

Polymerization  
Quarterly, 2019  
Volume 9, Number 1  
Pages 44-56  
ISSN: 2252-0449

# Effective Factors on Molecular Packing and Its Effect on Mechanical Properties of Epoxy

Mehran Jahani and Mehrzad Mortezaei\*

Polymer Group, Faculty of Materials and Manufacturing Processes,  
Malek-e-Ashtar University of Technology, P.O. Box: 15875-1774, Tehran, Iran

Received: 10 September 2018, Accepted: 26 January 2019

## Abstract

Cured epoxy is a thermosetting polymer with amorphous structure. The amorphous phase structure reflects the mechanical thermal history of a polymer. Many parameters in the structure of the amorphous phase affect physical and mechanical properties. One of the rarely considered parameters is molecular packing. The purpose of this study is to investigate the factors affecting molecular packing, which leads to changes in mechanical properties. The measurement of molecular packing by x-ray diffraction is carried out using the Bragg equation and its approximate estimation is acquired using macroscopic density. Other equations for calculating chain diffraction and crystal size are introduced in semi-crystalline systems. Studies have shown that the presence of rigid structures in the backbone increases the tendency for arrangement. In addition, the branch tends to increased packing and mechanical properties when it is smaller than the free space between the chains. Generally in adding additive, the effect increases on molecular packing by reducing the particle scale. Also, the presence of surface modifiers on particles, especially in nanoscale particles, results in a matrix arrangement around the particle, an increase in molecular packing and mechanical properties. The addition of a plasticizer in the system in the case of fuzzy separation, as the bubble phase becomes larger, there is a reduction in the amount of packing in the chain and displaces the amorphous halo towards smaller angles.

## Key Words

X-ray diffraction,  
molecular packing,  
epoxy,  
mechanical properties,  
reinforcement

(\*) To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: [mortezaee@mut.ac.ir](mailto:mortezaee@mut.ac.ir)

# عوامل مؤثر بر فشردگی مولکولی و اثر آن بر خواص مکانیکی اپوکسی

مهران جهانی، مهرزاد مرتضایی\*

تهران، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع مواد و فرایندهای ساخت، گروه پلیمر،

صندوق پستی ۱۷۷۴-۱۵۸۷۵

دریافت: ۱۳۹۷/۶/۱۹، پذیرش: ۱۳۹۷/۱۱/۶

اپوکسی پخت‌شده پلیمری گرماسخت با ساختار بی‌شکل است. ساختار فاز بی‌شکل، بازتابی از تاریخچه گرمایی مکانیکی پلیمر است. پارامترهای بسیاری در ساختار فاز بی‌شکل بر خواص فیزیکی و مکانیکی اثرگذارند. از پارامترهایی که کمتر مورد توجه قرار گرفته، فشردگی مولکولی است. هدف این مقاله، بررسی عوامل اثرگذار بر فشردگی مولکولی است که به تغییر خواص مکانیکی منجر می‌شود. اندازه‌گیری فشردگی مولکولی با پراش پرتو ایکس و تخمین تقریبی آن با استفاده از چگالی ماکروسکوپی و محاسبه جدایش بین‌زنجیری با استفاده از معادله براگ انجام می‌شود. همچنین، معادلات دیگری برای محاسبه میانگین جدایش بین‌زنجیری و اندازه بلور در سامانه‌های نیمه‌بلوری در این مقاله معرفی می‌شود. مطالعات نشان می‌دهند، وجود ساختارهای صلب در پیکره باعث افزایش تمایل به آرایش‌یافتگی می‌شود. افزون بر این، وجود شاخه کوچک‌تر از فضای آزاد بین‌زنجیری، افزایش فشردگی و خواص مکانیکی را به دنبال دارد. به‌طور کلی در اضافه‌کردن افزودنی به سامانه، با کاهش مقیاس اندازه ذره فشردگی سامانه بیشتر می‌شود. همچنین، وجود اصلاح‌کننده‌های سطحی روی ذرات، به‌ویژه نانوذرات، سبب آرایش ماتریس موجود در اطراف ذره می‌شود که افزایش فشردگی مولکولی و خواص مکانیکی را به دنبال دارد. افزودن نرم‌کننده به سامانه نیز در صورت جدایی فاز با بزرگ‌تر شدن مقدار فاز ناپیوسته، باعث کاهش فشردگی مولکولی می‌شود و پیک هاله بی‌شکل را به سمت زوایای کوچک‌تر جابه‌جا می‌کند.

بسیار ش  
فصلنامه علمی  
سال نهم، شماره ۱،  
صفحه ۵۶-۴۴، ۱۳۹۸  
ISSN: 2252-0449

## چکیده



مهران جهانی



مهرزاد مرتضایی

## واژگان کلیدی

پراش پرتو ایکس،  
فشردگی مولکولی،  
اپوکسی،  
خواص مکانیکی،  
تقویت‌کننده

\* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

mortezaee@mut.ac.ir

## مقدمه

تشکیل دهنده، افزودنی‌ها، چگالی اتصالات عرضی و دما می‌توانند بر شدت و موقعیت پیک هاله بی‌شکل اثر بگذارند. در ادامه اثر تعدادی از مهم‌ترین این عوامل بر فشردگی مولکولی و خواص مکانیکی بررسی می‌شود.

## عوامل مولکولی مؤثر بر خواص مکانیکی

ساختار مواد به‌کار رفته در ترکیبات پلیمری باعث تغییر در سایر عوامل مانند حجم آزاد، چگالی اتصالات عرضی و صلبیت زنجیر شده که سبب ایجاد تفاوت در خواص مکانیکی میان سامانه‌های مختلف پلیمری می‌شود. پژوهش‌های فراوانی درباره اثر این عوامل بر خواص مکانیکی و نحوه اندازه‌گیری آن‌ها انجام شده است که به تعدادی از آن‌ها اشاره می‌شود.

## صلبیت زنجیر (هندسه ساختار)

اثر ساختار شیمیایی واحد تکرار شونده در اپوکسی به‌عنوان مثال ترکیب شیمیایی و گروه‌های فعال موجود در آن در مقالات بسیاری مورد توجه قرار گرفته است. این اثر باعث به‌وجود آمدن پیوندهای درون‌مولکولی مختلف همچون دوقطبی-دوقطبی، هیدروژنی و غیره می‌شود. اما اثر هندسه مولکول، به‌دلیل دشواری تفکیک اثر آن از تأثیر ساختار شیمیایی، بررسی نشده است. در سال ۱۹۹۸ Ronova و همکاران، اثر ساختار هندسه مولکولی را بدون در نظر گرفتن برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی و با استفاده از انتخاب ساختارها و روش‌های مناسب بررسی کردند. آن‌ها نشان دادند که به‌طور کلی با افزایش پارامتر صلبیت، دمای انتقال شیشه‌ای ( $T_g$ ) و استحکام مکانیکی پلیمر افزایش می‌یابد که در سال‌های ۲۰۰۵ و ۲۰۱۰ نیز تأیید شد [۹-۱۱].

## حجم آزاد

در سال ۱۹۹۰ تعدادی از دانشمندان معادله‌ای را مطرح کردند که به‌کمک حجم واندروالس اجزای تشکیل‌دهنده رزین، بتوان مقدار حجم آزاد را در اپوکسی به‌دست آورد. طی سال‌های ۲۰۰۳ تا ۲۰۰۸، Ronova و همکاران معادلات قبلی را توسعه داده و برای سایر پلیمرها به‌کار بردند. روش دیگری که برای محاسبه حجم آزاد مطرح شد، طیف‌سنجی نیمه‌عمر پوزیترون است. با استفاده از این طیف‌سنجی می‌توان اطلاعاتی از قبیل ابعاد و مقدار توزیع و غلظت حجم آزاد را به‌دست آورد. نتایج تمام روش‌ها به‌طور

اپوکسی‌ها از پرکاربردترین مواد گرماسخت در زمینه‌های مختلف هستند. این گروه از پلیمرها دارای ویژگی‌هایی همچون استحکام چسبندگی، سختی و استحکام کششی زیاد هستند. از این رو، این امکان را دارند تا به‌طور گسترده در صنایع مختلف نظیر صنایع فضایی، خودروسازی، توربین بادی و سایر به‌عنوان چسب و رزین در تولید کامپوزیت استفاده شوند. افزون بر این، مقاومت گرمایی زیاد و فرایندپذیری مناسب سبب شده است تا در صنایع الکترونیک و پوشش‌های محافظ به‌کار گرفته شوند. اکنون این پرسش مطرح است که منشأ ایجاد خواص مکانیکی در پلیمرها چیست؟ و چه عواملی در ساختار اپوکسی باعث تغییر خواص مکانیکی می‌شود؟ در کل، خواص مکانیکی پلیمرها نیز مانند سایر مواد از ساختار آن‌ها ناشی می‌شود. از این رو ضروری است، درباره ساختار مواد تشکیل‌دهنده این گروه و رابطه آن با خواص مطالعه شود. در ادامه درباره برخی از عوامل ساختاری باعث ایجاد خواص مکانیکی در اپوکسی‌ها بحث می‌شود.

به‌طور کلی می‌توان گفت، هرچه ساختار تشکیل‌دهنده زنجیرهای پلیمری صلب‌تر و دارای تحرک کمتری باشد، استحکام کششی آن بیشتر است. به‌عنوان مثال، وجود گروه‌های آروماتیک در ساختار مولکول‌های رزین یا عامل پخت، باعث افزایش استحکام و مدول کششی می‌شود و نیز افزوده شدن تعداد واحدهای تکرار شونده یا اضافه شدن استخلاف بزرگ به ساختار باعث کاهش مدول و افزایش چقرمگی شکست در نمونه پخت‌شده می‌شود [۳-۱]. اما تغییرات خواص مکانیکی صرفاً به‌طور مستقیم به‌وسیله ساختار انجام نمی‌گیرد. عوامل دیگری مانند چگالی اتصالات عرضی، مقدار فازهای نرم و سخت، حجم آزاد و فشردگی مولکولی نیز بر آن اثرگذار است. برای مطالعه آن‌ها از روش‌های تجزیه گرمایی دینامیکی مکانیکی (DMTA)، میکروسکوپی نیروی اتمی (AFM)، طیف‌نمایی طول عمر نابودی پوزیترون (positron annihilation lifetime spectroscopy, PALS) و پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده می‌شود [۴-۸]. از میان این عوامل اثرگذار، فشردگی مولکولی کمتر مورد توجه قرار گرفته است که با استفاده از فن XRD یا چگالی ماکروسکوپی می‌توان آن را اندازه‌گیری کرد.

فن XRD روشی است که بیشتر برای تعیین و پی‌گیری تغییرات ساختارهای بلوری و تعیین دقیق مقدار بلورینگی در پلیمرهای نیمه‌بلوری استفاده می‌شود. اما می‌توان شدت پراش منتشرشده از مناطق بی‌شکل را نیز مطالعه کرد که به‌شکل پیک پهن در محدوده زوایای خاصی ایجاد می‌شود. عوامل بسیاری مانند ساختار مواد

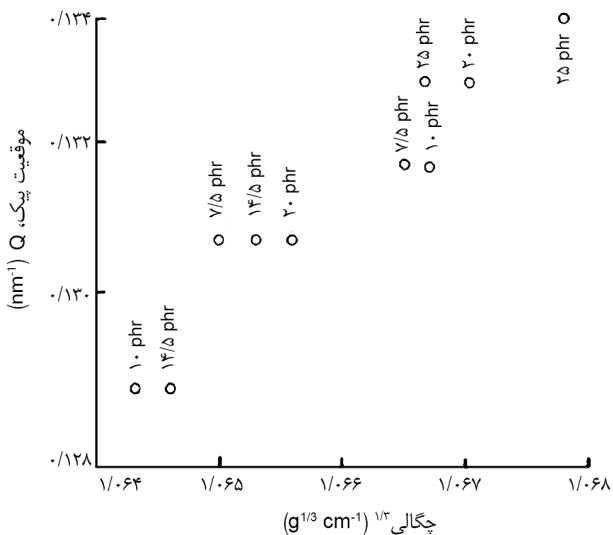
به دنبال دارد [۲۱]. میانگین اندازه بلور به روش زیر محاسبه می شود  
[۱۹،۲۰]:

$$L_c = 57.3 \times K\lambda / \beta \cos \theta \quad (2)$$

در اینجا K ثابت Scherrer (۰/۸۷) و  $\beta$  عرض پیک در نیمه ارتفاع است.

برای تخمین پیک هاله بی شکل به طور تقریبی می توان از چگالی ماکروسکوپی نیز استفاده کرد. در پژوهشی که درباره تعدادی از اپوکسی های پخت شده و برخی دیگر از مواد بی شکل مانند پلی کربنات و رزین های با گروه انتهایی استیلن انجام شده است، مشخص شد، موقعیت هاله پیک بی شکل را می توان به نمایندگی از فاصله بین مولکولی مشاهده کرد. همچنین نشان داده شد، چگالی ماکروسکوپی نیز به فشردگی مولکولی بستگی دارد. بنابراین می توان نتیجه گرفت، موقعیت پیک هاله بی شکل به چگالی ماکروسکوپی ارتباط دارد. هم بستگی مقادیر چگالی ماکروسکوپی و موقعیت پیک در شکل ۱ برای سامانه دی گلیسیدیل اتر بیس فنول A (DGEBA) متافنیلن دی آمین (m-PDA) در شرایط پخت و درصدهای مختلف عامل پخت نشان داده شده است [۲۲].

در این شکل مشاهده می شود، با نزدیک شدن نسبت مواد به مقدار استوکیومتری، چه در حالت پخت استاندارد و چه در حالت پس پخت، موقعیت پیک (Q) کاهش می یابد که نشانگر



شکل ۱- موقعیت پیک هاله بی شکل به عنوان تابعی از چگالی ماکروسکوپی برای DGEBA پخت شده با مقادیر مختلف از m-PDA. نمونه های ۱ تا ۵ پخت استاندارد و ۶ تا ۱۰ پس پخت شده اند [۲۲].

عمومی بیانگر کاهش استحکام مکانیکی با افزایش مقدار حجم آزاد است [۱۲-۱۵].

### فشردگی مولکولی

به طور کلی تا سال ۱۹۵۷ اعتقاد بر این بود که در فاز بی شکل، زنجیرهای پلیمر طبق مدل ماریچ تصادفی، به شکل تصادفی توزیع می شوند. در دوره بعدی، نظریه نظم محلی مطرح و درباره آن بسیار بحث شد. فن پراش پرتو ایکس مهم ترین اطلاعات را در تأیید نظریه نظم محلی در پلیمرهای بی شکل ارائه می دهد. شکل هاله بی شکل در پراش پرتو ایکس با زاویه باز (WAXD) حالتی از نظم محلی را بیان می کند که فاصله بین لایه های آن بزرگ تر از فاصله میان لایه ای یک بلور پلیمری است و می توان آن را با پارامتری به نام فشردگی مولکولی مطرح کرد. به عبارتی بیانگر آن است که هاله تولید شده از پراش پرتو X، می تواند به عنوان ویژگی از مواد، نشان دهنده ماهیت فاز بی شکل باشد [۱۶].

از میان عوامل مؤثر بر خواص مکانیکی یاد شده، مهم ترین آن ها چگالی اتصالات عرضی و فشردگی مولکولی هستند. مطالعات بسیاری درباره چگالی اتصالات عرضی و نحوه محاسبه آن انجام گرفته است، ولی به دلیل نبودن روش های مناسب، فشردگی مولکولی مورد توجه پژوهشگران قرار نگرفته و پژوهش های زیادی در این باره انجام نشده است [۱۷،۱۸].

### محاسبه فشردگی زنجیرها

برای سامانه های بی شکل، مانند سامانه های بلوری، تعیین فاصله بین مولکولی با استفاده از معادله براگ انجام می گیرد. با این حال، استفاده از این معادله در بهترین حالت، تنها می تواند مقادیر تقریبی را برای فواصل بین اتمی تخمین بزند. همچنین، مقدار جدایش بین زنجیری (interchain separation, R) را می توان با مقدار ۲θ اندازه گیری کرد که در آن حداکثر شدت پیک هاله در معادله استفاده می شود [۱۹،۲۰].

$$R = 5/8(\lambda / \sin \theta) \quad (1)$$

در این معادله،  $\lambda$  طول موج پرتو X و  $\theta$  زاویه پراش است. در اپوکسی های بلورمایع پخت شده، طیف XRD به ندرت پیک های تیز و به هم پیوسته را نشان می دهد که می توان آن ها را به بلورهای کوچک یا ناقص، نسبت داد. وجود این بلورها باعث افزایش تعداد لایه های منظم در سامانه می شود که افزایش فشردگی مولکولی را

شده هر یک از این عوامل به‌طور جداگانه بررسی شود.

### ساختار شبکه

### ساختار استخلاف

اپوکسی‌ها به‌دلیل تشکیل یافتن از اتصال تعداد زیادی مولکول رزین و عامل پخت، بسیار تحت تأثیر ساختار مواد تشکیل‌دهنده هستند. بنابراین، پدیده‌هایی مانند فشردگی در آن‌ها نیز از این قاعده مستثنا نیست و تغییرات به‌ظاهر کوچک در ساختار شیمیایی، مانند افزودن شاخه یا تغییر در موقعیت شاخه قابلیت جابه‌جایی طیف XRD را دارد. در کل می‌توان گفت، در صورتی که ابعاد شاخه از ابعاد حجم آزاد موجود کوچک‌تر باشد، پرکردن فضای خالی سبب افزایش فشردگی مولکولی و خواص مکانیکی می‌شود. به‌طور مثال، Pan و همکاران در سال ۲۰۰۷ نشان دادند، افزودن حلقه آروماتیک به شاخه موجود در واحد تکرارشونده نوعی اپوکسی نووالاک پخت‌شده با عامل پخت دی‌آمینودی‌سولفون (DDS)، باعث جابه‌جایی در الگوی طیف پرتو ایکس می‌شود. نتایج آزمون WAXD را می‌توان در شکل ۳ برای این مثال دید. در ابتدا مشاهده می‌شود، عدم وجود پراش درخور توجه، نشانگر بی‌شکل بودن سامانه است. با این حال، تفاوت در مرکز یا قله این کمان‌های پهن بیانگر این نکته است که فشردگی زنجیرها در این سه سامانه متفاوت است. با محاسبه جایگاه این قله‌ها مشخص می‌شود، میانگین فاصله بین قطعه‌ها در این سه سامانه به‌ترتیب برابر با ۵/۰۲، ۴/۹۱ و ۴/۸۷ Å است که نشان می‌دهد، ساختار دارای

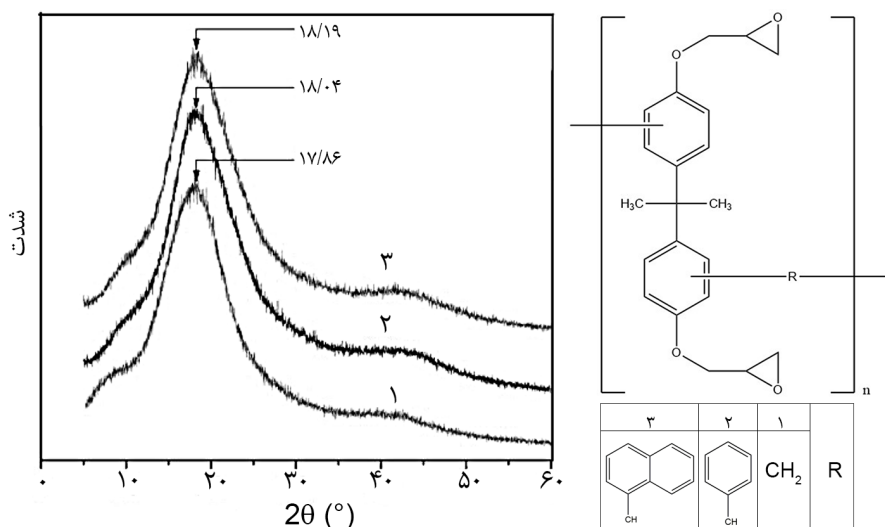


شکل ۲- طرح کلی عوامل اثرگذار بر فشردگی مولکولی.

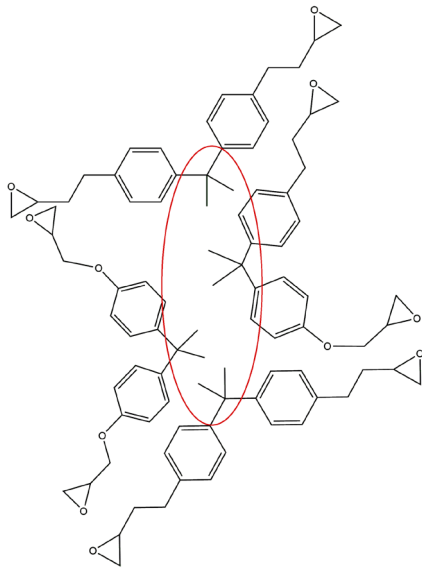
کاهش فشردگی مولکولی است. هم‌زمان با این کاهش در فشردگی مولکولی، مقدار چگالی ماکروسکوپی در محور افقی نیز کاهش می‌یابد که ارتباط بین این دو را بیان می‌کند. در ادامه به بررسی عوامل اثرگذار بر فشردگی مولکولی و تأثیر آن‌ها بر خواص مکانیکی پرداخته می‌شود.

## عوامل اثرگذار بر فشردگی مولکولی

به‌طور کلی، در افزایش خواص مکانیکی رزین پخت‌شده یا به‌عبارت دیگر افزایش فشردگی مولکولی، عوامل اثرگذاری مانند دما، افزودنی، چگالی اتصالات عرضی و ساختار دخالت داشته که هر کدام از این عوامل به‌نوعی قابلیت تغییر فشردگی مولکولی رزین پخت‌شده را دارند. شکل ۲ طرح کلی از این عوامل را نشان می‌دهد. به‌طور معمول در هر سامانه برابندی از چند عامل، تعیین‌کننده خواص مکانیکی محصول است که در این مقاله سعی



شکل ۳- الگوی WAXD برای رزین اپوکسی نووالاک پخت‌شده با DDS برای سه ساختار مختلف دارای گروه‌های پل: (۱) متیلن، (۲) متین-فنیل و (۳) متین-نفتیل [۲۳].



شکل ۴- مدل دوبعدی از مولکول DGEBA و نحوه قرارگیری گروه‌های ایزوپروپیلیدن بدون عامل پخت [۲۲].

ترتیبی دوبعدی از فشردگی مولکول‌های DGEBA نشان داده شده است که تعدادی از گروه‌های ایزوپروپیلین با طول‌های یکسان، خوشه بلندی را تشکیل می‌دهند (شکل ۴) [۲۲].

مدل مدنظر روی سامانه DGEBA/m-PDA پیاده‌سازی شده است. نتایج نشان دادند، جایگاه پیک و شدت آن تابعی از مقدار چگالی اتصالات عرضی و شرایط پخت رزین است. مقدار جایگاه پیک برای حالت استوکیومتری از عامل پخت، بیشترین حد خود را داراست و شدت پیک در هر دو حالت پخت استاندارد و نمونه پس‌پخت‌شده بیش از سایر حالات است. مقادیر عامل پخت کمتر از مقدار استوکیومتری، باعث ایجاد اتصالات عرضی ناقص در شبکه و همچنین آزادماندن انتهای بعضی از زنجیرهای رزین اپوکسی بدون اتصال عرضی شده است. ناقص بودن اتصالات عرضی به معنی بیشتر بودن درجه آزادی برای مولکول DGEBA است، بنابراین سبب می‌شود، فشردگی خوشه ایزوپروپیلیدن تا حدی سست باشد که به‌طور مؤثر طول خوشه را افزایش می‌دهد [۲۲].

همچنین، افزایش تعداد انتهای واکنش نداده، باعث کاهش تعداد خوشه‌ها در واحد حجم شده که این دو عامل باعث کاهش شدت و موقعیت پیک مشخصه می‌شود. نمونه‌های دارای عامل پخت بیشتر از مقدار استوکیومتری دارای نقاطی با قابلیت ایجاد اتصالات عرضی هستند که عاملیت آن‌ها کمتر از ۴ است. تعداد کم مولکول‌های متصل‌شده به m-PDA باز هم درجه آزادی را افزایش می‌دهند. بدین معنی که اتصالات چهارعاملی محدودتر از

شاخه متین-نفتیل بیش از سایر سامانه‌ها فشرده است. بنابراین انتظار می‌رود، این ساختار دارای بیشترین پایداری گرمایی، مدول ذخیره (E') و مقاومت به رطوبت نسبت به دو ساختار دیگر با شاخه متین-فیل و متیلن باشد [۲۳].

به‌طور کلی، دو عامل چگالی اتصالات عرضی و ابعاد گروه‌های متصل‌کننده، بیشترین اثر را بر مدول ذخیره دارند. چگالی اتصالات به‌طور کلی با افزایش مقدار وزن معادل اپوکسی (EEW) رزین اپوکسی، در اینجا به ترتیب ۳ > ۲ > ۱، کاهش می‌یابد و این کاهش می‌تواند باعث افزایش تحرک پذیری زنجیرها و در پی آن کاهش مقدار مدول ذخیره شود. از سوی دیگر، افزایش ابعاد گروه اتصال‌دهنده بین دو نقطه اتصال که در اینجا به ترتیب ۳ > ۲ > ۱ است، می‌تواند باعث افزایش ازدحام فضایی شود که در نتیجه کاهش تحرک مولکولی زنجیر و افزایش مقدار مدول ذخیره را در پی دارد. نتایج نشان دادند، نقش ابعاد گروه متصل‌کننده در تحرک پذیری زنجیرها بر اثر چگالی اتصالات عرضی برتری دارد [۲۳، ۲۴، ۲۵].

در پژوهشی که درباره پلیمرهای مختلف مانند اپوکسی، رزین با گروه انتهایی استیلن (AT) و پلی‌کربنات انجام شد، وجود پیک کوچکی پیش از هاله بی‌شکل آن‌ها تأیید شد و توجه پژوهشگران را برانگیخت. این پیک که نام آن را پیک مشخصه نامیدند، تنها در پلیمرهای دارای واحد ایزوپروپیلیدن قابل مشاهده است و برای پلیمرهای با گروه‌های SO<sub>2</sub>، C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> و غیره دیده نمی‌شود. آن‌ها معتقدند، منشأ این پیک در رزین اپوکسی، رزین AT و پلی‌کربنات‌ها یکسان است و نشانگر وجود گروه متیل بین دو حلقه فیل است [۲۲].

Welsh و همکاران تعدادی از زنجیرها با گروه‌های مختلف مانند -SO<sub>2</sub>، -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> و -CH<sub>2</sub>- در بین حلقه‌های پیریدین را مطالعه کردند. انرژی گروه‌های یادشده در بین حلقه‌های پیریدین به ترتیب برابر با ۱۰، ۱۶ و ۱۹ kcal/mol بر اساس محاسبات مکانیک مولکولی است. از آنجا که غلبه بر مانع انرژی کمتر، راحت‌تر است، بنابراین زنجیری با انرژی کمتر، انعطاف‌پذیرتر است. از این رو آن‌ها نتیجه گرفتند، انعطاف‌پذیری بیشتر گروه‌های -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- و -SO<sub>2</sub>- ممکن است باعث از بین رفتن پیک زاویه کوچک در این ترکیبات شده باشد [۲۵].

افزون بر انعطاف‌پذیری ممکن است، برهم‌کنش‌های کلومبی میان گروه‌های قطبی و بزرگ بودن گروه‌های جانبی در ایجاد فشردگی مولکولی شرکت کنند که بر تشکیل پیک زاویه کوچک نیز مؤثر باشند. برای درک بهتر و مطالعه اینکه پیک مشخصه چگونه تشکیل می‌شود و تابع چه عواملی است، مدلی ارائه شد. در این مدل،

جدول ۱- پارامترهای منحنی برازش شده دویکی دی گلیسیدیل بیس فنول A پخت شده با مقادیر مختلف عامل پخت متافنیلن دی آمین (mPDA) (Q موقعیت پیک، I شدت پیک و A مساحت زیر پیک است) [۲۲].

نوع پخت	مقدار mPDA (phr)	$Q_1$ (nm <sup>-1</sup> )	$I_1$	$A_1$	$Q_2$ (nm <sup>-1</sup> )	$I_2$	$A_2$
استاندارد	۷/۵	۵/۴	۱۵۶۰	۵۷	۱۳/۲	۸۱۲۰	۱۳۹۰
	۱۰	۳/۵	۱۹۷۰	۶۷	۱۳/۲	۷۸۴۰	۱۴۰۰
	۱۴/۵	۳/۷	۲۱۶۱	۷۲	۱۳/۱	۸۶۱۰	۱۵۰۰
	۲۰	۳/۷	۱۷۴۰	۶۶	۱۳/۳	۷۸۹۰	۱۳۳۰
	۲۵	۳/۶	۱۴۴۰		۱۳/۴	۷۵۲۰	
پیش پخت	۷/۵	۳/۵	۱۹۴۰	۶۳	۱۳/۱	۷۸۴۰	۱۳۷۰
	۱۰	۳/۷	۲۱۳۰	۶۷	۱۲/۹	۷۴۸۰	۱۳۲۰
	۱۴/۵	۳/۷	۲۰۸۰	۷۱	۱۲/۹	۷۹۴۰	۱۳۷۰
	۲۰	۳/۷	۱۸۱۰	۶۷	۱۳/۱	۷۵۶۰	۱۲۷۰
	۲۵	۳/۶	۱۵۴۰	۵۷	۱۳/۳	۷۳۶۰	۱۲۵۰

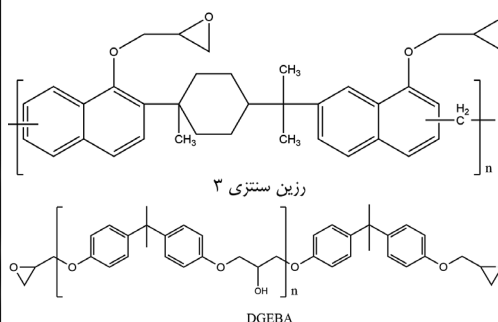
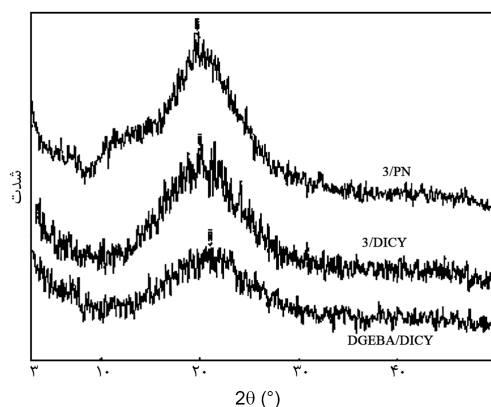
می شود. در صورتی که مانعی مانند شاخه جانبی اضافه یا حجیمی چون گروه آروماتیک وجود نداشته باشد، مقدار فشردگی مولکولی نیز افزایش می یابد و افزون بر شدت پیک بی شکل، مکان آن نیز جابه جا می شود. در ساختار کاملاً بی شکل (بدون گروه های میانزا)، زنجیر انعطاف پذیرتر است و در صورتی که شرایط مناسب باشد، مانند عامل پخت و طول زنجیر مناسب، فشردگی بیشتر می شود. در این حالت، پیک هاله بی شکل زوایای بزرگتری را نشان می دهد، ولی شدت آن کمتر بوده و پیک پهنی دارد. این موضوع موجب می شود، رزین مدول ذخیره بیشتری در ناحیه قبل از  $T_g$  داشته باشد، ولی دمای انتقال شیشه ای کمی خواهد داشت. البته این تغییرات تنها متأثر از ساختار رزین نیست و ساختار سخت کننده نیز بسیار اثرگذار است.

Chen و همکاران در سال ۲۰۰۴ نشان دادند، مقدار شدت برای سامانه با نوعی رزین سنتزی (رزین سنتزی ۳ در شکل ۵) بیشتر

اتصالات دو یا سه عاملی هستند، بنابراین اثر افزایش درجه آزادی در نمونه های غنی از آمین مشابه نمونه های غنی از رزین است که هر دو سبب کاهش در شدت و موقعیت پیک مشخصه می شوند و فشردگی خوشه ایزوپروپیلیدن را کاهش می دهند (جدول ۱) [۲۲].

### ساختار پیکره اصلی

تغییرات در ساختار زنجیر اصلی اثر کمتری نسبت به شاخه های جانبی موجود در مولکول ندارند. افزوده شدن حلقه های خشک فنیلی در مولکول رزین، سبب صلب شدن ساختار شبکه تشکیل یافته و افزایش  $T_g$  می شود. این عامل باعث افزایش شدت پیک هاله بی شکل در طیف XRD می شود. همچنین، اگر تعداد این گروه ها بیشتر باشد و به یکدیگر متصل شوند، مانند گروه های میانزا، زنجیر حالت صفحه ای پیدا می کند و تمایل به نظم در آن بیشتر



شکل ۵- الگوی WAXD اپوکسی پخت شده با سه ترکیب مختلف و ساختار رزین های به کار رفته در آن ها [۲۶].

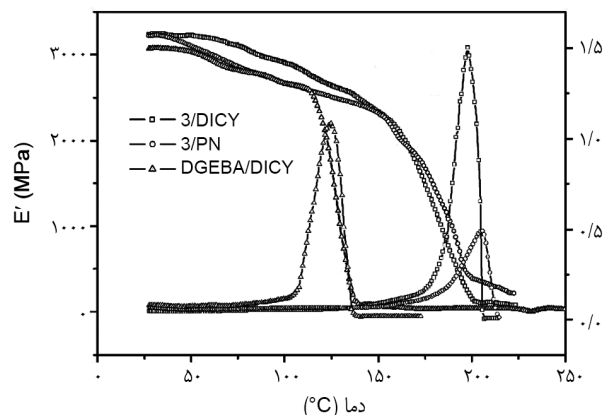


شیمیایی در پیکره مولکول است که اپوکسی با ساختار ترکیبی نامیده می‌شود. با مقایسه نتایج رزین ۳ پخت‌شده با DICY و PN، مشاهده می‌شود که مقادیر مدول ذخیره در ناحیه شیشه‌ای برای سامانه DICY/3 بیش از PN/3 است. هنگامی که دما به بیش از  $T_g$  می‌رسد، شرایط عکس می‌شود. بیشتر بودن مقدار مدول ذخیره PN/3 در دماهای زیاد، نشانگر چگالی اتصالات عرضی بیشتر است. همچنین شبکه PN/3،  $T_g$  زیادتری نسبت به DICY/3 نشان می‌دهد که این تمایل بیانگر تفاوت صلبیت بین PN و DICY است [۲۶].

### چگالی اتصالات عرضی

افزایش چگالی اتصالات عرضی به معنی بیشتر شدن تعداد مولکول‌های متصل‌کننده دو زنجیر در حجم مشخص است. بیشترین مقدار چگالی اتصالات عرضی هنگامی حاصل می‌شود که نسبت مقدار عامل پخت و رزین، برابر مقدار استوکیومتری باشد. بنابراین، افزایش تعداد مولکول عامل پخت بین دو زنجیر باعث بیشتر شدن ازدحام فضایی و فاصله‌گرفتن دو زنجیر از یکدیگر می‌شود. از طرفی این افزایش در ازدحام، باعث جلوگیری از تحرک مولکول‌ها می‌شود که افزایش استحکام مکانیکی را در پی دارد. همان‌طور که در جدول ۱ مشاهده شد، شدت و مساحت پیک هاله بی‌شکل برای نسبت استوکیومتری از رزین و عامل پخت (۱۴/۵ phr) برای سامانه DGEBA/m-PDA در بیشترین مقدار خود است که نشانگر بیشتر شدن نظم در زنجیرهای تشکیل شده رزین سخت شده است. اما قله پیک بیانگر کاهش مقدار جدایش بین زنجیرها یا همان کاهش مقدار فشردگی مولکولی است. پس می‌توان گفت، هرچه مقدار چگالی اتصالات عرضی در رزین پخت‌شده بیشتر شود، فشردگی مولکولی نیز کاهش می‌یابد. در شکل ۱ نیز می‌توان مشاهده کرد، کمترین مقدار موقعیت پیک در هر دو نمونه با پخت استاندارد و نمونه پس‌پخت‌شده برای حالت استوکیومتری از مواد تشکیل‌دهنده است [۱، ۲۲، ۲۳، ۳۱].

گفته شد، خواص مکانیکی تابعی از هر دو عامل یعنی چگالی اتصالات عرضی و فشردگی مولکولی است. بدین صورت که افزایش مقدار چگالی اتصالات عرضی، باعث افزایش خواص مکانیکی می‌شود. از طرفی، افزایش چگالی اتصالات باعث کاهش مقدار فشردگی مولکولی و خواص مکانیکی می‌شود. پژوهش‌ها نشان داده‌اند، اثر فشردگی مولکولی نسبت به مقدار چگالی اتصالات برتری داشته و محصول با فشردگی مولکولی بیشتر نسبت به محصول دارای چگالی اتصالات عرضی بیشتر، خواص مکانیکی بهتری دارد [۱، ۳۲، ۳۳].



شکل ۶- اثر دما بر مدول ذخیره و  $\tan \delta$  برای سه سامانه پخت‌شده اپوکسی [۲۶].

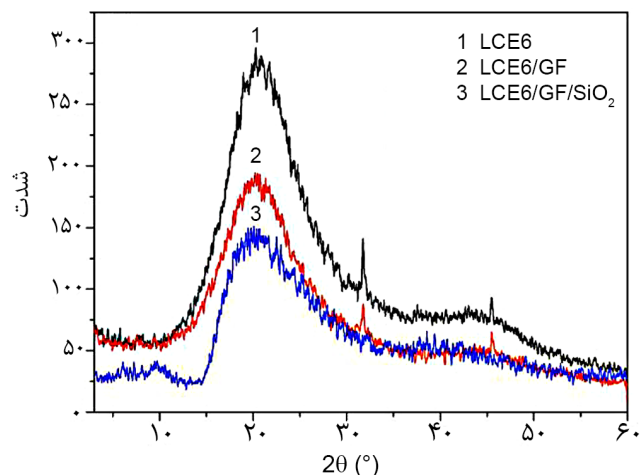
از رزین DGEBA است. بدین معنی که تمایل این رزین که در ساختار آن از گروه نفتالنی استفاده شده به گروه فنیلی برای گرایش به ساختار لایه‌ای بیشتر است (شکل ۵). از سوی دیگر، قله بلند موجود در هاله طیف نشان می‌دهد، بیشتر فاصله بین بخش‌ها در حدود زاویه  $19/78^\circ$  قرار دارد که با استفاده از قانون براگ مقدار این فاصله در حدود  $4/5 \text{ \AA}$  است [۳، ۲۶-۳۰].

شکل ۶ هم‌بستگی مدول ذخیره و  $\tan \delta$  را برای دو سامانه پخت‌شده با رزین سنتزی ۳ (ساختار آمده در شکل ۵) و عامل پخت دی‌سیان‌دی‌آمید (DICY) و بار دیگر با همان رزین و عامل پخت رزین بیس‌فنول A- فرمالدهید نووالاک (PN) و همچنین سامانه عمومی DGEBA/DICY نشان می‌دهد.

در ساختار رزین سنتزی ۳، از گروه‌های نفتالنی و سیکلوآلیفاتیک استفاده شده است که باعث می‌شود، سامانه پخت شده DICY/3، دمای انتقال شیشه‌ای در حدود  $70^\circ\text{C}$  بیشتر از سامانه پخت‌شده با رزین اپوکسی پایه فنیل را نشان دهد. به‌طور کلی، استحکام پلیمر پخت‌شده به ساختار شیمیایی آن وابسته است. بنابراین، تأیید نتایج آن که ورود بعضی گروه‌های صلب به داخل پیکره مونومر اپوکسی، سبب افزایش مؤثر مقادیر  $T_g$  پلیمر پخت‌شده می‌شود، امکان‌پذیر است.

احتمالی برای این نتیجه، ایجاد صلبیت زیاد به دلیل وجود نفتالن و پیکره سیکلوآلیفاتیک در پیکره مولکول رزین ۳ است که از تحرک گرمایی و چرخش زنجیر پلیمر جلوگیری می‌کند. احتمال دیگر می‌تواند صفحه‌ای یا توده‌ای بودن ساختار نفتالن باشد که باعث افزایش فشردگی مولکولی در شبکه‌های اپوکسی NL در مقایسه با واحد دی‌فنیل پروپان می‌شود. این نوع مونومر اپوکسی دارای گروه‌های نفتیل و سیکلوآلیفاتیک با پیوند



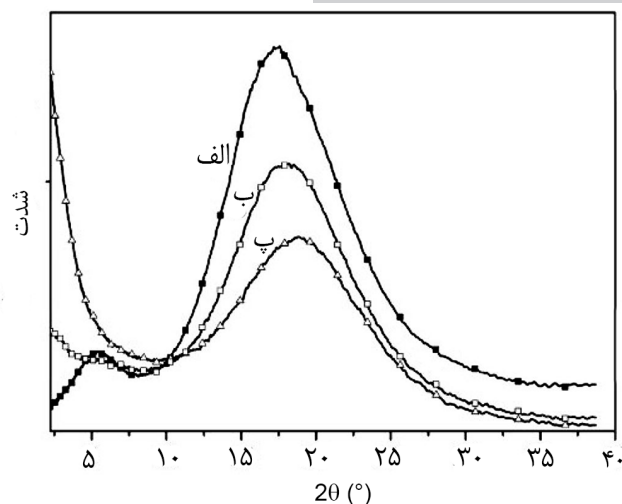


شکل ۸- طیف‌های WAXD سامانه LCE6/DDM در سه حالت خالص، همراه با الیاف شیشه و نانوذرات سیلیکا [۲۴].

ابعاد لیف به مولکول و فاصله بین مولکولی، اثری بر آرایش‌پذیری و فشردگی مولکولی ماتریس اپوکسی ندارد. در سال ۲۰۱۵، Guo و همکاران در پژوهشی درباره نوعی اپوکسی بلورماید با و بدون الیاف شیشه مطالعه کردند. آن‌ها مشاهده کردند، حتی در صورت وجود ماتریس با نظم‌پذیری زیاد، استفاده از الیاف شیشه، هیچ تغییری در ناحیه هاله پیک بی‌شکل حاصل نکرده و تنها سبب کاهش شدت پیک XRD شده است. دلیل این کاهش، کمتر شدن نسبت رزین به کل حجم سامانه است (شکل ۸). همین اثر نیز در کامپوزیت‌های میکروذره‌ای با اندازه قطر مختلف مشاهده شده است. از این رو می‌توان نتیجه گرفت، در صورتی که افزودنی استفاده شده ابعاد بسیار بزرگ‌تری نسبت به فاصله بین مولکولی داشته باشد، اثری بر فشردگی مولکولی ندارد و فقط کوچک بودن ابعاد نانوذرات در کامپوزیت‌ها، باعث افزایش فشردگی و تغییر در خواص مکانیکی می‌شود [۲۴، ۳۵].

#### نرم‌کننده

به‌طور کلی، در اختلاط افزودنی مایع و نرم‌کننده با اپوکسی دو حالت رخ می‌دهد. دو ماده کاملاً با یکدیگر سازگار بوده و قابلیت حل شدن در یکدیگر را دارند یا در یکدیگر حل نشده و تشکیل سامانه دوفازی می‌دهند. در رخدادهای دوم، فشردگی مولکولی وابسته به اندازه فازهای تشکیل شده است. در حالت اول، مولکول‌های ماده حل شده در لابه‌لای زنجیرهای اپوکسی حبس می‌شوند و حجم آزاد ناشی از ماده حل شده باعث فاصله گرفتن زنجیرها از یکدیگر می‌شود. برای مثال، چقرمه‌سازی اپوکسی با استفاده از لاستیک مایع کربوکسیل با گروه انتهایی بوتادی‌ان آکریلونیتریل (CTBN)، باعث



شکل ۷- الگوی WAXD برای سامانه‌های: (الف) EP-M، (ب) EP-Si8-M و (پ) Ep-Si22-M [۳۴].

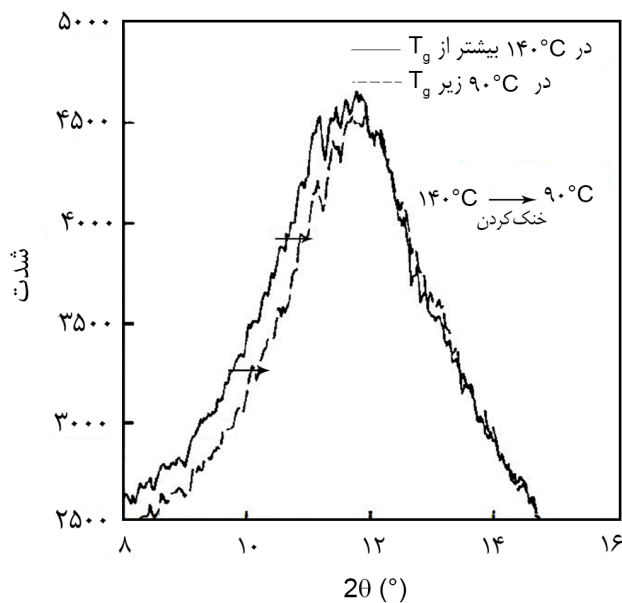
#### افزودنی

##### تقویت‌کننده

ترویج روزافزون علم نانو و فراگیر شدن آن به دلیل ایجاد تحولات گسترده در خواص نهایی سبب شده تا کامپوزیت‌های زمینه اپوکسی هم از این قاعده مستثنا نباشند و برای رسیدن به خواص جدید در آن‌ها از نانوذرات استفاده شود. دستیابی به خواص مکانیکی جالب در نانوکامپوزیت‌های اپوکسی باعث مطرح شدن این پرسش شد که چه اتفاقی از لحاظ مولکولی باعث ایجاد این خواص می‌شود.

شکل ۷ الگوی WAXD را برای نمونه اپوکسی DGEBA پخت‌شده با متازیلین دی‌آمین (m-XDA) با و بدون نانوذرات سیلیکای بهبودیافته با سیلان نشان می‌دهد. نیم‌رخ الگو برای رزین خالص دو ویژگی، نوار پهن و وجود پیک مشخصه دوقله‌ای در محدوده‌های  $2\theta$  برابر  $4/5^\circ$  و  $17/3^\circ$  را نشان می‌دهد. افزوده شدن ۸٪ نانوذرات به سامانه، باعث از بین رفتن بیشتر پیک مشخصه و باقی ماندن تنها مقدار اندکی از آن می‌شود. وجود سیلان در سطح نانوذرات باعث افزایش مقدار چگالی اتصالات عرضی می‌شود. بنابراین طبق مدل خوشه‌ای، تعداد نقاط قابل اتصال عرضی از نسبت استوکیومتری خارج شده و باعث افزایش درجه آزادی در خوشه‌های DGEBA می‌شود که از بین رفتن پیک مشخصه را به دنبال دارد. همچنین، افزایش چگالی اتصالات عرضی سبب بیشتر شدن تراکم مولکولی می‌شود، بدین دلیل قله‌های بی‌شکل در طیف به سمت راست جابه‌جا شده‌اند [۳۴].

این افزایش در کامپوزیت‌های لیفی، به علت بزرگ بودن نسبت

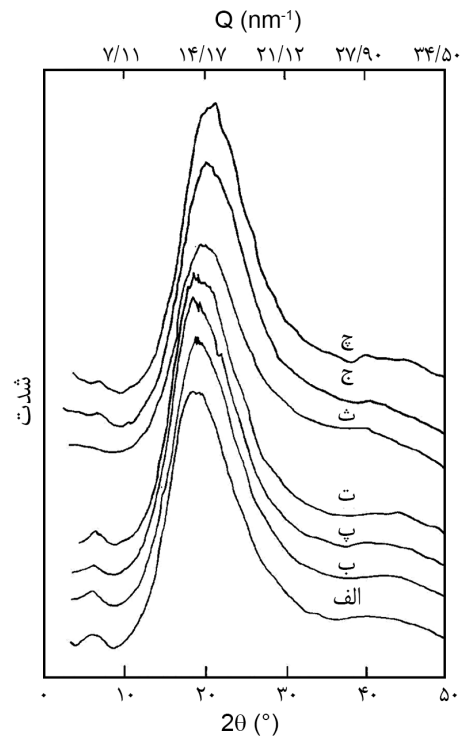


شکل ۱۰- تغییر شکل طیف WAXD در خنک‌سازی نمونه Twin9e/DDM از بیش از  $T_g$  ( $140^{\circ}\text{C}$ ) تا زیر آن ( $90^{\circ}\text{C}$ ). نمونه به مدت ۱۶ min در دمای  $140^{\circ}\text{C}$  پیش از خنک‌سازی نگه‌داشته شد [۳۷].

با شدت بسیار کمتری ظاهر شده است. پیش‌بینی‌ها و نتایج تجربی نشان دادند، در نمونه حاوی ۵۰ phr لاستیک مایع، مقدار اپوکسی موجود در فاز پیوسته، کمتر از مقدار نمونه حاوی ۶۰ phr است. زیرا، هنگامی که مقدار لاستیک در سامانه به ۵۰ phr می‌رسد، مقدار اپوکسی درون ماتریس به دلیل تشکیل شکل‌شناسی ذرات و ماتریس، کاهش می‌یابد. اما در حالت ۶۰ phr لاستیک، به دلیل تشکیل ساختار همگن بین لاستیک و اپوکسی، مقدار اپوکسی حل‌شده در ماتریس دوباره افزایش می‌یابد. بدین دلیل، در نمونه حاوی ۶۰ phr پیک مشخصه اپوکسی دوباره پدیدار می‌شود. بنابراین می‌توان گفت، در صورتی که دو پلیمر در ابعاد مولکولی با یکدیگر ترکیب شوند و آلیاژ تشکیل دهند، اثری به مراتب شدیدتر از حالت چندفازی و شکل‌شناسی ذره و ماتریس دارد [۳۶].

#### دما

کاهش دما باعث کاهش چگالی ماکروسکوپی پلیمرها می‌شود. بنابراین می‌توان پیش‌بینی کرد، فشردگی زنجیری با توجه به دما قابل تغییر است. داده‌های به دست آمده از پراش پرتو ایکس برای اپوکسی پخت‌شده با کد twin9e همراه با ۴،۴-متیلن دی‌آیلین (DDM) در شکل ۱۰ نشان داده شده است. اطلاعات پیش و پس از دمای انتقال شیشه‌ای با پراش پرتو X با استفاده از تابش



شکل ۹- الگوی WAXD اپوکسی اصلاح‌شده با لاستیک در مقادیر مختلف CTBN: (الف) ۱۰، (ب) ۲۰، (پ) ۲۵، (ت) ۳۰، (ث) ۵۰، (ج) ۶۰ و (چ) ۷۰ phr [۳۶].

دوفازی شدن سامانه در مقیاس میکروسکوپی می‌شود. اضافه شدن لاستیک موجب کاهش جدایش بین زنجیرهای اپوکسی و افزایش فشردگی مولکولی نسبت به اپوکسی بدون لاستیک می‌شود. ولی در مقابل، کاهش خواص مکانیکی مانند مدول و استحکام گزارش شده است. علت این موضوع را می‌توان تعداد زیاد عوامل اثرگذار بر خواص مکانیکی و غلبه تأثیر آن‌ها بر فشردگی مولکولی بیان کرد. همچنین با افزوده شدن درصد جزء لاستیک، برخلاف افزودن نانوذرات، پیک هاله بی‌شکل بیشتر شدن فاصله بین مولکولی را نشان می‌دهد [۳۶].

الگوی WAXD سامانه‌های DGEBA پخت‌شده با اتیلن دی‌آمین (EDA) با مقادیر مختلف لاستیک CTBN، در شکل ۹ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، پیک مشخصه در  $Q=4/1 \text{ nm}^{-1}$  همراه با نظم موضعی ساختار، تا رسیدن درصد جزء لاستیک به ۵۰ phr، موقعیت خود را حفظ و در ۵۰ phr به‌طور کامل تغییر کرده است. به‌طور کلی، الگوهای WAXD اپوکسی اصلاح‌شده با لاستیک تا مقداری از لاستیک که وارونگی فاز رخ نداده (مقدار ۵۰ phr)، مانند رزین اصلاح‌نشده است. با توجه به شکل ۹، پس از رسیدن مقدار لاستیک به ۶۰ phr، پیک مشخصه در همان مقدار

است. از سوی دیگر، اگر این ساختارهای صلب در بیرون از زنجیر به حالت استخلاف قرار گیرند، در صورتی که کوچکتر از حجم آزاد بین‌زنجیری باشند، باعث پرشدن فضای خالی بین زنجیرها و افزایش فشردگی مولکولی و در نهایت حرکت طیف XRD به سمت زاویه‌های بزرگتر می‌شود. همچنین با جلوگیری از تحرک اضافه زنجیرها، باعث افزایش مدول کشسانی می‌شوند. ولی در صورتی که ابعاد شاخه‌ها بزرگتر از حجم آزاد بین‌زنجیری باشد، باعث افزایش حجم آزاد و دورشدن زنجیرهای تشکیل شده از یکدیگر می‌شود که نتیجه عکس را به دنبال خواهد داشت. افزوده شدن سایر مواد مانند نانوذرات به رزین اپوکسی، در صورتی که نسبت ابعاد ماده افزوده شده به جدایش بین‌زنجیری کم باشد، سبب ازدیاد فشردگی مولکولی می‌شود. اصلاح سطح ذرات با عوامل واکنش‌دهنده باعث تغییر آرایش زنجیرها و چندبرابری اثر ذرات بر فشردگی می‌شود. در افزودن نرم‌کننده برای افزایش چقرمگی، اگر نرم‌کننده دارای قابلیت حل شدن درون ماتریس در ابعاد مولکولی باشد، با افزایش حجم آزاد به وسیله مولکول‌های نرم‌کننده، زنجیرها فاصله می‌گیرند. در صورتی که نرم‌کننده با ماتریس تشکیل سامانه دوفازی دهد، با کوچکتر شدن هرچه بیشتر فاز ناپیوسته، اثر آن بر فشردگی مولکولی افزایش می‌یابد. این در حالی است که وجود فاز ناپیوسته یا کاهش چگالی اتصالات عرضی، باعث بیشتر شدن فشردگی مولکولی می‌شود. ولی خواص مکانیکی کاهش می‌یابد که دلیل آن را می‌توان اثر سایر عوامل مانند تغییر در سازوکار رشد ترک، تغییر ماهیت ماده یا ایجاد محل‌های تمرکز تنش در ماده و غیره بر خواص مکانیکی دانست. این آثار در برخی شرایط با غلبه بر فشردگی مولکولی، سبب تغییر خواص مکانیکی می‌شوند.

## مراجع

1. Yang T., Zhang C., Hou X., Cheng J., and Zhang J., The Network Structure and Properties of Multifunctional Epoxy/Anhydride Systems, *High Perform. Polym.*, **28**, 854-860, 2016.
2. Park S.J., Jin F.L., and Shin J.S., Physicochemical and Mechanical Interfacial Properties of Trifluoromethyl Groups Containing Epoxy Resin Cured with Amine, *Mater. Sci. Eng., A*, **390**, 240-245, 2005.
3. Ochi M., Tsuyuno N., Sakaca K., Nakanishi Y., and Murata Y., Effect of Network Structure on Thermal and Mechanical Properties of Biphenol-Type Epoxy Resins Cured with Phe-

سینکروترون حاصل شده است. خنک کردن از دمای بیش از  $T_g$  به زیر  $T_g$  باعث باریک شدن پهنای پیک WAXD (در حدود  $4/5$ ) می‌شود که نشان‌دهنده بیشتر شدن تعداد لایه‌های زنجیر است [37]. این نتایج برای سایر اپوکسی‌های بلورماید نیز به دست آمد. در سال 2008 Mossety و همکاران نشان دادند، در این مجموعه از اپوکسی‌ها با سرد کردن دمای سامانه به زیر دمای  $T_g$ ، پیک‌های موجود در طیف XRD آن‌ها باریک‌تر و تیزتر می‌شود. پژوهش‌ها نشان دادند با خنک کردن سامانه، فاز قالب در ریزساختار سامانه، از فاز نماتیک به فاز سمکتیک تغییر می‌یابد. این تغییر بیشتر شدن تعداد لایه‌های فشرده با فاصله معین را تأیید می‌کند و سبب افزایش مقدار فشردگی مولکولی می‌شود [38].

## نتیجه‌گیری

تغییرات هرچند کوچک در ساختار مونومر پلیمرهای گرماسخت مانند اپوکسی‌ها، سبب تغییر در مقدار فشردگی مولکولی و به دنبال آن تغییر چشمگیر در خواص مکانیکی می‌شود. برای شناسایی مقدار فشردگی در سامانه‌های مختلف اپوکسی از فن XRD و محاسبه مقدار جدایش بین‌زنجیری از معادله براگ استفاده می‌شود. همچنین، می‌توان با استفاده از چگالی ماکروسکوپی موقعیت پیک هاله بی‌شکل را تخمین زد. با استفاده از این فن مشاهده شده است، وجود ساختارهای صلب، مانند نفتالن در پیکره مولکول سبب ایجاد ساختارهای صفحه‌ای و بیشتر شدن تمایل به فشردگی می‌شود. این موضوع خود یکی از دلایل افزایش خواص مکانیکی

nols, *J. Appl. Polym. Sci.*, **56**, 1161-1167, 1995.

4. Vera Graziano R., Hernandez Sanchez F., and Cauich Rodriguez J., Study of Crosslinking Density in Polydimethylsiloxane Networks by DSC, *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 1317-1327, 1995.
5. Vakil U. and Martin G., Crosslinked Epoxies: Network Structure Characterization and Physical-Mechanical Properties, *J. Appl. Polym. Sci.*, **46**, 2089-2099, 1992.
6. Vanlandingham M., Eduljee R., and Gillespie J. (Jr), Relationships Between Stoichiometry, Microstructure, and Properties

- for Amine-Cured Epoxies, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 699-712, 1999.
7. Chow T.S., Free Volume Distributions in Amorphous Polymers, *Macromol. Theory Simul.*, **4**, 397-404, 1995.
  8. Murthy N., Correale S., and Minor H., Structure of the Amorphous Phase in Crystallizable Polymers: Poly(ethylene terephthalate), *Macromolecules*, **24**, 1185-1189, 1991.
  9. Ronova I. and Pavlova S., The Effect of Conformational Rigidity on Several Physical Properties of Polymers, *High Perform. Polym.*, **10**, 309-329, 1998.
  10. Hamciuc C., Hamciuc E., Bruma M., and Ronova I.A., Effect of Conformational Rigidity on Physical Properties of Some Poly(imide-amide) Containing Dimethylsilane Units, *J. Macromol. Sci., Part A*, **42**, 61-69, 2005.
  11. Ronova I., Structural Aspects in Polymers: Interconnections Between Conformational Parameters of the Polymers with their Physical Properties, *Struct. Chem.*, **21**, 541-553, 2010.
  12. Yampolskii Y.P., Methods for Investigation of the Free Volume in Polymers, *Russ. Chem. Rev.*, **76**, 59-78, 2007.
  13. Ronova I.A., Rozhkov E.M., Alentiev A.Y., and Yampolskii Y.P., Occupied and Accessible Volumes in Glassy Polymers and Their Relationship with Gas Permeation Parameters, *Macromol. Theory Simul.*, **12**, 425-439, 2003.
  14. Ronova I.A., Sokolova E.A., and Bruma M., Influence of Chemical Structure of the Repeating Unit on Physical Properties of Aromatic Polymers Containing Phenylquinoxaline Rings, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **46**, 1868-1877, 2008.
  15. Bondi A., Van Der Waals Volumes and Radii, *J. Phys. Chem.*, **68**, 441-451, 1964.
  16. Kozlov G.V. and Novikov V.U., A Cluster Model for the Polymer Amorphous State, *Phys. Usp.*, **44**, 681-724, 2001.
  17. Choi J.H., Song H.J., Jung J., Yu J.W., You N.H., and Goh M., Effect of Crosslink Density on Thermal Conductivity of Epoxy/Carbon Nanotube Nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **134**, 44253, 2017.
  18. Kumar S., Krishnan S., Samal S.K., Mohanty S., and Nayak S.K., Toughening of Petroleum Based (DGEBA) Epoxy Resins with Various Renewable Resources Based Flexible Chains for High Performance Applications: A Review, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **57**, 2711-2726, 2018.
  19. Hussain R. and Mohammad D., X-ray Diffraction Study of the Changes Induced During the Thermal Degradation of Poly(methyl methacrylate) and Poly(methacryloyl chloride), *Turk. J. Chem.*, **28**, 725-730, 2004.
  20. Nigam V., Setua D.K., and Mathur G.N., Characterization of Liquid Carboxy Terminated Copolymer of Butadiene Acrylonitrile Modified Epoxy Resin, *Polym. Eng. Sci.*, **39**, 1425-1432, 1999.
  21. Liu Y., Chen J., Zhang Y., Gao S., Lu Z., and Xue Q., Highly Thermal Conductive Benzoxazine-Epoxy Interpenetrating Polymer Networks Containing Liquid Crystalline Structures, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **55**, 1813-1821, 2017.
  22. Kumar S. and Adams W.W., Structural Studies of Epoxy Resins, Acetylene Terminated Resins and Polycarbonate, *Polymer*, **28**, 1497-1504, 1987.
  23. Pan G., Du Z., Zhang C., Li C., Yang X., and Li H., Effect of Structure of Bridging Group on Curing and Properties of Bisphenol-A Based Novolac Epoxy Resins, *Polym. J.*, **39**, 478-487, 2007.
  24. Guo H., Li Y., Zheng J., Gan J., Liang L., Wu K., and Lu M., Reinforcement in the Mechanical Properties of Shape Memory Liquid Crystalline Epoxy Composites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **132**, 42616, 2015.
  25. Welsh W., Bhaumik D., and Mark J., The Flexibility of Various Molecular Swivels Used to Control The Rigidity and Tractability of Aromatic Heterocyclic Polymers, *J. Macromol. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **20**, 59-84, 1981.
  26. Xu K., Chen M., Zhang K., and Hu J., Synthesis and Characterization of Novel Epoxy Resin Bearing Naphthyl and Limonene Moieties, and its Cured Polymer, *Polymer*, **45**, 1133-1140, 2004.
  27. Dai Z., Li Y., Yang S., Zong C., Lu X., and Xu J., Preparation, Curing Kinetics, and Thermal Properties of Bisphenol Fluorene Epoxy Resin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **106**, 1476-1481, 2007.
  28. Sindt O., Perez J., and Gerard J., Molecular Architecture-Mechanical Behaviour Relationships in Epoxy Networks, *Polymer*, **37**, 2989-2997, 1996.
  29. Giang T. and Kim J., Effect of Liquid-Crystalline Epoxy Backbone Structure on Thermal Conductivity of Epoxy-Alumina Composites, *J. Electron. Mater.*, **46**, 627-636, 2017.
  30. Zheng Y., Zou B., and Yuan L., Structure and Properties of Novel Epoxy Resins Containing Naphthalene Units and Aliphatic Chains, *Iran. Polym. J.*, **22**, 325-334, 2013.
  31. Detwiler A.T. and Lesser A.J., Characterization of Double Network Epoxies with Tunable Compositions, *J. Mater. Sci.*,

- 47, 3493-3503, 2012.
32. Grishchuk S., Schmitt S., Vorster O., and Karger-Kocsis J., Structure and Properties of Amine-Hardened Epoxy/Benzoxazine Hybrids: Effect of Epoxy Resin Functionality, *J. Appl. Polym. Sci.*, **124**, 2824-2837, 2012.
33. Su W.F., Chen K., and Tseng S., Effects of Chemical Structure Changes on Thermal, Mechanical, and Crystalline Properties of Rigid Rod Epoxy Resins, *J. Appl. Polym. Sci.*, **78**, 446-451, 2000.
34. Piscitelli F., Lavorgna M., Buonocore G.G., Verdolotti L., Galy J., and Mascia L., Plasticizing and Reinforcing Features of Siloxane Domains in Amine-Cured Epoxy/Silica Hybrids, *Macromol. Mater. Eng.*, **298**, 896-909, 2013.
35. Kwon S.C., Adachi T., Araki W., and Yamaji A., Thermo-Viscoelastic Properties of Silica Particulate-Reinforced Epoxy Composites: Considered in Terms of the Particle Packing Model, *Acta Mater.*, **54**, 3369-3374, 2006.
36. Lin K.-F. and Chung U.-L., Phase-Inversion Investigations of Rubber-Modified Epoxies by Electron Microscopy and X-Ray Diffraction, *J. Mater. Sci.*, **29**, 1198-1202, 1994.
37. Shiota A. and Ober C.K., Rigid Rod and Liquid Crystalline Thermosets, *Prog. Polym. Sci.*, **22**, 975-1000, 1997.
38. Mossety-Leszczak B., Wlodarska M., Galina H., and Bak G., Comparing Liquid Crystalline Properties of Two Epoxy Compounds Based on the Same Azoxy Group, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **490**, 52-66, 2008.