

Toxicity Reduction in Powder Coatings: Synthesis an Environmentally Friendly Trimellitic Anhydride-Free Solid Polyester Resin

Sahar Abdollahi Baghban*

Department of Environmental Research, Institute for Color Science and Technology, Tehran, Iran

Received: 26 July 2025, accepted: 20 October 2025

ABSTRACT

Hypothesis: Trimellitic anhydride (TMA) monomer, a toxic substance, is widely used in powder coating formulations, posing severe respiratory risks to workers in this industry. This study aims to eliminate TMA monomer in saturated polyester resin formulations for hybrid coating systems while maintaining physical-mechanical resistance comparable to conventional systems.

Methods: To achieve this, trimethylolpropane (TMP) was employed for branching, and adipic acid was used to carboxylate the branches. The degree of branching (functionality) was varied by adjusting the TMP content from 0 to 2 moles per polyester chain with a molecular weight of 4000 (g/mol). The synthesized resin was characterized using Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) and proton nuclear magnetic resonance ($^1\text{H-NMR}$) spectroscopy. Its properties were evaluated through differential scanning calorimetry (DSC), gel permeation chromatography (GPC), acid value, and viscosity measurements.

Findings: The resulting polyester resins exhibited molecular weights of 3900–4400 g/mol, glass transition temperatures (T_g) of 44–63°C, acid values of 32–56 $\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}$, and viscosities of 15–38 poise. Powder coatings with thicknesses of 50–200 μm were prepared (curing conditions: 200°C for 10 min), and their performance was assessed. Findings revealed that increasing TMP content led to reduced gloss, an initial increase followed by a decrease in hardness, direct/indirect impact resistance, and gel fraction. However, all samples demonstrated excellent adhesion (5 B) and mandrel bending resistance. Consequently, the optimal formulation contained 1.5 moles of TMP, yielding a carboxylated solid polyester resin with a molecular weight of 4210 g/mol, viscosity of 34.5 poise, acid value of 52 $\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}$, and T_g of 56.5 °C. The resulting coating exhibited superior properties: gloss of 94%, pendulum hardness of 132 s, direct and indirect impact resistance of 160 μm and 95 μm , gel fraction of 98%, crack-free mandrel bend resistance, and 5B metal adhesion.

Keywords:

hybrid powder coating,
carboxylated polyester
powder resin,
toxicity,
trimellitic anhydride,
branched structure

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: abdollahi-s@icrc.ac.ir

Please cite this article using:

Abdollahi Baghban S., Toxicity Reduction in Powder Coatings: Synthesis an Environmentally Friendly Trimellitic Anhydride-Free Solid Polyester Resin, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **38**, 79-97, 2025.

کاهش سمیت رنگ‌های پودری: ساخت رزین پلی استر جامد عاری از تری‌ملیتیک انیدرید دوستدار محیط زیست

سحر عبدالهی باغبان*

تهران، پژوهشگاه رنگ، گروه محیط زیست و رنگ، کد پستی ۱۶۶۸۸۳۶۴۷۱

دریافت: ۱۴۰۴/۵/۴، پذیرش: ۱۴۰۴/۷/۲۸

چکیده

فرضیه: مونومر تری‌ملیتیک انیدرید (TMA) به عنوان ماده سمی به وفور در فرمول بندی رزین‌های مصرفی در ساخت رنگ‌های پودری استفاده می‌شود که اثرهای مخربی روی دستگاه تنفسی افراد شاغل در این حوزه دارد. هدف از این مطالعه، حذف مونومر تری‌ملیتیک انیدرید در فرمول بندی رزین پلی استر اشباع جامد برای سامانه‌های پوششی هیبریدی ۴۰/۶۰ است، به طوری که مقاومت‌های فیزیکی-مکانیکی پوشش نسبت به سامانه‌های مرسوم کاهش نیابد. **روش‌ها:** از مونومر تری‌متیلول پروپان (TMP) برای شاخه‌دار کردن و از آدیپیک اسید برای کربوکسیل‌دار کردن شاخه‌ها استفاده شد. متغیر مقدار شاخه‌ای شدن (مقدار عاملیت) متناسب با ۲-۲۰ mol از TMP به ازای هر زنجیر پلی استر با جرم مولکولی ۴۰۰۰ g/mol بود. سنتز این رزین با طیف سنجی زیرقرمز و رزونانس مغناطیسی هسته پروتون تأیید و خواص آن با آزمون‌های گرماسنجی پویایی تفاضلی، سوانگاری ژل تراوشی، تعیین عدد اسیدی و گران روی بررسی شد. **یافته‌ها:** رزین‌های پلی استری با جرم مولکولی ۳۹۰۰-۴۴۰۰ g/mol، دمای گذار شیشه‌ای ۴۴-۶۳ °C، عدد اسیدی ۳۲-۵۶ mg_{KOH}/g و گران روی ۱۵-۳۸ psi حاصل شدند. سپس، پوشش پودری در ضخامت‌های مختلف ۲۰-۵۰ μm با استفاده از رزین‌ها تهیه شدند (دمای پخت ۲۰۰ °C/10 min) و عملکرد آن‌ها در سامانه پوششی بررسی شد. مطابق با نتایج، با افزایش مقدار TMP، براقیت پوشش کاهش، سختی ابتدا افزایش و بعد کاهش، ضربه مستقیم-غیرمستقیم و نیز کسر ژلی ابتدا افزایش و سپس کاهش داشته‌اند؛ این در حالی است که تمام نمونه‌ها چسبندگی و مقاومت به خمش مندرل بسیار عالی نشان دادند. بدین ترتیب، رزین پلی استر جامد کربوکسیل‌دار شده با ۱/۵ mol از TMP و جرم مولکولی ۴۲۱۰ g/mol، گران روی ۳۴/۵ psi، عدد اسیدی ۵۲ mg_{KOH}/g و دمای گذار شیشه‌ای حدود ۵۶/۵ °C به پوششی با خواص بهینه شامل براقیت ۹۴٪، سختی ۱۳۲ ثانیه، ضربه مستقیم و غیرمستقیم ۱۶۰ و ۹۵ μm، کسر ژلی ۹۸٪، مقاومت به خمش مندرل بدون ترک و چسبندگی به فلز 5B منجر شد.

واژه‌های کلیدی

پوشش پودری هیبرید،
رزین پلی استر جامد،
سمیت،
تری‌ملیتیک انیدرید،
ساختار شاخه‌ای

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

abdollahi-s@icrc.ac.ir

مقدمه

فرایند تولید و اعمال پوشش‌های آلی به‌طور کلی به استفاده از ترکیبات آلی فرار نیاز دارد. قوانین بهداشتی، ایمنی و زیست‌محیطی مرتبط با پوشش‌ها طی سال‌های ۱۹۵۰ میلادی، به کاهش استفاده از ترکیبات آلی فرار و پیدایش پوشش‌هایی نظیر پوشش تابش‌پز، آب‌پایه، پودری و پُر جامد منجر شدند که در این میان پوشش‌های پودری اهمیت بسیار زیادی دارند [۳-۱]. پوشش‌های پودری، پوشش‌های کاملاً جامد با پیونده رزینی جامد هستند و به‌شکل پودر خشک روی سطح اعمال و پس از گرمادهی و ذوب‌شدن به فیلم یکنواخت تبدیل می‌شوند [۶-۴]. این پوشش‌های پودری برحسب نوع رزین به گرماسخت و گرمانرم تقسیم می‌شوند. پلی‌اتیلن، پلی‌آمید، پلی‌(وینیل کلرید)، سلولوز استات بوتیرات و پلی‌(وینیلیدن فلوئورید) از مهم‌ترین رزین‌های پودری گرمانرم برای پوشش پودری گرمانرم هستند [۹-۵،۷]. در حالی که پوشش‌های پودری گرماسخت از رزین گرماسخت (رزین پلی‌استر کربوکسیل‌دارشده-اپوکسی، رزین پلی‌استر هیدروکسیل‌دارشده-ایزوسیانات (پلی‌یورتان‌ها)، رزین پلی‌استر کربوکسیل‌دارشده-پلی‌گلیسیدیل، رزین اپوکسی و رزین آکریلیک)، عامل پخت، پرکننده، رنگ‌دانه و مواد افزودنی مانند عوامل گاززدا، افزودنی‌های کنترل بار، هم‌ترازکننده، پایدارکننده‌های نورفراینش و کاتالیزورها، عوامل مات‌کننده تشکیل می‌شوند [۱۲-۵،۱۰]. مزایای سامانه‌های پوششی پودری گرماسخت نسبت به گرمانرم که سبب توسعه بیشتر آن‌ها شده شامل: روش اعمال آسان‌تر و ارزان‌تر (گرمانرم: غوطه‌وری بستر سیالی و گرماسخت: پاشش الکترواستاتیکی)، دستیابی به مقاومت مکانیکی-فیزیکی مناسب در ضخامت‌های کمتر در مقایسه با سامانه‌های گرمانرم، عدم نیاز به آستری، جریان‌پذیری بیشتر و گرانروی مذاب کمتر حین تشکیل فیلم، مقاومت شیمیایی و حلالی بیشتر و دمای پخت کمتر، ظرفیت بیشتر پرکننده-رنگ‌دانه و قابلیت ترشوندگی بیشتر و برگشت‌ناپذیری سامانه با ایجاد ساختارهای شبکه‌ای در سامانه گرماسخت است [۱۵-۵،۱۳]. رزین‌های پلی‌استر جامد اشباع به‌دلیل فراهم‌کردن توازن از خواص مکانیکی (انعطاف‌پذیری، مقاومت در برابر ضربه)، مقاومت جوی و شیمیایی، براقیت، مقاومت در برابر پخت بیش از حد و جریان‌پذیری، بیشترین کاربرد را برای تولید پوشش‌های پودری دارند [۱۸-۵،۱۶]. انواع این رزین‌ها مانند پلی‌استر هیدروکسیل‌دارشده (پلی‌استر-ایزوسیانات (پلی‌یورتانی)) یا کربوکسیل‌دارشده (پلی‌استر-تری‌گلیسیدیل ایزوسیانات (TGIC)، پلی‌استر-اپوکسی (هپیرید)، پلی‌استر-بتاهیدروکسی آلکیل‌آمید می‌توانند برای پوشش‌دهی خطوط لوله، لوازم خانگی، صنایع خودرویی، تولید قطعات الکتریکی،

ماشین‌آلات سنگین، کلاف‌پوش‌ها، کالاهای سیمی و معماری، پوشش اسباب‌بازی‌ها و کالسکه‌ها در سامانه‌های استفاده شوند [۲۱-۵،۱۹]. آمارها نشان می‌دهند، ارزش بازار پوشش‌های پودری پلی‌استری در ۲۰۲۱ میلادی در جهان ۱۴/۲ بیلیون دلار تخمین زده شده و پیش‌بینی می‌شود، با رشد ۴/۲٪ در ۲۰۲۹ میلادی به ۱۹/۷ بیلیون دلار برسد. در کنار سیر تحولی و گسترش کاربرد پوشش‌های پودری، الزام‌ها و قوانین مرتبط با آن‌ها نیز بسیار شدیدتر شده است [۲۲]. اصلاحات در بهینه‌سازی نحوه اعمال، اصلاحات در فرمول‌بندی برای ساخت پوشش پودری با کشش عمیق [۲۴،۲۳]، افزایش آب‌گریزی پوشش پودر با استفاده از رزین‌های پلی‌استر-سیلیکون [۲۵] و ورود به صنعت خودروسازی [۵] از جمله چالش‌های مطرح در این صنعت بوده است. یکی دیگر از مشکلات صنعت پوشش پودری، مصرف زیاد انرژی و دمای پخت زیاد آن (۲۰ min در دمای ۲۰۰ °C) است، از این‌رو، توسعه فناوری پوشش‌های پودری پخت‌پذیر در دمای کم برای اعمال روی زیرآیندهای حساس به دمای غیرفلزی و کاهش مصرف انرژی با استفاده از امواج زیرقرمز فناوری لیزر یا پخت تحت تابش پرتو فرابنفش و نور مرئی بسیار مورد توجه بوده است [۲۹-۲۶]. افزون بر این، توجه به مسائل زیست‌محیطی پوشش‌های پودری مانند استفاده از منابع تجدیدپذیر و مواد بازیافتی و کاهش سمیت مواد استفاده‌شده در فرمول‌بندی، در بازه سال‌های ۲۰۲۰ تا ۲۰۲۵ میلادی بسیار مورد توجه است. به‌عنوان مثال در راستای کاهش سمیت، فعالیت‌هایی در جهت حذف کاتالیزگرهای بر پایه سرب و کادمیم و رنگ‌دانه‌های بر پایه کروم شش‌ظرفیتی در فرمول‌بندی پوشش‌های پودری صورت گرفته است. یکی دیگر از مواد سمی در رابطه با پوشش‌های پودری، TGIC است که به‌عنوان عامل پخت رزین پلی‌استر کربوکسیل‌دارشده استفاده می‌شود. به‌دلیل سمیت زیاد TGIC و حساسیت‌زایی آن برای پوست و چشم و سامانه تنفسی، مصرف این ماده در اروپا منع و در تمام دنیا محدود شده است. بتاهیدروکسی آلکیل‌آمیدها به‌عنوان جایگزین این مواد با کد تجاری primid XL552 و با عنوان primid در جهان مطرح هستند [۱۸،۵]. تری‌ملیتیک‌انیدرید (trimellitic anhydride, TMA) یکی دیگر از مواد سمی در ساختار رزین‌های پلی‌استر مصرفی در پوشش‌های پودری است. TMA ترکیب بسیار سمی است که به حساسیت ایمنی‌شناسی و تحریک مجاری ریوی، چشم‌ها، بینی و پوست منجر می‌شود. شایان ذکر است، به‌طور عمده پلی‌استرهای استفاده‌شده در تولید پوشش‌های پودری بر پایه ترفتالیک اسید، نئوپتیل گلیکول و TMA تولید می‌شوند. از آنجا که TMA به‌طور کلی در مراحل انتهایی تولید و سنتز رزین پلی‌استر به‌منظور افزایش

TMA بسیار ضروری است. تری‌ملیتیمید (trimellitimide, TMI) یا مشتقات آلکیل‌دار شده آن می‌توانند به‌عنوان جایگزین TMA در فرمول‌بندی رزین‌های پلی‌استر جامد استفاده شوند. این ترکیبات با جایگزین کردن گروه‌های ایمید به‌جای انیدرید، واکنش‌پذیری کمتری با پوست دارند و قابلیت حساسیت‌زایی را به‌شدت کاهش می‌دهند. عباسی و همکاران [۳۰] از TMI برای تولید رزین پلی‌استر عاری از TMA استفاده کردند. از این‌رو هدف مطالعه، طراحی و ساخت رزین پلی‌استر جامد کربوکسیل‌دار شده عاری از TMA هیبریدی با نسبت رزین پلی‌استر به رزین اپوکسی جامد ۶۰ به ۴۰ با حفظ خواص فیزیکی-مکانیکی پوشش‌های پودری حاصل بود. نقش TMA در فرمول‌بندی رزین‌های پلی‌استر جامد، افزایش عدد اسیدی و ایجاد گروه‌های کربوکسیلیک اسید به‌دلیل افزایش واکنش‌های استری شدن بین گروه‌های کربوکسیلیک اسید-اپوکسی است. همچنین این مونومر با داشتن سه گروه کربوکسیلاتی، باعث تقویت ساختار شبکه‌ای و مقاومت فیزیکی-مکانیکی پوشش پودری می‌شود [۳۰-۳۲].

از این‌رو، با حذف این مونومر اساسی در فرمول‌بندی، تغییرات زیادی باید در فرمول‌بندی رزین پلی‌استر جامد ایجاد شود تا خواص فیزیکی-مکانیکی-گرمايي پوشش حاصل، تغییری نکند. بهینه‌سازی اجزای سازنده رزین پلی‌استر و جرم مولکولی آن در دستیابی به تعادل دمای گذار شیشه‌ای (T_g)، عدد اسیدی، عدد هیدروکسیل و گرانروی، بسیار مهم است.

تجربی

مواد

مواد اولیه صنعتی با خلوص بیش از ۹۹٪ شامل ترفتالیک اسید (PTA)، تری‌ملیتیک انیدرید (TMA)، مونواتیلن گلیکول (MEG)، دی‌اتیلن گلیکول (DEG)، ۶،۱-هگزان دی‌ال (HD)، تری‌متیلول پروپان (TMP)، نئوپتیل گلیکول (NPG)، آدیپیک اسید (ADA)، کاتالیزگر مونوبوتیل قلع اکسید (MBTO) و نمک فسفونیوم برای سنتز تهیه و استفاده شدند. مشخصات فنی مواد اولیه استفاده‌شده در سنتز رزین پلی‌استر جامد کربوکسیل‌دار شده در جدول ۱ آمده است. متیل‌اتیل کتون (MEK)، تولوئن، ایزوپروپانول، متانول، استون، دی‌متیل فرماید (DMF) و زایلن با خلوص بیش از ۹۰٪ تهیه شدند و برای انجام آزمون‌های مختلف و شست‌وشو و واکنشگاه و سایر تجهیزات استفاده شدند. تیترازل (محلول پتاسیم هیدروکسید ۰/۱ مولار) برای اندازه‌گیری عدد اسیدی از شرکت Merck خریداری و مصرف شد.

گروه‌های کربوکسیلاتی، افزایش واکنش‌پذیری و قابلیت شبکه‌ای شدن به‌کار می‌رود، احتمال عدم واکنش و وجود مونومر آزاد در محصول نهایی زیاد است [۳۰، ۳۱]. همچنین، برای اعمال این پوشش‌ها، ذرات پوشش ابتدا به‌صورت الکتروستاتیکی باردار شده و سپس با پاشش الکتروستاتیکی یا بسترهای سیال-الکتروستاتیکی روی سطح اعمال می‌شوند [۱۰، ۱۱]. در روش اعمال الکتروستاتیکی، ذرات پودر در خروجی تفنگ پاشش هاله (corona) یا مالشی (tribo)، باردار شده، یکدیگر را دفع کرده و به‌دلیل جاذبه الکتروستاتیکی روی سطح فلزی با بار مخالف جذب می‌شوند. در روش هاله، ذرات از منطقه غنی از یون گذر کرده و براساس ضریب تراوایی با دو سازوکار باردارسازی میدانی و باردارسازی نفوذ در حضور یون‌های آزاد باردار می‌شوند. اما باردارسازی مالشی براساس اصطکاک بین ذرات پودر و دیواره لوله تفنگ (پلی‌تترافلئورواتیلن) است [۱۱-۱۳]. ذرات رزین پلی‌استر جامد پودری دارای TMA که باردار شده‌اند، قابلیت جذب بیشتر و ایجاد حساسیت بسیار بیشتری روی اندام‌های موجودات زنده دارند. در ۱۹۸۳ میلادی اولین پوشش پودری پلی‌استری بدون TMA به بازار عرضه شدند، اما به‌دلیل کاهش شدید خواص فیزیکی-مکانیکی، این سامانه‌های جدید زیاد مورد استقبال قرار نگرفتند [۵، ۲۱، ۳۰]. اما با توجه به فشارهایی که از سوی سازمان‌های محیط‌زیستی مبنی بر حذف TMA در ساختار رزین پلی‌استر جامد انجام نشده است، بسیاری از شرکت‌های تولیدکننده رزین پلی‌استر جامد مانند DSM، Yochon، Arkema، Covestro، Allnex، Pinpools، KINTE، تولید رزین‌هایی عاری از TMA را در دستور کار خود قرار داده‌اند.

TMA یک ترکیب آلی و انیدرید حلقوی اسید تری‌ملیتیک با فرمول شیمیایی $C_9H_4O_5$ ، جرم مولکولی معادل ۱۹۲/۱۲۶ g/mol، چگالی معادل ۱/۵۴ g/cm³، دمای ذوب ۱۶۸ °C و به‌صورت پودر جامد بی‌رنگ است. این ماده می‌تواند منشأ برخی از مشکلات زیست‌محیطی باشد. این ترکیب برای انسان و محیط‌زیست سمی است، به‌طوری که باعث تحریک پوست، چشم‌ها و دستگاه تنفسی می‌شود. در فرایندهای تولید و استفاده از TMA، بخارات و گازهای مضر به هوا آزاد می‌شوند و کیفیت هوا را تحت تأثیر قرار می‌دهند. در صورت نشت یا دفع نادرست، این ماده می‌تواند به منابع آب وارد شده و به بوم‌سازگان‌های آبی آسیب برساند. پسماندهای حاصل از آن باید به‌درستی مدیریت شوند تا از آلودگی محیط‌زیست و آسیب به تنوع زیستی جلوگیری شود.

به‌منظور کاهش این مشکلات، رعایت قوانین محیط‌زیستی و بهبود تولید و صادرات، تولید رزین‌های پلی‌استر جامد عاری از

جدول ۱- مواد اولیه به‌کاررفته در سنتز رزین پلی‌استر جامد کربوکسیل‌دار.

Table 1. Raw materials used in the synthesis of carboxylated polyester powder.

Materials	Purity (%)	Molecular weight (g/mol)	Melting point (°C)	Boiling point (°C)
NPG	99.0≥	104.148	126	210
MEG	99.0≥	62.07	-12.9	197.3
DEG	99.0≥	106.12	-10.45	244.3
HD	99.0≥	118.17	43	252
TMP	99.0≥	134.17	59	295
TPA	99.0≥	166.13	300	—
TMA	99.0≥	192.13	165	390
ADA	99.0≥	146.14	151.5	337.5

دستگاه و روش‌ها

محاسبه فرمول‌بندی

گروه‌های کربوکسیل شاخه‌ای در انتهای زنجیر اعمال شوند، ساختار شاخه‌ای از ابتدا روی زنجیر ایجاد شد تا در انتها کربوکسیل‌دار شود و بتواند در ساختار شبکه‌ای شرکت کند. برای این کار از مونومر TMP برای ایجاد ساختار شاخه‌ای استفاده شد. از آنجا که وجود هر دو مونومر MEG و TMP سبب افزایش دمای T_g و چرخش سخت آن می‌شود، به‌ازای اعمال هر X مول افزودن TMP، X مول از مونومر MEG کاهش یافت و در واقع TMP جایگزین MEG شد. با توجه به سه عاملی بودن TMP و حذف مونومر TMA، باید مقدار مونومر اسیدی به مقدار مولار TMP به فرمول‌بندی افزوده شد تا شرایط رشد و ایجاد ساختار شاخه‌ای در رزین فراهم شود. با توجه به اینکه TPA و TMP هر دو سبب افزایش T_g رزین و گران‌روی مذاب حین تشکیل فیلم می‌شوند، از یک مونومر کربوکسیل‌دار آلیفاتیک انعطاف‌پذیر مانند ADA برای کربوکسیل‌دارکردن در فرمول‌بندی استفاده شد. همچنین شایان ذکر است، از ADA به‌دلیل انعطاف و قابلیت چرخش زیاد، در انتهای زنجیر و در مرحله آخر استفاده شد تا واکنش‌پذیری نهایی به‌دلیل تحرک شاخه‌ها حفظ شود. بنابراین برای مقایسه خواص رزین عاری از TMA (TMA-free) با رزین دارای TMA، یک رزین خطی دارای TMA با عنوان TMA مطابق جدول ۲ طراحی شد. بقیه فرمول‌بندی‌های عاری از TMA بوده و با نام TMA-Free و با شماره‌های ۰ تا ۲ (۰، ۰/۲۵، ۰/۵، ۰/۷۵، ۱، ۱/۲۵، ۱/۵، ۱/۷۵، ۲) مشخص شدند که نمایانگر مقدار TMP و ADA در فرمول‌بندی هستند. باید توجه داشت، این رزین نباید تحت تأثیر رطوبت قرار گیرد و باید حداقل به‌مدت شش ماه قابلیت

به‌طورکلی، رزین‌های پلی‌استر طی یک واکنش تراکمی استری شدن میان دی‌اسیدها و دی‌ال‌ها حاصل می‌شوند که با افزایش پیشرفت واکنش، تعداد گروه‌های اسیدی در مخلوط کاهش و گران‌روی افزایش می‌یابد [۳۲-۳۴]. در اثر واکنش استری شدن میان دی‌ال‌ها و دی‌اسیدها آب به‌عنوان محصول جانبی تولید می‌شود که باید طی فرایندی از محیط واکنش جدا و خارج شود [۳۵]. برای تولید رزین پلی‌استر جامد کربوکسیل‌دارشده، به‌طور کلی در انتهای واکنش استری شدن، TMA برای کنترل عدد اسیدی و ایجاد گروه‌های کربوکسیلیک اسید لازم برای انجام واکنش‌های بین گروه‌های کربوکسیلیک اسید و اپوکسی (موجود در ساختار عامل پخت رزین اپوکسی یا TGIC) به فرمول‌بندی افزوده می‌شود. در این پژوهش، هدف ارائه فرمول‌بندی بهینه عاری از TMA است، به‌طوری که خواص کلی پوشش نهایی تغییری نکند. شایان ذکر است، ساختار رزین‌های پلی‌استر دارای TMA به‌صورت خطی طراحی می‌شوند و در انتهای واکنش با افزودن TMA به زنجیر خطی هیدروکسیل‌دار، سه تا چهار گروه عاملی کربوکسیل در انتهای زنجیر ایجاد می‌شود [۳۰، ۳۱]. اما در این پژوهش ابتدا ساختار شاخه‌ای با استفاده از مونومر هیدروکسیل‌دار سه‌عاملی ایجاد می‌شود و سپس هر یک از این شاخه‌ها، به‌وسیله مونومر اسیدی و الکلی آلیفاتیک، رشد کرده و در انتها به‌وسیله مونومر اسیدی آلیفاتیک کربوکسیل‌دار خواهند شد. به‌عبارت دیگر به‌جای اینکه ساختار خطی رزین ایجاد شود و در انتها به‌وسیله TMA

جدول ۲- فرمول‌بندی سنتز رزین پلی‌استر جامد.

Table 2. Formulation for the synthesis of carboxylated polyester powder resin.

Component	TMA	TMA-free-0	TMA-free-0.25	TMA-free-0.5	TMA-free-0.75	TMA-free-1	TMA-free-1.25	TMA-free-1.5	TMA-free-1.75	TMA-free-2
NPG (mol)	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
MEG (mol)	4	4	3.75	3.5	3.25	3	2.75	2.5	2.25	2
DEG (mol)	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
HD (mol)	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
TMP (mol)	0	0	0.25	0.5	0.75	1	1.25	1.5	1.75	2
TPA (mol)	15	17	17	17	17	17	17	17	17	17
TMA (mol)	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ADA (mol)	0	0	0.25	0.5	0.75	1	1.25	1.5	1.75	2
MBTO	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Phosphonium salt	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01

سامانه با کمیت f_{av} محاسبه شود. این نتایج در جدول ۳ گزارش شدند. اگر f_{av} از ۲ بیشتر نشود، سامانه ژل نمی‌شود. بدین ترتیب احتمال ژل‌شدن رزین پلی‌استر حین سنتز بسیار کم است.

مراحل تجربی ساخت رزین پلی‌استر جامد در مقیاس نیمه‌صنعتی

سنتز به صورت مذاب و توده‌ای در واکنشگاه نیمه‌صنعتی مجهز به چگالنده، همزن مکانیکی و کنترل دمایی انجام شد. ابتدا الکل‌ها به واکنشگاه اضافه شده و پس از رسیدن به دمای 60°C و شفاف شدن یکنواخت سامانه، اسید به آن اضافه شده و دما تا 260°C افزایش یافت و واکنش به مدت ۲۵ h تا ۳۵ h بسته به فرمول‌بندی به طول انجامید. پس از رسیدن به عدد اسیدی میانی پیش از افزودن اسید مرحله آخر و اطمینان از سنتز شدن رزین پلی‌استر جامد پایه، دمای واکنش به 120°C کاهش یافت و در فرمول‌بندی TMA، تری‌ملیتیک انیدرید و برای فرمول‌بندی‌های ADA، TMA-free به سامانه اضافه شد. پس از نزدیک شدن عدد اسیدی به عدد اسیدی نهایی محاسباتی و اطمینان از سنتز شدن رزین پلی‌استر جامد، واکنش به سرعت متوقف و محصول روی کمر بند سرمایش، تخلیه شد. پس از خنک شدن رزین حاصل با خردکن، خرد شدند و پرک‌هایی با ابعاد ۲-۵ mm حاصل شدند. برای شست‌وشو واکنشگاه و مسیرها از حلال‌های شست‌وشو زایلن، تولوئن و MEK استفاده شد [۳۲-۳۴].

انبارداری عالی داشته باشد؛ به‌طوری که با داشتن T_g بیش از 50°C ، کلوخه‌ای نشوند. به عبارت دیگر، T_g حاصل از این رزین‌ها باید از دمای محیط نگه‌داری آن‌ها بیشتر باشد. همچنین گرانروی مذاب رزین باید طوری باشد که براقیت پوشش کاهش نیابد. برای طراحی فرمول‌بندی پلی‌استر جامد کربوکسیل‌دار جرم مولکولی $3500-4500\text{ g/mol}$ انتخاب شد. این طراحی‌ها با استفاده از قانون کارودر و احتمال ژل‌شدن به دلیل وجود الکل سه‌عاملی TMP انجام شد. با استفاده از قانون کارودر (معادله (۱)) و فرض تبدیل (P)، 0.99 ، نسبت مولی مونومرهای اسیدی به مونومرهای الکلی (r) و میانگین وزن مولکولی (X_n) به دست آمد. فرمول‌بندی ساخت و سنتز رزین پلی‌استر کربوکسیل‌دار در جدول ۲ آمده است.

$$X_n = \frac{1+r}{1+r-2 \times P} \quad (1)$$

بدین ترتیب همان‌طور که بیان شد، سنتز پلی‌استر جامد کربوکسیل‌دار در این پژوهش شامل دو بخش است که عدد اسیدی و جرم مولکولی محاسباتی مرتبط با آن برای پایش پایان هر یک از بخش‌های سنتز محاسبه شده و در جدول ۳ گزارش شده‌اند. احتمال ژل‌شدن فرمول‌بندی‌ها نیز محاسبه شد. در فرمول‌بندی‌های طراحی شده، با توجه به وجود الکل سه‌عاملی لازم است، احتمال خطر ژل‌شدگی

جدول ۳- f_{av} ، عدد اسیدی و جرم مولکولی محاسباتی برای پایش هر مرحله از سنتز شامل عدد اسیدی مخلوط اولیه، عدد اسیدی میانی پیش از افزودن اسید مرحله آخر و عدد اسیدی و جرم مولکول نهایی.

Table 3. f_{av} , acid number, and calculated molecular mass for monitoring each step of the synthesis, including the acid value of the initial mixture, the intermediate acid value before the addition of the final acid step, and the final acid value and calculated molecular weight.

Formulation	f_{av}	Acid value of initial mixture (mg _{KOH} /g)	Intermediate acid number before the addition of the final acid step (mg _{KOH} /g)	Final acid value (mg _{KOH} /g)	Calculated molecular weight (g/mol)
TMA	1.66	415.15	0	57.56	3898.23
TMA-free-0	1.75	434.86	29.45	29.45	3810.24
TMA-free-0.25	1.79	433.08	29.31	32.70	3860.30
TMA-free-0.5	1.81	431.31	29.17	35.87	3910.36
TMA-free-0.75	1.82	429.56	29.04	38.95	3960.42
TMA-free-1	1.84	427.83	28.90	41.97	4010.48
TMA-free-1.25	1.87	426.10	28.77	44.90	4060.54
TMA-free-1.5	1.90	424.40	28.63	47.76	4110.60
TMA-free-1.75	1.93	422.70	28.50	50.56	4160.66
TMA-free-2	1.97	421.02	28.37	53.29	4210.72

خود، اکستروود شده و سپس به پودر تبدیل شوند. در ادامه، مواد روی کمر بند سرمایش سرد شدند و با شیب ملایمی و گاهی همراه با اعمال فشار شروع به سرد شدن کردند. پس از پاشش الکتروستاتیک پودر حاصل با استفاده از تفنگ هاله روی سطح زیرآیند، نمونه‌ها در کوره با دمای 200°C قرار گرفتند و به مدت ۱۰ min پخت شدند.

جدول ۴- اجزای فرمول‌بندی تولید پوشش پودر از رزین‌های حاصل.

Table 4. Formulation for producing powder coatings from the resulting resins.

Component	Amount (g)
Polyester resin	360
Razeen SR-5014 (Epoxy resin)	240
TiO ₂ (Cristal 128)	192.50
Blank Fix	192.50
Benzoin	5
Resin flow (Worlee PV 88)	10

آماده‌سازی سطح، اعمال و پخت پوشش

در این پژوهش از زیرآیند فلزی آهن (با ابعاد $150 \times 110 \times 0.7$ mm) استفاده شد. زیرآیندهای فلزی نیز ابتدا سمباده‌کشی شدند (سمباده‌زنی اولیه با سمباده زبر ۱۸۰ و سمباده‌زنی ثانویه با شماره سمباده ۴۰۰) و سپس با آب و محلول چربی‌زدا شسته شدند و در دمای محیط خشک شدند و سپس با پنبه آغشته به MEK پاک شدند و در دمای محیط قرار گرفتند تا MEK از روی سطح تبخیر شود. مقدار رزین اپوکسی لازم برای پخت رزین پلی‌استر TMA-free مطابق معادله (۲) محاسبه شد:

$$EC = \frac{R \times AV \times EEW}{56100} \quad (2)$$

که AV ، R ، EC و EEW به ترتیب نمایانگر مقدار رزین اپوکسی (g)، مقدار رزین پلی‌استر، (g) عدد اسیدی رزین پلی‌استر (mg_{KOH}/g) و وزن معادل اپوکسی رزین اپوکسی است. برای دستیابی به پودر استفاده‌شده برای پاشش پوشش‌های پودری، رزین، عوامل پخت، رنگ‌دانه، پرکننده و سایر مواد افزودنی مطابق جدول ۴ وزن و در مخلوط‌کن با یکدیگر مخلوط شدند. سپس، تمام اجزای آن اکستروود، خرد و الک شد. در واقع، تمام اجزا باید در دمایی کمتر از دمای پخت

شناسایی رزین پلی‌استر جامد سنتز شده

طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) با طیف‌سنج مدل Bomem MB 102، ساخت شرکت Bomem Inc., ABB (کانادا) در محدوده عدد موجی $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ برای مشخص کردن گروه‌های عاملی انجام شد. مقادیر T_g با گرماسنج DSC مدل DSC 822e، Module، ساخت شرکت Mettler-Toledo GmbH آلمان و طبق استاندارد ASTM D 3418-15 اندازه‌گیری شد. نمونه‌ها همگی در جو نیتروژن و با برنامه گرمایی گرمایش-سرمایش-بازگرمایش به صورت زیر تحت آزمون قرار گرفتند: دمای شروع 25°C ، گرمایش از 25°C تا 150°C (10°C/min)، سرمایش از 150°C تا 25°C (10°C/min)، بازگرمایش از 25°C تا 200°C (10°C/min). طیف رزونانس مغناطیسی هسته پروتون ($^1\text{H-NMR}$) رزین با طیف‌سنج $^1\text{H-NMR}$ مدل Avance-400، ساخت شرکت Bruker BioSpin GmbH آلمان بررسی شد. بدین منظور رزین درون حلال کلروفرم دوتریم‌دار در دمای 25°C حل شد و سپس طیف $^1\text{H-NMR}$ آن به دست آمد. برای اندازه‌گیری جرم مولکولی رزین پلی‌استر جامد از سوانگار ژل‌تراوشی KNAUER ساخت آلمان استفاده شد. این آزمون با حلال تتراهیدروفوران انجام شده است. عدد اسیدی (AV) با روش تیتروکدن، حین سنتز و به منظور کنترل (پایش) پیشرفت واکنش طبق استاندارد ASTM D664 استفاده شد. بدین منظور حدود ۱ g از رزین در مخلوط حلال تولوئن/ایزوپروپانول (۵۰/۵۰) حل شد و به آن پنج تا شش قطره از محلول شناساگر فنول‌فتالئین محلول در متانول اضافه شد و سپس تحت تیتروکدن مستقیم محلول ۰/۱ نرمال پتاسیم در متانول قرار گرفت تا زمانی که رنگ نمونه به ارغوانی کم‌رنگ تغییر یافت. سپس، با استفاده از حجم مصرف‌شده محلول تیتروکننده و معادله (۳) عدد اسیدی محاسبه شد:

$$AV = \frac{5.61 \times V}{W} \quad (3)$$

V ، حجم محلول پتاسیم هیدروکسید (mL) و W ، وزن رزین (g) برای انجام آزمون است.

گران‌روی رزین‌های حاصل با استفاده از گران‌روی‌سنج مخروط و صفحه Brookfield (CAP 2000) در 200°C با اسپیندل ۴ تحت RPM 250 مطابق استاندارد ASTM D1725 اندازه‌گیری شد. شایان ذکر است، تمام داده‌های حاصل از آزمون‌های مختلف مربوط به اعمال آن‌ها تنها روی یک بار سنتز رزین پلی‌استر جامد در شرایط کنترل‌شده است و روندهای مشاهده‌شده بین فرمول‌بندی‌های مختلف، قابل اتکا و معنادار هستند.

ارزیابی پوشش‌های پودری

ضخامت پوشش حاصل با ضخامت‌سنج پرتابل پیش از انجام هر آزمون اندازه‌گیری شد. برایت نمونه‌های پخت‌شده روی فلز به‌کمک دستگاه Sheen مدل ۲۰۴ اندازه‌گیری شد. اندازه‌گیری سختی نمونه‌های پخت‌شده با سختی‌سنج پاندولی König ساخت چین، مطابق استاندارد ASTM D4366 انجام شد. به‌منظور بررسی مقدار ترک‌خوردگی و مقاومت ضربه پوشش از دستگاه ضربه طبق استاندارد ASTM D2794 استفاده شد. به‌منظور بررسی مقدار ترک‌خوردگی و مقاومت در برابر افزایش طول در اثر خمش پوشش، از دستگاه مندرل طبق استاندارد ASTM D522 و زمان آزمون به مدت ۱۵ s استفاده شد.

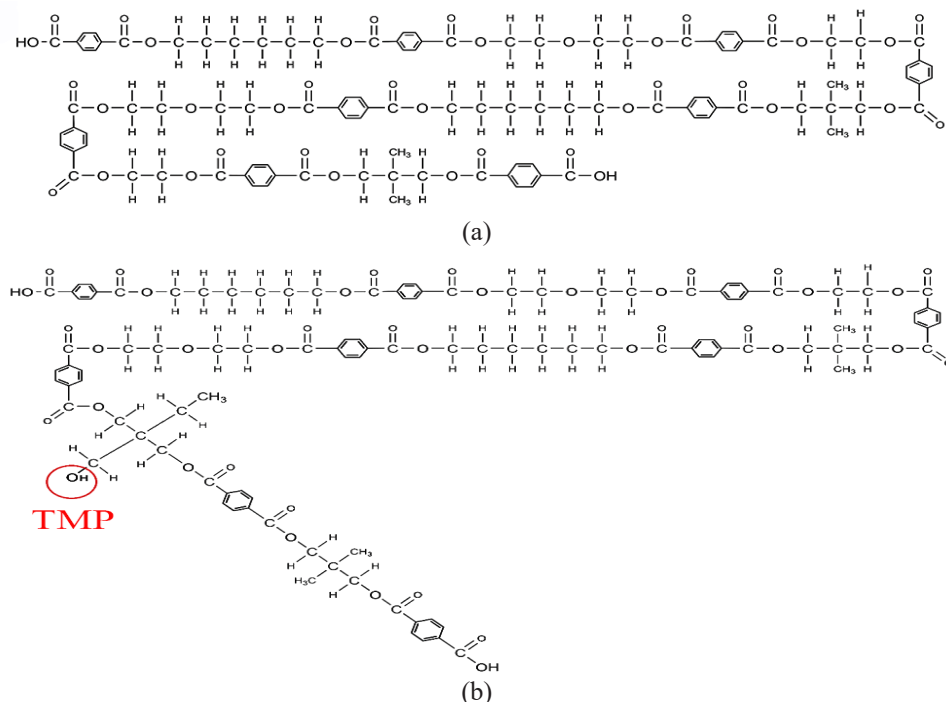
برای بررسی مقدار چسبندگی فیلم‌های پلی‌استر پخت‌شده از آزمون چسبندگی Crosshatch استفاده شد. این آزمون با دستگاه Cross Hatch Cutter FMC 240 ساخت شرکت FMC آلمان، برای تمام نمونه‌ها طبق استاندارد ASTM D3359 انجام شد. برای اندازه‌گیری کسر ژلی (gel fraction, GF) نمونه‌ها از روش غوطه‌وری فیلم‌های پخت‌شده با وزن ۱ m در حلال استون/ایزوپروپانول (۵۰/۵۰) به مدت ۲۴ h استفاده شد تا زنجیرهای پلیمری شبکه‌ای‌نشده از درون ساختار شبکه خارج شوند. نمونه باقی‌مانده درون آن با دمای 60°C تا رسیدن به وزن ثابت ۲ m خشک شد. کسر ژلی از معادله (۴) محاسبه شد. اندازه‌گیری‌ها سه مرتبه تکرار شده و میانگین آن‌ها گزارش شد:

$$GF(\%) = \frac{M_2}{M_1} \times 100 \quad (4)$$

نتایج و بحث

شناسایی و بررسی ساختار رزین‌های سنتز شده

در راستای دستیابی به اهداف این پژوهش (حذف مونومر TMA از ساختار رزین‌های پلی‌استر مرسوم، ایجاد ساختار شاخه‌ای با گروه انتهایی کربوکسیلی با قابلیت واکنش با گروه اپوکسید، حفظ خواص فیزیکی و مکانیکی پوشش حاصل مانند هم‌ترازی، مقاومت ضربه، مقدار شبکه‌ای‌شدن و ...)، ساختاری جدید برای این دسته از رزین‌ها طراحی شد. از این‌رو، بررسی‌های جدیدی برای شناسایی مونومرهایی با قابلیت کاهش T_g و کاهش گران‌روی مذاب (برای حفظ هم‌ترازی) انجام شد. شایان ذکر است، با افزایش ساختار شاخه‌ای و گروه‌های هیدروکسیل در زنجیر پلی‌استر، T_g و گران‌روی مذاب به شدت افزایش می‌یابد، از این‌رو، به مونومرهایی برای



شکل ۱- ساختار طرح‌وار پلی‌استر (a) رزین پلی‌استر اشباع بدون TMP و (b) پلی‌استر TMA-free دارای TMP.

Fig. 1. Schematic structure of saturated polyester (a) without TMP and (b) polyester containing TMP.

ادعا کردند، قابلیت کاهش T_g به دلیل ساختار خطی مونومر الکلی و حرکات آزادانه زنجیر اولیگومری بوده است [۵،۱۳،۳۷]. از این رو، در این پژوهش از مونومر DEG، MEG و HD به همراه مونومرهای NPG و TPA بهره گرفته شد که برای رزین‌های پلی‌استر متداول جامد استفاده می‌شوند. همچنین برای ایجاد آزادی عمل برای گروه‌های کربوکسیلیک، از ADA استفاده شد که قابلیت چرخش و واکنش زیادی دارد. ساختار شیمیایی رزین پلی‌استر اشباع بدون TMP در شکل ۱ (a) و رزین پلی‌استر دارای TMP در شکل ۱ (b) به صورت طرح‌وار نشان داده شده‌اند. همان‌طور که در شکل ۱ مشخص است، مونومر آدیپیک اسید از موقعیت گروه هیدروکسیلی نشان داده شده در ساختار می‌تواند به زنجیر متصل شود و سبب ایجاد گروه هیدروکسیل و شاخه جانبی شود.

کاهش این مشخصات نیاز است. شایان ذکر است، پوشش‌های پودری با T_g و گرانروی مذاب زیاد، دچار نقص پوست پرتقالی می‌شوند [۳۵،۳۶]. Jung و همکاران در پژوهشی مشاهده کردند، افزودن مونومر DEG به ساختار اولیگومر، به دلیل ساختار خطی و وجود اتم اکسیژن در مرکز ساختار که محلی برای ایجاد چرخش و آزادی عمل برای تحرک زنجیرهاست، باعث کاهش T_g و گرانروی مذاب شد. همچنین، افزودن MEG به ساختار اولیگومر به دلیل کوچک مولکول بودن و ایجاد ممانعت فضایی از کاهش شدید گرانروی سامانه جلوگیری کرده و باعث ایجاد تعادل می‌شود [۳۷-۳۵]. Li و همکاران به منظور بهبود هم‌ترازی سطح فیلم مذاب به دنبال کاهش دمای ذوب و گرانروی مذاب سامانه بودند. آن‌ها از مونومر HD و PTA، رزینی با ظاهری واکسی تولید کردند. پژوهشگران

جدول ۵- عدد اسیدی نهایی و گرانروی رزین‌های سنتز شده.

Table 5. Final acid number and viscosity of synthesized resins.

Formulation	TMA	TMA-free-0	TMA-free-0.25	TMA-free-0.5	TMA-free-0.75	TMA-free-1	TMA-free-1.25	TMA-free-1.5	TMA-free-1.75	TMA-free-2
Av ($\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}$)	60.1	32.5	36.4	39.2	42.8	44.4	48.5	52.0	55.6	-
Viscosity (ps)	28.7	15.5	20	23.2	26.4	29	30.5	34.5	38	-

جدول ۶- خلاصه نتایج T_g حاصل از آزمون DSC برای رزین‌های پلی‌استر جامد.

Table 6. T_g results from DSC testing for carboxylated polyester powder samples.

Formulation	TMA	TMA-free-0	TMA-free-0.25	TMA-free-0.5	TMA-free-0.75	TMA-free-1	TMA-free-1.25	TMA-free-1.5	TMA-free-1.75	TMA-free-2
T_g (°C)	54.6	43.7	50.7	51.6	54.4	55.2	56.8	56.5	60.3	63

تا ۲ mol، دمای T_g از ۵۴/۶ °C تا ۶۰/۳ °C افزایش داشته است. شایان ذکر است، مونومر TMP با داشتن سه عامل هیدروکسیل، قدرت چرخش زیادی نداشته و با افزوده شدن به زنجیر اصلی رزین، سبب افزایش سختی و T_g نهایی می‌شود. به عبارت دیگر، افزایش T_g ، به دلیل سخت‌تر بودن حرکت زنجیرهای رزین در اثر افزایش شاخه‌های جانبی هیدروکسیلی است.

کمتربودن T_g رزین TMA نسبت به TMA-free-1.5، TMA-free-1.75 و TMA-free-2 می‌تواند به حجم آزاد حاصل از گروه‌های کربوکسیلیک اسید و در واقع چرخش شاخه‌های جانبی حاصل از مونومر TMA مربوط باشد [۳۲،۳۵،۳۶].

نتایج آزمون FTIR رزین‌های سنتز شده

طیف FTIR پلی‌استرهای کربوکسیل‌دار سنتز شده و در شکل ۲ نشان داده شده است. پیک‌های قابل مشاهده در طیف FTIR پلی‌استرهای کربوکسیل‌دار سنتز شده و در جدول ۷ به‌طور خلاصه آمده است. براساس پیک‌های طیف FTIR، سنتز و ساخت

جدول ۷- پیک‌های حاصل از طیف FTIR نمونه‌های پلی‌استر کربوکسیل‌دار سنتز شده TMA-free-1 و TMA-free-1.75.

Table 7. Peaks from the FTIR spectra of synthesized carboxylated polyester samples TMA-free-1 and TMA-free-1.75.

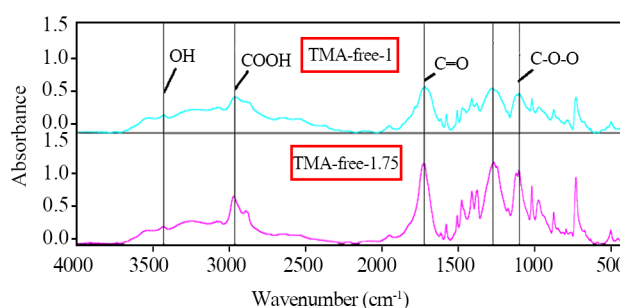
Functional group	Wave number (cm ⁻¹)
O-H	3400-3500
COOH	2958
-CH ₂	2894.5
C=O	1718.79
-CH	1376 و 1474
Arom. Ester	1100 و 1270
C-O-C	1100
-(CH ₂) _n	727

عدد اسیدی و گرانروی رزین‌های سنتز شده

عدد اسیدی و گرانروی رزین‌های حاصل در جدول ۵ آمده است. مطابق با نتایج جدول ۵، عدد اسیدی تمام نمونه‌های رزین تولید شده مطابق پیش‌بینی‌های انجام شده از حدود ۴۰۰ m_{gKOH}/g کاهش یافت و با اختلافی در حدود ۳-۵ واحد بیشتر از اعداد اسیدی پیش‌بینی شده با محاسبات عدد اسیدی (اعداد نظری) به دست آمد. بدین ترتیب مقادیر عدد اسیدی بیدکننده انجام واکنش‌های پلی‌استری شدن حین سنتز هستند. قابلیت تکرارپذیری این آزمون برای هر ۱۰ نمونه بسیار زیاد بوده است. گرانروی محصولات حاصل نیز در جدول ۵ آمده است که این اعداد نمایانگر این هستند که با افزایش مقدار TMP در فرمول‌بندی، مقادیر گرانروی افزایش پیدا کرده، به‌طوری که برای فرمول‌بندی TMA-free-2، گرانروی به حدی زیاد بود که امکان تخلیه رزین روی کمر بند سرمایش به راحتی وجود نداشت. از این رو، نمونه TMA-free-2 از دامنه محصولات حذف شد.

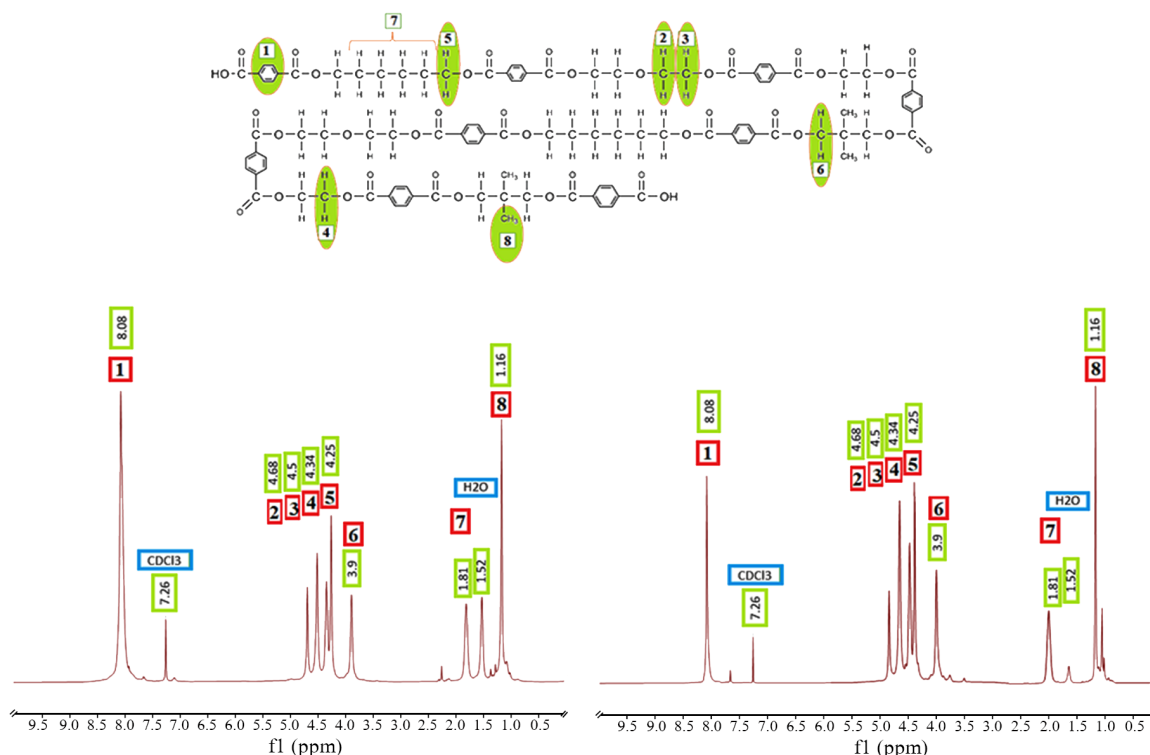
نتایج آزمون DSC رزین‌های سنتز شده

نتایج آزمون DSC در شکل ۱ (پیوست) گزارش شده است. نتایج T_g حاصل از این آزمون نیز به اختصار برای هر رزین در جدول ۶ آمده است. مقایسه T_g نمونه‌ها حاکی از آن است که با افزایش مقدار TMP در فرمول‌بندی رزین‌های پلی‌استر جامد از ۰ mol



شکل ۲- طیف FTIR نمونه‌های پلی‌استر کربوکسیل‌دار سنتز شده TMA-free-1 و TMA-free-1.75.

Fig. 2. FTIR spectra of synthesized carboxylated polyester samples TMA-free-1 and TMA-free-1.75.



شکل ۳- طیف $^1\text{H-NMR}$ پلی‌استر کربوکسیل‌دار (a) TMA-free-1 و (b) پلی‌استر کربوکسیل‌دار شده TMA-free-1.75 به همراه پروتون‌های شماره‌گذاری شده متفاوت موجود در ساختار رزین.

Fig. 3. $^1\text{H-NMR}$ spectra of carboxylated polyester A: TMA-free-1 and B: carboxylated polyester TMA-free-1.75 with the differently numbered protons present in the resin structure.

به ترتیب در شکل ۳ نشان داده شده‌اند. در نتایج $^1\text{H-NMR}$ ، وجود پروتون‌های آب در محدوده ۱/۵۰-۱/۶۲ ppm قابل مشاهده است. این آب می‌تواند به آب حاصل از واکنش استری شدن مرتبط باشد که به صورت جزئی در نمونه‌ها باقی مانده است. برای تحلیل بهتر پروتون‌های متفاوت در ساختار رزین پلی‌استر مشخص شدند و این پروتون‌ها در شکل ۳ نشان داده شدند. نتایج را می‌توان به صورت زیر تحلیل کرد:

- پیک ۱: پروتون‌های حلقه آروماتیک (ArH) در محدوده ۸/۰۶ ppm تا ۸/۰۹ ppm؛

- پیک‌های ۲-۶: پروتون‌های متیل گروه (CO-O-CH₂-R-) در محدوده ۳/۹۰ ppm تا ۴/۶۸ ppm بسته به نوع R؛

- پیک ۷: پروتون‌های متیل گروه (R-(CH₂)_n-R) در محدوده ۱/۶۷ ppm تا ۱/۸۸ ppm؛

- پیک ۸: پروتون‌های متیل گروه (R-CH₃) در محدوده ۰/۹۱ ppm تا ۱/۱۶ ppm.

پیک‌های ۱ تا ۸ در طیف $^1\text{H-NMR}$ مؤید و تأییدکننده سنتز ساختار

رزین‌های پلی‌استر کربوکسیل‌دار سنتز شده TMA-free-1 و TMA-free-1.75 قابل اثبات است، زیرا وجود گروه‌های کربوکسیلیک اسید و استر (آلیفاتیک و آروماتیک) که نمایانگر انجام واکنش‌های استری شدن میان اسیدها و الکل‌ها هستند، کاملاً مشهود است. نتایج مربوط به TMA-free-1 و TMA-free-1.75 می‌تواند به تمام رزین‌های TMA-free-0، TMA-free-0.25، TMA-free-0.5، TMA-free-0.75، TMA-free-1.25 و TMA-free-1.5 تعمیم یابد. گفتنی است، با افزایش مقدار TMP و ADA، شدت پیک مربوط به گروه‌های کربوکسیلاتی افزایش داشته است. وجود گروه‌های COOH حاصل آدیپیک اسید تأییدکننده اتصال این مونومر به زنجیر اصلی واکنش است.

نتایج آزمون $^1\text{H-NMR}$ رزین‌های سنتز شده

برای انجام آزمون $^1\text{H-NMR}$ ، از حلال کلروفرم استفاده شد و محدوده بررسی دستگاه ۰ تا ۱۰ بود. طیف $^1\text{H-NMR}$ نمونه‌های پلی‌استر کربوکسیل‌دار شده TMA-free-1 و TMA-free-1.75

جدول ۸- نتایج آزمون GPC برای رزین پلی‌استر جامد کربوکسیل‌دار شده.

Table 8. Results of GPC test for carboxylated polyester powder samples.

Formulation	TMA-free-0	TMA-free-0.5	TMA-free-1	TMA-free-1.5	TMA-free-1.75
M_n (g/mol)	3908	4056	4094	4210	4352
M_w	4524	5143	5609	6048	6832
PDI	1.16	1.27	1.37	1.44	1.57

پلی‌استر اشباع یا مونومرهای نام‌برده است.

نتایج آزمون GPC رزین‌های سنتز شده

آزمون GPC برای ۶ نمونه پلی‌استر شامل TMA-free-0، TMA-free-1.5، TMA-free-1، TMA-free-0.5 و TMA-free-1.75 در حلال تتراهیدروفوران انجام شد و جرم مولکولی عددی و وزنی و توزیع جرم مولکولی (M_w/M_n) (PDI) آن‌ها تعیین و در جدول ۸ گزارش شد. با توجه به یکسان بودن نحوه ساخت و فرمول‌بندی این ۶ رزین و نیز نتایج موجود در جدول ۸، جرم مولکولی عددی 4000 g/mol را تقریباً می‌توان به تمام نمونه‌ها نسبت داد. این جرم مولکولی و عدد اسیدی $40-55 \text{ mg}_{\text{KOH}}/\text{g}$ ، به همراه T_g در حدود 50°C جزو ویژگی‌های مناسب رزین پلی‌استر جامد برای سامانه هیبریدی به‌شمار می‌آیند [۳۸]. همچنین نزدیک بودن عدد PDI به ۱ معیاری برای اثبات یکنواخت بودن طول و جرم زنجیرهای رزین حاصل است. به‌طور کلی M_n حساسیت زیادی به وجود مولکول‌های با وزن مولکولی کم (اولیگومرها) دارد. M_n کمتر نمایانگر گران‌روی کلی و گران‌روی مذاب کمتر است که موجب پخش و هم‌ترازی بهتر پوشش پودری روی سطح می‌شود. در مقابل، M_n بسیار کم به معنی وجود مقدار زیادی کوچک‌مولکول است که ممکن است، بر خواص مکانیکی نهایی اثر منفی بگذارد. M_w بیشتر تحت تأثیر زنجیرهای پلیمری با طول زیاد قرار می‌گیرد. M_w بیشتر معمولاً به بهبود خواص مکانیکی و دوام نهایی فیلم پوشش منجر شود؛ زیرا زنجیرهای طولانی‌تر درهم‌تنیدگی بیشتری دارند. با وجود این، M_w بسیار زیاد می‌تواند به افزایش شدید گران‌روی مذاب منجر شود. PDI نشان‌دهنده یکنواختی یا باریک/پهن بودن طیف توزیع وزن مولکولی است. PDI نزدیک به ۱، نشان‌دهنده پلیمر تقریباً تک‌پراکنشی با طول زنجیرهای بسیار یکنواخت است؛ اما PDI بزرگ‌تر نزدیک ۲/۵ نشان‌دهنده پلیمر چندپراکنشی با محدوده گسترده‌ای از طول زنجیرهاست. PDI کمتر معمولاً به دمای ذوب مشخص‌تر و خواص فیزیکی یکنواخت‌تر و سازگاری بیشتر رزین

با مواد افزودنی و سایر اجزا فرمول‌بندی منجر می‌شود [۳۹،۴۰]. براساس نتایج موجود در جدول ۸، مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار TMP از ۰ تا ۱/۷۵ در فرمول‌بندی رزین TMA-free، PDI از ۱/۱۶ تا ۱/۵۷ افزایش یافت. به‌عبارتی افزودن TMP سبب گسترده‌تر شدن توزیع جرم مولکولی رزین شد. همان‌طور که گفته شد، TMP یک مونومر سه‌عاملی است که به‌عنوان عامل اتصال‌دهنده یا شاخه‌ای‌کننده (branching agent) در ساختار رزین پلی‌استر عمل می‌کند. افزودن آن به مخلوط مونومرها باعث تغییراتی در ساختار می‌شود، مانند: ایجاد ساختارهای شاخه‌ای: برخلاف مونومرهای دو عاملی که زنجیرهای خطی را به‌وجود می‌آورند، عاملیت بیش از ۲ در TMP این امکان را فراهم می‌کند که یک زنجیر پلیمری از بیش از دو نقطه رشد کند. این موضوع به ایجاد ساختارهای شاخه‌ای و حتی احتمالی برای تشکیل ساختارهای شبکه‌ای منجر می‌شود [۳۸،۳۹].

اختلاف در واکنش‌پذیری: گروه‌های عاملی روی TMP سرعت واکنش یکسانی ندارند. این نابرابری در سرعت واکنش، به تشکیل گستره‌ای از گونه‌های مولکولی با درجه شاخه‌ای شدن و در نتیجه وزن مولکولی متفاوت منجر می‌شود. برخی زنجیرها می‌توانند بسیار بلند و شاخه‌ای شده و M_w بسیار زیادی پیدا کنند، در حالی که برخی دیگر رشد کمتری داشته باشند [۳۹،۴۰].

افزایش احتمال واکنش‌های جانبی، وجود یک مونومر چندعاملی، احتمال واکنش‌های بین زنجیرهای پلیمری مختلف را افزایش می‌دهد. این واکنش‌های بین‌زنجیری به‌طور مستقیم به گسترده‌تر شدن توزیع وزن مولکولی و افزایش PDI منجر می‌شود [۴۰،۴۱].

همان‌طور که در داده‌های جدول ۸ مشهود است، با افزایش درصد TMP در فرمول‌بندی، مقدار M_w به‌طور شایان توجهی افزایش یافته و هم‌زمان PDI نیز گسترده‌تر شده است. این مشاهده، تأیید تجربی مستقیمی بر تشکیل ساختارهای شاخه‌ای با درجه بیشتر و افزایش تنوع در طول زنجیرهای پلیمری در اثر افزودن مونومر چندعاملی TMP است. این تغییر ساختار مولکولی به نوبه خود بر خواص رئولوژیکی (گران‌روی) و مکانیکی پوشش نهایی اثر مستقیم خواهد گذاشت. با

جدول ۹- برایت، سختی آونگی، ضربه مستقیم و غیرمستقیم، خمش مندرل، چسبندگی به فلز و کسر ژلی پوشش‌های حاصل از رزین‌های TMA-Free. Table 9. Gloss, pendulum hardness, direct and indirect impact, mandrel bending, adhesion to metal, and gel fraction of coatings obtained from TMA-Free resins.

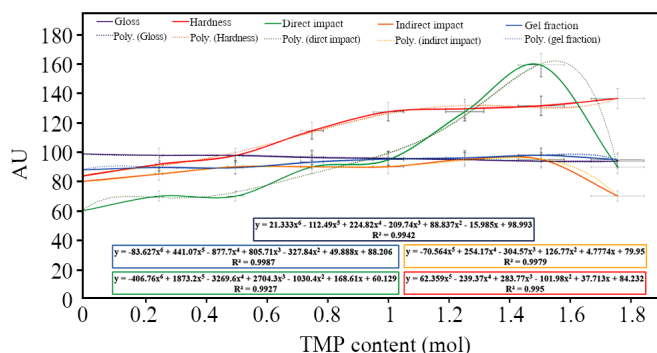
Code	TMA	TMA-free-0	TMA-free-0.25	TMA-free-0.5	TMA-free-0.75	TMA-free-1	TMA-free-1.25	TMA-free-1.5	TMA-free-1.75
Gloss (%)	95	99	98	98	96.5	96	95	94	94
Pendulum hardness (s)	154	84	92	98	115	128	130	132	137
Direct impact (μ)	110	60	70	70	90	95	128	160	90
Indirect impact (μ)	80	80	85	90	90	90	95	95	70
Mandrel bending	No crack	No crack	No crack	No crack	No crack	No crack	No crack	No crack	No crack
Crosscut adhesion	5B	4/5B	4/5B	5B	5B	5B	5B	5B	4/5B
Gel fraction (%)	98.0 $\pm$ 0.2	88.2 $\pm$ 0.2	89.8 $\pm$ 0.2	89.4 $\pm$ 0.2	93.4 $\pm$ 0.2	95.5 $\pm$ 0.2	96.3 $\pm$ 0.2	98.1 $\pm$ 0.2	95.1 $\pm$ 0.2

سخت‌تر شدن حرکت زنجیرها در اثر افزایش گروه‌های جانبی باشد. برایت پوشش‌های پودری تابعی از همترازی سطح و فیلم و در واقع گرانروی مذاب آن‌ها در دمای مذاب حین تشکیل فیلم و پخت در دمای ۲۰۰ °C است [۴۲]. از این‌رو، با افزایش T_g پلیمر (گزارش شده در جدول ۶)، هم‌ترازی و برایت سطح پوشش‌های حاصل کاهش یافته است. به عبارت دیگر، این کاهش برایت را می‌توان به افزایش زبری سطح در مقیاس میکروسکوپی نسبت داد. تشکیل ساختارهای شاخه‌ای و شبکه‌ای به‌وسیله TMP، گرانروی مذاب پوشش در

در نظر گرفتن پیچیدگی واکنش‌های پلیمری، اگرچه شرایط بهینه‌شده برای استری شدن بین مولکولی طراحی شد، اما نمی‌توان احتمال وقوع درصد کمی از واکنش‌های جانبی مانند اتری شدن داخلی را به‌طور کامل رد کرد. این موضوع می‌تواند موضوعی برای مطالعات آینده با استفاده از روش‌های پیشرفته تحلیلی مانند NMR کمی دقیق باشد.

ارزیابی پوشش‌های پودری حاصل از رزین‌های پلی‌استر TMA-Free هیبرید

در بخش قبل، سنتز رزین‌های پلی‌استر اشباع TMA-Free با آزمون‌های GPC، DSC، $^1\text{H-NMR}$ ، FTIR و عدد اسیدی تأیید شد. در بخش پیش‌رو، کارایی و عملکرد این رزین‌ها در پوشش پودری ارزیابی و موارد بهینه معرفی خواهند شد. برایت پوشش‌های اعمال‌شده روی زیربند فلزی در زاویه ۶۰° اندازه‌گیری و در جدول ۹ گزارش شد. همچنین اثر افزایش درصد TMP بر خواص نهایی پوشش (برایت، سختی آونگی، ضربه مستقیم و غیرمستقیم و کسر ژلی پوشش‌های حاصل از رزین‌های TMA-Free) در شکل ۴ نشان داده شده است. افزون بر این، روابط میان این متغیرها و مقدار TMP در فرمول‌بندی رزین‌های پلی‌استر از راه رگرسیون‌گیری (برازش) کمی شد و روابط حاصل از برازش و ضریب تعیین (R^2) در شکل ۴ نیز گزارش شد. براساس نتایج، با افزایش مقدار TMP در فرمول‌بندی رزین‌های پلی‌استر TMA-free از ۰ تا ۱/۷۵ mol، برایت از ۹۹ تا ۹۴ کاهش داشته است که این روند کاهشی می‌تواند به دلیل افزایش T_g رزین‌ها، افزایش گرانروی مذاب، ایجاد ممانعت فضایی و



شکل ۴- روابط میان برایت، سختی آونگی، ضربه مستقیم و غیرمستقیم و کسر ژلی پوشش‌های حاصل از رزین‌های TMA-Free و محتوای TMP در فرمول‌بندی رزین، روابط برازش‌شده و مقادیر R^2 حاصل.

Fig. 4. Relationships between gloss, pendulum hardness, direct and indirect impact, and gel fraction of coatings obtained from TMA-Free resins and TMP content, fitted relationships, and resulting R^2 values.

حالت مایع را افزایش می‌دهد. این افزایش گرانروی، قابلیت رزین برای جریان یافتن و هم‌ترازی کامل سطح طی فرایند پخت را کاهش می‌دهد. در نتیجه، سطح پوشش نهایی صافی بصری کمتری داشته و نور را پخش کرده و این موضوع به صورت یک مقدار کاهش یافته در براقیت نمود می‌کند [۴۲، ۴۳]. همچنین روابط گزارش شده در شکل ۴ حاکی از این هستند که روابط میان براقیت و مقدار TMP رابطه غیرخطی است که بهترین معادله برازش شده برای آن‌ها از درجه ۶ پیروی می‌کند. نتایج مربوط به آزمون سختی آونگی پوشش‌های حاصل در جدول ۹ گزارش شده است.

براساس نتایج جدول ۹، با افزایش مقدار TMP در فرمول‌بندی رزین‌های پلی‌استر TMA-free از ۰ تا ۱/۷۵ mol، سختی پوشش حاصل از ۸۴ تا ۱۳۷ ثانیه افزایش داشته است. عوامل متعددی مانند نوع پوشش، ضخامت پوشش، شرایط سطح (وضعیت سطح زیرین مانند زبری، تمیزی و صاف بودن)، دمای محیط، رطوبت، زمان خشک شدن، دقت و کالیبره کردن دستگاه‌های استفاده شده می‌توانند بر نتایج آزمون سختی سنج پاندولی اثر بگذارند. به عنوان مثال، پوشش‌های ضخیم‌تر ممکن است، سختی متفاوتی نسبت به پوشش‌های نازک‌تر داشته باشند. به طور دقیق‌تر، سختی پوشش‌ها تابعی از هم‌ترازی سطح و چگالی اتصال‌های عرضی و در واقع قابلیت اتلاف انرژی منتقل شده از گلوله آونگ به پوشش است. به طور کلی افزایش چگالی اتصال‌های عرضی به افزایش سختی آونگی منجر می‌شود [۴۳، ۴۴]. این موضوع بدین دلیل است که اتصال‌های عرضی بیشتر، زنجیرهای پلیمری را محکم‌تر نگه می‌دارد و از حرکت آن‌ها جلوگیری می‌کند. در این پوشش‌ها با وجود اینکه هم‌ترازی سطح با افزایش مقدار مونومر TMP در فرمول‌بندی کاهش داشته، اما همچنان سختی آن افزایش یافته است که این موضوع بیانگر افزایش ساختار شبکه‌ای و ارتقای رفتار اتلاف انرژی نسبت به ایجاد ناهم‌ترازی‌ها در ساختار پوشش است. روابط کمی برازش شده میان محتوای TMP و سختی پوشش‌های حاصل از آن‌ها نیز در شکل ۴ نشان داده شده است که حاکی از یک رابطه غیرخطی از درجه ۵ است.

نتایج مربوط به آزمون ضربه مستقیم و غیرمستقیم پوشش‌های حاصل به همراه ضخامت‌های آن‌ها در جدول ۹ گزارش شده است. عوامل مختلفی مانند خواص مکانیکی پوشش، سختی، انعطاف‌پذیری، مدول کشسانی، چگالی اتصال‌های عرضی، تعداد و نوع اتصال‌های عرضی، ضخامت پوشش، نوع و ترکیب فرمول‌بندی، شرایط محیطی، دما و رطوبت، روش‌های اعمال پوشش، زمان و شرایط پخت، نوع سطح زیرین و سایر موارد در نتایج آزمون ضربه پوشش‌ها مؤثر هستند. برای توضیح بیشتر، انعطاف‌پذیری بیشتر پوشش می‌تواند به جذب

انرژی ضربه کمک کرده و از شکست جلوگیری کند [۴۵-۵، ۴۳]. به عبارت دیگر، مواد با مدول کشسانی کم، در برابر ضربه بهتر مقاومت می‌کنند، زیرا می‌توانند انرژی را به خوبی جذب کنند. همچنین، افزایش چگالی اتصال‌های عرضی معمولاً به افزایش سختی و کاهش انعطاف‌پذیری منجر می‌شود که می‌تواند بر نتایج آزمون ضربه اثر بگذارد. به عبارتی شبکه پلیمری با چگالی اتصال‌های عرضی بیشتر البته تا مقدار بهینه، انرژی ضربه را به طور مؤثرتری جذب و توزیع کرده و از ایجاد و گسترش ترک جلوگیری می‌کند. افزون بر این، پخت مناسب، زمان و دماهای پخت نیز می‌توانند بر ویژگی‌های نهایی پوشش اثر بگذارند. پخت ناکافی ممکن است، به عدم تشکیل اتصال‌های عرضی کافی منجر شود. چسبندگی به سطح زیرین از جمله موارد بسیار مهم در تحلیل نتایج آزمون ضربه است؛ زیرا معمولاً با افزایش مقدار چسبندگی، مقاومت به ضربه ارتقا می‌یابد.

نتایج ضربه مستقیم و غیرمستقیم به صورت حداکثر ضخامتی که توانسته ضربه گلوله دو پوندی را تحمل کند که از ارتفاع یک متر رها می‌شود، به طوری که هیچ گونه شکستی در پوشش رخ ندهد، گزارش شده است. مقاومت به ضربه مستقیم نشان‌دهنده مقاومت پوشش به جمع‌شدگی در اثر اعمال ضربه ناگهانی است (تغییر شکل ناگهانی بر اثر تک‌ضربه یک وزنه ۲ پوندی)؛ در حالی که مقاومت به ضربه غیرمستقیم نمایانگر مقاومت پوشش به کشیدگی در اثر اعمال ضربه ناگهانی خواهد بود. تصاویری از سطح پوشش‌های پودری پخت‌شده پس از انجام آزمون ضربه مستقیم و غیرمستقیم در شکل ۲ (پیوست) گزارش شده است. همان‌طور که در این تصاویر مشخص است، این شکست‌ها شامل ترک خوردگی در سطح پوشش و جدایش پوشش از سطح رنگ است. براساس نتایج موجود در جدول ۹، با افزایش مقدار TMP در فرمول‌بندی رزین‌های پلی‌استر TMA-free از ۰ تا ۱/۵ mol، مقاومت به ضربه مستقیم پوشش حاصل از ۶۰ تا ۱۵۵ μm افزایش داشته است. اما، با افزایش افزایش مقدار TMP از ۱/۵ mol تا ۱/۷۵ mol، مقاومت پوشش به شدت کاهش یافته است. مطابق نتایج موجود در جدول ۹، مقاومت غیرمستقیم پوشش‌ها از مقاومت به ضربه مستقیم آن‌ها کمتر است. این نکته حائز اهمیت است که تقریباً همان روال افزایشی-کاهشی در مقاومت به ضربه مستقیم، در نتایج ضربه غیرمستقیم مشاهده می‌شود. پوشش حاصل از رزین TMA-free-1.5 بیشترین مقاومت را در برابر ضربه مستقیم و غیرمستقیم از خود نشان داد که این موضوع نمایانگر بهینه بودن رفتار انعطاف‌پذیری، اتصال‌های عرضی، سختی و T_g (۵۶ °C)، مانع‌های فضایی است. کاهش مقاومت به ضربه با افزایش مقدار TMP در پوشش حاصل از TMA-free-1.75 به دلیل



شکل ۵- ورق فلزی پوشش‌یافته با پوشش پودری حاصل از رزین پلی‌استر TMA-free-1.5.

Fig. 5. Metal sheet coated with powder coating made from TMA-free-1.5 polyester resin.

TMP در رزین پلی‌استر از ۰ تا ۱/۷۵ mol است، به‌طوری که مقدار حداکثری کسر ژلی به پوشش حاصل از TMA-free-1.5 مربوط است. نتایج این آزمون با نتایج حاصل از آزمون‌های سختی، ضربه و چسبندگی در یک راستا هستند، زیرا رفتار بهینه پوشش در تمام این آزمون‌ها، از رزین TMA-free-1.5 حاصل شد. کاهش اتصال‌های عرضی هنگام پخت فیلم TMA-free-1.75 به افزایش T_g تا 60°C ، ایجاد ممانعت فضایی و سخت‌تر شدن حرکت زنجیرها در اثر افزایش گروه‌های جانبی در حالت مذاب مربوط است. بدین ترتیب می‌توان نتایج آزمون‌های سختی، ضربه و چسبندگی را با کسر ژلی توجیه کرد؛ زیرا کسر ژلی نمایانگر مقدار چگالی اتصال‌های عرضی پوشش است. نتایج نشان می‌دهد، با اعمال ۱/۵ mol مونومر TMP و در پی آن ۱/۵ mol از ADA، روی زنجیر پلی‌استر با جرم مولکولی حدود ۴۰۰۰ g/mol، ۱/۵ mol گروه کربوکسیلیک اسید در میان زنجیر نشانده شده است که با همکاری گروه‌های کربوکسیلیک انتهایی زنجیر، توانسته‌اند توازن مناسبی از ساختار شبکه‌ای را به‌وجود آورند که خواص سختی، ضربه، خمش مندرل، چسبندگی و براقیت متعادل و مورد تأییدی را ایجاد کنند. به‌عبارت دیگر هر چقدر شبکه سخت‌تر و محکم‌تر باشد، حلال نمی‌تواند به‌راحتی به داخل شبکه نفوذ کرده و آن را از هم بپاشد. در نتیجه، کسر ژل بیشتر می‌رود. در پوشش‌های حاصل، با افزایش مقدار TMP، تعداد عاملیت سامانه و عوامل تشکیل ساختار شبکه‌ای افزایش یافته و در نتیجه چگالی اتصال‌های عرضی و کسر ژلی افزایش می‌یابد. با ایجاد شبکه منسجم، استحکام مکانیکی تا نقطه بهینه افزایش می‌یابد. پس از نقطه بهینه، شبکه آنقدر فشرده و سخت شده که انعطاف‌پذیری خود را از دست می‌دهد و شکننده

سخت‌تر شدن حرکت زنجیرها در اثر افزایش گروه‌های جانبی در حالت مذاب، T_g زیاد (60°C) و افزایش چگالی اتصال‌های عرضی است. گفتنی است، مقاومت به ضربه بیش از $90\ \mu\text{m}$ ، برای اکثر کاربردهای پوشش‌های پودری قابل قبول است. از این‌رو، رزین‌های TMA-free-1.25، TMA-free-1 و TMA-free-1.5 از نظر آزمون ضربه، رزین‌های مناسبی به‌شمار می‌روند. همچنین روابط کمی برازش‌شده میان محتوای TMP و مقاومت به ضربه مستقیم و غیرمستقیم پوشش‌های حاصل از آن‌ها نیز در شکل ۴ نشان‌داده شده است که به ترتیب حاکی از یک رابطه غیرخطی از درجه ۵ و ۶ است. در آزمون خمش، پوشش‌های اعمال‌شده روی زیرآیند فلزی طی مدت زمان ۱۵ s تحت خمش مندرل قرار گرفتند و نتایج در جدول ۹ گزارش شد. طبق نتایج تمام پوشش‌ها مقاومت مناسبی در برابر اعمال نیروی خمشی مندرل نشان دادند و کاملاً بدون ترک بودند. علت این موضوع می‌تواند به انعطاف‌پذیری و سختی، T_g در حدود $45-60^\circ\text{C}$ و چگالی اتصال‌های عرضی مناسب ارتباط داشته باشد.

چسبندگی پوشش‌های پودری حاصل از رزین‌های TMA-Free بررسی و در جدول ۹ گزارش شد. طبق نتایج چسبندگی تمام پوشش‌های حاصل از رزین‌های پلی‌استر TMA-Free به‌جز TMA-free-0.25، TMA-free-0 و TMA-free-1.75 روی زیرآیندهای فلزی عالی و از درجه B5 بود. علت چسبندگی مناسب این پوشش‌ها روی سطح، وجود گروه‌های قطبی مانند گروه‌های استر، کربوکسیلیک اسید و هیدروکسیل در ساختار رزین و نیز پخت مناسب است [۴۳-۵۴]. کاهش چسبندگی به زیرآیند در پوشش دارای TMA-free-1.75 می‌تواند به افزایش تعداد شاخه‌های جانبی و اتصال‌های عرضی و سختی و T_g زیاد رزین مربوط باشد. از طرفی، کم‌بودن چسبندگی به زیرآیند در پوشش دارای TMA-free-0 و TMA-free-0.25 به عدم پخت مناسب و چگالی اتصال‌های عرضی کم مربوط است.

کسر ژلی یکی از مهم‌ترین پارامترهای تعیین‌کننده در رزین‌های شبکه‌ای‌شده مثل پوشش‌های پودری پخت‌شونده است و ارتباط مستقیم و تنگاتنگی با خواص مکانیکی نهایی دارد. کسر ژل درصدی از وزن پلیمر شبکه‌ای‌شده است که پس از پخت کامل، در حلال مناسب حل‌ناپذیر باقی می‌ماند. این بخش حل‌ناپذیر، همان شبکه سه‌بعدی پایدار تشکیل‌شده از اتصال‌های عرضی و یک شاخص مستقیم از چگالی اتصال‌های عرضی است. نتایج آزمون کسر ژلی پوشش‌های حاصل از رزین‌های TMA-Free پس از سه مرتبه تکرار و میانگین‌گیری در جدول ۹ گزارش شده است. نتایج جدول ۹، نمایانگر روند افزایش و سپس کاهش کسر ژلی پوشش‌ها با افزایش مقدار

نتیجه‌گیری

جدول ۱۰- مقایسه خواص فیزیکی-مکانیکی پوشش حاصل از رزین TMA-free-1.5 و رزین دارای TMA.

Table 10. Comparison of physical-mechanical properties of the coating obtained from TMA-free-1.5 resin and resin containing TMA.

Code	TMA	TMA-free-1.5
Gloss (%)	95	94
Pendulum hardness (s)	154	132
Direct impact (μ)	110	160
Indirect impact (μ)	80	95
Mandrel bending	No crack	No crack
Crosscut adhesion	5B	5B
Gel fraction (%)	98.0	98.1

می‌شود. از این‌رو، خواص مکانیکی با رفتار بیش از حد شبکه‌ای شدن کاهش می‌یابد [۴۳]. روابط کمی برازش شده میان محتوای TMP و کسر ژلی پوشش‌های حاصل از آن‌ها نیز در شکل ۴ نشان داده شده است که حاکی از یک رابطه غیرخطی از درجه ۶ است. بدین ترتیب، براساس ارزیابی‌های انجام شده با آزمون‌های مختلف، رزین پلی‌استر TMA-free-1.75 رفتار بهینه‌ای نشان داد و به عنوان رزین بهینه مطرح شد. ورق فلزی پوشش‌یافته با پوشش پودری حاصل از رزین پلی‌استر TMA-free-1.5 در شکل ۵ نشان داده شده است. برای اطمینان بیشتر برای بررسی عملکرد این محصول، خواص آن با رزین پلی‌استر کربوکسیل‌دار TMA مقایسه شده و نتایج در جدول ۱۰ گزارش شده است.

براساس نتایج موجود در جدول ۱۰، براقیت، مقدار چسبندگی، مقاومت خمش مندرل و کسر ژلی برای هر دو پوشش کاملاً به هم نزدیک و در حد مناسب است. تنها تفاوت این دو نوع پوشش در مقدار سختی آونگی و مقاومت به ضربه آن‌هاست؛ به طوری که سختی پوشش TMA از سختی پوشش حاصل از رزین TMA-free-1.5، بیشتر است و طبیعی است که با توجه به سختی بیشتر و چگالی اتصال‌های عرضی بیشتر آن، مقاومت به ضربه کمتری خواهد داشت. بدین ترتیب، رزین TMA-free-1.5 به پوششی با انعطاف و مقاومت به ضربه بهتر، اما سختی کمتر نسبت به رزین‌های دارای TMA مرسوم منجر خواهند شد.

این پژوهش با هدف هم‌افزایی اثرهای مثبت حذف ترکیبات آلی فرار به وسیله پوشش‌های پودری و کاهش سمیت این نوع از پوشش‌ها صورت گرفت؛ به طوری که با حذف مونومر TMA سمی حین طراحی و تولید رزین پلی‌ستر اشباع جامد، مقاومت‌های فیزیکی-مکانیکی پوشش نسبت به سامانه‌های مرسوم هیبریدی کاهش نیابد. رزین‌های پلی‌استر جامد شاخه‌ای با عاملیت‌های مختلف با استفاده از مونومر TMP تهیه شدند و سنتز آن‌ها با روش‌های شکل‌شناسی مختلف GPC، $^1\text{H-NMR}$ ، FTIR و عدد اسیدی تأیید شد. در این راستا، ابتدا پلی‌استرهایی با گروه هیدروکسیل میانی و شاخه‌های با انتهای کربوکسیل تولید شد. سپس گروه‌های هیدروکسیلی با استفاده از یک اسید دوعاملی ADA کربوکسیل‌دار شدند. با افزایش مقدار TMP بین ۰ تا ۲ mol و مقدار شاخه‌ای شدن، به ازای هر زنجیر پلی‌استر با جرم مولکولی ۴۰۰۰ g/mol، عدد اسیدی از ۳۲ mg_{KOH}/g تا ۵۶ mg_{KOH}/g، گرانروی از ۱۵ psi تا ۳۸ psi و T_g از ۴۴ °C تا ۶۳ °C افزایش یافت. با افزایش مقدار TMP، براقیت پوشش پخت‌شده در دمای ۲۰۰ °C به مدت ۱۰ min از ۹۹٪ تا ۹۴٪ به دلیل افزایش T_g و کاهش هم‌ترازی سطح، کاهش یافت. با افزایش مقدار TMP از ۰ تا ۱/۵ mol، سختی پاندولی پوشش پخت‌شده، از ۸۴ ثانیه تا ۱۳۷ ثانیه افزایش و با افزایش بیشتر TMP، ۱/۷۵ mol، کاهش یافت. با افزایش مقدار TMP از ۰ تا ۱/۵ mol، ضربه مستقیم پوشش پخت‌شده، از ۶۰ μm تا ۱۶۰ μm افزایش و با افزایش بیشتر TMP تا ۱/۷۵ μm ، تا ۹۰ μm کاهش یافت. این روند در رابطه با ضربه غیرمستقیم نیز رویت شد. چسبندگی پوشش‌های حاصل از رزین پلی‌استر دارای TMP با مقادیر مختلف ۰ تا ۱/۵ mol، از درجه ۵ B بود، اما با افزایش مقدار TMP تا ۱/۷۵ mol، چسبندگی به ۴/۵ B افت کرد. با افزایش مقدار TMP از ۰ تا ۱/۵ mol، کسر ژلی پوشش پخت‌شده، از ۸۸٪ تا ۹۸٪ افزایش یافت و سپس با افزایش بیشتر TMP تا ۹۵٪ کاهش یافت. تمام نمونه‌ها و مقاومت به خمش مندرل بسیار عالی نشان دادند. با افزایش گروه‌های عاملی کربوکسیل‌دار و چگالی اتصال‌های عرضی، براقیت، سختی، مقاومت به ضربه، چسبندگی و کسر ژلی ابتدا افزایش و سپس کاهش یافت. خواص فیزیکی-مکانیکی پوشش‌های حاصل با استفاده از مقادیر T_g و کسر ژلی قابل توجیه بودند. رزین پلی‌استر جامد کربوکسیل‌دار با مقدار TMP، ۱/۵ mol و جرم مولکولی معادل ۴۲۱۰ g/mol، گرانروی ۳۴/۵ psi، عدد اسیدی ۵۲ mg_{KOH}/g و T_g در حدود ۵۶/۵ °C به پوششی پودری با خواص بهینه شامل براقیت

مونومر تری‌ملیتیک انیدرید حذف شد و خطرهای زیست‌محیطی پوشش پودری سامانه‌های هیبرید حاصل کاهش یافت. از این رزین می‌توان برای ساخت پوشش‌های ساده، براق، مات و طرح‌دار (چکشی، چرمی، چروک، سنباده‌ای و ...) استفاده کرد.

۹۴٪، سختی ۱۳۲ ثانیه کونیک، ضربه مستقیم و غیرمستقیم ۱۶۰ و ۹۵ μm کسر زلی ۹۸٪، مقاومت به خمش مندرل بدون ترک و چسبندگی به فلز 5B منجر شد. بدین ترتیب یکی از مهم‌ترین اجزای سمی رزین پلی‌استر جامد کربوکسیل‌دار شده سامانه هیبرید یعنی

مراجع

1. Abdollahi Baghban S., Ebrahimi M., Bagheri-Khoulenjani S., and Khorasani M., A Highly Efficient Microwave-Assisted Synthesis of an LED-Curable Methacrylated Gelatin for Bio Applications, *RSC Adv.*, **11**, 14996-15009, 2021.
2. Abdollahi Baghban S., A Review on the Renewable Oligomers and Monomers for Preparation of the Radiation Coatings, *J. Stud. Color World*, **8**, 51-57, 1397.
3. Abdollahi Baghban S., Ebrahimi M., Khorasani M., A Facile Method to Synthesis of a Highly Acrylated Epoxidized Soybean Oil with Low Viscosity: Combined Experimental and Computational Approach, *Polym. Test.*, **115**, 107727, 2022.
4. Lafabrier A., Fahs A., Louarn G., Aragon E., and Chailan J.F., Experimental Evidence of the Interface/Interphase Formation between Powder Coating and Composite Material, *Prog. Org. Coat.*, **77**, 1137-1144, 2014.
5. Abdollahi Baghban S., and Rad R., The Developed Trends in Powder Coatings Technology, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **36**, 23-46, 2023.
6. Trotter E.C., Affrossman S., and Pethrick R.A., Dielectric Studies of Epoxy/Polyester Powder Coatings Containing Titanium Dioxide, Silica, and Zinc Oxide Pigments., *J. Coati. Technol. Res.*, **9**, 525-539, 2012.
7. Farshchi N. and Gedan-Smolka M., Polyurethane Powder Coatings: A Review of Composition and Characterization, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **59**, 15121-15132, 2020.
8. Stojanović I., Vinko Š., Vesna A., and Frankica K., Experimental Evaluation of Polyester and Epoxy-Polyester Powder Coatings in Aggressive Media, *Coat.*, **8**, 98, 2018.
9. Yang Q., Ma Y., Zhu J., Chow K., and Shi K., An Update on Electrostatic Powder Coating for Pharmaceuticals, *Particuology*, **31**, 1-7, 2017.
10. Matsusaka S., Maruyama H., Matsuyama T., and Ghadiri M., Triboelectric Charging of Powders: a Review, *Chem. Eng. Sci.*, **65**, 5781-5807, 2010.
11. Salimi R., Sameie H., Sabbagh Alvani A.A., Sarabi A.A., Moz-tarzadeh F., and Tahriri M., Sol-Gel Synthesis, Characterization and Luminescence Properties of $\text{SrMgAl}_2\text{SiO}_7:\text{Eu}^{2+}$ as a Novel Nanocrystalline Phosphor, *Luminescence*, **26**, 2011.
12. Prasad L.K., McGinity W.J., and Williams O.R., Electrostatic Powder Coating: Principles and Pharmaceutical Applications, *Int. J. Pharm.*, **505**, 289-302, 2016.
13. Li G., Feng L., Tong P., and Zhai Z., The Properties of MWCNT/Polyurethane Conductive Composite Coating Prepared by Electrostatic Spraying, *Prog. Org. Coat.*, **90**, 284-290, 2016.
14. Ramis X., Cadenato A., Moranco J., and Salla J., Curing of a Thermosetting Powder Coating by Means of DMTA, TMA and DSC, *Polym.*, **44**, 2067-2079, 2003.
15. Barletta M. and Bellisario D., Effects of IR Pre-curing Conditions on Wear Resistance of Metal Flake Powder Coatings, *Prog. Org. Coat.*, **70**, 273-286, 2011.
16. Abdollahi Baghban S., Khorasani M., and Mir Mohamad Sadeghi G., Soundproofing Performance of Flexible Polyurethane Foams as a Fractal Object, *J. Polym. Res.*, **27**, 62, 2020.
17. Abdollahi Baghban S., Khorasani M., and Mir Mohamad Sadeghi G., Soundproofing Flexible Polyurethane Foams: The Impact of Polyester Chemical Structure on the Microphase Separation and Acoustic Damping, *J. Appl. Polym. Sci.*, **135**, 46744, 2018.
18. Hadavand B.S., Ataefard M., Bafghi H.F., Preparation of Modified Nano ZnO/polyester/TGIC Powder Coating Nanocomposite and Evaluation of Its Antibacterial Activity, *Compos. B: Eng.*, **82**, 190-195, 2015.
19. Kühnert I., Gedan-Smolka M., Fischer M., Scholz P., Landgrebe D., and Garay D., Prefinished Metal Polymer Hybrid Parts, *Technol. Lightweight Struct.*, **1**, 89-97, 2017.
20. Gioia C., Vannini M., Marchese P., Minesso A., Cavalieri R., Colonna M., and Celli A., Sustainable Polyesters for Powder Coating Applications from Recycled PET, Isosorbide and Succinic Acid, *Green Chem.*, **16**, 1807, 2014.
21. Gioia C., Minesso A., Cavalieri R., Marchese P., Celli A., and

- Colonna M., Powder Coatings for Indoor Applications from Renewable Resources and Recycled Polymers, *J. Coat. Technol. Res.*, **12**, 555–562, 2015.
22. Streitberger H.-J. and Goldschmidt A., BASF Handbook Basics of Coating Technology, *Eur. Coat.*, 2019.
23. Czachor-Jadacka D. and Pilch-Pitera B., Progress in Development of UV Curable Powder Coatings, *Prog. Org. Coat.*, **158**, 106355, 2021.
24. Mafi R., Mirabedini S.M., Naderi R., and Attar M.M., Effect of Curing Characterization on the Corrosion Performance of Polyester and Polyester/Epoxy Powder Coatings, *Corros. Sci.*, **50**, 3280–3286, 2008.
25. Pilch-Pitera B., Kozakiewicz J., Ofat I., Trzaskowska J., and Špírková M., Siliconeacrylic Hybrid Aqueous Dispersions of Core–Shell Particle Structure and Corresponding Silicone-Acrylic Nanopowders Designed for Modification of Powder Coatings and Plastics. Part III: Effect of Modification with Selected Silicone-Acrylic Nanopowders on Properties of Polyurethane Powder Coatings, *Prog. Org. Coat.*, **78**, 429–436, 2015.
26. Hammer T., Pugh C., and Soucek M., Influence of Branching on Network Formation and the Thermomechanical Properties of UV-Curable Polyester Powder Coating Resins, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **61**, 11444–11454, 2022.
27. Mintsä M., Lecamp L., and Bunel C., A New UV-Curable Powder Coating Based on an Unsaturated Copolyamide 6/11/12, *Eur. Polym. J.*, **45**, 2043–2052, 2009.
28. Abdollahi Baghban S., Ebrahimi M., Khorasani M., and Bagheri-Khoulenjani S., Tailoring a Variety of Self-Stratifying Patterns in a Light-Curable Coating on the Substrates with Different Surface Free Energies, *Prog. Org. Coat.*, **171**, 107023, 2022.
29. Abdollahi Baghban S., Ebrahimi M., Khorasani M., and Bagheri-Khoulenjani S., Design of Different Self-Stratifying Patterns in a VOC-Free Light-Curable Coating Containing Bio-renewable Materials: Study on Formulation and Processing Conditions, *Prog. Org. Coat.*, **161**, 106519, 2021.
30. Abbasi E. and Jannesari A., Thermogravimetric Analysis of a New Series of Trimellitimide-Based Epoxy-Imide Resins, *Thermochimica Acta*, **738**, 179793, 2024.
31. Sadat Fazayel A., Abdollahi Baghban S., and Khorasani M., Insight into the Rheological Performance of Plasticized-Cement Paste Containing a Tailored Comb-shaped Polycarboxylate Superplasticizer: Molecular Architecture and Functionalizing, *J. Dispers. Sci. Technol.*, **47**, 1–17, 2025.
32. Abdollahi Baghban S., Khorasani M., and Mir Mohammad Sadeghi G., Soundproofing Flexible Polyurethane Foams: Effect of Chemical Structure of Chain extenders on Micro-Phase Separation and Acoustic Damping, *J. Cell. Plast.*, **56**, 167–85, 2020.
33. Abdollahi Baghban S., Khorasani M., and Mir Mohammad Sadeghi G., Acoustic Damping Flexible Polyurethane Foams: Effect of Isocyanate Index and Water Content on the Soundproofing, *J. Appl. Polym. Sci.*, **136**, 47363, 2019.
34. Abdollahi Baghban S., and Khorasani M., High Durable Latex-Modified-Concretes: The Effect of Minimum Film Formation Temperature of Acrylic-Styrene Latex, *Prog. Color Color Coat.*, **16**, 181–195, 2023.
35. Abdollahi Baghban S., A Large Scale Study Toward a Hybrid Treatment Approach for High Strength Polyester Wastewater: A Computational and Experimental Study, *J. Appl. Polym. Sci.*, e57565, 2025.
36. Du Z., Wen S., Wang J., Yin C., Yu D., and Luo J., The Review of Powder Coatings, *J. Mater. Sci. Chem. Eng.*, **4**, 54–59, 2016.
37. Xiufang Y.E., Jingxuan L.I.N., Dongchu C., Chang M., and Hongyang W.E.I., Design and Synthesis of Crystalline Carboxyl-terminated Polyester Resin, *Mater. Sci.*, **27**, 217–223, 2021.
38. Ayrlimis N., A review on Electrostatic Powder Coatings for the Furniture Industry, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **113**, 103062, 2022.
39. Fazayel A.S., Abdollahi Baghban S., Khorasani M., and Eivaz Mohammadloo H., Tailoring Polycarboxylate Copolymers as High-Performance Green Corrosion Inhibitors: The Synergistic Interplay of Functional Groups, Composition, and Counterions, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, **728**, 138683, 2026.
40. Little A., Pellis A., Comerford J.W., Naranjo-Valles E., Hafezi N., Mascall M., and Farmer T.J., Effects of Methyl Branching on the Properties and Performance of Furandioate-Adipate Copolyesters of Bio-Based Secondary Diols, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **8**, 14471–14483, 2020.
41. Guo W., Wei S., Yuan J., Gao X., Zhao L., and Hu D., In-situ Branched Poly (Butylene Succinate-co-Butylene Terephthalate) for Green Preparation of Ultralight Foams: Simultaneous Enhanced Mechanical and Degradation Properties, *Polymer.*, **331**, 128519, 2025.
42. Fard S., Preparation of Carboxylated Polyester Resin Based on 1,6-Hexanediol for Using in Thermoset Powder Coatings, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **17**, 2004.
43. Mafi R., Attar M., Moradian S., and Mirabedini M., Study of

- Thermal Behavior of Polyester and Epoxy/Polyester Powder Lacquers, *Iran. J. Polym. Sci. Technol.*, **16**, 2003.
44. Zoghi S., Naderi G., Bakhshandeh G.R., Ehsani M., and Shokoohi S., Elastomer Nanocomposites Based on Butadiene Rubber, Nanoclay and Epoxy-Polyester Hybrid: Microstructure and Mechanical Properties, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **26**, 242-233, 2013.
45. Mirabedini M.S. and Arabi H. Characterization of Powder Molding Compounds (PMC), *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, 14, 2002.