

مقاله پذیرفته شده

عنوان مقاله: اثر حضور اتصالات عرضی سیلوکسانی بر خواص کلوئیدی، مکانیکی و حرارتی پراکنه‌های پلی‌یورتان آب‌پایه خودشبکه‌ای شونده

نویسندگان: فرزانه طباطبائی، منوچهر خراسانی*، مرتضی ابراهیمی، آلبا گنزالس، لوردس ایروستا، هریتس ساردون*

شماره مقاله: JCST-1811-1015

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷-۹-۶

تاریخ اصلاح: ۱۳۹۷-۱۰-۲۱

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷-۱۱-۲۴

خواهشمند است این مقاله به صورت زیر در مراجع قید شود:

ف. طباطبائی، م. خراسانی، م. ابراهیمی، آ. گنزالس، ل. ایروستا، ه. ساردون، اثر حضور اتصالات عرضی سیلوکسانی بر خواص کلوئیدی، مکانیکی و حرارتی پراکنه‌های پلی‌یورتان آب‌پایه خودشبکه‌ای شونده. *مجله علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ*، (۱۳۹۷)، JCST-1801-1015.

این فایل pdf مقاله ویرایش نشده است که برای چاپ پذیرفته شده است. ماکت مقاله توسط دفتر نشریه علوم و فناوری رنگ تهیه شده و قبل از چاپ برای ویرایش نهایی به نویسنده مسئول مقاله ارسال می‌شود.

Accepted Manuscript

Title: Effect of Siloxane Crosslinking on Colloidal, Mechanical, and Thermal Properties of Self-curable Waterborne Polyurethane Dispersions

Authors: F. Tabatabaee, M. Khorasani, M. Ebrahimi, A. González, L. Irusta, H. Sardon

To appear in: Journal of Color Science and Technology

Receives date: 27-11-2018

Revises date: 10-02-2019

Accepted date: 13-02-2019

Please cite this article as:

F. Tabatabaee, M. Khorasani, M. Ebrahimi, A. González, L. Irusta, Effect of Siloxane Crosslinking on Colloidal, Mechanical, and Thermal Properties of Self-curable Waterborne Polyurethane Dispersions. *J. Color. Sci. Tech.* (2019), JCST-07-05-2018-1804.

This is a PDF file of an unedited manuscript that has been accepted for publication. The manuscript will undergo copyediting, typesetting, and review of the resulting proof before it is published in its final form.



اثر حضور اتصالات عرضی سیلوکسانی بر خواص کلوئیدی، مکانیکی و حرارتی پراکنه‌های پلی‌یورتان آب پایه خودشبکه‌ای شونده

فرزانه طباطبائی^۱، منوچهر خراسانی^{۱*}، مرتضی ابراهیمی^۱، آلبا گنزالس^۲، لوردس ایروستا^۲، هریتس ساردون^{۲*}

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

۲- پلی‌مت، دانشکده علوم و فناوری پلیمر، دانشگاه ایالتی باسک، سن سباستین، اسپانیا، صندوق پستی: ۲۰۰۱۸

چکیده

در پژوهش حاضر، پراکنه‌های پلی‌یورتان آب پایه با قابلیت ایجاد اتصال عرضی در دمای محیط به روش فرآیند استون ساخته شدند. اثر حضور غلظت‌های مختلف از ۳- (آمینوپروپیل)تری‌اتوکسی‌سیلان به عنوان عامل اتصال‌دهنده عرضی بر روی خواص این پراکنه‌ها مورد مطالعه قرار گرفت. جهت بررسی ساختار شیمیایی پلیمر و حضور گروه‌های آلوکوسی‌سیلان در ساختار یورتان، از آزمون رزونانس مغناطیسی هسته پروتون ($^1\text{H NMR}$) بهره گرفته شد. نتایج آزمون محتوای ژل برای نمونه حاوی ۱۰ درصد وزنی از APTES، تشکیل ساختار به شدت شبکه‌ای همراه با اتصالات سیلوکسانی طی واکنش هیدرولیز و تراکمی گروه‌های آلوکوسی‌سیلان را تایید کرد. با وجود افزایش در اندازه ذرات در حضور عامل اتصال‌دهنده‌ی عرضی، توزیع باریک در اندازه ذرات و مقادیر مطلق پتانسیل زتای بالای ۴۰ میلی‌ولت، پایداری کلوئیدی مناسب این پراکنه‌ها را نشان داد. همچنین افزایش جدایش میکروفازی نمونه شبکه‌ای شده توسط آزمون میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) مشاهده شد. بهبود چشمگیر در مقاومت آبی، خواص مکانیکی و پایداری حرارتی فیلم‌های شبکه‌ای شده، این نوع از اتصال‌دهنده‌های عرضی را گزینه بسیار مناسبی برای پوشش‌های آب پایه‌ی یورتانی معرفی می‌کند.

کلمات کلیدی: پلی‌یورتان آب پایه، پراکنه‌ها، خودشبکه‌ای شونده، آلوکوسی‌سیلان‌ها.

Effect of Siloxane Crosslinking on Colloidal, Mechanical, and Thermal Properties of Self-curable Waterborne Polyurethane Dispersions

Farzane Tabatabaee^a, Manouchehr Khorasani^{a,*}, Morteza Ebrahimi^a, Alba González^b, Lourdes Irusta^b, Haritz Sardon^{b,*}

^a Department of Polymer Engineering and Color Technology, Amirkabir University of Technology, Tehran 15875-4413, Iran

^b POLYMAT, Department of Polymer Science and Technology, University of the Basque Country (UPV/EHU), Joxe Mari Korta Center, Avda. Tolosa 72, Donostia-San Sebastian 20018, Spain

Abstract

Self-curable waterborne polyurethane (WPU) dispersions were prepared by means of the acetone process. The effects of (3-aminopropyl)triethoxysilane (APTES) content as crosslinking agent on the properties of WPUs were investigated. To confirm the polymer structure and the presence of alkoxy silane groups, ^1H nuclear magnetic resonance ($^1\text{H NMR}$) was used. The results of gel content experiment for the sample containing 10 wt% APTES revealed highly crosslinking network of the WPU through hydrolysis and condensation reactions of alkoxy silane groups attached to the urethane chains. Although particle size went up with an increase in APTES content, narrow particle size distributions and the absolute value of zeta potentials greater than 40 mV were obtained. Furthermore, atomic force microscopic (AFM) images showed that the introduction of siloxane crosslinking increased the microphase-separation of the polyurethane films. Excellent enhancement in water resistance, mechanical properties, and thermal stability make this type of crosslinking highly suitable for WPUs in coating applications.

Key Words: Waterborne polyurethane, Dispersions, Self-curable, Alkoxy silane groups.

پلی‌یورتان‌ها پلیمرهایی منحصر به فرد، با گستره‌ای از خواص فیزیکی و شیمیایی هستند. به دلیل تنوع فراوان مواد مونومری آن‌ها، در زمینه‌های مختلفی نظیر پوشش، چسب، فوم، الاستومرهای ترموپلاست و غیره کاربرد دارند. در سال‌های اخیر پراکنه‌های پلی‌یورتانی آب‌پایه توجه تجاری بسیاری را به سمت خود جلب کرده‌اند. از دلایل توجه به آن‌ها را می‌توان ناشی از دوست‌دار محیط‌زیست بودن به دلیل کاهش انتشار ترکیبات آلی فرار (VOCs)^۱ و آلاینده‌های مضر به هوا (HAPs)^۲، گرانروی کم در عین جرم‌مولکولی بالا، قیمت ارزان‌تر و فرآیندپذیری بهتر آن‌ها دانست [۱-۴].

فرآیندهای مختلفی برای تهیه پلی‌یورتان‌های آب‌پایه توسعه یافته است. مرحله‌ی اول در همه این فرآیندها، شکل‌گیری پیش‌پلیمری با وزن‌مولکولی متوسط به وسیله واکنش دی‌ال‌ها یا پلی‌ال‌های مناسب همراه با مقدار اضافی از دی‌ایزوسیانات‌ها یا پلی‌ایزوسیانات‌ها در حضور امولسیفایر داخلی است. مرحله‌ی حساسی که مسیرهای ساخت متنوعی را به وجود می‌آورد، مرحله‌ی توسعه‌ی زنجیر و دستیابی به وزن‌مولکولی مطلوب است. از مهمترین روش‌های ساخت پراکنه‌های پلی‌یورتان آب‌پایه، روش فرآیند استون است. مزایای این روش همگن بودن فرآیند گسترش زنجیر، امکان دوباره تولید، ساخت محصولی با کیفیت بالا و عاری از حلال است [۵، ۶].

عموماً پراکنه‌های پلی‌یورتان آب‌پایه به دلیل حضور گروه‌های قطبی آبدوست در زنجیر اصلی، در مقایسه با پراکنه‌های پلی‌یورتان پایه‌حلالی، مقاومت آبی و خواص مکانیکی ضعیفتری دارند. امروزه بیشترین تحقیقات انجام‌شده بر روی پراکنه‌های پلی‌یورتان آب‌پایه به منظور بهبود خواص فیزیکی-مکانیکی، حرارتی، مقاومت آبی و حلالی آن‌هاست. این اصلاحات از طریق پیوندزدن^۳، ایجاد اتصال عرضی و یا اختلاط با پلیمرهای دیگر حاصل می‌شود. افزایش دانسیته اتصال عرضی، راهی موثر و آسان در بهبود مقاومت آبی و خواص مکانیکی است. از روش‌های مرسوم ایجاد اتصال عرضی را می‌توان به پخت با حرارت، تابش پرتو ماورابنفش و یا استفاده از جزء دوم اشاره کرد. در این سیستم‌ها به دلیل نیاز به منبع گرما و یا تابش پرتو، محدودیت فرصت کاربری^۴ جزء اتصال‌دهنده و همچنین در اکثر موارد سمیت ناشی از جزء دوم نظیر آزیریدین^۵، کاربرد عملی آن‌ها محدود می‌شود. بدین منظور در سال‌های اخیر توجه زیادی به سمت ساخت پراکنه‌های پلی‌یورتانی آب‌پایه خودپخت‌شونده در دمای محیط جلب شده است [۷-۹].

در ادامه به چالش‌های پیش‌رو در جهت افزایش دانسیته‌ی اتصال عرضی پراکنه‌های پلی‌یورتان آب‌پایه پرداخته می‌شود. بدین صورت که پیش‌پلیمر با شاخه‌های فراوان در دمای معمول فرآیند، گرانروی بسیار بالایی برای اختلاط با آب دارد که ممکن است مرحله وارونگی فازی را دچار اختلال کند. همچنین پلیمرهایی با میزان اتصال عرضی بالا، دمای انتقال شیشه‌ای بالایی داشته و بنابراین برای تشکیل فیلم یکنواخت در دمای معمول خشک‌شدن، منعقد نمی‌شوند. از طرفی افزایش بیش از حد در دانسیته‌ی اتصال عرضی ممکن است منجر به ازدست‌رفتن پایداری پراکنه‌ی ذرات پلیمری در آب گردد. بنابراین چالش اصلی در سنتز پراکنه‌های پلی‌یورتانی آب‌پایه شبکه‌ای شونده، استفاده از فرمولاسیون مناسب جهت برقراری تعادلی محتاطانه بین درجه اتصال عرضی و محتوای گروه‌های آبدوست (امولسیفایر داخلی) است [۱۰، ۱۱].

از این‌رو در پژوهش حاضر به منظور افزایش دانسیته اتصال عرضی، غلظت‌های مختلف از عامل آلکوکسی سیلان استفاده شد. ۳-(آمینوپروپیل)تری‌اتوکسی‌سیلان^۶ با داشتن عامل فعال آمینی از یک طرف وارد واکنش با پلیمر یورتانی مختوم به گروه ایزوسیانات می‌شود و از طرف دیگر پلیمریزاسیون سل-ژل گروه‌های آلکوکسی منجر به تشکیل شبکه هیبریدی با ایجاد پیوند کوالانسی می‌گردد. بنابراین هدف از انجام این پژوهش، ساخت پراکنه‌های پلی‌یورتان آب‌پایه با قابلیت ایجاد اتصال عرضی در دمای

¹ Volatile Organic Contents

² Hazardous Air Pollutants

³ Grafting

⁴ Pot Life

⁵ Aziridine

⁶ (3-Aminopropyl)triethoxysilane (APTES)

مقاله پذیرفته شده

محیط و بررسی خواص ساختاری، سطحی، فیزیکی-مکانیکی و حرارتی جهت کاربردهای پوششی می‌باشد.

۲- بخش تجربی

۲-۱: مواد

برای ساخت پراکنه‌های پلی‌یورتان آب‌پایه از ایزوفورون دی‌ایزوسیانات^۷، پلی‌تترامتیلن اتر گلاکول^۸ با جرم مولکولی ۶۵۰ گرم بر مول، روغن کرچک^۹، ۲-بیس‌هیدروکسی‌متیل پروپیونیک اسید^{۱۰}، ۱،۴-بوتان‌دی‌ال^{۱۱}، تری‌اتیل آمین^{۱۲}، دی‌بوتیل‌تین دی‌لاورات^{۱۳}، ۳-آمینوپروپیل‌تری‌اتوکسی‌سیلان^{۱۴} و استون از سیگما آلد ریچ خریداری شد. قبل از شروع واکنش، پلی‌اتر به مدت ۱۵ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد در آون خلأ قرار گرفت.

۲-۲: روش کار

در این تحقیق، پراکنه‌های پلی‌یورتان آب‌پایه در حضور مقادیر مختلف عامل اتصال‌دهنده عرضی به روش استون ساخته شدند. نمونه‌ها بر اساس درصد وزنی آلکوکسی‌سیلان نامگذاری شده و مقادیر واکنشگرها در جدول ۱ آورده شده است. در ابتدا PTMEG، DMPA و TEA به همراه استون به درون راکتور تزریق شدند. راکتور به حجم ۲۵۰ میلی‌لیتر مجهز به کندانسور، همزن مکانیکی و شارژ نیتروژن بود. زمانی که دمای محلول داخل راکتور به ۵۶ درجه سانتی‌گراد رسید، IPDI به همراه یک قطره کاتالیزور DBTDL به راکتور اضافه گردید و واکنش به مدت ۲ ساعت ادامه یافت. در ادامه محلول BDO در استون به راکتور اضافه شد و واکنش به مدت ۴ ساعت به طول انجامید. سپس دمای واکنش به ۲۵ درجه سانتی‌گراد کاهش یافت و APTES در مقادیر متفاوت ۰، ۵ و ۱۰ درصد وزنی بر اساس کل جرم پلیمر به محیط واکنش اضافه شد و مخلوط به مدت ۱ ساعت هم‌زده شد. پیشرفت واکنش از طریق جذب مادون قرمز گروه‌های ایزوسیانات در پیش‌پلیمر محلول در استون دنبال شد. با حذف کامل پیک در فرکانس 2260 cm^{-1} مربوط به گروه‌های ایزوسیانات، واکنش به اتمام رسید. سپس برای انجام مرحله وارونگی فازی، آب دی‌یونیزه به صورت قطره قطره به سیستم اضافه شد. با افزودن آب طی فرآیند سل-ژل، هیدرولیز گروه‌های اتوکسی سیلان رخ داده و تبدیل به گروه‌های سیلانول شدند. در نهایت استون توسط دستگاه تقطیر در خلأ خارج شد و پراکنه‌های پلی‌یورتان آب‌پایه با درصد جامد نزدیک به ۳۰ درصد تهیه شدند. همچنین برای تهیه فیلم‌های خشک، پراکنه‌ها به درون قالب تفلونی ریخته شده و به مدت یک هفته در دمای محیط قرار گرفتند. واکنش خودشک‌ه‌ای شدن در دمای محیط از طریق انجام واکنش تراکمی گروه‌های سیلانی برای تبدیل به شبکه‌ی سیلوکسانی طی فرآیند سل-ژل در حین تبخیر آب صورت گرفت. به منظور اطمینان از خروج کامل آب، نمونه‌ها در انتها به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد در آون خلأ قرار رفتند.

جدول ۱: مقادیر واکنشگرها برای تهیه‌ی پراکنه‌های پلی‌یورتان آب‌پایه

نام نمونه	NCO/OH ^a	(g) IPDI	(g) PTMEG	(g) DMPA	(g) TEA	(g) BDO	(g) APTES
APTES-0	۱/۸	۳۰	۳۳/۱	۳/۲	۳/۲	۵/۴	-
APTES-5	۱/۸	۳۰	۳۲/۵	۳/۳	۳/۳	۴/۶	۳/۹
APTES-10	۱/۸	۳۰	۳۱/۹	۳/۴	۳/۴	۳/۴	۸

^a f (بیانگر عاملیت است.) = $[(f * \text{DMPA}) + (f * \text{PTMEG})] / [(f * \text{IPDI}) + (f * \text{NCO/OH})]$ = نسبت مولی NCO/OH

⁷ Isophorone diisocyanate (IPDI)

⁸ poly(tetramethylene ether glycol) (PTMEG)

⁹ castor oil (CO)

¹⁰ 2-bis(hydroxymethyl) propionic acid (DMPA)

¹¹ 1,4-butanediol (BDO)

¹² triethylamine (TEA)

¹³ dibutyltin dilaurate (DBTDL)

¹⁴ 3-(aminopropyl)triethoxysilane (APTES)

۲-۳: مشخصات آزمونها

به منظور بررسی ساختار پراکنه‌های پلی‌یورتانی، آزمون رزونانس مغناطیس هسته پروتون^{۱۵} با طیف سنج Fourier Transform Bruker 300 MHz مدل Advance 300 DPX بر روی پلیمرهای محلول در استون توسط کلروفرم دوتره^{۱۶} انجام شد. آزمون تعیین اندازه ذره و پتانسیل زتا توسط آزمون تفرق دینامیکی نور^{۱۷} با دستگاه Zetasizer Nano Z (Malvern Instruments) انجام شد. محتوای ژل (درجه اتصال عرضی) فیلم‌های خشک از طریق دستگاه استخراج سوکسله توسط حلال تتراهیدروفوران^{۱۸} به مدت ۲۴ ساعت تحت رفلکس انجام شد. محتوای ژل از طریق نسبت وزنی فیلم خشک‌شده‌ی باقی‌مانده پس از استخراج بر وزن اولیه فیلم خشک به دست آمد. جذب آب نمونه‌ها از طریق غوطه‌وری فیلم‌های خشک در آب به مدت ۴۸ ساعت اندازه‌گیری شد. ریخت‌شناسی سطح فیلم‌ها از طریق میکروسکوپ نیروی اتمی^{۱۹} توسط دستگاه Dimension ICON atomic force microscope در حالت تماس ضربه‌ای بررسی شد. خواص کششی نمونه‌ها توسط دستگاه Instron 5569 tensile tester با سرعت ۲۵ میلی‌متر بر دقیقه انجام شد. رفتار حرارتی نمونه‌ها توسط آزمون وزن‌سنجی حرارتی^{۲۰} با مدل TGA Q500, TA Instrument در محدوده‌ی دمایی ۴۰ تا ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد با نرخ ۲۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه تحت نیتروژن انجام شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱: بررسی ساختاری

به منظور بررسی ساختار شیمیایی و حضور گروه‌های آلکوکسی‌سیلان در ساختار پلی‌یورتانی، از آزمون رزونانس مغناطیس هسته پروتون (¹H NMR) استفاده شد. نتایج در شکل ۱ نشان می‌دهد که سیگنال‌ها در بازه‌ی ۰/۸-۱/۳ ppm مربوط به ایزوفورون دی‌ایزوسیانات می‌باشد. از طرفی پیک‌های شاخص ۱/۶۳ و ۳/۴۲ ppm به ترتیب مربوط به پروتون‌های متیلن متصل به گروه متیلنی (CH₂-CH₂) و متصل به اتم اکسیژن موجود در دی‌ال پلی‌تری (O-CH₂) می‌باشد. پیک در ۷/۳ ppm مربوط به حلال کلروفرم دوتره و همچنین پروتون متصل به NH در گروه یورتان می‌باشد [۱۲]. در نمونه APTES-10 پیک‌های مشخص شده با پیکان، تاییدی بر حضور و اتصال آلکوکسی‌سیلان به ساختار پلیمر است. به این ترتیب که پیک‌های ۰/۶ و ۳/۸ ppm مربوط به پروتون‌های متیلن متصل به اتم سیلیکون (Si-CH₂) و پروتون‌های متیلن گروه‌های متوکسی‌سیلان (Si-O-CH₂-CH₃) می‌باشد. به علاوه پیک در ۳/۲ ppm مربوط به پروتون‌های متیلن متصل به گروه‌های اوره (NHCONH-CH₂) می‌باشد که تاییدی بر اتصال شیمیایی گروه‌های آلکوکسی‌سیلان به ساختار پلی‌یورتان می‌باشد [۱۱].

¹⁵ ¹H Nuclear Magnetic Resonance (¹H NMR)

¹⁶ CDCl₃

¹⁷ dynamic light scattering (DLS)

¹⁸ tetrahydrofuran

¹⁹ atomic force microscopy (AFM)

²⁰ Thermogravimetric analysis (TGA)

مقاله پذیرفته شده

می‌باشد. به علاوه نمونه‌ها بیش از ۶ ماه در دمای محیط نگهداری شدند و هیچ‌گونه علایمی از رسوب و یا دوفازی شدن مشاهده نشد.

جدول ۲: خواص پراکنه‌ها و فیلم‌های پخت‌شده پلی‌یورتان آب پایه

نام نمونه	اندازه ذرات (نانومتر)	شاخص پلی‌دیسپرسیته	پتانسیل زتا (میلی‌ولت)	محتوای ژل (%)	جذب آب (%)
APTES-0	۳۶/۵	۰/۰۹	-۴۱/۲	۰	حل شد.
APTES-5	۴۰/۲	۰/۱۱	-۴۱/۵	۶۹/۸ ± ۱/۳	۶/۱ ± ۰/۲
APTES-10	۶۳	۰/۱۸	-۴۴/۲	۹۰/۵ ± ۰/۷	۴/۷ ± ۰/۷

آزمون تعیین محتوای ژل بیانگر درجه اتصال عرضی است. همانطور که در جدول ۲ مشاهده می‌شود، فیلم نمونه در غیاب اتصال‌دهنده عرضی، پس از ۲۴ ساعت در تتراهیدروفوران در حال جوش حل شده و هیچ اثر از ژل باقی نماند. از طرفی برای نمونه‌های حاوی ۵ و ۱۰ درصد وزنی از APTES، به ترتیب میزان محتوای ژل ۶۹/۸ و ۹۰/۵ درصد گزارش شد. افزایش در میزان اتصال عرضی بیانگر عملکرد مناسب اتصال‌دهنده‌ی سیلانی و تشکیل ساختار شبکه‌ای است.

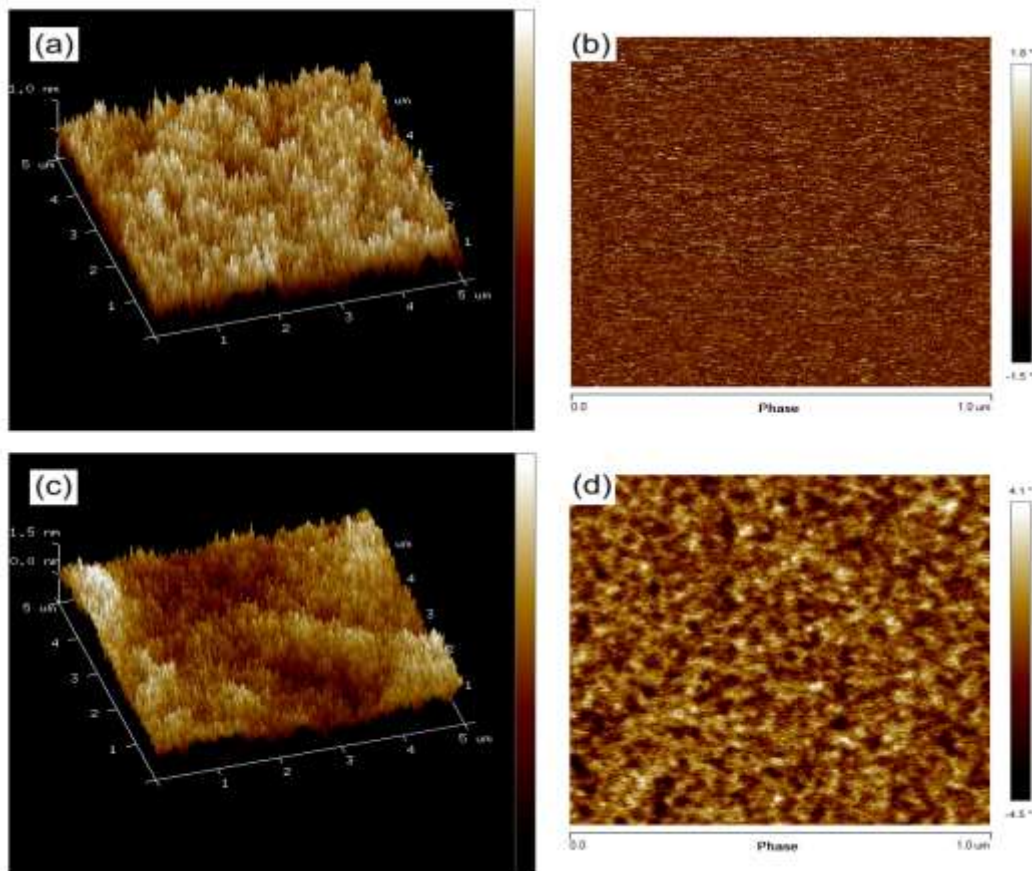
برای پوشش‌های پلی‌یورتان آب پایه به دلیل داشتن گروه‌های قطبی در داخل ساختار، مقاومت به آب فاکتور بسیار مهمی محسوب می‌شود. به همین منظور آزمون تعیین میزان جذب آب پس از غوطه‌وری فیلم‌ها در آب به مدت ۴۸ ساعت انجام شد. بر طبق مشاهدات، نمونه در غیاب اتصال‌دهنده عرضی پس از گذشت یک روز در آب حل شد. در حالیکه در حضور ۵ و ۱۰ درصد وزنی از اتصال‌دهنده سیلانی، میزان جذب آب به طرز چشمگیری کاهش یافته و به ترتیب ۶/۱ و ۴/۷ درصد گزارش شد.

۳-۳: ریخت شناسی

جهت بررسی ریخت‌شناسی، از آزمون میکروسکوپ نیروی اتمی در حالت تماس ضربه‌ای استفاده شد. با توجه به تصاویر ارتفاع در شکل ۲(a,c) برای نمونه در غیاب و ۱۰ درصد وزنی APTES، مقادیر جذر میانگین مربعات ناهمواری سطحی به ترتیب ۰/۲۹ و ۰/۴۲ نانومتر به دست آمد. عموماً تصاویر فازی پلی‌یورتان‌ها شامل دو تجمع با رنگ‌های مختلف است. مناطقی با رنگ روشن‌تر مربوط به سگمنت‌های سخت و یا نواحی بلورین است و مناطق تیره رنگ‌تر مربوط به سگمنت‌های نرم است. همان‌گونه که در شکل ۲(b,d) مشاهده می‌شود، این دو ناحیه متضاد در نمونه حاوی اتصال‌دهنده‌ی عرضی به وضوح قابل رویت است که بیانگر بهبود در جدایش میکروفازی^{۲۱} است [۱۲]. با توجه به اینکه اتصال‌دهنده سیلانی با ایزوسیانات آزاد موجود در انتهای زنجیر یورتان واکنش می‌دهد، در حین فرآیند پخت، گروه‌های سیلانی به یکدیگر نزدیک شده و منجر به افزایش خود تجمعی^{۲۲} می‌گردند. بنابراین کاهش در تجمع این گروه‌ها با سگمنت‌های نرم منجر به افزایش جدایش فازی بین دو سگمنت سخت و نرم می‌گردد [۱۴].

²¹ microphase-separation

²² self-association

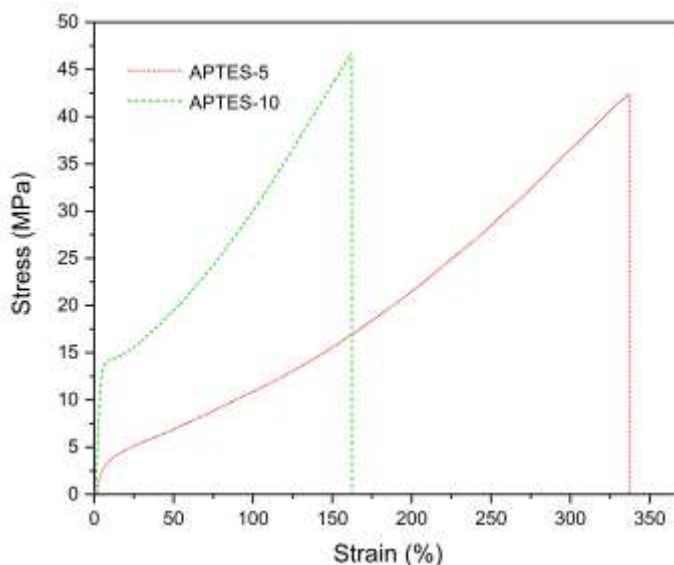


شکل ۲: تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی از نوع ارتفاع (a,c) و فاز (b,d) نمونه‌های پلی‌یورتان آب‌پایه در غیاب (a,b) و حضور ۱۰ درصد وزنی از عامل اتصال‌دهنده عرضی سیلانی (c,d)

۳-۴: خواص مکانیکی

شکل ۳ رفتار تنش-کرنش و جدول ۳ مقادیر مدول یانگ، استحکام کششی و ازدیاد طول در پارگی فیلم‌های پلی‌یورتان آب‌پایه را نشان می‌دهند. به دلیل مناسب نبودن (انعطاف‌پذیری بسیار بالا) قطعه آماده‌سازی شده از نمونه فاقد اتصال‌دهنده عرضی، نتایج این نمونه آورده نشد. همانطور که پیشتر ذکر شد، افزایش APTES منجر به افزایش درجه اتصالات عرضی در فیلم نهایی گردید. از اینرو با افزایش میزان اتصال‌دهنده‌ی عرضی، سیستم سختتر شده که منجر به افزایش مدول یانگ و استحکام کششی و کاهش در ازدیاد طول در هنگام پارگی می‌گردد [۱۵].

مقاله پذیرفته شده



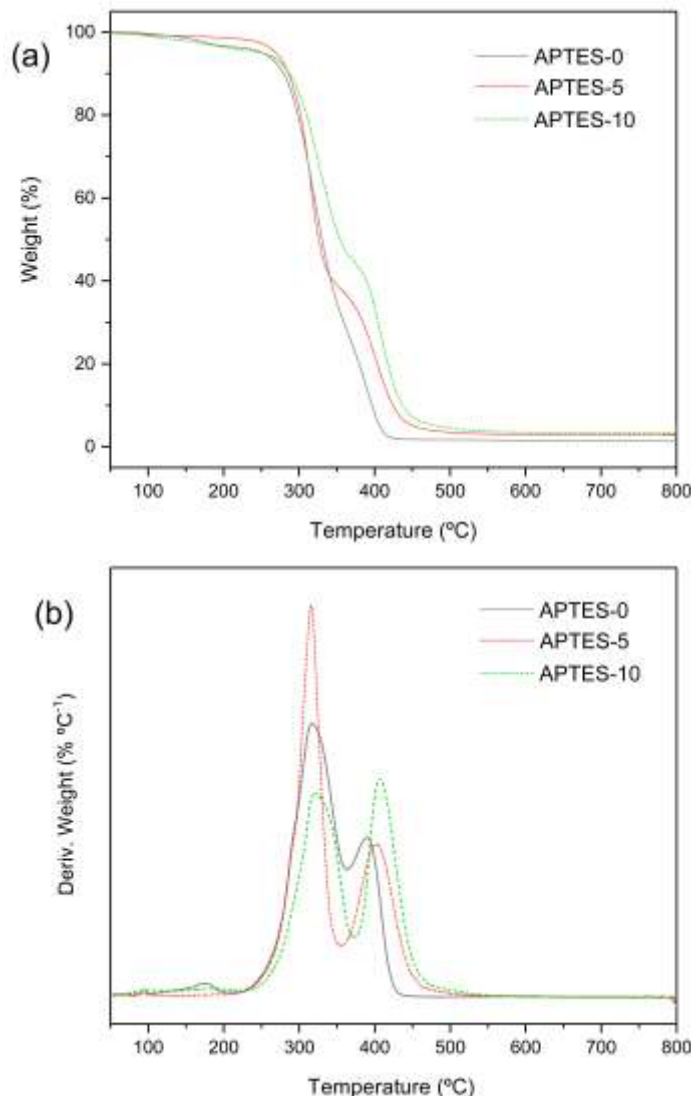
شکل ۳: طیف‌های تنش- کرنش فیلم‌های پخت‌شده پلی‌یورتان آب‌پایه حاوی مقادیر مختلف از عامل اتصال‌دهنده عرضی سیلانی

جدول ۳: خواص مکانیکی و حرارتی فیلم‌های پلی‌یورتان آب‌پایه

نام نمونه	مدول یانگ (مگا پاسکال)	استحکام کششی (مگا پاسکال)	ازدیاد طول در پارگی (%)	T_{max1} (°C)	T_{max2} (°C)
APTES-0	-	-	-	۳۱۶	۳۹۰
APTES-5	$144 \pm 10/9$	$42/7 \pm 1/7$	$344 \pm 6/2$	۳۱۶	۴۰۲
APTES-10	420 ± 13	$46/7 \pm 1/5$	$162 \pm 8/3$	۳۲۱	۴۰۷

۳-۵: رفتار حرارتی

بررسی پایداری حرارتی فیلم‌های پلی‌یورتان آب‌پایه توسط آزمون وزن‌سنجی حرارتی انجام شد. نتایج به صورت طیف‌های کاهش وزن و نرخ کاهش وزن در شکل ۴ به همراه اطلاعات استخراج شده در جدول ۳ آورده شده است. همانطور که انتظار میرفت، تخریب حرارتی فیلم‌ها در دو مرحله اصلی به وقوع پیوست (شکل ۴b). مرحله اول مربوط به تخریب حرارتی سگمنت‌های سخت (یورتان و اوره) در بازه ۲۵۰-۳۶۰ درجه سانتی‌گراد و مرحله دوم مربوط به تخریب حرارتی سگمنت‌های نرم (پلی‌اتر) در بازه ۵۰۰-۳۶۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد. همانطور که در جدول ۳ مشاهده می‌شود، در حضور اتصال‌دهنده سیلانی، بیشینه‌ی پیک‌های نرخ کاهش وزن در مرحله اول (T_{max1}) و دوم (T_{max2}) در دمای بالاتری رخ می‌دهند. بدین ترتیب نتایج نشان داد که در اثر برقراری اتصالات عرضی سیلوکسانی، پایداری حرارتی پلیمرها افزایش می‌یابد [۱۶].



شکل ۴: طیف‌های کاهش وزن (a) و نرخ کاهش وزن (b) فیلم‌های پخت‌شده پلی‌یورتان آب‌پایه حاوی مقادیر متفاوت از عامل اتصال‌دهنده عرضی سیلانی

۴- نتیجه گیری

در بررسی صورت گرفته، پراکنه‌های پلی‌یورتان آب‌پایه خودشبکه‌ای‌شونده به روش استون ساخته شدند و از غلظت‌های مختلف اتصال‌دهنده عرضی بر پایه آلکوکسی‌سیلان استفاده شد. نتایج $^1\text{H NMR}$ ، تشکیل ساختار پلی‌یورتان و همچنین اتصال APTES به ساختار یورتانی را تایید کرد. محتوای ژل برای نمونه حاوی ۱۰ درصد وزنی از عامل اتصال‌دهنده‌ی سیلانی، مقدار ۹۰/۵ درصد گزارش شد که تاییدی بر تشکیل ساختار شبکه‌ای سیلوکسانی است. افزایش در غلظت آلکوکسی‌سیلان از ۰ به ۱۰ درصد وزنی، منجر به افزایش در اندازه ذره از ۳۶/۵ به ۶۳ نانومتر گردید. با این حال، نمونه‌ها بیش از ۶ ماه در دمای محیط نگهداری شدند و هیچ‌گونه علایمی از رسوب و یا دوفازی شدن مشاهده نشد. بررسی ریخت‌شناسی، بهبود در جدایش میکروفازی در حضور APTES را نشان داد. به علاوه، با افزایش میزان اتصال‌دهنده‌ی عرضی، سیستم سخت‌تر شده که منجر به افزایش مدول یانگ و استحکام کششی و همچنین کاهش در ازدیاد طول در هنگام پارگی گشت. از طرفی فیلم‌های پلی‌یورتان آب‌پایه خودپخت‌شونده، مقاومت آبی و پایداری حرارتی بالایی از خود نشان دادند که ناشی از عملکرد عالی شبکه‌ی سیلوکسانی می‌باشد. به عنوان نتیجه

کلی، حضور عامل اتصال دهنده سیلانی باعث بهبود چشمگیری در خواص پراکنه، مقاومت آبی، خواص مکانیکی و پایداری حرارتی شده و این پراکنه‌های خود پخت‌شونده را به عنوان گزینه‌ی مناسبی برای کاربردهای پوششی مطرح می‌کند.

۵- تشکر و قدردانی

از بنیاد ملی نخبگان ایران و Diputación Foral de Gipuzkoa (OF218) مربوط به ایالت باسک در کشور اسپانیا به دلیل حمایت‌های صورت گرفته تشکر و قدردانی می‌گردد.

۶- مراجع

- [۱] S.Y. A Kang, Z. Ji, L.F. Tseng, S.A. Turner, D.A. Villanueva, R. Johnson, A. Albano, R. Langer, Design and synthesis of waterborne polyurethanes, *Advanced Materials* 30(18) (2018) 1706237.
- [۲] M.V. Hormaiztegui, M.I. Aranguren, V.L. Mucci, Synthesis and characterization of a waterborne polyurethane made from castor oil and tartaric acid, *European Polymer Journal* 102 (2018) 151-160.
- [۳] H. Liang, S. Wang, H. He, M. Wang, L. Liu, J. Lu, Y. Zhang, C. Zhang, Aqueous anionic polyurethane dispersions from castor oil, *Industrial Crops and Products* 122 (2018) 182-189.
- [۴] S. Saalah, L.C. Abdullah, M.M. Aung, M.Z. Salleh, D.R.A. Biak, M. Basri, E.R. Jusoh, S. Mamat, Colloidal stability and rheology of jatropha oil-based waterborne polyurethane (JPU) dispersion, *Progress in Organic Coatings* 125 (2018) 348-357.
- [۵] J.W. Rosthauser, K. Nachtkamp, Waterborne polyurethanes, *Journal of coated Fabrics* 16(1) (1986) 39-79.
- [۶] H. Sardon, L. Irusta, M.J. Fernández-Berridi, J. Luna, M. Lansalot, E. Bourgeat-Lami, Waterborne polyurethane dispersions obtained by the acetone process: A study of colloidal features, *Journal of applied polymer science* 120(4) (2011) 2054-2062.
- [۷] Q. Li, J. Ye, T. Qiu, L. Guo, L. He, X. Li, Synthesis of waterborne polyurethane containing alkoxy silane side groups: Study on spacer linkages, *Journal of Applied Polymer Science* 135(36) (2018) 46628.
- [۸] X. Yin, X. Li, Y. Luo, Synthesis and Characterization of Multifunctional Two-Component Waterborne Polyurethane Coatings: Fluorescence, Thermostability and Flame Retardancy, *Polymers* 9(10) (2017) 492.
- [۹] X. Yin, Y. Luo, J. Zhang, Synthesis and characterization of halogen-free flame retardant two-component waterborne polyurethane by different modification, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 56-1791 (2017) (7) 1802.
- [۱۰] Z. Niu, F. Bian, Synthesis and characterization of multiple cross-linking UV-curable waterborne polyurethane dispersions, *Iranian Polymer Journal* 21(4) (2012) 221-228.
- [۱۱] H. Sardon, L. Irusta, M.J. Fernández-Berridi, M. Lansalot, E. Bourgeat-Lami, Synthesis of room temperature self-curable waterborne hybrid polyurethanes functionalized with (3-aminopropyl) triethoxysilane (APTES), *Polymer* 51(22) (2010) 5051-5057.
- [۱۲] C. Tao, Z. Luo, J. Bao, Q. Cheng, Y. Huang, G. Xu, Effects of macromolecular diol containing different carbamate content on the micro-phase separation of waterborne polyurethane, *Journal of Materials Science* 53(11) (2018) 8639-8652.
- [۱۳] H. Wang, Y. Niu, G. Fei, Y. Shen, J. Lan, In-situ polymerization, rheology, morphology and properties of stable alkoxy silane-functionalized poly (urethane-acrylate) microemulsion, *Progress in Organic Coatings* 99 (2016) 400-411.
- [۱۴] H. Sardon, L. Irusta, P. Santamaría, M. Fernández-Berridi, Thermal and mechanical behaviour of self-curable waterborne hybrid polyurethanes functionalized with (3-aminopropyl) triethoxysilane (APTES), *Journal of Polymer Research* 19(9) (2012) 9956.

[۱۵]Y. Xia, R.C. Larock, Preparation and properties of aqueous castor oil-based polyurethane–silica nanocomposite dispersions through a sol–gel process, *Macromolecular rapid communications* 32(17) (2011) 1331-1337.

[۱۶]C. Fu, X. Hu, Z. Yang, L. Shen, Z. Zheng, Preparation and properties of waterborne bio-based polyurethane/siloxane cross-linked films by an in situ sol–gel process, *Progress in Organic Coatings* 84 (2015) 18-27.

مقاله پذیرفته شده