

## اثر حضور پیوندهای عرضی سیلوکسانی بر خواص کلئیدی، مکانیکی و حرارتی پراکنه‌های پلی‌یورتان آب پایه خود شبکه‌ای شونده

فرزانه طباطبائی<sup>۱</sup>، منوچهر خراسانی<sup>۲\*</sup>، مرتضی ابراهیمی<sup>۱</sup>، آلبا گزالس<sup>۲</sup>، لوردس ایروستا<sup>۲</sup>، هریتس ساردون<sup>۲\*</sup>  
۱- دانشجوی دکترا، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۵۸۷۵-۴۴۱۳  
۲- استادیار، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۵۸۷۵-۴۴۱۳  
۳- دانشیار، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۵۸۷۵-۴۴۱۳  
۴- پلی‌مت، دانشکده علوم و فناوری پلیمر، دانشگاه ایالتی باسک، سن سباستین، اسپانیا، صندوق پستی: ۲۰۰۱۸  
تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۹/۶ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۱۱/۲۴ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۸/۱۲/۲۰

### چکیده

در پژوهش حاضر، پراکنه‌های پلی‌یورتان آب پایه خود شبکه‌ای شونده در دمای محیط به روش فرآیند استن ساخته شدند. اثر حضور غلظت‌های مختلف از ۳- (آمینوپروپیل)تری‌اتوکسی سیلان به عنوان عامل اتصال‌دهنده عرضی مطالعه شد. جهت بررسی ساختار شیمیایی و حضور گروه‌های آلکوکسی سیلان از آزمون‌های رزونانس مغناطیسی هسته پروتون و طیف‌سنجی فوریه زیر قرمز استفاده شد. محتوای ژل نمونه حاوی ۱۰wt% از عامل سیلانی، ۹۰٫۵٪ گزارش شد که تاییدی بر تشکیل ساختار به شدت شبکه‌ای سیلوکسانی بود. با وجود افزایش در اندازه ذرات پلی‌یورتان از ۳۶٫۵ به ۶۳ نانومتر در غیاب و حضور ۱۰wt% از عامل سیلانی، توزیع باریک در اندازه ذرات پلی‌یورتان ( $PDI < 0.2$ ) و مقادیر مطلق پتانسیل زتای بالای ۴۰ mV، پایداری کلئیدی بالای این پراکنه‌ها را نشان داد. افزایش جدایش میکروفازی در نمونه‌های شبکه‌ای شده توسط آزمون میکروسکوپ نیروی اتمی مشاهده شد. بهبود چشمگیر در مقاومت آبی (جذب آب  $> 5\%$ )، خواص مکانیکی (مدول یانگ ۴۲۰ MPa و استحکام کششی ۴۶٫۷ MPa) و پایداری حرارتی ( $T_{max1}=321^{\circ}C$  و  $T_{max2}=407^{\circ}C$ ) پلی‌یورتان آب پایه حاوی ۱۰wt% از عامل سیلانی، نشانگر عملکرد عالی اتصال‌دهنده عرضی سیلانی در ساخت پوشش‌های آب پایه پلی‌یورتانی است.

واژه‌های کلیدی: پلی‌یورتان آب پایه، پراکنه‌ها، خود شبکه‌ای شونده، آلکوکسی سیلان‌ها.

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

F. Tabatabaee<sup>1</sup>, M. Khorasani<sup>1\*</sup>, M. Ebrahimi<sup>1</sup>, A. González<sup>2</sup>, L. Irusta<sup>2</sup>, H. Sardon<sup>2\*</sup>

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

2- 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

Received: 27-11-2018

Accepted: 13-02-2019

Available online: 10-03-2020

### Abstract

Self-curable waterborne polyurethane (WPU) dispersions were prepared via 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, <sup>1</sup>H nuclear magnetic resonance and fourier transform infrared spectroscopy were used. Gel content of the sample containing 10 wt% APTES was reported 90.5% which were revealed highly crosslinking network of the WPU film. Although the particle size went up from 36.5 to 63 nm by introducing 10 wt% APTES, narrow particle size distributions ( $PDI < 0.2$ ) and the absolute value of zeta potentials greater than 40 mV were obtained. Furthermore, atomic force microscopy showed that the introduction of siloxane crosslinking increased microphase-separation of the polyurethane films. In the presence of 10 wt% APTES, excellent enhancement in water resistance (water absorption  $< 5\%$ ), mechanical properties (Young's modulus=420 MPa and tensile strength=46.7 MPa), and thermal stability ( $T_{max1}=321^{\circ}C$  and  $T_{max2}=407^{\circ}C$ ) made this type of crosslinking highly suitable for WPUs in coating applications. *J. Color Sci. Tech.* 13(2020), 267-276©. Institute for Color Science and Technology.

**Keywords:** Waterborne polyurethane, Dispersions, Self-curable, Alkoxy silane groups.

\*Corresponding author: [khorasani.m@aut.ac.ir](mailto:khorasani.m@aut.ac.ir)

[haritz.sardon@ehu.es](mailto:haritz.sardon@ehu.es)

## ۱- مقدمه

ناشی از جز دوم نظیر آزیریدین<sup>۱</sup>، کاربرد عملی آن‌ها محدود می‌شود. بدین منظور در سال‌های اخیر توجه زیادی به سمت ساخت پراکنه‌های پلی‌یورتان آب پایه خودپخت شونده در دمای محیط جلب شده است [۱۰-۸].

در ادامه به چالش‌های پیش‌رو در جهت افزایش چگالی اتصال عرضی پراکنه‌های پلی‌یورتان آب پایه پرداخته می‌شود. بدین صورت که پیش پلیمر با شاخه‌های فراوان در دمای معمولی فرآیند، گرانروی بسیار بالایی برای اختلاط با آب دارد که ممکن است مرحله وارونگی فازی را دچار اختلال کند. همچنین پلیمرهای با میزان اتصال عرضی بالا دمای انتقال شیشه‌ای بالایی داشته و بنابراین برای تشکیل فیلم یکنواخت در دمای معمولی خشک‌شدن منعقد نمی‌شود. از طرفی افزایش بیش از حد در چگالی اتصال عرضی ممکن است منجر به از دست رفتن پایداری پراکنه‌های پلی‌یورتان آب پایه شبکه شونده، استفاده از فرمول‌بندی مناسب جهت برقراری تعادلی محتاطانه بین درجه اتصال عرضی و محتوای گروه‌های آبدوست (امولسیفایر داخلی) است [۱۱، ۱۲].

از این رو در پژوهش حاضر به منظور افزایش چگالی اتصال عرضی، غلظت‌های مختلف از عامل آلکوکسی سیلان استفاده شد. ۳- (آمینوپروپیل)تری‌اتوکسی‌سیلان<sup>۲</sup> (APTES) 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 سیلان منجر به تشکیل شبکه هیبریدی با ایجاد پیوند کووالانسی می‌گردد. نوآوری پژوهش حاضر، بررسی اثر تغییر غلظت عامل پخت سیلانی در ساخت پوشش‌های پلی‌یورتان آب پایه به روش فرآیند استن و دستیابی به خواص فیزیکی-مکانیکی عالی (استحکام کششی بالاتر از ۴۰ مگاپاسکال) در عین پایداری کلوییدی مناسب (مقادیر مطلق پتانسیل زتای بالای ۴۰ میلی‌ولت) است. از این رو در ابتدا نحوه ساخت پراکنه‌های پلی‌یورتان آب پایه با قابلیت ایجاد پیوند عرضی در دمای محیط توضیح داده شده و در ادامه به بررسی خواص ساختاری، کلوییدی، سطحی، فیزیکی-مکانیکی و حرارتی جهت کاربردهای پوششی پرداخته می‌شود.

## ۲- بخش تجربی

## ۲-۱- مواد

برای ساخت پراکنه‌های پلی‌یورتان آب پایه از ایزوفورون دی‌ایزوسیانات<sup>۳</sup> (IPDI)، پلی‌تترامتیلن اتر گلاکول<sup>۴</sup> با جرم مولکولی

پلی‌یورتان‌ها پلیمرهای منحصر به فرد، با گسترده‌ای 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 پلی‌یورتان آب پایه توجه تجاری بسیاری را به سمت خود جلب کرده اند. از دلایل توجه به آنها را می‌توان ناشی از دوستدار محیط زیست بودن به دلیل کاهش انتشار ترکیبات آلی فرار و آلاینده‌های پرخطر هوا، گرانروی کم در عین جرم مولکولی بالا، قیمت ارزان‌تر و فرآیندپذیری بهتر آنها دانست [۴-۱].

فرآیندهای مختلفی برای تهیه پلی‌یورتان‌های آب پایه توسعه یافته است. مرحله اول در همه این فرآیندها، شکل‌گیری پیش پلیمر با وزن مولکولی متوسط به وسیله واکنش دی‌ال‌ها یا پلی‌ال‌های مناسب همراه با مقدار اضافی از دی‌ایزوسیانات‌ها یا پلی‌ایزوسیانات‌ها در حضور امولسیفایر داخلی است. مرحله حساسی که مسیرهای ساخت متنوعی را به وجود می‌آورد، مرحله توسعه زنجیر و دستیابی به وزن مولکولی مطلوب است. از مهم‌ترین روش‌های ساخت پراکنه‌های پلی‌یورتان آب پایه، روش فرآیند استن است. در این روش، پیش‌پلیمر در یک حلال قابل امتزاج با آب (معمولاً استن) تهیه می‌شود. حلال مصرفی دارای نقطه جوش پایین‌تر از آب بوده و تمایلی به واکنش با ایزوسیانات ندارد. پس از تهیه پیش پلیمر مختوم به NCO- به دلیل بالا بودن گرانروی، استن به مقدار اضافی جهت اختلاط بهتر استفاده می‌شود. فرآیند گسترش زنجیرهای پلی‌یورتان در این حلال صورت می‌گیرد و سپس پلیمر حاصله با آب رقیق می‌شود. مزایای این روش، همگن بودن فرآیند گسترش زنجیر، امکان دوباره تولید و ساخت محصولی با کیفیت بالا و عاری از حلال است [۷-۵].

عموماً پراکنه‌های پلی‌یورتان آب پایه به دلیل حضور گروه‌های قطبی آبدوست در زنجیر اصلی، در مقایسه با پراکنه‌های پلی‌یورتان آب پایه حاللی، مقاومت در برابر جذب آب و خواص مکانیکی ضعیف‌تری دارند. امروزه بیشترین تحقیقات انجام شده بر روی پراکنه‌های پلی‌یورتان آب پایه به منظور بهبود خواص فیزیکی-مکانیکی، حرارتی و مقاومت در برابر جذب و حلال آن‌هاست. این اصلاحات از طریق پیوندزدن، ایجاد اتصال عرضی و یا اختلاط با پلیمرهای دیگر حاصل می‌شود. افزایش چگالی پیوند عرضی، راهی موثر و آسان در بهبود مقاومت در برابر جذب آب و خواص مکانیکی است. از روش‌های مرسوم ایجاد پیوند عرضی را می‌توان به پخت با حرارت، تابش پرتو فرابنفش و یا استفاده از جز دوم اشاره کرد. در این سیستم‌ها به دلیل نیاز به منبع گرما و یا تابش پرتو، محدودیت فرصت کاربری جز پیونددهنده و همچنین در بیشتر موارد سمیت

1- Aziridine

2- 3-(aminopropyl)triethoxysilane

3- Isophorone diisocyanate

4- poly(tetramethylene ether glycol)

محیط واکنش اضافه شد و مخلوط به مدت یک ساعت هم‌زده شد. پیشرفت واکنش از طریق جذب زیر قرمز گروه‌های ایزوسیانات در پیش‌پلیمر محلول در استن دنبال شد. با حذف کامل پیک در فرکانس  $2260 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه‌های ایزوسیانات، واکنش به اتمام رسید. سپس برای انجام مرحله وارونگی فازی، آب دی یونیزه به صورت قطره قطره با نرخ  $3 \text{ ml min}^{-1}$  در سرعت بالایی از هم‌زن مکانیکی ( $400 \text{ rpm}$ ) به داخل سیستم پمپ شد. با افزودن آب طی فرآیند سل-ژل مطابق با طرح‌واره ۱a، آبکافت گروه‌های اتوکسی سیلان رخ داده و تبدیل به گروه‌های سیلانول شدند. در نهایت استون توسط دستگاه تقطیر در خلا در دمای  $25$  درجه سانتی‌گراد خارج شد و بدین ترتیب پراکنه‌های پلی‌یورتان آب پایه با درصد جامد تقریباً  $30$  درصد با مقادیر pH تقریبی  $8$  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 خودشکته شدن در دمای محیط به منظور تشکیل فیلم پوششی، از طریق انجام واکنش تراکمی گروه سیلانول (طرح‌واره ۱b) برای تبدیل به شبکه سیلوکسانی (Si-O-Si) طی فرآیند سل-ژل در حین تبخیر آب صورت گرفت. در انتها، به منظور اطمینان از خروج کامل آب، نمونه‌های APTES-5 و APTES-10 به مدت  $12$  ساعت در دمای  $60$  درجه سانتی‌گراد در آون خلا قرار گرفتند.

- 1- 2-bis(hydroxymethyl) propionic acid
- 2- 1,4-butanediol
- 3- triethylamine
- 4- dibutyltin dilaurate
- 5- Sigma Aldrich

$650$  گرم بر مول (PTMEG)،  $2$ -بیس هیدروکسی متیل پروپیونیک اسید<sup>۱</sup> (DMPA)،  $1$ ،  $4$ - بوتان‌دی‌ال<sup>۲</sup> (BDO)، تری‌اتیل آمین<sup>۳</sup> (TEA)، دی‌بوتیل تین دی‌لاورات<sup>۴</sup> (DBTDL)،  $3$ -آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان و استن تهیه‌شده از شرکت سیگما آلدریج<sup>۵</sup>، استفاده شد. قبل از شروع واکنش، پلی‌اتر به مدت  $15$  ساعت در دمای  $60$  درجه سانتی‌گراد در آون خلا قرار گرفت.

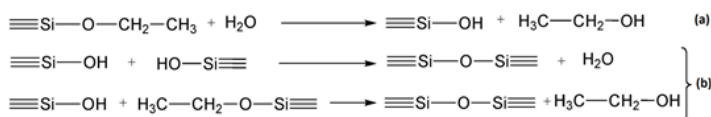
## ۲-۲- روش کار

در این تحقیق پراکنه‌های پلی‌یورتان آب پایه در حضور مقادیر مختلف عامل اتصال‌دهنده عرضی به روش استن ساخته شدند. نمونه‌ها براساس درصد وزنی آلکوکسی سیلان نامگذاری شده و مقادیر واکنش‌گرها در جدول ۱ آورده شده است. در ادامه، دستورالعمل ساخت این پراکنه‌ها با ذکر مقادیر وزنی برای تهیه نمونه APTES-10 توضیح داده می‌شود. در ابتدا،  $31.9$  گرم PTMEG،  $4.3$  گرم DMTA ( $4.3$  درصد وزنی بر اساس کل جرم پلیمر) و  $4.3$  گرم TEA به همراه  $61$  میلی‌لیتر استن به درون راکتور تزریق شدند. راکتور به حجم  $250$  میلی‌لیتر مجهز به کندانسور، هم‌زن مکانیکی و شارژر نیتروژن بود. پس از هم خوردن محیط واکنش با سرعت  $250 \text{ rpm}$  زمانی که دمای محلول داخل راکتور به  $56$  درجه سانتی‌گراد رسید،  $30$  گرم IPDI به همراه یک قطره کاتالیزور DBTDL ( $0.3$  درصد وزنی بر اساس کل جرم پلیمر) به راکتور اضافه گردید و واکنش به مدت  $2$  ساعت ادامه یافت. در ادامه محلول  $3.8$  گرم BDO در  $8$  میلی‌لیتر استن به راکتور اضافه شد و واکنش به مدت  $4$  ساعت در دمای  $56$  درجه سانتی‌گراد به طول انجامید. سپس دمای واکنش به  $25$  درجه سانتی‌گراد کاهش یافت و APTES در مقادیر متفاوت ( $0$ ،  $5$  و  $10$  درصد وزنی براساس کل جرم پلیمر) به

جدول ۱: مقادیر واکنش‌گرها برای تهیه پراکنه‌های پلی‌یورتان آب پایه در واحد میلی‌مول.

نام نمونه	NCO/OH <sup>a</sup>	IPDI	PTMEG	DMPA	TEA	BDO	APTES
APTES-0	۱,۸	۱۳۵	۵۱	۲۴	۳۲	۶۰	-
APTES-5	۱,۸	۱۳۵	۵۰	۲۵	۳۳	۵۱	۱۷
APTES-10	۱,۸	۱۳۵	۴۹	۲۶	۳۴	۴۲	۳۶

$f$  (بیانگر عاملیت است.) = [مول‌های DMPA ( $f^*$ ) + (مول‌های PTMEG ( $f^*$ )) / (مول‌های IPDI ( $f^*$ )) = نسبت مولی NCO/OH<sup>a</sup>



طرح‌واره ۱: واکنش‌های آبکافت (a) و تراکمی (b) طی فرآیند سل-ژل.

مشخص شده با پیکان، تاییدی بر حضور پیوند آلکوکسی سیلان به ساختار پلیمر است. به این ترتیب که پیک‌های ۰.۶ و ۳.۸ ppm به ترتیب مربوط به پروتون‌های متیلن متصل به اتم سیلیکون (Si-CH<sub>2</sub>) و پروتون‌های متیلن گروه‌های متوکسی سیلان (Si-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) می‌باشد. به علاوه پیک در ۳.۲ ppm مربوط به پروتون‌های متیلن متصل به گروه اوره (NHCONH-CH<sub>2</sub>) بوده که تاییدی بر پیوند شیمیایی گروه‌های آلکوکسی سیلان به ساختار پلی‌یورتان است [۱۲].

جهت بررسی دقیق‌تر ساختار شیمیایی پراکنه‌های پلی‌یورتان آب پایه، از آزمون طیف‌سنجی فوریه زیر قرمز - بازتاب کلی رقیق شده (FTIR-ATR) بهره گرفته شد. عدم حضور پیک مشخصه ارتعاشات کششی گروه ایزوسیانات در ۲۲۶۰ cm<sup>-1</sup> در شکل ۲ نشان‌دهنده مصرف کلیه گروه‌های ایزوسیانات است. از طرفی، حضور پیک‌های مشخصه گروه‌های یورتانی شامل ارتعاشات کششی NH- در ۳۳۲۰ cm<sup>-1</sup>، ارتعاشات کششی C=O در ۱۷۰۰ cm<sup>-1</sup> و ارتعاشات خمشی NH- در ۱۵۳۳ cm<sup>-1</sup>، تاییدی بر تشکیل ساختار پلی‌یورتان در تمامی نمونه‌ها است [۶]. پیک‌های مشخصه ارتعاشات کششی C-O-C مرتبط با فرکانس‌های ۱۰۴۳ و ۱۱۰۵ cm<sup>-1</sup> است. همچنین پیک‌های فرکانس ۲۸۵۶ و ۲۹۴۳ cm<sup>-1</sup> مربوط به ارتعاشات کششی نامتقارن و متقارن گروه‌های CH<sub>2</sub> است. ظهور شانه در فرکانس ۱۶۵۰ cm<sup>-1</sup> در طیف نمونه‌های حاوی اتصال‌دهنده عرضی سیلانی به ویژه نمونه APTES-10 و همچنین پهن شدن پیک آمید II در فرکانس ۱۵۵۰ cm<sup>-1</sup>، تاییدی بر اتصال APTES به زنجیر یورتانی می‌باشد. دو پیک اشاره شده مربوط به ارتعاشات کششی C=O و ارتعاشات خمشی NH- ناشی از وجود گروه‌های اوره هستند. حضور گروه‌های اوره به دلیل واکنش گروه‌های ایزوسیانات و آمین‌های موجود در APTES است [۱۲].

## ۲-۳- مشخصات آزمون‌ها

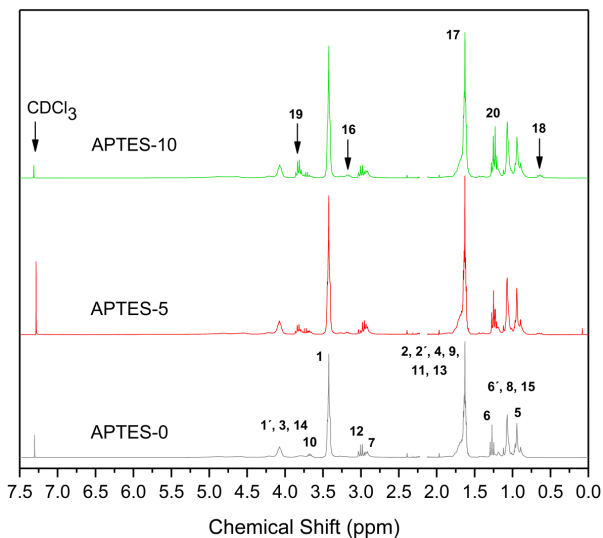
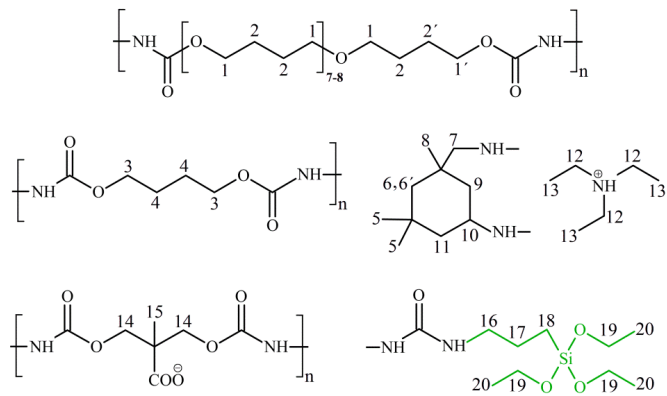
به منظور بررسی ساختار شیمیایی پلیمرها، آزمون رزونانس مغناطیس هسته پروتون<sup>۱</sup> (H NMR) با طیف‌سنج Fourier Transform Bruker 300 MHz مدل Avance 300 DPX بر روی پلیمرهای محلول در استن توسط کلروفورم دوتره<sup>۲</sup> انجام شد. جهت بررسی دقیق‌تر ساختار شیمیایی و پیوندهای شکل گرفته در پراکنه‌های پلی‌یورتان آب پایه از آزمون طیف‌سنجی فوریه زیر قرمز<sup>۳</sup> (FTIR, Nicolet 6700) مجهز به تجهیزات جانبی بازتاب کلی رقیق شده<sup>۴</sup> (ATR, Specac Golden Gate) استفاده شد. اندازه ذرات، توزیع اندازه ذرات و پتانسیل زتا<sup>۵</sup> توسط آزمون تفرق دینامیکی نور<sup>۶</sup> با دستگاه Zetasizer Nano Z (Malvern Instruments) تعیین شد. محتوای ژل (درجه پیوند عرضی) فیلم‌های خشک از طریق دستگاه استخراج سوکسله توسط حلال تتراهیدروفوران (THF)<sup>۷</sup> به مدت ۲۴ ساعت تحت تقطیر برگشتی انجام شد. محتوای ژل از طریق نسبت وزنی فیلم خشک شده 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<sup>۸</sup> توسط دستگاه Dimension ICON atomic force microscope در حالت تماس ضربه‌ای بررسی شد. خواص کششی نمونه‌ها توسط دستگاه Instron 5569 tensile tester با سرعت جدایش فک متحرک ۲۵ میلی‌متر بر دقیقه انجام شد. جهت بررسی پایداری حرارتی فیلم‌های پلی‌یورتان آب پایه، رفتار حرارتی نمونه‌ها توسط آزمون وزن‌سنجی حرارتی<sup>۹</sup> با مدل TGA Q500, TA Instrument در محدوده دمایی ۴۰ تا ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد با نرخ حرارت‌دهی ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه تحت گاز نیتروژن انجام شد.

## ۳- نتایج و بحث

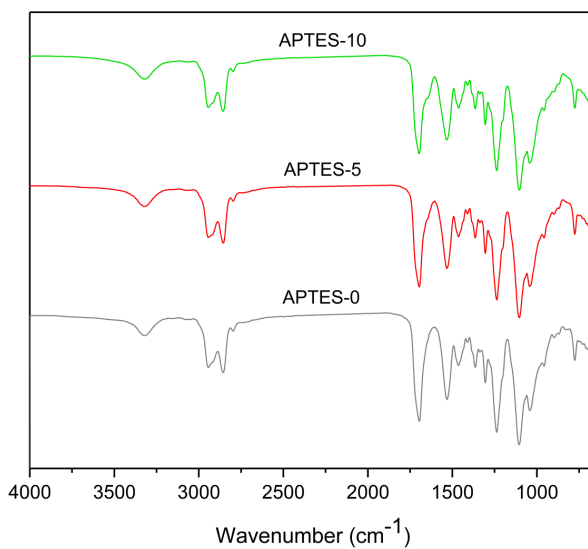
### ۳-۱- بررسی ساختاری

به منظور بررسی ساختار شیمیایی و حضور گروه‌های آلکوکسی سیلان در ساختار پلی‌یورتانی، از آزمون رزونانس مغناطیس هسته پروتون (H NMR) استفاده شد. نتایج در شکل ۱ نشان می‌دهد که سیگنال‌ها در بازه 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 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>) و متصل به اتم اکسیژن موجود در دی‌ال پلی‌اتری (O-CH<sub>2</sub>) می‌باشد. پیک در ۷.۳ ppm مربوط به حلال کلروفورم دوتره و همچنین پروتون متصل به NH در گروه یورتان می‌باشد [۱۳]. در نمونه APTES-10 پیک‌های

- 1- <sup>1</sup>H Nuclear Magnetic Resonance
- 2- Chloroform-d (CDCl<sub>3</sub>)
- 3- Fourier transform infrared spectroscopy
- 4- Attenuated total reflectance
- 5- Zeta potential
- 6- Dynamic light scattering
- 7- Tetrahydrofuran
- 8- Atomic Force Microscopy
- 9- Thermogravimetric analysis



شکل ۱: طیف‌های  $^1\text{H}$  NMR پلی‌یورتان‌های محلول در استن حاوی مقادیر مختلف از اتصال‌دهنده سیلانی.



شکل ۲: طیف‌های FTIR-ATR پلی‌یورتان‌های آب پایه حاوی مقادیر مختلف از اتصال‌دهنده سیلانی.

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 حالی که 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- ریخت‌شناسی

جهت بررسی ریخت‌شناسی فیلم‌های پلی یورتانی، از آزمون میکروسکوپ نیروی اتمی در حالت تماس ضربه‌ای استفاده شد. با توجه به تصاویر ارتفاع در شکل ۳(a,e) 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. از طرفی، عموماً تصاویر فازی پلی‌یورتان‌ها شامل دو تجمع با رنگ‌های مختلف است. مناطقی با رنگ روشن‌تر مربوط به قطعات سخت<sup>۱</sup> و یا نواحی بلورین است و مناطق تیره رنگ‌تر مربوط به قطعات نرم<sup>۲</sup> است. همان‌گونه که در شکل ۳(b,d,f) مشاهده می‌شود، این دو ناحیه متضاد در نمونه‌های حاوی ۵ و ۱۰ درصد وزنی از اتصال‌دهنده عرضی سیلانی به وضوح قابل رویت است که بیانگر بهبود در جدایش میکروفازی<sup>۳</sup> است [۱۳]. با توجه به اینکه اتصال‌دهنده سیلانی با ایزوسیانات آزاد موجود در انتهای زنجیر یورتان واکنش می‌دهد، گروه‌های سیلانی در حین فرآیند پخت به یکدیگر نزدیک شده و منجر به افزایش خودتجمعی<sup>۴</sup> می‌گردند. بنابراین کاهش در تجمع این گروه‌ها با قطعات نرم منجر به افزایش جدایش فازی بین قطعات سخت و نرم می‌گردد [۱۶]. جدایش میکروفازی از مهم‌ترین خواص پلی‌یورتان‌هاست که ناشی از ناسازگاری ترمودینامیکی میان قطعات نرم و سخت است. درجه جدایش میکروفازی تاثیر قابل توجه‌ای بر خواص مکانیکی و ویسکوالاستیک پلی‌یورتان‌های قطعه‌ای<sup>۵</sup> دارد. بدین ترتیب که بهبود در جدایش فازی منجر به افزایش پیوند هیدروژنی میان گروه‌های یورتان و اوره در قطعات و سخت می‌شود. بهبود در پیوند هیدروژنی مانند اتصال‌دهنده عرضی فیزیکی عمل کرده و منجر به بهبود خواص مکانیکی فیلم‌ها می‌شود [۱۷].

### ۳-۲- بررسی خواص پراکنه و فیلم پخت شده

متوسط اندازه ذرات پلیمر، شاخص پلی دیسپرسیته و پتانسیل زتا برای تمامی پراکنه‌های پلی‌یورتان آب‌پایه در جدول ۲ آورده شده است. میزان امولسیفایر DMPA برای تمامی نمونه‌ها، مقدار ۴،۳ درصد وزنی بر پایه کل جرم پلیمر در نظر گرفته شد. در حضور ۱۰ درصد وزنی از عامل اتصال‌دهنده سیلانی، افزایش در اندازه ذرات از ۳۶،۵ به ۶۳ نانومتر مشاهده شد. افزایش در اندازه ذرات پلیمری در پراکنه پایه آبی را به سه دلیل می‌توان نسبت داد:

۱. با افزایش غلظت APTES، میزان گروه‌های اتوکسی‌سیلان افزایش می‌یابد که منجر به افزایش احتمال انجام واکنش تراکمی گروه‌های سیلانول در داخل پراکنه آبی و ایجاد پیوند عرضی در ساختار پلیمر می‌شود. در صورتی که، در حالت ایده‌آل، واکنش تراکمی بایستی در حین تبخیر آب و تشکیل فیلم رخ دهد.

۲. به علاوه، پیوند سیلوکسان (Si-O-Si) آبریز است. حضور پیوندهای عرضی سیلوکسانی در ساختار ذرات پلیمری پراکنده شده در آب، منجر به افزایش آبریزی ساختار پلیمری و در نتیجه افزایش اندازه ذرات پلیمری در پراکنه آبی می‌شود.

۳. از طرفی، گروه‌های اوره نسبت به گروه‌های یورتان آب‌دوستی پایین‌تری دارند. با افزایش درصد وزنی APTES، گروه‌های اوره موجود در ساختار پلیمر افزایش می‌یابد [۱۴].

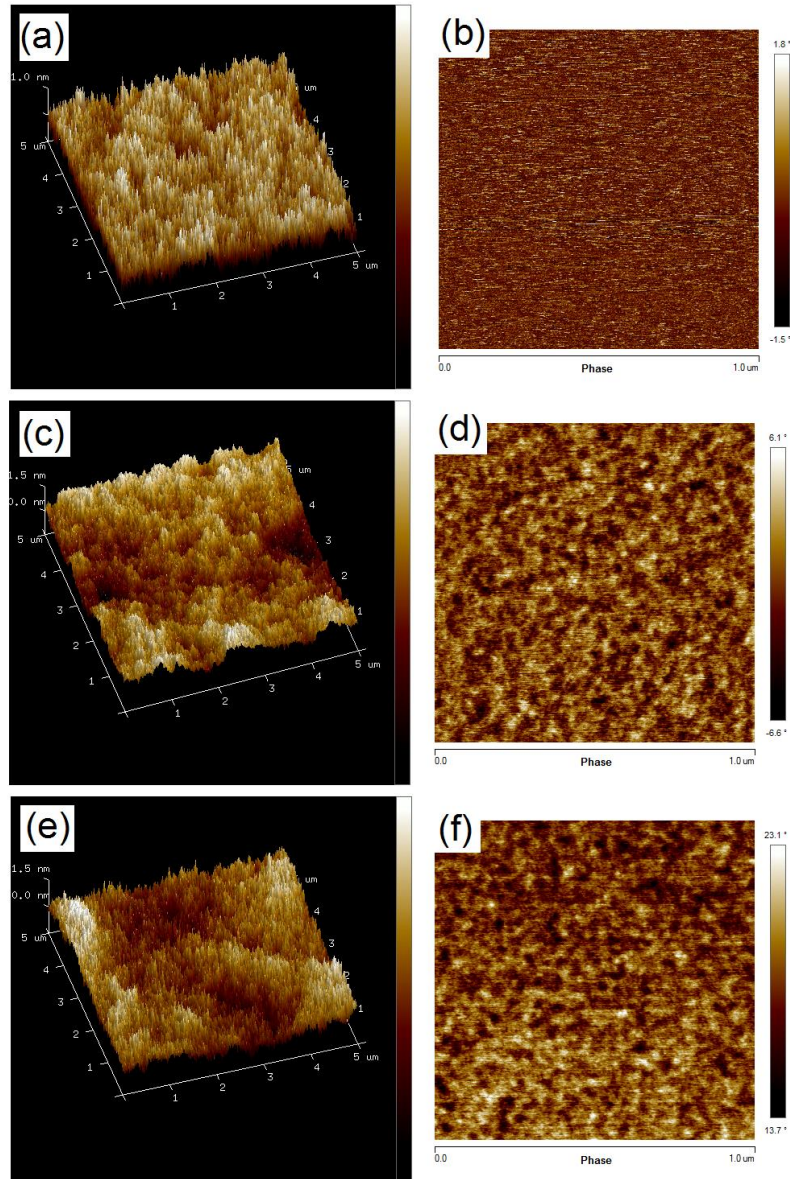
توزیعی باریک در اندازه ذرات و مقادیر مطلق پتانسیل زتای بالای ۴۰ میلی‌ولت برای این نمونه‌ها بیانگر پایداری مناسب ذرات کلئیدی است. به علاوه، نمونه‌ها بیش از ۶ ماه در دمای محیط نگهداری شدند و هیچ‌گونه علائمی از رسوب و یا دوفازی شدن مشاهده نشد [۱۵].

آزمون تعیین محتوای ژل فیلم‌های خشک 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 اثری 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 درجه اتصال عرضی بیانگر عملکرد مناسب اتصال‌دهنده سیلانی و تشکیل ساختار شبکه‌ای بود.

در پوشش‌های پلی‌یورتان آب‌پایه به دلیل داشتن گروه‌های قطبی در داخل ساختار، مقاومت به آب عامل بسیار مهمی محسوب می‌شود. به همین منظور آزمون تعیین میزان جذب آب پس از غوطه‌وری

جدول ۲: خواص پراکنه‌ها و فیلم‌های پخت شده پلی‌یورتان آب‌پایه.

نام نمونه	اندازه ذرات (نانومتر)	شاخص پلی دیسپرسیته	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



شکل ۳: تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی از نوع ارتفاع (a,c,e) و فاز (b,d,f) برای نمونه‌های پلی یورتان آب پایه در غیاب APTES (a,b) و APTES-5 (c,d) و (e,f) APTES-5.

هنگام پارگی می‌گردد [۱۸].

### 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 ۵ به همراه اطلاعات استخراج شده در جدول ۳ آورده شده است. همان‌طور که انتظار می‌رفت، تخریب حرارتی فیلم‌های پلی‌یورتان در دو مرحله اصلی به وقوع پیوست (شکل ۵b). در مرحله اول مربوط به تخریب حرارتی قطعات سخت (یورتان و اوره) در بازه ۳۶۰-۲۵۰ درجه سانتی‌گراد و مرحله دوم مربوط به تخریب

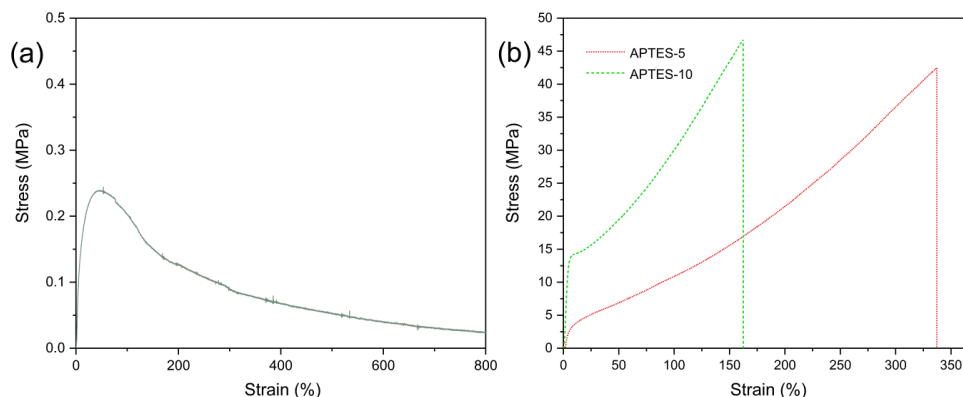
### ۴-۲- خواص مکانیکی

شکل ۴ رفتار تنش-کرنش و جدول ۳ مقادیر مدول یانگ، استحکام کششی و ازدیاد طول در پارگی فیلم‌های پلی‌یورتان آب‌پایه را نشان می‌دهند. همان‌طور که در شکل ۴a مشاهده می‌شود، نمونه فاقد اتصال‌دهنده عرضی، استحکام کششی کمتر از ۰.۳ MPa و ازدیاد طول بسیار بالا (بالای ۸۰۰٪) داشت که حاکی از انعطاف‌پذیری بسیار بالایی این نمونه بود. همان‌طور که پیش‌تر بیان شد، افزایش APTES منجر به افزایش درجه پیوندهای عرضی در فیلم نهایی گردید. از اینرو با افزایش میزان پیونددهنده عرضی، سیستم سخت‌تر شده که منجر به افزایش مدول یانگ و استحکام کششی و کاهش در ازدیاد طول در

دمای بالاتر از ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد، مربوط به تخریب حرارتی پلی‌اتر و همچنین قطعات حاوی پیوند سیلوکسان است [۱۵]. به علاوه افزایش در چگالی پیوندهای عرضی نیز تاثیر به سزایی در افزایش پایداری حرارتی پلیمرها داشت. به طوری که ساختار شبکه‌ای تشکیل شده، منجر به افزایش برهم‌کنش میان زنجیرهای مولکولی شده و از تبخیر قطعات شکسته شده<sup>۱</sup> جلوگیری می‌کند [۲۰].

#### 1- broken segments

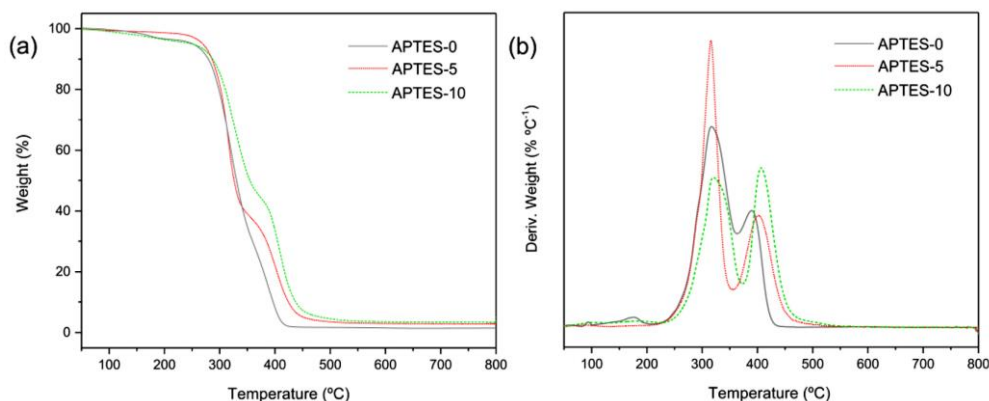
حرارتی قطعات نرم (پلی‌اتر) در بازه ۳۶۰-۴۵۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد [۱۹]. در حضور اتصال‌دهنده سیلانی، دمای بیشترین تخریب در مرحله اول ( $T_{max1}$ ) و دوم ( $T_{max2}$ ) در مقادیر بالاتری رخ دادند. جابجایی دمای بیشینه تخریب به مقادیر بالاتر بیانگر افزایش در پایداری حرارتی پلیمرها در حضور APTES بود. علت پایداری حرارتی بالاتر پیوند سیلوکسانی، انرژی بالاتر پیوند Si-O ( $452 \text{ KJmol}^{-1}$ ) در مقایسه با پیوند C-C ( $346 \text{ KJmol}^{-1}$ ) و پیوند C-O ( $358 \text{ KJmol}^{-1}$ ) است. به همین دلیل تخریب حرارتی نمونه‌های حاوی APTES



شکل ۴: منحنی تنش-کرنش فیلم‌های پخش شده پلی‌یورتان آب پایه (a) APTES-0 و (b) حاوی مقادیر مختلف از عامل اتصال‌دهنده عرضی سیلانی.

جدول ۳: خواص مکانیکی و حرارتی فیلم‌های پلی‌یورتان آب پایه.

نام نمونه	مدول یانگ (مگا پاسکال)	استحکام کششی (مگا پاسکال)	ازدیاد طول در پارگی (%)	$T_{max1}$ (°C)	$T_{max2}$ (°C)
APTES-0	-	< ۰,۳	> ۸۰,۰	۳۱۶	۳۹۰
APTES-5	$144 \pm 10,9$	$42,7 \pm 1,7$	$344 \pm 6,2$	۳۱۶	۴۰۲
APTES-10	$420 \pm 13$	$46,7 \pm 1,5$	$162 \pm 8,3$	۳۲۱	۴۰۷



شکل ۵: طیف‌های کاهش وزن (a) و نرخ کاهش وزن (b) فیلم‌های پخت شده پلی‌یورتان آب پایه حاوی مقادیر متفاوت از عامل پیوند دهنده عرضی سیلانی.



## ۴- نتیجه گیری

فیلم‌های پلی‌یورتانی، بهبود در جدایش میکروفازی در حضور APTES را نشان داد. به علاوه، با افزایش میزان اتصال دهنده عرضی از صفر به ۱۰ درصد وزنی، سیستم سخت‌تر شده که منجر به افزایش مدول یانگ و همچنین کاهش در ازدیاد طول در هنگام پارگی گشت. همچنین با افزایش میزان اتصال دهنده عرضی از صفر به ۱۰ درصد وزنی، استحکام کششی از ۰٫۳ به ۴۶/۷ MPa افزایش یافت. در حضور اتصالات پایدار حرارتی سیلوکسانی، دمای بیشترین تخریب در مرحله اول ( $T_{max1}$ ) و دوم ( $T_{max2}$ ) در آزمون TGA/DTG در مقادیر بالاتری رخ داد که بیانگر افزایش در پایداری حرارتی پلیمرها در حضور APTES است. به عنوان نتیجه کلی، حضور عامل اتصال دهنده سیلانی باعث بهبود چشم‌گیری در خواص پراکنه، مقاومت در برابر جذب آب، خواص فیزیکی-مکانیکی و پایداری حرارتی شده و این پراکنه‌های خود پخت‌شونده را به عنوان گزینه مناسبی برای کاربردهای پوششی مطرح می‌کند.

## تشکر و قدردانی

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

در بررسی صورت گرفته، پراکنه‌های پلی‌یورتان آب‌پایه خودشبکه‌ای‌شونده به روش فرآیند استن ساخته شدند و از غلظت‌های مختلف پیونددهنده عرضی بر پایه آلکوکسی‌سیلان استفاده شد. نتایج حاصل از آزمون‌های شناسایی  $^1\text{H NMR}$  و FTIR-ATR، تشکیل ساختار پلی‌یورتان و همچنین پیوند APTES به ساختار یورتانی را تایید کرد. محتوای ژل برای نمونه حاوی ۱۰ درصد وزنی از عامل اتصال دهنده سیلانی، مقدار ۹۰٫۵ درصد گزارش شد که تاییدی بر تشکیل ساختار شبکه‌ای سیلوکسانی بود. افزایش در غلظت آلکوکسی‌سیلان از صفر به ۱۰ درصد وزنی، منجر به افزایش در اندازه ذره از ۳۶٫۵ به ۶۳ نانومتر گشت. با این حال، توزیع باریک در اندازه ذرات پلیمری به همراه مقادیر مطلق پتانسیل زتای بالای ۴۰ میلی‌ولت برای این نمونه‌ها بیانگر پایداری مناسب ذرات کلئیدی است. به طوریکه نمونه‌ها بیش از ۶ ماه در دمای محیط نگهداری شدند و هیچ‌گونه غلایمی از رسوب و یا دوفازی شدن مشاهده نشد. از طرفی میزان جذب آب برای فیلم‌های پلی‌یورتان آب‌پایه خود پخت‌شونده، به طرز چشمگیری کاهش یافت، به طوری که میزان جذب آب برای نمونه‌های APTES-5 و APTES-10 به ترتیب ۶٫۱ و ۴٫۷ درصد گزارش شد. بررسی ریخت‌شناسی

## ۵- مراجع

1. 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. *Adv. Mater.* 30 (2018), 1706237-1706243.
2. M. V. Hormaiztegui, M. I. Aranguren, V. L. Mucci, Synthesis and characterization of a waterborne polyurethane made from castor oil and tartaric acid. *Eur. Polym. J.* 102 (2018), 151-160.
3. H. Liang, S. Wang, H. He, M. Wang, L. Liu, J. Lu, Y. Zhang, C. Zhang, Aqueous anionic polyurethane dispersions from castor oil. *Ind. Crops Prod.* 122 (2018), 182-189.
4. 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. *Prog. Org. Coat.* 125 (2018), 348-357.
5. J. W. Rosthauser, K. Nachtkamp, Waterborne polyurethanes. *J. coat. Fabr.* 16 (1986), 39-79.
6. 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. *J. Appl. Polym. Sci.* 120 (2011), 2054-2062.
7. م. خراسانی، ا. زرگرلهی، ع. ا. صباغ الوانی، س. کیانی، اثر نوع عامل انتقال زنجیر بر خواص فیزیکی پراکنه‌های پلی‌یورتان پایه آبی. *نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ.* (۱۳۹۳)، ۳۰-۳۱۶-۳۰۷.
8. Q. Li, J. Ye, T. Qiu, L. Guo, L. He, X. Li, Synthesis of waterborne polyurethane containing alkoxysilane side groups: Study on spacer linkages. *J. Appl. Polym. Sci.* 135 (2018), 46628-46637.
9. X. Yin, X. Li, Y. Luo, Synthesis and characterization of multifunctional two-component waterborne polyurethane coatings: fluorescence, thermostability and flame retardancy. *Polym.* 9 (2017), 492.
10. X. Yin, Y. Luo, J. Zhang, Synthesis and characterization of halogen-free flame retardant two-component waterborne polyurethane by different modification. *Ind. Eng. Chem. Res.* 56 (2017), 1791-1802.
11. Z. Niu, F. Bian, Synthesis and characterization of multiple cross-linking UV-curable waterborne polyurethane dispersions. *Iranian Polym. J.* 21 (2012), 221-228.
12. 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). *Polym.* 51 (2010), 5051-5057.
13. 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. *J. Mater. Sci.* 53 (2018), 8639-8652.
14. H. Zhou, H. Wang, X. Tian, K. Zheng, Q. Cheng, Effect of 3-aminopropyltriethoxysilane on polycarbonate based waterborne polyurethane transparent coatings. *Prog. Org. Coat.* 77 (2014), 1073-1078.
15. H. Wang, Y. Niu, G. Fei, Y. Shen, J. Lan, In-situ polymerization, rheology, morphology and properties of stable

- alkoxysilane-functionalized poly (urethane-acrylate) microemulsion. *Prog. Org. Coat.* 99 (2016), 400-411.
- 16.H. Sardon, L. Irusta, P. Santamaría, M. Fernández-Berridi, Thermal and mechanical behaviour of self-curable waterborne hybrid polyurethanes functionalized with (3-aminopropyl) triethoxysilane. *J. Polym. Res.* 19 (2012), 9956-9964.
- 17.E. Yilgör, E. Burgaz, E. Yurtsever, I. Yilgör, Comparison of hydrogen bonding in polydimethylsiloxane and polyether based urethane and urea copolymers. *Polym.* 41 (2000), 849-857.
- 18.Y. Xia, R.C. Larock, Preparation and properties of aqueous castor oil-based polyurethane-silica nanocomposite dispersions through a sol-gel process. *Macromol. Rapid Commun.* 32 (2011), 1331-1337.
- 19.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. *Prog. Org. Coat.* 84 (2015), 18-27.
- 20.L. Lei, Y. Zhang, C. Ou, Z. Xia, L. Zhong, Synthesis and characterization of waterborne polyurethanes with alkoxy silane groups in the side chains for potential application in waterborne ink. *Prog. Org. Coat.* 92 (2016), 85-94.