



سنتز رزین‌های آلکید آب پایه

علی اکبر یوسفی^{۱*}، ابراهیم بیگدلی^۲

۱- پژوهشگاه صنایع رنگ، تهران، ایران

۲- شرکت کیمیای قم، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۸۵/۱۲/۲۳ تاریخ پذیرش: ۱۳۸۶/۶/۲۲ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۸۶/۸/۳۰



سنتز رزین‌های آلکید قابل پخش در آب و خواص فیلم این رزین‌ها و پوشش‌رنگ‌های حاصله تشریح شد. رزین‌های آلکید آب پایه به چندین روش تهیه شدند. در روش نخست رزین آلکید معمولی به روش بسپارش تراکمی سنتز و سپس مخلوطی از منومرها به روش بسپارش افزایشی روی بنیان اسید چرب آن پیوند زده شد. در روش دوم ابتدا مخلوط منومرها به روش بسپارش افزایشی روی اسید چرب پیوند زده شده و سپس این اسید در ساختار رزین آلکید وارد و بسپارش تراکمی انجام شد. روش سوم با دو راهبرد انجام شد. در راهبرد اول رزین روش دوم با پلی اتیلن گلاکول (PEG) واکنش داده شد. در راهبرد دوم رزین آلکید معمولی با PEG واکنش داده شده و سپس مخلوط منومرهای وینیلی روی بنیان اسید چرب آن پیوند زده شدند. از میان روش‌های فوق، روش دوم رزین‌های هیبریدی (آلکید/مالئیک) را تولید می‌کند که دارای مزایای فرآیندی و اقتصادی مناسبی هستند. فیلم‌ها و پوشش‌رنگ‌های رزین‌های به دست آمده در زمان‌های مشابه رزین‌های آلکید روغنی خشک شده، رنگدانه دی اکسید تیتانیوم به خوبی در آنها باز شده و درصد بالایی از این رنگدانه را در خود نگه می‌دارند. براقیت پوشش‌رنگ‌های حاصله نیز مناسب می‌باشد. استفاده از منومر اسید مالئیک بجای اسید اکریلیک نوآوری این پژوهش می‌باشد که تاکنون گزارش نشده است.

واژه‌های کلیدی: آلکید، رزین، آب پایه، پوشش‌رنگ، اسید مالئیک، اسید چرب، رزین هیبرید آلکید/مالئیک.

Synthesis of Water-Based Alkyd Resins

A.A. Yousefi*, E. Bigdeli

Abstract

The paper reports on the synthesis of water-based alkyd resins and preparation of corresponding water-based paints. Several routes were adapted in the synthesis of alkyd resins. In the first route, non-modified alkyd resins were synthesized at first and then a mixture of the vinyl monomers was grafted on the fatty acid moiety of the alkyd resin via peroxide initiated polyaddition polymerization. In the second route, the vinyl monomers were grafted on fatty acid via peroxide initiated polyaddition polymerization and in the next step the grafted fatty acid was incorporated in the alkyd resin structure through polycondensation polymerization. In the third route, two different methods were adapted. In the first method, the grafted alkyd resins obtained from the first and second routes were reacted with a polyethylene glycol resin (PEG). In the second method, a non-grafted alkyd resin was reacted with PEG and then a mixture of monomers was grafted on fatty acid moiety of the prepared alkyd. Drying time of the films of the prepared resins and paints is similar to that of the solvent-based alkyd resins. The aqueous dispersions of these resins suspend high enough finely-divided titanium dioxide pigment. The gloss of the dried paint film is also high enough. Use of maleic anhydride as dispersing agent is the novelty of this work which is reported for the first time. *J. Color Sci. Tech.* 1(2007), 25-40. © Institute for Colorants, Paint and Coatings.

Keyword: Alkyd, resin, water-based, paint, maleic acid, fatty acid, alkyd/maleic hybrid resin.

۱- مقدمه

پوشش‌های رنگی یا پوشش‌ها از دیرباز برای محافظت و تزئین اشیاء دارای کاربردهای مختلف استفاده می‌شده‌اند. دو جنبه برای پوشش‌ها قابل تصور است: تزئین اشیاء و محافظت آنها در برابر عوامل مخرب محیطی. بدون رنگ آمیزی مصنوعات ساخت دست بشر اختلاف بسیار زیادی با طبیعت پیدا می‌کنند. از طرف دیگر، در صورت عدم استفاده از پوشش‌ها به منظور جلوگیری از خوردگی تأسیسات و تجهیزات خسارات سنگین و گاهاً جبران‌ناپذیری ایجاد خواهد شد. آمار خسارات ناشی از خوردگی بسیار بالاست [۱]. استفاده از پوشش‌های حفاظتی عمر تأسیسات صنعتی را چندین برابر افزایش می‌دهد. برای نایل شدن به اهداف یاد شده باید پوشش‌های مناسب طراحی و ساخته شوند. بسیاری از پوشش‌ها بر پایه حلال بوده و این حلال‌ها نیز از مشتقات نفت می‌باشند. تبخیر این حلال‌ها با ارزش علاوه بر اتلاف مواد هیدروکربنی، در حین خشک و پخت شدن روکش‌های حاوی این حلال‌ها باعث ورود این مواد به جو شده و آلودگی‌های زیست محیطی زیادی را ایجاد می‌کنند. علاوه بر این، جدایش حلال‌های آلی از محلول‌های پلیمری در طی چند دو مرحله سرعت ثابت و سرعت کاهنده انجام می‌شود که کاهش سرعت تبخیر حلال باعث باقی ماندن مقادیر جزئی از آن در فیلم پوشش تشکیل شده می‌شود [۲].

یک لایه از پوشش یا پوشش‌ها از اجزای سازنده شیمیایی زیادی تشکیل شده است [۳،۴]. تلاش در جهت کاهش ضررهای زیست‌محیطی هر یک از این اجزاء جاذبه زیادی دارد. یک روش تغییر ساختار رزین به ساختارهای بسیار شاخه‌ای (hyperbranched) می‌باشد به نحوی که گرانیوی آن کاهش یافته و ترکیبات آلی فرار (volatile organic compound, VOC) را کاهش دهد [۵،۶]. بخش دیگر یک لایه پوشش خشک‌کن می‌باشد که وظیفه آن تشکیل شبکه سه بعدی در سراسر لایه می‌باشد [۳،۴،۷،۸]. تغییر در ساختار این مواد و کاهش اثرات زیست‌محیطی آنها نیز مورد توجه محققین قرار گرفته است [۹-۱۱]. البته برخی از لایه‌های پوشش حاوی رزین‌ها گرمانرم نیازی به خشک‌کن ندارند و این موضوع در مورد آنها منتفی می‌باشد [۱۲].

معمولاً در پوشش‌ها بین ۳۰ تا ۴۰٪ از وزن را حلال تشکیل می‌دهد [۱۳،۱۴]. همانطور که گفته شد علاوه بر قیمت بالای این مواد اثرات زیست‌محیطی این حلال‌ها به دلیل حجم زیادشان در فرمولاسیون پوشش‌ها بسیار مورد توجه قرار گرفته است. بر این اساس تلاش شده تا از طریق ایجاد تغییرات در رزین، به پوشش‌های پودری [۱۵،۱۶] و پرجامد دست یافته و یا حلال به آب تغییر داده شود [۱۸-۱۶]. یک مشکل اساسی در این مسیر آبریز بودن رزین پوشش‌ها می‌باشد.

پوشش‌های ساختمانی و صنعتی از رزین‌های مختلف ساخته

می‌شوند. یکی از رزین‌های عمده مصرف شده در پوشش‌ها رزین‌های آلکید (Alkyd) می‌باشند. این رزین‌ها در واقع پلی‌استرهای هستند که کوپلیمرهای اتفاقی از منومرهای تک و چند عاملی هستند [۲۳-۱۹] که از طریق بسپارش تراکمی در حضور یک حلال آروتروپ تشکیل دهنده جهت خارج کردن آب از ظرف واکنش سنتز می‌شوند. مواد اولیه واکنش عبارتند از:

- اسیدها و انیدریدها
- روغن‌های گلیسیریدی
- الکل‌ها و پلی‌الها

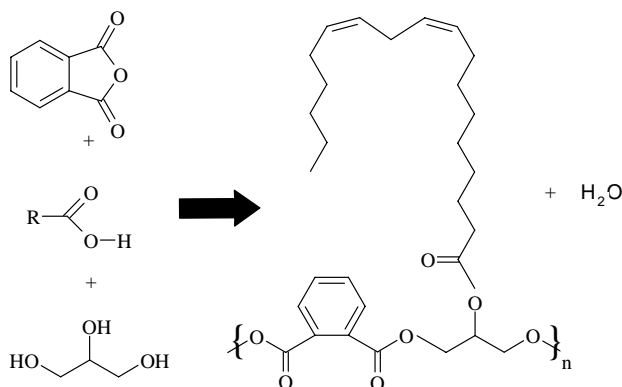
رزین‌های آلکید از یکی از دو روش روغن و اسید چرب سنتز می‌شوند و بسته به درصد حضور اسید چرب تک عاملی در فرمولاسیون پلی‌استر حاصله به آلکیدیهای کوتاه متوسط و بلند روغن تقسیم می‌شوند. علاوه بر این، بسته به نوع اسید چرب یا روغن به کار رفته به آلکیدیهای هواخشک و کوره‌ای تقسیم می‌شوند که هر یک خواص و کاربردهای خاص خود را دارند.

رزین‌های آلکید در حلال‌های آلی محلول بوده و کلاً آبریز هستند. این خاصیت باعث کارایی آنها در پوشش‌های حفاظتی و تزئینی می‌شود که در جای خود بسیار لازم می‌باشد. راه‌های گوناگونی برای پخش نمودن این رزین‌های آبریز در آب ابداع شده‌اند [۳۸-۲۴]. رزین‌های آلکید خواص ویژه و منحصر بفردی دارند که باعث می‌شود این رزین‌ها به صورت کامپوزیت‌های نانو در آورده شده [۴۲-۳۹] یا به صورت آمیخته‌ای واکنشی یا کوپلیمریزاسیون با پلیمرهای دیگر تهیه شوند [۴۷-۴۳]. این آمیخته‌ها یا کوپلیمرها مانند رزین‌های هیبریدی آلکید/اکریلیک دارای قابلیت‌های مختلف از جمله قابل پخش بودن در آب و تولید امولسیون‌های پایدار هستند. این نوع رزین‌ها از ویژگی‌ها و مزایای هر دو نوع رزین سود می‌برند. برای مثال، آلکیدیها نفوذ بهتری در چوب داشته و فیلم شبکه‌ای شده گرما سخت تشکیل می‌دهند و اکریلیک‌ها امولسیون‌های پایدار تشکیل می‌دهند. رزین‌های هیبریدی آلکید/اکریلیک تمام این مزایا را به صورت یکجا دارند.

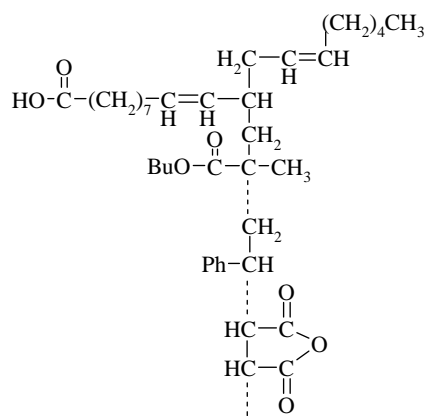
یکی از روش‌های اصلاح رزین‌های آلکید جهت محلول در آب نمودن آن ایجاد عدد اسیدی بالا با استفاده از اسیدهای چند عاملی مانند تری‌متیلیک انیدرید می‌باشد. از این روش به دلیل عدد اسیدی بالا که باعث ناپایداری فیلم پوشش می‌شود و مسایل مربوط به منومر استفاده شده استقبال زیادی نشده است. روش دیگر نصب یا پیوند گروه‌های آبدوست روی زنجیرهای آبریز آلکید می‌باشد. در پژوهش‌های دیگر از پلیمرها و الیگومرهای محلول در آب مانند پلی‌اتیلن گلاکول استفاده شده است [۴۹،۴۸،۲۶-۱۳،۲۴].

در این پژوهش روش‌های نوین پیوند مجموعه‌ای از منومرهای وینیلی، اکریلیکی به همراه اسید یا انیدرید مالئیک بر روی بنیان اسید چرب قبل از تهیه رزین آلکید یا بر روی رزین آلکید از پیش تهیه شده

یک بالن پنج دهانه قرار داده و به کمک زایلن واکنش به مدت ۱ ساعت در 220°C ادامه داده می‌شود تا یک محلول شفاف به دست آید. سپس دمای واکنش به 200°C کاسته شده و اسید چرب پیوند شده اضافه می‌شود (جدول‌های ۲ و ۴ و شکل ۳). پس از رسیدن به عدد اسیدی مورد نظر واکنش متوقف می‌شود.



شکل ۱: واکنش تولید و ساختار رزین آلکید.



شکل ۲: ساختار شیمیایی تقریبی اسید چرب سویای پیوند شده.

جدول ۱: محدوده درصد مواد اولیه واکنشگر در تهیه اسیدهای چرب پیوند شده.

واکنشگر	درصد وزنی مورد نیاز
اسید چرب سویا	۳۰-۴۵
اسید مالئیک	۱۰-۲۵
منومرهای وینیلی بدون گروه فعال در مجاورت پیوند دوگانه	۳۵-۴۰
آغازگر	۲-۵

و یا واکنش رزین‌های تهیه شده با رزین پلی اتیلن گلایکول برای تولید رزین‌های آلکید بلند روغن آب پایه ارائه می‌شود. رزین‌های حاصله به هر نسبت در آب رقیق می‌شوند و فیلم تشکیل شده در حضور خشک‌کن مناسب و مجاورت هوا سریع، خشک شده و پس از خشک شدن در آب حل نمی‌شود. استفاده از منومرهای مالئیک وجه تمایز رزین‌های حاصله با رزین‌های هیبریدی آلکید/اکریلیک می‌باشد.

۲- بخش تجربی

مواد

انیدرید فتالیک، پنتااریتول، گلیسرین، اسید چرب سویا گرید صنعتی و اسید مالئیک، استایرن، پلی اتیلن گلایکول وزن مولکولی $M_w=1500$ g/mol، n-بوتیل اکریلات، بنزوییل پراکساید، t-بوتیل پرینزوات، اتیلن گلایکول منو بوتیل اتر، آمونیاک، ۲-بوتوکسی اتانول و ایزوبوتیل متاکریلات همگی از شرکت Merck استفاده شدند.

روش‌های تجربی

آلکید معمولی

رزین‌های آلکید معمولی و آب پایه در یک بالن دو لیتری پنج دهانه مجهز به همزن مکانیکی، لوله ورودی گاز ازت، دماسنج، محل نمونه‌برداری و تله Dean-Stark سنتز شدند [۱]. واکنش انجام شده مطابق شکل ۱ می‌باشد. پس از ورود مواد اولیه (جدول‌های ۴ و ۶) و حلال زایلن (جهت استخراج آزوتروپی آب تولید شده در واکنش) به داخل ظرف واکنش دمای مجموعه تا 230°C بالا برده می‌شود. توسط نمونه‌برداری‌های پی در پی عدد اسیدی و گرانیوی نمونه‌ها اندازه‌گیری شد. پس از رسیدن به عدد اسیدی مورد نظر گرمایش متوقف و راکتور تخلیه می‌شود.

پیوند روی اسید چرب

جهت پیوند زدن منومرهای وینیلی (بوتیل اکریلات و استایرن) و اسید مالئیک روی اسید چرب، در یک بالن سه دهانه یک لیتری بخش عمده اسید چرب و مقداری زایلن ریخته سپس طی ۶ تا ۸ ساعت مخلوطی از بقیه اسید چرب، منومرها و آغازگرها و حلال را همراه با همزدن در 110°C به تدریج به مخلوط واکنش اضافه می‌کنیم (جدول‌های ۱ و ۳ و شکل ۲). پس از کامل شدن واکنش، حلال بی‌اثر و منومرهای عمل نکرده را در 160°C از کوپلیمر جداسازی می‌کنیم.

روش تهیه رزین‌های آلکید آب پایه

جهت تهیه رزین الکید دارای اسید چرب پیوند شده قابل امولسیون در آب، مواد اولیه اعم از اسید چرب پیوند نشده، پلی ال و پلی اسید را در

هویت شناسی رزین‌ها

عدد اسیدی نمونه‌ها بر طبق ASTM D-1639 [۳۶،۳۷] از طریق تیتراسیون ۱ گرم رزین در حلال مناسب در حضور چند قطره محلول فنل فتالین یا تیمول بلو در اتانول توسط محلول اتانولی یکدهم نرمال هیدروکسید پتاسیم تعیین می‌شود. عدد اسیدی از فرمول زیر محاسبه می‌شود:

$$A_v = \frac{56.1NV}{w.sc}$$

که در آن A_v عدد اسیدی، $۵۶/۱$ وزن مولکولی هیدروکسید پتاسیم، N نرمالیت محلول هیدروکسید پتاسیم، V حجم مصرف شده از محلول هیدروکسید پتاسیم، w وزن رزین تیترا شده و sc درصد جامد رزین مورد مطالعه می‌باشد.

گرانروی حدی یا ذاتی (limiting or intrinsic viscosity) رزین‌ها (ASTM D446-93) از طریق تهیه محلولی از رزین در کلروفرم در بالن ژوژه ۵۰ ml و اندازه‌گیری زمان عبور از لوله موئین ویسکومترهای کانن-فنسک بنحوی که زمان عبور محلول‌ها $۱/۳$ تا ۲ برابر زمان عبور کلروفرم باشد انجام شد [۳۷]. ویسکومتر در $۲۵^\circ C$ به تعادل رسانده شد و اندازه‌گیری‌ها در همین دما انجام شد. سپس به کمک رابطه زیر گرانروی ذاتی محاسبه شد:

$$\text{Intrinsic viscosity} = [\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta - \eta_0}{c} \right) = \lim_{t \rightarrow t_0} \left(\frac{t - t_0}{t_0} \right)$$

در این رابطه η_0 گرانروی حلال، η گرانروی محلول، c غلظت محلول بر حسب g/ml، t_0 زمان عبور حلال و t زمان عبور محلول می‌باشد. ابعاد گرانروی ذاتی ml/g می‌باشد.

طیف IR نمونه‌های رزین به کمک اسپکتروفتومتر مدل IR-460 از شرکت Shimadzu ژاپن تهیه شد.

برای تعیین درصد جامد یک رزین مطابق ASTM D-2369، یک لامل شیشه‌ای را دقیقاً وزن کرده به کمک فیلم کش یک فیلم ۱۲۰ میکرومتری روی آن می‌کشیم. مجموعه را مجدداً وزن کرده و سپس آن را به مدت ۲ ساعت در $۱۲۰^\circ C$ قرار می‌دهیم. پس از سرد شدن و قرار دادن در خشک‌کن، لامل را مجدداً وزن می‌کنیم و از روی اختلاف وزن درصد جامد رزین را محاسبه می‌کنیم.

آزمون‌های عملکردی

رزین‌های آلکید محلول در آب به شرح زیر در آب مقطر امولسیون می‌شوند. ابتدا رزین آلکید و حلال کمکی ۲-بوتوکسی اتانول همراه با همزدن حل می‌شود تا یک محلول یکنواخت به دست آید. سپس مقدار آمونیاک لازم جهت خنثی کردن گروه‌های اسیدی رزین آلکید را همراه با یک سوم آب مقطر مورد نیاز برای تهیه امولسیون را در

حین همزدن اضافه می‌کنیم. در طی همین مدت بقیه آب را نیز اضافه می‌کنیم. همزدن را آنقدر ادامه می‌دهیم تا یک امولسیون یکنواخت حاصل شود.

آزمون پخش شدن در آب رزین‌هایی حاوی پلی اتیلن گلایکول دارند به شرح زیر انجام می‌شود. ۱ تا ۲ گرم نمونه رزین را در ۱۰ گرم آب مقطر بدون همزدن پخش می‌کنیم.

در آزمون پایداری امولسیون در $۸۰^\circ C$ به کمک آب مقطر، آمونیاک و ۲-بوتوکسی اتانول یک محلول ۳۰٪ از رزین در آب تهیه می‌شود. محلول حاصله را در یک لوله آزمایش ریخته و در پوش مناسبی روی آن قرار می‌دهیم. لوله را در $۸۰^\circ C$ قرار داده و از طریق مراقبت‌های روزانه زمان لازم برای شکستن امولسیون رزین در آب و تشکیل لخته‌های رزین در حالت ساکن (quiescent) را به دست می‌آوریم.

جهت تعیین زمان خشک شدن فیلم رزین آلکید [۱]، به کمک آب و آمونیاک از رزین رقیق شده با ۲-بوتوکسی اتانول یک محلول ۳۰٪ جامد تهیه می‌کنیم و بین ۴-۵٪ وزنی به آن محلول ۲۰٪ خشک‌کن کبالت در حلال ۲-بوتوکسی اتانول اضافه می‌کنیم. سپس توسط فیلم کش یک فیلم ۳۰-۲۵ میکرونی از آن را روی یک صفحه شیشه‌ای می‌کشیم. آنگاه مجموعه را در فضای مناسب قرار می‌دهیم تا سطح فیلم خشک شود (زمانی که دیگر فیلم به انگشت دست نچسبد). پس از آن اجازه می‌دهیم تا عمق فیلم خشک شود (زمانی که فشار با انگشت یا ناخن در فیلم خراش ایجاد نکند).

جهت تعیین پایداری فیلم رزین آب پایه [۱،۲۹] یک محلول ۳۰٪ جامد از رزین در آب مقطر حاوی ۱-۵٪ خشک‌کن کبالت تهیه شده و یک فیلم ۱۲۰ میکرونی روی یک صفحه شیشه کشیده و اجازه داده می‌شود فیلم کاملاً خشک شود. ۴۸ ساعت پس از خشک شدن فیلم مجموعه را در زیر آب فرو برده و پس از ۳۰ دقیقه، ۴ ساعت و ۲۴ ساعت، بر اساس پنج حالت زیر پایداری فیلم ارزیابی می‌شود:

۱. کدر نمی‌شود
 ۲. کمی کدر می‌شود، کاملاً قابل برگشت است
 ۳. خیلی کدر می‌شود، کاملاً قابل بازیابی است
 ۴. کاملاً مات می‌شود، فقط مقداری بازیابی می‌شود و
 ۵. فیلم کاملاً گسسته می‌شود.
- براقیت فیلم نمونه‌ها توسط یک دستگاه براقیت سنج BYK اندازه‌گیری شد.

۳- نتایج و بحث

تهیه و شناسایی مواد واسطه

پیوند عوامل امولسیون‌ساز بر روی اسید چرب در منابع جهت ساخت رزین‌های آب پایه از پیوند زدن اسیدهای

و متاکریلیک حلال غیر قطبی زایلن می‌باشد. حلالیت اسید مالئیک در این حلال کم می‌باشد و از طرفی حلال‌های قطبی مانند دی‌متیل فرمامید DMF و اتانول به دلیل تشکیل پیوندهای قوی هیدروژنی شدیداً فعالیت آن را در بسپارش افزایشی کاهش می‌دهند. از این رو، استفاده از حلال‌های قطبی و کم قطبی بدون پروتون (aprotic) مانند استون و متیل اتیل کتون اجتناب‌ناپذیر می‌شود. از طرفی، نقطه جوش پایین این حلال‌ها در مقایسه با زایلن انرژی لازم برای تجزیه آغازگر را فراهم نمی‌آورد. نقطه جوش حلال متیل اتیل کتون از استون بالاتر می‌باشد. از این رو، از این حلال استفاده شد. از طرف دیگر به دلیل جامد بودن اسید مالئیک این حلال سریعاً اشباع می‌شود و باید از حلال بی اثر بیشتر و آغازگرهای مایع مانند t-بوتیل پربنزوات استفاده کرد.

در جدول ۳ فرمولاسیون‌های به کار رفته در تولید اسیدهای چرب پیوند شده با منومرهای وینیلی فهرست شده است. شرایط واکنش نیز قبلاً ذکر شده است. به دلیل جایگزین کردن اسید اکریلیک با اسید مالئیک که یک اسید جامد است از حلال مناسب قطبی و دارای نقطه جوش بالا باید استفاده می‌شد. در این بین از استون و متیل اتیل کتون (MEK) استفاده شد که به دلیل نقطه جوش بالاتر MEK ارجح می‌باشد. طیف زیرقرمز این اسیدهای چرب پیوند شده تقریباً مشابه می‌باشد و تنها طیف نمونه C3 در شکل ۵ نشان داده شده است. در این طیف‌ها نیز مجدداً ظاهر شدن پیک مربوط به انیدرید مشاهده می‌شود. بنابراین، ساختار شیمیایی نشان داده شده در شکل ۲ مجدداً تأیید می‌شود. متأسفانه طیف‌های NMR این نمونه‌ها هیچ کمکی به تشخیص ساختار این رزین‌ها نمی‌کند [۱]. دلیل این امر پایین بودن تعداد هیدروژن‌های آلیلی می‌باشد که کاهش تعداد آنها نشانگر انجام واکنش پیوند شدن می‌باشد. مطالعه ساختار رزین الکید نیاز به تکنیک پیشرفته NMR دو بعدی می‌باشد [۵۲].

تهیه و شناسایی رزین‌های آلکید معمولی

انواع رزین‌های الکید معمولی سنتز شده و مواد اولیه به کار رفته در آنها در جدول ۴ خلاصه شده است. همانطور که ملاحظه می‌شود درصد روغن موجود در هر فرمولاسیون بنحوی تنظیم شده است تا الکیدهای بلند روغن به دست آیند. این الکیدها با توجه به نوع اسید چرب استفاده شده (سویا) و حضور پیوندهای دوگانه قابلیت خشک یا شبکه‌ای شدن در مجاورت هوا در حضور خشک‌کن‌های معمولی را دارند و نیازی به اعمال دمای بالا ندارند. حضور الکل‌های سه و چهار عاملی باعث قابلیت شبکه شدن این پلی‌استرها به دلیل عاملیت بالای این الکل‌ها خواهد شد. این رزین‌ها در فرمولاسیون آلکیدهای آب پایه به کار خواهند رفت. این الکل‌های چند عاملی به پایداری بیشتر پیوندهای استری در محیط آب کمک خواهد کرد. نکته قابل توجه در مورد این رزین‌ها رنگ نسبتاً مناسب آنها می‌باشد که کاربری آنها را

اکریلیک و متاکریلیک استفاده شده است [۲۹]. در این پژوهش استفاده از اسید یا انیدرید مالئیک برای اولین بار مطرح می‌شود. در صورت استفاده از اسید مالئیک و انجام واکنش در 110°C این اسید به انیدرید تبدیل شده و گاهی از طریق تصعید از ظرف واکنش خارج می‌شود یا روی دیواره‌های فوقانی ظرف واکنش رسوب می‌کند. البته طیف‌های زیرقرمز (infra-red, IR) نمونه‌های اسید چرب پیوند شده و الکیدهای ساخته شده نیز تأیید کننده تبدیل اسید مالئیک به انیدرید مالئیک می‌باشد (شکل ۵). جهت اثبات ادعای تبدیل اسید مالئیک به انیدرید مالئیک در شرایط مشابه پیوند مخلوط منومرهای وینیلی با اکریلیک اسید و اسید مالئیک روی اسید چرب انجام شد. علت این کار عدم قابلیت تبدیل شدن اکریلیک اسید به انیدرید می‌باشد. طیف زیر قرمز این دو اسید چرب سوپای پیوند شده در شکل ۶ با یکدیگر مقایسه شده‌اند. همانطور که ملاحظه می‌شود در نمونه اسید چرب پیوند شده با اکریلیک اسید، بوتیل اکریلات و استایرن پیک کوچک حوالی 1770 cm^{-1} ملاحظه نمی‌شود. در صورتی که در مورد اسید مالئیک این پیک مشخصه انیدریدها [۵۰] ملاحظه می‌شود.

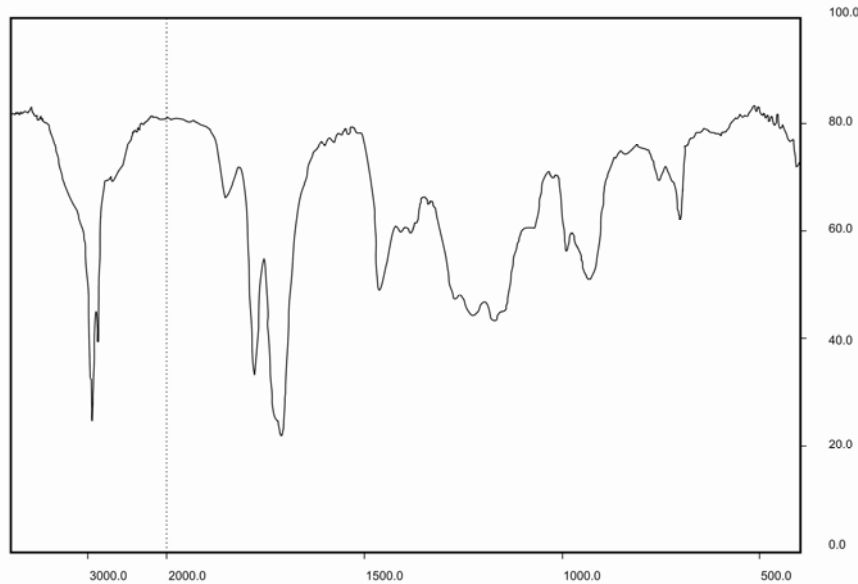
در تهیه اسیدهای چرب پیوند شده محدوده غلظتی مواد اولیه واکنشگر به شرح جدول ۱ می‌باشد. عدد اسیدی اسیدهای چرب به دست آمده $\frac{mgKOH}{g}$ ۱۵۰-۲۰۰ و ساختمان شیمیایی تقریبی آنها در شکل ۲ تشریح شده است. صحت ادعای این ساختار در مراجع آورده شده است [۲۹]. از طرفی فعالیت بسیار بالای هیدروژن‌های آلیلی نیز در کتب مرجع شیمی آلی [۵۱] آورده شده و سهولت جدایش (abstraction) این نوع هیدروژن‌ها از مولکول اصلی کاملاً شناخته شده است. در واقع این نوع هیدروژن‌ها از نوع دوم هستند که به دلیل مجاورت با یک پیوند دوگانه رادیکال تشکیل شده از آنها اسیدیت به بسیار بالایی دارند. این پدیده باعث واکنش منومرهای وینیلی با رادیکال تشکیل شده می‌شود. ادامه واکنش منجر به تولید یک شاخه جانبی طولانی از منومرهای موجود روی بنیان اسید چرب می‌شود.

همانطور که ملاحظه می‌شود تنها در مورد اسید مالئیک نوار جذبی مربوط به انیدرید ظاهر می‌شود. مجاورت دو گروه کربوکسیل با موقعیت فضایی بسیار مناسب بسادگی این دی اسید را قادر به این کار می‌سازد. لازم به توضیح است که این نوار جذبی نمی‌تواند از اثر انیدریدهای آزاد باشد. دلیل این ادعا تصعید انیدرید مالئیک و خارج شدن از ظرف واکنش در دماهای بالاتر از 100°C می‌باشد. در مورد این اسیدهای چرب جهت تغییرات گرانشی حدی و عدد اسیدی مخالف یکدیگر است که در حال حاضر توجیهی برای آن نداریم.

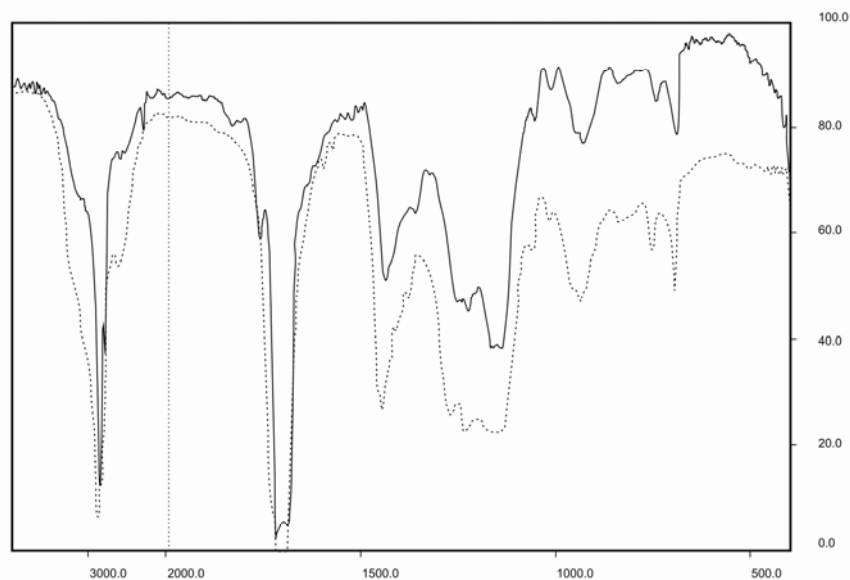
در مقایسه با روش پیوند زدن اسیدهای اکریلیک و متاکریلیک روی اسیدهای چرب، روش پیوند زدن اسید مالئیک تا اندازه‌ای متفاوت است. حلال بی‌اثر بسپارش در مورد اسیدهای خانواده اکریلیک

حضور نوار جذبی قوی گروه هیدروکسیل در 3500 cm^{-1} تشکیل پلی‌استر را کاملاً تأیید می‌کند. علاوه بر این، کاهش شدید عدد اسیدی و افزایش شدید گرانیوی همگی نشانگر تشکیل رزین پلی‌استر می‌باشد. علاوه بر این نوار جذبی دوقلو در حوالی 1590 cm^{-1} که یک پیک مشخصه رزین‌های پلی‌استر بر پایه انیدرید فتالیک می‌باشد [۵۰] نیز موید تشکیل پلیمر می‌باشد.

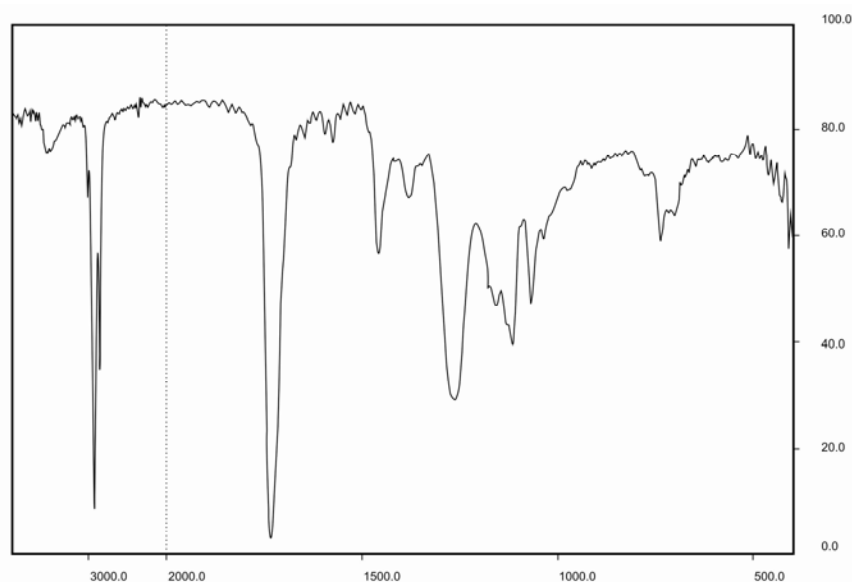
جهت پوشش‌های رنگی بهبود می‌بخشد. عدد اسیدی پایین این رزین‌ها نشان دهنده عدم قابلیت آنها به پخش شدن در آب در این شرایط می‌باشد. طیف زیرقرمز این رزینها تقریباً مشابه هم هستند. جهت حفظ اختصار تنها طیف زیرقرمز رزین A3 در شکل ۷ نشان داده شده است. تشکیل ساختار پلی‌استر در این طیف‌ها کاملاً مشخص و واضح است [۵۰]. در شکل ۷ گروه کربونیل استری مشخص و عدم



شکل ۵: طیف زیرقرمز اسید چرب پیوند شده C3.

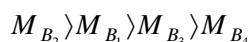


شکل ۶: مقایسه اسید چرب پیوند شده با اسیدهای اکریلیک و مالئیک (خط پیوسته اسید مالئیک؛ خط نقطه‌چین اسید اکریلیک).



شکل ۷: طیف زیر قرمز رزین الکید A3.

رزین‌ها صادق می‌باشد:



ثوابت مارک-هاوینک رزین‌های الکید بر پایه روغن دانه رابر توسط برخی محققین مطالعه شده است [۵۳،۵۴]. متأسفانه به دلیل اینکه این اندازه‌گیری‌ها در حلال‌های استون، تولوئن، متیل اتیل کتون و دی متیل فرمامید انجام شده‌اند اطلاعات حاصله با اندازه‌گیری‌های این پژوهش که در کلروفرم انجام شده‌اند سازگار نبوده و وزن مولکولی از طریق ثوابت به دست آمده قابل محاسبه نمی‌باشد.

عدد اسیدی نیز همین ترتیب وزن مولکولی را رعایت می‌کند. در حالی که در مورد رزین‌های الکید معمولی انتظار داریم با افزایش وزن مولکولی عدد اسیدی کاهش یابد. علت این مسأله ورود اسید و انیدرید مالئیک روی بدنه زنجیرهای پر شاخه رزین الکید پیوند شده می‌باشد. بنابراین، افزایش عدد اسیدی با افزایش وزن مولکولی یا گرانی‌تری منطقی می‌باشد.

تهیه و شناسایی رزین‌های الکید/مالئیک (روش پیوند بر اسیدهای چرب)

در این روش تهیه رزین الکید آب پایه اسید چرب پیوند شده از پیش تهیه شده و سپس این اسید آنطور که در ادامه توضیح داده می‌شود وارد ساختار رزین الکید می‌گردد. رزین تهیه شده به این روش بلند روغن بوده و حاوی تقریباً ۷۰ درصد روغن در ساختار خود می‌باشد (جدول ۵). روش بسپارش شبیه روش تهیه رزین‌های الکید

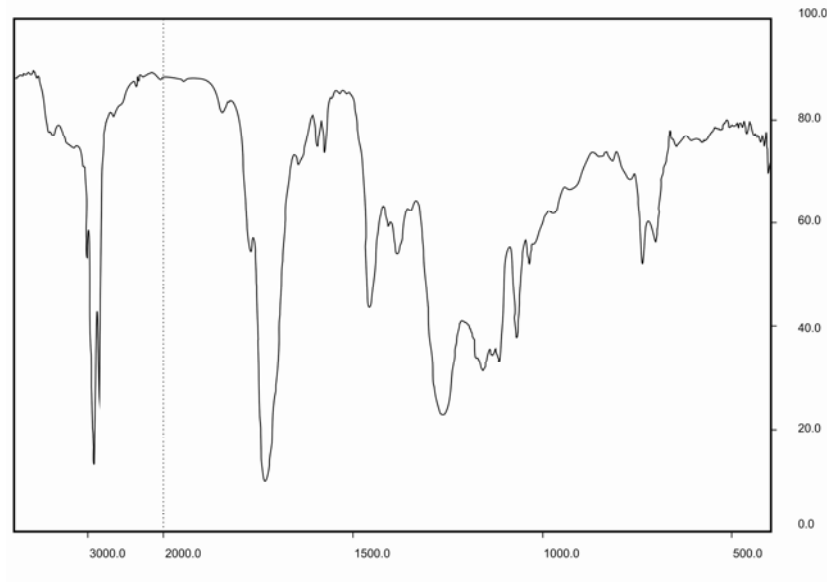
تهیه رزین الکید هیبریدی آب پایه

تهیه و شناسایی رزین‌های هیبرید الکید/مالئیک (روش پیوند بر رزین الکید)

رزین‌های الکید پیوند شده روی بنیان اسید چرب خود درصد واکنشگرها برای تولید رزین‌های مختلف تهیه شده در محدوده ذکر شده در جدول ۲ می‌باشد. عدد اسیدی این رزین‌ها $\frac{mgKOH}{g}$ ۱۲۰-۵۰ بوده و ساختار آنها در شکل ۳ آورده شده است. مطابق روش ذکر شده الکیدهای پیوند شده به شرح جدول ۵ سنتز شدند کدهای رزین B1 تا B4 به آنها نسبت داده شد. طیف زیرقرمز این رزین‌ها مشابه است و جهت حفظ اختصار تنها طیف زیرقرمز رزین B4 در شکل ۸ آورده شده است. همانطور که ملاحظه می‌شود در حوالی cm^{-1} ۱۸۵۰ یک پیک جدید در مقایسه با رزین‌های الکید معمولی (شکل ۷) و اسیدهای چرب (شکل‌های ۵ و ۶) ظاهر شده است. همانطور که در مورد اسیدهای چرب پیوند شده گفته شد دلیل ظهور این پیک دمای بالای واکنش و تبدیل اسید مالئیک به انیدرید مالئیک می‌باشد. بنابراین ساختمان شیمیایی نشان داده شده در شکل ۳ مورد تأیید می‌باشد. بعداً اثرات این واکنش بحث خواهد شد. در جدول ۴ اطلاعات گرانی‌روی حدی این چهار رزین آورده شده است. گرانی‌روی حدی با توجه به ساختار تقریباً یکسان این رزین‌ها (ثابت بودن k و α) به کمک معادله مارک-هوینک ($[\eta] = kM^\alpha$) می‌تواند به طور مستقیم به وزن مولکولی ارتباط داده شود. هرچه گرانی‌روی حدی بالاتر باشد وزن مولکولی بالاتر خواهد بود. بنابراین، ترتیب زیر در مورد وزن مولکولی

است. آغازگرهای به کار رفته در واکنش‌های پیوند زدن می‌توانند t-بوتیل هیدروپراکساید، دی t-بوتیل پراکساید، بنزویل پراکساید، t-بوتیل پر بنزوات و کیومن هیدروپراکساید باشند. در این واکنش‌ها از تنها یک نوع آغازگر و یا ترجیحاً مخلوطی از آنها استفاده می‌شود.

معمولی می‌باشد با این تفاوت که اسید چرب پیوند شده بیش از یک سوم اسید چرب فرمولاسیون را تشکیل می‌دهد. برای آنکه یک رزین آلکید آب پایه شود عدد اسیدی آن باید $50-100 \text{ mgKOH/g}$ باشد. ساختار شیمیایی رزین حاصله در شکل ۳ نشان داده شده



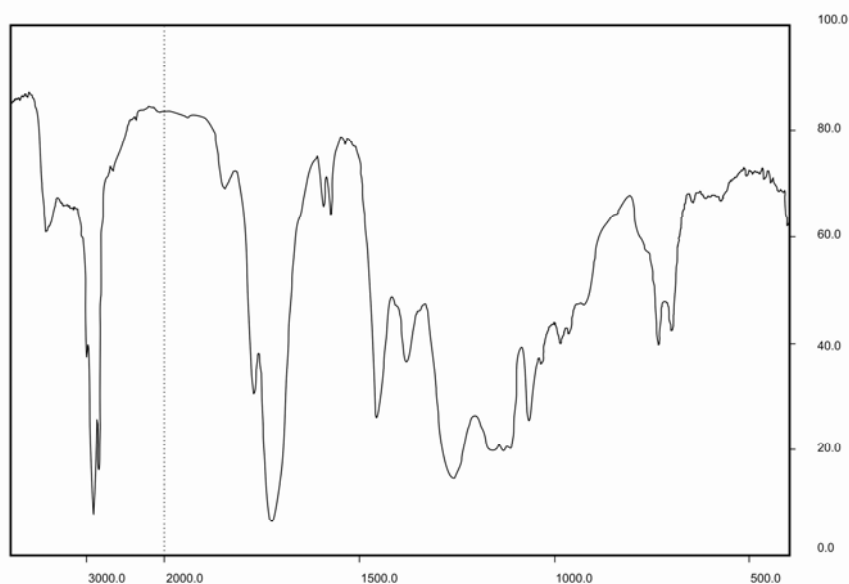
شکل ۸: طیف زیرقرمز رزین الکید معمولی پیوند شده روی اسید چرب B4.

جدول ۵: رزین‌های الکید معمولی پیوند شده روی اسید چرب.

وزن (گرم)، مقدار (% یا mgKOH/g)				ماده اولیه/خاصیت
B4	B3	B2	B1	
				نام رزین
--	۹۴	۹۷	۹۴	رزین A2 مرحله ۱
۱۳۰	--	--	--	رزین A3
--	--	--	۵	زایلن (ml)
--	--	--	۸۰	استون (ml)
۸۰	۱۲۰	۱۵۰	--	متیل اتیل کتون (ml)
۲۰	--	--	۲۱/۳	n-بوتیل اکریلات
--	۲۱/۳	۲۱/۳	--	ایزوبوتیل متاکریلات
۴	۴	۴	۴	استایرن
--	۳۴/۴	۳۴/۴	۳۴/۴	رزین A2 مرحله ۲
۱۲/۵	۱۱/۸	۱۷/۷	۱۷/۷	اسید مالئیک
۱/۵			۲	t-بوتیل پر بنزوات
۱	۳	۳	۰/۷	دی بنزویل پراکساید
۴/۹۳	۵/۷	۷/۲	۶/۳۲	گرانروی حدی در کلروفرم (ml/g)
۶۴/۲۷	۷۹	۱۱۴/۵	۱۰۷	عدد اسیدی

اسید چرب، به دلیل دمای بسیار بالای واکنش بسپارش تراکمی تولید پلی استر الکییدی (230°C) و قابلیت تصعید انیدرید مالئیک در دماهای متوسط (110°C)، باید انیدریدهای تشکیل شده از ظرف واکنش خارج و در طیف زیرقرمز دیده نمی شدند. دو نکته شایان توجه در مورد این رزین ها گرانیروی حدی بالاتر و عدد اسیدی پایین تر آنها می باشد. دلیل این مشاهدات حضور شاخه های جانبی روی اسید چرب سویا می باشد که عدد اسیدی را کاهش و وزن مولکولی را افزایش می دهند.

در جدول ۶ فرمولاسیون های به کار رفته در تهیه رزین های الکید آب پایه حاوی اسیدهای چرب پیوند شده تشریح شده است. حضور پیک جذب مالئیک انیدرید مجدداً کاملاً مشهود می باشد. در شکل ۹ طیف زیرقرمز الکید پیوند شده D5 نشان داده شده است. در این شکل نوار جذبی در مجاورت نوار جذبی گروه کربونیل مشاهده می شود همانطور که قبلاً اثبات شد این نوار جذبی مربوط به اسیدهای چرب پیوند شده حاوی گروه های انیدریدی می باشد. مجدداً متذکر می شود که در صورت عدم اتصال عامل انیدرید به زنجیر پلیمر و یا به بدنه



شکل ۹: طیف زیرقرمز رزین الکید آب پایه حاوی اسید چرب پیوند شده D5.

جدول ۶: فرمولاسیون و خواص رزین های الکید آب پایه حاوی اسید چرب پیوند شده.

وزن (گرم)، مقدار (% یا mgKOH/g)					ماده اولیه/خاصیت
D5	D4	D3	D2	D1	
					نام رزین
۵۲۰	۴۳۵	۵۰۰	۵۴۰	۱۶۵	اسید چرب سویا
۱۷۰	۱۳۴	۱۸۰	۱۶۴	۵۰	انیدرید فتالیک
۱۹۰	۱۵۴	۱۸۸	۱۸۸	۵۷/۵	پنتاریتريتول
--	--	--	--	۱۷۰	اسید چرب سویای پیوند شده C1
--	۴۵۰	۵۴۶	۵۵۷	--	اسید چرب سویای پیوند شده C2
۵۱۰	--	--	--	--	اسید چرب سویای پیوند شده C3
۳۰	۳۰	۳۰	۳۰	۲۰	زایلن (ml)
۱۰	۱۰	۱۲	۱۰	--	محلول تجاری تری فنیل فسفات (ml)
۶/۵۹	۱۲/۹	۱۳/۵	۸/۵	۹/۵	گرانیروی حدی در کلروفرم (ml/g)
۵۳/۷	۵۶/۴	۵۶	۶۹	۴۵	عدد اسیدی

رزین نهایی تا ۶۰٪ جامد با ۲-بوتوکسی اتانول رقیق شد.

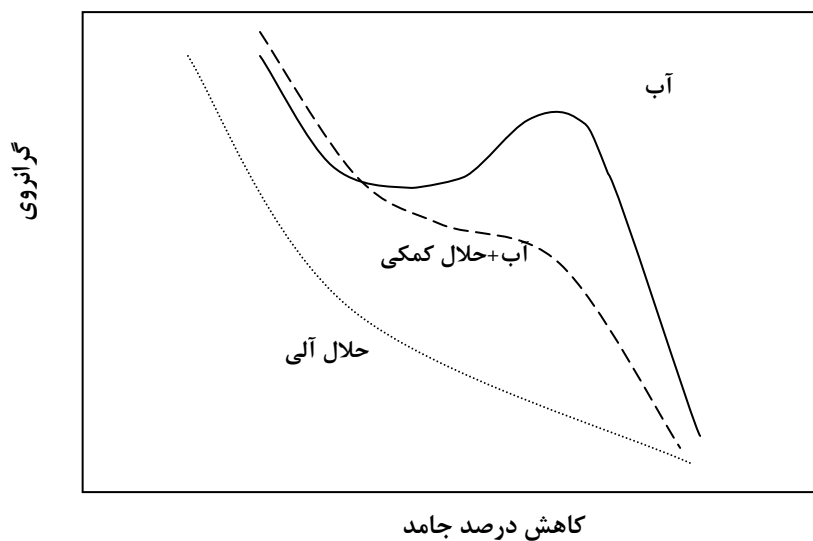
تهیه و شناسایی رزین‌های هیبرید ترکیبی آلکید/مالئیک/پلی اتیلن گلیکول

رزین‌های الکید آب پایه تهیه شده در قبل را می‌توان مجدداً با ۵۰-۱۰٪ اتیلن گلیکول با وزن مولکولی مناسب واکنش داد (جدول ۷). ساختار شیمیایی این نوع رزین آلکید آب پایه در شکل ۴ نشان داده شده است. این نوع رزین‌ها بدون حلال کمکی ۲-بوتوکسی اتانول در آب امولسیون شده و رفتار گرانی و رئولوژیکی مناسبی از خود نشان داده و نیازی به اصلاح کننده‌های رئولوژی (rheology modifier) مانند سویا لستین ندارند. رزین‌های الکید محلول در آب از نظر رئولوژیکی رفتار تجمعی (associative) از خود نشان می‌دهند (شکل ۱۰) [۱]. در واقع، گرانی این رزین‌ها در حین رقیق شدن از یک قله عبور می‌کند که استفاده از این رزین‌ها را محدود می‌سازد. حضور پلی اتیلن گلیکول از بروز این قله جلوگیری می‌کند. این در حالی است که در الکیدهای محلول در آب معمولی جهت رفع این معضل باید از حلال آلی کمکی زیادی استفاده کرد.

مزیت دیگر این نوع رزین آلکید آب پایه، واکنش دادن گروه‌های هیدروکسیل انتهایی پلی اتیلن گلیکول با گروه‌های اسیدی و انیدریدی پیوند شده روی اسید چرب می‌باشد. این واکنش باعث ایجاد گروه‌های حجیم و دارای ممانعت فضایی در مجاورت عوامل استری زنجیره اصلی رزین آلکید و جلوگیری از هیدرولیز پیوند استری

می‌شود. در نتیجه، این نوع رزین‌های آلکید (در مقایسه با انواع دیگر تهیه شده) و پوشش‌های حاصله از آنها پایداری بیشتری در برابر آب دارند.

در جدول ۷ اجزاء سازنده رزین‌های الکید آب پایه حاوی پلی اتیلن گلیکول (PEG) و ترکیبی آورده شده‌اند. همانطور که ملاحظه می‌شود این رزین‌ها نیز دارای عدد اسیدی بسیار پایین هستند. دلیل این مشاهدات کاملاً مشخص است. حضور PEG درصد گروه‌های کربوکسیل را در واحد حجم و وزن کاهش می‌دهد، پس عدد اسیدی شدیداً کاهش می‌یابد. از طرفی این رزین‌ها به دلیل حضور زنجیره‌های انعطاف پذیر پلی اتری و بسیار آب دوست در عدددهای اسیدی به این پایینی که در حد رزین‌های الکید روغنی و نامحلول در آب می‌باشد بسادگی در آب قابل حل و پخش می‌باشند. از طرفی ساختار نشان داده شده در شکل ۴ توسط طیف‌های زیرقرمز نشان داده شده در شکل‌های ۱۱ و ۱۲ (رزین‌های E2 و E3) تأیید می‌شود زیرا پیوندهای انیدریدی نوار جذبی در طیف زیرقرمز نشان نمی‌دهند. دلیل این مشاهدات کاملاً مشخص است. گروه‌های هیدروکسیل PEG با گروه‌های انیدرید واکنش می‌دهند و حلقه انیدریدی را باز می‌کنند. ظاهر شدن نوار پهن جذبی در 3500cm^{-1} دلیل وجود گروه‌های هیدروکسیل انتهایی آزاد می‌باشد که موقعیت و فرصت واکنش با گروه‌های اسیدی و انیدریدی باقیمانده را نداشته‌اند.

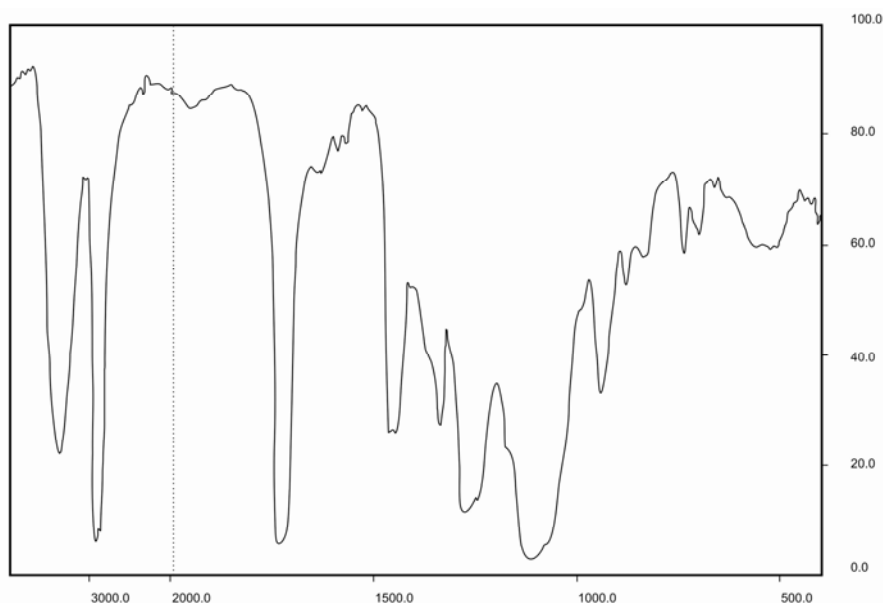


شکل ۱۰: تغییرات گرانی رزین‌های آب پایه در آب و در حضور حلال کمکی [۱].

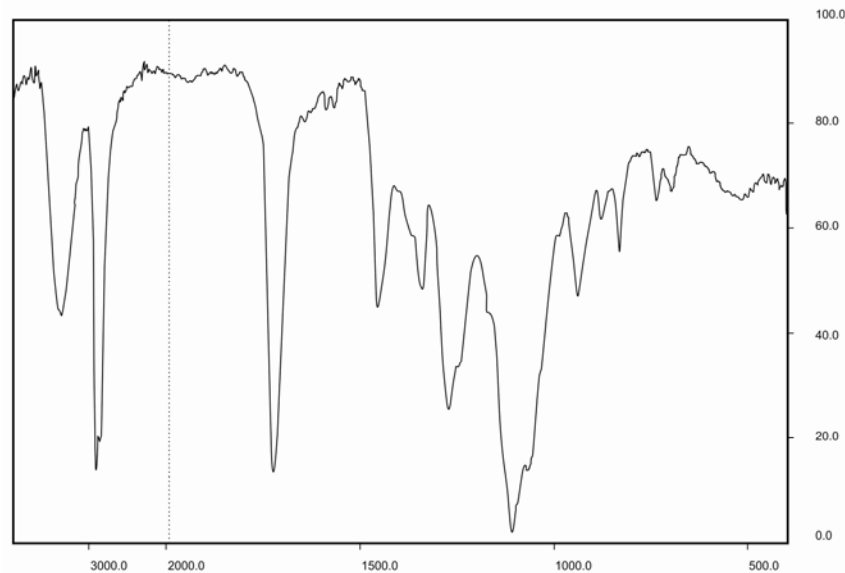
جدول ۷: رزین‌های الکید ترکیبی آب پایه.

وزن (گرم) / مقدار (mgKOH/g)			ماده اولیه/خاصیت
E3*	E2	E1	
			نام رزین
--	--	۱۰۰	رزین D1
--	۱۰۰	۱۰۰	پلی اتیلن گلاکول Mw=1500
--	۱۰۰	--	رزین B3
۱۰۰	--	--	رزین الکید A1
۸۰	--	--	رزین الکید A2
۱۰	--	--	زایلن
۲۹/۸	--	--	ایزوبوتیل متاکریلات
۵/۶	--	--	استایرن
۱۶/۵	--	--	اسید مالئیک
۳/۸	--	--	t-بوتیل پرینزوات
۱	--	--	دی بنزویل پراکساید
۲۰۰	--	--	متیل اتیل کتون (ml)
--	۱۴	۲۰	عدد اسیدی

* پس از حذف منومرهای عمل نکرده ۲۱۷ گرم از این رزین با ۲۰۳ گرم PEG1476 واکنش داده می‌شود و عدد اسیدی ۲۹ حاصل می‌شود.



شکل ۱۱: طیف زیرقرمز رزین الکید هیبرید ترکیبی E2.



شکل ۱۲: طیف زیرقرمز رزین الکید هیبرید ترکیبی E3.

مقطر و تنظیم pH قابلیت تولید یک محمل گرانبه جهت افزودن رنگدانه و تولید پوشش را دارند. در مقایسه با فیلم رزین‌های خالص فیلم پوشش‌های این رزین‌ها بسیار سریع‌تر خشک می‌شوند و پس از حداکثر یک ساعت و نیم کاملاً خشک می‌گردند. دقت شود که این زمان‌های خشک شدن در دمای محیط و بدون حضور عوامل تسریع کننده فرآیند خشک شدن می‌باشد. در شرایط واقعی احتمالاً سرعت خشک شدن بسیار بالاتر خواهد بود. دلیل کاهش زمان خشک شدن به حضور رنگدانه دی اکسید تیتان که خروج آب از لایه نازک رزین را تسهیل می‌کند مربوط می‌باشد. از طرفی در واحد حجم فیلم پوشش‌ها مقدار آب کمتری در مقایسه با فیلم رزین آب پایه خالص وجود دارد.

اندازه ذرات رنگدانه‌ها نیز بخوبی به قابلیت پراکنش و باز شدن رنگدانه دی اکسید تیتان در این رزین‌های آب پایه اشاره دارد. بر این اساس فیلم‌های بسیار نازک ۱۲۰ میکرون و نازک‌تر از آن پوشش‌ها بسادگی قابل تشکیل می‌باشد. در این فیلم‌ها دی اکسید تیتان اندازه ذرات ۲۵-۱۰ میکرون دارد. این خواص مشابه رزین‌های الکید روغنی هواخشک معمولی می‌باشد. در ضمن براقیت بسیار بالای پوشش‌های حاصله قابل توجه می‌باشد. براقیت ۹۰-۸۰ پوشش‌های سفید تهیه شده حاکی از رنگ بسیار روشن رزین‌های آب پایه می‌باشد. دیگر قابلیت بالای رنگدانه خوری بالاتر از این رزین‌ها است که در تولید پوشش‌ها و خمیر رنگ (pigment paste) اهمیت دارد. فهرست کاملی از فرمولاسیون پوشش‌های غیر سفید قابل تهیه به کمک این رزین‌ها در جدول ۹ آورده شده است. همانطور که ملاحظه می‌شود به کمک

مطالعه خواص فیلم و پوشش‌های رزین‌های الکید آب پایه

در جدول ۸ ترکیب فرمولاسیون لازم برای امولسیون کردن رزین‌های هیبرید الکید/مالٹیک به همراه زمان خشک شدن این رزین پایه آب آورده شده است. رزین‌های تهیه شده می‌توانند مستقلاً در آب حل شوند یا اینکه به شکل ترکیبی از دو یا چند رزین به صورت همزمان در آب پخش شوند. با توجه به اینکه اختلافات ساختاری این رزین‌ها بسیار جزئی است از یکدیگر جدایی فاز نکرده و اثر منفی روی پایداری امولسیون ندارند. همانطور که ملاحظه می‌شود این رزین‌ها تنها به کمک حلال رقیق کننده آنها و تنظیم pH توسط آمونیاک در آب قابل امولسیون هستند. امولسیون‌های حاصله تا یک هفته در شرایط آون ۸۰°C کاملاً پایدار بوده و شکسته نمی‌شوند. در حضور ۶٪ از خشک‌کن اکتانات کبالت در حلال ۲-بوتوکسی اتانول، فیلم نازک این رزین‌های پایه آبی کلیه مراحل خشک شدن را در شرایط هوای ساکن طی کرده و کاملاً خشک می‌شود. فیلم رزین D2 به دلیل طول روغن کوتاه‌تر دیرتر از بقیه خشک می‌شود. این فیلم‌ها در شرایط آزمون پایداری در مدت ۳۰ دقیقه اصلاً کدر نمی‌شوند در حالی که در مدت‌های ۴ و ۴۸ ساعت کدر شده و پس از خشک شدن مجدداً شفاف می‌شوند. این فیلم‌ها تحت شرایط این آزمون گسسته نشده و کاملاً پایدار هستند. دلیل آن ایجاد شبکه سه بعدی در داخل فیلم و عدم توانایی گسستن پیوندهای کربن-کربن توسط آب می‌باشد.

ترکیب درصد پوشش‌های سفید (۲۵،۵٪ دی اکسید تیتان روتایل) چند نمونه از رزین‌های هیبریدی آب پایه نیز در جدول ۸ گزارش شده است. همانطور که مشاهده می‌شود این نوع رزین‌ها با استفاده از آب

مقایسه با رزین‌های آلکید معمولی مناسب می‌باشد. این پدیده نشان دهنده آن است که وجود عوامل امولسیون کننده روی خواص کاربردی پوشش‌ها مانند زمان خشک شدن و مقاومت در برابر آب تأثیر منفی بجای نگذاشته است.

این رزین‌ها برحسب انواع رنگدانه را می‌توان به فرمولاسیون اضافه کرد. در ضمن انواع مواد افزودنی رزین‌های آلکید معمولی مانند ضد رویه نیز با این پوشش‌های پایه آبی سازگار هستند و نیازی به تهیه مواد خاص نمی‌باشد. درصد رنگدانه در این فرمولاسیون‌ها بسیار مناسب می‌باشد و زمان خشک شدن نیز در حدود ۹۰ دقیقه است که در

جدول ۸: مقایسه خواص فیلم چند رزین و پوشش مختلف.

D5	D4	B4+D4	B4	D2	نوع رزین
۱۵۰	۱۵۰	۱۵۰ ۱۵۰	۱۵۰	۱۵۰	مقدار رزین
۷۰	۶۰	۷۰ ۶۰	۷۰	۶۰	درصد جامد در BuGI
۱۶	۱۸	۱۴ ۱۸	۱۴	۳۲	آمونیاک
۲۸	۹۰	۳۰ ۹۰	۳۰	۴۱	آب
۱۰	۱۰	۱۰ ۱۰	۱۰	۱۰	سویالستین
۹-۱۰	۹-۱۰	۷-۸ ۹-۱۰	۷-۸	۹-۱۰	pH
۱۵	۱۵	۱۵ ۱۵	۱۵	۱۵	اکتانات کبالت در BuGI
۱۳۵	۱۲۰	-- --	۱۲۰	۲۴۰	زمان خشک شدن فیلم رزین (۱۲۰ میکرون، دقیقه)
۸۰	۸۰	۱۶۰	۸۰	۸۰	TiO ₂
۱۲۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۸۰	۱۸۰	زمان خشک شدن فیلم پوشش (۱۲۰ میکرون، دقیقه)
۲۵	۱۰-۲۵	۲۵	۲۵	۲۵	اندازه ذرات رنگدانه (میکرون)
۸۹	۸۳	۸۶	۸۷	۸۷	براقیت

BuGI=۲-بوتوکسی اتانول

جدول ۹: فرمولاسیون پوشش‌های تهیه شده.

۱۶	۱۵	۱۴	۱۳	۱۲	۱۱	۱۰	۹	۸	۷	۶	۵	۴	۳	۲	۱	
					۱۰۰	۱۰۰			۲۰۰	۶۲۵	۶۰۰	۵۰۰	۵۲۵			رزین A1
														۵۰۰	۲۰۰	رزین A2
				۲۰۰	۱۵۰	۱۵۰	۴۷۰									رزین B1
								۱۰۰	۲۰۰							رزین B2
	۸۷.۵															رزین D2
۷۰																رزین D4
												۲۰۰	۱۱۵	۲۱۵	۵۰	رزین E1
										۲۵۰	۲۵۰					رزین E2
		۱۰۰	۲۰۰													رزین E3
		۳۰۰													۵۰۰	رزین ترکیب‌های
																%۱۰۰
۲۰۰	۱۶۰	۶۶۵	۴۴۸	۵۷۸	۵۰۰	۴۰۰	۲۳۵۰	۴۱۰	۱۰۰۰	۷۰۰	۷۰۰	۸۰۰	۸۲۰	۱۰۰۰	۱۲۵۰	آب
۲۰	۳۰	۳۸	۱۸	۲۶.۴	۱۸	۱۸	۶۲	۱۳	۴۰	۲۷	۲۷	۴۰	۴۵	۲۰	۳۳	آمونیاک
۴۰	۳۲.۵			۳۱			۷۰	۳۰								۲-بوتوکسی
																اتانول
۶۰	۱۰.۹	۱۴۸۱	۱۰۰۰	۲۰۰	۲۱۰	۱۵۰	۶۰۰	۸۰	۴۸۰	۵۳۶	۶۵۰	۶۰۰	۶۵۰	۷۰۰	۲۵۰	TiO ₂
															۵۰	رنگدانه سبز
															۱۵۰	رنگدانه زرد
															۵۰	رنگدانه قرمز

جدول ۹: ادامه

۱۶	۱۵	۱۴	۱۳	۱۲	۱۱	۱۰	۹	۸	۷	۶	۵	۴	۳	۲	۱
		۱۰	۴۵	۱			۱۰	۱	۵	۳۰	۳۰	۳۲		۱۲٫۸	۵
					۵	۵									
		۱۴/۸	۷/۵												
		۴۹/۶	۲۳/۵												
		۴۵	۲۱/۵												
		۱۰	۳												
		۱۰	۵												
		۱۰۳/۷	۵۲												
۱۴	۱۴														

خشک‌کن کبالت معمولی
خشک‌کن کبالت در اتانول
سویا لستین
خشک‌کن کلسیم
خشک‌کن سرب
ضد کف
ضد رویه
خمیر بنتون
خشک‌کن کبالت در ۲-بوتوکسی اتانول (۲۰٪)

۵- مراجع

1. A. A. Yousefi, Water emulsifiable and dispersible air-drying alkyd resins. MSc. Thesis, Dept. of Chem., The University for Teachers' Education, Tehran 1990 (in Persian).
2. V. Vadapalli, Simplified method for predicting residual solvent coating in polymer coating. MSc. Thesis, Dept. of Chem. Eng., Drexel University, The Netherland, 2002.
3. M. A. Mazandarani. Paint and Resin Technology. Pishro Publishing Co., Tehran (in Persian), 1990.
4. A. Moemen Heravi, A. Azimi Nanvaiei, Paint Experimental Chemistry. Amirkabir Publishing Co., Tehran (in Persian), 1989.
5. E. Bat, Synthesis and characterization of hyperbranched and air drying fatty acid based resins. MSc. Thesis, Dept. of Chem. Eng., The Middle East Technical University, Turkey, 2005.
6. E. Zagar, M. Huskic, M. Zigon, Structure-to-properties relationship of aliphatic hyperbranched polyesters. *Macromol. Chem. Phys.* 208(2007), 1379-1387.
7. F. Micciche, The combination of ascorbic acid derivatives/iron salts as catalysy for the oxidative drying of alkyd based paints: A biomimetric approach. Ph.D Dissertation, Technische Universiteit Eindhoven, The Netherlands, 2005.
8. S. J. F. Erich, NMR imaging of curing processes in alkyd coatings. Ph.D Dissertation, Eindhoven, Eindhoven University of Technology, 2006.
9. Z. O. Oyman, Towards environmentally friendly catalysts for alkyd coating. Ph.D Dissertation, Technische Universiteit Eindhoven, The Netherlands, 2005.
10. F. Micciche, E. Oostveen, J. van Haveren, R. van der Linde, The combination of reducing agents/iron as environmentally friendlier alternatives for Co-based driers in the drying of alkyd paints. *Prog. Org. Coat.* 53(2005), 99-105.
11. L. Shtykova, D. Ostrovskii, P. Jacobsson, M. Nyden, Interaction between medetomidine and alkyd resins: NMR and FTIR investigation of antifouling marine paint model systems. *J. Appl. Polym. Sci.* 99(2006), 2797-2809.
12. B-H. Tan, Linoleic acid functionalized amphiphilic block copolymers application in water born coating. Ph.D Dissertation, The University of Twente, 2007.

۴- نتیجه‌گیری

رزین‌های الکید پایه روغنی در صنعت و ساختمان با حجم بسیار بالایی استفاده می‌شوند. به دلیل استفاده از حلال‌های آلی این پوشش‌ها آلودگی زیادی ایجاد کرده و مواد نفتی با ارزش تبخیر شده و از دست می‌روند. استفاده از رزین‌های آلکید محلول در آب یکی از راهکارهای مناسب جهت حفظ منابع هیدروکربنی و محیط زیست می‌باشد. در این پژوهش با استفاده از روش پیوند زدن مخلوطی از منومرهای وینیلی روی بنیان اسید چرب به کمک پراکسید رزین‌های هیبرید الکید/مالئیک آب پایه تهیه شد. خواص فیزیکی فیلم‌های تشکیل شده از این رزین‌ها و پوشش‌های مربوطه قابل مقایسه با رزین‌های الکید معمولی حلال پایه می‌باشد. با توجه به طیف زیرقرمز رزین‌ها و اسید چرب پیوند شده با منومرهای وینیلی و اسید مالئیک مشخص شد که اسید مالئیک در حین واکنش تشکیل کوپلیمر پیوندی به انیدرید مالئیک تبدیل می‌شود.

علاوه بر این، جهت افزایش پایداری این رزین‌ها در محیط آب از PEG استفاده شد. این نوع رزین آب پایه بر خلاف انواع قبلی نیازی به حلال کمکی جهت پخش شدن در آب ندارند. ساختار رزین‌های حاصله با روش طیف سنجی زیرقرمز مطالعه و مشخص شد که منومرهای حاصله کاملاً به شکل کوپلیمری‌های پیوند شده و احتمالاً اندکی از آن به صورت آزاد در رزین الکید یا اسید چرب پیوند شده حضور دارند. نوآوری این پژوهش استفاده از اسید مالئیک در تولید رزین‌های آب پایه برای اولین بار می‌باشد که البته از انیدرید مالئیک نیز می‌توان استفاده کرد.

تقدیر و تشکر

از شرکت کیمیای قم به دلیل حمایت از انجام این پروژه و در اختیار قرار دادن مواد اولیه صنعتی و از آقای عباس مرادی، تهیه‌کننده مدارک گرافیکی قدردانی می‌شود.

13. S. Enomoto, H. Takita, S. Nishida, H. Wada, Y. Mukaida, M. Yanaka, Study of reactive diluent for air-dried alkyd paint. *J. Appl. Polym. Sci.* 22(1978), 253-265.
14. F. Fragata, D. Fuente, E. Almeida, D. Santos, M. Morcillo, Solventborne paint systems on carbon steel and hot-deep galvanized steel for a wide range of atmospheric exposure. *J. Coat. Tech. Res.* 4(2007), 75-87.
15. J. van Haveren, E. A. Oostveen, F. Micciche, B. A. J. Noordover, C. E. Koning, R. A. T. M. van Benthem, A. E. Frissen, J.G. J. Weijnen, Resins and additives for powder coatings and alkyd paints, based on renewable resources. *J. Coat. Tech. Res.* 4(2007), 177-186.
16. F. Busato, Powder and waterborne coating 2000-2010-Is past growth sustainable? New technological development and impact on future market, a world overview. *Macromol. Symp.* 187(2002), 17-21.
17. B. M. Badran, H. A. Mohammed, H. T. Aglan, Effect of different polymers on the efficiency of waterborne methyl amine adduct as corrosion inhibitor for surface coatings. *J. Appl. Polym. Sci.* 85(2002), 879-885.
18. S. A. Osemeahon, J. T. Barminas, Study of some physical properties of urea formaldehyde and urea proparaldehyde copolymer composite for emulsion paint formulation. *Int. J. Physical Sci.* 2(2007), 169-177.
19. T. C. Patton, Alkyd Resin Technology. Interscience publisher, New York, 1962.
20. C. R. Martens, Alkyd Resins. Reinhold Publishing Co., New York, 1982.
21. Z. Verwater-Lukszo, Practical approach to recipe improvement and optimization in the batch processing industry. *Comput. Ind.* 36(1998), 279-300.
22. J. D. J. van den Berg, Analytical chemical studies on traditional linseed oil paints. Ph.D Dissertation, Universiteit van Amsterdam, 2002.
23. F. S. Guner, Y. Yagci, A. Tuncer Erciyes, Polymers from triglyceride oils. *Prog. Polym. Sci.* 31(2006), 633-670.
24. R. S. Robinson, Emulsion copolymerization of styrene with bodied oil or bodied oil modified alkyd. U. S. Patent 2,586,092, (1952).
25. R. P. Arndt, Water dispersible alkyd type resins. U. S. Patent 2,635,245, (1953).
26. M. H. Verma, Water based alkyd resin primer. U. S. Patent 4,116,904, (1978).
27. L. I. Miller, Water based alkyd resin coating composition containing a polyisocyanate crosslinking agent. U. S. Patent 4,321,169, (1982).
28. K. S. Arora, Water-dispersible air-drying coating. U. S. Patent 5,039,732, (1991)
29. B. Zueckett Eur. Pat. Appl. 305,795; Eur. Pat. Appl. 267,562; Eur. Pat. Appl. 305,705; Eur. Pat. Appl. 29,145; Ger. Offen. 2,455,896; Ger. Offen. 2,554,330; AT Patent 369,774.
30. G. Ostgerg, B. Bergenstahl, M. Hulden, Mechanical stability of alkyd emulsions - part 1: Influence of emulsion droplet size and the emulsifier. *J. Coat. Tech.* 66(832)(1994), 37-46.
31. G. Ostgerg, B. Bergenstahl, Mechanical stability of alkyd emulsions - part 2: Influence of alkyd properties. *J. Coat. Tech.* 66(838)(1994), 37-61.
32. A. Hofland, ECO at all costs? An ecological balance of some water-based paints. *J. Coat. Tech.* Sep. 1995.
33. G. Ostgerg, B. Bergenstahl, Emulsification of alkyds for industrial coatings. *J. Coat. Tech.* 68(858)(1996), 39-45.
34. J. E. Glass, Technology for waterborne coating. American Chemical Society, Washington DC, 1997.
35. P. K. Weissenborn, A. Motiejauskaite, Drying of alkyd emulsion paints. *J. Coat. Tech.* 72(2000), 65-74.
36. Ch. Wang, F. N. Jones, Stability and film properties of tung oil modified soybean alkyd emulsion. *J. Appl. Polym. Sci.* 78(2000), 1698-1706.
37. J. W. Gooch, Emulsification and polymerization of alkyd resins. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2002.
38. A. Bouvy, B. S. A. Behuvyne, Alkyd resin emulsion. U. S. Patent 6780910 B2, (2004).
39. I. Mironi-Harpaz, M. Narkis, A. Siegmann, Curing of styrene-free unsaturated polyester alkyd and development of novel related clay nanocomposites. *Macromol. Symp.* 242(2006), 201-207.
40. N. Jiratumnukul, S. Pruthipaatoon, T. Pitsaroup, Nanocomposite alkyd coatings. *J. Appl. Polym. Sci.* 102 (2006), 2639-2642.
41. S-N Gan, B-Y Tan, FTIR Studies of the curing reactions of palm oil alkyd-melamine enamels. *J. Appl. Polym. Sci.* 80(2001), 2309-2315.
42. R. Z. Radicevic, J. K. Budinski-Simendic, The effects of alkyd/melamine resin ration and curing temperature on the properties of the coating. *J. Serb. Chem. Soc.* 70(2005), 593-599.
43. A. C. Backman, K. A. H. Lindberg, Interaction between wood and polyurethane-alkyd lacquer resulting in a decrease in the glass transition temperature. *J. Appl. Polym. Sci.* 85(2002), 595-605.
44. N. Dutta, N. Karak, S. K. Dolui, Alkyd-epoxy blends as multipurpose coatings. *J. Appl. Polym. Sci.* 100(2006), 516-521.
45. X. Q. Wu, F. J. Schork, J. W. Gooch, Hybrid miniemulsion polymerization of acrylic/alkyd systems and characterization of the resulting polymers. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* 37(1999), 4159-4168.
46. O. Saravari, P. Phapant, V. Pimpan, Synthesis of water-reducible acrylic-alkyd resins based on modified palm oil. *J. Appl. Polym. Sci.* 96(2005), 1170-1175.
47. E. M. S. van Hamersveld, J. J. G. S. Van Es, A. L. German, F. P. Cuperus, P. Weissenborn, A.-C. Hellgren, Oil-acrylic hybrid latexes as binder for waterborne coatings. *Prog. Organic Coat.* 35(1999), 235-246.
48. J. F. McKenna, Water dispersible interpolymers. U. S. Patent 2,941,968 (1960).
49. D. E. Lietz, L. F. Kinney, Alkyd-supported emulsion interpolymers and methods for preparation. U. S. Patent 4,116,903 (1978).
50. O. Hummel, F. Scholl, Atlas of polymer and plastics analysis. Carl-Hanser Publisher, Deerfield Beach, Florida, 1983.
51. R. T. Morrison, R. N. Boyd, Organic Chemistry. Allyn and Bacon Inc., Boston, 4th Edition, 1988.
52. A. Spyros, Characterization of unsaturated polyester and alkyd resins using one- and two-dimensional NMR spectroscopy. *J. Appl. Polym. Sci.* 88(2003), 1881-1888.
53. F. E. Okieimen, A. I. Aigbodion, Estimation of dilute solution viscosity parameters of rubber seed oil alkyds. *J. Appl. Polym. Sci.* 67(1998), 1987-1992.
54. E. U. Ikhuria, A. I. Aigbodion, Determination of solution viscosity characteristics of rubber seed oil based alkyd resins. *J. Appl. Polym. Sci.* 101(2006), 3073-3075.