

تهیه و مشخصه‌یابی پراکنه‌ی پلی استر اکریلات تقلیل پذیر با آب مورد استفاده در صنایع پوشش‌های

خودرویی

آرام بابامیری^۱، منوچهر خراسانی^{۲*}، سعیده گرجی کندی^۳

۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی تکنیک تهران)، تهران، ایران

۲ استادیار، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی تکنیک تهران)، تهران، ایران

۳ استادیار، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی تکنیک تهران)، تهران، ایران



تاریخ دریافت:

۱۴۰۰/۰۱/۰۲

تاریخ پذیرش:

۱۴۰۰/۰۲/۱۸

مسائل زیست محیطی امروزه صنایع مختلف پوششی، از جمله صنایع خودرویی را به سمت استفاده از پوشش‌های پایه آبی سوق داده‌اند. رزین‌های پلی استر به عنوان یکی از اجزای پرکاربرد در بن‌پوشه‌های این صنعت به شمار می‌روند. با ایجاد پیوند دوگانه در زنجیر اصلی آن‌ها قادر خواهند شد با مونومرهای اکریلیکی وارد واکنش شده و به عاملیت‌های هدف داری برسند. در این پژوهش، ابتدا یک رزین پلی استر با استفاده از مونومرهای اسید آدیپیک، کاردورا، تری متیلول پروپان و اسید فیوماریک تولید شد. سپس به منظور افزایش آب‌دوستی و ایجاد قابلیت پخش در آب، با ترکیبی از مونومرهای اسید اکریلیک و بوتیل اکریلات پیوند زده شد. این رزین پس از خنثی سازی توسط تری اتیل آمین قابلیت پخش در آب و ایجاد پراکنه‌ی پایه آبی پلی استر اکریلات را به دست آورد. متوسط عددی و وزنی جرم مولکولی این رزین به کمک آزمون کروماتوگرافی ژل تراوایی مقادیر ۹۸۰ و ۲۰۶۹ و اندیس بسپاشیدگی آن ۲/۱ گزارش شدند. اعداد اسیدی و هیدروکسیلی محصول به ترتیب برابر ۱۰۵ و ۲۰۵ بوده‌اند. اندازه‌ی ذرات پراکنه‌ی نهایی به کمک آزمون پراکندگی نور دینامیکی ۱۶۸/۱ نانومتر اندازه گیری شدند. پایداری پراکنه به کمک آزمون پتانسیل زتا اندازه گیری و مقدار میانگین آن ۸۸/۹- میلی ولت گزارش شد. فرآیند پخت رزین به دست آمده به همراه یک رزین ملامین انجام و چسبندگی کاتوپلاسم آن برابر 3B تعیین گردید.

چکیده

پلی استر اکریلات، پوشش خودرویی، رزین پایه آبی، کولپلیمر پیوندی، رزین تقلیل پذیر با آب

واژگان کلیدی

Synthesis and characterization of water-reducible polyester-acrylate used in automotive paint industry

A. Babamiri¹, M. Khorasani^{2*}, S. Gorji Kandi³

1. MSc Student, Polymer and Color Engineering Department, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran
2. Assistant Professor, Polymer and Color Engineering Department, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran
3. Assistant Professor, Polymer and Color Engineering Department, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

Abstract

Nowadays environmental concerns, have shifted various coating industries, including automotive industry, to the use of water-based coatings. Polyesters by creating a double bond in the resin backbone they will be able to obtain the potential of reaction with acrylic monomers to achieve purposeful functionality. They considered as one of the most widely used components in automotive basecoat industry. In this study a polyester resin was produced using adipic acid, cardura E10, trimethylol propane and fumaric acid. It was then grafted with acrylic acid and butyl acrylate monomers to enhance hydrophilicity and water dispersibility. Synthesized resin, after neutralization by triethylamine, can be dispersed in water and form a water-reducible polyester acrylate dispersion. Numerical and weight average molecular weight of this resin were reported by GPC test at 980 and 2069 respectively with a PDI of 2.1. The acid and hydroxyl values of the product were 105 and 205, respectively. The final product's particle size were measured at 168.1 nm using the DLS method. The stability of the dispersion was confirmed by the zeta potential test with an average value of -88.9 mV. The curing process in accompany with a melamine resin was verified by the cross cut adhesion test which was reported 3B.

Keywords

Polyester acrylate, automotive coatings, water borne resin, grafted copolymer, water-reducible resin

۱- مقدمه

در دهه‌های اخیر توجه بسیاری به ترکیبات فرار آلی (VOC) معطوف گردیده است و در عمده‌ی کشورهای پیشرفته به شدت به دنبال حذف این مواد و کمک به حفظ محیط زیست هستند [۱-۴]. تا جایی که این موارد، به صورت قوانین محدود کننده برای تولید کنندگان به مرحله اجرا درآمدند. از راهکارهای مرتبط با این مهم در صنعت پوشش می‌توان به پوشش‌های پودری، سامانه‌های پرجامد، پوشش‌های تابش پز و همچنین پوشش‌های پایه آبی اشاره نمود [۵-۱۰]. پوشش‌های پرجامد همچنان دارای مقادیری حلال هستند، در پوشش‌های پودری نیاز به پیشرفت در زمینه‌ی پایش ضخامت فیلم ضروری به نظر می‌رسد؛ از طرفی این پوشش‌ها به دلیل وابستگی به فرمول‌بندی و روش اعمال و حساسیت آن‌ها ممکن است با مشکلاتی نظیر پوست پرتقالی شدن و حفره دار شدن مواجه شوند. در این میان پوشش‌های پایه آبی با توجه به مشابهت بالا با سامانه‌های مرسوم پایه حلالی، گسترش و رواج بیشتری یافته‌اند [۵-۸، ۱۰]. از مزایای پوشش‌های پایه آبی نسبت به سایر روش‌های ذکر شده می‌توان به سازگاری بالا با محیط زیست، کاهش خطرات آتش سوزی و عدم بوی بد ناشی از حلال‌های آلی اشاره کرد [۱۰، ۱۱]. لازم به ذکر است که پوشش‌های پایه آبی بدون عیب نبوده و وجود مشکلاتی از جمله چسبندگی پایین و حساسیت و مقاومت ضعیف به آب در آن‌ها مرسوم است [۱۱، ۱۲]. رزین‌های پوشش‌های پایه آبی انواع مختلفی دارند و ممکن است در حلال تولید شده و با آب رقیق شوند، یا تولید آن‌ها مستقیماً در آب انجام شود [۱۳، ۱۴]. گروه اول با عنوان رزین‌های تقلیل پذیر در آب و گروه دوم به رزین‌های آب‌زاد مشهورند. رزین‌های تقلیل پذیر در آب ابتدا در محیط حلالی تولید می‌شوند به طوری که از قبل در ساختار آن‌ها عوامل قابل یونیزه شدن مثل گروه‌های کربوکسیلیک، سولفون و یا آمینی تعبیه شده است [۱۳]. پس از خنثی سازی گروه‌های مربوطه توسط یک قلیا یا اسید معمولاً از نوع آلی، رزین مربوطه قابلیت رقیق شدن در آب پیدا می‌کند [۱۵، ۱۶]. در حالی که گروه دوم از ابتدا در آب تولید می‌شوند. به طور کلی پخش رزین در آب و ایجاد پراکنه‌ی آبی به دو روش صورت می‌گیرد: (۱) امولسیون سازی با استفاده از عوامل فعال سطحی خارجی و به کمک همزن مکانیکی (۲) پخش خود به خودی با قرار دادن گروه‌های آب‌دوست در ساختار رزین که به اصطلاح به آن‌ها عوامل فعال سطحی داخلی گفته می‌شود [۱۷، ۱۸]. روش اول به دلیل مهاجرت عوامل فعال سطحی به سطح پس از تشکیل فیلم، منجر به کاهش مقاومت در برابر آب و همچنین ایجاد چسبناکی در سطح فیلم حاصله خواهد شد [۱۴، ۱۸]. از سوی دیگر استفاده از عوامل فعال سطحی داخلی می‌تواند با قرار دادن گروه‌های قطبی محلول در آب در زنجیره‌ی رزین یا انجام واکنش‌های اسید-باز در گروه‌های عاملی قابل یونیزه شونده انجام شود [۱۹، ۲۰]. مجدداً منابع علمی بسیاری وجود دارند که به مقایسه و ذکر مزایا و معایب به ویژه حساسیت به آب فیلم خشک شده سامانه‌های مختلف پایه آبی پرداخته‌اند [۸، ۲۰-۲۲]. خنثی سازی گروه‌های عاملی ایجاد شده ممکن است به طور کامل یا نسبی انجام شود و این موضوع می‌تواند

در میزان پخش در آب رزین مربوطه موثر باشد [۲۱، ۲۳]. رزین‌های پلی استر یکی از مهم‌ترین رزین‌هایی هستند که به صورت پایه آبی و به ویژه در سامانه‌های مورد مصرف در صنایع اتومبیلی مورد توجه قرار گرفته‌اند [۲۴، ۲۵]. پوشش‌های اتومبیلی به صورت سامانه‌ی پوششی در لایه‌های مختلف و هر کدام با هدف خاصی اعمال می‌شوند: لایه‌ی الکترودیپوزیشن یا ED به عنوان اولین لایه پس از آمایش سطحی به ضخامت حدود ۲۰ میکرون و به هدف مقاومت در برابر خوردگی اعمال می‌شود. پس از آن لایه‌ی آستر برای ایجاد سطحی صاف‌تر و مقاومت در برابر برخورد سنگ ریزه به ضخامت تقریبی ۳۰ میکرون اعمال می‌گردد. لایه‌ی بعدی بن پوشه‌ی تقریباً ۱۵ میکرونی است که به عنوان آستر هم رنگ اعمال می‌شود. پس از آن رنگ رویه نهایی است که وظیفه‌ی اصلی ایجاد رنگ بدنه را به عهده دارد که با ضخامت حدود ۲۰ میکرون اعمال می‌شود. آخرین لایه، یک شفاف پوشه‌ی حدوداً ۴۰ میکرونی به عنوان لایه‌ی نهایی با هدف ایجاد مقاومت آب و هوایی و براقیت، سامانه‌ی پوششی را تکمیل می‌کند [۲۶، ۲۷]. از خواص برجسته‌ی رزین‌های پلی استر می‌توان ابتدا به مقاومت شیمیایی بسیار بالا و پس از آن قابلیت ایجاد پیوند دوگانه در زنجیر اصلی را بر شمرد که آن را قادر خواهد ساخت با سایر مونومرها وارد واکنش رادیکالی شده و کوپلیمرهایی با خواص هدف دار ایجاد کنند [۲۵، ۲۸-۳۰]. مونومرهای اکریلیکی با توجه به تنوع گسترده‌ای که دارند می‌توانند گزینه‌ی مناسبی برای کوپلیمریزاسیون با پلی استرهای غیر اشباع باشند و حضور گروه‌های اسید کربوکسیلیک، باعث افزایش آب‌دوستی بدنه‌ی پلیمری شوند. انتظار می‌رود با توجه به ساختار حاصله پس از پراکنه سازی و پخش در آب، بخش آب‌گریز پلی استری در زنجیره، خود را جمع کرده و شاخه‌های اکریلیکی خنثی شده‌ی آب‌دوست به سمت بیرون جهت گیری نمایند و به این طریق یک ساختار هسته-پوسته را شکل دهند. اندازه‌ی این ذرات با توجه به درصد خنثی سازی و نسبت گروه‌های آب‌دوست به آب‌گریز ممکن است متفاوت باشد. در سال ۲۰۱۴، الربی و همکاران مطالعاتی را روی سامانه‌های آلکید-اکریلیک انجام دادند. آن‌ها ثابت کردند که افزایش گروه‌های کربوکسیلیک باعث کاهش اندازه‌ی ذرات می‌گردد که این موضوع می‌تواند روی شفافیت ظاهری پراکنه تاثیرگذار باشد [۳۱]. همچنین استفاده از مونومرهای متنوع و کاهش دمای انتقال شیشه‌ای نیز می‌تواند روی اندازه‌ی ذرات موثر باشند. خلیاوینا و همکاران در سال ۲۰۱۲ با بررسی دو نوع پلی استر با درجه‌ی پیوندزنی ۰ تا ۵۰ درصد و با جرم مولکولی و پراکنندگی مشابه، نشان دادند که در نوع خنثی شده از پلی استر، افزایش شاخه‌ها باعث کاهش دمای انتقال شیشه‌ای می‌شود. علت این امر، افزایش پایانه‌های روی زنجیر و در پی آن افزایش فضای خالی و در نتیجه تسهیل تحرک بخش‌های مختلف ساختار پلیمری است [۳۲]. سامانه‌ی گرماترم نهایی به منظور شبکه‌ای شدن و پخت احتیاج به عامل پخت دارد که به یک ساختار گرماسخت تبدیل شود. در این مورد استفاده از آمینوزین‌ها، به ویژه رزین‌های ملامین بسیار مرسوم است [۳۳]. ساز و کار پخت رزین‌های پلی استر اکریلات با رزین ملامین بدین صورت است که گروه‌های

هم‌جوش و کمک به خروج آب از محیط واکنش به راکتور افزوده شد. اجاق سبدي روشن شده و مواد داخل راکتور گرم و ذوب شدند و با امتزاج در راکتور، مایع تک فازی را تشکیل دادند. پلیمریزاسیون در حدود دمای ۱۸۰ درجه‌ی سانتی‌گراد آغاز شد. آب‌گیری از واکنش در همین دما مشاهده شد. دمای نهایی واکنش ۲۱۰ درجه‌ی سانتی‌گراد بود و واکنش به مدت حدود ۱۸۰ دقیقه روی این دما پایش شد تا جایی که خروج آب از محیط واکنش تقریباً به اتمام برسد. سپس مقدار ۵/۷٪ مولی (نسبت به مجموع سایر مواد) اسید فیوماریک به سامانه اضافه شد. پس از آن مجدداً دما تا ۲۱۰ درجه‌ی سلسیوس افزایش یافت و واکنش به مدت یک ساعت در همان دما ادامه پیدا کرد. پس از گذشت این زمان، حرارت‌دهی متوقف شده و رزین تا دمای ۱۰۰ درجه‌ی سلسیوس سرد شد. در نهایت رزین حاصل به ظرف مناسب منتقل شده و تا دمای اتاق سرد گردید.

۲-۳- پیوند زنی

مقدار ۶۰ گرم از پلی استر تولید شده در مرحله‌ی قبل، در مخلوطی از حلال‌ها شامل ۱۵ گرم متیل اتیل کتون و ۵ گرم الکل ایزوپروپیل حل شد و به درون بالن ۵ دهانه مجهز به مبرد بازروانی و دماسنج الکلی ریخته شد. در بشری جداگانه مخلوطی از مونومرهای اکریلیکی (۵/۰ مول اکریلیک اسید و ۰/۱۶۸ مول بوتیل اکریلات) به همراه ۱/۲ گرم آزوبیس ایزو بوتیرونیتریل و ۱ گرم سدیم دودسیل مرکاپتان به جهت پایش جرم مولکولی تهیه شد و مقدار ۰/۲٪ وزنی تمامی مونومرها، تیوفنازین به منظور به حداقل رساندن همپلیمریزاسیون مونومرهای اکریلیکی به مخلوط افزوده شد. بالن درون حمام روغن و حمام روی گرم‌کن قرار داده شدند. بعد از بستن مبرد، نصب همزن مکانیکی و قراردادن سرریزکن روی روداژ مخصوص، حرارت دهی آغاز شد و دما تا ۷۵ درجه‌ی سلسیوس با نرخ ۵ درجه بر دقیقه افزایش یافت. در دمای ۷۵ درجه‌ی سلسیوس، مخلوط مونومرهای اکریلیکی درون سرریزکن ریخته شده و قطره قطره به مدت ۹۰ دقیقه به محیط واکنش اضافه شد. پس از اتمام مونومرها، واکنش به مدت ۱۸۰ دقیقه در همان دما ادامه یافت و سپس حرارت‌دهی متوقف گردید. محصول نهایی به ظرف مناسب برای نگهداری منتقل و تا دمای اتاق سرد شد.

متیلول و متیلول اتر در آمینورزین با گروه‌های هیدروکسیل رزین پلی استر اکریلات واکنش می‌دهند [۳۳]. در این پژوهش سعی گردیده تا با استفاده از پیوندزنی مونومرهای اکریلیکی مناسب روی زنجیره‌ی پلی استری غیر اشباع، ضمن به دست آوردن پراکنه‌ای با اندازه‌ی ذرات کلوییدی، پراکنه‌ی حاصل، سازگاری و قابلیت پخت با رزین ملامین را نیز دارا باشد به طوری که برای پوشش‌های مورد استفاده در لایه‌ی میانی خودرویی مناسب باشد.

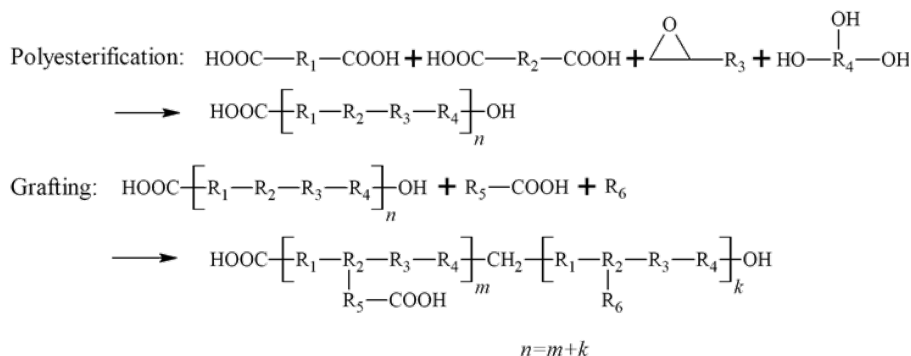
۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

مونومرهای مورد استفاده در فرایند پلی استریفیکاسیون شامل اسید آدیپیک از شرکت Sigma-Aldrich، کاردورا E10 از شرکت Bayer آلمان، تری متیلول پروپان و اسید فیوماریک از شرکت Merck آلمان بودند. در این بین اسید فیوماریک به دلیل داشتن پیوندهای دوگانه در ساختار خود، عامل ایجاد کننده‌ی غیر اشباعیت موضعی در زنجیره‌ی پلی استر است که مکان مناسب برای پیوند زدن مونومرهای اکریلیکی را فراهم می‌کند. مونومرهای اکریلیکی شامل اسید اکریلیک و بوتیل اکریلات از شرکت LG کره‌ی جنوبی در گرید صنعتی تهیه شدند. آزوبیس ایزوبوتیرونیتریل (AIBN) به عنوان آغازگر واکنش پیوندزنی از شرکت AkzoNobel و سدیم دودسیل مرکاپتان به عنوان عامل انتقال به زنجیر، تری اتیل آمین به عنوان عامل خنثی سازی و تیوفنازین به عنوان عامل جلوگیری کننده از همپلیمریزاسیون مونومرهای اکریلیکی از شرکت Merck آلمان خریداری شدند. تمامی مواد بدون هیچ گونه خالص سازی مجدد مورد استفاده قرار گرفتند. همچنین به عنوان عامل پخت از رزین ملامین Cymel303 تولید شرکت Allnex استفاده شد.

۲-۲- تولید پلی استر غیر اشباع

مقادیر ۰/۸ مول اسید آدیپیک، ۰/۷۱ مول کاردورا و ۰/۶۳ مول تری متیلول پروپان درون بالن ۵ دهانه، مجهز به مبرد بازروانی، دین استارک و دماسنج جیوه‌ای جهت پایش دمای راکتور ریخته شد. بالن درون اجاق سبدي قرار داده شد و موتور همزن مکانیکی با دور ۲۰۰ rpm به آن متصل شد. مقدار ۵ میلی لیتر زایلن به جهت تشکیل مخلوط



شکل ۱: واکنش‌های انجام شده در مراحل پلی استریفیکاسیون و پیوندزنی

۲-۵- طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه

به منظور اطمینان از تولید محصول مورد نظر در هر مرحله و بررسی گروه‌های شیمیایی، از محصول تولیدی طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه گرفته شد. این آزمون با استفاده از دستگاه طیف سنج Bomen Instrument ساخت شرکت Hartmann & Braun در محدوده‌ی عدد موجی ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ و تفکیک پذیری ۴ بر سانتی متر انجام شد.

۲-۶- عدد اسیدی

عدد اسیدی به عنوان معیاری از میزان عاملیت کربوکسیلی رزین، به صورت میلی گرم پتاسیم هیدروکسید مورد نیاز برای خنثی کردن یک گرم رزین تعریف می‌شود. این آزمون مطابق استاندارد ASTM D1639-90 انجام شد. همچنین به دلیل اطمینان از صحت و دقت نتایج، این آزمون ۳ بار تکرار شد.

۲-۷- عدد هیدروکسیلی

عدد هیدروکسیلی تحت عنوان میلی گرم پتاسیم هیدروکسید مورد نیاز برای خنثی کردن یک گرم از رزین تعریف می‌شود که این آزمون مطابق روش دوم پیشنهاد شده توسط آیوپاک انجام شد [۳۴]. برای این آزمون نیز مانند عدد اسیدی، ۳ بار تکرار صورت گرفت تا از دقت و صحت مقادیر ذکر شده اطمینان حاصل شود.

۲-۸- مقاومت در برابر آب

مساله‌ی حائز اهمیت دیگر در مورد فیلم حاصل از رزین‌های پلی استر، مقاومت آن‌ها نسبت به آب کافت (هیدرولیز) است. فیلم خشک شده از رزین و دارای عامل پخت به مدت ۴۸ ساعت درون ظرف آب با pH در حدود ۷/۵ قرار می‌گیرد تا ایجاد هرگونه اختلال در ظاهر آن اعم از کدر شدن، بلند شدن فیلم، تاول زدن و غیره به عنوان ضعف در مقابل آب گزارش گردد.

۲-۹- کروماتوگرافی ژل تراوایی

به منظور یافتن حدود جرم مولکولی نمونه‌ی رزین تولید شده، آزمون کروماتوگرافی ژل تراوایی، انجام شد. این آزمون با استفاده از حل کردن نمونه در حلال تتراهیدروفوران (THF) و

مراحل پلی استریفیکاسیون و پیوندزنی فوق مطابق با واکنش‌های معرفی شده در شکل ۱ انجام می‌شوند.

ساختار مونومرهای معرفی شده در واکنش‌های فوق در شکل ۲ مشخص شده‌اند.

لازم به ذکر است که ترتیب قرارگیری مونومرها در زنجیره‌ی رزین نهایی به صورت اتفاقی بوده و واکنش‌های ترسیم شده در شکل ۱ تنها طرح‌واره‌ای از مراحل انجام شده هستند.

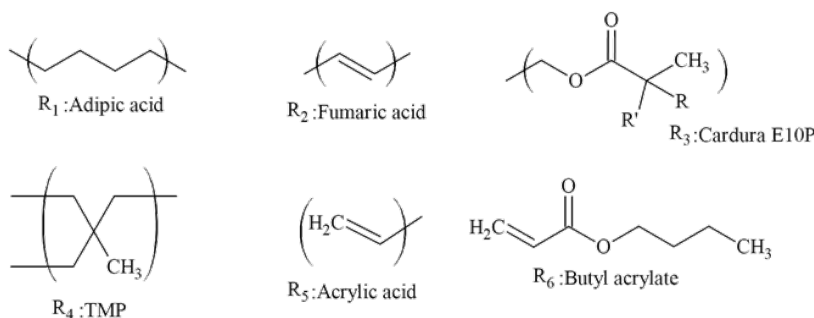
۲-۴- خنثی سازی و ساخت پراکنه

مقدار ۵ گرم از رزین پلی استر اکریلات درون ظرف مک کارتی ریخته شد. سپس مقدار حدوداً ۱/۰۳ گرم تری اتیل آمین طبق معادله ۱ به آن افزوده شد و به مدت نیم ساعت روی صفحه‌ی گرمکن با دمای ۷۵ درجه‌ی سلسیوس تحت اختلاط شدید قرار گرفت تا عامل خنثی کننده به طور کامل با گروه‌های اسید کربوکسیلیک موجود در رزین واکنش داده و آن‌ها را خنثی کند و سامانه به شکل تک فاز درآید.

$$(1) \quad \text{وزن عامل خنثی کننده} = \frac{W \times A.V. \times EqWtN \times D}{1000 \times EqWtKOH}$$

که در این رابطه W نشان دهنده‌ی وزن نمونه‌ی جامد مصرفی، A.V. عدد اسیدی نمونه، EqWtN اکی والان وزنی عامل خنثی کننده، D درصد خنثی سازی و EqWtKOH اکی والان وزنی پتاسیم هیدروکسید هستند.

پس از خنثی سازی مقدار ۹/۵ گرم آب بدون یون درون ظرف مک کارتی ریخته شد و ظرف درون حمام آب و یخ قرار گرفت. سپس رزین خنثی شده به ظرف افزوده شده و تحت تنش همزن مکانیکی با پره‌ی مخصوص قرار گرفت. دور همزن به جهت پخش بهتر و ایجاد ذرات کوچک‌تر روی ۱۳۰۰ rpm تنظیم شد. این عمل در حدود ۴۵ دقیقه ادامه پیدا کرد تا جایی که محتویات ظرف به شکل پراکنه‌ی یکنواخت سفید رنگ درآمد. مقدار آب اضافه شده به سامانه طوری تنظیم شد که درصد جامد محصول نهایی برابر ۴۰٪ باشد.



شکل ۲: مونومرهای شرکت کننده در واکنش‌های پلی استریفیکاسیون و پیوندزنی

ندهد. در نهایت به مدت ۲۰ دقیقه در کوره با دمای ۱۴۰ درجه‌ی سلسیوس پخت کامل فیلم انجام شد. تایید انجام شدن فرایند پخت، توسط آزمون سختی سنجی پاندولی Erichsen بررسی شد.

۲-۱۳- چسبندگی کاتوپلاسم

به منظور بررسی میزان چسبندگی لایه‌ی فیلم نهایی به زمینه، فیلمی به ضخامت ۱۲۰ میکرون از پراکنه‌ی پلی استر اکریلات تولید شده و مخلوط شده با رزین ملامین با نسبت ۴ به ۱ روی زمینه‌ی دارای پوشش ED تهیه شده از شرکت طیف سایپا کشیده شد و مطابق با استاندارد کاتوپلاسم مرسوم در صنعت مورد آزمون چسبندگی قرار گرفت.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه

پیک مشخصه در تمامی نمودارها، پیک مربوط به عدد موجی در حدود ۱۷۰۰ نانومتر است که به عنوان پیک بهنجار در نظر گرفته می‌شود. این پیک می‌تواند به پیوندهای C=O استری نسبت داده شود [۳۵-۳۷]. همچنین پیک موجود در شکل ۳ در محدوده‌ی ۱۲۵۰ نانومتر نیز می‌تواند به پیوند C-O استری منتسب شود. این پیک در شکل‌های بعدی با اندکی جابجایی در مقادیر حدود ۱۳۵۰ ظاهر شده است. با توجه به این موضوع می‌توان برداشت کرد که واکنش استریفیکاسیون و تولید پلی استر با موفقیت انجام شده است. پیک‌های دوقلوی مشاهده شده در حدود ۲۸۰۰ و ۲۹۰۰ نانومتر که در تمامی نمودارها مشترک هستند می‌توانند مربوط به لرزش‌های کششی C-H باشند. با دقت به شکل ۳ مشاهده می‌شود که پیک باریک در حدود ۱۷۳۵ مربوط به گروه‌های C=O، دارای شانه‌ای در حدود ۱۶۴۵ نانومتر است که این شانه پس از افزودن مونومرهای اکریلیکی در شکل ۴ و شکل ۵ حذف شده است. این

به کمک دستگاه GPC Agilent 1100، ساخت آلمان، در دمای ۳۰ درجه‌ی سلسیوس و بر اساس ماده‌ی مرجع استایرن صورت گرفت. همچنین برای اندازه گیری فوق از ستون PL Gel mixed C-10 μ m و شدت جریان ۱ میلی لیتر بر دقیقه استفاده شد.

۲-۱۰- آزمون پراکندگی نور دینامیکی

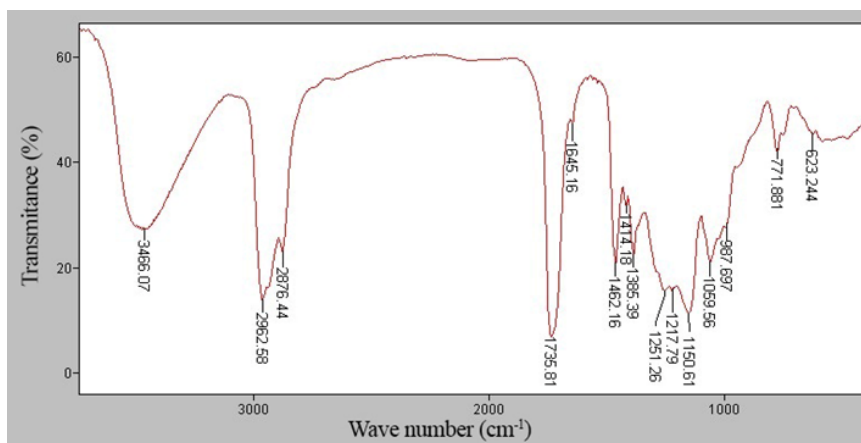
به منظور به دست آوردن اندازه‌ی ذرات نمونه‌ی تولید شده از خواص پراکندگی نوری آن‌ها توسط آزمون پراکندگی نور دینامیکی بهره برده شد. این آزمون به کمک دستگاه شرکت Horiba مدل SZ100 انجام شد. برای انجام این آزمون، یک قطره از پراکنه‌ی ساخته شده درون ظرف مک کارتی ریخته شده و با افزودن آب بدون یون، تا حد شفافیت رقیق شد.

۲-۱۱- آزمون پتانسیل زتا

به جهت بررسی میزان پایداری نمونه‌ی تولید شده از آزمون پتانسیل زتا با دستگاه شرکت Horiba مدل SZ100 استفاده شد. برای این آزمون نیز مانند آزمون پراکندگی نور دینامیکی، پراکنه تا حد شفاف شدن رقیق شده و دمای نگه دارنده برای این آزمون روی ۲۵ درجه‌ی سانتی‌گراد تنظیم شد.

۲-۱۲- پخت

پخت رزین تولید شده به کمک رزین ملامین تهیه شده با عدد هیدروکسیلی ۱۳۰-۱۹۰ با نسبت رزین به هاردنر ۴ به ۱ انجام شد و فیلمی به ضخامت ۱۲۰ میکرون از آن روی زمینه‌ی شیشه‌ای اعمال شد. این فیلم برای تبخیر اولیه‌ی حلال‌ها به مدت ۲۰ دقیقه در دمای ۵۰ درجه‌ی سلسیوس قرار گرفت تا از تبخیر شدن درصد اندک حلال احتمالی باقی مانده در فیلم اطمینان حاصل شود و پس از پخت کامل عیوبی مانند جوش زدن در فیلم رخ



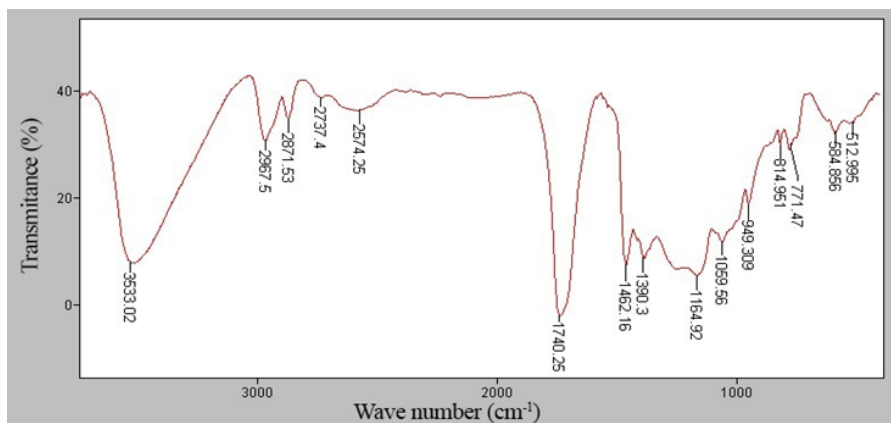
شکل ۳: طیف سنجی FTIR رزین پلی استر تولید شده

موجی پایین تر پس از افزودن ملامین، با توجه تغییر موقعیت‌های الکترونی گروه‌های هیدروکسیلی پس از پخت توجه می‌شود؛ چرا که پیک مربوط به گروه‌های هیدروکسیل نه در یک عدد مشخص، بلکه در محدوده‌ی نسبتاً گسترده‌ای ظاهر می‌شود که با توجه به موقعیت الکترونی گروه‌های حاضر مشخص می‌گردد.

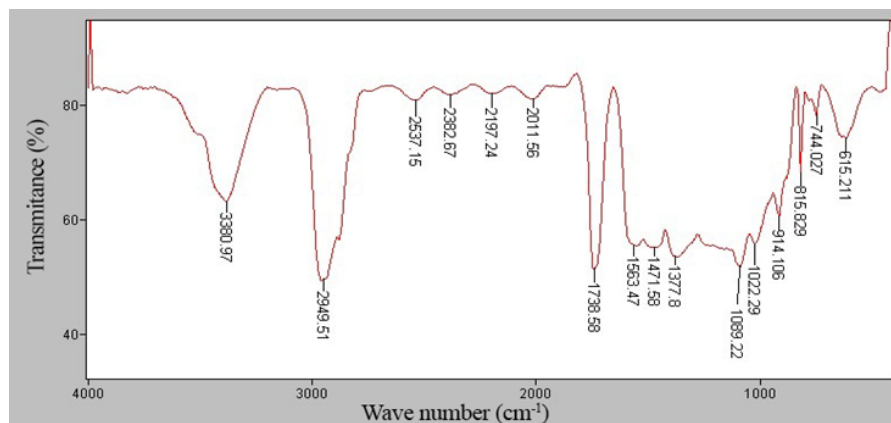
۳-۲- عدد اسیدی

اعداد اسیدی به دست آمده برای رزین پلی استر غیر اشباع و رزین پلی استر اکریلات تولید شده به ترتیب برابر ۲۵ و ۱۰۵ با محدوده‌ی خطای ۵ بودند. مقدار عدد اسیدی پایین نمونه‌ی پلی استر تولید شده نشان می‌دهد که واکنش استریفیکاسیون به خوبی انجام شده و گروه‌های اسید کربوکسیلیک موجود در مونومرها، به مقدار قابل توجهی مصرف شده‌اند. از طرفی افزایش این مقدار پس از پیوند زنی مونومرهای اکریلیکی و تولید رزین پلی استر اکریلات، نشان دهنده‌ی انجام شدن واکنش پیوند زنی است که در واقع از گروه‌های اسید کربوکسیلیک اضافه شده توسط مونومر اسید اکریلیک نشأت می‌گیرد. در نتیجه نتایج حاصل از آزمون طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوری نیز تایید شده و تولید رزین پلی استر اکریلات مورد نظر موفقیت آمیز به نظر می‌رسد.

شانه می‌تواند به لرزش‌های کششی $C=C$ مربوط باشد که در اسید فیوماریک موجود هستند [۳۸]. از طرفی حذف این شانه، مصرف شدن این پیوندها در واکنش پیوند زنی را روایت می‌کند. در نتیجه می‌توان گفت واکنش پیوند زنی مونومرهای اکریلیکی با موفقیت انجام گرفته است که این نتیجه با توجه به تغییرات در اعداد اسیدی و هیدروکسیلی نیز قابل برداشت بود. احتمال دیگری که در این مورد به ذهن می‌رسد، هموپلیمریزاسیون جداگانه‌ی مونومرهای اکریلیکی است. هرچند که با توجه به حضور تیوفنازین سعی شده تا میزان این هموپلیمریزاسیون به حداقل برسد اما وجود اندکی هموپلیمریزاسیون در مونومرهای اکریلیکی اجتناب ناپذیر است. به لحاظ تئوری و به استناد مشابهت ساختاری مقادیر اندک هموپلیمرهای اکریلیکی قادر هستند به نوعی در نقش عامل پخش کننده عمل نمایند. همچنین آزمون گرماسنجی تفاضلی روبشی نیز به نتیجه گیری در این مورد کمک خواهد کرد. پیک پهن انتهایی مربوط به حدود ۳۴۰۰ الی ۳۶۰۰ نانومتر در نمونه‌های مختلف است که می‌تواند نشان دهنده‌ی گروه‌های هیدروکسیلی موجود در نمونه‌ها باشد [۳۶، ۳۷]. کوچک شدن این پیک در شکل ۵ می‌تواند ناشی از مصرف گروه‌های هیدروکسیل، در جهت پیوندزنی و پخت با ملامین باشد. همچنین جابجایی این پیک به اعداد



شکل ۴: طیف سنجی FTIR رزین پلی استر اکریلات تولید شده



شکل ۵: طیف سنجی FTIR پلی استر اکریلات تولید شده پس از پخت با رزین ملامین

از طرفی چسبندگی خوب فیلم به زمینه را نیز نشان می‌دهد. این آزمون در دو حلقه‌ی تکرار ۴۸ ساعته با pH برابر ۷/۵ انجام شد و نتیجه در هر دو نوبت یکسان بود. در نتیجه می‌توان گفت پراکنده‌ی تولید شده نسبت به آب مقاومت قابل قبولی دارد.

۳-۵- توزیع جرم مولکولی

تصویر کروماتوگرافی پراکنده‌ی پلی استر اکریلات ساخته شد در آب در شکل ۶ آمده است.

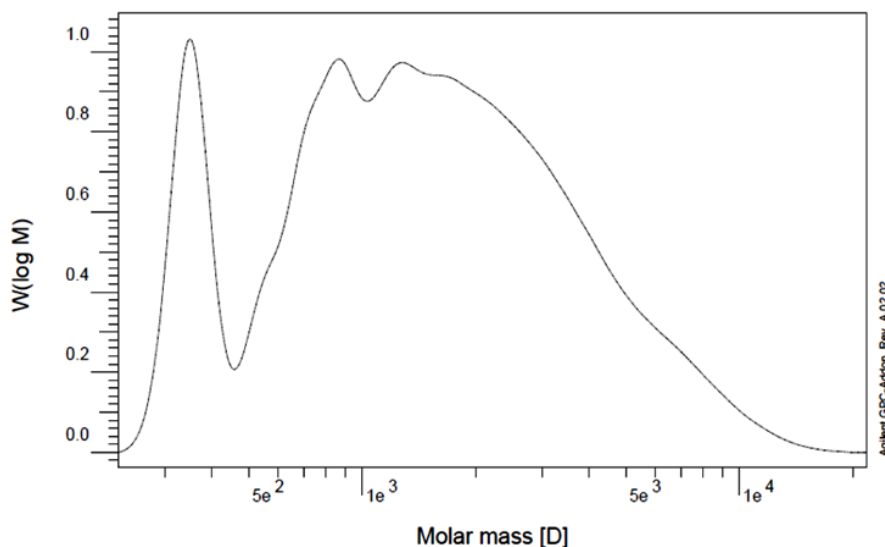
با توجه به شکل ۶ جرم مولکولی پراکنده‌ی ساخته شده سه قله‌ای بوده و شامل مقادیر مختلفی می‌شود اما متوسط جرم مولکولی وزنی آن برابر تقریباً ۲۰۶۹ گرم بر مول گزارش شده است در حالی که متوسط جرم مولکولی عددی آن ۹۸۰ است. با توجه به مقادیر داده شده شاخص اندیس بسپاشیدگی یا PDI در مورد پراکنده‌ی ساخته شده برابر ۲/۱ است که توزیع نسبتاً یکنواختی به شمار می‌رود و تا حدود قابل قبولی پایش جرم مولکولی را نشان

۳-۳- عدد هیدروکسیلی

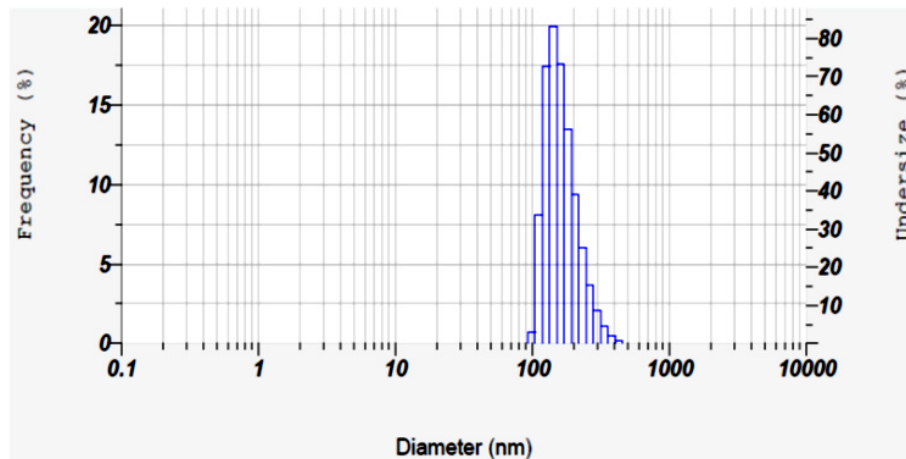
عدد هیدروکسیلی محاسبه شده برای نمونه‌ی رزین پلی استر اکریلات نهایی پس از ۳ بار تکرار مقدار ۲۰۵ با محدوده خطای ۸ گزارش شد. این مقدار مشخص می‌کند که پراکنده‌ی نهایی دارای هیدروکسیل اضافی است (نسبت به اسید کربوکسیلیک). با توجه به عملکرد گروه‌های هیدروکسیلی که باعث شبکه‌ای شدن ساختار می‌شوند، پخت مناسب با رزین ملامین مورد انتظار است..

۳-۴- مقاومت در برابر آب

فیلم غوطه ور شده در آب پس از ۴۸ ساعت تغییر خاصی نکرد و حتی از روی زمینه‌ی شیشه‌ای نیز بلند نشد. همچنین هیچ گونه اثری از تاول زدگی، نرم شدگی و سایر انواع عیوب روی فیلم مشاهده نشد. این امر نشان دهنده‌ی مقاومت به آب‌کافت بالای پراکنده‌ی ساخته شده پس از خشک شدن با ملامین است که ضعف ذاتی پلی استر نسبت به آب را کاملاً برطرف کرده است، همچنین



شکل ۶: تصویر کروماتوگرافی زل تراوایی محصول ساخته شده پس از پراکنده سازی در آب



شکل ۷: تصویر پراکنده‌ی نور دینامیکی برای پراکنده‌ی تولید شده

می‌دهد. نکته‌ی دیگری که در شکل ۶ قابل ذکر است، احتمال هموپلیمریزاسیون مونورهای اکریلیکی است که می‌تواند به قله‌ی پهن‌تر دوم و سوم نمودار نسبت داده شود و این مورد پیش‌تر نیز مورد بحث قرار گرفت.

۳-۶- اندازه‌ی ذرات

اندازه‌ی ذرات پراکنه‌ی پلی استر اکریلات ساخته شده در آب از طریق شکل ۷ به دست می‌آید.

همان‌طور که در شکل ۷ مشاهده می‌شود اندازه‌ی ذرات پراکنه چیزی در حدود میانگین $168/1$ نانومتر گزارش شده است. این اندازه‌ی ذرات با توجه به رنگ سفید پراکنه‌ی ساخته شده (شکل ۸) مقداری منطقی به نظر می‌رسد. چرا که امکان پخش ذرات در آب به طور کامل وجود داشته و از طرفی این پخش در حدی نبوده که به سمت اندازه‌ی ذرات نانومتری و حل شدن در آب سوق پیدا کند که در این صورت پراکنه‌ی شفاف حاصل می‌شد. نکته‌ی دیگر در مورد شکل ۷ باریک بودن تقریبی توزیع اندازه‌ی ذرات است که می‌تواند با نتایج حاصل از آزمون کروماتوگرافی ژل تراوایی مطابقت داشته باشد.

۳-۷- پایداری

مقدار پتانسیل زتای نمونه‌ی تولید شده در دو بار تکرار برابر $88/8$ و 89 میلی ولت گزارش شد. به طور کلی مقادیر کمتر



شکل ۸: تصویر پراکنه‌ی پلی استر اکریلات نهایی ساخته شده در آب پس از یک ماه

از 60 میلی ولت با توجه به مقدار بار سطحی و لایه‌ی دوگانه‌ی الکتریکی تشکیل شده حول ذرات، از لحاظ الکترواستاتیکی پایدار تلقی می‌شوند. البته نتایج آزمون پتانسیل زتا عمدتاً به صورت اندازه تحلیل می‌شوند و مقادیر قدر مطلق اعداد به عنوان نماینده‌ی از مقدار نیروهای دافعه‌ی کولونی در آن مطرح می‌شوند که باعث پایداری پراکنه می‌گردند. در مورد نتایج پژوهش پیش رو، مقدار $88,9$ به لحاظ اندازه بزرگتر از 60 محسوب شده و نمونه‌ی پراکنه‌ی پلی استر اکریلات در آب تولید شده با توجه به آزمون پتانسیل زتا از پایداری مناسبی برخوردار است، چنان که در شکل ۸ تصویر این پراکنه پس از یک ماه پایداری بسیار خوب این نمونه را نشان می‌دهد. این بازه‌ی زمانی یک ماهه، چیزی در حدود دو برابر بازه‌ی مورد نیاز گزارش شده در صنایع خودرویی است که پایداری 14 روزه را انتظار دارند. آزمون رسوب دهی بصری طی یک هفته پس از تولید به عنوان تاییدیه‌ی اولیه برای بررسی میزان پایداری پراکنه در صنعت شناخته می‌شود که با توجه به پایداری مناسب و عدم رسوب دهی نمونه‌ی تولید شده، صحت آزمون زتا پتانسیل تایید می‌شود.

۳-۸- فرایند پخت

مقادیر سختی سنجی پراکنه‌ی پلی استر اکریلات تولید شده قبل و بعد از فرایند پخت در جدول ۱ گزارش شده‌اند. باتوجه به مقادیر گزارش شده در جدول ۱ سختی فیلم تهیه شده پس از پخت به شدت افزایش پیدا کرده است. این افزایش می‌تواند به دلیل شبکه‌ای شدن فیلم اعمال شده در حضور ملامین باشد که نشان دهنده‌ی موفقیت آمیز بودن فرایند پخت است. در نتیجه می‌توان گفت که پخت پراکنه‌ی مورد نظر پس از فرایند مذکور کامل بوده است.

۳-۹- چسبندگی

نتیجه‌ی آزمون چسبندگی کاتوپلاسم پس از سه بار تکرار، برابر $3B$ گزارش شد که در تمامی موارد تکرار شده، نتیجه یکسان بود. این مقدار کمتر از میزان چسبندگی متداول در صنعت خودرویی یعنی $5B$ بود. این کمبود چسبندگی می‌تواند به علت تفاوت در جنس پیوندهای تشکیل شده با سطح (نسبت به نمونه‌ی متداول در صنعت) باشد که ممکن است به کمک افزودنی‌های مناسب جبران

جدول ۱: مقادیر سختی سنجی برای نمونه‌های قبل و بعد از پخت (به تعداد چرخه‌ی رفت و برگشت)

نمونه	تکرار اول (تعداد چرخه)	تکرار دوم (تعداد چرخه)	تکرار سوم (تعداد چرخه)
قبل از پخت	۱۸	۱۹	۱۷
پس از پخت	۱۲۰	۱۱۴	۱۲۰

۵- مراجع

- [1] B. van Driel et al., "New insights into the complex photoluminescence behaviour of titanium white pigments," *Dye. Pigment.*, vol. 155, pp. 14–22, Aug. 2018.
- [2] T. Ramdé, L. G. Ecco, and S. Rossi, "Visual appearance durability as function of natural and accelerated ageing of electrophoretic styrene-acrylic coatings: Influence of yellow pigment concentration," *Prog. Org. Coatings*, vol. 103, pp. 23–32, Feb. 2017.
- [3] E. Hosseini, "A comprehensive review on the rheological characteristics of printing ink," *J. Res. Appl. Mech. Eng.*, vol. 8, no. 2, p. 171179, Nov. 2020.
- [4] X. Guo et al., "Waterborne acrylic resin modified with glycidyl methacrylate (GMA): Formula optimization and property analysis," *Polymer (Guildf.)*, vol. 143, pp. 155–163, May 2018.
- [5] T. Shimizu, A. Nagara, A. Kaji, S. Higashiura, and M. Ohguchi, "Preparation of an acrylics-grafted polyester and its aqueous dispersion - structural study of acrylics-grafted polyesters," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 78, no. 2, pp. 392–402, 2000.
- [6] T. Shimizu, S. Higashiura, and M. Ohguchi, "Preparation of an acrylics-grafted polyester and its aqueous dispersion," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 72, no. 14, pp. 1817–1825, Jun. 1999.
- [7] T. Shimizu, S. Higashiura, and M. Ohguchi, "Preparation of an acrylics-grafted polyester and its aqueous dispersion-mechanical properties of acrylics-grafted polyesters," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 75, no. 9, pp. 1149–1157, Feb. 2000.
- [8] T. Shimizu, S. Higashiura, M. Ohguchi, H. Murase, and Y. Akitomo, "Water-borne polyester for inks and coatings: Structural elucidation of acrylic-grafted polyester and the particle of its aqueous dispersion," *Polym. Adv. Technol.*, vol. 10, no. 7, pp. 446–454, Jul. 1999.
- [9] D. Anzilago, A. O'Reilly Beringhs, B. R. Pezzini, D. Sonaglio, and H. K. Stulzer, "Liquisolid systems: Understanding the impact of drug state (solution or dispersion), nonvolatile solvent and coating material on simvastatin apparent aqueous solubility and flowability," *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 175, pp. 36–43, Mar. 2019.

شود. در واقع چسبندگی به ماهیت پیوندها و برهم‌کنش‌های میان سطح و رزین برمی‌گردد که با توجه به نتیجه‌ی آزمون مشخص شد که پیوندهای میان رزین تولید شده و زیرآیند مذکور نیاز به تقویت دارند.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش رزین پلی استر از طریق پلیمریزاسیون مونومرهای اسید آدیپیک، کاردورا و تری متیلول پروپان تولید شد و به کمک اسید فیوماریک، غیر اشیاعیت موضعی در زنجیره‌ی اصلی آن قرار گرفت. سپس به منظور ایجاد خاصیت آب‌دوستی و قابلیت پخش، همراه با مونومرهای اسید اکریلیک و بوتیل اکریلات وارد واکنش پلیمریزاسیون رادیکالی شده و رزین پلی استر اکریلات نهایی تشکیل شد. جرم مولکولی و توزیع آن برای محصول نهایی اندازه‌گیری شد که توزیع باریک و پایش مناسب فرایند پلیمریزاسیون را نشان می‌داد.

ایجاد آب‌دوستی مناسب به کمک مونومرهای اکریلیکی و خنثی سازی گروه‌های عاملی با تری اتیل آمین باعث قابلیت پخش مناسب رزین در بستر آبی شد به طوری که می‌توان گفت بخش‌های آب‌گریز پلی استری به درون ذره جمع شده و بخش‌های آب‌دوست اکریلاتی به سمت آب پراکنده شدند و ساختار هسته-پوسته ماندنی را تشکیل داده‌اند که به سادگی با آب رقیق می‌شود. پراکنده‌ی حاصل به کمک آزمون‌های عدد اسیدی و هیدروکسیلی مشخصه‌یابی شد و میزان پایداری پراکنده‌ی توسط آزمون زتا پتانسیل تایید شد. همچنین قابلیت پخت رزین پلی استر اکریلات با آمینو رزین ملامین مورد بررسی قرار گرفت که موفقیت آمیز بود. نتایج فوق با توجه به معیارهای شناخته شده در صنعت پوشش‌های خودروبی محصولی قابل قبول تلقی می‌شود. اما میزان چسبندگی محصول به زمینه‌ی دارای پوشش ED به دلیل تفاوت در جنس پیوندهای بین سطح و رزین، از مقدار قابل قبول و معمول در صنعت فاصله داشت که در توجه به این مورد و بررسی روش‌های ممکن در جهت بهبود آن در پژوهش‌های پیش رو ضروری به نظر می‌رسد.

- [10] Y. Wu et al., "Measurement of mechanical properties of multilayer waterborne coatings on wood by nanoindentation," *Holzforschung*, vol. 73, no. 9, pp. 871–877, Sep. 2019.
- [۱۱] م. ابراهیمی، م. کتیربها و ا. اکبری‌نژاد، رزین‌ها و پوشش‌های پایه‌آبی (تهیه، فرمولاسیون و کاربرد)، چاپ دوم، تهران: انتشارات دانشگاه صنعتی امیرکبیر، ۱۳۹۲.
- [12] H. Wan, D. Song, X. Li, D. Zhang, J. Gao, and C. Du, "Failure mechanisms of the coating/metal interface in waterborne coatings: The effect of bonding," *Materials (Basel)*, vol. 10, no. 4, p. 397, Apr. 2017.
- [13] Q. Zhang, Y. heng Xu, and Z. guang Wen, "Influence of water-borne epoxy resin content on performance of waterborne epoxy resin compound SBR modified emulsified asphalt for tack coat," *Constr. Build. Mater.*, vol. 153, pp. 774–782, Oct. 2017.
- [14] M. Martinez, E. Gámez, N. Bellotti, and C. Deyá, "Alkyd based water-reducible anticorrosive paints and their antifungal potential," *Prog. Org. Coatings*, vol. 152, p. 106069, Mar. 2021.
- [15] D. Ai, R. Mo, H. Wang, Y. Lai, X. Jiang, and X. Zhang, "Preparation of waterborne epoxy dispersion and its application in 2K waterborne epoxy coatings," *Prog. Org. Coatings*, vol. 136, p. 105258, Nov. 2019.
- [16] C. Zhang, H. Wang, and Q. Zhou, "Waterborne isocyanate-free polyurethane epoxy hybrid coatings synthesized from sustainable fatty acid diamine," *Green Chem.*, vol. 22, no. 4, pp. 1329–1337, Feb. 2020.
- [17] A. O. Borode, N. A. Ahmed, and P. A. Olubambi, "Surfactant-aided dispersion of carbon nanomaterials in aqueous solution," *Phys. Fluids*, vol. 31, no. 7, p. 071301, Jul. 2019.
- [18] H. Yin, Y. Wan, J. Zhou, D. Sun, B. Li, and Q. Ran, "Self-emulsified waterborne epoxy hardener without acid neutralizers and its emulsifying and curing properties," *Pigment Resin Technol.*, vol. 48, no. 3, pp. 223–228, May 2019.
- [19] A. K. Nanda, D. A. Wicks, S. A. Madbouly, and J. U. Otaigbe, "Effect of ionic content, solid content, degree of neutralization, and chain extension on aqueous polyurethane dispersions prepared by prepolymer method," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 98, no. 6, pp. 2514–2520, Dec. 2005.
- [20] Y. H. Guo, J. J. Guo, S. C. Li, X. Li, G. S. Wang, and Z. Huang, "Properties and paper sizing application of waterborne polyurethane emulsions synthesized with TDI and IPDI," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 427, pp. 53–61, Jun. 2013.
- [21] L. W. Hill and Z. W. Wicks, "Amine solubilizers for water-soluble acrylic baking enamels," *Progress in Organic Coatings*, vol. 8, no. 2. Elsevier, pp. 161–182, 30-Jun-1980.
- [22] A. Patel, C. Patel, M. G. Patel, M. Patel, and A. Dighe, "Fatty acid modified polyurethane dispersion for surface coatings: Effect of fatty acid content and ionic content," *Prog. Org. Coatings*, vol. 67, no. 3, pp. 255–263, 2010.
- [23] L. W. Hill and B. M. Richards, "VISCOSITY OF COSOLVENT/WATER SOLUTIONS OF AMINE NEUTRALIZED ACRYLIC COPOLYMERS.," *J. Coatings Technol.*, vol. 51, no. 654, pp. 59–67, 1979.
- [24] S. Bysko, J. Kryštek, and S. Bysko, "Automotive Paint Shop 4.0," *Comput. Ind. Eng.*, vol. 139, p. 105546, Jan. 2020.
- [25] A. Nawaz, B. Islam, and M. Sadiq Khattak, *Polyester - Production, Characterization and Innovative Applications*. 2018.
- [26] G. Fettis, Ed., *Automotive Paints and Coatings*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH, 1994.
- [27] H. J. Streitberger and K. F. Dössel, *Automotive Paints and Coatings: Second Edition*. Wiley, 2008.
- [28] J. Zhou, M. Xu, X. Zhang, Y. Leng, Y. He, and B. Li, "Preparation of highly efficient flame retardant unsaturated polyester resin by exerting the fire resistant effect in gaseous and condensed phase simultaneously," *Polym. Adv. Technol.*, vol. 30, no. 7, pp. 1684–1695, Jul. 2019.
- [29] A. Bhattacharya and B. N. Misra, "Grafting: A versatile means to modify polymers: Techniques, factors and applications," *Progress in Polymer Science (Oxford)*, vol. 29, no. 8. Elsevier Ltd, pp. 767–814, 01-Aug-2004.
- [30] V. Mannari and C. J. Patel, *Understanding Coatings Raw Materials*. Vincentz Network, 2015.
- [31] M. Elrebi and S. Boufi, "Surfactant-free waterborne hybrid alkyd-acrylic dispersion: Synthe-

- sis, properties and long term stability,” J. Ind. Eng. Chem., vol. 20, no. 5, pp. 3631–3638, Sep. 2014.
- [32] A. Khalyavina, L. Häußler, and A. Lederer, “Effect of the degree of branching on the glass transition temperature of polyesters,” Polymer (Guildf.), vol. 53, no. 5, pp. 1049–1053, 2012.
- [33] U. Poth, R. Baumstark, M. Schwartz, and R. Schwalm, Acrylic resins. Vincentz Network, 2011.
- [34] D. Gruyter, “Recommended Methods for the Analysis of Alkyd Resins,” Pure Appl. Chem., vol. 33, no. 2–3, pp. 411–436, 2016.
- [35] A. Asif, C. Huang, and W. Shi, “UV curing behaviors and hydrophilic characteristics of UV curable waterborne hyperbranched aliphatic polyesters,” Polym. Adv. Technol., vol. 14, no. 9, pp. 609–615, 2003.
- [36] F. Chu, X. Yu, Y. Hou, X. Mu, L. Song, and W. Hu, “A facile strategy to simultaneously improve the mechanical and fire safety properties of ramie fabric-reinforced unsaturated polyester resin composites,” Compos. Part A Appl. Sci. Manuf., vol. 115, pp. 264–273, 2018.
- [37] M. Jiang, Q. Liu, Q. Zhang, C. Ye, and G. Zhou, “A series of furan-aromatic polyesters synthesized via direct esterification method based on renewable resources,” J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem., vol. 50, no. 5, pp. 1026–1036, 2012.
- [38] A. S. G. Magalhães, M. P. A. Neto, M. N. Bezerra, N. M. P. S. Ricardo, and J. P. A. Feitosa, “Application of ftir in the determination of acrylate content in poly(sodium acrylate-CO-acrylamide) superabsorbent hydrogels,” Quim. Nova, vol. 35, no. 7, pp. 1464–1467, 2012.