

Research Paper

Thermal stability of cured epoxy resin with benzylidene bis-(4-hydroxycoumarin) derivatives

GhasemRahpaima^{1*}, Jalil Khezri²

1 Department of Chemistry, Islamic Azad University, Lamard Branch, Lamard, Fars, Iran

2 PhD student in organic chemistry, Faculty of Chemistry, Islamic Azad University, Lamard branch, Lamard, Fars, Iran

Keywords:

epoxy resin, nanocomposite, 4-hydroxycoumarin, date palm, thermal stability

Abstract In this research, benzylidene bis-(4-hydroxycoumarin) derivatives were used as a curing agent to prepare epoxy resin with high performance and excellent thermal stability. For this purpose, 4 benzylidene bis 4-hydroxycoumarin derivatives were synthesized using 2-aminophenol/palm tar polymer nanocomposite catalyst. Scanning Electron Microscope (SEM) technique was used to investigate the morphology of cured epoxy resin. The comparison of parameters of degradation start temperature, residual carbon yield and kinetic parameters was done to evaluate the thermal stability of cured epoxy resin using thermogravimetric analysis (TGA). The results showed that the epoxy resin cured with 3,3'-(4-nitrobenzylidene)bis(4-hydroxy-coumarin) has a higher degradation start temperature and carbon efficiency than other derivatives, after the 4-nitro derivative in the order of derivatives 4-chloro, 4-fluoro and 4-methyl have higher thermal stability, so it can be said that the nitro group has provided higher thermal stability than chlorine, fluorine and methyl for cured epoxy resin. Benzylidene 4-hydroxycoumarin derivatives bring high thermal stability to cured epoxy resin due to having aromatic rings

Citation: Thermal stability of cured epoxy resin with benzylidene bis-(4-hydroxycoumarin) derivatives, Journal of Nanochemistry & Electrochemistry, 2025;

Extended Abstract

Introduction

Today, with the increasing progress of industry and technology, polymer materials have attracted a lot of attention due to their high strength-to-weight ratio and unique properties. Epoxy resins have found many applications in various branches of science and industry due to their prominent features such as high chemical stability, excellent adhesion and coating for various substrates, good mechanical properties, low volume loss during curing, high impact resistance and tensile strength, good electrical resistance, thermal stability and compatibility with a wide range of reinforcements. The characteristics and properties of the epoxy resin mentioned earlier depend on its curing system. Choosing the type of curing agent is one of the most important parameters affecting the properties of cured epoxy resin. Due to the importance of the role of the hardening agent in the curing system, many researches have been conducted to improve the properties of epoxy resin through curing with different hardening agents. In the present research, benzylidene bis-(4-hydroxycoumarin) derivatives (Figure 1) were synthesized as a curing agent using poly-2-aminophenol and palm kernel in an efficient method, then the effect of the chemical structure of the curing agent on the thermal properties of the cured epoxy resin was investigated and its thermal properties were evaluated by the thermal gravimetric test method.

Materials and Methods

All chemicals and solvents used in this study were obtained from Merck and Aldrich and were used without further purification. Also, diglycidyl ether bisphenol A (DGEBA) epoxy resin was obtained from Iran Petrochemical. An electron microscope (SEM) was used to study and estimate the size of nanoparticles. An electrothermal device was used to measure the melting point of the synthesized samples. The thermal stability of the prepared epoxy resin samples was checked

using a thermal gravimetric analyzer (TGA). Taroon-Nakhl, which is used in this research, is known as a waste of agricultural products. After the preparation of palm kernel, to prepare 1 gram of 40% nanocomposite, first, 0.4 grams of palm kernel and 0.6 grams of monomer (2-aminophenol) were weighed and added to 100 ml of 1 M HCl solution and placed in an ultrasonic bath for 30 minutes. Then, 1.48 grams of $[(KIO)_3]$ initiator was dissolved in 20 ml of distilled water and transferred to the buret. The solution inside the burette was slowly added to the mixture of monomer, palm kernel and hydrochloric acid in a period of 30 minutes. During this time, the solution was well stirred by a stirrer. Finally, after smoothing the formed composite, the precipitate was washed using 100 ml of methanol and dried in an oven at 50-60 degrees Celsius for 24 hours. The synthesis of benzylidene-bis-(4-hydroxycoumarin) derivatives using conductive polymer nanocomposite based on 2-aminophenol and palm tar as a heterogeneous and efficient catalyst has been previously reported by our research team [13]. For this purpose and during the curing process, epoxy resin was mixed with a curing agent (hardener) with a specific stoichiometric ratio and became completely homogeneous. (0.114 g of epoxy resin was added to 0.228 g of benzylidene-bis-(4-hydroxycoumarin) derivatives hardener) The sample was first placed in the oven for 24 hours at a temperature of 80°C and then at a temperature of 120°C for 6 hours under slow cooking conditions to complete the baking process.

Results & Discussion

In this section, the nanocomposite dimensions and structural characteristics of benzylidene-bis-(4-hydroxycoumarin) derivatives synthesized by different techniques were investigated. In order to study the thermal degradation kinetics of epoxy resin cured with benzylidene bis-(4-hydroxycoumarin) derivatives, thermal

gravimetric analysis was performed and the resulting data were analyzed. Finally, by calculating the activation energy, the thermal stability of the synthesized resins was compared with each other. Determining the particle size and examining the surface morphology of poly-2-aminophenol and 2-aminophenol/palm frond nanocomposite was done using the scanning electron microscope technique. The corresponding SEM images shown in Figure 2 show that the average size of the 40% nanocomposite particles is around 41 nm. Due to the placement of tarone fibers as the core and the arrangement of polymer particles on it, a structure with uniform distribution and smaller particle size is formed. The results of the melting point of benzylidene bis-(4-hydroxycoumarin) derivatives (Table 1) showed that the obtained numbers correspond to the available sources [13]. Derivatives of benzylidene bis-(4-hydroxycoumarin) were baked and thermal gravimetric analysis (TGA) was used to check its stability. According to the curves in Figure 3, curing with curing agent 3,3'-(4-nitrobenzylidene)-bis-(4-hydroxycoumarin) shows the highest resistance, and curing with curing agent 3,3'-(4-methylbenzylidene)-bis-(4-hydroxycoumarin) shows the lowest thermal resistance. Activation energy (E_a) and kinetic parameters of epoxy resin cured with benzylidene bis-(4-hydroxycoumarin) derivatives are given in Table 2. The SEM images related to epoxy resin cured with 3,3'-(4-nitrobenzylidene)-bis-(4-hydroxycoumarin) in Figure 6 show the scattering of particles in the images and lumpiness.

Conclusion

As a result of curing epoxy resin with benzylidene 4-hydroxycoumarin derivatives, epoxy resin with high performance and excellent thermal stability was created. Benzylidine derivatives of 4-hydroxycoumarin were synthesized in the presence of 2-aminophenol/palm talc nanocomposite catalyst. The thermal stability of the cured epoxy resin was analyzed by comparing the degradation start temperatures, residual carbon content and

kinetic parameters obtained using thermogravimetric analysis. The results showed that the derivative with 4-nitro has a higher decomposition start temperature and residual carbon, and as a result, it has a higher thermal stability than other derivatives. Epoxy resins cured with benzylidene 4-hydroxycoumarin derivatives have high thermal stability due to the presence of aromatic rings, nitrogen and halogen atoms. Also, the activation energy of the degradation of epoxy resin cured with 4-nitro derivative obtained using Harowitz-Metzger and Brido methods was also higher than other derivatives.

Ethical Considerations

Compliance with ethical guidelines

All subjects fulfill the informed consent.

Acknowledgments

We gratefully acknowledge the financial support of this work by Marvdasht Islamic Azad University research council

Authors' contributions

Design and conceptualization, methodology, data analysis and final writing: Jalil Khazari, Qasim Rahpaima

Conflicts of interest

The author declared no conflict of interest.

مقاله پژوهشی

مقایسه پایداری حرارتی رزین اپوکسی پخت شده با مشتقات بنزیلیدین بیس-۴-هیدروکسی کومارین

قاسم راه پیم^{۱*}، جلیل خضری^۲^۱دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد لامرد، لامرد، فارس، ایران^۲دانشجوی دکتری شیمی آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد لامرد، لامرد، فارس، ایران

چکیده: در این تحقیق، برای تهیه رزین اپوکسی با کارایی بالا و پایداری حرارتی عالی از مشتقات بنزیلیدین بیس-۴-هیدروکسی کومارین) به عنوان عامل پخت استفاده شد. برای این منظور ۴ مشتق بنزیلیدین بیس ۴-هیدروکسی کومارین با استفاده از کاتالیست نانوکامپوزیت پلیمری ۲-آمینوفنول / تارونه نخل سنتز گردید. به منظور بررسی ریخت شناسی رزین اپوکسی پخت شده از تکنیک میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد. مقایسه پارامترهای دمای شروع تخریب، بازده کربن باقیمانده و پارامترهای سینتیکی برای ارزیابی پایداری حرارتی رزین اپوکسی پخت شده با استفاده از آنالیز گرموزن سنجی (TGA) انجام شد. نتایج نشان داد که رزین اپوکسی پخت شده با مشتق ۳ و ۳-۴-نیترو بنزیلیدین-بیس-۴-هیدروکسی کومارین) دمای شروع تخریب و بازده کربن بالاتری نسبت به سایر مشتقات دارد، پس از مشتق ۴-نیترو به ترتیب مشتقات دارای ۴-کلرو، ۴-فلوئورو و ۴-متیل پایداری حرارتی بالاتری دارند بنابراین میتوان گفت که گروه نیترو پایداری حرارتی بالاتری را نسبت به کلر، فلوئور و متیل برای رزین اپوکسی پخت شده فراهم کرده است. مشتقات بنزیلیدین ۴-هیدروکسی کومارین بدلیل دارا بودن حلقه های آروماتیک، پایداری حرارتی بالایی را برای رزین اپوکسی پخت شده به ارمغان می آورند.

واژه های کلیدی:

رزین اپوکسی، نانوکامپوزیت، ۴-هیدروکسی کومارین، تارونه نخل، پایداری حرارتی

مقدمه

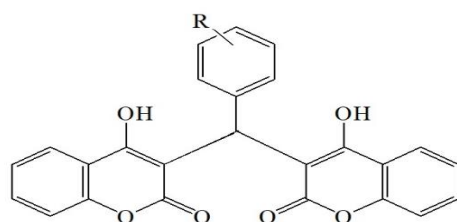
امروزه با پیشرفت روز افزون صنعت و تکنولوژی، مواد پلیمری به دلیل نسبت استحکام به وزن بالا و خواص منحصر بفرد خود توجهات زیادی را به خود جلب کرده اند. رزین های اپوکسی یکی از مهمترین مواد پلیمری یا شبه پلیمری هستند که جزو خانواده پلیمرهای ترموست یا گرما سخت هستند. این رزین ها که اولین بار توسط پریشاودر سال ۱۹۰۹ میلادی کشف شد، به وسیله حضور بیش از یک حلقه ی سه عضوی معروف به گروه اپوکسی مشخص می شوند [۱-۴].

رزین های اپوکسی به دلیل ویژگی های برجسته ای مانند پایداری شیمیایی بالا، چسبندگی و پوشش دهی عالی برای بسترهای متنوع، خواص مکانیکی خوب، افت حجمی کم در زمان پخت، مقاومت در برابر ضربه و استحکام کششی بالا، مقاومت الکتریکی خوب، پایداری حرارتی و سازگاری با دسته گسترده ای از تقویت کننده ها، کاربردهای فراوانی در شاخه های مختلف علوم و صنعت یافته اند. از جمله این کاربردها

می توان به صنایع تولید چسب، رنگ و کف پوش ها، پوشش دهی قطعات در صنعت خودرو، تولید عایق ها و صنایع الکترونیک، تولید لمینت ها و کامپوزیت های مختلف اشاره کرد [۵-۸].

ویژگی ها و خواص رزین اپوکسی که پیشتر اشاره شد به سیستم پخت آن بستگی دارد. فرآیند پخت رزین شامل واکنش گروه اپوکسی رزین با سایت فعال عامل سخت کننده یا عامل پخت است که در طی آن یک شبکه سه بعدی با اتصالات عرضی ایجاد می شود و محصول نهایی فرآورده ای خنثی و پایدار می باشد [۴، ۳]. گرمای مبادله شده، سنتیک پخت و تخریب حرارتی رزین اپوکسی و همچنین خواص نهایی محصول مانند گرانش، زمان ژل شدن سامانه رزین، عمر مفید آن، دمای انتقال شیشه ای، نوع پیوند شیمیایی، درجه شبکه ای شدن، مقاومت شیمیایی و گرمایی رزین به عواملی چون شرایط پخت، نوع رزین و نوع عامل پخت بستگی دارد. فرآیند پخت رزین می تواند تحت

سنتر گردید سپس اثر ساختار شیمیایی عامل پخت بر خواص حرارتی رزین اپوکسی پخت شده بررسی گردید و با روش آزمون وزن سنجی حرارتی خواص حرارتی آن بررسی شد.



R: 4-NO₂, 4-Cl, 4-F, 4-Me

شکل ۱- ساختار مشتقات بنزیدین بیس- (۴)- هیدروکسی کومارین

روش تهیه پلیمر ۲-آمینوفنول

برای تهیه ی نمونه پلیمری ابتدا ۰/۰۰۹ مول مونومر ۲-آمینوفنول در ۱۰۰ میلی لیتر محلول هیدروکلریک اسید ۱ مولار به خوبی حل شد و به بالن انتقال داده شد. در این پژوهش برای ساخت پلیمر و کامپوزیت از آغازگر KIO₃ استفاده شد. به این صورت که مقدار ۰/۰۰۴ مول آغازگر KIO₃ در ۲۰ میلی لیتر آب مقطر حل شد. سپس این محلول به بورت انتقال داده شد، در ادامه محلول آغازگر در مدت زمان ۳۰ دقیقه و در دمای محیط به محلول مونومر درحال همزده شدن افزوده شد. پس از اضافه شدن کامل آغازگر به محتویات بالن، مخلوط حاصل به مدت ۲۴ ساعت روی همزن قرار داده شد تا واکنش کامل شود، پس از کامل شدن واکنش، مخلوط حاصل با استفاده از کاغذ صافی صاف گردید و به منظور خارج شدن مونومرهای واکنش نداده با متانول شستشو داده شد. در نهایت پلیمر سنتز شده که بر روی کاغذ صافی باقی مانده بود، به درون آون با دمای ۶۰°C منتقل شد و به مدت ۲۴ ساعت درون آن نگهداری شد تا آب باقی مانده درون آن نیز خارج شود [۱۳].

آماده سازی تارونه نخل

تارونه نخل که در این پژوهش مورد استفاده قرار گرفته است در واقع شکوفه درخت خرما و بخشی از درخت نخل است که بیشتر به عنوان دورریز محصولات کشاورزی شناخته می شود. به منظور آماده سازی

شرایط مختلف از جمله: پخت در دمای اتاق، پخت با اعمال حرارت و پخت با استفاده از تابش دهی توسط پرتو الکترونی، مادون قرمز یا نور ماوراء بنفش انجام گردد [۹-۱۲]. انتخاب نوع عامل پخت یکی از مهم ترین پارامترهای موثر در خواص رزین اپوکسی پخت شده می باشد. به دلیل اهمیت نقش عامل سخت کننده در سیستم پخت، تاکنون پژوهش های زیادی برای بهبود خواص رزین اپوکسی از طریق

پخت با سخت کننده های مختلف انجام شده است. در تحقیق حاضر، مشتقات بنزیدین بیس- (۴)-هیدروکسی کومارین (شکل ۱)، به عنوان عامل پخت با استفاده از ۲-آمینوفنول و تارونه نخل طی روشی کارآمد

مواد و روش ها

مواد شیمیایی و تجهیزات

تمامی مواد شیمیایی و حلال های مورد استفاده در این مطالعه از شرکت های مرک و آلدیچ تهیه شد و بدون خالص سازی مجدد مورد استفاده قرار گرفت. همچنین رزین اپوکسی از نوع دی گلیسیدیل اتر بیس فنول A (DGEBA) از پتروشیمی ایران تهیه گردید. به منظور پخش یکنواخت ذرات و همگن سازی محلول ها در طی مراحل سنتز از دستگاه فراصوت (اولتراسونیک) مدل S30H ساخت کشور آلمان استفاده شد. به منظور خشک کردن ترکیبات از آون خلأ مدل (Burker) ساخت کشور آلمان استفاده گردید. پیشرفت واکنش توسط کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) با استفاده از صفحه های سیلیکاژل مرک گرید ۶۰ GF254 کنترل گردید. همچنین آشکارسازی ترکیبات توسط تابش دهی با نور فرابنفش (UV) انجام شد. جهت مطالعه و تخمین اندازه نانو ذرات از میکروسکوپ الکترونی (SEM) مدل KYKY-3200 ساخت کشور امریکا و ژاپن در مجتمع آزمایشگاهی میکروسکوپ الکترونی رضایی واقع در تهران استفاده شد. برای اندازه گیری نقطه ذوب نمونه های سنتز شده از دستگاه الکتروترمال مدل ۹۱۰۰ استفاده شد. پایداری حرارتی نمونه های رزین اپوکسی تهیه شده با استفاده از دستگاه آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA) مدل (Diamond, USA Perkin-Elmer Pyris) بررسی شد.

اثر مشتقات بنزیدین بیس- (۴)-هیدروکسی کومارین بر پایداری حرارتی رزین

دانه بندی شدند. پودر حاصل در ظرفی بدون منفذ تا زمان استفاده نگهداری شد.

روش تهیه نانوکامپوزیت ۴۰ درصد

برای تهیه ی ۱ گرم نانو کامپوزیت ۴۰ درصد، در مرحله ی اول، ۰/۴ گرم تارونه ی نخل و ۰/۶ گرم مونومر (۲-آمینو فنول) وزن شد و به ۱۰۰ میلی لیتر محلول ۱ مولار HCl اضافه شد و درون حمام اولتراسونیک به مدت ۳۰ دقیقه قرار گرفت. در مرحله ی دوم، ۱/۴۸ گرم

تارونه نخل، ابتدا این الیاف با آب مقطر جهت حذف ناخالصی هایی از قبیل شن، ماسه، برگ و ترکیبات رنگی شستشو داده شد. سپس درون آون در دمای ۱۰۰°C برای مدت زمان ۲ ساعت خشک شد. سپس مواد خشک شده در یک آسیاب خانگی خرد شدند و چندین مرتبه با آب مقطر شستشو داده شد تا ناخالصی های باقی مانده نیز حذف شوند، بعد از صاف کردن، پوسته های خرد شده توسط الک های ۶۰۰-۲۰۰ مش،

آغازگر KIO_3 در ۲۰ میلی لیتر آب مقطر حل شد سپس به درون بورت انتقال داده شد. محلول درون بورت به آرامی و در مدت زمان ۳۰ دقیقه به محلول اول یعنی مخلوط مونومر، تارونه ی نخل و هیدروکلریک اسید افزوده شد. در این مدت محلول به خوبی توسط همزن همزن همزن شد. در انتها پس از صاف کردن کامپوزیت تشکیل شده، رسوب حاصل با استفاده از ۱۰۰ میلی لیتر متانول شستشو داده شد سپس در درون آون به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۵۰ الی ۶۰ درجه سانتیگراد خشک شد.

روش تهیه مشتقات بنزیلیدین- بیس-(۴-هیدروکسی کومارین)

در سال های اخیر سنتز مشتقات بنزیلیدین- بیس-(۴-هیدروکسی کومارین) با استفاده از نانوکامپوزیت پلیمر هادی بر پایه ۲-آمینوفنول و تارونه نخل بعنوان کاتالیستی ناهمگن و کارآمد سنتز و شناسایی گردید [۱۳].

روش پخت رزین /اپوکسی با مشتقات بنزیلیدین- بیس-(۴-هیدروکسی کومارین)

در طی فرآیند پخت پس از مخلوط کردن صحیح رزین اپوکسی و سخت کننده، مخلوط رزین اپوکسی شروع به سخت شدن می کند تا به جسمی جامد تبدیل شود. بدین منظور رزین اپوکسی با عامل پخت (هاردنر) با نسبت استوکیومتری مشخص مخلوط شد و کاملاً به صورت همگن در آمد. (۰/۱۱۴ گرم رزین اپوکسی به ۰/۲۲۸ گرم سخت کننده مشتقات بنزیلیدین- بیس-(۴-هیدروکسی کومارین) اضافه شد) نمونه در ابتدا به مدت ۲۴ ساعت درون آون در دمای $80^{\circ}C$ و سپس در دمای $120^{\circ}C$ به مدت ۶ ساعت در شرایط پخت آهسته قرار گرفت تا فرآیند پخت تکمیل گردد.

نتایج و بحث:

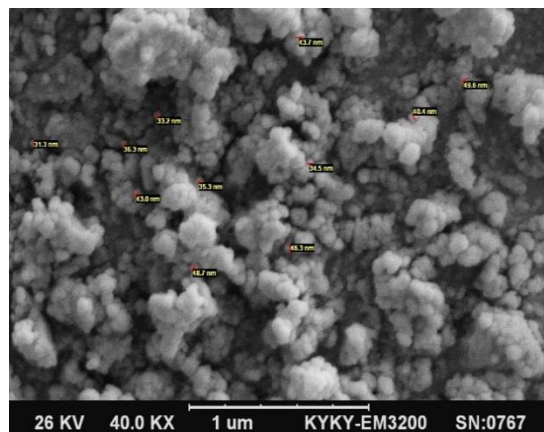
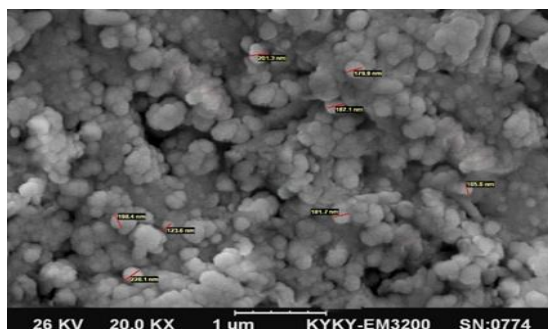
در این بخش ابعاد نانوکامپوزیت و مشخصات ساختاری مشتقات بنزیلیدین- بیس-(۴-هیدروکسی کومارین) سنتز شده با تکنیک های مختلف مورد بررسی قرار گرفت. همچنین به منظور مطالعه سینتیک تخریب حرارتی رزین اپوکسی پخت شده با مشتقات بنزیلیدین بیس-

(۴-هیدروکسی کومارین، آنالیز وزن سنجی حرارتی انجام شد. با استفاده از نتایج حاصل از تجزیه حرارتی نمودارهای مربوطه ترسیم شد و داده های حاصل مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. در نهایت با محاسبه انرژی فعال سازی از روی معادلات معین، پایداری حرارتی رزین- های سنتز شده با یکدیگر مقایسه شد.

بررسی ابعاد و ویژگی های پلیمر و نانوکامپوزیت پلیمری تهیه شده با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

تعیین اندازه ذرات و بررسی مورفولوژی سطحی پلی ۲-آمینوفنول و نانوکامپوزیت ۲-آمینوفنول/ تارونه نخل با استفاده از تکنیک میکروسکوپ الکترونی روبشی انجام گرفت. تصاویر SEM مربوطه که در شکل ۴ آورده شده است نشان می دهد اندازه متوسط ذرات پلی ۲-آمینوفنول حدود ۱۸۷ نانومتر و میانگین ابعاد نانوکامپوزیت ۴۰٪ در حدود ۴۱ نانومتر می باشد. همانطور که مشاهده می شود پلیمر ابتدایی به دلیل خاصیت چسبندگی ذاتی پلیمرها تمایل به کلوخه شدن دارد و ابعاد ذرات در نمونه پلی ۲-آمینوفنول بیشتر است. اما در نمونه

نانوکامپوزیت به علت قرار گرفتن الیاف تارونه به عنوان هسته و چپش ذرات پلیمر روی آن یک ساختار با توزیع یکنواخت و با اندازه ذرات کوچکتر تشکیل شده است. قابل ذکر است که کاهش ابعاد ذرات از طریق افزایش نسبت سطح به حجم، خاصیت کاتالیستی نانوکامپوزیت را بهبود می بخشد [۱۳].



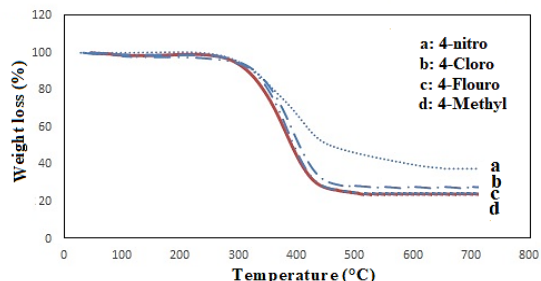
شکل ۲- تصویر SEM پلی ۲-آمینوفنول (بالا) و نانوکامپوزیت ۲-آمینوفنول/ تارونه نخل (پایین)

بررسی ساختار شیمیایی مشتقات بنزیلیدین بیس-(۴-هیدروکسی کومارین) با استفاده از اندازه گیری نقطه ذوب از آنجایی که نقطه ذوب هر ترکیب، یک ثابت فیزیکی است می توان از آن به عنوان یکی از معیارهای شناسایی فراورده های یک واکنش معین و یا سنجش نسبی خلوص یک ماده استفاده کرد. بدین منظور مشتقات بنزیلیدین بیس-(۴-هیدروکسی کومارین) توسط اندازه گیری نقطه ذوب مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل (جدول ۱) نشان داد که اعداد به دست آمده با منابع موجود مطابقت دارد [۱۳].

جدول ۱ نقطه ذوب مشتقات بنزیلیدین بیس-(۴-هیدروکسی کومارین)

۱: α -هیدروکسی فسفونات ها به عنوان محصول اصلی واکنش تشکیل شدند.
بررسی نتایج آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA) رزین /اپوکسی سنتز شده

می‌باشد. در سایر منحنی‌ها نتایج مشابه می‌باشد و اختلاف ناچیزی مشاهده می‌شود. با توجه به منحنی‌ها، پخت با عامل پخت ۳ و ۳'-(۴- کلرو بنزیلیدین)-بیس-(۴-هیدروکسی کومارین) بالاترین مقاومت و پخت با عامل پخت ۳ و ۳'-(۴-نیتروبنزیلیدین)-بیس-(۴-هیدروکسی کومارین) پایین‌ترین مقاومت حرارتی را نشان می‌دهد.



شکل ۳- طیف TGA رزین اپوکسی پخت شده با مشتقات بنزیلیدین بیس-(۴-هیدروکسی کومارین)

برای محاسبه انرژی فعالسازی (E_a) رزین اپوکسی پخت‌شده می‌توان از داده‌های منحنی‌های TGA انجام داد، از طریق روش انتگرال مبتنی بر معادلات هورویتز-متزگر [۱۴] و برویدو [۱۵]:

$$\ln[\ln(1-\alpha)^{-1}] = E_a \theta / RT_{Max}^2 \quad (۱)$$

معادله

$$\ln[\ln(1-\alpha)^{-1}] = -E_a / RT_{Max} \quad (۲)$$

که α نسبت تخریب، θ تفاوت بین T و T_{max} ، T_{max} دمای حداکثر سرعت کاهش وزن و R ثابت گاز ایده‌آل است. E_a بر اساس معادله هورویتز-متزگر و معادله برویدو در شکل‌های ۴ و ۵ مشاهده می‌شود. همچنین محاسبات مربوطه در جدول ۲ نشان داده شده است.

شکل ۴- نمودار Horowitz-Metzger رزین

اپوکسی پخت شده با مشتقات بنزیلیدین بیس-(۴-هیدروکسی کومارین)

ردیف	آلدهید	نقطه ذوب (°C)
۱	۴- نیترو بنزالدهید	۲۳۲-۲۳۴
۲	۴- کلرو بنزالدهید	۲۵۶-۲۵۸
۳	۴-فلوئورو بنزالدهید	۲۱۱-۲۱۲
۴	۴-متیل بنزالدهید	۲۶۶-۲۶۸

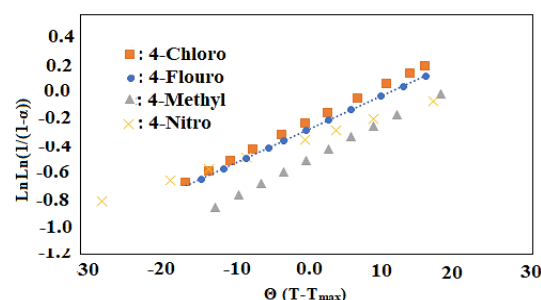
استفاده از روش‌های آنالیز حرارتی برای مطالعه و بررسی رفتار حرارتی و سینتیک تخریب رزین اپوکسی بسیار معمول است. با استفاده از این روش‌ها پارامترهای سینتیکی واکنش‌های انجام شده در طی فرآیند تخریب حرارتی رزین‌های اپوکسی قابل تعیین است. از بین این روش‌ها، روش گرما وزن سنجی (TGA) برای مطالعه سینتیک تخریب حرارتی و محاسبه انرژی حاصل از فرایند تخریب حرارتی بیشتر استفاده می‌شود.

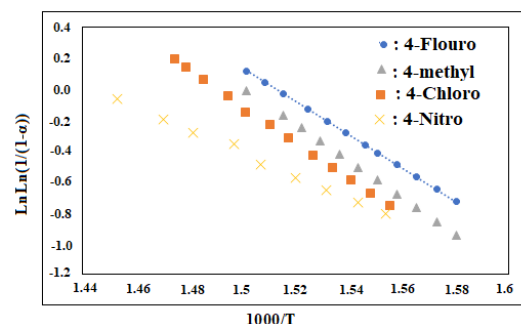
اساس روش گرماسنجی تغییر وزن نمونه با افزایش دما یا زمان است که با توجه به تغییرات وزنی، واکنش تخریب حرارتی نمونه مطالعه بررسی می‌شود.

رزین اپوکسی دی‌گلیسیدیل بیس فنول A با ۴ ترکیب ۳ و ۳'-(۴-نیترو بنزیلیدین)-بیس-(۴-هیدروکسی کومارین)، ۳ و ۳'-(۴-کلرو بنزیلیدین)-بیس-(۴-هیدروکسی کومارین)، ۳ و ۳'-(۴-فلوئورو بنزیلیدین)-بیس-(۴-هیدروکسی کومارین) و ۳ و ۳'-(۴-متیل بنزیلیدین)-بیس-(۴-هیدروکسی کومارین) تحت پخت قرار گرفت و جهت بررسی پایداری آن از آنالیز وزن‌سنجی حرارتی استفاده شد که نمودار آن بر حسب دما نسبت به درصد افت وزنی در شکل ۵، آورده شده است. اندازه‌گیری در محدوده دمای محیط تا ۸۰۰°C تحت اتمسفر نیتروژن و اکسیژن و با سرعت حرارت‌دهی ۷/۵ °C/min انجام شد.

در منحنی ترکیب ۳ و ۳'-(۴-نیترو بنزیلیدین)-بیس-(۴-هیدروکسی کومارین) دو افت وزنی در نمودار دیده می‌شود، افت وزنی اول در دمای ۱۰۰°C مشاهده می‌شود که مربوط به تبخیر حلال که آب می‌باشد، است و احتمالاً به دلیل وجود اندکی آب در واکنش است. افت وزنی بعدی در دمای ۲۷۵°C است که انرژی شکست پیوندهای تشکیل یافته با ۳ و ۳'-(۴-نیتروبنزیلیدین)-بیس-(۴-هیدروکسی کومارین) بالا

اثر مشتقات بنزیلیدین بیس-(۴-هیدروکسی کومارین) بر پایداری حرارتی رزین



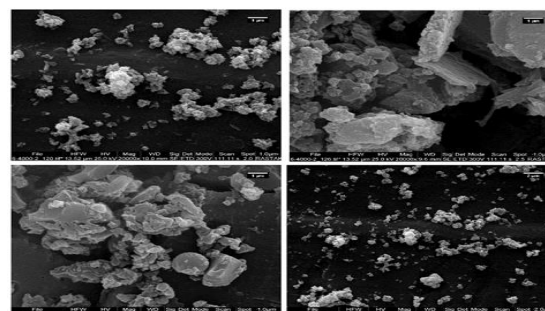


شکل ۵ نمودار Broido رزین اپوکسی پخت شده با مشتقات بنزیلیدین بیس- (۴-هیدروکسی کومارین)

جدول ۲ پارامترهای سینتیکی رزین اپوکسی پخت شده با مشتقات بنزیلیدین بیس- (۴-هیدروکسی کومارین)

۴-نیترو	۴-کلرو	۴-فلوئورو	۴-متیل	
بنزآلدئید	بنزآلدئید	بنزآلدئید	بنزآلدئید	
۶۲/۰۱۴۱۳	۹۷/۸۳۹۱۵	۸۹/۵۱۶۸۴	۹۸/۹۶۹۸۶	Activation energy:
۶۳۲۶۱/۸۳	۹۸۷۴۰/۴۹	۸۹۵۷۲/۹۶	۹۸۴۴۸/۵۱	
۵۵۵	۵۵۲	۵۴۸	۵۵۰	IDT
۶۷۱	۶۲۲	۶۵۰	۶۴۸	Tmax
۳۷	۲۸	۲۵	۲۳	Char Yield

بررسی ریخت شناسی رزین اپوکسی سنتز شده با استفاده از نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) تصاویر SEM مربوط به رزین اپوکسی پخت شده با ۳'و ۳- (۴-نیتروبنزیلیدین) بیس- (۴-هیدروکسی کومارین) در شکل ۶ آورده شده است. پراکندگی ذرات ۳'و ۳- (۴-نیتروبنزیلیدین) بیس- (۴-هیدروکسی کومارین) در تصاویر مشاهده می‌شود، که در برخی نقاط تمایل به کلوخگی وجود دارد.



شکل ۶- عکس‌های SEM با بزرگنمایی متفاوت مربوط به رزین اپوکسی پخت شده با ۳'و ۳- (۴-نیتروبنزیلیدین) بیس- (۴-هیدروکسی کومارین)

نتیجه‌گیری

در نتیجه پخت رزین اپوکسی با مشتقات بنزیلیدین ۴-هیدروکسی کومارین، رزین اپوکسی با کارایی بالا و پایداری حرارتی عالی ایجاد شد. مشتقات بنزیلیدین ۴-هیدروکسی کومارین در حضور کاتالیست نانوکامپوزیت ۲-آمینوفنول/تارونه نخل سنتز شد. با مقایسه دماهای شروع تخریب، مقدار کربن باقیمانده و پارامترهای سینتیکی که با استفاده از آنالیز گرموزن سنجی بدست آمد، پایداری حرارتی رزین اپوکسی پخت شده مورد آنالیز قرار گرفت. نتایج نشان داد که از بین مشتقات بنزیلیدین ۴-هیدروکسی کومارین، مشتق دارای ۴-نیترو دمای شروع تخریب و کربن باقیمانده بالاتری دارد و در نتیجه پایداری حرارتی بالاتری نسبت به سایر مشتقات دارد که می‌تواند به حضور نیتروژن در این گروه نسبت داد. همچنین انرژی فعالسازی تخریب رزین اپوکسی پخت شده با مشتق دارای ۴-نیترو بدست آمده با استفاده از روش های هاروویتز-متزگر و بریدو نیز بالاتر از سایر مشتقات بود. رزین های اپوکسی پخت شده با مشتقات بنزیلیدین ۴-هیدروکسی کومارین، بدلیل حضور حلقه های آروماتیک، نیتروژن و اتمهای هالوژن پایداری حرارتی بالایی دارند.

رزین‌های اپوکسی دسته‌ای از پلیمرهای گرماسخت هستند که امروزه توجهات زیادی به خود جلب کرده‌اند. این رزین‌ها به علت داشتن کاربردهای بسیار متنوع، در مقیاس جهانی با حجم بسیار بالایی تولید و مصرف می‌شوند. اصلاح رزین‌های اپوکسی چه در زنجیر اصلی و چه در گروه‌های جانبی سبب بهبود خواص گرمایی و فیزیکی آن‌ها می‌شود. در پژوهش حاضر ابتدا مشتقات بنزیلیدین بیس- (۴-هیدروکسی کومارین) در اثر واکنش با مشتقات بنزآلدئید و ۴-هیدروکسی کومارین در حضور نانو کامپوزیت ۲-آمینوفنول/ تارونه نخل سنتز شد. سپس پخت رزین اپوکسی با ۴ عامل پخت انجام شد و خواص این رزین با آنالیزهای مختلف مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که رزین پخت شده با هاردنر ۳'و ۳- (۴-کلرو بنزیلیدین) بیس- (۴-هیدروکسی کومارین) از پایداری حرارتی بیشتری برخوردار است.

مشارکت نویسندگان

تعارض منافع

بنابر اظهار نویسندگان مقاله حاضر فاقد هرگونه تعارض منافع بوده است.

ملاحظات اخلاقی

پیروی از اصول اخلاق پژوهش

در مطالعه حاضر، فرم‌های رضایت نامه آگاهانه توسط تمامی آزمودنی‌ها تکمیل شد.

تشکر و قدردانی

بدین وسیله از حمایت‌های دانشگاه آزاد اسلامی واحد لامرد و معاونت پژوهش و فناوری آن در زمینه انجام این پژوهش و فراهم نمودن تجهیزات مورد استفاده در این تحقیق صمیمانه تشکر و قدردانی می‌گردد.

- [Graphene/ Epoxy Resin Interpenetrating Shape Memory Polymer Composites](#)", *Compos: Part A*, 90: 286-295, 2016.
9. Yarovsky, I.; Evans, E.; "[Computer Simulation of Structure and Properties of Crosslinked Polymers: Application to Epoxy Resins](#)", *Polymer*, 43: 963-969, 2002.
 10. Vafayan, M.; Ghoreishy, M.H.R.; Abedini, H.; Beheshty, M.H.; "[Development of an Optimized Thermal Cure Cycle for a Complex-Shape Composite Part Using a Coupled Finite Element/Genetic Algorithm Technique](#)", *Iran. Polym. J.*, 24: 459-469, 2015.
 11. Waddill, H.G.; Su, W.Y.; "[Accelerator for curing epoxy resins](#)", 1993.
 12. Hara O., Curing agents for epoxy resin. *Three Bond Technical News*, 32, pp.1-10 (1990).
 13. Nazarifar, M.R.; Rahpeima, G.; Khezri, J.; "[Synthesis of Benzylidene Bis\(4-Hydroxycoumarin\) Derivatives Using a Conductive Polymer Nanocomposite Based on 2-Aminophenol and the Palm Date as an Efficient Catalyst](#)", *Iran. J. Chem.Chem. Eng.* 40 (1): 45-53, 2021.
 14. Horowitz, H.H.; Metzger, G.A.; "[A New Analysis of Thermogravimetric Traces](#)", *Anal. Chem.*, 35: 1464, 1963.
 15. Broido, A.; "A simple, sensitive graphical method of treating thermogravimetric analysis data", *J. Polym. Sci. Part A-2: Polym. Phys.*, 7: 1761, 1969.

References

1. Balguri, P.K.; Harris Samuel, D.G.; Thumu, U.; "[A Review on Mechanical Properties of Epoxy Nanocomposites](#)", *Mater. Today: Proc.*, 44: 346-355, 2021.
2. Nazarpour-Fard, H.; Rad-Moghadam, K.; Shirini, F.; Beheshty, M.H.; Asghari, G.H.; "[Reinforcement of Epoxy Resin/ Carbon Fiber Composites by Carboxylated Carbon Nanotubes](#)", *A Dynamic Mechanical Study, Polimery*, 63: 253-263, 2018.
3. Jin, F.L.; Li X, Park S.J.; "[Synthesis and Application of Epoxy Resins: A Review](#)", *J. Indust. Eng. Chem.*, 29: 1-11, 2015.
4. Pham, H.Q.; Maurice, J. M.; "[Epoxy resins, Ullmann's Encycl](#)", *Ind. Chem*, 156-244, 2000.
5. Montserrat, S.; Jiří, M.; "[A kinetic analysis of the curing reaction of an epoxy resin](#)", *Thermochim. Acta*, 228: 47-60, 1993.
6. Liu, K.; Sun-Mou, L.; Jin-Lin, H.; Kuo-Huang, H.; "[Properties of Sugarcane Fiber/ Polyurethane-Crosslinked Epoxy Composites under Different Interfacial Treatments](#)", *Polym. Compos*, 41: 4277-4287, 2020.
7. Du, H.; Zhao, C.X.; Lin, J.; Guo, J.; Wang, B.; Hu, Z.; Shao, Q.; Pan, D.; Wujcik, E.K.; Guo, Z.; "[Carbon Nanomaterials in Direct Liquid Fuel Cells](#)", *Chem. Record*, 18: 1365-1372, 2018.
8. Zhang, L.; Jiao, H.; Jiu, H.; Chang, J.; Zhang, Sh.; Zhao, Y.; "[Thermal, Mechanical and Electrical Properties of Polyurethane/\(3-Aminopropyl\) Triethoxysilane Functionalized](#)