

بررسی سنتز و خواص کاربردی پلیمرهای سلولز استات بوتیرات

مینا آزادی^۱، منوچهر خراسانی^{۲*}، مهرا ن دولو^۳، سعید تقوایی گنجعلی^۴

۱ کارشناس ارشد، دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد واحد تهران شمال، تهران، ایران

۲ استادیار، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیر کبیر، تهران، ایران

۳ دانشیار، دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد واحد تهران شمال، تهران، ایران

۴ استاد، دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد واحد تهران شمال، تهران، ایران



تاریخ دریافت:

۹۸/۱۰/۲۱

تاریخ پذیرش:

۹۹/۰۴/۱۶

در این پژوهش، یک نوعی از پلیمر سلولز استات بوتیرات (CAB) سنتز شد که بعنوان یکی از اجزای بخش آستر در سیستم رنگ اتومبیلی به منظور بهبود سرعت خشک شدن و قابلیت اعمال فوری لایه‌ی بعدی بکارگرفته شد. واکنش استری شدن با استفاده از اسید استیک، اسید بوتیریک، انیدرید استیک، انیدرید بوتیریک بر روی α - سلولز انجام شد و دی کلرو متان بعنوان حلال آزوتروپیک مورد استفاده قرار گرفت. نتایج نشان دادند که کارایی محصول نهایی در عملکرد آسترها با انتخاب صحیح حلال و نوع کاتالیزور به زمان و دمای واکنش وابستگی داشت. بهترین نمونه‌ی ساخته شده در دمای ۱۱۱ درجه سانتیگراد، زمان ۱۸۰ دقیقه و با کاتالیزورهای (فسفریک اسید، سولفوریک اسید، ایزوپروپانل) بدست آمد. نتایج حاکی از بهبود خواص فیزیکی (براقیت، روشنایی، چسبندگی) و خواص مکانیکی (مقاومت در برابر ضربه و خمش) فیلم رنگ بوده‌اند. تغییرات فرکانس جذبی UV-VIS و طیف سنجی FT-IR وجود گروه کربونیل را در نمونه‌های ساخته شده در مقایسه با نمونه‌ی شاهد تأیید کردند.

چکیده

سلولز - استات - بوتیرات، آستر، α - سلولز، استریفیکاسیون، روشنایی

واژگان کلیدی

Investigation on Synthesis and Applied Properties of Cellulose Acetate Butyrate Polymers (CAB)

M. Azadi¹, M. Khorasani^{*2}, M. Davallo¹, S. Taghvaei Ganjali¹

1. Faculty of Chemistry, Islamic Azad University Tehran North Branch, Tehran, Iran

2. Polymer Engineering and Color Institute, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

Abstract

In this research, a kind of cellulose acetate butyrate (CAB) polymer was synthesized, which was used as one of components in primer automotive coating system in order to improve the drying rate and the ability of applying coating layer immediately. Esterification reaction on α -cellulose was performed by means of acetic acid, butyric acid, acetic anhydride, butyric anhydride and dichloromethane was utilized as an isotropic solvent. Results indicated that the efficiency of the final product on the performance of primers with choosing the correct solvent and catalyst were contingent upon the reaction time and temperature. The best synthesized sample obtained at 111 in 180 min by using catalysts (phosphoric acid, sulfuric acid, isopropanol). Results have been representative of the improvement of the physical properties including (brightness, lightness, adherence) and the mechanical properties including (impact resistance and bending) in film coating.

The absorption frequency changes in UV-VIS and IR spectra confirmed the existence of carbonyl functional group in synthesized samples in comparison with the blank sample.

Keywords

Cellulose Acetate Butyrate (CAB), primer, α - cellulose, esterification, lightness

۱- مقدمه

پیشرفت‌های گوناگونی در صنایع پلیمر به منظور بهبود برخی خواص پلیمرهای طبیعی و ارائه‌ی محصولات در حوزه‌ی صنایع روکش‌های سطح حاصل گردیده است. خواص خوب پلیمرهای سلولز استات بوتیرات (CAB) در پوشش‌های پایه‌ی حلالی موجب مصرف روزافزون این پلیمر بویژه در صنایع‌ی خودرو شده است [۱]. وجود سه گروه هیدروکسیل در سلولز قابلیت انجام واکنش استری شدن را بعنوان یکی از فرایندهای اصلاح شیمیایی در آن ایجاد نموده است [۲]. با توجه به تغییر نوع و مقادیر اسید اولیه و تغییر شرایط، پلیمرهایی با خواص بسیار متفاوت تولید خواهند شد. ماهیت این پلیمرهای نیمه‌مصنوعی از نوع گرمانرم بوده و ترکیباتی آلی با جرم مولکولی بالا و ظاهری پودر مانند یا پولکی شکل می‌توانند تولید شوند. یکی دیگر از خواص این پلیمرها که قابل ذکر می‌باشد این است که در گرمای بالاتر از ۲۳۰ درجه سانتیگراد شروع به تجزیه شدن می‌نمایند [۳، ۴]. واکنش‌های استری شدن بوسیله‌ی دو سیستم همگن و ناهمگن قابل انجام هستند. واکنش‌های همگن به گونه‌ای می‌باشند که تمامی اجزاء در حلال موجود حل شده‌اند و سیستم به صورت تک فاز می‌باشد. در مرحله‌ی ساخت این پلیمر سیستم به صورت ناهمگن می‌باشد به دلیل اینکه α -سلولز در حلال سیستم (متیلن کلراید) حل نمی‌شود. بنابراین بدین منظور سیستم باید طوری طراحی گردد که گروه‌های هیدروکسیل در دسترس اسیدهای واکنش دهنده قرار گیرند. در این واکنش می‌توان از فرایند متیلن کلراید در تهیه‌ی این پلیمر که دارای نقطه جوش بسیار پایین است استفاده نمود. متیلن کلراید حلالی آلی است که می‌تواند گرما را از واکنش توسط روش بازروانی آن به محلول بزداید، در نتیجه سبب کاهش تخریب زنجیر پلیمری در طی واکنش گردد.

عمده‌ترین کاربردهای این پلیمر در روکش‌های سطح عبارتند از: کاهش زمان خشک شدن، کنترل شره و کنترل گرانبوی [۵]، و همچنین از دیگر کاربردهای آن می‌توان به افزایش روشنایی سطح، کنترل جهت‌گیری ورقه‌های فلزی، عامل پخش رنگدانه، اصلاح خواص رئولوژیکی، افزایش سختی و بالاخره آماده نمودن محیط مرطوب برای رنگدانه نیز اشاره نمود [۶].

علازمه کاربردهای این پلیمر در صنعت روکش می‌توان به کاربردهای آن در سایر صنایع نیز اشاره نمود از قبیل: استفاده از آن بعنوان عامل پراکنش در ترکیبات الاستومری به منظور بهبود خواص فیزیکی، مکانیکی و همچنین کاهش گرانبوی در طی فرایند ساخت و در انتها بعنوان ماده پرکننده استفاده نمود که باعث تقویت ترکیبات تولید شده می‌گردد [۷]. از این پلیمر در ترکیبات هیدروژل برای سفید نمودن دندان بعنوان عامل چسبندگی و ترکیبی که در آب قابل حل و تورم می‌باشد و منجر به تولید ترکیبات نیمه شفاف می‌گردد، مورد استفاده قرار می‌گیرد [۸]. با مخلوط نمودن چند نوع از این پلیمرها با درجه پلیمریزاسیون متفاوت و منومرهای مختلف می‌توان از آن بعنوان

پلیمر گرمانرم در تولید ابزارهای کنترل آفت، آفت‌هایی که سبب از بین رفتن چوب می‌گردد، استفاده نمود [۹]. در هولوگرام‌ها به دلیل نیاز به انعکاس نور بسیار بالا و به منظور حفظ رنگدانه‌های آلومینیومی در جهت مناسب از این پلیمر به عنوان ماده افزودنی استفاده می‌گردد [۱۰]. نتایج بسیاری از مطالعات در علم پزشکی نشان می‌دهد که از جمله اشکالات مواد مرسوم ترمیم بافت پوستی نظیر گاز پانسمان، نفوذپذیری قوی آن‌ها می‌باشد که منجر به چسبندگی قوی مواد ترمیمی بر روی سطح زخم خشک شده و در نتیجه آسیب جدید در هنگام برداشتن پانسمان می‌شود با مصرف و کاربرد موضعی این پلیمر نیمه مصنوعی روند درمان سوختگی و زخم‌های مزمن بهبود می‌یابد و همچنین سبب بازسازی قابل توجه بافت و تکثیر سلولی در سطح زخم می‌گردد [۱۱].

در این کار پژوهشی، فرایند تولید در دماهای متفاوت بهینه گردید، از طریق واکنش استری شدن و تولید سلولز استر با هدف کاربرد در آسترهای رنگ اتومبیلی، فرایند سنتز انجام شد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

در این تحقیق در بخش سنتز، از α -سلولز تهیه شده از شرکت میدسو (Chemical Industry MIDSO)، اسید استیک، اسید بوتیریک، انیدرید استیک، انیدرید بوتیریک همگی از شرکت مرک، استات سدیم شرکت نشاط دارو، اسید سولفوریک، اسید فسفریک بعنوان کاتالیزور، ایزو پروپانل و متیلن کلراید بعنوان حلال همگی از شرکت مرک (Merck) استفاده شده است.

همچنین در بخش روکش سطح در قسمت آستر، از خمیر آلومینیوم، بوتیل استات، بوتیل گلیکول استات هر سه از شرکت سیگما آلد ریچ، کریکس BYK ۴۵۰، رزین پلی استر ۸۶۵ Uracon از شرکت رویال دی اس ام هلند (Royal DSM)، سایمل ۳۲۷ ساخت شرکت سای تک آمریکا (Cytec Industries) بوده و پلیمر سلولز استات بوتیرات، از نمونه‌ی سنتز شده بکارگرفته شد و کارایی آن با نمونه‌ی شاهد، پلیمر سلولز استات بوتیرات یا CAB ۳۸۱-۲ که ساخت شرکت ایستمن آمریکا (Eastman Kodak) می‌باشد، مقایسه گردید. در قسمت لاک نهایی، رزین سیماکریل N ۱۲۱۰ شرکت تاک رزین، از BYK ۳۰۰ بعنوان عامل پراکنش، بوتیل استات و سلوسو و متیل پروپیل استات بعنوان حلال همگی گرید صنعتی، از شرکت شیمیایی کاوه مورد استفاده قرار گرفتند.

۲-۲- روش کار

۲-۲-۱- دستگاه‌ها

در قسمت سنتز برای شناسایی اولیه α -سلولز استری شده از طیف‌سنجی FT-IR مدل Spectrum GX ساخت شرکت پرکین المر آمریکا (PerkinElmer) و طیف‌سنجی جذبی UV-VIS مدل

Uvikon ساخت شرکت بسف آلمان (BASF) و در قسمت بعد برای اندازه گیری براقیت از دستگاه براقیت سنج، دستگاه روشنایی سنج، دستگاه تعیین چسبندگی، دستگاهی برای تعیین ضربه‌ی مستقیم و غیر مستقیم و دستگاه تعیین خمش فیلم همگی ساخت شرکت بی وای کی آلمان (BYK) استفاده شدند.

۲-۲-۲-تهیه‌ی پلیمر سلولز استات بوتیرات

در مرحله‌ی ساخت، از α -سلولز بعنوان منبع سلولز و متیلن کلراید بعنوان حلال استفاده گردیدند که برای انجام آزمایش به ترتیب α -سلولز حدود (۴ گرم) و متیلن کلراید حدود (۷۰ گرم) توزین شدند [۱۲]. با در نظر گرفتن این موضوع که هر چه طول زنجیر کربنی در اسیدهای کربوکسیلیک و انیدریدهای آن کمتر باشد حالیت در حلالهای قطبی افزایش می‌یابد، کاربرد این پلیمر به‌گونه‌ای بود که می‌بایست حالیت آن در حلالهای قطبی بیشتر بود بنابراین سیستم به‌گونه‌ای طراحی شد که محلولی شامل نسبت وزنی ۲ به ۱ اسید استیک (۱۴/۸۱ گرم) و انیدرید استیک (۲۵/۱۸۵ گرم) به اسید بوتیریک (۱۰/۸۶ گرم) و انیدرید بوتیریک (۱۹/۵۰ گرم) تهیه گردید. همچنین مخلوط کاتالیزورها بر اساس اسید فسفریک ۲-۰/۲، اسید سولفوریک ۱/۲-۰/۱ و ایزوپروپانل ۰/۶-۰/۰۵ درصد وزنی به ازای ۱۰۰ قسمت از سلولز آماده شدند. دمای واکنش در محدوده‌ی ۱۳۳-۸۵ درجه سانتیگراد با تغییر در زمانهای متفاوت ۲۹۰-۱۴۰ دقیقه تنظیم شد [۱۳]. در مرحله‌ی اول سنتز، فعالسازی سلولز توسط مخلوط بخشی از اسید استیک، اسید بوتیریک و مقداری از مخلوط کاتالیزورها در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱ ساعت انجام گرفت [۱۴]. در مرحله‌ی بعد سلولز فعال شده به همراه مواد باقی مانده از قبل و حلال در یک راکتور ۲۵۰ سی سی ته گرد سه دهانه مجهز به دستگاه تله تقطیر و مبرد حبایی و دماسنج وارد، و محصول تحت شرایط رفلاکس سنتز شد. با در نظر گرفتن اینکه متیلن کلراید در درجه حرارت پایین به جوش می‌آید از دستگاه تله تقطیر که متصل به مبرد حبایی بود، استفاده بعمل آمد. بدلیل اینکه نقطه‌ی جوش متیلن کلراید حدود ۴۰ درجه سانتیگراد می‌باشد در هنگام واکنش کل محتوای شارژ شده آن در فضای اتمسفریک راکتور و مبرد قرار می‌گیرد و به همین دلیل امکان رسیدن به دماهای بالا در باقیمانده‌ی مواد موجود در راکتور وجود دارد. دمای سامانه‌های رفلاکس بالاتر از نقطه جوش حلال امکان‌پذیر نمی‌باشد در صورتیکه حلال در محمل قرارگیرد. به‌عنوان مثال، در سیستمهای آلکید که محتوای آن زایلین و آب می‌باشد بدلیل

قرار گرفتن تمامی حلال در فضای اتمسفریک دما گاه تا ۲۶۰ درجه سانتیگراد بالا می‌رود. بنابراین در مرحله‌ی ساخت این نوع پلیمر امکان بالا رفتن دما بالاتر از نقطه جوش حلال امکان‌پذیر بود و اتفاق افتاد. در طی واکنش، بخارهایی که دارای حلال واکنش به همراه آب که باید حذف می‌شد به خارج از بالون در مبرد نصب شده روی دستگاه تله تقطیر، متراکم و به بورت متصل به دستگاه منتقل و جداسازی شدند و با باز شدن بورت آب داخل آن خارج و حلال واکنش (متیلن کلراید) به بالون واکنش برگشت داده‌شد و واکنش تا زمانی ادامه یافت که آب حاصل از واکنش به پایان رسید. به‌دلیل اینکه شرایط زمانی و دمایی در میزان استریفیکاسیون اثر گذارند طرح آزمایش بدین صورت بود که بطور تصادفی شرایط زمانی و دمایی متفاوتی ایجاد شد و یک بررسی کلی از بهترین وابستگی این دو پارامتر در پیشرفت واکنش انجام شد. ماهیت واکنشهای استریفیکاسیون به نحوی است که وابسته به دما نیستند و بیشتر زمان نقش دارد. هدف، انتخاب یک طیف گسترده‌ی دمایی و ارزیابی شرایط فیزیکی ساخت و ظاهر نمونه‌ها بود. طبقاً با حضور حلال بسیار فراری مثل متیلن کلراید راندمان خروج آب بطور قابل توجهی افزایش خواهد یافت. خلاصه مشخصات فرمولاسیونها، زمان و دمای واکنش در جدول ۱ ارائه شده است. شرح آزمایش بر این منطق استوار بود که زمان واکنش با دمای واکنش نسبت عکس دارد. بنابراین واکنش‌های در دمای بالاتر در زمان کمتری انجام شدند. نمونه‌های ساخته شده با شماره های ۱ F الی ۱۱ F در جدول ۱ نشان داده شده‌اند. به دلیل اینکه هدف از تحقیق بهینه‌سازی ساخت پلیمر سلولز استات بوتیرات بوده است، نسبت واکنشگرها، میزان حلال مصرفی و مخلوط کاتالیزورها برای همه‌ی نمونه های ۱ F الی ۱۱ F در تولید این پلیمر یکسان و با توجه به مرحله‌ی قبل (مرحله‌ی توضیح داده شده در روش ساخت پلیمر) در نظر گرفته شد. در جدول ۱، دماهای متفاوت واکنش که بر حسب زمان برای نمونه‌ها بدست آمده‌اند، نشان داده شده‌است. طرح ۱ قسمت (الف) مربوط به فعالسازی سلولز و قسمت (ب) مربوط به سنتز پلیمر است. در طرح ۱ شمای سنتز پلیمر (CAB) ارائه شده است.

منظور از فعال‌سازی، باز شدن منافذ سلولز و تسهیل در دسترسی به گروه‌های هیدروکسیل می‌باشد و همچنین لازم به ذکر است که محصول هر یازده مرحله یکسان بودند. نمونه‌ی ۶ F بدلیل شرایط کاری راحت‌تر از نظر زمانی، دمایی و قابلیت مشاهده‌ی بهتر آب و عدم خروج بخارات از منافذ راکتور به عنوان شرایط ساخت نهایی انتخاب شد. محصولاتی که در دماهای بالاتر ساخته شدند متناسب با دما تیره‌تر

جدول ۱: شرایط زمانی و دمایی حاکم بر محیط واکنش

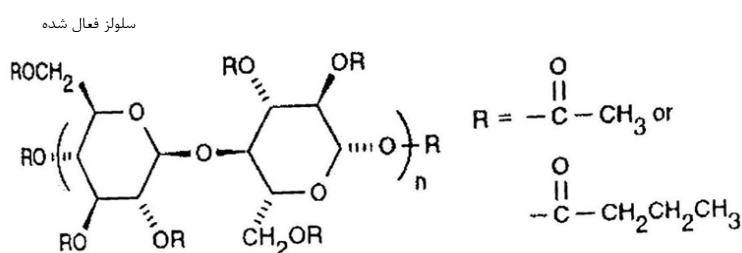
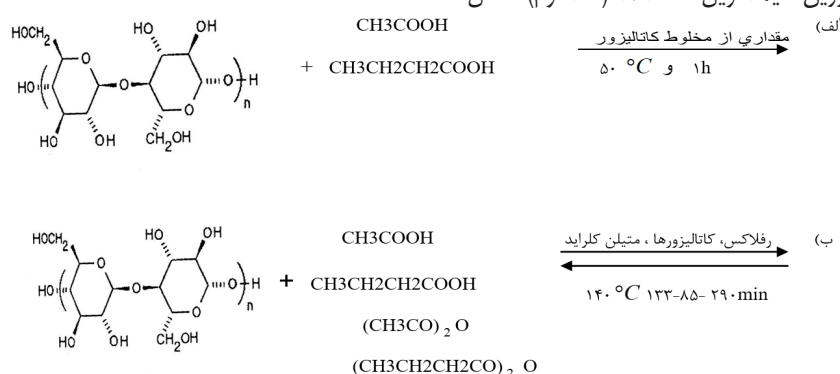
شماره فرمولاسیون	F۱	F۲	F۳	F۴	F۵	F۶	F۷	F۸	F۹	F۱۰	F۱۱
زمان واکنش (دقیقه)	۲۹۰	۲۷۰	۲۵۰	۲۲۰	۱۹۰	۱۸۰	۱۷۰	۱۶۰	۱۵۰	۱۴۵	۱۴۰
دمای واکنش (درجه سانتی گراد)	۸۵	۹۱	۹۶	۱۰۰	۱۰۵	۱۱۱	۱۱۶	۱۲۳	۱۲۵	۱۳۰	۱۳۳

پراکنش (0.3 گرم)، بوتیل استات (10 گرم)، سلوسو (100 گرم) ($4/5$) گرم، متیل پروپیل استات ($2/4$ گرم) و هاردنر ($22/8$ گرم) روی آن اعمال شد. هدف استفاده از این مرحله طبق استاندارد نبوده بلکه تنها هدف از انجام این آزمون، مقایسه‌ی نمونه‌ی ساخته شده با نمونه‌ی شاهد مدنظر بوده است. در مراحل بعد به بررسی خواص بهبود دهنده CAB تهیه شده با کمک آزمونهای متداول در روکش سطح پرداخته خواهد شد.

۳-نتایج و بحث

۳-۱- بررسی ایجاد گروه‌های عاملی مورد نظر در پلیمر

طیف FT – IR برای کل نمونه‌ها گرفته شد که در تمامی آنها واکنش استریفیکاسیون انجام گرفته شده بود که در اینجا به بررسی بهترین نمونه‌ی ساخته شده F ۶ بعنوان نماینده‌ی سایر نمونه‌ها پرداخته شده است(از بررسی و توضیح دادن طیف سایر نمونه‌ها به دلیل خارج شدن مقاله از موضوع اصلی که هدف آن بهینه سازی روش ساخت و همچنین بررسی مقایسه خواص مکانیکی و فیزیکی نمونه‌ها بود، صرف نظر گردید). در شکل ۱- طیف FT – IR پنبه، پلیمر سنتز شده‌ی (F ۶) و پلیمر نمونه‌ی مرجع (۲-۳۸۱ CAB) که ساخت شرکت ایستمن آمریکا می باشد، نشان داده شده است. شکل ۱- قسمت الف طیف FT – IR پنبه می‌باشد، که پیک پهن در ناحیه $3347/54\text{ cm}^{-1}$ را می‌توان به ارتعاش کششی گروه OH و پیک جذبی (H-C) آلیفاتیک در ناحیه $2900/69\text{ cm}^{-1}$ نسبت داد. همچنین عدم وجود گروه کربونیل در آن الکل بودن آن را اثبات نموده است. در شکل ب طیف FT – IR پلیمر ساخته شده



طرح ۱: شمای مراحل سنتز پلیمر (CAB)

شدند و خروج بخارات از منافذ بیم بهم خوردن شرایط استوکیومتری را ایجاد می کرد. در دماهای پایینتر خروج بخارات آب زیاد قابل مشاهده نبود و طولانی شدن زمان واکنش کنترل پیشرفت واکنش را سخت می کرد. به نظر می رسید یا آب گیری کامل نشده است و یا به دلیل آب نداشتن کامل بالون، از محیط واکنش به همراه متیلن کلراید خارج شده است. معقول ترین نمونه برای مرحله ی ساخت، نمونه ی F ۶ بود که آزمونهای بعدی روی آن انجام شد.

۲-۲-۳-تهیه پوشش و ارزیابی پلیمر سلولز استات بوتیرات (CAB) سنتز شده

در این مرحله خمیر آلومینیوم ۶۹۰۰ Alushin (۵ گرم)، بوتیل استات (۵/۰۲ گرم)، بوتیل گلیکول استات (۱/۵ گرم)، کرتیکس ۴۵۰ BYK (۱۶/۶ گرم) کاملاً مخلوط شدند. و در مرحله‌ی بعدی رزین پلی استر (۱۸ گرم) و سایمل ۳۲۷ (۸,۳ گرم) به محمل اضافه شدند. پس از اختلاط کامل و همگن شدن سیستم در حالت هم خوردن پلیمر ساخته شده به مقدار (۵۰ گرم) به مخلوط فوق اضافه شد. آستر تهیه شده توسط اسپری روی پلیتهایی آهنی که طی مراحل سمباده زنی تا زدوده شدن تمام زنگها و سپس شستشو و چربی گیری با وایت اسپریت و در انتها شستشو با استن که از قبل آماده شده بودند، اعمال گردید.

۲-۲-۴-تهیه ی لاک نهایی دو جزئی اتومبیلی بر پایه
اگر بلیک

هنگامی که آستر اعمال شده روی پلیت خشک شد، لاک نهایی بر اساس مخلوطی از رزین سیماآکریل N ۱۲۱۰ (۶۰ گرم)، عامل

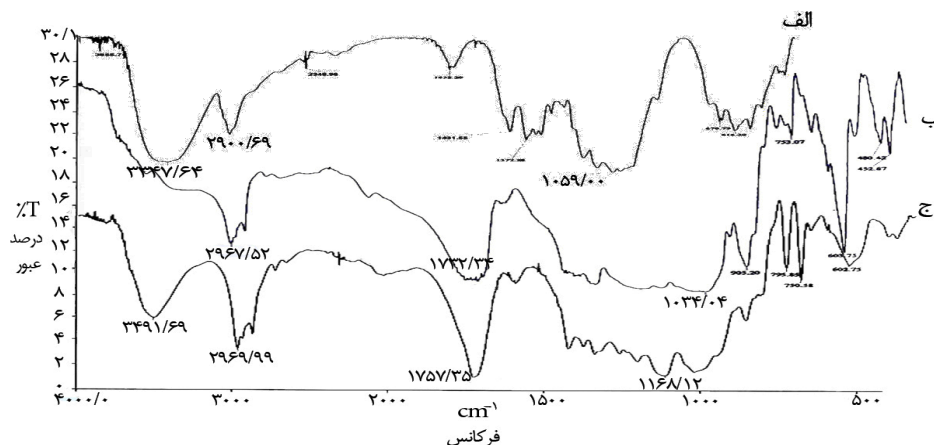
از بررسی نمودارهای شکل‌های ۲و۱ می‌توان انجام واکنش استریفیکاسیون در پلیمرهای ساخته شده و در نهایت محصول سلولز استر تولید شده را نتیجه گرفت. محصول ساخته شده همانند پلیمر نمونه‌ی مرجع در متیلن کلراید (CH_2Cl_2)، کلروفرم (CHCl_3) و دی متیل سولفواکساید (DMSO) کاملاً محلول و در تتراکلرید کربن (CCl_4)، اتانل، متانل و هگزان کاملاً نامحلول بود و $\text{pH} = 6$ برای آن گزارش شد.

۳-۲- بررسی خواص کاربردی پلیمرهای سنتز شده در روکشهای سطح

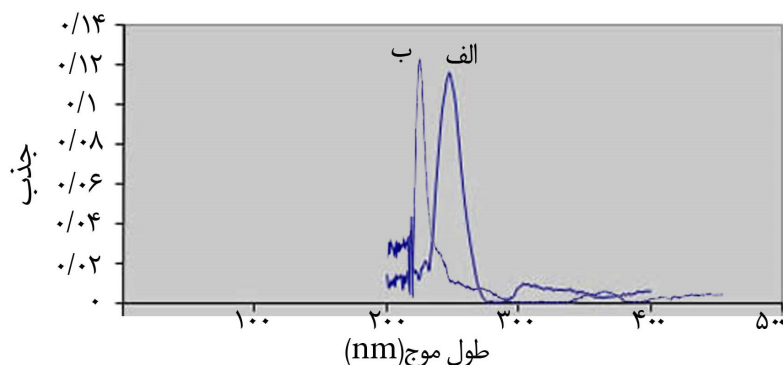
آزمایشاتی برای بررسی صحت خواص بهبود دهنده این پلیمر و نحوه‌ی کاربرد آن در صنعت روکش در پوششهای پایه‌ی حلالی انجام شدند. در ابتدا این پلیمر توسط روش ذکر شده در بخش تجربی در آستر بکاربرده و این آستر بر روی سطح فلزی اعمال گردید. در مرحله‌ی بعد لاک نهایی بر پایه‌ی رزین ۱۲۱۰ N شرکت تاک رزین روی آن اعمال شد. در جدول ۲ نتایج حاصل از بررسی عواملی نظیر چسبندگی، ضربه‌ی مستقیم، غیر مستقیم و خمش فیلم رنگ نمونه‌های ساخته شده و نمونه‌ی پلیمر مرجع نشان داده شده‌اند.

وجود پیکهای جذبی ارتعاش کششی گروه کربونیل ($\text{C}=\text{O}$) استر در ناحیه $1732/34 \text{ cm}^{-1}$ و پیک جذبی ($\text{H}-\text{C}$) آلیفاتیک در ناحیه $2967/52 \text{ cm}^{-1}$ و پیکهای جذبی گروه ($\text{C}-\text{O}$) در ناحیه $1000-1300$ و کاهش ارتفاع پیک گروه هیدروکسیل حاکی از وجود گروههای ذکر شده می‌باشد. در شکل ج طیف FT – IR پلیمر نمونه‌ی مرجع وجود پیکهای جذبی ارتعاش کششی در ناحیه $1757/35 \text{ cm}^{-1}$ گروه کربونیل استر و پیکهای جذبی ($\text{H}-\text{C}$) آلیفاتیک در ناحیه $1000-1300 \text{ cm}^{-1}$ و پیک جذبی ($\text{H}-\text{C}$) آلیفاتیک در ناحیه $2989/99 \text{ cm}^{-1}$ و کاهش ارتفاع پیک گروه هیدروکسیل قابل مشاهده است. با توجه به جانشینی‌های انجام شده بر روی گروه‌های هیدروکسیل در نمونه‌های ساخته شده در طیف سنجی FT – IR وجود گروههای کربونیل و گروه‌های ($\text{C}-\text{O}$) منجر به تشکیل استر و مبین انجام واکنش استریفیکاسیون است.

در شکل ۲- طیف UV-VIS پلیمر ساخته شده‌ی F ۶ و پلیمر نمونه‌ی مرجع نشان داده شده است. در شکل ۲- طیف پلیمر ساخته شده در قسمت الف) و طیف پلیمر نمونه‌ی مرجع در قسمت ب) که دارای گروه کربونیل هستند منجر به جذب قوی مربوط به انتقال الکترونی گروه کربونیل استر و انتقال الکترونی ممنوع شده است که به مراتب از شدت کمتری برخوردار است.



شکل ۱: طیف FT – IR (الف) پنبه قبل از واکنش استریفیکاسیون (ب) پلیمر ساخته شده بعد از واکنش (ج) پلیمر نمونه‌ی مرجع



شکل ۲: طیف UV-VIS (الف) پلیمر ساخته شده و (ب) پلیمر نمونه‌ی مرجع

جدول ۲: نتایج حاصل از چسبندگی، ضربه‌ی مستقیم و غیر مستقیم و خمش فیلم رنگ اتومبیل

شماره فرمولاسیون	ضربه‌ی غیر مستقیم	ضربه‌ی مستقیم	چسبندگی	خمش میلی‌متر (mm)
F۱	۴۰	۸۰	۴B	۶
F۲	۵۰	۸۰	۴B	۷
F۳	۶۰	۸۰	۴B	۷
F۴	۸۰	۹۰	۴B	۷
F۵	۹۰	۹۰	۵B	۸
F۶	۱۰۰	۱۰۰	۵B	۹
F۷	۹۰	۱۰۰	۵B	۹
F۸	۱۰۰	۱۰۰	۵B	۹
F۹	۴۰	۶۰	۴B	۶
F۱۰	۵۰	۶۰	۴B	۶
F۱۱	۶۰	۷۰	۴B	۷

جدول ۳: نتایج حاصل از براقیت، روشنایی L* فیلم رنگ اتومبیل

شماره فرمولاسیون	روشنایی L* زوایه‌ی ۷۵°	روشنایی L* زوایه‌ی ۴۵°	روشنایی L* زوایه‌ی ۲۵°	براقیت زوایه‌ی ۶۰°	براقیت زوایه‌ی ۲۰°
F۱	۶۰/۵۴	۷۶/۶۵	۸۷/۶۴	۹۵/۷	۸۸/۵
F۲	۶۰/۵۴	۷۶/۶۵	۸۷/۶۴	۹۶/۶	۸۴/۲
F۳	۵۳/۳۱	۷۵/۳۲	۹۷/۰۳	۹۷/۳	۸۵/۱
F۴	۵۲/۲۱	۷۵/۰۸	۹۹/۳۸	۱۰۰	۹۳/۳
F۵	۴۹/۹۹	۷۳/۳۷	۱۰۰/۸۹	۹۹/۹	۹۲/۷
F۶	۴۶/۳۰	۷۱/۴۵	۱۰۴/۳۵	۹۷/۱	۸۲/۴
F۷	۴۸/۵۸	۷۲/۴۹	۱۰۱/۶۱	۹۹	۹۱/۲
F۸	۴۴/۴۸	۶۹/۵۵	۱۰۵/۰۷	۹۹	۸۵/۸
F۹	۶۰/۳۸	۷۸/۹۲	۸۷/۸۴	۹۴/۸	۷۲/۷
F۱۰	۵۴/۹۰	۷۶/۲۷	۹۶/۴۵	۹۹	۹۲/۵
F۱۱	۵۵/۵۶	۷۶/۶۱	۹۵/۹۱	۹۷/۹	۹۱/۶

و بالاترین میزان روشنایی نمونه‌های ساخته شده نمونه‌ی F ۶ و ۱۰۴/۳۵ بوده است و در زاویه‌ی پایینترین میزان روشنایی مربوط به نمونه‌ی F ۸ ۴۴/۴۸ و بعد از آن مربوط به نمونه‌ی F ۶ ۴۶/۳۰ گزارش شده است. بنابراین بر اساس نتایج بدست آمده بهترین پلیمر ساخته شده، نمونه‌ی F ۶ می‌باشد.

۴- نتیجه‌گیری

عالی‌ترین شرایط برای تهیه‌ی پلیمر سلولز استات بوتیرات (CAB) مربوط به نمونه‌ی ساخته شده F ۶ در دمای ۱۱۱ درجه سانتیگراد و زمان ۱۸۰ دقیقه در حالی که عمل فعالسازی در سلولز انجام گرفته بود، بدست آمد. نتایج بدست آمده در این تحقیق حاکی از موفق بودن عمل بهینه‌سازی در سنتز پلیمر سلولز استات بوتیرات بوده بطوریکه با بکارگیری این پلیمر در آستر رزین پلی استر کوره ای اثر قابل ملاحظه‌ای در افزایش برق، روشنایی و چسبندگی فیلم و البته بهبود مقاومت در برابر ضربه‌ی مستقیم، غیر مستقیم و خمش فیلم رنگ داشته است.

تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از کارشناسان شرکتهای سیماب رزین، تاک رزین، سمن و خوش به دلیل مساعدت در انجام پژوهش تشکر می‌نمایند.

نمونه‌های ساخته شده با شماره های F ۱ الی F ۱۱ در جدول شماره‌ی ۳۰۲ نمایش داده شده‌اند. برای چسبندگی فیلم رنگ محدوده B۱ الی B۵ تعریف شده که B ۵ به معنای بهترین میزان چسبندگی است. بنابراین F ۸ پلیمر نمونه‌ی مرجع و F ۶ پلیمر ساخته شده دارای بیشترین میزان چسبندگی می‌باشند. برای مقاومت رنگ در برابر ضربه‌ی (مستقیم و غیر مستقیم) حد بالای آن با عدد ۱۰۰ حاکی از بهترین مقاومت می‌باشد. همانطور که در جدول مشاهده می‌گردد عدد ۱۰۰ تنها برای دو نمونه F ۶ و F ۸ گزارش شده است. مقادیر بدست آمده در جدول ۲ مبین مقاومت زیاد در برابر خمش و ترک خوردن در فیلم رنگ نمونه های F ۶ و F ۸ می‌باشد که عدد ۹ میلی‌متر برای آنها ثبت گردیده است. در جدول ۳- نتایج حاصل از بررسی براقیت، روشنایی فیلم رنگ نمونه‌های ساخته شده و نمونه‌ی پلیمر مرجع نشان داده شده‌اند.

در اندازه‌گیری‌های انجام شده در جدول ۳ میزان براقیت و روشنایی L* (Lghtness) در زوایای مختلف ۲۰، ۴۵، ۶۰، ۷۵ و ۹۰ انجام شده‌اند و نتایج بدست آمده، نشان دهنده‌ی ویژگیهای بارز پلیمر ساخته شده می‌باشد. بر اساس نیاز صنایع رنگ اتومبیل میزان روشنایی در زاویه‌ی حداکثر و در زاویه‌ی حداقل مقادیر بهینه می‌باشند. همانطور که نتایج جدول ۳ نشان می‌دهند میزان روشنایی فیلم در زاویه‌ی پلیمر نمونه‌ی مرجع F ۸ ۱۰۵/۰۷

۵- مراجع

- [1] J. R. Daniel, Encyclopedia of polymer science and engineering, John Wiley and Sons, New York. 2004, 391-564.
- [2] M. J. Zohuriaan Mehr, A. Pourjavadi, M. Sadeghi, Modified CMC (part 1) optimized synthesis of carboxymethyl cellulose polyacrylonitrile, J. Polym. Sci. Technol, Tehran, Iran, 14(2005), 131-138.
- [3] J. P. Hangen, Modern plastics encyclopedia, Academic, USA. 1998, 215-219.
- [4] I. Sarri, M. J. Zohuriaan-Mehr, A. Pourjavadi, Polymer science and technology, in Proceedings of the 6th congress of polymer and petrochemical institute. Tehran, Iran May (2003), 12 -15.
- [5] A. J. Dessler, D. E. Overs, W. H. Appley, Industrial polymers handbook, John Wiley, New York. 2001, 109-112.
- [6] L. A. Utracki, Polymer blend handbook, Kluwer Academic, Netherland. 2003, 423-431.
- [7] S. K. Basu, B. J. Helmer, Cellulose ester in highly-filled elastomeric systems, US Pat.9708475, 2017.
- [8] P. Singh, G. W. Cleary, S. Mudumba, M. M. Feldstein, D. F. Bayramov, Hydrogel compositions for tooth whitening, US Pat.9687428, 2017.
- [9] R. L. Hill, J. E. King, J. J. Demark, A. Arnoldy, M. P. Tolley, D. E. Williams, J. E. Eger, Composite material including a thermoplastic polymer, a pest food material and a pesticide, US Pat.9775341, 2017.
- [10] N. A. Grigorenko, M. Richert, Coating compositions for security elements and holograms, US Pat.9765227, 2017.
- [11] T. Sargeant, J. Stopek, M. Bettuchi, A. Desai, A. Agawn, S. Banerjee, Wound closure device, US Pat.9833225, 2017.
- [12] E. Wiks, Industrial polymers handbook products, processes, application, John Wiley, New York. 2006, 1532-1545.
- [13] C. M. Kuo, M. Leonard, Process for esterification of cellulose using as the catalyst the combination of sulfuric acid, phosphoric acid and a hindered aliphatic alcohol, US Pat.4480090, 1984.
- [14] T. Heinze, T. F. Libert, K. S. Pfeiffer, M. A. Hussain, Unconventional cellulose esters, Springer, 2003, 283-296.