

## تهیه، شناسایی و مقایسه رزین‌های اپوکسی کلزا و آفتابگردان با استفاده از روغن‌های آنها

محمد محمدی<sup>۱</sup>، میلاد کاظم‌نژادی<sup>۲\*</sup>، علیرضا شاکری<sup>۲</sup>، احسان فتح‌اللهی<sup>۴</sup>

۱. کارشناس ارشد شیمی پلیمر، دانشکده شیمی، دانشگاه گلستان

۲. دانشجوی دکتری شیمی آلی پلیمر، دانشکده شیمی، دانشگاه شیراز

۳. دانشیار شیمی پلیمر، دانشکده شیمی، دانشگاه تهران

۴. کارشناس ارشد شیمی پلیمر، دانشکده شیمی، دانشگاه گلستان

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۰۳/۰۵، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۰۷/۰۹

### چکیده

استفاده از روغن‌های تری‌گلیسیرید برای تولید چسب و مواد کامپوزیتی در چند سال اخیر مورد توجه پژوهشگران و صنایع قرار گرفته است. این روغن‌ها با استفاده از هیدروژن پراکسید ( $H_2O_2$ ) در نسبت ۱/۷ : ۱ از  $C=C : H_2O_2$  اپوکسی‌دار شدند. اندازه اپوکسی‌دار شدن روغن‌ها، توسط تعیین عدد اپوکسی به روش تیتراسیون و طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) بررسی شد و عدد اپوکسی ۶/۲۵ درصد برای روغن آفتابگردان و ۴/۵۳ درصد برای روغن کلزا به دست آمد. روغن‌های اپوکسی‌دار شده آفتابگردان و کلزا به ترتیب به رزین اپوکسی آکرلیکی آفتابگردان و کلزا تبدیل شدند و ساختار این رزین‌ها با استفاده از طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز و طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن ( $^1H$  NMR) بررسی شد؛ و نیز با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC)، مقدار اسیدهای چرب روغن‌های آفتابگردان و کلزای منطقه گلستان تعیین شد. روغن کلزا و آفتابگردان به ترتیب شامل ۳/۹ و ۶/۳ درصد پالمیتیک اسید، ۱/۲۷ و ۳/۳ درصد استئاریک اسید، ۶۴/۲۷ و ۲۶/۵ درصد اولئیک اسید، ۱۷/۰۹ درصد لنوئیک اسید و ۸/۸ و ۰/۶ درصد لنوئیک اسید می‌باشند. گرانروی، وزن مولکولی و وزن مخصوص به ترتیب ۱۴۷۷۰، ۳۶۵۰ و ۱/۰۵۰ برای رزین اپوکسی آکرلیکی کلزا و ۳۹۹۷، ۲۲۰۰۰ و ۱/۰۵۲ برای رزین اپوکسی آکرلیکی آفتابگردان بدست آمدند. سازگار بودن با محیط زیست، غیرسمی بودن، اقتصادی بودن و در دسترس بودن و همچنین چسبندگی زیاد از خواص این رزین‌هاست.

**واژگان کلیدی:** آکرلیک‌اسید، رزین اپوکسی، روغن آفتابگردان، روغن کلزا، کروماتوگرافی گازی.

### مقدمه

زیست‌محیطی، اقتصادی و در دسترس بودن آنها کانون توجه قرار گرفته است. روغن‌های تری‌گلیسیرید از مهم‌ترین منابع بیوپلیمرهاست که از گیاهانی مانند سویا، آفتابگردان، نخل و کلزا تهیه می‌شوند. تری‌گلیسیرید متشکل از سه اسید چرب به همراه یک مرکز گلیسرول می‌باشد [۲]. اغلب روغن‌ها از اسیدهای چربی تشکیل شده‌اند که کربن‌های آنها بین ۱۴ تا ۲۰ عدد در طول به همراه صفر تا سه پیوند دوگانه به‌ازای هر اسید چرب است [۳]. از بین گیاهان مختلف، از اسیدهای چرب برزک، کرچک، سویا و دانه آفتابگردان بیشتر برای ساخت پلیمرهای روغنی استفاده می‌شود. در ساختار تری‌گلیسیریدها بخش‌های فعالی وجود دارند که آماده

حفظ و نگهداری محیط زیست و جلوگیری از آلودگی آن، اهمیت فراوانی دارد. کامپوزیت‌های با ماده زمینه پلیمری، از مواد نفتی به دست می‌آیند و با افزایش مصرف مواد نفتی، استفاده از منبع جایگزین، ضروری است. پیشرفت در مهندسی ژنتیک و توسعه الیاف طبیعی و علوم کامپوزیت سبب ایجاد محصولات جدید بهبود یافته‌ای از مواد طبیعی تجدیدپذیر شده که قابلیت تجزیه زیست‌محیطی و بازیافت را دارند [۱]. بازار روغن‌های گیاهی با توجه به مزایای

\* نویسنده مسئول، تلفن: ۰۹۱۵۴۲۵۳۵۹۵

Email: miladkazemnejad@yahoo.com

برقراری پیوند شیمیایی هستند که عبارت‌اند از: پیوند دوگانه، کربن‌های آللیک، گروه استر و کربن‌های آلفای متصل به گروه استر. از همان روش‌ها که برای سنتز پلیمرهای نفتی استفاده می‌شود، می‌توان بهره برد و با استفاده از مناطق فعال موجود در تری‌گلیسریدها، گروه‌های پلیمری را در آنها ایجاد کرد. هدف، رسیدن به درجه زیاد وزن مولکولی و دانسیته پیوند عرضی است [۴]. چندین فناوری برای تولید اپوکسی‌ها از مواد روغنی وجود دارد: استفاده از هیدروژن پروکسید [۵]، استفاده از هیدروژن پروکسید در راکتور پیوسته [۶]، سیستم جریان میکرو پیوسته و جداسازی پیوسته [۷] و ... که اپوکسی‌دار کردن به وسیله پراکسید اسیدها و پراکسیدهای آلی معدنی به دلیل تمیزی و کارایی، بیشتر بررسی می‌شوند. به تازگی گزارش‌های متعددی از تهیه رزین اپوکسی با استفاده از روغن‌های گیاهی اپوکسی‌دار شده مطرح شده است؛ مثل روغن پالم [۸]، روغن جلا [۹]، روغن کارانجا [۱۰]، روغن برزک [۱۱]، و ... . باروسینی و همکاران نیز به تازگی در یک مقاله مروری به بررسی آخرین پیشرفت‌ها در تهیه رزین‌های اپوکسی از مواد زیستی پرداخته‌اند [۱۲].

پلاستیک‌ها و چسب‌های بر پایه روغن‌های گیاهی برای به‌کارگیری در انواع صنایع خودرو، نظامی، هوافضا، الکترونیک، پزشکی، سازه‌های پیشرفته عمرانی (ترکیبات به‌کاررفته در ساخت پل‌ها و بزرگراه‌ها)، سازه‌های دریایی (لوله‌ها و تجهیزات داخل آب)، سازه‌های ریلی (واگن‌ها و ...) و صنعت ساخت‌وساز (تخته‌خرده بدون فرمالدهید، MDF، الوار مهندسی‌شده) مناسب‌اند [۱۳]. یکی از مهم‌ترین کاربردهای رزین‌های اپوکسی آفتابگردان و کلزا در تولید تخته‌خرده در کاربرد به‌جای رزین‌های آمینوپلاستیک از قبیل رزین اوره‌فرمالدهید است. رزین‌های آمینوپلاستیک در دهه ۱۹۳۰ رشد و توسعه یافتند و اندکی پس از آن در سراسر جهان کاربرد گسترده‌ای در تولید پانل‌های چوبی به‌ویژه تخته‌خرده چوب پیدا کردند. مهم‌ترین عیب رزین‌های آمینوپلاستیک به‌ویژه اوره‌فرمالدهید، ضعیف شدن و از بین

رفتن اتصالات آنها در اثر رطوبت و تغییرات عوامل جوی است [۱۴]. عیب دیگر، نشر فرمالدهید و سمی بودن آن است. فرمالدهید در دو مرحله آزاد می‌شود: ۱. هنگام تولید تخته در زیر پرس بر اثر واکنش‌های ناشی از پلیمریزاسیون رزین؛ ۲. در محل سرویس، که در درازمدت به تدریج از تخته آزاد می‌شود؛ این فرایند در محیط‌های گرم و مرطوب افزایش می‌یابد [۱۵]. به علت مشکلات ناشی از انتشار فرمالدهید در طی تولید و مصرف رزین و همچنین بعد از ساخت تخته، امروزه تلاش زیادی به‌منظور کاهش نسبت فرمالدهید در تولید رزین‌های اوره‌فرمالدهید به‌عمل می‌آید چسب‌های اپوکسی آکرلیکی گیاهی مانند چسب تولیدشده از روغن آفتابگردان و کلزای اپوکسی‌دار شده بهترین جایگزین چسب‌های اوره‌فرمالدهید هستند که علاوه بر افزایش کیفیت این تخته‌ها، مشکلات آزادسازی فرمالدهید و مشکلات زیست‌محیطی و ضدسلامت این چسب‌ها را نیز ندارند. همچنین این چسب‌ها سازگار با محیط زیست و تخریب‌پذیرند [۱۶]. تهیه تخته‌خرده با استفاده از رزین سویای اپوکسی آکرلیکی در گذشته گزارش شده است [۲، ۵].

روغن‌های گیاهی، مواد پایدار، تجدیدپذیر و زیست تخریب‌پذیری هستند که جایگزین مواد پتروشیمی در برخی کاربرها شده‌اند. روغن‌های کلزا و آفتابگردان دارای مقادیر بالای اسید چرب هستند که می‌توان آن‌ها را رزین اپوکسی مربوطه تهیه کرد. این محصولات مزایای اقتصادی و زیست‌محیطی نسبت به مواد پایه نفتی دارند و از این رو جایگزین مناسبی برای پساب‌های بر پایه نفت هستند. با توجه به تهیه روغن سویای اپوکسی‌دار شده از خارج از کشور و نیز تغییر الگوی کشت استان‌های شمالی کشور از سویا به کلزا و همچنین تفاوت اندک روغن سویا و کلزا از نظر مقدار اسیدهای چرب، روغن کلزا می‌تواند جایگزین مناسبی برای روغن سویا در صنعت باشد و نیاز کشور به واردات این روغن را برطرف کند.

## مواد و روش‌ها

## مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

روغن آفتابگردان و کلزا از کارخانه دانه سویای گلستان تهیه شدند. فرمیک اسید ۹۸ درصد و هیدروژن پراکسید ۳۰ درصد از شرکت مرک برای واکنش اپوکسیداسیون استفاده شد. اسیداستیک گلاسیال<sup>۱</sup>، شناساگر کریستال ویولت<sup>۲</sup> و هیدروبرومیک اسید ۰/۱ نرمال و اسیداستیک برای تعیین درصد اپوکسی به روش تیتراسیون نیز از شرکت مرک خریداری شد. از آکرلیک اسید با چگالی ۱/۰۵ گرم بر سانتی متر مکعب محصول شرکت مرک برای تهیه رزین استفاده شد. همچنین به منظور سرعت بخشیدن به واکنش آکریل دار شدن از ترکیب ۱-۴ دی آزو بی سیکلو [۲،۲،۲] اکتان<sup>۳</sup> محصول شرکت مرک به عنوان کاتالیزور استفاده شد. برای جلوگیری از پلیمر شدن آکرلیک اسید طی فرایند تهیه رزین آکرلیکی از هیدروکینون<sup>۴</sup> شرکت آلد ریچ استفاده شد. ساختار رزین‌ها با استفاده از طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز و رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن شناسایی شد. گرانروی رزین براساس روش گرانروی‌سنجی (بروکفیلد<sup>۵</sup>) بنابر استاندارد ASTM D1084 [۱۷] با دستگاه RPM 12 VISCO STAR-R معین شد. چگالی رزین با استفاده از کاب فولاد زنگ‌نزن براساس استاندارد ASTM D1475 [۱۸] و متوسط وزن مولکولی با آزمون رنگ‌نگاری ژل تراوایی (GPC)<sup>۶</sup> براساس استاندارد ASTM D 6579-06 [۱۹] تعیین شد.

## تهیه روغن آفتابگردان و کلزای اپوکسی‌دار شده

دستورالعمل ساخت هر دو رزین آفتابگردان و کلزا مشابه است [۲]. ابتدا روغن خام (۷ گرم) و اسید فرمیک (۵۰ میلی‌لیتر) داخل راکتور مجهز به همزن مکانیکی ریخته و به

حمام آب گرم منتقل شد. دمای حمام آب گرم در  $50 \pm 2$  درجه سانتی‌گراد در حین هم زدن کنترل شد. برای شروع اپوکسی‌دار شدن، هیدروژن پراکسید ۳۰ درصد (۱۰ میلی‌لیتر) به تدریج در طی ۵ ساعت به مخلوط واکنش اضافه شد. پس از افزودن تمام هیدروژن پراکسید به داخل مخلوط، واکنش با هم زدن و کنترل دما در  $50 \pm 2$  درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت ادامه یافت. بعد از آن مخلوط سرد شد و چند بار با آب شست‌و‌شو داده شد تا مقداری از pH اسیدی مخلوط کاسته و به pH خنثی نزدیک شود. از دی‌اتیل اتر برای جداسازی فرآورده روغنی از فاز آب استفاده شد. به این صورت که مخلوط واکنش به داخل قیف جداکننده ریخته و ۳۰ میلی‌لیتر حلال دی‌اتیل اتر به آن اضافه شد و سپس فاز آلی از آبی جدا شد. فاز آلی حاصل به منظور خشک کردن حلال، به مدت ۱۲ ساعت درون اون (۵۰ درجه سانتی‌گراد) قرار داده شد.

## روش تجزیه و تحلیل

۰/۳ تا ۰/۵ گرم روغن اپوکسی‌دار شده داخل ارلن ریخته و ۱۰ میلی‌لیتر کلروبنزن و سپس ۱/۰ میلی‌لیتر از محلول شناساگر کریستال ویولت به آن اضافه شد. عمل تیتراژ کردن با هیدروبرومیک اسید ۱/۰ N که با اسید استیک به حجم رسیده بود انجام گرفت تا محلول به رنگ آبی-سبز (نقطه پایانی) تبدیل شود و سپس براساس معادله ۱ مقدار گروه‌های اپوکسی محاسبه شد [۲۰، ۲]:

$$\text{درصد اپوکسی} = \frac{V \times N \times 1/6}{W_m} \quad (1)$$

در این معادله V حجم محلول تیتراژکننده، N نرمالیت اسید و  $W_m$  وزن روغن اپوکسی مورد استفاده برحسب گرم است. طبق معادله ۱، مقدار گروه‌های اپوکسی براساس درصد وزنی به دست می‌آید که با جای‌گذاری داده‌ها در رابطه و با توجه به اینکه ۰/۳ گرم از هر کدام از روغن‌ها برای آنالیز استفاده شد، مقدار ۱/۷ و ۸/۵ میلی‌لیتر از هیدروبرومیک اسید برای رسیدن به نقطه پایانی به ترتیب برای روغن آفتابگردان و کلزا

1. Glacial acetic acid
2. Crystal violet
3. DABCO
4. Hydroquinone
5. Brookfield
6. Gel Permeation Chromatography

آنها، برای کاهش گرانیروی آنها از استیرین استفاده می‌شود، سپس با استفاده از پیستوله و چسبزن روی کاه‌ها اعمال می‌شوند [۲].

### نتایج و بحث

با استفاده از دستگاه GC<sup>۱</sup> ترکیب درصد اسیدهای چرب روغن‌های کلزا و آفتابگردان تعیین شد. با توجه به اندازه اتصال‌های دوگانه این اسیدهای چرب، اپوکسی‌دار شدن در نسبت مولی ۱/۷ : ۱ از  $C=C : H_2O_2$  انجام گرفت. ترکیب درصد اسیدهای چرب روغن آفتابگردان و کلزا در جدول ۱ نشان داده شده است. واکنش اپوکسی‌دار شدن روغن‌های خام در شکل ۱ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود هیدروژن پراکسید (به‌عنوان اکسید کننده) در حضور فرمیک اسید به‌عنوان کاتالیزور اتصال‌های دوگانه تری‌گلیسرید را به حلقه‌های اپوکسی تبدیل می‌کنند.

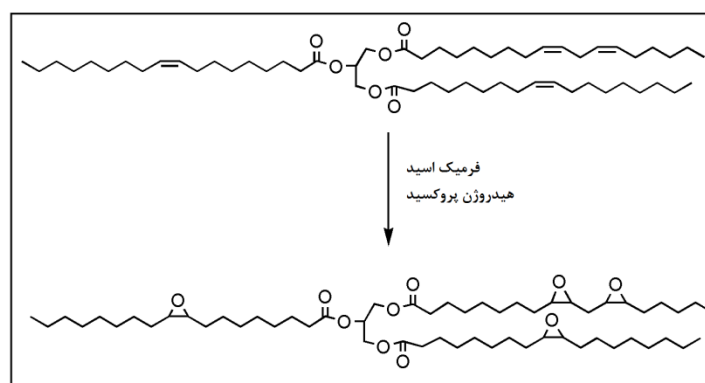
لازم است که در نتیجه مقدار گروه‌های اپوکسی به ترتیب ۶/۲۵ و ۴/۵۳ محاسبه شد.

### تهیه رزین اپوکسی آفتابگردان و کلزای آکرلیکی

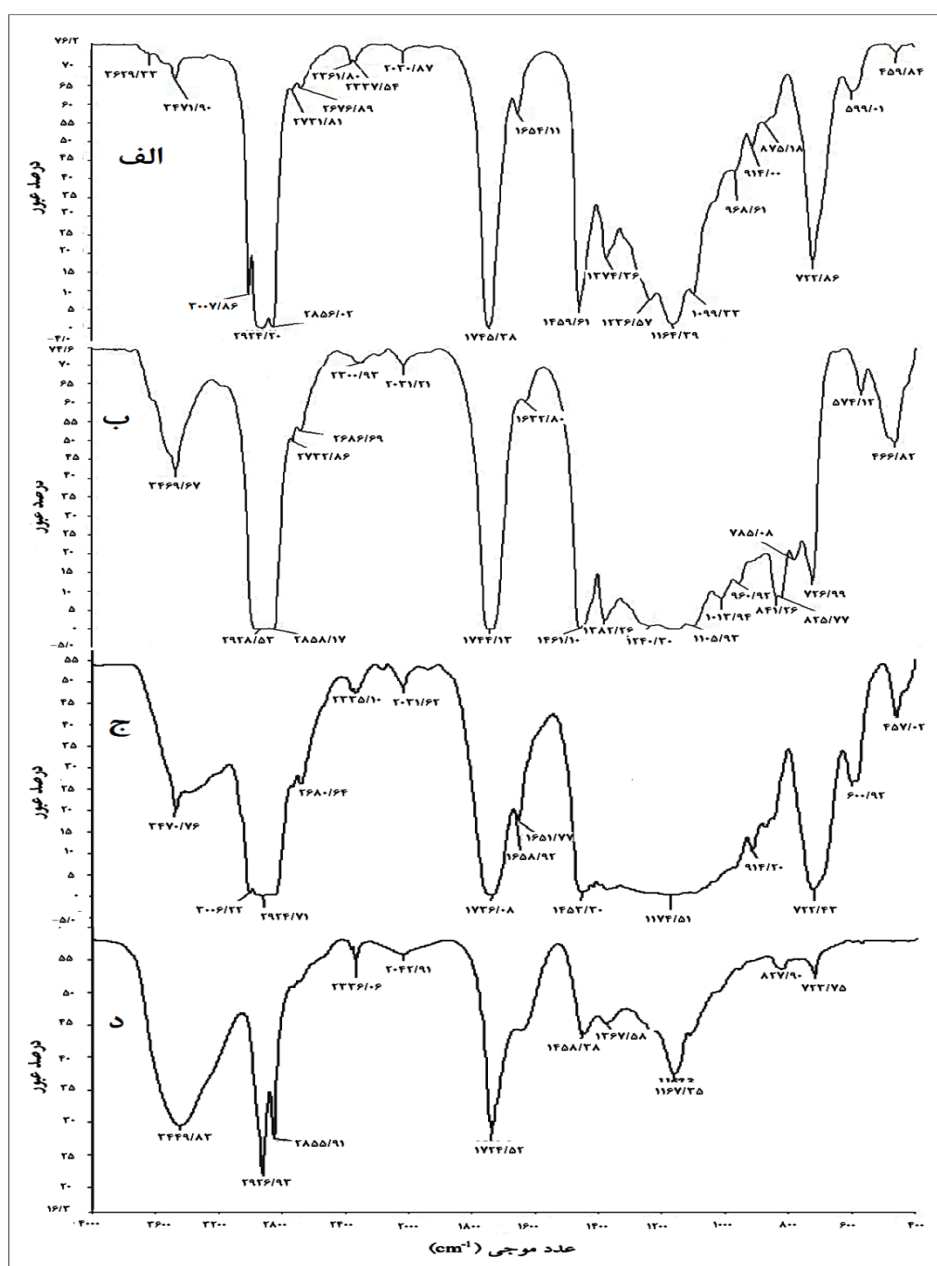
در ابتدا روغن اپوکسی‌دار شده (۶ گرم) در داخل بشر ریخته شد. در بشر دیگر آکرلیک‌اسید (۱۰ میلی‌لیتر) ریخته و به آن کاتالیزور DABCO (۰/۲ گرم) و هیدروکینون (۱ گرم) اضافه شد. با استفاده از همزن مغناطیسی و در دمای اتاق، بشر محتوای اسید آکرلیک و هیدروکینون هم زده شد تا ماده‌ای به‌نسبت همگن حاصل شود. سپس ترکیب فوق به بشر حاوی روغن آفتابگردان اپوکسی‌دار شده اضافه (در یک مرحله) و به داخل حمام آب گرم با دمای ثابت ۵۰ درجه سانتی‌گراد انتقال داده شد. هم زدن به مدت ۱۳ ساعت با همزن مکانیکی ادامه یافت. در انتها محصول عسلی شکلی که رزین اپوکسی است، تولید شد. با توجه به گرانیروی زیاد این دسته از رزین‌ها در دمای محیط، به‌منظور تهیه تخته خرده از

جدول ۱. ترکیب درصد اسیدهای چرب روغن آفتابگردان و کلزا [۲۱]

درصد در کلزا	درصد در آفتابگردان	ساختار	نوع اسید چرب
۳/۹	۶/۳	اسید پالمیتیک $CH_3(CH_2)_{14}COOH$	۱۶:۰C اشباع
۱/۲۷	۳/۳	اسید استئاریک $CH_3(CH_2)_{16}COOCH_3$	۱۸:۰C اشباع
۶۴/۲۷	۲۶/۵	اسید اولئیک $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOCH_3$	۱۸:۱C غیراشباع
۱۷/۰۹	۵۶/۹	اسید لنولیک $CH_3(CH_2CH=CH)_2(CH_2)_7COOCH_3$	۱۸:۲C غیراشباع
۸/۸	۰/۶	اسید لنولیک $CH_3(CH_2CH=CH)_3(CH_2)_7COOCH_3$	۱۸:۳C غیراشباع



شکل ۱. واکنش اپوکسی‌دار شدن تری‌گلیسرید [۸]



شکل ۲. طیف تبدیل فوریه مادون قرمز از روغن خام آفتابگردان (الف)، روغن آفتابگردان اپوکسی‌دار شده (ب)، روغن خام کلزا (ج) و روغن کلزای اپوکسی‌دار شده (د)

روغن خام کلزا و روغن کلزای اپوکسی‌دار شده از راه طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز بررسی شد (شکل ۲). از مقایسه طیف‌های روغن‌های خام با روغن‌های اپوکسی‌دار شده می‌توان فهمید که حضور پیک جدید در طیف FT-IR روغن‌های اپوکسی‌دار شده در فاصله  $cm^{-1}$  ۸۲۳ تا  $cm^{-1}$  ۸۴۳ نشان‌دهنده گروه‌های اپوکسی است که

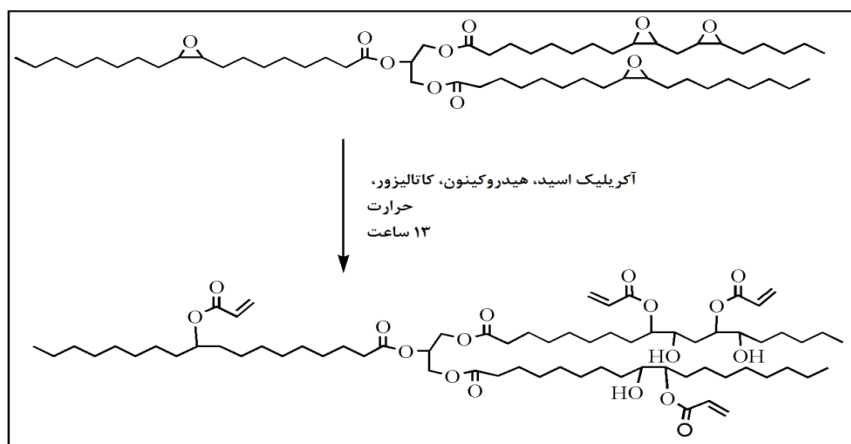
مهم‌ترین ویژگی مواد اپوکسی، محتوای اپوکسی آنهاست. با توجه به واکنش‌های جانبی، وجود کاتالیزور و احتمال برگشت واکنش و همچنین ناپایدار بودن حلقه اپوکسی و تبدیل شدن آن به گروه‌های OH تمام اتصال‌های دوگانه به حلقه‌های اپوکسی تبدیل نمی‌شوند. ساختار روغن خام آفتابگردان و روغن آفتابگردان اپوکسی‌دار شده و همچنین

است. همان‌طور که در شکل مشخص است، با اضافه شدن آکرلیک اسید به ترکیب روغن اپوکسی‌دار شده، در محل گروه‌های اپوکسی، گروه‌های آکرلیکی قرار می‌گیرند که سبب شاخه‌دار شدن ترکیب می‌شوند. این عمل در آماده کردن ماده برای پلیمر شدن و ایجاد پیوند عرضی (پخت رزین) مؤثر است. برخی از خواص رزین‌های اپوکسی آکرلیکی در جدول ۳ آورده شده است.

تأییدکننده نتیجه موفقیت‌آمیز واکنش اپوکسی‌دار شدن روغن آفتابگردان و گلزا است. بیک جدید در ناحیه  $\text{cm}^{-1}$  ۳۴۵۹ نشان‌دهنده گروه‌های هیدروکسیل است که بیانگر این است که گروه‌های اپوکسی در حین فرایند ممکن است باز شده باشند [۲، ۲۲]. برخی از خواص روغن‌های اپوکسی‌دار شده در جدول ۲ آورده شده است. واکنش بین روغن اپوکسی‌دار شده با آکرلیک اسید در شکل ۳ نشان داده شده

جدول ۲. خواص روغن آفتابگردان و گلزای اپوکسی‌دار شده

مشخصات	روغن آفتابگردان اپوکسی‌دار شده	روغن گلزای اپوکسی‌دار شده
شکل ظاهری	شیری رنگ	شیری رنگ
وزن مولکولی (g/mol)	در حدود ۱۰۰۰	در حدود ۱۰۰۰
اندازه اپوکسی (درصد)	۶/۲۵	۴/۵۳
گرانروی ( $30^\circ\text{C}$ , cp)	۴۱۰	۳۶۰
وزن مخصوص ( $25^\circ\text{C}$ , g.cm <sup>-3</sup> )	۱-۰/۹۹۲	۱-۰/۹۹۲



شکل ۳. فرایند تبدیل روغن اپوکسی‌دار به رزین اپوکسی آکرلیکی با استفاده از آکرلیک اسید

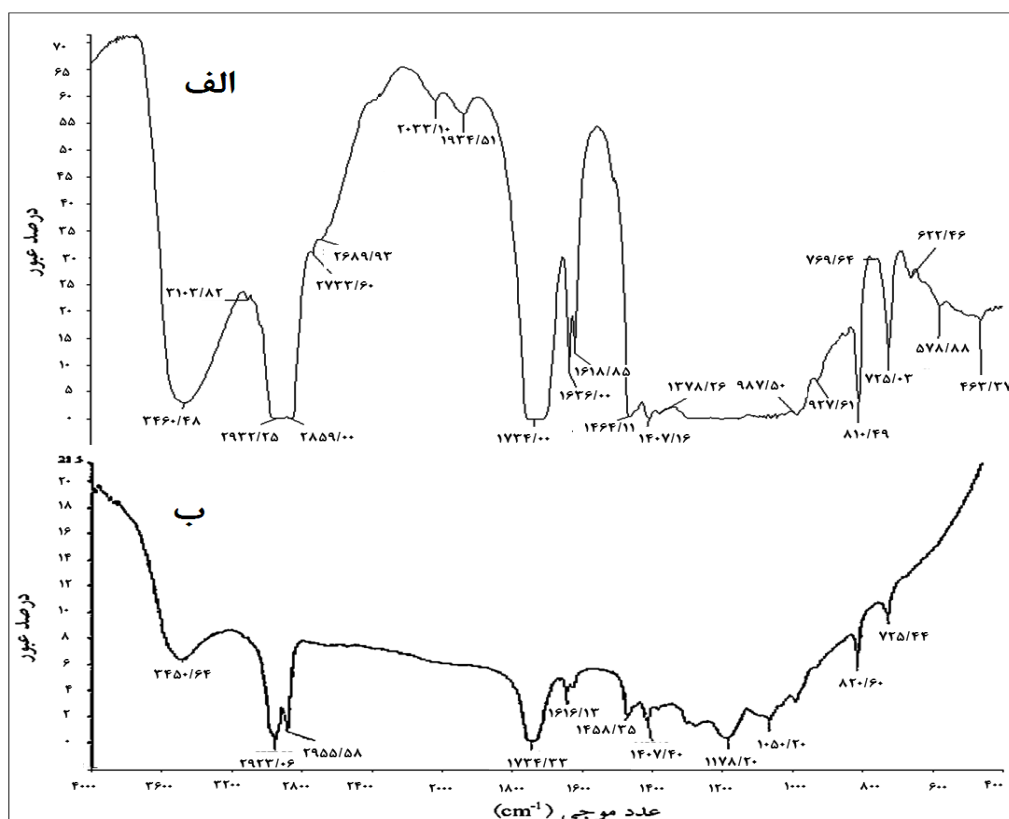
جدول ۳. خواص رزین‌های اپوکسی گلزا و آفتابگردان آکرلیکی

مشخصات	رزین آفتابگردان اپوکسی‌دار شده آکرلیکی	رزین گلزای اپوکسی‌دار شده آکرلیکی
شکل ظاهری	عسلی	عسلی روشن
وزن مولکولی ( $\text{g.mol}^{-1}$ )	۳۹۹۷	۳۶۵۰
گرانروی ( $30^\circ\text{C}$ , cp)	۲۲۰۰۰	۱۴۷۷۰
وزن مخصوص ( $25^\circ\text{C}$ , g.cm <sup>-3</sup> )	۱/۰۵۲	۱/۰۵۰

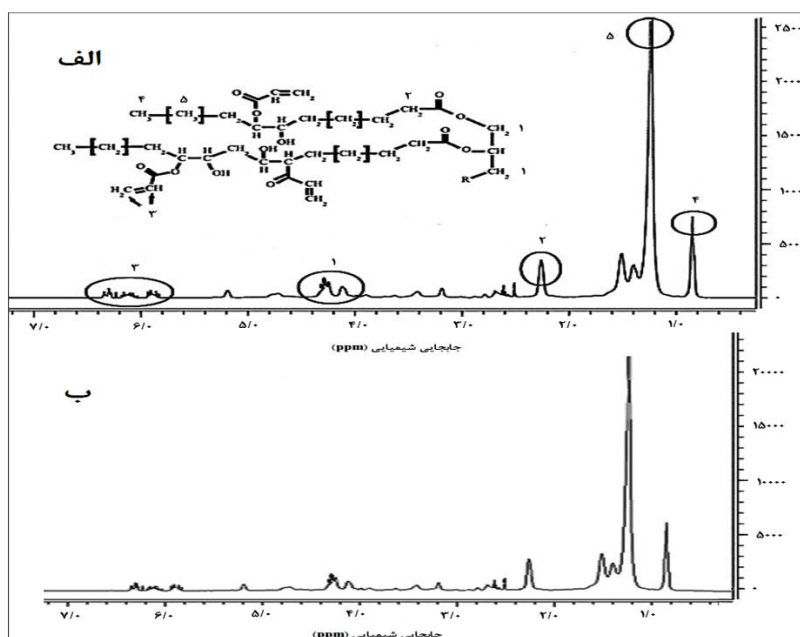
خواصی در حدود رزین سویای آکرلیکی (گرانروی در حدود  $15610 \text{ cp}$  و چگالی در حدود  $1/25 \text{ g.cm}^{-3}$ ) [۲] دارند و گزینه‌های مناسبی همانند رزین سویای آکرلیکی برای استفاده در صنعت به‌شمار می‌روند.

طیف تبدیل فوریه مادون قرمز از رزین‌های اپوکسی آفتابگردان و کلزای آکرلیکی در شکل ۴ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که شدت قله مربوط به ارتعاش حلقه اپوکسی که بین  $823 \text{ cm}^{-1}$  تا  $845 \text{ cm}^{-1}$  تشکیل می‌شود کاهش یافته است و قله‌های مربوط به پیک  $\text{C}=\text{CH}_2$  گروه آکرلیک نیز در طول موج  $1620 \text{ cm}^{-1}$  و  $1636 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده‌اند که نشان‌دهنده پیوند آکرلیک روی زنجیر روغن آفتابگردان اپوکسی‌دار است [۴]. طیف رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن از رزین‌های اپوکسی آفتابگردان و کلزای آکرلیکی در شکل ۵ نشان داده شده است.

با مقایسه جدول‌های ۲ و ۳ می‌توان فهمید که تغییر شکل ظاهری از مایع شیری‌رنگ به عسلی و همچنین افزایش چگالی، گرانروی و وزن مولکولی همگی حاکی از واکنش بین گروه‌های اپوکسی و آکرلیک اسید است و در واقع گروه‌های آویزان آکرلیکی و هیدروکسیل سبب آثار متقابل بین زنجیرها با ایجاد پیوند هیدروژنی و عدم لیز خوردن زنجیرها روی یکدیگر می‌شوند و گرانروی افزایش می‌یابد. همان‌طور که از جدول ۳ مشخص است، رزین اپوکسی آفتابگردان آکرلیکی، گرانروی، وزن مخصوص و وزن مولکولی بیشتری نسبت به رزین اپوکسی کلزای آکرلیکی دارد که دلیل آن را می‌توان بیشتر بودن اندازه گروه‌های اپوکسی روغن آفتابگردان اپوکسی‌دار شده ( $6/25$  درصد) نسبت به روغن کلزای اپوکسی‌دار شده ( $4/53$  درصد) دانست. نتایج حاصل از جدول ۳ نشان می‌دهد که رزین‌های ساخته‌شده از روغن‌های کلزا و آفتابگردان،



شکل ۴. طیف تبدیل فوریه مادون قرمز از رزین اپوکسی آفتابگردانی آکرلیکی (الف) و رزین اپوکسی کلزای آکرلیکی (ب)



شکل ۵. طیف رزونانس مغناطیسی هسته پروتون از رزین اپوکسی آفتابگردان آکرلیکی (الف) و رزین اپوکسی کلزای آکرلیکی (ب)

و وزن مولکولی بیشتری از رزین اپوکسی کلزای آکرلیکی دارد که دلیل آن را می‌توان بیشتر بودن اندازه گروه‌های اپوکسی روغن آفتابگردان اپوکسی‌دار شده (۶/۲۵ درصد) نسبت به روغن کلزای اپوکسی‌دار شده (۴/۵۳ درصد) دانست؛ چراکه روغن آفتابگردان نسبت به روغن کلزا، متوسط اتصال دوگانه بیشتری در ساختار خود دارد. از مزیت مهم این رزین‌ها می‌توان به تهیه تخته‌خردچوب از آنها اشاره کرد که با توجه به استفاده نکردن از فرمالدهید، نسبت به رزین‌های اوره‌فرمالدهید بسیار مستحکم‌تر و سازگارتر با محیط زیست است.

#### سپاسگزاری

نویسندگان مقاله از حمایت‌های مالی معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه گلستان صمیمانه تشکر می‌کنند.

همان‌طور که در شکل ۵ مشخص است، طیف هیدروژن‌های مربوط به گروه‌های اپوکسی، جابه‌جایی شیمیایی آن در حدود ۳ ppm است، حذف، و طیف هیدروژن‌های گروه‌های آکرلیکی در ۵/۸ تا ۶/۵ ppm مشخص است. این امر نشان‌دهنده وقوع واکنش آکریل‌دار شدن و تبدیل روغن‌های اپوکسی‌دار شده به رزین‌های اپوکسی آکرلیکی است.

#### نتیجه‌گیری

نتایج تحقیق نشان داد که رزین‌ها دارای خواص قابل ملاحظه‌ای با رزین‌های بر پایه نفت هستند و بنابراین آن‌ها را به جایگزین خوبی برای چسب‌های بر پایه نفت تبدیل می‌کند. میزان اپوکسیداسیون عامل مهمی در خواص نهایی این رزین‌ها می‌باشد. به همین دلیل رزین اپوکسی آفتابگردان آکرلیکی تهیه شده در این تحقیق، گرانبوی، وزن مخصوص

#### References

- [1]. Pérez, J.E., Haagensohn, D.M., Pryor, S.W., Ulven, C.A., and Wiesenborn, D.P. (2009). Production and characterization of epoxidized canola oil. Transactions of the ASABE, 52(4): 1289-1297.
- [2]. Shakeri, A., Tabarsa, T., and Tasoji, M. (2010). Investigation the properties of acrylated epoxidized science and technology soy oil-wheat straw particle board. Iranian Journal of Polymer Science and Technology, 23(1): 29-39.



- [3]. Derawi, D., and Salimon, J. (2010). Optimization on epoxidation of palm olein by using performic acid. *E-Journal of Chemistry*, 7(4): 1440-1448.
- [4]. Petrović, Z.S., Zlatanić, A., Lava, C.C., and Sinadinović-Fišer, S. (2002). Epoxidation of soybean oil in toluene with peroxyacetic and peroxyformic acids-kinetics and side reactions. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 104(5): 293-299.
- [5]. Tasooji, M., Tabarsa, T., Khazaeian, A., and Wool, R.P. (2010). Acrylated epoxidized soy oil as an alternative to urea-formaldehyde in making wheat straw particleboards. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 24(8-10): 1717-1727.
- [6]. Santacesaria, E., Renken, A., Russo, V., Turco, R., Tesser, R., and Di Serio, M. (2012). Biphasic model describing soybean oil epoxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in continuous reactors. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 51(26): 8760-8767.
- [7]. He, W., Fang, Z., Ji, D., Chen, K., Wan, Z., Li, X., Gan, H., Tang, S., Zhang, K., and Guo, K. (2013). Epoxidation of soybean oil by continuous micro-flow system with continuous separation. *Organic Process Research and Development*, 17(9): 1137-1141.
- [8]. Alsagayar, Z.S., Rahmat, A.R., Arsad, A., Fakhari, A., Binti, W.N., and Tajulruddin, W. (2015). Mechanical Properties of Epoxidized Palm Oil/Epoxy Resin Blend. *Applied Mechanics and Materials*, 695: 655-658.
- [9]. Xin, J., Li, M., Li, R., Wolcott, M.P., and Zhang, J. (2016). Green Epoxy Resin System Based on Lignin and Tung Oil and Its Application in Epoxy Asphalt. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4(5): 2754-2761.
- [10]. Kadam, A., Pawar, M., Yemul, O., Thamke, V., and Kodam, K. (2015). Biodegradable biobased epoxy resin from karanja oil. *Polymer*, 72: 82-92.
- [11]. Pin, J.M., Sbirrazzuoli, N., and Mija, A. (2015). From Epoxidized Linseed Oil to Bioresin: An Overall Approach of Epoxy/Anhydride Cross-Linking. *chemistry and sustainability energy and material*, 8(7): 1232-1243.
- [12]. Baroncini, E.A., Kumar Yadav, S., Palmese, G.R., and Stanzione, J.F. (2016). Recent advances in bio-based epoxy resins and bio-based epoxy curing agents. *Journal of Applied Polymer Science*, 133(45): 1-19.
- [13]. Dian, N.L.H.M., Sundram, K., and Idris, N.A. (2007). Effect of chemical interesterification on triacylglycerol and solid fat contents of palm stearin, sunflower oil and palm kernel olein blends. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 109(2): 147-156.
- [14]. Dweib, M.A., Hu, B., Shenton, H.W. and Wool, R.P. (2006). Bio-based composite roof structure: Manufacturing and processing issues. *Composite Structures*, 74(4): 379-388.
- [15]. Pérez, J.D.E., Haagenson, D.M., Pryor, S.W., Ulven, C.A., and Wiesenborn, D.P. (2009). Production and characterization of epoxidized canola oil. *Transactions of the ASABE*, 52(4): 1289-1297.
- [16]. Cai, C., Dai, H., Chen, R., Su, C., Xu, X., Zhang, S., and Yang, L. (2008). Studies on the kinetics of in situ epoxidation of vegetable oils. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 110(4): 341-346.
- [17]. Standard Test Methods for Viscosity of Adhesives, Book of Standards, 15.06, D 1084-08, 2008.
- [18]. Standard Test Method for Density of Liquid Coatings, Inks, and Related Products, Book of Standards, 06.01, D 1475-13, 2013.
- [19]. Standard Practice for Molecular Weight Averages and Molecular Weight Distribution of Hydrocarbon, Rosin and Terpene Resins by Size-Exclusion Chromatography, Book of Standards, 06.03, D6579-11, 2015.
- [20]. Oxygen, O. (1997). Official and Recommended Practices of the American Oil Chemists Society, AOCS Press, Champaign, 5<sup>th</sup> ed.
- [21]. Pratt, D.V., Voet, J.G., and Charlotte, W. (2006). Fundamentals of biochemistry: life at the molecular level (ed.), John Wiley and Sons, Hoboken, New Jersey.
- [22]. Saremi, K., Tabarsa, T., Shakeri, A., and Babanalbandi, A. (2012). Epoxidation of soybean oil. *Annals of Biological Research*, 3(9): 4254-4258.

## Synthesis, characterization and comparison of the Canola and Sunflower epoxy resins by using their oils

**M. Mohammadi**; M.Sc. Graduate of Polymer Chemistry, Chemistry Department, Golestan University, Gorgan, I.R. Iran

**M. Kazemnejadi\***; Ph.D. Candidate of Organic-Polymer Chemistry, Chemistry Department, Shiraz University, Shiraz, I.R. Iran

**A. Shakeri**; Associate Professor of Polymer Chemistry, Chemistry Department, University of Tehran, Tehran, I.R. Iran

**E. Fathollahi**; M.Sc. Graduate of Polymer Chemistry, Chemistry Department, Golestan University, Gorgan, I.R. Iran

(Received: 4 January 2016, Accepted: 30 July 2016)

### ABSTRACT

The aim of this study was synthesis of canola and sunflower epoxy resins using their corresponding oils. The acrylic epoxy resins from the canola and sunflower oils were successfully prepared. The oils were epoxidized by using the hydrogen peroxide ( $H_2O_2$ ) in a proportion of 1:7 from ( $C=C: H_2O_2$ ). The content of epoxidized Oil was studied by determination of epoxy value using titration method and fourier transform infrared (FT-IR) spectrometer. The results showed that the epoxy value was 6.25 and 4.53 % for canola and sunflower oil respectively. The canola and sunflower epoxidized oils were transformed to the acrylic canola and sunflower epoxy resin and chemical structures of the resins were investigated by FTIR and proton nuclear magnetic resonance ( $^1H$  NMR) spectrometer. Furthermore, the viscosity, molecular weight and special weight were measured. In addition, the content of fatty acids in the Golestan zone canola and sunflower oil were determined by the GC instrument. The results illustrated that both resins had several unique properties such as eco-friendly, non-toxic, economy, availability, and high adhesion.

**Keywords:** Acrylic acid, Epoxy resin, Sunflower oil, Canola oil, Gas chromatography.

---

\* Corresponding Author, Email: miladkazemnejad@yahoo.com, Tel: +989154253595