



اثر نوع عامل انتقال زنجیر بر خواص فیزیکی پراکنه‌های پلی‌یورتان پایه آبی

ایمان زرگرللهی^۱، منوچهر خراسانی^{۲*}، علی اصغر صباغ الوانی^۳، سجاد کیانی^۳

۱- کارشناس ارشد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران جنوب، دانشکده فنی مهندسی، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۱۳۶۵-۴۴۳۵

۲- استادیار، پژوهشکده رنگ و پلیمر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۵۸۷۵-۴۴۱۳

۳- کارشناس ارشد، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۵۸۷۵-۴۴۱۳

تاریخ دریافت: ۹۲/۹/۲۵ تاریخ پذیرش: ۹۳/۷/۲۰ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۳/۱۲/۲۰

چکیده

در این مطالعه، یک پراکنه پلی‌یورتان پایه آبی بر پایه پلی‌استر سنتز گردید. طیف‌سنجی تبدیل فوریه زیر قرمز به منظور تشخیص نقطه پایانی واکنش پلیمریزاسیون به کار گرفته شد. علاوه بر این، تاثیرات دو نوع عامل گسترش دهنده زنجیر بر رشد وزن مولکولی متوسط از طریق کروماتوگرافی ژل تراوا مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین، تغییر متوسط اندازه ذرات، رفتار حرارتی رزین پایه و خصوصیات مکانیکی فیلم رنگ حاصله به ترتیب توسط دستگاه‌های تحلیل اندازه ذرات، گرماسنج پویشی تفاضلی، سنجش میزان سختی، انعطاف‌پذیری و ثبات سایشی تر، مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصله به وضوح نشان دادند که در نسبتی ثابت از NCO/OH استفاده از ۴ و ۱ بوتان دی ال به عنوان عامل گسترش دهنده زنجیر در مقایسه با هگزا متیلن دی آمین، کاهش اندازه ذرات، افزایش سختی، افزایش ثبات سایشی تر و به دنبال آن بهبود خواص مکانیکی فیلم رنگ حاصله را به همراه داشت.

واژه‌های کلیدی: پراکنه پلی‌یورتان پایه آبی، عامل گسترش‌دهنده زنجیر، پوشش‌رنگ‌های زیست سازگار، روش پراکنش، اندازه ذرات.

The Influence of Chain Extender Type on Physical Properties of Aqueous Polyurethane Dispersions

I. Zargar Iellahi¹, M. Khorasani^{2*}, A. A. Sabbagh Alvani², S. Kiani³

¹ Faculty of Engineering, South Tehran branch, Islamic Azad University, P.O.Box: 11365-4435, Tehran, Iran

² Color and Polymer Research Center, Amirkabir University of Technology, P.O.Box: 15875-4413, Tehran, Iran

³ Faculty of Polymer Engineering and Color. Technology, Amirkabir University of Technology, P.O.Box: 15875-4413, Tehran, Iran

Received: 12-12-2013

Accepted: 12-10-2014

Available online: 11-03-2015

Abstract

In this study, an aqueous polyurethane dispersion based on polyester was synthesized. Fourier Transform Infrared Spectroscopy was used to monitor the end point of the polymerization. In addition, the effects of two different chain extenders were studied on the average molecular weight advancement by using gel permeation chromatography. Also, the modification of average particle size, thermal behavior of the basic resin and mechanical properties of the produced paint film were investigated by use of particle size analyzer, differential scanning calorimetry, hardness, flexibility and wet scrub tests, respectively. The results clearly explained that in constant molar ratio of NCO/OH , Using of 1,4 Butanediol as chain extender in comparison to Hexamethylenediamine, followed by decreasing in particle size, increasing in hardness and wet scrub that improved the mechanical properties of the final paint film. J. Color Sci. Tech. 8(2015), 307-316©. Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Aqueous polyurethane dispersion, Chain extender, Biocompatible paints, Dispersion technique, Particle size.

۱- مقدمه

در طی فرآیندهای تولید پوشش‌ها، جوهرها و پوشش‌نگ حضور ترکیبات آلی فرار (VOC) منجر به وقوع مسائل زیست‌محیطی زیادی می‌گردند. از میان گزینه‌های موجود به منظور توسعه فناوری‌های دوست‌دار محیط‌زیست، آب به‌عنوان بهترین گزینه برای جانشینی حلال‌های آلی مورد استفاده در فرمول‌بندی‌های پوششی همواره مد نظر بوده است [۵-۱]. جایگزینی حلال‌های آلی با آب نه تنها از جنبه زیست‌محیطی حائز اهمیت بوده بلکه به لحاظ قیمت تمام شده محصول نیز از صرفه اقتصادی برخوردار است [۸-۶]. پراکنه‌های پلی‌یورتان پایه آبی که بخشی از پوشش‌های پلی‌یورتان به حساب می‌آیند به دلیل کاهش میزان رهاش حلال در فضای اتمسفری و عدم سمیت از دیدگاه زیست‌محیطی در طیف وسیعی از کاربردها اهمیت ویژه‌ای پیدا نموده و در هر دو بعد صنعتی و دانشگاهی به سرعت در حال رشد می‌باشند [۹-۱۱]. نرخ این رشد طوری بوده است که در چند دهه اخیر پلی‌یورتان پایه آبی به تدریج در حال جایگزین شدن با پلی‌یورتان پایه حلالی مورد مصرف در صنایع چسب و پوشش شده است [۱۴-۱۲]. رزین پلی‌یورتان یکی از پرمصرف‌ترین مواد پلیمری با محدوده وسیعی از خصوصیات فیزیکی و شیمیایی است که بر خلاف گذشته امروزه می‌توان آنها را با استفاده از ایزوسیانات‌ها و پلی‌ال‌های ارزان قیمت و صنعتی تهیه نمود. پلی‌یورتان‌ها قادرند از لحاظ خواص به روش‌های متنوعی سنتز شوند که در صنایع مختلفی از جمله پوشش، الیاف، فوم و الاستومرهای ترموپلاستیک مورد استفاده قرار گیرند [۱۵]. پلی‌یورتان‌های پراکنشی این قابلیت را دارند که به واسطه حضور گروه‌های یونی در ساختار خود (یونومر پلی‌یورتان) به راحتی با آب رقیق شوند. ماده‌ای که نقش ایجاد این گروه‌های یونی را در ساختار برعهده دارد به عنوان عامل تعلیق‌کننده داخلی در زنجیره اصلی پلیمر حضور دارد. گروه‌های یونی ذکر شده می‌توانند کاتیونی (گروه‌های آمونیوم نوع چهارم)، آنیونی (گروه‌های سولفونات یا کربوکسیلات) باشند. همچنین پلی‌یورتان پایه آبی می‌تواند دارای بخش‌های آبدوست (مانند گروه‌های پلی‌اتری) در داخل ساختار باشد که به عنوان گروه‌های انتهایی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۶]. گروه‌های یونی موجود در یونومر، خاصیت پراکنشی پلی‌یورتان را به صورت پایدار تأمین می‌نمایند. خصوصیات یونومرهای پلی‌یورتان تا حد بسیار زیادی توسط اثر متقابل بین قسمت‌های سخت و نرم موجود در ساختار و همچنین اثر متقابل بین گروه‌های یونی مشخص می‌شود [۱۷]. با تمام خصوصیات مثبتی که برای این رزین با ارزش ذکر شد، یک‌سری نکات منفی نیز وجود دارد که از آن جمله می‌توان به ضعف در مقاومت شیمیایی و حرارتی و همچنین خصوصیات مکانیکی این رزین در مقایسه با رزین‌های پایه حلالی اشاره کرد [۱۸]. اولین فرآیند تولید این نوع از پراکنه‌ها، فرآیند استن بود که همچنان از اهمیت برخوردار است. در طی سه دهه اخیر به منظور سنتز پراکنه پلی‌یورتان پایه آبی

چندین فرآیند جدید نیز توسعه یافته است [۲۱-۱۹]. فرمول‌بندی پراکنه‌های آبی پلی‌یورتان به‌طور پراکنده در بسیاری از مقالات دیگر نیز آمده است اما اجرای هر یک از آنها به دلیل دقیق نبودن دستورالعمل‌ها، تغییر شکل و اندازه راکتورها و ملحقات آنها، ناخالصی‌های موجود در مواد اولیه و عدم دسترسی به بعضی از مواد اولیه ذکر شده در مراجع مربوط، به نتایج خوبی منجر نمی‌شود. در کار پیش رو، پراکنه پلی‌یورتان با استفاده از روش اختلاط پیش پلیمر سنتز شده است. مواد اولیه طوری انتخاب شدند که دی‌ایزوسیانات از لحاظ استوکیومتری واکنش دارای مول اضافه باشد. به این ترتیب پیش پلیمر حاصله دارای گروه‌های ایزوسیانات انتهایی بود. پلیمریازسیون در حضور کمک حلال قابل اختلاط با آب [۲۲]، به طور مثال دی‌میتل فرمامید (DMF)، به منظور کنترل گرانی و همچنین برای یکنواخت‌سازی فیلم حاصله (به خاطر فراریت پایین) صورت پذیرفت. کاتالیست دی‌بوتیل تین دی‌لائورات (DBTL) به‌منظور کاهش زمان واکنش و محصولات ناخواسته استفاده گردید. همچنین از دی‌میتیلول پروپیونیک اسید (DMPA) به منظور ایجاد مراکز آبدوست روی زنجیر اصلی پلی‌استر استفاده شد. در این فرآیند پیش‌پلیمر یورتان شامل گروه‌های اسیدی توسط باز (تری‌اتیل آمین) به منظور ایجاد تعلیق‌کننده داخلی خنثی و در فاز آبی به منظور ایجاد پراکنه پایه آبی، پخش شد. در مراحل بعد، رشد زنجیر با اضافه کردن عامل گسترش دهنده زنجیر و فرآیند شبکه‌ای شدن با به کار گرفتن عامل تشکیل پیوند عرضی و اضافه کردن آب به عنوان مکمل فرآیند شبکه‌شدن صورت پذیرفت. بدون تردید استفاده از عوامل گسترش‌دهنده زنجیر و پیوند عرضی تأثیر چشم‌گیری در رشد وزن مولکولی پلی‌یورتان دارد. بدیهی است که استفاده ناموزون از این عوامل می‌تواند باعث تغییرات فاحشی در خواص فیزیکی - مکانیکی پراکنه پلی‌یورتان گردد [۲۶-۲۳]. تحقیق حاضر با هدف سنتز پراکنه پلی‌یورتان پایه آبی مورد مصرف در تولید پوشش‌نگ دوست‌دار محیط زیست ارائه شده است. علاوه بر آن سعی شد تا با بررسی منابع مختلف علمی و با تکیه بر سایر اطلاعات تئوری و جمع‌بندی دستورالعمل‌های پتنتی یک دستورالعمل اولیه و قابل اجرا استخراج گردد تا به عنوان یک فرمول پایه مفید برای شروع سایر تحقیقات قرار گیرد. همچنین، روابط شیمیایی مربوط به هر مرحله، روند کنترل پیشرفت پلیمریازسیون، بررسی عوامل موثر بر خواص نهایی مانند گرانی و جرم مولکولی برای دو نوع عامل گسترش‌دهنده زنجیر با جزئیات ذکر گردیده است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

Bester190 (پلی‌استر پلی‌ال، Dow Chemical، ۹۸,۸۵mg OH value=، Mw= ۲۲۰۰ KOH/g) (تولسون دی‌ایزوسیانات (Merck، TDI)،

از اهمیت ویژه‌ای برخوردار بوده و نیازمند یک تابع زمانی خاص (به صورت تدریجی) می‌باشد. واکنش تا رسیدن به میزان ایزوسیانات تئوری ادامه پیدا کرد و نتیجه پایانی واکنش ایجاد یک پیش‌پلیمر با گروه‌های ایزوسیانات انتهایی بود. پایان واکنش توسط روش DBBT (تیتراسیون برگشتی دی بوتیل آمین) [۲۷، ۲۸] مشخص گردید. افزودن تری‌اتیل‌آمین (TEA) به عنوان عامل خنثی‌کننده و هگزا متیلن دی آمین و ۴و۱ بوتان دی ال (HMDA and 1,4 BDO) به‌عنوان عامل گسترش‌دهنده زنجیر به ترتیب مراحل بعدی بودند. به منظور بهبود خواص مکانیکی هگزا میتلن دی‌ایزوسیانات به عنوان عامل ایجاد کننده پیوند عرضی به ترکیب اضافه شد (شکل ۴) و به مدت ۲۵ دقیقه قبل از افزودن آب به عنوان مرحله نهایی هم زده شد. در پایان آب با نرخ برش بالای هم‌زن وارد راکتور شد و پراکنه شکل گرفت. دور هم‌زن در این مرحله یک عامل بسیار مهم برای شکل‌گیری یک پراکنه خوب می‌باشد.

به منظور تشخیص نقطه پایانی واکنش پلیمریزاسیون، حدود ساختار پلیمر و تغییرات نسبی گروه‌های NCO- در مراحل مختلف واکنش از FTIR مدل Spectro1 ساخت Perkin Elmer استفاده گردید. بررسی اثر عوامل گسترش‌دهنده زنجیر بر رشد وزن مولکولی متوسط پیش‌پلیمر سنتز شده با استفاده از کروماتوگرافی ژل تراوا (GPC) ساخت شرکت Shimadzu و مجهز به ستون مدل water ltra-hydrogel 250 (7.8*300 mm) و فاز متحرک آبی با نرخ جریان 1 ml/min و در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد صورت پذیرفت. مطالعه رفتار حرارتی فیلم‌های پلی‌یورتان پایه آبی و تعیین دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) توسط مدل DSC pyris6 ساخت PerkinElmer صورت گرفت. بررسی و مقایسه توزیع اندازه ذرات نمونه‌های پراکنه توسط دستگاه PSA مدل Mastersizer 2000 ساخت Malvern Instrument انجام شد. مطالعه و بررسی خصوصیات فیلم رنگ حاصله مانند سختی، ثبات سایشی تر و انعطاف‌پذیری با استفاده از روش‌های آزمایشگاهی متداول صورت پذیرفت.

دی‌متیلول پروپیونیک اسید (Merck, DMPA) حل شده در دی متیل فرمامید (Merck, DMF)، هگزا متیلن دی آمین (Merck, HMDA)، ۴و۱ بوتان دی ال (Merck, 1,4 BDO)، دی بوتیلن تین دی لائورات (Merck, DBTL) به عنوان کاتالیست، تری اتیل آمین (Sigma, TEA) به عنوان عامل خنثی‌کننده، هگزا متیلن دی ایزوسیانات (Merck, HDI) به عنوان عامل ایجادکننده پیوند عرضی و از آب مقطر به عنوان ایجادکننده فاز غالب در مرحله پراکنش استفاده شد.

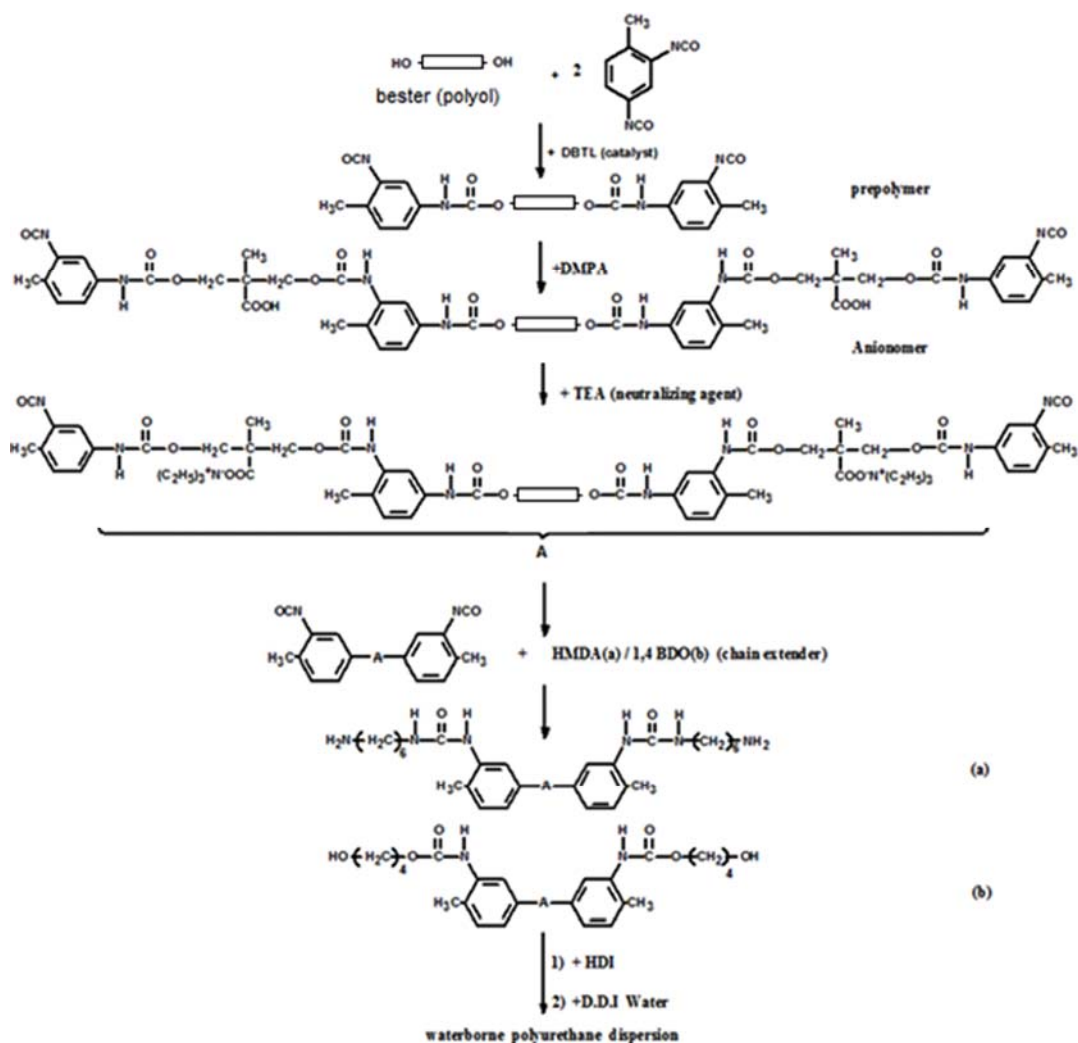
۲-۲- روش کار

نسخه بهینه‌سازی شده مواد مورد استفاده در فرآیند سنتز پلی‌یورتان پایه آبی در جدول ۱ ارائه شده است. پراکنه پلی‌یورتان آبیونی توسط روش اختلاط پیش‌پلیمر تهیه شد که مشتمل بر دو مرحله بود. مرحله اول شامل سنتز یک پیش‌پلیمر با گروه‌های ایزوسیانات انتهایی و مرحله دوم تهیه پراکنه توسط ایجاد مراکز آبیونی بر روی بدنه اصلی پیش‌پلیمر تولیدی بود. روند توسعه واکنش به طور کامل در شکل ۱ آورده شده است. واکنش در یک راکتور ۵۰۰ میلی‌لیتر ته‌گرد چهاردهانه فلنج‌دار مجهز شده با هم‌زن مکانیکی دور بالا، ورودی گاز نیتروژن، مبرد که به منظور تقطیر برگشتی حلال مورد استفاده قرار گرفت و یک خروجی برای نمونه‌گیری انجام شد. برای شروع Bester190 در دمای ۶۰ °C وارد راکتور شد تا به صورت همگن ذوب گردد سپس هم‌زدن به آرامی آغاز گردید. در مرحله بعد تولون دی ایزوسیانات به همراه کاتالیزور DBTL به آرامی به راکتور اضافه شدند و عمل هم‌زدن با سرعت ثابت به مدت ۲ ساعت و در دمای ۸۵ °C ادامه پیدا کرد.

سپس دی‌متیلول پروپیونیک اسید (DMPA) به صورت محلول در دی متیل فرمامید (DMF)، به عنوان کمک حلال اضافه گردید و به مدت ۵۰ دقیقه عمل اختلاط انجام شد. در این مرحله مکان‌های یونی شروع به شکل گرفتن می‌کنند و محصول نهایی یونومر پلی‌یورتان خواهد بود. شیوه افزودن DMPA به علت توزیع نرمال گروه‌های یونی

جدول ۱: نسخه بهینه‌سازی شده مواد مورد استفاده در سنتز دو نمونه پلی‌یورتان پایه آبی.

اکی‌والان عاملیت			PU2 (g)	PU1 (g)	Mole	مواد
NH ₂	NCO	OH				
-	-	۰,۰۴	۲۲,۰۰	۲۲,۰۰	۰,۰۱	پلی‌استر پلی‌ال
-	۰,۱۳	-	۱۱,۶۷	۱۱,۶۷	۰,۰۷	تولون دی ایزوسیانات
-	-	۰,۰۴	۲,۶۸	۲,۶۸	۰,۰۲	دی‌متیلول پروپیونیک اسید
-	-	-	۳,۰۴	۳,۰۴	۰,۰۳	تری اتیل آمین
-	-	۰,۰۵	-	۲,۲۵	۰,۰۳	۴و۱ بوتان دی‌ال
۰,۰۵	-	-	۲,۹۱	-	۰,۰۳	هگزا متیلن دی‌آمین
-	۰,۰۱	-	۰,۸۴	۰,۸۴	۰,۰۰۵	هگزا متیلن دی‌ایزوسیانات
-	-	-	متغییر	متغییر	-	آب



شکل ۱: مراحل توسعه واکنش تهیه پراکنه پلی یورتان پایه آبی.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- گرانروی

چهارم در تصویر ۲ الف) می‌باشد. در مرحله اول گرانروی به علت جایگزینی پیوندهای هیدروژنی رزین-رزین با آب-رزین کاهش می‌یابد. کاهش تجمعات دو یونی و ساختار رزینی فشرده دو علت مهم تغییر اخیر می‌باشند. در مرحله دوم گرانروی نرخ ثابت داشته تا در مرحله سوم دوباره افزایش گرانروی را شاهد هستیم. واکنش بین ساختارهای ملکولی و ایجاد تجمعات رزینی دلیل این افزایش می‌باشند. سرانجام در مرحله آخر گرانروی به شدت افت می‌کند که به علت کاهش تجمعات رزین-رزین می‌باشد.

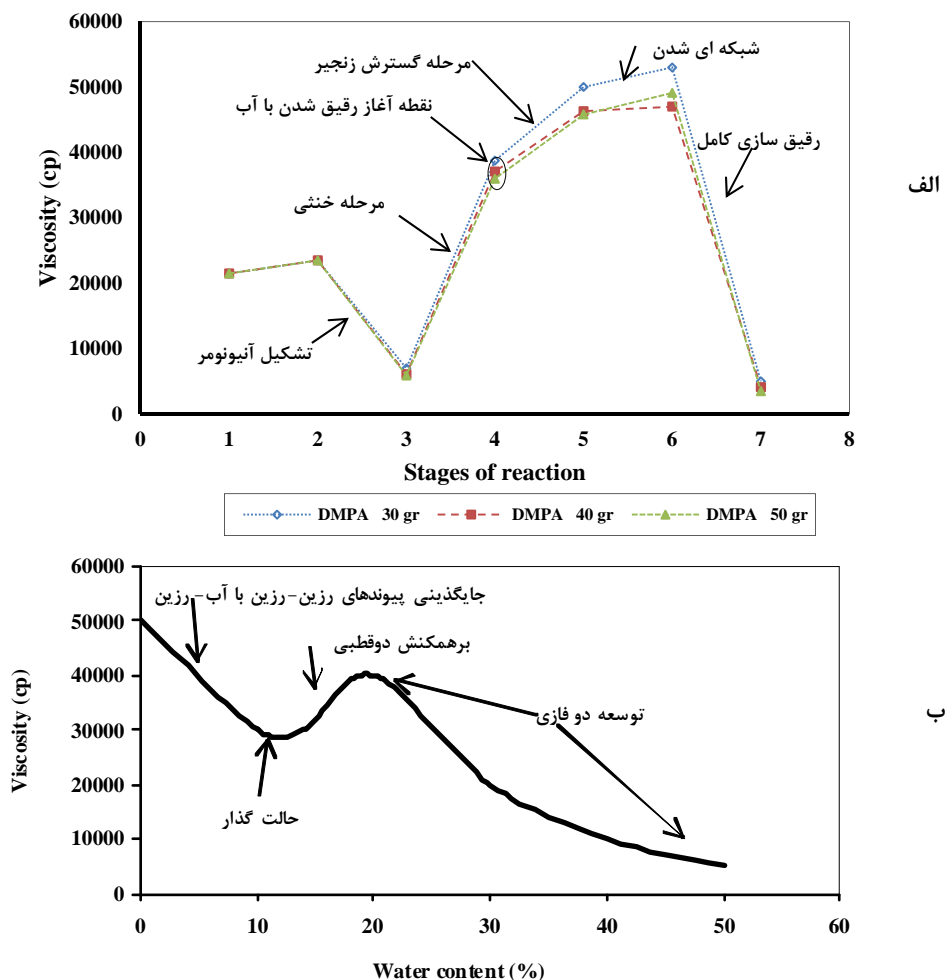
۳-۲- وزن مولکولی متوسط

به منظور مطالعه اثر عوامل گسترش‌دهنده زنجیر بر روند رشد وزن مولکولی متوسط زنجیرهای پلیمری، در نسبتی ثابت از NCO/OH از نمونه‌های گسترش یافته آزمون GPC به عمل آمد. همان‌طور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود حضور گروه‌های عاملی ایزوسیانات در دو انتهای زنجیره پلیمری، قابلیت گسترش و رشد زنجیر را فراهم می‌نماید.

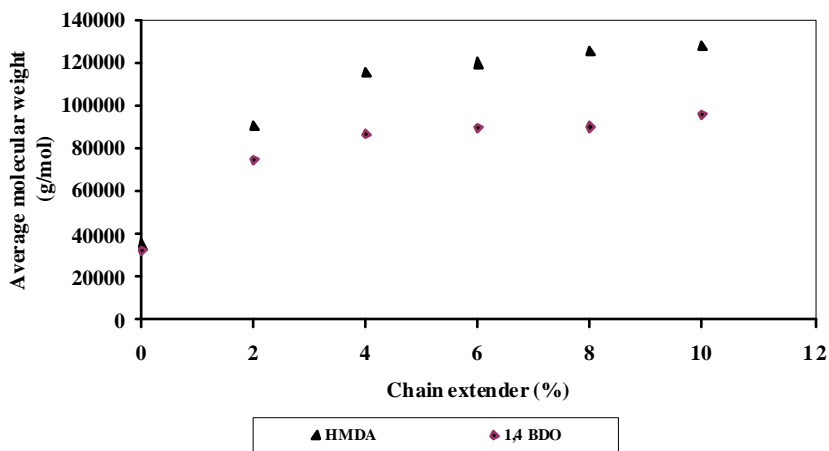
افزایش میزان DMPA به علت ایجاد مکان‌های یونی در زنجیره پلیمری، به عنوان عامل افزایش‌دهنده قابلیت پراکنش، باعث بهبود فرآیند رقیق‌سازی توسط آب گردید. از طرف دیگر، افزایش در میزان DMPA، افزایش در میزان DMF را به عنوان کمک حلال به دنبال خواهد داشت که این موضوع باعث افت گرانروی می‌شود (تصویر ۲ الف مرحله دوم به سوم). بنابراین حضور مقادیر بالاتری از DMPA در فرمول‌بندی، گرانروی کمتری را به دنبال خواهد داشت. تغییر مقادیر TEA به عنوان عامل خنثی‌کننده از تغییرات DMPA پیروی می‌کند. زمانی که زنجیرهای پلیمری حاوی مکان‌های یونی در کنار هم قرار می‌گیرند به دلیل نیروی دافعه کولنی نمی‌توانند به یکدیگر نزدیک شوند و سرانجام در اثر این نیروی دافعه در حداکثر فاصله از هم قرار می‌گیرند که نتیجه آن افزایش گرانروی است (تصویر ۲ الف مرحله سوم به چهارم). تصویر ۲ ب گویای تغییر چهار مرحله‌ای نرخ گرانروی به واسطه رقیق‌سازی با آب (مرحله

عاملی، میزان کمتری از عامل گسترش دهنده زنجیر مورد نیاز می باشد. به عبارت دیگر با افزایش درصد عامل گسترش دهنده در NCO/OH ثابت، وزن مولکولی با تغییرات کمتری مواجه خواهد بود. (شکل ۳).

با افزایش نسبت مولی NCO/OH وزن مولکولی متوسط نیز روند افزایشی دارد [۲۳] البته با پیشرفت واکنش به دلیل اشغال شدن مکانهای موجود در طول زنجیر پلیمری به منظور اتصال گروه های

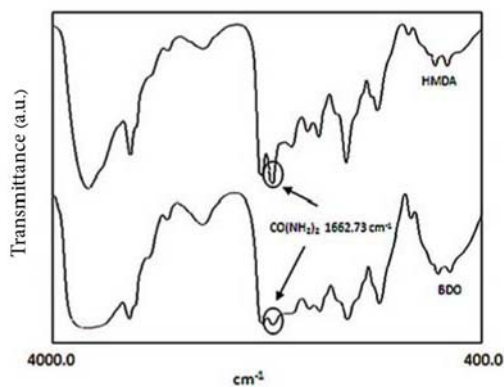


شکل ۲: الف. اثر محتوای DMPA بر تغییرات گراندروی و ب. اثر محتوای آب بر نرخ رقیق سازی.

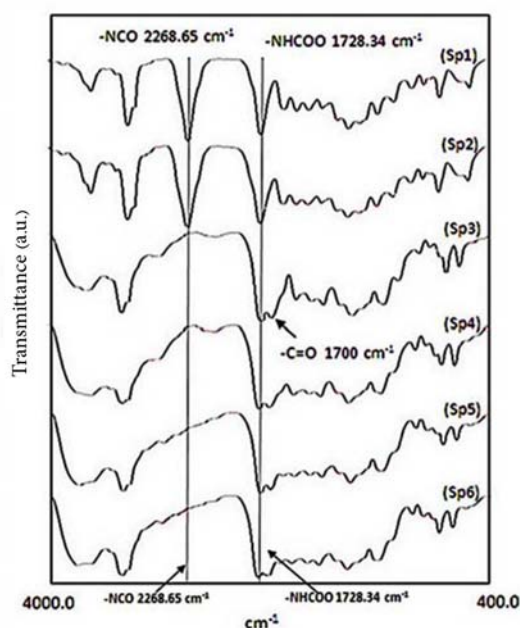


شکل ۳: تغییرات وزن مولکولی متوسط زنجیرهای پلیمری متناسب با درصد های مختلفی از عامل گسترش دهنده زنجیر در NCO/OH= ۱,۷۷.

۳-۳- تحلیل FTIR



الف



ب

شکل ۴: الف طیف FTIR در مراحل مختلف واکنش ب. طیف FTIR مراحل پایانی برای دو نوع عامل گسترش‌دهنده زنجیر.

فیلم‌های حاصل از محصولات پراکنش پلی یورتان توسط طیف‌سنجی FTIR مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. برای هر نمونه ۱۶ روبش انجام شد و میانگین هر یک ثبت گردید. برای تسهیل مطالعه واکنش‌ها، مجموعه واکنش‌ها به ۶ مرحله تقسیم شد، که این مراحل در جدول ۲ قابل مشاهده می‌باشند تصویر ۴- الف طیف‌های IR پراکنش پلی‌یورتان را از مرحله ۱ تا مرحله ۶ نشان می‌دهد. پیام موجود در $1728,38 \text{ cm}^{-1}$ تأیید بر حضور گروه‌های $[-\text{NHCOO}]$ یا گروه یورتان می‌باشد. با تغییر و حذف شدن گروه‌های $-\text{NCO}$ در $2268,35 \text{ cm}^{-1}$ این موضوع اثبات می‌گردد که تمامی این گروه مصرف شده و واکنش کامل گردیده است. نسبت NCO/OH با استفاده از اندازه‌گیری پیام‌های IR در انتهای مرحله دوم، محاسبه گردید و مقدار $1,77$ گزارش شد. در مرحله سوم گروه‌های یورتان و پیام‌های کربونیل $(\text{C}=\text{O})$ با یکدیگر هم‌پوشانی نموده‌اند و یک پیام نسبتاً پهن با دو سر به ترتیب از 1728 cm^{-1} و 1700 cm^{-1} ظاهر گردیده است. که این موضوع تصدیق ورود گروه کربوکسیل $(-\text{COOH})$ توسط DMPA در مرحله سوم می‌باشد. (شکل ۶- الف SP3)

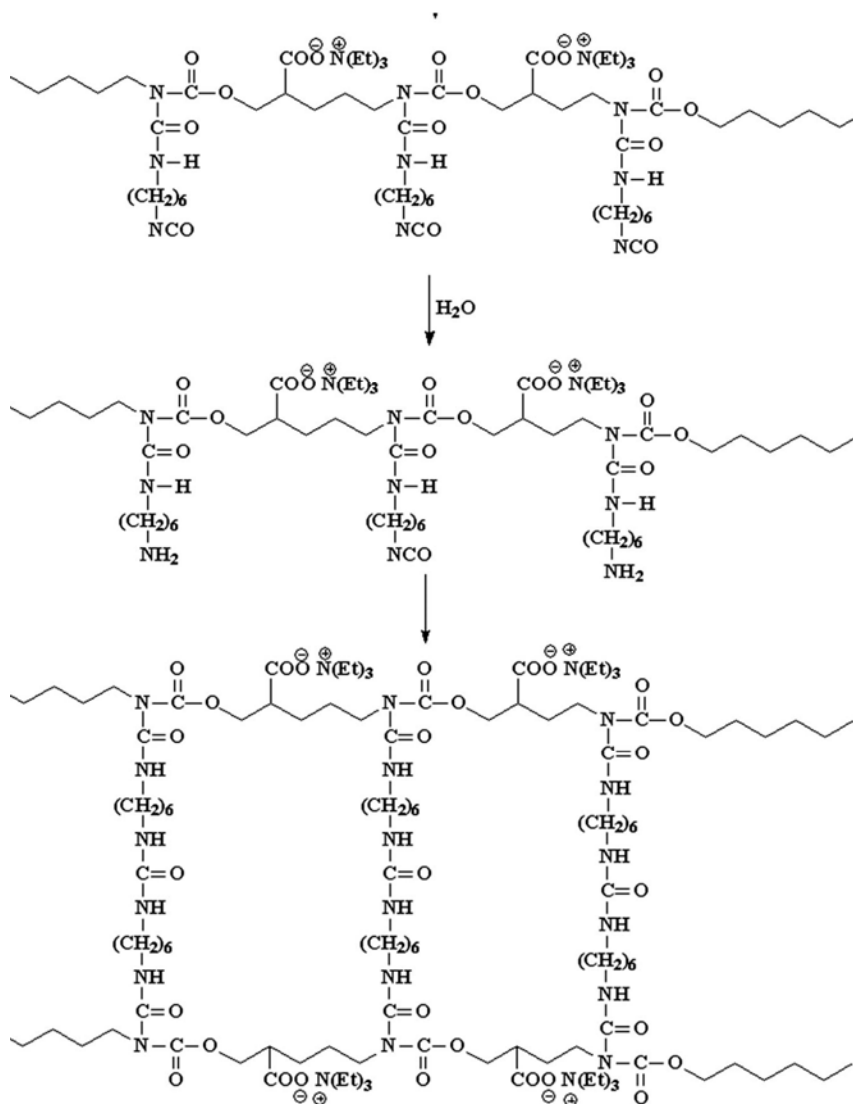
افزایش استحکام فیلم حاصل از پراکنش پلی‌یورتان، در مرحله SP6 با استفاده از هگزا متیلن دی ایزوسیانات به عنوان عامل ایجاد پیوندهای عرضی به صورت جزئی و در حضور آب صورت گرفت. با افزودن تدریجی آب به رزین گروه‌های ایزوسیانات $(-\text{NCO})$ به صورت آبی به گروه‌های آمین $(-\text{NH}_2)$ تبدیل می‌شوند و به دنبال آن گروه‌های آمین نیز با بقیه گروه‌های ایزوسیانات وارد واکنش می‌شوند و به این ترتیب فرآیند شبکه شدن کامل می‌گردد شکل ۵ گویای این مطلب می‌باشد. با توجه به طیف‌های به دست آمده در مرحله پایانی (شکل ۴- ب) تشکیل پل‌های اوره $(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)$ در 1662 cm^{-1} تصدیقی بر کامل شدن روند شبکه‌ای شدن است. با توجه به شکل ۶ آنچه که موجب پایداری ذرات پراکنه می‌شود جهت‌گیری گروه‌های نمکی $(-\text{COON}(\text{Et})_3)$ به سمت فاز آبی و نیروی دافعه ناشی از آنها می‌باشد.

جدول ۲: مراحل مختلف واکنش سنتز رزین پلی‌یورتان پایه آبی.

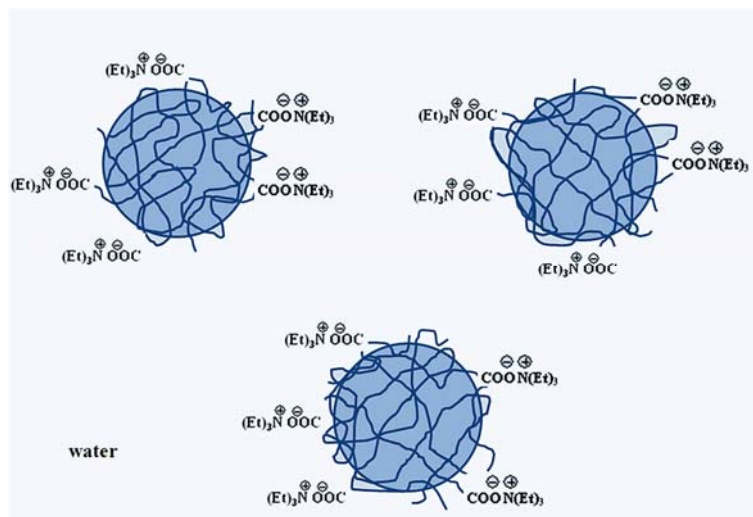
کد نمونه	زمان نمونه‌گیری (دقیقه)	مراحل
Sp1	۲۰	پیش‌پلیمر
Sp2	۱۲۰	پیش‌پلیمر
Sp3	۱۷۰	آنیونومر
Sp4	۲۰۰	خنثی‌سازی
Sp5	۲۲۵	گسترش زنجیر
Sp6	۲۵۰	ایجاد شبکه
Sp7	۲۸۰	پراکنه

۳-۴- تحلیل DSC

فیلم‌های تهیه شده از پلی‌یورتان پایه آبی روی قطعات آلومینیمی قرار گرفتند و آزمایش تحت اتمسفر نیتروژن و با شیب حرارتی 5°C درجه سانتی‌گراد بر دقیقه در بازه -50°C تا $+50^\circ \text{C}$ صورت گرفت. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود پیام‌های مربوط به دو عامل گسترش‌دهنده زنجیر هر دو گرماگیر هستند که این حاکی از کامل شدن واکنش می‌باشد. نتایج ابتدایی به دست آمده در نرم‌افزار AKTS (Advanced Kinetics and Technology Solutions) وارد شد و نهایتاً نتایج مربوطه به صورت زیر تحلیل شد.



شکل ۵: روند واکنش شبکه‌ای شدن.



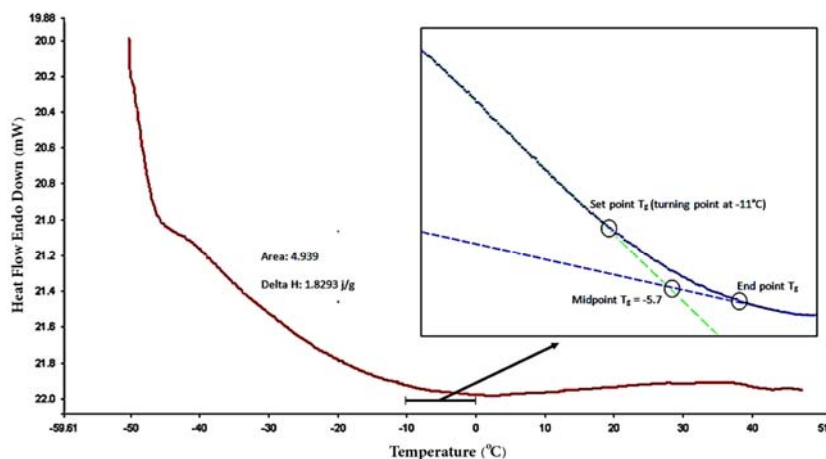
شکل ۶: سازوکار پایداری پراکنه از طریق جهت‌گیری گروه‌های نمکی به سمت فاز آبی و نیروی دافعه ناشی از آنها.

۳-۵- توزیع اندازه ذرات

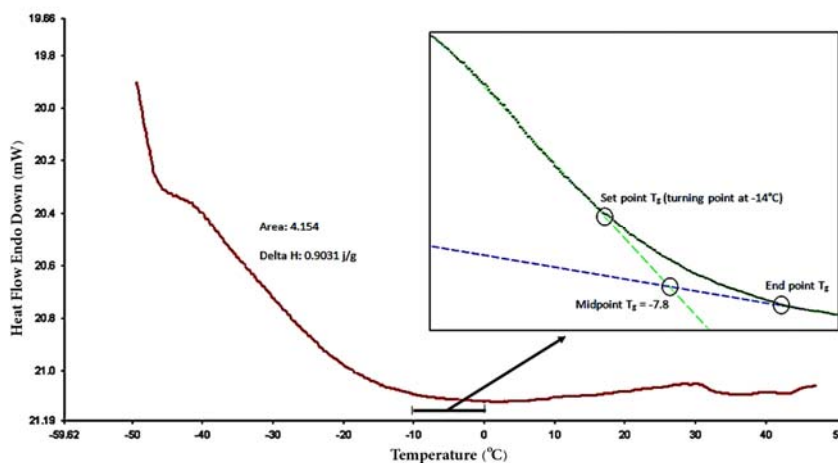
تأثیر نوع عوامل گسترش دهنده زنجیر در تصویر کاملاً قابل مشاهده است. در نمونه‌های مورد آزمایش نسبت NCO/OH به عنوان یک عامل اساسی ثابت نگه داشته شده است. با تغییر عامل گسترش دهنده زنجیر از HMDA به ۴و۱ بوتان دی ال اندازه ذرات از $0.8\mu\text{m}$ به $0.3\mu\text{m}$ کاهش پیدا کرد (شکل ۸). افزایش حجم هیدرودینامیکی به دنبال افزایش شعاع ژیراسیون (شعاع دوران) یک نتیجه منطقی در ارتباط با افزایش طول زنجیر می‌باشد که منجر به افزایش اندازه ذرات می‌گردد. با توجه به این موضوع ذرات می‌توانند زنجیرهای پلیمری بیشتری را در خود جای دهند. بنابراین با افزایش بیشتر طول زنجیر پلیمری، ذرات متورم‌شده و اندازه آنها افزایش می‌یابد.

- 1- Set-point
- 2- End-point
- 3- Mid-point

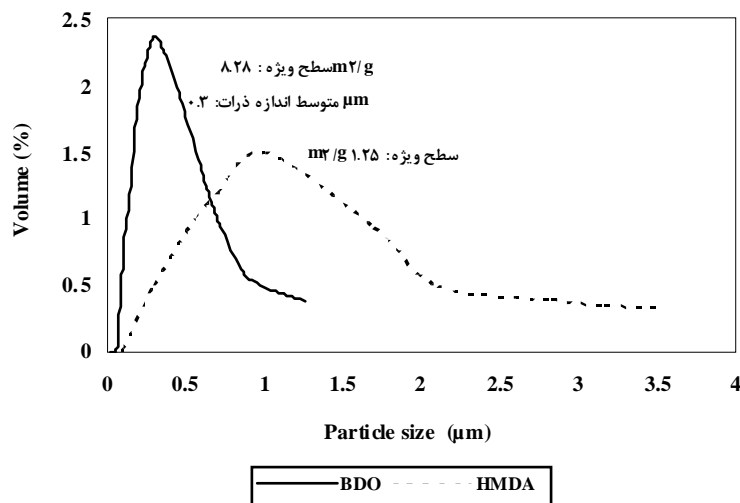
گرمانگاشت‌های مربوط به نمونه‌های واکنش داده با ۴و۱ بوتان دی‌ال و هگزامتیلن دی آمین به ترتیب در 11°C (شکل ۷-الف) و 14°C (شکل ۷-ب) دارای یک نقطه عطف می‌باشند که بیانگر نقطه آغازین^۱ بازه دمای انتقال شیشه‌ای می‌باشند که به علت مرزی بودن این نقطه از لحاظ علمی قابل اطمینان نمی‌باشد. مشابه همین وضعیت در نقطه انتهایی بازه^۲ نیز وجود دارد. بنابراین با توجه به شکل نقطه میانی بازه^۳ بر طبق استاندارد ASTM [۲۹] به عنوان دمای انتقال شیشه‌ای برای نمونه‌ها انتخاب شد. طول زنجیر پلیمری اثر قابل توجهی روی چگالی شبکه‌ای شدن دارد که این موضوع با توجه به نتایج بدست آمده از دو نمونه یعنی $T_g(\text{HMDA}) = -7.8^\circ\text{C}$ و $T_g(\text{BDO}) = -5.7^\circ\text{C}$ کاملاً تأیید می‌گردد. T_g های گزارش شده مربوط به ناحیه توده‌ای می‌باشند که در مقایسه با ناحیه سطحی دارای مقدار بیشتری هستند. در این مطالعه به دلیل چشم‌گیر نبودن نقاط عطف سطحی از گزارش آنها صرف‌نظر شده است.



الف



شکل ۷: گرمانگاشت‌های DSC برای دو نوع عامل گسترش دهنده زنجیر الف. ۴و۱ بوتان دی ال و ب. هگزامتیلن دی آمین.



شکل ۸: منحنی توزیع اندازه ذرات برای دو نوع عامل گسترش دهنده زنجیر.

جدول ۴: نتایج آزمون ثبات سایشی تر.

ویژگی‌ها	۴ بوتان دی ال	هگزامتیلن دی آمین
وزن اولیه (g)	۳۷,۴۲	۳۶,۸۳
وزن ثانویه (g)	۳۷,۳۶	۳۶,۷۵
کاهش وزن (g)	۰,۰۶	۰,۰۸
کاهش وزن در واحد سطح (g/cm ²)	۰,۵۶۳	۰,۷۵۱
محتوای جامد (درصد)	۵۹,۲۷	۵۹,۱۲
چگالی تر (g/cm ³)	۱,۲۳۷	۱,۲۴۱
چگالی خشک (g/cm ³)	۱,۴۷۲	۱,۴۸۹
ضخامت کاسته شده (µ)	۴,۱۲	۳,۶۳

۴- نتیجه گیری

پراکنه پلی یورتان پایه آبی با استفاده از یک پلی استر با وزن مولکولی متوسط و با به کارگیری دو نوع عامل گسترش دهنده زنجیر به عنوان مورد مطالعاتی سنتز شد. مطالعه روند واکنش و دنبال کردن تغییرات درصد NCO، از طریق طیفسنجی FTIR با دقت خوبی انجام گردید. بررسی تغییرات گرانیوی رزین پایه در آغاز نقطه رقیق شدن با آب نشان داد که مقادیر بیشتر DMPA، کاهش محسوس گرانیوی رزین را به دنبال دارد. همچنین تأثیر عوامل گسترش دهنده زنجیر روی عواملی نظیر تغییرات وزن مولکولی، متوسط اندازه ذرات، رفتار حرارتی و خصوصیات مکانیکی و فیزیکی رنگ حاصله مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که با افزایش درصد عامل گسترش دهنده زنجیر در نسبت مولی ثابت از NCO/OH وزن مولکولی متوسط روند افزایشی دارد. این در صورتی است که روند تغییرات وزن مولکولی با کاهش

۳-۶ خصوصیات مکانیکی و فیزیکی فیلم رنگ حاصله

خصوصیات مکانیکی فیزیکی فیلم های رنگ حاصل از پلی یورتان پایه آبی با توجه به کاربرد دو نوع عامل گسترش دهنده زنجیر در جدول ۳ نشان داده شده است. تغییر عامل گسترش دهنده زنجیر از ۴ بوتان دی ال به هگزامتیلن دی آمین باعث کاهش سختی فیلم شد که این می تواند به علت T_g پایین تر در مورد HMDA به علت طول زنجیر بیشتر و چگالی شبکه ای شدن کمتر باشد. علاوه بر آن، نتایج آزمون ثبات سایشی تر (مطابق استانداردهای ASTM D 2486 و ASTM D 4213) در جدول ۴ نشان داد که نمونه سنتز شده با HMDA به علت انعطاف پذیری بیشتر نسبت به نمونه سنتز شده با 1,4BDO و اتلاف بیشتر انرژی ورودی به سطح، کاهش وزن کمتری را از خود نشان داد.

جدول ۳: خصوصیات فیلم رنگ حاصله.

ویژگی‌ها	۴ بوتان دی ال	هگزامتیلن دی آمین	استاندارد
زمان رفع چسبندگی (min) (tackiness)	۵	۵	ASTM D3121 ASTM D 4361
سختی (sec)	۷۷	۶۵	ASTM D 4366
یک روز بعد از اعمال			
انعطاف پذیری (cm)	۱۸	۲۰	DIN EN ISO 1520
مقاومت شستشویی	خوب	خوب	ASTM D 3450 ASTM D 4828

نمونه سنتز شده با BDO 1,4 با اتلاف بیشتر انرژی ورودی به سطح همراه بود و کاهش ضخامت کمتری را در اثر ساییش از خود نشان داد.

تقدیر و تشکر

در پایان تشکر و قدردانی خود را از پژوهشگرده رنگ و پلیمر امیرکبیر (CPRC)، همچنین صندوق حمایت ریاست جمهوری و شرکت سیماب رزین به خاطر کمک‌های بی‌دریغشان اعلام می‌داریم.

روبرو گردید. با تغییر عامل گسترش دهنده زنجیر از HMDA به BDO 1,4 متوسط اندازه ذرات از $0,8 \mu\text{m}$ به $0,3 \mu\text{m}$ کاهش یافت. همین تغییر، افزایش T_g را از $7,8$ به $5,7$ به دنبال داشت. افزایش T_g به معنای افزایش بخشهای سخت تلقی شد که این موضوع باعث انعطاف‌پذیری پایینتر و به دنبال آن سختی بیشتر رنگ حاصله در حالتی که از BDO 1,4 به عنوان عامل گسترش دهنده زنجیر استفاده شد، گردید. همچنین نتایج آزمون ثبات ساییشی تر نشان داد که نمونه سنتز شده با HMDA به علت انعطاف‌پذیری بیشتر نسبت به

۵- مراجع

1. L. Lei, L. Z. Lin, Y. Li, Z. Xia, Synthesis and characterization of waterborne polyurethane dispersions with different chain extenders for potential application in waterborne ink. *Chem. Eng. J.* 253(2014), 518-525.
2. J. Bullermann, S. Friebel, T. Salthammer, R. Spohnholz, Novel polyurethane dispersions based on renewable raw materials and Stability studies by variations of DMPA content and degree of neutralization. *Prog. Org. Coat.* 76(2013), 609-615.
3. K. Nanda Ajaya, A. Wicks Douglas, The influence of the ionic concentration, concentration of the polymer, degree of neutralization and chain extension on aqueous polyurethane dispersions prepared by the acetone process. *Polym.* 47(2006), 1805-1811.
4. Yeh Jui-Ming, Yao Chia-Tseng, Preparation, characterization and electrochemical corrosion studies on environmentally friendly waterborne polyurethane/Na+-MMT clay nano composite coatings. *EPJ.* 44(2008), 3046-3056.
5. Y. Guo, J. Guo, S. Li, X. Li, Properties and paper sizing application of waterborne polyurethane emulsions synthesized with TDI and IPDI. *Colloids Surf. A.* 427(2013), 53-61.
6. X. ZHOU, W.TU, J. HU, Preparation and characterization of two-component waterborne polyurethane comprised of water-soluble acrylic resin and HDI Biuret. *Chin. J. Chem. Eng.* 14(2006), 99-104.
7. R. Narayan, DK. Chattopadhyay, Synthesis and characterization of cross-linked polyurethane dispersions based on hydroxylated polyesters. *Appl Polym Sci.* 99(2006), 368-380.
8. JY. Jang, YK. Jhon, Cheong IW, Kim JH, Effects of sulfonated polyol on the properties of the resultant aqueous polyurethane dispersions. *Colloids Surf. A.* 276(2006), 176-185.
9. H. Shan-hui, H. Tseng, L. Yu-Chun, The biocompatibility and antibacterial properties of waterborne polyurethane-silver nano composites. *Biomater.* 31(2010), 6796- 6808.
10. H. Pan, D. Chen, Preparation and characterization of waterborne polyurethane/attapulgit nano composites. *EPJ.* 43(2007), 3766-3772.
11. M. Valipour Ebrahimi, M. Barikani, S. Mohammad. Seyed Mohaghegh, Synthesis and properties of ionic polyurethane dispersions: Influence of polyol molecular weight. *IPJ.* 15(2006), 323-330.
12. B. Li-Hong, L. Yun-Jun, Zh. Shu-Fen, Effect of NCO/OH molar ratio on the structure and properties of aqueous polyurethane from modified castor oil. *IPJ.* 15(9)(2006), 737-746.
13. M. C. Delpech, F. M. B. Coutinho, Waterborne anionic polyurethanes and poly(urethane-urea)s: Influence of the chain extender on mechanical and adhesive properties. *Polym. Test.* 19(2000), 935-952.
14. T. Harro, P. Karl, T. Michael, Polyurethane formulation for coating substrates, US Patent 2,001,031,363,2001.
15. Szycher. M. Szycher's handbook of polyurethanes. CRC Press: Florida, chapter 14, 1999.
16. P. H. Markusch, R. E. Tirpak, Waterborne polyurethane ionomers, presented at the Waterborne and higher solids coatings symposium, New Orleans, LA, 1990.
17. H. X. Xiao, S. Yang, R. A. Smiley, Aqueous anionic polyurethane dispersions, presented at the Waterborne and higher solids coatings symposium, New Orleans, LA, 1990.
18. W. Otterbein, G. Pollano, Modern paint and coatings, March, 32, 1995.
19. C. Heburn, Polyurethane Elastomers, second Ed., Elsevier, New York, 1992.
20. G. Woods, The ICI polyurethane Book, ICI polyurethanes, 197, 1987.
21. G. Oertel, Polyurethane handbook, Carl Hanser, Munich, 31, 1985.
22. V. D. Atheale, M. A. Kulkarni, Preparation and properties of urethane/acrylate composite by emulsion polymerization technique. *Prog. Org. Coat.* 65(2009), 392-400.
23. Y. Jhon, I. Cheong, J. Kim, Chain extension study of aqueous polyurethane dispersions. *Colloids Surf. A.* 179(2001), 71-78.
24. L. Lei, L. Zhong, X. Lin, Y. Li, Zh. Xia, Synthesis and characterization of waterborne polyurethane dispersions with different chain extenders for potential application in waterborne ink. *Chem. Eng. J.* 253(2014), 518-525.
25. M. C Delpech, F. M. B Coutinho, Waterborne anionic polyurethanes and poly (urethane-urea) s: influence of the chain extender on mechanical and adhesive properties. *Polym. Test.* 9(2000), 939-952.
26. M. van der Schuur, B. Noordover, R. J. Gaymans, Polyurethane elastomers with amide chain extenders of uniform length. *Polym.* 47(2006), 1091-1100.
27. C. Hepburn, Polyurethane Elastomers, 2nd, Elsevier Science Publishers Ltd, New York, 1992.
28. H.T. Lee, Y. T. Hwang, N. S. Chang, C. C. T. Huang, H. C. Li, Waterborne, High Solids and Powder Coatings Symposium, New Orleans, 22 – 24 February, 224, 1995.
29. Standard practice for glass transition temperature of hydrocarbon resins by differential scanning calorimetry, annual book of ASTM standard, ASTM D 6604, 2009.