



فصلنامه علمی
سال دهم، شماره ۱، شماره پیاپی ۳۷، بهار ۱۴۰۴
Vol. 10, No. 1 Issue No. 37
Spring 2025, Quarterly
صفحه ۵۴-۴۵

Iran Polymer Technology;
Research and Development

واژه‌های کلیدی:

رزین اپوکسی،
انرژی،
ترکیبات غیرسمی،
توسعه پایدار،
بازیافت

مروری بر محدودیت‌ها و چالش‌های توسعه‌ی پایدار رزین‌های اپوکسی از دیدگاه زیست‌محیطی و انرژی و راه‌حل‌های آن‌ها

علی کرد دزفولی، فاطمه رفیع‌منزلت*

۱. اصفهان، دانشگاه اصفهان، دانشکده شیمی، آزمایشگاه پژوهشی شیمی پلیمر

چکیده ...

رزین‌های اپوکسی به دلیل داشتن خواص متنوع یکی از پرکاربردترین پلیمرهای گرماسخت در صنایع مختلف و استفاده روزمره هستند. با توجه به افزایش تولید سالیانه و بازار این رزین؛ نیاز به بررسی برخی چالش‌های موجود و یافتن راه‌حل‌های صحیح برای برطرف کردن این چالش‌ها است. از جمله چالش‌های این پلیمر؛ وجود برخی مونومرها و عامل‌های پخت سمی در ساختار، مصرف انرژی و زمان بالا برای پخت و مسئله بازیافت بهینه است. به عنوان مثال ایجاد سمیت در محیط‌های آبی توسط رزین‌های ضدخوردگی اپوکسی، صرف انرژی به دلیل مدت‌زمان طولانی و همچنین دمای بالا برای پخت و عدم امکان بازیافت محیط‌دوستانه و به صرفه آن‌ها با توجه به گرماسخت بودن را می‌توان بیان کرد. استفاده از مونومرها و عوامل پخت پایه زیستی و روش‌های جایگزین برای پخت‌های سنتی، مانند پخت نوری و پخت به کمک واکنش‌های اکسایش-کاهش، استفاده از فعال‌کننده‌های زیست‌سازگار و منابع انرژی جدید، برای پخت سریع‌تر و در دمای کمتر، همچنین استفاده از ریزاندام‌واره‌ها برای بازیافت بدون صرف انرژی و به‌خطرافتادن محیط‌زیست، سنتز رزین‌های تجدیدپذیر، در کنار ساخت رزین‌های اپوکسی با پیوندهای دینامیکی می‌تواند راه‌حل بهینه با افزایش کارایی و جلوگیری از آلودگی محیط‌زیست و انسان باشد.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

frafiemanzelat@chem.ui.ac.ir

۱ مقدمه

پخت رزین‌های اپوکسی از واکنش میان پیش‌سازهایی با حلقه‌های اتری که بیشتر آن‌ها را با نام‌های ۱ و ۲-اپوکسید (epoxide) یا اکسیران (Oxirane) می‌شناسند، با عوامل پخت که اصطلاحاً Hardner نامیده می‌شوند، انجام شده (شکل ۱) و به واسطه خواصی مانند پایداری حرارتی و مکانیکی بالا، چسبندگی بالا به سطوح، مقاومت در برابر رطوبت و خواص ضدخوردگی جز پلیمرهای گرماسخت (Thermoset) پرکاربرد هستند [۱].

پیدایش اپوکسی با توجه به منابع به اواخر دهه ۱۹۸۰ برمی‌گردد [۳] و از آن زمان تا به امروز کاربردهای فراوانی نظیر رنگ و پوشش، لایه درونی کنسروها با توجه به اسیدی‌بودن برخی مواد غذایی و پوشش‌های ضدخوردگی در محیط‌های آبی و نزدیک به سواحل، چسب در صنعت خودروسازی و تولید لوازم ورزشی، هوافضا و قطعات الکترونیکی داشته است [۴].

گرماسخت رزین اپوکسی از واکنش میان ترکیبات دارای حلقه‌های اپوکسی و عامل‌های پخت ساخته می‌شود که با توجه به تعداد گروه‌های اپوکسی می‌توانند دوعاملی که معروف‌ترین آن‌ها دی‌گلیسیدال اتریس فنول آ (DGEBA)، سه عاملی مانند تری‌متیلول‌پروپان ان تری‌گلیسیدیل اتر (-Trimethylol Pro-) (pane-N-triglycidyl Ether)، چهار عاملی، رزین نووالاک (Novalac) و رزین آلیفاتیک حلقوی باشند. با توجه به استفاده از هرکدام از این رزین‌ها می‌توان شاهد خواص متفاوتی از رزین‌های اپوکسی برای کاربردهای مختلف بود. برای مثال رزین‌های اپوکسی چهار عاملی به دلیل افزایش چگالی اتصالات عرضی برای مکان‌هایی که نیاز به مقاومت حرارتی و شیمیایی بالا دارد کاربرد بیشتری دارد [۴].

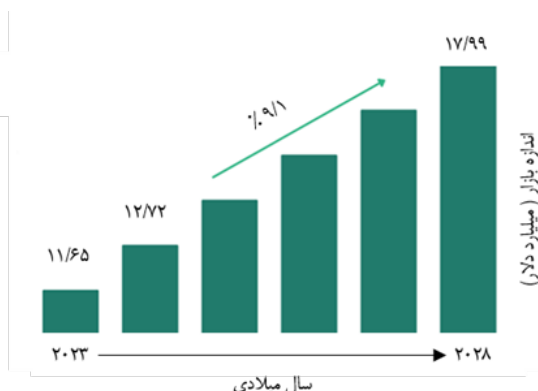
عمل‌های پخت اپوکسی نیز می‌تواند آمین‌های آلیفاتیک، آمین‌های آروماتیک، انیدریدها، عامل‌های پخت کاتالیزوری، الکل و تیول باشد که معروف‌ترین و پراستفاده‌ترین آن‌ها آمین‌ها

هستند. انتخاب هرکدام از عامل‌های پخت نیز بستگی به کاربرد مورد هدف و خواص مورد انتظار از رزین نهایی دارد؛ برای مثال عامل‌های پخت آمینی آلیفاتیک در صنعت چسب‌های ساختمان‌سازی و آمین‌های آروماتیک در ساخت لوله‌های بافته‌شده فیلامنتی کاربرد دارند [۵].

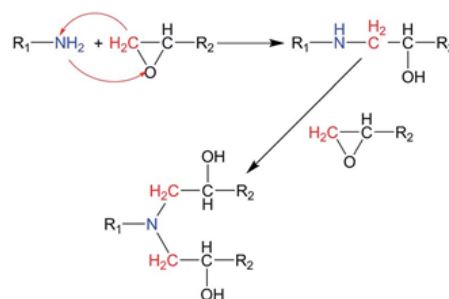
۲ چالش‌های حال حاضر رزین اپوکسی

همان‌طور که در شکل ۲ قابل مشاهده است با توجه به کاربردهای روزمره فراوانی که رزین اپوکسی در مصارف خانگی و صنایع مختلف دارد حجم بازار این ماده از ۱۱/۶۵ میلیارد دلار در سال ۲۰۲۳ به ۱۲/۷۲ میلیارد دلار در سال ۲۰۲۴ رسیده و پیش‌بینی می‌شود که این عدد تا سال ۲۰۲۸ رشد ۹/۱ درصدی داشته باشد و به عدد ۱۷/۹۹ میلیارد دلار برسد [۶]. در نتیجه تولید و مصرف رزین‌های اپوکسی در سطح جهانی افزایش می‌یابد. اما باید به این نکته توجه داشت که رزین‌های اپوکسی دارای چالش‌هایی هستند که می‌بایست برای حل و برطرف کردن آن‌ها اقداماتی صورت گیرد.

سمیت بعضی مونومرها و عامل‌های پخت اپوکسی ازجمله‌ی این چالش‌ها است که می‌تواند برای انسان و محیط‌زیست خطرناک باشد. برای مثال مونومرهایی که در ساختار خود ترکیب بیس‌فنول آ (Bisphenol-A) را دارند؛ به دلیل اختلال در سامانه هورمونی و غدد درون‌ریز انسان، جز مواد سمی و خطرناک محسوب می‌شوند [۷]. همچنین تحقیقات نشان داده است که رزین‌های اپوکسی می‌توانند دلیل بروز عوارض پوستی در انسان باشند، به‌ویژه تماس با عامل‌های پخت آمینی عامل بروز درماتیت و حساسیت‌های پوستی خواهد شد [۸]. به علاوه، با توجه به این که بعضی رزین‌های اپوکسی به‌عنوان پوشش‌های ضدخوردگی نیز استفاده می‌شوند (شکل ۳)؛ مشخص شد،



شکل ۲ اندازه بازار روبه‌رشد رزین اپوکسی [۶].



شکل ۱ سازوکار پخت رزین اپوکسی با عامل پخت آمینی [۲].

بازیافت آن‌ها است. بازیافت به فرایند بازیابی و پردازش مجدد پلیمرهای دورریخته‌شده و تبدیل آن‌ها به محصولات جدید اشاره دارد. این محصولات لزوماً نیازی به شباهت با حالت اولیه ندارند. بازیافت در زمینه اقتصاد چرخشی نقش حیاتی دارد زیرا با کاهش زباله و حفظ منابع، به پایداری انرژی و سلامت محیط‌زیست کمک می‌کند.

به گفته Merrington بازیافت پلیمرها را می‌توان به ۴ دسته تقسیم کرد [۱۷]:

۱- بازیافت نوع یک: از مواد بازیافتی برای تولید دوباره همان محصول استفاده شود.

۲- بازیافت نوع دو: از مواد بازیافتی برای ساخت محصولات دیگر استفاده شود.

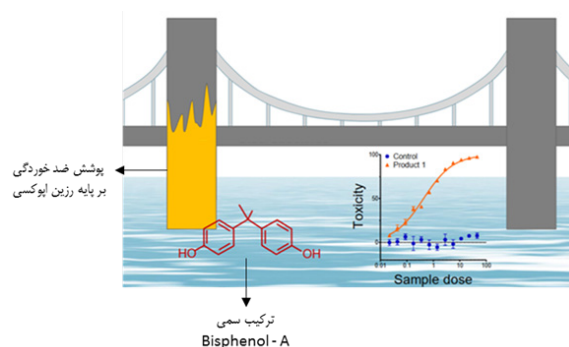
۳- بازیافت نوع سه: از مواد بازیافتی برای تولید مواد شیمیایی و سوخت استفاده شود.

۴- بازیافت نوع چهار: از مواد بازیافتی برای تولید انرژی استفاده شود.

برای بازیافت پلیمرهای گرمانرم به دلیل نداشتن اتصالات عرضی می‌توان از همه انواع روش‌های بازیافت استفاده کرد. برای مثال می‌توان از پلی‌اتیلن ترفتالات بازیافتی برای ساخت دوباره بطری (نوع یک)، ساخت الیاف و تولید پوشاک (نوع دو)، ساخت مونومرهای این پلی‌استر (نوع سه) و تولید انرژی (نوع چهار) استفاده کرد. ولی پلیمرهای گرماسخت بیشتر به بازیافت نوع چهار محدود می‌شوند. از آنجایی که رزین‌های اپوکسی نیز جزء پلیمرهای گرماسخت هستند؛ بیشتر به روش‌های مکانیکی خرد شده و به عنوان پرکننده (Filler) استفاده می‌شوند یا به روش بازیافت نوع چهار آن‌ها را می‌سوزانند و تبدیل به انرژی می‌کنند که باعث آزاد شدن ترکیبات سمی به محیط و به خطر افتادن محیط-زیست خواهد شد. همچنین بازیافت شیمیایی شامل تجزیه رزین اپوکسی به مولکول‌های کوچک‌تر از طریق گرمخانه‌گذاری (Incubation) با کاتالیزورهای قوی مانند سود، اسیدهای پراستیک، اسیدنیتریک، مایعات یونی یا کاتالیزورهای فلزی است که با این حال، مصرف انرژی بالا و ضایعات خطرناک تولیدشده در طول این نوع بازیافت، عملی بودن و مقیاس‌پذیر بودن و کاربرد آن را محدود می‌کند [۱۸].

۳ راهکارهای پیش رو برای برطرف کردن محدودیت‌ها

با توجه به چالش‌ها و محدودیت‌های گفته‌شده می‌توان از ترکیبات زیستی و غیرسمی برای جایگزینی ترکیباتی مانند Bis-phenol A و همچنین استفاده از روش‌های جدید برای پخت رزین‌های اپوکسی استفاده کرد.



شکل ۳ ایجاد سمیت در محیط‌های آبی توسط رزین‌های ضد خوردگی اپوکسی [۹].

آب‌های در معرض این رزین به دلیل مهاجرت Bisphenol-A دارای سمیت بالاتری هستند که نشان‌دهنده تهدیدی جدی برای محیط‌زیست و آبریان است [۹].

علاوه بر سمی بودن برخی واکنش‌دهنده‌ها، مدت زمان طولانی برای پخت و همچنین دمای بالا برای پخت، یکی دیگر از چالش‌ها در کاربرد رزین‌های اپوکسی است. برای مثال جدول ۱ شرایط پخت چند رزین اپوکسی را از لحاظ دما و مدت زمان پخت نشان می‌دهد. همان‌طور که در این جدول قابل مشاهده است تمامی واکنش‌های پخت در دماهای بالای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد انجام شده که باعث هدررفت انرژی خواهد شد. چالش دیگری که پیش روی رزین‌های اپوکسی قرار دارد،

جدول ۱ بررسی دما و مدت زمان پخت رزین اپوکسی.

مدت زمان پخت (ساعت)*	دمای پخت (°C)*	مرجع
۲	۱۵۰	[۱۰]
۲ و ۴	۱۳۰ و ۱۵۰	[۱۱]
۱۲	۱۵۰	[۱۲]
۲ و ۱	۱۲۰ و ۱۵۰	[۱۳]
۲ و ۱	۱۶۰ و ۲۰۰	[۱۳]
۲	۱۲۰	[۱۴]
۳	۲۰۰	[۱۵]
۲ و ۲	۱۸۰ و ۲۰۰	[۱۶]
۲ و ۲	۱۷۰ و ۱۹۰	[۱۶]

* (دما و زمان اول در برخی مقالات مربوط به پخت اولیه و دما و زمان دوم مربوط به پخت نهایی است)

۳-۱ پخت رزین اپوکسی به وسیله ترکیبات زیستی

می توان پخت رزین اپوکسی را در شرایطی که مصرف انرژی کمتری دارند، انجام داد. به عنوان مثال، پخت در دمای محیط و استفاده از ترکیبات زیستی.

در سال ۲۰۱۷، Ayman و همکارانش رزین اپوکسی را به کمک مواد تجدیدپذیر و پایدار بر پایه کاردانول (Cardanol) که از پوست بادام هندی استخراج می شود؛ برای پوشش ضد خوردگی لوله های نفتی و گازی در محیط های آبی سنتز کردند که دمای پخت آن بین ۳۵ تا ۵۵ درجه سانتی گراد و مدت زمان پخت آن نیز ۳۰ تا ۱۲۰ دقیقه بود. در این مقاله برای انجام آزمون های خوردگی و چسبندگی رزین و عامل های پخت، بدون حلال بر روی سطح فولاد پاشش شده و برای پخت کامل ۷ روز در دمای اتاق فرصت داده شد [۱۹].

در سال ۲۰۱۹ نیز، Andrea Anusic و تیمشان با استفاده از اپوکسی دار کردن روغن دانه کنف و عامل پخت انیدریدی رزین اپوکسی با خواص مکانیکی بالا سنتز کردند که دمای پخت آن ۸۰ درجه سانتی گراد و مدت زمان پخت آن ۲۴ ساعت بود [۲۰]. Shuai Zhang و تیمشان در سال ۲۰۲۰، با اپوکسی دار کردن روغن دانه کنف و دی اتیلن تری آمین (DETA) به عنوان عامل پخت رزین اپوکسی دوست دار محیط زیست برای استفاده به عنوان پوشش با توانایی خودترمیمی و شکل دهی مجدد سنتز کردند که دمای پخت آن، دمای محیط و مدت زمان پخت کامل نیز ۷ روز اعلام شد [۲۱].

Xin Zhao و همکارانش نیز در سال ۲۰۲۲ موفق به سنتز رزین اپوکسی بر پایه ماده طبیعی لیگنین که دارای منابع فراوانی در طبیعت است و هزینه زیادی نیز ندارد شدند که در دمای محیط طی مدت زمان ۷ روز کاملاً پخت آن انجام شد [۲۲].

۳-۲ پخت رزین اپوکسی به وسیله آغازگرهای نوری

تمامی پژوهش های مورد بررسی در بخش ۳-۱ سعی در استفاده از ترکیبات زیستی و جایگزینی آن ها با ترکیبات سنتزی و سمی داشته و سعی کردند تا دمای پخت رزین های اپوکسی را کاهش دهند. اما نکته ای قابل توجه، نیاز به کاهش مدت زمان پخت است. استفاده از انرژی دیگر نظیر منبع نور می تواند باعث کاهش مدت زمان پخت شود که اصطلاحاً به آن پلیمر شدن نوری (Photo-topolymerization) گفته می شود. برای انجام پخت نوری در رزین های اپوکسی نیاز به آغازگر نوری (photoinitiator) و نیز گروه های عاملی پخت شونده در حضور این آغازگرهای نوری است که با جذب نور و تشکیل اجزایی موجب آغاز فرایند پخت رزین های اپوکسی می شوند. دسته ای از این آغازگرها نمک های

انیوم (Onium Salts) هستند که دارای اتم غیرفلزی با بار مثبت هستند. این اتم مثبت، به عنوان کاتیون در ساختار این نمک ها عمل می کند.

انواع رایج نمک های انیوم:

- نمک های آمونیوم: حاوی یک اتم نیتروژن با بار مثبت (NH_4^+) هستند مانند تترا اتیل آمونیوم برمید (Et_4NBr)

- نمک های فسفونیوم: حاوی یک اتم فسفر با بار مثبت (PR_4^+) هستند مانند تترا فنیل فسفونیوم برمید (Ph_4PBr)

- نمک های سولفونیوم: حاوی یک اتم گوگرد با بار مثبت (R_3S^+) هستند مانند تری فنیل سولفونیوم هگزا فلورو فسفات ($\text{Ph}_3\text{S}^+\text{PF}_6^-$)

- نمک های یدونیوم: حاوی یک اتم ید با بار مثبت (R_2I^+) هستند مانند دی فنیل یدونیوم هگزا فلورو آنتیمونات ($\text{Ph}_2\text{I}^+\text{SbF}_6^-$)

- نمک های اکسونیوم: حاوی یک اتم اکسیژن با بار مثبت (R_3O^+) هستند مانند تری اتیل اکسونیوم تترا فلورو بورات ($\text{Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$)

در پخت نوری رزین های اپوکسی نمک های سولفونیوم و یدونیوم کاربرد بیشتری دارند؛ برای مثال پخت نوری به کمک نمک تری آریل سولفونیوم در شکل ۴ آورده شده است. سازوکار پخت نوری کاتیونی با نمک های تری آریل سولفونیوم شامل سه مرحله اصلی است، ابتدا تابش نور UV به نمک تری آریل سولفونیوم ($\text{Ar}_3\text{S}^+\text{PF}_6^-$) منجر به تشکیل رادیکال کاتیونی دی آریل سولفونیوم (Ar_2S^+)، رادیکال آریل ($\text{Ar}^\bullet$) و آنیون هگزا فلورو و فسفات (PF_6^-) می شود. سپس رادیکال کاتیونی دی آریل سولفونیوم با گرفتن اتم هیدروژن از ترکیب دهنده هیدروژن که می توانند حلال، مونومر یا هر ترکیب دیگری در محیط باشد (R-H) به کاتیون سولفونیوم پروتونه شده (Ar_2SH^+) و یک رادیکال جدید ($\text{R}^\bullet$) تبدیل می شود. در نهایت کاتیون سولفونیوم پروتونه شده با آنیون هگزا فلورو و فسفات واکنش داده و سولفید دی آریل (Ar_2S) و اسید قوی، عامل اصلی و فسفریک (HPF_6) را تولید می کند. این اسید قوی، عامل اصلی آغاز پلیمری شدن کاتیونی مونومرهایی مانند اپوکسی ها و وینیل اتراها است و به همین دلیل نمک های تری آریل سولفونیوم به عنوان شروع کننده های نوری کاتیونی بسیار مؤثر شناخته می شوند.

مطالعات زیادی در زمینه استفاده از نمک های انیوم در پخت نوری رزین های اپوکسی تا به امروز صورت گرفته است.

Pezzana و تیمش در سال ۲۰۲۳، با عامل دار کردن ایزوسوربید و استفاده از پودر پوسته آجیل ماکادامیا یا فندق استرالیایی به عنوان پرکننده پوشش اپوکسی دوست دار محیط زیست را در

استفاده از نمک‌های آنیوم و ترکیبات حساس به نور شیمیایی، از رنگدانه‌های طبیعی مانند کورکومین (موجود در زردچوبه)، پاپریکا، کاروتن (موجود در هویج) و آلیزارین (رنگ قرمز) نیز به عنوان حساس‌کننده نوری استفاده می‌شود. این مواد طبیعی نور را در طول موج‌های مختلف جذب کرده و به شروع واکنش پلیمر شدن کمک می‌کنند. کورکومین در زردچوبه یافت می‌شود و در محدوده مرئی، به‌ویژه در ناحیه آبی، جذب دارد. پاپریکا ادویه حاوی کاروتنوئیدها است که رنگدانه‌هایی هستند که به شدت در ناحیه آبی-سبز طیف مرئی جذب دارند. کاروتن نوعی کاروتنوئید است که در هویج و سایر گیاهان یافت می‌شود، کاروتن در ناحیه آبی-سبز جذب دارد. آلیزارین نیز رنگ طبیعی مشتق‌شده از ریشه‌های گیاه روناس، در محدوده مرئی جذب دارد و رنگ قرمز ایجاد می‌کند [۲۶، ۲۷].

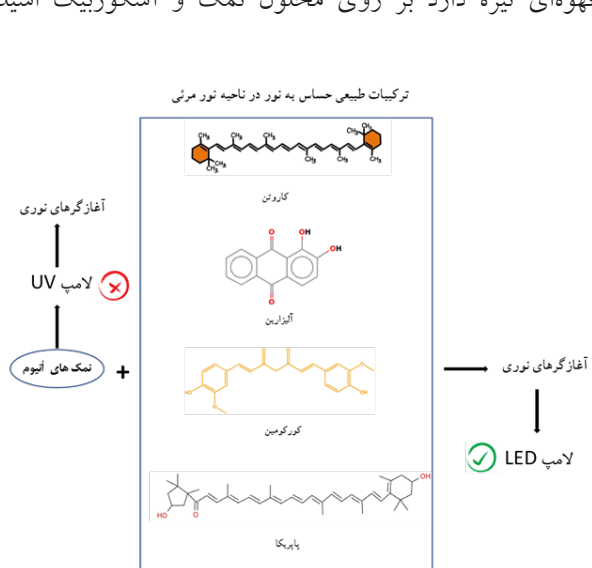
روش دیگر برای کاهش دما و مدت‌زمان پخت رزین‌های اپوکسی استفاده از واکنش‌های اکسایش - کاهش (Redox) برای شروع فرایند پخت است. برای مثال Alessandra Formia و همکارانش در سال ۲۰۱۴ با استفاده از آسکوربیک‌اسید (عامل کاهنده) در کنار نمک آنیوم و مس (II) استات (کاتالیست) موفق به پخت رزین اپوکسی حلقوی با کاربرد قوام‌دهنده برای گچ آهک شدند. در این پژوهش آسکوربیک‌اسید با کاهش مس (II) استات به مس (I) استات، و مس (I) استات نمک آنیوم را کاهش می‌دهد که در نهایت با تشکیل گروه نوکلفیلی قوی پخت رزین اپوکسی در دمای محیط انجام شد. همان‌طور که در شکل ۶ مشخص است؛ ابتدا محلول مس (II) استات که رنگ قهوه‌ای تیره دارد بر روی محلول نمک و آسکوربیک‌اسید

شرایطی که پخت آن به کمک نمک سولفونیوم و در مدت زمان ۲ دقیقه انجام شد را ساختند [۲۳]. در سال ۲۰۲۳ Matteo Ber-goglio و همکارانش رزین اپوکسی با پیوندهای دینامیکی (-Vitrimer) که توانایی خود ترمیم شوندگی، تغییر شکل و بازپردازش را در پلیمر ایجاد می‌کند را با روغن کرچک اپوکسی‌دار شده و آغازگر نوری تری‌آریل سولفونیوم هگزاfluورات فسفات در مدت زمان کوتاه ۱ دقیقه پخت کردند [۲۴].

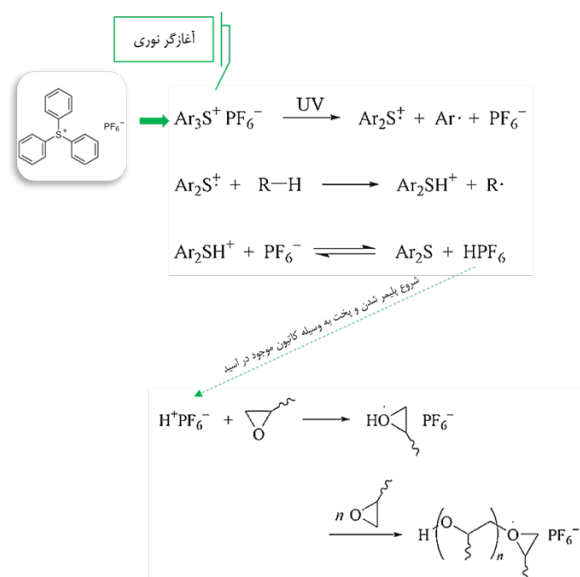
در پژوهش دیگر Pezzana و همکارانش در سال ۲۰۲۴، فریولیک‌اسید را اپوکسی‌دار کرده و در کنار مونومر تیول برای سنتز رزین‌های اپوکسی به کمک آغازگر نوری تری‌آریل سولفونیوم هگزاfluورواتیمونات در مدت زمان ۲ دقیقه و دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به کمک لامپ UV پخت کردند و به عنوان چسب‌های اپوکسی در مقایسه با نمونه‌های تجاری خواص آن‌ها بررسی شد [۲۵].

۳-۳ پخت رزین اپوکسی به وسیله منبع نور ایمن

برای استفاده از منابع نور ایمن‌تر در فرایند پلیمر شدن کاتیونی که با نمک‌های آنیوم انجام می‌شود، از موادی به نام ترکیبات حساس به نور (Photosensitizers) استفاده می‌شود که نور با طول موج‌های بلندتر (نور مرئی) را جذب کرده و به نمک آنیوم منتقل می‌کنند تا پخت رزین‌های اپوکسی در شرایط ایمن‌تر با لامپ‌های LED جایگزین پخت با لامپ‌های UV انجام شود (شکل ۵). استفاده از مواد سازگار با محیط زیست، علاوه بر



شکل ۵ استفاده از ترکیبات حساس به نور در کنار آغازگرهای نوری برای پخت اپوکسی با لامپ LED.



شکل ۴ سازوکار پخت نوری رزین اپوکسی به کمک آغازگر نوری تری‌آریل سولفونیوم [۱].

ریخته شده و پس از گذشت زمان و تشکیل مس (I) استات تغییر رنگ داده و بی رنگ شد [۲۸] که نشان دهنده کاهش مس (II) استات و در پی آن کاهش نمک انیوم و پخت رزین اپوکسی است.

شکل ۶ تغییر رنگ محلول مس (II) استات بر روی محلول نمک و آسکوربیک اسید و تشکیل مس (I) استات را نشان می دهد [۲۸]. مثال دیگر از پخت به وسیله واکنش های اکسایش - کاهش سنتز رزین اپوکسی با مونومرهای حلقوی در سال ۱۹۸۳ توسط J. V. CRIVELLO و J. L. LEE به کمک نمک انیوم و مس (II) بنزوات و بنزوبین به عنوان عامل کاهنده بود که در دماهای ۴۵ درجه سانتی گراد و دمای محیط و مدت زمان کوتاه ۱۰ و ۲۰ دقیقه پخت آن انجام شد [۲۹].

۳-۴ روش های جدید برای بازیافت رزین اپوکسی

همان طور که در بخش ۲ نیز توضیح داده شد، از راه های جلوگیری از هدر رفت منابع و انرژی بازیافت رزین های اپوکسی است که به دلیل وجود پیوندهای عرضی در این پلیمرهای گرماسخت چالش هایی برای بازیافت آنها وجود دارد (بخش ۲).

یکی از راه های بازیافت رزین های اپوکسی استفاده از ریزاندام واره ها برای تخریب و بازیافت این دسته از پلیمرها است که آلودگی زیست محیط و مصرف انرژی کاهش می دهد. Negi و همکارانش در سال ۲۰۰۹ تخریب رزین اپوکسی به کمک باکتری را بررسی کردند. مجتمع (Consortium) شامل باکتری Te68R، میکروباکتریوم sp. سویه MK3، و P. putida بیشترین رشد را در محیط کشت حداقل حاوی رزین اپوکسی خرد شده با غلظت ۵ گرم در لیتر به عنوان منبع کربن نشان داد که منجر به کاهش وزن ۳۴/۱۷ درصد در طول ۱۵ روز شد. از طیف سنجی FTIR برای ردیابی تغییرات شیمیایی در اپوکسی استفاده شد و کاهش قله های مرتبط با Bisphenol-A نشان دهنده تخریب به وسیله باکتری بود [۳۰].

یکی از راه های تجزیه و بازیافت رزین های اپوکسی استفاده از پیوندهای کووالانسی ناپایدار و دینامیکی برگشت پذیر موجود

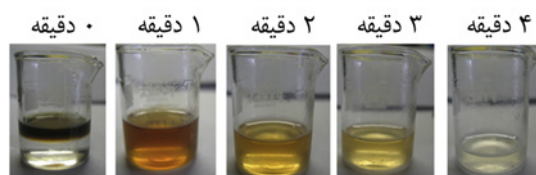
در شبکه های سازگار کووالانسی (CANS) است. این پیوندها دائمی نیستند و می توانند واکنش های برگشت پذیری داشته باشند. به عبارت دیگر، این پیوندها می توانند شکسته شده و دوباره تشکیل شوند. ویتریمرها نوعی شبکه ی پلیمری هستند که با پیوندهای کووالانسی به هم متصل شده اند و در ساختارشان پیوندهای دینامیکی (پویا) وجود دارد. این پیوندهای پویا این امکان را فراهم می کنند که با انجام واکنش های تبادلی، شکل و نحوه ی اتصال زنجیره های پلیمری (توپولوژی شبکه) تغییر کند، بدون اینکه تعداد کل پیوندهای شیمیایی تغییر کند. وقتی ویتریمرها تا دمای مشخصی گرم می شوند، رفتاری شبیه به مایعات گرانیروکشسان (موادی که هم ویژگی های مایع و هم جامد را دارند) از خود نشان می دهند، بدون این که در حلال های مناسب حل شوند. ثابت ماندن تعداد پیوندهای کووالانسی باعث می شود که ماده همچنان نامحلول باقی بماند، اما با افزایش دما، گرانیروی آن به تدریج و طبق رابطه ی آرنیوس کاهش پیدا می کند. همین کاهش تدریجی گرانیروی باعث می شود که بتوان شبکه ی پلیمری را دوباره شکل داد و بازیافت کرد [۲۴].

برای مثال همان طور که در بخش ۳-۱ توضیح داده شد Shuai Zhang و تیمشان در سال ۲۰۲۰، با اپوکسی دار کردن روغن دانه کنف به شکلی که پیوند استری در آن شکل بگیرد (استفاده از مالئیک انیدرید و اپی کلروهیدرین)، باعث به وجود آمدن پیوندهای دینامیکی برگشت پذیر با توجه به واکنش استری شدن ترانس (Dynamic Transesterification Reactions) شدند. باتوجه به شکل ۷ اگر به جای پیوندهای استری از پیوندهای اتری سابق در رزین اپوکسی استفاده شود؛ پیوندهای کووالانسی دائم و غیرقابل بازگشت تشکیل می شود [۲۱].

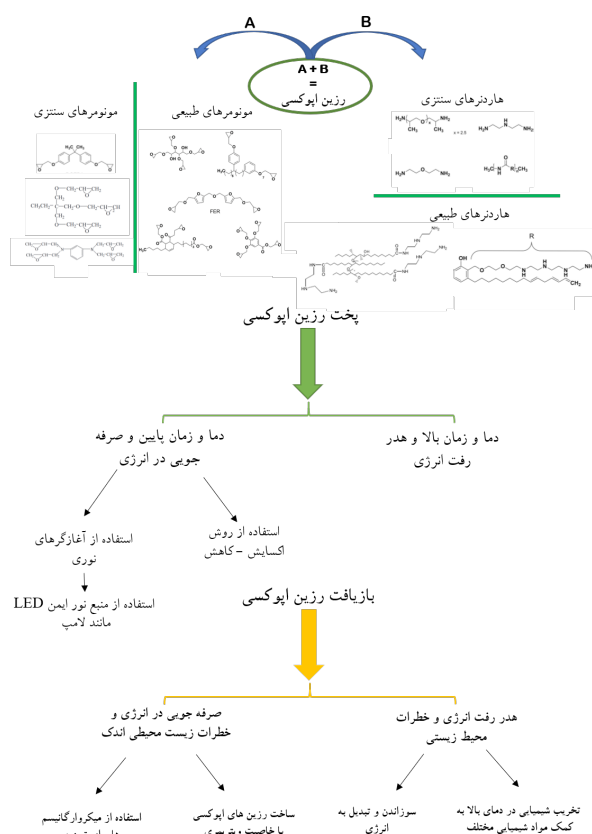
۴ نتیجه گیری و چشم اندازها

باتوجه به خواص و کاربردهای رزین اپوکسی و تولید روبه رشد آن، جایگزینی مونومرها و عامل های پخت سنتزی با مواد طبیعی می تواند باعث جلوگیری از اثرات منفی Bisphenol-A و عامل های پخت آمینی بر روی انسان و محیط زیست شود. استفاده از ترکیبات زیستی و طراحی روش هایی برای پخت رزین های اپوکسی در دماهای پایین و مدت زمان های کوتاه نیز می تواند به کاهش اتلاف انرژی و کاهش خطرات زیست محیطی کمک کند. چشم اندازهای استفاده از رزین اپوکسی می تواند مجموعه ای از انتخاب های صحیح برای ساخت این رزین باشد که شامل:

- ۱- انتخاب ترکیب های زیستی و جایگزین برای ترکیبات سنتزی
 - ۲- طراحی روش های پخت در مدت زمان کوتاه و دمای پایین
- مانند استفاده از آغازگرهای نوری و روش ردوکس

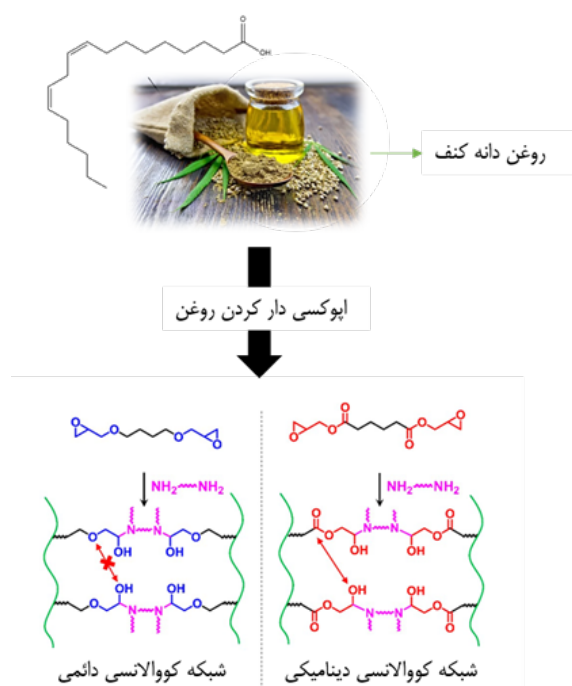


شکل ۶ تغییر رنگ محلول مس ۲ استات بر روی محلول نمک انیوم و آسکوربیک اسید و تشکیل مس ۱ استات [۲۸].



شکل ۸ مروری کلی بر چالش‌های رزین اپوکسی و راه‌حل‌های آن.

(شکل ۸) شامل انتخاب ترکیب‌های اولیه، پخت رزین اپوکسی و بازیافت این رزین به روش بهینه می‌شود که انتظار می‌رود در آینده بیشتر مورد توجه پژوهشگران و صنعت برای ساخت رزین‌های غیرسمی، دوست‌دار محیط زیست و دارای بهره‌وری بالا باشد.



شکل ۷ تشکیل پیوند کووالانسی دینامیکی برگشت‌پذیر برای بازیافت رزین‌های اپوکسی [۲۱].

- ۳- استفاده از ترکیبات زیستی حساس به نور برای تغییر منبع نور در آغازگرهای نوری به منبع نور ایمن
 - ۴- استفاده از ریزاندام‌واره‌ها برای بازیافت برای کاهش مصرف انرژی و افزایش بهره‌وری
 - ۵- ساخت رزین‌های اپوکسی دارای پیوندهای دینامیکی (ویتریمرها) برای شکل‌دهی دوباره و بازیافت آن‌ها
- استفاده هم‌زمان تمام این موارد منجر به تشکیل مجموعه ۳ بخشی

مراجع

1. H. Q. Pham., M. J. Marks., Epoxy Resins., *Ullmann's Encyclopedia Of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
2. K. Li, N. Huo, X. Liu, J. Cheng, and J. Zhang, Effects of the Furan Ring in Epoxy Resin on the Thermomechanical Properties of Highly Cross-Linked Epoxy Networks: A Molecular Simulation Study, *RSC Advances*, vol. 6, no. 1, pp. 769-777, **2016**.
3. H. Lee., K. Neville., Handbook Of Epoxy Resins, McGraw-Hill Book Company, New York, **1967**.
4. F.-L. Jin, X. Li, and S.-J. Park, Synthesis and Application of Epoxy Resins: A Review, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 29, pp. 1-11, **2015**.
5. J. Murphy., Additives For Plastics Handbook, Elsevier, Oxford, **2001**.
6. The Business Research Company., Epoxy Resin Global Market Report 2024, <https://www.thebusinessresearchcompany.com/report/epoxy-resin-global-market-report>. htm Available In **2024**.
7. Y. Ma et al., The Adverse Health Effects of Bisphenol A and Related Toxicity Mechanisms, *Environmental Research*, vol. 176, p. 108575, **2019**.
8. R. Zielhuis, Systemic Toxicity from Exposure to Epoxy Resins, Hardeners, and Styrene, *Journal of Occupational and Environmental Medicine*, vol. 3, no. 1, pp. 25-29, **1961**.
9. E. L. Vermeirssen, C. Dietschweiler, I. Werner, and M. Burkhardt, Corrosion Protection Products as a Source of Bisphenol A and Toxicity to the Aquatic Environment, *Water Research*, vol. 123, pp. 586-593, **2017**.
10. S. Yu, H. J. Kim, S. Jeon, C. S. Lim, and B. Seo, Synthesis of Polyfunctional Amines as Curing agents and its Effect on Mechanical Property of Epoxy Polymers, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 140, no. 18, p. e53806, **2023**.
11. H. Kishi, A. Fujita, H. Miyazaki, S. Matsuda, and A. Murakami, "Synthesis of Wood-Based Epoxy Resins and Their Mechanical and Adhesive Properties, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 102, no. 3, pp. 2285-2292, **2006**.
12. J. Łukaszczuk, B. Janicki, and M. Kaczmarek, Synthesis and Properties of Isosorbide Based Epoxy Resin, *European Polymer Journal*, vol. 47, no. 8, pp. 1601-1606, **2011**.
13. Z. Tao, S. Yang, Z. Ge, J. Chen, and L. Fan, Synthesis and Properties of Novel Fluorinated Epoxy Resins Based on 1, 1-bis (4-Glycidylesterphenyl)-1-(3'-Trifluoromethylphenyl)-2, 2, 2-Trifluoroethane, *European Polymer Journal*, vol. 43, no. 2, pp. 550-560, **2007**.
14. S. Mestry and S. Mhaske, Synthesis of Epoxy Resins Using Phosphorus-Based Precursors for Flame-Retardant Coating, *Journal of Coatings Technology and Research*, vol. 16, pp. 807-818, **2019**.
15. C.-S. Wang and J.-Y. Shieh, Synthesis and Properties of Epoxy Resins Containing Bis (3-Hydroxyphenyl) Phenyl Phosphate, *European Polymer Journal*, vol. 36, no. 3, pp. 443-452, **2000**.
16. Z. Tao, S. Yang, J. Chen, and L. Fan, Synthesis and Characterization of Imide Ring and Siloxane-Containing Cycloaliphatic Epoxy Resins, *European Polymer Journal*, vol. 43, no. 4, pp. 1470-1479, **2007**.
17. M. Kutz., Applied Plastics Engineering Handbook: Processing And Materials, William Andrew, Norwich, **2011**.
18. L. Klose et al., Towards Sustainable Recycling of Epoxy-Based Polymers: Approaches and Challenges of Epoxy Biodegradation, *Polymers*, vol. 15, no. 12, p. 2653, **2023**.
19. A. M. Atta, H. A. Al-Hodan, R. S. A. Hameed, and A. O. Ezzat, Preparation of Green Cardanol-based Epoxy and Hardener as Primer Coatings for Petroleum and Gas Steel in Marine Environment, *Progress in Organic Coatings*, vol. 111, pp. 283-293, **2017**.
20. A. Anusic, K. Resch-Fauster, A. R. Mahendran, and G. Wuzella, Anhydride Cured Bio-based Epoxy Resin: Effect of Moisture on Thermal and Mechanical Properties, *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 304, no. 7, p. 1900031, **2019**.
21. S. Zhang, T. Liu, C. Hao, A. Mikkelsen, B. Zhao, and J. Zhang, Hempseed Oil-Based Covalent Adaptable Epoxy-Amine Network and its Potential Use for Room-temperature Curable Coatings, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 8, no. 39, pp. 14964-14974, **2020**.
22. X. Zhao, Z. Zhang, J. Pang, and L. Su, Study on the Preparation of Epoxy Resin Materials from Nano-lignin Polyols, *Industrial Crops and Products*, vol. 185, p. 115158, **2022**.
23. L. Pezzana et al., Cationic UV-curing of Isosorbide-based Epoxy Coating Reinforced with Macadamia Nut Shell Powder, *Progress in Organic Coatings*, vol. 185, p. 107949, **2023**.
24. M. Bergoglio, D. Reisinger, S. Schlögl, T. Griesser, and M. Sangermano, Sustainable Bio-based UV-Cured Epoxy Vitrimers from Castor Oil, *Polymers*, vol. 15, no. 4, p. 1024, **2023**.
25. L. Pezzana, E. Malmström, M. Johansson, V. Casalegno, and M. Sangermano, Multiple Approaches to Exploit Ferulic

Acid Bio-based Epoxy Monomer for Green Thermoset, *Industrial Crops and Products*, vol. 212, p. 118304, **2024**.

26. P. Sautrot-Ba et al., Paprika, Gallic Acid, and Visible Light: the Green Combination for the Synthesis of Biocide Coatings, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 6, no. 1, pp. 104-109, **2018**.

27. C. Elian et al., Photoactivable Alizarin and Eugenol-based Materials for Antibacterial Applications, *European Polymer Journal*, vol. 197, p. 112369, **2023**.

28. A. Formia, J.-M. Tulliani, P. Antonaci, and M. Sangermano, Epoxy Monomers Consolidant for Lime Plaster Cured via a

Redox Activated Cationic Polymerization, *Journal of Cultural Heritage*, vol. 15, no. 6, pp. 595-601, **2014**.

29. J. Crivello and J. Lee, Redox-Initiated Cationic Polymerization: The Diaryliodonium Salt/Benzoin Redox Couple, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, vol. 21, no. 4, pp. 1097-1110, **1983**.

30. H. Negi, A. Kapri, M. Zaidi, A. Satlewal, and R. Goel, Comparative In-vitro Biodegradation Studies of Epoxy and its Silicone Blend by Selected Microbial Consortia, *International Biodeterioration & Biodegradation*, vol. 63, no. 5, pp. 553-558, **2009**.