

## واژه‌های کلیدی:

هیبرید  
پلی یورتان پایه آبی  
آکریلات  
سنتز  
پوشش

# مروری بر هیبریدهای پلی یورتان‌های پایه آبی / آکریلات

غزل مینوفر، هنگامه هنرکار\*، مهدی باریکانی

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

## چکیده ...

امروزه پلی یورتان‌های پایه آبی (Water Polyurethane (WPU)) از لحاظ علمی، صنعتی و تجاری، بسیار کاربردی و رو به توسعه هستند. این گروه از پلی یورتان‌ها نسبت به نوع خالص، خاصیت جذب رطوبت (آب) بهتر، خواص شیمیایی و مکانیکی مطلوب‌تر، گرانیوی کم در وزن مولکولی زیاد، انعطاف‌پذیری بهتر و چسبندگی فوق‌العاده به سطوح از جمله ایاف پلیمری را دارند. همچنین به علت استفاده کم از حلال یا حتی عاری بودن از حلال‌های آلی، قابل توجه هستند. پلی یورتان‌های پایه آبی به علت داشتن معایبی مانند مقاومت کم در محیط‌های مرطوب، براقیت کم، طولانی بودن زمان تهیه فیلم و پایین بودن سختی در کاربردهای خاص، به طور خالص قابل استفاده نیستند؛ بنابراین برای اصلاح این نواقص از روش‌هایی از جمله هیبرید کردن پلی یورتان آب پایه با گروه‌های آکریلاتی استفاده می‌شود. هیبرید پلی یورتان‌های پایه آبی/آکریلات (Water Polyurethane/acrylate (WPUA)) در واقع پیوند قوی بین دو جزء پلی یورتان پایه آبی و آکریلات است. برای سنتز آن‌ها از پلیمر شدن امولسیون و نیمه‌امولسیونی استفاده می‌شود. کاربرد مختلف این هیبریدها در زمینه‌های مختلف و بیشتر در پوشش (Coating) قابل توجه است. این مقاله، مروری بر سنتز و خواص هیبریدهای پلی یورتان‌های پایه آبی/آکریلات است.

\*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

h.honarkar@ippi.ac.ir

## امقدمه

پلی یورتان نوع خاصی از مواد سنتزی است و سنتز آن به وسیله واکنش بین پلی ال‌ها و دی ایزوسیانات‌ها انجام می‌گیرد و شامل گروه‌های یورتانی است. پلی یورتان‌ها به دلیل تنوع مزایا و خواصی چون استحکام زیاد، چسبندگی خوب و مقاومت حرارتی مورد توجه قرار می‌گیرند [۱].

عمده کاربرد آن‌ها در پوشش‌ها، چسب‌ها، چرم مصنوعی و در صنعت ساختمان است. اما امروزه دنیا به سمت تولید و استفاده از موادی پیش می‌رود که کمترین آلایندگی را برای محیط زیست داشته باشند. پلی یورتان‌ها نیز از این قاعده مستثنی نبوده، پلی یورتان‌های آب پایه به همین منظور رو به توسعه‌اند. چراکه ترکیبات آلی فرار اندک، مقاومت شیمیایی بالا و خواص مکانیکی مطلوبی دارند؛ همچنین آسیب کم تری به محیط زیست می‌رسانند [۲]. اما معایبی از جمله مقاومت کم در برابر آب و رطوبت (به دلیل گروه‌های آب دوستی که در ساختار این نوع پلی یورتان وجود دارد)، براقیت و سختی کم در فیلم نهایی، طولانی بودن زمان تهیه فیلم را دارند [۳]. بنابراین پلی یورتان‌های پایه آبی را اصلاح می‌کنند که در بیشتر مقالات مرتبط، این کار با استفاده از اکریلات‌هایی نظیر پلی متیل متاکریلات، اپوکسی اکریلات و ... انجام شده است.

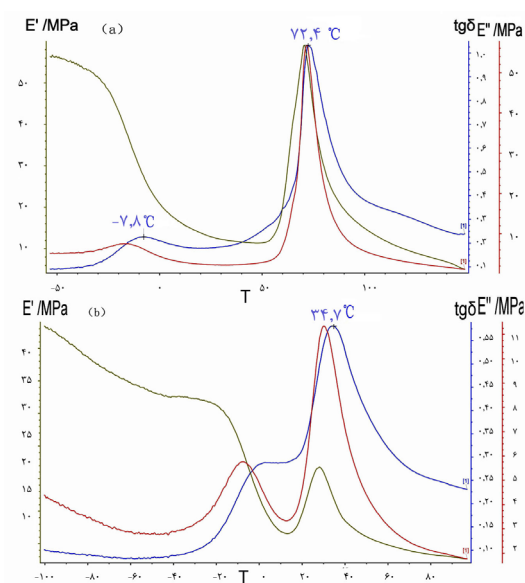
اکریلات‌ها مقاومت خوبی در برابر آب، خواص مکانیکی قابل تنظیم، هزینه کم و مقاومت سایش پایینی دارند. بنابراین کوپلیمر (هیبرید) پلی یورتان پایه آبی/ اکریلات به علت خواص هم‌افزایی (Synergistic Effect) دو پلیمر، مقاومت زیاد در برابر سایش، چقرمگی، مقاومت پارگی، مقاومت شیمیایی، خواص خوب در دمای پایین و خواص نوری مطلوب را دارد [۴]. در پژوهشی [۵] که در مورد ساختار و خواص پلی یورتان‌های پایه آبی/ اکریلات انجام گرفته، بهبود خواص با افزودن اکریلات بررسی شده است.

همان‌گونه که در شکل ۱ مشاهده می‌شود هر دو نمونه پلی یورتان پایه آبی و پلی یورتان پایه آبی/ اکریلات، دارای دو قله یعنی دو دمای انتقال شیشه‌ای هستند. در واقع بیانگر این است که سامانه‌ها دوفازی هستند؛ اما در پلی یورتان پایه آبی/ اکریلات این دو دما به هم نزدیک‌تر هستند. پس می‌توان نتیجه گرفت که سازگاری دو فاز سخت و نرم بهبود یافته است [۵].

## ۲ هیبریدهای پلی یورتان/ اکریلات

باید توجه کرد که مبحث هیبرید (Hybrid) و آمیخته (Blend)، کاملاً متفاوت هستند. منظور از رزین‌های هیبریدی رزین‌هایی است که بین دو جزء، در اینجا پلیمرها، پیوند شیمیایی برقرار است و در نتیجه محصول نهایی هیچ‌گونه جدایی فازی ندارد یا جدایی فازی حداقل است. در حالی که در آمیخته، عمل اختلاط ساده بین دو جزء، اتفاق افتاده است و در صورتی که دو جزء (پلیمر) سازگاری نداشته باشند، جدایی فازی در فیلم نهایی تهیه شده، رخ داده، تأثیر منفی بر خواص فیزیکی-مکانیکی همچون شفافیت کم، استحکام کششی پایین و عدم یکنواختی ظاهری در پوشش دارد [۶].

در پژوهشی که پابلو پرازو و همکارانش [۳] انجام دادند مشاهده شد که ذرات در هیبرید به شکل هسته و پوسته هستند یعنی جزء اکریلاتی هسته و پلی یورتان پوسته را تشکیل می‌دهد در حالی که آمیخته فیزیکی از این قانون پیروی نمی‌کند و ذرات با اندازه‌های مختلف هستند. یعنی اکریلات‌ها ذرات کوچک‌تر و پلی یورتان ذرات بزرگ‌تر هستند. در نوع هیبرید هر ذره شامل تمام اجزا است در حالی که در آمیخته هر ذره شامل فازی جداگانه است.



شکل ۱ آزمون DMA (a) WPU (b) PUA

آنیونی، کاتیونی و جفت یونی (Zwitterions) هستند [۸].

### ۲-۱-۱-۱-۱ آنیون‌های یورتانی

آنیون‌های پلی یورتانی به وسیله ترکیب دی‌ایزوسیانات‌های شامل گروه‌های یونی با دی‌ال‌های مرسوم یا ترکیب دی‌ال‌های دارای گروه‌های یونی با دی‌ایزوسیانات‌های مرسوم تهیه می‌شوند. دی‌ال‌های شامل گروه‌های یونی به‌طور وسیعی مطالعه شده‌اند که از بین آن‌ها گروه‌های سولفونیک، فسفریک و اسیدهای کربوکسیلیک بیشترین کاربرد را دارند [۸-۱۰].

### ۲-۱-۱-۲ کاتیون‌های یورتانی

کاتیون‌های پلی یورتانی اساساً از طریق واکنش دی‌ایزوسیانات‌ها با آلکیل دی‌ال‌های شامل نیتروژن یا با دی‌ال‌های شامل سولفور به دست می‌آیند. راه دیگر برای سنتز کاتیون‌های پلی یورتانی، جایگزینی دی‌ال‌های معمولی با دی‌آمین‌های شامل سولفور یا N-آلکیل دی‌آمین است. بنابراین، پلیمر به دست آمده، پلی (یورتان اوره) است.

### ۲-۱-۱-۳ جفت یونی

جفت یون به پلیمرهایی گفته می‌شود که در آن‌ها بارهای مثبت و منفی روی اتم‌های مختلف قرار می‌گیرند و در مجموع خنثی هستند. سنتز این یون‌ها کاملاً شبیه کاتیون‌ها است.

### ۲-۱-۲ سنتز پلی یورتان‌های آب پایه

سنتز پراکنه‌های یورتانی به چند روش متداول شامل فرایند امولسیون‌سازی یا تعلیق پیش‌پلیمر، فرایند استون، فرایند مذاب داغ و فرایند کتیمین-کتازین، انجام می‌گیرد [۱۱].

### ۲-۱-۲-۱ فرایند امولسیون‌سازی

بیشترین روش مورد استفاده در سنتز پراکنه‌های یورتانی، روش اول (امولسیون‌سازی پیش‌پلیمر) است. در توضیح مختصر این فرایند باید اشاره کرد که سنتز درون راکتور سه‌دهانه شامل هم‌زن، گاز نیتروژن و دماسنج انجام می‌گیرد. معمولاً ابتدا پلی‌ال مدنظر مانند پلی‌پروپیلن گلایکول (وزن مولکولی ۲۰۰۰) به همراه مرکز یونی مانند دی-متیلول پروپیونیک اسید (DMPA) به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد درون راکتور خشک همراه با گاز نیتروژن مخلوط می‌شود. سپس دی‌ایزوسیانات مانند ایزوفورن دی‌ایزوسیانات به همراه کاتالیزور دی‌بوتیل‌تین-دی‌لورات (DBTDL) که در چند قطره NMP (cc) ۱۰ خشک حل شده، قطره قطره

تصاویر TEM نشان داد که آمیزه هیبریدی حاصل از پیوند شیمیایی بین اجزا است به طوری که سامانه‌ای همگن و یکنواخت تشکیل می‌شود. همچنین، اندازه ذرات با افزایش مقدار آکریلات در هیبرید، کاهش می‌یابد (شکل ۲).

هیبریدهای پلی یورتان آبی/آکریلات، سامانه‌های دو جزئی و در واقع کوپلیمری از پلیمرهای آکریلاتی و پلی یورتان‌ها هستند.

### ۲-۱-۲ پلی یورتان آب پایه

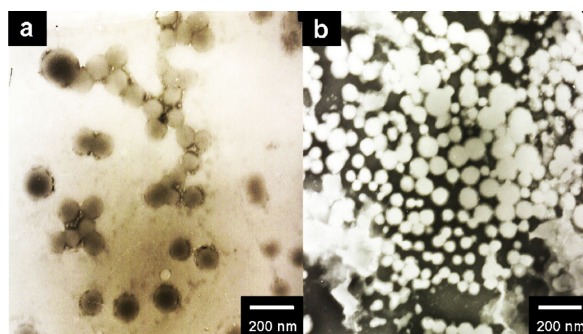
به طور کلی پلی یورتان‌ها طبیعت آب‌گریز دارند و در آب حل نمی‌شوند؛ بنابراین، برای پراکنده کردن آن‌ها در آب باید ساختارشان اصلاح شود. این کار با وارد کردن گروه‌های یونی یا اجزای آب‌دوست غیر یونی به ساختار آن‌ها انجام می‌شود [۷].

### ۲-۱-۲ ساختار پلی یورتان‌های پایه آبی

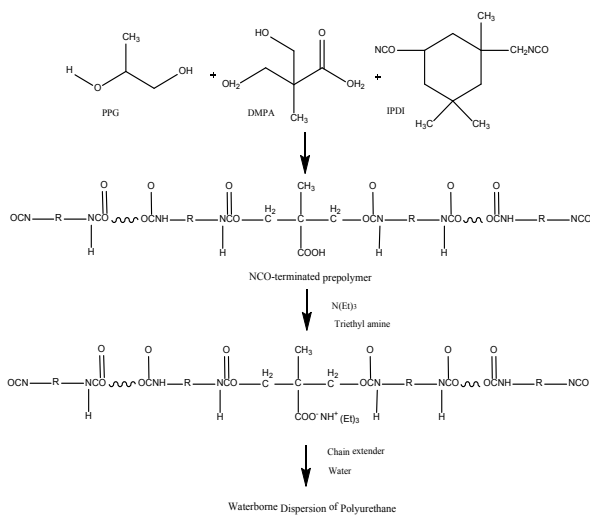
پلی یورتان‌های پایه آبی از دو قسمت کلی تشکیل شده‌اند:

- بدنه اصلی زنجیر پلی یورتان
- امولسیون کننده

امولسیون کننده‌ها، موادی آب‌دوست و دومحیط دوست (Amphiphilic) هستند و منجر به توزیع خوب پلی یورتان در آب و پایداری آن می‌شوند. در واقع قسمت سخت (شامل دی‌ایزوسیانات و زنجیر افزایشنده) و گروه‌های یونی، آب‌دوست هستند و قسمت‌های نرم (شامل پلی‌ال) نقش آب‌گریز را ایفا می‌کنند. گروه‌های یونی یا به شکل عامل واکنش (دی‌ال‌های یونی یا دی‌ایزوسیانات‌های یونی) یا از طریق پلیمر شدن پلی یورتان با واکنشگر یونی، وارد زنجیر می‌شوند. امولسیون کننده‌های داخلی شامل مراکز غیر یونی مانند پلی اتیلن اکسید و مراکز یونی مانند



شکل ۲ تصاویر TEM، (a) هیبرید ۵۰/۵۰ آمیخته ۵۰/۵۰ [۳]



شکل ۳ روش سنتز پلی یورتان پایه آبی به روش امولسیون سازی [۱۲]

متاکریلات، هیدروکسی بوتیل آکریلات، هیدروکسی اتیل آکریلات می‌توانند در ساختار پلیمر وجود داشته باشند. البته تنها از مونومرهای هیدروکسیل دار در ساختار پلیمری استفاده نمی‌شود، بلکه سایر مونومرهای آکریلاتی یا هیبرید عامل دار (مثل گلیسیدیل متاکریلات)، با توجه به کاربری نهایی مورد استفاده قرار می‌گیرند. نوع مونومرها، مقدار هر یک از آن‌ها، توالی افزودن آن‌ها، دمای راکتور، زمان خوراک‌دهی، نوع کاتالیزور به کار رفته، شرایط انجام واکنش، نکاتی هستند که تأثیر بسیار زیادی بر خواص پلی‌ال و فیلم یورتانی نهایی خواهند داشت. هر یک از عوامل فوق برشاخه‌ای شدن (Branching)، مقدار ژل (Gel Content)، جرم مولکولی و توزیع مونومر در زنجیره مؤثرند. خواص عمومی رزین، همچون نفوذپذیری، دمای انتقال شیشه‌ای ( $T_g$ ) و انعطاف‌پذیری را می‌توان با توجه به نوع مونومرها تنظیم کرد.

خواص مفیدی که مونومرهای متداول ایجاد می‌کنند به این شکل است:

- استایرن: افزایش آب‌گریزی، کاهش قیمت، افزایش سختی
- مونومرهای قطبی فاقد گروه‌های هیدروکسیل (مثل کربوکسیلیک مونومرها): افزایش مقاومت کششی و درصدکشش
- مونومرهای آلیل‌الکیلی: افزایش جرم مولکولی البته

اضافه می‌شود. پس از گذشت ۳ تا ۴ ساعت پیش پلیمر حاوی گروه‌های NCO تشکیل می‌شود. در این لحظه دمای سامانه را تا حدود ۶۰ درجه سانتی‌گراد کاهش داده سپس، تری‌اتیل‌آمین (عامل خنثی‌کننده اسید) اضافه می‌شود و هم‌زدن به مدت ۶۰-۲۰ دقیقه ادامه می‌یابد و در آخر آب وارد مجموعه می‌شود [۱۲]. شکل ۳ روش سنتز را نشان می‌دهد.

### ۲-۲-۱-۲ فرایند استون

فرایند استون نیز مانند روش امولسیون سازی است. با این تفاوت که در سامانه بعد از افزودن پلی‌ال و مرکز یونی، استون اضافه می‌شود و در انتها پلیمر پلی یورتان پایه آب به دستگاه تبخیر روتاری منتقل شده، در دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد و تحت خلأ، استون تبخیر می‌شود.

### ۲-۲-۱-۲ فرایند مذاب داغ

فرایند مذاب داغ به این صورت انجام می‌گیرد که درپوشی (End Capping) از اوره روی پیش پلیمر پلی یورتان گذاشته می‌شود و در دمای حدود ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد در آب پخش و فرمالدهید به عنوان زنجیر افزایش‌دهنده در مجاورت آب استفاده می‌شود که پلی یورتان اوره به دست می‌آید.

### ۲-۲-۱-۲ فرایند کتیمین-کتازین

نوعی از فرایند اختلاط پیش پلیمر، روش کتیمین-کتازین است که از زنجیرافزاینده دی‌آمین بلوکه شده با کتون (کتیمین) یا هیدرازین بلوکه شده با کتون (کتازین) استفاده می‌شود که به طور مستقیم با پیش پلیمر مختوم به NCO واکنش می‌دهد. در واقع در طول مرحله پخش آب، کتیمین یا کتازین آب کافت شده، به ترتیب دی‌آمین یا هیدرازین، آزاد و منجر به گسترش زنجیره خواهد شد.

### ۲-۲ آکریلات

آکریلات‌ها یا به عنوان پلی‌ال به ایزوسیانات برای تهیه پیش پلیمر پلی یورتانی یا به شکل پلیمر به پلیمر نهایی یورتانی برای تشکیل کوپلیمر اضافه می‌شوند. شایان گفتن است که پلی‌ال‌های آکریلاتی به اندازه پلی‌ال‌های اتری و استری کاربرد ندارند.

### ۲-۲-۱ تهیه پلی‌ال‌های آکریلاتی

پلی‌ال‌های آکریلاتی همچون اغلب آریلیک‌ها به وسیله پلیمر شدن رادیکالی تهیه می‌شوند. هر مونومر آکریلاتی حاوی گروه‌های هیدروکسیل همچون هیدروکسی اتیل

بعد از این مراحل در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد خنثی‌کننده تری‌اتیل‌آمین به درون واکنش ریخته، به مدت ۳۰ دقیقه هم‌زده می‌شود. سپس مونومرهای آکریلاتی به مخلوط واکنش اضافه می‌شود. به‌طورمثال در پژوهشی که سال ۲۰۱۰ گروه مهندسی شیمی دانشگاه جیانگسو چین انجام دادند، از مخلوط بوتیل‌آکریلات و متیل‌متاکریلات استفاده کردند. سپس مخلوط مونومر/پیش‌پلیمر در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد در آب دوبار تقطیر توزیع و در ادامه AIBN (شروع‌کننده) وارد سامانه می‌شود [۱۴].

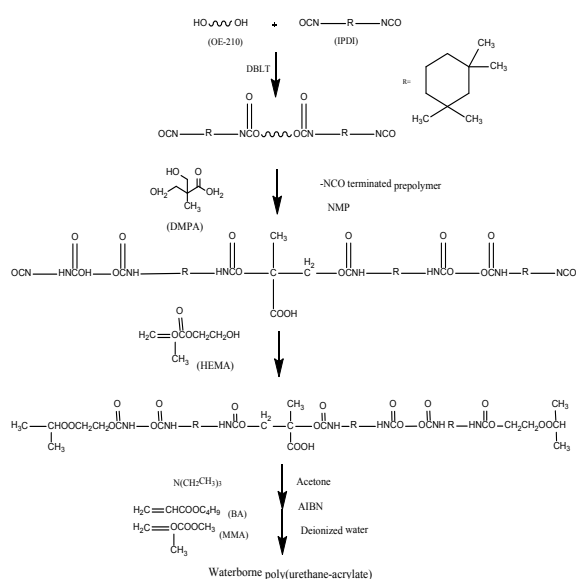
شکل ۴ طرح‌واره روند سنتز پلی‌یورتان آبی/آکریلات را نمایش می‌دهد.

### ۲-۳-۲ روش نیمه‌امولسیون

در این روش اندازه ذرات از حالت قبل کوچک‌تر خواهد بود و در تنش‌های بالا مثل فراصوت (Ultrasound) یا هم‌زن‌هایی فشار بالا، تهیه می‌شوند [۱۵]. در واقع روش سنتز، همانند روش امولسیون‌سازی است. با این تفاوت که قبل از اضافه کردن فاز آبی (بعد از افزودن HEMA) هم‌زدن به مدت ۳۰ دقیقه در شرایط فراصوت انجام خواهد شد.

### ۲-۴ بررسی روند بهبود خواص هیبریدهای WPUA

در توضیح خواص و کارایی پلی‌یورتان‌های آبی/



شکل ۴ سنتز پلی‌یورتان پایه آبی/آکریلات [۱۴]

بسته به نوع پوشش و خواص مورد نیاز جرم مولکولی پلی‌ال تنظیم می‌شود. به‌عنوان مثال برای تهیه پوشش با براقیت بالا، باید جرم مولکولی حداکثر حدود ۱۰۰۰ باشد، از طرفی برای رسیدن به خواص فیزیکی-مکانیکی همچون چقرمگی بالا باید جرم مولکولی بالاتر از ۱۵۰۰۰ باشد.

### ۲-۲-۲ تهیه پلیمرهای آکریلاتی پایه آبی

سنتز پلیمرهای آکریلاتی به دو روش امکان‌پذیر است.

#### ۲-۲-۲-۱ روش حلالی

پراکنده کردن درون آب و استخراج حلال که این روش، چندمرحله‌ای بوده، هزینه بالایی دارد. لازم به ذکر است که این روش خواص منحصر به فردی ارائه می‌دهد.

#### ۲-۲-۲-۲ پلیمر شدن امولسیون مونومرهای آکریلاتی

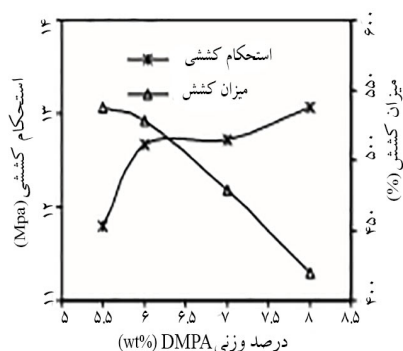
قدم اول تنظیم خواص مورد نظر و انتخاب نوع مونومرها، تعیین عدد هیدروکسیل با توجه به مونومرهای مورد استفاده است. در قدم بعدی پلیمر شدن امولسیون مونومرها انجام می‌گیرد. در پلیمر شدن امولسیون مونومرهای آکریلیکی، به منظور تهیه رزین‌های متداول صنعت پوشش و رنگ، رسیدن به جرم مولکولی زیاد، مزیت مهم تلقی می‌شود. هر چه جرم مولکولی بیشتر باشد، مقاومت حلالی بالاتر خواهد بود [۱۳].

#### ۲-۳ سنتز هیبرید پراکنده‌های پلی‌یورتانی/آکریلات

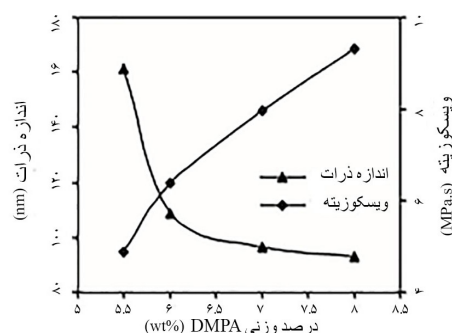
برای سنتز این هیبریدها از روش‌های امولسیون و نیمه‌امولسیون استفاده شده که رایج‌ترین آن‌ها روش امولسیون است که در ادامه توضیح داده می‌شود.

#### ۲-۳-۱ روش امولسیون‌سازی

در این روش، پلیمر شدن در راکتور چهار دهانه ۲۵۰ ml شامل دماسنج، همزن مکانیکی، چگالنده و لوله خشک‌کننده (Drying Tube) انجام می‌گیرد. به این ترتیب که پلی‌ال مانند پلی‌استر GE-۲۱۰ و دی‌ایزوسیانات مانند ایزوپرن دی‌ایزوسیانات و کاتالیزوری مثل DBTDL به درون راکتور خشک ریخته می‌شوند و تا دمای حدود ۸۵ درجه سانتی‌گراد به مدت دو ساعت هم‌زده می‌شوند تا پیش‌پلیمر پلی‌یورتانی مختوم به گروه NCO ظاهر شود. سپس مقداری DMPA (مرکز یونی و در واقع امولسیون‌کننده) در NMP حل و به سامانه اضافه می‌شود. پس از گذشت دو ساعت، دمای واکنش را تا ۶۰ درجه سانتی‌گراد کاهش داده، هیدروکسی‌اتیل‌متاکریلات (HEMA) به صورت قطره قطره اضافه شده، پس از پنج ساعت پیوندهای اتیلنی پدیدار می‌شوند.



شکل ۶ میزان استحکام کششی و کشش هیبرید پلی یورتان پایه آبی / آکریلات با افزایش درصد وزنی DMPA [۱۶]



شکل ۵ اثر DMPA بر گرانروی و اندازه ذرات [۱۶]

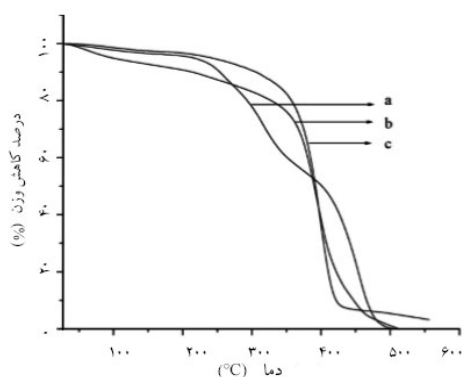
همچنین نتایج آزمون SEM (شکل ۹) هم حاکی از آن است که اندازه ذرات در حالت آمیزه فیزیکی بزرگتر و در حدود ۲-۴ میکرومتر است. در نوع هیبریدی با افزایش جزء وزنی آکریلات، دامنه فازی بزرگتر شده و سازگاری بین آکریلات و WPU کاهش می یابد پس نسبت ۵۰:۵۰ این دو، توزیع ذرات ریزتر (Finer) و آمیزه یکنواخت تر و در واقع سازگاری عالی بین دو فاز را نتیجه می دهد [۱۷].

در ادامه بحث تأثیر میزان آکریلات می توان اشاره کرد اگر به طور مثال از آکرلیک اسید استفاده شده باشد، پایداری گرمایی با افزایش میزان آکرلیک اسید (AA) کاهش می یابد (شکل های ۱۰ و ۱۱) و از طرفی سختی

آکریلات، باید گفت که هر کدام از اجزا تأثیر چشمگیر کاهش یا افزایشی بر این هیبریدها دارند. به طور مثال افزایش میزان دی متیلول پروپیونیک اسید (DMPA) سبب کاهش اندازه ذرات در امولسیون ولی افزایش گرانروی خواهد شد (شکل ۵).

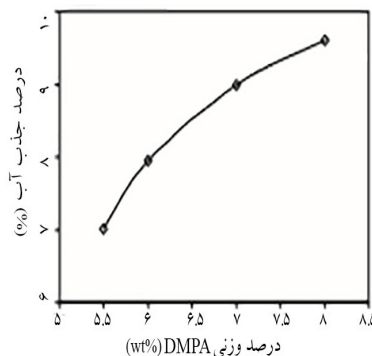
همان طور که در شکل ۶ مشخص است، در مورد فیلم های ریخته گری، استحکام کششی، افزایش ولی میزان کشیدگی، کاهش می یابد. همچنین ظرفیت جذب آب با مقدار DMPA رابطه مسقیم خواهد داشت (شکل ۷) [۱۶]. عامل موثر دیگر نسبت های وزنی آکریلات و WPU است که مقدار بهینه که Athawale و همکارانش در سال ۲۰۰۹ ارائه کردند نسبت ۵۰:۵۰ بود [۱۷].

همان طور که از شکل ۸ پیداست به علت برهم کنش قوی آکریلات و پلی یورتان پایه آب، ترکیب ناشی از این دو، شاخص حرارتی بالاتری دارد. همچنین نوع هیبریدی به دلیل پیوندهای شیمیایی در مقایسه بانوع آمیزه فیزیکی پایداری گرمایی بیشتری خواهد داشت.



A: پلی یورتان پایه آب  
B: آمیزه فیزیکی پلی یورتان پایه آبی / آکریلات بانسبت وزنی ۵۰/۵۰  
C: هیبرید امولسیون پلی یورتان پایه آبی / آکریلات بانسبت وزنی ۵۰/۵۰

شکل ۸ منحنی TGA [۱۶]



شکل ۷ میزان جذب آب با تغییر میزان درصد وزنی DMPA [۱۶]

خواص ظاهری و حتی مکانیکی خود را از دست می‌دهند. برای تهیه این گونه از هیبریدها، همانند روش امولسیون برای هیبریدهای پلی یورتان آبی/آکریلات عمل می‌شود. با این تفاوت که بعد از پایان تمام مراحل، فیلم تهیه شده تحت تابش لامپ جیوه فرابنفش (۴۰۰ وات) در دمای اتاق و مدت زمان لازم قرار گرفته، در مجاورت آغازگر نوری مناسب مانند ۲-هیدروکسیل-۲-متیل پروپوفنول پخت صورت می‌گیرد. سپس ۴۸ ساعت به فیلم داده تا آب موجود در نمونه خارج شود [۱۹].

در واقع می‌توان گفت پخت پذیر کردن هیبریدهای پلی یورتان آبی / آکریلات در دو مرحله انجام می‌شود:

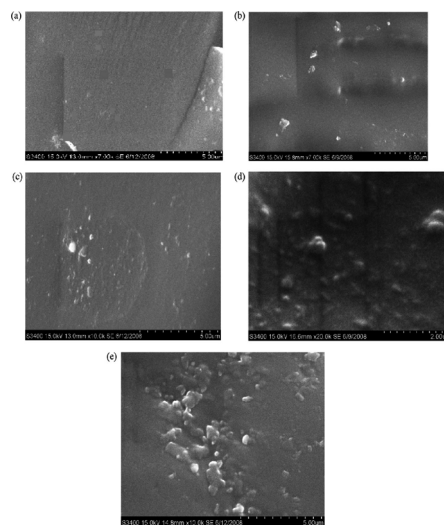
(۱) تبخیر سریع آب (Water Flash-off) و

(۲) فرایند پخت با تابش فرابنفش.

مرحله اول شامل تشکیل شبکه‌های فیزیکی به وسیله واکنش‌های درون مولکولی قوی و تشکیل پیوندهای هیدروژنی در طی عملیات تبدیل امولسیون به فیلم است و در مرحله دوم نیز شبکه‌های شیمیایی ناشی از پلیمر شدن رادیکالی بین شروع کننده نوری و پیوندهای دوگانه آکریلاتی خواهد بود [۲۰].

#### ۴ کاربرد

به‌طور کلی پلی یورتان‌های توزیع شده در آب طی سال‌های اخیر کاربردهای زیادی پیدا کرده‌اند و دامنه کاربرد آن‌ها بیشتر در زمینه چسب و روکش است. این مواد پلیمری با کمترین مقدار حلال یا بدون آن، قابلیت تشکیل فیلم در دمای محیط را دارند. در پلی یورتان‌ها

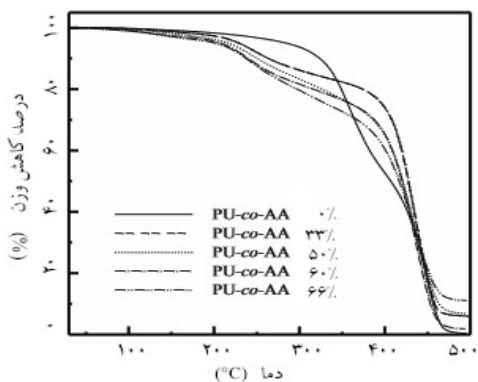


شکل ۹ تاثیر مقدار آکریلات با استفاده از نتایج آزمون SEM برای هیبرید [۱۷]

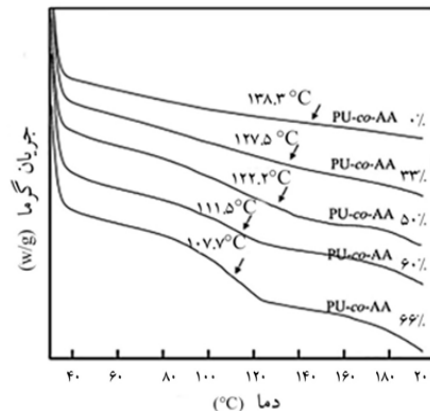
نیز افت می‌کند. با توجه به منحنی TGA می‌توان دریافت که دمای انتقال شیشه‌ای ( $T_g$ ) به طور قطعی به میزان آکرلیک وابسته است. در واقع محدوده  $T_g$  بین ۱۰۷/۷-۱۳۸/۳ درجه سانتی‌گراد متغیر بوده، با افزایش آکرلیک اسید کاهش می‌یابد [۱۸].

#### ۳ هیبریدهای پلی یورتان آب پایه / آکریلات پخت پذیر با تابش

پخت پذیر کردن این دسته از مواد بیشتر برای صنعت پوشش حائز اهمیت است؛ زیرا پوشش‌ها در معرض نور خورشید و اشعه فرابنفش بعد از گذشت زمان،



شکل ۱۱ TGA برای ترکیب درصدهای متفاوتی از آکرلیک اسید [۱۸].



شکل ۱۰ DSC برای ترکیب درصدهای متفاوتی از آکرلیک اسید [۱۸].



شکل ۱۳ پلی یورتان پایه آبی / آکریلات برای روکش نهایی چرم [۲۸]

فلزات به ویژه در صنعت خودروسازی و پوشش‌هایی مناسب برای چوب است. همچنین این مواد در صنعت کفپوش مانند کفپوش سالن‌های ورزشی و مکان‌های پر رفت و آمد به دلیل دارا بودن مقاومت سایشی عالی کاربرد دارند (شکل‌های ۱۴-۱۲) [۲۸-۲۶].

### ۵ نتیجه گیری

هیبریدهای پلی یورتان پایه آبی زیرمجموعه نسبتاً جدیدی از پلی یورتان‌ها هستند. این مواد به دلیل عاری از حلال بودن یا حاوی کمترین مقدار حلال و در نتیجه عدم تولید مواد فرار آلی (VOC)، در راستای بهبود شرایط زیست محیطی مورد استفاده قرار می‌گیرند. این مواد با وجود برخورداری از مزایا، معایبی مانند براقیت کم فیلم‌های حاصل از آن‌ها، جذب رطوبت بالا و سریع، مقاومت سایشی و پارگی کم و حلال‌پذیری اندک دارند. برای رفع این عیوب از موادی که دارای گروه‌های آکریلاتی هستند مانند بوتیل آکریلات استفاده می‌کنند. هیبریدهای پلی یورتان آب پایه / آکریلات دارای شفافیت خوب، خواص مطلوبی در دم‌ای پایین و مقاومت شیمیایی، سایشی و پارگی بالاتری نسبت به پلی یورتان پایه آبی خالص هستند. برای ساخت این هیبریدها روش‌های امولسیون و نیمه‌امولسیونی کاربرد دارد که در بیشتر تحقیقات روش امولسیون‌سازی ارجح است. امروزه گروه جدیدی از این هیبریدها، هیبریدهای پلی یورتان پایه آبی پخت‌پذیر با تابش به خصوص در صنایع روکش در مواردی که در محیط باز و در معرض نور خورشید هستند، اهمیت زیادی پیدا کرده‌اند. به طور کلی این مواد علاوه بر پوشش‌ها در صنایع مختلف رنگ، چسب و چرم مصنوعی کاربرد دارند.



شکل ۱۲ کاربرد پلی یورتان پایه آبی / آکریلات در صنعت کفپوش [۲۸]

استفاده از حلال به دلیل حساسیت لایه زیرین و احتمال اشتعال‌پذیری مطلوب نیست. به همین منظور برای رفع این مشکل از آب به عنوان جایگزین حلال استفاده می‌شود. از سوی دیگر اصلاح خواص پلی یورتان‌های پایه آبی و جبران معایبی چون براقیت کم فیلم نهایی، به وسیله آکریلات‌ها انجام می‌گیرد.

پلی یورتان‌های پایه آبی / آکریلات به علت عدم آلودگی و سمیت، خواص مکانیکی عالی مانند سختی بالا، مقاومت شیمیایی مناسب در شاخه‌های مختلف کاربرد دارند. از جمله در صنعت مبلمان، دیودهای نوری، سلول‌های خورشیدی و مواد فتوکرومیک [۲۱، ۲۲]. کاربرد عمده هیبریدهای پلی یورتان پایه آبی / آکریلات در پوشش‌هایی با خاصیت ضد خوردگی مخصوصاً در صنعت خودرو، چسب کفش به علت خاصیت چسبندگی خوب [۲۳، ۲۴]، چرم مصنوعی برای استفاده در لباس، کیف و... [۲۵]، در روکش‌ها به ویژه روکش‌هایی با خاصیت چسبندگی عالی به بسیاری از سطوح از جمله



شکل ۱۴ روکش صنعتی مناسب برای چوب از جنس هیبریدهای پلی یورتان پایه آبی / آکریلات [۲۸]



## مراجع:

1. Pengling L., Hui R., Fengxian. Q., Jicheng X., Zongping Y., Pengfei Y., Binbin X., Yan J., Dongya Y., "Preparation and Properties of Graphene Oxide-modified Waterborne Polyurethane-acrylate Hybrids", *Polym. Plast. Technol. Eng*, 53, 1408-1416, **2014**.
۲. سید محمد سید محقق، مهدی باریکانی و علی اکبر انتظامی. "روش نوین تهیه‌الاستومرهای پلی‌یورتانی پراکنده در آب و بررسی اندازه ذرات و ویسکوزیته"، نهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران، ۱۳۸۳.
3. Pablo J. P., Pablo S. A., Oscar R. P., Jorge V., Carlos A. C., Fernando G., Javier I. A., "Waterborne Polyurethane/acrylate: Comparison of Hybrid and Blend Systems." *Prog. Org. Coat*, 72, 429-437, **2011**.
4. Sultan M., Haq Nawaz B., Zuber M., Barikani M., "Synthesis and Characterization of Waterborne Polyurethane Acrylate Copolymers", *Korean. J. Chem. Eng*, 30, 488-493, **2013**.
5. Wu Z., Guo Q., Jia R., Liu F., "Structure and Properties of UV-curable Waterborne Polyurethane/acrylate Composite Resin", *Adv. Mat. Res*, 177, 677-681, **2011**.
6. Tong Z., Wenjian W., Xiaojie W., Yuping M., "Effect of Average Functionality on Properties of UV-curable Waterborne polyurethane-acrylate." *Prog. Org. Coat*, 68, 201-207, **2011**.
7. Hong C., Dongzhong C., Quli F., Xuehai Y., "Synthesis and Properties of Polyurethane Ionomers Based on Carboxylated-Polycaprolactone", *J. App. Poly. Sci*, 76, 2049-2056, **2000**.
8. Honarkar H., "Waterborne Polyurethanes: A review", *J. Dispers. Sci. Technol*, 39, 507-516, **2018**.
- [9] Kakati. D. K., Gosain R., George, M. H. "New Polyurethane ionomers Containing Phosphonate Groups", *Polymer*, 35, 398-402, **1994**.
10. Visser S. A., Cooper S. L., "Comparison of the Physical Properties of Carboxylated and Sulfonated Model Polyurethane Ionomers", *Macromolecules*, 24, 2576-2583, **1991**.
۱۱. هنگامه هنرکار، "مروری بر پلی یورتان‌های پایه آبی"، مجله پژوهش و توسعه فناوری پلیمر ایران، ۴، ۵-۱۶، ۱۳۹۵.
12. Cakic S. M., St amenkovic J. V., Djordjevic D. M., Ristic I. S., "Synthesis and Degradation Profile of Cast Films of PPG-DMPA-IPDI Aqueous Polyurethane Dispersions Based on Selective Catalyst", *Polym. Deg. Stab*, 94, 2015-2022, **2009**.
13. <https://www.pushrang.com/forum/showthread.htm>, **2017**. <http://php?tid=34&pid=43#pid43.htm> available in February **2017**.
14. Dongmei W., Fengxian Q., Heping X., Jingli Z., Dongya Y., "Preparation, Characterization, and Properties of Environmentally Friendly Waterborne Poly (Urethane Acrylate)/Silica Hybrids", *J. Appl. Polym. Sci*, 119, 1683-1695, **2011**.
14. Dongmei W., Fengxian Q., Heping X., Jingli Z., Dongya Y., "Preparation, Characterization and Properties of Environmentally Friendly Waterborne Poly (Urethane Acrylate)/Silica Hybrids." *J. Appl. Polym. Sci*, 119, 1683-1695, **2011**.
15. Ravindra U., Elise D. C., Costantino C., Christian G., Timothy F. L. Mc., Elodie B. L., "Synthesis of Acrylic- polyurethane Hybrid Latexes by Miniemulsion Polymerization and Their Pressure-sensitive Adhesive Applications", *Macromolecules*, 44, 2632-2642, **2011**.
16. Guo Y. H., Li Sh. C., Wang G. Sh., Ma W., Huang Z., "Waterborne Polyurethane/poly (N-butyl Acrylate-styrene) Hybrid emulsions: Particle Formation, Film Properties, and Application", *Prog. Organ. Coat*, 74, 24 8-256, **2012**.
17. Athawale V. D., Kulkarni M. A., "Preparation and Properties of Urethane/acrylate Composite by Emulsion Polymerization Technique", *Prog. Org. Coat*, 65, 392-400, **2009**.
18. Seul-Gi L., Jung-Mi C., Jae-Hwan C., Young-Hee L., Mohammad-Mizanur R., Han-Do K., "Preparation and Properties of Emulsifier/N-methylpyrrolidone Free Crosslinkable Waterborne Polyurethane-acrylate Emulsions for Footwear Adhesives. I. Effect of the Acrylic Monomer Content", *J. Appl. Polym. Sci*, 133, 43758, **2016**.
19. W. C. Lin., C. H. Yang., T. L. Wang., Y. T. Shieh., W. J. Chen., "Hybrid Thin Films Derived from UV-curable Acrylate-modified Waterborne Polyurethane and Monodispersed Colloidal Silica", *Exp. Polym. Let*, 6, 2-13, **2012**.
20. Jicheng X., Yan J., Tao Z., Yuting D., Dongya Y., Fengxian Q., Zongping Y., Pengfei Y., "Synthesis of UV-curing Water-Borne Polyurethane-acrylate Coating and Its Photopolymerization Kinetics Using FT-IR and Photo-DSC Methods", *Prog. Org. Coat*, 122, 10-18, **2018**.
21. Fang Z.H., Duan H.Y., Zhang Z.H., Wang J., Li D.Q., Huang Y.X., Shang J.J., Liu Z.Y., "Novel Heat-resistance UV Curable Waterborne Polyurethane Coatings Modified by Melamine", *Appl. Surf. Sci*, 257, 4765-4768, **2011**.
22. Suzana M. C., Jakov V. S., Dragan M. D., Ivan S. R., "Synthesis and Degradation Profile of Cast Films of PPG-DMPA-IPDI Aqueous Polyurethane Dispersions Based on Selective Catalysts", *Polym. Deg. Stab*, 94, 2015-2022, **2009**.
23. Joon-Suk Ch., Jongchul S., Sher Bahadar Kh., Eui Sung J., Haksoo H., "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, 110-116, **2011**.

24. Hsien-Tang C., Hui-Min Y., Chung-Shane L., "Synthesis, Morphology, and Properties of Waterborne M-TMXDI-based Anionic Polyurethane and Hybrids", *Polym. Sci*, 56, 247-256, **2014**.
25. Liu. R., Chen. Y., Fan. H., "Design, Characterization, Dyeing Properties, and Application of Acid-dyeable Polyurethane in the Manufacture of Microfiber Synthetic Leather", *Fib. Poly*, 16, 1970-1980, **2015**.
26. Zheng. G., Lu. M., Rui. X., Sun.Y., "The Effect of Acrylate on Structure and Properties of Waterborne Polyurethane Porous Coated Fabrics", *J. Appl. Poly. Sci.*, 135, 45783, **2018**.
27. Guikai Z., Ming L., Xiaoping R., Yongxin S., "In-situ Polyurethane/polyacrylate Microemulsion Formation: The Effects of Acrylic Content in Wood Coating Application", *Iran. Polym. J*, 26, 753-763, **2017**.
28. <https://www.bondpolymers.com/applications/polyurethane-leather.html>.