



## سنتر و شناسایی یک عامل شفاف کننده بر پایه سوربیتول و بررسی اثر آن بر خواص نوری پلی پروپیلن

بهزاد شیرکوند هداوند<sup>۱\*</sup>، فرحناز نورمحمدیان<sup>۲</sup>، علی اکبر یوسفی<sup>۳</sup>

۱- استادیار، گروه پژوهشی رزین و افزودنی‌ها، مؤسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

۲- دانشیار، گروه پژوهشی مواد رنگزای آلی، مؤسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

۳- دانشیار، گروه پژوهشی پلاستیک، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۴۹۶۵-۱۱۵

تاریخ دریافت: ۸۹/۱۲/۱۷ تاریخ پذیرش: ۹۱/۲/۱۹ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۱/۹/۲۰

### چکیده

در این پژوهش به سنتر نوع جدیدی از افزودنی بر پایه سوربیتول که امروزه برای شفاف کردن و یا به عنوان عامل هسته‌زا مورد استفاده قرار می‌گیرند پرداخته شده است و اثرات آن بر شفافیت پلی پروپیلن به عنوان یکی از مواد پرمصرف در صنایع پلاستیک مورد بررسی قرار گرفته است. ساختار شیمیایی این افزودنی با استفاده از طیف‌سنجی FT-IR و <sup>1</sup>H NMR تأیید شد. نتایج به دست آمده از آزمون DSC ماده سنتر شده خواص مناسب آن را به عنوان یک ماده شفاف کننده تأیید نمود. آزمون‌های مقادیر مؤلفه‌های محرکه‌های رنگی، انعکاس و عبور نور اندازه‌گیری شد و نتایج نشان دهنده بی‌رنگ بودن نمونه بود. همچنین پشت‌پوشی و ماتی نمونه پلیمری با افزودن شفاف کننده به ترتیب به میزان ۱۲٫۵٪ و ۳۳٪ کاهش را نشان دادند.

واژه‌های کلیدی: عامل شفاف کننده، عامل هسته‌زا، بلوری شدن، سوربیتول، پلی پروپیلن.

## Synthesis and Characterization of a Sorbitol Based Clarifying Agent and Investigation of Its Effects on the Optical Properties of Polypropylene

B. Shirkavand Hadavand<sup>\*1</sup>, F. Nourmohammadian<sup>2</sup>, A. A. Yousefi<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Department of Resin and Additives, Institute for Color Science and Thecnology, P.O.Box: 16765-654, Tehran, Iran

<sup>2</sup> Department of Organic Colorants, Institute for Color Science and Technology, P.O.Box :16765-654, Tehran, Iran

<sup>3</sup> Department of Plastic Processing & Engineering, Iran Polymers and Petrochemicals Institute, P.O. Box 14965/115, Tehran, Iran

Received: 06-03-2011

Accepted: 08-05-2012

Available online: 10-12-2012

### Abstract

In this study, synthesis of a sorbitol based additive is reported which nowadays is used as a nucleating agent, also its effects on clarifying of polypropylene as a highly used material in plastic industry are investigated. The chemical structure of the additive was approved using IR and <sup>1</sup>H NMR spectroscopy. Moreover, the appropriate performance of the additive as a nucleating agent in crystallization properties of polypropylene was revealed by differential scanning calorimetry (DSC). Measurement of color attributes and spectral reflectance and transmittance of the clarified polypropylene samples showed that all samples were colorless. In addition, characterization of the optical properties of the samples showed a 12.5 % and 33 % decrease in opacity and haze of the clarified samples, respectively. J. Color Sci. Tech. 6(2012), 283-289© Institute for Color Science and Technology.

**Keywords:** Clarifying agent, Nucleating agent, Crystallization, Sorbitol, Polypropylene.

## ۱- مقدمه

پلیمرهایی که دارای زنجیرهای انعطاف‌پذیر می‌باشند توانایی متراکم شدن و ایجاد نظم فضایی خاصی را دارند که به طور متناوب در زنجیره پلیمری تکرار می‌شوند. این الگوهای تکراری در همه نقاط پلیمر امکان‌پذیر نبوده و در نتیجه پلیمرها معمولاً به صورت کاملاً بی‌شکل و یا نیمه‌بلوری هستند. فرآیند بلوری شدن، برآیند دو نیروی متضاد افزایش برهم‌کنش‌های واندروالس بین زنجیرها و کاهش آنتروپی ناشی از قرار گرفتن در سلول‌های منظم می‌باشد [۱]. بر اساس نظر چینگ<sup>۱</sup> و واندلیچ<sup>۲</sup> [۲] فرآیند بلوری شدن (هسته‌گذاری و رشد) به صورت هفت مرحله رفت و برگشتی هسته‌گذاری اولیه، نفوذ به سطح مشترک، بازشدن گره‌های فیزیکی، جذب، هسته‌گذاری مولکولی، رشد بلور و تکمیل بلور می‌باشد. نو بلورشدن<sup>۳</sup> پلیمر از حالت مذاب می‌تواند تحت چند شرایط اساسی صورت پذیرد.

- ساختار مولکولی پلیمر باید قابلیت نو بلورشدن را داشته باشد.

- دمایی که در آن نو بلورشدن اتفاق می‌افتد باید زیر دمای ذوب پلیمر و نباید نزدیک دمای تبدیل شیشه‌ای ( $T_g$ ) باشد.

- در ابتدای عمل نو بلورشدن نیاز به هسته برای شکل گرفتن و تشکیل بلور بزرگ است.

- سرعت نو بلور شدن باید به قدر کافی زیاد باشد.

بنابراین، انتخاب یک ماده افزودنی مناسب که با ساختار پلیمر مورد نظر سازگار باشد و بتواند فرآیند بلوری شدن آن را تسهیل نماید، از اهمیت فراوانی برخوردار است. در حال حاضر استفاده از افزودنی‌هایی به عنوان عوامل هسته‌زا و شفاف‌کننده مرسوم شده است. این افزودنی‌ها می‌توانند بصورت مواد معدنی با اندازه ذره کوچک مانند سیلیکا، تالک، خاک رس و غیره باشند که در ابتدا به مقدار کمتر از ۵٪ وزنی مورد استفاده قرار می‌گرفته است [۳]. استفاده از پلیمرها و الیگومرها، به عنوان مثال پلی‌اتیلن با چگالی بالا برای هسته‌زایی در پلی‌اتیلن با چگالی پایین [۴] و یا استفاده از پلی‌امید در پلی‌پروپیلن [۵] نیز گزارش شده است. گرچه استفاده از پلیمرها در تحقیقات اولیه دارای تأثیر کمی بر شفافیت داشته است ولی گزارشات جدید حاکی از تحولاتی در این زمینه می‌باشد [۶، ۷]. مشتقات اسیدهای آلی از جمله دیگر ترکیباتی هستند که مطالعات فراوانی بر روی آنها انجام گرفته است [۸-۱۰]. در ابتدا کربوکسیلیک‌های فلزات قلیایی بیشترین کاربرد را داشته‌اند [۱۱-۱۴] و همچنین آلومینیم کربوکسیلیک‌ها [۱۵]، نمک‌های فلزات قلیایی اسیدهای آلی سولفونیک [۱۶] و ترکیب کربوکسیلیک اسیدها و سولفونیک اسیدها و یا نمک‌های آنها نیز مورد استفاده قرار گرفته است [۱۷]. به طور کلی عوامل شفاف‌کننده با توجه به کارایی کلی آن یعنی میزان تغییر در شفافیت و همچنین

خواص عدم ایجاد بو و مزه در محصول<sup>۴</sup>، طبقه‌بندی می‌شوند [۱۸].

عمدتاً شفاف‌کننده‌های مورد استفاده در پلی‌پروپیلن بر پایه سوربیتول بوده است و تاکنون سه نسل از آنها تولید و به کار برده شده است. دلیل آن توانایی قابل توجه این ترکیبات برای تشکیل زل حرارتی قابل برگشت‌پذیر حتی در غلظت‌های کم، در انواع حلال‌های قطبی و غیرقطبی و از جمله پلی‌پروپیلن می‌باشد. همچنین باعث افزایش پشت‌نمایی<sup>۵</sup> یا شفافیت در پلی‌پروپیلن می‌شود که این یک ویژگی جالب و مهم است، زیرا به طور کلی، یک پلیمر بلوری با افزایش درجه بلوری شدن شفافیت خود را از دست می‌دهد [۱۹].

نکته مهمی که در مورد شفاف‌کننده‌ها باید در نظر داشت به دست آوردن دمای فرآیند بهینه است، چرا که اگر دمای فرآیند بالا باشد شفاف‌کننده تخریب می‌شود در نتیجه شفافیت مناسب به دست نمی‌آید و اگر دما پایین باشد پراکنش مناسبی نداریم و باز شفافیت مناسب به دست نخواهد آمد [۲۰، ۱۹].

مقدار مورد استفاده عوامل هسته‌زا معمولاً کمتر از ۰.۵٪ وزنی است، به استثنای ترکیبات تالک که در این مورد در حدود ۱٪ به عنوان عامل هسته‌زا استفاده می‌شود. در مورد عوامل شفاف‌کننده این عدد بین ۰.۳-۱.۵٪ است. عوامل هسته‌زا غالباً در پلاستیک‌هایی نظیر پلی‌اتیلن ترفتالات (PET)، پلی‌پروپیلن (PP) و پلی‌استات (PA) که در آنها سرعت بلوری شدن نسبتاً پایین است استفاده می‌شود و در موارد کمتر در پلی‌اتیلن (PE) و پلی‌بوتادیان (PB) استفاده می‌شود ولی در پلی‌اتیلن با چگالی بالا (HDPE) به دلیل سرعت بلوری شدن بسیار بالا تأثیر این مواد بسیار کم است [۲۱، ۲۲].

به دلیل اختلاف کمتر بین چگالی نواحی بلوری و بی‌شکل پلی‌پروپیلن نسبت به HDPE، پلی‌پروپیلن بطور ذاتی شفاف‌تر از HDPE است. قطعات قالب‌گیری شده از پلی‌پروپیلن نیمه‌شفاف تا مات هستند. شفافیت قطعه را می‌توان از طریق پایین بردن دمای بلوری شدن ( $T_c$ ) پلیمر به کمک عوامل هسته‌زا بهبود داد [۲۳، ۲۴]. برای تولید محصول شفاف در بسیاری موارد از کوپلیمر اتفاقی استفاده می‌شود، زیرا در مورد کوپلیمرهای اتفاقی شفافیت بیشتر است، بدین علت که در این حالت اختلاف چگالی میان مناطق بی‌شکل و بلور کمتر از هوموپلیمر است، بنابراین، اختلاف در ضریب شکست بین فاز بلور و بی‌شکل کمتر است و نور به راحتی شکسته نمی‌شود و در نتیجه ماتی<sup>۶</sup> پایین‌تر و شفافیت بالاتر می‌رود [۲۵، ۲۶، ۱۵].

به منظور تهیه عوامل شفاف‌کننده و هسته‌زا در این پژوهش ترکیب جدیدی از این مواد با استفاده از سوربیتول سنتز شده است (شکل ۱) و عملکرد آن با مواد شفاف‌کننده متداول وارداتی بر روی شفافیت پلی‌پروپیلن مورد بررسی و مقایسه قرار گرفته است.

4- Organoleptic

5- Transparency

6- Haze

1- Cheng

2- Wunderlich

3- Recrystallization

دقیقه و دمای قالب °C ۲۰۰ و فشار ۲۵ MPa با سیستم خنک کننده آب تهیه شد.

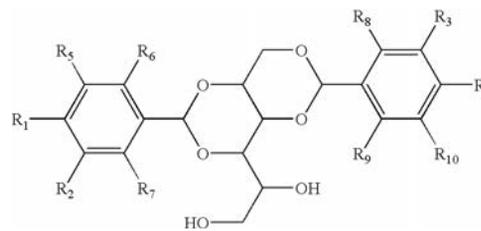
به منظور تهیه ترکیبات مختلف همگن از پودر پلیمر با افزودنی‌های مورد نظر از استفاده شد. برای این منظور مقادیر مورد نیاز از مواد بعد از توزین در داخل ظرف مخلوط ریخته شد و به مدت دو دقیقه در دمای محیط (۲۵ درجه سانتی‌گراد) مخلوط شدند. بعد از مخلوط شدن مواد برای تهیه گرانول پلی پروپیلن شفاف شده از اکسترودر دومارپیچه استفاده شد. مواد در اکسترودر با سرعت ۶۰ دور در دقیقه به مدت ۱۰ دقیقه در دمای ۲۴۰-۲۳۰ درجه سانتی‌گراد مخلوط شدند. سپس از دستگاه پرس برای تهیه صفحات پلاستیکی با ضخامت ۱ میلی‌متر به منظور مطالعه رفتار نوری و آزمون‌های مختلف استفاده شد. تهیه صفحات در قالب‌هایی با دمای °C ۲۰۰ تحت فشار ۲۵ MPa و زمان پیش گرمایش دو دقیقه انجام گرفت. نمونه‌های شاهد نیز از پلیمر خالص با شرایط یکسان تهیه شدند.

### ۲-۲-۳- آزمون‌ها

به منظور شناسایی ترکیب سنتز شده از روش طیف‌سنجی زیر قرمز (FT-IR) توسط دستگاه EQUINOX 55 ساخت شرکت بروکر<sup>۳</sup> و طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته (NMR) توسط دستگاه 300 AVANCE MHz شرکت بروکر استفاده گردید. آزمون‌های حرارتی به کمک دستگاه DSC (Perkin-Elmer Pyris 6) انجام گرفت. گرما نگاشت‌های DSC با ۱۰-۵ میلی‌گرم نمونه تحت گاز نیتروژن با سرعت جریان ۲۰ ml/min در دمای استاندارد گرم و سرد کردن با سرعت ۱۰ °C/min تهیه شدند. به هنگام انجام هر اندازه‌گیری نمونه قبل از سرد شدن به منظور اطمینان از ذوب شدن ماده شفاف کننده سنتز شده ۳-۵ دقیقه در حداکثر دما (°C ۲۸۰) نگاه داشته شد. به منظور اندازه‌گیری طیف‌های انعکاسی و عبوری نمونه‌ها از دستگاه اسپکتروفوتومتر Color Eye 7000A ساخت شرکت Gretag Macbeth استفاده گردید. همچنین مؤلفه‌های رنگی نمونه‌ها مطابق با سیستم رنگ CIELAB، با استفاده از این دستگاه و تحت زاویه مشاهده کننده ° ۱۰ و منابع نوری استاندارد D65, A و TL84 اندازه‌گیری شد. همچنین تعیین میزان کدوری در حالت انتقالی با دستگاه اسپکتروفوتومتر Color-Eye 7000A براساس استاندارد ASTM D1003 اندازه‌گیری شد.

### ۳- نتایج و بحث

در این بخش در ابتدا به شناسایی ماده هسته‌زا و شفاف کننده سنتز شده (ICPC-NU) پرداخته خواهد شد و سپس نتایج مقایسه‌ای این ماده با دو نمونه تجاری در دسترس (Cino-Chemie و Irga clear)



شکل ۱: ساختار شیمیایی ترکیب سنتز شده (ICPC-NU).

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد شیمیایی

سیکلو هگزان، دی‌متیل بنزآلدئید، پاراتولوئن سولفونیک اسید، متانل، هیدروکسید آمونیم، همگی از نوع آزمایشگاهی و از شرکت مرک آلمان تهیه شد. سوربیتول و پلی پروپیلن PP-R60 از نوع صنعتی و از بازار داخلی تهیه شد. همچنین از نمونه‌های شفاف کننده وارداتی از کشور چین تحت نام‌های تجاری Cino-Chemie و Irga clear استفاده شد.

### ۲-۲- روش کار

#### ۲-۲-۱- سنتز شفاف کننده بر پایه سوربیتول

در یک بالن چهار دهانه سیلندری شکل مجهز به دین استارک، سردکننده، داماسنج، ورودی نیتروژن و هم‌زن مکانیکی، سوربیتول (۳۷٫۵ گرم، ۰٫۲۰۶ مول)، ۳۰۰ میلی‌لیتر سیکلو هگزان، دی‌متیل بنزآلدئید (۵۴٫۹ گرم، ۰٫۴۱ مول)، پاراتولوئن سولفونیک اسید (۱ گرم، ۰٫۰۰۵۸ مول) و ۲۰۰ میلی‌لیتر متانل اضافه شد. آب تشکیل شده در طی فرآیند به کمک دین استارک به هنگام هم‌زدن و تقطیر برگشتی در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد خارج شد. بعد از گذشت ۶ ساعت و سرد کردن آن، pH به کمک آمونیم هیدروکسید خنثی و سپس صاف شد. رسوب بدست آمده در حالت مرطوب با آب و سیکلو هگزان شستشو داده و سپس در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد. محصول به دست آمده ۵۲٫۲ گرم و دارای نقطه ذوب ۲۲۵ درجه سانتی‌گراد می‌باشد.

#### ۲-۲-۲- تهیه نمونه‌های پلیمری

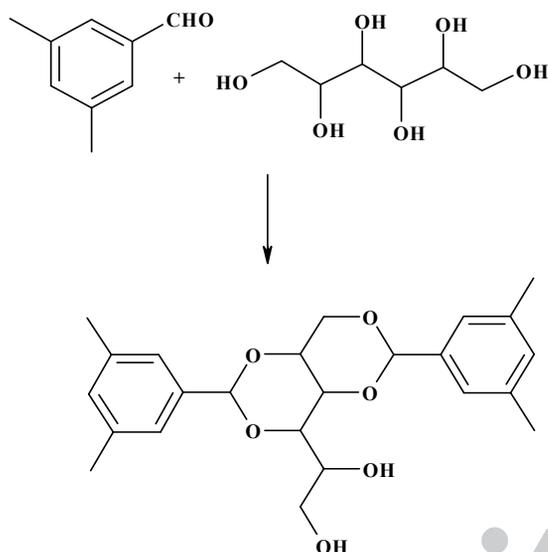
نمونه‌ها با مخلوط کن، ساخت شرکت برهان پویا با گنجایش ۱٫۵ کیلوگرم با دور موتور ۲۵۰۰ rpm مخلوط شدند. تهیه گرانول پلی پروپیلن شفاف شده به کمک اکسترودر دومارپیچه غیر هم‌سوگرد ساخت شرکت دکتر کالین<sup>۱</sup> با L/D: 1/8، دور گرانول‌ساز ۷۴۰ rpm، دور اکسترودر ۶۰ rpm و دور منطقه خوراک ۱۵۰ rpm در دمای °C ۲۵۰-۲۰۰ انجام گرفت و فیلم‌های پلیمری توسط دستگاه پرس، Minitest Press ساخت شرکت تیوسیکی<sup>۲</sup> با زمان پیش گرمایش ۲

1- Dr.Collin

2- Toyoseiki

3- Bruker

چهار استخلاف متیل به صورت چهار پیک یکتایی در نواحی ۱,۲۸,۱,۶۷,۰,۲,۲۰ ppm و ۲,۲۹ ظاهر شده است. در این مولکول شش CH وجود دارد که ۴ تای آن به یک هترواتم اکسیژن متصل شده است. و در محدوده ۳,۸۳-۴,۶۵ ppm به صورت پیک پهن با انتگرال ۴ ظاهر شده است. دو گروه CH هر کدام به دو هترواتم اکسیژن متصل است. که در نتیجه دشیلد شده و در نواحی ۵,۵۹ و ۵,۶۵ به صورت دو پیک یکتایی ظاهر شده اند. CH های حلقه های بنزنی در محدوده ۷,۱۶-۷,۳۹ ppm ظاهر شده است. بنابراین نتایج به دست آمده از طیف  $^1\text{H NMR}$  تطابق کامل با محصول سنتز شده را دارد.



شکل ۲: واکنش کلی سنتز شفاف کننده ICPC-NU.

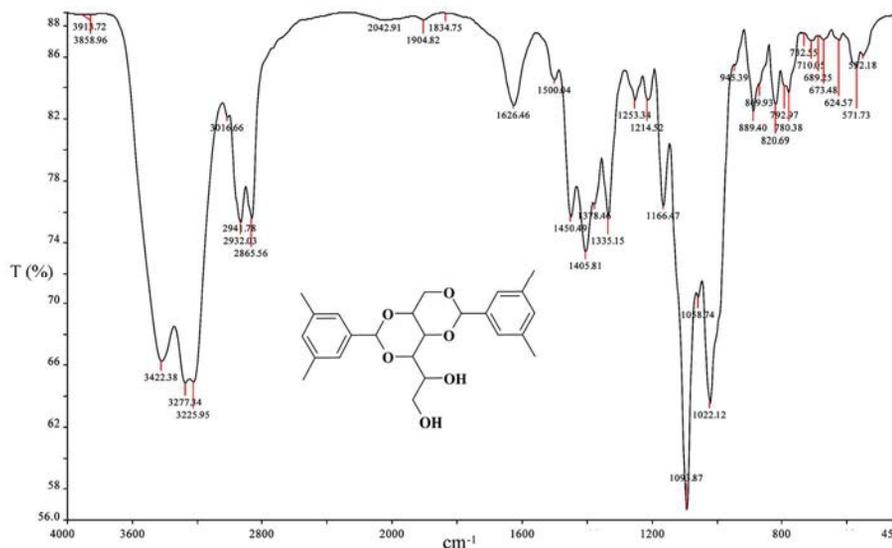
ارایه خواهد شد. نمونه‌هایی با محتوای ۱٪ و ۰,۲٪ از نمونه شفاف کننده در حالت مذاب پلی‌پروپیلن تهیه شدند و از آنجا که آزمون DSC نشان دهنده اثر این ماده بر بلوری شدن و ذوب بلورهای پلی‌پروپیلن می‌باشد این آزمون بر روی نمونه‌ها انجام و سپس آزمون‌های نوری بر روی فیلم‌های پلی‌پروپیلن اولیه و شفاف شده انجام شد.

### ۳-۱- شناسایی ماده سنتز شده

در شکل ۲ واکنش کلی سنتز شفاف کننده ارائه شده است. برای تأیید ساختار نمونه سنتز شده طیف‌های FT-IR (شکل ۳) و  $^1\text{H NMR}$  تهیه شد. همان‌طور که از شکل ۳ مشخص است OH کششی در ناحیه  $\text{cm}^{-1}$  ۳۴۲۲، کششی آروماتیک در  $\text{cm}^{-1}$  ۳۰۱۶، کششی C-H آلیفاتیک در ناحیه‌های ۲۸۶۵، ۲۹۳۱ و  $\text{cm}^{-1}$  ۲۸۶۵، کششی آروماتیک در ناحیه  $\text{cm}^{-1}$  ۱۶۲۶، کششی آلیفاتیک مربوط به  $\text{CH}_2$  در  $\text{cm}^{-1}$  ۱۴۰۵ و کششی آلیفاتیک مربوط به  $\text{CH}_3$  در  $\text{cm}^{-1}$  ۱۳۳۵ و کششی حلقه شش‌تایی استال در  $\text{cm}^{-1}$  ۱۰۲۲ و  $\text{cm}^{-1}$  ۱۰۹۳ مشاهده می‌شود که تأییدکننده ساختار ترکیب سنتز شده می‌باشد.

نتایج به دست آمده آزمون  $^1\text{H NMR}$  ترکیب سنتز شده به شرح زیر می‌باشد (شکل‌های ۲ و ۳):

$^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{H}}$  1.28, 1.67, 2.20, 2.29 (4 $\text{CH}_3$ , S, 12H); 2.30-2.38 (2 $\text{CH}_2$ , m, 4H); 3.83-4.65 (4CH, m, 4H); 5.59 (CH, S, 1H); 5.65 (CH, S, 1H); 7.16-7.39 (CH, m, 6H)

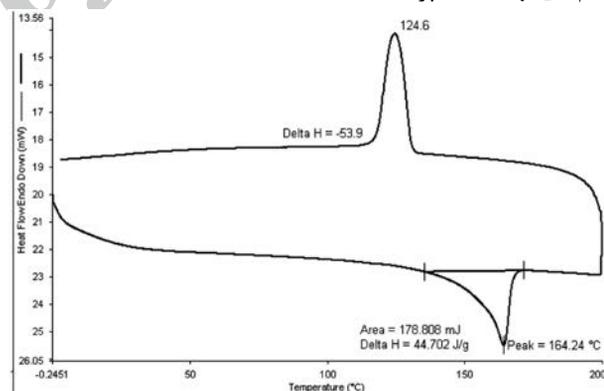


شکل ۳: طیف FT-IR ماده سنتز شده.

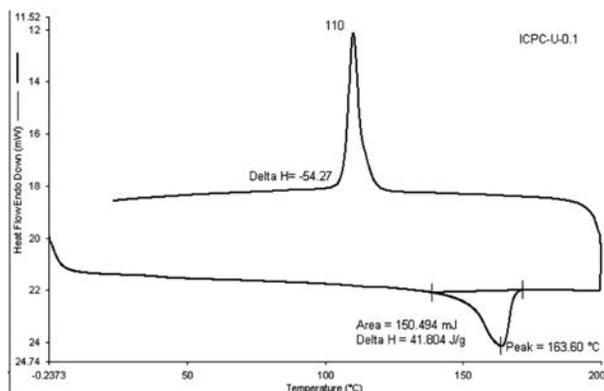
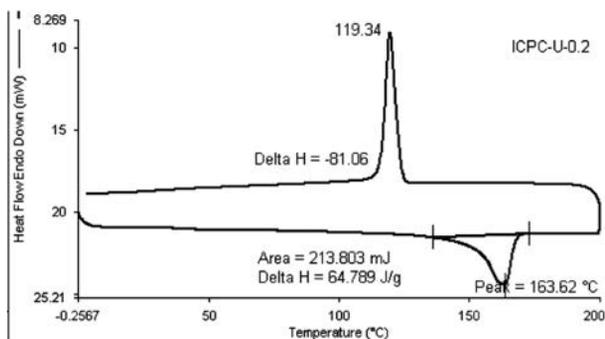
## ۲-۲-۳ آزمون DSC

در شکل ۴ نتایج ذوب و بلوری شدن پلی پروپیلن خالص مورد استفاده نشان داده شده است. همانطور که ملاحظه می شود نقطه ذوب  $164^{\circ}\text{C}$  و نقطه بلوری شدن  $124,6^{\circ}\text{C}$  مشهود می باشد. از این رو، هر ماده ای که قادر باشد دمای بلوری شدن را به دمایی بالاتر از این دما منتقل نماید یک شفاف کننده یا هسته زای مناسب خواهد بود.

گرما نگاشت های مربوط به نمونه های دارای  $0,1\%$  و  $0,2\%$  از ماده سنتزی در PP-R60 به ترتیب در شکل های ۵ و ۶ نشان داده شده است. همچنین اطلاعات به دست آمده از نتایج گرما نگاشت های تمامی نمونه ها در جدول ۱ خلاصه شده است. همان طور که از نتایج مشخص است نمونه تجاری Cino-Chemie در غلظت  $0,5\%$  درصد قادر به افزایش دمای بلوری شدن به میزان  $+6$  درجه می باشد. این در حالی است که نمونه Irga clear فقط یک افزایش  $+0,1$  درجه ای را تولید می کند. نمونه ساخته شده نه تنها اثر افزایشی بر دمای بلوری شدن ندارد بلکه در غلظت های مطالعه شده اثر کاهشی نیز بر دمای بلوری شدن دارد که با توجه به کاهش اثر منفی احتمالاً در درصد وزنی بالاتر از این نمونه اثر مثبت افزایش بر روی دمای بلوری شدن خواهیم داشت. از آنجا که اثر مستقیم افزودن این مواد اهمیت دارد نه عامل های فیزیکی غیر مستقیم از این رو به مطالعه خواص نوری فیلم های تهیه شده، پرداخته شد.



شکل ۴: گرما نگاشت ذوب و بلوری شدن PP-R60.

شکل ۵: گرما نگاشت ذوب و بلوری شدن پلی پروپیلن (PP-R60) حاوی  $0,1\%$  ماده سنتز شده.شکل ۶: گرما نگاشت ذوب و بلوری شدن پلی پروپیلن (PP-R60) حاوی  $0,2\%$  ماده سنتز شده.

جدول ۱: خلاصه اطلاعات اندازه گیری های DSC پلی پروپیلن در حضور مواد هسته زای مختلف.

ماده هسته زای	درصد وزنی	Tm (°C)	ΔH (J/g)	Tc (°C)	ΔTc
PP-R60	۰	۱۶۴,۲۴	۴۴,۷۰۲	۱۲۴,۶	-
Cino-Chemie	۰,۲	۱۶۳,۴۲	۴۳,۸۳۹	۱۲۵,۷	۱
	۰,۵	۱۶۲,۲۵	۵۱,۴۵۹	۱۳۰,۶۹	۶
Clear Irga	۰,۲	۱۶۴,۱۳	۵۵,۸۵۲	۱۲۴,۷	۰,۱
	۰,۵	۱۶۳,۰۷	۵۱,۲۱۷	۱۲۶,۷	۰,۱
ICPC-NU	۰,۱	۱۶۳,۶	۴۱,۸۰۴	۱۱۰	-۱۴
	۰,۲	۱۶۳,۶۲	۶۴,۷۸۹	۱۱۹,۳۴	-۵

## ۳-۳-۳ خواص نوری

در شکل ۷ طیف انعکاسی فیلم های پلی پروپیلن خالص و نمونه حاوی  $0,2\%$  درصد از شفاف کننده نشان داده شده است. همانطور که ملاحظه می شود انعکاس نمونه اولیه در طول موج های کوتاه بیشتر می باشد در حالی که در طول موج های متوسط و بلند برعکس شده و نمونه ساخته شده شفاف تر می شود. این حاکی از ساختار بلوری ریزتر در مورد نمونه حاوی ماده ساخته شده می باشد.

شکل ۸ طیف عبوری نمونه خالص و نمونه حاوی ماده شفاف کننده سنتز شده را نشان می دهد. همان طور که در شکل مشخص است درصد میزان عبور نور با افزودن شفاف کننده سنتز شده افزایش یافته که علت آن به دلیل ساختارهای بلوری ایجاد شده به سبب حضور این ماده می باشد. شکل های ۷ و ۸ نشان دهنده بی رنگ بودن نمونه حاوی شفاف کننده می باشد و عدم تاثیر آن بر رنگ پلی پروپیلن می باشد.

از آن جهت حائز اهمیت است که افزودن یک ماده افزودنی می‌تواند باعث ایجاد تغییر رنگ در نمونه شود که در کار حاضر این ماده آن تاثیر را نداشته و از مزایای آن محسوب می‌شود.

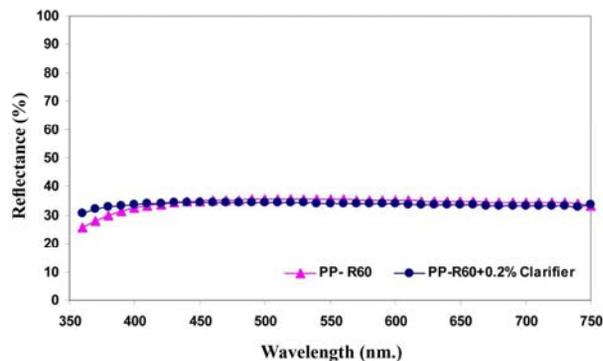
برای تاثیر میزان شفافیت ایجاد شده توسط افزودنی استفاده شده، مقدار پشت پوشی<sup>۱</sup> و کدری<sup>۲</sup> اندازه‌گیری شد که نتایج آن در جدول ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که از این جدول مشخص است، مقدار پشت پوشی در نمونه پلی‌پروپیلین خالص برابر با ۰.۶۴٪ و با افزایش ۰.۲ درصد از شفاف‌کننده سنتز شده به ۰.۵۶٪ یعنی به مقدار ۱۲.۵٪ کاهش یافته است. همچنین روند کاهشی مشابهی در میزان کدری نمونه‌ها به مقدار ۳۳٪ مشاهده می‌شود (از ۱۸.۲ به ۱۲.۲). با توجه به نتایج به دست آمده می‌توان نتیجه گرفت، نمونه شفاف‌کننده تهیه شده مقدار اثرات مثبتی بر روی پلی‌پروپیلین داشته است. به عبارتی باعث کاهش پشت پوشی و کدری نمونه‌های پلی‌پروپیلین استفاده شده گردیده که این خود به مفهوم شفاف شدن آن در نتیجه تغییر ساختار بلوری پلی‌پروپیلین می‌باشد.

جدول ۳: پشت پوشی و کدری نمونه‌ها.

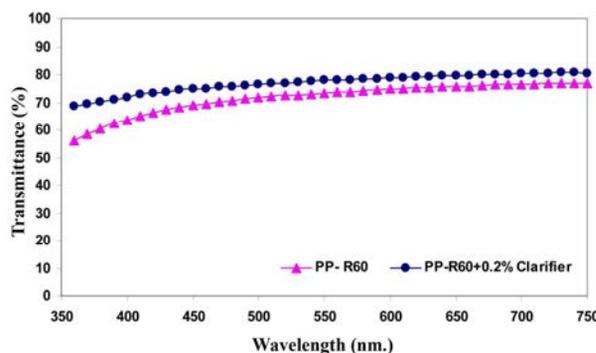
نمونه	پشت پوشی	کدری
PP-R60	۰.۶۴٪	۱۸.۲
PP-R60+0.2% Clarifier	۰.۵۶٪	۱۲.۲

#### ۴- نتیجه‌گیری

ماده شفاف‌کننده به کمک سوربیتول سنتز شد و نتایج آزمون‌های طیف‌سنجی FT-IR و <sup>1</sup>H NMR تأییدکننده ساختار شیمیایی آن بود. گرما نگاشت‌های مربوط به نمونه‌ها حاکی از افزایش میزان بلوری شدن بعد از افزایش شفاف‌کننده بود. نتایج به دست آمده از محرک‌های نوری نمونه حاوی شفاف‌کننده و شاهد، تحت منابع نوری مختلف نشان دهنده بی‌رنگ بودن نمونه بدون تغییر در میزان روشنایی بود که نشانگر عدم تاثیر افزودنی در تغییر رنگ پلی‌پروپیلین بود. تأثیر افزودنی بر میزان شفافیت ایجاد شده با اندازه‌گیری مقدار پشت پوشی و میزان کدری نمونه تعیین شد. افزودن ۰.۲٪ از ماده شفاف‌کننده سنتز شده باعث کاهش ۱۲.۵٪ و ۳۳٪، پشت پوشی و ماتی نسبت به نمونه شاهد شد.



شکل ۷: طیف انعکاسی فیلم‌های پلی‌پروپیلین خالص و نمونه حاوی ۰.۲ درصد از شفاف‌کننده ساخته شده.



شکل ۸: طیف عبوری فیلم‌های پلی‌پروپیلین خالص و نمونه حاوی ۰.۲ درصد از شفاف‌کننده ساخته شده.

جدول ۲: مقایسه PP-R60 پایه و حاوی ۰.۲٪ از شفاف‌کننده ساخته شده.

نمونه	منبع نوری	L*	a*	b*	C*
PP-R60	D65	۶۶.۰۳	-۰.۷۶	۰.۶۸	۱.۰۲
	A	۶۵.۹۹	-۰.۵۳	۰.۵۶	۰.۷۰
	TL84	۶۶.۰۲	-۰.۵۸	۰.۷۵	۰.۹۵
PP-R60+0.2% Clarifier	D65	۶۵.۱۱	-۰.۴۱	-۰.۳۲	۰.۵۱
	A	۶۵.۰۵	-۰.۴۷	-۰.۴۶	۰.۶۶
	TL84	۶۵.۰۸	-۰.۳۶	-۰.۳۶	۰.۵۱

در جدول ۲ ویژگی‌های رنگی نمونه‌های ساخته شده تحت منابع نوری مختلف نشان داده شده است. همان‌طور که از جدول مشخص است مقادیر  $a^*$  و  $b^*$  نمونه پلی‌پروپیلین با شفاف‌کننده در محدوده‌های نزدیک به صفر می‌باشد که نشان‌دهنده بی‌رنگ بودن آن می‌باشد و مقادیر  $C^*$  (نزدیک به صفر است) نیز تأییدکننده نتایج می‌باشد. همچنین میزان روشنایی ( $L^*$ ) تغییرات محسوسی را نشان نمی‌دهد و در هر دو نمونه تقریباً یکسان است. اگرچه این مقادیر صحت بر بی‌رنگ بودن نمونه می‌گذارد نه شفافیت آن اما نشان‌دهنده بی‌اثر بودن ماده سنتز شده در ایجاد رنگ در نمونه‌ها می‌باشد. این نکته

1- Opacity  
2- Haze

## ۵- مراجع

1. J. T. Shieh, M. S. Lee, S. A. Chen, Interaction parameters of crystalline/crystalline polypropylene/poly(butene-1) blends: Effect of molecular fractionation. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 40(2002), 638-648.
2. H. Lu, J. Qiao, Y. Xu, Y. Yang, Effect of isotacticity distribution on the crystallization and melting behavior of polypropylene. *J. Appl. Polym. Sci.* 85(2002), 333-341.
3. G. C. Monroe, D. J. Vaughan, Method of partially crystallizing an alpha-olefin polymer, US Pat. 2991264, 1961.
4. J. D. Gallet, R. E. Jones, W. L. Peticolas, H. W., Strauss, inventors; E.I. DuPont de Nemours and Company, assignee; GB877750, 1961.
5. R. N. Haward, *Chemistry and Industry*, 33(1964), 1442.
6. K. S. Anderson, M. A. Hillmyer, Melt preparation and nucleation efficiency of polylactide stereocomplex crystallites. *Polymer*. 47(2006), 2030-2035.
7. N. Preschilla, A. S. A. Rasheed, S. Sahadevan, A. Biswas, J. R. Bellare, S. Shyamroy, Study of layered silicate clays as synergistic nucleating agent for polypropylene. *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Physics*. 48(2010), 1786-1794.
8. F. L. Binsbergen, Heterogeneous nucleation of crystallization, *Prog. Soli. Stat. Chem.* 8(1973), 189-238.
9. H. Bai, Y. Wang, B. Song, Y. Li, L. Liu, Detecting crystallization structure evolution of polypropylene injection-molded bar induced by nucleating agent. *Polym. Eng. Sci.* 48(2008), 1532-1541.
10. M. Dong, Z. Guo, Zh. SU, J. Yu, Study of the crystallization behaviors of isotactic polypropylene with sodium benzoate as a specific versatile nucleating agent. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Physics*. 46(2008), 1183-1192.
11. M. Wales, Polymer crystallization method, US Pat. 3207739, 1965.
12. M. Wales, Polymer crystallization method, US Pat. 3268499, 1966.
13. F. L. Binsbergen, Polymer crystallization; US Pat. 3326880, 1967.
14. F. L. Binsbergen, Polymer crystallization; US Pat. 3327020, 1967.
15. J. Karger-Kocsis, Polypropylene: Structure, blends and composites. Capmana & Hall, London 1995, 116-140.
16. V. H. J. Leugering, Einfluß der kristallstruktur und der überstruktur auf einige eigenschaften von polypropylen. *Die Makromol. Chem.* 109(1967) 204-216.
17. A. Duswalt, W. Cox, Polymer Characterization- Interdisciplinary Approaches, Craver, C. D., Ed., Plenum Press: New York, 1971.
18. L. Manolis-Sherman; New clarifiers and nucleators they make polypropylene run clearer and faster. <http://www.timecompression.com/articles>, accessed online March 2004.
19. M. Tenma, M. Yamaguchi, Structure and properties of injection-molded polypropylene with sorbitol-based clarifier. *Polym. Eng. Sci.* 47(2007), 1441-1446.
20. Lyondell Chemical Company, Additives: Nucleating, clarifying agent. <http://www.lyondellbasell.com>, accessed online March 2001.
21. R. Gachter, H. Muller, *Plastics additives handbook*. 4<sup>th</sup> edition, Hanser Publishers, Munchen, 1993, 863-872.
22. L. Xu, X. Zhang, K. Xu, S. Lin, M. Chen, Variation of non-isothermal crystallization behavior of isotactic polypropylene with varying  $\beta$ -nucleating agent content. *Polym. Int.* 59(2010); 1441-1450.
23. G. Natta, P. Corrodini, P. Ganis, Prediction of the conformation of the chain in the crystalline state of tactic polymers. *J. Polym. Sci.* 58(1962), 1191-1199.
24. K. Bernland, T. Tervoort, P. Smith, Phase behavior and optical- and mechanical properties of the binary system isotactic polypropylene and the nucleating/clarifying agent 1,2,3-trideoxy-4,6:5,7-bis-O-[(4-propylphenyl) methylene]-nonitol. *Polymer*, 50(2009), 2460-2464.
25. P. M. Kristiansen, A. Gress, P. Smith, D. Hanft, H. W. Schmidt, Phase behavior, nucleation and optical properties of the binary system isotactic polypropylene/N,N',N"-tris-isopentyl-1,3,5-benzene-tricarboxamide. *Polymer*. 47(2006), 249-253.
26. D. Libster, A. Aserin, N. Garti, Advanced nucleating agents for polypropylene. *Polym. Adv. Technol.* 18(2007), 685-695.