

مطالعه دمای ساخت و فرآیندهای تشکیل پوشش روغنی - رزینی ایرانی «روغن کمان»

علی نعمتی بابایلو^{۱*}، مهرناز آزادی بویاغچی^۲، فرهود نجفی^۲، محسن محمدی آچاچلوئی^۴

۱- استادیار، دانشکده حفاظت آثار فرهنگی، دانشگاه هنر اسلامی تبریز، تبریز ایران، صندوق پستی: ۴۵۶-۵۱۳۳۵

۲- دانشیار، دانشکده حفاظت و مرمت، دانشگاه هنر اصفهان، اصفهان، ایران، صندوق پستی: ۱۷۴۴

۳- دانشیار، گروه رزین و افزودنی‌ها، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵۴

۴- استادیار دانشکده حفاظت و مرمت، دانشگاه هنر اصفهان، اصفهان، ایران، صندوق پستی: ۱۷۴۴

چکیده

روغن کمان یکی از پوشش‌های محافظ مهم در آثار هنری ایران محسوب می‌شود که بر اساس مکتوبات تاریخی از ترکیبی از رزین دی‌ترپنویید سندروس و روغن بزرک در دمای جوش به دست می‌آید. همواره مساله روش ساخت و دمای پخت این محصول در منابع مختلف مورد بحث بوده است. بر همین اساس هدف این مقاله بررسی دمای پخت و تغییرات شیمیایی رخ داده در محصول طی آن است تا بتوان محصولی استاندارد جهت مصرف عمومی هنرمندان سنتی تهیه کرد. بر مبنای منابع پیشین سه رزین سندروس مراکشی، کلوفان و کوپال مانیل در کنار روغن بزرک برای تهیه روغن کمان انتخاب شده و با استفاده از آزمون‌های حرارتی DSC و TG/DTA تغییرات محصول در نسبت‌های مختلف از رزین و روغن در حین حرارت مورد بررسی قرار گرفته و تغییرات رخ داده در نهایت با طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه مورد بررسی قرار گرفته‌اند. نتایج نشان داد که دمای پخت محصول عمدتاً وابسته به تغییرات حرارتی روغن بوده و در حدود ۳۹۰-۳۸۰ درجه سانتی‌گراد رخ می‌دهد و واکنش‌های متیل‌زدایی، آروماتیک شدن و کربوکسیل‌زدایی برای تشکیل محصول نهایی رخ می‌دهد.

اطلاعات مقاله

تاریخچه مقاله:

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۶/۲۷

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۷/۸

در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۱/۳/۲۰

شاپا چاپی: ۱۷۳۵-۸۷۷۹

شاپا الکترونیکی: ۲۳۸۳-۲۱۶۹

DOR: 20.1001.1.17358779.1401.16.1.1.3

واژه‌های کلیدی:

پوشش روغن کمان

سندروس

کلوفان

کوپال

روغن بزرک

DSC

TG/DTA

FTIR

Study on Making Temperature and Formation Processes of Persian Resin-Oil Coating of “Kaman Oil”

Ali Nemati Babaylou^{*1}, Mehrnaz Azadi Boyaghchi², Farhood Najafi³, Mohsen Mohammadi Achachlouei²

1- Faculty of Cultural Materials Conservation, Tabriz Islamic Art University, P. O Box: 51665-456, Tabriz, Iran.

2- Faculty of Conservation, Art University of Isfahan, P. O Box: 1744, Isfahan, Iran.

3- Department of Resin and Additives, Institute for Color Science and Technology, P. O Box: 167654-654, Tehran, Iran.

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 08-09-2019

Accepted: 28-10-2020

Available online: 10-06-2022

Print ISSN: 1735-8779

Online ISSN: 2383-2169

DOR: 20.1001.1.17358779.1401.16.1.1.3

Keywords:

Kaman Oil coating

Sandarac

Colophony

Copal

Linseed Oil

DSC

TG/DTA

FTIR

ABSTRACT

"Kaman Oil" is one of the essential protective coatings of artworks in Iran, based on the old texts. It is made from diterpenoid resin and linseed oil at boiling point. This product's making method and temperature have always been discussed in various sources. Accordingly, this article aims to investigate temperature and chemical changes occurring in its production to obtain a standard product for use in traditional art. Therefore, according to the literature, three resins of Moroccan Sandarac, Colophony and Manilla Copal, and linseed oil were selected to produce "Kaman Oil." Thermal analysis of DSC and TG/DTA was used to examine changes in product properties during the heat treatment for different amounts of resin and oil. Finally, the chemical changes were studied with Fourier transform infrared spectroscopy. The result shows that the making temperature mostly depends on the oil changes and occurs between 380-390°C. Also, demethylation, aromatization, and decarboxylation reaction appeared at these temperatures to form the final product.

*Corresponding author: a.n.babaylou@tabriziau.ac.ir

a.n.babaylou@gmail.com



۱- مقدمه

روغن کمان از پوشش‌های مهم و پرکاربرد در هنر ایران است. از آن در پوشش نقاشی‌ها و آثار چوبی و ساخت انواع محصولات پوشش یافته با جلای روغنی همانند جلد، قلمدان و جعبه مقوایی استفاده شده و می‌شود [۶-۱]. علیرغم قدمت آن هنوز بسیاری از هنرمندان ایران علاقه بسیاری به آن داشته و در پی تهیه روغن کمان مرغوب هستند. از طرفی بسیاری از آثار هنر ایران با این نوع پوشش در موزه‌ها و مجموعه‌های جهان وجود دارد که حفظ و مرمت آنها نیاز به شناخت جامعی از آن دارد [۱۱-۷، ۴، ۳]. بر این اساس این پژوهش با هدف تهیه روغن کمان استاندارد در پی پاسخ به این سوالات است که روغن کمان در چه دمایی ساخته شده و تغییرات رخ داده در آن طی فرآیند پخت چیست؟ بدین منظور در این پژوهش با تهیه مواد اولیه بر اساس مطالعات پیشین و ارزیابی رفتار حرارتی آنها به بحث و تحلیل دمای استاندارد و تغییرات رخ داده در آن طی فرآیند پخت پرداخته خواهد شد.

روغن کمان و دستورالعمل آن در بسیاری از منابع کهن تا معاصر ارائه شده و بسیاری از پژوهشگران روغن کمان را ترکیبی از سندروس و روغن بزرک دانسته‌اند [۱۲]. اما ماهیت سندروس در منابع کهن مورد مناقشه بوده است و مطالعات معاصر نشان می‌دهد که در متون کهن و در بازار کنونی ایران سه رزین دی‌ترپنویید کوپال، سندروس و کلوفان با نام سندروس شناخته می‌شوند. به همین دلیل هرچند در متون کهن راتیانه را معادل کلوفان دانسته‌اند اما شناخت و تفکیک این رزین‌ها امری دشوار بوده و چنین مشکلی را در بازار ایجاد کرده است. همچنین بررسی متون قدیمی نیز نشان داده است که سندروس با ویژگی‌های متفاوت جغرافیایی و فیزیکی معرفی شده است که با سندروس، کوپال زنگبار و کلوفان هم‌خوانی دارد و با کهربا نیز مقایسه شده است [۱۶-۱۳].

ساختار رزین‌ها و نیز پوشش‌های روغنی-رزینی توسط پژوهشگران مورد مطالعه بوده است. ساختار رزین‌های دی‌ترپنویید مورد استفاده در ساخت جلاها در سه دسته عمده لبدان، پیماران و آبیان طبقه‌بندی می‌شوند [۲۰-۱۷]. آبیان‌ها و پیماران‌ها که بخش عمده ساختار کلوفان و ترانتین ونیزی و بخشی از سندروس را تشکیل می‌دهند پلیمر نمی‌شوند. به همین دلیل آنها را عمدتاً به صورت محلول در حلال‌هایی نظیر الکل به کار می‌برند. اما لبدان‌ها تشکیل دهنده بخش عمده رزین‌هایی همچون کوپال و سندروس هستند. این رزین‌ها پس از تراوش از درخت پلیمر می‌شوند. به همین دلیل به راحتی در حلال‌ها حل نمی‌شوند. به همین دلیل در گذشته آنها را در داخل یک روغن می‌جوشاندند تا از آنها جلا تهیه کنند [۲۲-۲۰]. بسته به دسترسی به نوع رزین و نیز تجارب هنرمندان نواحی مختلف جهان، این نوع رزین‌ها با دستورالعمل‌های گوناگونی برای ساخت جلا مورد

استفاده قرار می‌گرفتند. روغن کمان از جمله این نوع محصولات است که در ایران ساخته و مورد استفاده قرار می‌گرفت. محصولات مشابه غیر ایرانی تفاوت‌های زیادی با روغن کمان در نسبت مواد اولیه و دستورالعمل تهیه آن دارند. در منابع اشاراتی به تغییرات رخ داده در رزین‌های دی‌ترپنویید در حین حرارت در روغن شده است که مهم‌ترین آنها را می‌توان کربوکسیل‌زدایی آنها دانست [۱۷]. منابع قدیمی تنها از حرارت زیاد طی فرآیند پخت روغن کمان و احتیاط بسیار زیاد در حین ساخت آن به دلیل آتشگیری آن یاد کرده‌اند [۲۳]. از سویی پژوهشگران معاصر نیز عمدتاً به مساله سنتز پوشش‌های جدید می‌پردازند [۲۴، ۲۵]. پژوهشگران عرصه حفظ و مرمت آثار تاریخی نیز بیشتر بر شناخت ماهیت مواد تاریخی [۲۶، ۲۷] و به ویژه رنگدانه‌ها [۳۱-۲۸]، روش‌های شناسایی مواد [۳۲] و فرآیندهای تخریب آنها متمرکز هستند [۳۳] و کمتر به مقوله فرآیند ساخت توجه می‌کنند [۳۴]. همچنین برخی پژوهشگران نیز رنگ را به عنوان پوشش از منظر نمود دیداری و هنری آن دیده و بررسی کرده‌اند [۳۵]. بر این اساس تاکنون هیچ گونه مطالعه‌ای بر رفتار حرارتی محصول با هدف ساخت استاندارد آن متمرکز نشده است. به همین دلیل، شناسایی و تهیه مواد اولیه و ساخت روغن کمان در بین هنرمندان امری کاملاً تجربی بوده و تاکنون به صورت علمی تشریح نشده است. بر همین اساس، تنوع رزین و کم و زیاد شدن حرارت حین پخت روغن کمان در کیفیت آن تاثیر بسزایی می‌تواند داشته باشد که در این مقاله کوشش خواهد شد با بررسی فرآیندهای حرارتی آن به دستورالعمل نسبتاً دقیقی از روغن کمان دست یافته شود.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

برای مطابقت با نمونه‌های قدیمی روغن کمان، نمونه‌ها با سه رزین سندروس مراکشی، کوپال مانیل و کلوفان تهیه شده از Kremer Pigments Inc. ساخته شد. روغن بزرک، از دانه‌های بزرک حاصل از محصول کشت منطقه مغان در استان اردبیل تهیه و به روش فشرده‌سازی سرد، روغن‌گیری شد. مشخصات مواد اولیه در جدول ۱ آمده است.





پس از انتخاب و تهیه مواد بر اساس پیشینه مطالعاتی [۱۲] از هر رزین دو نمونه با نسبت‌های یک به یک و یک به دو با روغن بزرک تهیه شد و به وسیله تجزیه حرارتی مورد بررسی قرار گرفت. اعداد متصل به کد رزین و روغن در کد نمونه‌ها نشانگر نسبت آنها در این مقاله است.

۲-۲- ساخت نمونه‌ها

پس از بررسی و تحلیل نتایج آنالیزهای حرارتی، نمونه‌ها با نسبت‌های یک به یک و یک به دو از رزین و روغن در دماهای حاصل از آزمون‌های حرارتی تهیه شد (جدول ۲).

جدول ۱: مشخصات مواد اولیه بررسی شده.

Table 1: Characteristics of Studied Raw Materials.

No.	1	2	3	4
Material name	Moroccan Sandarac	Manila Copal	Colophony	Linseed Oil
Supplier	Kremer pigments Inc.			Ardabil, Moghan
Physical Form	Light Yellow Granules with the Impurity Natural		Yellow and Brittle Sheets	Cold Pressed Oil of Moghan flax seed
Sample Code	Sn	Lins	Col	Lins
Image				

جدول ۲: مواد اولیه و نسبت آنها در ساخت نمونه‌ها.

Table 2: Raw Materials and their Ratio in Made Samples

Resin	Moroccan Sandarac		Manila Copal		Colophony	
Code	Sn1-1Lins	Sn1-2Lins	MC1-1Lins	MC1-2Lins	Col1-1Lis	Col1-2Lis
Linseed Ratio	1	2	1	2	1	2
Resin Ratio	1	1	1	1	1	1

به ۱۰۰ با پودر KBr ساییده شده و پس از تهیه قرص، کلیه طیف‌ها طی ۳۲ پیمایش با تفکیک‌پذیری 4 cm^{-1} در محدوده 4000 cm^{-1} - ۴۰۰ ثبت شدند. کالبراسیون دستگاه پیش از هر آنالیز، با طیف هوا به‌عنوان زمینه انجام می‌شد.

۲-۳-۲- آنالیز گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC)

آنالیز گرماسنجی روبشی تفاضلی با دستگاه METTLER مدل DSC1 ساخت شرکت METTLER TOLEDO سوییس متصل به نرم‌افزار STAR[®] SW12.00 تحت اتمسفر هوا از دمای ۲۵ تا ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد با سرعت افزایش دما $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ و توقف به مدت یک دقیقه در دمای نهایی انجام پذیرفت.

۲-۳-۳- آنالیز گرما وزن‌سنجی (TG/DTA)

آنالیز گرما وزن‌سنجی با دستگاه Pyris Diamond ساخت شرکت Perkin Elmer از دمای ۳۰ تا ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد تحت اتمسفر نیتروژن با سرعت افزایش دما $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ انجام پذیرفت.

نکته مهمی که در تهیه نمونه‌ها وجود داشت این بود که در نسبت یک به یک از رزین و روغن در نمونه‌های سندروس - روغن و کوپال - روغن، علیرغم تغییر در نسبت افزایش دما نسبت به زمان و نیز افزایش زمان قرارگیری در دمای نهایی و آزمون چندباره آن، تمام رزین در روغن طی حرارت حل نشده و بخشی از آن وارد واکنش نمی‌شود. مضافاً اینکه غلظت نمونه بسیار بالاست و عملاً به عنوان جلا غیرقابل استفاده است و بایستی حتماً با یک حلال مخلوط شود. به همین دلایل نمونه‌های یک به یک پس از بررسی با تجزیه حرارتی و ساخت نمونه‌ها در دمای حاصل، از ادامه مطالعات کنار نهاده شدند و بررسی تغییرات ساختار با طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه تنها با نمونه‌های یک به دو از حجم رزین به روغن انجام گرفت.

۲-۳-۲- روش‌های دستگاهی

۲-۳-۱- طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه

طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه با دستگاه FTIR Spectrometer مدل Nicolet Nexus 470 ساخت شرکت Thermo Nicolet آمریکا، متصل به نرم‌افزار OMNIC نسخه ۶ انجام گرفت. نمونه‌ها به نسبت ۱

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مطالعه ویژگی حرارتی نمونه‌ها

برای بررسی تغییرات مواد اولیه هنگام پخت روغن کمان و حصول دمای مناسب پخت، ضرورت دارد تا ویژگی‌های طیفی و رفتار حرارتی مواد اولیه و نمونه‌ها مورد بررسی و تحلیل قرار گیرند.

۳-۱-۱- بررسی ویژگی حرارتی روغن بزرک

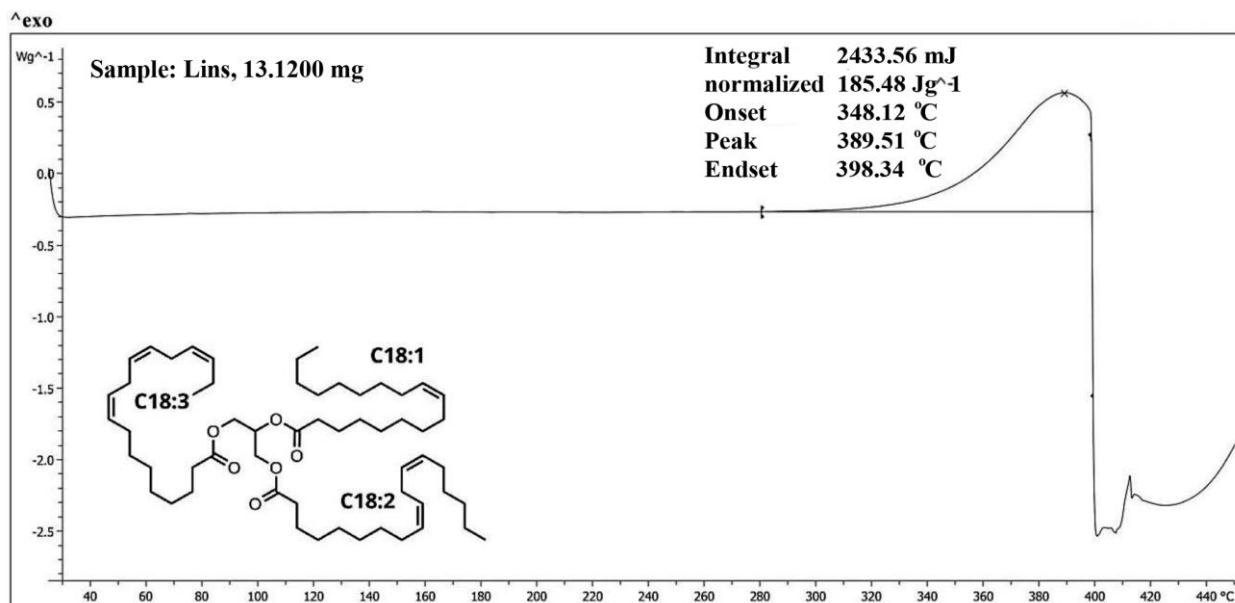
در نمودار DSC روغن بزرک (شکل ۱) تنها یک فرآیند حائز اهمیت دیده می‌شود؛ فرآیندی گرمازا که از دمای ۲۸۴ درجه سانتی‌گراد آغاز شده، در ۳۸۹ درجه سانتی‌گراد به اوج رسیده و در حدود ۳۹۸ درجه سانتی‌گراد به اتمام رسیده است. بخش عمده‌ای از ساختار مولکولی روغن بزرک متشکل از اسیدهای چرب اشباع نشده با پیوندهای دوگانه است [۱۷، ۳۶، ۳۷]. به طور کلی دگرگونی‌های روغن بزرک تحت حرارت در سه گام رخ می‌دهد: ۱۵۰ تا ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد که در ارتباط با تغییرات ساختاری ناشی از پیوندهای دوگانه در اسیدهای چرب اشباع نشده است [۳۸]. این فرآیندها می‌توانند منجر به واکنش‌های پری سیکنی شوند که بسته به تعداد پیوندهای دوگانه و نحوه اتصال آن‌ها در ساختار تری‌گلیسرید، دما و زمان حرارت‌دهی می‌توانند به اشکال مختلف رخ دهند [۳۹]. اما ممکن است با افزایش دما و تغییرات ساختاری دگرگون شوند. مرحله دوم از ۲۵۰ تا ۴۰۰

درجه سانتی‌گراد تجزیه ناشی از اکسید شدن حرارتی رخ می‌دهد که مهم‌ترین بخش تغییرات است و بالاتر از ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد تخریب کامل ساختار اتفاق می‌افتد. ابتدا گروه‌های پرکسید و پیوندهای دوگانه مزدوج شکل می‌گیرند و در دمای بیش از ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد گروه‌های پراکسی با تشکیل رادیکال‌ها تجزیه می‌شوند که ضمن واکنش با پیوندهای دوگانه فرآیند گرمازای تشکیل پیوندهای عرضی را پیش می‌برند [۳۸].

۳-۱-۲- بررسی و تحلیل ویژگی‌های حرارتی نمونه روغن

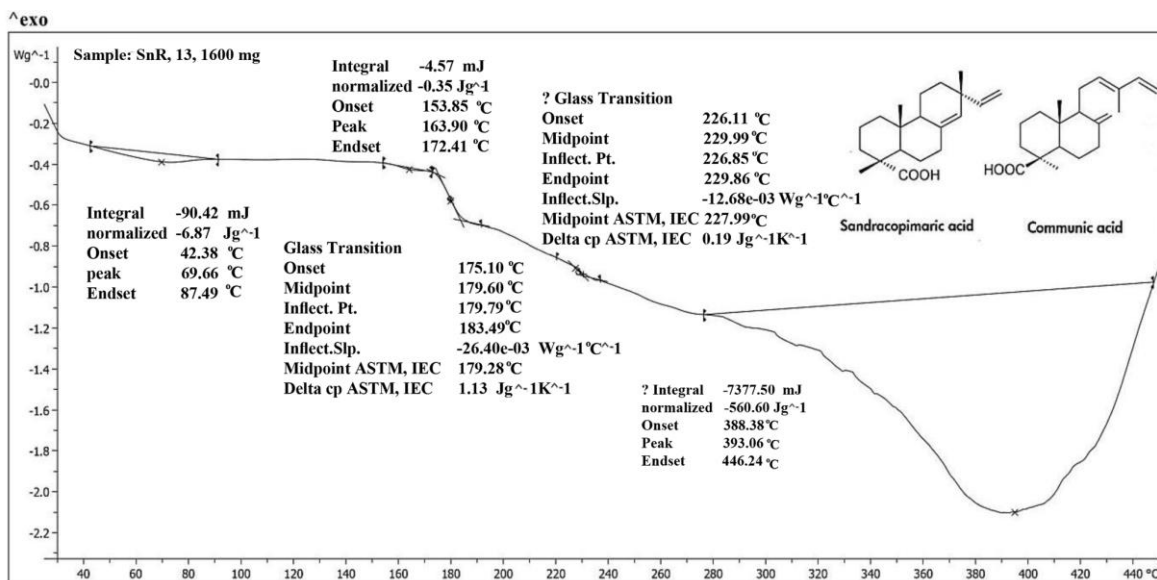
بزرک - سندروس

نمودار DSC سندروس مراکشی (شکل ۲) نشان‌دهنده دو واکنش گرماگیر است که مهم‌ترین آن‌ها فرآیندی است که از دمای ۳۸۸ درجه سانتی‌گراد آغاز شده، در دمای ۳۹۳ درجه سانتی‌گراد به اوج رسیده و در دمای ۴۴۶ درجه سانتی‌گراد به اتمام رسیده است. فرآیندهای گرماگیر عمدتاً شامل فرآیندهای تخریب ساختاری هستند. منابع مختلف واکنش‌های متیل‌زدایی، آروماتیک شدن و کربوکسیل‌زدایی را به‌عنوان مهم‌ترین واکنش‌ها تحت حرارت معرفی کرده‌اند. طی آن گروه کربوکسیل رزین شکسته و گاز CO₂ از آن آزاد می‌شود که منجر به اتصال ساختارهای حلقوی رزین به هم می‌شود.



شکل ۱: نمودار DSC روغن بزرک اردبیل [نگارندگان] و ساختار تری‌گلیسریدی آن [۳۶]

Figure 1: DSC diagram of Ardabil linseed oil [authors] and its triglyceride structure [36].



شکل ۲: نمودار DSC سندروس مراکشی کرمر و ساختارهای عمده آن.

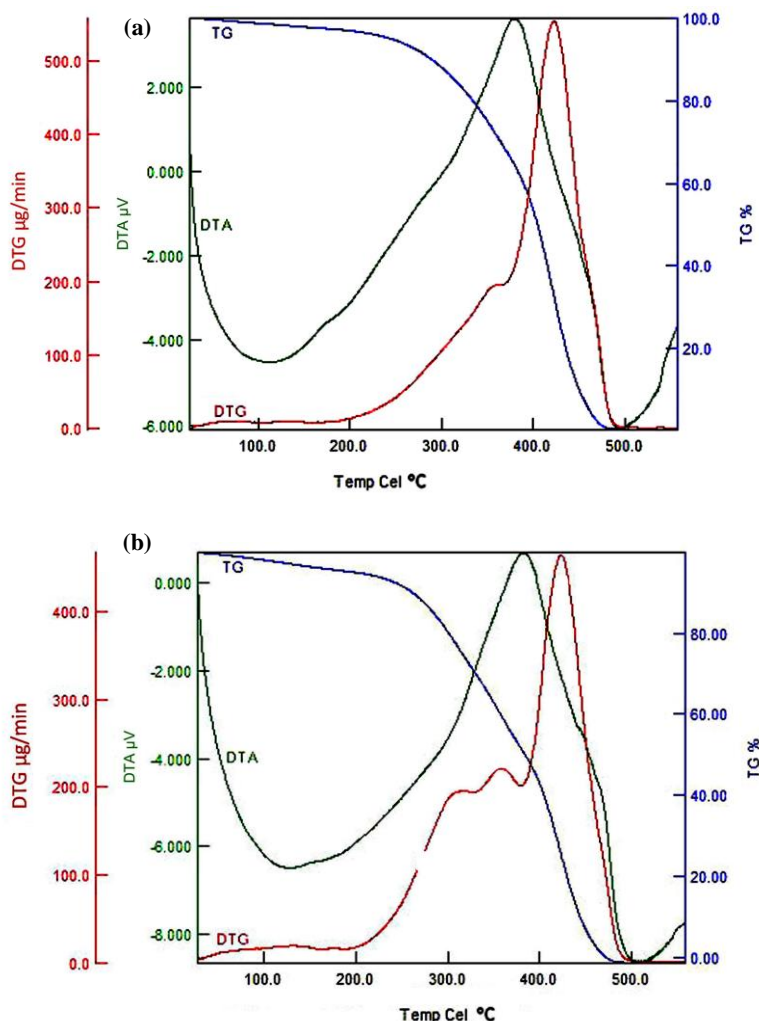
Figure 2: DSC diagram of Moroccan Sandarac Kremer pigments and its major structures.

حجم سندروس (شکل b ۳) نیز داده‌هایی نزدیک به نمونه پیشین حاصل می‌شود. فرآیند تخریب نهایی این محصول بر اساس نمودار DTG از دمای ۳۶۳ درجه سانتی‌گراد آغاز شده و در دمای ۴۲۲ درجه سانتی‌گراد به اوج رسیده است. دمای آغاز تخریب نمودار با قله نمودار DTA که در دمای ۳۷۹ درجه سانتی‌گراد دیده می‌شود هماهنگی نسبی دارد. شیب نمودار TG نیز در دو نقطه ۲۸۹ و ۴۰۴ درجه سانتی‌گراد بیشتر شده و وزن نمونه در این دو ناحیه به ترتیب ۸۹٫۹۸ و ۵۰٫۵۹ درصد نسبت به وزن اولیه نمونه است. بر این اساس با در نظر گرفتن داده‌های حاصل از نمودارهای DSC روغن بزرک و سندروس و نمودار TG-DTA محصول می‌توان انتظار داشت که فرآیندهای تشکیل محصول در این نسبت در حدود دمای 385 ± 5 درجه سانتی‌گراد کامل می‌شود.

بررسی تطبیقی و تحلیلی نمودارهای DSC و TG-DTA برای نمونه‌های سندروس - روغن بزرک نشان می‌دهد که مهم‌ترین واکنش‌ها در محدوده ۳۲۰-۴۳۰ درجه سانتی‌گراد رخ داده و نمونه بعد از دمای حدود ۳۸۰-۳۹۵ درجه سانتی‌گراد وارد فاز تخریب ساختاری می‌شود. فرآیندهای رخ داده در محدوده دمای ۲۵۰-۳۰۰ درجه سانتی‌گراد را می‌توان در ارتباط با کربوکسیل‌زدایی رزین و واکنش‌های پری سیکلی روغن دانست. بایستی در نظر داشت که اسید کامونیک به عنوان تشکیل دهنده بخش عمده ساختار سندروس و کوپال، پس از ترشح رزین از درخت پلیمر می‌شود. این بسپارش از طریق شاخه جانبی آن که شامل سه پیوند دوگانه است رخ می‌دهد [۴۱، ۴۰]. به همین دلیل واکنش‌های رخ داده در آنها طی حرارت را می‌توان در ارتباط با شکستن گروه کربوکسیل دانست که منجر به اتصال ساختارهای حلقوی رزین به هم می‌شود [۴۲، ۱۷].

بررسی نمودارهای TG-DTA می‌تواند اطلاعات دقیقی از فرآیندها در اختیار نهد. شکل ۳- الف نمودار TG-DTA مخلوط یک به یک سندروس و روغن بزرک (نمونه Sn1-1Lins) را نشان می‌دهد. نمودار DTA قله‌ای در دمای ۳۸۳ درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهد. اگر این نمودار را با دو نمودار TG و DTG تطبیق دهیم شاهد آغاز کاهش وزن در دماهای ۲۷۶ و ۳۹۴ درجه سانتی‌گراد خواهیم بود به طوری که وزن نمونه نسبت به وزن اولیه آن در این نقاط بر اساس نمودار TG به ترتیب ۸۷ و ۴۵٫۷۶ درصد بوده و شیب کاهش وزن از ۳۹۴ درجه سانتی‌گراد بیشتر شده است. در نمودار DTG نیز سه قله نمایان شده است اولین اوج در دمای ۳۱۹ درجه سانتی‌گراد آغاز شده و در ۳۵۲ درجه سانتی‌گراد به اوج رسیده و در ۳۷۹ درجه سانتی‌گراد فرود آمده است. سپس نمودار در همین نقطه دوباره اوج گرفته در ۴۲۲ درجه سانتی‌گراد به اوج رسیده و در دمای ۵۴۱ درجه سانتی‌گراد فرود آمده است. براساس این نمودارها می‌توان گفت که مهم‌ترین واکنش‌ها در محدوده ۳۱۹-۴۴۸ درجه سانتی‌گراد رخ داده و با توجه به شیب تند TG پس از دمای حدود ۳۹۰ درجه سانتی‌گراد که نشانگر افزایش سرعت کاهش وزن است و قله بزرگ و نهایی DTG که نشانگر آغاز فرآیند تخریب ساختاری است، می‌توان فرآیندهای تشکیل ساختار روغن کمان با این ترکیب را پیش از دمای ۳۹۰ درجه سانتی‌گراد دانست. بر اساس تطبیق دمای آغاز تخریب نمونه در نمودار DTG (۳۸۰ درجه سانتی‌گراد) و نقطه اوج نمودار DTA (۳۸۳ درجه سانتی‌گراد) با دمای واکنش‌های گرمازا و گرماگیر در روغن و سندروس می‌توان محدوده دمای 390 ± 5 را دمای انجام کامل واکنش‌های تشکیل محصول در این نمونه دانست.

از نمودار TG-DTA نمونه Sn1-2Lins (دو حجم روغن و یک



شکل ۳: نمودار TG-DTA مخلوط سرد سندروس کرمر و روغن بزرک؛ (a) با نسبت یک به یک؛ (b) نسبت یک به دو.

Figure 3: TG-DTA diagram of a cold mixture of Kremer Sandarac and linseed oil; (a): 1:2 , (b) 1:1 .

(شکل ۴). مهم‌ترین آن‌ها واکنشی است که در دمای ۳۸۶ درجه سانتی‌گراد به اوج رسیده است.

نمودار TG-DTA نمونه‌های MC1-1Lins و MC1-2Lins (شکل ۵) نشانگر رخداد واکنش‌ها در دو مرحله پیش و پس از دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد است. در نمودار DTG هر دو نمونه فرآیندی دیده می‌شود که از حدود دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد آغاز شده و در دمای ۲۹۹ درجه سانتی‌گراد به اوج رسیده است. این فرآیند را می‌توان همانند نمونه‌های پیشین در ارتباط با کربوکسیل‌زدایی رزین دانست. فرآیندهای دوم و متعاقباً سوم در هر دو نمونه از حدود دمای ۳۲۷ درجه سانتی‌گراد آغاز شده و در حدود ۳۷۰ درجه سانتی‌گراد به اوج رسیده و باز از همین دما آغاز و قله سوم را در حدود ۴۲۲ درجه سانتی‌گراد شکل داده است. این فرآیندها را می‌توان متعلق به بسپارش

با افزایش دما و انجام واکنش‌های تجزیه ساختاری و تشکیل پیوندهای عرضی در روغن با توجه به کربوکسیل‌زدایی رزین، می‌توان انتظار داشت که این دو ساختار جدید به هم پیوسته و تشکیل یک ماکرومولکول را می‌دهند. این فرآیند نشانگر این است که تغییرات ساختاری در رزین پیش از تغییرات ساختار روغن آغاز می‌شود. افزایش میزان رزین تأثیر اندکی در تغییر دمای ساخت نمونه دارد هرچند که ممکن است در سرعت انجام واکنش‌ها موثر بوده باشد.

۳-۱-۳- بررسی و تحلیل ویژگی‌های حرارتی نمونه روغن بزرک -

کوپال مانیل

نمودار DSC کوپال مانیل، شباهت فراوانی به نمودار سندروس مراکشی دارد و همانند آن دو واکنش گرماگیر در آن دیده می‌شود

شاخص ترین فرآیند گرمازا، در دمای ۲۶۳ درجه سانتی گراد رخ داده است. بلافاصله دو فرآیند گرماگیر در دماهای ۲۶۸ و ۲۸۴ درجه سانتی گراد رخ داده است و در نهایت یک فرآیند گرماگیر دیگر در ۳۵۹ درجه سانتی گراد رخ داده است. علت تفاوت عمده نمودار DSC این رزین با دو رزین پیشین می‌تواند مرتبط با مساله بسپارش رزین پس از ترشح باشد. ساختارهای آبتیان و پیماران بسپار نمی‌شوند اما ساختارهای لبدان بسپار می‌شوند. رزین کلوفان متشکل از اسید آبتیک و اندکی اسید پیماریک است. اسید آبتیک ساختاری ناپایدار در شرایط جوی دارد و به سرعت به اسید دهیدروآبتیک و سایر مشتقات آن تبدیل می‌شود [۴۳، ۴۴]. این ترکیبات در رزین کلوفان به نسبت‌های مختلف بسته به زمان تراوش تا آنالیز حضور دارند که هر کدام از آن‌ها می‌توانند فرآیندی گرماگیر یا گرمازا را در نمودار DSC نشان دهند. در حالی که به دلیل بسپارش، ساختارهای تشکیل دهنده کوپال و سندروس، نسبتاً یک پارچه می‌باشند که طبعاً نمودار DSC آن هم شامل فرآیندهای دگرگونی و تخریب آن خواهد بود.

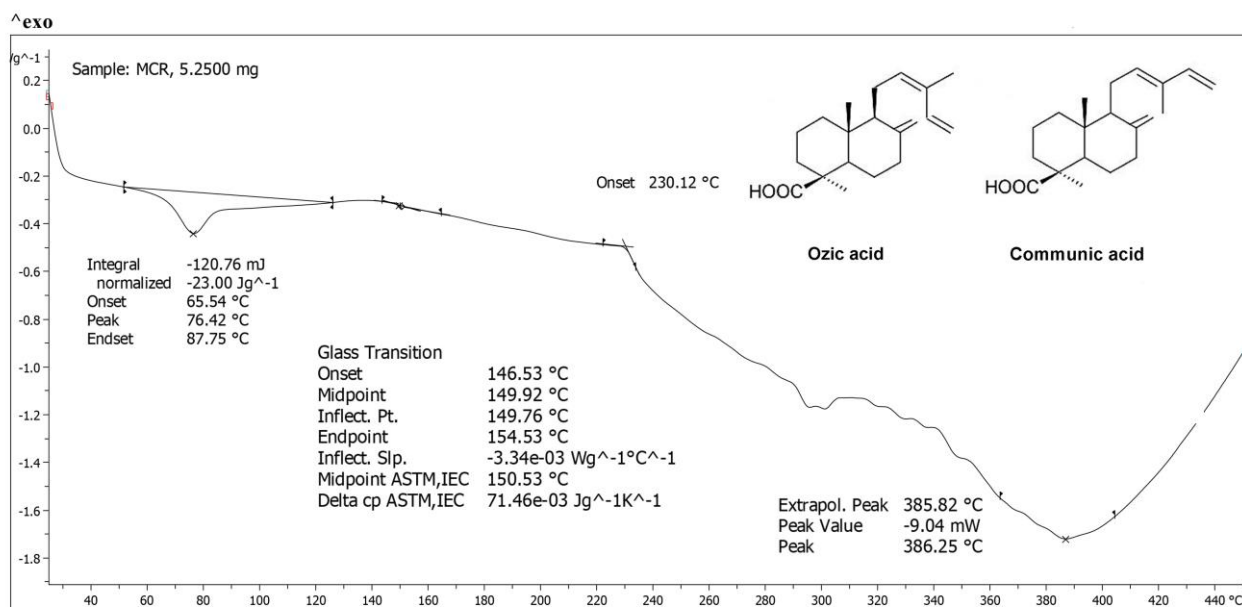
در نمودار TG-DTA نمونه‌های Col1-1Lins (نسبت یک به یک کلوفان و روغن) و Col1-2Lins (نسبت ۲ حجم روغن و یک حجم کلوفان) (شکل ۷) اشتراکاتی با نمودار DSC کلوفان و روغن بزرک دیده می‌شود. در نمودار DTG نمونه Col1-1Lins دو قله نمایان است. قله اول از دمای ۲۱۳ درجه سانتی گراد شروع شده در دمای ۲۹۳ درجه سانتی گراد به اوج رسیده و سپس در دمای ۳۴۰ درجه سانتی گراد فرود آمده است.

روغن از طریق اتصالات زنجیره و تشکیل پیوندهای عرضی دانست. اوج انجام فرآیندها بر اساس نمودار DTA برای نمونه MC1-1Lins (نسبت یک به یک روغن و کوپال) دمای ۳۸۱ درجه سانتی گراد و برای نمونه MC1-2Lins (نسبت دو حجم روغن و یک حجم کوپال) دمای ۳۸۶ درجه سانتی گراد است. همچنین نمودار TG در دو نقطه تغییر شیب داده و از دمای حدود ۳۹۰ درجه سانتی گراد با شیب تندتری به سمت کاهش وزن و تخریب ساختاری حرکت کرده است. با توجه به نمودار DSC کوپال و روغن بزرک و تطبیق اطلاعات حاصل از آن با نمودار TG-DTA این دو نمونه، می‌توان دمای 5 ± 385 درجه سانتی گراد را برای پخت نمونه MC1-1Lins و دمای 5 ± 380 درجه سانتی گراد را برای پخت نمونه MC1-2Lins مناسب دانست.

به طور کلی واکنش‌های رخ داده در این دو نمونه طی حرارت را می‌توان مشابه نمونه قبلی دانست با این تفاوت که کوپال از ساختار نسبتاً یک‌دستی شامل اسید کامونیک و انانتیومرهای آن تشکیل شده و بسپارش آن پس از ترشح از درخت بیش از سندروس می‌باشد. به همین دلیل طی حرارت‌دهی در روغن می‌تواند نتایج بهتری دهد.

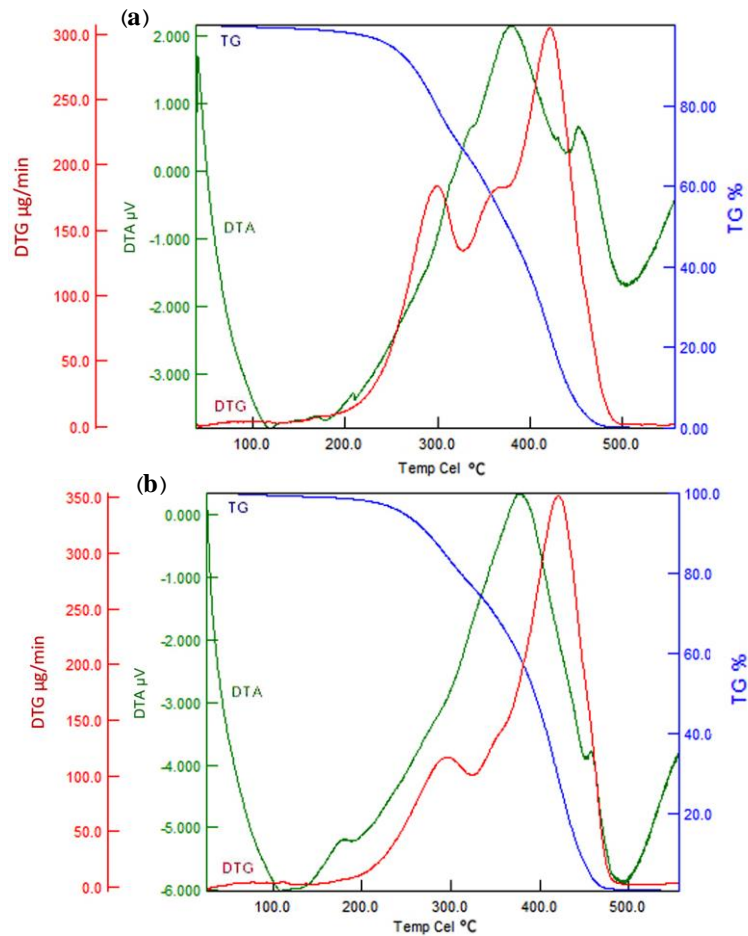
۳-۱-۴- بررسی و تحلیل ویژگی‌های حرارتی نمونه روغن بزرک - کلوفان

نمودار DSC کلوفان (شکل ۶)، شرایطی متفاوت از دو رزین دیگر نشان می‌دهد. در این نمودار فرآیندهای گرمازا پیش از ۲۶۳ درجه سانتی گراد رخ داده و فرآیندهای گرماگیر پس از این دما بوده‌اند.



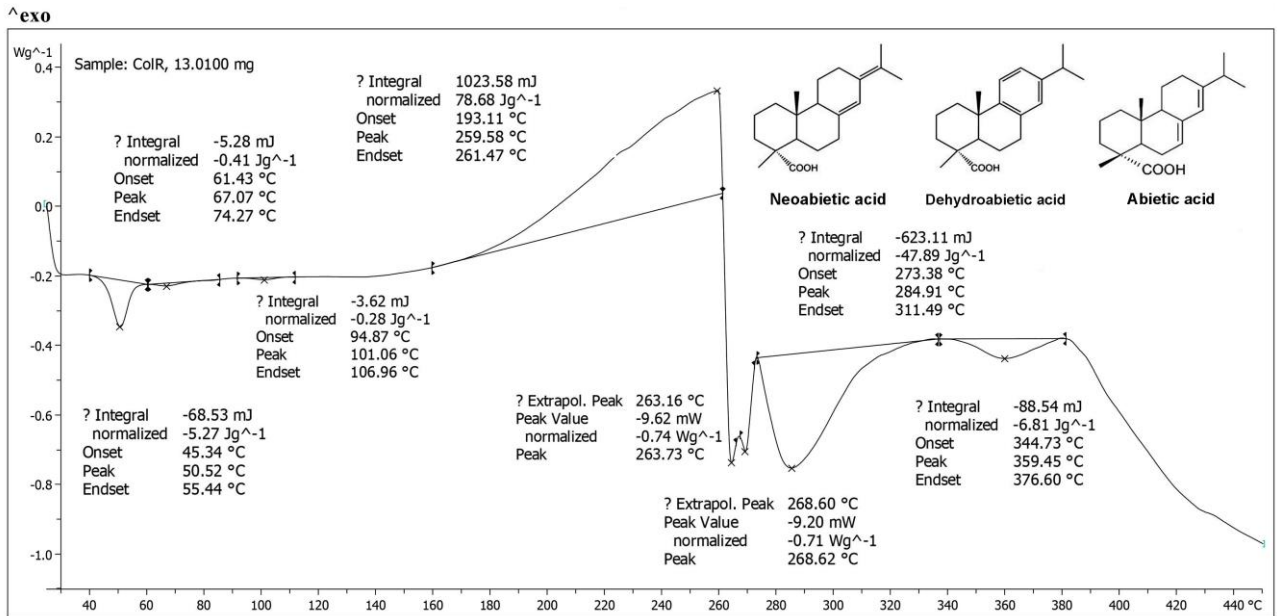
شکل ۴: نمودار DSC رزین کوپال مانیل و ساختارهای عمده آن.

Figure 4: DSC diagram of Manila Copal and its major structures.



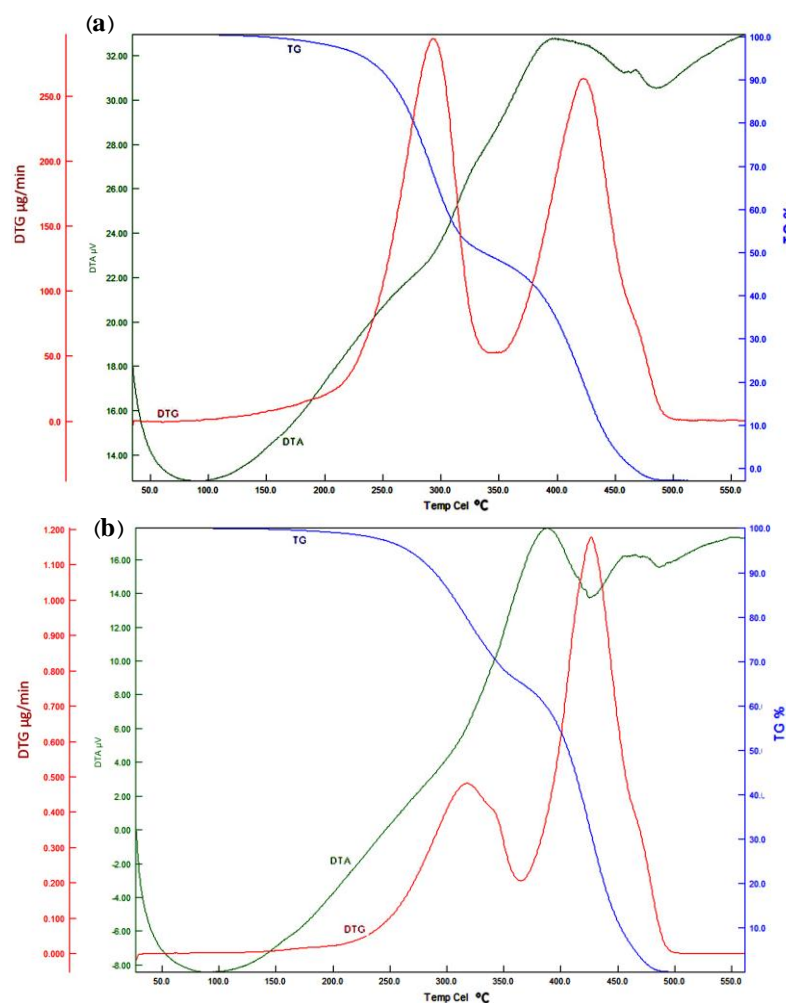
شکل 5: نمودار TG-DTA نمونه MC1-2Lins؛ (a)، نمودار TG-DTA نمونه MC1-2Lins؛ (b).

Figure 5: TG-DTA diagram of samples MC1-2Lins (a) and MC1-2Lins (b).



شکل 6: نمودار DSC رزین کلوفان کرم و ساختارهای عمده آن.

Figure 6: DSC diagram of Kremer Colophony and its major structures.



شکل ۷: نمودار TG-DTA نمونه Col1-1Lins (a)، نمودار TG-DTA نمونه Col1-2Lins (b).

Figure 7: TG-DTA diagrams of samples Col1-1Lins (a) and Col1-2Lins (b).

و در دمای ۳۶۳ درجه سانتی‌گراد فرود آمده است. قله دوم از همین نقطه آغاز شده در دمای ۴۲۶ درجه سانتی‌گراد به اوج رسیده و در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد فرود آمده است. نمودار TG این نمونه نشانگر دو کاهش وزن است. اولی در ۲۹۶ درجه سانتی‌گراد آغاز و در حدود ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد به اتمام رسیده است و با شیب ملایمی تا دمای ۳۸۰ درجه سانتی‌گراد ادامه یافته است. دومین کاهش وزن از حدود ۳۸۰ °C آغاز و در حدود ۴۹۰ °C به اتمام رسیده است. دومین فرآیند را در نمودار TG می‌توان آغاز تخریب ساختاری دانست. وزن نمونه در انتهای فرآیند اول و ابتدای فرآیند دوم به ترتیب ۶۸ و ۶۱ درصد است. نمودار DTA یک قله را در ۳۸۷ درجه سانتی‌گراد نشان می‌دهد. با توجه به تطبیق نمودارهای DSC روغن و کلوفان با نمودار TG-DTA این ترکیب، می‌توان دمای ۳۸۰ ± ۵ درجه سانتی‌گراد را برای پخت این ترکیب پیشنهاد داد.

با توجه به تطبیق نمودارهای فوق با نمودار DSC رزین و روغن بزرک می‌توان ادعان داشت که ابتدا ساختارهای رزین دچار دگرگونی

نمودار TG هماهنگی‌هایی با نمودار DTG دارد. در این نمودار دو گام فرود دیده می‌شود. گام اول از دمای حدود ۲۴۵ آغاز شده و در دمای حدود ۳۱۷ درجه سانتی‌گراد به اتمام رسیده و در این دما وزن نمونه باقی‌مانده ۵۳ درصد وزن نمونه اولیه است. از این نقطه تا دمای ۳۸۷ درجه سانتی‌گراد نمودار با شیب ملایمی ادامه یافته و شیب نمودار از دمای حدود ۳۸۷ درجه سانتی‌گراد (وزن نمونه ۴۰ درصد) بیشتر شده و در نهایت در حدود ۴۷۱ درجه سانتی‌گراد نمودار به کف رسیده است. نمودار DTA نشانگر یک منحنی ملایم با اوجی در حدود ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد و منحنی دیگری با اوج در ۳۹۹ درجه سانتی‌گراد دیده می‌شود. بر این اساس می‌توان دمای ۳۸۵ ± ۵ درجه سانتی‌گراد را برای ساخت این نمونه مناسب دانست.

در نمودار TG-DTA نمونه Col1-2Lins نیز شرایطی مشابه نمودار پیشین دیده می‌شود. با این تفاوت که در نمودار DTG منحنی اول بسیار کوتاه‌تر است. در این نمودار قله اول از دمای ۲۲۶ درجه سانتی‌گراد آغاز شده، در دمای ۳۱۷ درجه سانتی‌گراد به اوج رسیده

همچنین جذب ضعیف و کشیده‌ای در 3419 cm^{-1} شکل گرفته که با تشکیل و رشد جذب ضعیف و کشیده در ناحیه $2733-2674 \text{ cm}^{-1}$ ناشی از OH هماهنگ است. همچنین شاهد رشد قله‌ای کوچک در 967 cm^{-1} ناشی از پیوند دوگانه از نوع ترانس [۴۶، ۴۵] و پیدایش نوار جذب در نواحی 1035 cm^{-1} هستیم که احتمالاً به دلیل کششی C-O الکلی در استر باشد و به دلیل فرآیند تخریب تری‌گلیسرید و واکنش تعادلی الکل - اسید کربوکسیلیک و تشکیل کتون به وجود آمده است. علاوه بر این موارد، نوار جذب ناحیه 529 cm^{-1} ناشی از CCO خمشی و نواحی 582 و 420 cm^{-1} و نیز جذب ضعیف 1069 cm^{-1} از بین رفته‌اند.

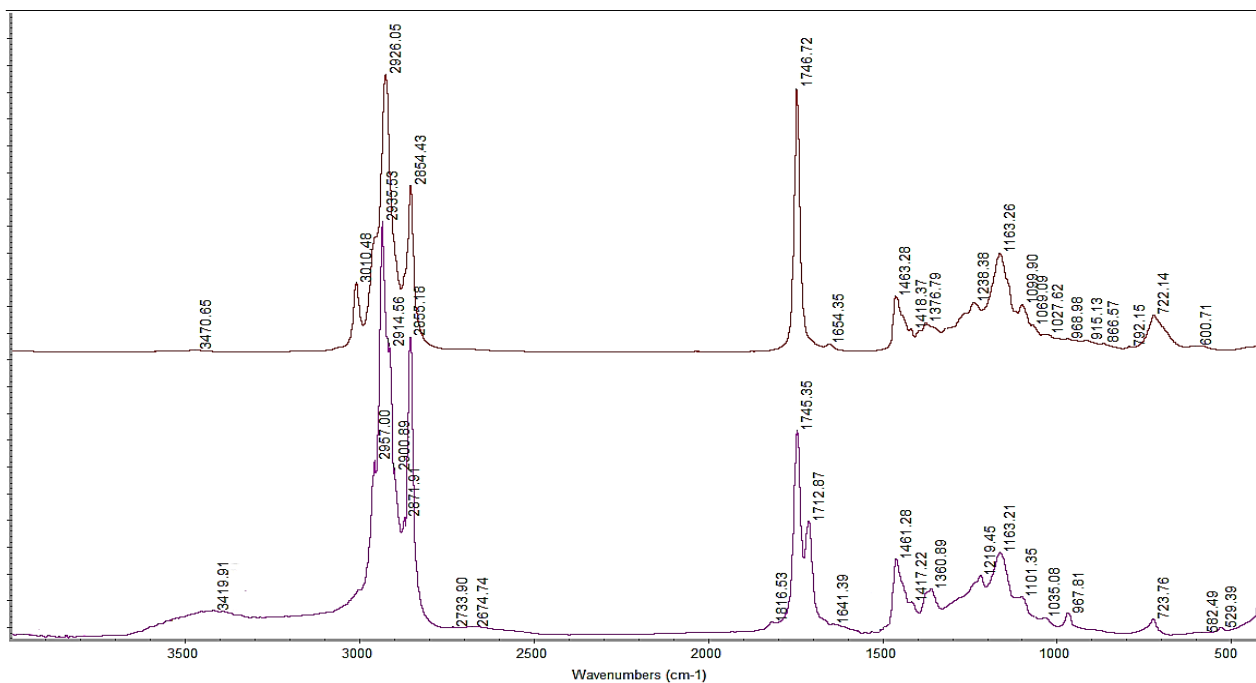
طیف زیر قرمز تبدیل فوریه نمونه قبل و پس از حرارت نشان دهنده تغییراتی در پیوند دوگانه C=C و گروه کربوکسیل است. از بین رفتن نوار جذب 3010 cm^{-1} و کاهش شدت نوار جذب 723 cm^{-1} نشان دهنده انجام واکنش‌هایی است که منجر به اتصال زنجیره از طریق حذف پیوندهای دوگانه است [۴۲، ۳۸]. علاوه بر این، حرارت دادن تری‌گلیسریدها - که ساختار روغن بزرگ متشکل از آنهاست - موجب اکسید شدن و انجام واکنش تعادلی در آنها می‌شود که منجر به آزاد شدن O و OH از ساختار آنها می‌شود. در ادامه اکسیداسیون از طریق فرآیند هیدروژن زدایی پیش می‌رود و گروه الکلی به گروه کتونی تبدیل می‌شود [۴۸، ۴۷]. به همین دلیل طی فرآیند حرارت، ظهور نوار جذب متوسط در ناحیه 1712 cm^{-1} ناشی از C=O کتون‌ها و نوار جذب 1035 cm^{-1} ناشی از C-O الکل‌ها دیده می‌شود. بایستی توجه داشت که به دلیل عدم ظهور جذب‌های مرتبط با حلقه نمی‌توان انجام واکنش‌های پری سیکی را در این دما تایید کرد به ویژه اینکه گروه‌های پراکسی تشکیل شده تا پیش از دمای 100 درجه، با تشکیل رادیکال‌ها در دمای بیش از آن تجزیه می‌شوند که ضمن واکنش با پیوندهای دوگانه فرآیند گرمزای تشکیل پیوندهای عرضی را پیش می‌برند؛ بر همین اساس واکنش‌های پری سیکی احتمالاً در دماهای پایین‌تری رخ می‌دهند و افزایش دما موجب گسست آنها و انجام پیوندهای عرضی و اتصال زنجیره می‌شود.

بر اساس تغییرات رخ داده در روغن بزرگ طی حرارت در دمای 390 درجه سانتی‌گراد می‌توان بسیاری از تغییرات رخ داده در ساختار ترکیبات رزین - روغن را تفسیر کرد. طیف نمونه روغن - کوپال (شکل ۱۰) تغییرات بیشتری را نسبت به دو نمونه دیگر از خود نشان می‌دهد و مقایسه طیف زیر قرمز تبدیل فوریه نمونه‌های رزین - روغن قبل و پس از پخت نشانگر تغییراتی در ساختار مولکولی به سمت تشکیل ساختاری جدید است. شدت نوارهای جذب محدوده $2950-2850 \text{ cm}^{-1}$ ناشی از CH متیل و متیلن در طیف نمونه سندروس - روغن (شکل ۹) تا حدودی کاهش یافته اما در نمونه کوپال - روغن و نمونه کلوفان - روغن (شکل ۱۱) نوار جذب ناحیه cm^{-1} 2926 تیزتر شده است.

شده و سپس با دگرگونی‌های رخ داده در روغن این ساختارها وارد واکنش با روغن می‌شوند. به‌ویژه این رخداد در دو ترکیب حاصل از کلوفان و روغن بزرگ کاملاً نمایان است. قله اول نمودار DTG در نمودارهای این دو ترکیب مرتبط با کلوفان است که در نسبت یک به یک تقریباً با قله دوم یکسان بوده و در نسبت یک به دو تقریباً نصف قله دوم است. بر این اساس می‌توان ادعان داشت که ابتدا فرآیندهای دگرگونی ساختاری تحت حرارت در رزین آغاز شده و سپس با انجام فرآیندهای دگرگونی روغن، رزین وارد واکنش با روغن می‌شود. با توجه به نمودارهای DSC روغن و کلوفان فرآیندهای پیش از دمای 300 درجه سانتی‌گراد عمدتاً مرتبط با تغییرات ساختاری کلوفان است [۱۶]. این تغییرات ابتدا شامل فرآیندهای تشکیل است چرا که نمودار DSC در دمای کمتر از 260 درجه سانتی‌گراد نشانگر فرآیندهای گرمزا بوده و فرآیندهای گرماگیر متعلق به بعد از این دما می‌تواند باشد. این فرآیندها می‌توانند در ارتباط با شاخه جانبی آبتان‌ها و پیماران‌ها باشند. فرآیندهای گرماگیر در رزین را می‌توان در ارتباط با گسست گروه کربوکسیل دانست که در دمای بالاتری رخ داده و در رزین‌های دیگر نیز دیده می‌شود. بنابراین پس از گسست گروه کربوکسیل رزین وارد واکنش با روغن شده و ساختار یکسانی را با آن تشکیل می‌دهد.

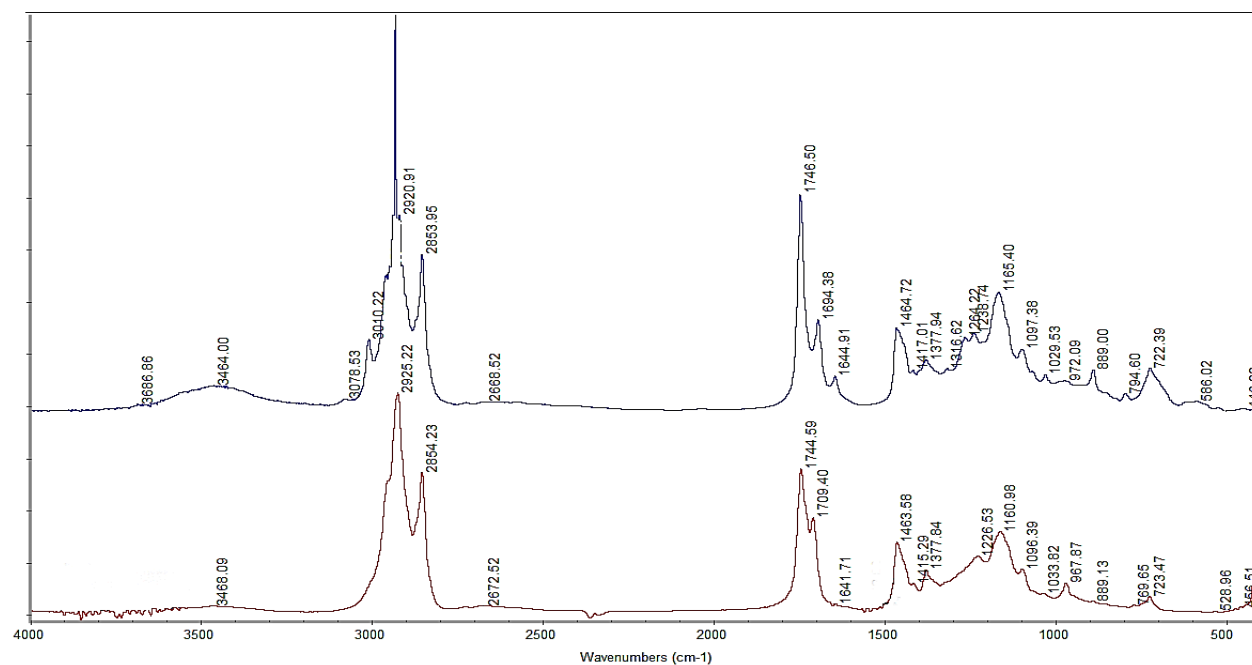
۳-۲- بررسی طیف زیر قرمز نمونه‌ها

برای بررسی تغییرات حرارتی مواد خام، روغن بزرگ به مدت 20 دقیقه در دمای 390 درجه سانتی‌گراد جوشانده شد. شکل ۸ طیف زیر قرمز تبدیل فوریه نمونه خام و نمونه پخته شده روغن بزرگ را نشان می‌دهد. در طیف زیر قرمز تبدیل فوریه روغن بزرگ پس از پخت می‌توان تغییراتی بدین شکل مشاهده کرد: نوار جذب متوسط در حدود 3010 cm^{-1} و نوار جذب ضعیف در 1654 cm^{-1} ناشی از C=C کششی کاملاً از بین رفته است. این تغییر با کاهش شدت نوار جذب 723 cm^{-1} - که ناشی از ارتعاشات خمشی خارج از صفحه C=C- است کاملاً هماهنگ است [۴۵، ۴۳]. نوار جذب ناحیه 1236 cm^{-1} به ناحیه 1218 cm^{-1} منتقل شده است. این تغییرات را می‌توان به تغییرات رخ داده در گروه کربوکسیل (C-O-H) نسبت داد [۴۶]. نوار جذب متوسطی در 1712 cm^{-1} تشکیل شده که ناشی از C=O کششی گروه کتون است. نوار جذب C=O در استرهای آلیفاتیک اشباع در ناحیه $1750-1735 \text{ cm}^{-1}$ نمایان می‌شود که در ساختار روغن پیش از حرارت در ناحیه 1746 cm^{-1} نمایان شده و پس از حرارت نیز حفظ شده است. اما نوار جذب جدید شکل یافته در 1712 cm^{-1} می‌تواند ناشی از اکسید شدن روغن و شکست ساختار تری‌گلیسرید باشد که تحت یک واکنش تعادلی با حرارت امکان رخداد دارند و منجر به تشکیل گروه‌های الکلی و در ادامه ساختار کتونی می‌شوند. نوار جذب کوچکی در 1816 cm^{-1} تشکیل شده و تغییراتی در محل نوار جذب 2926 cm^{-1} ناشی از CH کششی متقارن در CH_2 دیده می‌شود.



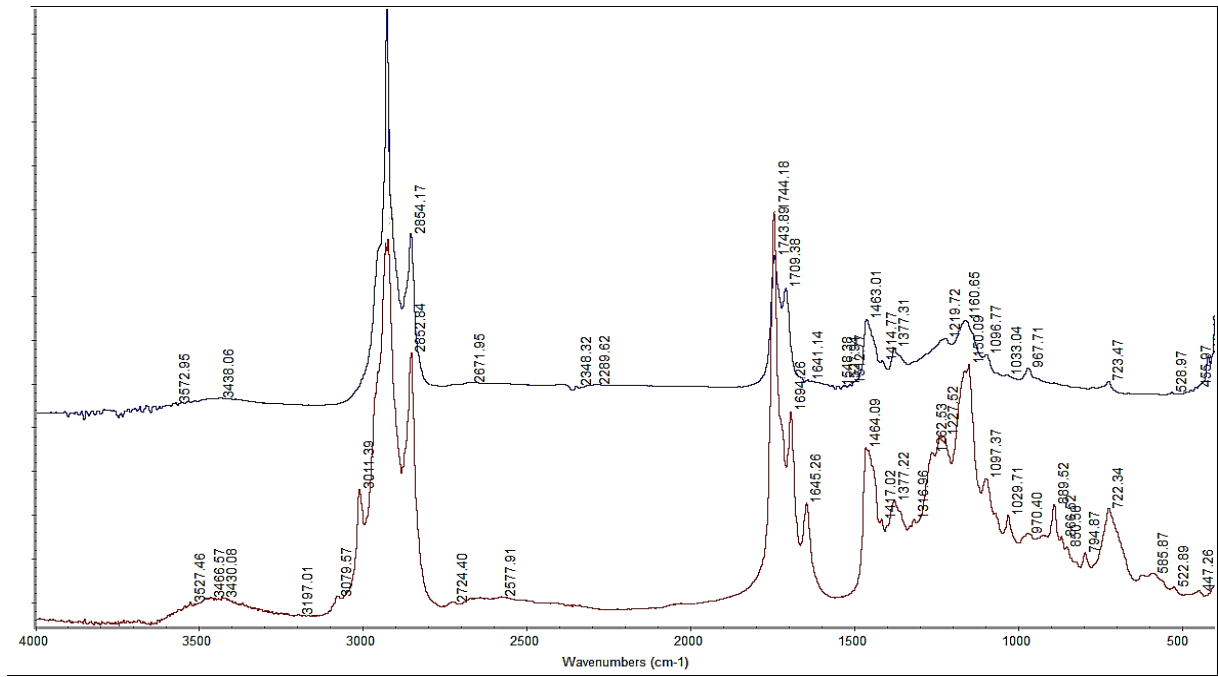
شکل ۸: طیف زیر قرمز تبدیل فوریه روغن بزرگ اردبیل؛ بالا: خام، پایین: پس از ۲۰ دقیقه حرارت در دمای ۳۹۰ درجه سانتی گراد.

Figure 8: FTIR of Ardabil linseed oil; Top: Raw, Below: After 20 minutes heat in 390 °C.



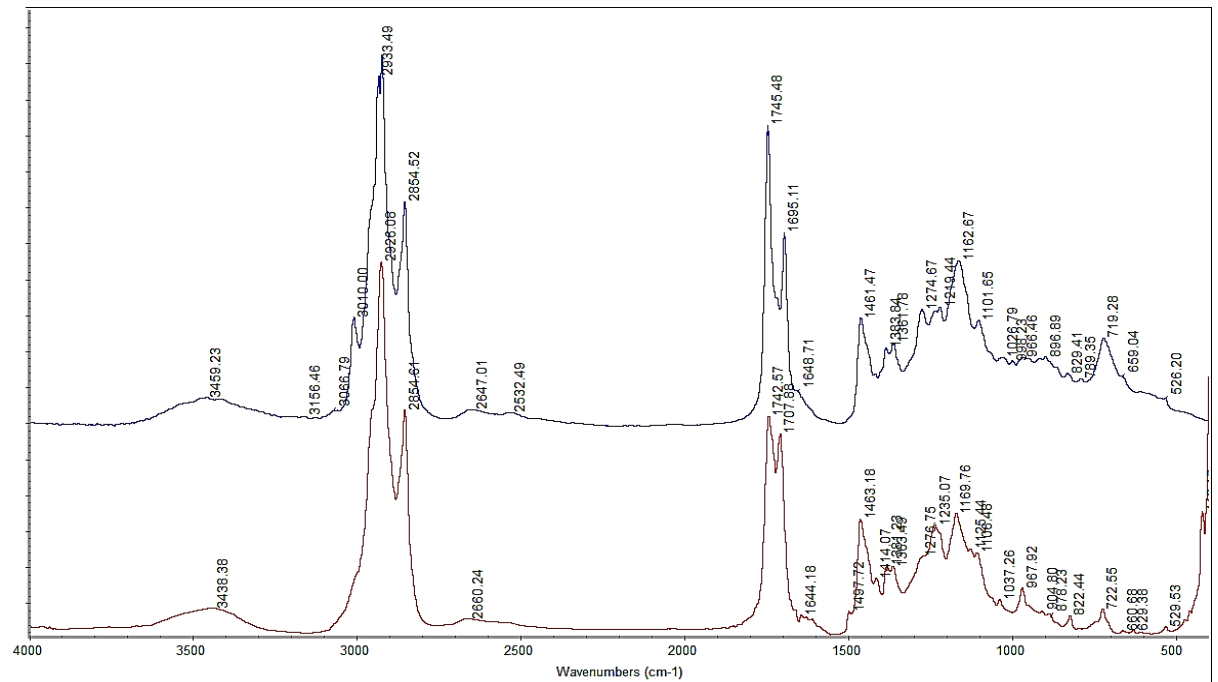
شکل ۹: طیف زیر قرمز تبدیل فوریه نمونه Sn1-2Lins؛ بالا مخلوط سرد، پایین پس از پخت در دمای ۳۸۵ درجه سانتی گراد.

Figure 9: FTIR spectrum of Sn1-2Lins samples; Top: cold mixture, below after baking at 385 °C.



شکل ۱۰: طیف مادون قرمز تبدیل فوریه نمونه MC1-2Lins؛ پایین مخلوط سرد، بالا پس از پخت در دمای ۳۸۰ درجه سانتی‌گراد.

Figure 10: FTIR spectrum of MC1-2Lins samples; Below: cold mixture, top after baking at 380 °C.



شکل ۱۱: طیف زیر قرمز تبدیل فوریه نمونه Col1-2Lins، بالا مخلوط سرد، پایین نمونه پخت شده در دمای ۳۸۵ درجه سانتی‌گراد.

Figure 11: FTIR spectrum of Col1-2Lins samples, Top: cold mixture, Below: sample baked at 385 °C.

پس از پخت از بین رفته‌اند. در هر سه نمونه همانند روغن، از شدت نوار جذب 3438 cm^{-1} نیز که ناشی از ارتعاشات خمشی خارج از صفحه $\text{C}=\text{C}$ - است، کاسته شده و همچنین نوار جذب ناحیه

نوار جذب 3010 cm^{-1} ناشی از $\text{C}=\text{C}$ در روغن در هر سه نمونه و نوار جذب‌های 3078 cm^{-1} در نمونه‌های کوپال و سندروس و 3066 cm^{-1} در کلوپان ناشی از کششی در $\text{CH}=\text{CRR}$ رزین

همراه با تغییر نوار جذب‌های محدوده‌های 1377 cm^{-1} و 1465 cm^{-1} به دلیل تغییر چرخش گروه‌های متیلن و چرخش قیچی گروه‌های متیلن جهت بسپارش محصول ناشی از انجام واکنش‌های بسپارش افزایشی وینیلی در شاخه جانبی رزین تفسیر می‌شود [۴۶، ۲۲]. تشکیل نوار جذب 1709 cm^{-1} ناشی از C=O کتونی مرتبط با فرآیندی است که طی آن با آزاد شدن O و OH حین حرارت در ساختار تری‌گلیسریدی روغن و انجام واکنش هیدروژن‌زدایی، گروه الکل و سپس کتون شکل می‌گیرد [۴۴]. در مجموع می‌توان فرآیندهای تخریب ساختاری رزین شامل کربوکسیل‌زدایی و انجام بسپارش افزایشی وینیلی را در کنار واکنش‌های منجر به تشکیل اتصالات عرضی و شکل‌گیری زنجیره برای تشکیل ساختار پلیمری جدیدی تایید کرد.

زمانی که این واکنش‌ها رخ می‌دهد CH اولفینی به ساختارهای دیگر تبدیل می‌شود که به خوبی در تغییرات شدت و شکل ناحیه CH در محدوده $2950-2850 \text{ cm}^{-1}$ و نواحی 1460 ، 1377 ، 1033 و 1020 cm^{-1} نمایان است. همچنین تغییرات رخ داده در ناحیه کربونیل عمدتاً با فرآیند تخریب گروه کربوکسیل در رزین در ارتباط است [۳۹]. با افزایش دما ابتدا گروه‌های مرتبط با اسید حذف می‌شوند که خود را به صورت تغییر در جذب OH ، CO و COO در طیف زیر قرمز تبدیل فوریه نشان می‌دهند. پیوندهای دوگانه اسیدهای چرب که در 1723 cm^{-1} و 3010 cm^{-1} جذب دارند نیز حذف می‌شوند. گروه وینیل در ساختار رزین احتمالاً وارد یک فرآیند بسپارش افزایشی شده است که در نمودارهای TG-DTA در محدوده دمای $300-200$ درجه سانتی‌گراد نمایان شده است که البته به دلیل فعال بودن این گروه در تشکیل ساختارهای پلیمری در خود رزین پیش از کاربرد آن در ساخت روغن کمان، ضعیف ظاهر شده است.

هرچند بخشی از فرآیندهای شرح داده شده در بالا همانند دگرگونی‌های ساختاری روغن و کربوکسیل‌زدایی در رزین به خوبی در نمونه کلوفا ن نیز دیده می‌شود اما تغییرات گسترده رخ داده در دو نمونه سندروس و کوپال را نمی‌توان در این نمونه دید. علت این امر را می‌توان در تنوع ساختاری این رزین جستجو کرده و در واقع اذعان داشت که در نمونه‌های پیشین احتمال تشکیل ماکرومولکولی متشکل از ساختار پلیمری رزین و روغن وجود داشته و در این نمونه اتصال رزین و روغن ساختارهای کوچک‌تری را شکل می‌دهند.

۴- نتیجه‌گیری

بررسی ترکیب روغن بزرک با سه رزین کلوفا ن، کوپال مانیل و سندروس با TG-DTA و DSC نشان داد که روغن کمان در دمایی بین $380-390$ درجه سانتی‌گراد حاصل می‌شود که تطبیق آن با دمای جوش روغن بزرک نشانگر آن است که در این فرآیند دمای روغن برای انجام واکنش‌ها اهمیت بیشتری دارد. عمده واکنش‌های

889 cm^{-1} در طیف نمونه‌های کوپال و سندروس و 896 cm^{-1} در نمونه کلوفا ن ناشی از CH خمشی در گروه وینیل رزین نیز پس از پخت دیده نمی‌شوند [۴۹]. نوار جذب 1026 cm^{-1} در نمونه کلوفا ن و 1020 cm^{-1} در نمونه کوپال از بین رفته و نوار جذبی در 1037 cm^{-1} برای نمونه کلوفا ن و 1033 cm^{-1} برای نمونه کوپال پدیدار شده است که می‌تواند ناشی از $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ باشد.

در ناحیه کربونیل نوار جذب متوسط در ناحیه 1645 cm^{-1} مربوط به C=C کششی و خمشی در وینیل رزین و نوار جذب ناحیه 1695 cm^{-1} ناشی از C=O کششی در هر سه نمونه کاملاً از بین رفته است که اولی می‌تواند نشانگر دگرگونی در پیوند دوگانه C=C وینیل در شاخه جانبی ساختارهای لبدان و پیماران رزین باشد. همچنین در هر سه نمونه شدت نوار جذب 1745 cm^{-1} (C=O کششی) کاسته شده و در نمونه سندروس، شانه‌ای در 1718 cm^{-1} دیده می‌شود و نوار جذب جدیدی در 1709 cm^{-1} و در نمونه کلوفا ن در 1707 cm^{-1} ناشی از C=O استری در روغن شکل گرفته است.

در همه نمونه‌ها نوار جذب‌های 794 cm^{-1} و 3404 cm^{-1} ناشی از ارتعاشات OH از بین رفته و از شدت نوار جذب‌های نزدیک به 2700 cm^{-1} کاسته شده و نوار جذب‌های مرتبط با OH کربوکسیلیک اسید در محدوده $2724-2578 \text{ cm}^{-1}$ از بین رفته‌اند که می‌توان آن را مرتبط با کاهش شدت نوار جذب 1411 cm^{-1} ناشی از COOH روغن نیز دانست. علاوه بر این در نمونه کلوفا ن شاخصی در 1497 cm^{-1} و نوار جذبی در 1125 cm^{-1} شکل گرفته‌اند.

نوار جذب 1262 cm^{-1} در نمونه سندروس و 1275 cm^{-1} در نمونه کلوفا ن ناشی از CO استری از بین رفته است. در ارتباط با گروه کربوکسیل نوار جذب 794 cm^{-1} در سندروس و 789 cm^{-1} در کلوفا ن ناشی از OH خمشی رزین کاملاً حذف شده و در نمونه سندروس نوار جذب‌های دوگانه 1227 cm^{-1} و 1240 cm^{-1} ناشی از COH خمشی رزین جای خود را به نواری در 1219 cm^{-1} ناشی از همان ارتعاش داده است. اما در نمونه کلوفا ن نوار جذب موجود در 1219 cm^{-1} ضعیف‌تر شده و نوار جذب 1235 cm^{-1} تقویت شده است.

در نمونه سندروس نوار جذب 1097 cm^{-1} ناشی از CO کششی در روغن ضعیف‌تر شده و نوارهای نزدیک به هم در 1150 cm^{-1} و 1165 cm^{-1} جای خود را به نوار متوسطی در 1160 cm^{-1} داده است که می‌تواند ناشی از تغییرات رخ داده در CO کششی روغن باشد.

طی این فرآیندها نوار جذب‌های مربوط به پیوندهای دوگانه در روغن از بین رفته یا ضعیف شده‌اند بنابراین تغییرات رخ داده در پیوندهای دوگانه C=C و C=O ناشی از کربوکسیل‌زدایی در ساختار رزین و انجام اتصالات عرضی و تشکیل زنجیره در ساختار روغن است. زوال نوار جذب‌های 1645 cm^{-1} و 889 cm^{-1} (مربوط به CH خمشی گروه وینیل) و 723 cm^{-1} مرتبط با ارتعاشات خمشی خارج از صفحه C=C

خوبی دیده می‌شود. با افزایش دما تغییر در جذب OH، CO و COO در طیف زیر قرمز تبدیل فوریه نشان از حذف گروه‌های مرتبط با اسید است. نیز پیوندهای دوگانه اسیدهای چرب که نوار جذب‌های آن در 1723 cm^{-1} و 3010 نمایان می‌شد در محصول نهایی حذف می‌شوند. در نمونه کوپال نسبت به دو نمونه دیگر تغییرات زیادی که پس از پخت دیده می‌شود می‌تواند ناشی از مقدار زیاد اسید پلی‌کامونیک در آن باشد. همچنین امکان بسپارش ساختارهای لبدان که در سندروس و کوپال حضور دارند و عدم رخداد آن در ساختارهای آبتان و پیماران می‌تواند علت تغییرات مذکور را توجیه کند.

تشکر و قدردانی

نگارندگان از سرکار خانم دکتر سارا حسین‌زادگان جهت همکاری در تحلیل داده‌ها قدردانی می‌نمایند.

رزین در دمای پایبندی رخ می‌دهد. بررسی تغییرات رخ داده در محصولات حاصل از ترکیب دو حجم روغن با یک حجم رزین بوسیله FTIR نشان می‌دهد که تغییرات ساختاری ناشی از دگرگونی در پیوندهای دوگانه و بسپارش از طریق تشکیل پیوندهای عرضی و به تبع آن شکل‌گیری زنجیره پلیمری از گلیسریدها در روغن و سپس واکنش‌های کربوکسیل زدایی از رزین موجب تشکیل روغن کمان از طریق فرآیندهای بسپارش می‌شود که به صورت زوال نوار جذب‌های 1645 cm^{-1} و 889 (مربوط به CH خمشی گروه وینیل) و 723 cm^{-1} مرتبط با ارتعاشات خمشی خارج از صفحه C=C همراه با تغییر نوار جذب‌های محدوده‌های 1377 و 1465 به دلیل تغییر چرخش گروه‌های متیلن و چرخش قیچی گروه‌های متیلن جهت بسپارش محصول خود را نمایان می‌کند. تغییرات شدت و شکل ناحیه CH در محدوده 2950 - 2850 و نواحی 1460 ، 1377 ، 1033 و 1020 که نشان از تبدیل CH اولفینی به ساختارهای دیگر است به

۵- مراجع

- M. Rostami, Persian bookbinding from Seljukid to Qajar, Tehran: Academy of Art, 2013, 91.
- E. Gratzl, Book Covers, In a survey of Persian art, vol.V, ed. A. U. Pope, Persian Translation, Tehran, 1967, 2279-2303.
- M. Ehsani, Persian book covers and penboxes, Tehran: Amirkabir. 1988, 5-25.
- A. Adib Boroumand, Penbox Art, Tehran: Vahid. 1986, 7-30.
- Y. Azhand, Persian painting (A Research in the history of Persian Painting), v.2, Tehran: Samt. 2010, 815.
- A. Safari aq Qale'e, N. Shenakht, Research on the Persian manuscripts codicology, Tehran, Mirase Maktoob. 2013, 189.
- M. Rostami, Classification of lacquer book covers of Tabriz Qajar era in terms of design and motives with emphasis on works in the museum of Quran and Ketabat of Saheb Al-Amr Mosque, *Lib. Inf. Sci.* 14(2011), 299-320.
- A. Aghdashlou, M. Hosseini, Yad Baad an Rouzegaran Yad Baad (Donated Collection of Ezzat Malek Soudavar to the National Library and Museum Institute of Malek, Tehran, Yasavoli and Malek Institute. 2012, 7-18.
- A. Adib Boroumand, H. Farahmand boroujeni, Negarestan-e Adib; About Persian art and artists, Isfahan, Goldasteh. 2013, 10-35.
- N. D. Khalili, B. W. Robinson, T. Stanley, Lacquer of the Islamic lands, (VI, 2). London: Nour Foundation. 1996, 10-25.
- A. Adamova, Persian manuscripts, paintings and drawings: from the 15th to the early 20th century in the hermitage collection. London: Azimuth Editions. 2012, 8-18.
- A. Nematı Babaylou, M. Azadi Boyaghchi, F. Najafi, Lacquer and oil (Varnish) technology in Persian art book. *J. At Res.* 4 (2014), 149-154.
- A. Nematı Babaylou, M. Azadi Boyaghchi, F. Najafi, M. Mohammadi Achachlouei, Recognition of sandarac resin nature in old scientific texts. *J. Islamic Iranian Traditional Medicine.* 7(2017), 73-84.
- A. Nematı Babaylou, M. Azadi Boyaghchi, F. Najafi, M. Mohammadi Achachlouei, Identifying the nature of sandarac resin in Iran's market by using FTIR. *J. Color Sci. Tech.* 12(2018), 33-43.
- C. Azémard, M. Ménager, C. Vieillescazes, On the tracks of sandarac, review and chemical analysis. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24.36(2017), 1-9
- M. Frances, Y. Gardere, E. Duret, L. Leroyer, T. Cabaret, M. Rubini, AB. Athomo, B. Charrier, Effect of heat treatment on Pinus pinaster rosin: A study of physico chemical changes and influence on the quality of rosin linseed oil varnish. *Ind. Crops Prod.* 155(2020), 112789.
- J. Mills, R. White, Organic chemistry of museum objects, Taylor & Francis. 2012, 8-27.
- C. Azémard, M. Ménager, C. Vieillescazes, Effect of photodegradation on the identification of natural varnishes by FT-IR spectroscopy. *Microchem. J.* 112(2014), 137-149.
- C. Azémard, M. Ménager, C. Vieillescazes, Analysis of diterpenic compounds by GC-MS/MS: contribution to the identification of main conifer resins. *Anal. Bioanal. Chem.* 408(2016), 6599-6612.
- C. Daher, C. Paris, A. Le Hô, L. Bellot-Gurlet, J. Échard, A joint use of Raman and infrared spectroscopies for the identification of natural organic media used in ancient varnishes. *J. Raman Spectrosc.* 41(2010), 1494-1499.
- C. Daher, V. Pimenta, L. Bellot-Gurlet, Towards a non-invasive quantitative analysis of the organic components in museum objects varnishes by vibrational spectroscopies: Methodological approach. *Talanta.* 129(2014), 336-345.
- D. Ciofini, J. Striova, M. Camaiti, S. Siano, Photo-oxidative kinetics of solvent and oil-based terpenoid varnishes. *Polym. Degrad. Stab.* 123(2016), 47-61.
- S. Afshār, Q. al-Sovar. In Ketābārāi dar Tamaddon-e Eslāmi, edited by N. Māyel-Heravi, Mashhad: Islamic Research Centre of Āstān-e Qods-e Razavi. 1993, 345-354.
- A. Al-kawaz; N. Hadi; Z. Al-husainy. Studying a new infrared reflective polymer coating. *Prog. Color, Colorants Coat.* 12(2019), 93-99.

25. C. F. Uzoh, O. D. Onukwuli, A. C. Nwabueze. The effect of gmelina seed oil on the synthesis of alkyd resins. *Prog. Color, Colorants Coat.* 12(2019), 121-132.
26. A. R. Koochakzaei, A. Nemati Babaylou, L. Daneshpoor, Identification of pigments used in decoration of paper inscription related to ansarin house of tabriz. *J. Color Sci. Tech.* 9(2016), 297-306.
27. Z. Haghghi, A. Karimy, R. Vatankhah, Characterization of organic binding medium in historical wall paintings of Sukias House in Isfahan by Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Chemometrics. *J. Color Sci. Tech.* 9(2015), 75-82.
28. M. V. Russo, P. Avino, Natural products such as adhesives in oil paintings. *Nat. Prod. Res.* 33(2019), 956-69.
29. M. B. Kasiri, Identification of lazurite pigment in persian miniatures by PIXE and AFM methods. *J. Color Sci. Tech.* 9(2015), 251-258.
30. D. Harandi, M. H Taheri, A. Sardari, Identification of pigments of Tal-e Mash Karim wall painting at the chalcolithic site of Iran. *J. Color Sci. Tech.* 9(2015), 187-197.
31. Z. Nikoei, K. Samanian, Identification of green and red pigments used at mural painting of zandieh in shiraz by instrumental methods. *J. Color Sci. Tech.* 14(2020), 49-61.
۳۲. ا. کریمی، ع. عابدصافهانی، م. شیردوانی، بررسی کارآیی آزمایش‌های شیمی‌تر در شناخت بست رنگ نقاشی سنتی ایران. نشریه علمی مطالعات درنیای رنگ. ۳-۱۴، ۲(۱۳۹۱)
33. M. B. Kasiri, A. Nemati Babaylou, H. Zandkarimi, Photo-oxidative stability of a series of red acrylic paints. *Prog. Color Colorants Coat.* 7(2014), 177-185.
34. M. Niknejad, A. Karimy, Lead white or lead whites? reconsideration of methods of sefidāb-i-sorb production in Iran. *Stud. Conserv.* 64(2019), 1-9.
35. F. Avaznejad, H. Sheibani, Color in Arsen City of Zandieh Shiraz. *J. Stud. Color World.* 9 (2019), 43-52.
36. L. Baij, L. Chassouant, JJ. Hermans, K. Keune, PD. Iedema, The concentration and origins of carboxylic acid groups in oil paint. *RSC advances.* 61(2019), 35559-35564.
37. M. Lazzari, O. Chiantore, Drying and oxidative degradation of linseed oil. *Polym. Degrad. Stab.* 65(1999), 303-313.
38. C. Boelhouwer, J. Th. Knegetel, M. Tels. On the mechanism of the thermal polymerization of linseed oil. *Fette, Seifen, Anstrichmittel.* 69(1967), 432-436.
39. C. Duce, S. Orsini, A. Spepi, M. P. Colombini, M. R. Tine, E. Ribechini, Thermal degradation chemistry of archaeological pine pitch containing beeswax as an additive. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 111(2015), 254-264.
40. D. Scalarone, M. Lazzari, O. Chiantore, Ageing behaviour and analytical pyrolysis characterisation of diterpenic resins used as art materials: Manila copal and sandarac. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 68(2003), 115-136.
41. I. Kononenko, L. de Viguerie, S. Rochut, P. Walter, Qualitative and quantitative studies of chemical composition of sandarac resin by GC-MS. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24(2017), 2160-2165.
42. F. A. Carey, R. J. Sundberg, Advanced organic chemistry: part A: structure and mechanisms. Springer Science & Business Media, 2007, 140-141.
43. V. Beltran, N. Salvadó, S. Butí, T. Pradell, Ageing of resin from Pinus species assessed by infrared spectroscopy. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 408(2016), 4073-4082.
44. P. Dietemann, KV. Miller, C. Höpker, U. Baumer, On the use and differentiation of resins from pinaceae speci dietemann es in european artworks based on written sources, reconstructions and analysis. *Stud. Conserv.* 64(2019), S62-73.
45. DL. Pavia, GM. Lampman, GS. Kriz, Introduction to spectroscopy. Cengage Learning; 2001, 47-50.
46. R. Silverstein, F. X. Webster, Spectrometric identification of organic compounds, 6th Edition, Wiley India Pvt. 2006, 91-132.
47. R. K. Mackie, D. M. Smith, R. A. Aitken, Guidebook to organic synthesis, Wiley, 1990, 25-35 and 310-341.
48. P. Vollhardt, N. Schore, Organic chemistry; structure and function. Clancy Marshall, 2006, 1274.
49. B. Z. Dlugogorski, E. M. Kennedy, J. C. Mackie, Oxidation reactions and spontaneous ignition of linseed oil. *Proceedings of the Combustion Institute.* 33(2011), 2625-2632.

How to cite this article:

A. Nemati Babaylou, M. Azadi Boyaghchi, F. Najafi, M. Mohammadi Achachlouei, Study on Making Temperature and Formation Processes of Persian Resin-Oil Coating of "Kaman Oil". *J. Color Sci. Tech.* 16, 1(2022), 1-16.

DOR: 20.1001.1.17358779.1401.16.1.1.3