

سنتز و هویت شناسی رزین پلی استر پایه‌آبی قابل پخت با رزین ملامین و مقایسه خواص ضد خوردگی

آن با یک رزین تجاری وارداتی

امین عیوض محمدلو، منوچهر خراسانی^{۱*}، علی اصغر سرابی^۲

۱ کارشناس ارشد، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

۲ استادیار، پژوهشکده رنگ و پلیمر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

۳ دانشیار، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیر کبیر، تهران، ایران



تاریخ دریافت:

۱۳۹۹/۱۱/۲۲

تاریخ پذیرش:

۱۴۰۰/۰۴/۲۹

چکیده

در این پژوهش با ترکیبی از منومرهای خطی و حلقوی رزین پلی‌استر سنتز شد. در گام بعدی رزین سنتز شده پس از خنثی سازی توسط آمین با آب رقیق شد و در نهایت یک رزین تقلیل پذیر در آب بدست آمد. تمامی محصولات در درصد جامد حدود ۴۵ که، نزدیک به درصد جامد رزین تجاری بود تنظیم شدند و سپس مورد ارزیابی قرار گرفتند. با استفاده از آزمون‌های FTIR، GPC، DSC هویت شناسی رزین انجام شد و برای تحلیل تخریب حرارتی رزین از آزمون TGA استفاده گردید. بیشترین پایداری در pH برابر ۷ حاصل شد. رزین‌های سنتز شده با نسبت وزنی ۱:۴ با رزین ملامین مخلوط شدند و بر روی ورقه‌ی فولادی و بار دیگر برای بررسی دقیقتر عملکردشان در یک سامانه‌ی پوششی بکار رفتند. برای ارزیابی خواص ضد خوردگی از آزمون مه نمکی استفاده شد و از رزین پلی‌استر تجاری مورد استفاده در صنعت به عنوان شاهد استفاده گردید. نتایج آزمون مه نمکی نشان داد که علی رغم ماهیت آبدوستی رزین سنتز شده، در سامانه‌ی پوششی مقاومت آبی مناسبی را از خود نشان داد.

رزین پلی استر، تقلیل پذیر در آب، خوردگی، مه نمکی

واژگان کلیدی



AMNC

Synthesis and identification of water-reducible polyester resin curable with melamine resin and study of its anti-corrosive properties in compare with an imported commercial resin

A. Eivaz Mohammadloo^{1*}, M. Khorasanir², A.A. Sarabi³

1. M.Sc., Polymer and Color Engineering Department, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

2. Assistant Professor, Color & Polymer Research Center, Amirkabir University of Technology

3. Associate Professor, Department of Polymer and Color Engineering, Amir Kabir University of Technology, Tehran, Iran

Abstract

In this study, polyester resin has been synthesized using linear and cyclic monomers. In the next step, the synthesized resin was neutralized with amine and diluted with water to reach the water reducibility. All products were adjusted to a solid percentage of about 45, which was close to the solid percentage of common commercial resins, and then evaluated. Resin identification was performed using Fourier transform infrared (FTIR), Gel permeation chromatography (GPC) and Differential scanning calorimetry (DSC) tests. By the way, the Thermal gravimetric analysis (TGA) test was used to analyze the thermal degradation of the resin. The highest stability was obtained at pH=7. The synthesized resins were mixed with melamine resin in a weight ratio of 1:4 respectively then applied to the steel sheet for further detailed study of their performance in a coating system. To evaluate the anti-corrosion properties, a salt spray test was done while a commercial polyester resin was used as a reference. The results of the salt spray test showed that despite the hydrophilic nature of the synthesized resin, it shows good water resistance in the coating system.

Keywords

Polyester resin, water reducible, corrosion, salt spray

۱- مقدمه

از سال ۱۹۳۰ رزین‌های پلی‌استر به دلیل خواص مکانیکی برجسته، مقاومت شیمیایی و گرانبوی کم، به طور گسترده‌ای برای کاربردهای صنعتی استفاده می‌شوند [۴-۱]. به این علت این نوع از رزین‌ها به سامانه‌های ترموست مهمی تبدیل شدند [۵]. از دهه‌ی هفتاد میلادی از رزین‌های پلی‌استر در جهت تولید سامانه‌های پایه آبی استفاده گردید. برای دستیابی به پایداری پراکندگی خوب در آب، رزین سنتز شده باید حاوی غلظت نسبتاً بالایی از گروه‌های کربوکسیلیک باشد، برای یونیزاسیون کامل گروه‌های کربوکسیلیک می‌بایست از آمین‌های قوی فرار مانند تری اتیل آمین استفاده شود [۶].

سامانه‌های حلالی در طول زمان خشک شدن و یا پخت، حلال‌هایی که بعنوان ترکیبات آلی فرار محسوب می‌شوند موجب آلودگی محیط می‌شوند. خطرات زیست محیطی مرتبط با VOC موجب شده است که مقررات دولتی محدودیت‌هایی در مورد استفاده این مواد ایجاد کند [۷ و ۸]. از جمله گزینه‌های موجود برای کاهش VOC ها می‌توان پوشش‌های پودری، پوشش‌های پایه آبی، پوشش‌های پخت شونده با UV و پوشش‌های با محتوای جامد بالا را نام برد. تحقیقات برای کاهش میزان ترکیبات آلی فرار موجود در پوشش‌های متداول حلالی همچنان ادامه دارد [۹-۱۴]. استفاده از آب به عنوان حلال یا رقیق کننده نگرشی جدید در زمینه‌ی پوشش‌های آلی است و رنگ‌های پایه‌آبی بسیاری به منظور اهداف تزئینی و کاربردی تولید شده است [۱۵ و ۱۶]. با این حال، نیاز بسیاری به تولید رنگ‌های فاقد VOC وجود دارد که به عنوان کاربردهای پوشش صنعتی برای ایجاد مقاومت شیمیایی و خواص ضد خوردگی استفاده شوند.

دای و همکاران [۱۷] در سال ۲۰۱۴ به سنتز پلی‌استرهای پایه زیستی رقیق شونده در آب پرداختند. مواد اولیه‌ی مربوط به این سنتز ایتاکونیک اسید و دی‌ال (اتیلان گلایکول، بوتان دی‌ال و هگزان دی‌ال) بود. نتایج نشان داد که با افزایش زنجیرهای کربنی در الکل‌های مورد استفاده مقدار عدد هیدروکسیل، چسبندگی به زمینه، مقاومت در برابر حلال، انعطاف پذیری و سختی مدادی کاهش یافت.

باو و همکاران [۱۸] در سال ۲۰۰۸ با استفاده از انیدرید سوکسینیک و یک الکل تجاری پرشاخه به نام Bultrun h20 پلی‌استر پرشاخه پایه آبی سنتز کردند که دارای گروه‌های کربوکسیل بود در ادامه نسبت گروه‌های اپوکسی کاردورا E10 به کربوکسیل را برای بدست آوردن گروه‌های انتهایی کربوکسیل پلی‌استر، کنترل کردند. در آن پژوهش هرچه نسبت گروه‌های استری به هیدروکسیل زیادتر شد چسبندگی به زمینه و سختی رزین افزایش و مقاومت در برابر ضربه کاهش یافت و هرچه این نسبت کاهش یابد حلالیت در آب افزایش می‌یابد. بعد از اصلاحات انجام شده کاهش Tg پلی‌استر سنتز شده قابلیت رقیق شدن در آب پیدا کرد و در نهایت به عنوان پوشش پایه آبی شفاف سطوح و همچنین ارزان قیمت از رزین نهایی بکار رفت. در این پژوهش ابتدا رزین پلی‌استر پایه آبی با استفاده از منومرهای

صنعتی سنتز شد و سپس برای ارزیابی و صحت خواص محصول تولید شده آن را با نمونه‌ی مشابه‌ای از رزین پلی‌استر با کاربرد خودروبی، به نام Daotan VTW 1225 مورد استفاده در لایه‌ی آستری مقایسه شد. برای مشخصه یابی و هویت شناسی و بررسی خواص حرارتی رزین‌های پلی‌استری سنتز شده از آزمون‌های FTIR، DSC، GPC و TGA استفاده گردید. در ادامه برای بررسی خواص چسبندگی و مقاومت در برابر خوردگی رزین‌های سنتز شده و نمونه‌ی تجاری علاوه بر اینکه بر روی ورقه‌ی فولادی اعمال شدند، برای بررسی دقیقتر، نمونه‌ها بر روی ورقه‌های ED شرکت سایپا نیز اعمال گردیدند. در لایه بعدی از رزین پلی‌یورتان شرکت مزبور برای ایجاد سامانه‌ی پوششی استفاده شد و در انتها نمونه‌ها با استفاده از آزمون مه نمکی مورد ارزیابی قرار گرفتند.

هدف اصلی این پژوهش سنتز رزینی است که بتوان به جای نمونه‌ی تجاری از آن استفاده کرد، برای کاربردی شدن این رزین از منومرهای رایج و کم قیمت موجود در صنعت استفاده شد و به همین علت ارزیابی بر روی خواص ضد خوردگی و چسبندگی با لایه‌های فوقانی و زیرین صورت گرفت.

۲- روش تحقیق

۲-۱- روش سنتز و اعمال رزین

منومرهای مصرفی در رزین‌های سنتز شده در جدول ۱ نشان داده شده است. ابتدا برای رزین PS1 منومرهای تری متیلول پروپان، انیدرید سوکسینیک و کاردورا و برای رزین PS2 تری متیلول پروپان، ادیپیک اسید و کاردورا E10 درون بالن ته گرد چهار دهانه انتقال یافت، سپس همزن مکانیکی، مبرد حبایی بازروانی و دما سنج جیوه‌ای درون دهانه‌های بالن قرار داده شدند. با استفاده از گرمکن، مواد به مدت سه ساعت به وسیله‌ی همزن مکانیکی با دور ۲۰۰ rpm در دمای ۲۱۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شدند که در پایان این مرحله رنگ مواد زرد شفاف شد. در مرحله‌ی بعد پس از اضافه کردن انیدرید تری ملیتیک، به مدت ۳ ساعت و ۳۰ دقیقه دیگر فرایند ادامه یافت و در انتها محتویات راکتور به رنگ قهوه‌ای روشن درآمد.

واکنش انیدرید تری‌ملیتیک با پلیمر سبب باز شدن گروه انیدرید و واکنش دادن آن می‌شود و در نهایت دو گروه کربوکسیلیک باقی می‌ماند پس کل کربوکسیلیک‌های موجود (COOH) برای PS1 و PS2 به ترتیب برابر با ۱/۴۸ و ۱/۱۹ می‌باشد.

برای خنثی سازی رزین‌های سنتز شده از تری اتیل آمین (۱۰۱/۱۹ مول/گرم، مرک) استفاده شد، از آنجا که برای خنثی سازی یک مول کربوکسیلیک یک مول آمین نیاز است پس با توجه به رابطه‌ی زیر مقدار آمین مورد نیاز برای خنثی سازی یک گرم رزین محاسبه می‌شود.

(۱) وزن کل رزین (گرم)
با توجه به رابطه‌ی بالا، مجموع منومرهای مصرفی به ازای هر

استفاده شد. افزودنی‌های موجود در جدول ۲ برای رفع عیوب سطحی استفاده شد همچنین مشخصات دو نمونه خارجی رزین پلی‌استر پایه‌آبی و ملامین رزین در جدول ۳ آمده است. برای اعمال رزین‌های سنتز شده، ابتدا سطح ورقه‌های فولادی (S137) با کاغذهای SiC شماره ۴۰۰ و ۸۰۰ سنباده زده شد، سپس با استفاده از محلول ۱۰ درصد وزنی پتاسیم هیدروکساید به مدت

۱۰ گرم رزین سنتزی PS1 و PS2 به ترتیب ۵/۱۹ و ۴/۸۲ گرم آمین بر اساس نسبت استوکیومتری محاسبه و داخل بالن حجمی در حرارت ۴۰ درجه سلسیوس با استفاده از مگنت اختلاط شد تا به یک رزین یکنواخت برسیم. در ادامه به ازای هر ۱۰ گرم از رزین ۱۲/۴۳ گرم آب مقطر اضافه شد و اختلاط صورت گرفت تا در انتها به $pH=7/1$ رسیدیم. برای پخت از رزین ملامین پایه آبی با نسبت وزنی ۱ به ۴

جدول ۱: مقادیر و مشخصات نمونه‌های مصرفی برای سنتز دو رزین پلی‌استر پایه‌آبی انتخابی

نسبت OH/COOH	تعداد اکی‌والان گروه عاملی		شرکت تامین کننده	مقدار گرم مواد مصرفی	جرم مولکولی (مول/گرم)	مواد مصرفی	کد نمونه سنتز شده
	COOH	OH					
۱/۵	-	۱/۵۲	مرک	۶۸/۲۵	۱۳۴/۱۷۵	تری‌متیل‌پروپان	PS1
	۰/۹۹	-	مرک	۵۰	۱۰۰/۰۷۳	انیدرید سوکسینیک	
	-	۱/۰۷	بایر	۱۲۲/۵	۲۲۸/۳۳۲	کاردورا E10	
	۰/۷۴	-	مرک	۴۸	۱۹۲/۱۲۶	انیدرید تری‌ملیتیک	
	۱/۷۳	۲/۵۹	-	۲۸۸/۷۵	-	جمع کل	
۱/۵	-	۱/۲۲	مرک	۵۴/۶	۱۳۴/۱۷۵	تری‌متیل‌پروپان	PS2
	۰/۷۹	-	مرک	۵۸/۴۱۳	۱۴۶/۱۴۲	اسید آدیپیک	
	-	۰/۸۵	بایر	۹۸	۲۲۸/۳۳۲	کاردورا E10	
	۰/۵۹	-	مرک	۳۸/۴	۱۹۲/۱۲۶	انیدرید تری‌ملیتیک	
	۱/۳۸	۲/۰۷	-	۲۴۹/۴۱۳	-	جمع کل	

جدول ۲: مشخصات افزودنی‌های مورد استفاده برای رفع عیوب سطحی پوشش.

نام ماده	ترکیبات شیمیایی	کاربرد	شرکت	کشور سازنده
تگزانون	الکل استر	انعقاد کننده	ایستمن	آمریکا
NA-68	اکریلیک خالص	هاردنر	سیماب رزین	ایران
SF-8	سولفوکسینات	ترکننده	راک شیمی	ایران

جدول ۳: مشخصات دو رزین تجاری مورد استفاده

نام رزین	پلی‌استر پایه‌آبی	لامین
نام تجاری	Daotan VTW 1225	HM 2608
کشور سازنده	آلمان	آلمان
شرکت عرضه کننده	Allnex	Resimene
درصد جامد	۳۸/۴۱-۵/۵	۹۹
pH	۶/۷-۷/۷	-
چگالی (gr/cm ³)	۱/۰۶	۱/۱-۱۶۱/۱۸۵
شکل ظاهری رزین	شفاف بی رنگ	سفید کدر

روشی تفاضلی (DSC) انجام شد. در این روش، جرمی از نمونه گرم و سپس سرد شد و تغییرات در ظرفیت حرارتی آن به عنوان تغییر در جریان گرما مورد ارزیابی قرار گرفت. با این روش امکان شناسایی دمای انتقال شیشه‌ای، دمای ذوب، تغییرات فازی و پخت فراهم آمد. این آزمون با استفاده از دستگاه DSC1 مدل Mettler Toledo ساخت سوئیس با نرخ ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه از دمای ۳۰۰-۰ درجه سانتی‌گراد صورت گرفت که رفتار حرارتی نمونه‌ها را نشان داد.

در مرحله بعد برای درک و پیش‌بینی عملکرد پلیمر از آزمون کروماتوگرافی ژل تراوایی (GPC) استفاده گردید. این آزمون با دستگاه GPC (آلی/THF)، مدل 1100Agilent ساخت آلمان انجام گرفت. حلال مورد استفاده برای این آزمون تتراهیدروفوران و برای اندازه‌گیری از ستون PL gel mixed C-10µm، شناساگر Refractometer index (RI)، شدت جریان ۱ میلی‌لیتر بر دقیقه، ماده مرجع مورد استفاده پلی‌استایرن و دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد استفاده شد.

برای تحلیل نحوه‌ی تخریب حرارتی رزین از آزمون توزین حرارتی (TGA) استفاده گردید. با بررسی تغییرات وزن نمونه در اثر افزایش دما، در مورد نحوه‌ی تخریب یا خروج مواد فرار از نمونه‌ی پلیمری اطلاعاتی به دست آمد. که در کنار این آزمون، مشتق نمودار توزین حرارتی (DTGA) نیز استفاده شد، به خصوص در مواقعی که دمای دو رویداد حرارتی آنقدر به هم نزدیک باشد که قابل تفکیک نباشد و یا تعیین دمای شروع و پایان یک رویداد حرارتی آسان نباشد این آزمون می‌تواند اطلاعات مفیدی را ایجاد کند. این آزمون با دستگاه Mettler Toledo مدل IDSC ساخت

جدول ۴: درصد جامد نمونه‌های سنتزی و شاهد

نمونه	درصد جامد (%)
PS1	۴۵
PS2	۴۶
Daotan VTW 1225	۴۳

جدول ۵: مقدار عدد هیدروکسیلی و اسیدی نمونه‌های سنتزی و شاهد

نمونه	عدد هیدروکسیلی مرحله‌ی اول (mgKOH/g)	عدد هیدروکسیلی مرحله‌ی دوم (mgKOH/g)	عدد اسیدی (mgKOH/g)
PS1	۲۱۴/۵۰۴	۶۰/۲۰۴	۶۱/۷۵۶
PS2	۱۵۸/۳۶۲	۳۳/۷۲۶	۷۶/۲۹۱
Daotan VTW 1225	-	۳۵/۷۰۵	۶۲/۲۲

۱۰ دقیقه در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد چربی زدایی صورت گرفت. در تمام مراحل از آب بدون یون برای شستشو استفاده گردید. به منظور ارزیابی مقاومت در برابر خوردگی با استفاده از فیلم کش، فیلم‌هایی به ضخامت ۱۲۰ میکرومتر به صورت لاک شفاف بر روی ورقه‌ی فولادی (St37) اعمال شدند. آنها به مدت ۲۰ دقیقه در دمای ۱۴۰ درجه سلسیوس قرار گرفتند.

برای بررسی عملکرد رزین‌های سنتز شده در سامانه‌ی پوششی، ابتدا با استفاده از فیلم کش مجدداً فیلم‌هایی با ضخامت ۱۲۰ میکرومتر بر روی ورقه‌های ED تهیه شده از شرکت سایپا اعمال شدند و به مدت ۲۰ دقیقه در دمای ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد در آون قرار گرفتند. در مرحله‌ی بعد رزین پلی استر (شاهد) با ضخامت ۹۰ میکرومتر با استفاده از فیلم کش اعمال شد و به مدت ۲۰ دقیقه در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد در آون قرار گرفت. در انتها ضخامت کل پوشش در حالت خشک 100 ± 5 میکرون شد.

۲-۲- آزمون تعیین درصد جامد

این آزمون بر اساس استاندارد 2369-10ASTM D صورت پذیرفت.

۲-۳- آزمون تعیین عدد اسیدی و هیدروکسیلی

آزمون تعیین عدد اسیدی و تعیین عدد هیدروکسیلی به ترتیب بر اساس استاندارد 90-1639ASTM D و C-4274ASTM D صورت گرفت.

۲-۴- آزمون‌های هویت شناسی رزین

رزین سنتز شده با استفاده از آزمون طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) که روشی جهت شناسایی گروه‌های عاملی موجود در مواد است انجام شد. این آزمون با استفاده از مدل 55Equinox ساخت کمپانی BRUKER آلمان انجام شد که این دستگاه برای هر نمونه ۲۰ اسکن انجام داده و تفکیک‌پذیری آن 4 cm^{-1} بود که محدوده‌ی انجام این آزمون محدوده‌ی عدد موجی $4000 - 400$ برای این دستگاه بوده است. در ادامه از آزمون گراماسنجی

به مدت ۵۰۴ ساعت، از سطح نمونه‌ها توسط دوربین دیجیتال تصویر گرفته شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- درصد جامد

از نمونه‌های سنتز شده بعد از خنثی سازی با آمین و رقیق سازی درصد جامد گرفته شد که جدول ۴ درصد جامد را برای نمونه‌های سنتز شده و نمونه‌ی تجاری (Daotan VTW 1225) نشان می‌دهد. آزمون‌های صورت گرفته بر روی نمونه‌ها با این مقدار درصد جامد انجام پذیرفت.

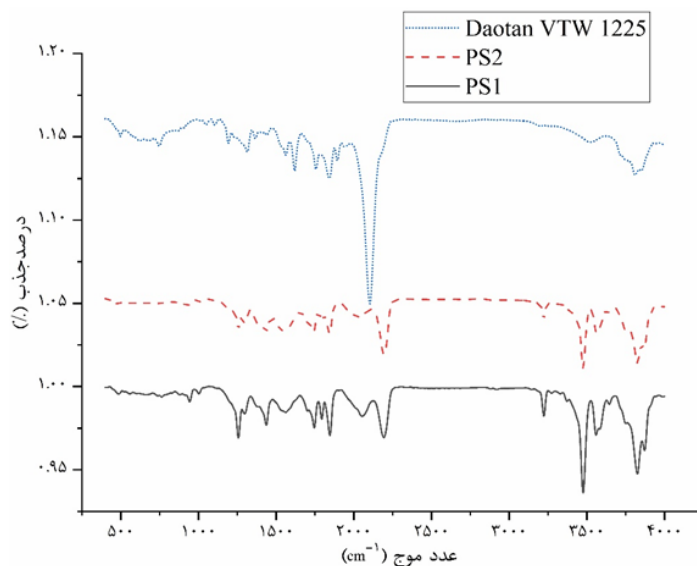
نزدیک بودن درصد جامد نمونه‌های سنتز شده امکان جایگزینی مستقیم نمونه‌های سنتز شده را در فرمولاسیون رنگ اعمال شده ایجاد می‌نماید. اگرچه دسترسی به فرمولاسیون رنگ شرکت سایپا به دلایل امنیتی برای ما برقرار نشد.

سوئیس با نرخ ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه صورت گرفت.

۲-۵- آزمون بررسی خوردگی

علی‌رغم آنکه لایه‌ی ED باعث کند کردن روند خوردگی در فلزات می‌شود ولی لایه‌ی پرایمر بخاطر چسبندگی بالا به سطح ED و دارا بودن حدی از چگالی شبکه‌ای شدن در سامانه‌ی پوششی، قادر است افزایش قابل توجهی در بهبود مقاومت خوردگی زیربند ایجاد نماید [۱۹].

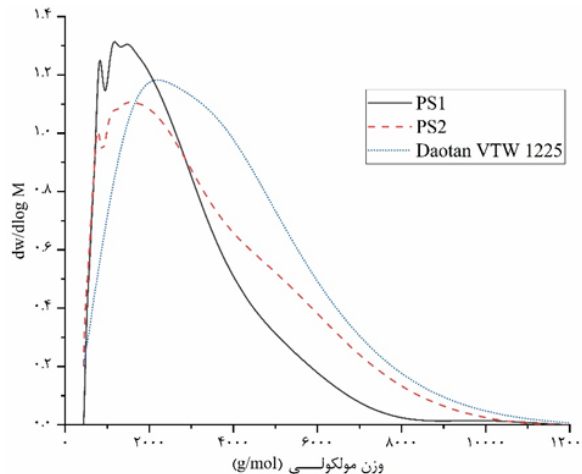
نمونه‌های سنتز شده به همراه نمونه‌ی تجاری در دو حالت سامانه‌ی پوششی و هنگامی که به تنهایی بر روی ورقه‌ی فولادی اعمال شدند طبق استاندارد 117ASTM B در کابین آزمون مه نمکی مورد بررسی قرار گرفتند. غلظت نمک سدیم کلراید در این آزمون ۵ درصد وزنی می‌باشد. دمای آزمون در محدوده ۳۵ درجه سانتی‌گراد کنترل شد. قبل و بعد از قرارگیری نمونه‌ها در معرض آزمون



شکل ۱: طیف جذبی FTIR نمونه‌های سنتز شده و نمونه‌ی تجاری

جدول ۶: نتایج حاصل از آزمون GPC

نمونه	M_n	M_w	M_w/M_n
Daotan VTW 1225	۳۱۶۶	۵۳۹۹	۱/۷
PS1	۱۳۰۱	۱۸۷۸	۱/۴
PS2	۱۴۹۷	۲۴۲۹	۱/۶



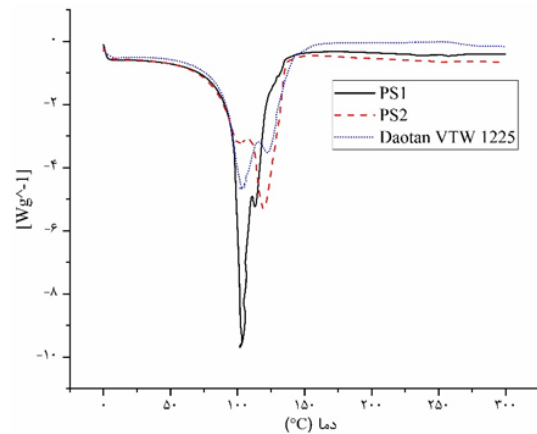
شکل ۲: توزیع وزن مولکولی نمونه‌های سنتز شده و نمونه‌ی تجاری

۳-۲- مقدار عدد هیدروکسیلی و اسیدی

جدول ۵ مقدار عدد هیدروکسیلی (عدد هیدروکسیلی مرحله اول قبل از اضافه کردن انیدرید تری ملیتیک و عدد هیدروکسیلی مرحله دوم بعد از اضافه شدن انیدرید تری ملیتیک می باشد) و اسیدی را برای نمونه های سنتز شده و نمونه های تجاری نشان می دهد که نمونه PS2 مقدار عدد هیدروکسیلی نزدیک به نمونه های تجاری دارد.

۳-۳- هویت شناسی رزین پلی استر

طیف FTIR حاکی از انجام واکنش استریفیکاسیون می باشد به ویژه در عدد موجی 1728 cm^{-1} در رزین 1729 cm^{-1} در رزین PS2 که نشان دهنده گروه کربونیل می باشد. اعداد موجی 1625 cm^{-1} و 1615 cm^{-1} که به ترتیب مربوط به رزین PS1 و PS2 می باشد حضور پیوند آلکن در ساختار نهایی پلیمر را نشان می دهد. پیک های حلقه گشایی گروه اپوکساید در کاردورا E10 در عدد موجی 908 cm^{-1} به خوبی مشهود است. عدم



شکل ۳: نمودار DSC برای نمونه های سنتز شده و نمونه های تجاری

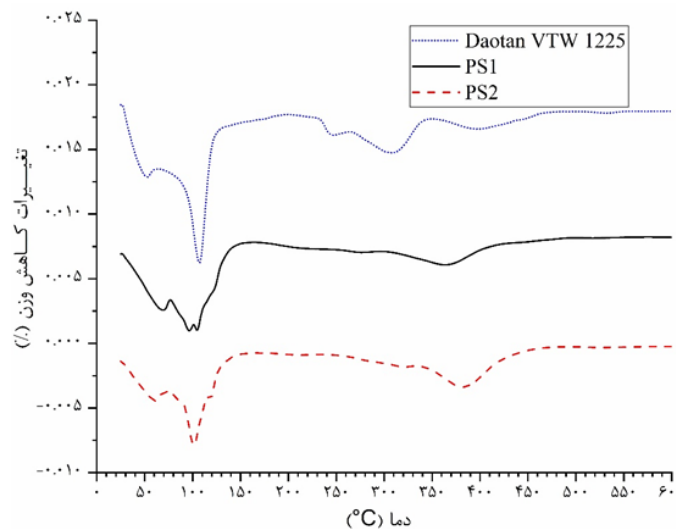
وجود پیک در عدد موج 1755 cm^{-1} که نشان دهنده ای از بین رفتن گروه های انیدریدی می باشد [۲۰]. همچنین در رزین PS1 و PS2 اعداد موجی 3444 cm^{-1} و 3423 cm^{-1} و عدد موجی 3640 که در دو رزین مشاهده می شود نشان دهنده حضور گروه هیدروکسیل و علاوه بر این مربوط به حضور منومرهای الکی واکنش نداده در ساختار رزین می باشد. با توجه به پیک های موجود در نمونه های سنتز شده و نمونه های تجاری (شکل ۱)، نمونه های سنتز شده دارای پیک اصلی مشابه با نمونه های تجاری هستند که این امر یکی از دلایل تایید سنتز پلی استر را نشان می دهد.

با استفاده از آزمون GPC متوسط عددی وزن مولکولی (Mn)، متوسط وزنی وزن مولکولی (Mw) و توزیع وزن مولکولی (PDI) بدست آمد. نمونه های تجاری به همراه دو نمونه های سنتز شده برای تعیین وزن مولکولی و توزیع وزن مولکولی با آزمون GPC بررسی شدند. نتایج حاصل از این آزمون در جدول ۶ آمده است.

هرچه اختلاف بین Mn و Mw بیشتر باشد نشان دهنده پیچیدگی بودن توزیع وزن مولکولی این مواد است و از طرفی کم بودن این اختلاف به معنای باریک بودن توزیع وزن مولکولی می باشد [۲۱]. با توجه به مقادیر موجود در جدول ۶ توزیع وزن مولکولی نمونه های تجاری و PS2 به صورت پهن تر از نمونه های سنتزی

جدول ۷: مقدار عددی Tg نمونه های سنتز شده و نمونه های تجاری

نمونه	Tg (°C)
Daotan VTW 1225	۱۰۴
PS1	۹۹
PS2	۹۵




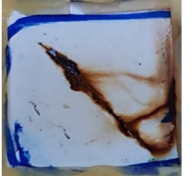




شکل ۴: نمودار مشتق توزین حرارتی TGA برای نمونه های سنتز شده و نمونه های تجاری

بلندتر در کنار پیک اصلی می تواند مربوط به حضور الیگومری بسیار کوتاه باشد که در نمودار GPC هم پیک آن دیده می شود و موید وجود این الیگومراست. در نمودار TGA هم در ادامه خواهد آمد وجود این الیگومر به طور محسوس مشاهده می شود.

به منظور مقایسه بهتر رفتار حرارتی پلی استرهای سنتز شده با نمونهی تجاری از آزمون TGA استفاده گردید. در این آزمون دمای آغاز و پایان فرآیند کاهش وزن تا حدودی به عواملی چون سرعت افزایش دما، اتمسفر کوره، جنس کوره و ... بستگی دارد. هر پلیمر بنا به سازوکار تخریب و پایداری حرارتی آن دمای تخریب و الگوی تخریب متفاوتی دارد. از جمله اطلاعاتی که این آزمون به روش دینامیکی بیان می کند می توان به اندازه گیری منومرهای باقی مانده، میزان مادهی فرار و تحمل حرارتی اشاره کرد [۲۲]. در کنار این آزمون، نمودار مشتق توزین حرارتی، زمانی که دمای دو رویداد حرارتی به هم نزدیک باشد و یا تعیین دمای شروع و پایان یک رویداد حرارتی آسان نباشد استفاده می شود. متناظر با پله های تغییر وزن قله هایی در DTGA دیده می شود که دمای تغییر وزن را نشان می دهد. علاوه بر آن از این آزمون می توان برای بررسی پایداری حرارتی نمونه ها استفاده کرد. تمامی نمونه ها به صورت رزین مایع مورد ارزیابی قرار گرفتند که در نهایت نمودار مشتق توزین حرارتی برای نمونهی تجاری و دو نوع پلی استر سنتز شده در شکل ۴ آمده است.

دمای شروع از دست دادن جرم می تواند معیاری از ثبات حرارتی نمونه ها باشد، با توجه به شکل ۴ در محدودهی ۱۰۰ درجه شاهد

جدول ۹: مقایسهی تصاویر دیجیتالی از سطح نمونه های سنتز شده و نمونهی تجاری

نمونه	قبل از آزمون	بعد از یک ماه
Daotan VTW 1225		
PS1		
PS2		

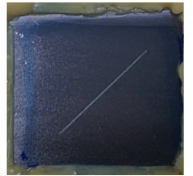



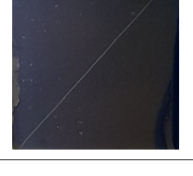

دیگر می باشند. از بین نمونه های سنتز شده نمونهی PS2 بیشترین Mw را دارد. نمونه های سنتز شده وزن مولکولی پایین تری نسبت به نمونهی تجاری دارند از طرفی PDI برای تمامی نمونه ها نزدیک یک می باشد که به معنای توزیع وزن مولکولی نسبتا باریک این نمونه ها است. با توجه به شکل ۲ که نمودار GPC را برای نمونه های سنتز شده و نمونهی تجاری نشان می دهد، در نمونه های سنتز شده بخش زیادی از زنجیرها که جرم مولکولی کمتر از ۱۰۰۰ (مول/گرم) در نمونه های سنتز شده دارند این امر می تواند به علت اختلاط نامناسب یا عدم حرارت دهی یکنواخت در راکتور باشد. کم بودن وزن مولکولی نمونه های سنتز شده نسبت به نمونهی تجاری می تواند قابل تعمق باشد. کم بودن جرم مولکولی نمونه های سنتزی را می توان به دور بودن عاملیتها از نسبت استوکیومتری و البته کم بودن زمان واکنش نسبت داد.

شکل ۳ نمودار DSC را برای نمونه های سنتز شده و نمونهی تجاری نشان می دهد که در این نمودار شاهد پیک گرماگیر (دمای ذوب) هستیم، با شروع گرمادهی تغییرات فیزیکی گرماگیر که حاکی از ذوب شدن رزین است، در نمونه ها انجام می گیرد.

جدول ۷ مقدار Tg نمونه های سنتز شده و نمونهی شاهد را نشان می دهد که حاکی از نزدیک بودن مقادیر نمونهی سنتزی با نمونهی شاهد می باشد. همانطور که مقادیر Tg نشان می دهد استفاده از اسید آدیپیک در PS2 که دارای ساختار خطی است به جای اسید سوکسینیک با طول زنجیر کوتاه تر منجر به تحرک پذیری بیشتر زنجیرها و در نتیجه کاهش Tg شده است. وجود یک پیک اضافی

جدول ۸: مقایسهی تصاویر دیجیتالی از سطح نمونه های سنتز شده و نمونهی تجاری

اعمالی بر روی ورقه ی فولادی بعد از ۱ ماه در آزمون مه نمکی

نمونه	قبل از آزمون	بعد از یک ماه
Daotan VTW 1225		
PS1		
PS2		

درهایی در نمودار هستیم که نشان می‌دهد آب از سیستم برای تمامی نمونه‌ها خارج شده است در ادامه علی رغم نزدیک بودن رفتار حرارتی نمونه‌های سنتز شده با نمونه‌ی تجاری، وجود پیک‌های متفاوت دیگر در نمونه‌ی تجاری نشان از این امر دارد که نمونه‌های سنتز شده دارای منومرهای متفاوتی با نمونه‌ی تجاری می‌باشند. در محدوده‌ی دمایی ۲۵۰-۳۰۰ درجه سانتی‌گراد مشاهده می‌شود که منومرهای اولیه تخریب شده‌اند. در محدوده‌ی دمایی ۳۹۰ درجه سانتی‌گراد انبندید تری‌ملیتیک که دارای نقطه‌ی جوش بیشتری نسبت به منومرهای دیگر است از سیستم خارج شده است. با توجه به آنکه منومرهای خطی و حلقوی مورد استفاده در نمونه‌های سنتز شده دارای نقطه‌ی جوش نزدیک به هم هستند تفاوتی در رفتار تخریب حرارتی نمونه‌ها مشاهده نمی‌شود. معیار زغال باقی‌مانده یا مقدار کربن باقی‌مانده در اثر سوختن با مقدار کربن موجود در ساختار شیمیایی ماده رابطه‌ی مستقیم دارد. از آنجا که ساختار حلقه‌های آروماتیک غنی از کربن است، وجود این ساختارها در زنجیره‌ی پلیمری موجب افزایش مقدار کربن باقی‌مانده می‌شود [۲۳]. آنچه که ثابت حرارتی یک ماده‌ی آلی را زیاد می‌کند وجود حلقه‌های آروماتیک، کریستالی بودن و زیاد بودن غلظت کربن نوع چهار می‌باشد. همچنین حضور مواد معدنی به ویژه در مقیاس نانو که حرارت را جذب می‌نمایند در این زمینه بسیار موثر است. در نمونه‌های سنتز شده این کاهش وزن در محدوده‌ی ۳۸۰-۱۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد بوده است که به علت دی‌پلیمریزاسیون می‌باشد. در نمونه سنتزی PS1 یک پیک یک قله‌ی اضافی دیده می‌شود که می‌تواند حاکی از ایجاد یک الیگومر بسیار کوتاه باشد. به وجود این الیگومر در پیک‌های GPC و DSC اشاره شد.

۳-۴- مه نمکی

آزمون مه نمکی پس از اعمال نمونه‌های سنتز شده و نمونه‌ی تجاری روی ورقه‌ی فولادی و ED بطور جداگانه انجام گرفت. جدول ۸ تصاویر دیجیتالی از سطح نمونه‌های مختلف اعمال شده بر روی سطح فلزی را بعد از ۱ ماه و جدول ۹ تصاویر دیجیتالی از سطح نمونه‌های مختلف اعمال شده بر روی ED را بعد از ۱ ماه که در معرض آزمون مه نمکی بودند نشان می‌دهند. با توجه به اینکه نمونه‌های اعمال شده به عنوان آستری کاربرد دارند و احتمالاً ماهیت آبدوستی زیادی دارند انتظار خوردگی در تمامی نمونه‌ها وجود دارد که در نمونه‌ی تجاری به علت برقراری پیوند قوی با سطح نسبت به دیگر نمونه‌ها خوردگی کمتری مشاهده می‌شود. با توجه به تصاویر موجود در جدول ۸ مشاهده می‌شود که نمونه‌ی PS1 نسبت به نمونه‌ی دیگر آسیب بیشتری دیده است که منجر

به بلند شدن پوشش شده است که این امر در نمونه‌ی PS2 کمتر محسوس است. با توجه به تصاویر جدول ۹ همانطور که مشاهده می‌شود تمامی نمونه‌ها بعد از یک ماه قرارگیری در آزمون مه نمکی مقاومت به خوردگی خوبی را از خود نشان دادند و رشد خوردگی در اطراف خراش نیز خیلی شدت زیادی ندارد. علاوه بر این بلند شدن پوشش نیز رخ نداده که این مسائل می‌تواند بیان‌کننده این امر باشد که نمونه‌های سنتز شده در سامانه‌ی پوششی عملکرد مناسبی از خود نشان داده است که از یک طرف چسبندگی خوبی به سطح ED دارند و از طرف دیگر چسبندگی به لایه‌ی بعدی که از جنس پلی‌یورتان می‌باشد نیز به صورت کامل رخ داده است که در این بین مقدار محصولات خوردگی در نمونه‌ی PS2 نسبت به دیگر نمونه‌ها کمتر بوده است که این امری بر عملکرد بهتر این نمونه در سامانه‌ی پوششی است. علت این امر می‌تواند جرم مولکولی بالاتر نمونه‌ی PS2 در مقایسه با نمونه‌ی PS1 باشد که با بالا رفتن جرم مولکولی ویسکوزیته‌ی نهایی نیز افزایش می‌یابد که امکان ساخت نمونه‌ی دیگری با جرم مولکولی بالاتر و پراکنه‌سازی آن میسر نبود. همچنین استفاده از منومر اسید ادیپیک که با دارا بودن طول زنجیر هیدروکربنی بلندتر نسبت به اسید سوکسینیک باعث نرمتر شدن پلیمر، علاوه بر این یکنواختی توزیع وزن مولکولی نیز سبب بهبود چسبندگی آن شده است.

علت مشاهده رفتار ضد خوردگی متناقض برای نمونه‌ی تجاری در حالت اعمال شده بر روی ورقه‌ی فولادی و ED این امر می‌باشد که رفتار خوردگی علاوه بر چسبندگی پوشش‌ها به زیرآیند، به ماهیت زیرآیند نیز بستگی دارد. همچنین شایان ذکر است که در حالتی که نمونه‌ی تجاری به تنهایی بر روی سطح فولاد اعمال شده است طبیعتاً مباحث مربوط به برهم کنش با سطح آماده‌سازی شده و لایه‌ی پوشش آلی که بر روی آن اعمال می‌شود را ندارد، به عبارتی رفتار در یک سامانه‌ی پوششی می‌تواند کاملاً متفاوت با سیستم تک لایه باشد.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش دو رزین پلی‌استر پایه‌آبی با درصد جامد یکسان حدود ۴۵٪ سنتز شدند، آزمون FTIR واکنش حلقه‌گشایی پراکساید در کاردورا E10 و ایجاد پیوندهای استری، کربونیل، هیدروکسیل را نشان داد. در ادامه نتایج آزمون‌های DSC و GPC تایید‌کننده‌ی این امر بودند. همانطور که انتظار میرفت و آزمون DSC هم نشان داد که استفاده از اسید آدیپیک نسبت به اسید سوکسینیک منجر به Tg کمتری می‌شود. با توجه به آزمون GPC زنجیرهای مولکولی در رزین‌های سنتزی دارای پیک‌های پهنی

۵- مراجع

- [1] BK. Kandola, L. Krishnan, and J. R. Ebdon. Blends of unsaturated polyester and phenolic resins for application as fire-resistant matrices in fibre-reinforced composites, Effects of added flame retardants. *Polymer degradation and stability* 106 (2014), 129-137.
- [2] Y. Wang, L. Zhang, Y. Yang, and X. Cai. The investigation of flammability, thermal stability, heat resistance and mechanical properties of unsaturated polyester resin using AlPi as flame retardant. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 122, no. 3 (2015), 1331-1339.
- [3] Z. Bai, L. Song, Y. Hu, and R. KK. Yuen. Preparation, flame retardancy, and thermal degradation of unsaturated polyester resin modified with a novel phosphorus containing acrylate. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 52, no. 36 (2013), 12855-12864.
- [4] X. Qian, L. Song, S. Jiang, G. Tang, W. Xing, B. Wang, Y. Hu, and R. KK. Yuen. Novel flame retardants containing 9, 10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide and unsaturated bonds: synthesis, characterization, and application in the flame retardancy of epoxy acrylates. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 52, no. 22 (2013), 7307-7315.
- [5] XL. Wang, W. Li An, F. Tian, Y. Yang, H. Xiu Xu, Di. Wang, Xu. Zhao, P. Xu, S. Xu, and Yu. Wang. Fast microwave-assisted hydrolysis of unsaturated polyester resin into column packing for rapid purifying of dye wastewater. *Journal of hazardous materials* 384 (2020), 121465.
- [6] G. Rokicki, and H. Wodzicki. "Waterborne unsaturated polyester resins. *Macromolecular Materials and Engineering* 278, no. 1 (2000), 17-22.
- [7] J. Palmisani, A. Di. Gilio, E. Cisternino, M. Tutino, and G. de. Gennaro. Volatile Organic Compound (VOC) emissions from a personal care polymer-based item: Simulation of the inhalation exposure scenario indoors under actual conditions of use. *Sustainability* 12, no. 7 (2020), 2577.
- [8] J. Liu, S. Wang, Q. Su, J. He, Y. Li, J. Xie, and G. Yi. Synthesis of a novel hyperbranched polyester with carboxyl end groups applied to UV-curable wa-

هستند که این امر می‌تواند به علت عدم یکنواختی حرارت دهی در داخل راکتور استفاده شده باشد.

در گام بعدی برای ارزیابی مقاومت در برابر خوردگی رزین‌های سنتز شده، ابتدا رزین‌های سنتز شده بر روی ورقه‌های فولادی اعمال شدند که نتایج آزمون مه نمکی نشان داد که نمونه‌های PS2 مقاومت بیشتر و چسبندگی بهتری را نسبت به نمونه‌های دیگر از خود نشان داده است که با توجه به ماهیت آبدوست بودن رزین‌های سنتزی، بلند شدن پوشش اعمالی نمونه‌ی PS1 امری بدیهی بود. برای بررسی دقیقتر عملکرد مقاومت به خوردگی رزین‌های سنتز شده با توجه به کاربرد آن که به عنوان لایه‌ی آستر استفاده می‌شوند، سامانه‌ی پوششی برای ارزیابی استفاده شد که بعد از اعمال بر روی ورقه‌های ED، رزین پلی یورتان روی آنها اعمال شد. با توجه به نتایج آزمون مه نمکی، هنگامی که نمونه‌ها در سامانه‌ی پوششی اعمال شدند نمونه‌های سنتز شده نسبت به نمونه‌ی تجاری عملکرد بهتری را از خود نشان دادند که در بین نمونه‌های سنتز شده PS2 مقاومت به خوردگی بهتری را از خود نشان داد. بلند نشدن لبه‌ی پوشش اعمالی و کم بودن محصولات خوردگی تاییدی بر این امر بود.

- terborne coating. *Journal of Coatings Technology and Research* (2020), 1-11.
- [9] MS. Lima, CSME. Costa, JFJ. Coelho, AC. Fonseca, and AC. Serra. A simple strategy toward the substitution of styrene by sobrerol-based monomers in unsaturated polyester resins. *Green Chemistry* 20, no. 21 (2018), 4880-4890.
- [10] H. Jia, S. Gao, Y. Duan, Q. Fu, X. Che, H. Xu, Z. Wang, and J. Cheng. Investigation of health risk assessment and odor pollution of volatile organic compounds from industrial activities in the Yangtze River Delta region, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 208 (2021), 111474.
- [11] K. Mańczyk, and P. Szewczyk. Highly branched high solids alkyd resins. *Progress in organic coatings* 44, no. 2 (2002), 99-109.
- [12] M. Johansson, T. Glauser, Andreas. Jansson, A. Hult, E. Malmström, and H. Claesson. Design of coating resins by changing the macromolecular architecture: solid and liquid coating systems. *Progress in organic coatings* 48, no. 2-4 (2003), 194-200.
- [13] A. Asif, and W. Shi. Synthesis and properties of UV curable waterborne hyperbranched aliphatic polyester. *European polymer journal* 39, no. 5 (2003), 933-938.
- [14] D. Shikha, P. K. Kamani, and M. C. Shukla. Studies on synthesis of water-borne epoxy ester based on RBO fatty acids. *Progress in organic coatings* 47, no. 2 (2003), 87-94.
- [15] Y. Zhao, L. Qiang, J. Yan, S. Dong, Q. Zhang, L. Zhang, X. Cui, and H. Wang. Waterborne crackle decorative coatings and crack patterns. *Applied Surface Science* 257, no. 9 (2011), 4377-4383.
- [16] TIAN, Hui-she. Study on Highly Decorative Long-lasting Anti-corrosion Waterborne Amino Industrial Coatings. *China Coatings* 11 (2017), 13.
- [17] J. Dai, S. Ma, Xi. Liu, L. Han, Y. Wu, X. Dai, and J. Zhu. Synthesis of bio-based unsaturated polyester resins and their application in waterborne UV-curable coatings. *Progress in Organic Coatings* 78 (2015), 49-54.
- [18] CL. Bao, LS. Wang, and AQ. Zhang. Synthesis and properties of waterborne hyperbranched aliphatic polyester clear coats. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 40, no. 2 (2009), 174-179.
- [19] HLH. Cuong, TV. Dieu, ND. Thanh, and DThY. Oanh. Study on anticorrosion properties of epoxy primers on steel. *Vietnam Journal of Chemistry* 54, no. 4 (2016), 419.
- [20] B. Dholakiya. Unsaturated polyester resin for specialty applications. *polyester* 7 (2012), 167-202.
- [21] V. Tsanaktsis, GZ. Papageorgiou, DN. Bikiaris. A facile method to synthesize high-molecular-weight biobased polyesters from 2, 5-furandicarboxylic acid and long-chain diols. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 53(22), (2015), 2617-2632.
- [22] M. Jiang, Q. Liu, Q. Zhang, C. Ye, G. Zhou. A series of furan-aromatic polyesters synthesized via direct esterification method based on renewable resources. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 50(5), (2012), 1026-1036.
- [۲۳] فتحی زاده، محمدعلی و محمدحسین بهشتی، ۱۳۹۴، مطالعه مقایسه ای مقاومت گرمایی، اشتعال پذیری و خواص مکانیکی رزین های پلی استر غیراشباع و اپوکسی، دوماهنامه علوم و تکنولوژی پلیمر ۲۸(۵).