

Synthesis of Self-Colored Nano-Sized Water-Dispersion Polyurethane Coatings with Tunable Particle Size and Color: Anionomer vs. Cationomer

Fatemeh Rafiemanzelat* and Vahdat Adli

Department of Polymer Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Isfahan,
Postal Code 8174673441, Isfahan, Iran

Received: 26 February 2018, accepted: 18 January 2019

ABSTRACT

Keywords:

polyurethane anionomer,
polyurethane cationomer,
water dispersion,
self-colored polymer,
synthesis

Hypothesis: Due to the outstanding properties of polyurethanes (PUs) and their widespread uses in various industries such as coatings, adhesives, and on the other hand, increasing the environmental concern to reduce VOC during production or application of products, waterborne PUs have attracted much attention. **Methods:** In this study, a group of self-colored-PUs based on isophorone and hexamethylene diisocyanate, PEG-400 and an azo-diol were synthesized. Dimethylol propionic-acid (DMPA) and N-methyl-diethanolamine (NMDA) were used as internal ionic groups, and then converted to the corresponding anionomer or cationomer using triethylamine or iodomethane, and finally dispersed in water by addition of water (PUDs). The effect of the anionizing group type and location (inner block (C) or outer block (T)), degree of neutralization and solid content of PUDs was studied on their dispersion viscosity and stability, color and particle size. The thermal properties, morphology, scratch resistance, and color migration of polymer films were studied. These studies were performed by rotational viscometry, DLS, FTIR and NMR spectroscopy, XRD, DMTA, TGA and DSC techniques.

Findings: The results indicate that anionomers are orange to reddish-fire-brick, and show increased viscosity and reduced particle size by increasing solid content. They showed decreased viscosity and increased particle size by reducing the degree of neutralization. Polymers with DMPA-T block, in higher solids content, have higher dispersion stability and smaller particle size than polymers with DMPA-C block. The cationomers are reddish-brown to dark-magenta. Cationomers with NMDA-C block exhibited smaller particle size and thermal stability than polymers with NMDA-T block. Generally, anionomers exhibited greater dispersion stability, lower particle size, and higher water absorption, scratch resistance and thermal stability than cationomers. $T_{5\%}$ of PUD-DMPA-T and PUD-DMPA-C were 271°C and 250°C; respectively.

(*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: rafiemanzelat@chem.ui.ac.ir

Please cite this article using:

Rafiemanzelat. F. and Adli V., Synthesis of Self-Colored Nano-Sized Water-Dispersion Polyurethane Coatings with Tunable Particle Size and Color: Anionomer vs. Cationomer, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **31**, 521-539, 2019.

سنتز پوشش‌های پلی‌یورتانی پراکنه آبی نانواندازه خودرنگ با اندازه ذرات و رنگ تنظیم‌پذیر: آنیونومر در برابر کاتیونومر

فاطمه رفیع‌منزلت*، وحدت عدلی

اصفهان، دانشگاه اصفهان، دانشکده شیمی، گروه شیمی پلیمر، کد پستی ۸۱۷۴۶۷۳۴۴۱

دریافت: ۱۳۹۶/۱۲/۷، پذیرش: ۱۳۹۷/۱۰/۲۸

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال سی‌ویکم، شماره ۶،
صفحه ۵۳۹-۵۲۱، ۱۳۹۷
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883
DOI: 10.22063/JIPST.2019.1624

چکیده

فرضیه: با توجه به خواص بی‌نظیر و کاربردهای زیاد پلی‌یورتان‌ها در صنایع مختلف از قبیل پوشش‌ها و چسب‌ها و از سوی دیگر افزایش نگرانی‌های زیست‌محیطی درباره کاهش ترکیبات فرار در تولید یا کاربرد محصولات، پلی‌یورتان‌های پایه‌آبی توجه زیادی را جلب کرده‌اند. روش‌ها: در این پژوهش، پلی‌یورتان‌های خودرنگ پایه‌آبی بر پایه ایزوفوران دی‌ایزوسیانات و هگزامتیلن دی‌ایزوسیانات (PEG-400) و دی‌آل‌آزو با استفاده از دی‌متیلول پروپیونیک اسید (DMPA) یا N-متیل دی‌اتانول آمین (NMDA) به‌عنوان گروه یون‌کننده سنتز شدند. سپس به‌ترتیب با اضافه‌کردن تری‌اتیل آمین یا یدومتان، به آنیونومر یا کاتیونومر مربوط تبدیل شدند و با افزودن آب، پراکنه آبی تهیه شد. پس از آن، اثر نوع گروه یون‌کننده و موقعیت آن (قطعه درونی (C) یا بیرونی (T))، درجه خنثی‌سازی و مقدار جامد سامانه‌ها بر گرانروی و پایداری پراکنه، رنگ و اندازه ذرات پراکنه بررسی شد. همچنین خواص گرمایی، شکل‌شناسی، مقاومت به خراش و مهاجرت رنگینه فیلم‌های پلیمری، مطالعه شد. بررسی‌های لازم درباره فیلم‌های پلیمرها یا پراکنه آبی آن‌ها با روش‌های گرانروی‌سنجی چرخشی، پراکنندگی نور دینامیکی (DLS)، طیف‌سنجی‌های زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) و رزونانس مغناطیسی هسته (NMR)، پراش پرتو X (XRD)، تجزیه دینامیکی-مکانیکی گرمایی (DMTA)، تجزیه گرماوزن‌سنجی (TGA) و گرماسنجی پویایی تفاضلی (DSC) انجام شد.

یافته‌ها: نتایج نشان‌داد، آنیونومرها با تولید رنگ نارنجی تا قرمز شرابی، با ازدیاد مقدار جامد، افزایش گرانروی و کاهش اندازه ذرات را نشان دادند. با کاهش درجه خنثی‌سازی، کاهش گرانروی و افزایش اندازه ذرات دیده شد. پلیمرها با قطعه DMPA-T، با مقدار جامد بیشتر دارای پایداری پراکنه بیشتر و اندازه ذرات کوچک‌تری نسبت به پلیمرها با قطعه DMPA-C بودند. کاتیونومرها با تولید رنگ قرمز جگری تا بنفش تیره، برای نمونه‌های NMDA-C اندازه ذرات کوچک‌تر و پایداری گرمایی بیشتری نسبت به NMDA-T نشان دادند. به‌طورکلی، آنیونومرها پایداری پراکنه بیشتر، اندازه ذرات کوچک‌تر، جذب آب بیشتر، مقاومت به خراش و پایداری گرمایی بیشتری نسبت به کاتیونومرها نشان دادند. $T_{5\%}$ نمونه‌های PUD-DMPA-T و PUD-DMPA-C به‌ترتیب ۲۷۱ و 250°C بود.

واژه‌های کلیدی

آنیونومر پلی‌یورتان،
کاتیونومر پلی‌یورتان،
پراکنه آبی،
پلیمر خودرنگ
سنتز

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

frafiemanzelat@chem.ui.ac.ir

مقدمه

امروزه رنگ‌آمیزی محصولات پلیمری مانند پوشش‌ها، پلاستیک‌ها، چرم‌ها و الیاف پلی‌یورتانی (PU) با روش‌های سنتی مشکلاتی را ایجاد می‌کند. به‌عنوان مثال، مخلوط کردن رنگ‌دانه‌ها با رزین‌های PU در پوشش‌ها، مقاومت سایشی کم و روشنایی (وضوح و درخشندگی رنگ) ضعیفی را به‌دنبال دارد. رنگ‌آمیزی الیاف کشسان PU، که معمولاً با استفاده از رنگینه‌های پراکنده یا رنگینه‌های اسیدی در دمای زیاد و زمان طولانی انجام می‌شود، به‌صرف انرژی و هزینه زیاد منجر می‌شود. همچنین، این روش‌ها اغلب با محدودیت‌هایی از نظر سایه قابل دست‌یابی، اثر هسته (تجمع رنگ‌دانه)، سازگاری بین رنگینه و رزین، شست‌وشوی تجهیزات و مهاجرت رنگینه مواجه‌اند. بنابراین، استفاده از رنگ‌سازهای واکنش‌پذیر با قابلیت پیوند به PU و سنتز پلیمرهای خودرنگ پیشنهاد شده است [۱-۴].

از چند دهه گذشته، تقاضا برای پوشش‌های سازگار با محیط زیست مانند پوشش‌های با مقدار جامد زیاد، پایه‌آبی، پخت‌پذیر با UV و پودری به‌شدت افزایش یافته است. نگرانی‌های زیست‌محیطی مانند انتشار حلال‌های آلی فرار (VOC)، بازیافت یا مشکلات دفع ضایعات حلال‌ها و مقررات دولتی، عامل اصلی این رویکرد هستند [۵].

پلی‌یورتان‌ها دسته مهمی از مواد پلیمری هستند که بسیاری از خواص مطلوب برای کاربردهای متنوع در پوشش‌ها، چسب‌ها، درزگیرها، الاستومرها و پلاستیک‌ها را دارند. امروزه پوشش‌های PU در کاربردهای مختلف به‌عنوان پوشش فلزات و در خودرو، چوب، شیشه و بسیاری دیگر طراحی می‌شوند [۶]. با وجود اینکه پوشش‌های معمول PU پایه‌حلالی یا با مقدار جامد زیاد با موفقیت استفاده می‌شوند، رویکرد گسترده برای کاهش VOC، به تقاضای بیشتر برای سامانه‌های پایه‌آبی منجر شده است. بنابراین، سامانه‌های پراکنه آبی پلی‌یورتان (PUDs) اهمیت تجاری با کاربردهای متنوعی در پوشش‌ها، چسب‌ها، و پرداخت چرم یافته‌اند [۸-۶]. به‌ویژه می‌توان به PUDs متداول مانند پلیمرهای یونی خطی گرم‌انرم که با خشک‌شدن فیزیکی و به‌هم پیوستن و تجمع ذرات پراکنه خشک می‌شوند یا پلی‌یورتان-آکریلات‌های پخت‌شونده با UV اشاره کرد [۶]. در مقایسه با سامانه‌های مضر پایه‌حلالی، PUDs مزیت‌هایی از جمله مقدار VOC کم، سهولت استفاده به‌دلیل گرانی کم و مستقل از وزن مولکولی، نیازداشتن به ماده سطح‌فعال بیرونی، اشتعال‌ناپذیری و چسبندگی خوبی دارند [۹-۱۱]. به‌طور معمول، PUDs به شکل یونومر تهیه می‌شوند که گروه‌های اسیدی یا گروه‌های نیتروژن جانی دارند. این گروه‌ها نمک تشکیل داده و به افزایش استحکام مکانیکی نیز کمک می‌کنند [۱۸-۱۲].

پژوهش‌های بسیاری در زمینه سنتز سامانه‌های پراکنه آبی و شناسایی عوامل کنترل‌کننده خواص آن‌ها انجام شده است. با کنترل و ایجاد تنوع در ترکیب پیکره پلیمر و مواد تشکیل‌دهنده آن (پلی‌الها و سایر مونومرها) [۹،۱۱،۱۲]، افزودن نانومواد [۱۷،۱۸]، نوع، مقدار و موقعیت گروه یون‌کننده درونی [۱۵]، pH خنثی‌سازی، نوع عامل خنثی‌کننده، مقدار خنثی‌سازی، مقدار جامد [۱۳]، وزن مولکولی [۱۴]، سهم و نوع قطعه‌های آب‌دوست-آب‌گریز، متغیرهای فرایندی [۱۶] و عوامل فضایی به‌عنوان متغیرهای مهم می‌توان پایداری پراکنه، گرانیوی، اندازه ذرات، خواص تشکیل‌فیلم، خواص ضد رسوب و ضدخزه و برایت را ایجاد و کنترل کرد. همچنین، می‌توان در خواص کاربرد محصول تنوع ایجاد کرد [۲۴-۱۳،۱۹].

با توجه به اهمیت پلی‌یورتان‌های پایه‌آبی و نیز پلیمرهای خودرنگ، در پژوهش حاضر پلی‌یورتان‌های پایه‌آبی بر پایه رنگینه آزوی واکنش‌پذیر با ایزوسیانات تهیه شد. انتظار می‌رود، با ایجاد اتصالات یورتانی در ساختار، در کنار وجود گروه‌های یونی کربوکسیلات یا آمونیوم، پایداری گرمایی پوشش و چسبندگی آن افزایش یابد. همچنین، اثر خواص ساختاری این پلیمرها به‌ویژه، نوع گروه یونی (کاتیونومر در برابر آنیونومر) و اثر موقعیت آن بر ویژگی‌های ذرات پراکنه و فیلم حاصل، بررسی شد. این سامانه پراکنه آبی، پلیمری خودرنگ است که بدین ترتیب اثر تغییرات عوامل نامبرده بر تغییرات رنگ سامانه نیز قابل بررسی است. بر اساس مطالعات، این نوع بررسی و مقایسه هم‌زمان عوامل مزبور در سامانه‌های پراکنه آبی و نیز اثر نوع و موقعیت گروه یونی، به‌طور هم‌زمان در سامانه‌های پراکنه آبی، به‌ویژه سامانه‌های پراکنه آبی خودرنگ تاکنون بررسی نشده است. در ادامه، مقاومت به خراش پوشش و کارایی آن بر سطوح شیشه و چوب ارزیابی شد. از میان روش‌های متداول برای سنتز پلی‌یورتان‌های پراکنه آبی شامل فرایند استون، اختلاط پیش‌پلیمر، کتامین کتازین و اختلاط مذاب، روش به‌کار رفته در پژوهش حاضر روشی تلفیقی به‌شمار می‌آید و از نظر تشکیل قطعات و افزایش و اتصال زنجیرها مشابه هیچ یک از روش‌های نامبرده نیست.

تجربی

مواد

هگزامتیلن‌دی‌ایزوسیانات (HDI)، ایزوفوران‌دی‌ایزوسیانات (IPDI) دی‌متیلول پروپیونیک اسید (DMPA)، یدومتان، ۴-(۲-پیریدیل‌آزو)-

با پهنای نوار ۲ nm، سرعت پوشش ۲۰۰ nm/min و آشکارساز (PMT) photomultiplier tube، لامپ دوتریم و تنگستن و در ظرف کوارتزی انجام شد. آزمون مقاومت به خراش با دستگاه آزمون خراش مدل ERICHSEN 22-04-1R ساخت آلمان انجام شد. متوسط وزن مولکولی عددی (M_n) و وزنی (M_w) پلیمرها با دستگاه سوانگاری ژل تراوی Smartline System-Manager 5000-Knauer-GPC ساخت هلند، حلال THF، سرعت شویش ۰/۵ mL/min در دمای معمولی اندازه‌گیری شد. از پلی‌استیرین تک‌توزیعی به‌عنوان استاندارد استفاده شد.

روش‌ها

تهیه آنیونومر پلی‌یورتان پراکنه آبی با گروه یون‌کننده DMPA در قطعه درونی زنجیر (PUD-DMPA-C)

درون بالن ۲۵۰ mL دودهانه مجهز به همزن مکانیکی و ورودی نیتروژن، ۴ mL از NMP به ۲/۲۴ g ($0/016 \text{ mol}$) DMPA در دمای محیط اضافه شد. پس از افزایش دما تا ۶۰°C و انحلال DMPA، ۳/۰۷ mL ($0/019 \text{ mol}$)، ۳/۲۳ g و ۱/۲ برابر مولی) HDI به ظرف واکنش اضافه شد و دما به تدریج تا ۸۰°C افزایش یافت. پس از ۳ h ماندن در این دما، ۳/۱۶ g ($0/079 \text{ mol}$) PEG-400 حل‌شده در ۷ mL از NMP اضافه شد. پس از همگن‌شدن مخلوط واکنش، ۱۵/۶ mL ($0/072 \text{ mol}$)، ۱۶/۵۴ g IPDI اضافه و ۵ h در دمای ۸۰°C همزده شد. سپس، ۶/۱۲ g ($0/052 \text{ mol}$) HDI و ۰/۲۴ g ($0/001 \text{ mol}$) دی‌ال‌آزو همراه با ۶ mL از NMP به ظرف واکنش اضافه شد. پس از همگن‌شدن کامل مخلوط ۱۱/۲ mL ($0/053 \text{ mol}$)، ۱۱/۸۲ g IPDI اضافه شد. با گذشت ۵ h از گرمادهی در دمای ۸۰°C مخلوط واکنش گرانبه شد. پس از اطمینان از تکمیل واکنش با بررسی جذب گروه NCO به‌کمک FTIR، دما به ۴۰°C کاهش یافت. برای خنثی‌سازی گروه‌های کربوکسیلیک اسید موجود، نمونه با ۴۰ mL استون رقیق شد و با اضافه کردن ۲/۲۸ mL ($0/016 \text{ mol}$)، ۱/۶۵ g TEA و همزدن به مدت ۱ h در دمای ۴۰°C خنثی‌سازی انجام شد. محتویات ظرف به بشر انتقال یافت و در حالی که مخلوط واکنش با همزن مکانیکی با سرعت ۸۰۰ rpm همزده می‌شد، با قیف قطره‌چکان، طی ۳۰ min مقدار ۴۰۰ mL آب دوبار تقطیر به آن اضافه شد و ۳۰ min در دمای ۴۰°C همزده شد تا پراکنه آبی با مقدار جامد ۱۵٪ با ظاهری کدر (لاتکس‌مانند) به رنگ نارنجی تشکیل شد. در مراحل واکنش کنترل دما با استفاده از حمام روغن سیلیکونی ترموستات‌دار انجام شد. مقدار جامد طبق معادله (۱) محاسبه شد. به‌عنوان مثال، برای وزن واکنشگرهای استفاده‌شده در این واکنش معادل ۷۳/۴۴ g

رزول‌سینول (دی‌ال‌آزو) و تری‌اتیل‌آمین (TEA) همگی محصولات شرکت Merck آلمان و N-متیل‌دی‌اتانول‌آمین محصول شرکت Aldrich آمریکابدون خالص‌سازی بیشتر استفاده شدند. ۶،۱-هگزان‌دی‌ال (HDO) و پلی‌اتیلن‌گلیکول ۴۰۰ (PEG400) محصول شرکت Merck آلمان به مدت ۴ h در دمای ۹۰°C تحت خلأ دینامیکی خشک شدند. نتایج بررسی‌ها نشان داد، استفاده از سایر روش‌های خشک‌کردن مانند استفاده از تولوئن خشک و تقطیر آزوتروپ، مزیت بیشتری را ایجاد نمی‌کند. N-متیل‌پیرولیدون (NMP) و استون محصول شرکت Merck آلمان پس از هم‌خوردن روی باریم اکسید (Merck) به مدت یک شبانه‌روز، به ترتیب با روش تقطیر در خلأ و تقطیر ساده خشک شدند. تمام نمونه‌های خشک‌شده، درون ظرف دارای غربال مولکولی ۴ Å نگه‌داری شدند.

دستگاه‌ها

طیف زیرقرمز با طیف‌نورسنج Jasco FTIR 6300 ساخت ژاپن ثبت شد. بسامدهای انتقالی ارتعاشی در واحد عدد موجی (cm^{-1}) بود و نوارهای جذبی به شکل ضعیف (w)، متوسط (m)، دارای شانه (sh)، قوی (s) و پهن (br) مشخص شدند. طیف رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن ($^1\text{H NMR}$) با قدرت میدان ۴۰۰ MHz در دمای معمولی و حلال CDCl_3 با طیف‌سنج Bruker Avance 500 ساخت آلمان ثبت شد. آزمون‌های TGA و DSC با دستگاه Mettler TA 4000 ساخت سوئیس زیر جو نیتروژن به ترتیب با سرعت پوشش ۲۰ و ۱۰°C/min انجام شد. آزمون DMTA با دستگاه DMTA-Triton DMA Tritec2000 ساخت انگلستان، با سرعت پوشش ۵°C/min، بسامد ۱ Hz و زیر جو هوا انجام شد. بررسی پراش پرتو X با پراش‌سنج Bruker, D8 advance ساخت آلمان در طول موج ۱/۵۴۰۶ Å به‌وسیله لوله آند (Cu K_α) و با صافی Ni از زاویه ۵-۷۰° انجام شد. گرانبه‌های پراکنه آبی با گرانبه‌سنج Brookfield مدل DV-II+Pro ساخت آمریکا طبق دستورکار دستگاه در دمای ۲۵°C اندازه‌گیری شد. اندازه‌گیری‌ها با محور شماره ۳۴، سرعت چرخش ۱۴۰ rpm و ۸ mL از نمونه پراکنه آبی درون ظرف مخصوص دستگاه انجام شد.

متوسط اندازه ذرات پراکنه پلیمرها با دستگاه Zetasizer Nano ZS. Malvern مدل ZEN-3600، آشکارساز photodiode QE>۵۰٪، آشکارساز ساخت انگلستان در طول موج ۶۳۳ nm با تهیه محلول ۵٪ وزنی از سامانه پراکنه در آب مقطر در دمای محیط و در سلول پلی‌استیرنی اندازه‌گیری شد. اندازه‌گیری‌های مربوط به طیف‌نورسنجی نمونه‌های پلیمر خودرنگ با طیف‌نورسنج JASCO V-670 ساخت ژاپن

۶/۱۲ g (۰/۰۵۲ mol) HDO، ۰/۲۴ g (۰/۰۰۱ mol) رنگینه آزو و ۵ mL از NMP در دمای محیط اضافه شد. پس از افزایش دما تا ۶۰°C و همگن شدن مخلوط واکنش، ۱۳/۲۱ mL (۰/۰۶۳ mol)، ۱۴ g IPDI اضافه شد. سپس، دما به تدریج تا ۸۰°C افزایش یافت. پس از ۵ h گرمادهی، ۳۰ g (۰/۰۷۵ mol) PEG-400 در ۷ mL از NMP به تدریج اضافه شد. سپس، ۱۵/۷۳ mL (۰/۰۷۵ mol)، ۱۶/۶۷ g IPDI اضافه شد. پس از ۵ h گرمادهی در دمای ۸۰°C، ۲/۲۴ g (۰/۰۱۶ mol) DMPA در ۵ mL از NMP و ۲/۶۴ g (۰/۰۱۶ mol) HDI اضافه شد. پس از ۴ h گرمادهی مخلوط واکنش گرانو شد. پس از اطمینان از تکمیل واکنش به کمک FTIR دما به ۴۰°C کاهش یافت. سپس، نمونه با ۴۰ mL استون رقیق شد و با اضافه کردن ۲/۲۸ mL (۰/۰۱۶ mol) TEA (۱/۶۵ g) و همزدن به مدت ۱ h در دمای ۴۰°C خنثی‌سازی شد. محتویات ظرف به بشر انتقال یافت و در حال همزدن با سرعت ۸۰۰ rpm طی ۳۰ min مقدار ۴۰۰ mL آب دوبار تقطیر به آن اضافه شد و ۳۰ min در دمای ۴۰°C همزده شد تا پراکنه آبی با مقدار جامد ۱۵٪ با ظاهری شفاف به رنگ قرمز-آلبالویی تشکیل شود. بر اساس وزن کل واکنشگرها معادل ۷۳/۵۶ g، بر اساس معادله (۱) مقدار جامد ۱۵/۵۳٪ محاسبه شد. نسبت مولی دی‌ایزوسیانات‌ها (۰/۱۵۴ mol) نسبت به مول دی‌ال‌ها (۰/۱۴۴ mol) در کل واکنش ۱/۰۷ (تقریباً ۱ به ۱) بود. همچنین، درصد وزنی هر یک از اجزای شرکت‌کننده در واکنش نسبت به وزن کل اجزا به ترتیب DMPA ۳/۰۴٪، HDI ۳/۵۹٪، PEG ۴۰/۷۸٪، IPDI ۴۱/۶۹٪، HDO ۸/۳۲٪، TEA ۲/۲۴٪ و رنگینه آزو ۰/۳۳٪ بود.

تهیه کاتیونومرهای پلی‌یورتان با گروه یون‌کننده NMDA در قطعه بیرونی زنجیر (PUD-NMDA-T)

برای تهیه کاتیونومرها مانند روش قبل عمل شد با این تفاوت که به جای DMPA، از ۱/۸۸ g (۰/۰۱۶ mol) NMDA به‌عنوان گروه یون‌کننده استفاده شد. در مرحله خنثی‌سازی نیز مشابه مراحل گفته شده برای تهیه کاتیونومر در قطعه مرکزی عمل شد، تا پراکنه آبی با ظاهری کدر (لاتکس‌مانند) و رنگ قرمز-قهوه‌ای به دست آمد. وزن واکنشگرهای استفاده شده معادل با ۷۳/۸۳ g بود که بر اساس معادله (۱) مقدار جامد ۱۵/۵۸٪ محاسبه شد. همچنین، درصد وزنی هر یک از اجزای شرکت‌کننده در واکنش نسبت به وزن کل اجزا به ترتیب NMDA ۲/۵۵٪، HDI ۲/۵۵٪، PEG ۳/۵۷٪، HDI ۲/۵۵٪، IPDI ۴۱/۵۴٪، HDO ۸/۲۹٪، CH₃I ۳/۰۹٪ و رنگینه آزو ۰/۳۳٪ بود.

افزودن ۴۰۰ mL آب که ۴۰۰ g فرض شد، بر اساس معادله (۱) مقدار جامد ۱۵/۵۱٪ محاسبه شد (برای تهیه مقدار جامد متفاوت، مقدار آب از معادله (۱) محاسبه شد).

$$(1) \quad \text{مقدار جامد} = 100 \times [\text{مجموع وزن واکنشگرها} + \text{وزن آب} / \text{مجموع وزن واکنشگرها}]$$

نسبت مولی دی‌ال‌ها (۰/۱۴۸ mol) نسبت به دی‌ایزوسیانات‌ها (۰/۱۴۴ mol) در کل واکنش ۱/۰۳ (تقریباً ۱ به ۱) بود. همچنین، درصد وزنی هر یک از اجزای شرکت‌کننده در واکنش نسبت به وزن کل این اجزا به ترتیب DMPA ۳/۰۵٪، HDI ۴/۳۹٪، PEG-400 ۴۳/۰۳٪، IPDI ۳۸/۶۲٪، HDO ۸/۳۳٪، TEA ۲/۲۱٪ و رنگینه آزو ۰/۳۳٪ بود. درصد وزنی هر کدام از قطعه‌های تشکیل شده در هر یک از مراحل افزودن مونومرها به مخلوط واکنش، نسبت به وزن کل اجزا برای تمام پلیمرهای تهیه شده، مطابق جدول ۱ تخمین زده شد [۵،۲۱].

تهیه کاتیونومرهای پلی‌یورتان با گروه یون‌کننده NMDA در قطعه درونی زنجیر (PUD-NMDA-C)

برای تهیه کاتیونومرهای پراکنه آبی خودرنگ PUD-NMDA-C مانند روش قبل عمل شد با این تفاوت که به جای DMPA، از ۱/۸۸ g (۰/۰۱۶ mol) NMDA به‌عنوان گروه یون‌کننده استفاده شد. در مرحله خنثی‌سازی نیز به جای TEA، پس از رقیق‌سازی با استون، ۸ mL (۰/۱۲۸ mol)، ۸ برابر مولی، ۱۸/۲۴ g (۱۸/۲۴) یدومتان اضافه شد. مخلوط واکنش به مدت ۷۲ h در دمای ۷۰°C قرار داده شد. یدومتان اضافی با تقطیر در خلأ خارج شد (g ۲/۲۸ وزن اکی‌مولار یدومتان مصرف شده است). پس از انتقال به بشر در حال همزدن با سرعت ۸۰۰ rpm طی ۳۰ min مقدار ۴۰۰ mL آب دوبار تقطیر به آن اضافه شد و ۳۰ min در دمای ۴۰°C همزده شد تا پراکنه آبی با مقدار جامد ۱۵٪ با ظاهری کدر (لاتکس‌مانند) به رنگ بنفش (پوست‌پیزی) تشکیل شد. با توجه به وزن ۷۳/۷۱ g واکنشگرهای استفاده شده، بر اساس معادله (۱) مقدار جامد ۱۵/۵۶٪ محاسبه شد. همچنین، درصد وزنی هر یک از اجزا نسبت به وزن کل اجزای شرکت‌کننده در واکنش به ترتیب NMDA ۲/۵۵٪، HDI ۴/۳۸٪، PEG ۴۲/۸۷٪، IPDI ۳۸/۴۷٪، HDO ۸/۳۰٪، CH₃I ۳/۰۹٪ و رنگینه آزو ۰/۳۳٪ بود.

تهیه آنیونومر پلی‌یورتان پراکنه آبی با گروه یون‌کننده DMPA در قطعه بیرونی زنجیر (PUD-DMPA-T)

درون بالن ۲۵۰ mL مجهز به همزن مکانیکی و ورودی نیتروژن،

جدول ۱- ترکیب وزنی و مولی اجزای به‌کار رفته در سنتز پلیمرها و درصد وزنی هر قطعه تشکیل‌شده در هر مرحله از واکنش.

Table 1. The weight and molar composition of components used for synthesis of polymers and weight percent of each block formed during each step of reaction.

Sample (Ionic group in the internal block)	¹ H1	CH ₃ I	Azo diol	TEA	HDO	IPDI	PEG	HDI	DMPA or NMDA
	² S2	(mole)	(mole)	(mole)	(mole)	(mole)	(mole)	(mole)	(mole)
	³ H3	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)
	⁴ Hyd _{1,2}								
PUD-DMPA-C	9.69	-	0.001	0.016	0.052	0.125	0.079	0.019	0.016
	65.55	-	0.24	1.65	6.12	11.82 + 16.54	31.6	3.23	2.24
	24.75								
	75.24								
PUD-NMDA-C	10.03	0.016	0.001	-	0.052	0.125	0.079	0.019	0.016
	65.31	2.28	0.24	-	6.12	11.82 + 16.54	31.6	3.23	1.88
	24.66								
	75.34								
Sample (Ionic group in the external block)	⁵ H1	CH ₃ I	Azo diol	TEA	HDO	IPDI	PEG	HDI	DMPA or NMDA
	⁶ S2	(mole)	(mole)	(mole)	(mole)	(mole)	(mole)	(mole)	(mole)
	⁷ H3	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)
	⁸ Hyd _{3,2}								
PUD-DMPA-T	27.68	-	0.001	0.016	0.052	0.138	0.075	0.016	0.016
	63.45	-	0.24	1.65	6.12	14 + 16.67	30	2.77	2.24
	8.88								
	72.33								
PUD-NMDA-T	27.58	0.016	0.001	-	0.052	0.138	0.075	0.016	0.016
	63.21	2.28	0.24	-	6.12	14 + 16.67	30	2.64	1.88
	9.21								
	72.42								

درصد وزنی: (1) قطعه سخت در مرحله اول واکنش TEA + HDI + DMPA یا CH₃I + HDI + NMDA نسبت به وزن کل اجزا، (2) قطعه نرم در مرحله دوم واکنش PEG + IPDI نسبت به کل اجزا، (3) قطعه سخت در مرحله سوم واکنش HDO + Azo + IPDI نسبت به کل اجزا، (4) کل قطعه اول (دارای گروه یونی) و قطعه دوم (دارای PEG) که آب‌دوست فرض می‌شوند = H1 + S2، (5) قطعه سخت در مرحله اول واکنش IPDI + HDO + Azo نسبت به کل اجزا، (6) قطعه نرم در مرحله دوم واکنش PEG + IPDI نسبت به کل اجزا، (7) قطعه سخت در مرحله سوم واکنش DMPA + HDI + TEA یا CH₃I + HDI + NMDA نسبت به کل اجزا و (8) کل قطعه سوم (دارای گروه یونی) و قطعه دوم (دارای PEG) که آب‌دوست فرض می‌شوند = S2 + H3.

خلأ خشک شد. نواحی A و B روی فیلم، مطابق شکل ۱، تعیین و ناحیه A با شیشه ساعت به قطر ۲ cm پوشانده شد. در مرحله بعد، کل مجموعه به مدت ۲۴ h درون گرم‌خانه با دمای ۶۰°C قرار گرفت. نواحی A و B، از روی سطح شیشه جدا و ۰/۰۱۷ g از هر یک از نمونه‌های جداشده در اتانول حل شدند. بدین ترتیب، محلول ۰/۴۵٪ وزنی از نمونه‌های نواحی A و B تهیه شد. جذب مربوط به محلول‌های A و B با طیف‌نورسنج با سرعت پوشش ۲۰۰ mm/min

بررسی مهاجرت گرمایی رنگینه

برای برآورد مهاجرت گرمایی رنگینه، نمونه پراکنه آبی پلی‌یورتان روی صفحه شیشه‌ای با ابعاد ۱۲ × ۶ cm با روش ریخته‌گری محلول پوشش یافت. ابتدا، نمونه‌های پراکنه در قالب تفلونی با تبخیر حلال قالب‌گیری شدند. سپس، ۳ g از این فیلم در ۵ mL استون حل و روی صفحه شیشه‌ای کاملاً تمیز به‌طور یکنواخت ریخته شد. نمونه پوشش‌یافته به مدت ۷۲ h در دمای معمولی و سپس درون گرم‌خانه

نمونه فیلم پلیمری، در استون تهیه شد. سپس به کمک افشانه تفنگی روی سطح شیشه‌ای با ابعاد 20×10 cm افشانه شد. نمونه به مدت چهار روز در دمای محیط و درون گرم‌خانه خلأ به مدت 8 h قرار داده شد. فیلم پوشش یافته روی شیشه، در دستگاه آزمون خراش قرار گرفت و با اعمال نیروی تعریف شده تدریجی، نیروی آستانه برای ایجاد خراش به وسیله سوزن دستگاه روی فیلم تعیین شد. متوسط این نیرو برای سه مرتبه اندازه‌گیری به دست آمد. آزمون مشابه برای سطح چوب نیز انجام شد.

تهیه فیلم پلیمری برای آزمون‌ها

برای تهیه فیلم پلیمر برای آزمون‌ها، هریک از نمونه‌های پراکنه آبی با مقدار جامد مشخص، در قالب‌های تفلون با ابعاد $2 \times 4 \times 0.5$ cm ریخته شد. سپس به مدت 48 h در دمای معمولی و 24 h درون گرم‌خانه خلأ با دمای 70°C قرار گرفت. فیلم‌ها از قالب جدا شده و برای آزمون‌ها و مراحل بعد، بسته به نوع آزمون، به شکل فیلم، حل شده دوباره در حلال، یا ساییده شده استفاده شدند.

نتایج و بحث

تهیه پلی یورتان‌های پراکنه آبی

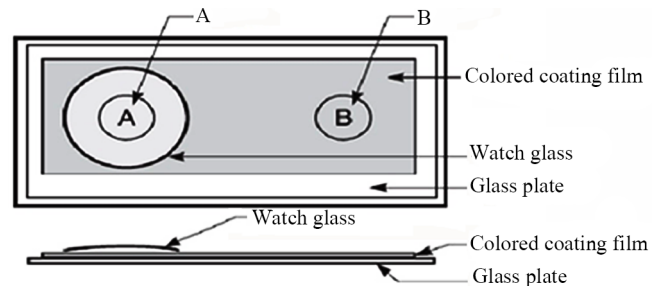
بررسی خواص فیلم و عوامل مؤثر بر خواص پراکنه

در این پژوهش، پلی یورتان‌های خودرنگ پایه آبی تهیه شدند و اثر عواملی مانند درجه خنثی‌سازی، نوع گروه یون‌کننده (کاتیونی-آنیونی)، مقدار و موقعیت آن (قطعه بیرونی (T) قطعه درونی (C) بر خواص گرمایی و ویژگی‌های پراکنه آبی از جمله اندازه ذرات، رنگ، گرانی و پایداری پراکنه بررسی شد.

تهیه پراکنه آبی پلی یورتان‌های خودرنگ با گروه یون‌کننده در قطعه

بیرونی یا درونی زنجیر پلیمر

واکنش پلیمر شدن در حلال NMP، با گرمادهی تدریجی درون حمام روغن و در نبود کاتالیزور انجام شد. برای تشکیل پراکنه پلی یورتانی با گروه یون‌کننده DMPA یا NMDA در قطعه انتهایی زنجیر، ابتدا IPDI، HDI، و رنگینه دی‌ال‌آزو (۴-۲-پیریدیل آزو)-رزورسینول با هم واکنش داده شدند تا قطعه سخت با انتهای NCO تشکیل شود. در مرحله دوم، PEG و IPDI اضافه شدند به طوری که قطعه نرم با انتهای NCO- تشکیل شد (مجموع مول دی‌ایزوسیانات‌ها نسبت به مول دی‌ال‌ها تا انتهای مرحله دوم اندکی بیشتر است). در مرحله



شکل ۱- طرح‌واره‌ای از اندازه‌گیری مهاجرت گرمایی رنگینه.

Fig. 1. Schematic representation of evaluation of dye thermal migration.

با گام طول موج 2 nm، در طول موج 514 nm تعیین شد [۱، ۱۹، ۴]. مهاجرت گرمایی رنگینه مطابق معادله (۲) به دست آمد:

$$M_p = [A_B - A_A] / A_A \times 100 \quad (2)$$

در این معادله، A_A و A_B به ترتیب مقدار جذب مربوط به نواحی A و B هستند. مشابه این آزمون برای نمونه شاهد نیز انجام شد. بدین ترتیب که پلیمر با روش شرح داده شده در بخش تجربی سنتز شد، با این تفاوت که به جای دی‌ال رنگینه آزو، از رزورسینول استفاده شد. سپس دی‌ال آزو، معادل 0.33% وزنی از پلیمر، با محلول پلیمر در DMF مخلوط و به روش گفته شده روی شیشه پوشش دهی شد. سپس، درون گرم‌خانه خلأ به مدت 24 h در دمای 80°C خشک شد.

بررسی مقدار جذب آب فیلم پلیمری

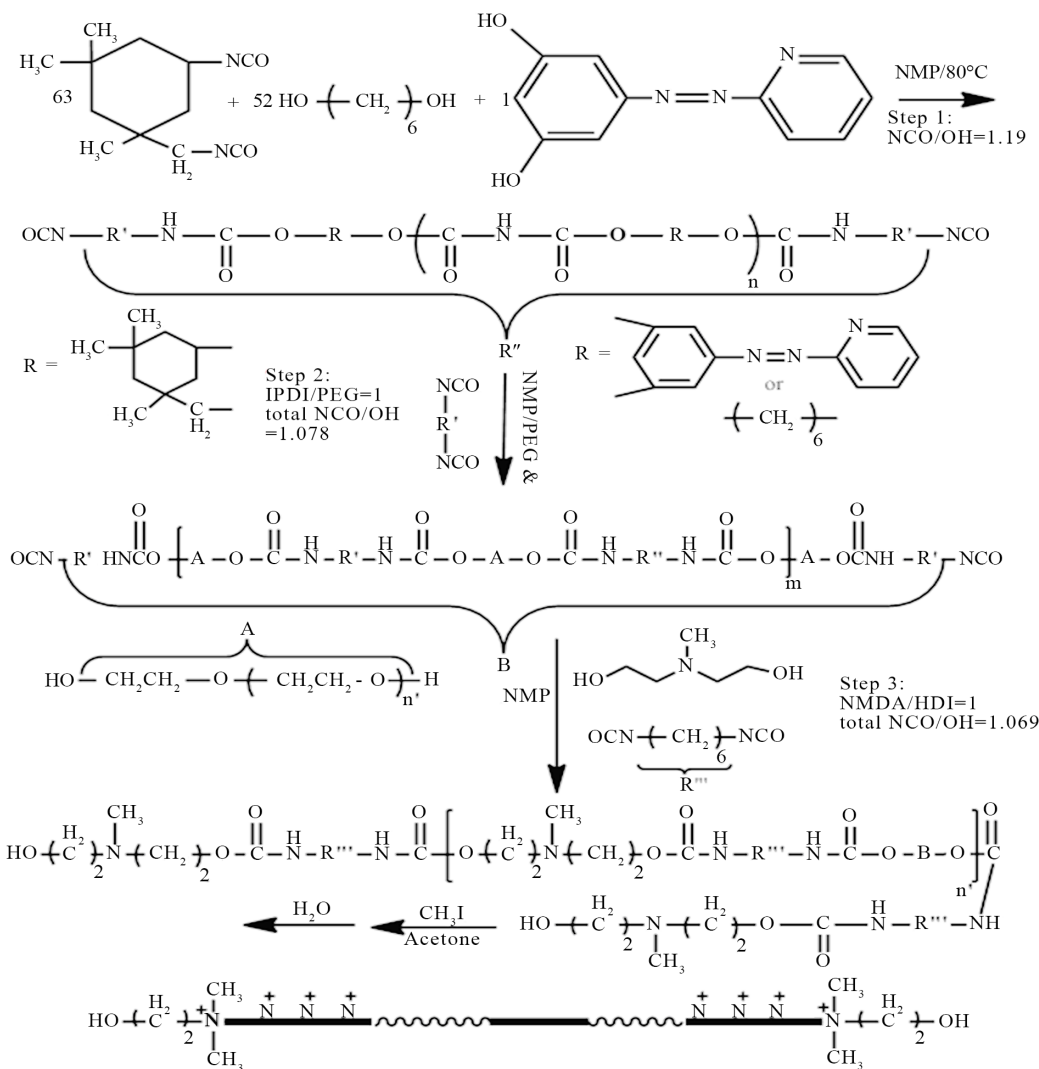
برای بررسی مقدار جذب آب، فیلم پلیمری با ابعاد 2×2 cm تهیه و پس از وزن شدن، درون ظرف محتوی آب دوبار تقطیر غوطه‌ور شد. پس از دوره‌های زمانی مشخص، فیلم پلیمری از آب خارج و با دستمال به آرامی آب روی سطح آن خشک و دوباره وزن شد. مقدار جذب آب فیلم پلیمری هر بار از معادله (۳) محاسبه شد. اندازه‌گیری برای سه نمونه تکرار و میانگین آن محاسبه شد:

$$\% \text{ جذب آب} = [W - W_0 / W_0] \times 100 \quad (3)$$

در این معادله، W و W_0 به ترتیب وزن فیلم پلیمری پیش و پس از دوره غوطه‌وری در محیط آبی است.

بررسی مقدار مقاومت فیلم پلیمری در برابر خراش

برای بررسی مقدار مقاومت فیلم پلیمری، ابتدا محلول 43% وزنی از

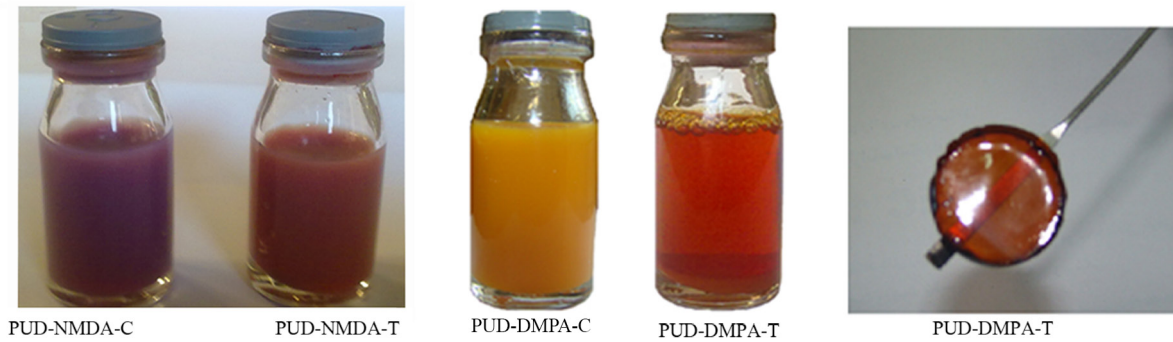


طرح ۱- مراحل واکنش ساخت پلی‌یورتان‌های دارای گروه یونی NMDA در قطعه درونی زنجیر پلیمر (نسبت مولی هر جزء در هر مرحله و نیز نسبت کل NCO/OH از ابتدا تا انتهای هر مرحله مشخص شده است).

Scheme 1. Reaction steps of the synthesis of PU containing NMDA as ionic group in the external block of polymer chain (molar ratio of each component in each step and total NCO/OH ratio after each step are presented).

گفته شده انجام شد. اما، ابتدا DMPA یا NMDA با HDI واکنش داده شد و قطعه سخت دارای گروه یون‌کننده، با انتهای NCO تشکیل شد. در مرحله دوم، PEG و IPDI اضافه شدند تا قطعه نرم با انتهای OH- تشکیل شود (مجموع مول دی‌ال‌ها نسبت به مول دی‌ایزوسیانات‌ها تا انتهای مرحله دوم اندکی بیشتر است). در مرحله سوم، IPDI، HDI و ترکیب آزو اضافه شدند و قطعه سخت دارای رنگینه آزو تشکیل شد. سامانه DMPA-C به صورت پراکنه آبی به رنگ زرد پرتقالی ظاهر شد. پس از یک ماه نگهداری درون ظرف شیشه‌ای، مقادیر بسیار کمی از پراکنه، به حالت رسوب در ته ظرف ظاهر شد. اما، پس از جداسازی رسوب، تعلیق حاصل از این سامانه پایداری بیش از ۱۰

سوم، HDI به همراه گروه یون‌کننده DMPA یا NMDA با مقادیر مولی برابر اضافه شدند تا قطعه سخت انتهایی دارای گروه یون‌کننده تشکیل شود. طرح ۱ مراحل تهیه پلیمر با گروه یون‌کننده NMDA را نشان می‌دهد که در آن نسبت مولی هر یک از اجزا در هر مرحله و نیز نسبت کل NCO/OH تا انتهای هر مرحله مشخص شده است (جدول ۱). آزمون GPC در حلال THF وزن‌های مولکولی متوسط عددی و وزنی پلیمر PU-DMPA-T را پیش از ختنی‌سازی، به ترتیب ۳۱۵۶ و ۳۳۳۰ و توزیع وزن مولکولی را ۱/۰۵ نشان داد. برای تهیه آنیونومر یا کاتیونومر پلی‌یورتان‌های پراکنه آبی با گروه یون‌کننده در قطعه درونی زنجیر، شرایط واکنش مطابق مراحل



شکل ۲- پلی یورتان های پراکنه آبی دارای گروه های یونی DMPA و NMDA و فیلم حاصل از آن (مقدار جامد ۱۵٪ و مقدار گروه یونی ۳٪).

Fig. 2. Water dispersion PUs containing DMPA and NMDA ionic groups and its resulting film (solid content 15% and ionic group content 3%).

پلیمرها، ساختارهای مدل IHAZO، IDMAZO، HHNMDA و سنتز شدند و طیف $^1\text{H NMR}$ آن‌ها نیز به دست آمد (جدول ۲ و شکل های ۳ تا ۵). طرح ۲ واکنش سنتز مدل IHAZO را نشان می دهد. نمونه های پلیمر دارای گروه یون کننده DMPA یا NMDA به دلیل ساختار مشابه، طیف $^1\text{H NMR}$ مشابهی نشان می دهند، اما در مدل IHAZO به دلیل درصد وزنی بیشتر رنگینه آزوی به کار رفته، پیک های مربوط به ناحیه آروماتیک شدت بیشتری دارند. گروه پیک های مربوط به گروه یونی DMPA یا NMDA در طیف $^1\text{H NMR}$ مدل IHAZO ظاهر نشده است. هیدروژن گروه های آلیفاتیک، آروماتیک و CH_2 متصل به نیتروژن آمونیوم نوع چهارم در ساختار هر دو پلیمر آنیونومر و کاتیونومر وجود دارند. الگوی هیدروژن های CH_2 متصل به N^+ در پلیمر DMPA ($6'$) در نزدیکی ۳ ppm و در پلیمر NMDA (9) در حوالی ۴ ppm ظاهر شده که در ترکیب مدل HIAZO دیده نمی شود. الگوی این هیدروژن ها در مدل IDMAZO حدود ۳-۳/۵ ppm (6)، و در مدل HHNMDA (5، 5) در نزدیکی ۴ ppm دیده می شود. تمام پلیمرها و ترکیب های مدل دارای آزو در ۹-۶ ppm هیدروژن های آروماتیک را نشان می دهند. با توجه به جدول ۲ و این شکل ها مکان یابی هیدروژن ها مشخص است. برای سادگی ساختار مولکول ها و طیف ها، نسبت مونومرها و زمان واکنش در ترکیب های مدل به گونه ای بود که اولیگومرهای کوتاه زنجیر، تشکیل شود. طیف FTIR پلیمرهای خنثی سازی شده یا نشده، دارای گروه یون کننده DMPA یا NMDA در قطعه انتهایی یا درونی زنجیر، تفاوت چندانی نداشت. طیف FTIR پلیمرها نوارهای جذبی مشخصه پلی یورتان شامل ارتعاش های مربوط به گروه کربونیل، NH، C-O-C، اتری، C-O یورتانی را نشان داد. جذب های $\text{C}=\text{C}$ ، $\text{C}=\text{H}$ و $\text{N}=\text{N}$ مربوط به وجود گروه آروماتیک رنگینه آزو نیز دیده شد (جدول ۲).

ماه را نشان داد. شکل ۲ سامانه های پراکنه PUD-DMPA-T و PUD-DMPA-C و فیلم پلیمری حاصل از آن را نشان می دهد. به روش مشابه، پراکنه های آبی PUD-NMDA-T یا PUD-NMDA-C نیز پس از تبدیل شدن به نمک آمونیوم در مجاورت یدومتان، تهیه شدند.

سامانه حاصل از PUD-NMDA-C ابتدا بنفش تیره بود که پس از اتمام مرحله همزدن به رنگ بنفش پوست پیازی درآمد (شکل ۲). سامانه پراکنه حاصل از PUD-NMDA-T نیز در ابتدا قهوه ای تیره بود که پس از اتمام مرحله همزدن به رنگ قرمز قهوه ای درآمد (شکل ۲). پس از دو روز نگهداری، ته ظرف شیشه ای رسوباتی ظاهر شد که پس از جداسازی، باقی مانده پراکنه همچنان به مدت بیش از چهار ماه به حالت تعلیق پایدار باقی ماند. آزمون XRD ساختار بی شکلی را برای فیلم تمام این پلیمرها نشان داد.

در اغلب روش های متداول تهیه سامانه های پراکنه آبی پلی یورتان، پس از سنتز پیکره اصلی پلیمر با انتهای NCO و افزودن استون، ابتدا خنثی سازی و یونی کردن انجام می شود. سپس همزمان با افزایش زنجیر به کمک دی آمین، آب نیز اضافه و پراکنش در آب تکمیل می شود [۲، ۶، ۹، ۱۴]. در حالی که در اینجا با تکمیل سنتز پلیمر، ابتدا خنثی سازی انجام و سپس پراکنش در آب با افزودن آب و همزدن شدید بدون نیاز به افزایش زنجیر انجام شد. مشابه این روش در کار Kim و همکاران انجام شد که طی آن پلی یورتان های پایه آبی با مقدار جامد و پایداری زیاد پراکنه تهیه کردند. آن‌ها از دو نوع ایزوسیانات IPDI و HDI در مراحل مجزا استفاده کردند [۲۱].

شناسایی پراکنه آبی پلی یورتان های خودرنگ با گروه یون کننده DMPA یا NMDA به روش طیفسنجی

پلیمرهای تهیه شده، با روش های طیفسنجی FTIR و $^1\text{H NMR}$ شناسایی شدند (جدول ۲). برای کمک به تفسیر طیف NMR

جدول ۲- داده‌های طیف‌های $^1\text{H NMR}$ و FTIR پلیمرهای دارای گروه‌های یونی DMPA یا NMDA و ترکیب‌های مدل^۱.

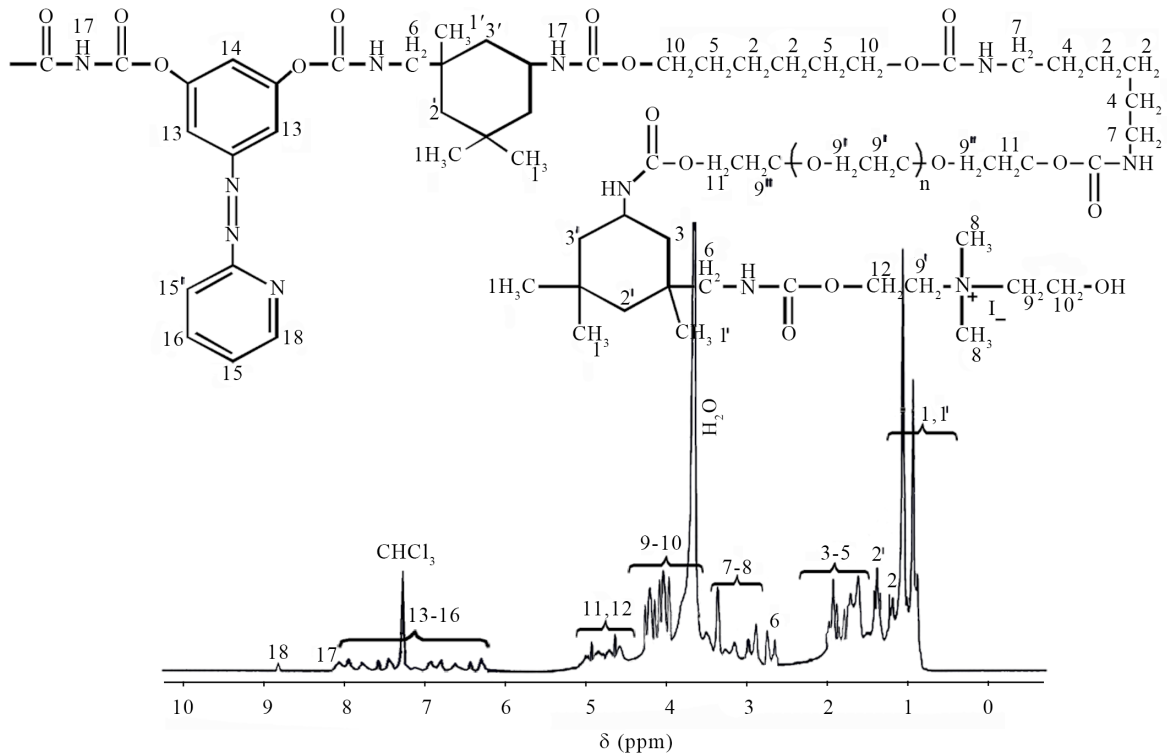
Table 2. $^1\text{H NMR}$ and FTIR spectra data of the polymers with DMPA or NMDA ionic groups and model compounds¹.

Samples	Assigned peaks
PUD-DMPA-T	FTIR peaks (cm^{-1}), KBr: 3600 (w, br), 3460 (w, br), 3328 (m, br), 3060 (w, br), 2947 (s), 2871 (s), 1800 (w, sh), 1710 (s), 1534 (s), 1461 (m), 1400 (w), 1360 (m), 1305 (m), 1243 (s), 1111 (s), 1048 (m), 952 (w), 864 (w), 777 (w), 531 (w)
PUD-DMPA-T ³	$^1\text{H NMR}$ peaks (δ : ppm), CDCl_3 : 0.85-0.99 (CH_3 , 1,1'), 1.1-1.38 (CH_2 , CH_3 , 2-2''), 1.45 (CH_2 , 3), 1.5-1.85 (CH_2 , 4-4''), 2.6-2.9 (CH_2 , 5-5'), 2.95-3.28 (CH_2 , 6), 3.4-3.45 (CH_2 , 7), 3.5-4.1 (CH_2 , 7-8), 4.15-4.25 (CH_2 , 9), 4.5 (CH_2 , 10), 6.3-8 (CH Ar, 11-14), 7.8 (CH, 15), 8.2-8.7 (NH)
PUD-DMPA-C	FTIR peaks (cm^{-1}), KBr: 3510 (w), 3445 (w, sh), 3327 (m, br), 3055 (w, br), 2945 (s), 2905 (s), 2869 (s), 1710 (s), 1535 (s), 1461 (m), 1409 (w, sh), 1375 (w), 1360 (m), 1304 (m), 1243 (s), 1108 (s), 1046 (m), 951 (w), 861 (w), 840 (w), 776 (w), 649 (w), 530 (w)
Model-IHAZO ^{2,3}	$^1\text{H NMR}$ peaks (δ : ppm), CDCl_3 : 0.7-0.9 (CH_3 , 1), 1.1-1.8 (CH_2 , 2-5), 1.9-2.1 (CH, 6), 2.2-2.8 (CH_2 , 7), 3.15-3.5 (CH_2 , 7'), 3.5-3.8 (CH, 8), 4.1-4.4 (CH_2 , 9), 6.2-9 (CH Ar, NH), 8.6 (CH, 15)
HNNMDA ^{3,4}	$^1\text{H NMR}$ peaks (δ : ppm), CDCl_3 : 1.2-1.85 (CH_2 , 1-2''), 3.1-3.35 (CH_2 , 3), 3.45 (CH_3 , 4), 3.6-4.15 (CH_2 , 5-5''), 4.3-4.85 (CH_2 , 6-7), 8-8.25 (NH)
IDMAZO ^{3,5}	H NMR peaks (δ : ppm), CDCl_3 : 0.65-0.90 (CH_3 , 1,1'), 1-1.2 (CH_2 , 2), 1.3 (CH_3 , 3), 1.38-2.15 (CH_2 , CH_3 , 4-4''), 2.65-3 (CH_2 , 5), 3.15-3.4 (CH_2 , 6), 3.45-4.15 (CH, CH_2 , 7-8), 4.4-4.75 (CH_2 , 9), 6.2-8.1 (CH Ar, 11-16), 8.65 (CH, 17), 8.2 (NH)
PUD-NMDA-T	FTIR peaks (cm^{-1}), KBr: 3499 (w), 3321 (m, br), 2946 (s), 2905 (s), 2869 (s), 1800 (w), 1704 (s), 1533 (s), 1460 (m), 1352 (m), 1304 (m), 1244 (s), 1108 (s), 1048 (m), 966 (w), 952 (w), 835 (w), 776 (w), 640 (w), 530 (w)
PUD-NMDA-T ³	$^1\text{H NMR}$ peaks (δ : ppm), CDCl_3 : 0.85-1.15 (CH_3 , 1,1'), 1.2-2 (CH_2 , 2-5), 2.6-2.8 (CH_2 , 6), 2.85-3.45 (CH_2 , CH_3 , 7-8), 3.5-4.3 (CH_2 , 9-10), 4.55-5.1 (CH_2 , 11-12), 3.8 (CH_2 , 10), 6.3-8.2 (CH Ar, 13-16, NH), 8.85 (CH, 15, NH)
PUD-NMDA-C	FTIR peaks (cm^{-1}), KBr: 3497 (w), 3325 (m, br), 3059 (w), 2946 (s), 2908 (s), 2867 (s), 1791 (w, sh), 1708 (s), 1535 (s), 1460 (m), 1392 (w), 1361 (m), 1305 (m), 1241 (s), 1108 (s, br), 1046 (m), 952 (w), 865 (w), 847 (w), 777 (w), 636 (w), 530 (w)

(1) نمونه‌ها با مقدار جامد ۱۵٪، مقدار گروه یونی ۳٪ و درجه خنثی‌سازی ۱۰۰٪ هستند، (2) مدل پلی‌یورتان حاصل از دی‌ال‌آزو، IPDI و HDO با نسبت اضافی دی‌ال‌ها، (3) اعداد داخل پرانتز در طیف‌های NMR شماره هیدروژن‌ها را در شکل مربوط نشان می‌دهد، (4) ترکیب مدل از واکنش HDI با NMDA و HDO با نسبت اضافی دی‌ال‌ها، خنثی‌شده با متیل‌یدید و (5) ترکیب مدل از واکنش DMPA، IPDI و رنگینه آزو با نسبت اضافی دی‌ال‌ها، خنثی‌شده با TEA.

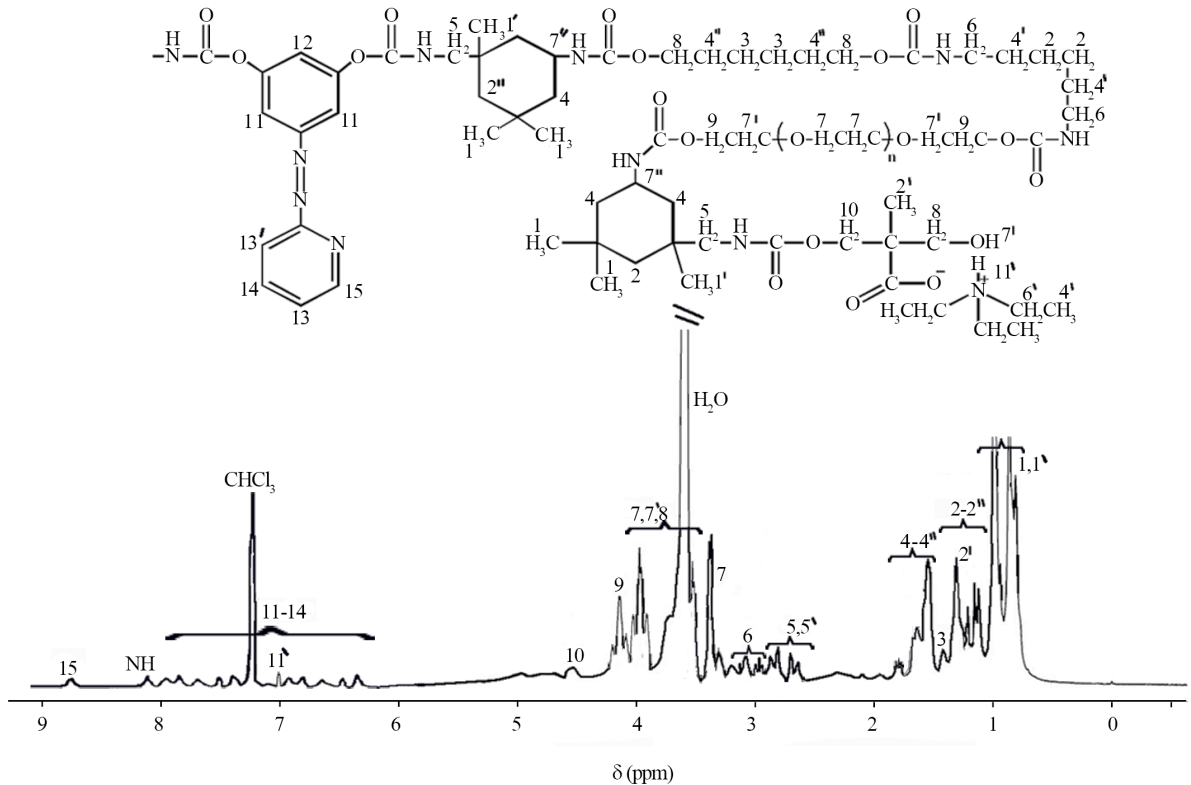
NMDA مربوط است. این ناحیه در طیف پلیمر DMPA به صورت شانه ضعیفی مربوط به گروه تری‌اتیل‌آمونیم دیده شد (شکل ۶). پلیمر PUD-DMPA-T نیز جذب‌های کششی گروه‌های نامبرده را در نواحی ۳۳۲۸ تا 1111 cm^{-1} با اندکی جابه‌جایی نشان می‌دهد. شانه کوچک موجود در 1800 cm^{-1} و نوارهای جذبی در 1710 و 1540 cm^{-1}

طیف FTIR ترکیب PUD-NMDA-T، جذب‌های کششی مربوط به گروه‌های NH، C-H آروماتیک، CH آلیفاتیک، کربونیل، C-O-C، N=N را به ترتیب در نواحی ۳۳۲۱، ۳۰۴۸، ۲۹۴۶، ۲۹۰۵، ۲۸۶۹، ۱۷۰۴، ۱۵۳۳، ۱۴۶۰، ۱۲۴۴ و 1108 cm^{-1} نشان می‌دهد. نوار جذبی کوچک در 966 cm^{-1} به ارتعاش C-N⁺ آمونیم در ساختار



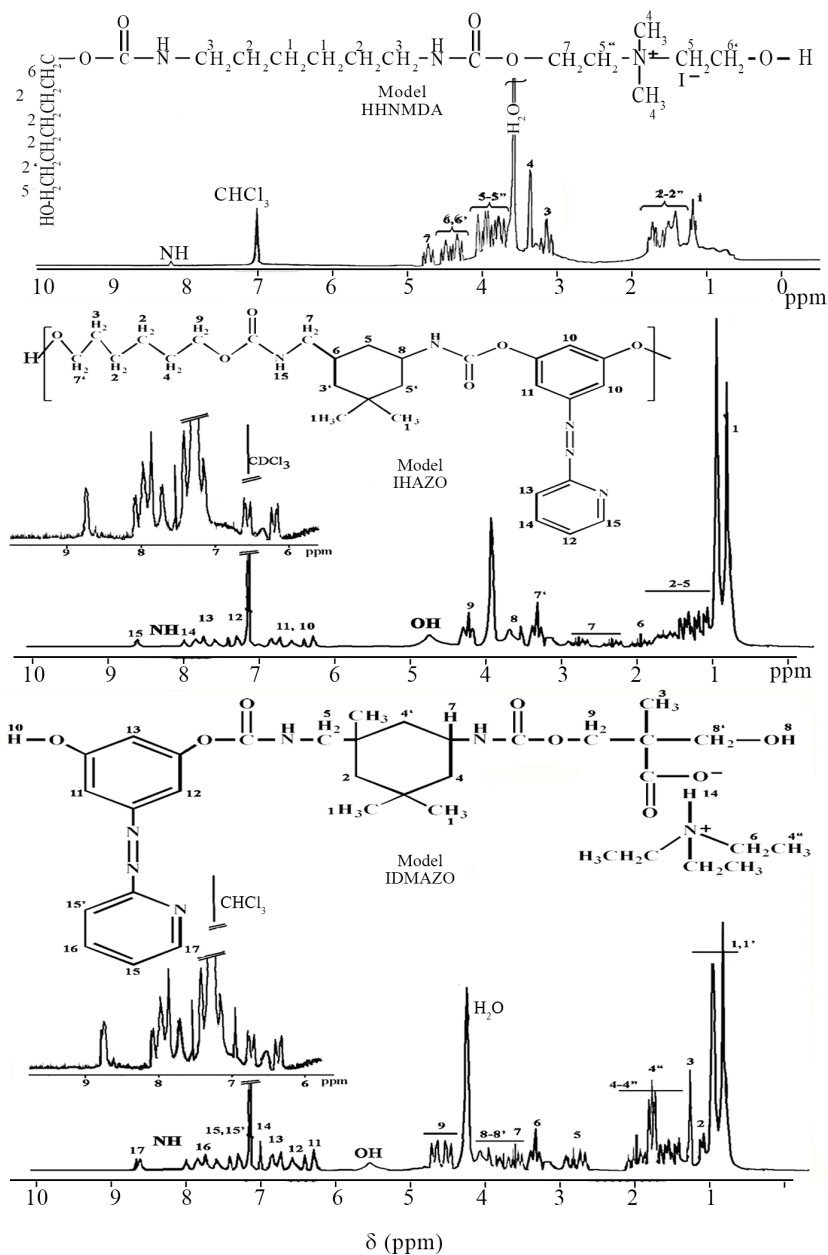
شکل ۳- طیف ^1H NMR نمونه پلیمر PUD-NMDA-T در حلال CDCl_3 در دمای معمولی.

Fig. 3. ^1H NMR spectrum of PUD-NMDA-T polymer sample in CDCl_3 at room temperature.



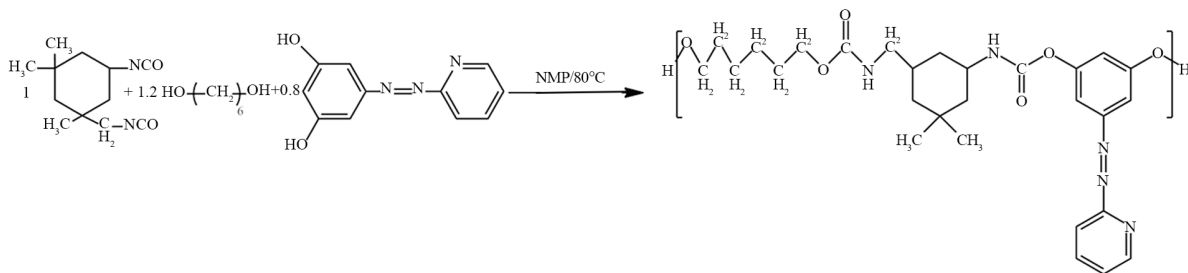
شکل ۴- طیف ^1H NMR نمونه پلیمر PUD-DMPA-T در حلال CDCl_3 در دمای معمولی.

Fig. 4. ^1H NMR spectrum of PUD-DMPA-T polymer sample in CDCl_3 at room temperature.



شکل ۵- طیف ^1H NMR ترکیبات مدل IDMAZO، HHNMDA و IHAZO در حلال CDCl_3 در دمای معمولی.

Fig. 5. ^1H NMR spectrum of model compounds IDMAZO, HHNMDA and IHAZO in CDCl_3 at room temperature.



طرح ۲- واکنش سنتز تک مرحله‌ای ترکیب مدل IHAZO.

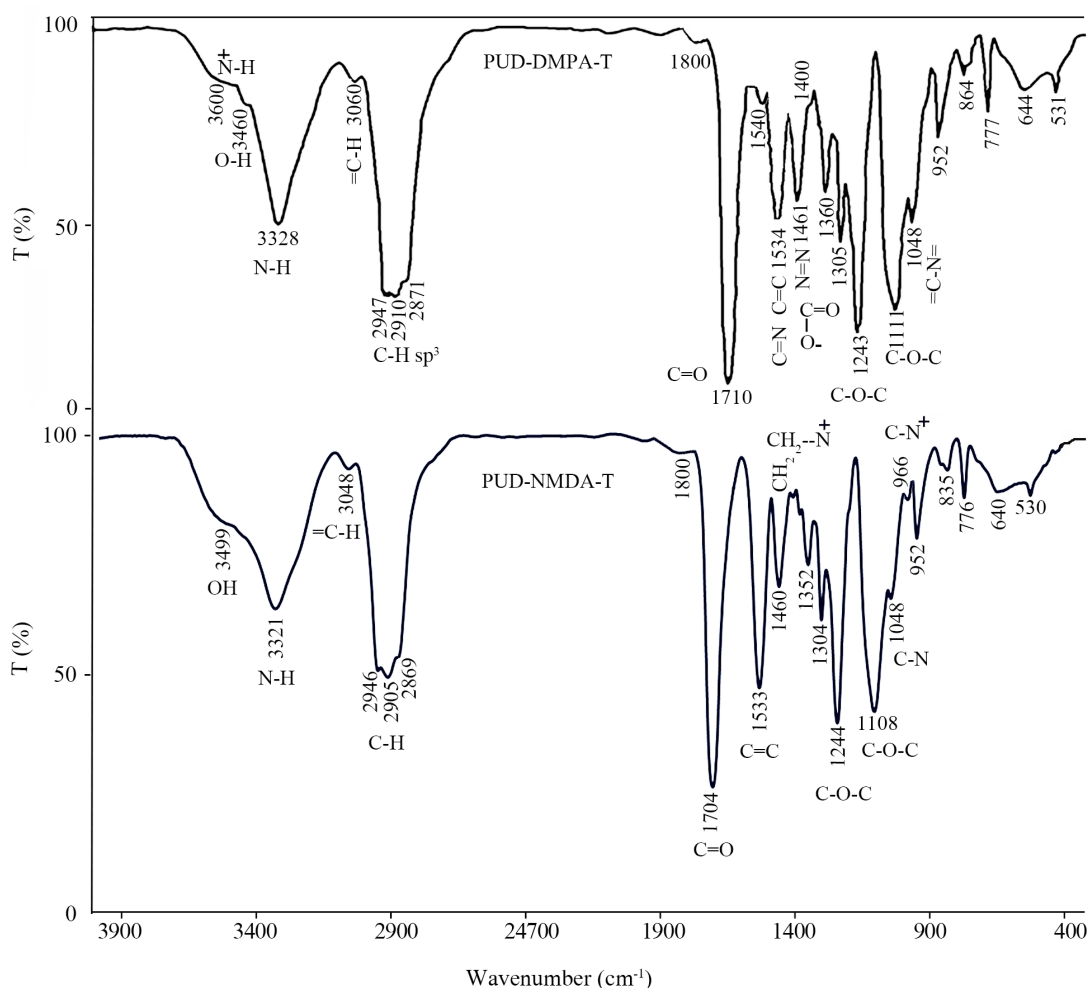
Scheme 2. One step synthesis of IHAZO model compound.

می‌دهند. نتایج تجزیه گرمایی نشان می‌دهد، به‌طور کلی این پلیمرها دمای شروع تخریب بیش از 240°C دارند. بازده زغالی کم این نمونه‌ها به دلیل مقادیر کم گروه‌های آروماتیک و گروه‌های نمک‌های آلی کربوکسیلاتی یا آمونیومی موجود در ساختار پلیمر است که به ترتیب تنها شامل $0/33\%$ وزنی ترکیب آزو و اندکی بیش از 5% وزنی نمک (مجموع درصد وزنی گروه‌های $\text{DMPA}+\text{TEA}$ یا $\text{NMDA}+\text{CH}_3\text{I}$) از وزن کل اجزا در ساختار پلیمر هستند. با توجه به **جدول ۳**، نمونه PUD-DMPA-T پایداری گرمایی بیشتری بر اساس $T_{5\%}$ ، $T_{10\%}$ و $T_{50\%}$ نسبت به نمونه PUD-DMPA-C دارد. درحالی که این مقادیر برای نمونه PUD-NMDA-C بیشتر از کاتیونومر PUD-NMDA-T است. در مقایسه آنیونومرها با کاتیونومرهای بیرونی-بیرونی و درونی-درونی، دیده می‌شود، آنیونومرهای بیرونی نسبت به کاتیونومرهای بیرونی و نیز کاتیونومرهای درونی نسبت به آنیونومرهای درونی پایداری گرمایی بیشتری دارند. به دلیل ساختار یکنواخت و

به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی کربونیل آزاد، کربونیل درگیر پیوند هیدروژنی و کشش نامتقارن آنیون کربوکسیلات موجود در DMPA خنثی شده است. نوار کوچک 1540 cm^{-1} موجود در این طیف، در طیف PUD-NMDA-T دیده نمی‌شود. شانه موجود در 3600 cm^{-1} را می‌توان به N-H^+ آمونیومی گروه تری‌اتیل‌آمونیم نسبت داد که در طیف پلیمر NMDA وجود ندارد (شکل ۶).

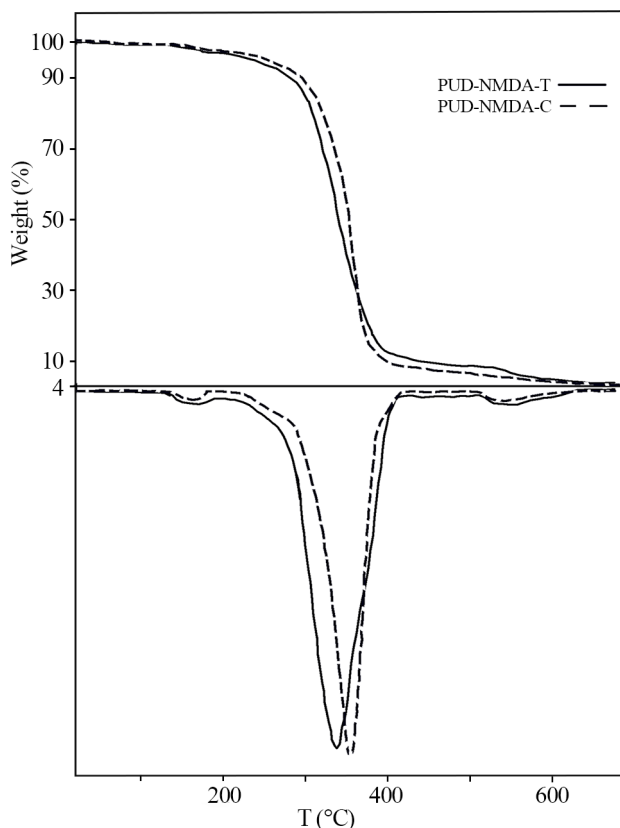
خواص گرمایی و گرمامکانیکی پلی‌یورتان‌های پراکنه آبی با گروه یون‌کننده در قطعه بیرونی یا درونی زنجیر

خواص گرمایی پلیمرها با روش‌های TGA و DSC بررسی شد. همچنین، خواص دینامیکی-مکانیکی گرمایی نمونه‌های PUD-DMPA-T و PUD-NMDA-T با روش DMTA در محدوده دمایی 120°C تا 200°C مطالعه شد. شکل‌های ۷ و ۸ به ترتیب منحنی‌های TGA-DTG مربوط به PUD-DMPA-T&C و PUD-NMDA-T&C را نشان



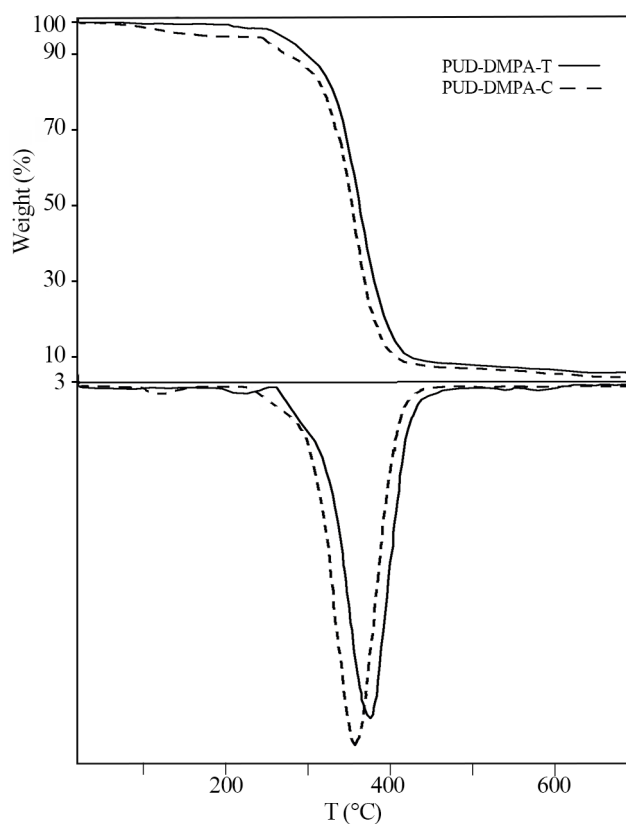
شکل ۶- طیف FTIR نمونه‌های پلیمر PUD-DMPA-T و PUD-NMDA-T.

Fig. 6. FTIR spectra of PUD-NMDA-T and PUD-DMPA-T polymer samples.



شکل ۸- منحنی‌های DTG-TGA پلیمرهای PUD-NMDA-T و PUD-NMDA-C (مقدار جامد ۱۵٪ و مقدار گروه یونی ۳٪).

Fig. 8. DTG-TGA curves of PUD-NMDA-T and PUD-NMDA-C polymers (solid content 15% and ionic group content 3%).



شکل ۷- منحنی‌های DTG-TGA پلیمرهای PUD-DMPA-T و PUD-DMPA-C (مقدار جامد ۱۵٪ و مقدار گروه یونی ۳٪).

Fig. 7. DTG-TGA curves of PUD-DMPA-T and PUD-DMPA-C polymers (solid content 15% and ionic group content 3%).

جدول ۳- نتایج DSC و TGA نمونه‌های پلیمری با گروه‌های یونی DMPA یا NMDA.

Table 3. DSC and TGA results of the polymer samples with DMPA or NMDA ionic groups.

Sample	$T_{5\%}^2$ (°C)	$T_{10\%}^3$ (°C)	$T_{50\%}^4$ T_{peak}^7 (°C)	Char yield ⁸ (%)	T_1^5 (°C)	T_2^6 (°C)	ΔT^9 (°C)
PUD-DMPA-T	271	300	364	4	-17	105 ^{6'}	122
PUD-NMDA-T	240	283	339	5	-5	100 ^{6'}	105
PUD-DMPA-C	250	271	357	3.8	-10	105	115
PUD-NMDA-C	259	300	353	4.8	-3	160	163

(1) نمونه‌ها با مقدار جامد ۱۵٪، مقدار گروه یونی ۳٪ و درجه خنثی‌سازی ۱۰۰٪ هستند، (2)، (3) و (4) دماهای کاهش وزن به ترتیب ۵ و ۱۰ و ۵۰٪ ثبت‌شده با TGA، (5) دمای انتقال شیشه‌ای فاز نرم و نقطه شروع انتقال ثبت‌شده با DSC، (6) دمای انتقال شیشه‌ای یا دمای ذوب قطعات سخت پلیمر، نقطه شروع انتقال ثبت‌شده با DSC، (6') برای نمونه‌های DMPA دما در نقطه پیک نمودار ثبت شد، (7) دمای پیک براساس نمودار DTG، (8) درصد باقی‌مانده در دمای ۶۰۰°C ثبت‌شده با TGA و (9) اختلاف دمای انتقالات T_p فازهای نرم و سخت $T_2 - T_1 = \Delta T$.

جدول ۴- نتایج DMTA نمونه‌های پلیمری با گروه یونی DMPA یا NMDA.¹

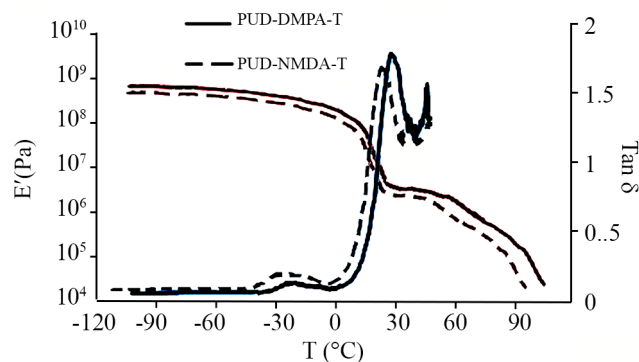
Table 4. DMTA results of the polymer samples with DMPA or NMDA ionic groups.

Sample	M_1^2 (MPa)	M_2^3 (MPa)	$Tan\delta^4$ (°C)	$Tan\delta_2^5$ (°C)	$\Delta Tan\delta^6$ (°C)	Platue ⁷ (°C)
PUD-DMPA-T	1000	5.5	-22	26	48	34
PUD-NMDA-T	980	5	-15	20	35	28

(1) نمونه‌ها با مقدار جامد ۱۵٪، مقدار گروه یونی ۳٪ و درجه خنثی‌سازی ۱۰۰٪ هستند، (2) و (3) به ترتیب مدول ذخیره در شروع نمودار و منطقه مسطح، (4) و (5) به ترتیب دماهای مربوط به پیک اول و دوم در نمودار $Tan\delta$ ، (6) اختلاف دمای دو پیک $Tan\delta$ و (7) عرض منطقه مسطح برحسب دما (اختلاف دمای ابتدا و انتهای منطقه).

دربگیرنده فازهای سخت و نرم آلیفاتیک باشد. پیک‌های کوچک دیده‌شده در کمتر از دمای 200°C بیشتر به حلال و رطوبت مربوط است. پیک‌های کوچک محدوده دمایی 500°C تا 600°C می‌تواند به تخریب آن بخش از فاز سخت دارای گروه‌های یونی نمکی و بخش‌های آروماتیک مربوط باشد.

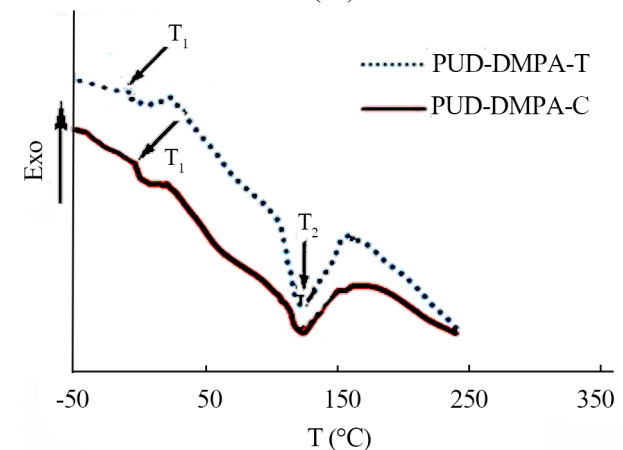
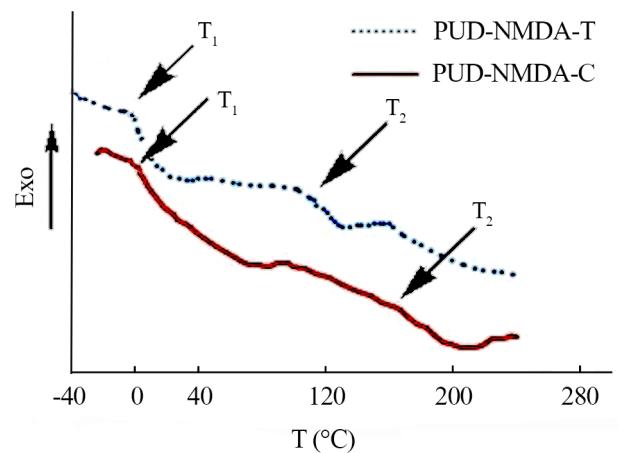
با مقایسه دمانگاشت‌های DSC و داده‌های T_1 و T_2 (جدول ۳) مربوط به دو نمونه PUD-DMPA-T&C دیده می‌شود، این پلیمرها دارای دو انتقال شیشه‌ای متمایز برای فازهای نرم و سخت هستند که حاکی از جدایی فاز و برهم‌کنش قوی‌تر فاز سخت-سخت آن‌هاست. اختلاف انتقال گرمایی مزبور در این پلیمرها بیش از 100°C است که محدوده دمایی و کاربرد گسترده در محدوده‌های دمایی کم و زیاد را برای این پوشش‌ها نشان می‌دهد. این گستره برای PUD-DMPA-T بیش از PUD-DMPA-C است. این ویژگی در پلیمرهای PUD-NMDA-T&C نیز دیده می‌شود. البته T_g فاز نرم آنیونومرها با موقعیت مشابه در زنجیر، از کاتیونومرها کمتر است. جدایی فاز و اختلاف T_g فازهای نرم و



شکل ۱۰- منحنی‌های مدول ذخیره و $Tan\delta$ برحسب دما برای نمونه‌های پلیمری PUD-DMPA-T و PUD-NMDA-T (مقدار جامد ۱۵٪ و مقدار گروه یونی ۳٪).

Fig. 10. Storage modulus and $Tan\delta$ vs. temperature curves of PUD-DMPA-T and PUD-NMDA-T polymer samples (solid content 15%, and ionic group content 3%).

به‌طور عمده آلیفاتیک پلیمرها در فازهای سخت و نرم، به‌طور کلی منحنی‌های DTG-TDA تخریب تک‌مرحله‌ای عمده‌ای را در محدوده دمایی 240°C تا 500°C نشان می‌دهند که به ترتیب می‌تواند



شکل ۹- منحنی‌های DSC پلیمرهای PUD-DMPA-T و PUD-NMDA-T و PUD-NMDA-C و PUD-DMPA-C (مقدار جامد ۱۵٪ و مقدار گروه یونی ۳٪).

Fig. 9. DSC curves of PUD-DMPA-T and PUD-DMPA-C and PUD-NMDA-T and PUD-NMDA-C polymers (solid content 15% and ionic group content 3%).

۳٪ و درجه خنثی‌سازی ۱۰۰٪ مقایسه شدند. با افزایش مقدار جامد، در هر دو نمونه دارای گروه یونی در قطعه درونی یا بیرونی، اندازه ذرات کاهش و گرانیوی به‌طور چشمگیری افزایش می‌یابد. این افزایش در گرانیوی به افزایش کسر حجمی ذرات پراکنده و کاهش اندازه ذرات و افزایش سطح مؤثر آن‌ها نسبت داده شد. از این‌رو، رفتار سامانه پراکنه به رفتار سامانه‌های پلیمری بدون آب نزدیک‌تر می‌شود، بنابراین گرانیوی پراکنه افزایش می‌یابد [۲۱]. از طرفی تغییر مقدار جامد، همان‌طور که به تغییر در اندازه ذرات پراکنه منجر می‌شود، بر رنگ آن‌ها نیز مؤثر بوده است. دیده می‌شود، در مقدار جامد یکسان از دو نمونه پراکنه آبیونومر، نمونه DMPA-T دارای اندازه ذرات کوچک‌تر و پایداری بیشتر نسبت به نمونه DMPA-C است.

با قرارگیری گروه یون‌کننده در قطعه بیرونی زنجیر، تحرک بیشتری در قطعه انتهایی زنجیر به‌وجود می‌آید. به دلیل ماهیت آب‌دوستی این گروه‌ها، گروه‌های یونی در انتها و در قطعه بیرونی زنجیر، به سطح مشترک آب-ذره جهت‌گیری می‌کنند که به کاهش اندازه ذره و افزایش آب‌دوستی آن و پایداری بیشتر پراکنه حاصل، به دلیل تشکیل لایه دوگانه الکتریکی منجر می‌شود. در نمونه‌های NMDA نیز با افزایش مقدار جامد برای هر دو نمونه درونی و بیرونی، گرانیوی افزایش می‌یابد. نمونه پراکنه NMDA-T نسبت به NMDA-C اندازه ذرات بسیار بزرگ‌تر و گرانیوی کمتری نشان می‌دهد.

به‌طورکلی سامانه پراکنه آبی PUD-DMPA-T در مقایسه با PUD-NMDA-T دارای اندازه ذرات کمتر و گرانیوی و پایداری پراکنه بیشتری است. به‌طور مشابه، سامانه پراکنه آبی PUD-DMPA-C در مقایسه با PUD-NMDA-C دارای گرانیوی و پایداری پراکنه بیشتری بوده، اما اندازه ذرات سامانه PUD-NMDA-C کوچک‌تر است.

پلی‌یورتان پراکنه آبی تهیه‌شده توسط Zhang با افزایش مقدار فاز سخت، افزایش اندازه ذرات از ۴۲ nm تا ۷۸ nm و پایداری پراکنه خوبی نشان داد [۱]. پلی‌یورتان آلیفاتیک پراکنه آبی تهیه‌شده توسط Martinez [۱۳]، با افزایش مقدار جامد از ۳۷٪ به ۴۳٪، کاهش اندازه ذرات را از ۳۵۸ nm به ۳۲۶ nm و افزایش گرانیوی بروکفیلد را از ۴۰/۸ mPa.s به ۶۳/۷ mPa.s نشان داد. در پژوهش Kim [۲۱] اثر مقدار و موقعیت گروه یون‌کننده در فاز سخت یا فاز نرم درونی یا در فاز نرم انتهایی بررسی شد. نتایج نشان داد، با گروه یون‌کننده در فاز نرم انتهایی، تهیه پراکنه‌ای با مقدار یون کم (۲٪)، مقدار جامد زیاد (۴۵٪) و پایداری خوب امکان‌پذیر است.

ارزیابی مقدار مهاجرت گرمایی رنگینه نمونه‌های پلیمری

درصد مهاجرت رنگینه (MP٪) نمونه PUD-DMPA-T، با توجه به

سخت در آبیونومر DMPA-T از کاتیونومر NMDA-T بیشتر است. کاتیونومر NMDA-C نسبت به NMDA-T و نسبت به آبیونومرها جدایی فاز و اختلاف T_g بیشتری نشان می‌دهد (شکل ۹).

بررسی‌های DMTA برای نمونه‌های دارای DMPA-T و NMDA-T با توجه به شکل ۱۰ مدول ذخیره بیشتری را برای آبیونومرها (M_1, M_2) (جدول ۴) نشان می‌دهد. همچنین، پله مربوط به کاهش مدول در آبیونومرها در دمای بیشتری رخ می‌دهد. در منحنی مدول ذخیره برحسب دما برای DMPA-T، کاهش مدول به‌تدریج از دمای کمتر از ۳۰°C شروع شده و در دمای ۲۶°C کاهش ناگهانی پله مدول آغاز می‌شود و مدول از ۱۰۰۰ MPa به ۵/۵ MPa در منطقه مسطح می‌رسد. پس از آن پله‌ای کوتاه دارد و دوباره کاهش مدول ادامه می‌یابد. با توجه به اینکه فاز سخت نیز از اجزای آلیفاتیک تشکیل شده است، تفاوت دمای شروع و پایان منطقه مسطح چندان زیاد نیست و کاهش مدول در پله دوم با فاصله کمی از پله اول آغاز می‌شود. منحنی $\tan\delta$ نیز حدود ۳۰°C پیک کوچکی نشان می‌دهد و حدود ۲۶°C پیک مشخصی دارد (شکل ۱۰ و جدول ۴).

بررسی اثر متغیرهای مختلف بر خواص پلی‌یورتان پراکنه آبی تهیه‌شده

اثر درجه خنثی‌سازی و مقدار گروه یونی

تغییر درجه خنثی‌سازی با تغییر مقدار مول‌های TEA نسبت به مول‌های DMPA انجام و اثر آن بر گرانیوی پراکنه‌ها با گرانیوی‌سنج اندازه‌گیری شد (جدول ۵). با افزایش درجه خنثی‌سازی، گرانیوی پراکنه افزایش و اندازه ذرات پراکنه کاهش می‌یابد. با افزایش مقدار خنثی‌سازی، مقدار گروه‌های آب‌دوست $\text{COO}^-\text{HN}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ زیاد می‌شود. با افزایش گروه‌های یونی به دلیل ازدیاد مقدار آب‌پوشی زنجیرها و جلوگیری از تجمع آن‌ها، اندازه ذرات کاهش و تعداد ذرات افزایش می‌یابد که در نتیجه آن حجم مؤثر، سطح تماس مؤثر پراکنه (۷) و گرانیوی افزایش می‌یابد. اثر گروه یون‌کننده (درصد وزنی DMPA) با تغییر مقدار آن از ۳٪ به ۲٪ مطالعه شد (جدول ۵). مشاهده شد، با افزایش مقدار گروه یونی، گرانیوی افزایش و اندازه ذرات کاهش می‌یابد. با کاهش اندازه ذرات تعداد ذرات پراکنده افزایش و با ازدیاد حجم مؤثر فاز پراکنده، گرانیوی نیز افزایش می‌یابد. همچنین، تغییر مقدار گروه یونی در این بازه، اثر زیادی بر پایداری پراکنه و رنگ آن نداشته است.

اثر تغییر مقدار جامد و نوع و موقعیت گروه یونی

در این بررسی، نمونه‌های کاتیونومر و آبیونومر با مقدار گروه یون‌کننده

جدول ۵- اثر پارامترهای مختلف واکنش و ساختارها بر خواص پراکنش پلی‌یورتان پراکنه آبی.

Table 5. The effect of different reaction parameters and structures on the dispersion properties of WPUD.

Reaction parameter (degree of neutralization) ³	100%	90%	80%	-
Solid content was 15% and ionic group content was 3%	DMPA-T ₁	DMPA-T ₂	DMPA-T ₃	-
Mole ratio TEA/DMPA	1	0.9	0.8	-
Dispersion viscosity ¹ (cP)	6 ± 0.41	5.14 ± 0.114	4.28 ± 0.228	-
Resulting color of dispersion	Reddish-fire brick (transparent)	Reddish-fire brick (transparent)	Reddish-fire brick (cloudy)	-
Dispersion stability ²	Stable	Stable	Stable	-
ionic group content ⁴ (%wt)	2	3	-	-
Sample	DMPA-T 2%	DMPA-T3%	-	-
Dispersion viscosity ¹ (cP)	4.43 ± 0.35	6 ± 0.41	-	-
Resulting color of dispersion	Reddish-fire brick (cloudy)	Reddish-fire brick (transparent)	-	-
Dispersion stability ²	Stable	Stable	-	-
Dispersion particle size (nm)	250	150	-	-
Solid content ⁵	15% DMPA-T	25% DMPA-T	15% DMPA-C	25% DMPA-C
Dispersion viscosity ¹ (cP)	6 ± 0.41	26.6 ± 0.476	8.57 ± 0.057	245 ± 0.816
Dispersion particle size (nm)	150	87.69	376	178
Resulting color of dispersion	Reddish-fire brick	Dark reddish-fire brick	Dark orange	Dark orange
Dispersion stability ²	Stable	Stable	Stable	Medium stability
Solid content ⁵	15% NMDA-T	25% NMDA-T	15% NMDA-C	25% NMDA-C
Dispersion viscosity ¹ (cP)	2.5 ± 0.408	6.8 ± 0.653	3.43 ± 0.351	8.57 ± 0.465
Dispersion particle size (nm)	9460	1230	400	296
Resulting color of dispersion	Brown	Reddish brown	Dark magenta	Reddish brown
Dispersion stability ²	Low stability	Low stability	Medium stability	Medium stability

(1) میانگین و انحراف معیار برای سه مرتبه اندازه‌گیری با گرانروی سنج Brookfield محاسبه شد، (2) سامانه پراکنه با پایداری بیش از ۱۲ ماه، پایدار، با پایداری بیش از ۶ ماه نیمه‌پایدار و با پایداری کمتر از ۴ ماه کم‌پایدار در نظر گرفته شد، (3) نوع، موقعیت و مقدار گروه یونی ثابت بود، (4) مقدار جامد ۱۵٪ و درصد خنثی‌سازی ۱۰۰٪ بود. مقدار گروه یونی به شکل $100 \times$ [مجموع وزن مونومرهای استفاده‌شده / وزن ترکیب یون‌کننده] محاسبه شد و (5) مقدار گروه یون‌کننده ۳٪ و درجه خنثی‌سازی ۱۰۰٪ بود.

مقدار جذب آب نمونه پلیمری PUD-DMPA-T و PUD-NMDA-T

بررسی مقدار جذب آب فیلم نمونه‌ها نشان داد، نمونه NMDA-T مقاومت جذب آب بیشتری نسبت به DMPA-T دارد. این موضوع می‌تواند به آویزان بودن و دسترس‌پذیری گروه‌های کربوکسیلات به صورت جانبی از زنجیر پلیمر DMPA-T مربوط باشد. درحالی که گروه‌های آمونیوم در کاتیونومر در امتداد پیکره زنجیر پلیمر قرار داشته و تحرک و دسترس‌پذیری کمتری دارند. جذب آب نمونه‌های NMDA-T پس از ۳۰ و ۶۰ min به ترتیب ۰/۸۱ ± ۲۸٪ و ۰/۴۱ ± ۳۷٪ بود و با رسیدن به مقدار ۰/۸۱ ± ۳۹٪ پس از ۷۰ min ثابت ماند.

روش استاندارد AATCC اندازه‌گیری شد (شکل ۱). مقدار مهاجرت گرمایی رنگینه (MP٪) محاسبه‌شده برای سه نمونه فیلم به‌طور متوسط ۰/۲۴۴ ± ۵/۹٪ بود. درصد مهاجرت رنگینه برای پلیمر رنگی شاهد ۰/۸۱۶ ± ۱۴٪ بود که می‌توان گفت پلیمرهای خودرنگ دارای مونومر رنگی پیوندشده، پایداری مهاجرتی بسیار بیشتری دارند. مهاجرت رنگینه به‌دست آمده برای پلیمر خودرنگ، تهیه‌شده توسط Zhang برای مونومر رنگی حجیم، مقادیر اندکی در محدوده ۳/۳٪ تا ۳/۹٪ نشان داد [۱].

مناسب ایجاد کرد. نکته شایان توجه اینکه بدون نیاز به تغییر ماده رنگی، می‌توان با تغییر مقدار جامد، نوع و مقدار گروه یون‌کننده و موقعیت آن در زنجیر پلیمر، طیف رنگی متنوعی ایجاد کرد. این پلیمرها مقاومت‌های گرمایی و حلالی، مقاومت به خراش، و مقاومت مهاجرت گرمایی رنگینه خوبی نشان دادند. در این بررسی دیده شد، آنیونومرهای بیرونی، نسبت به آنیونومرهای درونی پایداری گرمایی بیشتری دارند. درحالی که کاتیونومرهای درونی نسبت به کاتیونومرهای بیرونی از نظر گرمایی پایدارترند. اختلاف T_g فازهای سخت و نرم در کاتیونومرهای درونی نسبت به بیرونی بیشتر است. اختلاف T_g فازهای سخت و نرم در آنیونومرهای بیرونی نسبت به درونی بیشتر است. اندازه ذرات پراکنه و گرانیوی بروکفیلد در آنیونومرهای بیرونی نسبت به درونی کمتر است. درحالی که در کاتیونومرهای بیرونی نسبت به درونی اندازه ذرات پراکنه بیشتر و گرانیوی کمتر است. مقاومت به خراش در نمونه‌های بیرونی نسبت به درونی بیشتر است. در مقایسه اثر نوع گروه یونی با موقعیت مشابه دیده شد، آنیونومرها نسبت به کاتیونومرها پایداری گرمایی بیشتری دارند. همچنین، مدول ذخیره و دمای انتقال شیشه‌ای آنیونومرها نسبت به کاتیونومرها بیشتر است. گرانیوی پراکنه در آنیونومرها نسبت به کاتیونومرها با موقعیت و مقدار جامد مشابه، بیشتر است. در آنیونومرها نسبت به کاتیونومرهای با موقعیت و مقدار جامد مشابه، اندازه ذرات پراکنه کمتر و پایداری سامانه آن بیشتر است. درصد جذب آب و مقاومت به خراش آنیونومرها نسبت به کاتیونومرها بیشتر است.

قدردانی

از معاونت پژوهشی دانشگاه اصفهان به دلیل حمایت مالی در انجام این پژوهش تشکر و قدردانی می‌شود.

مراجع

1. Su J., Zhang X., Dai J., and Zhang J., Synthesis and Characterization of New Self-Colored Blue Waterborne Polyurethane Based on a Colorant Diol as Chain Extender, *J. Disp. Sci. Tech.*, **33**, 1373-1378, 2011.
2. Zhang J., Zhang X.Y., Dai J.B., and Li, W.H., Synthesis and Characterization of Yellow Water-Borne Polyurethane Using a Diol Colorant as Extender, *Chin. Chem. Lett.*, **21**, 143-145, 2010.
3. Lee C.K., Davis D.A., White S.R., Moore J.S., Sottos N.R., and Braun P.V., Force-Induced Redistribution of a Chemical Equilibrium, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 16107-16111, 2010.
4. Mallakpour S., Rafiemanzelat F., and Faghihi K., Synthesis and Characterization of New Self-Colored Thermally Stable Poly(amide-ether-urethane)s Based on an Azo Dye and Different Diisocyanates, *Dyes Pigment.*, **74**, 713-722, 2007.
5. Mishra V., Desai J., and Patel K.I., (UV/Oxidative) Dual Curing

جذب آب نمونه DMPA-T پس از ۳۰، ۶۰ و ۹۰ min به ترتیب 33 ± 0.81 ، 40 ± 0.41 و 49 ± 0.81 بود و با رسیدن به مقدار 50 ± 0.612 پس از ۹۵ min ثابت ماند. پلیمرهای تهیه‌شده توسط Zhang [۱] با مقدار جامد ۳۵٪ با تغییر مقدار رنگینه دی‌ال، جذب آب بین ۱۸٪ تا ۱۰٪ نشان دادند. پراکنه آبی تهیه‌شده توسط Kim [۲۱] با مقدار جامد ۳۰٪ و ۴۵٪ مقدار گروه یونی ۲٪ یا ۳٪ تورم تعادلی برابر با ۱/۵٪ تا ۳/۵٪ پس از ۱۵۰ min تا ۲۰۰ min بسته به موقعیت گروه یونی نشان داد.

بررسی مقاومت در برابر خراش

مطابق روش گفته‌شده، نمونه‌های PUD-DMPA-C، DMPA-T و NMDA-T پوشش‌یافته روی شیشه در دستگاه آزمون خراش، تحت خراش قرار گرفتند و نیروی آستانه برای ایجاد خراش با سوزن تعیین شد. نمونه‌ها به‌طور میانگین به ترتیب نیروی آستانه خراش 3.2 ± 0.163 ، 3.7 ± 0.408 و 2 ± 0.244 N نشان دادند. بر این اساس می‌توان گفت، آنیونومرها نسبت به کاتیونومرها چسبندگی بهتری روی سطح نشان دادند. علت این موضوع را می‌توان به دسترس‌پذیری بهتر کربوکسیلات‌ها و برهم‌کنش بهتر با گروه‌های عاملی سطح مربوط دانست. نتایج آزمون برای سطح چوب صیقل‌داده شده به ترتیب 3.6 ± 0.12 ، 4 ± 0.326 و 3 ± 0.244 N بود.

نتیجه‌گیری

در این مطالعه پلی‌یورتان‌های پایه‌آبی خودرنگ به حالت آنیونومر یا کاتیونومر تهیه شدند. این پلیمرها از راه افشانش به‌راحتی روی سطوح مختلف به شکل لایه نازک و یکنواخت پوشش می‌یابند. با استفاده از درصد جزئی ماده رنگی می‌توان پلیمرهایی با شدت رنگ

- Polyurethane Dispersion from Cardanol Based Polyol: Synthesis and Characterization, *Ind. Crops Prod.*, **111**, 165-178, 2018.
6. Patel C.J. and Mannari V., Air-Drying Bio-based Polyurethane Dispersion from Cardanol: Synthesis and Characterization of Coatings, *Prog. Org. Coat.*, **77**, 997-1006, 2014.
 7. Rahman M.M., Zahir Md. H., and Kim H.D., Synthesis and Properties of Waterborne Polyurethane (WBPU)/Modified Lignin Amine (MLA) Adhesive: A Promising Adhesive Material, *Polymers*, **8**, 318-329, 2016.
 8. Xiao Y., Fu X., Zhang Y., Liu Z., Jiang L., and Lei J., Preparation of Waterborne Polyurethanes Based on the Organic Solvent-Free Process, *Green Chem.*, 2015, DOI: 10.1039/c5gc01197c.
 9. Li Y., Noorderover B.A.J., van Benthem R.A.T.M., and Koning C.E., Bio-Based Poly(urethane urea) Dispersions with Low Internal Stabilizing Agent Contents and Tunable Thermal Properties, *Prog. Org. Coat.*, **86**, 134-142, 2015.
 10. Sardon H., Irusta L., and Berridi M.J.F., Synthesis of Isophorone Diisocyanate (IPDI) Based Waterborne Polyurethanes: Comparison between Zirconium and Tin Catalysts in the Polymerization Process, *Prog. Org. Coat.*, **66**, 291-295, 2009.
 11. Hercule K.M., Yan Z., and Christophe M.M., Preparation and Characterization of Waterborne Polyurethane Crosslinked by Urea Bridges, *Int. J. Chem.*, **3**, 88-96, 2011.
 12. Athawale V.D. and Kulkarni M.A., Polyester Polyols for Waterborne Polyurethanes and Hybrid Dispersions, *Prog. Org. Coat.*, **67**, 44-54, 2010.
 13. Garcia-Pacios V., Iwata Y., Colera M., and Martín-Martínez J.M., Influence of the Solids Content on the Properties of Waterborne Polyurethane Dispersions Obtained with Polycarbonate of Hexanediol, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **31**, 787-794, 2011.
 14. García-Pacios V., Jofre-Reche J.A., Costa V., Colera M., and Martín-Martínez J.M., Coatings Prepared from Waterborne Polyurethane Dispersions Obtained with Polycarbonates of 1,6-Hexanediol of Different Molecular Weight, *Prog. Org. Coat.*, **76**, 1484-1493, 2013.
 15. Xiao-dong C. and Yu-hua Y., Preparation and Characterization of Aqueous Polyurethane Dispersions Derived from Anionic Polyester Diol, *Adv. Mater. Res.*, **549**, 17-20, 2012.
 16. Jang J.Y., Jhon Y.K., Cheong I.W., and Kim J.H., Effect of Process Variables on Molecular Weight and Mechanical Properties of Water-Based Polyurethane Dispersion, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, **196**, 135-143, 2002.
 17. Yong Q., Liao B., Huang J., Guoa Y., Liang C., and Pang H., Preparation and Characterization of a Novel Low Gloss Waterborne Polyurethane Resin, *Surf. Coat. Technol.*, **115**, 18-26, 2017.
 18. Honarkar H. and Barikani M., Nanoclay Dispersion and Its Effect on Properties of Waterborne Polyurethanes, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **26**, 393-401, 2014.
 19. Mao H., Wang C., and Wang Y., Synthesis of Polymeric Dyes Based on Waterborne Polyurethane for Improved Color Stability, *New J. Chem.*, **39**, 3543-3550, 2015.
 20. Standard Test Method for Abrasion Resistance of Textile Fabrics (Oscillatory Cylinder Method), Annual Book of ASTM Standard, D4157-02-2005.
 21. Lee S.K. and Kim B.K., High Solid and High Stability Waterborne Polyurethanes via Ionic Groups in Soft Segments and Chain termini, *J. Colloid Interf. Sci.*, **336**, 208-214, 2009.
 22. Liu K., Zhang S., Su Z., and Ma G., Preparation and Characterization of Castor Oil-Based Cationic Waterborne Polyurethane, *Adv. Mat. Res.* **1090**, 3-7, 2015.
 23. Nanda A.K., Wicks D.A., Madbouly S.A., and Otaigbe J.U., Effect of Ionic Content, Solid Content, Degree of Neutralization, and Chain Extension on Aqueous Polyurethane Dispersions Prepared by Prepolymer Method, *J. Appl. Polym. Sci.*, **98**, 2514-2520, 2005.
 24. Harjunalanen T. and Lahtinen M., The effects of Altered Reaction Conditions on the Properties of Anionic Poly(urethane-urea) Dispersions and Films Cast from the Dispersions, *Eur. Polym. J.*, **39**, 817-824, 2003.