

تهیه و شناسایی پلی یورتان‌های زیست تخریب پذیر پخش شونده در آب و بررسی تاثیرات پلی اتیلن گلايکول بر ویژگی زیست تخریب پذیری آنها

بهروز رنجبرفر^۱، سعید تقوایی گنجعلی^۲، میرمحمد علوی نیکجه^{۳*} و شهرام مرادی دهقی^۲

۱. دانشجوی دکتری شیمی آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، تهران، ایران

۲. استاد شیمی آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، تهران، ایران

۳. استاد شیمی آلی، دانشکده علوم، گروه شیمی، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی، قزوین، ایران

دریافت: مرداد ۹۸ بازنگری: شهریور ۹۹ پذیرش: شهریور ۹۹

چکیده: تهیه، شناسایی و بررسی رفتار زیست تخریب پذیری نسل جدید پلی یورتان‌های پایه آبی زیست تخریب پذیر پخش شونده در آب، با هدف گسترش مواد دوستدار طبیعت، در این پژوهش بررسی شد. این گروه از پلی یورتان‌های زیست تخریب پذیر، بر پایه پلی‌آل‌هایی از منابع تجدیدپذیر مانند روغن کرچک، به همراه پلی اتیلن گلايکول با ترکیبات دی‌ایزوسیانات مناسب تهیه شدند. در این پژوهش، به ویژه، تاثیرات پلی اتیلن گلايکول بر زیست تخریب پذیری و ویژگی‌های این بسپارها بررسی شد. بسپارهای تهیه شده با روش‌های طیف‌سنجی (HNMR) و فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) مورد شناسایی قرار گرفتند. اندازه‌گیری ذرات با روش پراکندگی نور دینامیکی (DLS) انجام شد. ویژگی تخریب پذیری نمونه‌های تهیه شده، با روش‌های جذب آب، زاویه تماس، تخریب پذیری آب کافتی در محیط بافر فسفات و محلول آنزیم لپاز و میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) مورد تایید قرار گرفت. نتایج آزمون‌ها نشان داد که با پیوند اجزاء طبیعی و تخریب پذیر در زنجیر بسپاری و تنظیم ویژگی‌های آب دوستی و آب کافتی اجزاء نرم، پلی یورتان‌های مفیدی با ویژگی تخریب پذیری مطلوب می‌توانند تهیه شوند.

واژه‌های کلیدی: پلی یورتان پایه آب، پخش شونده، زیست تخریب پذیر، تجدیدپذیر.

مقدمه

پلی یورتان‌های پایه آبی پخش شونده در آب (PUDs) جایگزین شده‌اند [۱ و ۲]. پلی یورتان‌های پخش شونده در آب، نقش مهمی در گستره وسیعی از کاربردها دارند. نخستین و شاید مهم‌ترین آن‌ها مشاهده‌های زیست محیطی و حذف یا کاهش بخارات حلال در اتمسفر باشد [۳ تا ۵]. بسیاری از پوشش‌های پلی یورتانی پایه حلالی تجاری موجود، با مقادیر بالای حلال، هیچ همخوانی

مشکلات و آسیب‌های حلال‌های آلی ذهن فعال دانشمندان، متخصصان و تولیدکنندگان بسپارهای پایه حلالی را بر آن داشته است که تهیه فراورده‌های بدون حلال یا فراورده‌هایی با حداقل حلال^۱ را توسعه دهند. در دهه‌های اخیر، پلی یورتان‌های پایه حلالی، در بسیاری از صنایع به ویژه در صنایع پوششی، با

1. Solvent free or little content solvent products

2. Water-based Polyurethane dispersion

گروه‌های کربوکسیل‌های خود در زنجیر بسپاری، با باز حجیم آلی تری‌اتیل‌آمین خنثی شدند. نتیجه این واکنش، یک نمک چهارتایی آمونیم یا یک گروه آب‌دوست قطبی ($\text{COO}^- \text{N}^+ \text{Et}_3$) در ستون فقرات^۳ بسپار است که با ایجاد پیوند هیدروژنی، در برخورد با مولکول‌های آب، موجبات برهم‌کنش و در نتیجه، پخش شدن بهتر در فاز آبی را فراهم می‌آورد. ویژگی‌های این پلی‌یورتان‌های پخش‌شونده در آب، با این گروه‌های قطبی که تکپارهای پلی‌یورتانی خوانده می‌شوند، به رفتار فازی اجزاء نرم و سخت و ماهیت یونی آن‌ها بستگی دارد [۱۳ تا ۱۵]. مرحله نهایی این تهیه، پخش پیش‌بسپارها در آب مقرر بود که منجر به تهیه پلی‌یورتان‌های پخش‌شونده در آب شد. این مرحله از تهیه، در شکل‌گیری یک ترکیب تعلقه پایدار، از نقش بسزایی برخوردار است. این مراحل به صورت P1 تا P5 در طرح واکنش در شکل ۱ نمایش داده شده‌اند.

در این پژوهش، از میان عوامل موثر بر تخریب‌پذیری پلی‌یورتان‌ها، تاثیر ساختار ترکیب ایزوسیانات و همچنین، مقدار و نوع پلی‌آل، بیشتر مورددقت قرار گرفتند. یکی از جنبه‌های برجسته در این پژوهش، به‌کارگیری پلی‌آل‌های طبیعی از جمله روغن کرچک به‌عنوان یک پلی‌آل آماده تخریب، است. این ماده در ساختار تری‌گلیسریدی خود، حضور اسید چرب رسینولویک اسید با یک زنجیر بلند آلیفاتیک و گروه هیدروکسیل آن را نیز به همراه دارد [۱۶ تا ۱۸]. وجود گروه‌های استری این ترکیب، آن را آماده شکست آب‌کافتی می‌کند. با توجه به حضور گروه‌های عاملی یورتان و استر، آب‌کافت، مهم‌ترین سازوکار تخریب این گروه از ترکیبات است. از سوی دیگر، با پلی‌اتیلن گلایکول (PEG^4) با ویژگی آب‌دوستی بالا و ایجاد تخلخل بیشتر، زمینه جذب آب بیشتر به توده بسپاری و در نتیجه امکان برخورد بیشتر مولکول آب به گروه‌های هدف و در نهایت تخریب‌پذیری بیشتر گروه‌های قابل آب‌کافت، فراهم می‌شود [۹ تا ۱۲].

کیفی با موازین کاربرد مقادیر کم حلال ندارند. پلی‌یورتان‌های پایه آبی تخریب‌پذیر پخش‌شونده در آب، ویژگی‌های بسیار مفیدی دارند که به ساختار و ترکیب اجزاء آن‌ها بستگی دارد. این فراورده‌ها افزون بر ویژگی‌های برجسته پلی‌یورتان‌های پایه آبی پخش‌شونده در آب، از مزیت‌های پلی‌یورتان‌های زیست تخریب‌پذیر هم برخوردارند. به همین دلایل، درحال حاضر نیاز واقعی برای سامانه‌های پوششی با مقادیر حلال اندک یا نزدیک به صفر، مطابق با قوانین زیست‌محیطی، احساس می‌شوند. این بسپارهای سودمند با نوع و مقدارهای متفاوتی از واکنش‌دهنده، قابل تهیه هستند [۶ تا ۸]. پلی‌یورتان‌های پخش‌شونده در آب، مقاومت بسیار خوبی در مقابل گستره وسیعی از مواد شیمیایی و تنش‌های مکانیکی از خود نشان می‌دهند [۹ و ۱۰]. همچنین، این فراورده‌ها می‌توانند به راحتی برای کاربردهای پوشش و چسب‌های بدون حلال یا مواد فرار به‌ارگرفته شوند [۱۱ و ۱۲].

پلی‌یورتان‌های پایه آبی پخش‌شونده در آب، به‌طور معمول، با ایجاد یک گروه یونی در زنجیره بسپاری تهیه می‌شوند. این گروه‌های قطبی وارد شده در ساختار زنجیر بسپاری، منجر به پخش بهتر بسپار در فاز آبی می‌شود. نوع زیست تخریب‌پذیر این گروه از ترکیبات، با گذشت زمان و تحت تاثیر عوامل موجود در طبیعت، همچون آب، آزیه‌ها، عوامل اکسنده و غیره تخریب می‌شوند.

نمونه پلی‌یورتان‌های تهیه‌شده در این پژوهش به روش پیش بسپار^۱ و طی ۵ مرحله تهیه شدند. در مرحله آغازین، یک پیش‌بسپار با وزن مولکولی میانگین با گروه‌های ایزوسیانات انتهایی تهیه شد. در مرحله بعدی، یک نامیزه‌ساز^۲ داخلی به درون زنجیر بسپاری وارد شد. این گروه یونی (گروه کربوکسیل)، طی مراحل بعدی واکنش، با ایجاد یک گروه قطبی، باعث پخش‌شوندگی بهتر در آب می‌شود. در مرحله سوم واکنش، به منظور بهبود ویژگی بسپاری، یک زنجیر افزاینده به زنجیر بسپاری افزوده شد. در مرحله چهارم، پیش‌بسپارهای یاد شده با

1. Prepolymer
 2. Emulsifier

3. Polymer backbone
 4. Polyethylene glycol (PEG)

بخش تجربی

مواد و دستگاهها

نمونه‌ها پس از توزین، در بطری‌های درب‌دارنده آب مقطر برای دوره‌های ۱، ۳ و ۷ روزه و دمای °C ۳۷ قرار داده شدند. هر یک از نمونه‌ها، پس از مدت دوره معین، از آب خارج و به آرامی با کاغذ صافی خشک و با ترازوی آزمایشگاهی (با دقت میلی گرم ۰/۱) به دقت توزین شدند. تغییرات وزن به دست آمده از جذب آب (بر حسب درصد) با معادله ۱ محاسبه شدند.

$$(1) \quad \text{درصد جذب آب} = [(m_{fin} - m_i) / m_i] \times 100$$

که در آن، m_{fin} وزن نهایی نمونه و m_i وزن اولیه نمونه (وزن خشک) است. این معادله برای محاسبه جرم از دست رفته در آزمون‌های تخریب آب‌کافتی و آنزیمی نیز به کار برده می‌شود. تخریب‌پذیری آب‌کافتی نمونه‌های پلی‌یورتان، با قراردادن نمونه پوسته^۱ بسپاری در ظرف جداگانه‌ی درب‌دارنده بافر فسفات (PH= ۷/۴)، در دمای ثابت °C ۳۷ و دوره مشخص اندازه‌گیری شد. در این آزمون، محلول نگهداری نمونه‌ها، در دوره‌های ۷ روزه، تعویض می‌شدند. نمونه‌ها پس از طی دوره معین، از محلول مربوط خارج و پس از چند بار شستشو با آب مقطر، با کاغذ صافی و تحت خلأ خشک می‌شدند. سپس، هر نمونه به دقت توزین و جرم از دست رفته (بر حسب درصد) برای هر نمونه با معادله ۱ محاسبه شد.

اندازه‌گیری تخریب آنزیمی نیز، مطابق روش تخریب آب‌کافتی، با قراردادن هر یک نمونه‌ها در محلول ۰/۱ درصد وزنی لیپاز در بافر فسفات، انجام شد.

بررسی استحکام چسبندگی، با دستگاه آزمون چسبندگی، بر پوششی از هر نمونه بر سطح سنگ، بر پایه استاندارد - ASTM D4541 انجام شد.

روش تهیه

در این پژوهش، تهیه نمونه‌های پلی‌یورتانی، با روش پیش‌بسپار و طی ۵ مرحله انجام شد. پلی‌یورتان‌های پخش‌شونده در آب

روغن کرچک^۱ (گرید دارویی) از شرکت کیسان هند، پلی‌اتیلن گلاکول با جرم مولکولی ۶۰۰ ایزوفرون دی‌ایزوسیانات (IPDI^۲)، هگزامتیلن دی‌ایزوسیانات (HDI^۳)، دی‌متیل فراماید، تری‌اتیل‌آمین (TEA^۴) از شرکت مرک و آنزیم لیپاز، دی‌متیل‌پروپیونیک اسید (DMPA^۵)، بافر فسفات (PBS^۶)، دی‌بوتیل‌تین دی‌لورات از شرکت‌های سیگما-آلد ریچ تهیه شد.

طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) با دستگاه Thermo Nicolet Nexus 470 انجام شد. طیف‌سنجی ¹HNMR با دستگاه Bruker AV-300 در ۳۰۰ مگاهرتز انجام شد. بررسی سطوح بسپاری پیش‌وپس از نگهداری در محیط آنزیمی با میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) Research Co (model 0103/A) انجام شد.

اندازه ذرات پخش‌شونده، با روش پراکندگی نور دینامیکی (DLS^۷) با دستگاه Zetasizer Nano zsp (ZEN 5600 Malvern Co) انجام شد. برای دستیابی به غلظت بهینه، نمونه‌ها با آب مقطر رقیق و یکنواخت شدند. آزمون با دوره زمانی ۵۰ ثانیه، ضریب شکست ۱/۳۱ و گرانیروی (cp) ۰/۸۷۲ انجام شد.

اندازه‌گیری زاویه تماس، با دستگاه تصویربرداری Canon G7 و نرم افزار Image J انجام شد. اندازه‌گیری مقدار تخریب، در محیط بافر (PH=7.4) PBS و محلول آنزیم ۰/۱٪ لیپاز در محلول بافر انجام شد.

بررسی جذب آب، تخریب آب‌کافتی و آنزیمی، وضعیت زیست‌تخریب‌پذیری این بسپارها را نمایان کرد. برای انجام آزمون جذب آب که قابلیت بسپار برای تخریب آب‌کافتی، تحت شرایط رطوبت و آب در محیط را نشان می‌دهد، پوسته هر یک از

1. Castor oil (CO)
2. Isophorone diisocyanate (IPDI)
3. Hexamethylene diisocyanate (HDI)
4. Triethylamine

5. Dimethylolpropionic acid (DMPA)
6. Phosphate buffer solution
7. Dynamic light scattering (DLS)
8. Film

سال چهاردهم، شماره ۳، پاییز ۱۳۹۹

نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)

نسبت به ایزوسیانات) تهیه شد. این مرحله از واکنش، در دمای C ° ۸۰ و به مدت ۸۰ دقیقه انجام شد.

در مرحله بعدی، محلولی از دی‌متیل‌پروپیونیک اسید در دی‌متیل‌فرمامید (در حداقل حلال) به مخلوط افزوده و اختلاط در دمای C ° ۷۰ به مدت ۳۰ دقیقه انجام شد. در پایان این مرحله، پیش‌سپاری با حضور گروه کربوکسیل (COOH) در ستون فقرات بسیار و مختوم به گروه‌های ایزوسیانات، تهیه شد. فرآورده این بخش، در مرحله بعدی، با ۱،۴- بوتان‌دی‌آل به‌عنوان زنجیر افزایشنده، واکنش داده و پیش‌سپار دیگری با گروه انتهایی ایزوسیانات انتهایی تهیه شد. این بخش از واکنش در دمای C ° ۶۰ در مدت ۲۰ دقیقه انجام شد.

در مرحله چهارم، دمای واکنش به C ° ۵۰ کاهش داده شد. سپس، به منظور خنثی‌کردن گروه‌های کربوکسیل موجود در زنجیر بسیاری و ایجاد نمک چهارتایی (COO- +NR3-). باز حجیم تری‌اتیل‌آمین (TEA)، قطره‌قطره به مخلوط واکنش افزوده شد. این مرحله، در مدت ۲۰ دقیقه انجام شد. در مرحله پایانی، بسیار به نسبت گرانبه، با هم‌زدن سریع مخلوط و با آب مقطر به نسبت گرم به صورت تعلیق درآمد. این عملیات در حدود ۲۰ دقیقه انجام شد. همه نمونه‌های پلی‌یورتان، در دمای محیط، از پایداری مطلوبی برخوردار بودند. پس از پایان عملیات، ظرف واکنش، برای حذف حباب‌های موجود، به سامانه خلأ متصل شد. سرانجام فرآورده واکنش به آرامی بر صفحات تفلونی ریخته و در دمای C ° ۶۰ به مدت ۱۲ ساعت در آن نگهداری شد. پوسته‌ای از هر یک از نمونه‌ها، برای مطالعات بعدی در دمای محیط، در دسیکاتور نگهداری شدند.

(PUDs)، با دو پایه ایزوسیاناتی آلیفاتیک خطی HDI (هگزامتیلن دی‌ایزوسیانات) و آلیفاتیک حلقوی IPDI (ایزوفرون دی‌ایزوسیانات) و پلی‌ال‌های متفاوت تهیه شدند. در این مقاله، پلی‌یورتان‌های تهیه شده از هگزامتیلن دی‌ایزوسیانات با نماد H و پلی‌یورتان‌های تهیه شده از ایزوفرون دی‌ایزوسیانات با نماد I نام‌گذاری شده‌اند. مواد واکنشگر لازم برای هر گروه از بسپارها، مطابق ترکیب اجزاء در جدول ۱ و نیز طرح واکنش در شکل ۱، با هم وارد واکنش شدند.

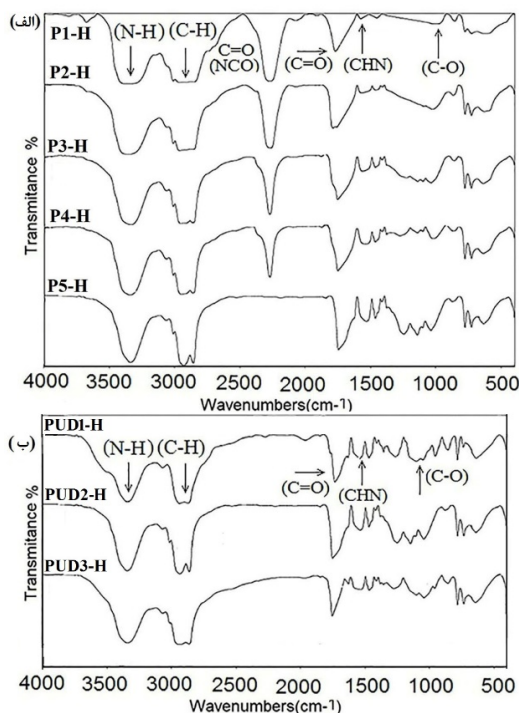
جدول ۱ ترکیب اجزاء نمونه‌های پلی‌یورتان پخش‌شونده در آب

نمونه	TEA	BDO*	DMPA	IPDI	PEG	CO	HDI
PUD1-H	۰/۰۰۴	۰/۰۰۴	۰/۰۰۸	-	-	۰/۰۰۸	۰/۰۲۵
PUD2-H	۰/۰۰۴	۰/۰۰۴	۰/۰۰۸	-	۰/۰۰۴	۰/۰۰۴	۰/۰۲۵
PUD3-H	۰/۰۰۴	۰/۰۰۴	۰/۰۰۸	-	۰/۰۰۸	-	۰/۰۲۵
PUD1-I	۰/۰۰۴	۰/۰۰۴	۰/۰۰۸	۰/۰۲۵	-	۰/۰۰۸	-
PUD2-I	۰/۰۰۴	۰/۰۰۴	۰/۰۰۸	۰/۰۲۵	۰/۰۰۴	۰/۰۰۴	-
PUD3-I	۰/۰۰۴	۰/۰۰۴	۰/۰۰۸	۰/۰۲۵	۰/۰۰۸	-	-

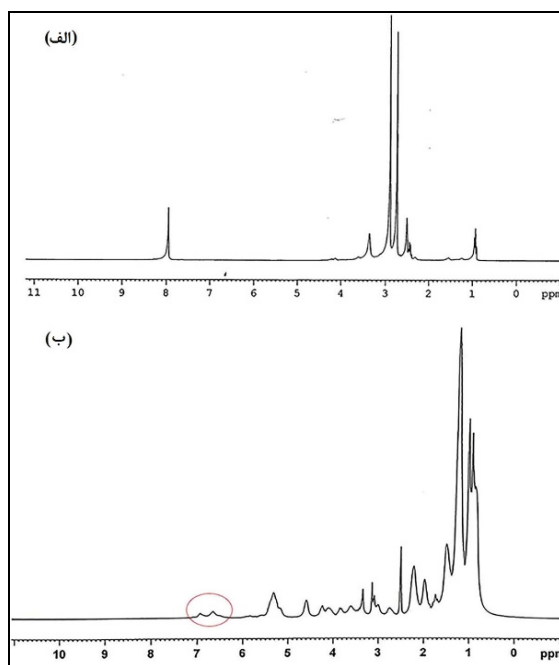
* 1,4-butane diol

واکنش در یک بالن ته‌گرد چهاردهانه با حجم ۲۰۰ میلی‌لیتر مجهز به یک هم‌زن تفلونی مکانیکی، دماسنج، مُبرد و تحت گاز نیتروژن انجام شد. ظرف واکنش در یک حمام روغن با دمای قابل کنترل قرارداد شد. همه پلی‌آل‌های شرکت‌کننده در واکنش در دمای ۱۰۰ تا C ° ۱۰۵ و تحت خلأ به مدت ۲ ساعت آب‌گیری شدند. در هر یک از ترکیب اجزاء در جدول یادشده، واکنشگرها با نسبت‌های معین، با هم وارد واکنش شدند. در مرحله نخست از هر واکنش، یک پیش‌سپار از واکنش ایزوسیانات و پلی‌مربوط و در مجاورت کاتالیست دی‌بوتیل‌تین‌دی‌لورات (۰/۰۱ درصد وزنی

شوند، نوارهای ضعیفی هستند که در ناحیه ۶/۷ و ۶/۹۵ ppm ظاهر شده‌اند. این نوارها که در طیف مربوط نیز مشخص شده‌اند، به ترتیب به گروه‌های (N-H) یورتان نوع دوم و اول در پیش‌سپار تشکیل شده، مربوط می‌شوند. در این پژوهش، بررسی طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه، از دو دید صورت پذیرفت. از یک سو، تغییرات گروه‌های عاملی در هر یک از مراحل تشکیل نمونه پلی‌یورتان، مورد پایش قرار گرفتند. از سوی دیگر، گروه‌های عاملی فراورده‌های نهایی، در هر یک از مجموعه‌های H و I بررسی شدند. این تغییرات، شامل نوارهای مربوط به گروه عاملی ایزوسیانات اضافی پیش‌سپارها بود که ضمن واکنش به تدریج ناپدید می‌شد و نیز شامل نوارهای گروه‌های جدیدی بود که ضمن واکنش ایجاد می‌شدند.



شکل ۳ طیف‌های فروسرخ تبدیل فوریه، (الف) مراحل تشکیل نمونه PUD1-H (مجموعه H) و (ب) نمونه‌های پلی‌یورتان پخش‌شونده در آب (مجموعه H)



شکل ۲ طیف‌های ¹H NMR پیش‌سپار مرحله اول از واکنش روغن کرچک (الف) با HDI (مجموعه H) و (ب) با IPDI (مجموعه I)

در شکل ۲-الف، پیک موجود در ناحیه (۰/۹۸ - ۰/۹۲ ppm) به گروه متیل روغن کرچک مربوط می‌شود. گروه‌های متیلن پیوندشده به کربن گروه استری (-CH₂COO) در ناحیه ۲/۴ ppm ظاهر شده‌اند. گروه‌های متیلن پیوندشده به اتم نیتروژن یورتان در ناحیه ۲/۸ ppm مشاهده شدند. نوار موجود در ناحیه ۳/۳۶ ppm می‌تواند به گروه‌های -CH₂ پیوندشده به اتم اکسیژن گروه یورتان نسبت داده شود. سرانجام پروتون گروه یورتان (-N-) (H-CO-OR) که شاید مهم‌ترین سیگنال در این طیف محسوب می‌شود، در ناحیه ۷/۹ ppm ظاهر شده است. در شکل ۲-ب، به دلیل حلالیت کم پیش‌سپار به‌دست آمده از ایزوفرون دی‌ایزوسیانات و روغن کرچک، طیف به‌دست آمده، از روشنی کافی برخوردار نیست. از طرفی، به علت شباهت زیاد هیدروژن‌های موجود در روغن کرچک و ایزوفرون دی‌ایزوسیانات، اختصاص دقیق نوارها به پروتون خاص، میسر نیست. مهم‌ترین نوارهای این طیف که می‌تواند به درستی معین

در ترکیب فرآورده نهایی پخش شده در آب، اثری از گروه ایزوسیانات دیده نمی شود.

در طیف های فروسرخ تبدیل فوریه که مربوط به فرآورده نهایی است (شکل ۳-ب)، گروه های عاملی مهمی که در بخش پیشین مورد بحث و بررسی قرار گرفتند، با مختصر تغییراتی، در همه فرآورده های نهایی مشاهده می شود. به عنوان نتیجه می توان اظهار داشت که حضور نوارهای مربوط به گروه های C=O و C-O، و نوار ترکیبی مربوط به گروه های N-H و OH- و عدم حضور نوار مربوط به ایزوسیانات در بسپار نهایی که در ساختار پیش بسپارهای مربوط به مراحل پیشین وجود داشت، می تواند شواهدی برتایید ساختار پلی یورتان مربوط بشمار آیند. همچنین، قابل ذکر است که به دلیل شباهت کلی در مواد اولیه و گروه های عاملی، شکل کلی طیف فروسرخ تبدیل فوریه در مراحل فرایند به هم نزدیک است و نوارهای گروه های یاد شده با اندک تغییراتی ظهور یافته اند. قابل ذکر است که این یافته ها، با نتایج به دست آمده از طیف سنجی تشدید رزنانس مغناطیسی هسته هیدروژن (¹HNMR) مربوط به این پیش بسپار، همخوانی دارند.

در طیف های شکل ۴ الف، و پیش بسپار مربوط به مرحله P1-I، نوار پهن موجود در ناحیه 3337 cm^{-1} ، مربوط به فرکانس کششی N-H و نوارهای موجود در 1712 ، 1026 و 1512 به ترتیب به گروه های کربونیل (C=O)، (C-O) و (خمشی CHN) اختصاص داده می شوند.

نوار موجود در 2924 cm^{-1} نیز، به فرکانس کششی (CH₃- و CH₂-) نسبت داده می شود. در این طیف مهم ترین نوار، نوار موجود در ناحیه 2256 cm^{-1} است که به گروه ایزوسیانات تخصیص می یابد. در این شکل نیز، این نوار همچنان از مرحله P2-I تا P4-I به ترتیب در 2261 ، 2261 و 2264 cm^{-1} پدیدار شده است. در مرحله پایانی نیز گروه ایزوسیانات اضافی با آب واکنش می دهد و از بین می رود.

طیف سایر فرآورده های نهایی این مجموعه که در شکل ۴-ب آورده شده است، نیز دربردارنده نوارهای مربوط به گروه های

طیف فروسرخ تبدیل فوریه مراحل تهیه نمونه پلی یورتان نهایی PUD1-H و پیش بسپارهای مربوط به آن و همچنین، طیف فرآورده نهایی سایر نمونه های پلی یورتان پخش شده در آب، مربوط به مجموعه H (ردیف های ۱ تا ۳ در جدول ۱) در شکل ۳-الف و ب، نمایش داده شده است. به همین ترتیب، برای مجموعه I نیز، طیف فروسرخ تبدیل فوریه، برای مراحل تشکیل نمونه PUD1-I و سایر فرآورده های نهایی این مجموعه در شکل ۴-الف و ب، نشان داده شده است. همان طور که در شکل ۳-الف، دیده می شود، در مرحله نخست (P1-H) و پیش بسپار مربوط، نوار قوی و پهن در 3357 cm^{-1} ، به فرکانس کششی پیوند N-H نسبت داده می شود. نوار ناحیه 2967 cm^{-1} و نوار قوی در 1768 cm^{-1} به ترتیب به فرکانس کششی CH₂- و CH₃- گروه کربونیل (C=O) مربوط می شوند. این در حالی است که نوارهای مربوط به گروه های (C=O) و (OH-) در روغن کرچک، به ترتیب در 1744 و 3405 cm^{-1} ظاهر شدند. نوارهای 1573 cm^{-1} و 1028 به ترتیب به گروه های CHN- (خمشی) و C-O- (کششی) نسبت داده می شوند. یکی از مهم ترین نوارهای این طیف، نوار موجود در اطراف ناحیه 2260 cm^{-1} است که به گروه ایزوسیانات (NCO-) مربوط می شود. حضور این نوار در مراحل P1-H تا P4-H، نشانه حضور گروه ایزوسیانات اضافی در هر یک از پیش بسپارهای مربوط و در نتیجه حضور گروه عاملی فعال برای ادامه واکنش بعدی است. گروه های ایزوسیانات در مراحل دوم تا چهارم، به ترتیب در 2261 ، 2271 و 2271 cm^{-1} مشاهده می شوند. در نمونه پلی یورتان نهایی (پخش شده در آب)، نوارهای گروه NH- مربوط به گروه یورتان و گروه OH- همپوشانی دارند و نوار به دست آمده در 3339 cm^{-1} ظاهر شده است. در مرحله پایانی، آب با گروه ایزوسیانات اضافی، وارد واکنش می شود و یک ساختار آمین دار تشکیل می دهد که در نهایت CO₂ آزاد می کند. این واکنش در حضور آب اضافی، منجر به از بین رفتن ایزوسیانات اضافی می شود. همان طور که در شکل دیده می شود،

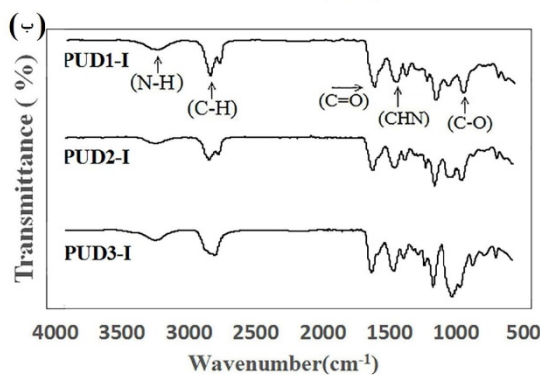
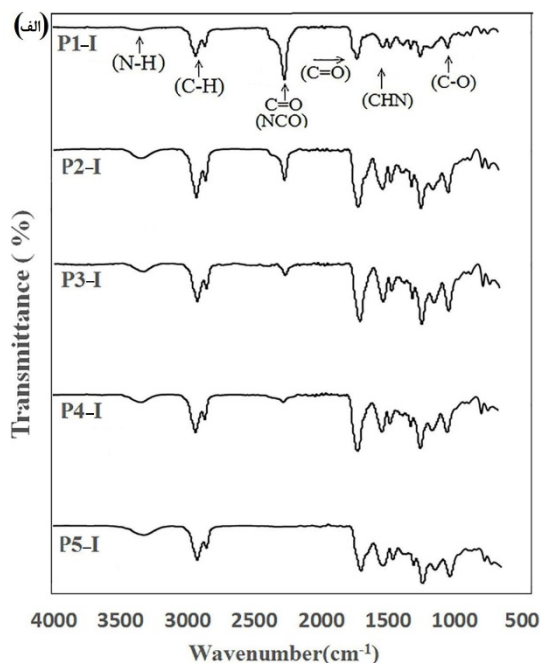
اندازه ذرات نمونه‌های پلی‌یورتان‌ها پخش‌شونده از هر دو مجموعه H و I که با روش پراکنش نور دینامیکی (DLS) اندازه‌گیری شده‌اند، در جدول ۲ آورده شده است.

جدول ۲ اندازه ذرات پخش‌شونده نمونه‌های پلی‌یورتان

اندازه ذره (nm)	نمونه
۱۲۲	PUD1-H
۱۲۸	PUD2-H
۱۳۴	PUD3-H
۱۲۸	PUD1-I
۹۷	PUD2-I
۱۳۱	PUD3-I

این نتایج نشان می‌دهد که اندازه ذرات پخش‌شونده همه نمونه‌ها، به اندازه کافی کوچک و به همین دلیل نیز از پایداری بسیار خوبی برخوردار هستند. اندازه ذرات تاثیر زیادی بر پایداری پلی‌یورتان‌های پخش‌شونده در آب دارد، به طوری که نمونه‌های با اجزاء بزرگ به طور معمول ناپایدارند و پس از مدتی رسوب می‌کنند [۲۲ و ۲۳]. نتایج جذب آب نمونه‌های پلی‌یورتان طی یک دوره زمانی معین در جدول ۳ آورده شده است. جذب آب نسبی نمونه‌ها برپایه معادله ۱ محاسبه شده است. از آنجایی که سازوکار مهم برای تخریب نمونه‌های پلی‌یورتان، از طریق آب‌کافت گروه‌های یورتان و استری انجام می‌شود، از این نظر، اندازه‌گیری مقدار جذب آب و ویژگی آب‌دوستی نمونه‌های پلی‌یورتان بسیار حائز اهمیت است [۲۵]. مقادیر زاویه تماس در جدول، نشان می‌دهند که در نمونه‌های موردسنجش، با افزایش سهم پلی‌اتیلن گلاکول، اندازه زاویه تماس کوچکتر و در نتیجه مقدار آب‌دوستی بسیار به دست آمده افزایش می‌یابد. زاویه تماس از عواملی است که مقدار آب‌دوستی یا آب‌گریزی یک غشاء را نشان می‌دهد. هر چقدر مقدار این عامل، کوچکتر باشد، مقدار آب‌دوستی غشاء موردنظر بیشتر خواهد بود. همچنین، داده‌ها نشان می‌دهند که با افزایش سهم روغن کرچک، مقادیر زاویه تماس بیشتر می‌شوند و مقدار جذب

عاملی است که در بسیار مرحله نخست این مجموعه، مورد بحث قرار گرفتند. این نوارها نیز، با اندک تفاوتی در شکل و فرکانس در طیف فراورده نهایی دیده می‌شوند.



شکل ۴ طیف فرسرخ تبدیل فوریه (الف) مراحل تشکیل نمونه PUD1-I (مجموعه I) و (ب) نمونه‌های پلی‌یورتان پخش‌شونده در آب (مجموعه I)

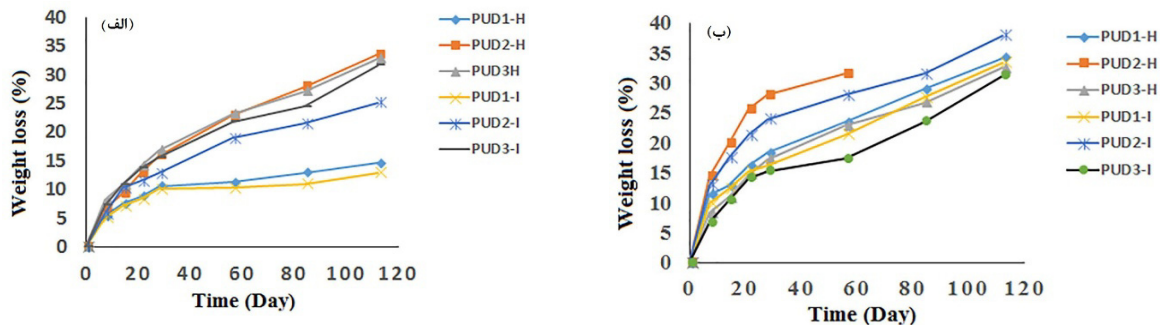
تخریب شده را نیز بهبود می بخشند [۲۸ و ۲۹]. نمودارهای شکل ۵-ب، نشان می دهد که نمونه های PUD2-H و PUD2-I، بیشترین مقدار تخریب پذیری در محیط آنزیمی را از خود نشان داده اند. این نمونه ها در ساختار خود روغن کرچک و پلی اتیلن گلیکول دارند. از سوی دیگر، نمونه های PUD1-H و PUD1-I که در محلول بافر فسفات کمترین مقدار تخریب پذیری را داشتند، در محیط آنزیمی دچار تخریب بیشتری شده اند. این تغییرات ناشی از عملکرد آنزیم لیپاز است. این آنزیم به طور ویژه ای، آب کافت گروه های استری در تری گلیسریدها را سرعت می بخشد و بر گروه های پایدار اتری موجود در زنجیر هیدروکربنی تاثیری ندارد. از این رو، مشاهده می شود که تخریب پذیری نمونه های PUD3-H و PUD3-I که فقط پلی آل پلی اتیلن گلیکول دارند، در محیط آنزیم لیپاز، کمینه تخریب پذیری را نشان می دهند. این در حالی است که این نمونه ها، در محیط بافری از تخریب پذیری بالاتری برخوردار بودند. همچنین، نمودارها نشان می دهند که نمونه های مجموعه H، نسبت به نمونه های مجموعه I، در شرایط یکسان، از تخریب پذیری بیشتری برخوردارند، به طوری که نمونه PUD2-H پس از دو ماه کامل دچار فروپاشی شد. این موضوع نشانگر این است که پایه ایزوسانات (جزء سخت)، در تخریب پذیری پلی یورتان ها بسیار موثر است. سطح نمونه های پلی یورتان پیش و پس از نگهداری در محیط آنزیم لیپاز با میکروسکوپ نیروی اتمی بررسی شد. تصاویر به دست آمده از این اندازه گیری ها در شکل ۶ جمع آوری شده است. همچنین، داده های زبری سطح، به صورت عامل های R_a ، RMS و R_z پیش و پس از نگهداری در محیط آنزیمی در جدول ۴ آورده شده اند.

آب بسیار کاهش می یابد. این روند به دلیل شبکه پیوندهای عرضی هم شکل پلی یورتان ها با پایه روغن کرچک و همچنین، ماهیت زنجیرهای بلند آلیفاتیک این ترکیب است [۲۶ و ۲۷].

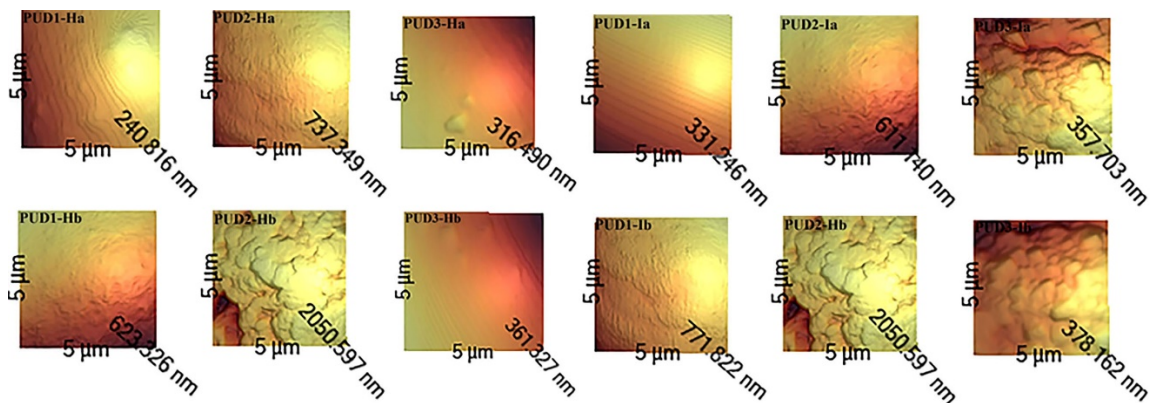
جدول ۳ مقادیر جذب آب و زاویه تماس نمونه های پلی یورتان پخش شونده در آب

نمونه	روز اول	روز سوم	روز هفتم	زاویه تماس (آب)
PUD1-H	۲٫۳	۲٫۵	۲٫۷	۸۲٫۹
PUD2-H	۳٫۶	۳٫۴	۳٫۸	۷۸٫۸
PUD3-H	۳٫۶	۳٫۹	۴٫۳	۷۲٫۵
PUD1-I	۲٫۱	۲٫۳	۲٫۵	۸۳٫۱
PUD2-I	۳٫۵	۳٫۶	۳٫۷	۷۹٫۱
PUD3-I	۳٫۸	۳٫۹	۴٫۱	۷۳٫۳

وضعیت تخریب پذیری نمونه های پلی یورتان، در محیط بافر فسفات و همچنین، محلول ۰/۱ درصد لیپاز در بافر فسفات در شکل ۵، به صورت درصد جرم از دست رفته بر حسب زمان، نشان داده شده است. نمودارهای شکل ۵-الف، نشان می دهند که بیشترین مقدار تخریب در نمونه هایی اتفاق افتاده است که در بردارنده پلی اتیلن گلیکول هستند و نمونه های PUDI-H و PUD1-I که در ساختار خود فقط روغن کرچک به عنوان پلی آل دارند، کمترین مقدار تخریب را از خود نشان دادند. این وضعیت تخریب پذیری، با داده های جذب آب و زاویه تماس این نمونه ها به طور کامل همخوانی دارد. همچنین، نمودارها نشان می دهند که نمونه های مجموعه H، نسبت به نمونه های مجموعه I، از تخریب پذیری بیشتری برخوردار هستند. پلی اتیلن گلیکول به دلیل ماهیت آب دوستی خود، موجب افزایش تعداد مولکول آب در مجاور گروه های استری و یورتانی آماده آب کافت می شود. همچنین، با فراهم کردن فضای خالی بیشتر، دسترسی ساده تر مولکول های آب را به این گروه ها ممکن می سازند که خود موجبات تخریب پذیری توده بسیاری را فراهم می کند. از سوی دیگر، این فضاهای خالی ایجاد شده، امکان مهاجرت اجزاء



شکل ۵ وضعیت تخریب نمونه‌های پلی‌یورتان پخش‌شونده در آب بر حسب زمان، در (الف) بافر فسفات و (ب) در محیط آنزیم لیباز



شکل ۶ تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی از سطح نمونه‌های پلی‌یورتان، (a) پیش و (b) پس از نگهداری در محیط آنزیم لیباز به مدت ۲ ماه

جدول ۴ زبری سطح نمونه‌های پلی‌یورتان به صورت عامل‌های R_a , RMS و R_z (گروه a) و پس از نگهداری در محیط آنزیمی (گروه b)

گروه b			گروه a			نمونه
R_a (nm)	RMS (nm)	R_z (nm)	R_a (nm)	RMS (nm)	R_z (nm)	
۱۲۰٫۷	۱۴۱٫۲	۶۲۳	۴۲٫۶	۵۱٫۸	۲۴۰	PUD1-H
۲۲۶٫۲	۳۲۷٫۸	۲۰۵۰	۹۳٫۲	۱۱۸	۷۳۷	PUD2-H
۶۱٫۲	۷۴٫۰	۳۶۱	۵۴٫۸	۶۶٫۰	۳۱۶	PUD3-H
۹۱٫۶	۱۱۷٫۶	۷۷۱	۶۰٫۷	۷۱٫۴	۳۳۱	PUD1-I
۲۰۳٫۵	۲۹۳٫۸	۲۰۱۶	۱۱۹٫۹	۱۴۰٫۳	۶۱۱	PUD2-I
۵۷٫۵	۶۵٫۰	۳۷۸	۵۴٫۷	۶۷٫۱	۳۵۷	PUD3-I

دقت در داده‌های جدول ۴ و تصاویر مربوط به زبری سطح نمونه‌ها، نشان می‌دهد که بیشینه تغییرات و تخریب در سطح، به نمونه‌های PUD2-H و PUD2-I مربوط می‌شود. همان‌طور که پیشتر نیز بحث شد، این نمونه‌ها، در ساختار بسیاری خود، دارای گروه‌های آماده آب‌کافت و تخریب هستند و همچنین، از ویژگی آب‌دوستی بالا سود می‌برند. این در حالی است که نمونه‌هایی با پلی‌اتیلن گلاکول تنها، حداقل تغییرات زبری را نشان دادند. وضعیت تخریب سطح نمونه‌های موردسنجش، برپایه تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی و نیز داده‌های جدول ۴، به‌طور کامل داده‌های جذب آب، زاویه تماس و آزمون‌های تخریب پذیری در محیط بافری و آنزیمی همخوانی دارد.

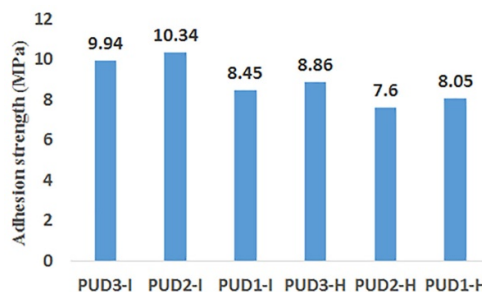
و نوع پلی‌ال‌های متفاوت در ساختار این نمونه‌ها مورد آزمایش و پایش قرار گرفت. یکی از ویژگی‌های برجسته‌ی این پژوهش، به‌کارگیری پلی‌ال طبیعی روغن کرچک بود که به‌دلیل ماهیت ساختاری خود و حضور گروه‌های استری آماده تخریب آب‌کافتی، شرایط بهینه‌ای را برای تخریب توده بسیاری به همراه داشت. از سوی دیگر، با پلی‌اتیلن گلاکول با ویژگی آب‌دوستی بالا، شرایطی برای جذب آب لازم برای تخریب آب‌کافتی گروه‌های آماده تخریب موجود در زنجیر پلی‌یورتان، فراهم شد. با انجام آزمون‌های ویژه و شواهد کافی، مقدار زیست‌تخریب‌پذیری این ترکیبات، در محیط بافری و همچنین، محیط آنزیم لیپاز، موردسنجش قرارگرفت. در پایان این پژوهش، این نتیجه به‌دست آمد که با قراردادن گروه‌های قابل تخریب و تنظیم ویژگی آب‌دوستی بسیار و به‌کارگیری ترکیبات با ساختار مولکولی مناسب و نیز کنترل عامل‌های موثر در فرایند، می‌توان به فرآورده‌هایی از جنس پلی‌یورتان، با ویژگی‌های فیزیکومکانیکی و تخریب‌پذیری ایده‌آل دست یافت که نیز دوستدار طبیعت نیز باشند.

سپاسگزاری

در پایان، این گروه پژوهشی از حمایت‌های همه جانبه دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، صمیمانه قدردانی می‌کند.

- [1] Subiao, Z.; Hongtao, L.V.; Han, Z.; Bing, W.; Yingmei, X.; J. Appl. Polym. Sci. 101, 597-602, 2006.
- [2] Dang, X.; Yuan, H.C.; Shan, Z.; J. Clean. Prod. 188, 416-424, 2018.
- [3] Thangavel, G.; Mohanty, S.; Nayak, S.K.; J. Mater. Sci. 49, 8016-8030, 2014.
- [4] Si, H.; Liu, H. Shang, S.; Song, J.; Liao, S.; Wang, D.; Song, Z.; Prog. Org. Coat. 90, 309-316, 2016.

اندازه‌گیری استحکام چسبندگی نمونه‌های پلی‌یورتان با روش استاندارد ASTM-D4541 انجام شد. نتایج اندازه‌گیری‌ها در شکل ۷ آورده شده است.



شکل ۷ مقادیر استحکام چسبندگی نمونه‌های پلی‌یورتان پخش‌شونده در آب

نمودارهای موجود نشان می‌دهند که نمونه‌های مجموعه I (با پایه ایزوفرون دی‌ایزوسیانات)، از نمونه‌های به‌دست آمده از مجموعه H (با پایه هگزامتیلن دی‌ایزوسیانات) از استحکام چسبندگی بالاتری برخوردار بودند.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، نسل جدیدی از پلی‌یورتان‌های پایه آبی زیست‌تخریب‌پذیر و پخش‌شونده در آب، تهیه شدند. این فرآورده‌ها با دو پایه ایزوسیاناتی آلیفاتیک خطی و آلیفاتیک حلقوی در دو مجموعه H و I تهیه شدند. همچنین، تأثیرات مقدار

مراجع

- [5] Liu, N.; Zhao, Y.; Kang, M.; Wang, J.; Wang, X.; Feng, Y.; Yin, N.; Li, Q.; Prog. Org. Coat. 82, 46-56, 2015.
- [6] Fan, W.; Du, W.; Li, Z.; Dan, N.; Huang, J.; Prog. Org. Coat. 86, 125-133, 2015.
- [7] Seyed Mohaghegh, S.M.; Barikani, M.; Entezami, A.A.; Iran. Polym. J. 14, 163-168, 2005.
- [8] Liu, H.L.; Dai, S.A.; Fu, K.Y.; Hsu, S.H.; Int. J. Nanomed. 5, 1017-1028, 2010.

- [9] Noreen, A.; Zia, K.M.; Zuber, M.; Tabasum, S.; Prog. Org. Coat. 91, 25-32, 2016.
- [10] Liu, K.; Miao, S.; Su, Z.; Sun, L.; Ma, G.; Zhang, S.; Eur. J. Lipid. Sci. Technol. 118, 1512-1520, 2016.
- [11] Hormaiztegui, M.E.V.; Aranguren, M.I.; Mucci, V.L.; Eur. Polym. J. 102, 151-160, 2018.
- [12] Howarth, G.A.; J. Surf. Coat. Intl. B: Coatings Trans. 86, 111-118, 2003.
- [13] Negim, S.M.; Bahruddin, S.; Mahyuddin, R.; Idiris, M.S.; J. Appl. Polym. Sci. 121, 8-13, 2011.
- [14] Chien-Yu, L., Wen-Yen, C., Trong, M.D.; J. Polym. Sci, part A. polym. Chem. 43, 4870-4881, 2005.
- [15] Ajaya, K.N.; Douglas, A.W.; Samy, A.M.; Joshua, U.O.; J. Appl. Polym. Sci. 98, 2514-2520, 2005.
- [16] Ajaya, K.N.; Douglas A.W.; Polymer 47(6), 1805-1811, 2006.
- [17] Jong, Y.J.; Young, K.J.; In, W.C.; Jung, H.K.; Coll.Surf. A: Physicochemical and Engineering Aspects 196(2-3), 135-143, 2002.
- [18] Yu, L. (Ed.), "Biodegradable Polymer Blends and Composites from Renewable Resources", John Wiley & Sons, Hoboken NJ, 2009.
- [19] Lu, Y.; Larock, R.C.; Chem. Sus. Chem. 2(2), 136-47, 2009.
- [20] Halim, H.; "Handbook of Polymer Degradation", CRC Press, Boca Raton, 2000.
- [21] Satyabrat, G.; Niranjana, K.; ACS. Sustainable. Chem. Eng. 2(12), 2730-2738, 2014.
- [22] Lee, J.Y.; Shim, M.J.; Kim, S.W.; J. Appl. Polym. Sci. 86, 3461-3465, 2002.
- [23] Saalah, S., Abdullah, L.C.; Aung, M.M.; Salleh, M.Z., Radiah, D.; Ind. Crops. Prod. 64, 194-200, 2015.
- [24] Liang, H.; Feng, Y.; Lu, J.; Liu, L.X.; Yang, Z.; Luo, Y.; Ind. Crops. Prod. 122, 448-455, 2018.
- [25] Subrata, M.; Darren, M.; Polym. Degrad. Stab. 97, 1553-1561, 2012.
- [26] Konstanze, S.; Katharina, E.; Patrick, S.; Andreas, R.; J. Polym. Chem. 56, 2214-2224, 2018.
- [27] Haiyan, L.; Yechang, F.; Jingyi, L.; Lingxiao, L.; Ind. Crops. Prod. 122, 448-455, 2018.
- [28] Stefan, O.; Polym. Degrad. Stab. 95, 2396-2404, 2010.
- [29] Petrovic, Z.S.; Xu, Y.; Milic', J; Glenn, G.; J. Polym. Environ. 18, 94 -97, 2010.

Preparation and characterization of water-based biodegradable polyurethanes dispersion and investigating the effects of polyethylene glycol on the properties of biodegradability

Behrooz Ranjbarfar¹, Saeed Taghvaei Ganjali², Mir Mohammad Alavi Nikje^{3,*}, Shahram Moradi²

1. Ph.D student in Faculty of Chemistry, Islamic Azad University North Tehran Branch, Tehran, Iran.

2. Professor of Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, Islamic Azad University North Tehran Branch, Hakimiyeh, Tehran, Iran.

3. Professor of Organic Chemistry, Department of chemistry, Faculty of Science, Imam Khomeini International University, Qazvin, Iran.

Abstract: Preparation, characterization, and investigation of the biodegradability behavior of the new generation of biodegradable water-based polyurethanes on the developing of environmentally friendly materials have been studied in this research. This series of biodegradable polyurethanes were made based on polyols from renewable sources such as castor oil, with polyethylene glycol, using suitable diisocyanate combinations. In this study, in particular, the effects of polyethylene glycol on biodegradability and the properties of these polymers were investigated. Synthesized polymers were characterized using the ¹HNMR and Fourier transforms infrared (FTIR) spectroscopy. Particle size measurements were performed using dynamic light scattering (DLS). The biodegradability of prepared PUDs was assessed and confirmed using water uptake, hydrolytic and enzymatic degradation in phosphate buffer saline (PBS) by using lipase enzyme and by the evaluation of contact angle and atomic force microscopy images. The results of the investigation showed that with the addition of natural and degradable components in the polymer backbone and adjusting the hydrophilic properties of soft segments, useful polyurethanes with desirable degradability properties could be obtained.

Keywords: Water-based polyurethane, dispersion, biodegradable, renewable.