

سنتز و شناسایی یورتان آکریلات تابش‌پز با گروه‌های کربوکسیل به عنوان پراکنش‌گر آنیونی پلیمری و بررسی پراکنش سیلیکا (SiO_2) و دی‌اکسید تیتانیم (TiO_2)

فاطمه مهرعلی^۱، فرهود نجفی^{۲*}، بهزاد شیرکوند هداوند^۲

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه شیمی آلی، دانشگاه پیام نور تهران، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۶۹۷-۱۹۳۹۵
۲- استادیار، گروه پژوهشی رزین و افزودنی‌ها، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴
تاریخ دریافت: ۹۲/۴/۱۱ تاریخ پذیرش: ۹۳/۴/۷ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۳/۶/۲۰

چکیده

در این تحقیق، یورتان آکریلات کربوکسیله تابش‌پز به وسیله دی‌متیلول پروپیونیک اسید (DMPA)، ایزوفورن دی‌ایزوسیانات (IPDI)، هیدروکسی اتیل متاکریلات (HEMA) در مجاورت کاتالیزور دی‌بوتیل تین دی‌لورات (DBTDL) و حلال استن سنتز شد. سپس گروه‌های کربوکسیلیک در پراکنش‌گر یورتان آکریلات تابش‌پز به وسیله تری‌اتیل آمین (TEA) خنثی شد. ساختار مولکولی پراکنش‌گر آنیونی یورتان آکریلات به وسیله طیف‌سنجی تبدیل فوریه زیر قرمز (FT-IR) مشخص شد. علاوه بر این، از این پراکنش‌گرها برای پراکنش ذرات TiO_2 و SiO_2 استفاده شد و کیفیت و میزان پراکنش ذرات توسط گریندومتر بررسی شد. نتایج نشان دادند به دلیل وجود گروه‌های کربوکسیلات در زنجیره‌های پلیمری می‌توان به طور قابل توجهی زمان پراکنش را کاهش و پایداری ذرات در سوسپانسیون را افزایش داد. همچنین رابطه میان افزایش وزن مولکولی یورتان آکریلات کربوکسیله و عملکرد آن به عنوان پراکنش‌گر مورد بحث قرار گرفت.

واژه‌های کلیدی: سنتز، پراکنش‌گر پلیمری، پراکنش‌گر آنیونی، تابش‌پز، گریندومتر.

Synthesis and Characterization of UV-Curable Carboxylated Urethane Acrylate as an Anionic Polymeric Dispersant and Dispersion Study of SiO_2 and TiO_2

F. Mehrali¹, F. Najafi^{2*}, B. Shirkevand Hadavand²

¹ Department of Organic Chemistry, Tehran Payamnoor University, P.O.Box: 4697-19395, Tehran, Iran

² Department of Resin and Additives, Institute for Color Science and Technology, P.O.Box: 16765-654, Tehran, Iran

Received: 02-07-2013

Accepted: 28-06-2014

Available online: 11-12-2014

Abstract

In this study, radiation curable carboxylated urethane acrylate as an anionic polymeric dispersant with dimethylol propionic acid (DMPA), isophorone diisocyanate (IPDI), hydroxyethyl methacrylate (HEMA) in presence of dibutyltin dilaurate (DBTDL) as catalyst and acetone were synthesized. Then the carboxylic groups in dispersants were neutralized with triethylamine (TEA). Molecular structure of anionic polyurethane acrylate dispersants (AUAD) were characterized by fourier transforms infrared spectroscopy (FT-IR). Moreover, the dispersants were used for dispersing of TiO_2 and SiO_2 and the quality and quantity of particles dispersion were examined by Grindometer. Results show that in presence of carboxylate groups in backbone of polymer significantly reduce the time of dispersing. Also dispersion stability of the particles in the suspension was increased. Also the relationship between the increasing of polyurethane molecular weight and its work as a dispersant was discussed. *J. Color Sci. Tech.* 8(2014), 213-220©. Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Synthesis, Polymeric dispersant, Anionic dispersant, UV-curable, Grindometer.

۱- مقدمه

گرفت. نانوذرات به وسیله جذب یک لایه پراکنش گر (پلی الکترولیت) در اطراف سطح ذره تثبیت شده‌اند و در این ارتباط نمک پلی‌متاکریلیک اسید (Darvan C) به عنوان پراکنش گر برای تثبیت سوسپانسیون مورد استفاده قرار گرفت [۸]. فرخ پی تاثیر پراکنش گرهای پلیمری حاوی گروه‌های عاملی مختلف روی سوسپانسیون رنگدانه TiO_2 را مورد بررسی قرار داد. پراکنش گرهای منتخب پلی‌آکریلیک اسید و پلی‌آکریل آمیدهای اصلاح یافته شامل هومو یا کوپلیمرهای اصلاح یافته با گروه‌های هیدروکسیل و/یا کربوکسیلات بودند [۹].

کای^۲ و همکارانش، برای پراکنش ذره Al در سوسپانسیون آبی، از پلی‌الکترولیتی آنیونی PAA⁻ و کاتیونی PEI-H⁺ به عنوان پراکنش گر استفاده کردند [۱۰]. لی^۳ و همکارانش، از پراکنش گر پلیمری WSPX [۱۱]. دونگ کانگ فو^۴ و همکارانش، هوموپلیمر آکریلیک و کوپلیمر آکریلیک اسید با استرهای غیراشباع را به عنوان پراکنش گر برای پراکنش کربنات کلسیم، به وسیله پلیمریزاسیون تراکمی سنتز کردند [۱].

به نظر می‌رسد تهیه مواد با پیوند دوگانه در بخش انتهایی ساختار و توانایی خوب برای جذب ذرات معدنی به عنوان یک پراکنش گر پلیمری برای سیستم‌های تابش پز مناسب است. این پراکنش گر می‌تواند ذرات را پراکنده کند و در طول فرآیند پخت فرابنفش در زنجیره پلیمری شرکت کند.

هدف از انجام این پژوهش، سنتز یورتان متاکریلات آنیونی تابش پز، به عنوان پراکنش گر پلیمری برای استفاده در سیستم‌های تابش پز می‌باشد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

مواد به کار رفته برای سنتز پراکنش گر پلی‌یورتان آکریلات کربوکسیله تابش پز عبارتند از ایزوفورن دی‌ایزوسیانات (IPDI)، دی‌متیلول پروپیونیک اسید (DMPA)، دی‌بوتیل تین دی‌لائورات (DBTDL)، استن، تری‌اتیل آمین (TEA)، هیدروکسی اتیل متاکریلات (HEMA) که همگی از شرکت مرک^۵ آلمان تهیه شدند.

۲-۲- روش کار

در ابتدا ۱ مول از دی‌متیلول پروپیونیک اسید (DMPA) درون ظرف

تهیه مخلوط‌های جامد - مایع غلیظ با سیالیت و قابلیت پراکنش بالا، فرآیند کلیدی در برخی صنایع به کار برنده رنگ‌ها، رنگدانه‌ها، پوشش‌های کاغذ، جوهرهای چاپگر و غیره بوده است [۱]. بسیاری از کاربردهای صنعتی شامل ذرات در محدوده اندازه نانومتر یا زیر- میکرومتر است. پراکنش پودرها به عوامل بسیاری بستگی دارد. ۱- حلال باید ذرات را خیس کند، ۲- ذرات باید از یکدیگر جدا شوند و با سیستم حلال مخلوط شوند. سوم، ذرات باید تفکیک شده و از هم جدا باقی بمانند و مجدداً متراکم نشوند [۲]. مولکول‌های پراکنش گر معمولاً یک گروه عاملی قطبی حلال دوست روی یک سمت دارند که قادر است انتهای قطبی مولکول‌ها را روی سطح ذرات آویزان کند، در حالی که، مولکول‌های جذب شده دم انتهای حلال دوست را برای جلوگیری از تماس مستقیم با ذرات مجاور به درون محیط مایع می‌کشند [۳].

همانند پلی‌یورتان‌های (PU) قطعه‌بندی شده متداول، یون‌های پلی‌یورتان متشکل از قطعات انعطاف پذیر با قطبیت کم و گروه‌های یورتان که قطبی هستند (در پیش پلیمر پلی‌یورتان گروه‌های یونی بر روی زنجیره اصلی قرار گرفته‌اند) و قادر به برهم کنش از طریق پیوندهای هیدروژنی هستند [۴].

پلی‌یورتان‌ها در گستره وسیعی از کاربردها، از قبیل پوشش‌ها و چسب‌ها به دلیل خواص بی‌ظیرشان بکار برده می‌شود. پلی‌یورتان آب پایه (WPU) به علت خواص مکانیکی خوب، مقاومت در برابر آتش، سمیت پایین و فقدان خطرات زیست‌محیطی، در حد وسیعی گسترش یافته است. در مقایسه با رزین پلی‌یورتان، محصولات نوع پلی‌آکریلات (PA) عملکرد برجسته‌ای در مقاومت در عوامل جوی، آب، و حلال دارد، بنابراین نقش مکملی در عملکرد پلی‌یورتان و پلی‌آکریلات وجود دارد. پلی‌یورتان آکریلات آب پایه (WPUA) می‌تواند با خواص متنوع و افزایش کارایی حاصل از ساختار خاص خود و اصلاح با آکریلات به دست آید [۵].

از کاربردهای بررسی شده پراکنش گرهای پلیمری می‌توان به نقش آنها در پراکنش دی‌اکسید تیتانیوم (TiO_2) اشاره کرد. دی‌اکسید تیتانیوم مهم‌ترین رنگدانه سفید است که در حال حاضر در جهان به کار برده می‌شود و خواص سوسپانسیون‌های آن برای صنایع مصرف کننده از قبیل رنگ‌ها، ساخت کاغذ و پلاستیک‌ها خیلی مهم هستند. پراکنش گرهای پلیمری عمدتاً برای پراکندن ذرات رنگدانه دی‌اکسید تیتانیوم به کار می‌روند. پراکنش گرهای پلیمری آنیونی حاوی گروه‌های کربوکسیل، ناهم‌واری‌های سطح را کاهش داده و جلای فیلم‌های رنگ خشک را افزایش داده است [۶، ۷]. رفتار تجمع و پراکنش نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم، توسط سینگ^۱ و همکارانش مورد بررسی قرار

2- Kai

3- Lee

4- Dongkang Fu

5- Merck Company

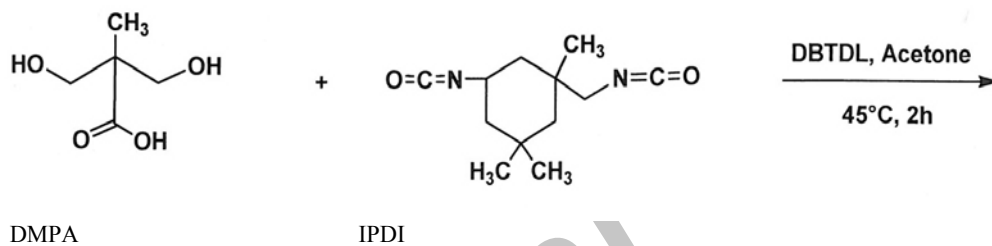
1- Bimal P. Singh

تحت شرایط دمایی قبل روی هم‌زن-گرم‌کن هم‌زده شد. به دنبال این افزایش، هیدروکسی‌اتیل متاکریلات با گروه‌های -NCO در انتهای زنجیر، واکنش می‌دهد. واکنش تا مرحله ناپدید شدن پیک جذب گروه -NCO در طیف پیش می‌رود و پراکنش گر یورتان آکریلات کربوکسیله قابل پلیمریزاسیون با پرتو فرابنفش تهیه می‌شود. وجود گروه‌های کربوکسیلیک روی بدنه اصلی زنجیر پلیمر قابلیت پراکنندگی ذرات در آب را به پراکنش‌گر می‌دهد.

در نهایت به منظور خنثی‌سازی و تهیه مخلوط محلول در آب پلی‌یورتان اسیدی دارای پیوند دوگانه انتهایی، برابر مول مصرفی دی‌متیلول پروپیونیک اسید، تری‌اتیل‌آمین (TEA) افزوده شد و محلول شفاف حاصل درون ظروف شیشه‌ای خشک نگهداری شد.

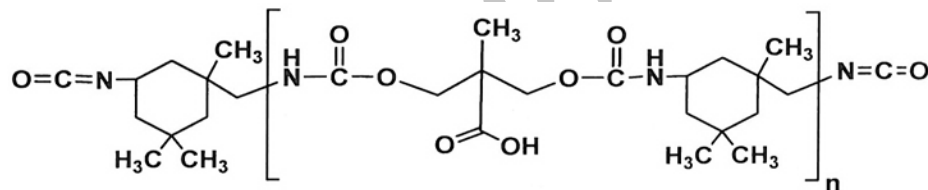
واکنش ۱۰۰ میلی‌لیتری ریخته شد. سپس ۲ مول از ایزوفورن دی-ایزوسیانات (IPDI) به ظرف واکنش اضافه شد. مخلوط حاصل به وسیله استن به حجم حدوداً ۵۰ میلی‌لیتری رسید و در مجاورت کاتالیزور دی‌بوتیل‌تین دی‌لائورات (DBTDL) به مقدار ۰.۲ گرم و تحت دمای ۴۵ °C برای مدت ۲ ساعت روی هم‌زن-گرم‌کن هم‌زده شد، تا یک پیش‌پلیمر که دارای گروه‌های کربوکسیلیک آویزان در بدنه اصلی پلیمر و گروه‌های -NCO در انتهای زنجیر الیگومری است، تولید شود. به دلیل واکنش‌پذیری بالای ایزوسیانات در مجاورت آب، تمام مراحل واکنش در محیط کاملاً خشک انجام شد.

در مرحله بعد، ۲ مول هیدروکسی‌اتیل متا‌آکریلات (HEMA) و ۰.۲ گرم از کاتالیزور دی‌بوتیل‌تین دی‌لورات به محلول افزوده شد و

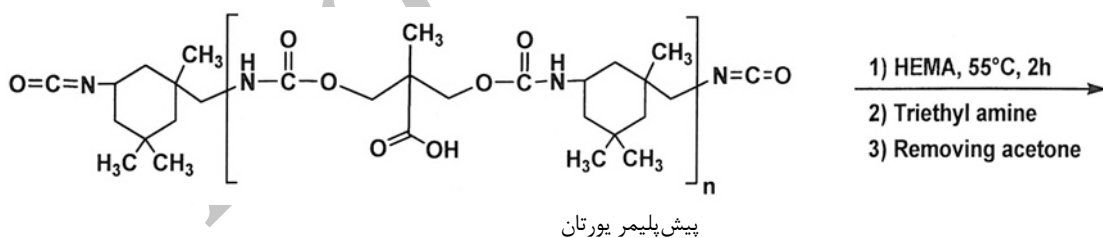


DMPA

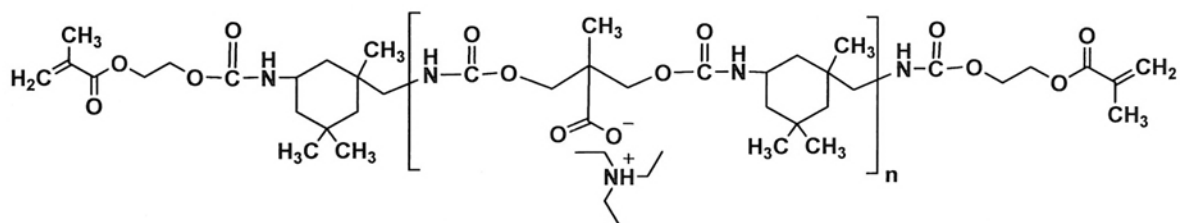
IPDI



شکل ۱: سنتز پیش‌پلیمر یورتان.



پیش‌پلیمر یورتان



شکل ۲: یورتان آکریلات کربوکسیله تابش‌پز.

14 برای بررسی کیفیت پراکندگی ذرات استفاده شد [۱۳].

۳- نتایج و بحث

۳-۱- طیف FT-IR پراکنش گر یورتان آکریلات آنیونی

شکل ۳ طیف FT-IR پراکنش گر یورتان آکریلات آنیونی را نشان می‌دهد. طیف IPDI خالص یک نوار جذبی تیز برای گروه‌های NCO در 2250 cm^{-1} نشان می‌دهد. همانطور که دیده می‌شود، ارتعاش کششی NCO در IPDI در 2250 cm^{-1} ناپدید شده است. این اشاره به این حقیقت دارد که IPDI به طور کامل با گروه‌های هیدروکسیل موجود در هیدروکسی‌اتیل متا کریلات (HEMA) و دی-متیلول پروپیونیک اسید (DMPA) مسدود شده است.

ارتعاشات کششی C-H در CH_2 از HEMA در 3063 cm^{-1} دیده می‌شود. ارتعاشات کششی C-H گروه‌های آلیفاتیک در 2954 cm^{-1} دیده می‌شود. ارتعاش خمشی C-H در CH_3 در 1385 cm^{-1} دیده می‌شود. ارتعاش خمشی C-H در CH_2 در 1464 cm^{-1} و 1454 cm^{-1} دیده می‌شود. ارتعاشات کششی C=O در یورتان یک نوار تیز در 1714 cm^{-1} نشان می‌دهد. ارتعاش کششی C-O در HEMA پیک جذبی در 1044 cm^{-1} نشان می‌دهد. ارتعاش کششی C-O یورتان در 1170 cm^{-1} دیده می‌شود. نوار جذبی در 1242 cm^{-1} به ارتعاش کششی C-N در یورتان مربوط است. پیک پهن در 3334 cm^{-1} به ارتعاش کششی نمک تری‌اتیل آمونیوم در گروه‌های COOH در پراکنش گر یورتان کریلات آنیونی مربوط است.

- 1- Perkin-Elmer
- 2- Grindometer
- 3- Dispersion.

سنتزهایی با مقادیر مختلف دی متیلول پروپیونیک اسید مطابق جدول ۱ انجام گرفت. میزان کاتالیزور و استن در تمامی آزمایشات ثابت نگه‌داشته شد.

جدول ۱: مواد اولیه برحسب نسبت مولی.

پراکنش گر	DMPA (mol)	IPDI (mol)	TEA (mol)
D ₁	۱	۲	۱
D ₂	۲	۳	۲
D ₃	۷	۸	۷
D ₄	۸	۹	۸

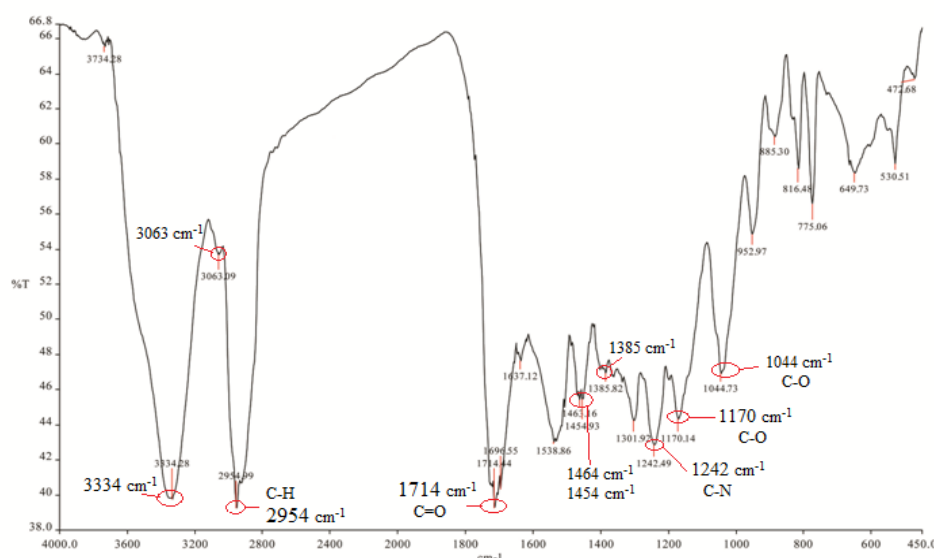
در مقدار ثابت ۲ mol از HEMA

۲-۲-۱- شناسایی و روش‌ها

برای تشخیص ساختار مولکولی پراکنش گرهای یورتان آکریلات، از طیف‌سنجی تبدیل فوریه زیر قرمز (FTIR) به کمک دستگاه پراکین-المر^۱ استفاده شد. FT-IR روشی موثر برای اندازه‌گیری مقدار گروه -NCO در واکنش بین گروه -NCO و گروه -OH در یورتان است. این تبدیل به صورت تابعی از زمان واکنش، در واکنش بین IPDI و DMPA به وسیله FT-IR مورد مطالعه قرار گرفت [۱۲].

۲-۲-۲- گریندومتر^۲

گریندومتر قطعاً ساده‌ترین و پرمصرف‌ترین روش برای تعیین کیفیت پراکنش ذره است. استفاده از آن یک فایده بسیار بزرگ دارد و آن سرعت انجام آزمایش است. گریندومتر میزان پخش شدن ذرات در رزین را اندازه‌گیری می‌کند. استفاده از این روش فقط اندازه بزرگ‌ترین تجمع‌ها ذره را نشان می‌دهد. در این پژوهش از گریندومتر ۱۰۰ مدل EQ-SC3



شکل ۳: طیف FTIR پراکنش گر پلی-یورتان متا کریلات آنیونی (AUAD).

از پراکنش‌گر یورتان آکریلات کربوکسیله به ظرف حاوی رزین و رنگدانه افزوده شد. درمورد این پراکنش‌گر کاهش قابل توجهی در زمان پراکنش مشاهده می‌شود (شکل ۴) و در واقع سریع‌ترین پراکنش مشاهده شده در این بررسی مربوط به این پراکنش‌گر است. دلیل این افزایش در سرعت پراکنش را می‌توان به تعداد مناسب گروه‌های عاملی کربوکسیلات و در نتیجه افزایش دافعه الکترواستاتیک میان ذرات رنگدانه نسبت داد، که منجر به افزایش سرعت پراکنش رنگدانه می‌شود. گروه‌های عاملی کربوکسیلات با بار منفی، به طور قابل توجهی تنش بازده سوسپانسیون رنگدانه و اندازه متوسط ذره رنگدانه را به وسیله تثبیت استریک-الکترواستاتیک کاهش می‌دهد [۹].

همچنین افزایش در سرعت پراکنش و پایداری پراکنندگی ذرات رنگدانه را می‌توان در نتیجه اندازه طول مناسب زنجیره پلیمری و ممانعت فضایی میان آنها دانست. وزن مولکولی کم پراکنش‌گر خواص پراکنندگی ذره‌ای عالی را نشان داده است و می‌تواند به طور موثری برای پراکندن محدوده گسترده‌ای از ذره‌های آلی و غیرآلی استفاده شود [۱۵].

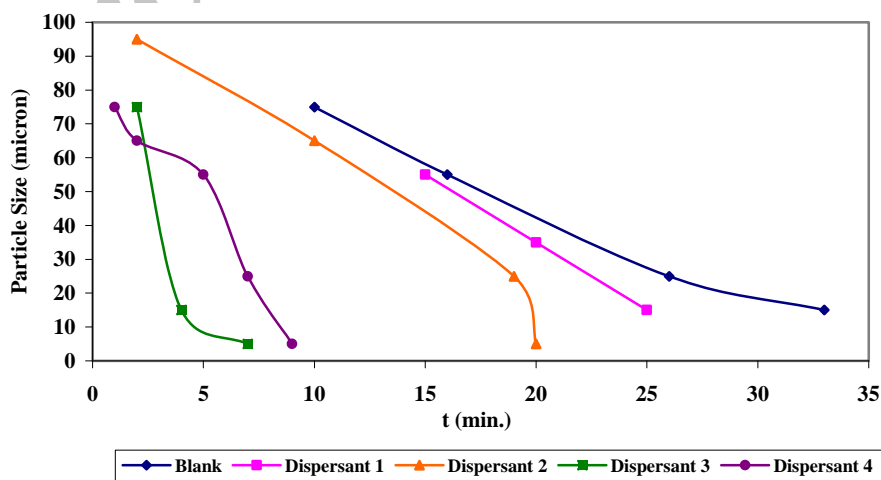
به منظور بررسی خواص پراکنش‌گر ۴ که دارای نسبت مولی ۸:۹ به ترتیب از ایزوسیانات و دی‌متیلول پروپیونیک اسید است، به مقدار معین از پراکنش‌گر یورتان آکریلات کربوکسیله به ظرف حاوی رزین و رنگدانه افزوده شد. درمورد این پراکنش‌گر تغییر معنی‌داری در زمان پراکنش مشاهده می‌شود (شکل ۴) به این صورت که تا پراکنش‌گر ۳ با افزایش وزن مولکولی پراکنش‌گر، زمان پراکنش رنگدانه کاهش می‌یافت اما در مورد پراکنش‌گر ۴ با افزایش در زمان پراکنش در مقایسه با پراکنش‌گر ۳ مواجه هستیم. این امر را می‌توان به این صورت بررسی کرد که با افزایش وزن مولکولی پراکنش‌گر، خواص پراکنندگی کاهش می‌یابد.

۲-۳- بررسی خواص پراکنش‌گر یورتان آکریلات کربوکسیله به وسیله گریندومتر

۳-۱-۲- بررسی اثرات پراکنش‌گر بر میزان پخش شدن رنگدانه TiO_2

به منظور بررسی میزان پخش شدن رنگدانه دی‌اکسید تیتانیوم صنعتی (TiO_2) در رزین در حضور و عدم حضور پراکنش‌گر یورتان آکریلات کربوکسیله، از گریندومتر استفاده شد و اثرات پراکنش‌گر و افزایش وزن مولکولی آن روی پخش شدن رنگدانه‌ها مورد بررسی قرار گرفت. در اینجا نمودار عملکرد دو پراکنش‌گر ۱ و پراکنش‌گر ۳ مورد تحلیل و بررسی قرار می‌گیرد. اولین پراکنش‌گر یورتان آکریلات با نسبت ۱:۲ به ترتیب از ایزوسیانات و دی‌متیلول پروپیونیک اسید به مخلوط رزین و رنگدانه افزوده شد. در نهایت همانطور که در شکل ۴ دیده می‌شود، کاهش ناچیزی در زمان پراکنش ذرات رنگدانه دی‌اکسید تیتانیوم مشاهده شد. تعدادی از پراکنش‌گرهای پلی‌الکترولیت می‌توانند هردو پایداری فضایی و الکترواستاتیک را ایجاد کنند. این پلی‌الکترولیت‌ها به طور خاص از گروه قابل یونیزه شدن از قبیل کربوکسیلیک اسید و یک ساختار زنجیرگونه پلیمری تشکیل شده‌اند [۱۴]. به دلیل کم بودن تعداد گروه‌های عاملی کربوکسیلات در پراکنش‌گر-۱ و در نتیجه پایین بودن میزان دافعه الکترواستاتیک ناشی از آن در میان ذرات رنگدانه، کاهش چشمگیری در مدت زمان پراکنش مشاهده نشد. سپس مخلوط نهایی پس از یک روز مجدداً مورد بررسی قرار گرفت و ته‌نشینی در ظرف واکنش مشاهده نشد. این امر نشان دهنده پایداری ذرات رنگدانه پراکنده شده است، که می‌توان آن را به پایداری فضایی ایجاد شده از طریق طول زنجیره مناسب نسبت داد.

به منظور بررسی خواص پراکنش‌گر ۳ که دارای نسبت مولی ۷:۸ به ترتیب از ایزوسیانات و دی‌متیلول پروپیونیک اسید است، به مقدار معین



شکل ۴: نمودار اثر افزایش وزن مولکولی پراکنش‌گر یورتان آکریلات کربوکسیله بر زمان پخش شدن رنگدانه TiO_2 .

زمان پراکنش ذرات رنگدانه سیلیسیم مشاهده شد. به دلیل کم بودن تعداد گروه‌های عاملی کربوکسیلات در پراکنش گر ۱ و در نتیجه پایین بودن میزان دافعه الکترواستاتیک در میان ذرات رنگدانه، کاهش در مدت زمان پراکنش مشاهده نشد. سپس مخلوط رنگ نهایی، پس از یک روز مجدداً مورد بررسی قرار گرفت و ته‌نشینی مشاهده نشد. این امر نشان دهنده پایداری ذرات رنگدانه پراکنده شده است، که می‌توان آن را به پایداری فضایی ایجاد شده از طریق طول زنجیره مناسب نسبت داد.

به منظور بررسی خواص پراکنش گر ۳ که دارای نسبت مولی ۷:۸ به ترتیب از ایزوسیانات و دی‌متیلول پروپیونیک اسید است، به مقدار معین از پراکنش گر یورتان آکریلات کربوکسیله به ظرف حاوی رزین و رنگدانه افزوده شد. درمورد این پراکنش گر کاهش در زمان پراکنش مشاهده می‌شود (شکل ۵). دلیل این افزایش در سرعت پراکنش را می‌توان به تعداد مناسب گروه‌های عاملی کربوکسیلات و در نتیجه افزایش دافعه الکترواستاتیک میان ذرات رنگدانه نسبت داد، که منجر به افزایش سرعت پراکنش رنگدانه می‌شود.

همچنین افزایش در سرعت پراکنش و پایداری پراکنندگی ذرات رنگدانه را می‌توان در نتیجه اندازه طول مناسب زنجیره پلیمری و ممانعت فضایی میان آنها دانست.

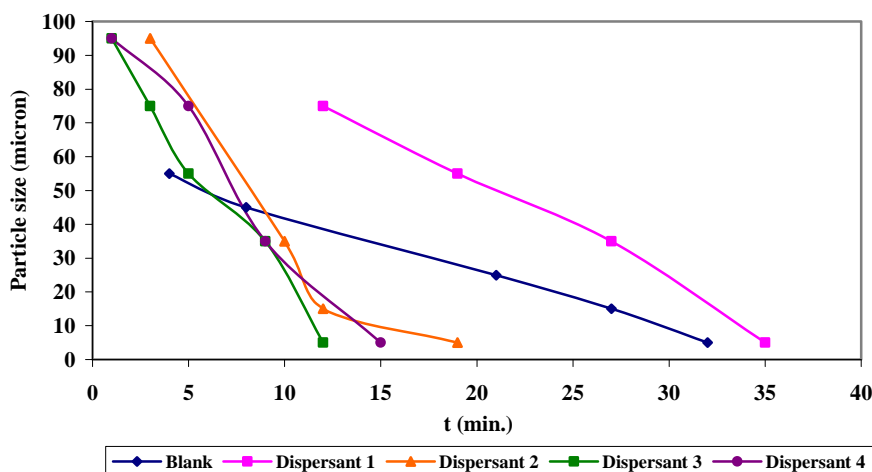
به منظور بررسی خواص پراکنش گر ۴ که دارای نسبت مولی ۸:۹ به ترتیب از ایزوسیانات و دی‌متیلول پروپیونیک اسید است، به مقدار معین از پراکنش گر یورتان آکریلات کربوکسیله به ظرف حاوی رزین و رنگدانه افزوده شد. در اینجا نیز تغییر معنی‌داری در زمان پراکنش مشاهده می‌شود (شکل ۵) به این صورت که پراکنش گر ۳ با افزایش وزن مولکولی پراکنش گر، زمان پراکنش رنگدانه کاهش می‌یابد اما در مورد پراکنش گر ۴ با افزایش در زمان پراکنش در مقایسه با پراکنش گر ۳ مواجه هستیم.

وزن مولکولی پراکنش‌گرهای پلیمری باید برای تولید زنجیره‌های پلیمری با طول مناسب برای غلبه کردن بر نیروهای واندروالس جاذبه بین ذرات رنگدانه مناسب باشند. پراکنش‌گرهایی با وزن مولکولی بالا دارای زنجیره‌های بسیار بلند هستند، که پتانسیل بالایی از ارتباط ذره-ذره دارند، علاوه بر این تمایل دارند روی خود تا بخورند، که باعث لخته‌سازی می‌شود. بنابراین، وزن‌های مولکولی بسیار بالا عملکرد پراکنندگی را کاهش می‌دهند [۶]. از طرفی، مخلوط رنگ حاوی این پراکنش گر، پس از یک روز مورد بررسی بصری قرار گرفت و شاهد ته‌نشینی ذرات رنگدانه بودیم، که تاییدکننده تاثیر منفی وزن مولکولی بسیار بالای پراکنش گر در پایداری ذرات است.

۳-۲-۲-۳- بررسی اثرات پراکنش گر بر میزان پخش شدن رنگدانه SiO_2

به منظور بررسی میزان پخش شدن رنگدانه سیلیس (SiO_2) با اندازه ذره کمتر از ۰.۵ mm در رزین در حضور و عدم حضور پراکنش گر پلی‌یورتان آکریلات کربوکسیله، از وسیله گریندومتر استفاده شد. به منظور بررسی تاثیر پراکنش گر بر مدت زمان پراکنش، اندازه ذرات و میزان پایداری ذرات پراکنده شده در مخلوط، در ابتدا نمونه شاهد که فاقد پراکنش گر است را تهیه کرده و اندازه ذرات پراکنده شده رنگدانه سیلیس را در زمان‌های مختلف و به وسیله گریندومتر مورد بررسی قرار گرفت. همان‌طور که در شکل ۵ نمایش داده شده، طی گذر زمان اندازه ذرات کاهش می‌یابد، تا اینکه حدود ۳۰ دقیقه بعد از شروع هم‌زدن مخلوط، اندازه ذرات رنگدانه به زیر ۱۰ μm کاهش یافت. در اینجا نمودار عملکرد دو پراکنش گر ۱، پراکنش گر ۳ و پراکنش گر ۴ مورد تحلیل و بررسی قرار می‌گیرد.

اولین پراکنش گر یورتان آکریلات با نسبت ۱:۲ به ترتیب از ایزوسیانات و دی‌متیلول پروپیونیک اسید به مخلوط افزوده شد. در نهایت همان‌طور که در شکل ۵ دیده می‌شود، افزایش ناچیزی در



شکل ۵: نمودار اثر افزایش وزن مولکولی پراکنش گر یورتان آکریلات کربوکسیله بر زمان پخش شدن رنگدانه SiO_2 .

تیتانیوم بیشتر است لذا جاذبه الکترواستاتیک میان ذرات دی‌اکسید تیتانیوم و گروه‌های کربوکسیلات پراکنش‌گر پلی‌یورتان بیشتر از رنگدانه سیلیس است و در نتیجه پراکنندگی و پایداری ذرات سریع‌تر رخ می‌دهد.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، پلیمر آنیونی با قابلیت سپارش نوری، یورتان آکریلات کربوکسیله تابش‌پز را به طور موفقیت‌آمیزی سنتز شد. ساختار مولکولی پراکنش‌گر پلی‌یورتان به وسیله FT-IR مشخص شد. بر طبق نتایج بدست آمده، افزودن پراکنش‌گر یورتان آکریلات کربوکسیله به مخلوط‌ها، باعث کاهش محسوسی در زمان پراکنش نانوذرات می‌شود. همچنین در افزایش پایداری سوسپانسیون‌ها تاثیر بسزایی دارد. از طرفی، به دلیل وجود گروه‌های آکریلات در انتهای قابلیت پخت با پرتو فرابنفش را دارا می‌باشد. همین‌طور با افزایش وزن مولکولی پراکنش‌گر، زمان پراکنش رنگدانه کاهش می‌یابد. در واقع می‌توان گفت با افزایش گروه‌های کربوکسیلیک روی زنجیره پلیمری دافعه الکترواستاتیک میان ذرات رنگدانه افزایش یافته لذا سرعت پراکنش افزایش یافته و میزان تجمعات کاهش می‌یابد. اما با افزایش بیشتر وزن مولکولی (پراکنش‌گر ۴)، شاهد کاهش نسبی در سرعت پراکنش هستیم که می‌توان آن را به مزاحمت فضایی میان زنجیره‌های پلیمری پراکنش‌گر نسبت داد. همچنین با بررسی کشش سطحی رزین در حضور پراکنش‌گر، کاهش در کشش سطحی رزین در حضور پراکنش‌گر مشاهده شد. در واقع گرانروی ظاهری کاهش می‌یابد. این نتایج تاییدکننده عملکرد صحیح پراکنش‌گر یورتان آکریلات کربوکسیله است.

وزن مولکولی پراکنش‌گرهای پلیمری باید برای تولید زنجیره‌های پلیمری با طول مناسب برای غلبه کردن بر نیروهای وان‌دروالس جاذبه بین ذرات رنگدانه مناسب باشند. پراکنش‌گرهایی با وزن مولکولی بالا دارای زنجیره‌های بسیار بلند هستند، که پتانسیل بالایی از ارتباط ذره-ذره دارند، علاوه بر این تمایل دارند روی خود تا بخورند، که باعث لخته‌سازی است. بنابراین، وزن‌های مولکولی بسیار بالا عملکرد پراکنندگی را کاهش می‌دهند [۶]. همچنین مخلوط رنگ حاوی این پراکنش‌گر، پس از یک روز مورد بررسی بصری قرار گرفت و شاهد ته‌نشینی ذرات رنگدانه بودیم، که تایید کننده تاثیر منفی وزن مولکولی بسیار بالای پراکنش‌گر در پایداری ذرات است.

اگر زنجیره‌ها خیلی کوتاه باشند، سد ضخیم مناسبی برای جلوگیری از تراکم رنگدانه تولید نخواهند کرد و بنابراین وزن‌های مولکولی بسیار کم، موجب ناپایداری پراکنندگی می‌شوند [۶]. از سوی دیگر، همانطور که مشاهده شد، حداقل زمان پراکنش ذرات رنگدانه دی‌اکسید تیتانیوم از این مقدار در رنگدانه سیلیس کمتر است، در واقع ذرات دی‌اکسید تیتانیوم به وسیله پراکنش‌گر ۳- حدوداً ۷ دقیقه پس از شروع هم‌زدن پراکنده شدند در حالیکه این پراکنش‌گر ذرات رنگدانه سیلیس را در حدود ۱۲ دقیقه پراکنده کرد. تعدادی از پراکنش‌گرهای پلی‌الکترولیت می‌توانند هردو پایداری فضایی و الکترواستاتیک را ایجاد کنند. این پلی‌الکترولیت‌ها به طور خاص از گروه قابل یونیزه شدن از قبیل کربوکسیلیک اسید و یک ساختار زنجیرگونه پلیمری تشکیل شده‌اند. خواص جذبی این پلی‌الکترولیت‌ها به خواص فیزیکی و شیمیایی سطوح ذره و محیط حلال وابسته هستند [۱۴]. از آنجایی که شرایط محیط در طول بررسی ثابت بوده است، علت این تفاوت را می‌توان به اسیدی‌تر بودن دی‌اکسید تیتانیوم نسبت به دی‌اکسید سیلیس نسبت داد. درواقع به دلیل پایین‌تر بودن الکترون‌گاتیویته تیتانیوم (۱.۳) نسبت به سیلیس (۱.۷) خصلت اسیدی دی‌اکسید

۵- مراجع

1. D. Fu, S. Wu, X. He, J. Ni. Preparation and property analysis of polyacrylate dispersant for calcium carbonate. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 326(2008), 122-128.
2. B. P. Singh, S. Bhattacharjee, L. Besra, Influence of surface charge on maximizing solids loading in colloidal processing of alumina. *Mater. Lett.* 56(2002), 475-480.
3. W. J. Tseng, C. Chen. Effect of polymeric dispersant on rheological behavior of nickel/terpineol suspensions. *Mater. Sci. Eng.* 347(2003), 145-153.
4. S. A. Madbouly, J. U. Otaigbe, Recent advances in synthesis, characterization and rheological properties of polyurethanes and POSS/polyurethane nanocomposites dispersions and films. *Prog. Polym. Sci.* 34(2009), 1283-1332.
5. H. Xu, F. Qiu, Y. Wang, W. Wu, D. Yang, Q. Guo. UV-curable waterborne polyurethane-acrylate: Preparation, characterization and properties. *Prog. Org. Coat.* 73(2012), 47-53.
6. S. Farrokhpay, A review of polymeric dispersant stabilization of titania pigment. *Adv. Colloid Interface Sci.* 151(2009), 24-32.
7. S. Farrokhpay, G. E. Morris, D. Fornasiero, P. Self. Stabilisation of titania pigment particles with anionic polymeric dispersants. *Powder Technol.* 202(2010), 143-150.
8. B. P. Singh, S. Nayak, S. Samal, S. Bhattacharjee, L. Besra. The role of poly(methacrylic acid) conformation on dispersion behavior of nano TiO₂ powder. *Appl. Surf. Sci.* 258(2012), 3524-3531.
9. S. Farrokhpay, TiO₂ pigment suspension behaviour upon adsorption of polymeric dispersant. *Prog. Color Colorants Coat.* 3(2010), 66-72.
10. K. Cai, M. Ode, H. Murakami, Influence of polyelectrolyte dispersants on the surface chemical properties of aluminum in aqueous suspension. *Colloids Surf. A*, 284-285 (2006)

- 458–463.
11. E. H. Lee, M. K. Lee, C. K. Rhee, Preparation of stable dispersions of Ni nanoparticles using a polymeric dispersant in water. *Mater. Sci. Eng. A*, 449(2007), 765–768.
 12. X. Deng, F. Liu, Y. Luo, Y. Chen, D. Jia. Preparation, characterization and application of polymeric diols with comb-branched structure and their nanocomposites containing montmorillonites. *Eur. Polym. J.* 43(2007), 704–714.
 13. ERICHSEN GmbH & Co.KG. WWW.erichsen.de. Chemistrymg.parsiblog.com.
 14. D. Waldbillig, O. Kesler. The effect of solids and dispersant loadings on the suspension viscosities and deposition rates of suspension plasma sprayed YSZ coatings. *Surf. Coat. Technol.* 203(2009), 2098–2101.
 15. W. J. Blank. Formulating polyurethane dispersions. www.wernerblank.com. 17:34:18 2013/03/15.

Archive of SID