



پوشش‌های تابش‌پز بر پایه پلیمرهای پرشاخه

مطهره کرامتی‌نیا^۱، فرهود نجفی^{۲*}، محمدرضا صائب^۲

۱- کارشناسی ارشد، گروه پژوهشی رزین و افزودنی‌ها، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی ۶۵۴-۱۶۷۶۵.

۲- استادیار، گروه پژوهشی رزین و افزودنی‌ها، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی ۶۵۴-۱۶۷۶۵.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۲/۱۳ تاریخ بازبینی نهایی: ۱۳۹۶/۰۶/۱۳ تاریخ پذیرش: ۹۶/۰۶/۱۵ در دسترس بصورت الکترونیک: ۹۶/۰۸/۰۷

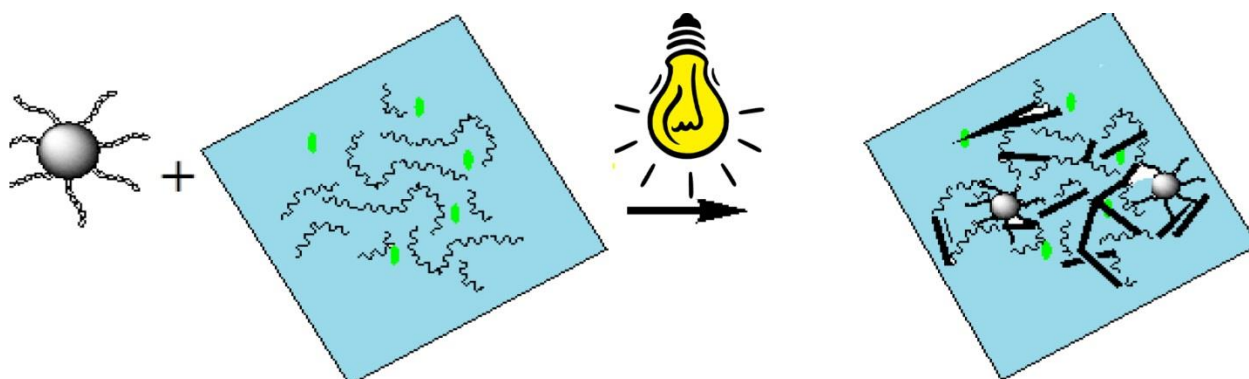
چکیده

از آن‌جا که صنایع پوشش برای کاهش ترکیبات آلی فرار از سوی سازمان‌های حفاظت از محیط‌زیست تحت فشار قرار دارد؛ فناوری پخت تابش‌پز بیش از پیش مورد توجه قرار گرفته است. پخت با پرتو فرابنفش، شامل فرآیند پلیمریزاسیونی است که در آن مونومرها و الیگومرها با داشتن چندین گروه عاملی تحت آغازگرهای نوری و تابش پرتو فرابنفش در عرض چند ثانیه به یک شبکه‌ی پلیمری سه‌بعدی تبدیل می‌شوند. با وجود مزایای مناسب این نوع پوشش‌ها، برای اصلاح برخی ویژگی‌ها ترکیباتی به عنوان افزودنی به آنها اضافه می‌شود که از جمله‌ی آنها پلیمرهای پرشاخه است. پلیمرهای پرشاخه با داشتن ویژگی‌های منحصربه‌فردشان از جمله ساختار کروی شکل و تعداد فراوان گروه‌های انتهایی، در فرمولاسیون پوشش‌های تابش‌پز وارد شدند و خواص ویژه‌ای به آنها بخشیدند. حضور این ساختارها در پوشش‌های تابش‌پز، هم خصوصیات عملکردی پوشش مانند گرانبوی و هم خواص نهایی فیلم‌ها همچون مقاومت‌های مکانیکی و حرارتی را تحت تاثیر قرار می‌دهد. در این مقاله به توضیح پوشش‌های تابش‌پز، ساختارهای پرشاخه و تاثیر آنها بر ویژگی‌های پوشش‌های تابش‌پز پرداخته می‌شود.

واژه‌های کلیدی

پرتو فرابنفش، شبکه‌ی پلیمری سه‌بعدی، پلیمرهای پرشاخه، پوشش‌های تابش‌پز.

چکیده تصویری





Hyperbranched Polymers Based UV Curable Coatings

Motahhare Keramatinia¹, Farhood Najafi^{*2}, Mohammad Reza Saeb²

1. M.Sc, Department of Resin and Additives, Institute for Color Science and Technology, P.O. Box: 16765-654, Tehran, Iran.

2. Assistant Professor, Department of Resin and Additives, Institute for Color Science and Technology. P.O. Box:16765-654, Tehran, Iran.

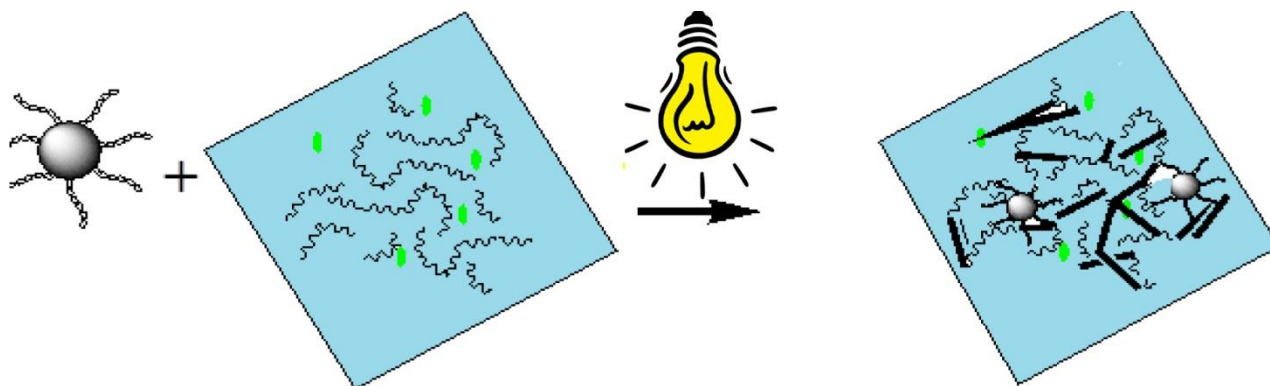
Abstract

Since coatings industry is pressured from environmental protection agency to reduction volatile organic compounds, UV curing technology is increasingly being considered. UV curing is consist of polymerization process in which monomers and oligomers having several functional groups are converted into a three-dimensional polymer network under photo initiator and UV radiation within seconds. Despite appropriate advantages of this kinds of coatings, were added Combinations as additives them to modify some of their features. One of them is hyperbranched polymers. hyperbranched polymers having their unique features including spherical shape and a lot of terminal group were entered in the formulation of UV curable coatings and gave them special properties. Introduction of these structures in to the UV curing coating can effect both performances futures of coating like viscosity and final futures of films like thermal or mechanical resistance. In this study is described UV curing coating, hyperbranched polymers and their effect on the UV curing coatings.

Keywords

Ultraviolet, Three-dimensional polymer network, Hyperbranched polymer, UV curing coating.

Graphical abstract



۱- مقدمه

گرفته شده است. این فناوری پخت جایگزین، به منظور تشکیل گونه‌های واکنشی فعال، از انرژی فوتون‌های منابع تابشی در محدوده طول موج‌های کوتاه طیف الکترومغناطیس که سبب یک واکنش پخت سریع رشد زنجیر باشد، استفاده می‌کند. از طیف الکترومغناطیس، محدوده‌ی فرابنفش که خود به سه دسته پرتو UV-A، UV-B و UV-C طبقه‌بندی شده است، عمدتاً برای این فناوری استفاده می‌شود. پرتو فرابنفش در محدوده طول موج ۳۰۰-۴۰۰nm باید قادر به شکستن پیوندهای C-C باشد. فوتون‌های پرانرژی باریکه الکترونی^۳ و پرتو X برای شکستن پیوندهای C-C و C-H کافی است، بنابراین آن‌ها به آغازگر نوری ویژه‌ای برای تشکیل گونه‌های رادیکالی موردنظر برای شروع پلیمریزاسیون نیاز ندارند. اما در مورد پرتودهی فرابنفش، از آنجاکه فرآیندهای شکافتگی مستقیم به‌اندازه‌ی کافی مؤثر نیست، آغازگرهای نوری به‌طور عادی استفاده می‌شوند. یعنی آغازگرهای نوری برانگیخته می‌شوند و بعد از واکنش‌های آبشاری، گونه‌های فعال موردنظر تشکیل می‌شود [۷].

از اوایل دهه هفتاد پوشش‌های پخت شونده با پرتو فرابنفش^۱ در تعدادی از صنایع کاربردی از جمله پوشش‌های چوب و جوهرهای چاپ پذیرش کامل را به دست آوردند [۱]. در فناوری پوشش‌های قابل پخت با UV، گونه‌های واکنشی با تحت تابش قرار گرفتن آغازگرهای نوری ایجاد شده و سپس پلیمریزاسیون مونومرها و الیگومرها رشد پیدا می‌کند [۲]. پخت با پرتو UV یکی از مؤثرترین فرآیندها برای تبدیل سریع اجزا پوششی مایع به فیلم جامد است [۳]. طرح کلی این فرآیند در شکل ۱ نشان داده شده است. سینتیک پخت پوشش‌های تابش پز از اصول پلیمریزاسیون اضافی تبعیت می‌کند و شامل مراحل شروع، انتشار و اختتام می‌باشد. الیگومرها و مونومرهای اکریلاتی چند عامل قابل پخت با فرابنفش با توجه به مزیت‌هایی چون پخت سریع، انرژی موردنیاز کم، انتشار کمتر اجزای آلی فرار^۲ و خواص عالی محصول، به‌طور گسترده‌ای در زمینه‌های مختلف مانند چاپ، پوشش و چسب‌ها، مواد کامپوزیت و غیره استفاده می‌شوند [۴-۶].

۳- انواع سامانه‌های تابش پز

بر اساس نوع واکنش پلیمریزاسیون و واکنش پخت مواد مایع به جامد، سامانه‌های تابش پز را می‌توان دودسته رادیکالی و کاتیونی تقسیم‌بندی کرد. شیمی غالب مورد استفاده برای پخت با پرتو فرابنفش، شامل پلیمریزاسیون نوری گونه‌های رادیکالی است که منجر به پلیمریزاسیون

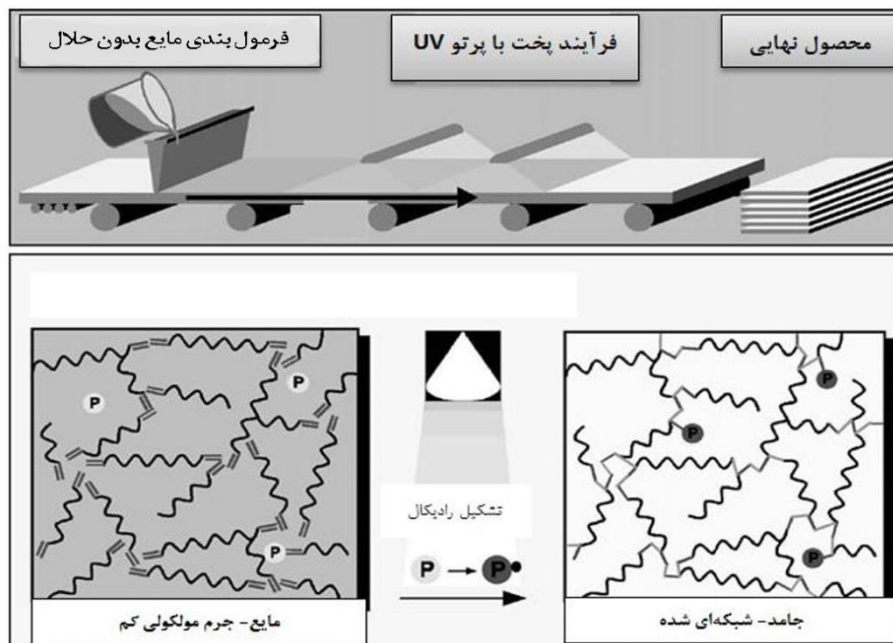
۲- پرتو فرابنفش در پوشش‌های تابش پز

برخلاف آنچه در گذشته برای پخت بر روی زیرآیندهای حساس به دما نظیر چوب، کاغذ و پلاستیک، تنها حرارت به‌کاررفته می‌شد؛ امروزه پخت فرابنفش به‌عنوان سازوکار جایگزین برای سخت‌شوندگی حرارتی در نظر

¹ Ultraviolet (UV)

² Volatile organic compounds

³ Energy electron Beam



شکل ۱- طرح کلی فرآیند تبدیل اجزای مایع به فیلم جامد در سامانه‌های تابش پز [۷].

مقاله

در پوشش‌ها، دستیابی به سرعت پخت بالا و از طرف دیگر گرانروی پایین برای الیگومر مشکل است. این در حالی است که پلیمرهای پرشاخه با توجه به تعدد گروه‌های انتهایی و چیدمان بسیار شاخه‌دارشان و خواص متفاوت نسبت به همتایان خطی خود، راه‌حل مناسبی در این زمینه ارائه می‌دهند. یکی از کاربردهای بالقوه برای این پلیمرها استفاده از آن‌ها به‌عنوان الیگومرهای پخت‌شونده با پرتو فرابنفش در پوشش‌ها است [۱۱].

۴- پلیمرهای پرشاخه

پلیمرهای پرشاخه^۱، درشت مولکول‌های درختی‌ای^۲ هستند که ساختار شاخه‌ای نظم‌پذیری دارند. مفهوم درشت مولکول‌های درختی اولین بار توسط تومالیا^۳ در سال ۱۹۸۵ معرفی شد. این مولکول‌ها در مقایسه با مولکول‌های خطی، بی‌شکل‌تر هستند و معمولاً به دلیل ساختار بسیار شاخه‌دارشان در حلال‌های آلی حل می‌شوند. گروه دیگری از درشت مولکول‌های درختی درخت‌سان‌ها^۴ می‌باشد که ساختار شیمیایی دقیقی دارند. اما پلیمرهای پرشاخه شامل مخلوطی از پلیمرها با وزن مولکولی‌های مختلف می‌باشند [۱۲].

آکریلات‌ها و متاکریلات‌ها می‌شود. آکریلات‌ها و متاکریلات‌ها، از یک‌سو به دلیل واکنش‌پذیری بیشترشان در مقایسه با سایر مونومرهای غیراشباع و از سوی دیگر طیف گسترده‌ای از مونومرها و الیگومرهای قابل استفاده، در این نوع بسیار به کار می‌روند [۹، ۸]. آغازگرهای نوری نوع رادیکالی، معمولاً شامل کتون‌های آروماتیکی‌اند که به‌محض اینکه در معرض پرتو فرابنفش قرار بگیرند، رادیکال‌های آزاد تولید می‌کنند. واکنش‌پذیری بالای رادیکال‌ها، فرآیند شبکه‌ای‌شدن خیلی سریعی را آغاز می‌کند. درحالی‌که شیمی پخت رادیکالی برای بیشتر فرمول‌بندی‌های قابل پخت با UV/EB، فرآیند متداولی به‌حساب می‌آید، اما شیمی دیگری نیز به‌طور قابل توجهی برای پخت موادی با عاملیت اپوکسی و وینیل استر وجود دارد که با پلیمریزاسیون کاتیونی پخت می‌شوند. در مورد پلیمریزاسیون کاتیونی نمک‌های آمونیم به‌عنوان آغازگر نوری استفاده می‌شوند که پس از تخریب با نور برای تولید بسیاری از مواد به کار می‌روند [۱۰]. فرآیند پلیمریزاسیون نوری کاتیونی نسبت به رادیکالی مزیت‌هایی دارد که عبارتند از: عدم بازدارندگی اکسیژن، انقباض حجمی کمتر، خواص مکانیکی خوب مواد پخت‌شده با و خاصیت چسبندگی خوب به لایه‌های مختلف. علاوه بر این، مونومرهایی که در این سامانه به کار می‌روند، کمتر از مونومرهای سامانه‌های رادیکالی، سمی و محرک هستند [۱۰، ۵]. با توجه به تفاوت روش پخت این سامانه‌ها، آغازگرها و الیگومرها نیز در سازوکارهای رادیکالی و کاتیونی متفاوت است که این موضوع در جدول ۱ خلاصه شده است.

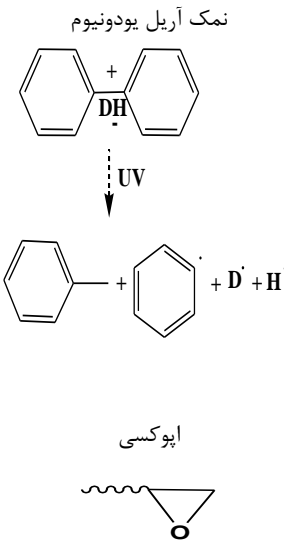
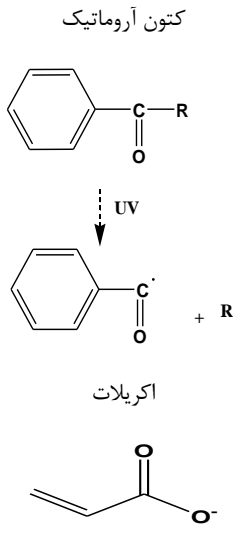
¹ Hyperbranched polymers (HBPs)

² Dendritic

³ Tomalia

⁴ Dendrimer

جدول ۱- انواع مختلف الیگومرها و آغازگرهای نوری در سامانه‌های پخت شونده با UV/EB [۳].

کاتیونی	رادیکالی	سازوکار
<p>نمک آریل یودونیوم</p>  <p>اپوکسی</p>	<p>کتون آروماتیکی</p>  <p>آکریلات</p>	<p>آغازگر نوری</p> <p>مونومرها و پلیمرهای عامل‌دار</p>

درون مولکولی، درجه بلورینگی، گرانیوی مذاب، سازگاری زیستی و امکان خود ساختاری^۵ می‌شود. تأثیر DB بر روی خواص فیزیکی و مکانیکی پلیمرهای درختی با استفاده از مثالی در مورد پلی اتر درختی مشتق شده از ۳- اتیل ۳- هیدروکسی اوکراتان (PEHMO) مطالعه شده است. افزایش DB، باعث می‌شود که ساختار پلیمر کمتر معیوب و ناقص باشد و موقعیت‌های تعاملات بین‌مولکولی یعنی پیوند هیدروژنی و برهم‌کنش‌های واندروالسی افزایش یابد و در نتیجه منجر به متراکم شدن مرکز پلیمر درختی شود. به‌عنوان مثالی دیگر، افزایش DB از ۱۵ تا ۴۰٪ برای همه پلیمرهای مطالعه شده در تحقیقی، صرف‌نظر از حالت فیزیکی پلیمرها منجر به کاهش دمای انتقال شیشه‌ای شد [۱۳]. فشردگی زیاد درشت مولکول‌های پرشاخه و مقدار زیاد گروه‌های انتهایی آزاد در پیرامون آن‌ها، دورنماهای جدیدی را برای استفاده چنین پلیمرهایی در فناوری ترکیبات رنگ و روغن جلا و پوشش‌ها باز می‌کند. گرانیوی کمتر این پلیمرها در مقایسه با هم‌تاهای خطی خود، امکان تولید ساختار شاخه‌ها و هسته‌ای آن‌ها و قابلیت جایگزینی گروه‌های انتهایی به‌طوری‌که سازگار با بستر پلیمری موجود باشد، از ویژگی‌های اصلی این پلیمرها است. پلیمرهای پرشاخه نه‌فقط به‌عنوان عامل تشکیل فیلم محصول جدید بلکه می‌توانند به‌عنوان اصلاح‌کننده برای افزایش چسبندگی و کاهش شکنندگی، انقباض حجمی، تنش داخلی و بهبود ویژگی‌های نوری، حفاظتی و موارد دیگر پوشش به کار روند [۱۳، ۱۵]. بحث و بررسی در خصوص تأثیر پلیمرهای پرشاخه در گستره وسیع صنایع پوششی در یک مقاله نمی‌گنجد. در ادامه مطالب، به‌طور کلی تأثیرگذاری پلیمرهای پرشاخه بر خواص عملکردی و خواص نهایی فیلم پخت‌شده سامانه‌های تابش‌پز مورد بررسی قرار می‌گیرد.

منبع خواص منحصر به فرد پلیمرهای پرشاخه، ساختار هسته-پوسته غیرمعمول آن‌ها همراه با تراکم بالای گروه‌های انتهایی در لایه‌های بیرونی (پوسته) درشت مولکول‌ها و تراکم بالای نقاط شاخه‌ای شدن در مرکز (هسته) می‌باشد. بنابراین در رسیدن به درجه خاصی از انشعاب، تنها با افزایش در وزن مولکولی، قطر هیدرودینامیکی پلیمر افزایش می‌یابد. از یک وزن مولکولی خاصی ($M_n > 10^4$) به بعد، حجم هیدرودینامیکی پلیمرهای پرشاخه به‌طور قابل توجهی کوچک‌تر از درشت مولکول‌های خطی با همان وزن مولکولی می‌شود [۱۳]. مشخصه اصلی برای مولکول‌های متقارن ایده‌آل (درخت‌سان‌ها) تعداد نسل و برای درشت‌مولکول‌های غیرایده‌آل (با اسکلت کربنی‌ای که به طور تصادفی شاخه‌دار شده) درجه شاخه‌ای شدن است. درجه انشعاب^۱ را به دو شامل فریچه^۲ (رابطه ۱) و روش فری^۳ (رابطه ۲) می‌توان تعیین کرد.

$$DB = \frac{D+T}{D+L+T} \quad (1)$$

$$DB = \frac{2D}{2D+L} \quad (2)$$

که در آن نشان‌دهنده D بخش درختی، L نشان‌دهنده بخش خطی و T نشان‌دهنده واحدهای انتهایی HBP است. شکل ۲ ساختارهای مختلف آن را نشان می‌دهد. از رابطه فری بیشتر برای پلیمرهای پرشاخه با جرم مولکولی پایین استفاده می‌شود [۱۳، ۱۴].

تغییر DB، منجر به تغییرات خواص فیزیکی و مکانیکی پلیمرهای درختی از جمله حجم، دمای انتقال شیشه‌ای^۴، درجه بلورینگی شدن

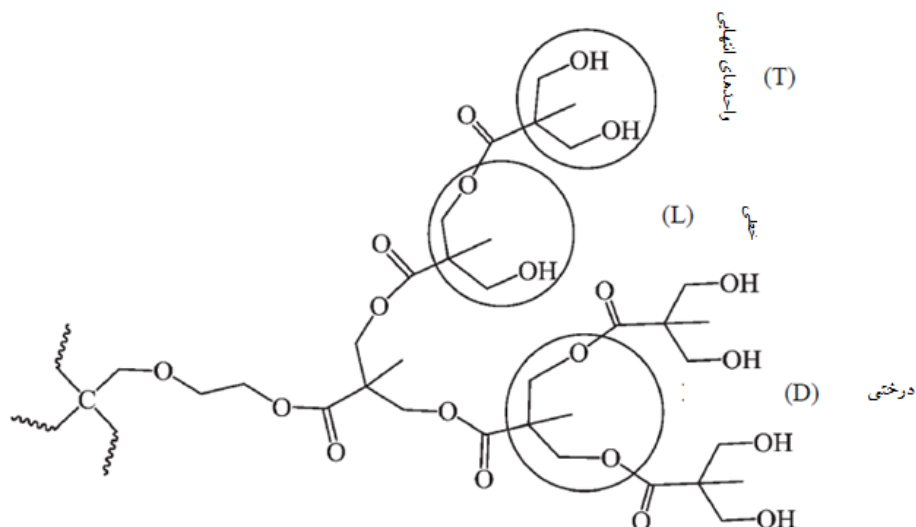
⁵ Self-structuring

¹ Degree of branching (DB)

² Frechet method

³ Frey method

⁴ Glass-Transition-Temperature (T_g)



شکل ۲- طرحی از ساختار پلیمر پرشاخه [۱۳]

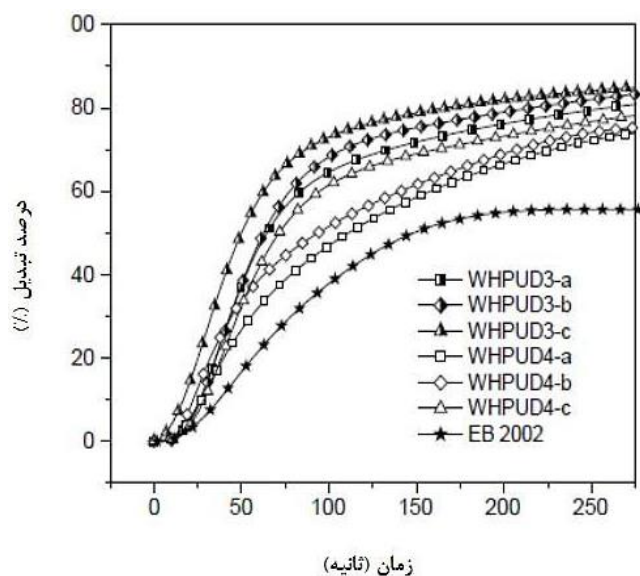
مقاله

۵-۱-۳- بهبود چقرمگی

پلیمرهای پرشاخه به‌عنوان اصلاح‌کننده‌ای برای رزین‌های اپوکسی به کار گرفته شدند تا چقرمگی و خاصیت فرآیندپذیری آن‌ها را افزایش دهند. یکی از روش‌های بهبود چقرمگی بدون کاهش مدول، تهیه سیستم‌هایی با جدایش فازی با استفاده از پلیمرها است. براین اساس فویکس و همکارانش پلیمرهای پر شاخه‌ی عامل‌دار شده با اپوکسی را سنتز کردند (شکل ۴) و به‌عنوان یک افزودنی جهت بهبود چقرمگی در سامانه‌های تابش‌پز دی‌گلیسیدیل اپوکسی بیس فنل آ (DGEBA) مورد استفاده قرار دادند. نتایج آزمایش‌های آن‌ها نشان داد که با افزایش مقدار پلیمر پرشاخه به فرمول‌بندی تابش‌پز اپوکسی شاهد افزایش مقاومت در برابر ضربه بودند. وقتی مقدار HBP به ۳۰ درصد وزنی برسد، مقاومت در برابر ضربه در مقایسه با رزین خالص تا ۱۰۰ درصد افزایش پیدا می‌کند. چراکه ناسازگاری بین شبکه‌ی پلیمری در حال رشد و پلیمر اضافه‌شده سبب ایجاد جدایش فازی شده و دمای انتقال شیشه‌ای مخلوط کاهش پیدا می‌کند [۱۸].

۵-۱-۴- افزایش زاویه تماس با آب

استفاده از پلیمرهای پرشاخه‌ای با هسته‌ی فنیلین و گروه‌های انتهایی آلکیل به‌عنوان اصلاح‌کننده‌ای برای اپوکسی اکریلات^۱ تابش‌پز برخی خواص آن را افزایش می‌دهد. از جمله اینکه افزودن مقدار ۱۵٪ وزنی از این ماده، مقدار زاویه تماس با آب را از ۶۸ درجه به ۹۵ درجه می‌رساند. به نظر می‌رسد حضور تعداد زیادی از گروه‌های انتهایی آبگریز در پلیمرهای پرشاخه علت این موضوع باشد [۱۹].



شکل ۳- مقایسه‌ی درصد تبدیل پوشش‌های تابش‌پز با درصدهای مختلفی از پلیمر پرشاخه [۱۶].

۵- اثر افزودن پلیمرهای پرشاخه بر سامانه‌های تابش‌پز

پلیمرهای پرشاخه می‌توانند هم به‌طور خالص و هم به‌صورت اصلاح‌شده در سامانه‌های تابش‌پز به کار گرفته شوند. الیگومرها و مونومرهای مورد استفاده در پوشش‌های تابش‌پز برای اینکه به‌طور مستقیم در واکنش پخت رادیکالی شرکت داده شوند، لازم است دارای پیوندهای دوگانه‌ی انتهایی باشند که عمدتاً در گروه‌های اکریلاتی استفاده می‌شوند. بر این اساس در این پژوهش، از دو دیدگاه به بررسی اثر پلیمرهای پرشاخه در پوشش‌های تابش‌پز پرداخته شد، که عبارتند از:

- ۱- پلیمرهای پرشاخه با گروه‌های انتهایی مختلف
- ۲- پلیمرهای پر شاخه اکریلاتی

۵-۱-۱- پلیمرهای پرشاخه با گروه‌های انتهایی مختلف

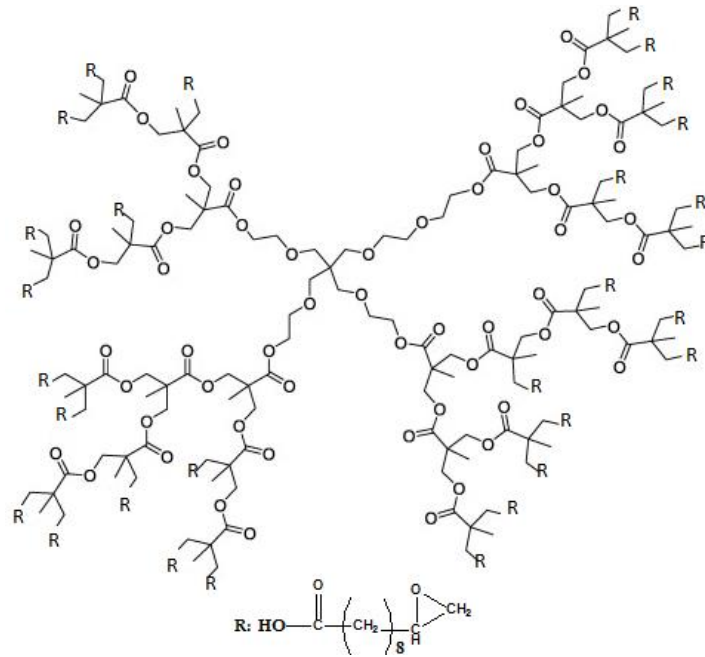
۵-۱-۱-۱- کاهش گرانی

به‌طور خاص در مقالات آمده است که استفاده از پلی استر پر شاخه‌ی Boltron به مقدار ۱۰٪ وزنی به‌عنوان افزودنی‌های عامل دار اجازه می‌دهد که گرانیوی یک محلول پلی هیدروکسی اتیل متاکریلات ۴۰٪ کاهش یابد [۱۳].

۵-۱-۲- افزایش درصد تبدیل پلیمریزاسیون

سه سری از پلیمرهای پرشاخه بر پایه پلی استرهای آلیفاتیک با نسل‌های مختلف برای پوشش‌های تابش‌پز استفاده شد. همان‌طور که در شکل ۳ ملاحظه می‌شود کمترین درصد تبدیل مربوط به پوشش‌های تابش‌پز اپوکسی بدون حضور پلیمرهای پرشاخه است. با حضور پلیمرهای پرشاخه در فرمول‌بندی، درصد تبدیل افزایش پیدا کرد. بیشترین درصد تبدیل مربوط به نسل ۳ پلیمرهای پرشاخه بوده است. علت این امر تحرک مولکولی و در دسترس بودن بیشتر پیوندهای دوگانه اکریلاتی در این نسل از پلیمرهای پرشاخه است. ضمن اینکه مشاهده می‌شود در سامانه‌های حاوی پلیمرهای پرشاخه درصد تبدیل نهایی همچنان تا ۳۰۰ ثانیه به آهستگی ادامه می‌یابد که این احتمالاً به این دلیل است که در سامانه‌هایی با درجه شبکه‌ای شدن کمتر می‌تواند رادیکال‌های پلیمری را آسان‌تر آزاد کند در حالی که در سامانه‌هایی با درجه شبکه‌ای شدن بیشتر، سخت‌تر است [۱۶]. اضافه شدن پلیمر پرشاخه‌ای با گروه‌های انتهایی هیدروکسیل به مخلوط تابش‌پز و بررسی رفتار پخت آن با گرماسنجی پویشی تفاضلی نوری بهبود رفتار پخت را نشان داد. گزارش‌های پیشین محققان نشان می‌دهد در فرآیند پخت، گرانیوی به‌مرور افزایش می‌یابد و این افزایش گرانیوی قابلیت تحرک مولکولی را به شدت کاهش می‌دهد. درحالی‌که بهبود درصد تبدیل ناشی از حضور پلیمر پرشاخه اشاره به این واقعیت دارد که پلیمرهای پرشاخه با توجه به ساختار کروی خود سبب تأخیر در رشد گرانیوی سامانه در حال پخت‌شده و درصد تبدیل تا مقادیر بیشتری می‌تواند ادامه یابد [۱۷].

^۱ Epoxy Acrylate(EA)



شکل ۴- ساختار پلیمر پرشاخه‌ی عامل دارشده با گروه‌های اپوکسی [۱۸].

پلیمرهایی با گروه‌های انتهایی اکریلاتی است. علاوه بر گروه‌های اکریلاتی، گروه‌های عاملی مرکاپتو متصل روی سطح نانوسیلیکا نیز برای استفاده در پوشش‌های تابش‌پز سودمند است. پلیمر پرشاخه‌ای که از واکنش بین تری تیول و تری متیلول پروپان تری اکریلات تهیه شده، و عامل انتهایی مرکاپتو را روی سطح نانوسیلیکا نشانده می‌تواند پخش شدن نانوسیلیکا در پوشش‌های تابش‌پز را بهبود دهد. علاوه بر این در خصوص خواص نهایی پوشش‌های تابش‌پز، کاهش گرانروی و افزایش سختی مشاهده می‌شود [۲۱].

۵-۲- پلیمرهای پرشاخه‌ی اکریلاتی

پلیمرهای پرشاخه‌ی بسیاری از جمله پلی اتر، پلی استر، پلی یورتان، اپوکسی، ملامین اکریلاتی شدند و خواص قابل ملاحظه‌ای در قیاس با مونومرهای خطی اکریلاتی از خود نشان دادند. از جمله اینکه تنش داخلی پلیمرهای پرشاخه‌ی اکریلاتی در مقایسه با مونومرهای چند عامله اکریلاتی کاهش می‌یابد [۲۲]. در سامانه‌های تابش‌پز حاوی مونومرهای خطی و پلیمرهای پرشاخه‌ی اکریلاتی، خواص حرارتی و مکانیکی مناسبی به دست می‌آید و با افزایش چگالی شبکه‌ای شدن دمای T_g افزایش پیدا می‌کند [۲۳، ۲۴]. بر همین اساس ساختارهای بی‌شماری اکریلاتی شده و در فرمول‌بندی پوشش‌های تابش‌پز به کار گرفته شدند و بر خواص پوشش‌ها اثرگذار بوده‌اند. در این بخش پلیمرهای

۵-۱-۵- افزایش مقاومت در برابر آب

پلی یورتان‌های آب‌پایه تعداد زیادی گروه‌های انتهایی آب‌دوست دارند. بنابراین مقاومت در برابر آب پلی یورتان‌های آب‌پایه کمتر از پلی یورتان‌های حلال پایه است. همین موضوع محدودیت پلیمرهای آب‌پایه است. برای غلبه بر این مشکل از پلیمرهای خاص پرشاخه و فناوری UV ساکسینیک انیدرید^۱، تولوئن دی ایزوسیانات^۲ و هیدروکسی پروپیل اکریلات^۳ واکنش داد تا پلی یورتان‌های آب‌پایه پرشاخه تهیه شود. جذب آب فیلم‌های UV پخت با افزایش درصد تبدیل پیوندهای دوگانه کاهش می‌یابد. فیلم‌هایی با غلظت بیشتر پیوندهای دوگانه مقاومت در برابر آب بهتری نشان دادند و این به دلیل چگالی شبکه‌ای شدن بیشتر بین نقاط شبکه‌ای شدن پس از فرآیند UV می‌باشد. در چگالی شبکه‌ای شدن یکسان، با افزایش مقدار کربوکسیل جذب آب افزایش می‌یابد. بنابراین پلی یورتان پرشاخه نسبت به پلی یورتان خطی، مقاومت در برابر آب بیشتری دارد [۲۰].

۵-۱-۶- پخش بهتر مواد معدنی

نانوسیلیکا با توجه به خواص شیمیایی و فیزیکی سطحی نقش مهمی در پوشش‌های هیبریدی تابش‌پز دارد. اما پخش شدن آن در بستر پلیمری مشکل است. بنابراین یکی از راهکارها اصلاح سطح آن با پلیمرها به‌ویژه

¹ Succinic Anhydride

² Toluene Diisocyanate

³ Hydroxypropyl Acrylate

مقاله

نسبت NCO:OH ۹:۱ با پلی استر پلی ال پرشاخه روغن پالمی (HBP-1) در 75°C -۴۰ برای ۳ ساعت با حضور کاتالیزور دی‌بوتیل‌تین‌دی‌لورات^۶ انجام شد. این ساختارهای اکریلاتی پرشاخه برای کاربرد در صنایع پوششی از جمله پوشش چوب، جوهرهای چاپ و چسب‌ها مفید هستند [۲۶]. در بین رزین‌ها، پلی‌یورتان اکریلات به دلیل خواص وسیع و فراگیرش از جمله مقاومت عالی در برابر سایش و خراش، ضربه‌پذیری و استحکام بالای پلیمر پخت شده خصوصاً هنگامی که گروه‌های پرشاخه به زنجیر اصلی پلیمر یورتان اکریلات اضافه شوند؛ بسیار اعمال می‌شود. در گزارشی که از ونه‌آیین^۷ در سال ۲۰۱۱ چاپ گردید؛ پلی‌یورتان اکریلات پرشاخه آب‌پایه (WHBPUA)، بر مبنای مواد IPDI، پلی استر پرشاخه، مالئیک انیدرید (MA) و هیدروکسی اتیل اکریلات (HEA) در سه مرحله سنتز شد و مقاومت حرارتی فیلم‌های پخت‌شده توسط (TGA) مورد بررسی قرار گرفت. با افزایش غلظت پیوندهای دوگانه دمای تخریب اولیه افزایش یافت. بنابراین به علت افزایش چگالی شبکه‌ای شدن پایداری حرارتی بهبود یافت [۲۷]. نمونه‌های مختلفی از این ساختار با نسبت مولی‌های متفاوت سنتز شد که در جدول ۲ قابل مشاهده است.

۵-۲-۳- پلی اتر پرشاخه اکریلاتی

جیمز^۸، پلی اتر درختی بر پایه تری متیلول پروپان (TMP) را سنتز کرد و با اکریلاتی کردن آن با اکریلیک اسید، پلیمری مناسب برای پوشش‌های تابش‌پز را تهیه کرد. وی خواص نهایی فیلم پخت‌شده (چسبندگی، انعطاف‌پذیری و سختی) حاوی این پلیمر و مونومرهای اکریلاتی بر پایه TMP را با هم مقایسه کرد.

نتایج حاصل از این تحقیق نشان داد که ساختار پرشاخه و بدنه اصلی انعطاف‌پذیر این پلیمر در مقایسه با مونومرهای اکریلاتی، سبب ایجاد پوشش‌هایی چقرمه با انعطاف‌پذیری و سختی متوسط می‌شود. از طرفی مناسب بودن نسبت سختی به انعطاف‌پذیری فیلم پخت‌شده این پلیمر که به وسیله دمای T_g پایین بیان شد؛ در کنار مزیت‌هایی همچون گرانبه‌ی پایین و وزن مولکولی بالا، چسبندگی بهتری نسبت به پوشش‌های حاوی مونومرهای اکریلاتی از خود نشان داد [۲۸].

۵-۲-۴- پلی‌استر اکریلات پرشاخه

گرانروی الیگومرها عامل مهمی در فرمول‌بندی‌های تابش‌پز است که بر روی سرعت پخت و خواص فیلم پخت‌شده اثرگذار است. از آنجا که اپوکسی اکریلات نوع EB600 بسیار چسبنده است، استفاده از یک اصلاح‌کننده برای کاهش گرانروی ضروری است.

پرشاخه مختلفی که با گروه‌های اکریلاتی اصلاح شده‌اند و به‌منظور خاصی در فرمولاسیون پوشش‌های تابش‌پز وارد شده‌اند، آورده شده است.

۵-۲-۱- پلی فسفونات اکریلاتی پرشاخه

اپوکسی اکریلات‌ها دسته‌ی مهمی از الیگومرها هستند که با توجه به داشتن سختی و استحکام بالای شبکه‌های آن، مقاومت در برابر حلال و خواص شیمیایی عالی، خواص چسبندگی عالی و غیره در سامانه‌های پخت شونده با UV بسیار مورد استفاده قرار می‌گیرند [۲۵، ۴]. با این حال به دلیل قابل‌احتراق بودن رزین‌های EA، ضروری است به‌منظور کاهش خطرات آتش، این پوشش‌ها به مواد تاخیراندازنده‌ی شعله توسعه یابد. از این رو یکی از اقداماتی که در این خصوص صورت گرفت؛ استفاده از همین پلیمرهای پرشاخه‌ی اکریلاتی بود. به این ترتیب که یک پلی-فسفونات اکریلاتی پرشاخه حاوی سیلیکون از طریق پلیمریزاسیون افزایشی مایکل بین مونومر تری اکریل‌لوکسی اتیل فسفات^۱ با مونومر ۳-آمینوپروپیل تری متوکسی سیلان سنتز شد و سپس با تلفیق پلی فسفونات اکریلاتی پرشاخه به EA، دسته‌ای از پوشش‌های به تاخیراندازنده‌ی شعله قابل پخت با UV تهیه شد. فسفونات‌های پرشاخه اکریلاتی حاوی سیلیکون می‌توانند سبب پایداری حرارتی پوشش‌های اپوکسی اکریلات شوند [۲۵].

۵-۲-۲- یورتان اکریلات پرشاخه

بعضی از مونومرهای اکریلاتی معمولی که در پوشش‌های پخت‌شونده با UV، استفاده می‌شوند، بوی شدیدی دارند و موجب التهاب چشم و پوست می‌شوند. بسیاری از رزین‌های قابل پخت با UV، که به طور تجاری وجود دارند مشتقات مواد خام مصنوعی هستند. در سال‌های اخیر استفاده از روغن‌های گیاهی در تولید رزین، روند روبه‌رشدی داشته است. زنجیرهای اسید چرب خواصی مثل انعطاف‌پذیری مطلوب و چقرمگی به رزین می‌دهد اما سرعت پخت و سختی فیلم‌های پخت شده نسبت به رزین‌های تجاری کم‌تر است. صالح^۲ و همکارانش رزین‌های یورتان اکریلاتی را بر پایه روغن پالم پرشاخه سنتز کردند که مزایای بسیاری داشت. برای این منظور ابتدا پلی استر پلی ال پرشاخه به روش پلیمریزاسیون ذوبی سنتز شد. دی پنتا‌آکریل‌تول^۳ به عنوان مولکول هسته و ۲، ۲-بیس(هیدروکسی متیل) پروپیونیک اسید^۴ به عنوان بسط دهنده زنجیر استفاده شد. HBP در دمای $190-220^{\circ}\text{C}$ با روغن پالم اسید استیک واکنش داد. بنابراین پیش‌پلیمرهای پرشاخه یورتانی منتهی به اکریلات از طریق واکنش مقدار مورد نیاز ایزوفورن دی ایزوسیانات^۵ با

¹ Tri(acryloyloxyethyl) Phosphate (TAEP)

² Salleh

³ Dipentaerythritol(DPE)

⁴ 2,2-bis (hydroxymethyl) Propionic Acid (DMPA)

⁵ Isophorone Diisocyanate (IPDI)

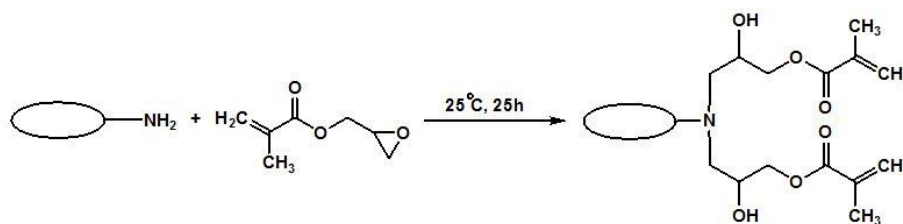
⁶ Dibutyltindilaurate (DBTDL)

⁷ Wenhua Yin

⁸ James

جدول ۲- نسبت‌های مولی مختلف نمونه‌های WHBPUA [۲۷].

[M ₀] (mmol.g ⁻¹)	تعداد گروه‌های انتهایی		نسبت مولی مواد خام				نمونه
	-COOH	-C=C	MA	Boltron H20	HEA	IPDI	
۰/۹۴	۱۲	۴	۱۲	۱	۴	۴	WHBPUA 4-12
۱/۲۶	۱۰	۶	۱۰	۱	۶	۶	WHBPUA 6-10
۱/۵۳	۸	۸	۸	۱	۸	۸	WHBPUA 8-8
۱/۷۵	۶	۱۰	۶	۱	۱۰	۱۰	WHBPUA 10-6
۱/۹۴	۴	۱۲	۴	۱	۱۲	۱۲	WHBPUA 12-4



شکل ۵- واکنش پلی آمیدوآمین پرشاخه با گلیسیدیل متاکریلات [۳۰].

پرشاخه‌ای با ۸۰٪ مونومر گلیسیدیل متاکریلات (GMA) و ۲۰٪ گلیسیدیل استر اسید چرب، به فرمولاسیون پوششی، در خواص پوشش‌ها، چسبندگی پوشش‌ها را به دلیل دربرداشتن تعداد زیادی گروه‌های هیدروکسیل قطبی افزایش داد. لذا بهبود خواص پوششی فیلم‌های پخت شده از جمله سختی، چسبندگی و استحکام کششی به ساختار منحصربه‌فرد متاکریلات‌های پرشاخه نسبت داده شده است [۳۲].

۵-۲-۶- پلی آمیدوآمین اکريلاتی پرشاخه

پلی آمیدوآمین پرشاخه‌ای با گروه‌های انتهایی آمین طی واکنش حلقه-گشایی با مونومرهای GMA اصلاح شدند و ساختارهایی پرشاخه با گروه‌های انتهایی اکريلاتی ایجاد شد. طرح واکنش در شکل ۵ نشان داده شده است. حضور این پلیمرهای پرشاخه در فرمول‌بندی پوشش‌های سخت و شکننده‌ی اپوکسی متاکریلات بهبود ۳۷ درصدی چسبندگی را نشان داد. از دلایل این امر حضور گروه‌های قطبی OH در این نوع از پلیمر پرشاخه است. ضمن اینکه استناد به نتایج حاصل از آزمون DMTA، کاهش دمای T_g نمونه‌های حاوی پلیمر پرشاخه نسبت به نمونه اولیه را نشان داد و بنابراین حصول پوشش‌هایی با انعطاف‌پذیری بیشتر، عاملی تاثیرگذار در رسیدن به چسبندگی مناسب است [۳۳].

برای این منظور افزودن درصدهای مختلفی از پلی‌استر آروماتیک اکريلاتی پرشاخه^۱ (HAAPE) به این رزین، گرانیوی ترکیب را کاهش داد. HAAPE به دلیل ساختار بسیار شاخه‌دار کروی مانند خود، گره-خوردگی زنجیر کمتری دارد و بنابراین گرانیوی کمتری دارد. انقباض حجمی در حین فرآیند پخت یکی دیگر از موارد مهم در پوشش‌های تابش‌پز است که بر روی چسبندگی به زیرآیند بسیار تاثیرگذار است. حضور این افزودنی پرشاخه به فرمولاسیون درصد انقباض حجمی را کاهش داده است [۲۹]. یکی از نتایج پژوهش میرشاهی و همکارانش نیز کاهش گرانیوی سامانه‌های الیگومری تابش‌پز در حضور پلیمرهای پرشاخه پلی استر آمید اصلاح‌شده با گروه‌های اکريلاتی است. وی دلیل این پدیده را جای‌گیری ساختارهای پرشاخه در فضاهای خالی زنجیرهای الیگومری یاد کرد که در پی آن برهم‌کنش مولکولی کم شده و گرانیوی نیز کاهش می‌یابد [۳۰]. حضور همین پلیمرها در سامانه‌های مونومری تابش‌پز تاثیر چندانی در افزایش گرانیوی نشان نداد که این مطلب مؤید عدم گره‌خوردگی زنجیر و شکل فشرده و کروی مولکول‌های پرشاخه است [۳۱].

۵-۲-۵- متاکریلات پرشاخه

متاکریلات‌های پرشاخه برپایه‌ی تانیک اسید^۲ در پوشش‌های تابش‌پزی بر پایه‌ی روغن سویای اپوکسی اکريلات فرموله شدند. افزودن متاکریلات

^۱ Hyperbranched Acrylated Aromatic Polyester

^۲ Tannic Acid-Based hyperbranched Methacrylates

مقاله

بهبود فرآیندپذیری و همچنین افزایش درصد تبدیل واکنش شوند. همچنین به منظور بهبود دهنده چقرمگی رزین‌ها بسیار به کار گرفته شده‌اند. ضمن اینکه یکی از شاخصه‌های مهم پلیمر پرشاخه، تعداد گروه‌های انتهایی بی‌شمار آن است. بنابراین با اصلاح این گروه‌ها بنا به کاربرد پیش رو با حجم کمتری از مواد می‌توان به مطلوب مورد نظر دست یافت. در پوشش‌های تابش‌پز با شیمی پخت رادیکالی اصلاح این گروه‌ها با گروه‌های اکریلاتی بسیار مورد توجه است که از جمله آن می‌توان به پلی استر اکریلات پرشاخه، پلی یورتان اکریلات پرشاخه و پلی اتر اکریلات پرشاخه اشاره کرد.

در این قسمت افزون بر معرفی تعداد مهمی از پلیمرهای پرشاخه، به اصلاح اکریلاتی آنها، مواد اصلی تشکیل‌دهنده آنها و اثر افزودن آنها در پوشش‌های تابش‌پز با سازوکار رادیکالی اشاره شد. در بسیاری از این مقالات، پژوهشگران برای کنترل گرانشی پخت و در نهایت دستیابی به خواصی چون چقرمگی و چسبندگی مناسب از این پلیمرها بهره جستند.

۶- نتیجه‌گیری

پلیمرهای پرشاخه با توجه به ساختار شاخه‌دار و نسبتاً کروی خود، با حضور در سامانه‌های تابش‌پز می‌توانند گرانشی را کاهش دهند و سبب

۷- مراجع

1. Y. J. Park, D.H. Lim, H.J. Kim, D.S. Park, I.K. Sung, "UV- and thermal-curing behaviors of dual-curable adhesives based on epoxy acrylate oligomers", *Int. J. Adhes. Adhes.*, 29, 710-717, **2009**
2. N. K. Apohan, A. Amanoel, N. Arsu, A. Güngör, "Synthesis and characterization of UV-curable vinyl ether functionalized urethane oligomers", *Prog. Org. Coat*, 49, 23-32, **2004**
3. C. Decker, "Kinetic study and new applications of UV radiation curing", *Macromol. Rapid Commun.*, 23, 1067-1093, 2002.
4. F. Bao, W. Shi, "Synthesis and properties of hyperbranched polyurethane acrylate used for UV curing coatings", *Prog Org Coat*, 68, 334-339, 2010.
5. Zh. Zong, J. He, M. D. Soucek, "UV-curable organic-inorganic hybrid films based on epoxynorborene linseed oils", *Prog Org Coat*, 53, 83-90, 2005.
6. P. Kardar, M. Ebrahimi, S. Bastani, "Study the Curing Behavior and Mechanical Properties of Pigmented UV Curable Epoxy Acrylate in the Presence of Different Acrylate Monomers", *Prog. Color Colorants Coat*, 7, 237-244, **2014**.
7. R. Schwalm, "UV Coatings Basics, Recent developments and New applications", Elsevier Science, **2006**.
8. C. Decker, "New developments in UV radiation curing of protective coatings", *Surf. Coat. Int. Part B: Coatings Transactions*, 88, B1, 1-82, **2005**.
9. K. K. Baikerikar, M.L. Tulchinsky, J. Argyropoulos, "UV curable, liquid diacrylate monomers based on (cis,trans)-1,3/1,4-cyclohexanedimethanol", *J. Coat. Technol. Res*, 7, 175-188, **2010**
10. B. Golaz, V. Michaud, Y. Leterrier, J. A. Manson, "UV intensity, temperature and dark-curing effects in cationic photo-polymerization of a cycloaliphatic epoxy resin," *Polymer*, 53, 2038-2048, **2012**.
11. G. Q.zhi, LI H.qiang, Z. X.rong, "UV-curing of hyperbranched polyurethane acrylate-polyurethane diacrylate/SiO₂ dispersion and TGA/FTIR study of cured films", *J. Cent. South Univ*, 19, 63-70, **2012**.
12. M. Kakimoto, S. J Grunzinger, T. Hayakawa, "Hyperbranched poly(ether sulfone)s: preparation and application to ion-exchange membranes", *Polymer J.*, 42, 697-705, **2010**.
13. P. B. Pirozhnikov, I. V. Korolev, N. G. Kuzina, L. N. Mashlyakovskii, "Hyperbranched Polymers and Their Use in the Technology of Paint-and-Varnish Materials and Coatings (A Review)", *Russ. J. Appl. Chem.*, 86, 1549-1562, **2013**.
14. ع. ملکیان، ب. شیرکوند هداوند، ف. نجفی، م. ر. صائب، "مروری بر پلی استرهای پرشاخه‌ی آلیفاتیک"، نشریه علمی ترویجی مطالعات در دنیای رنگ، ۳، ۲۰-۱۱، ۱۳۹۲.
15. J. M. Morancho, A. Cadenato, X. Ramis, X. Fernández-Francos, M. Flores, J. M. Salla, "Effect of a hyperbranched polymer over the thermal curing and the photocuring of an epoxy resin", *J Therm Anal Calorim*, 105, 479-488, **2011**.
16. A. Asif, W. Shia, X. Shenb, K. Nie, "Physical and thermal properties of UV curable waterborne polyurethane dispersions incorporating hyperbranched aliphatic polyester of varying generation number", *Polymer*, 46, 11066-11078, **2005**.
17. S. Jafarifar, S. Bastani, A. Soleimani Gorgani, M. Ganjaee Sari, "Investigating the Effect of a Polyester-amide based Modified Hyperbranched Polymer on Curing Behavior of Low-Viscosity UV-Curable Blend", 11th International Seminar on Polymer Science and Technology, Iran Polymer and Petrochemical Institute, Tehran, Iran, **2014**.
18. D. Foix, A. Serra, L. Amparore, M. Sangermano, "Impact resistance enhancement by adding epoxy ended hyperbranched polyester to DGEBA photocured thermosets", *Polymer*, 53, 3084-3088, **2012**.
19. Di. Gianni, A. Sangermano, M. Malucelli, "Synthesis of Alkyl-Functionalized Hyperbranched Polymers and Their Use as Additives in Cationic Photopolymerization of Epoxy Resins" *Macromol. Mater. Eng*, 291, 1004-1012, **2006**.
20. X. Lin, Sh. Zhang, J. Qian, "Synthesis and properties of a novel UV-curable waterborne hyperbranched polyurethane", *J. Coat. Technol. Res.*, 11, 319-328, **2014**.
21. J. Wu, G. Ma, L.Ling, B. Wang, "Grafting of hyperbranched polymer onto the nanosilica surface and their effect on the properties of UV-curable coatings", *Polym. Bull.*, 73, 859-873, **2016**.
22. L. E. Schmidt, D. Schmäh, Y. Leterrier, J. A.E. Manson, "Time-intensity transformation and internal stress in UV-curable hyperbranched acrylates," *Rheol. Acta*, 46, 693-701, **2007**.
23. G. Xu and W. Shi, "Synthesis and characterization of hyperbranched polyurethane acrylates used as UV curable oligomers for coatings", *Prog Org Coat*, 52, 110-117, **2005**.
24. W. Lu, W. Xu, Y. Wu, X. Zhou, Y. Lu, and Y. Xiong, "Synthesis of dendritic poly (urethane acrylate) used for UV-curable coatings," *Prog. Org. Coat*, 56, 252-255, **2006**.

25. X. Wang, J. Zhan, W. Xing, X. Wang, L. Song, X. Qian, B. Yu, Y. Hu, "Flame Retardancy and Thermal Properties of Novel UV-Curable Epoxy Acrylate Coatings Modified by a Silicon-Bearing Hyperbranched Polyphosphonate Acrylate", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52, 5548–5555, **2013**.
26. M. Z. Salleh, Kh. H. Badri, M. H. Mahmood, S. H. Ahmad, "synthesis of UV curable hyperbranched urethane acrylate from palm oil oleic acid", *J. Nuclear Related Technol*, 7, **2010**.
27. W. Yin, X. Zeng, H. Li, Y. Hou, Q. iongzhi Gao, "Synthesis photo polymerization kinetics and thermal properties of UV-curable waterborne hyperbranched polyurethane acrylate dispersions", *J. Coat. Technol Res.*, 8, 577–584, **2011**.
28. D. James, "Unique characteristics of a dendritic polyether for radiation curing," *PRA Radcure Coatings and Inks*, Manchester, UK, **2002**.
29. K.H. Gyang, A. anila, SH. w. fang, "Hyperbranched Acrylated Aromatic Polyester Used as a Modifier in UV- Curable Epoxy Acrylate Resins", *Chin. J. Chem .*, 21, 91-95, **2003**
30. F. Mirshahi, S. Bastani, M. Ganjaee Sari, "Studying the effect of hyperbranched polymer modification on the kinetics of curing reactions and physical/mechanical properties of UV-curable coatings", *Prog. Org. Coat*, 187–199, **2016**.
۳۱. ف. میرشاهی، س. باستانی، م. گنجایی ساری، "اصلاح سطحی پلیمر پرشاخه پلی استر آمیدی با استفاده از اسید اکریلیک و مطالعه اثر آن بر گرانروی مونومر اکریلاتی TMPTA"، نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ، ۸، ۲۷۰-۲۶۱، **۱۳۹۳**.
32. R. Liu, J. Zhu, J. Luo, X. Liu, "Synthesis and application of novel UV-curable hyperbranched methacrylates from renewable natural tannic acid," *Prog. Org. Coat*, 77, 30-37, **2014**.
۳۳. م. کرامتی نیا، ف. نجفی، م. ر. صائب، "مطالعه خواص چسبندگی پوشش‌های اپوکسی متاکریلات تابش‌پز اصلاح شده توسط پلی آمیدوآمین پرشاخه اکریلاتی"، نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ، ۱۰، ۲۱۵-۲۰۷-**۱۳۹۵**.