



تهیه، مطالعات طیفی و حرارتی رزین‌های جدید اپوکسی بر پایه ترکیبات آرومتین

میلاد کاظم نژادی^{۱*}، مهسا نیکوکار^۲، علیرضا شاکری^۳، محمد محمدی^۴

۱- دکتری شیمی آلی-پلیمر، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شیراز، شیراز

۲- کارشناس ارشد شیمی معدنی، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه یاسوج، یاسوج

۳- استادیار، مهندسی و صنایع پلیمر، دانشکده علوم، گروه شیمی، دانشگاه تهران، تهران

۴- کارشناس ارشد شیمی پلیمر، بخش شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه گلستان، گرگان

*miladkazemnejadi@shirazu.ac.ir

ارسال: دی ماه ۹۶ پذیرش: بهمن ماه ۹۶

خلاصه

به دلیل سمی بودن و مقاومت حرارتی پایین بیس فنل A، ترکیبات بازشیف به جایگزین مناسبی برای این ترکیبات در تهیه رزین‌های اپوکسی تبدیل شده است. در تحقیق پیش رو؛ سه رزین اپوکسی جدید با استفاده از مونومرهای باز شیف مربوطه‌شان با استخلاف هیدروکسیل به جای (BPA) در دو مرحله تهیه شدند. ترکیبات بازشیف در یک فرایند یک مرحله‌ای از طریق یک واکنش تراکمی تهیه شدند و در مرحله دوم واکنش بین مونومرهای بازشیف با اپی کلروهیدرین در حضور NaOH به منظور تهیه رزین‌های اپوکسی انجام شد. مونومرها و رزین‌های اپوکسی توسط طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR)، رزونانس مغناطیسی هسته پروتون (¹HNMR) و آنالیز عنصری (CHN) شناسایی شدند. همچنین پخت رزین‌ها و رزین‌های پخت شده به ترتیب توسط گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) و توسط آنالیز وزن‌سنجی حرارتی (TGA) مورد مطالعه قرار گرفتند. میزان وزن اکی‌والان اپوکسی (EEW) و چگالی رزین‌ها قبل و بعد پخت توسط روش‌های تجزیه‌ای اندازه‌گیری شدند.

کلمات کلیدی: رزین اپوکسی، آرومتین (بازشیف)، آنالیز حرارتی، پخت، وزن اکی‌والان اپوکسید.

۱. مقدمه

رزین‌های اپوکسی یک دسته مهم از خانواده مواد گرماسخت^۱ می‌باشد که به دلیل خواص مکانیکی و الکتریکی خوب و همچنین قدرت چسبندگی خوب به بسترهای با ماهیت مختلف، به عنوان پوشش‌های محافظ، چسب‌های ساختاری و درزگیرها به میزان گسترده‌ای استفاده می‌شوند [۱]. امروزه بیش از ۹۰ درصد از تولیدات رزین‌های اپوکسی بر پایه محصولاتتی است که از واکنش بین بیس فنل A (BPA^۲) و اپی کلروهیدرین^۳ حاصل می‌شوند [۲]. BPA به عنوان یک مولکول آروماتیک دوحلقه‌ای مسئول فراهم کردن یک طیف بسیار گسترده‌ای از خواص مورد نیاز به مواد نهایی می‌باشد. متأسفانه، BPA دارای اثرات مضر بر

¹ Thermoset

² Bisphenol A

³ Epichlorohydrin

روی سلامت انسان، مخصوصاً بر روی سیستم اندوکراین^۱ می‌گذارد. تأثیر BPA بر روی سلامت انسان دهه‌هاست که مورد بررسی قرار می‌گیرد و اثرات مضرش بر روی موارد متعددی به اثبات رسیده است [۳-۸]. کارخانه‌های تولید و فرایند رزین‌های اپوکسی بیشترین مکان‌هایی است که در آن بشر در معرض BPA قرار دارد. ایراد دیگر اینگونه رزین‌ها پایداری حرارتی و مقاومت به شعله پایین آن‌هاست به گونه‌ای که کاربردهای آن‌ها را در جاهایی چون صنایع هوافضا و الکترونیک محدود می‌کند [۹ و ۱۰].

طی سال‌های اخیر توجه به رزین‌هایی معطوف شده است که فاقد PBA هستند. یکی از این موارد تهیه رزین‌های اپوکسی از ترکیبات بازشیف می‌باشد. حضور گروه آزومتین -CH=N- در یک رزین، خصوصیات چسبندگی آن به یک بستر فلزی (فولاد، مس و آلومینیوم) را افزایش می‌دهد و بنابراین می‌تواند به عنوان پوشش برای بسترهای فلزی مورد استفاده قرار بگیرند [۱۱]. همچنین حضور گروه آزومتین در رزین اپوکسی پایداری حرارتی آن را نیز بهبود می‌بخشد در حالیکه دماهای فرایندپذیری را نیز پایین نگه می‌دارد [۱۲-۱۶]. ترکیبات بازشیف همچنین دارای خواص بیولوژیکی زیادی هستند (ضد میکروب، ضد باکتری و ...) [۱۷] که آن‌ها را برای کاربردهای پزشکی نیز مستعد می‌سازد؛ علاوه بر این، این دسته از ترکیبات لیگاند بسیار خوب و قدرتمندی هستند به گونه‌ای که تهیه کمپلکس از آن‌ها با فلزات واسطه مختلف و استفاده از آن‌ها برای تهیه رزین، مقاومت حرارتی رزین را بسیار ارتقاء می‌دهد [۱۸]. همچنین ترکیبات بازشیف بازدارنده‌های خوردگی خوبی هستند [۱۰، ۱۹]. اصلاحات و دستکاری‌های مختلفی بر روی این دسته از رزین‌ها طی سال‌های اخیر رخ داده است که در ادامه به چندین مورد از آن‌ها اشاره می‌شود: لاشمیکاندهان^۲ و همکارانش با استفاده از ترکیبات بازشیف، کامپوزیت رزین اپوکسی را با استفاده از TiO₂ تهیه کردند که دارای خواص محافظت‌کننده از نور فرابنفش^۳ می‌باشد [۱]. کایا و همکارانش رزین‌های اپوکسی بازشیف را با استفاده از واکنش پلیمریزاسیون تراکمی اکسایشی تهیه کردند [۲۰]. همچنین پخت رزین اپوکسی با ترکیبات مختلف بازشیف خواص ویژه‌ای به آن می‌دهد [۲۱ و ۲۲]. قبلاً نیز ایسام و همکارانش رزین‌های مختلفی را با استفاده از گروه‌های آزومتین تهیه کردند که دارای خواص حرارتی خوبی بودند و همچنین نشان دادند که این رزین‌ها قابلیت استفاده به عنوان بستر در کامپوزیت‌های پلیمری را نیز دارند [۲۳]. رامش و همکارانش نیز از ترکیبات بازشیف جهت اصلاح و بهبود رسانایی حرارتی رزین اپوکسی بهره بردند [۱۲].

در این تحقیق سه ترکیب (دو ترکیب بیس فنل و یک ترکیب بیس کاتکول^۴ از مشتقات بازشیف (آزومتین) تهیه و توسط اپی کلروهیدرین و سود، رزین اپوکسی مربوط به هر کدام تهیه شدند و سپس برخی خواص طیفی، حرارتی و فیزیکی مونومرهای هیدروکسیل‌دار و رزین‌های اپوکسی مورد مطالعه قرار گرفتند.

۲. مواد و روش‌ها

۲.۱. مواد

پارافینیل دی‌آمین، سالیسیل آلدهید، ۳ و ۴-دی هیدروکسی بنزالدهید، ۴-هیدروکسی بنزالدهید، اپی کلروهیدرین، متیل اتیل کتون^۵ و اتانل. کلیه مواد از شرکت مرک و سیگما آلدریج تهیه و بدون هیچگونه خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفتند.

¹ Endocrine

² Lakshmikandhan

³ Ultraviolet-Visible (UV-Vis)

⁴ catechol

⁵ MEK

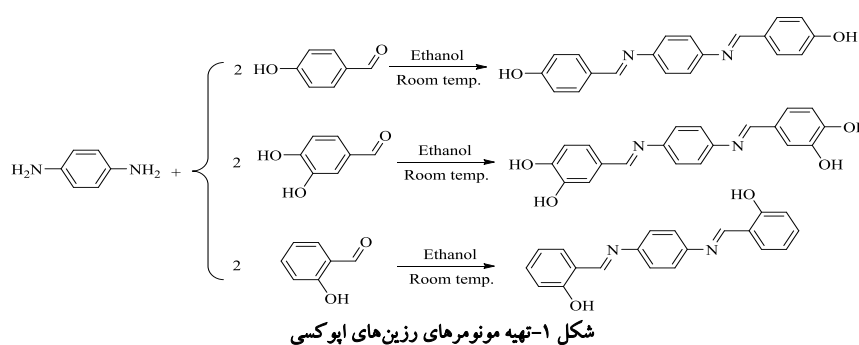
۲.۲. دستگاه‌ها

طیف‌های زیر قرمز با دستگاه FT-IR پراکین‌المر مدل RXI ثبت شدند. قرص هر نمونه توسط مقدار کافی از نمونه به همراه پتاسیم‌پرمید با فشار ۱۰ تن توسط دستگاه پرس تهیه شد. طیف مادون قرمز مونومر و پلیمر با روش عبور در ناحیه اعداد موجی cm^{-1} ۴۰۰۰-۴۰۰ ثبت شدند. طیف‌های $^1\text{H NMR}$ با استفاده از دستگاه BRUKER DRX-250 AVANCE spectrometer در حلال CDCl_3 (کلروفرم دوتره شده) انجام شد. آنالیز عنصری ترکیبات (CHN) توسط دستگاه Thermofinnigan 1112 series EA گرفته شد. نقطه ذوب ترکیبات توسط دستگاه نقطه ذوب گرفته شد. گرانروی رزین‌ها بر اساس روش گرانروی سنجی (بروکفیلد) طبق استاندارد ASTM D 1084 [۲۶] با دستگاه RPM 12 VISCO STAR-R گرفته شدند. آنالیزهای گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC^1) و آنالیز وزن‌سنجی حرارتی (TGA^2) نمونه‌ها توسط دستگاه NETZSCH STA 409 PC/PG در جو نیتروژن گرفته شدند. TGA نمونه‌ها در محدوده دمایی ۲۵ تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد و با سرعت حرارت دهی $10^\circ\text{C}/\text{min}$ انجام شد. آنالیز DSC به منظور مطالعه پخت رزین‌ها مورد استفاده قرار گرفت و به این منظور مقدار ۱۲ میلی‌گرم از رزین‌های اپوکسی [۲۴] تهیه شده به همراه افزودن مقادیر مناسب از پارافینیل دی‌آمین به عنوان عامل پخت جهت آنالیز DSC مورد استفاده قرار گرفتند (وزن نهایی نمونه‌ها: تقریباً ۱۵ میلی‌گرم). پارافینیل دی‌آمین قبل از اختلاط با رزین‌ها، به میزان کافی ساییده شد و سپس به مدت ۲ ساعت در اون خلا در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد به منظور خشک شدن کامل گذاشته شد. مخلوط حاصل به بوتله آلومینیومی DSC جهت آنالیز با سرعت حرارت دهی $10^\circ\text{C}/\text{min}$ و در محدوده دمایی ۰ تا ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد انتقال داده شد [۲۵ و ۱۲].

۳.۲. روش‌ها

۳.۲.۱. تهیه نمونه‌های بیس فنل آزومتین و بیس کاتکول آزومتین

نمونه‌های بیس فنل با توجه به دستورالعمل ارائه شده در [۲۷] تهیه شدند: ابتدا میزان ۱ میلی‌مول (۰/۱۱ گرم) از ترکیب پارافینیل دی‌آمین در حلال اتانل (۲۰ میلی‌لیتر) ریخته و به مدت ۵ دقیقه به منظور حل شدن کامل به هم زده شد. سپس ۲ میلی‌مول از مشتقات آلدهید (پاراهیدروکسی بنزالدهید، ۳ و ۴-دی‌هیدروکسی بنزالدهید و سالیسیل آلدهید) به مخلوط واکنش اضافه و به مدت ۲ ساعت واکنش تحت رفلاکس در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. ترکیب پس از ۲ ساعت تشکیل و با استفاده از روش صاف کردن ساده جداسازی شد (شکل ۱).



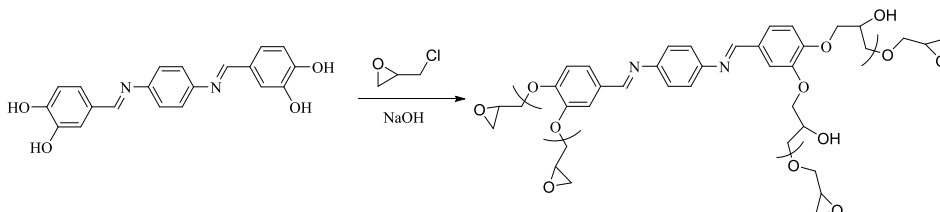
۳.۲.۲. تهیه رزین‌های اپوکسی بر پایه آزومتین

رزین‌های اپوکسی مربوط به هریک از مونومرهای تهیه شده به طریقی که در ادامه گفته شده تهیه شدند. در ابتدا مونومر بازشیف (۰/۰۱ مول) و اپی‌کلروهیدرین (۰/۱۵ مول) درون یک بالن سه دهانه، که با یک میرد، همزن و دماسنج تجهیز شده است، ریخته

¹ Differential scanning calorimetry

² Thermogravimetric analysis

شدند. مخلوط واکنش در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱ ساعت هم‌زده شد. سپس دمای واکنش به ۹۰-۱۰۰ درجه سانتی‌گراد افزایش یافت. محلول غلیظ سدیم هیدروکسید ۵۰ درصد (شامل ۰.۰۲ مول NaOH) بصورت قطره قطره طی ۱ ساعت به مخلوط واکنش اضافه شد. سپس واکنش در دمای مذکور تحت رفلاکس قرار گرفت. پس از انجام واکنش، مخلوط واکنش کنار گذاشته و به منظور حذف نمک‌های معدنی مثل سدیم کلرید با آب شسته و با اسید ۳۷٪ HCl خنثی شد. اپی کلروهیدرین اضافی نیز با استفاده از دستگاه روتاری متصل به پمپ خلأ حذف شد. مخلوط به مدت ۲۴ ساعت درون اون در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. واکنش تهیه رزین حاصل از مونومر PPIDHB به عنوان مثال در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲- رزین اپوکسی تهیه شده از PPIDHB

۳.۳.۲. تعیین وزن اکسی‌والان اپوکسید (EEW) برای رزین‌ها

وزن اکسی‌والان اپوکسی رزین‌ها بر اساس استاندارد ASTM 1652-04 [۲۸] طبق رابطه (۱) محاسبه شد. مقدار ۰/۳ گرم از رزین اپوکسی تهیه شده توزین شده و درون یک بشر ۱۰۰ میلی‌لیتر ریخته می‌شود و آن را در کلروفورم و کلروبنزن به نسبت یک به یک حل کرده و چند قطره شناساگر کریستال واپولت^۱ به آن اضافه شده (تیتراشونده) و توسط ۰/۱ HBr نرمال تیترا می‌شود. نقطه پایانی، تغییر رنگ از سبز به سبز-آبی می‌باشد. مقدار اپوکسی در رزین توسط رابطه (۱) محاسبه می‌شود:

$$EEW = 1000 \cdot \frac{\text{وزن رزین (g)}}{N \times V} \quad (1)$$

که در آن N و V نرمالیه و حجم HBr استفاده شده برای تیتراسیون می‌باشد. نرمالیه HBr برای این آزمایش ۰/۱ نرمال می‌باشد. استانداردسازی HBr (تیترانت) مطابق با رابطه (۲) انجام شد [۲۸]:

$$N_{HBr} = \frac{\text{وزن ف تالات (گرم)}}{\text{حجم مصرفی} \times HBr} \cdot 1000 \quad (2)$$

EEW برای یک رزین نشان می‌دهد که چه مقدار از یک رزین حاوی یک اکسی‌والان گرم اپوکسید می‌باشد؛ بنابراین، با محاسبه EEW می‌توان به میزان عامل پخت مناسب جهت پخت رزین‌ها دست یافت.

۴.۳.۲. پخت رزین اپوکسی

با تعیین مقدار لازم از عامل پخت (پارافنیلن دی‌آمین) (هاردنر) و با توجه به نتایج حاصل از گرماسنجی روبشی تفاضلی، پخت رزین‌ها بصورتی که در ادامه گفته می‌شود صورت گرفت: ۰.۵ گرم از هر کدام از رزین‌ها با پارافنیلن دی‌آمین در MEK به عنوان حلال مخلوط شدند تا یک محلول ۱۰ درصدی از مخلوط واکنش بدست آید. پس از تبخیر حلال در دمای اتاق، مخلوط مورد نظر کاملاً در اون خلأ خشک و به دلیل جلوگیری کامل از واکنش پخت در دمای ۱۰°C- نگهداری شد. یک نسبت استوکیومتری از رزین: عامل پخت (۱:۲) برای عمل پخت مورد استفاده قرار گرفت. واکنش پخت رزین‌ها ابتدا در دمای ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت و سپس در دمای ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱ ساعت به منظور پخت ثانویه انجام شد [۲۷]؛ (این مرحله یعنی پخت ثانویه فقط برای رزین‌های PPISA و PPIDHB انجام گرفت).

¹ Crystal Violet

۳. بررسی و تحلیل نتایج

۳.۱. شناسایی ترکیبات بیس فنل

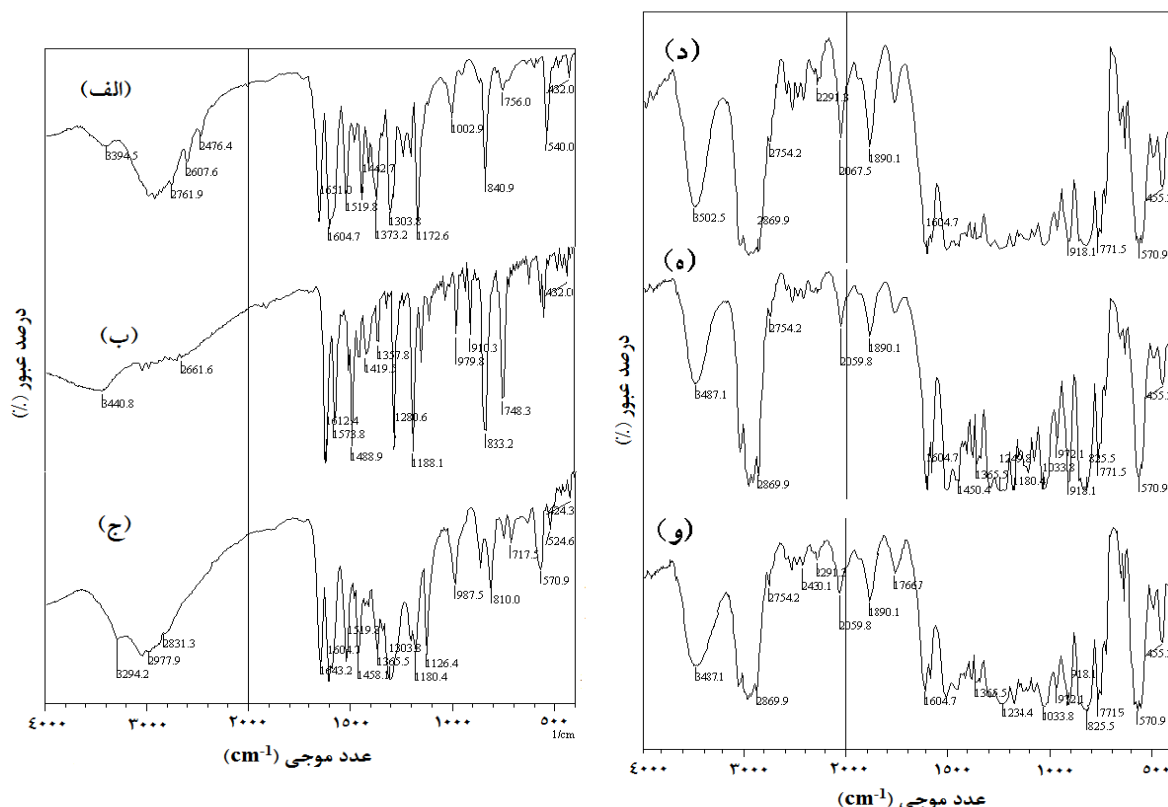
خصوصیات فیزیکی و ساختاری شامل نقطه ذوب، جرم مولکولی، آنالیز عنصری و رنگ ترکیبات بیس فنل و بیس کتکول تهیه شده در جدول (۱) آورده شده است.

جدول ۱- نتایج حاصل از آنالیز عنصری و برخی خصوصیات فیزیکی ترکیبات بیس فنل تهیه شده

رنگ	نقطه ذوب	آنالیز عنصری؛ درصد تجربی (درصد تئوری)			جرم مولکولی (g/mol)	ترکیب بیس فنل
		درصد N	درصد H	درصد C		
زرد	۳۲۰-۳۱۸	۸.۱۰ (۸.۸۶)	۴.۴۲ (۵.۰۶)	۷۱.۵۵ (۷۵.۹۵)	۳۱۶	PPIPHP (C ₂₀ H ₁₆ N ₂ O ₂)
قرمز	۳۴۴-۳۴۶	۷.۶۶ (۸.۰۴)	۴.۲۲ (۴.۶۰)	۶۷.۱۶ (۶۸.۹۶)	۳۴۸	PPIDHB (C ₂₀ H ₁₆ N ₂ O ₄)
زرد تیره	۱۹۰-۱۹۲	۸.۵۰ (۸.۸۶)	۴.۸۰ (۵.۰۶)	۷۳.۳۰ (۷۵.۹۵)	۳۱۶	PPISA (C ₂₀ H ₁₆ N ₂ O ₂)

۳.۲. آنالیز مونومرها و رزین توسط دستگاه تبدیل فوریه مادون قرمز

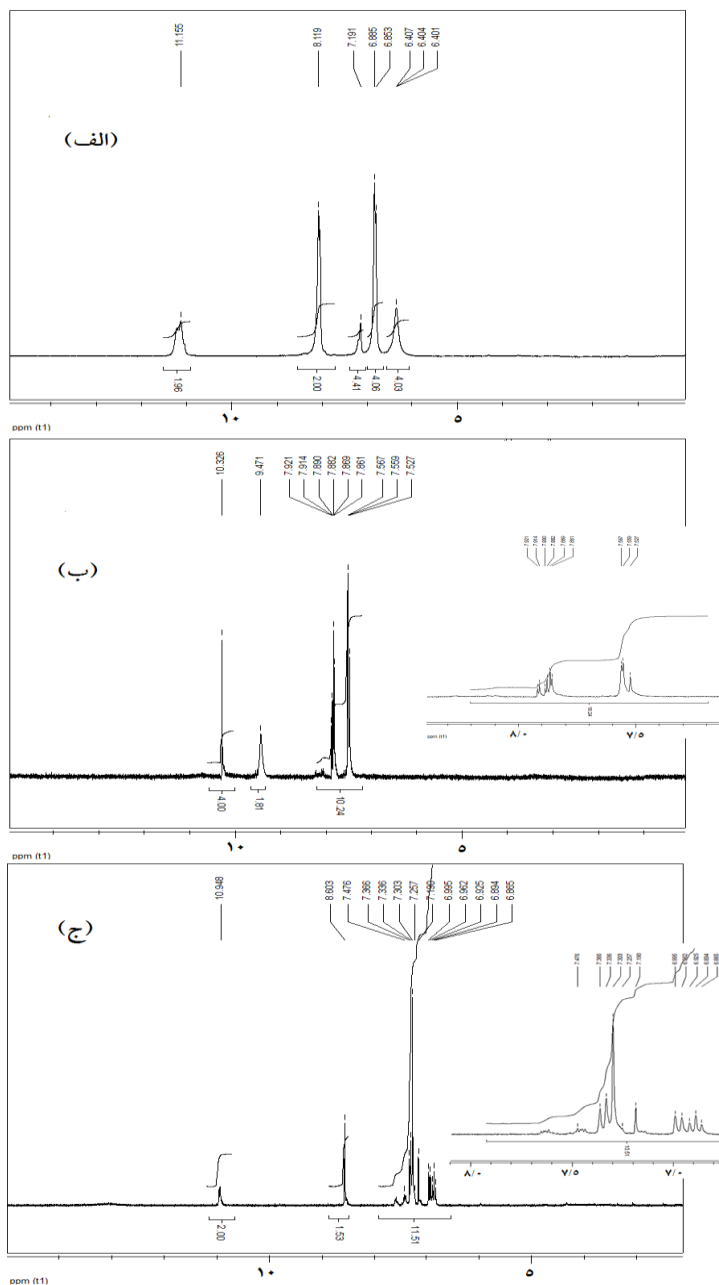
ارتعاشات کششی مربوط به پیوند آزومتین (-HC=N-) برای ترکیبات بیس فنل PPIDHB و PPISA، PPIPHP به ترتیب در 1651 cm^{-1} ، 1612 cm^{-1} و 1643 cm^{-1} ظاهر شده‌اند [۱] (شکل ۱ به ترتیب الف)، (ب) و (ج)). دیگر پیک مشخص برای این ترکیبات ارتعاش کششی مربوط به گروه‌های هیدروکسیل می‌باشد که در نواحی 3200 cm^{-1} تا 3400 cm^{-1} کاملاً مشهود می‌باشد. طیف‌های FTIR رزین‌های اپوکسی حاصل از ترکیبات بیس فنل مذکور نیز در شکل ۱ (د)، (ه) و (و) نشان داده شده‌اند.



شکل ۱- طیف فوریه مادون قرمز از PPIPHP (الف) و رزین PPIPHP (د)، PPISA (ب) و رزین PPISA (ه)، PPIDHB (ج) و رزین PPIDHB (و).

۳.۳. آنالیز مونومرها توسط دستگاه رزونانس مغناطیس هسته پروتون

طیف‌های ^1H NMR از ترکیبات بیس فنل آزومتین (PPIDHB، PPIPHP و PPISA) در شکل ۲ نشان داده شده‌اند. همانطور که در اشکال مشخص است رزونانس پروتون گروه‌های فنلی در نواحی ۱۰ ppm و ۱۱ ppm برای ترکیبات ظاهر شده است. پیک مشخصه مهم در ترکیبات بازشیف رزونانس پروتون مربوط به گروه آزومتین می‌باشد که برای ترکیبات PPIPHP، PPIDHB و PPISA به ترتیب در ۸/۱۲ ppm، ۹/۴۷ ppm و ۸/۶۰ ppm ظاهر شده است. رزونانس پروتون‌های آروماتیک در ۶/۴۰ - ۷/۲۰ ppm برای PPIPHP، ۷/۵ - ۷/۹۲ ppm برای PPIDHB و ۶/۸۶ - ۷/۴۷ ppm برای PPISA دیده می‌شوند. نتایج حاصل از FTIR، آنالیز عنصری و ^1H NMR بخوبی تهیه ترکیبات بیس فنل PPIDHB، PPIPHP و PPISA مورد نیاز برای پلیمریزاسیون را نشان می‌دهند.



جابجایی شیمیایی (ppm)

شکل ۲- طیف‌های ^1H NMR حاصل از PPIPHP (الف)، PPIDHB (ب)، PPISA (ج).

۴.۳. محاسبه EEW برای رزین‌ها و رزین‌های پخت شده

EEW برای ترکیبات، بصورت گفته شده در قسمت تجربی، اندازه‌گیری و نتایج در جدول (۲) آورده شده است. جهت مشخص شدن پخت رزین‌ها، EEW پس از پخت رزین‌ها نیز اندازه‌گیری شد (جدول ۲).

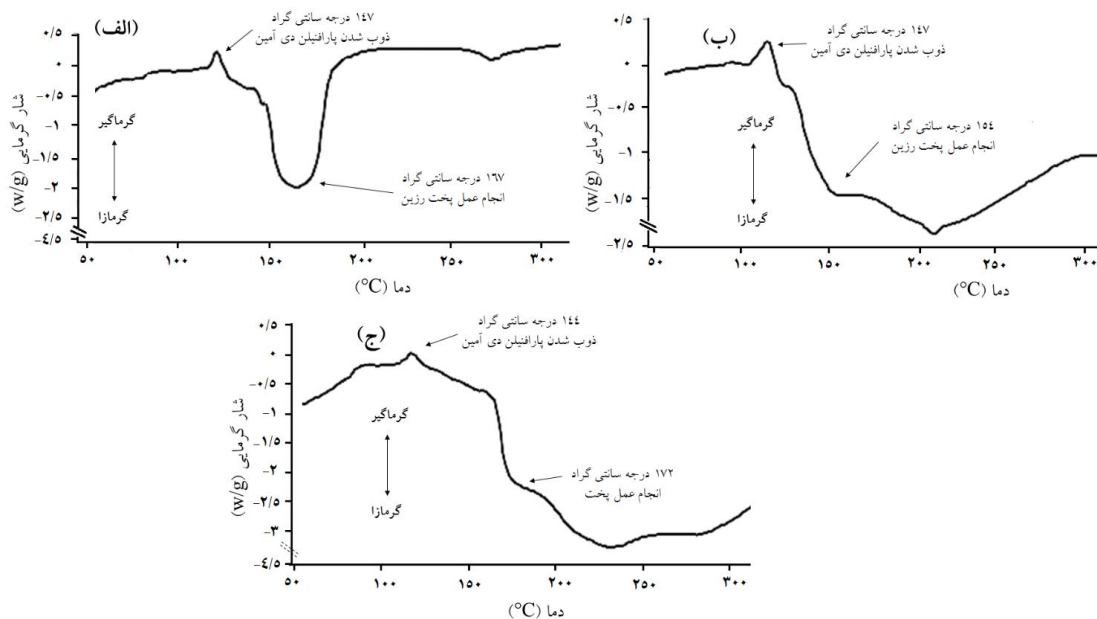
جدول ۲- نتایج حاصل از تعیین وزن اکسی‌والان ابوکسید برای رزین‌های اپوکسی تهیه شده

EEW رزین‌ها پس از پخت	میزان عامل پخت ^c در نظر گرفته شده ^d (mmol)	حجم HBr مصرفی (میلی‌لیتر) ^b	EEW	نمونه‌ها ^a
۲۰۵	۱/۴	۵/۱	۱۷۶	PPIPHP
۱۹۷	۱/۷	۵/۳	۱۵۵	PPIDHB
۲۱۰	۱/۴	۵/۰	۱۸۰	PPISA

^a جرم نمونه برای تمام آزمایشات ۰/۱ گرم می‌باشد. ^b نرمالیت HBr (تیترانت)، ۰/۱ N می‌باشد. ^c عامل پخت: پارافیلین دی‌آمین. ^d ۰/۵ گرم از هر رزین برای عمل پخت مورد استفاده قرار گرفت.

۴.۵. بررسی پخت رزین توسط آنالیز گرماسنجی روبشی تفاضلی

پخت یک رزین را می‌توان توسط گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) مورد بررسی قرار داد [۲۵]. در نمودار DSC رزین‌ها به هنگام پخت، پیک گرمازا^۱ مشاهده می‌شود که خود شاهدی بر واکنش پخت یا ایجاد پیوند عرضی برای یک رزین می‌باشد [۲۹]. نتایج حاصل از آنالیز DSC نشان می‌دهد که پیک گرمازا مربوط به پخت رزین‌های PPIPHP، PPIDHB و PPISA به ترتیب در ۱۶۷، ۱۵۴ و ۱۷۲ درجه سانتی‌گراد ظاهر شده است (شکل ۳ به ترتیب الف)، (ب) و (ج). PPIPHP پیک بسیار مشخص و گرمازا برای پخت در ۱۶۷ درجه سانتی‌گراد نشان می‌دهد درحالی‌که برای دو رزین دیگر علاوه بر این پیک، یک پیک گرمای دیگری هم مشاهده می‌شود؛ که اعتقاد بر این است که پخت ثانویه (post-curing یا پس‌پخت) رخ داده است. نقطه ذوب مربوط به پارافیلین دی‌آمین نیز بصورت یک پیک گرماگیر در ۱۴۷ یا ۱۴۴ درجه سانتی‌گراد ظاهر شده است. توجه به اینکه پخت یک رزین با یک عامل پخت مشخص در دمای پایین یک مزیت محسوب می‌شود [25]، بنابراین پارافیلین دی‌آمین بهترین عملکرد را برای PPIDHB دارد (پخت در دمای ۱۵۴ درجه سانتی‌گراد). علاوه بر این عدم مشاهده پیک گرماگیر مربوط به نقطه ذوب را نیز می‌توان به موفقیت آمیز بدون واکنش پخت نسبت داد.

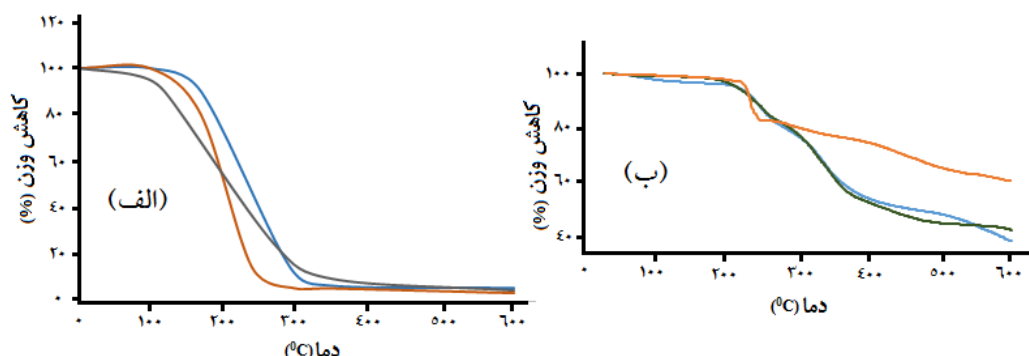


شکل ۳- نمودارهای DSC از رزین‌های اپوکسی PPIPHP (الف)، PPIDHB (ب) و PPISA (ج) به همراه پارافیلین دی‌آمین به عنوان عامل پخت

¹ exothermic

۶.۳. آنالیزهای TGA

شکل ۴ نمودارهای حاصل از آنالیز وزن‌سنجی حرارتی برای مونومرها و رزین‌های پخت شده را نشان می‌دهد. همانطور که از شکل ۴(الف) مشخص است تجزیه حرارتی همه مونومرها در یک مرحله بین دماهای 100°C – 310°C صورت می‌گیرد که تا این دماها هر سه مونومر متحمل حدود ۹۵ درصد کاهش وزن می‌شوند که تا دمای 600°C ادامه پیدا می‌کند و نشان‌دهنده ترکیبات کربونیزه حاصل از تجزیه حرارتی مونومرها می‌باشد. رزین‌های پخت شده نیز مورد آنالیز TGA قرار گرفتند (شکل ۴(ب)). همانطور که از نمودارهای TGA مشخص است، رزین‌های پخت شده از مقاومت حرارتی خوبی برخوردار هستند. افزایش مقاومت حرارتی رزین‌های پخت شده نسبت به مونومرهای مربوطه‌شان موفقیت‌آمیز بودن عمل پخت رزین و ایجاد پیوندهای عرضی بین زنجیرهای پلیمری را نشان می‌دهد. رفتار حرارتی رزین PPIDHB بسیار متفاوت از دو رزین دیگر می‌باشد (شکل ۴(ب-نارنجی)) و تنها کاهش وزن ۱۵/۵ درصدی در فاصله بین 186°C تا 258°C (تجزیه پلیمر) نشان می‌دهد؛ این اثر احتمالاً به دلیل بیشتر بودن گروه‌های اپوکسی و همچنین چگالی پیوندهای عرضی بیشتر در این رزین نسبت به دو رزین دیگر می‌باشد. همچنین نشان می‌دهد که میزان گروه‌های اپوکسی قرار گرفته بر روی مونومر تأثیر زیادی بر روی پایداری حرارتی رزین می‌گذارد. درحالی‌که برای دو رزین دیگر نمودار تقریباً مشابه و در دو مرحله صورت می‌گیرد. این دو کاهش وزن برای رزین‌های PPIPHP و رزین PPISA و PPIDHB (به ترتیب آبی و مشکی در شکل ۴-ب) به ترتیب در حوالی 147°C و 345°C می‌باشد. کاهش وزن پس از 258°C درجه‌سانتی‌گراد با یک شیب ملایم تا 600°C درجه‌سانتی‌گراد ادامه می‌یابد. کاهش وزن ابتدایی احتمالاً به دلیل خروج مولکول‌های آب محبوس شده در شبکه رزین [۳۰]، (این کاهش وزن برای PPIDHB با شیب و سرعت بیشتری رخ می‌دهد) و کاهش وزن دوم که با یک شیب ملایم تا 600°C درجه‌سانتی‌گراد همراه است ممکن است به دلیل تجزیه بخش‌های با جرم مولکولی پایین [۳۱ و ۳۲] در رزین‌ها باشد.



شکل ۴- طیف‌های TGA از مونومرهای بیس قتل (الف) و رزین‌های اپوکسی پخت شده (ب): PPIDHB و رزین پخت شده PPIDHB (به ترتیب نارنجی در (الف) و (ب))، PPIPHP و رزین PPIPHP (به ترتیب آبی و مشکی در (الف) و (ب)) و PPISA و رزین پخت شده PPISA (به ترتیب مشکی در (الف) و (ب))

۷.۳. تعیین گرانیوی رزین‌ها

گرانیوی رزین‌ها قبل و بعد از پخت طبق استاندارد ASTM D 1084 اندازه‌گیری شدند و نتایج حاصل از آن در جدول (۳) آورده شده است. همانطور که مشخص است رزین‌ها از گرانیوی خوبی برخوردار هستند و عمل پخت روی رزین‌ها نیز سبب افزایش گرانیوی رزین‌ها می‌شود.

جدول ۳- نتایج حاصل از محاسبه گرانیوی رزین‌ها قبل و بعد از پخت (cp)

رزین‌ها	گرانیوی رزین‌ها قبل از پخت	گرانیوی رزین‌ها بعد از پخت	افزایش گرانیوی رزین پس از پخت (%)
PPIPHP	۳۶۸	۳۹۵	۷/۳
PPIDHB	۳۹۸	۴۱۵	۴/۲
PPISA	۳۶۸	۳۹۸	۸/۱

۴. نتیجه گیری

در این پژوهش، رزین های اپوکسی جدیدی بر پایه ترکیبات آزمون تهیه و خواص آن ها مورد بررسی قرار گرفت. رزین ها در یک فرایند دو مرحله ای تهیه شدند: ۱-تهیه مونومرهای بازشیف توسط یک واکنش تراکمی و ۲-واکنش پلیمریزاسیون و تهیه رزین با استفاده از ECH و سود. رزین ها توسط پارافینیلن دی آمین پخت شدند و توسط دستگاه DSC مورد آنالیز قرار گرفتند. پخت رزین در محدوده دمایی ۱۵۰ تا ۱۷۰ درجه سانتی گراد رخ می دهد که سبب افزایش ۴ تا ۸ درصدی در گرانشی رزین ها می شود. آنالیز TGA از رزین های پخت شده مقاومت حرارتی بسیار خوبی را برای رزین ها نشان می دهد. همچنین در این تحقیق نشان داده شد که افزایش گروه های اپوکسی در یک مونومر، سبب افزایش گرانشی و چگالی پیوند عرضی و در نتیجه مقاومت حرارتی در یک رزین اپوکسی می شود.

۵. فهرست نمادها

BPA = Bisphenol A; ECH = Epichlorohydrin, MEK = Methyl Ethyl Ketone; FTIR = Fourier Transform Infrared Spectroscopy; ¹H NMR = Proton Nuclear Magnetic Resonance; DSC = Differential Scanning Calorimetry; TGA = Thermogravimetric Analysis; EEW = Epoxy Equivalent Weight.

۶. قدردانی

بدین وسیله نویسندگان مقاله از حمایت های مالی معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه گلستان صمیمانه تشکر می نمایند.

۷. مراجع

1. Lakshmikandhan, T. and Alagar, M. (2015). Development and Characterization of Functionalized Tio₂-Reinforced Schiff Base Epoxy Nanocomposites, *High Perform. Polym.*, 27(7), 813-823.
2. Raquez, J.M., Deléglise, M., Lacrampe, M.F. and Krawczak, P. (2010). Thermosetting (Bio) Materials Derived from Renewable Resources: A Critical Review, *Prog. Polym. Sci.*, 35(4), 487-509.
3. Kovacic, P. (2010). How Safe is Bisphenol A? Fundamentals of Toxicity: Metabolism, Electron Transfer and Oxidative Stress, *Med. Hypotheses*, 75(1), 1-4.
4. Nakamura, D., Yanagiba, Y., Duan, Z., Ito, Y., Okamura, A., Asaeda, N., Tagawa, Y., Li, C., Taya, K., Zhang, S.Y. and Naito, H. (2010). Bisphenol A May Cause Testosterone Reduction by Adversely Affecting Both Testis and Pituitary Systems Similar to Estradiol, *Toxicol. Lett.*, 194(1), 16-25.
5. Keri, R.A., Ho, S.M., Hunt, P.A., Knudsen, K.E., Soto, A.M. Prins, and G.S. (2007). An Evaluation of Evidence for The Carcinogenic Activity of Bisphenol A, *Reprod. Toxicol.*, 24(2), 240-252.
6. Avissar-Whiting, M., Veiga, K.R., Uhl, K.M., Maccani, M.A., Gagne, L.A., Moen, E.L. and Marsit, C.J. (2010). Bisphenol A Exposure Leads to Specific MicroRNA Alterations in Placental Cells, Bisphenol, *Reprod. Toxicol.*, 29(4), 401-406.
7. Xu, X., Ye, Y., Li, T., Chen, L., Tian, D., Luo, Q. and Lu, M. (2010). Bisphenol-A Rapidly Promotes Dynamic Changes in Hippocampal Dendritic Morphology Through Estrogen Receptor-Mediated Pathway by Concomitant Phosphorylation of NMDA Receptor Subunit NR2B, *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 249(2), 188-196.
8. Golub, M.S., Wu, K.L., Kaufman, F.L., Li, L.H., Moran-Messen, F., Zeise, L., Alexeff, G.V. and Donald, J.M. (2010). Bisphenol A: Developmental Toxicity from Early Prenatal Exposure, *Birth Defects Res. B Dev. Reprod. Toxicol.*, 89(6), 441-466.
9. Mija, A., Cascaval, C.N., Stoica, G., Rosu, D. and Simionescu, B.C. (1996). Synthesis and Characterization of Some Epoxy Resins Bearing Azomethine Groups, *Eur. Polym. J.*, 32(6), 779-783.
10. Atta, A.M., Shaker, N.O. and Maysour, N.E. (2006). Influence of The Molecular Structure On the Chemical Resistivity and Thermal Stability of Cured Schiff Base Epoxy Resins, *Prog. Org. Coat.*, 56(2), 100-110.

11. Waśkiewicz, S., Zenkner, K., Langer, E., Lenartowicz, M. and Gajlewicz, I. (2013). Organic Coatings Based On New Schiff base Epoxy Resins, *Prog. Org. Coat.*, 76(7), 1040-1045.
12. Ramesh, P., Ravikumar, L. and Burkanudeen, A.R. (2012). Synthesis and Characterization of Epoxy-Containing Schiff-base and Phenylthiourea Groups for Improved Thermal Conductivity, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 51(2), 140-145.
13. Atta, A.M., Shaker, N.O. and Maysour, N.E. (2006). Influence of the Molecular Structure On the Chemical Resistivity and Thermal Stability of Cured Schiff Base Epoxy Resins, *Prog. Org. Coat.*, 56(2), 100-110.
14. Chantarasiri, N., Sutivisedsak, N. and Pouyuan, C. (2001). Thermally Stable Metal-Containing Epoxy Polymers from An Epoxy Resin-Schiff Base Metal Complex-Maleic Anhydride System, *Eur. Polym. J.*, 37(10), 2031-2038.
15. Omar, I.H., Zucchi, F. and TrabANELLI, G. (1986). Schiff Bases as Corrosion Inhibitors of Copper and Its Alloys in Acid Media, *Surf. Coat. Technol.*, 29(2), 141-151.
16. Monticelli, C., Brunoro, G., Frignani, A. and Marchi, A. (1986). Inhibitive Action of Some Schiff Bases and Amines Towards the Corrosion of Copper in an Aqueous Alcoholic Medium, *Surf. Coat. Technol.*, 27(2), 175-186.
17. Fugu, M.B., Ndahi, N.P., Paul, B.B. and Mustapha, A.N. (2013). Synthesis, Characterization, and Antimicrobial Studies of Some Vanillin Schiff Base Metal (II) Complexes, *J. Chem. Pharm. Res.*, 5, 22-28.
18. Ahamad, T. and Nishat, N. (2008). New Antimicrobial Epoxy-Resin-Bearing Schiff-Base Metal Complexes, *J. Appl. Polym. Sci.*, 107(4), 2280-2288.
19. Atta, A.M., Shaker, N.O., Abdou, M.I. and Abdelfatah, M. (2006). Synthesis and Characterization of High Thermally Stable Poly (Schiff) Epoxy Coatings, *Prog. Org. Coat.*, 56(2), 91-99.
20. Kaya, İ., Doğan, F. and Gül, M. (2011). A New Schiff Base Epoxy Oligomer Resin: Synthesis, Characterization, and Thermal Decomposition Kinetics, *J. Appl. Polym. Sci.*, 121(6), 3211-3222.
21. Chattha, M.S., Cassatta, J.C. and Siegl, W.O. (1987). Cure of Epoxy Resins with A New Dicarboxy-Bis-Azomethine, *J. Appl. Polym. Sci.*, 33(5), 1829-1834.
22. Sharma, P. (2013). Thermal Behaviour of Diglycidyl Ether of Bisphenol-A (DGEBA), *Int. J. Chem. Tech. Res.*, 5(4), 2011-2017.
23. Issam, A., Khalil, H.A. and Rosl, W. (2004). "New Epoxy Resins Based on Azomethine Groups for Potential Polymer Applications", Woodhead Publishing, Australia, 149-153, 2004.
24. Culbertson, B.M. and Xue, Y. (1977). Synthesis of 2-(p-Aminophenyl) Oxazoline and Its Cationic Polymerization Studies by Differential Scanning Calorimetry, *Pure Appl. Chem.*, 34(9), 1737-1746.
25. Wan, J., Gan, B., Li, C., Molina-Aldareguia, J., Kalali, E.N., Wang, X. and Wang, D.Y. (2016) A Sustainable, Eugenol-Derived Epoxy Resin with High Biobased Content, Modulus, Hardness and Low Flammability: Synthesis, Curing Kinetics and Structure–Property Relationship, *Chem. Eng. J.*, 284, 1080-1093.
26. Standard Test Methods for Viscosity of Adhesives Active Standard, Book of Standards, 15.06, ASTM D 1084, 2016.
27. Kaya, İ. and Gül, M. (2013). Synthesis, Characterization and Some Properties of Epoxy Resins Containing Azomethine Bonding, *Chin. J. Polym. Sci.*, 31(8), 1087-1095.
28. Standard Test Method for Epoxy Content of Epoxy Resins, Book of Standards, 06.03, ASTM D 1652-11e1, 2011.
29. Zheng, Y., Zou, B. and Yuan, L. (2013). Structure and Properties of Novel Epoxy Resins Containing Naphthalene Units and Aliphatic Chains, *Iran. Polym. J.*, 22(5), 325-334.
30. Prabhakar, L.D. and Marysalar, A. (1997). Spectral Characteristics and Analytical Applications of Polymer–Metal Complexes Derived from Poly (salicylaldehyde acrylate)–Divinylbenzene Semicarbazone Resins, *Polym. Int.*, 42(2), 149-156.
31. Samal, S., Acharya, S., Dey, R.K. and Ray, A.R. (2002). Synthesis and Metal Ion Uptake Studies of Chelating Resins Derived from Formaldehyde–Furfuraldehyde Condensed Phenolic Schiff Bases of 4, 4'-Diaminodiphenylether and o-Hydroxyacetophenone, *Talanta*, 57(6), 1075-1083.
32. Othman, M.K., Al-Qadri, F.A. and Al-Yusufy, F.A. (2011). Synthesis, Physical Studies and Uptake Behavior of: Copper (II) And Lead (II) by Schiff Base Chelating Resins, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 78(5), 1342-1348.

Synthesis, Spectral and Thermal Studies of New Azomethine-based Epoxy Resins

Milad Kazemnejadi^{1*}, Mahsa Nikookar², Alireza Shakeri³, Mohammad Mohammadi⁴

Research Laboratory of Polymer Chemistry, Department of Chemistry, College of Sciences, Golestan University, Gorgan, Iran

¹ PhD in organic-polymer chemistry, Faculty of sciences, Chemistry Department, Shiraz University, Shiraz, Iran.

² MSc. in inorganic chemistry, Department of Chemistry, College of Sciences, Yasuj University, Yasuj, Iran

³ Professor of Engineering and Polymer Industry, Faculty of Chemistry, University College of Science, University of Tehran, Tehran, Iran.

⁴ MSc. in polymer chemistry, Department of Chemistry, College of Sciences, Golestan University, Gorgan, Iran

Abstract

Due to toxicity and low thermal resistance of bisphenol A (BPA), Schiff base compounds have become a viable alternative to these compounds to preparation of epoxy resins. In the present study, three new epoxy resin were prepared using their respective hydroxyl-substituted Schiff base monomers (instead BPA) in two stages. Schiff base compounds were prepared in a one-stage process through a condensation reaction, and in the second stage was performed by reaction between Schiff base monomers and epichlorohydrin (ECH) in the presence of NaOH to produce epoxy resin. Monomers and epoxy resins were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), proton nuclear magnetic resonance (¹H NMR) and elemental analysis (CHN). Furthermore, curing of resins and cured resins were studied by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA) respectively. Epoxy equivalent weight (EEW) and viscosity of the resins were measured before and after curing by a titration method.

Keywords: Epoxy resin, Azomethine (Schiff base), Thermal analysis, Curing, Epoxy equivalent weight.

¹ Corresponding author; Tel: 09154253595, Email: miladkazemnejad@yahoo.com