملیتی و حضور حلقه شش‌کربنی آلیفاتیک در ارتقاء خواص فیزیکی-مکانیکی با هدف افزایش کاربرد آنها در سطوح بالای صنایع مختلف کامپوزیت، چسب و پوشش دارای چشم‌اندازی روشن و افقی بکر هستند و امید است این تیم پژوهشی و سایر محققین حوزه شیمی کاربردی در ادامه دستاوردهای مهمی در این حوزه‌ی مرز دانشی و البته کاربردی داشته باشند.

۴- نتیجه‌گیری

رزین اپوکسی سه‌عاملی دی‌گلیسیدیل-۵،۴-اپوکسی-سیکلوهگزان-۲،۱-دی‌کربوکسیلات به عنوان رزین اپوکسی سیکلوآلیفاتیک با استفاده از تتراهیدروفتالیک‌انیدرید (THPA)، آلایل برماید و اپی‌کلروهیدرین (ECH) و در نهایت اپوکسی‌دار کردن نهایی با استفاده از اکسیدکننده‌های مناسب متا-کلروپربنزوئیک اسید (m-CPBA) و تری‌کلروایزوسیانوریک اسید (TCCA)

از چهار روش متفاوت سنتز شد. مشاهده شد که مدت زمان واکنش روش آلایل برماید بالا بوده و استفاده از اکسیدکننده‌ی m-CPBA برای اپوکسی‌دار کردن آلکن‌ها همراه با مشکلاتی است. مناسب‌ترین روش شامل دو مرحله اپوکسی‌دار کردن است که ابتدا گروه‌های کربوکسیلیک اسید شاخه‌ها با استفاده از اپی کلروهیدرین اپوکسیده شده و در مرحله دوم با استفاده از اکسیدکننده قوی و البته در دسترس تری کلروایزوسیانوریک اسید، باند دوگانه حلقه‌ی شش کربنی به اپوکسی تبدیل می‌شود. این روش بخاطر دسترسی آسان و ارزان به مواد اولیه و مدت زمان کمتر واکنش نسبت به روش‌های رایج، مقرون به صرفه و کاربردی است. با استفاده از آنالیز FT-IR مراحل و روش‌های سنتز رزین اپوکسی سه‌عاملی سیکلوآلیفاتیک مورد بررسی قرار گرفت. همچنین با استفاده از آنالیزهای $^1\text{H-NMR}$ ، DSC و اندازه‌گیری وزن‌اکسی‌والان رزین سنتز شده مورد تأیید قرار گرفت. وزن‌اکسی‌والان رزین سنتز شده به مقدار تئوری آن نزدیک بوده و از مقدار گروه اپوکسی مناسب برخوردار بوده و انتظار می‌رود طی فرایند پخت، اتصالات عرضی و فشردگی مولکولی مناسبی تأمین شده و در یک سناریوی همکاری با حلقه شش کربنی ساختار اصلی، با سازوکارهای جداگانه اما مکمل هم‌افزایی خوبی در ارتقای هم‌زمان خواص مکانیکی کاربردی مثل مدول و استحکام کششی و چقرمگی شکست حاصل شود.

۵- مراجع

- [1] Xia, Y.; Zhang, D.; Li, Z.; Lin, H.; Chen, X.; Oliver, S.; Shi, S.; Lei, L. (2020). Toughness Modification of Cationic UV-Cured Cycloaliphatic Epoxy Resin by Hydroxyl Polymers with Different Structures. *European Polymer Journal*, 127, 109594–109602.
- [2] Lu, M.; Liu, Y.; Du, X.; Zhang, S.; Chen, G.; Zhang, Q.; Yao, S.; Liang, L.; Lu, M. (2019). Cure Kinetics and Properties of High Performance Cycloaliphatic Epoxy Resins Cured with Anhydride. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58 (16), 6907–6918.
- [3] Bagheri, R.; Marouf, B. T.; Pearson, R. A. (2009). Rubber-Toughened Epoxies: A Critical Review. *Polymer Reviews*, 49 (3), 201–225.
- [4] Payamani, M.; Fattahi, H.; Mortezaei, M. (2022). Synthesis and Characterization of 4,4'-Bis(Maleimido)Diphenylmethane Resin and Evaluation of Its Curing Behavior in Blending with Epoxy. *Iranian Journal of Polymer Science and Technology*, 35 (4), 339–352. (in persion)
- [5] Jahani, M.; Mortezaei, M. (2019). Effective Factors on Molecular Packing and Its Effect on Mechanical Properties of Epoxy. *polymerization*, 9 (1), 44–56. (in persion)
- [6] Amini Majd, A.; Mortezaei, M.; Amiri Amraei, I. (2020). Curing Behavior, Thermal, and Mechanical Properties of Epoxy/Polyamic Acid Based on 4,4'-biphtalic Dianhydride and 3,3'-dihydroxybenzidine. *Polymer Engineering & Science*, 60 (8), 1917–1929.
- [7] Akherati Sany, S. R.; Mortezaei, M.; Amiri Amraei, I. (2017). Improving Fracture Toughness of Epoxy Nanocomposites by Silica Nanoparticles. *Iranian Journal of Polymer Science and Technology*, 30 (1), 3–17. (in persion)

- [8] Hajiyan Pour F., Rajabi M., Behpour M., Jafari Y. (2018). Investigation of Corrosion Protection Performance of Epoxy Coatings Modified by ZnO-Cr₂O₃ Nanocomposites on Mild Steel Surfaces. *Applied Chemistry Today*, 13 (49), 45–52. (in persion)
- [9] Xu, R.; Meng, D.; Sun, H.; Zhou, J.; Cheng, S.; Li, Z. (2019). Synthesis and Properties of Cycloaliphatic Epoxy Resins Containing Imide and Diphenyl Sulfone. *High Performance Polymers*, 31 (4), 380–387.
- [10] Sivanesan, D.; Seo, B.; Lim, C.-S.; Kim, S.; Kim, H.-G. (2021). Trifunctional Cycloaliphatic Epoxy-Based Thermoset Polymers: Synthesis, Polymerization, and Characterization. *Polymer*, 220, 123568–123578.
- [11] Pham, H. Q.; Marks, M. J. Epoxy Resins. (2005). In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany; p 127.
- [12] Sun, Y.; Wang, M.; Wang, Z.; Mao, Y.; Jin, L.; Zhang, K.; Xia, Y.; Gao, H. (2022). Amine-Cured Glycidyl Esters as Dual Dynamic Epoxy Vitrimers. *Macromolecules*, 55 (2), 523–534.
- [13] Swan, S. R.; Creighton, C.; Griffin, J. M.; Gashi, B. V.; Varley, R. J. (2022). Aromatic Tetra-Glycidyl Ether versus Tetra-Glycidyl Amine Epoxy Networks: Influence of Monomer Structure and Epoxide Conversion. *Polymer*, 239, 124401–124410.
- [14] Zamanian, M.; Ashenai Ghasemi, F.; Mortezaei, M. (2021). Interphase Characterization and Modeling of Tensile Modulus in Epoxy/Silica Nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 138 (5), 49755–49765.
- [15] Ma, H.; Aravand, M. A.; Falzon, B. G. (2021). Synergistic Enhancement of Fracture Toughness in Multiphase Epoxy Matrices Modified by Thermoplastic and Carbon Nanotubes. *Composites Science and Technology*, 201, 108523–108530.
- [16] Ratna, D. (2009). *Handbook of Thermoset Resins*; iSmithers Rapra Publishing: Shropshire,.
- [17] Zamanian, M.; Mortezaei, M.; Salehnia, B.; Jam, J. E. (2013). Fracture Toughness of Epoxy Polymer Modified with Nanosilica Particles: Particle Size Effect. *Engineering Fracture Mechanics*, 97, 193–206.
- [18] He, S.; Carolan, D.; Fergusson, A.; Taylor, A. C. (2022). Investigating the Transfer of Toughness from Rubber Modified Bulk Epoxy Polymers to Syntactic Foams. *Composites Part B: Engineering*, 245, 110209–110224.
- [19] Acebo, C.; Ramis, X.; Serra, A. (2017). Improved Epoxy Thermosets by the Use of Poly(Ethyleneimine) Derivatives. *Physical Sciences Reviews*, 2 (8), 128–159.
- [20] Farajpour, T.; Bayat, Y.; Keshavarz, M. H.; Zanjirian, E. (2014). Investigating the Effect of Modifier Chain Length on Insulation Properties of Polysulfide Modified Epoxy Resin. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 33 (1), 37–44. (in persion)
- [21] Raj, M.; Maheta, J.; Patel, S.; Raj, L. (2021). Synthesis of Hexafunctional Epoxide Resin and Application on Jute and Glass Reinforced Composites. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical*

- Engineering*, 40 (6), 1840–1848. (in persion)
- [22] Ognibene, G.; Mannino, S.; Fragalà, M.; Cicala, G. (2018). Trifunctional Epoxy Resin Composites Modified by Soluble Electrospun Veils: Effect on the Viscoelastic and Morphological Properties. *Materials*, 11 (3), 405–416.
- [23] Liu, Y.; Lin, Y.; Wang, Y.; Wu, K.; Cao, B.; Wang, L. (2022). Simultaneously Improving Toughness and Hydrophobic Properties of Cycloaliphatic Epoxy Resin through Silicone Prepolymer. *Journal of Applied Polymer Science*, 139 (32), 52478–52490.
- [24] Jahani, M.; Fatahi, H.; Mortezaei, M. (2019). Effect of Aromatic Amine Structure as a Curing Agent on Molecular Packing and Mechanical Properties of Cured Epoxy Resin. *Iranian Journal of Polymer Science and Technology*, 32 (3), 267–276. (in persion)
- [25] Zamanian, M.; Ashenai Ghasemi, F.; Mortezaei, M. (2021). An Efficient Nanoscale Representative Volume Element Simulation Including Graded Interphase for Tensile Behavior of Epoxy/Silica Nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 138 (45), 51332–51342.
- [26] Wei, J.; Ma, S.; Yue, H.; Wang, S.; Zhu, J. (2018). Comparison of Hydrogenated Bisphenol A and Bisphenol A Epoxies: Curing Behavior, Thermal and Mechanical Properties, Shape Memory Properties. *Macromolecular Research*, 26 (6), 529–538.
- [27] Gryshchuk, O.; Karger-Kocsis, J. (2004). Influence of the Type of Epoxy Hardener on the Structure and Properties of Interpenetrated Vinyl Ester/Epoxy Resins. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 42 (21), 5471–5481.
- [28] Karger-Kocsis, J.; Gryshchuk, O.; Jost, N. (2003). 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*, 88 (8), 2124–2131.
- [29] Iyer, K. A. (2017). Chain Mobility, Secondary Relaxation, and Oxygen Transport in Terephthalate Copolyesters with Rigid and Flexible Cyclic Diols. *Polymer*, 129, 117–126.
- [30] Pirayesh, A.; Qolizade, N.; Talebi, S.; Salami-Kalajahi, M. (2022). Application of Butane-1,4-Diyl Bis(2-Mercaptoacetate) as Dithiol Prepolymer for Preparation of Polythiourethane and Clay-Based Nanocomposites. *Journal of Sulfur Chemistry*, 43 (4), 402–412.
- [31] Zeng, C.; Zhang, S.; Ji, P.; Qiu, Z.; Li, Z.; Wang, C.; Wang, H. (2023). Facile Sustainable Synthesis of Polyester-Polycarbonate and Effects of the Carbonate on Thermal, Mechanical, and Transparency Properties. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 11 (43), 15754–15764.
- [32] Li, Q.; Ma, S.; Wei, J.; Wang, S.; Xu, X.; Huang, K.; Wang, B.; Yuan, W.; Zhu, J. (2020). Preparation of Non-Planar-Ring Epoxy Thermosets Combining Ultra-Strong Shape Memory Effects and High Performance. *Macromolecular Research*, 28 (5), 480–493.
- [33] Suliga, A.; Hamerton, I.; Viquerat, A. (2018). Cycloaliphatic Epoxy-Based Hybrid Nanocomposites Reinforced with POSS or Nanosilica for Improved Environmental Stability in Low Earth Orbit. *Composites Part B: Engineering*, 138, 66–76.

- [34] Santiago, D.; Serra, À. (2022). Enhancement of Epoxy Thermosets with Hyperbranched and Multiarm Star Polymers: A Review. *Polymers*, 14 (11), 2228–2262.
- [35] Li, X.; Yee, A. F. (2004). Design of Mechanically Robust High- Tg Polymers: Mechanical Properties of Glassy Poly(Ester Carbonate)s with Cyclohexylene Rings in the Backbone. *Macromolecules*, 37 (19), 7231–7239.
- [36] Zhang, D.; Wang, R.; Farhan, S.; Jiang, H.; Wang, N.; Yuan, L. (2016). Curing Kinetics, Thermal and Mechanical Properties of TDE-85 Modified by Bicyclo-Benzoxazine. *RSC Advances*, 6 (93), 90994–91001.
- [37] Gao, L.; Zhang, Q.; Li, H.; Yu, S.; Zhong, W.; Sui, G.; Yang, X. (2017). 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*, 8 (13), 2016–2027.
- [38] Awoke, Y.; Chebude, Y.; Díaz, I. (2022). Ti-PMO Materials as Selective Catalysts for the Epoxidation of Cyclohexene and Vernonia Oil. *Catalysis Today*, 390, 246–257.
- [39] Ryan, A. A.; Dempsey, S. D.; Smyth, M.; Fahey, K.; Moody, T. S.; Wharry, S.; Dingwall, P.; Rooney, D. W.; Thompson, J. M.; Knipe, P. C.; et al. (2023). Continuous Flow Epoxidation of Alkenes Using a Homogeneous Manganese Catalyst with Peracetic Acid. *Organic Process Research & Development*, 27 (2), 262–268.
- [40] Aouf, C.; Lecomte, J.; Villeneuve, P.; Dubreucq, E.; Fulcrand, H. (2012). Chemo-Enzymatic Functionalization of Gallic and Vanillic Acids: Synthesis of Bio-Based Epoxy Resins Prepolymers. *Green Chemistry*, 14 (8), 2328–2336.
- [41] Mohammadi, M.; Shakeri A.; Asghari, J. (2012). Epoxidation of Soybean Oil and Canola Oil. *Applied Chemistry Today*, 7 (24), 53–62. (in persian)
- [42] Hasanzadeh Esfahani M., Behzad M. (2020). Solid State Synthesis and Catalytic Performance of Pyrochlore $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ in Epoxidation of Cyclooctene. *Applied Chemistry Today*, 15 (57), 11–20. (in persian)
- [43] Bezaatpour A., Sheikh-Hasani F. (2016). Epoxidation of Alkenes Using Immobilized Vanadyl Schiff Base Complex on Montmorillonite as an Efficient Recyclable Heterogeneous Catalyst with Tert-Butyl Hydroperoxide. *Applied Chemistry Today*, 10 (37), 11–18. (in persian)
- [44] Zarnegaryan A., Elhamifar D. (2021). Co (II) Complex Immobilized on Functionalized Graphene Oxide: an Efficient Catalyst for Epoxidation of Alkenes. *Applied Chemistry Today*, 16 (59), 85–98. (in persian)
- [45] Mendonça, G. F.; Sanseverino, A. M.; de Mattos, M. C. (2003). Trichloroisocyanuric Acid as a Cofunctionalizing Reagent: An Efficient Transformation of Alkenes into Chlorohydrins, β -Chloroethers and β -Chloroacetates. *Synthesis*, 1, 45–48.
- [46] Wahman, D. G. (2018). Chlorinated Cyanurates: Review of Water Chemistry and Associated

- Drinking Water Implications. *Journal American Water Works Association*, 110 (9), E01–E15.
- [47] Nikzamir, M.; Mortezaei, M.; Jahani, M. (2019). Effect of Surface Area of Nanosilica Particles on the Cure Kinetics Parameters of an Epoxy Resin System. *Journal of Applied Polymer Science*, 136 (37), 47958–47970.
- [48] Ramsdale-Capper, R.; Foreman, J. P. (2018). Internal Antiplasticisation in Highly Crosslinked Amine Cured Multifunctional Epoxy Resins. *Polymer*, 146, 321–330.
- [49] Harada, M.; Matsumoto, T. (2023). Thermal Conductivity and Orientation Structure of Liquid Crystalline Epoxy Thermosets Prepared by Latent Curing Catalyst. *Crystals*, 14 (1), 47–59.
- [50] Pouladvand, A. R.; Mortezaei, M.; Fattahi, H.; Amraei, I. A. (2020). A Novel Custom-Tailored Epoxy Prepreg Formulation Based on Epoxy-Amine Dual-Curable Systems. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 132, 105852–105863.