

## تهیه رزین پلی استر کربوکسیل دار بر پایه ۱، ۶- هگزان دی ال برای استفاده در پوشش های پودری گرماسخت

### Preparation of Carboxylated Polyester Resin Based on 1,6-Hexanediol for Using in Thermoset Powder Coatings

شهلا پاژکی فرد<sup>۱</sup>، مجتبی میرعابدینی<sup>۱</sup>، سیامک مرادیان<sup>۲</sup>، سید رضا غفاریان<sup>۲</sup>

۱- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، گروه رنگ و روکش های سطح، صندوق پستی ۱۴۹۶۵/۱۱۵

۲- تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده پلیمر و رنگ، صندوق پستی ۱۵۸۱۷۵/۴۴۱۳

دریافت: ۸۲/۷/۲۳، پذیرش: ۸۳/۴/۲۳

## چکیده

در این پژوهش، رزین پلی استر خطی کربوکسیل دار بر پایه ۱، ۶- هگزان دی ال، نئوپنتیل گلیکول، اتیلن گلیکول و ترکیبی از آدیپیک اسید و ترفتالیک اسید مورد مصرف در پوشش های پودری هیبریدی به روش دو مرحله ای تهیه شد. از روش های طیف سنجی FTIR، کروماتوگرافی ژل تراوایی و گرماسنجی پویایی تفاضلی به ترتیب برای تعیین ساختار شیمیایی و تعیین جرم مولکولی متوسط عددی پیش پلیمر و رزین سنتز شده و بررسی رفتار گرمایی رزین سنتز شده استفاده شد. سپس، نمونه ای پوشش پودری هیبریدی از رزین سنتزی تهیه و برخی از خواص فیزیکی و شیمیایی آن بررسی شد. نتایج نشان می دهد که رزین سنتز شده در مجاورت کاتالیزور مناسب، قابلیت پخت با رزین های اپوکسی و همچنین ویژگی های مورد نظر را برای مصارف داخلی داراست.

### واژه های کلیدی

پوشش پودری، هیبرید پلی استر - اپوکسی  
پیش پلیمر، رزین، گرماسخت

### مقدمه

حلال های هیدروکربنی اثر اکسیدکنندگی روی لایه جو دارند، همچنین باعث تسریع تخریب لایه اوزون می شوند [۳]. افزون بر موارد یاد شده، مصرف کمتر مواد اولیه باعث شده که پوشش های پودری مورد توجه زیادی قرار گیرند.

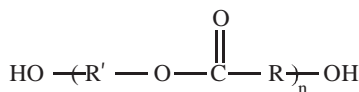
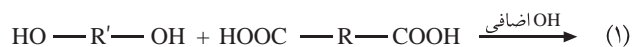
مسائل زیست محیطی، آلودگی در اثر انتشار حلال و مواد شیمیایی، کاهش ذخایر مواد اولیه و سایر مسائل اقتصادی، اجتماعی و بوم شناختی باعث شده اند که در صنایع پوشش های سطح در دو دهه اخیر تحولات گسترده ای انجام شود [۱-۷]. این موضوع به اثبات رسیده است که

### Key Words

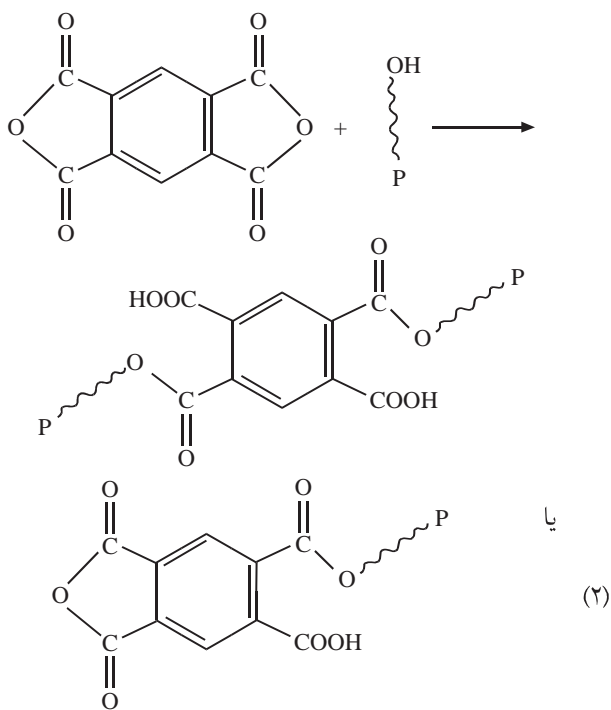
powder coating, polyester/epoxy hybride, prepolymer, resin, thermoset

انتهایی هیدروکسیل و عدد اسیدی حداقل تهیه می شود، سپس مقدار معینی دی کربوکسیلیک اسید به پیش پلیمر اضافه شده و عمل استری کردن تا دستیابی به عدد اسیدی مطلوب ادامه می یابد. ساده ترین مکانیسم در نظر گرفته شده در روش استری کردن مستقیم (روش دو مرحله ای) به شرح زیر است:

۱- تهیه پیش پلیمر (پلیمر هیدروکسیل دار):



۲- تهیه پلیمر نهایی



در این پژوهش، با توجه به مسائل زیست محیطی، اقتصادی و نیاز به جامد بودن رزین، امکان سنتز رزین پلی استر خطی کربوکسیل دار ویژه پوشش های پودری هیبریدی، به روش دو مرحله ای بررسی شده است.

## تجربی

### مواد

مواد اولیه برای تهیه رزین شامل نئوپنتیل گلیکول (NPG)، ۱، ۶-هگزان

ساختار شیمیایی و خواص رزین، تعیین کننده خواص نهایی پوشش است. بنابراین، درک صحیحی از پارامترهای اثرگذار رزین بر خواص پوشش اهمیت دارد. پوشش های پودری براساس نوع رزین مصرفی به دو گروه گرماسخت و گرمانرم دسته بندی می شوند. پوشش های پودری گرماسخت به دلیل برخورداری از خواص ویژه، تا حدود زیادی جایگزین انواع گرمانرم شده اند [۱]. انواع متداول رزین های مصرفی در پوشش های پودری گرماسخت عبارتند از:

- اپوکسی های پخت شونده با رزین های فنولی، پلی آمین ها و رزین های پلی استر،

- پلی استر پخت شونده با پلی اپوکسید (مانند تری گلیسیدیل

ایزوسیانات، TGIC) یا رزین اپوکسی یا پلی ایزوسیانات ها،

- آکرلیک پخت شونده با پلی کربوکسیلیک اسید و

- پلی استر سیرنشده ویژه پوشش های پودری درون قالبی، خاص

ترکیبات قالبگیری ورقه ای (sheet moulding compounds, SMC).

با توجه به این که در صنعت، رزین پلی استر درصد قابل توجهی از بازار مصرف پوشش های پودری گرماسخت را به خود اختصاص می دهد و از لحاظ خواص نیز دارای ویژگی های مطلوبی است، در این پژوهش بررسی می شود. رزین های پلی استر را براساس نوع گروه عاملی می توان به سه گروه زیر دسته بندی کرد:

- پلی استرهای هیدروکسیل دار (پخت شونده با ایزوسیانات ها)،

- پلی استرهای کربوکسیل دار (ویژه پخت با پلی اپوکسیدها) و

- پلی استرهایی با گروه های انتهایی اپوکسی.

طبق مطالعات Solomon، روش های تهیه پلی استرها عبارتند از استری کردن مستقیم الکل با انیدرید یا کربوکسیلیک اسید، تبادل درونی استر (ester interchange) به شکل های الکلی و اسیدی کردن، تبادل درونی دوگانه استر (double ester interchange)، خود تراکمی هیدروکسی استرها، واکنش Schotten-Baumann و پلیمرشدن لاکتون [۸]. یادآوری می شود که کلیه واکنش های تولید استرها را می توان برای سنتز رزین های پلی استر بکار برد، اما بنابر دلایل فنی و اقتصادی، همه آنها در مقیاس صنعتی قابل اجرا نیستند. بنابراین، تهیه صنعتی پلی استرهای ویژه پوشش های پودری اساساً به پلی استری کردن مستقیم الکل ها و اسیدهای چند عاملی محدود شده است [۱]. در این روش برحسب این که کدام جزء از لحاظ مولی اضافه باشد، پلی استر حاصل می تواند به گروه های کربوکسیل یا هیدروکسیل منتهی شود. روش تهیه پلی استر کربوکسیل دار به دو نوع است:

- روش تک مرحله ای که تمام مواد یک جا به راکتور تغذیه می شوند.

- روش دو مرحله ای که در مرحله اول پیش پلیمری با گروه های

شکست محلول، طیف سنج FTIR ساخت بروکر مدل ۴۸۴ IFS، دستگاه گروماتوگرافی ژل تراوایی (GPC) Milopore مدل C ۱۵۰ ساخت شرکت واترز آمریکا و گرماسنج پویشی تفاضلی (DSC) ساخت شرکت پلیمر لاب انگلستان بکار گرفته شد.

### روش‌ها

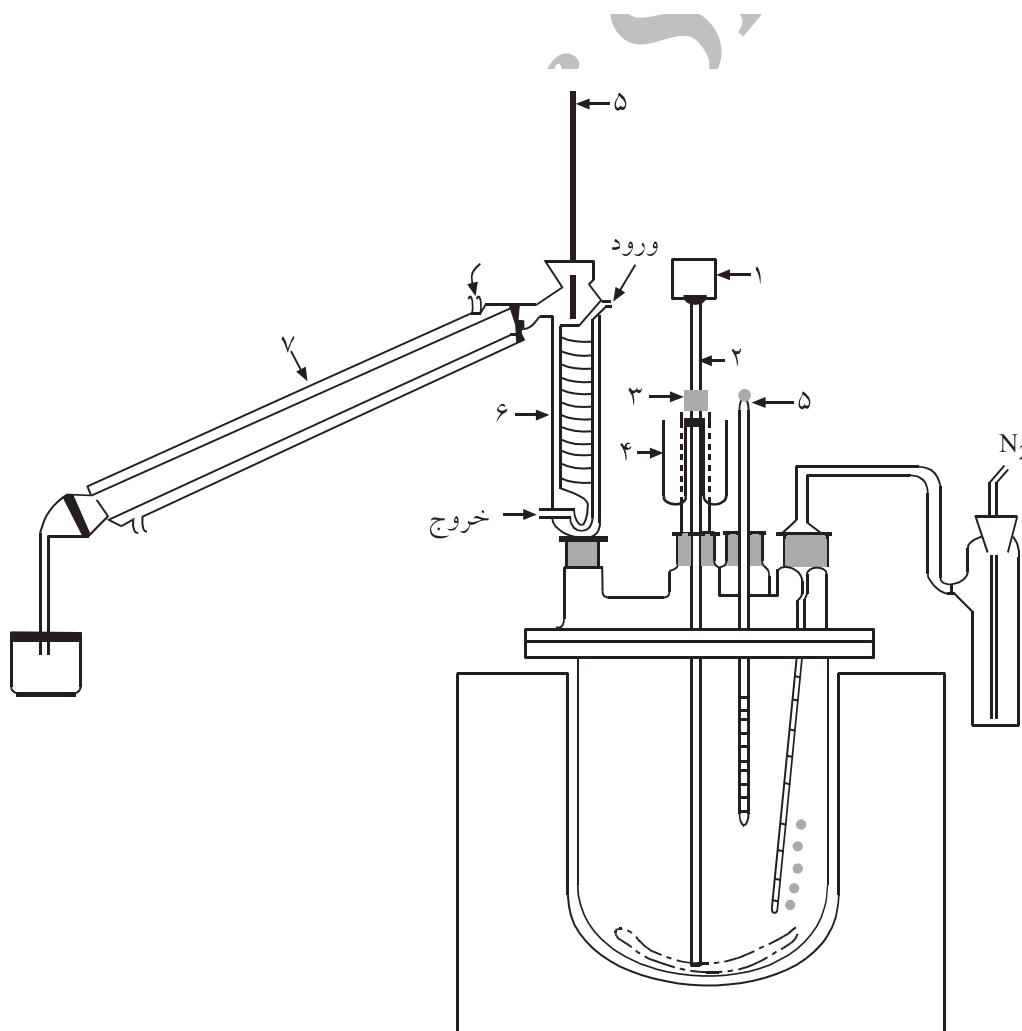
ابتدا راکتور و تجهیزات مربوط به آن مطابق شکل ۱ نصب و آماده شد. در مرحله اول برای تهیه پیش پلیمر نئوپنتیل گلیکول، ۱،۶-هگزان دی ال و اتیلن گلیکول به داخل راکتور منتقل شده و همزمان با ورود گاز نیتروژن به راکتور، مخلوط حاصل تا محدوده دمایی  $90^{\circ}\text{C}$ - $70^{\circ}\text{C}$  گرم شد، تا همه الکل‌ها بطور کامل ذوب شوند و مخلوط شفاف بدست آید. سپس، در دمای  $90^{\circ}\text{C}$  ترفتالیک اسید (یا ایزوفتالیک اسید)، کاتالیزور و آدیپیک اسید به محتویات راکتور اضافه شد. واکنش پلی استری کردن با

دی ال (HDO)، اتیلن گلیکول (EG)، ترفتالیک اسید (TPA)، ایزوفتالیک اسید (IPA)، آدیپیک اسید (ADA)، بیروملیتیک دی انیدرید (PMDA)، دی بوتیل قلع اکسید (دی بوتیل تین اکسید)، تولوئن، متانول، پتاسیم هیدروکسید و معرف فنول فتالین است، کلبه مواد نامبرده از نوع آزمایشگاهی و از شرکت مرک تهیه شده‌اند.

مواد اولیه برای فرمولبندی پوشش پودری شامل نمونه رزین سنتز شده، رزین پلی استر با نام تجاری AN-۷۲۲ Alftalat از شرکت هوخست آلمان، رزین اپوکسی ۱۰۰۴ Epicote از شرکت شل، پاراتولوئن سولفونیک اسید، دی بوتیل قلع اکسید و ۲-فنیل ایمیدازول از شرکت مرک است.

### دستگاه‌ها

در این پژوهش راکتور شیشه‌ای چهار دهانه، دستگاه تعیین ضریب



شکل ۱ - مجموعه راکتور و تجهیزات مربوط به آن برای تولید آزمایشگاهی رزین پلی استر کربوکسیل دار: (۱) موتور همزن، (۲) شفت همزن، (۳) و (۴) رابط شیشه‌ای، (۵) دماسنج، (۶) چگالنده جزئی و (۷) چگالنده اصلی.

$$Y_0 = \text{وزن آب تولید شده} - \text{وزن مواد اولیه} \quad (1)$$

$$\% Y_0 = Y_0 / W_i \times 100 \quad (2)$$

در این معادله  $W_i$  وزن مواد اولیه است. بر اساس داده های حاصل از آزمون های انجام شده، بازده در ارزش اسیدی صفر و درصد آن به ترتیب زیر محاسبه شد:

$$Y_0 = 129/46 - 12/62 = 116/84 \text{ g}$$

$$\% Y_0 = (116/84) / (129/46) \times 100 = 90/25$$

از آنجا که ارزش اسیدی پیش پلیمر در پایان واکنش مرحله اول به حداقل ۴/۸ رسیده است برای اندازه گیری بازده واکنش تهیه پیش پلیمر در این ارزش اسیدی ( $Y_{AV}$ ) از معادله زیر استفاده شد [۱]:

$$Y_{AV} = 5610 \cdot Y_0 / [5610 - (18 \times AV)] \quad (3)$$

$$Y_{4/8} = \frac{5610 \times 116/84}{5610 - (18 \times 4/8)} = 117/02$$

$$\% Y_{AV} = \frac{117/02}{129/46} \times 100 = 90/39$$

با توجه به ارزش اسیدی مورد نظر برای پلی استرهای کربوکسیل دار ویژه سیستم های هیبریدی (۶۰-۸۰ g KOH/g) [۱]، می توان تعداد مول های اسید یا انیدرید مصرفی و در نتیجه وزن مواد لازم برای انجام واکنش در مرحله دوم را از معادله زیر محاسبه کرد. زمان لازم برای انجام این مرحله

افزودن تمامی اسید به مخلوط الکل ها آغاز شد و با گرمادهی با سرعت معین ادامه یافت. بتدریج آب حاصل از واکنش استری کردن مخلوط واکنش جدا شد. واکنش تا شفاف شدن محصول درون راکتور ادامه یافت. روند پیشرفت واکنش با اندازه گیری ضریب شکست آب خروجی، مقدار آب حاصل از واکنش و تعیین ارزش اسیدی پیش پلیمر (کمتر از ۱۰ mg KOH/g) بررسی شد. در جدول ۱ مواد اولیه مصرفی برای تهیه پیش پلیمر آورده شده است (مقدار OH اضافی برابر ۲۲/۹ درصد است). برای انجام مرحله دوم دمای پیش پلیمر تهیه شده از دمای نهایی ۲۲۰°C به ۱۶۰°C کاهش یافت. در این مرحله (۰/۰۳۳۵ mol) ۷/۳۰ g پیروملیتیک دی انیدرید و (۰/۰۳۳۵ mol) ۴/۹۰ g آدیپیک اسید به ۱۱۳/۸۰ g پیش پلیمر اضافه شد و دما بتدریج تا ۲۰۰°C افزایش داده شد. در این شرایط، واکنش تا تهیه رزین پلی استر کربوکسیل دار با ارزش اسیدی مشخص (در محدوده ۶۰-۸۰ mg KOH/g) و وزن مولکولی مورد نظر ادامه یافت. در پایان، محصول قبل از سرد شدن، از راکتور تخلیه شد. برای بررسی و تعیین مقدار خروج گلیکول ها و جلوگیری از تغییر در استوکیومتری واکنش، اندازه گیری ضریب شکست آب خروجی حاصل از واکنش پلیمر شدن تراکمی در هر مقطع ضروری است. در صورت انحراف از ضریب شکست آب خالص، باید درصد الکل خروجی را از روی نمودار درج بندی شده (کالیبره شده) ضریب شکست محلول بر حسب درصد گلیکول ها در آب محاسبه و دوباره به راکتور منتقل کرد. بدین منظور در مقاطع زمانی مختلف ضریب شکست محلول اندازه گیری می شود.

وزن آب محاسبه شده از لحاظ نظری ۱۶/۳۶ g و وزن آب بدست آمده حین آزمایش های متعدد حدود ۱۲/۶۲ g است. بنابراین، بازده واکنش تهیه پیش پلیمر در ارزش اسیدی صفر ( $Y_0$ ) از طریق معادله ۱ محاسبه شد:

جدول ۱ - مواد اولیه برای تهیه پیش پلیمر.

مواد	وزن مولکولی	اکی والان وزنی	مقدار (g)	مقدار (mol)	اکی والان هیدروکسیل	اکی والان اسید
نئوپنتیل گلیکول	۱۰۴	۵۲	۴۲/۳۳	۰/۴۰۷۰	۰/۸۱۴	—
اتیلن گلیکول	۶۲	۳۱	۶/۳	۰/۱۰۱۶	۰/۲۰۳	—
۶،۱-هگزان دی ال	۱۱۸	۶۰	۶/۰	۰/۰۵۰۸	۰/۱۰۲	—
ترفتالیک اسید	۱۶۶	۸۳	۶۹/۷۲	۰/۴۲	—	۰/۸۴۰
آدیپیک اسید	۱۴۶	۷۳	۵/۱۱	۰/۰۳۵۰	—	۰/۰۷۰
دی بوتیل قلع اکسید	—	—	۰/۱۳۳	—	—	—
مجموع مقادیر	—	—	۱۲۹/۴۶	۱/۰۱۳۴	۱/۱۱۹	۰/۹۱۰

جدول ۲ - فرمولبندی تقریبی پوشش پودری تهیه شده.

مقدار (%Wt)	مواد
۳۰/۵	رزین پلی استر تهیه شده
۳۶/۰	رزین اپوکسی ۱۰۰۴ Epicote
۲۸/۰	رنگدانه تیتان دیوکسید RR۲
۲/۰	BYK ۳۶۰ (روان کننده آکرلیکی)
۱/۰	بنزوئین
۲/۵	کاتالیزور ۲ - متیل ایمیدازول
۱۰۰	درصد کل مواد

جدول ۳ - نیمرخ دمایی اکسترودر.

دما (°C)	نواحی گرمایی
۹۵	اول
۱۰۰	دوم
۱۱۰	سوم
۱۱۰	چهارم

مخلوط حلال های تولوئن و ایزوپروپیل الکل استفاده شد.

#### تعیین ساختار مولکولی با طیف سنجی FTIR

برای تعیین ساختار شیمیایی پیش پلیمر و همچنین رزین تهیه شده، از طیف سنجی FTIR استفاده شد. مقدار کمی از نمونه های تهیه شده ابتدا تبدیل به پودر و سپس با پودر KBr مخلوط و از آنها قرص تهیه شد. همچنین، برای مقایسه از نمونه رزین تجاری نیز طیف FTIR گرفته و برای تأیید نتایج از مراجع [۹-۱۱] استفاده شد.

#### تعیین جرم مولکولی متوسط رزین به کمک GPC

برای تعیین جرم مولکولی متوسط عددی پیش پلیمر و رزین تهیه شده، ۶۰ mg نمونه در حلال تتراهیدروفوران حل شد و با دستگاه GPC گرمانگاشت نمونه ها بدست آمد.

#### بررسی واکنش پذیری رزین سنتز شده

با استفاده از روش تجزیه گرمایی DSC واکنش پذیری رزین سنتز شده ارزیابی شد. ۲g از رزین سنتز شده (با ارزش اسیدی ۶۸/۸ mg KOH/g)، ۲/۶۶g رزین اپوکسی (به عنوان عامل پخت) و ۰/۱۶g کاتالیزور ۲ - متیل ایمیدازول با یکدیگر مخلوط شد. در آزمون DSC ناهمدم، چند میلی گرم از مخلوط تهیه شده در ظرف نمونه آلومینیمی DSC قرار داده

از واکنش با در نظر گرفتن ارزش اسیدی ۶۰، حدود ۶۰-۴۵ min است.

$$A_{\text{پایانی}} = \frac{۵۶۱۰۰ \times \text{تعداد اکی والان اسید}}{\text{وزن کل پس از واکنش مرحله دوم}} \quad (۴)$$

$$۶۰ = \frac{۲ \times M_t \times ۵۶۱۰۰}{۱۱۳/۰۹۳ + ۲۱۸ M_{\text{PMDA}} \times M_t \times ۱۴۶ M_{\text{AA}}}$$

$$M_t = M_{\text{AA}} + M_{\text{PMDA}}$$

با فرض مصرف برابر مول های آدیپیک اسید و پیروملیتیک دی انیدرید داریم:

$$M_{\text{AA}} = M_{\text{PMDA}} = ۰/۰۳۳۵ \text{ mol}$$

#### تعیین ارزش اسیدی

برای بررسی روند پیشرفت واکنش پلی استری شدن، در زمان های مختلف از محتویات درون راکتور نمونه برداری شد و مطابق با روش شرح داده شده در استاندارد ASTM D ۱۶۳۹، ارزش اسیدی معین شد. در این آزمون از مخلوط حلال تتراهیدروفوران (THF) و آب به جای

جدول ۴ - مشخصات آزمون های مکانیکی و شیمیایی بر اساس استاندارد ASTM.

استاندارد ASTM	نحوه ارزیابی	آزمون
D۵۲۳	اندازه گیری زاویه بر حسب درجه	براقیت
D۴۳۶۶	زمان توقف آونگ پاندولی (زمان بیشتر نشان دهنده سختی بیشتر است)	سختی پاندولی
D۲۷۹۴	تعیین حداقل انرژی لازم بر حسب in.lb برای ایجاد ترک خوردگی در فیلم	مقاومت ضربه
D۴۱۴۶	تعیین عدد اریکسون بر حسب mm	جامی شدن
—	قرار دادن نمونه پودری پخت شده در حلال و بررسی انحلال پذیری نمونه	مقاومت در برابر حلال

خروجی از غلتک به چپس هایی با شکل های نامنظم تبدیل شدند. سپس با استفاده از آسیابی سوزنی (pin mill) گرانول های تهیه شده، پودری شدند. به دلیل این که آسیاب مورد استفاده مجهز به غربال نبود، فرایند آسیاب دو بار تکرار شد. سپس با استفاده از غربال های استوانه ای با مش های ۱۰۰ تا ۴۰۰ جداسازی ذرات پودر خارج از اندازه ۱۵ تا ۲۰۰ μm انجام شد.

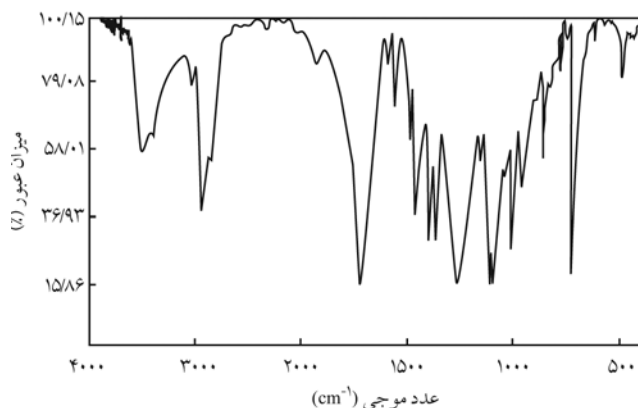
#### بررسی خواص پوشش تهیه شده

برای تعیین خواص نوری، شیمیایی و مکانیکی پودر تهیه شده، ابتدا این پودر با پاشش الکتروستاتیک روی سطوح آهنی چربی گیری شده (با حلال استون) پاشیده شد و به مدت ۳۰min در دمای ۱۸۰°C داخل آون قرار داده شد. آزمون های تعیین برافیت، سختی، جامی شدن، مقاومت در برابر حلال و ضربه روی نمونه های یاد شده انجام شد. در جدول ۴، روش های انجام آزمون های نوری، مکانیکی و شیمیایی بر اساس استانداردهای ASTM آورده شده است.

#### نتایج و بحث

##### طیف سنجی FTIR

از روش طیف سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) برای شناسایی رزین پلی استر تهیه شده و همچنین مقایسه آن با نمونه تجاری استفاده شده است. نتایج حاصل در شکل های ۲ تا ۴ ارائه شده است. با توجه به نتایج بدست آمده از طیف سنجی FTIR برای نمونه سنتز شده و مقایسه آن با نمونه تجاری، صحت پلی استر بودن نمونه تأیید شد. جذب OH آزاد پیش پلیمر مطابق جدول های مرجع [۹-۱۱] در ناحیه

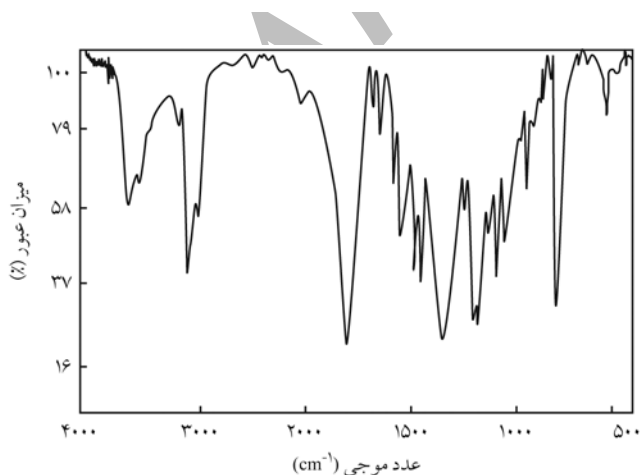


شکل ۲ - طیف FTIR پیش پلیمر تهیه شده.

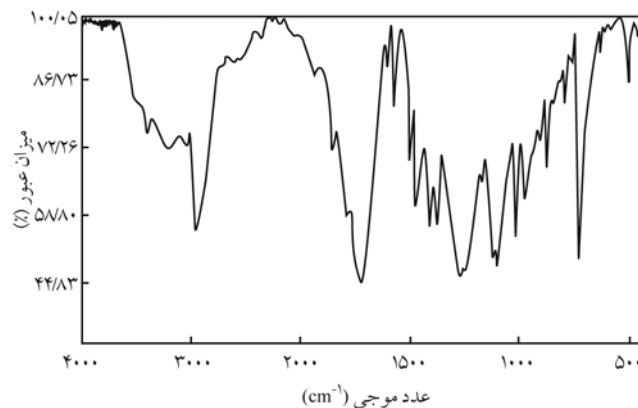
شد و سپس آزمون از دمای محیط تا دمای ۲۵۰°C با سرعت گرمادهی ۱۰°C/min انجام شد.

##### تهیه پوشش پودری از رزین سنتز شده

یکی از مراحل اساسی در دستیابی به پوششی با خواص مناسب، انتخاب صحیح و مقدار مناسبی از مواد اولیه ترکیب پوشش است [۱۲]. در جدول ۲ فرمولبندی پوشش پودری تهیه شده آورده شده است. خوراک یکنواخت مواد اولیه برای اکسترودر (اختلاط مذاب)، در مخلوط کنی با سرعت اختلاط ۳۰۰۰ rpm و به مدت ۱۰ min تهیه شد. اختلاط مذاب مواد پیش مخلوط شده در اکسترودر دوپیچه انجام شد. دمای اکسترودر بین ۱۰۰ تا ۱۲۰°C و زمان اقامت مواد در آن بین ۰/۵ تا ۲ min تنظیم شد. نمیرخ دمایی اکسترودر در جدول ۳ ارائه شده است. پس از اختلاط مذاب برای کاهش مقدار واکنش های پخت ناخواسته، مواد خروجی از اکسترودر به سرعت از میان یک جفت غلتک دارای آب سرد عبور داده شد. به علت شکنندگی، مواد سرد شده



شکل ۴ - طیف FTIR رزین پلی استر تجاری.



شکل ۳ - طیف FTIR رزین پلی استر نهایی با عامل کربوکسیل.

نمودارهای GPC در شکل های ۵ و ۶ و نتایج حاصل از تعیین جرم مولکولی در جدول ۵ ارائه شده است. نتایج نشان می دهد، علاوه بر وزن مولکولی پیش پلیمر و رزین سنتز شده که در محدوده قابل قبول قرار دارند، نحوه توزیع وزن مولکولی نیز حاکی از یکنواختی زنجیرهای پلیمری است.

#### تجزیه گرمایی DSC

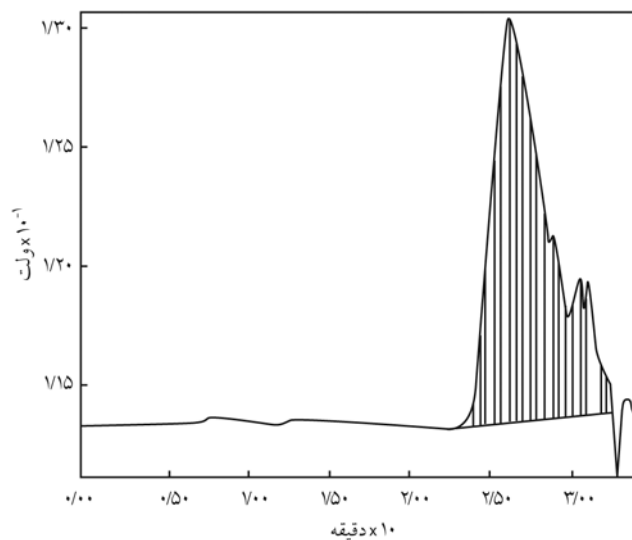
شکل ۷ نمودار DSC ناهمدما برای نمونه پودر تهیه شده هیبریدی بر پایه رزین اپوکسی سنتز شده و رزین اپوکسی تجاری با سرعت گرمادهی  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  را نشان می دهد. این گرمانگاشت DSC بطور مشخص دارای دو پیک گرمایر (دماهای ذوب) و یک پیک گرماده (پخت یا شبکه ای شدن) است. با شروع گرمادهی، ابتدا تغییرات فیزیکی گرمایر که حاکی از ذوب شدن رزین و عامل پخت است، در نمونه انجام شد. نتیجه این فرایند، ظهور پیک های گرمایر در نمودار DSC در دماهای  $42/5^{\circ}\text{C}$  و  $65/4^{\circ}\text{C}$  است. در آزمون DSC، آنتالپی نمونه مرجع (شاهد) و نمونه مورد آزمون با یکدیگر مقایسه شد. به علت این که در مرحله ذوب، تغییر فیزیکی با جذب انرژی گرمایی و بدون افزایش دما انجام می شود، بنابراین خط مبنا در نمودار DSC کاهش جریان گرما را نشان می دهد. با ادامه گرمادهی به سیستم، انرژی لازم برای انجام واکنش های شیمیایی و شبکه ای شدن سیستم فراهم می شود. از آنجا که واکنش های پخت اکثر سیستم های پودری گرماده است، بنابراین ظهور پیک گرماده در نمودار DSC نشان دهنده انجام واکنش های پخت است. سطح زیر منحنی های پخت، نشان دهنده مقدار آنتالپی واکنش های پخت است. همان طور که در منحنی یاد شده مشاهده می شود، واکنش های پخت برای نمونه پودری از دمای حدود  $131^{\circ}\text{C}$  شروع و در دمای  $240^{\circ}\text{C}$  پایان می یابد. همچنین، با توجه به نمودار DSC دمای مناسب برای پخت پودر  $180^{\circ}\text{C}$  است.

#### خواص فیزیکی و شیمیایی پوشش تهیه شده

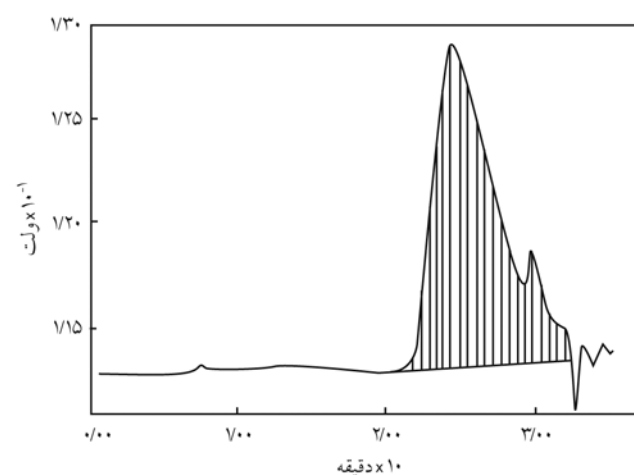
نتایج آزمون های فیزیکی و شیمیایی پودر هیبریدی تهیه شده در جدول ۶ ارائه شده است. آزمون های خواص فیزیکی نمونه تهیه شده

جدول ۵ - نتایج حاصل از آزمون های GPC.

محدوده قابل قبول	تجربی	M <sub>n</sub> ماده
۴۰۰-۲۰۰۰	۱۷۳۲	پیش پلیمر
۱۰۰۰-۶۰۰۰	۱۸۰۷	رزین سنتز شده



شکل ۵ - نمودار GPC پیش پلیمر بر پایه ترفتالیک اسید.



شکل ۶ - نمودار GPC رزین پلی استر کربوکسیل دار بر پایه ترفتالیک اسید.

$3470-3700\text{cm}^{-1}$  ظاهر می شود که نشان دهنده گروه های انتهایی هیدروکسیل آزاد در پیش پلیمر است (شکل ۲). در شکل ۳ مشاهده می شود که این پیک جذبی از بین رفته و ارتعاش کششی پیوند  $\text{C}=\text{O}$  در ناحیه  $1610-1820\text{cm}^{-1}$  و ارتعاش کششی پیوند  $\text{C}-\text{O}$  در ناحیه  $1050-1280\text{cm}^{-1}$  قویتر شده است که این موضوع تأییدی بر انجام واکنش مرحله دوم و تهیه پلی استر کربوکسیل دار است.

#### تعیین جرم مولکولی متوسط رزین به کمک GPC

از روش کروماتوگرافی ژل تراوایی (GPC) برای تعیین جرم مولکولی متوسط وزنی و عددی پیش پلیمر (رزین پلی استر هیدروکسیل دار) و محصول نهایی (رزین پلی استر کربوکسیل دار) استفاده شده است.

نتایج قابل قبولی را ارائه می دهد. دارا بودن خواص فیزیکی و شیمیایی مطلوب، نشان دهنده خواص مناسب رزین سنتز شده است [۱۳].

## نتیجه گیری

نتایج حاصل از پژوهش های نظری و تجربی در این طرح تحقیقاتی را می توان به موارد زیر خلاصه کرد:

- رزین پلی استر خطی کربوکسیل دار بر پایه ترکیبات نئوپتیل گلیکول، ۱، ۶- هگزان دی ال و اتیلن گلیکول به روش دو مرحله ای سنتز شد.

- نتایج آزمون طیف سنجی FTIR مطابقت رزین تهیه شده با نمونه تجاری را تأیید می کند.

- آزمون GPC نشان می دهد که جرم مولکولی پیش پلیمر و رزین سنتز شده در محدوده قابل قبول قرار دارد.

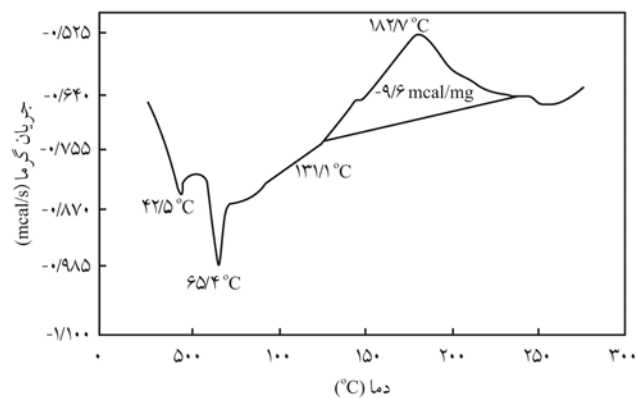
- آزمون تجزیه گرمایی DSC امکان پخت رزین سنتز شده با رزین اپوکسی را در مجاورت کاتالیزور ۲-ایمیدازول تأیید می کند.

- آزمون های تعیین خواص فیزیکی و شیمیایی پودر پوششی حاکی از خواص مناسب پوشش پودری نهایی است.

- با توجه به نتایج آزمون های تعیین خواص کمی و کیفی، با طراحی صحیح راکتور آزمایشگاهی (از لحاظ نوع و طول جگالنده های جزئی و اصلی و همچنین کنترل ارزش اسیدی محصول)، رزین پلی استر کربوکسیل دار ویژه پوشش های پودری گرماسخت هیبریدی را می توان با بازده بیش از ۹۰ درصد تهیه کرد.

## مراجع

- Misev T.A., *Powder Coating, Chemistry and Technology*, John Wiley and Sons, London, UK., Chap. 1 and 2, 1991.
- Gregory J.B., *Executive Director, Powder Coating, The Complete Finisher's Handbook*, Liberto N.P. (Ed.), The Powder Coating Institute, New York, Chap. 2, 1996.
- Howell D.M., *Powder Coatings, The Technology, Formulation and Application of Powder Coatings*, Sanders J.D. (Ed.), John Wiley, London, 1, Chap. 1, 2000.
- Howell D.M., *Powder Coatings, A Practical Guide to Equipment, Processes and Productivity at a Profit*, Sanders J.D. (Ed.), John Wiley, London, 2, Chap. I and IV, 2000.
- Bate D.A., *The Science of Powder Coatings: Chemistry Formu-*



شکل ۷ - گرمانگاشت DSC پودر هیبریدی با سرعت گرمادهی ۱۰°C/min

جدول ۶- خواص فیزیکی و شیمیایی پوشش پودری هیبریدی تهیه شده.

مقدار	خواص
۱۴۰	سختی پاندولی ثانویه (s)
۱۴	مقاومت در برابر ضربه مستقیم (in.lb)
۳/۲	جامی شدن (عدد اریکسون) (mm)
بسیار خوب (GTO)	چسبندگی
۶۵ درجه	براقیت در زاویه ۶۰ درجه
خوب (بدون تغییر)	مقاومت در سولفوریک اسید ۱N (۱۰۰ h)
خوب (بدون تغییر)	مقاومت در آب جوش ۱۰۰°C
خوب (بدون تغییر)	مقاومت در محلول ۵ درصد NaCl (۱۰۰ h)
خوب (بدون تغییر)	مقاومت در حلال زایلن (۲۴ h در دمای ۲۰°C)

lation and Application, Bet D.A. (Ed.), SITA Technology, 1, Chap. 1 and 2, 1990.

- Crappier G.D., *Synthesis and Properties of Epoxy/Polyester Based Powder Coatings*, PhD Thesis, UMIST, 1993.
- Utech B., *A Guide to High Performance Powder Coating, Society of Manufacturing Engineers*, New York, Chap. 2, 2002.
- Solomon D.H., *Polyesterification in Kinetics and Mechanism of Polymerization*, Marcel Dekker, New York, 3, Chap. 3, 1972.
- Hummel O., *Atlas of Polymer and plastics Analysis*, 2, Germany, 1985.
- Koenig L.J., *Advances in Polymer Science, Spectroscopy: NMR, Fluorescence, FTIR*, Springer-Verlag, Berlin, 87, 1984.



11. Crompton T.R., *Practical Polymer Analysis*, Plenum, New York, Chap. 6, 251, 1993.
12. Nicholas P. and Liberto P.E., *Powder Coating; The Complete Finisher's Handbook*, The Powder Coating Institute, New York, Chap. 3, 1996.
13. Van der Linde R., Eim G.B. and Dan Y.P., Effect of Physical Aging and Thermal Stress on the Behaviour of Polyester/TGIC Powder Coatings, *Prog. Organic Coat.*, **40**, 215-224, 2000.

Archive of SID