

پوشش پلی‌وینیل‌کلرید با ویسکوسولوز

چکیده

هدف اول این پژوهش بررسی روش‌های مختلف ساخت سلولز ویسکوز (در حلال غیر آبی) و تقویت بافت با سنتز پیوند عرضی است. هدف دوم جفت کردن با پلی‌وینیل‌کلرید و ساخت فیلم سلولز - پلی‌وینیل‌کلرید بوده است. به منظور تهیه سلولز ویسکوز با روش غیر آبی از ۶ روش مختلف بهره گرفته شد. در روش اول ژلاتینه کردن سلولز در حلال اتیلن‌گلیکول با افزودنی‌های فتالیک‌انیدرید و پلی‌وینیل‌الکل انجام شد و بافت سلولز با پیوند عرضی استری تقویت شد. در روش دوم آمینولیز سلولز در اتیلن دی‌آمین انجام شد و با استفاده از ترفتالیک‌اسید، پیوند عرضی آمیدی سنتز شد. همچنین در روش سوم سلولز استات با پلی‌وینیل استات و بوراکس تقویت شد و با حلال استن لاستیکی شد. در مرحله نهایی هریک از نمونه‌های سلولز ویسکوز با لایه خمیر پلی‌وینیل‌کلرید پوشش داده شدند و وارد مرحله پخت شدند. برای مقایسه کیفیت امتزاج نمونه‌های مذکور؛ از آزمون مقاومت کششی و آزمون سنجش جذب رطوبت استفاده شد. بر اساس نتایج به دست آمده؛ روش اول (سنتز باند عرضی استری) و روش دوم (سنتز پیوند عرضی آمیدی)، مقاومت کششی و جذب رطوبت بهتری نسبت به بقیه داشتند. مقاومت کششی و جذب رطوبت روش اول بیشتر از دیگر روش‌ها بود. همچنین آزمایش گرانیروی ذاتی [1] سلولز ویسکوز و خمیر پلی‌وینیل‌کلرید (نسبت ۱:۱) نشان داد که خمیر استات سلولز و پلی‌وینیل استات - بالاترین همگنی و چسبندگی را با خمیر پلی‌وینیل‌کلرید دارد. مزیت روش این پژوهش این است که برای سنتز سلولز ویسکوز از حلال اتیلن‌گلیکول به جای حلال آب استفاده شده و برای انرژی اکتیواسیون واکنش در حلال اتیلن‌گلیکول، از پرتو ماکروویو به جای گرمای هیتر استفاده شده و اهمیت پرتو ماکروویو در مورد روش این پژوهش، با استفاده از روش DSC اثبات شده است.

واژگان کلیدی: پیوند عرضی، پلی‌وینیل‌کلرید، سلولز ویسکوز.

سید احمد میر شکرایی^۱

جواد صالحی^{۲*}

اعظم منفرد^۳

^۱ استاد، گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

^۲ دانشجوی دکتری، و مسئول مکاتبات، گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

^۳ دانشیار، گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

مسئول مکاتبات:

salehi3222737@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۸/۰۵

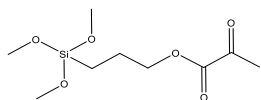
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۶/۰۴

مقدمه

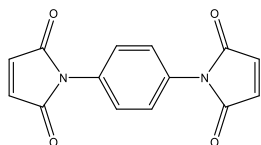
فیلم سلولزی پلی‌وینیل‌کلرید در صنایع چرم و کاغذدیواری کاربرد بسیاری دارد. به طوری که می‌توان گفت اساس صنعت کاغذدیواری است و به علت نبود این فناوری صنعت مذکور در داخل کشور آن گونه که باید و شاید پا نگرفته است. و در صورت دستیابی به این تکنولوژی از

توان و ظرفیت تولید سلولز داخلی (به طور مثال خمیر کاغذ حاصل از باگاس نیشکر خوزستان) به جای مقواسازی در صنایع کاغذدیواری مصرف خواهد شد و ارزش افزوده چند برابر پیدا خواهد کرد. اما مشکل اینجاست که بافت سلولز با فاز پلیمر مصنوعی همگنی ندارد برای رفع این مشکل، سلولز باید ویسکوز شود و سپس بافت آن یا به وسیله

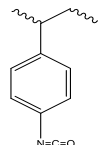
مواد مورد استفاده به عنوان جفت کننده در شکل ۱ نشان داده شده است [۱،۴،۵]. وجه مشترک این روش‌ها خنثی کردن بار سطح سلولوز و کاهش پیوند هیدروژنی و عامل هیدروکسیل از سلولوز است.



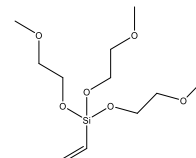
γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane
گاما-متاکریل اکسی پروپیل تری متوکسی-سیلان



N,N' -(1,4-Phenylene)dimalimide
n.n-(۱و۴فنیلین) دی مال-ایمید



polyphenyl isocyanate
پلی فنیل ایزوسیانات



Silane A-172
سیلان A-۱۷۰

شکل ۱. عوامل جفت کننده PVC و سلولوز [۱،۴،۵]

به جای آب این است که اتیلن گلیکول دمای جوش ۱۹۷ درجه سانتی‌گراد (ضریب انبساط حرارتی $1/^\circ\text{C}$) ۵۷ β (= دارد و هنگام پخت محصول کامپوزیت سلولوز و پلی ونیل کلرید، حباب ایجاد نمی‌کند اما حلال آب (دمای جوش ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد و ضریب انبساط حرارتی $1/^\circ\text{C}$) $\beta=214$) سبب دو فاز شدن و تشکیل حباب است. وجه سوم چالش بر سر پوشش‌های سلولوزی، ایجاد باند عرضی بین درشت مولکول‌های سلولوزی جهت تقویت بافت سلولوزی است. در این پژوهش از پلی وینیل الکل [۱۹] و پلی ونیل استات برای تقویت بافت سلولوزی استفاده شد. در مورد پلی ونیل استات در این پژوهش از استن استفاده شد که با جذب آب اضافه پلی‌ونیل استات سبب لاستیکی شدن آن می‌گردد [۲۰] همچنین با آمینولیز و استفاده از ترفتالیک اسید سعی شده تا باند عرضی آمینواسیدی بین مولکول‌های سلولوز ایجاد شود.

مواد و روش‌ها

در این بخش شیش روش سنتز سلولوز ویسکوز بیان شده و سپس روش تهیه خمیر پلی وینیل کلرید شرح داده شده و در نهایت فیلم‌هایی از شیش سلولوز ویسکوز و خمیر پلی وینیل کلرید تهیه شد و برای مقایسه بهتر روش‌ها، دو نمونه شاهد از سلولوز خام و پلی‌وینیل کلرید

پلیمرهای آب‌دوست یا باند عرضی تقویت شود و پیش از مرحله پخت با خمیر پلی‌وینیل کلرید پوشش داده شود. به عبارت دیگر امتزاج دو پلیمر سلولوز و پلی ونیل کلرید سه وجه مهم دارد: ۱. ویسکوز کردن سلولوز ۲. استفاده از جفت کننده‌ها ۳. تقویت بافت سلولوزی با ایجاد باند عرضی. انواع

برای آمیختن سلولوز با دیگر پلیمرها؛ مشتق اتری و استری سلولوز بیشترین کاربرد را دارد [۲،۳]. در حقیقت با استری کردن سطح سلولوز بی‌بار می‌شود و با آمینولیز کردن، هیدروکسیل‌ها خنثی می‌شوند. نقطه ضعف مشترک این روش‌ها کاهش استحکام کششی و کاهش پیوند هیدروژنی و میزان جذب رطوبت است. برای آمیختن سلولوز و پلیمر مصنوعی؛ حلال آب سبب ایجاد حباب در مرحله پخت می‌شود. بنابراین انتخاب صحیح حلال غیرآبی مهم است. حلال‌های غیر آبی بسیاری برای ویسکوز کردن سلولوز وجود دارند [۶-۱۱]. کادوکسن و هتروسیکل-های دی‌آزید و دی‌متیل فرمالید (DMF) [۸] و تترا هیدرو فوران (THF) [۹] و در برخی مقالات حلال کروفرم [۱۰] و آمینوسیلان [۶،۷] نام‌برده شده است، اما معمول-ترین و به صرفه‌ترین آن‌ها اتیلن دی‌آمین مس و کادمیوم اتیلن دی‌آمین (کادوکسن) و زانتات است [۱۲،۱۳] که در روش زانتات و روش کمپلکس کوپر آمونیوم (روش ۵ و ۴ جدول ۱) بخش تجربی استفاده شده است. اما با این تفاوت که در روش شوآیتزر و زانتات، پس از حل کردن سلولوز برای احیای مجدد پیوند هیدروژنه از اسیدسولفوریک استفاده می‌شود. اما در این پژوهش از ترفتالیک اسید استفاده شده است و ویسکوسولوز معمولاً در محلول آبی تهیه می‌شود اما در این پژوهش در اتیلن گلیکول و اتیلن دی‌آمین تهیه شده است. دلیل استفاده از اتیلن گلیکول

سلولز و ۱۰۰ میلی لیتر استیک اسید ۹۰ درصد، به مدت ۲ ساعت در حمام آب با کنترل دمای بین ۶۵ تا ۱۰۰ درجه سانتی گراد هم زده شد، از آنجایی که دمای جوش اتیلن دی کلرید در فشار ۱ اتمسفر، ۶۵ درجه سانتی گراد است؛ در انتهای واکنش، به طور کامل تبخیر شد. ۰٫۵ گرم اسید سولفوریک ۸۵ درصد به محلول اضافه شد و یک ساعت هم زده شد. رسوب استیل شده سلولز از محلول استیک اسید، جدا شد و با اتانول شسته شد و در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد خشک شد سپس با اتیلن دی آمین تبدیل به حالت ژلاتینه شد.

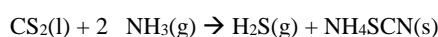
روش تقویت بافت استات سلولز با پلی ونیل

استات

۲۰ گرم استات سلولز با ۱۰ گرم پلی ونیل استات مخلوط شدند. سپس آرام آرام همراه با هم زدن ۲ گرم پودر بوراکس افزوده شد. اگر هم زدن پیوسته نباشد احتمال دلمه شدن وجود دارد. در این مرحله برای به دست آمدن محصول لاستیکی؛ حدود ۵ میلی لیتر استن افزوده شد سپس در دمای ۹۰ درجه سانتی گراد ۳۰ دقیقه در ماکروویو حرارت داده شد تا حجم محلول به ۳۰ میلی لیتر برسد و خمیر حالت لاستیکی پیدا کند. پرتو ماکروویو سبب حل شدن بوراکس و پیش برد واکنش شد.

روش حلال سولفید کربن (CS₂)

۲۰ گرم سلولز در محلول ۳۰ درصد پتاس الکل (آب و متانول به نسبت ۱ به ۹) خیسانده و با حلال کربن دی سولفید (CS₂) ۱۰٪ حل شد، این عمل در مدت سه ساعت انجام گرفت. سلولز در نتیجه واکنش با کربن دی سولفید ابتدا به رنگ زرد سپس با تشکیل سدیم زانتات سلولز، رنگ آن به نارنجی تبدیل شد. در پایان، واکنش سولفید کربن اضافی از محیط عمل خارج می شود. پس از گرفتن آب و سولفید کربن اضافه، در این روش برای باز شدن رشته های سلولزی نمی توان از اتیلن دی آمین استفاده کرد؛ زیرا منجر به تشکیل ماده سمی و سرطان زای آمونیوم تیوسیانات می شود:



بدون سلولز نیز تهیه گردید. در این پژوهش از پلی ونیل-کلرید محصول پتروشیمی اروند و خمیر خام کاغذ (شرکت نیشکر هفت تپه خوزستان) و انیدرید فتالات و دی-اکتیل فتالات (پتروشیمی فناوران) و بوراکس (شرکت مرک) و پلی ونیل الکل (گرید صنعتی KH17) و اتیلن دی آمین (شرکت آلدریچ) و پلی ونیل استات و استات سلولز و سولفات مس (شرکت مس رفسنجان) و مالئیک انیدرید و استون و سولفید کربن (شرکت آلدریچ) و ترفتالیک اسید (پتروشیمی تندگویان) و انیدرید فتالات (پتروشیمی فارابی)؛ در روش های مختلف استفاده شد. دستگاه های مورد استفاده شامل دستگاه سنجش مقاومت کششی^۱ (واقع در دانشگاه امیرکبیر مارک زویچ ساخت آلمان) و دستگاه سنجش تبخیر^۲ (ساخت شرکت متراوهم آلمان با دقت ۰٫۰۰۱ گرم مجهز به لامپ هالوژن ۱۰۰ وات) و مکرویو و دستگاه DSC و طیف سنج مادون قرمز^۳ بودند.

روش های تولید سلولز ویسکوز

روش ژل سلولزی

۲۰ گرم خمیر کاغذ با ۱/۵ گرم بوراکس و ۲ گرم فتالیک انیدرید در حجم کافی اتیلن گلیکول مخلوط شدند و در حمام آب ۱۰۰ درجه سانتی گراد قرار داده زمانی که محلول گرم شد و آب اضافه تبخیر شد و محلول چگال تر شد، آرام آرام به مقدار ۳/۵ گرم پودر پلی ونیل الکل افزوده شد. محتویات به مدت ۱۵ دقیقه در ماکروویو (ریزموج) در معرض پرتو ۹۰۰ وات و زمان ۱۰ دقیقه قرار داده شده تا خمیری لزج و کشسان به دست آید. همین روش با گرمای هیتر انجام شد اما پس از ۱ ساعت با گرمای ۱۰۰ تا ۱۱۰ درجه سانتی گراد بوراکس در محلول حل نشد اما با پرتو ماکروویو (ریزموج) بوراکس به راحتی حل شد.

روش آمینولیز سلولز با اتیلن دی آمین و سنتز

باند عرضی آمیدی با مالئیک انیدرید

ابتدا ۵ گرم مالئیک انیدرید در حلال استن و اتیلن دی کلرید (۵۰/۵۰) حل شد، محلول مالئیک انیدرید با ۲۰ گرم

¹ Tensile

² Volatile matter

³ FT-IR

روش کمپلکس سلولز-آمونیم-مس و ترفتالیک-

اسید

ده گرم سولفات مس در یک ارلن مایر ۲۵۰ میلی‌لیتری ریخته شد و به آن در حین هم زدن آنقدر آب اضافه شد تا محلول اشباع شده به دست آید. سپس به محلول اشباع شده، هیدروکسید سدیم رقیق اضافه شد تا رسوب هیدروکسید کامل شود. رسوب با استفاده از کاغذ صافی و قیف معمولی صاف شد و با آب شستشو داده و سپس در اتیلن دی آمین خالص حل شد تا محلول آبی شواپتزر (هیدروکسید مس آمونیاک) حاصل شود. ۲۰ گرم سلولز در داخل ارلن مایر محتوی محلول شواپتزر مخلوط شد و خوب به هم زده شد و برای چند روز به حال خود در دمای اتاق قرار گرفت تا محلول غلیظ و ویسکوز به دست آید. به این محلول غلیظ ۱۰ گرم پودر ترفتالیک اسید افزوده شد و ۲ ساعت در حمام آب جوش قرار داده شد.

روش واکنش کلر و استیک اسید با سلولز

اساس این روش استفاده از کلرواستیک و سلولز و در پایان، قوام بخشی با اتیلن دی آمین است. ابتدا کلرواستیک با معرف فنول فتالین تا ارغوانی شدن اسید با هیدروکسید پتاسیم (KOH) محلول در متانول: آب (۹:۱) تیترا گردید. مخلوط واکنش دهنده‌های قلیایی / اسید کلرواستیک / سلولز با نسبت مولی ۴/۶: ۲/۸: ۱ در دمای ۷۵ تا ۵۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱:۳۰ ساعت باز روانی شد. سپس مقدار اضافه اتیلن دی آمین افزوده شد و به مدت ۲/۵ ساعت در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد واکنش تشکیل امید انجام شد. با مقدار اضافه اتیلن دی کلرید، رسوب استخراج شد.

تهیه نمونه‌های ویسکوسولوز-پلی‌وینیل کلرید

برای تهیه خمیر پلی‌وینیل کلرید، ابتدا ۵۰ گرم پودر پلی وینیل کلرید (PVC) و ۳۰ گرم روغن دی‌اکتیل فتالات (DOP) در حمام آب یخ و با همزن ۲۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۳ دقیقه هم زده شد. پس از طی این مرحله خمیر چسبناک و کشسانی به دست می‌آید. با توجه به گرمازا بودن این مرحله، حمام آب یخ و پایین نگاه داشتن دما

بسیار مهم است زیرا در غیر این صورت خمیر حاصل، چسبناکی و کشسانی لازم را نخواهد داشت و تولید حباب می‌کند. پس از آماده‌سازی خمیر پلی وینیل کلرید و شش نمونه خمیر ویسکوسولوز؛ روی شیشه پیرکس از هر خمیر ویسکوز، لایه‌ای ۲ میلی‌متری تهیه شد (با فیلم کش مخصوص) و روی بستر سلولزی، خمیر پلی‌وینیل کلرید به ضخامت ۲ میلی‌متر ریخته شد. برای مقایسه عینی روش‌های مطرح شده دو نمونه شاهد؛ یکی مخلوط ۵۰ گرم پلی‌وینیل کلرید ۳۰ گرم دی‌اکتیل فتالات و بدون سلولز (شاهد ۱) و یکی دیگر مخلوط ۵۰ گرم پلی‌وینیل کلرید ۳۰ گرم دی‌اکتیل فتالات با ۲۰ گرم سلولز ویسکوز نشده (شاهد ۲) ساخته شد. شش نمونه ویسکوسولوز-پی‌وی‌سی و دو نمونه شاهد در آون ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۵ دقیقه پخته شدند. سپس با پرس دنبلی شکل با ابعاد $127 \times 12 \times 3/2$ mm برابر استاندارد ASTM D 638 بریده و برای آزمون کشش و رطوبت آماده شدند. البته این نمونه‌ها برای تست ویسکوسولوز آماده شدند ولی برای تست ویسکوزیته؛ دو پلیمر باهم مخلوط شدند.

آزمون‌ها

آزمون اندازه‌گیری جذب آب^۱

برای تعیین میزان جذب رطوبت از دستگاه اندازه‌گیری رطوبت شرکت Metrohm و بر اساس استاندارد ASTM D 7031-04 انجام شد که طی آن قطعه در آون با دمای ۸۵ درجه سانتی‌گراد طی ۲۴ ساعت قرار گرفت؛ سپس خارج شده و در آب غوطه‌ور شد. پس از یک شبانه‌روز آب موجود در سطح نمونه با دستمال خشک شده و با ترازو با دقت ۰/۰۰۱ گرم اندازه‌گیری شد. اختلاف وزن اولیه و ثانویه نسبت به وزن اولیه به‌عنوان معیاری برای میزان جذب رطوبت ثبت شد. آزمایش بر روی هر دو نمونه شاهد و دیگر محصولات نهایی روش‌های شش‌گانه انجام شد.

آزمون مقاومت کششی^۲

آزمون مقاومت کششی برای تأیید تشکیل اتصالات عرضی بین رشته‌های سلولزی در ساختار سلولز ویسکوز با

1 Moisture absorption

2 Tensile strength

نتایج و بحث

طبق جدول ۱، مقاومت کششی و جذب رطوبت دو نمونه شاهد و دیگر نمونه‌های فیلم ویسکو سلولز-پلی-ونیل کلرید مقایسه شدند.

آزمون مقاومت کششی با دستگاه کشش^۴

دستگاه کشش زویچ برای تهیه نمودار تنش کرنش و قالب دنبلی شکل در آزمون تنش-کرنش استفاده شد. نتایج مقاومت کششی در جدول ۱ نشان داده شده است. روند مقاومت کششی کامپوزیت ویسکو سلولز و پلی‌ونیل-کلرید به شرح زیر است: (ژل سلولزی با باند عرضی استری) با مقاومت کششی در نقطه شکست ۱/۱۳ نیوتن بر میلی‌متر مربع (روش ۱) < پی‌وی‌سی بدون سلولز و بدون افزودنی با مقاومت کششی در نقطه شکست ۰/۶۷ نیوتن بر میلی‌متر مربع (شاهد ۱) < اتیلن دی آمین-مالئیک انیدرید < روش کمپلکس آمونیوم مس و ترفتالیک اسید (روش شوآیتزر و باند عرضی آمیدی) < روش کربوکسی‌متیل سلولز و اتیلن دی آمین < سلولز و پی‌وی‌سی بدون فراورش و افزودنی با کمترین میزان مقاومت ۰/۰۵ نیوتن بر میلی‌متر مربع (شاهد ۲). بنابراین روش ۱ (ژل سلولزی با باند عرضی استری) بالاترین مقاومت کششی را دارد. در این جدول تست درصد جذب آب ۳ بار برای هر نمونه انجام شد و متوسط آن نوشته شد و برای جلوگیری از خطای انحراف معیار، عدد پرت حساب نشد. البته از نوشتن آمار تمام اعداد به جهت اطلاع کلام پرهیز شد فلذا فقط میانگین در جدول قید شد.

دستگاه مدل زوئیچ (ZwischRoell) و بر اساس استاندارد ASTM D638-03 با سرعت بارگذاری (۵ میلی‌متر بر دقیقه) برای تمام تیمارهای تحقیق انجام شد.

آزمون طیف‌سنجی فروسرخ^۱

برای طیف‌سنجی از دستگاه طیف‌سنجی مادون قرمز با مدل Spectrum GX متعلق به شرکت Perkin Elmer استفاده شد. طیف‌سنجی فروسرخ برای بررسی تغییر ساختار سلولز در ناحیه پیوند هیدروکسیل انجام شد.

آزمون ویسکوزیته خمیر سلولز^۲

اندازه‌گیری ویسکوالاستیسیته پویا [۲۶] و مقدار مقاومت لایه‌های خمیر در برابر لغزش روی هم؛ از آمیخته مخلوط خمیر پلی‌ونیل کلرید و ویسکو سلولز به نسبت ۵۰:۵۰ انجام شد. این آزمون معرف میزان چسبندگی و سختی خمیر است. به عبارت دیگر با این روش میزان چسبندگی دو پلیمر مصنوعی و طبیعی به صورت کمی مورد سنجش قرار گرفت. این آزمون با دستگاه (Rheometer مدل MCR72) انجام شد. دستگاه شامل دو صفحه استیل گرد به فاصله ۱ میلی‌متر است و نیروی لازم برای سرعت چرخش ثابت ۱۶ دور در دقیقه (۱۶rpm) و زمان ۳۶۰۰ ثانیه و فشار ۳۰mPa مگا پاسکال و دمای ۲۳ درجه سانتی‌گراد را اندازه گرفت. این آزمون در آزمایشگاه مرکزی پی‌وی‌سی پتروشیمی اروند انجام شد.

گرماسنج روبشی تفاضلی (DSC):

در روش ژل سلولزی که ابداع این پژوهش است، از اتیلن گلیکول به عنوان حلال و فتالات و پلی‌ونیل‌الکل برای تقویت بافت سلولز و برای تأمین انرژی واکنش از پرتو میکروویو استفاده شده. اهمیت پرتو ماکروویو و دلیل استفاده از این پرتو، با آزمون DSC به اثبات رسیده است. همچنین دلیل استفاده از پلی‌ونیل‌الکل با DSC اثبات شده است.

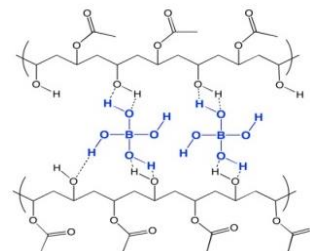
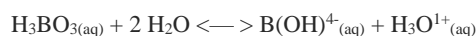
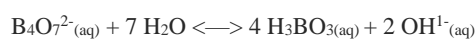
¹Infrared spectrum wavelength
Rheological Properties of Cellulose Past Viscosity
³Differential scanning calorimetry

جدول ۱ مقایسه روش‌ها از نظر جذب رطوبت و مقاومت کششی

شماره روش	ویسکوز کردن سلولز و امیختن با PVC	درصد جذب آب با روش TAPPI	آزمون مقاومت کششی بر حسب نیوتون بر میلی‌متر مربع (N/mm ²)
۱	PVC + ژل سلولزی اتیلن گلیکول و فتالیک	۳/۱	۱/۱۳
۲	PVC + روش اتیلن دی آمین و مالئیک انیدرید	۲/۱	۰/۵۵
۳	PVC + سلولز استات	۱/۰	۰/۲
۴	PVC + روش سولفید کربن	۲/۳	۰/۱۵
۵	PVC + روش آمونیوم مس و ترفتالیک اسید	۲/۸	۰/۲
۶	روش کربوکسی متیل سلولز و اتیلن دی آمین	۱/۹	۰/۱۷
شاهد ۱	PVC بی سلولز	-	۰/۶۷
شاهد ۲	مخلوط PVC با سلولز بدون فرآورش	۴	۰/۰۵

ونیل استات شده و نیز نقش کاتالیست در پیوند استری دارد (شکل ۲). این روش طبق جدول ۱ بالاترین مقاومت کششی (به دلیل پیوندهای عرضی استری بین ترفتالیک-اسید و اتیلن گلیکول) و بالاترین جذب رطوبت را دارد. نکته مهم در ساخت این ژل سلولزی و روش استات سلولز عدم استفاده از آب است زیرا آب مانع پیوند استری است اما آنچه در این روش‌ها سبب حل شدن بوراکس و ترفتالات می‌شود پرتو مایکروویو است که موجب تحریک باند هیدروژنی و رسیدن انرژی اکتیواسیون به سطح تشکیل باند استری است.

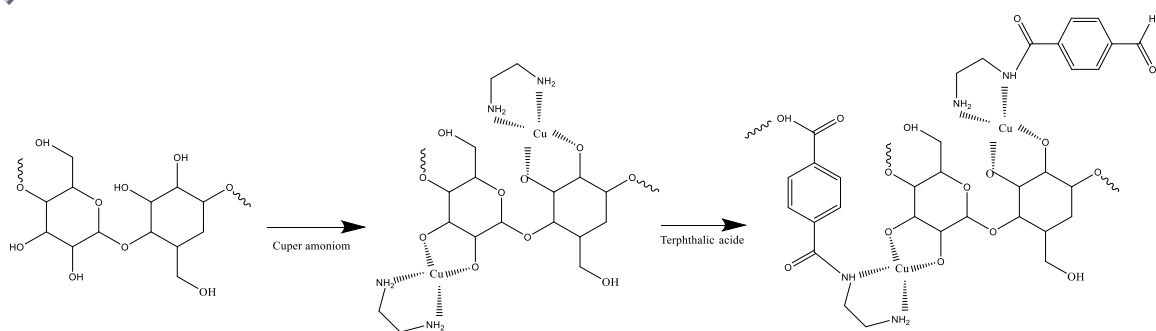
در روش اتیلن گلیکول به عنوان حلال و فتالیک‌انیدرید و کاتالیزور، بوراکس به عنوان عامل پیوند عرضی به کار برده شده است. دلیل استفاده از اتیلن گلیکول به جای آب این است که اتیلن گلیکول دمای جوش ۱۹۷ درجه سانتی‌گراد (ضریب انبساط حرارتی $\beta = 57(1/^\circ\text{C})$) دارد و هنگام پخت محصول کامپوزیت سلولز و پلی‌ونیل کلرید، حباب ایجاد نمی‌کند؛ اما حلال آب (دمای جوش ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد و ضریب انبساط حرارتی $\beta = 214(1/^\circ\text{C})$) سبب دو فاز شدن و تشکیل حباب است. دلیل کاربرد بوراکس این است که سبب پیوند هیدروژنی بین وینیل‌الکل و سلولز می‌شود. طبق شکل زیر بوراکس سبب باند عرضی در پلی



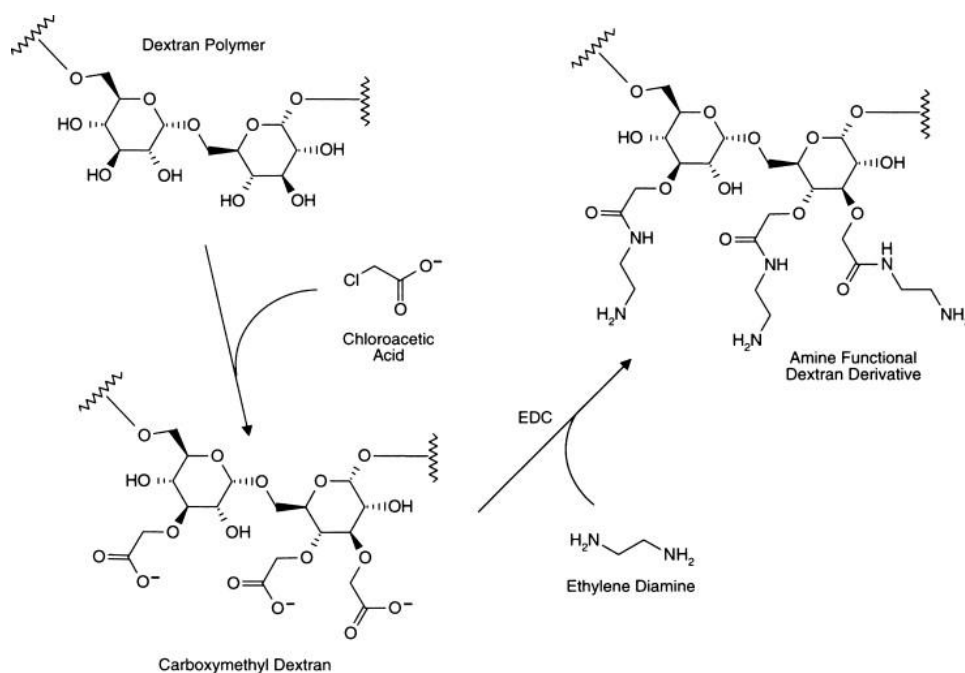
شکل ۲. برهمکنش بوراکس در محیط آبی و پلیمر

بین زنجیره سلولزی برقرار شده و اتصالات عرضی بین رشته‌های سلولزی به صورت آمیدی سبب شده روش‌های ۴ و ۵ بیشتر از نمونه شاهد ۲ (روش سلولز خام بدون ویسکوز شدن و ایجاد باند عرضی)، مقاومت کششی نشان دهند.

تغییر ساختار سلولزی در روش ۵ (روش واکنش آمینواسیدی و باند عرضی آمیدی) به صورت دو مرحله در شکل ۳ نمایش داده شده است و نیز تغییر ساختار و تشکیل اتصالات عرضی در مورد روش ۶ (روش کلرواستیک اسید) در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌گونه که در شکل ۳ و ۴ قابل مشاهده است؛ پیوند آمیدی



شکل ۳ مرحله اول شامل آمینولیز کمپلکس با مس و مرحله دوم شامل واکنش با ترفتالیک اسید



شکل ۴. واکنش سلولز و مونوکلرواستات [۱۶،۱۷]

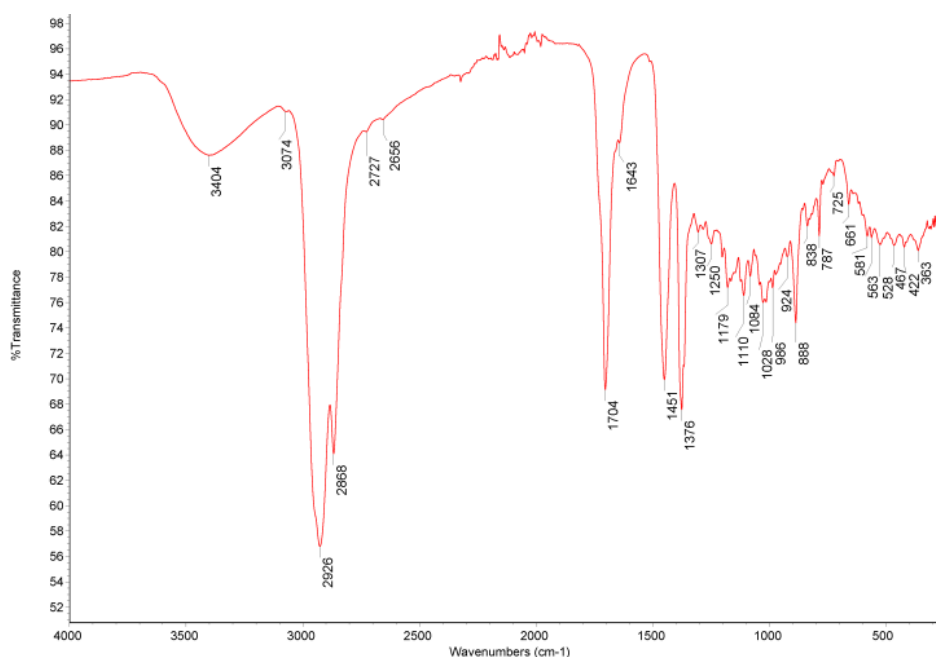
قله مهم طیف فرورسرخ با روش تبدیل فوریه در سلولز شامل C-H در 3000 cm^{-1} تا 2800 cm^{-1} ، کربونیل در 1730 cm^{-1} تا 1620 cm^{-1} و قله گنبدی شکل هیدروکسیل در 3300 cm^{-1} تا 4000 cm^{-1} هستند، که البته در صورت وجود لیگنین 1640 cm^{-1} تا 1618 cm^{-1} مربوط به پیوند C=C موجود درینزن نیز قله مشاهده می شود. در طیف استات سلولز (شکل ۵) قله 3490 cm^{-1} مربوط به هیدروکسیل سلولز در مقایسه با قله گروه کربونیل در 1735 cm^{-1} کوتاه شده، بنابراین مشکل پایین بودن جذب آب در نمونه سلولز استات، مربوط به کاهش پیوندهیدروکسیل است زیرا این گروه تبدیل به استر شده است.

آزمون جذب رطوبت

طبق جدول ۱ روند جذب رطوبت به این شرح است: (شاهد ۲) < (روش ۱) < (روش ۵) < (روش ۴) < (روش ۲) < (روش ۶) < (روش ۳) < (شاهد ۱)، در واقع جذب رطوبت در ژل سلولزی (روش ۱) و آمونیوم مس (روش ۵)، از سایر روش ها بیشتر است و شاهد ۱ و سلولز استات کمترین جذب رطوبت را نشان داده اند.

بررسی طیف FT-IR

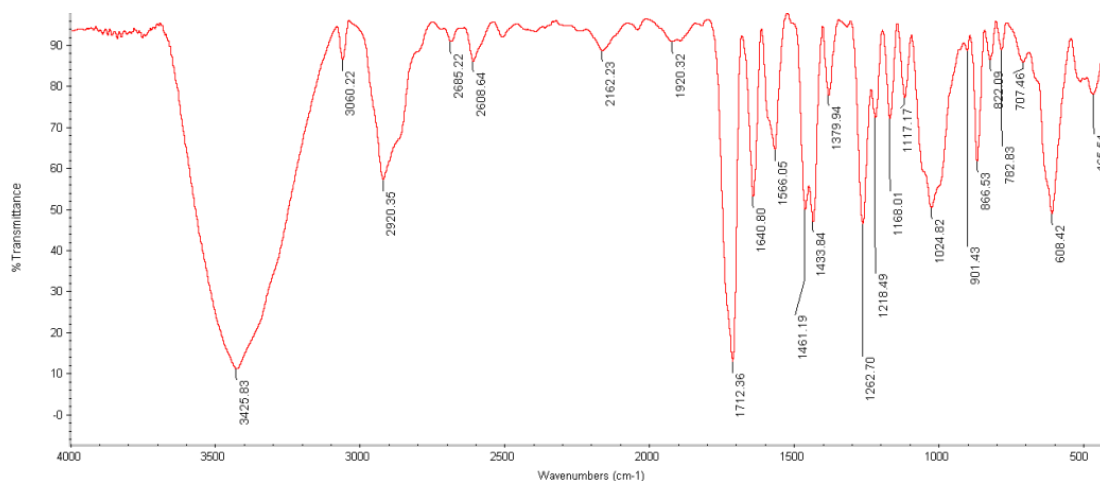
رابطه پیوند هیدروکسیل و جذب رطوبت با طیف FT-IR مورد بررسی قرار گرفت. بررسی جذب در ناحیه 3500 نانومتر علت تفاوت جذب رطوبت را نشان می دهد [۱۵].



شکل ۵. طیف FT-IR استات سلولز

می‌توان نتیجه گرفت حلقه انیدریدی باز شده ولی یک طرف استر و سوی دیگر کربوکسیلیک اسید است. قله cm^{-1} ۱۴۰۰ تا ۱۶۰۰ مربوط به پیوند پای (π) غیر اشباع است.

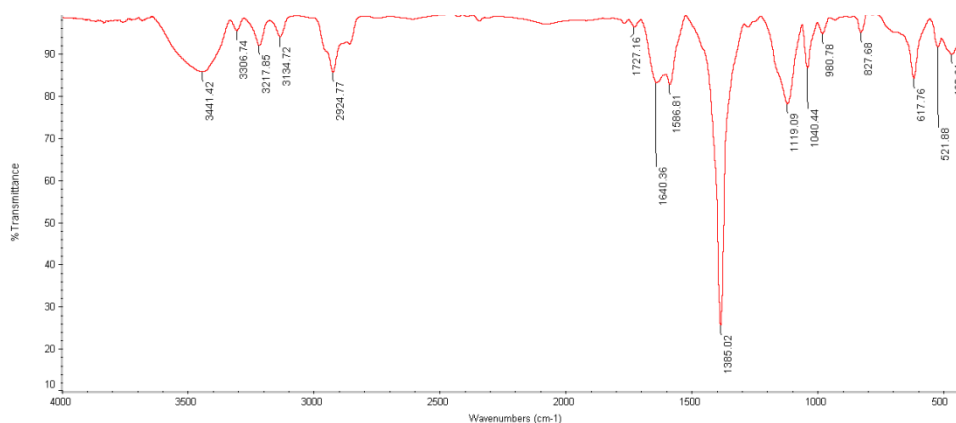
در شکل ۶ طیف فروسرخ مربوط به روش سلولز و مالئیک انیدرید نمایش داده شده است. قله‌های cm^{-1} ۳۴۰۰ مربوط به کربوکسیلیک اسید و cm^{-1} ۱۷۰۰ مربوط به کربونیک موجود در استر در این طیف مشاهده می‌شوند.



شکل ۶. طیف FT-IR سلولز و مالئیک انیدرید

کمپلکس شدن با آمونیوم مس کاهش محسوسی یافته است.

با توجه به طیف فروسرخ سلولز و آمونیوم مس (محصول روش پنجم) در شکل ۷، کاهش پیوندهای هیدروکسیلی مشهود است و باند هیدروکسیل به دلیل



شکل ۷. طیف FT-IR سلولزی کمپلکس شده با آمونیوم مس

دی‌اکتیل فتالات است. به بیان دیگر هرچند متانول برای این روش حلال بهتری است اما به منظور همگن شدن با روغن دی‌اکتیل فتالات از استون استفاده شده است. ویسکوالاستیک خمیر الباقی روش‌ها ریزها ۱ mPa بودند و به این سبب در جدول ارائه نشده‌اند. در روش سلولز استات بیش از الباقی روش‌ها هیدروکسیل خنثی شده (ناحیه ۳۵۰۰ نانومتر طیف فروسرخ ویسکوسولوز) و به همین سبب بار سطح رشته‌های سلولزی و پیوند هیدروژنی خنثی شده (بخش مقدمه [۲،۳]) بنابراین هم‌فازی بیشتری با پلیمر مصنوعی دارد.

ویسکوزیته خمیر

طبق جدول ۲ مقایسه ویسکوالاستیسیته خمیر ویسکوسولوز و پلی‌ونیل کلرید نشان می‌دهد که خمیر پلی‌ونیل کلرید با ۸ پاسکال بیشترین چسبندگی را داراست و بعد از آن مخلوط ۵۰:۵۰ ویسکوسولوز استات و پلی‌ونیل کلرید با ۳،۴ پاسکال بالاترین چسبندگی خمیر را نشان داده است. این به آن معنی است که در بین روش‌ها، روش سلولز استات بیشترین همگنی با خمیر پلی‌ونیل کلرید را نشان داده است. زیرا سلولز استات در استون می‌تواند خمیری و متورم شود و از سوی دیگر، استون واسطه خوبی برای حل کردن محلول‌های الکلی در روغن

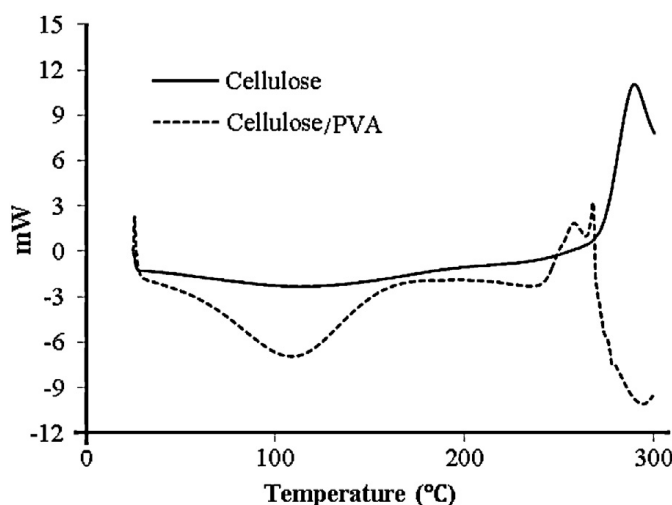
جدول ۲. مقایسه ویسکوالاستیسیته مخلوط خمیر

شماره روش	مخلوط ۵۰:۵۰ سلولز ویسکوز و PVC	ویسکوالاستیسیته $[\eta]$ خمیر بر حسب mPa
۱	PVC + ژل سلولزی اتیلن گلیکول و ترفتالیک اسید	۱/۷
۲	PVC + روش اتیلن دی‌آمین و مالئیک انیدرید	۱/۲
۳	PVC + سلولز استات	۳/۴
شاهد ۱	PVC	۸

گیری از پرتو ماکروویو برای تأمین انرژی اکتیواسیون به جای گرمای هیتر می‌باشد که نتایج DSC مؤید آن می‌باشد.

تحلیل نتایج DSC

روش نوآورانه این پژوهش استفاده از حلال اتیلن گلیکول به جای حلال آب در سنتز سلولز ویسکوز و بهره-

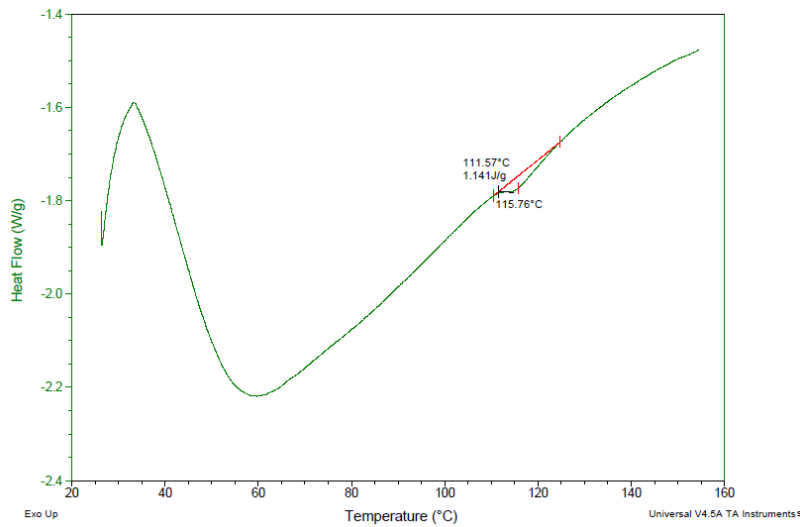


شکل ۸. ترموگرام کالری متر پوششی تفاضلی (DSC) از لایه کامپوزیت PVA حاوی سلولز

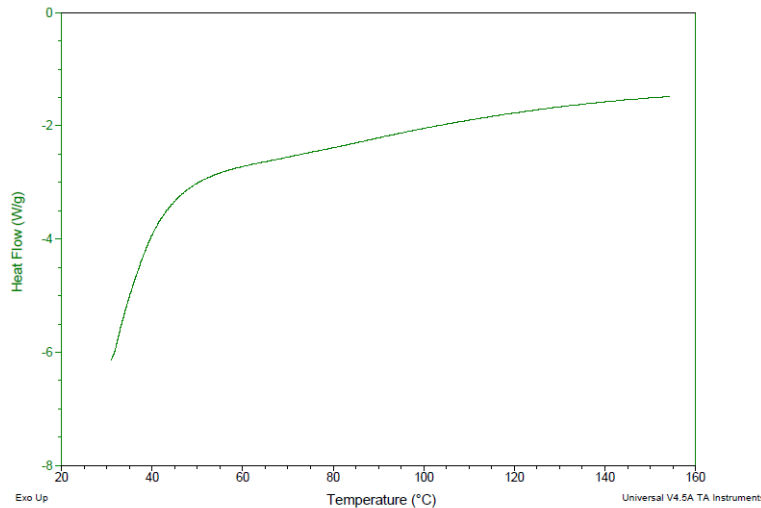
کامپوزیت سلولز / PVA یک منحنی شدید گرماگیر با اوج در دمای ۲۶۷ درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهد، که باهم ذوب شدن فاز بلوری PVA و سلولز اتفاق می‌افتد و این مورد بیانگر این موضوع است که پوشش سلولزی با کامپوزیت‌های سلولز و پلی‌وینیل‌الکل برای پلیمرهای گرمانرم که نقطه ذوب بین ۲۵۰ تا ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد دارند امکان‌پذیر است [۲۱] با این اوصاف در مورد محصول این پژوهش آزمون DSC از دمای ۲۰ تا ۱۶۰ درجه نظر گرفته شد. در این پژوهش نمونه‌ها در ۲۰ درجه سانتی‌گراد به تعادل رسیدند و با سرعت پوشش ۲ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه حرارت دیدند و این روند تا دمای ۱۶۰ پیش رفت. در شکل ۹ (مربوط به محصول واکنش سلولز و PVA در بستر اتیلن گلیکول با حرارت هیتر برقی) این افت‌وخیز به شکل بسیار شدیدتر در دمای ۶۰ و به شکل نوسان خیلی کمتر در دمای ۱۲۰ دیده می‌شود اما در شکل ۱۰ (مربوط به محصول واکنش سلولز و PVA در بستر اتیلن گلیکول با حرارت ماکروویو) همین افت‌وخیز هم دیده نمی‌شود و این یعنی شکل ۹ بازه افت‌وخیز گسترده‌تر و شدیدتر است ولی در شکل ۱۰ افت‌وخیز دیده نمی‌شود و این یعنی پرتو ماکروویو در ایجاد پیوند عرضی (باوجود صرف وقت و انرژی کمتر) موفق‌تر بوده است و توانسته است دو فاز را هم‌فاز و همگن کند.

در نمودار کالری متر پوششی تفاضلی (DSC) از لایه کامپوزیت پلی‌وینیل‌الکل (PVA) و سلولز نشان می‌دهد که رفتار گرمایی کامپوزیت سلولز / PVA متفاوت از سلولز خالص است و مشخص شد که انتقال حرارتی اصلی، دمای انتقال شیشه (Tg) و نقطه ذوب (melting point) در مورد کامپوزیت افت خیز مشخصی دارد اما در مورد سلولز خام این فرایند گرماگیری و گرمادهی با توجه به خطی بودن نمودار دیده نمی‌شود و این یعنی سلولز ترموست (گرماسخت) با افزودن پلی‌وینیل‌الکل، به حالت ترموپلاست (گرمانرم) رسیده و حالت گرمانرم سلولز را برای آمیختن با پلاستیک‌های گرمانرم مانند خمیر پلی-وینیل‌کلرید و روغن دی‌اکتیل‌فتالات آماده می‌کند. سلولز-PVA یک گرماگیر نزدیک به ۵۵ درجه سانتی‌گراد مربوط به دمای انتقال شیشه را نشان می‌دهد. ظاهر یک نمونه کامپوزیت با برهمکنش خوب سلولز و PVA در فاز آمورف برجسته است. دمای انتقال شیشه PVA به ویژگی‌های آن بستگی دارد (درجه هیدرولیز، درجه پلیمریزاسیون) و به‌ویژه به میزان رطوبت، یک بازه وسیع دما از ۶۱ تا ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد برای این مشخصات در نمودار آشکار است. از شکل ۸، ویژگی‌های لاستیکی و افزایش تحرک ماکرو مولکول‌ها در دماهای پایین‌تر یعنی ۲۰ تا ۱۶۰ نمایان است. یعنی افت شدید در قبل از دمای ۱۰۰ و خیز شدید در دمای بعد ۱۰۰ کاملاً آشکار است.

^۱ پلی‌وینیل‌کلرید به تنهایی گرما سخت است اما وقتی با روغن دی‌اکتیل‌فتالات آمیخته می‌شود، تبدیل به گرما نرم می‌شود.



شکل ۹. واکنش سلولز و PVA در بستر اتیلن گلیکول با حرارت هیتر برقی



شکل ۱۰. واکنش سلولز و PVA در بستر اتیلن گلیکول با حرارت ماکروویو

نتیجه گیری

در این پژوهش اثبات شد که حلال اتیلن گلیکول مناسبترین حلال در تهیه ژل سلولزی جهت پوشش پلی-وینیل کلرید است زیرا دمای جوش بالا و ضریب انبساط پایین دارد و در هنگام پخت در دمای بالای ۱۰۰ درجه سانتیگراد حباب و ترک ایجاد نمی‌کند. برای سنتز این نوع ژل سلولزی باید از پرتوی مایکروویو به جای گرمای هیتر استفاده کرد که دلیل این مورد با آزمون DSC اثبات شد. برای افزایش خواص مکانیکی محصول از پلی‌وینیل-

الکل و انیدرید فتالات استفاده شد. این مورد با دستگاه سنجش مقاومت کششی (تنسایل) بررسی شد. اما این در حالی است که اگر هدف کامپوزیت سلولز-پلی‌وینیل کلرید باشد آنگاه روش "استات سلولز و پلی‌وینیل استات و حلال استون" کارایی بیشتری دارد این مورد با تست سنجش ویسکوزیته خمیر اثبات شد هرچند که باند هیدروکسیل و جذب رطوبت و مقاومت کششی در این روش به مراتب کمتر از روش "حلال اتیلن گلیکول" است.

- [1] Matuana, L. M., Woodhams, R. T., Balatinecz, J. J., Park, C. B., Influence of Interfacial Interactions on the Properties of PVC/Cellulosic Fiber Composites. *Polymer Composites*, 19(4), 446 – 455, 2004.
- [2] Matuana, L. M., Woodhams, R. T., Balatinecz, J. J., Park, C. B., Influence of Interfacial Interactions on the Properties of PVC/Cellulosic Fiber Composites. *Polymer composites*, 19(4), 446-455, 1998.
- [3] Shaoxia, Wang., Surface Characterization of Chemically Modified Fiber, Wood and Paper. Laboratory of Paper Coating and Converting. Center for Functional Materials. Department of Chemical Engineering Åbo Akademi University Åbo, Finland, 2014, ISBN: 978-952-12-3038-7.
- [4] Raj, R. G., Kokta, B. V., Grouleau, G., Daneault, C., The Influence of Coupling Agents on Mechanical Properties of Composites Containing Cellulosic Fillers. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 29(4), 339-353, 1990.
- [5] Maldas, D., Kokta, B.V., Influence of Coupling Agent and Treatment on the Mechanical Property of Sawdust Wood Fiber Composites by Chemical Treatment. *Polym.* 29, 1255-1265, 1988.
- [6] Ferreira da Silva, A., Goncalves, F., Mateus Mendes, P., Higino Correia, J., PVC Formulation Study for the Manufacturing of a Skin Smart Structure based in Optical Fiber Elements. *Polymers for Advanced Technologies*, 23(2), 220-227, 2012.
- [7] Oromiehie, A., Jafarzadeh, F., Plastic-Wood Composite. Pub. Iranian polymer and petrochemical institute polymer engineer. The 25th Iranian Seminar of Organic Chemistry. September 2-4, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran. ISBN: 978-964-91241-1-7, 2017.
- [8] Zohurian-Mehr, M. J., Natural Polymer Comprehensive Approach. Pub. Iranian polymer and petrochemical institute. ISBN: 978-600-93931-6-9.
- [9] Bagheripour, E., Moghadassi, A. R., Hosseini, S. M., Novel Nanofiltration Membrane with Low Concentration of Polyvinylchloride: Investigation of Solvents' Mixing Ratio Effect (Dimethyl acetamide/Tetrahydrofuran). *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S3375-S3380, 2017.
- [10] Ali, M. I., Perveen, Q., Ahmad, B., Javed, I., Razi-Ul-Hussnain, R., Andleeb, S., Hameed, A., Studies on Biodegradation of Cellulose Blended Polyvinyl Chloride Films. *Int J Agric Biol*, 11(5), 577-580, 2009.
- [11] Potthast, A., Rosenau, T., Buchner, R., Röder, T., Ebner, G., Bruglachner, H., Kosma, P. The Cellulose Solvent System N, N-dimethylacetamide/lithium Chloride Revisited: The Effect of Water on Physicochemical Properties and Chemical Stability. *Cellulose*, 9(1), 41-53, 2002.
- [12] Chazeau, L., Cavaille, J. Y., Canova, G., Dendievel, R., & Bouterin, B. Viscoelastic Properties of Plasticized PVC Reinforced with Cellulose Whiskers. *Journal of Applied Polymer Science*, 71(11), 1797-1808, 1999.
- [13] Chazeau, L., Paillet, M., Cavaille, J. Y., Plasticized PVC Reinforced with Cellulose Whiskers. I. Linear Viscoelastic Behavior analyzed Through the Quasi-Point Defect Theory. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 37(16), 2151-2164, 1999.
- [14] Hospodarova, V., Singovszka, E., Stevulova, N., Characterization of Cellulosic Fibers by FTIR Spectroscopy for Their Further Implementation to Building Materials. *American Journal of Analytical Chemistry*, 9(6), 303-310, 2018.
- [15] Abderrahim, B., Abderrahman, E., Mohamed, A., Fatima, T., Abdesselam, T., & Krim, O., Kinetic Thermal Degradation of Cellulose, Polybutylene Succinate and a Green Composite: Comparative Study. *World J. Environ. Eng*, 3, 95-110, 2015.

- [16] Shui, T., Feng, S., Chen, G., Li, A., Yuan, Z., Shui, H., Xu, C. Synthesis of Sodium Carboxymethyl Cellulose Using Bleached Crude Cellulose Fractionated from Cornstalk. *Biomass and Bioenergy*, 105, 51-58, 2017.
- [17] Wattendorf, U. T. A., Merkle, H. P., PEGylation as a Tool for the Biomedical Engineering of Surface Modified Microparticles. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 97(11), 4655-4669, 2008.
- [18] Peters, G. M., Chi, X., Brockman, C., Sessler, J. L. Polyvinyl Alcohol–Boronated Gel for Sodium Hydroxide Extraction. *Chemical Communications*, 54(43), 5407-5409, 2018.
- [19] Tanpichai, S., & Oksman, K. (2016). Cross-linked nanocomposite hydrogels based on cellulose nanocrystals and PVA: Mechanical properties and creep recovery. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 88, 226-233.
- [20] Chaabouni, O., & Boufi, S. (2017). Cellulose nanofibrils/polyvinyl acetate nanocomposite adhesives with improved mechanical properties. *Carbohydrate polymers*, 156, 64-70.
- [21] Abdulkhani, A., Marvast, E. H., Ashori, A., Hamzeh, Y., & Karimi, A. N. (2013). Preparation of cellulose/polyvinyl alcohol biocomposite films using 1-n-butyl-3-methylimidazolium chloride. *International journal of biological macromolecules*, 62, 379-386.

Polyvinyl chloride coating with viscous cellulose

Abstract

The first purpose of this study is to investigate different methods of making viscous cellulose (in non-aqueous solvent) and strengthening tissue by cross-linking synthesis. The second goal is coupling with PVC. To coat viscovellulose on polyvinylchloride (PVC) surface in this study, instead of water, organic solvents as ethylenediamine and ethylene glycol were used to synthesize viscous cellulose. In the first method, gelatinization of cellulose was performed in ethylene glycol solvent and cellulose tissue was reinforced with ester crosslink by additives such as phthalic anhydride and polyvinyl alcohol. In the second method, cellulose was aminolyzed in ethylenediamine and an amide cross-link was formed by using terephthalic acid. In the third method, cellulose acetate tissue was reinforced with polyvinyl acetate and borax. Finally; it was rubberized with acetone solvent. In the final step, the viscose cellulose samples of each method were coated with a layer of PVC paste. To compare the quality of coupling methods, the tensile test and moisture absorption test were used. Based on the obtained results, the first (ester crosslink) and second method (amide crosslink) had better tensile strength (with tensile device) and moisture absorption (with volatile meter) was more than the others. The tensile strength of the first method and its moisture absorption was more than other methods. Also, intrinsic viscosity $[\eta]$ of viscocellulose: PVC paste (1:1ratio) showed that the third method (cellulose acetate and polyvinyl acetate paste) has the highest homogeneity and adhesion with PVC paste. The advantage of these methods is that for the synthesis of viscous cellulose, ethylene glycol solvent is used instead of water solvent and for activation energy, a microwave beam is used instead of heater heat. The importance of microwave beams for this research method is proved by the DSC method.

Keywords: Crosslink, Cellulose, Poly vinyl chloride, Viscos-cellulose.

S. A. Mirshokraei^{1*}
J. Salehi²
A. Monfared³

¹ Professor Of Department of Chemistry, Payame Noor University, P. OBox, 19395-4697, Tehran, Iran

² Student of Ph.D. and correspondence, Department of Chemistry, Payame Noor University, Tehran, Iran

³ Assistance Professor of Department of Chemistry, Payame Noor University, P. OBox, 19395-4697, Tehran, Iran

Corresponding author:
a.mirshokraie@gmail.com

Received: 2020/10/26
Accepted: 2021/09/05