



## مطالعه خواص چسبندگی پوشش‌های اپوکسی متاکریلات تابش‌پز اصلاح شده توسط پلی‌آمیدوآمین پرشاخه اکریلاتی

مطهره کرامت‌نیا<sup>۱</sup>، فرهود نجفی<sup>۲\*</sup>، محمدرضا صائب<sup>۲</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴  
۲- استادیار، گروه پژوهشی رزین و افزودنی‌ها، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴  
تاریخ دریافت: ۹۴/۹/۱۵ تاریخ پذیرش: ۹۵/۲/۱۲ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۵/۱۰/۳۰

### چکیده

در این تحقیق، پلیمر پرشاخه پلی‌آمیدوآمین با گروه‌های انتهایی آمین توسط مونومر گلیسیدیل متاکریلات به پلیمری پرشاخه با گروه‌های انتهایی اکریلاتی تبدیل شد. ساختار شیمیایی به دست آمده و وزن مولکولی آن به ترتیب توسط آزمون‌های FT-IR، HNMR و GPC تایید شده‌اند. به منظور بررسی اثر افزودن این پلیمر بر خواص چسبندگی پوشش‌های تابش‌پز، درصدهای مختلفی از آن وارد فرمولاسیون پوشش‌های حاوی اپوکسی متاکریلات شد. نتایج حاصل از آزمون DMTA نشان داد که کاهش دمای Tg در نمونه حاوی پلیمر پرشاخه نسبت به نمونه اولیه به مقدار ۸ درجه سانتی‌گراد، حاکی از به دست آمدن پوشش‌هایی انعطاف‌پذیر بوده است. در نهایت آزمون چسبندگی، بهبود چسبندگی پوشش‌های حاوی پلیمر پرشاخه اکریلاتی نسبت به پوشش‌های اپوکسی متاکریلات را نشان داد، به طوری که برای نمونه حاوی ۱۰ درصد از این افزودنی، چسبندگی در حدود ۳۷ درصد افزایش یافته است.

واژه‌های کلیدی: پلیمر پرشاخه، گلیسیدیل متاکریلات، پوشش‌های تابش‌پز، چسبندگی.

## Study on Adhesion Properties of UV-Curable Epoxy Methacrylate Coatings Modified By Hyperbranched Polyamidoamine Acrylate

M. Keramatnia, F. Najafi\*, M. R. Saeb

Department of Resin and Additives, Institute for Color Science and Technology, P.O.Box: 16765-654, Tehran, Iran  
Received: 06-12-2015 Accepted: 01-05-2016 Available online: 19-01-2017

### Abstract

In this research, hyperbranched polyamidoamine with amine end groups was reacted with glycidyl methacrylate to produce a hyperbranched polymer ended in acrylate functional units. Chemical structure and molecular weight of produced molecule were proved by FTIR, <sup>1</sup>H NMR, and GPC analyses. Different amounts of yielded acrylate structure was added to coatings based on epoxy methacrylate to monitor the effect of polymer on adhesion properties of UV-cured coatings. The results of DMTA analysis revealed that Tg of samples containing hyperbranched polymer was 8 °C lower than that of blank sample, indicating flexibility of obtained coatings. Eventually, adhesion test manifested improvement in adhesion of coatings containing acrylate coatings, so that sample contained 10 wt.% of this additive showed 37% increase in adhesion level. J. Color Sci. Tech. 10(2017), 207-215©. Institute for Color Science and Technology.

**Keywords:** Hyperbranched polymer, Glycidyl methacrylate, UV curable coatings, Adhesion.

## ۱- مقدمه

گرانروی مذاب کم در جرم مولی مختلف و حلالیت بالا در حلال‌های مختلف را از خود نشان می‌دهند. پلیمرهای پرشاخه می‌توانند مشکلات مربوط به فرآیندپذیری را حل کنند و در طول فرآیند پخت، انقباض حجمی و تنش‌های داخلی را کاهش دهند [۷]. پلیمرهای درختی در مقایسه با پلیمرهای خطی با وزن مولکولی مشابه، به دلیل عدم وجود گره‌خوردگی‌های فیزیکی، گرانروی کمتری دارند. همچنین، پلیمرهای درختی در مقایسه با پلیمرهای خطی، درصد بالایی از حجم آزاد دارند که این مسئله به علت فراوانی گروه‌های انتهایی در آنها است [۸، ۹]. دمای انتقال شیشه‌ای پلیمرهای درختی به شدت وابسته به عاملیت گروه‌های انتهایی است و به طور جزئی به شماره نسل وابسته است [۱۰، ۱۱]. درخت‌سان پلی‌آمیدوآمین یکی از اولین درخت‌سان‌های تولید شده به روش‌های آزمایشگاهی و تجاری است که به دلیل خواص ذاتی به طور گسترده‌ای در زمینه‌های مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۲].

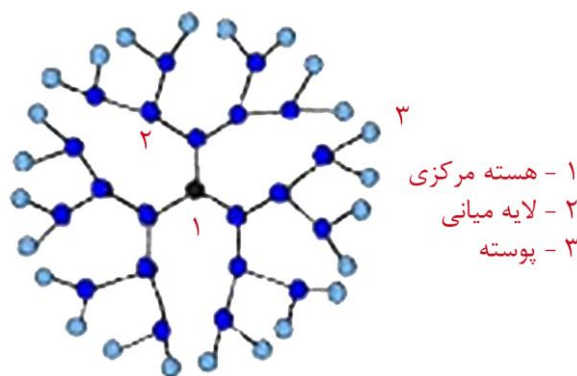
به دلیل ساختار منحصر به فرد و خواص ممتاز پلیمرهای پرشاخه، این مواد در صنعت پوشش‌های تابش‌پز بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. اساساً پخت با پرتو فرابنفش شامل فرآیند پلیمری شدن آغازشونده با نور مونومرها و الیگومرهایی است که با داشتن چندین گروه عاملی، در عرض چند ثانیه به یک شبکه پلیمری سه‌بعدی تبدیل می‌شوند که مقاومت‌های عالی در برابر حلال‌های آلی، مواد شیمیایی و گرما از خود نشان می‌دهد [۱۳، ۱۴]. پخت با پرتو فرابنفش با توجه به مزایای منحصر به فرد خود از جمله سرعت واکنش بالا، فرمولاسیون بدون حلال، انرژی مورد نیاز پایین برای اتصال عرضی (پخت در دمای اتاق) و خواص فیزیکی عالی، در تعداد زیادی از کاربردهای صنعتی جایگاه ویژه‌ای پیدا کرده است. در کنار مزایای بی‌شمار پخت با پرتو فرابنفش، برخی معایب نیز وجود دارد. از جمله این موارد، می‌توان به واکنش‌پذیری بالای مواد، ترشوندگی کم، پخت ناکافی در ضخامت‌های بالا و چسبندگی پایین به زیرآیندهای فلزی اشاره کرد [۱۵-۱۷].

با توجه به ویژگی‌های ذکر شده، تاکنون پلیمرهای پرشاخه بسیاری در فرمولاسیون پوشش‌های تابش‌پز وارد شده‌اند و خواص ویژه‌ای به آنها بخشیده‌اند. اغلب این ساختارها پیش از افزوده شدن به سامانه‌های تابش‌پز با استفاده از گروه‌های اکریلاتی پیوندهای دوگانه دریافت کرده‌اند و سپس با اضافه شدن آنها به ترکیب، خواص مختلفی از پوشش از جمله حرارتی، مکانیکی، سختی، کشش سطحی، چسبندگی را تحت تاثیر قرار دادند. در همین رابطه می‌توان به تحقیق باثو اشاره کرد در آن پلی‌یورتان اکریلات پرشاخه با اضافه شدن به سامانه‌ای حاوی رزین اپوکسی اکریلات در نسبت‌های مختلف، استحکام و ازدیاد طول فیلم‌ها به طور پیوسته افزایش یافت [۱۸]. اخیراً نیز متاکریلات‌های پرشاخه‌ای بر پایه تانیک اسید<sup>۵</sup> تهیه و در پوشش‌های تابش‌پز بر پایه روغن سویای اپوکسی اکریلات فرموله

پلیمرهای درختی، درشت مولکول‌های به شدت شاخه‌ای شده‌ای هستند که ساختمان درخت مانند دارند. دسته منحصر به فردی از این پلیمرهای درختی، ساختارهای درخت‌سان<sup>۱</sup> نام دارند. روش سنتز درخت‌سان‌ها پلیمری شدن مرحله‌ای است که طی آن مولکول‌ها در حالتی بسیار منظم گسترش می‌یابند. درخت‌سان‌های ایده‌آل، ترکیباتی کروی، بی‌نقص<sup>۲</sup> و کاملاً تک پراکنده<sup>۳</sup> هستند. پلیمرهای پرشاخه دسته دوم از پلیمرهای درختی هستند که برخلاف درخت‌سان‌ها بی‌نقص نبوده و کاملاً تک پراکنده نیستند. با این حال، معمولاً این دسته از مولکول‌ها از طریق واکنش تک‌مرحله‌ای<sup>۴</sup> به دست می‌آیند و در نتیجه به راحتی می‌توانند با ابعاد بزرگ‌تر تهیه شوند [۱، ۲]. همان‌طور که در شکل ۱ مشخص است، سه رکن ساختاری مختلف در مولکول درخت‌سان قابل تشخیص بوده که عبارتند از هسته مرکزی، لایه میانی و پوسته.

هسته مرکزی معمولاً از یک مولکول چند عاملی تشکیل شده است و تعداد عاملیت‌های آن تعداد شاخه‌های قابل گسترش از آن را تعیین می‌کند، لایه میانی و یا واحدهای انشعابی، که از مونومرهایی با عاملیت‌های مختلف واکنش‌پذیر تشکیل شده است که به عنوان گسترش دهنده زنجیر شناخته می‌شود، و لایه انتهایی که پوسته است و شامل تعداد زیادی گروه‌های عاملی است [۳، ۴]. پلیمرهای شبه درخت‌سان یا همان پلیمرهای پرشاخه نیز ساختاری مشابه با درخت‌سان‌های منظم دارند؛ اما واحدهای انشعابی آنها حاوی زنجیرهای پلیمری با طول‌های متغیر است [۶].

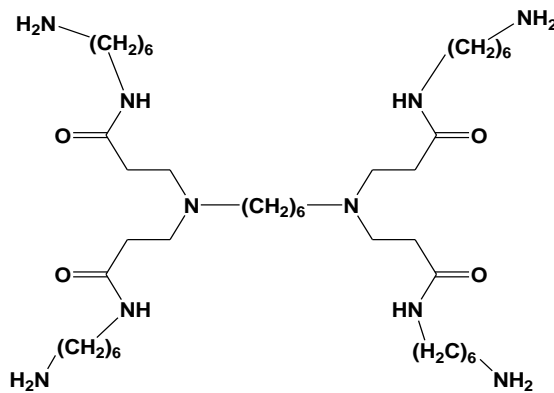
پلیمرهای درختی شامل درخت‌سان‌ها و پلیمرهای پرشاخه، در مقایسه با گونه‌های خطی خود، خواص منحصر به فردی از جمله



شکل ۱: بخش‌های مختلف ساختار مولکول درخت‌سان [۵].

- 1- Dendrimer
- 2- Defect-free
- 3- Monodisperse
- 4- One-Pot

5- Tannic acid-based hyperbranched methacrylates



شکل ۲: ساختار ایده‌آل پلیمر پرشاخه پلی آمیدوآمین.

## ۲-۲- تجهیزات

برای شناسایی ساختار سنتز شده و اطمینان از تشکیل گروه‌های عاملی مورد از آزمون FT-IR و  $^1\text{H NMR}$  استفاده شد. دستگاه FT-IR دارای مدل Spectrum One و ساخت شرکت Perkin-Elmer بوده است. طیف‌سنجی  $^1\text{H NMR}$  با استفاده از دستگاهی با مدل RX AVANCE و ساخت شرکت Bruker آلمان انجام شد. حلال مورد استفاده برای حل کردن نمونه‌ها کلروفرم دوتره ( $\text{CDCl}_3$ ) و بسامد دستگاه 500 MHz است. جهت تعیین متوسط وزنی و عددی، وزن مولکولی و به علاوه توزیع وزن مولکولی از دستگاه GPC استفاده شد. مدل دستگاه GPC از نوع Agilent 1100 با دتکتور از نوع RI می‌باشد. استاندارد کالیبراسیون از نوع پلی‌اتیلن گلیکول بوده و از آب به عنوان حلال استفاده شد.

برای بررسی چسبندگی نمونه‌های پوششی، از آزمون Pull Off استفاده شد. این آزمون با استفاده از دستگاه Posi Test Pull Off Adhesion Tester ساخت شرکت Defelsko انجام گرفت. برای انجام این آزمون، دالی‌ها به کمک چسب اپوکسی اهوی دوجزئی بر روی پوشش‌های اعمال شده بر روی صفحات فولادی، چسبانده شد و پس از ۳ روز، دالی‌ها جدا شدند و مقدار انرژی لازم برای جدایش آنها، بر حسب مگاپاسگال ثبت شد. برای هر نمونه حداقل ۳ بار این آزمون تکرار شد و میانگین آنها به عنوان عدد استحکام چسبندگی گزارش شد.

آزمون مکانیکی حرارتی پویا با استفاده از دستگاهی با مدل DMA 242C و ساخت شرکت آلمانی Netzsch انجام شد. نمونه‌های مورد نیاز برای این آزمون، فیلم‌های آزادی با ابعاد ۰.۵ در ۳ سانتی‌متر بوده است. بسامد اعمال شده ۱ هرتز و نرخ حرارت‌دهی  $3^\circ\text{C}/\text{min}$  در نظر گرفته شد و از حالت کششی دستگاه استفاده شد.

شده اند. افزودن متاکریلات پرشاخه حاوی ۸۰٪ مولی گلیسیدیل متاکریلات (GMA) و ۲۰٪ گلیسیدیل استر اسید چرب، به فرمولاسیون پوششی، چسبندگی پوشش‌ها را به دلیل دربرداشتن تعداد زیادی گروه‌های هیدروکسیل قطبی افزایش داده است. در کل، بهبود خواص پوششی فیلم‌های پخت شده از جمله سختی، چسبندگی و استحکام کششی به ساختار منحصر به فرد متاکریلات‌های پرشاخه نسبت داده شده است [۱۹].

هدف از این مطالعه، تلاش برای بهبود چسبندگی پوشش‌های تابش‌پز با افزایش ساختارهای پرشاخه به فرمولاسیون آن بوده است. برای این منظور، پلیمر پرشاخه پلی‌آمیدوآمین با گروه‌های انتهایی آمین طی یک مرحله به پلیمری پرشاخه با گروه‌های انتهایی اکریلات تبدیل شد. ساختار به دست آمده با آزمون‌های FT-IR و  $^1\text{H NMR}$  مورد بررسی قرار گرفت. در ادامه درصد وزنی مشخصی از آن به فرمولاسیون پوشش‌های تابش‌پز اپوکسی متاکریلات اضافه شد و دمای Tg این دو فرمولاسیون با استفاده از آزمون DMTA مقایسه شد. همچنین برای بررسی اثر پلیمر پرشاخه اکریلاتی بر خاصیت چسبندگی پوشش‌های اپوکسی متاکریلات، چهار فرمولاسیون تهیه شد و مورد آزمون قرار گرفت.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد

پلیمر پرشاخه مورد استفاده در این تحقیق پلی آمیدوآمین بوده است. ساختار ایده‌آل این ماده که با نام H-PAMAM نام‌گذاری شده، در شکل ۲ آمده است. در مرحله اکریلاتی کردن پلی آمیدوآمین پرشاخه، از موادی از جمله حلال متانل<sup>۱</sup> و بازدارنده پارا متوکسی فنل از شرکت مرک و مونومر ۳۰۲- اپوکسی پروپیل متیل اکریلات یا همان گلیسیدیل متاکریلات<sup>۲</sup> از شرکت سیگما - آلد ریچ استفاده شد. برای تهیه پوشش‌های تابش‌پز از رزین اپوکسی دی متاکریلاتی بر پایه بیس فنل A، خریداری شده از شرکت سیگما آلد ریچ استفاده شد.

سایر اجزای فرمولاسیون، شامل مونومرها به عنوان رقیق‌کننده فعال سامانه و آغازگر نوری است. رقیق‌کننده فعال سه عاملی تری‌متیلول پروپان تری اکریلات (TMPTA) و رقیق‌کننده فعال چهار عاملی پنتا آریتریترول تترا اکریلات (PE4TA) از شرکت سیگما آلد ریچ تهیه شده است. آغازگر نوری مورد استفاده در این تحقیق، ۲- هیدروکسی-۲- متیل پروپیونون و با نام تجاری Irgacure 1173 است که از شرکت سیبا تهیه شده است. جدول ۱ دربردارنده مشخصات عمومی مواد مورد استفاده در این تحقیق است.

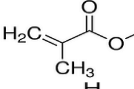

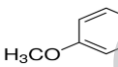
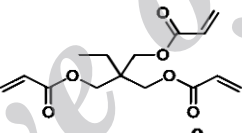
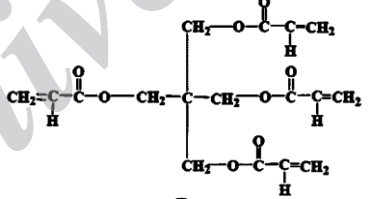
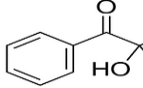
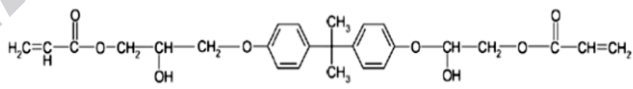
- 1- Methanol
- 2- Glycidyl methacrylate (GMA)

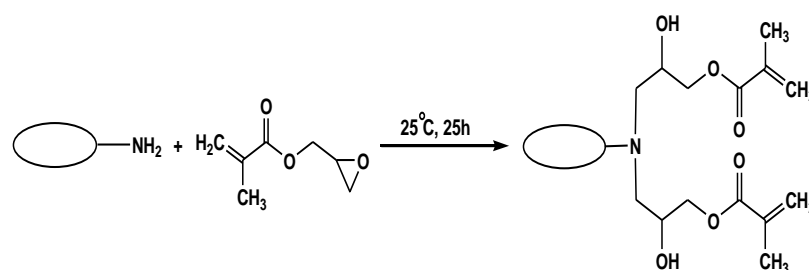
## ۳-۲- روش کار

برای تهیه پوشش‌های تابش‌پز حاوی نمونه‌های اکریلاتی پرشاخه پلی‌آمیدوآمین، رزین اپوکسی متاکریلات فرموله شد؛ به این ترتیب که ابتدا ۵۱٪ وزن کل مواد رزین اپوکسی متاکریلات و ۴۰٫۸٪ رقیق‌کننده سه‌عاملی TMPTA و ۵٫۱٪ PETA با هم مخلوط شدند. پس از رقیق‌شدن رزین و اختلاط کامل مواد با هم، به میزان ۳٪ وزنی آغازگر به آن افزودیم که آغازگر مورد استفاده، نوع اول Irgacure 1173 است. فرمول تهیه شده، فرمولاسیون اولیه است که با نام B معرفی شده و در ادامه وزن مشخصی از آن را برداشته و درصد‌های وزنی مختلفی از نمونه سنتز شده اکریلاتی را به این فرمولاسیون اضافه کردیم.

ابتدا مقدار ۱۲٫۸۶ گرم GMA و ۹۴ گرم متانل در ارنل باهم مخلوط شدند. ۹ گرم از H-PAMAM در ۹۳ گرم متانل حل شد و این محلول به صورت قطره قطره به محتویات راکتور اضافه شد. ۰٫۵٪ وزنی پارا متوکسی فنل به عنوان بازدارنده و ۰٫۲٪ وزنی پارا تولوئن سولفونیک اسید به عنوان کاتالیزور مورد استفاده قرار گرفت. واکنش در دمای محیط انجام شد و مدت زمان مناسب برای این واکنش ۲۵ ساعت به دست آمد. طرح این واکنش به اختصار در شکل ۳ نشان داده شده است. به منظور خروج حلال و حذف مونومرهای باقی‌مانده از روش خالص‌سازی تحت خلاء استفاده شد.

جدول ۱: مشخصات عمومی مواد استفاده شده در این تحقیق.

نقطه ذوب (°C)	جرم مولکولی (g/mol)	ساختار شیمیایی	نام ماده
-۱۰	۱۴۲٫۱۵		گلیسیدیل متاکریلات
-۹۷٫۶	۳۲٫۰۴		متانل
۵۲٫۵	۱۲۴٫۱۴		پارا متوکسی فنل
-۲۰	۲۹۶٫۳۲		تری متیلول پروپان تری اکریلات
-	۳۵۲		پنتا آریتریول تترا اکریلات (PE4TA)
-	۱۶۲٫۲۰		Irgacure 1173
-	-		رزین اپوکسی متاکریلات



شکل ۳: واکنش پلی‌آمیدوآمین پرشاخه با گلیسیدیل متاکریلات.

گروه اکسیران، ناحیه  $909\text{ cm}^{-1}$  است. این پیک در مونومر GMA وجود دارد و در AH-PAMAM حذف شد. سایر پیک‌های این طیف شامل استری  $\text{C}=\text{O}$  در ناحیه  $1735\text{ cm}^{-1}$ ، پیک مربوط به پیوندهای دوگانه  $\text{C}=\text{C}$  در ناحیه  $1600\text{ cm}^{-1}$  تا  $1640\text{ cm}^{-1}$  و پیک دوشاخه‌ای  $\text{C}-\text{H}$  های کششی در محدوده  $2857\text{ cm}^{-1}$  و  $2933\text{ cm}^{-1}$  می‌باشد.

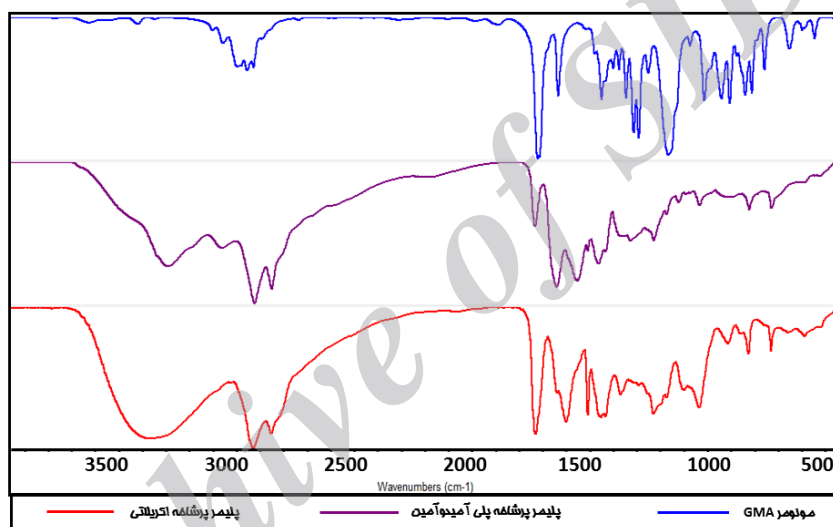
### ۳-۲- آزمون $^1\text{H NMR}$

مهم‌ترین گروه‌های عاملی، پیوندهای دوگانه انتهای مولکول و OH حاصل از واکنش حلقه‌گشایی گروه‌های آمین و اپوکسی می‌باشد. شکل ۵ طیف  $^1\text{HNMR}$  مربوط به محصول به دست آمده در این مرحله را نشان می‌دهد.

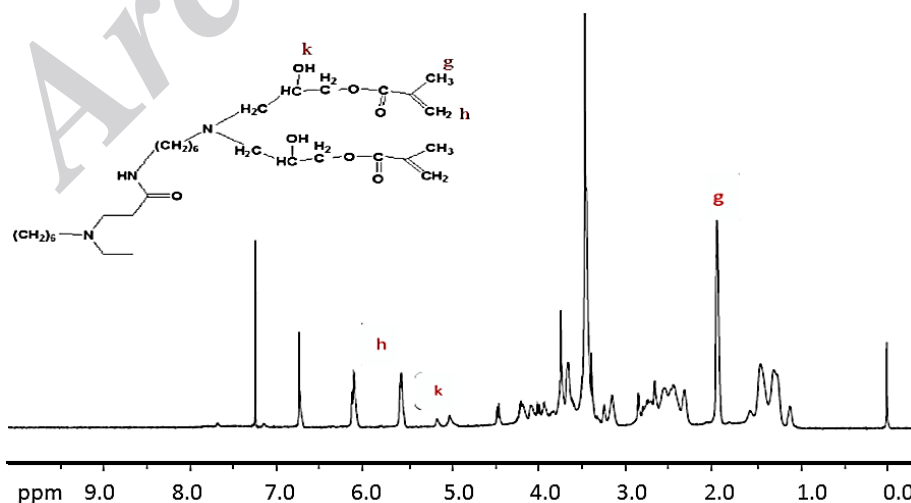
### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- آزمون FT-IR

ساختار محصول نهایی یعنی AH-PAMAM، با اتصال مونومر GMA به H-PAMAM به دست آمد. در اثر انجام این واکنش، گروه‌های آمین انتهایی و حلقه اکسیران طی واکنش حلقه‌گشایی، گروه OH آزاد می‌کند و آمین نوع اول به آمین نوع سوم تبدیل می‌شود. همانطور که در شکل ۴ مشخص است، پیک پهن ظاهر شده در ناحیه  $3364\text{ cm}^{-1}$  بیان‌کننده گروه OH حاصل از واکنش حلقه‌گشایی است. از طرفی با انجام این واکنش، پیک دوشاخه‌ای مربوط به آمین‌های نوع اول در ناحیه  $3100\text{ cm}^{-1}$  حذف شده‌اند. شاهد دیگری مبنی بر انجام این واکنش حذف پیک‌های مربوط به گروه اکسیران، در محدوده  $780\text{ cm}^{-1}$  -  $760\text{ cm}^{-1}$  است [۲۰]. پیک دیگری مبنی بر وجود



شکل ۴: طیف FT-IR مربوط به واکنش‌دهنده‌ها و محصول نهایی.



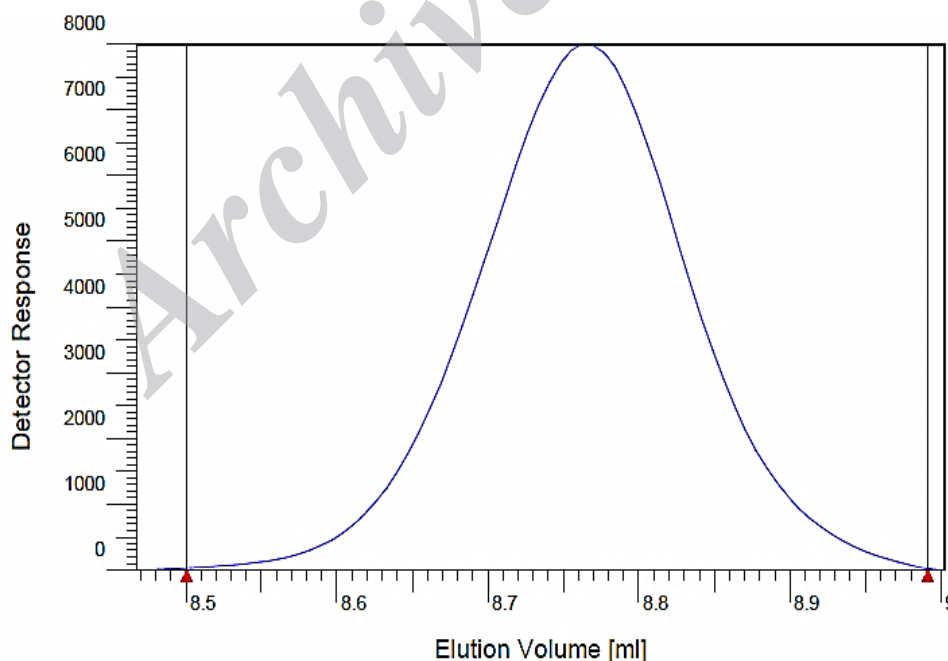
شکل ۵: طیف  $^1\text{HNMR}$  پلی آمیدوآمین پرشاخه اکریلاتی.

شدت پیک گروه عاملی OH، معمولاً ضعیف است و این پیک در محدوده ppm ۵ و ۵٫۱ ظاهر شده است. هیدروژن‌های روی پیوند دوگانه یکسان نیستند و با توجه به الگوی شکافتگی، دو پیک دوشاخه‌ای در ناحیه ppm ۵-۶ می‌دهد. لذا، با توجه به روش خالص‌سازی و اطمینان از عدم وجود مونومرهای آزاد می‌توان گفت پیک‌های ظاهر شده در ppm ۶٫۱ و ۵٫۵، پروتون‌های مربوط به گلیسیدیل متاکریلات متصل شده به پلی‌آمیدوآمین پرشاخه می‌باشد. یکی دیگر از گروه‌های ظاهر شده در این مرحله متیل‌های انتهای مولکول است که پیک مربوط به آن در ناحیه ppm ۱٫۹ نمایان شده است. گروه عاملی استری O-C-R مربوط به مولکول GMA است که CH<sub>2</sub> متصل به آن پیکی ضعیف در ناحیه ppm ۴٫۲ ایجاد کرده است.

### ۳-۳-۳-۳ آزمون GPC

برای تعیین وزن مولکولی ساختار تشکیل شده و توزیع آن از آزمون GPC استفاده شد. با توجه به این موضوع که ساختار محصول مورد بررسی هم‌قطبی و هم غیرقطبی است در هیچ یک از حلال‌های آب و THF به طور کامل حل نشد. یعنی حضور گروه‌های هیدروکسیل و آمید بخش قطبی آن و زنجیرهای کربنی بخش غیرقطبی آن را تقویت می‌کند. در عین حال روش افزودن اسید استیک برای افزایش حلالیت ملکول‌ها در سیستم‌های کروماتوگرافی مرسوم است و ما نیز از این روش برای افزایش حلالیت پلیمر سنتز شده در آب استفاده کردیم. به همین دلیل، به مقدار استوکیومتری به آن اسیداستیک اضافه شد تا

محیط آن اسیدی شود و انحلال آن در آب امکان‌پذیر باشد. منحنی توزیع وزن مولکولی برای نمونه AH-PAMAM در شکل ۶ آمده است. جرم مولکولی عددی ۲۷۶۴ g/mol و جرم مولکولی وزنی ۲۸۶۰ g/mol به دست آمد. اختلاف در وزن مولکولی تئوری و وزن مولکولی حاصل از این آزمون را به دلایل مختلفی می‌توان نسبت داد. اول اینکه همان‌طور که گفته شد، برای انجام این آزمون از اسید استیک استفاده شد. اسید استیک قابلیت اتصال به گروه‌های آمینی را داشته و با توجه به تعداد آمین‌ها و وزن مولکولی اسید استیک، وزن مولکولی محاسبه شده بیشتر خواهد بود. علاوه بر این، در هر مرحله به منظور خروج حلال و مونومرهای واکنش ندادن از حلال استفاده شد که همین عامل نیز در افزایش وزن مولکولی بی‌تاثیر نخواهد بود. از طرف دیگر، این دستگاه با پلیمر خطی پلی اتیلن گلاکول کالیبره می‌شود؛ در حالی که پلیمر مورد بررسی پلیمری پرشاخه است و همین موضوع سبب می‌شود، تعیین وزن مولکولی درخت‌سان‌ها و پرشاخه‌ها با استفاده از این آزمون، همواره با مقادیر تئوری آن، قدری اختلاف داشته باشد.



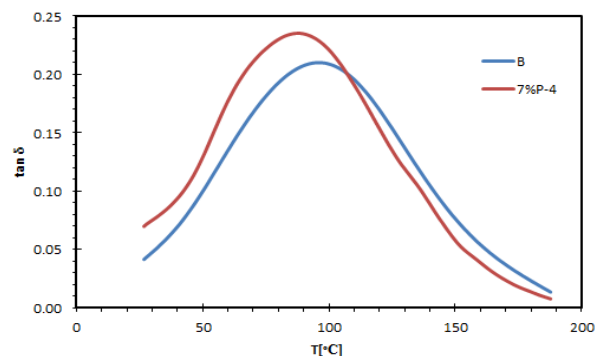
شکل ۶: منحنی توزیع وزن مولکولی برای نمونه AH-PAMAM.

## ۴-۳- آزمون DMTA

آزمون DMTA تغییر شکل مواد<sup>۱</sup> در پاسخ به نیروهای نوسانی را اندازه‌گیری می‌کند. در منحنی  $\tan \delta$  در برابر دما، بیشینه مقدار منحنی مربوط به دمای انتقال شیشه‌ای است که در آن حرکات زنجیری قابل توجهی اتفاق می‌افتد [۲۱]. برای انجام این آزمون، محدوده دمایی مورد بررسی از دمای محیط تا دمای  $180^\circ\text{C}$  و بسامد اعمالی ۱ هرتز در نظر گرفته شد.

شکل ۷ منحنی تغییرات  $\tan \delta$  در برابر دما را برای فرمولاسیون‌های مختلف اپوکسی متاکریلات نشان می‌دهد. با اضافه شدن الیگومر پرشاخه به فرمولاسیون اولیه، مقدار دمای بیشینه این منحنی که بیانگر دمای Tg است. به سمت دماهای پایین‌تر جابجا شده است. دمای Tg برای نمونه اولیه برابر  $95,5^\circ\text{C}$  است و برای نمونه 7%p-4 برابر  $87,3^\circ\text{C}$  می‌باشد.

یکی از مشخصات پلیمرهای پرشاخه دمای Tg پایین آنها می‌باشد. بنابراین افزودن ساختارهای نرم و منعطف پلیمر پرشاخه با دمای انتقال شیشه‌ای پایین به فرمولاسیون پوشش تابش‌پز، سبب کاهش دمای Tg کل سامانه شده است. از طرف دیگر، با افزایش این افزودنی‌ها به سامانه، پهنای پیک  $\tan \delta$  کاهش یافته است که این نشان‌دهنده باریک بودن توزیع وزن مولکولی بین شبکه‌های عرضی، و همگونی و سازگاری بیشتر اجزای فرمولاسیون با یکدیگر است که منجر به کاهش Tg نیز می‌شود [۲۲، ۲۳]. از مزایای پلیمرهای پرشاخه تعداد گروه‌های انتهایی بسیار زیاد آن می‌باشد که همین امر از درگیرهای فیزیکی جلوگیری می‌کند. کاهش درگیرهای فیزیکی و به تبع آن تحرک بیشتر زنجیرها، یکی از عوامل تاثیرگذار بر کاهش دمای Tg می‌باشد. با مقایسه مقادیر Tg، مشخص است که با اضافه شدن تعداد شاخه‌ها مقدار دمای Tg کاهش پیدا کرده است.



شکل ۷: منحنی تغییرات  $\tan \delta$  در برابر دما برای پوشش اپوکسی متاکریلات و پوشش اپوکسی متاکریلات حاوی ۷ درصد وزنی از پلی‌آمیدوآمین پرشاخه اکریلاتی.

نمونه اولیه که مربوط به ساختارهای خالص اپوکسی متاکریلاتی بر پایه بیس فنل آ است، از طرفی هم دارای حلقه‌های بنزن سخت می‌باشد و از طرف دیگر با داشتن ساختاری خطی امکان برقراری پیوندهای بین مولکولی را فراهم می‌آورد که این‌ها سبب کاهش تحرک مولکول و سخت و شکننده بودن آن می‌شود. در حالی که با اضافه شدن ساختارهای آلی و بی‌شکل که سازگاری مناسبی هم با سامانه دارند؛ به دلیل حضور شاخه‌های متعدد، فاصله بین مولکول‌های اپوکسی متاکریلات بیشتر می‌شود. هر چه تعداد این شاخه‌ها بیشتر شود، تعداد بیشتری از مولکول‌های اپوکسی اکریلات از دسترس هم خارج می‌شوند و فضا برای جابه‌جایی‌های مولکولی بیشتر فراهم می‌شود و در نتیجه Tg کاهش می‌یابد.

## ۵-۳- چسبندگی

چسبندگی خوب به زیرآیند، ویژگی‌ای است که برای پوشش‌های قابل پخت با پرتو فرابنفش، بر روی فلز، خیلی سخت به دست می‌آید. همانطور که می‌دانیم چسبندگی ضعیف پوشش‌های تابش‌پز به فلز، مربوط به انعطاف‌پذیری کم آنها است که اغلب به دلیل تراکم بالای اتصالات عرضی شبکه پلیمری، پخت سریع، انقباض حجمی نسبتاً زیاد پیوندهای اکریلاتی و ترشوندگی ناکافی زیرآیند می‌باشد. بنابراین تلاش برای فرموله کردن رزین‌های تابش‌پز، با Tg کم و انعطاف‌پذیری بالا به منظور بهبود تنش اتلافی وجود دارد. چسبندگی را می‌توان با عوامل متعددی تحت تاثیر قرار داد [۲۴، ۲۵]. در اینجا با افزودن نمونه‌های پرشاخه پلی‌آمیدوآمین اکریلاتی به فرمولاسیون پوشش‌های اپوکسی متاکریلات، میزان چسبندگی آن مورد بررسی قرار گرفت.

برای این منظور ابتدا آماده‌سازی سطح فولاد با سنباده‌های مختلف و حلال استن انجام شد. سپس پوشش اپوکسی متاکریلات اولیه و اپوکسی متاکریلات‌هایی حاوی درصد‌های وزنی مختلف پلیمر پرشاخه، با ضخامت ۱۲۰ میکرون، بر روی زیرآیند فولاد آماده‌سازی شده اعمال و تحت پرتو فرابنفش پخت شد. در نهایت خواص چسبندگی پوشش‌ها به زیرآیند فولاد با بکارگیری روش آزمون pull-off مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج حاصل از آزمون pull-off در شکل ۸ نشان داده شده است.

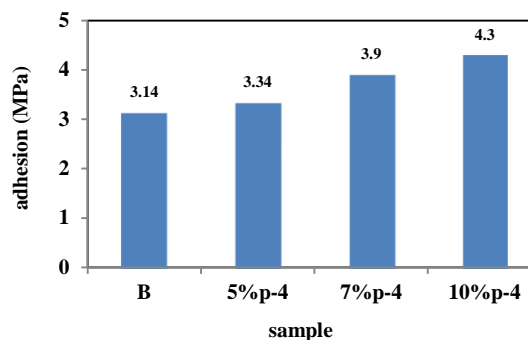
مقادیر مربوط به آزمون چسبندگی برای نمونه‌های B، p-4، ۵٪، p-4، ۷٪، ۱۰٪، ۳، ۱۴، ۳، ۳۴، ۳، ۹۰ و ۴، ۳۰ مگاپاسکال به دست آمد. نتایج نشان می‌دهد که اضافه کردن ساختارهای پلیمری پرشاخه به سامانه اولیه، سبب بهبود چسبندگی شده است.

## 1- Deformation

شاخه‌های ساختارهای پلیمری پرشاخه بیشتر، دمای Tg کاهش بیشتری پیدا کرده و چسبندگی بیشتر افزایش یافته است. به طور کلی، می‌توان دلایل بهبود چسبندگی نمونه‌های حاوی پلیمرهای پرشاخه در مقایسه با نمونه اولیه را، به افزایش وزن مولکولی، کاهش گرانبوی، افزایش قطبیت، کاهش دمای Tg و افزایش انعطاف‌پذیری در اثر افزودن این ساختارها به پوشش‌های سخت و شکننده اپوکسی متاکریلات نسبت داد.

#### ۴- نتیجه‌گیری

اصلاح اکریلاتی پلیمر پرشاخه پلی‌آمیدوآمین توسط مونومر GMA با موفقیت انجام شد. نتایج حاصل از آزمون‌های FT-IR، <sup>1</sup>H NMR و GPC به ترتیب بیانگر تشکیل گروه‌های جدید در این فرآیند و وزن مولکولی ساختار نهایی است. نتایج آزمون DMTA نشان داد که اضافه کردن پلیمر پرشاخه اکریلاتی به فرمولاسیون پوشش‌های تابش‌پز حاوی اپوکسی متاکریلات سبب کاهش دمای Tg و افزایش انعطاف‌پذیری پوشش شده است که این امر به دلیل اضافه شدن ساختارهای آلی و بی‌شکل با تعداد شاخه‌های متعدد به سامانه‌ای سخت و شکننده است. همچنین نتایج آزمون چسبندگی نشان داد که با افزایش درصد پلیمر پرشاخه به سامانه تابش‌پز میزان چسبندگی افزایش یافته است که این مسئله تحت تاثیر کاهش دمای Tg و افزایش عاملیت‌های قطبی به سامانه تابش‌پز است.



شکل ۸: داده‌های حاصل از آزمون چسبندگی برای نمونه اپوکسی متاکریلات و نمونه‌های حاوی پلیمرهای پرشاخه.

یکی از دلایل افزایش چسبندگی نمونه‌های ۵p-4، ۷p-4، ۱۰p-4 نسبت به نمونه اولیه یعنی نمونه B، وجود گروه‌های قطبی OH در ساختار این نوع از پلیمرهای پرشاخه سنتز شده است. این گروه OH از واکنش حلقه‌گشایی بین آمین‌های آزاد پلیمر پرشاخه پلی‌آمیدوآمین با گروه‌های انتهایی آمین و مونومر GMA حاصل شده است. علاوه بر این، نتایج حاصل از آزمون DMTA نشان داد که به طور کلی، نسبت سختی به انعطاف‌پذیری و یا به بیانی دیگر، دمای Tg، برای نمونه‌های حاوی پلیمرهای پرشاخه نسبت به نمونه B کاهش یافته است. کاهش دمای Tg و دستیابی به پوشش‌هایی با انعطاف‌پذیری بیشتر، یکی از عوامل بهبود دهنده چسبندگی در پوشش‌های تابش‌پز می‌باشد. بنابراین هر چه درصد

#### ۵- مراجع

1. P. Davis, Synthetic modification of Poly (amidoamine) Starburst Dendrimers by acylation and a study of their NMR and Vibrational Spectra, The Ohio State University, 2002.
2. M. Schöll, Z. Kadlecova, H.-A. Klok, Dendritic and hyperbranched polyamides. *Prog. Polym. Sci.* 34(2009), 24-61.
3. N. Silva Jr, F. Menacho, M. Chorilli, Dendrimers as potential platform in nanotechnology-based drug delivery systems. *IOSR J. Pharm.* 2(2012), 23-30.
4. B. Klajnert, M. Bryszewska, Dendrimers: properties and applications. *Acta Biochim. Pol.* 48(2000), 199-208.
5. B. Pettersson, Hyperbranched polymers: unique design tools for multi-property control in resins and coatings. *Pigm. Resin Technol.* 25(1996), 4-14.
6. N. Hadjichristidis, H. Iatrou, M. Pitsikalis, J. Mays, Macromolecular architectures by living and controlled/living polymerizations. *Prog. Polym. Sci.* 31(2006), 1068-1132.
7. J. Morancho, A. Cadenato, X. Ramis, X. Fernandez-Francos, M. Flores, J. Salla, Effect of a hyperbranched polymer over the thermal curing and the photocuring of an epoxy resin. *J. Therm. Anal. Calorim.* 105(2011), 479-488.
8. Z. Ye, S. Zhu, Newtonian flow behavior of hyperbranched high-molecular-weight polyethylenes produced with a Pd-diimine catalyst and its dependence on chain topology. *Macromol.* 36(2003), 2194-2197.
9. M. Seiler, Hyperbranched polymers: Phase behavior and new applications in the field of chemical engineering. *Fluid Phase Equilib.* 241(2006), 155-174.
10. P. Roose, I. Fallais, C. Vandermiers, M.-G. Olivier, M. Poelman, Radiation curing technology: An attractive technology for metal coating. *Prog. Org. Coat.* 64(2009), 163-170.
11. S. Simić, B. Dunjić, S. Tasić, B. Božić, D. Jovanović, I. Popović, Synthesis and characterization of interpenetrating polymer networks with hyperbranched polymers through thermal-UV dual curing. *Prog. Org. Coat.* 63(2008), 43-48.
12. P. Zheng, L. Gao, X. Sun, S. Mei, The thermolysis behaviours of the first generation dendritic polyamidoamine. *Iran. Polym. J.* 18(2009), 257-264.
13. R. Schwalm, UV coatings: basics, recent developments and new applications: Elsevier, 2006.
14. C. Decker, New developments in UV radiation curing of protective coatings. *Surf. Coat. Int. Part B.* 88(2005), 9-17.
15. P. Roose, I. Fallais, C. Vandermiers, M.-G. Olivier, M. Poelman, Radiation curing technology: An attractive



- technology for metal coating. *Prog. Org. Coat.* 64(2009), 163-170
16. C. Decker, Kinetic study and new applications of UV radiation curing. *Macromol. Rapid Commun.* 23(2002), 1067-1093.
17. I. Holme, Advances in the science and technology of paints, inks and related coatings: 2006. *Surf. Coat. Int. Part B.* 89(2006), 343-363
۱۸. ف. میرشاهی، س. باستانی، م. گنجایی ساری، اصلاح سطحی پلیمر پرشاخه پلی استرآمیدی با استفاده از اسید اکریلیک و مطالعه اثر آن بر گرانبوی مونومر آکریلاتی TMPTA، نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ، (۱۳۹۳)، ۸، ۲۶۱-۲۷۰.
19. R. Liu, J. Zhu, J. Luo, X. Liu, Synthesis and application of novel UV-curable hyperbranched methacrylates from renewable natural tannic acid. *Prog. Org. Coat.* 77(2014), 30-37.
20. A. Formia, J.-M. Tulliani, P. Antonaci, M. Sangermano, Epoxy monomers consolidant for lime plaster cured via a redox activated cationic polymerization. *J. Cult. Heritage*, 15(2014), 595-601.
21. D. Chattopadhyay, S. S. Panda, K. Raju, Thermal and mechanical properties of epoxy acrylate/methacrylates UV cured coatings. *Prog. Org. Coat.* 54, 10-19.
22. E. S. Džunuzović, S. V. Tasić, B. R. Božić, J. V. Džunuzović, B. M. Dunjić, K. B. Jeremić, Mechanical and thermal properties of UV cured mixtures of linear and hyperbranched urethane acrylates. *Prog. Org. Coat.* 74(2012), 158-164.
23. V. Kumar, Y. Bhardwaj, N. Goel, S. Francis, K. Dubey, C. Chaudhari, et al., Coating characteristics of electron beam cured Bisphenol A diglycidyl ether diacrylate-co-aliphatic urethane diacrylate resins. *Surf. Coat. Technol.* 202(2008), 5202-5209.
24. J.-S. Choi, J. Seo, S. B. Khan, E. S. Jang, H. Han, Effect of acrylic acid on the physical properties of UV-cured poly (urethane acrylate-co-acrylic acid) films for metal coating. *Prog. Org. Coat.* 71(2011), 110-116.
25. S. Jafarzadeh, A. Adhikari, P.-E. Sundall, J. Pan, Study of PANI-MeSA conducting polymer dispersed in UV-curing polyester acrylate on galvanized steel as corrosion protection coating. *Prog. Org. Coat.* 70(2011), 108-115.