Available in: http://jips.ippi.ac.ir

Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian),
Vol. 29, No. 3, 277-286
August-September 2016
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883

Effect of Hyperbranched Polymers on Curing Behavior of UV Curable Inks in Inkjet Printing

Samane Jafarifard[1], Saeed Bastani[1,2,*], Atasheh Soleimani Gorgani[1], and Morteza Ganjaee Sari[3]

1. Department of Printing Science and Technology, 2. Center of Excellence for Color Science and Technology, 3. Department of Nano Technology; Institute for Color Science and Technology, P.O. Box: 16765-654, Tehran, Iran

Received: 6 November 2015, accepted: 16 April 2016

ABSTRACT

A high quality and high resolution printing can be rapidly created by inkjet printing technology. Inkjet printing is one of the most economic printing methods and ink waste in this technique is very low. Inkjet process provides printing on any type of substrates. The UV curable inks are special types of printing inks that have been widely used in the last decades. The use of UV curable inks is more attractive in inkjet printing technology in comparison to other methods of printing. The most important advantage of UV curable inks in this method is that they are VOC-free and compatible and have good adhesion on many types of substrates. In this research, the effect of hyperbranched polymers on the curing behavior of UV curable inks was investigated. Two types of hyperbranched polymers with hydroxyl and fatty acid chain terminal groups were used in ink formulations. The effect of hyperbranched polymers on the curing behavior of UV curable ink was investigated by real-time FTIR analysis. The results showed that the hyperbranched polymers could improve curing process by increasing the conversion rate of the third curing stage. All ink formulations containing hyperbranched polymers showed higher conversion than a neat sample. The highest conversion was 77% for the blend containing a hyperbranched polymer with hydroxyl end groups while the neat sample showed a final conversion of 55%. UV curable inks in inkjet process containing hyperbranched polymers with hydroxyl end groups showed a higher final conversion than neat sample.

Keywords:

inkjet ink,
UV curable blend,
hyperbrached polymer,
curing behavior,
viscosity

(*)To whom correspondence should be addressed.
E-mail: bastani@icrc.ac.ir

Please cite this article using:
Jafarifard S., Bastani S., Soleimani Gorgani A., and Ganjaee Sari M., Hyperbranched Polymers on Curing Behavior of UV Curable Inks in Inkjet Printing, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **29**, 277-286, 2016.

قابل دسترس در نشانی: http://jips.ippi.ac.ir

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال بیست و نهم، شماره ۳،
صفحه ۲۸۶-۲۷۷، ۱۳۹۵
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883

اثر پلیمرهای پرشاخه بر رفتار پخت مرکب چاپ جوهرافشان فرابنفش‌پز

سمانه جعفری‌فرد[۱]، سعید باستانی[۱،۲،*]، آتشه سلیمانی گرگانی[۱]، مرتضی گنجایی ساری[۳]

تهران، مؤسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، صندوق پستی ۶۵۴-۱۶۷۶۵:
۱-گروه علوم و فناوری چاپ، ۲- قطب علمی رنگ، ۳- گروه نانوفناوری

دریافت: ۱۳۹۴/۸/۱۵، پذیرش: ۱۳۹۵/۱/۲۸

چکیده

چاپ جوهرافشان، چاپی سریع، با کیفیت بسیار خوب و دقت زیاد است. مقدار هدررفت مرکب در این نوع از چاپ بسیار کم و ناچیز است. همچنین، فرایند چاپ جوهرافشان قابلیت اعمال چاپ را بر هر زیرآیندی ممکن می‌سازد. مرکب‌های فرابنفش‌پز نوع ویژه‌ای از مرکب‌های مصرفی در انواع روش‌های چاپ هستند که در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. از این میان، استفاده از مرکب‌های فرابنفش‌پز در چاپ جوهرافشان پیشرفت بیشتری را در مقایسه با سایر روش‌های چاپ نشان می‌دهد. مهم‌ترین مزیت این مرکب‌ها، نبود حلال فرار در فرمول‌بندی آن‌هاست. از این نوع مرکب می‌توان برای چاپ روی انواع زیرآیند استفاده کرد. در این پژوهش، اثر پلیمرهای پرشاخه بر روند پخت آمیخته‌های فرابنفش‌پز بررسی شده است. دو نوع پلیمر پرشاخه با عوامل انتهایی هیدروکسیلی و زنجیرهای اسید چرب با ترکیب درصدهای مختلف در آمیخته مرکب جوهرافشان فرابنفش‌پز به‌کار رفت. اثر این ساختارهای پرشاخه بر روند پخت مرکب فرابنفش‌پز با استفاده از آزمون RT-FTIR بررسی شد. نتایج نشان داد، پلیمرهای پرشاخه با افزایش سرعت تبدیل پیوندهای دوگانه در مرحله سوم پلیمرشدن، موجب بهبود روند پخت می‌شوند. همه نمونه‌ها به غیر از نمونه حاوی ٪۲ از پلیمر پرشاخه با گروه‌های انتهایی اسید چرب (دارای تبدیل نهایی ٪۵۰) مقادیر تبدیل نهایی بیشتری نسبت به نمونه بدون پلیمر پرشاخه نشان دادند. بیشترین مقدار تبدیل، ٪۷۷ مربوط به آمیخته حاوی ٪۵ از پلیمر پرشاخه با گروه‌های انتهایی هیدروکسیلی بود، در حالی‌که نمونه بدون پلیمر پرشاخه مقدار تبدیل نهایی ٪۵۵ را نشان داد.

واژه‌های کلیدی

مرکب جوهرافشان،
آمیخته فرابنفش‌پز،
پلیمر پرشاخه،
رفتار پخت،
گرانروی

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
bastani@icrc.ac.ir

مقدمه

مرکب‌های جوهرافشان، مایعاتی با گرانروی کم و در محدوده cP ۳۰-۴ هستند. استفاده از مرکب‌های جوهرافشان فرابنفش‌پز در حال حاضر به‌طور فزاینده رو به گسترش است و در صنایع مختلف، مانند چاپ مسطح صفحات گسترده، بسته‌بندی و تولید برچسب کاربرد دارند. فرایند خشک‌شدن این مرکب‌ها با انجام واکنش‌های شیمیایی پلیمرشدن همراه است [۳-۱].

روش‌های متفاوتی برای بررسی سینتیک حین پخت آمیخته‌های فرابنفش‌پز از جمله مرکب‌های جوهرافشان وجود دارد. حجم‌سنجی، طیف‌سنجی فلوئورسانس، تداخل لیزر (laser interferometry) و گرماسنجی پویشی تفاضلی با منبع فرابنفش روش‌هایی هستند که برای بررسی سینتیک پخت به‌کار برده می‌شوند. در تمام این روش‌ها اثر فیزیکی ناشی از پخت بررسی می‌شود. برای مثال، در روش گرماسنجی پویشی تفاضلی با منبع فرابنفش (Photo-DSC) مقدار گرمای آزاد شده حین پخت اندازه‌گیری شده و به‌عنوان معیاری از مقدار تبدیل پیوندهای دوگانه در آمیخته حین پخت بررسی می‌شود. در مقایسه با این روش‌ها، آزمون طیف‌سنجی زیرقرمز با منبع فرابنفش تنها روشی است که در آن به‌طور مستقیم تغییرات شیمیایی در آمیخته فرابنفش‌پز حین پخت کنترل می‌شود. در این روش، تغییرات شیمیایی از راه کاهش شدت پیک مربوط به گروه‌های فعال مونومرها و اولیگومرها بررسی می‌شود [۶-۴].

در روند پخت آمیخته فرابنفش‌پز دو عامل مهم بر خواص مکانیکی فیلم نهایی پس از پخت اثرگذار است. یکی از این عوامل مقدار تبدیل نهایی پیوندهای دوگانه است که پس از اتمام فرایندهای پلیمرشدن به‌دست می‌آید. عامل دیگر روند تبدیل پیوندهای دوگانه است که می‌توان این روند را با به‌دست آوردن مقدار تبدیل پیوندهای دوگانه در زمان‌های مختلف پخت مطالعه کرد. به عبارت دیگر می‌توان گفت، برای بررسی دقیق سینتیک پخت، باید مقدار تبدیل پیوندهای دوگانه و روند آن مشخص شود [۷،۸].

پلیمرهای پرشاخه دسته‌ای از پلیمرهای درختی هستند که به روش پلیمرشدن تک‌مرحله‌ای تهیه می‌شوند و معمولاً توزیع وزن مولکولی پهنی دارند [۹،۱۰]. در حالت کلی، دو ویژگی مهم از پلیمرهای پرشاخه آن‌ها را به گزینه‌ای مناسب برای استفاده در آمیخته‌های پلیمری تبدیل کرده است. اول، گرانروی کم و فقدان گره‌خوردگی که سبب بهبود ویژگی‌های فرایندپذیری آمیخته پلیمری می‌شود و دوم، امکان جایگزینی گروه‌های انتهایی فعال روی پلیمر پرشاخه است. با توجه به این ویژگی‌ها، پلیمرهای پرشاخه با دو روش می‌توانند موجب بهبود فرایند پخت شوند. با توجه به ساختار شبه‌کروی، این پلیمرها می‌توانند با قرارگرفتن میان زنجیرهای در حال رشد، سبب سرعت‌بخشیدن به حرکت‌های مولکولی شوند. همچنین، جایگزینی گروه‌های انتهایی این ساختارها با گروه‌های واکنش‌پذیر می‌تواند موجب افزایش گروه‌های عاملی کل سامانه در حال پخت شود [۱۳-۱۱].

Wei و همکاران [۱۴] اثر پلیمر پرشاخه با گروه‌های عاملی متاکریلاتی را با ترکیب درصدهای متفاوت از مونومر ۶،۱-هگزان‌دی‌ال دی‌آکریلات (HDDA) بررسی کرده‌اند. آن‌ها پلیمر پرشاخه‌ای برپایه پلی‌استر آمید را با شماره نسل ۲ و۳ با سه نوع گروه انتهایی با ساختار متفاوت و دارای عوامل آکریلاتی مختلف به‌کار برده‌اند. نتایج به‌دست آمده از این پژوهش نشان می‌دهد، با افزایش شماره نسل و حجیم‌ترشدن گروه‌های انتهایی، مقدار بیشینه سرعت پخت کمتر می‌شود و در مقابل مقدار تبدیل نهایی افزایش می‌یابد. همچنین، در سرعت تبدیل زیاد تعداد پیوندهای دوگانه حبس شده در سامانه بیشتر است. این پیوندهای دوگانه حبس شده ظرفیت شرکت در ساختار شبکه را از دست می‌دهد و همین پدیده باعث کاهش مقدار تبدیل نهایی آمیخته فرابنفش‌پز می‌شود. Zhang و همکاران [۱۵] اثر وجود پلیمر پرشاخه با گروه‌های انتهایی آکریلاتی را بر روند پخت رزین اپوکسی دی‌آکریلات مطالعه کردند. در این پژوهش ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ٪۴۰ وزنی از پلیمر پرشاخه در رزین به‌کار گرفته شد. روند پخت با استفاده از Photo-DSC بررسی شد. با افزودن پلیمر پرشاخه به سامانه، غلظت عوامل فعال آکریلاتی در سامانه افزایش پیدا می‌کند. به همین دلیل، مقدار تبدیل پیوندهای دوگانه با وجود این پلیمر بیشتر می‌شود. نتایج نشان داد، بیشینه سرعت پخت با وجود پلیمر پرشاخه کاهش پیدا می‌کند. افزایش گرانروی ناشی از وجود پلیمر پرشاخه با گروه‌های انتهایی آکریلاتی، باعث کندشدن حرکت رادیکال‌ها در سامانه و کاهش سرعت پخت می‌شود.

مطالعات انجام شده نشان می‌دهد، پلیمرهای پرشاخه طی سازوکارهای مختلف باعث بهبود فرایند پخت می‌شوند. از این‌رو به‌نظر می‌رسد، این ساختارهای پلیمری گزینه مناسبی برای بهبود فرایند پخت در مرکب‌های فرابنفش‌پز جوهرافشان باشند. تاکنون پژوهش‌های زیادی در زمینه اثر پلیمرهای پرشاخه بر آمیخته‌های فرابنفش‌پز انجام شده است. از این میان، درباره اثر این پلیمرها بر مرکب‌های جوهرافشان فرابنفش‌پز پژوهش‌های کافی وجود ندارد.

همچنین با توجه به مطالعات انجام شده، این نتیجه حاصل می‌شود که در بیشتر موارد گروه‌های عاملی روی پلیمر پرشاخه از نوعی انتخاب شوند که بتوانند با شبکه پلیمری برهم‌کنش قوی ایجاد کنند و به‌طور شیمیایی در واکنش‌های پلیمرشدن اثرگذار باشند. در این شرایط باید تشخیص داده شود که بهبود خواص ایجاد شده در

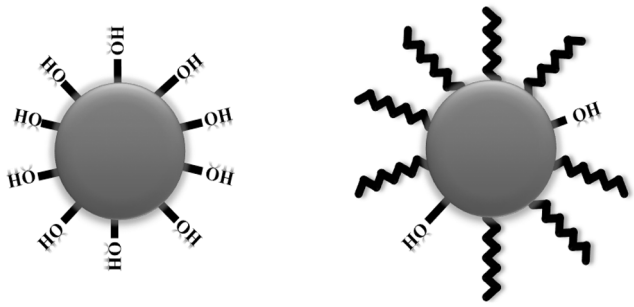
اثر وجود تعداد زیادی گروه‌های انتهایی پلیمر پرشاخه و افزایش گروه‌های عاملی در سامانه مورد بررسی بوده یا به علت عملکرد پلیمر پرشاخه به ساختار فضایی ویژه است.

هدف از این پژوهش، بررسی عملکرد پلیمر پرشاخه در واکنش‌های پلیمرشدن حین پخت مرکب فرابنفش‌پز است. همچنین، عوامل انتهایی پلیمر پرشاخه به‌گونه‌ای انتخاب شده‌اند که به‌طور شیمیایی با شبکه پلیمر نهایی برهم‌کنش ایجاد نکنند. بدین‌منظور، نوعی پلیمر پرشاخه با عوامل انتهایی هیدروکسیلی انتخاب و این عوامل با استفاده از زنجیرهای اسید چرب، جایگزین شدند. با توجه به سازوکار پخت رادیکال آزاد مرکب فرابنفش‌پز، پلیمر پرشاخه استفاده شده در این پژوهش که دارای عوامل انتهایی هیدروکسیل و اسید چرب است، در واکنش‌های حین پخت با سایر اجزای مرکب وارد واکنش نمی‌شود. با جایگزینی گروه‌های انتهایی هیدروکسیلی با اسید چرب نیز برهم‌کنش‌های قطبی میان پلیمر پرشاخه و سایر اجزای موجود در فرمول‌بندی مرکب جوهرافشان به حداقل می‌رسد. بدین ترتیب، می‌توان عملکرد آن را تنها با توجه به ساختار مولکولی منحصر به‌فرد آن بررسی کرد. همچنین، اثر این دو نوع پلیمر پرشاخه بر روند تبدیل پیوندهای دوگانه حین پخت مرکب را، در حالتی که حداقل برهم‌کنش را با محیط اطراف برقرار می‌کند، بررسی کرد.

تجربی

مواد

پلیمر پرشاخه بررسی شده، برپایه پلی‌استرآمید و به‌طور نظری دارای ۱۰ گروه انتهایی هیدروکسیلی محصول شرکت DSM هلند بود. از اکتانویل کلرید با وزن مولکولی ۱۶۶/۵ g/mol، محصول شرکت Sigmal-Aldrich (کد محصول O4733) به‌عنوان اسید چرب برای اصلاح پلیمر پرشاخه استفاده شد. در فرایند اصلاح، تری‌اتیل آمین (TEA) و دی‌متیل آمینوپیریدین (DMAP) محصول شرکت Sigma-Aldrich، به‌عنوان کاتالیزور واکنش به‌کار گرفته شد. از یورتان آلیفاتیک دی‌آکریلاتی ساخت شرکت Eternal با کد تجاری ۱۰۰-۶۱۱۲ به‌عنوان اولیگومر و مونومر ۴،۱-بوتان دی‌ال دی‌آکریلات (1,4-BDDA) ساخت شرکت Eternal با کد تجاری EM 2241 در فرمول‌بندی مرکب استفاده شد. پراکنده‌ساز پلی‌آکریلاتی با کد تجاری Delta–DC 3401 در فرمول‌بندی به‌کار رفت. دو نوع آغازگر نوری دی‌فنیل (۶،۴،۲- تری‌متیل بنزوییل) فسفین اکسید (TPO) از شرکت BASF، بنزوفنون (PI BP) و کمک‌آغازگر آمین ۶۴۱ از شرکت Eternal در این پژوهش به‌کار گرفته شد. همچنین، رنگ‌دانه آبی 15.4 (Pigment Blue 15.4) برپایه فنالوسیانین نیز به‌عنوان رنگ‌دانه در سامانه استفاده شد.



طرح ۱- نمایی از ساختار پلیمر پرشاخه پیش (HBP) و پس از اصلاح (MHBP).

دستگاه‌ها و روش‌ها

جایگزینی گروه‌های انتهایی پلیمر پرشاخه با زنجیرهای اسید چرب

پلیمر پرشاخه H1500 در استون حل شد. پس از آن، تری‌اتیل آمین و دی‌متیل آمینوپیریدین به محلول اضافه شد. در تمام مدت فرایند، محلول اکتانویل کلرید به‌مدت ۳ h قطره‌قطره به محلول اولیه اضافه شد. پس از ۱۰ h، ماده باقی‌مانده پس از تبخیر حلال، در دی‌کلرومتان حل شد. برای استخراج فاز آلی حاوی پلیمرهای پرشاخه اصلاح شده، از محلول ٪۱۰ سدیم بی‌کربنات و ۲ مولار کلریدریک اسید استفاده و فاز آلی حاوی پلیمرهای پرشاخه اصلاح شده با قیف جداکننده، استخراج شد. جزئیات انجام جایگزینی گروه‌های انتهایی پلیمر پرشاخه در پژوهش پیشین انجام شده توسط نویسندگان توضیح داده شده است [۱۶،۱۷]. ساختار این پلیمر پرشاخه پیش و پس از اصلاح در طرح ۱ آمده است.

آماده‌سازی مرکب فرابنفش‌پز

اجزای به‌کار برده شده در ترکیب‌بندی مرکب و ترکیب درصد آن‌ها در جدول ۱ آمده است. برای آماده‌سازی مرکب، فرایند اختلاط به‌مدت ۱ h با استفاده از دستگاه Minicer Grinding ساخت شرکت Netzsch انجام شد. سرعت چرخش دستگاه ۱۰۲۰ rpm و ۱۰۰ g دانه مرواریدی zeta با قطر ۰/۶ mm در دستگاه استفاده شد. پس از این مرحله، پلیمرهای پرشاخه با درصدهای مختلف به مرکب افزوده شده و با همزن مغناطیسی به‌مدت ۳۰ min همزده شدند. جدول ۲ نام نمونه‌ها، ترکیب درصد و نوع پلیمر پرشاخه به‌کار رفته در آن‌ها را نشان می‌دهد.

جدول ۱- مشخصات و ترکیب درصد مواد به‌کار رفته در فرمول‌بندی مرکب فرابنفش‌پز.

نام ماده	مقدار (٪)
رنگ‌دانه آبی 15.4	۱
یورتان آلیفاتیک دی‌آکریلاتی 6112-100	۵
پراکنده‌ساز دی‌آکریلاتی EM 2241	۸۶/۵
Delta –DC 3401	۱
دی فنیل (۶،۴،۲- تری متیل بنزوئیل) فسفین اکسید،TPO	۲/۵
بنزوفنون (PI BP)	۲/۵
کمک‌آغازگر آمین 641 (Amine 641)	۲/۵

بررسی خواص پخت مرکب فرابنفش‌پز با آزمون طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه با منبع فرابنفش

برای بررسی روند تغییرات تبدیل پیوندهای دوگانه در آمیخته‌ها با درصدهای مختلف از پلیمرهای پرشاخه HBP و MHBP از آزمون RT-FTIR استفاده شد. نتایج به‌دست آمده از این آزمون را می‌توان از دو نظر بررسی کرد. در مرحله اول با توجه به نمودارهای حاصل، درباره مقدار تبدیل در هر زمان و نیز مقدار تبدیل نهایی که در آمیخته ایجاد می‌شود، می‌توان توضیحاتی ارائه داد. برای محاسبه تبدیل در هر زمان از معادله (۱) استفاده شد [۵،۱۸،۱۹]:

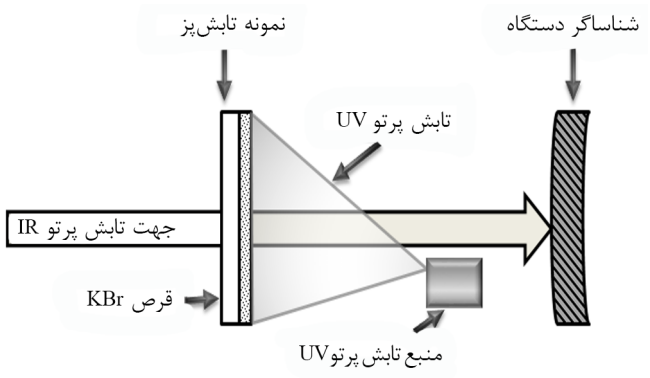
$$\text{conversion}\,(\%) = \frac{[(A)_{810}] - [(A)_{810}]_{\tau}}{[(A)_{810}]_0} \qquad (۱)$$

در این معادله $A_{(810)0}$ مساحت زیر پیک جذبی نمودار FTIR در ۸۱۰ cm^{-1} پیش از تابش پرتو فرابنفش و $A_{(810)t}$ مساحت این پیک در t ثانیه پس از تابش است. از دیدگاه دیگر، با توجه به معادله (۲) می‌توان سرعت تبدیل پیوندهای دوگانه را در هر زمان به‌دست آورد [۵،۲۰-۲۵]:

$$R_{conv}\,(\frac{1}{s}) = \frac{[(A)_{810}]_{t_1} - [(A)_{810}]_{t_2}}{[(A)_{810}]_{t_0}(t_2 - t_1)} \qquad (۲)$$

در این معادله t_1 و t_2 زمان‌های متوالی ثبت طیف با دستگاه و t_0 زمان پیش از تابش فرابنفش بر نمونه است. $A_{(810)t0}$ نیز مساحت زیر پیک ۸۱۰ cm^{-1} در زمان t_1 است.

برای انجام آزمون طیف‌سنجی زیرقرمز با منبع فرابنفش از دستگاه FTIR ساخت شرکت Perkin Elmer مدل Spectrum one استفاده شد. سرعت ثبت طیف با این دستگاه، یک طیف در هر ۵/۴ s است و



شکل ۱- نحوه قرارگرفتن فیبر نوری هدایت‌کننده پرتو فرابنفش و نگه‌دارنده نمونه.

در این پژوهش طیف مربوط به هر مرحله از پخت با همین بازه زمانی ثبت شد. در این آزمون، از قرص تهیه شده از پودر KBr به‌عنوان بستر نمونه استفاده شد. نمونه‌های آماده شده روی قرص قرار گرفتند. نمونه و قرص در دستگاه جاگذاری و فیبر نوری منبع تابش فرابنفش در مقابل آن قرار داده شد. برای انجام این آزمون از منبع فرابنفش ساخت شرکت Ocean Optics مدل LLS 365 استفاده شد. طول موج تابشی این منبع ۳۶۵ nm است. امکان هدایت پرتو فرابنفش این منبع با فیبر نوری فراهم شد. نحوه قرارگرفتن فیبر نوری و مرکب فرابنفش‌پز در شکل ۱ نشان داده شده است. در این آزمون شدت تابش فرابنفش معادل ۰/۲ mW/cm^2 تنظیم شد.

نتایج و بحث

بررسی اثر ترکیب درصد پلیمر پرشاخه بر مقدار تبدیل پیوندهای دوگانه

شکل ۲ مقادیر تبدیل پیوندهای دوگانه را برحسب زمان پخت برای آمیخته‌های با ترکیب درصدهای مختلف از پلیمر پرشاخه HBP نشان می‌دهد. همه آمیخته‌ها با ترکیب درصدهای متفاوت از HBP مقادیر تبدیل نهایی بیشتری را نسبت به نمونه شاهد نشان می‌دهند. پلیمرهای پرشاخه ساختار کروی‌شکلی دارند. این ساختار ویژه موجب سهولت حرکت‌های مولکولی در مراحل پیشرفته پخت می‌شود. به این عملکرد اثر بلبرینگی یا غلتکی (ball bearing effect) پلیمرهای پرشاخه گفته می‌شود [۲۳].

این عملکرد موجب پیشرفت طولانی‌تر واکنش‌های انتشار پلیمرشدن شده و در نهایت مقدار تبدیل پیوندهای دوگانه بیشتر می‌شود. ولی مرکب HBP 5 مقدار تبدیل نهایی بیشتری را نسبت به دو آمیخته دیگر نشان می‌دهد. در تحلیل این نتایج باید به این

جدول ۲- ترکیب درصد پلیمرهای پرشاخه در فرمول‌بندی مرکب (٪).

نام نمونه / پلیمر پرشاخه	شاهد	HBP 2	HBP 5	HBP 10	MHBP 2	MHBP 5	MHBP 10
HBP	۰	۲	۵	۱۰	۰	۰	۰
MHBP	۰	۰	۰	۰	۲	۵	۱۰

موضوع توجه داشت که حین پلیمرشدن آمیخته فرابنفش‌پز تعداد گروه‌های عاملی در دسترس برای انجام واکنش‌های پخت نقش مهمی در پیشرفت این فرایند دارند [۱۹،۲۱،۲۴]. به‌نظر می‌رسد، در آمیخته حاوی ٪۱۰ وزنی از HBP، نسبت به دو فرمول‌بندی دیگر، تعداد زیاد ساختارهای پرشاخه مانند کاهنده غلظت برای پیوندهای دوگانه عمل می‌کند. همین موضوع سبب می‌شود، مقدار تبدیل نهایی آن در مقایسه با آمیخته HBP 5 که تعداد ساختارهای پرشاخه آن کمتر است، مقدار کمتری را نشان دهد [۲۸-۲۵].

با این توضیحات می‌توان نتیجه گرفت، مقدار تبدیل نهایی با ترکیب درصد پلیمر پرشاخه HBP نسبت مستقیم ندارد و مقدار بهینه‌ای از پلیمر پرشاخه برای بیشترین مقدار تبدیل نهایی وجود دارد. در ترکیب درصدهای زیاد (در محدوده تغییرات انجام گرفته) کاهش درصد تبدیل نهایی مشاهده می‌شود.

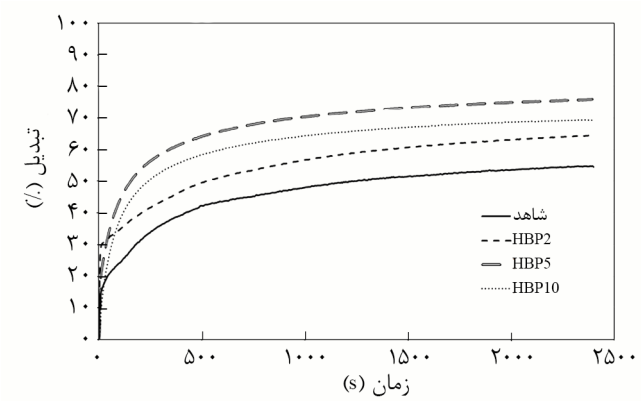
برای بررسی روند تبدیل پیوندهای دوگانه، نمودارهای سرعت تبدیل پیوندها برحسب زمان پخت بررسی می‌شود. شکل ۳ سرعت تبدیل را برحسب زمان پخت آمیخته نشان می‌دهد. بیشینه سرعت، با وجود پلیمر پرشاخه HBP در مقایسه با نمونه شاهد متفاوت است. بیشینه سرعت مربوط به آمیخته HBP 2 از سایر نمونه‌ها بیشتر است. با وجود این، کاهش شدید سرعت با پیشرفت واکنش‌های پلیمرشدن نشان‌دهنده کاهش ناگهانی مقدار تبدیل در این بازه زمانی (۲۳/۵ s- ۷/۷۵ s) است.

پس از این مرحله رفتار نمودار سرعت مشابه آمیخته شاهد است و تقریباً مشابه آن پیش می‌رود. نمودار سرعت مربوط به آمیخته HBP 5 سرعت بیشینه کمتری را نسبت به آمیخته HBP 2 نشان می‌دهد.

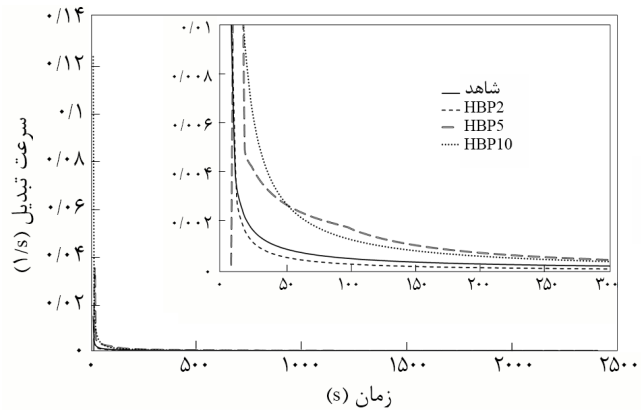
با توجه به آنچه در پژوهش‌های پیشین بیان شده است [۲۵،۲۸]، کاهش سرعت بیشینه به علت کمتربودن تعداد پیوندهای دوگانه در آمیخته است. به‌عبارت دیگر، در این سامانه پلیمر پرشاخه مانند اثر کاهنده غلظت برای پیوندهای دوگانه عمل می‌کند. ولی مشاهده می‌شود، این سامانه مقدار تبدیل نهایی بیشتری را نسبت به سایر آمیخته‌ها نشان می‌دهد. نتایج بررسی نمودار سرعت پخت نشان می‌دهد، علت این موضوع به سرعت تبدیل پیوندهای دوگانه در مراحل پیشرفته پخت ارتباط دارد.

همان‌طور که در شکل ۳ دیده می‌شود، در بازه زمانی ۱۸ s تا ۱۲۰ s، آمیخته HBP 5 مقادیر سرعت پخت بیشتری نسبت به آمیخته‌های شاهد و HBP 2 نشان می‌دهد. به‌نظر می‌رسد، سرعت بیشتر تبدیل پیوندهای دوگانه در این مرحله باعث شده است که آمیخته HBP 5 نسبت به سامانه‌های شاهد و HBP 2 مقدار تبدیل نهایی بیشتری داشته باشد.

آمیخته HBP 10 نیز رفتاری مشابه HBP 5 نشان می‌دهد. با این تفاوت که سرعت بیشینه کمتری نسبت به این آمیخته دارد. با وجود این، مقدار تبدیل نهایی آن نسبت به دو آمیخته شاهد و HBP 2 بیشتر



شکل ۲-مقدار تبدیل پیوندهای دوگانه نمونه شاهد و آمیخته‌های فرابنفش‌پز حاوی مقادیر ۲، ۵ و ٪۱۰ از پلیمر پرشاخه HBP برحسب زمان پخت.



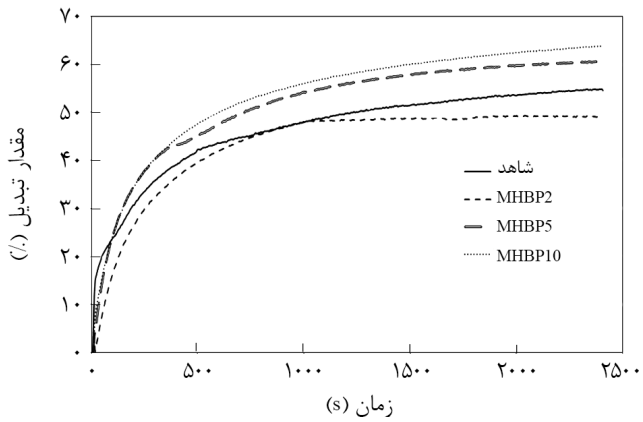
شکل ۳- سرعت تبدیل پیوندهای دوگانه نمونه شاهد و آمیخته‌های حاوی ۲، ۵ و ٪۱۰ وزنی از HBP برحسب زمان پخت.

است. همان‌طور که برای HBP 5 بیان شد، افزایش مقدار تبدیل نهایی به دلیل بیشتربودن سرعت پخت آمیخته در مرحله سوم (بازه زمانی ۱۷ s تا ۱۲۰ s در آمیخته HBP 10) اتفاق افتاده است. همچنین، این آمیخته مقدار تبدیل نهایی کمتری نسبت به HBP 5 نشان می‌دهد که به‌نظر می‌رسد، به علت کمتربودن سرعت بیشینه پخت نسبت به HBP 5 است. شکل ۴ نشان‌دهنده چگونگی تبدیل پیوندهای دوگانه حین پخت آمیخته‌های با ترکیب درصدهای مختلف از پلیمر پرشاخه MHBP است.

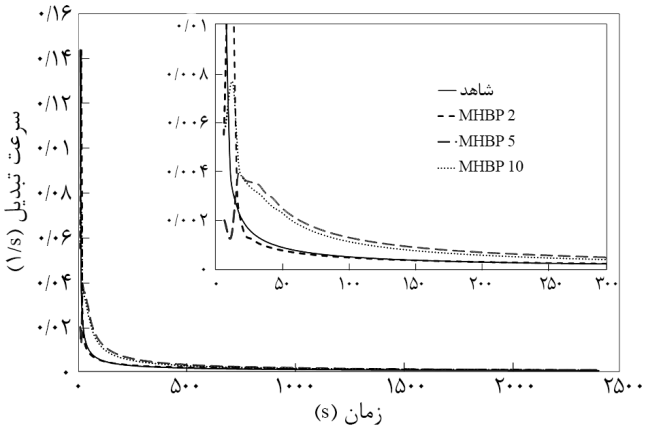
آمیخته MHBP 2 مقدار تبدیل نهایی کمتری را نسبت به نمونه شاهد نشان می‌دهد. به‌نظر می‌رسد، در این آمیخته وجود پلیمرهای پرشاخه اصلاح شده MHBP موجب کاهش غلظت پیوندهای دوگانه شده و به همین دلیل مقدار تبدیل نهایی کمتری را نشان می‌دهد. افزایش مقدار تبدیل نهایی با افزایش ترکیب درصد پلیمر پرشاخه در سامانه، موجب بهبود عملکرد غلتکی این پلیمرها در آمیخته می‌شود و آمیخته می‌تواند در روند پخت به مقدار تبدیل بیشتری دست پیدا کند.

شکل ۵ مقادیر سرعت تبدیل پیوندهای دوگانه را برحسب زمان پخت آمیخته فرابنفش‌پز برای آمیخته‌های حاوی ترکیب درصدهای مختلف از پلیمر پرشاخه MHBP نشان می‌دهد. همان‌طور که برای آمیخته‌های حاوی HBP نیز توضیح داده شد، در این شکل اثر کاهش غلظت پیوندهای دوگانه به دلیل وجود پلیمرهای پرشاخه، با توجه به کاهش سرعت بیشینه پخت مشخص است. با افزایش ترکیب درصد MHBP در آمیخته نیز نمودار مقادیر بیشینه سرعت کمتری را نشان می‌دهد.

در مراحل پیشرفته پخت که زنجیرهای در حال رشد، به وزن مولکولی زیاد رسیده‌اند و سامانه در آستانه ژل‌شدن و محدودشدن حرکت‌های مولکولی قرار دارد، آمیخته MHBP 2 رفتاری مشابه آمیخته شاهد نشان می‌دهد. ولی دو آمیخته MHBP 5 و MHBP 10



شکل ۴- مقدار تبدیل پیوندهای دوگانه نمونه شاهد و آمیخته‌های با ترکیب درصدهای مختلف از پلیمر پرشاخه MHBP.

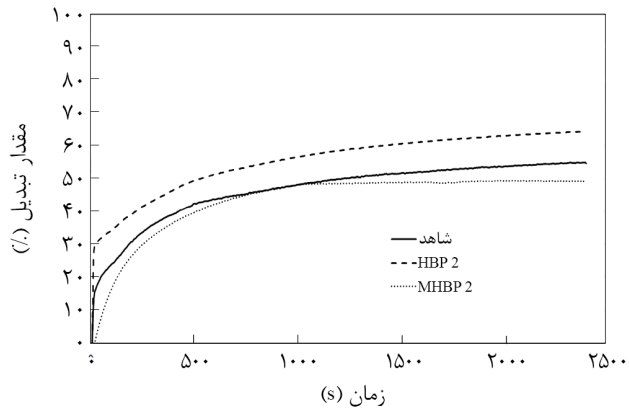


شکل ۵- سرعت تبدیل پیوندهای دوگانه نمونه شاهد و آمیخته‌های حاوی ۲، ۵ و ۱۰٪ وزنی از MHBP برحسب زمان پخت.

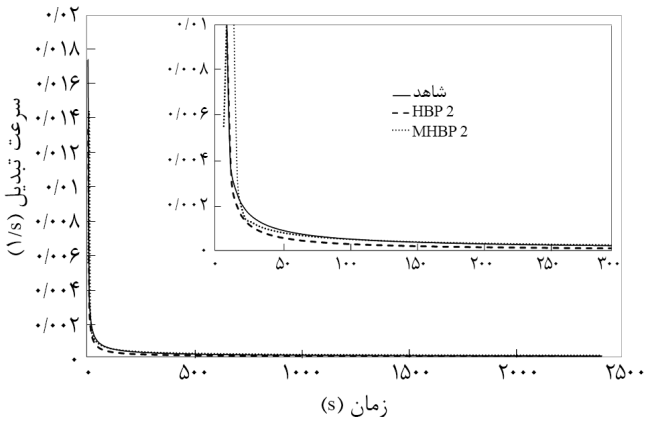
در بازه زمانی ۲۹ s تا حدود ۱۲۴ s، مقادیر سرعت بیشتری را نشان می‌دهند. همین موضوع موجب بیشترشدن درصد تبدیل نهایی در این آمیخته‌ها شده است.

اثر گروه‌های انتهایی پلیمر پرشاخه بر مقدار تبدیل پیوندهای دوگانه

شکل ۶ مقدار تبدیل پیوندهای دوگانه برحسب زمان پخت را برای آمیخته‌های با ۲٪ وزنی از پلیمرهای پرشاخه مختلف نشان می‌دهد. با مقایسه آمیخته‌های HBP 2 و MHBP 2 می‌توان دریافت، عملکرد کاهش غلظت در آمیخته MHBP 2 شدت بیشتری دارد. زیرا در تمام زمان‌ها این آمیخته مقدار تبدیل کمتری را نسبت به نمونه HBP 2 نشان می‌دهد. شاید بتوان بیان کرد، این مقدار تأخیراندازی بیشتر در آمیخته MHBP 2 به علت حجیم‌تربودن ساختار این پلیمر پرشاخه در مقایسه با HBP است. شکل ۷ چگونگی سرعت تبدیل پیوندهای دوگانه برحسب زمان را برای آمیخته‌های با ۲٪ از پلیمرهای پرشاخه



شکل ۶- مقدار تبدیل پیوندهای دوگانه آمیخته‌های دارای ۲٪ از پلیمر پرشاخه HBP و MHBP برحسب زمان پخت.

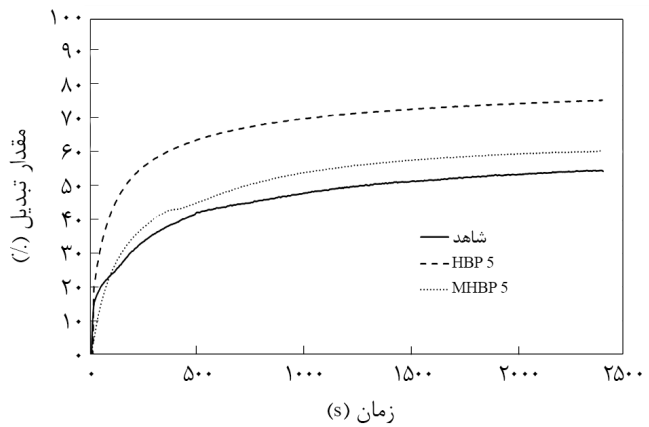


شکل ۷- سرعت تبدیل پیوندهای دوگانه و آمیخته‌های حاوی ٪۲ از پلیمرهای پرشاخه HBP و MHBP برحسب زمان پخت.

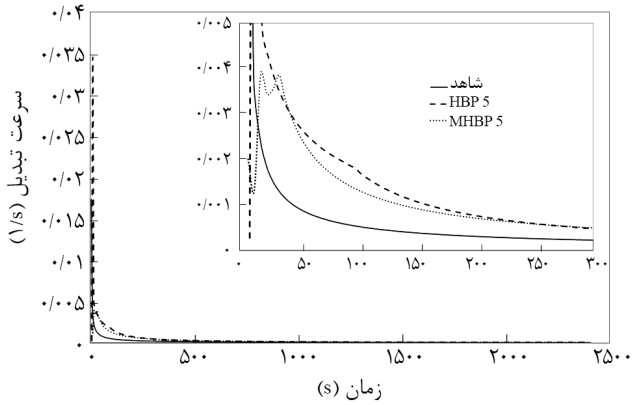
نشان می‌دهد.

آمیخته MHBP 2 بیشینه سرعت کمتری را نسبت به HBP 2 نشان می‌دهد، این مشاهده با مطالب بیان شده درباره اثر کاهش غلظت پلیمر پرشاخه MHBP در مقایسه با HBP هماهنگی قابل قبولی دارد. شکل ۸ چگونگی سرعت تبدیل پیوندهای دوگانه برحسب زمان را برای آمیخته‌های با ٪۵ از پلیمرهای پرشاخه نشان می‌دهد. آمیخته HBP 5 بیشترین مقدار تبدیل نهایی را نشان می‌دهد. بیشتربودن مقدار تبدیل این آمیخته نسبت به نمونه MHBP 5 با توجه به توضیحات ارائه شده برای شکل ۴ مورد انتظار بود. شکل ۹ سرعت تبدیل پیوندهای دوگانه را در آمیخته‌هایی با ٪۵ وزنی از پلیمرهای پرشاخه مختلف نشان می‌دهد.

همان‌طور که نتایج نشان می‌دهد، آمیخته HBP 5 بیشینه سرعت بیشتری را نسبت به آمیخته MHBP 5 نشان می‌دهد، ولی افزایش سرعت این دو آمیخته نسبت به آمیخته شاهد یکسان است. همان‌طور



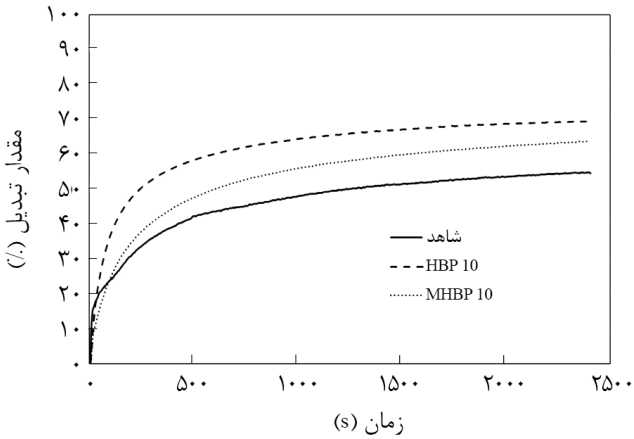
شکل ۸- مقدار تبدیل پیوندهای دوگانه نمونه شاهد و آمیخته‌های دارای ٪۵ پلیمر پرشاخه HBP و MHBP برحسب زمان پخت.



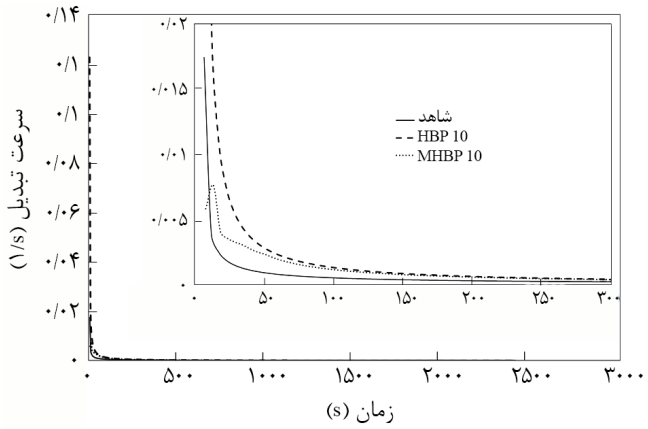
شکل ۹- سرعت تبدیل پیوندهای دوگانه نمونه شاهد و آمیخته‌های حاوی ٪۵ از پلیمرهای پرشاخه HBP و MHBP برحسب زمان پخت.

که در توضیحات مربوط به شکل ۸ بیان شد، به‌نظر می‌رسد کمتربودن مقدار تبدیل در آمیخته MHBP به علت بزرگ‌تربودن ساختارهای پرشاخه در این آمیخته نسبت به پلیمر پرشاخه HBP است. کمتربودن مقدار بیشینه سرعت در آمیخته MHBP 5 نسبت به HBP 5 تأییدی بر این موضوع است. بزرگ‌تربودن ساختار موجود در آمیخته موجب کاهش بیشتر غلظت پیوندهای دوگانه در نمونه شده و همین موضوع کاهش بیشینه سرعت را در پی دارد [۱۴،۲۵].

در شکل ۱۰ چگونگی سرعت تبدیل پیوندهای دوگانه برحسب زمان برای آمیخته‌های با ٪۱۰ از پلیمرهای پرشاخه نشان داده شده است. در این ترکیب درصد نیز آمیخته حاوی پلیمر پرشاخه HBP مقدار تبدیل بیشتری را نشان می‌دهد که علت آن پیش‌تر بیان شد. (توضیحات مربوط به شکل ۴). همچنین شکل ۱۱ مقدار تغییرات سرعت تبدیل پیوندهای دوگانه را برحسب زمان واکنش برای



شکل ۱۰- مقدار تبدیل پیوندهای دوگانه نمونه شاهد و آمیخته‌های حاوی ٪۱۰ از پلیمر پرشاخه HBP و MHBP برحسب زمان پخت.



شکل ۱۱- سرعت تبدیل پیوندهای دوگانه نمونه شاهد و آمیخته‌های حاوی ٪۱۰ از پلیمرهای پرشاخه HBP و MHBP برحسب زمان پخت.

آمیخته‌های با ٪۱۰ از پلیمرهای پرشاخه نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در این شکل نیز نمودار سرعت تغییرات آمیخته HBP 10 بیشینه سرعت بیشتری را نسبت به آمیخته MHBP 10 نشان می‌دهد. این تفاوت در شکل ۹ نیز مشاهده شد و علت آن به تفاوت اندازه‌های مولکولی دو ساختار HBP و MHBP نسبت داده شد.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، پلیمر پرشاخه H1500 برپایه پلی‌استر آمید با گروه‌های انتهایی هیدروکسیلی و حالت اصلاح شده آن با گروه‌های انتهایی از زنجیرهای اسید چرب در ترکیب‌بندی از مرکب جوهرافشان فرابنفش‌پز برای مطالعه اثر پلیمر پرشاخه بر رفتار پخت آمیخته به‌کار گرفته شد. اثر پلیمر پرشاخه بر رفتار حین پخت مرکب فرابنفش‌پز با استفاده از آزمون RT-FTIR بررسی شد. نتایج نشان داد، وجود پلیمر پرشاخه حتی بدون وجود گروه‌های شیمیایی واکنش‌پذیر نیز باعث بهبود شرایط پخت و افزایش مقدار تبدیل نهایی در شبکه پلیمری می‌شود. پلیمرهای پرشاخه با ساختار کروی‌شکل در مراحل انتهایی پخت موجب تسهیل حرکت‌های مولکولی می‌شوند. همین موضوع موجب بهبود پیشرفت پلیمرشدن در مراحل انتهایی و بیشترشدن مقدار تبدیل پیوندهای دوگانه در شبکه می‌شود. مرکب‌های حاوی پلیمر HBP مقدار تبدیل نهایی بیشتری را نسبت به مرکب‌های حاوی MHBP در ترکیب درصد ثابت نشان دادند. این نتایج نشان می‌دهد، حجم مولکولی ساختار پرشاخه به‌طور مستقیم بر مقدار تبدیل نهایی سامانه فرابنفش‌پز اثرگذار است. از آنجا که پلیمرهای پرشاخه به‌کار رفته در این سامانه فاقد گروه‌های شیمیایی واکنش‌پذیر بودند، وجود این پلیمرها موجب کاهش غلظت پیوندهای دوگانه موجود در سامانه می‌شوند که در این حالت سرعت پلیمرشدن در سامانه فرابنفش‌پز کاهش می‌یابد. بنابراین، حجیم‌تربودن پلیمرهای پرشاخه اصلاح شده و شدیدتربودن اثر کاهش غلظت پیوندهای دوگانه با وجود این پلیمرها علت کمتربودن مقدار تبدیل نهایی در این مرکب‌هاست. نتایج نشان داد، مرکب فرابنفش‌پز با ٪۵ وزنی از پلیمر پرشاخه HBP بیشترین مقدار تبدیل را دارد.

مراجع

1. Magdassi S., *The Chemistry of Ink Jet Inks,* The Hebrew University of Jerusalem, World Scientific, Singapore, 59, 6224, 2010.
2. Hancock A. and Lin L., Challenges of UV Curable Ink-Jet Printing Inks-A Formulator's Perspective, *Pigment Resin Technol*., **33**, 280-286, 2004.
3. Jafarifard S., Bastani S., Gorgani A.S., and Sari M.G., The Application of UV Curable Ink in Inkjet Printing, *J. Study Color World*, **4**, 3-12, 2014.
4. Decker C., Kinetic Study and New Applications of UV Radiation Curing, *Macromol. Rapid Commun*., **23**, 1067-1093, 2002.
5. Esen D.S., Karasu F., and Arsu N., The Investigation of Photoinitiated Polymerization of Multifunctional Acrylates with TX-BT by Photo-DSC and RT-FTIR, *Prog. Org. Coat*., **70**, 102-107, 2011.
6. Joo H.S., Park Y.J., Do H.S., Kim H.J., Song S.Y., and Choi K.Y., The Curing Performance of UV-Curable Semi-Interpenetrating Polymer Network Structured Acrylic Pressure-Sensitive Adhesives, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **21**, 575-588, 2007.
7. Sangermano M., Meier P., and Tzavalas S., Infrared Spectroscopy as a Tool to Monitor Radiation Curing, Infrared Spectroscopy, InTech, 2012.
8. Andrzejewska E., Photopolymerization Kinetics of Multifunctional Monomers, *Prog. Polym. Sci*., **26**, 605-665, 2001.
9. Tomalia D.A. and Frechet J.M.J., *Dendrimers and Other*

Dendritic Polymers, Wiley, 9780470845820, 2001.

10. Plummer C.J., Rodlert M., Bucaille J.L., Grünbauer H.J., and Månson J.A.E., Correlating the Rheological and Mechanical Response of Polyurethane Nanocomposites Containing Hyperbranched Polymers, *Polymer*, **46**, 6543-6553, 2005.
11. Mezzenga R., Boogh L., and Manson J.A.E., A Review of Dendritic Hyperbranched Polymer as Modifiers in Epoxy Composites, *Compos. Sci. Technol*., **61**, 787-795, 2001.
12. Mulkern T.J. and Tan N.C.B., Processing and Characterization of Reactive Polystyrene/Hyperbranched Polyester Blends, *Polymer*, **41**, 3193-3203, 2000.
13. Jafarifard S., Bastani S., Soleimani-Gorgani A., and Sari M.G., The Chemo-Rheological Behavior of an Acrylic Based UV-Curable Inkjet Ink: Effect of Surface Chemistry for Hyperbranched Polymers, *Prog. Org. Coat*., **90**, 399-406, 2016.
14. Wei H., Lu Y., Shi W., Yuan H., and Chen Y., UV Curing Behavior of Methacrylated Hyperbranched Poly(amine-ester)s, *J. Appl. Polym. Sci*., **80**, 51-57, 2001.
15. Zhang Y., Zhan F., and Shi W., Photopolymerization Behavior and Properties of Highly Branched Poly(thioether-urethane) Acrylates Used for UV-Curing Coatings, *Prog. Org. Coat*., **71**, 399-405, 2011.
16. Jafarifard S., Bastani S., Gorgani A.S., and Sari M.G., Investigation on Surface Modification of Hydroxyl Terminated Hyperbranched Polymer with Saturated Fatty Acid and Its Influence on Rheological Behavior of an Epoxy Diacrylate Oligomer, *Adv. Mater. New Coat*., **12**, 542-552, 2015.
17. Malmström E., Johansson M., and Hult A., The Effect of Terminal Alkyl Chains on Hyperbranched Polyesters Based on 2,2-Bis(hydroxymethyl) Propionic Acid, *Macromol. Chem. Phys.*, **197**, 3199-3207, 1996.
18. Chiou B.S. and Khan S.A., Real-Time FTIR and In Situ Rheological Studies on the UV Curing Kinetics of Thiol-ene Polymers, *Macromolecules*, **30**, 7322-7328, 1997.
19. Nebioglu A. and Soucek M.D., Reaction Kinetics and Network Characterization of UV-Curing Polyester Acrylate Inorganic/Organic Hybrids, *Eur. Polym. J*., **43**, 3325-3336, 2007.
20. Decker C. and Moussa K., Real-Time Kinetic Study of Laser-Induced Polymerization, *Am. Chem. Soc*., **22**, 4455-4462, 1989.
21. Dalle Vacche S., Geiser V., Leterrier Y., and Månson J.A.E., Time-Intensity Superposition for Photoinitiated Polymerization of Fluorinated and Hyperbranched Acrylate Nanocomposites, *Polymer*, **51**, 334-341, 2010.
22. Jancovicová V., Mikula M., Havlínová B., and Jakubíková Z., Influence of UV-Curing Conditions on Polymerization Kinetics and Gloss of Urethane Acrylate Coatings, *Prog. Org. Coat*., **76**, 432-438, 2012.
23. Ganjaee Sari M., Stribeck N., Moradian S., Zeinolebadi A., Bastani S., Botta S., and Bakhshandeh E., Dynamic Mechanical Behavior and Nanostructure Morphology of Hyperbranched-Modified Polypropylene Blends, *Polym. Int*., **63**, 195-205, 2014.
24. Shokrolahi F., Mahdavian A.R., and Shokrollahi P., Cure Kinetics of Epoxy-Novolac Resin Containing Tetrabromo-Bisphenol-A as a Flame Retardant by Isothermal Calorimetry Method, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persin)*, **26**, 537-547, 2013.
25. Li T., Qin H., Liu Y., Zhong X., Yu Y., and Serra A., Hyperbranched Polyester as Additives Infilled and Unfilled Epoxy-Novolac Systems, *Polymer*, **53**, 5864-5872, 2012.
26. Cho J.D., Ju H.T., and Hong J.W., Photocuring Kinetics of UV-Initiated Free-Radical Photopolymerizations with and without Silica Nanoparticles, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem*., **43**, 658-670, 2005.
27. Mohseni M., Bastani S., and Jannesari A., Influence of Silane Structure on Curing Behavior and Surface Properties of Sol–Gel Based UV-Curable Organic–Inorganic Hybrid Coatings, *Prog. Org. Coat*., **77**, 1191-1199, 2014.
28. Kardar P., Ebrahimi M., and Bastani S., Curing Behaviour and Mechanical Properties of Pigmented UV-Curable Epoxy Acrylate Coatings, *Pigment Resin Technol*., **43**, 177-184, 2014.