

روشی نو برای تهیه رزین آلکید آبکاه با پایداری آبکافتی زیاد

Novel Synthesis of Water-reducible Alkyd Resin with High Hydrolytic Stability

اسماعیل اکبری نژاد^۱، مرتضی ابراهیمی^{۲*}، سید محمود کثیریها^۲، منوچهر خراسانی^۲
۱- تهران، پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده حفاظت صنعتی و محیط زیست، گروه خوردگی و مواد،

واحد پژوهش خوردگی، صندوق پستی ۱۸۷۴۵/۴۱۶۳

۲- تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۱۵۸۱۷۵/۴۴۱۳

دریافت: ۸۴/۷/۱۲، پذیرش: ۸۵/۷/۲۲

چکیده

آبکافت پیوندهای استری یکی از مهمترین معایب رزینهای آلکید و پلی استر آبکاه است. شکسته شدن پیوندهای استری رزین در مجاورت آب منجر به کاهش جرم مولکولی و در نتیجه کاهش خواص پوششی آن می شود. در این پژوهش، به منظور تهیه رزین آلکید آبکاه با پایداری آبکافتی زیاد، از کوپلیمرهای آکرلیلی پلی اسید به عنوان دی و تری اسیدهای مصرفی استفاده شد. از واکنش پلی ال و اسید چرب، محصول مونوگلیسریدی مناسب و از واکنش مونوگلیسرید و کوپلیمر آکرلیلی پلی اسید، رزین آلکید آبکاه بدست آمد. اثر عوامل مختلف فرایندی شامل عدد اسیدی کوپلیمر آکرلیلی، طول روغن، نوع آمین و درصد خنثی سازی بر خواص رزین نهایی بررسی شد. با بررسی واکنش پذیری کوپلیمر آکرلیلی با مونوگلیسرید و ارزیابی خواص رزین نهایی، عدد اسیدی بهینه کوپلیمر آکرلیلی برابر ۱۳۵ و طول روغن رزین نهایی برابر ۲۵ معین شد. نتایج نشان می دهد استفاده از دی اتانول آمین باعث تهیه رزینی با ثبات آبکافتی بیشتر نسبت به تری اتیل آمین می شود. با اندازه گیری پایداری رزین آبکاه، مقدار خنثی سازی بهینه حدود ۵۰ درصد بدست آمد. رزین تهیه شده ثبات آبکافتی زیادی دارد، بعد از چهار ماه انبارداری، عدد اسیدی آن به مقدار ۲۳/۵ درصد افزایش می یابد.

واژه های کلیدی

پایداری آبکافتی، رزین آلکید،
آبکاه، کوپلیمر آکرلیلی،
دی اتانول آمین

مقدمه

گروههای کربوکسیل در زنجیر پلیمر است. در مرحله بعد، این گروهها به وسیله ماده ای قلبایی مناسب (مانند آمینها) خنثی شده تا رزین به نمک تبدیل شود. نمک حاصل بر حسب عدد اسیدی و جرم مولکولی به طور کامل در آب حل شده یا

تهیه رزینهای آلکید آبکاه (water reducible) به روش قرار دادن گروههای قطبی در زنجیر پلیمر، سپس خنثی کردن این گروهها و تشکیل نمک امکان پذیر است [۱،۲]. یکی از مهمترین روشهای تهیه رزین آلکید آبکاه قرار دادن

Key Words

hydrolytic stability, alkyd resin,
water reducible, acrylic copolymer,
diethanolamine

به شکل امولسیون و کلویید در می آید [۳].

رزینهایی که با این روش تهیه می شوند، با وجود داشتن خواص کاربردی مناسب [۴-۸] ثبات آبکافتی کمی داشته [۹] و آبکافت پیوندهای استری در تماس با آب منجر به کاهش جرم مولکولی و خواص پوششی آنها می شود (واکنش (۱)):



آبکافت پیوندهای استری در محیطهای اسیدی و قلیایی با ساز و کارهای متفاوتی انجام می شود. آبکافت در شرایط اسیدی، یک واکنش جانشینی الکترون دوست و برگشت پذیر است، به شکل کلی واکنش (۲) نشان داده می شود [۱۰]:



آبکافت در شرایط قلیایی، یک واکنش جانشینی هسته دوست و برگشت ناپذیر است و با توجه به این که محیط در برگیرنده این رزینها قلیایی است، آبکافت در شرایط قلیایی واکنش اصلی است. این واکنش به شکل کلی زیر نشان داده می شود [۱۰]:



طبق پژوهشهای انجام شده [۹]، مهمترین عوامل مؤثر بر آبکافت پیوندهای استری شامل ممانعت فضایی اطراف پیوند استری و قرار گرفتن گروههای هسته دوست در مجاورت آن است.

بر این اساس و با استفاده از عوامل مؤثر بر دو عامل یاد شده، پژوهشگران متعددی در زمینه تهیه رزین آلکید و پلی استر آبکاه با ثبات آبکافتی زیاد تحقیق کرده اند [۱۱-۲۲]. یکی از مناسبترین روشهای افزایش ثبات آبکافتی رزینهای آلکید، استفاده از مونومرهای آکرلیلی در ساختار رزین است [۱۵-۲۲]. از بین روشهای مختلف اصلاح رزین آلکید با مونومرهای آکرلیلی، استفاده از روش پلیمر شدن تراکمی کوپلیمر آکرلیلی پلی اسید و محصول مونوگلیسریدی بر سایر روشها برتری دارد. این روش دارای مزایای زیر است [۲۲]:

- با توجه به آنکه گروههای کربوکسیل رزین نهایی روی زنجیر آکرلیلی قرار دارند. بنابراین، می توان با انتخاب مونومرهای آکرلیلی مناسب فاصله بین این گروهها و پیوند استری و در نتیجه پایداری آبکافتی رزین نهایی را افزایش داد.
- امکان تولید رزین آلکید با قابلیت شبکه ای شدن زیاد وجود دارد.

این امر به دلیل افزایش عاملیت زنجیر آکرلیلی است. - تغییر ساختار کوپلیمر آکرلیلی از جمله جرم مولکولی، T_g و عاملیت می تواند منجر به تولید رزین آلکید با خواص متنوع شود.
- به دلیل تهیه کوپلیمر آکرلیلی در مرحله ای جداگانه و سپس واکنش با محصول مونوگلیسریدی، امکان کنترل کیفیت محصولات میانی بیشتر بوده، در نتیجه تکرارپذیری فرایند تولید بیشتر می شود.

بنابراین، با توجه به مزایای اصلاح رزین آلکید با مونومرهای آکرلیلی در سالهای اخیر تلاشهای زیادی برای رسیدن به این هدف انجام شده است [۲۳-۱۵]. به تازگی استفاده از مونومرهای آکرلیلی برای افزایش سرعت خشک شدن، انعطاف پذیری، مقاومت در برابر ضربه و مقاومت شیمیایی رزینهای آلکید گزارش شده است [۲۴]. در این پژوهش، با استفاده از این فن، ثبات آبکافتی رزین آلکید آبکاه بهبود داده شد. مطالعات و بررسیهای اولیه نشان می دهد که طول روغن، عدد اسیدی کوپلیمر، عدد اسیدی نهایی، نوع و درصد آمین مصرفی برای خنثی کردن، مهمترین عوامل مؤثر بر واکنش پذیری و خواص رزین نهایی هستند. بنابراین، سعی شد با تغییر عوامل یاد شده رزینی با خواص کاربردی مناسب (با تأکید بر خاصیت پایداری آبکافتی) تهیه شود.

تجربی

مواد

در این پژوهش، برای تهیه کوپلیمر آکرلیلی اولیه از مونومرهای متیل متاکریلات (MMA) با خلوص بیشتر از ۹۹/۹ درصد، بوتیل متاکریلات (BMA)، آکرلیک اسید (AA) و متاکریلیک اسید (MAA) با خلوص بیشتر از ۹۹/۵ درصد ساخت شرکت ICI استفاده شد. همچنین، خمیر ۵۰ درصد وزنی بنزوئیل پروکسید در بوتیل استات ساخت شرکت Mitsui به عنوان آغازگر، ۱ - دودکان تیول با خلوص بیشتر از ۹۸ درصد ساخت شرکت Chevron Phillips به عنوان عامل انتقال زنجیر، تری متیلول پروپان (TMP) با خلوص ۹۷/۵ درصد ساخت شرکت Perstrop و اسید چرب سویا با خلوص بیشتر از ۹۸ درصد محصول شرکت پاکسان برای تهیه مونوگلیسرید بکار گرفته شد.

حلال بوتیل استات با خلوص بیش از ۹۸ درصد از شرکت چوبینه طوس تهیه شد. از تری اتیل آمین (TEA) با خلوص ۹۸ درصد ساخت شرکت Mitsubishi و دی اتانول آمین (DEA) با خلوص ۹۸ درصد ساخت شرکت پتروشیمی اراک برای خنثی کردن استفاده شد. برای رقیق کردن رزین، آب مقطر نوع III طبق استاندارد ASTM D1۱۹۳ و بوتیل گلیکول با خلوص ۹۹ درصد ساخت شرکت Caldic و به منظور

تهیه مونوگلیسرید

تهیه مونوگلیسرید با استفاده از اسید چرب سویا و تری متیلول پروپان به روش حلالی در دمای 220°C انجام شد. عدد اسیدی مواد داخل راکتور به عنوان معیار پیشرفت واکنش در نظر گرفته شد. هنگامی که عدد اسیدی مخلوط داخل راکتور به کمتر از ۵ کاهش یابد، واکنش متوقف می شود. برای اطمینان از تهیه مونوگلیسرید مورد نیاز، انحلال پذیری یک حجم از مخلوط داخل راکتور در دو حجم متانول بررسی شد. در این مرحله نیز بوتیل استات (۶ درصد وزنی نسبت به مواد داخل راکتور) به عنوان حلال استفاده شد.

تهیه رزین آلکید آبکاه

واکنش تهیه رزین آلکید نیز به روش پلیمر شدن در محلول و با استفاده از بوتیل استات در راکتور شیشه ای پنج دهانه مجهز به همزن مکانیکی، چگالنده بازروانی، جداکننده آب، دماسنج و پوشش گرمایی، در جو گاز خنثی (نیتروژن) و دمای 210°C انجام شد. برای کنترل واکنش، در فواصل زمانی مشخص (هر ۳۰ min) از راکتور نمونه گیری شده، عدد اسیدی نمونه معین شد. هنگامی که عدد اسیدی رزین به محدوده ۴۰-۵۰ رسید (لازم به ذکر است که این محدوده برای رزینهای آلکید آبکاه مناسب است [۳])، با کاهش دمای راکتور، واکنش متوقف شد. هنگامی که دمای مواد داخل راکتور به کمتر از 100°C رسید، با افزایش مقدار لازم از حلال بوتیل گلیکول، محتوی جامد رزین نهایی به ۶۰ درصد کاهش داده شد. عملیات خنثی کردن رزینهای تهیه شده، با استفاده از TEA و DEA و به کمک همزن مغناطیسی با دور ثابت (۲۰ rpm) انجام شد. متغیرهای مورد بررسی در این بخش شامل عدد اسیدی کاپلیمر آکریلی (۴ سطح)، طول روغن (۴ سطح)، عدد اسیدی رزین نهایی (۲ سطح)، نوع عامل خنثی کننده (۲ سطح) و درصد خنثی سازی (۵ سطح) است. فرمولبندی رزینهای تهیه شده و شرایط دمایی واکنش در جدول ۲ ارائه شده است.

تعیین عدد اسیدی از پتاسیم هیدروکسید نوع آزمایشگاهی Merck با خلوص ۸۵ درصد استفاده شد. خشک کنهای سرب، کلسیم و کبالت با بنیان آلی اکتات و درصد یون فلزی به ترتیب برابر ۳۲، ۵ و ۱۰ از محصولات شرکت شیمی رزین، عامل یکنواخت کننده سطح (BYK-۳۴۶) و عامل ضدکف (BYK-۸۰) نوع آزمایشگاهی ساخت شرکت BYK در فرمولبندی لاک هواخشک بکار گرفته شد.

دستگاهها

در این پژوهش، از راکتورهای شیشه ای چهار دهانه و پنج دهانه پیرکس مجهز به همزن مکانیکی، دستگاههای سختی سنج آونگی، تعیین زمان خشک شدن و تعیین انعطاف پذیری ساخت شرکت Erichsen استفاده شد. دستگاه کروماتوگرافی ژل تراوایی (GPC) مدل ۱۵۰C ساخت شرکت Water نیز برای تعیین جرم مولکولی رزین حاصل بکار گرفته شد.

روشها

تهیه کاپلیمر آکریلی

کاپلیمر آکریلی به روش پلیمر شدن در محلول تهیه شد. واکنش پلیمر شدن در راکتور شیشه ای مجهز به همزن مکانیکی، چگالنده بازروانی، جداکننده و دماسنج انجام شد. ابتدا، بوتیل استات (به مقدار ۵۰ درصد وزن کل) وارد راکتور شد و بعد از رسیدن دمای راکتور به 104°C ، ورود مونومرها، آغازگر و عامل انتقال زنجیر شروع و طی ۳ h و با ثابت نگه داشتن دما کلیه مواد به راکتور افزوده شدند. دمای انجام واکنش، مقدار آغازگر و عامل انتقال زنجیر طوری تنظیم شد که کاپلیمری با جرم مولکولی متوسط عددی حدود ۳۵۰۰ تا ۵۰۰۰ حاصل شود [۲۵، ۲۶]. زمان پایان واکنش به روش اندازه گیری درصد جامد وزنی محصول داخل راکتور معین شد. واکنش تا رسیدن به درصد تبدیل بیشتر از ۹۹ درصد ادامه یافت. فرمولبندی کاپلیمرهای تهیه شده و شرایط واکنش در جدول ۱ آمده است.

جدول ۱ فرمولبندی و خواص کاپلیمرهای آکریلی تهیه شده.

عدد اسیدی کاپلیمر	دمای واکنش ($^{\circ}\text{C}$)	عامل انتقال زنجیر (%)	آغازگر (%)	درصد جرمی مونومرهای مصرفی				نمونه
				MAA	AA	BMA	MMA	
۱۲۸	۱۰۴	۳	۴	۱۱/۲	۶/۴	۳۸	۴۴/۵	A _۱
۱۷۸	۱۰۴	۳	۴	۱۵/۴۵	۸/۶۵	۳۰	۴۶	A _۲
۱۴۵	۱۰۴	۳	۴	۱۲/۸	۷/۲	۳۶/۸	۴۳/۲	A _۳
۱۳۵	۱۰۴	۳	۴	۱۱/۹	۶/۶	۳۷/۵۵	۴۳/۹۵	A _۴

جدول ۳ فهرست آزمونهای مکانیکی و شیمیایی استفاده شده برای تعیین خواص رزین آلکید.

روش استاندارد ASTM	خاصیت
D ۴۳۶۶	سختی فیلم (تعداد نوسان)
D ۵۲۳	براقیت در زاویه ۲۰ درجه
D ۵۳۶۶	چسبندگی
D ۱۶۴۴	زمان سخت شدن
D ۲۷۹۴	مقاومت در برابر ضربه مستقیم
D ۵۲۲	مقاومت در برابر خمش
D ۵۴۰۲	مقاومت در برابر اتیل متیل کتون (MEK)

بررسی تغییرات عدد اسیدی کوپلیمر آکریلی با گذشت زمان

کوپلیمرهای آکریلی بدست آمده به کمک دی اتانول آمین به مقدار ۵۰ درصد ($\alpha = 50$) خنثی شده، بعد از رقیق شدن با آب تغییرات عدد اسیدی آنها با گذشت زمان اندازه گیری شد. این کار برای اطمینان از اینکه این کوپلیمرها دارای ثبات آبکافتی زیاد به منظور استفاده در تهیه رزین آلکید باشند، انجام شد. نتایج نشان می دهد که این کوپلیمرها دارای پایداری آبکافتی زیادی هستند. به عنوان نمونه نتایج حاصل از تغییرات عدد اسیدی کوپلیمر A۴ در شکل ۱ ارائه شده است. همان طور که مشاهده می شود، پایداری کوپلیمر آکریلی در برابر آبکافت در حد عالی بوده، به طوری که با گذشت ۵ ماه عدد اسیدی آن به کمتر از ۵ درصد افزایش یافته است. بنابراین، استفاده از آنها برای افزایش ثبات آبکافتی رزین آلکید منطقی بنظر می رسد و در صورت استفاده در ساختار رزین آلکید، ثبات آبکافتی رزین نهایی افزایش خواهد یافت. بنابراین، در ادامه سعی شد با استفاده از کوپلیمرهای آکریلی تهیه شده در مرحله اول (کوپلیمرهای A۴-A۱) و بهینه سازی سایر متغیرها از قبیل طول روغن، عدد اسیدی نهایی، نوع آمین و درصد خنثی سازی، رزینی با خواص کاربردی مناسب تهیه شود. همچنین، نتایج نشان می دهد که آبکافت کوپلیمر آکریلی اثر کمی بر تغییرات عدد اسیدی در آزمون تعیین پایداری آبکافتی رزین آلکید اصلاح شده دارد.

بررسی اثر طول روغن بر چگونگی تهیه و خواص رزین

طول روغن رزین آلکید که به شکل معادله (۱) تعریف می شود [۸]، به طور مستقیم بر عاملیت متوسط سامانه که از مهمترین عوامل مؤثر در کنترل واکنش پلیمر شدن تراکمی است اثر می گذارد. برای بررسی اثر طول روغن بر واکنش پذیری سامانه و تعیین طول روغن مناسب برای رسیدن به خواص مطلوب و جلوگیری از ژل شدن سامانه، با استفاده از کوپلیمر آکریلی با عدد اسیدی ۱۲۸ (کوپلیمر A۱) و مونوگلیسرید دارای

تعیین خواص رزین آلکید آبکاه

به منظور تعیین اثر متغیرهای مختلف بر ثبات آبکافتی رزین نهایی، عدد اسیدی رزینهای رقیق شده (۲۰ درصد جامد) با مخلوط ۹۰ به ۱۰ وزنی از آب و بوتیل گلیکول در فواصل زمانی مشخص و مطابق روش استاندارد ASTM D ۱۶۳۹ معین شد. گراندروی رزینها نیز به روش گاردنر مطابق استاندارد ASTM D ۱۵۴۵ بدست آمد. در پایان برای اطمینان از کارایی رزین تهیه شده، خواص مکانیکی و شیمیایی لاک هوا خشک بر پایه این رزین نیز معین شد. در جدول ۳ فهرست آزمونها و روش استاندارد مورد استفاده بیان شده است.

تعیین جرم مولکولی کوپلیمر آکریلی و رزین آلکید

تعیین جرم مولکولی کوپلیمر آکریلی و رزین آلکید نهایی به کمک روش کروماتوگرافی ژل تراوایی (GPC) انجام شد. برای این منظور ۶۰ mg از نمونه در حلال تترا هیدروفوران حل و با استفاده از این دستگاه جرم مولکولی نمونه معین شد.

نتایج و بحث

شایان ذکر است که برای بررسی پایداری آبکافتی رزینهای آلکید و پلی استرها دو روش اندازه گیری pH و عدد اسیدی مرسوم است. از این میان آزمون عدد اسیدی معتبرتر است، زیرا با تبخیر آمین pH سامانه تغییر می کند.

جدول ۲ مشخصات رزینهای آلکید تهیه شده.

نمونه	کوپلیمر آکریلی مصرفی	طول روغن	دمای واکنش (°C)	عدد اسیدی
R _۱	A _۱	۲۵	۲۱۰	۵۰
R _۲	A _۱	۳۰	۲۱۰	۴۸/۹
R _۳	A _۱	۳۵	۲۱۰	۵۰/۱
R _۴	A _۱	۴۰	۲۱۰	ژل
R _۵	A _۲	۳۰	۲۱۰	ژل
R _۶	A _۳	۳۰	۲۱۰	۵۰/۲
R _۷	A _۳	۲۵	۲۱۰	ژل
R _۸	A _۴	۲۵	۲۱۰	۴۲
R _۹	A _۴	۲۵	۲۱۰	۵۰

می یابد در واقع مقداری از مونوگلیسرید به شکل واکنش نداده در سامانه باقی مانده، به عنوان نرم کننده عمل کرده، باعث نرم شدن فیلم می شود.

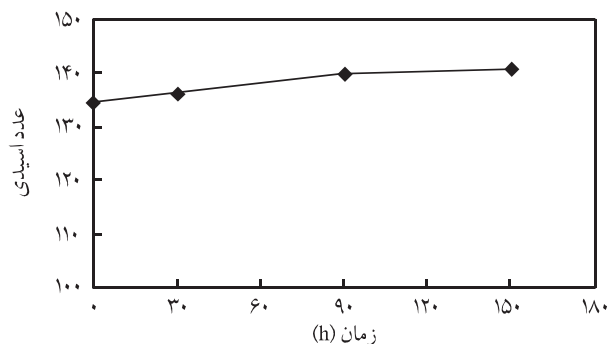
بررسی اثر عدد اسیدی کوپلیمر آکریلی بر چگونگی تهیه و خواص رزین

در این قسمت چگونگی اثر مقدار عاملیت (عدد اسیدی) کوپلیمر آکریلی بر تهیه و خواص رزین نهایی بررسی شد. ابتدا کوپلیمر آکریلی دارای عدد اسیدی ۱۲۸ با مونوگلیسرید وارد واکنش شد که نتیجه آن سنتز رزین نهایی نرم بود که این امر به واسطه عدم واکنش کامل مونوگلیسرید است.

برای حل این مشکل از کوپلیمر آکریلی با عدد اسیدی بیشتر (عدد اسیدی برابر ۱۷۸) استفاده شد. با استفاده از این کوپلیمر، رزینی با طول روغن ۳۰ و عدد اسیدی حدود ۵۰ تهیه شد (رزین R۵ در جدول ۲). با توجه به عاملیت زیاد کوپلیمر آکریلی واکنش پذیری بسیار زیاد بوده، رزین تهیه شده با این کوپلیمر (رزین R۵ بعد از گذشت ۳۰ min) در دمای ۲۱۰°C و قبل از اندازه گیری عدد اسیدی ژل شد. در مراحل بعدی از دو کوپلیمر آکریلی با عدد اسیدی ۱۳۵ و ۱۴۵ (کوپلیمرهای A۳ و A۴ در جدول ۱) برای تهیه رزین استفاده شد. برای کوپلیمر آکریلی با عدد اسیدی ۱۴۵ (کوپلیمر A۳) رزینهایی با طول روغن ۳۰ و ۲۵ تهیه شد (رزینهای R۶ و R۷ در جدول ۲). در این حالت نیز به دلیل عدد اسیدی زیاد کوپلیمر آکریلی، کنترل واکنش مشکل بوده، رزین با طول روغن ۲۵ (رزین R۷ در جدول ۲) قبل از رسیدن به عدد اسیدی ۵۰ ژل شد و رزین با طول روغن ۳۰ (رزین R۶ در جدول ۲) نیز نرم بود (سختی B۴) و بوی روغن آن نشان دهنده باقی ماندن مونوگلیسرید اضافی در محیط واکنش بود. با توجه به نتایج بدست آمده از رزینهای تهیه شده با کوپلیمرهای با اعداد اسیدی مختلف در مراحل بعدی از کوپلیمری با عدد اسیدی ۱۳۵ برای تهیه رزین آلکید استفاده شد و رزینهایی با طول روغن ۲۵ (رزینهای R۸ و R۹ در جدول ۲) تهیه و خواص کاربردی این رزینها بررسی شد. نتایج حاصل از بررسی اثر عدد اسیدی کوپلیمر آکریلی بر خواص رزین نهایی، به شکل خلاصه در جدول ۴ آمده است.

بررسی اثر عدد اسیدی نهایی بر خواص رزین

عدد اسیدی نهایی تعیین کننده مقدار پیشرفت واکنش بین رزین آکریلی کربوکسیل دار و مونوگلیسرید است. هر چه عدد اسیدی کمتر باشد به معنی مقدار پیشرفت بیشتر واکنش خواهد بود. از طرفی، به علت جلوگیری از ژل شدن رزین و نیز حفظ تعداد کافی از گروههای کربوکسیل روی رزین (برای خنثی کردن با آمین)، کاهش بیش از حد عدد اسیدی نیز ممکن نیست. با توجه به این توضیحات برای تعیین عدد اسیدی بهینه، دو نمونه رزین با فرمولبندی اولیه کاملاً مشابه و عدد

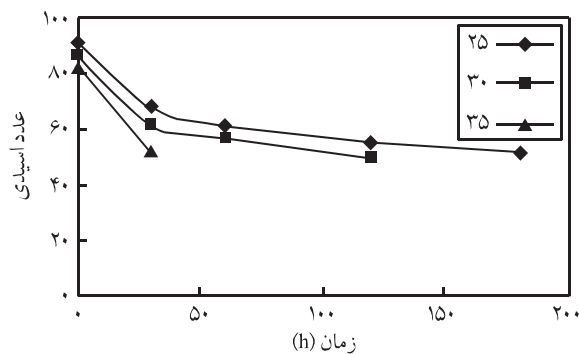


شکل ۱ تغییرات عدد اسیدی کوپلیمر آکریلی آبکاه با گذشت زمان (کوپلیمر A۴ و آمین DEA).

عدد اسیدی حدود ۵ رزینهایی با طول روغن ۲۵، ۳۰، ۳۵ و ۴۰ تهیه شد (رزینهای R۴-R۱ در جدول ۲) و تغییرات عدد اسیدی سامانه به هنگام تهیه اندازه گیری شد (شکل ۲).

$$\text{وزن اسید چرب } \times 7.04 = \frac{\text{وزن آلکید - آب آزاد شده}}{\text{طول روغن}} \quad (1)$$

همان طور که در شکل ۲ نشان داده شده است با افزایش طول روغن، عدد اسیدی اولیه سامانه کاهش یافته، زمان دستیابی به عدد اسیدی نهایی کم می شود. در مورد رزین با طول روغن ۴۰ تغییر عدد اسیدی خیلی سریع بود و بعد از گذشت ۱۵ min از شروع واکنش و قبل از اندازه گیری عدد اسیدی، رزین ژل شد. در مورد رزینهای با طول روغن ۳۰، ۲۵ تا ۳۵ رسیدن به عدد اسیدی حدود ۵۰ که برای تهیه رزین مورد نظر لازم است، واکنش پیشرفت کرده و سامانه ژل نشد. از طرفی با توجه به اینکه عدد اسیدی نهایی در تمامی طول روغنها ثابت است، وقتی طول روغن افزایش



شکل ۲ اثر طول روغن بر منحنی تغییرات عدد اسیدی رزین آلکید به هنگام تهیه (رزینهای R۳-R۱).

جدول ۵ اثر درصد خنثی سازی بر ثبات آبکافتی رزین آبکاه (رزین R_۸، آمین DEA).

$\alpha = 75$	$\alpha = 50$	$\alpha = 25$	عدد اسیدی (mgKOH/g)
۴۲	۴۲	۴۲	عدد اسیدی اولیه
۴۷/۱۳	۴۶/۸	۴۶/۲۸	۱۴ روز
دوفاز	۵۰/۱۶	۴۹/۰۶	۵۰ روز
-	۵۱/۵۷	۵۰	۹۰ روز
-	۵۱/۶۹	رسوب	۱۲۰ روز
$\alpha = 75$	$\alpha = 50$	$\alpha = 25$	تغییرات عدد اسیدی (درصد)
۱۲/۲۱	۱۷/۴	۱۰/۱۹	۱۴ روز
-	۱۹/۴	۱۶/۱۸	۵۰ روز
-	۲۲/۸	۱۹	۹۰ روز
-	۲۳/۵	-	۱۲۰ روز

اسیدی و خواص ظاهری ذرات پراکنده بدست آمده طی مدت ۱۲۰ روز اندازه گیری شد (جدول ۵). همان طور که مشاهده می شود، افزایش درصد خنثی سازی باعث افزایش سرعت آبکافت و در نتیجه، دوفازی شدن رزین می شود. از طرف دیگر، در درصدهای کم خنثی سازی ($\alpha < 25$) نیز به علت بزرگ بودن اندازه ذرات بعد از مدتی رسوب تشکیل می شود. با توجه به نتایج ارائه شده در جدول ۶، درصد خنثی سازی برابر ۵۰ ($\alpha = 50$) برای خنثی کردن رزین مناسب است. در این شرایط pH محیط بین ۸-۹ بوده، عدد اسیدی سامانه پس از ۱۲۰ روز ماندگاری به مقدار ۲۳/۵ درصد افزایش یافت.

اثر نوع آمین خنثی کننده بر پایداری رزین در آب

برای بررسی اثر نوع آمین خنثی کننده بر ثبات آبکافتی، رزین R_۸ با استفاده از تری اتیل آمین و دی اتانول آمین با درصدهای مختلف به طور جداگانه خنثی و تغییرات عدد اسیدی نمونه های مختلف، بعد از رقیق کردن با آب و گذشت دو هفته اندازه گیری شد (جدول ۶).

جدول ۶ اثر نوع و درصد آمین خنثی کننده بر ثبات آبکافتی رزین (درصد افزایش عدد اسیدی بعد از دو هفته، رزین R_۸).

$\alpha = 75$	$\alpha = 50$	$\alpha = 40$	$\alpha = 25$	نوع آمین
۱۲/۲۱	۱۷/۴	۱۰/۹	۱۰/۱۹	DEA
۲۵/۱	۱۹/۶۷	۱۸/۱۸	رسوب	TEA

جدول ۴ بررسی اثر عدد اسیدی بر واکنش پذیری و کنترل واکنش تهیه رزین آکاید.

نتایج بدست آمده	عدد اسیدی کوپلیمر آکریلی
کنترل واکنش به راحتی انجام می شود، ولی به علت کامل نشدن واکنش بین مونوگلیسرید و کوپلیمر، رزین بدست آمده نرم است.	۱۲۸
کنترل واکنش راحت بوده، می توان با تغییر عدد اسیدی رزین نهایی به خواص مطلوب رسید. برای این مرحله اگر واکنش تا رسیدن به عدد اسیدی حدود ۴۵-۵۰ پیشرفت کند رزین خواص مطلوبی خواهد داشت.	۱۳۵
کنترل واکنش نسبتاً مشکل است و در مورد رزین با طول روغن ۲۵ قبل از رسیدن به محدوده اسیدی قابل قبول (حدود ۵۰) رزین ژل شد.	۱۴۵
واکنش به شدت غیر قابل کنترل بوده، در عدد اسیدی زیاد رزین ژل شد.	۱۷۸

اسیدی نهایی برابر ۴۲ و ۵۰ تهیه شدند (نمونه های R_۸ و R_۹ در جدول ۲). علاوه بر اندازه گیری گرانی و سختی فیلم دو نمونه رزین، ثبات آبکافتی آنها نیز اندازه گیری شد. نتایج نشان می دهد که با کاهش عدد اسیدی رزین، گرانی رزین از ۶ به ۷٪ افزایش می یابد. علاوه بر این با پیشرفت بیشتر واکنش و کاهش عدد اسیدی، سختی رزین نهایی از ۱H به ۲H افزایش یافت. اما، پایداری ظاهری رزین خنثی شده در آب کاهش یافت که در ادامه علت آن به تفصیل توضیح داده خواهد شد.

عوامل مؤثر بر پایداری آبکافتی رزین

اثر درصد خنثی سازی بر پایداری رزین در آب

درصد خنثی سازی (α) بیانگر مقدار آمین مصرفی برای خنثی کردن رزین است. هر چه مقدار آمین مصرفی بیشتر باشد، رزین راحت تر با آب رقیق شده، اندازه ذرات امولسیون تشکیل شده کوچکتر می شود. از طرفی، افزودن مقدار زیاد آمین، باعث افزایش pH محیط شده که آن هم سبب افزایش سرعت آبکافت پیوندهای استری می شود. اگر مقدار آمین مصرفی برای خنثی کردن رزین کمتر از حد معینی باشد، اندازه ذرات پراکنده بسیار بزرگ شده، منجر به رسوب آنها می شود. برای تعیین درصد خنثی سازی مناسب، رزین R_۸ با استفاده از دی اتانول آمین و درصدهای مختلف خنثی و سپس با آب رقیق شد و تغییرات عدد

آبکافت پیوندهای استری کاهش یابد. این عمل با ایجاد گروههای کربوکسیل در پیکره کوپلیمر آکریلی میسر شد. برای بررسی اثر عدد اسیدی نهایی بر پایداری آبکافتی رزین، عدد اسیدی دو رزین R_8 و R_9 بعد از ۵۰ درصد خنثی سازی ($\alpha = 50$) و رقیق کردن با آب و گذشت یک ماه، اندازه گیری شد. چنان که در شکل ۳ مشاهده می شود، رزین با عدد اسیدی ۵۰ کمتر از رزین با عدد اسیدی ۴۲ افزایش نشان می دهد. این نکته بسیار جالب است چون با توجه به اثر گروههای اسیدی که باعث کاهش مقاومت گروه استری در مجاورت آب می شوند در ابتدا بنظر می رسد که هر چه عدد اسیدی کمتر انتخاب شود ثبات آبکافتی افزایش می یابد، حال آنکه نتایج دقیقاً عکس این مطلب را نشان می دهد. برای توجیه این پدیده می توان گفت که در این روش، گروههای اسیدی موجود در رزین روی کوپلیمر آکریلی قرار گرفته اند و با توجه به فاصله آنها با گروههای استری اثر کاتالیزوری این گروهها از بین رفته است. از طرفی، کاهش عدد اسیدی رزین نهایی به معنای پیشرفت بیشتر واکنش بین مونوگلیسرید و کوپلیمر آکریلی بوده و در نتیجه تعداد گروههای استری که می توانند در مجاورت آب آبکافت شوند، افزایش می یابد.

ارزیابی خواص رزین تهیه شده

پایداری آبکافتی رزین تهیه شده در این پژوهش، با نتایج گزارش شده توسط سایر پژوهشگران که از روشهای دیگر برای تهیه رزین آلکید آبکاه استفاده کرده اند، مقایسه شد. همان طور که در جدول ۷ مشاهده می شود، پایداری آبکافتی رزین بدست آمده، از رزینهای آلکید تهیه شده توسط پژوهشگران دیگر بیشتر است.

به منظور شناسایی رزین و ارزیابی خواص کاربردی آن، جرم مولکولی، ثبات آبکافتی و خواص کاربردی لاک هوا خشک بر پایه مناسبترین رزین آلکید تهیه شده در این پژوهش (رزین R_8) معین شد. نمودار حاصل از تعیین جرم مولکولی این رزین، در شکل ۴ نشان داده شده است. از مقایسه این شکل با نمودار مربوط به GPC کوپلیمر

جدول ۷ مقایسه ثبات آبکافتی رزین تهیه شده در این پژوهش و رزینهای سنتز شده توسط سایر پژوهشگران.

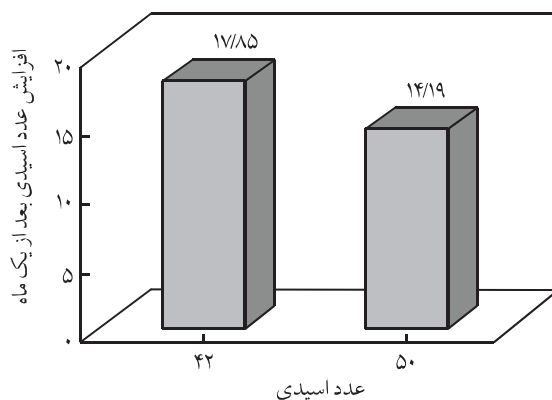
مرجع	درصد افزایش عدد اسیدی بعد از دو هفته	روش تهیه
۱۱	۳۷/۲۵	استفاده از TMA
۱۳	۱۸/۱	استفاده از ۱، ۴ - سیکلو هگزان دی کربوکسیلیک اسید
-	۱۷/۴	رزین تهیه شده در این پژوهش

استفاده از تری اتیل آمین در تمامی درصدهای خنثی سازی نسبت به دی اتانول آمین موجب کاهش ثبات آبکافتی ذرات پراکنده حاصل شده که دلیل آن قدرت قلیایی بیشتری تری اتیل آمین است.

مشاهده چشمی نمونه های با درصد خنثی سازی ثابت برای دو آمین مختلف نیز مشخص کرد که استفاده از دی اتانول آمین موجب تولید ذرات پراکنده شفافتر (اندازه ذرات کمتر) می شود. در مورد تری اتیل آمین، نمونه های با درصد خنثی سازی ۱۵ و ۲۵ به هیچ وجه پایدار نبودند و نمونه با $\alpha = 10$ بلافاصله بعد از قطع همزدن رسوب کرد و در نمونه با $\alpha = 25$ نیز بعد از یک هفته رسوبی غیر قابل برگشت ایجاد شد. این در حالی بود که در نمونه های خنثی شده با دی اتانول آمین حتی با درصد خنثی سازی $\alpha = 10$ نیز رزین تا یک هفته پایدار ماند. علت بروز این پدیده وجود گروههای هیدروکسیل در دی اتانول آمین است که با ایجاد پیوندهای هیدروژنی با آب و پیوند قطبی با رزین به عنوان سازگار کننده عمل کرده، باعث پایداری بهتر رزین در آب می شود. با توجه به نتایج یاد شده، استفاده از دی اتانول آمین برای تولید رزین با پایداری آبکافتی زیاد مناسبتر از تری اتیل آمین است. با توجه به اینکه افزایش مقدار آمین باعث افزایش سرعت آبکافت رزین می شود و آمینها ترکیبات آلی فراری هستند که باعث افزایش محتوی مواد فرار آلی (volatile organic compound, VOC) می شوند، استفاده از مقدار کمتر این مواد بسیار مناسب است. نکته مهم این است که استفاده از دی اتانول آمین برای خنثی کردن، باعث افزایش زمان خشک شدن فیلم رزین می شود که این امر به علت فشار بخار کم آن است [۲۷].

اثر عدد اسیدی نهایی بر ثبات آبکافتی رزین

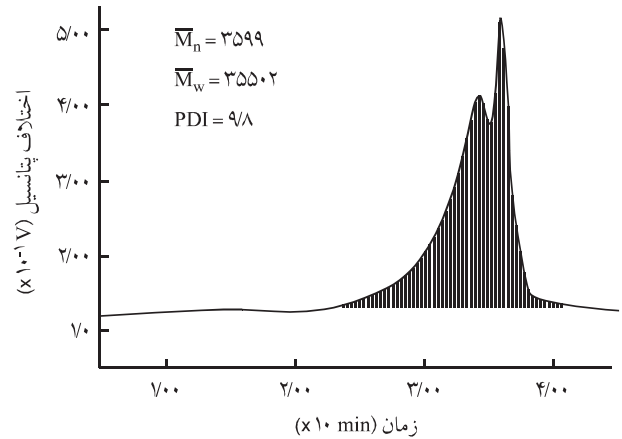
وجود گروههای کربوکسیل در مجاورت پیوند استری باعث کاهش ثبات آبکافتی رزین نهایی می شود [۹]. از طرفی برای تهیه رزین آبکاه وجود گروههای کربوکسیل در پیکره پلیمر ضروری است. بنابراین، باید فاصله بین این گروهها و پیوند استری را طوری افزایش داد تا اثر آنها بر



شکل ۳ اثر عدد اسیدی بر ثبات آبکافتی رزین آلکید.

جدول ۹ خواص فیزیکی و مکانیکی لاک هوا خشک بر پایه رزین R_۸.

نتیجه آزمون	خاصیت
۴۰	سختی فیلم (تعداد نوسان)
۹۳	براقیت در زاویه ۲۰ درجه
۵	چسبندگی (B)
۲۴	زمان سخت شدن (h)
>۸۰	مقاومت در برابر ضربه مستقیم (in.lb)
>۰/۲۵	مقاومت در برابر خمش (in.lb)
۲۵	مقاومت در برابر MEK (چرخه)

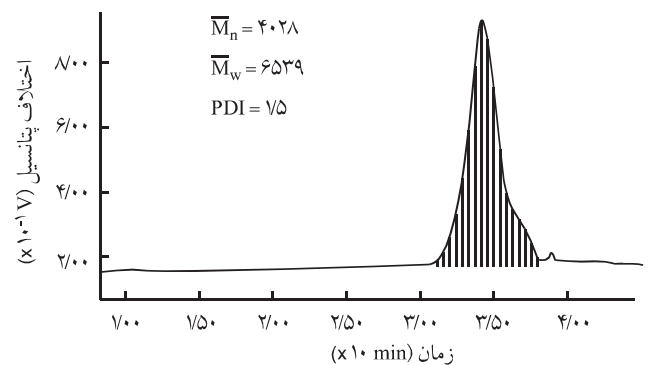


شکل ۴ نمودار GPC رزین آلکید آبکاه تهیه شده (رزین R_۸).

نتیجه جرم مولکولی متوسط وزنی نسبت به کوپلیمر آکرلیلی در حدود پنج برابر شده است که این موضوع دلیلی بر انجام واکنش است و با توجه به اینکه در محدوده جرم مولکولی حدود ۵۰۰ (جرم مولکولی تقریبی مونوگلیسرید) هیچ پیکی مشاهده نمی شود. بنابراین، هیچ مونوگلیسرید واکنش نداده ای در سامانه باقی نمانده است. علاوه بر این، وجود پیکی مشابه بیک مربوط به کوپلیمر آکرلیلی (با شدت کمتر) نشانه آن است که اولاً کوپلیمر آکرلیلی در دماهای بالا (۲۱۰°C) تخریب نشده، ثانیاً تعدادی از کوپلیمرها در واکنش شرکت نکرده اند. علاوه بر موارد یاد شده، نسبت شاخص پراکندگی جرم مولکولی (PDI) برای رزین تهیه شده، برابر ۹/۸ بدست آمد. شایان ذکر است که رزینهای آلکید معمولاً PDI بین ۱۰-۱۰۰ داشته، منحنی توزیع جرم مولکولی آنها کاملاً پهن و دارای پیکهای زیادی است [۸]. در پایان، به منظور تعیین خواص کاربردی رزین بدست آمده و اطمینان از این که می تواند در فرمولبندی مواد پوششی هوا خشک بکار رود، از این رزین برای تهیه لاک هوا خشک استفاده شد. فرمولبندی این لاک در جدول ۸ آمده است. همان طور که قبلاً اشاره شد در طول زیاد روغن به علت کامل نشدن واکنش مونوگلیسرید و کوپلیمر آکرلیلی، مونوگلیسرید به شکل واکنش نداده در سامانه باقی مانده، به عنوان نرم کننده عمل می کند. بنابراین، در طول روغنهای ۳۰ و ۳۵ فیلم حاصل بسیار نرم (۴B-۵B) و چسبنده است و به همین دلیل سایر آزمونها روی فیلم خشک این رزینها انجام نشد. نتایج ارائه شده در جدول ۹ نشان می دهد که خواص کاربردی رزینهای با طول ۲۵ مناسب هستند.

نتیجه گیری

استفاده از کوپلیمرهای آکرلیلی پلی اسید و واکنش آنها با محصولات



شکل ۵ نمودار GPC کوپلیمر آکرلیلی A۴.

آکرلیلی A۴ که در تهیه این رزین بکار رفته است (شکل ۵) می توان نتیجه گرفت که واکنش بین مونوگلیسرید و کوپلیمر آکرلیلی انجام شده، در

جدول ۸ فرمولبندی لاکهای هوا خشک.

درصد وزنی	ماده مصرفی
۳۰	رزین آلکید تهیه شده در این پژوهش *
۰/۵	عامل یکنواخت کننده سطح (BYK-۳۴۶)
۰/۵	ضد کف (BYK-۸۰)
۰/۱۰۸	خشک کن کبالت
۰/۲۸	خشک کن سرب
۰/۳۶	خشک کن کلسیم
۶۸۷	آب مقطر

* رزین ۶۰ درصد جامد خنثی شده با DEA با درصد خنثی سازی $\alpha = 50$.

زمان انبارداری زیاد تولید کرد.

قدردانی

بدین وسیله از مرکز تحقیق و توسعه شرکت شیمی رزین که امکان انجام این کار پژوهشی را فراهم کردند تشکر و قدردانی می شود.

مراجع

1. Caron D., Fardet A. and Marechal E., Synthesis and Study of Water Soluble Alkyd Resins with High Long Chain Fatty Acid Content, *J. Oil Color Chem. Assoc.*, **2**, 40-45, 1985.
2. Nevteboom M.T., Water-thinable Alkyd Resin for the Coatings Industry, *Polym. Paint Color J.*, **42**, 388-391, 1990.
3. Tuck N., *Waterborne and Solvent Based Alkyd and End User Application*, John Wiley, New York, 1st ed., 251-308, 2000.
4. Chandra S., Air Drying and Glossy Water Soluble Film Formers, *Pig. Resin Technol.*, **12**, 4-6, 1990.
5. Beetsma J., Alkyd Emulsions Paints: Properties, Challenges and Solutions, *Pig. Resin Technol.*, **27**, 12-19, 1998.
6. Bergenstahl B., Hofland A. and Ostberg G., *Polymeric Materials Encyclopedia*, CRC, Boca Raton, 1st ed., 154-160, 1996.
7. Oldring P.K.T. and Hayward G., A Manual for Resin for Surface Coatings, *Sita Technol.*, **1**, 177-185, 1987.
8. Wicks Z.W., Jones F.N. and Pappas S.P., *Organic Coatings Science and Technology*, John Wiley, New York, 2nd ed., 8-11 and 467-475, 1999.
9. Turpin E.T., Hydrolysis of Water-dispersible Resins, *J. Paint Technol.*, **602**, 40-46, 1975.
10. Wade L.G., *Organic Chemistry*, Prentice Hall International Editions, USA, 2nd ed., 952-953, 1991.
11. Sundaraman P., Ambrose R.R., Camp D.R. and Wilt T.F., Waterborne Polyesters having Improved Saponification Resistance, *US Pat. 5,552,475*, 1996.
12. Blum H., Hohlein P. and Meixner J., Water Based Coatings with Excellent Saponification Stability, *Adv. Org. Coat. Sci. Technol.*, **11**, 45-56, 1998.
13. Jones L.S., Boespflug D.W. and Ruhoff P.J., Hydrolysis Resistance Alkyd Resin Coating Composition, *US Pat. 5,096,959*, 1992.
14. Jones T.E. and McCarty J.M., Statistical Study of Hydrolytic Stability in Amine Neutralized Waterborne Polyester Resins as a Function of Monomer Composition, *J. Coat. Technol.*, **844**, 57-65, 1995.
15. Majumdar S., Dhirendara K. and Nirvan Y.P.S., Acrylated Grafted Dehydrated Castor Oil Alkyd-A Binder for Exterior Paints, *J. Coat. Technol.*, **879**, 27-33, 1998.
16. Wang S.T., Schork F.J., Poehlein G.W. and Gooch J.W., Emulsion and Miniemulsion Copolymerization of Acrylic Monomers in the Presence of Alkyd Resin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 2069-2076, 1996.
17. Shim J., Park D. and Kim H., The Synthesis of Waterborne Acrylic-modified Alkyd and its Application, *Waterborne, Higher-solids and Powder Coatings Symposium*, New Orleans, 159-167, 1997.
18. Clark M.D. and Helmer B.J., Acrylic Modified Waterborne Alkyd Dispersions, *US Pat. 6,242,528*, 2001.
19. Khot S.N., Lascala J.J., Can E., Morye S.S., Williams G.I., Palmese G.R., Kusefoglou S.H. and Wool R.P., Development and Application of Triglyceride-based Polymers and Composites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 703-723, 2001.
20. Clark M.D., Helmer B.J. and Shoaf G.L., Acrylic Modified Waterborne Alkyd or Uralkyd Dispersions, *US Pat. 6,333,378*, 2001.
21. Abd E.H. and Farag Abd El-Wahab M.A., HEAA Instead of Glycerol: Acrylic-modified Alkyd Resins Feature Corrosion Inhibiting Potential, *Eur. Coat. J.*, **3**, 28-33, 2004.
22. Wang C., Lin G. and Jones F.N., Novel Synthesis of Carboxy Functional Soybean Acrylic-alkyd Resins for Water Reducible Coatings, *J. Coat. Technol.*, **904**, 55-61, 2000.
23. Kadambande V. and Rink H.P., Aqueous Dispersion of Acrylate

- Modified Alkyd Resins and Use Thereof, *US Pat.* 6,627,700, 2003.
24. Akintayo C.O. and Adebawale K.O., Synthesis and Characterization of Acrylated Albizia Benth Medium Oil Alkyds, *Prog. Org. Coat.*, **50**, 207-212, 2004.
25. Akbarinezhad E., *Preparation of Waterborne Alkyd Resins with High Hydrolytic Resistant*, MSc Thesis, Amir Kabir University of Technology, Iran, 90-91, 2003.
26. Ahmadi A., *Acrylic Polyol Resins: Synthesis Characterization and Evaluation of Cured Film with Isocyanate*, MSc Thesis, Amir Kabir University of Technology, Iran, 129-130, 2002.
27. Hurley R. and Buono F., Practical Consideration in the Drying of Water-reducible Alkyds, *J. Coat. Technol.*, **694**, 55-61, 1982.