

## واژه‌های کلیدی:

آلکید  
روغن گیاهی  
روکش  
پلی‌استر

# مروری بر آلکیدها و روغن‌های گیاهی

هنگامه هنرکار\*

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده علوم، گروه پلی یورتان و پلیمرهای پیشرفته

## چکیده ...

آلکیدها دسته‌ای از پلی‌استرها هستند که در ساختار آن‌ها از روغن‌ها و اسیدهای چرب طبیعی استفاده شده است. عمده مصرف آلکیدها در رنگ و روکش است که در صنعت از آن‌ها به عنوان روکش‌های بر پایه روغن یاد می‌شود. هنگامی که روغن سیر نشده مثل روغن بزرک یا روغن کرچک به ترکیبات تشکیل دهنده استر افزوده می‌شوند، پلی‌استر شاخه‌ای شامل گروه‌های جانبی اسید چرب به دست می‌آید. وقتی این ترکیب به عنوان روکش روی سطح به کار می‌رود، بخش روغنی پلی‌استر در مجاورت اکسیژن، وارد واکنش رادیکال آزاد شبکه‌ای شده، فیلم تشکیل می‌شود. گرچه، آلکیدها بیشترین حجم مصرفی رزین‌ها را در بر نمی‌گیرند، ولی هنوز نقش چشمگیری در صنعت روکش دارند؛ چون، علاوه بر داشتن تنوع محصول، مقدار قابل ملاحظه‌ای از منابع تجدیدپذیر در سنتز آن‌ها به کار می‌رود. در این مقاله، آلکیدها و روش‌های سنتز آن‌ها، روغن‌های گیاهی و کاربرد آن‌ها در تهیه روکش‌ها مورد بررسی قرار گرفته است.

\*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

h.honarkar@ippi.ac.ir

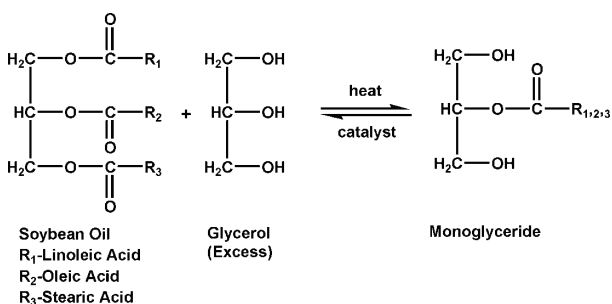
## ۱ مقدمه

شامل ترا ایزو پروپیل تیتانات، لیتیم هیدروکسید و لیتیم ریسینولات (Ricinoleate) است [۵].

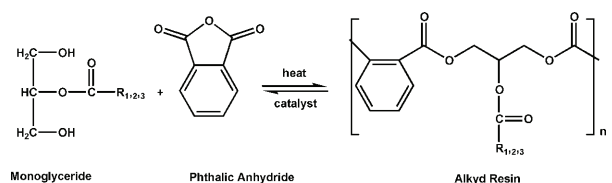
محصول واکنش مخلوطی از گلیسرول واکنش نکرده، مونوگلیسرید، دی گلیسرید و روغن تبدیل نشده است. مثالی از واکنش استری شدن تبادل گلیسرول و روغن سویا در شکل ۱ نشان داده شده است.

مرحله دوم، استری شدن مستقیم مونوگلیسرید و اسید دوعاملی، مثل فتالیک انیدرید است (شکل ۲).

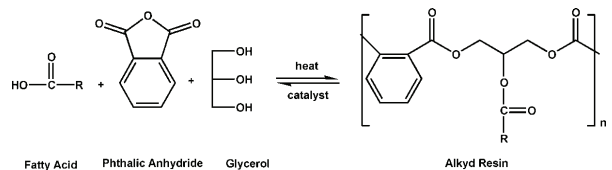
با توجه به پیچیدگی پلیمر آلکید، تغییرات کم در شرایط واکنش، سبب تغییر قابل ملاحظه‌ای در محصول نهایی می‌شود [۱]. فرایند اسید چرب در یک مرحله انجام می‌شود و کنترل فرایند بهتر است؛ ولی، قیمت بالای جداسازی اسیدهای چرب به وسیله صابونی کردن (Saponification) دانه‌های روغنی، عیب محسوب می‌شود [۱، ۴]. در این فرایند، اسید چرب، پلی‌ال و اسید دوعاملی با هم واکنش می‌دهند (شکل ۳).



شکل ۱ استری شدن تبادل گلیسرول و روغن سویا برای تشکیل مونوگلیسرید [۱].



شکل ۲ پلیمری شدن مونوگلیسرید و فتالیک انیدرید برای تشکیل رزین آلکید [۱].



شکل ۳ تشکیل رزین آلکید به وسیله فرایند اسید چرب [۱].

کلمه آلکید به نوع خاصی از رزین‌های پلی‌استر اشاره می‌کند که با اسیدهای چرب اصلاح شده‌اند. در واقع در شیمی، آلکید و پلی‌استر مترادفند و کلمه آلکید به پلی‌استرهای اصلاح شده با روغن یا اسیدهای چرب محدود می‌شود. آلکید از ترکیب کلمات الکل و اسید به دست می‌آید. رزین‌های آلکیدی اولین بار توسط Kienle در اواسط دهه ۱۹۲۰ سنتز شدند [۱]. تولید تمام عیار و کامل رزین‌های آلکیدی در سال ۱۹۳۳ در جنرال الکتریک شروع شد و استفاده از آن‌ها به عنوان محمل رنگ (Paint Binder) ارزان و مؤثر، به سرعت رشد کرد. رزین‌های آلکید به دلیل کاربرد وسیع، بسیار ارزشمند هستند [۲]. رزین‌های آلکید، امروزه ۷۰٪ از محمل‌های مرسوم مورد استفاده در روکش سطح را در بر می‌گیرند.

امتیازات آن‌ها شامل جلا و براقیت زیاد، قیمت کم، تنوع، مقاومت سایشی، دوام و پایداری، مقاومت در برابر گرما و همچنین، داشتن سازوکار شبکه‌ای شدن خود اکسایشی (Auto Oxidation) است. معایب رزین‌های آلکید شامل مقاومت ضعیف در برابر آب، اسید و قلیا است. رزین‌های برپایه آلکید به طور عمده در روکش‌های مورد استفاده در معماری، چوب، خودرو و صنعت به کار می‌روند [۳].

جایگاه آلکید در صنعت رنگ در مقایسه با رزین‌های پلی‌استر، فناوری پخت تشعشعی و روکش‌های کارآمد، رو به کاهش است. از طرفی، در دهه ۱۹۸۰ براساس ملاحظات زیست محیطی، سنتز آلکیده‌های بی‌خطر بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. در حال حاضر فناوری آلکید شامل امولسیون‌های آلکیدی، آلکیده‌های با درصد جامد زیاد و سامانه‌های آلکیدی با قابلیت پخت UV است [۲، ۴].

## ۲ روش‌های سنتز آلکیدا

سه روش عمومی برای سنتز رزین آلکید وجود دارد: فرایندهای مونوگلیسرید، اسید چرب و اسیدولیز. در فرایند مونوگلیسرید به طور مشخص از گلیسرول به عنوان پلی‌ال استفاده می‌شود. این فرایند، دو مرحله‌ای است و با واکنش استری شدن تبدیلی (Trans Esterification) شروع می‌شود. روغن با گلیسرول (با مقدار اضافی) واکنش می‌دهد تا مقدار مونوگلیسرید مورد نظر به دست بیاید [۱، ۳، ۵]. این فرایند در جو خنثی در دمای حدود ۲۳۰°C تا ۲۵۰°C در مجاورت کاتالیزور انجام می‌شود. کاتالیزور مصرفی

متراکم می‌شود. مقدار آب استخراج شده قابل اندازه‌گیری است و حلال بعد از جداسازی قابل بازیافت است [۵]. این فرایند، پایداری رنگ و کنترل دمایی بهتر از فرایند ذوب بوده و اتلاف محصول نیز کمتر است. در نتیجه، این روش برای تولید در مقیاس بزرگ ترجیح داده می‌شود [۶، ۷].

#### ۴ دسته‌بندی آلکیدها

آلکیدها بر اساس سه عامل اکسید شونده، اصلاح شدگی و طول روغن دسته‌بندی می‌شوند.

آلکیدهای اکسید شونده، اغلب به عنوان روغن‌های خشک شونده سنتزی یاد می‌شوند، در مجاورت اکسیژن طی فرآیند خوداکسایش تشکیل شبکه می‌دهند [۸].

آلکیدهای غیراکسید شونده، به عنوان نرم کننده یا رزین‌های با عاملیت هیدروکسیل به کار می‌روند. این رزین‌ها به سازوکار شبکه‌ای شدن خارجی مثل ملامین فرمالدهید یا اوره فرمالدهید نیاز دارند [۵].

آلکیدهای اصلاح شده رزین‌های شامل مونومرهای افزوده شده به پلی‌ال، اسیدهای چند عاملی، و اسیدهای چرب هستند. به این ترتیب، خواص اساسی مثل سازگاری با آب، دوام و مقاومت به تغییر رنگ بهبود می‌یابد. مثال‌های عمومی از آلکیدهای اصلاح شده شامل آلکیدهای استایرنی، آلکیدهای سیلیکونی، آلکیدهای فلئورینه و سامانه‌های هیبریدی آلکید-آکریلات است [۵، ۳].

آلکیدهای اصلاح نشده شامل اسید دو عاملی، پلی‌ال و اسیدچرب هستند که اغلب به آن‌ها آلکید مستقیم (Straight) گفته می‌شود [۱]. این رزین‌ها دوام خوب در سطوح خارجی، مقاومت قابل قبول در برابر آب (در صورت عدم غوطه‌وری) و مقاومت متوسط نسبت به حلال‌های نفتی دارند. این آلکیدها نسبت به اسیدهای غلیظ، اسیدهای اکسید کننده یا اسیدهای آلی قوی مقاوم نیستند [۳، ۱]. با توجه به معادله ۱، فرمول محاسبه طول روغن به دست می‌آید:

$$\text{وزن روغن} = \frac{\text{وزن آب خارج شده} - \text{وزن آلکید}}{100} \times 100 \quad (1)$$

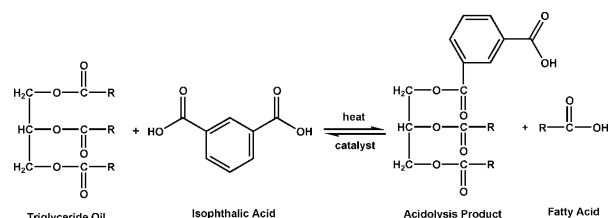
آلکیدها با طول روغن بزرگتر از ۶۰، ۶۰-۶۰ و کمتر از ۴۰ به ترتیب به عنوان آلکید روغن بلند، آلکید روغن متوسط و آلکید روغن کوتاه در نظر گرفته می‌شوند [۵، ۶]. طول روغن بر خواصی چون حلالیت، زمان خشک

اسیدولیز روشی است که تری گلیسرید را به وسیله جایگزین کردن اسید دو عاملی با اسید چرب اصلاح می‌کند. محصول واکنش به طور قابل ملاحظه‌ای حلالیت بیشتری دارد و سرعت واکنش هم بیشتر است. سپس، پلی‌ال برای تشکیل آلکید افزوده می‌شود [۱]. در این روش امکان واکنش اسید نسبتاً غیر محلول در مخلوط وجود دارد. شکل ۴ واکنش تری گلیسرید با ایزوفتالیک اسید را نشان می‌دهد که در نتیجه آن محصول اسیدولیز و اسیدچرب اضافی به دست می‌آید. تکمیل شدن واکنش اسیدولیز به وسیله تجزیه (Analysis) مقدار اسید چرب از طریق تیتراژ انجام می‌گیرد. فرایند استخراج اسید چرب، خسته‌کننده و وقت‌گیر است. فتالیک انیدرید به دلیل تمایل زیاد به تصعید شدن، برای این فرایند مناسب نیست [۶].

#### ۳ تولید صنعتی آلکیدها

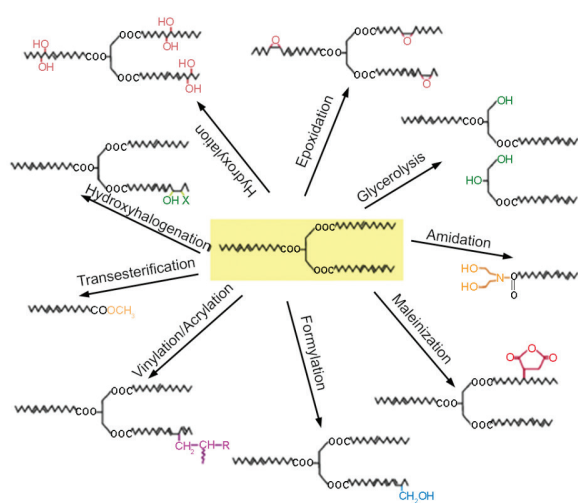
دو روش فرایند بدون حلال (فرایند ذوب) و فرایند حلالی برای تولید رزین‌های آلکیدی در مقادیر زیاد وجود دارد. این روش‌ها امکان تولید gal ۱۰۰-۱۰۰۰۰ آلکید را به تولید کنندگان می‌دهد [۱]. در فرایند ذوب که به پخت ذوب (Fusion Cook) هم مشهور است، سنتز در راکتور بزرگ تحت اتمسفر خنثی انجام می‌شود. در انتهای فرایند، گاز خنثی از راکتور عبور داده شده، بخار آب و مواد واکنش نکرده به وسیله لوله‌ای خارج می‌شوند [۶، ۱].

بعد از تکمیل واکنش، محصول سرد، جداسازی و سپس بسته‌بندی می‌شود. با استفاده از این روش ساده و ایمن می‌توان مقادیر زیادی از رزین‌های آلکید تولید کرد. از معایب این روش، بازده پایین و اتلاف زیاد مواد است. در فرایند حلالی، یا پخت حلالی حدود ۱۰-۳ درصد وزنی حلال برای خارج کردن بخار آب از طریق تقطیر بازگشتی (Reflux) استفاده می‌شود. بخار آب با حلال، مخلوط شده سپس، تبخیر و بعد درون محفظه جداگانه‌ای



شکل ۴ واکنش اسیدولیز برای اصلاح روغن تری گلیسرید با ایزوفتالیک اسید [۶].

واکنش پلی استر آمید و پلی اتر آمید عمل می‌کند. واکنش مهم دیگر، استری شدن تبدالی است که روی عاملیت کربوکسیل انجام می‌شود. اپوکسی‌دار کردن (Epoxydation) و هیدروکسیل‌دار کردن (Hydroxylation) روی پیوندهای دوگانه انجام می‌شود و به ترتیب اپوکسی و پلی‌ال به دست می‌آید. مالئینه کردن، آکریله کردن، وینیل‌دار کردن، هیدروهاالوژنه کردن نیز در موقعیت پیوندهای دوگانه انجام می‌گیرد [۱۳]. روکش‌هایی که بر پایه مواد شیمیایی نفتی مثل وینیل، آکریلیک، اپوکسی، پلی‌پورتان و پلی‌استر به دست می‌آیند، اغلب گران‌قیمت و سمی‌اند و پس از استفاده خطرناک هستند (زیست تخریب‌پذیر نیستند) و با توجه به استفاده از حلال‌های شیمیایی در طول فرایند، کاربرد آن‌ها برای محیط زیست و سلامتی مضر است. اما، مشتقات روغن‌های گیاهی این نواقص را ندارند، کم هزینه و غیرسمی‌اند، زیست تخریب‌پذیرند و در طول فرایند نیاز به استفاده از حلال نیست یا به مقدار خیلی کم از حلال استفاده می‌شود؛ چون، این روغن‌ها به طور ذاتی سیالیت دارند. روکش‌های بر پایه روغن‌های گیاهی برای موارد خاص از جمله ضد میکروب، زیست تخریب‌پذیر، زیست سازگار، محافظ در برابر خوردگی، معماری و ساختمانی، تزئینی، عایق‌سازی الکتریکی، بسته‌بندی و خود ترمیم شونده به کار می‌روند. گرچه، به دلیل داشتن زنجیرهای آلیفاتیک آب‌گریز، اغلب استحکام مکانیکی و چقرمگی ضعیفی دارند و در آب نامحلولند که باید ساختار آن‌ها اصلاح شود [۱۴].



شکل ۵ واکنش‌های شیمیایی روغن‌های گیاهی [۱۲].

شدن، گرانیروی، جلا و براقیت و پایداری رنگ مؤثر است [۶، ۱]. با افزایش طول روغن، حلالیت در حلال‌های آلیفاتیک غیر قطبی و زمان خشک شدن افزایش می‌یابد. از طرفی، گرانیروی، جلا و براقیت، و پایداری رنگ با افزایش طول روغن، کاهش می‌یابد.

## ۵ روغن‌های گیاهی و دگرگونی شیمیایی آن‌ها

روغن‌های گیاهی استرهای سه‌تایی از گلیسرول و اسیدهای چرب (سیر شده یا سیر نشده) هستند. قسمت عمده آن‌ها را تری‌گلسیرید (۹۳-۹۸ درصد وزنی) و اجزای کمتر را دی‌گلسیرید، مونوگلسیرید و فسفوگلسیرید تشکیل می‌دهند. روغن‌های گیاهی به دلیل ساختار منحصر به فردشان و تمایل به تشکیل فیلم (بسته به بخش سیر نشده) در صنعت روکش کاربرد دارند. درجه سیر نشدگی (Unsaturation) آن‌ها با عدد یدی مشخص می‌شود و به سه دسته تقسیم می‌شوند: روغن‌های خشک شونده (عدد یدی بیشتر از ۱۳۰)، نیمه خشک شونده (۱۳۰ < عدد یدی < ۱۰۰) و غیرخشک شونده (عدد یدی کمتر از ۱۰۰). مثال‌هایی در این مورد به ترتیب: روغن بزرک، روغن سویا و روغن پالم است [۹، ۱۰]. معمولاً، روغن‌های خشک شونده و نیمه خشک شونده در روکش‌های سطح استفاده می‌شوند. روغن‌های غیرخشک شونده ممکن است به قصد وارد کردن گروه‌های مناسب مثل هیدروکسیل یا اصلاح‌کننده مثل وینیل، آکریلیک یا کاپولیم‌های آکریلیک در پیکره روغن از طریق واکنش‌های شیمیایی برای تبدیل آن‌ها به تشکیل دهنده فیلم استفاده شوند. روغن‌های بکر زمان طولانی‌تری برای خشک شدن نیاز دارند؛ ضمن این که فیلم تشکیل شده خواص مطلوب فیزیکی-مکانیکی و مقاومت خوردگی خوبی ندارد. بنابراین، تغییرات شیمیایی زیادی از طریق عاملیت‌های مهم و مکان‌های فعال روغن مثل هیدروکسیل، اکسیران، پیوندهای دوگانه، کربن‌های آلیلیک و کربن  $\alpha$  انجام می‌شود تا گروه‌های استری و غیره به دست آید. ۹۰ درصد واکنش‌ها روی عاملیت کربوکسیل و بقیه در محل‌های سیر نشده انجام می‌شود [۱۱].

بعضی از این واکنش‌ها در شکل ۵ نشان داده شده است [۱۲]. روغن‌های گیاهی در اثر واکنش گلیسرولیز، مونوگلسیرید یا دی‌گلسیرید تشکیل می‌دهند که به عنوان مواد خام در تولید آلکید استفاده می‌شوند. واکنش آمیدی با کاتالیزور قلیایی روی عاملیت کربوکسیل انجام می‌شود و دی‌ال/پلی‌ال آمیدی چرب تشکیل می‌شود که به عنوان آغازگر در

## ۶ اصلاح روغن‌ها و رزین‌های آلکیدی با مونومرهای عاملی

رزین‌های آلکیدی قابلیت اصلاح با رزین‌های وینیلی یا آکرلیکی را دارند به این ترتیب می‌توان ترکیبی از خواص هر دو رزین را با هم داشت. به عنوان مثال، خاصیت ترشوندگی و انعطاف‌پذیری رزین آلکید قابل ترکیب با مقاومت شیمیایی و مقاومت در برابر عوامل جوی رزین‌های وینیلی یا آکرلیکی است. اصلاح به سه روش قابل انجام است: آمیخته‌سازی (Blending) مکانیکی، کوپلیمر کردن از طریق زنجیرهای سیر نشده اسید چرب و واکنش تراکمی شامل گروه‌های عاملی موجود در رزین.

در بحث آمیخته‌سازی مونومرهای آکرلیک با اسیدهای چرب سیر نشده، سازگاری بین دو پلیمر چالش مهمی است. گرچه، کوپلیمر کردن مونومرهای آکرلیکی با اسیدهای چرب سیر نشده، پلیمرهای پایدار با ترکیبی از خواص مفید هر دو پلیمر را می‌دهد. سنتز رزین‌های آلکیدی اصلاح شده با آکرلیک توسط Solomon و همکارانش در سال ۱۹۶۴ گزارش شده است [۱۵]. برای ترکیب مزایای لاک‌های آکرلیکی گرم‌نرم و پرهیز از معایب لعاب‌های آلکیدی گرم‌سخت در پرداخت‌های خودرو، رزین‌های آلکیدی با مونومرهای آکرلیاتی در فرایند مونوگلیسرید پیوند زده (Grafted) شدند.

آلکیدهای با مقدار ۳۰ تا ۴۰ درصد آکرلیک قابلیت اصلاح بیشتری دارند همچنین، رنگ‌هایی که به این ترتیب تهیه می‌شوند خواص مناسبی برای پرداخت‌های خودرو دارند [۱۶]. زنجیرهای روغن‌های گیاهی به دلیل وجود زنجیرهای آلیفاتیک بلند در اسیدهای چرب، انعطاف‌پذیرند. مشتقات روغن‌های گیاهی معمولاً در ترکیب با رزین‌های تجاری به عنوان حلال یا رقیق‌کننده‌های واکنش‌پذیر در روکش‌ها استفاده می‌شوند و خودشان در واکنش‌های شیمیایی در طول فرایندهای خشک شدن، پخت و تشکیل شبکه شرکت می‌کنند و به طور ذاتی بخشی از ماده نهایی را تشکیل می‌دهند [۱۷]. در سنتز روکش‌های با مقدار ناچیز حلال یا بدون حلال، هدف این است که در فرمول‌بندی (Formulation) روکش یا کاملاً مقدار حلال حذف شود و یا حداقل ممکن حلال برای رقیق کردن یا جبران افزایش گرانی در طول واکنش‌های شیمیایی و پلیمری شدن استفاده شود.

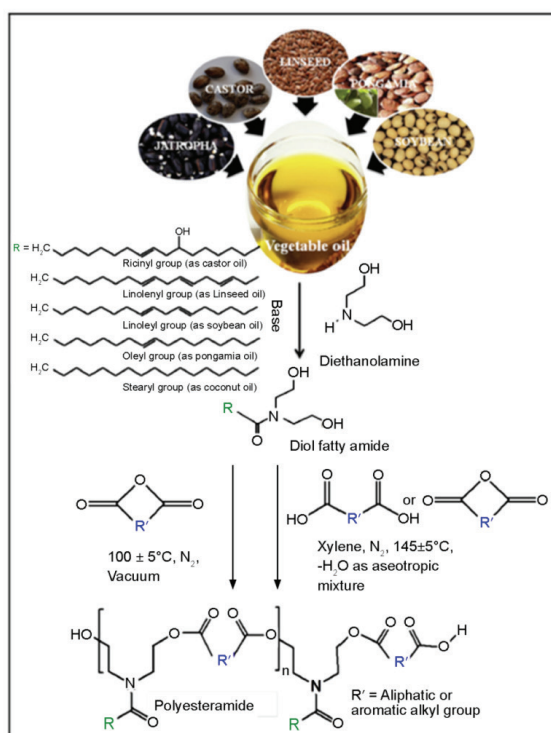
Ahmad و همکاران، پلی‌استر آمید بر پایه روغن بزرک را تهیه کردند [۱۸]. در این روش، به وسیله آمیدی کردن

(Amidation) روغن گیاهی با کاتالیزور قلیایی، آمید چرب  $N,N'$ -bis(2-Hydroxy Ethyl) به دست آمد. سپس، از واکنش آن با فتالیک انیدرید یا فتالیک اسید در مجاورت حلال آلی مثل زایلن، پلی‌استر آمید سنتز شد. در شکل ۶ سنتز پلی‌استر آمید از روغن‌های گیاهی آورده شده است [۱۲].

## ۷ آلکیدهای جدید

امولسیون‌های آلکیدی، آلکیدهای با درصد جامد زیاد، آلکیدهای پخت‌پذیر با پرتو فرابنفش (UV Curable) سه فناوری جدید دوستدار محیط زیست برای صنعت رنگ و روکش هستند [۲].

روکش‌های آلی بر پایه آب علاوه بر این که دوستدار محیط زیست به شمار می‌آیند، نسبت به روکش‌های پایه حلالی اقتصادی‌تر هستند. با توجه به قانون محدود کننده نشر ترکیبات آلی فرار (Volatile Organic Compounds)، تحقیقاتی در زمینه امولسیون‌های آلکیدی انجام گرفته است. امولسیون آلکیدی در واقع پراکنش رزین آلکید در آب است. فناوری امولسیون آلکیدی، روکش‌های سطح بر پایه مواد



شکل ۶ سنتز پلی‌استر آمید از روغن گیاهی [۱۲].

و محصول کرمی شکل به دست می‌آید [۲۴]. امولسیون‌های آلکیدی اصلاح شده با اسیدهای اولئیک، لینولئیک و لینولنیک پایداری ذخیره‌سازی (Storage Stability) خوبی دارند [۲۵]. پایداری ذخیره‌سازی امولسیون‌های شامل امولسیون کننده آنیونی مثل سدیم دودسیل بنزن سولفونات کمتر از امولسیون‌های شامل مخلوط سدیم دودسیل بنزن سولفونات و امولسیون کننده غیریونی مثل سوربیتول مونو اولئات است. البته، طبیعت اسیدهای چرب مورد استفاده در تهیه آلکید روی پایداری امولسیون‌ها مؤثر نیست. ترکیب عوامل امولسیون کننده سبب پایداری امولسیون اصلاح شده با روغن می‌شود. غلظت دهنده‌های پلی‌یورتانی، غلظت دهنده‌های تجمعی (Associative Thickener) غیریونی، خشک‌کن‌های امولسیون شونده با آب، پراکنده‌سازهای (Dispersant) پلیمری، عوامل فعال در سطح قابل پلیمر شدن و عوامل جلوگیری کننده از خوردگی مورد پژوهش و بررسی قرار گرفته است [۲۶، ۲۷].

پایداری کلئیدی رنگ‌های پایه آبی عمدتاً به وسیله دافعه الکتروستاتیکی محمل و ذرات رنگدانه کنترل می‌شود. خواص رنگ‌های خشک شده به شدت بستگی به فرایند تولید فیلم دارد. کیفیت فیلم به سه عامل کلیدی: گرانروی، سازگاری و قابلیت شبکه‌ای شدن محمل بستگی دارد. برای به دست آوردن خواص مورد نظر در رنگ‌های پایه آبی لازم است که تمام اجزای رنگ با هم تنظیم شده باشند [۲۸]. امولسیون‌های آلکیدی، پلیمرهایی با وزن مولکولی نسبتاً کم هستند. پیچیدگی تشکیل فیلم در چند مرحله که در مورد پراکنده‌های آکرلیکی وجود دارد، در آن‌ها به چشم نمی‌خورد. چون در پراکنده‌های آکرلیکی در مرحله اول آب تبخیر می‌شود و ذرات در تماس با یکدیگر قرار می‌گیرند، سپس مرحله تغییر شکل است و در آخر مرحله پیوستگی و نفوذ زنجیرهای پلیمر و تشکیل فیلم پیوسته است [۲۹، ۳۰]. در فیلم امولسیون آلکیدی آب تبخیر می‌شود و وارونگی اتفاق می‌افتد در حالی که گرانروی زیاد آکرلیک از وارونگی فاز جلوگیری می‌کند و ذرات در سطح مشترک (Interface) به آهستگی ناپدید می‌شوند. بنابراین، خشک شدن آهسته اتفاق می‌افتد. در مرحله آخر، واکنش زنجیرهای آلکید با اکسیژن هوا انجام می‌گیرد و سامانه شبکه‌ای ایجاد می‌شود.

## ۷-۲ آلکیدی با درصد جامد زیاد

روکش‌های بر پایه پلی‌یورتان، آلکید و اپوکسی قسمت عمده روکش‌های با درصد جامد زیاد را در بازار روکش‌های

غیر نفتی را معرفی می‌کند که اثر کمی روی محیط زیست به واسطه نشر بسیار کم ترکیبات آلی فرار دارد [۱۹]. چالش اختلاط مواد غیر قابل امتزاج در دهه ۱۹۸۰ و ۱۹۹۰ با استفاده از ماده فعال در سطح (Surfactant) شکسته شد. البته، مهندسی امولسیون‌های آلکیدی به دلیل حساسیت به گرانروی، نیروهای برشی و اندازه ذرات، مشکل است [۲]. آلکیدی‌ها با درصد جامد زیاد (حداقل ۷۰٪) مقدار کمی مواد آلی فرار به محیط زیست منتشر می‌کنند. این آلکیدی‌ها در ذخیره انرژی، مواد و زمان هم نقش دارند چون، کمترین مقدار ممکن حلال در طول فرایند خشک شدن و پخت، تبخیر می‌شود. رقیق‌کننده‌های واکنش‌پذیر معمولاً با آلکیدی‌ها با درصد جامد زیاد به کار می‌روند چون، گرانروی سامانه را کم می‌کنند و در واقع خود بخشی از شبکه می‌شوند [۲۰، ۳]. مشکلاتی در این سامانه‌ها دیده می‌شود از جمله تمایل به چین‌خوردگی، سختی کم فیلم به دست آمده و خمیدگی (Sagging) روی سطح عمود، که تلاش‌هایی برای بهبود آن‌ها انجام شده است [۲].

روکش‌های قابل پخت با تابش، مثل پرتو فرابنفش و پخت با باریکه الکترون (Electron Beam) به طور تجاری نسبت به روکش‌های مرسوم با دوام‌ترند که به دلیل قابلیت آن‌ها برای پخت در چند ثانیه با کمترین اثر روی محیط زیست است [۲۱]. سامانه‌های پخت‌پذیر با پرتو فرابنفش عمومی‌ترین فرایند تابش هستند. اجزای اصلی این سامانه‌ها رزین با وزن مولکولی کم شامل پیوندهای اولفینی، حلال واکنش‌پذیر و آغازگر نوری (Photo Initiator) است [۲۰]. البته، روکش‌های دارای رنگدانه پخت‌پذیر با پرتو فرابنفش به دلیل انعکاس و جذب نور به وسیله رنگدانه با استفاده از قانون Beer، مورد چالش هستند [۲۲].

## ۷-۱ امولسیون‌های آلکیدی

در سال ۱۹۶۵ امکان استفاده از مونو، دی و تری اتانول آمین به عنوان امولسیون کننده (Emulsifier) در تهیه امولسیون‌های آلکیدی مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که همه آمین‌ها اثرات مشابه روی پایداری امولسیون‌ها دارند. گرانروی امولسیون‌ها با افزایش غلظت آمین‌ها افزایش می‌یابد. بهترین نتایج با مونو اتانول آمین به دست آمد [۲۳].

در تهیه امولسیون‌های آلکیدی هنگام افزودن فاز آبی، گرانروی به تدریج افزایش یافته سپس، وارونگی فاز (Phase Inversion) اتفاق می‌افتد و ناگهان گرانروی کاهش می‌یابد



پرتو فرابنفش (UV) یا نور مرئی انجام می‌شود. همچنین، انرژی پخت کمی نیاز دارند و بازده پخت در آن‌ها زیاد است و از نظر زیست محیطی بی‌خطرند. این فرایند، به عنوان فناوری تمیز، سبز و قابل کاربرد در دمای محیط به کار می‌رود. بنابراین، برای مولکول‌هایی که حساس به گرما هستند مناسب است. پلیمری شدن نوری به وسیله واکنش افزایشی پیوندهای دوگانه با رادیکال یا شروع کاتیونی یا افزایش حلقه مولکول‌های حساس به نور یا رنگساز کامل می‌شود [۳۳].

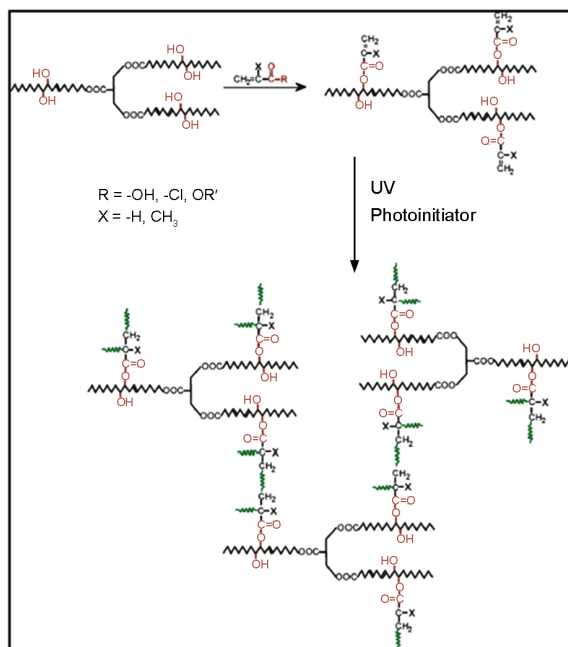
شکل ۷ نمونه‌ای از سنتز پلی‌ال‌آکرلیک پخت پذیر با UV بر پایه روغن‌های گیاهی را نشان می‌دهد [۱۲]. مواد خام مورد استفاده در پخت با UV عبارتند از: لیگومر (آکريلات و پلی‌استر سیر نشده)، مونومر (رقیق کننده واکنش پذیر)، شروع کننده نوری و افزودنی. لیگومرهای آکريلاتی معمولاً در روکش‌های پخت پذیر با UV به دلیل واکنش پذیری بیشتر و فراریت کمتر به کار می‌روند. استایرن به دلیل فراریت با رقیق کننده‌های واکنش پذیرتر و وزن مولکولی بیشتر جایگزین می‌شود تا سرعت و خواص مکانیکی افزایش یابد. رزین‌های آکريلاتی مثل آکريلات‌های اپوکسی، آکريلات‌های پلی‌اتر، آکريلات‌های یورتانی، آکريلات‌های پلی‌استر و

محافظ تشکیل می‌دهند. رنگ‌های با مقدار بیش از ۸۰ درصد حجمی جامد معمولاً رنگ‌های با درصد جامد زیاد معرفی می‌شوند البته رنگ‌های با درصد جامد بین ۶۰ تا ۷۰ درصد نیز در این گروه قرار می‌گیرند. این سامانه‌ها نسبت به روکش‌های پایه حلالی درصد بیشتری از جامد و درصد کمتری از حلال را در بر می‌گیرند [۳۱].

پلی‌ال‌های بر پایه روغن‌های گیاهی حرکت مولکولی نسبتاً شدیدی به واسطه زنجیرهای آویزان دارند. در نتیجه دمای انتقال شیشه‌ای و مدول آن‌ها کم است. این پلی‌ال‌ها در واکنش با ایزوسیانات روکش‌های پلی‌یورتانی تولید می‌کنند که در آن‌ها درصد جامد زیاد است. این آلکیدها به واسطه برهم‌کنش‌های شیمیایی و مکانیکی در سطح مشترک، چسبندگی خوبی نشان می‌دهند. همچنین، زنجیرهای آویزان، وزن مولکولی کم و عاملیت زیاد، عوامل مهم دیگر در عملکرد خوب این روکش‌هاست. آلکیدهای عاری از حلال، آب‌گریزی خوبی به واسطه افزایش چگالی اتصالات عرضی دارند [۳۲]. آلکید خوب با درصد جامد زیاد، باید گرانبه و قابل قبول (بدون تأثیر روی عملکرد) داشته باشد. با استفاده از رقیق کننده‌های فعال، افزایش طول زنجیر روغن و توزیع وزن مولکولی باریک می‌توان به این هدف رسید. رقیق کننده گرانبه را کاهش می‌دهد و سرانجام بعد از خشک شدن، بخش جدایی‌ناپذیر روکش می‌شود. چون خودش در واکنش‌های خشک شدن شرکت می‌کند. کاهش وزن مولکولی با افزایش مقدار اسید چرب یا افزایش نسبت گروه‌های OH/COOH انجام می‌شود. گرچه، شبکه همگن تشکیل نمی‌شود و خواص کلی روکش افت می‌کند. افزایش طول زنجیر روغن اغلب سبب فشردگی سست و ضعیف مولکول‌ها به واسطه سیرنشده‌گی می‌شود. رزین‌های با وزن مولکولی کم، آهسته خشک و خمیده می‌شوند. بنابراین، برای غلبه بر این مشکلات می‌توان ضمن کاهش وزن مولکولی رزین، همزمان وزن مولکولی شاخه‌های جانبی را افزایش داد.

### ۷-۳ آلکیدهای پخت‌پذیر با تابش

روکش‌های گرماسخت مرسوم معمولاً از طریق ایجاد اتصالات عرضی گرمایی و فرایند پلیمری شدن پخت می‌شوند. این فرایند اغلب در مجاورت کاتالیزور (برای شروع واکنش‌های پخت)، حلال یا آب انجام می‌شود. آلکیدهای پخت‌پذیر با تابش، عاری از حلال یا آب هستند و پخت به وسیله کاتالیزور یا آغازگر نوری به وسیله تابش



شکل ۷ پلی‌ال‌آکرلیک پخت پذیر با UV بر پایه روغن‌های گیاهی [۱۲].

طول روغن بزرگتر از ۶۰، بین ۴۰ تا ۶۰ و کمتر از ۴۰ به ترتیب به عنوان آلکید روغن بلند، آلکید روغن متوسط و آلکید روغن کوتاه در نظر گرفته می‌شوند. آلکیده‌ها دوام، جلا، براقیت و مقاومت جوی خوبی دارند ولی مقاومت شیمیایی ضعیف به خصوص در محیط قلیایی از خود نشان می‌دهند که به دلیل تعداد زیاد گروه‌های استری در ساختار آن‌ها است. آلکیده‌ها قیمت کمی دارند چون، در ساختارشان اسیدهای چرب حاصل از منابع طبیعی تجدیدپذیر و ارزان به کار رفته است. امتیاز دیگر آلکیده‌ها زیست تخریب پذیری و سازگاری با دیگر پلیمرهاست. همین امر سبب می‌شود که آلکیده‌ها نسبت به دیگر مشتقات روغن‌های گیاهی در صدر قرار گیرند. خشک شدن روکش‌های آلکیدی در اثر واکنش خود اکسایش در محل گروه‌های فعال انجام می‌گیرد. آلکیده‌ها دارای تنوع زیادی هستند و می‌توان آن‌ها را برای کاربردهای گوناگون اصلاح کرد. به عنوان مثال، آلکیده‌های با درصد جامد زیاد را می‌توان با کاهش نسبت اسید به پلی‌ال، استفاده از درصد بیشتر روغن یا توزیع وزنی کمتر به دست آورد. امروزه تلاش می‌شود برای کاهش نشر مواد آلی به جو و ملاحظات زیست محیطی از آلکیده‌های پایه آبی استفاده شود.

آکریلات‌های سیلیکونی معمولاً نسبت به همین ترکیبات از نوع متاکریلات ترجیح داده می‌شوند؛ چون سرعت پخت در آن‌ها بیشتر و ممانعت اکسیژن کمتر است. ترکیب درصد بهینه از مواد و زمان پخت از جمله مواردی است که برای رسیدن به عملکرد مناسب از جمله چسبندگی خوب، مقاومت در برابر خراش، مقاومت در برابر ضربه و سایش، انعطاف پذیری و شفافیت نوری ضروری است [۳۴]. Patel و همکاران [۳۵] از الکل‌یز روغن دانه تنباکو و ترکیبات با چند عاملیت هیدروکسیل، پلی‌ال به دست آوردند. پیش پلیمر تهیه شده از این پلی‌ال، با هیدروکسی اتیل متاکریلات واکنش داد تا الیگومرهای یورتان-آکریلات به دست آید. در این راستا، به وسیله اختلاط این الیگومرها با رقیق کننده‌های فعال و شروع کننده‌های نوری، روکش‌های پخت پذیر با تابش با عملکرد عالی تهیه شد.

## ۸ نتیجه‌گیری

آلکیده‌ها پلی‌استرهای اصلاح شده با روغن و شامل پلی‌ال، اسید چند ظرفیتی و اسید چرب سیر نشده هستند و از طریق واکنش پلیمر شدن تراکمی به دست می‌آیند. عمده مصرف آن‌ها به عنوان محمل در روکش سطح است. آلکیده‌ها با



## مراجع

- Martens C., Alkyd Resins, Reinhold, New York, **1961**.
- Hofland A. D., "Alkyd Resins: From Down and Out to Alive and Kicking", *Prog. Org. Coat.*, **73**, 274-282, **2012**.
- Wutticharoenwong K., Dziczkowski J., Soucek M. D., "Tung Based Reactive Diluents for Alkyd Systems: Film Properties", *Prog. Org. Coat.*, **73**, 283-290, **2012**.
- Thanamongkollit N., Miller K. R., Soucek M. D., "Synthesis of UV-curable Tung Oil and UV-Curable Tung Oil Based Alkyd", *Prog. Org. Coat.*, **73**, 425-434, **2012**.
- Wicks Z. W., Jones F. N., Pappas P. S., Wicks D. A., *Organic Coating Science and Technology*, Wiley, 3<sup>rd</sup> ed., New York, **2006**.
- Lin K. F., Alkyd Resins. In: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Wiley, 5<sup>th</sup> ed., New York, **2007**.
- Patton T. C., "Alkyd Resin Technology", Inter Science Manual, New York, **1962**.
- Sailer R. A., Soucek M. D., "Viscoelastic Properties of Alkyd Ceramers", *J. Appl. Polym. Sci.*, **73**, 2017-2028, **1999**.
- Xia Y., Larock R. C., "Vegetable Oil-based Polymeric Materials: Synthesis, Properties, and Applications", *Green Chem.*, **12**, 1893-1909, **2010**.
- Alam M., Akram D., Sharmin E., Zafar F., Ahmad S., "Vegetable Oils Based Eco-friendly Coating Materials: A Review Article", *Arabian J. Chem.*, **7**, 469-479, **2014**.
- Gunstone F. D., "Chemical Reactions of Fatty Acids with Special Reference to Carboxyl Group", *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **103**, 307-314, **2001**.
- Sharmin E., Zafar F., Akram D., Alam M., Ahmad S., "Recent Advances in Vegetable Oils Based Environment Friendly Coatings: A Review", *Indust. Crop. Prod.*, **76**, 215-229, **2015**.
- Lligadas G., Ronda J. C., Galia M., Cadiz V., "Renewable Polymeric Materials from Vegetable oils: A Perspective", *Mater. Today*, **16**, 337-343, **2013**.
- Lligadas G., Ronda J. C., Galia M., Cadiz V., "Plant Oils as Platform Chemicals for Polyurethane Synthesis: Current State-of-the-art", *Biomacromolecules*, **11**, 2825-2835, **2010**.
- Solomon D. H., "Vinyl and Acrylic Modified Alkyds", *J. Oil Colour Chem. Assoc.*, **45**, 88-94, **1964**.
- Solomon D. H., Wigney P. J., "Vinyl and Acrylic Modified Alkyds: Part V, the Formulation of Roller Coating Enamels for Tinplate", *J. Oil Colour Chem. Assoc.*, **48**, 440-446, **1965**.
- Czub P., "Application of Modified Natural Oils as Reactive Diluents for Epoxy Resins", *Macromol. Symp.*, **242**, 60-64, **2006**.
- Ahmad S., Ashraf S. M., Zafar F., "Development of Linseed Oil Based Polyesteramide Without Organic Solvent at Lower Temperature", *J. Appl. Polym. Sci.*, **104**, 1143-1148, **2007**.
- Gooch J. W., *Emulsification and Polymerization of Alkyd Resins*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, **2002**.
- Holmberg K., *High Solids Alkyd Resins*, Marcel Dekker, New York, **1987**.
- Ang D. T. C., Gan S. N., "Novel Approach to Convert Non-self Drying Palm Stearin Alkyds Into Environmental Friendly UV Curable Resins", *Prog. Org. Coat.*, **73**, 409-414, **2012**.
- Chittavanich P., Miller K., Soucek M. D., "A Photo-curing Study of a Pigmented UV-curable Alkyd", *Prog. Org. Coat.*, **73**, 392-400, **2012**.
- Smirnova N. A., "Preparation of Water-dilutable Emulsion Glyptal Drying Oils", *Tr. Vses. Nauch. Issled. Inst.*, **25**, 421-428, **1965**.
- Kraft W. M., Weisfeld J., *Stable Aqueous Alkyd Resin Emulsions*, *US Pat. 3,223,658*, **1965**.
- Yaseen M., Sastry G. M., Narasimham P., Aggarwal J. S., "Storage Stability of Alkyd Emulsions. I. size Frequency Analysis and Distribution of Globules in Unpigmented Alkyd Emulsions", *Indi-*

- an *J. Technol.*, 2, 227-231, **1964**.
26. Bieleman J. H. (Ed.), *Additives for Coatings*, Wiley, Germany, **2000**.
27. Nae H. N., Bank R. H., "Rheological Properties of Associative Thickeners in Water-based Coatings", *Rheology*, 1, 170-178, **1991**.
28. Beetsma J., "Alkyd Emulsions Paints: Properties, Challenges andS", *Pigment Resin Technol.*, 27, 12-19, **1998**.
- 29 Patton T. C., *Paint and Flow and Pigment Dispersion*, Wiley, 2<sup>nd</sup> ed., New York, **1979**.
30. Van D. V., Leo G., Marton B. V., "Drying of Alkyd Emulsion, a Chemical and Mechanical Depth Resolved Look at Oxidative Network Formation", *Julius Fatitec Congress*, 27, 899-906, **2004**.
31. Haseebuddin S., Parmar R., Waghoo G., Ghosh S. K., "Study of Hexafunctional Polyol in High Solids Air-drying Alkyd: Improved Film Performance", *Prog. Org. Coat.*, 64, 446-453, **2009**.
32. Kong X., Liu G., Qi H., Curtis J. M., "Preparation and Characterization of High-solid Polyurethane Coating Systems Based on Vegetable Oil Derived Polyols", *Prog. Org. Coat.*, 76, 1151-1160, **2013**.
33. Fertier L., Koleilat H., Stemmelen M., Giani O., Joly-Duhamel C., Lapinte V., Robin J. J., "The Use of Renewable Feedstock in UV-curable Materials – A New Age for Polymers and Green Chemistry", *Prog. Polym. Sci.*, 38, 932-962, **2013**.
34. Rengasamy S., Mannari V., "UV-curable PUDs Based on Sustainable Acrylated Polyol: Study of Their Hydrophobic and Oleophobic Properties", *Prog. Org. Coat.*, 77, 557-567, **2014**.
35. Patel K. I., Parmar R. J., Parmar J. S., "Novel Binder System for Ultraviolet-curable Coatings Based on Tobacco Seed (*Nicotiana Rustica*) Oil Derivatives as a Renewable Resource", *J. Appl. Polym. Sci.*, 107, 71-81, **2008**.