

ترکیب با هیدروژن فعال	سرعت نسبی واکنش کاتالیست نشده در ۵۲ درجه سانتی‌گراد
آمین آلیفاتیک نوع ۱	۱۰۰۰۰۰
آمین آلیفاتیک نوع ۲	۵۰۰۰۰-۲۰۰۰۰
آمین آروماتیک نوع ۱	۳۰۰-۲۰۰
هیدروکسیل نوع ۱	۱۰۰
آب	۱۰۰
آمین آروماتیک نوع ۲	۱۰۰
کربوکسیلیک اسید	۴۰
هیدروکسیل نوع ۲	۳۰
اوره	۱۵
تترآریل هیدروکسیل	۰/۵
اورتان‌ها	۰/۳
آמיד	۰/۱

جدول ۱ - مقایسه سرعت گروه‌های مختلف با ایزوسیانات [۲]

رزین پلی آمین عموماً مخلوطی همگن از دی آمین‌های بلند زنجیر (soft segment) و دی آمین با طول کم به‌عنوان گسترش‌دهنده زنجیر و مواد کراس لینک کننده است. [۲]

کنترل چگالی کراس لینک در پلی اوره حائز اهمیت است. پلی اوره با اجزای ویسکوز، توانایی ماده را در برابر کاهش اثرات انفجار را افزایش می‌دهد. پلی اوره در نرخ‌های کرنشی کم مثل لاستیک و در نرخ برشی بالا مثل مواد چرمی عمل می‌کند. [۲]

پلی اوره به‌عنوان ماده حفاظتی در صنایع نظامی، ساخت و ساز، دریایی و... استفاده می‌شود. به خاطر خواص شیمیایی منحصر به فرد برای پوشش‌های مقاوم در برابر عوامل جوی هم استفاده می‌شود. همچنین به خاطر عدم جمع شدگی، در پوشش‌های کف و ضد آب کاربرد دارد. تقویت‌کننده‌های بسیار زیادی می‌تواند برای بهبود خواص پلی اوره استفاده شود. استفاده از پرکننده‌ها منجر به کاهش قیمت ماده هم می‌شود. پرکننده‌ها می‌تواند گرافیت، تالک و... باشد. [۱]

چکیده:

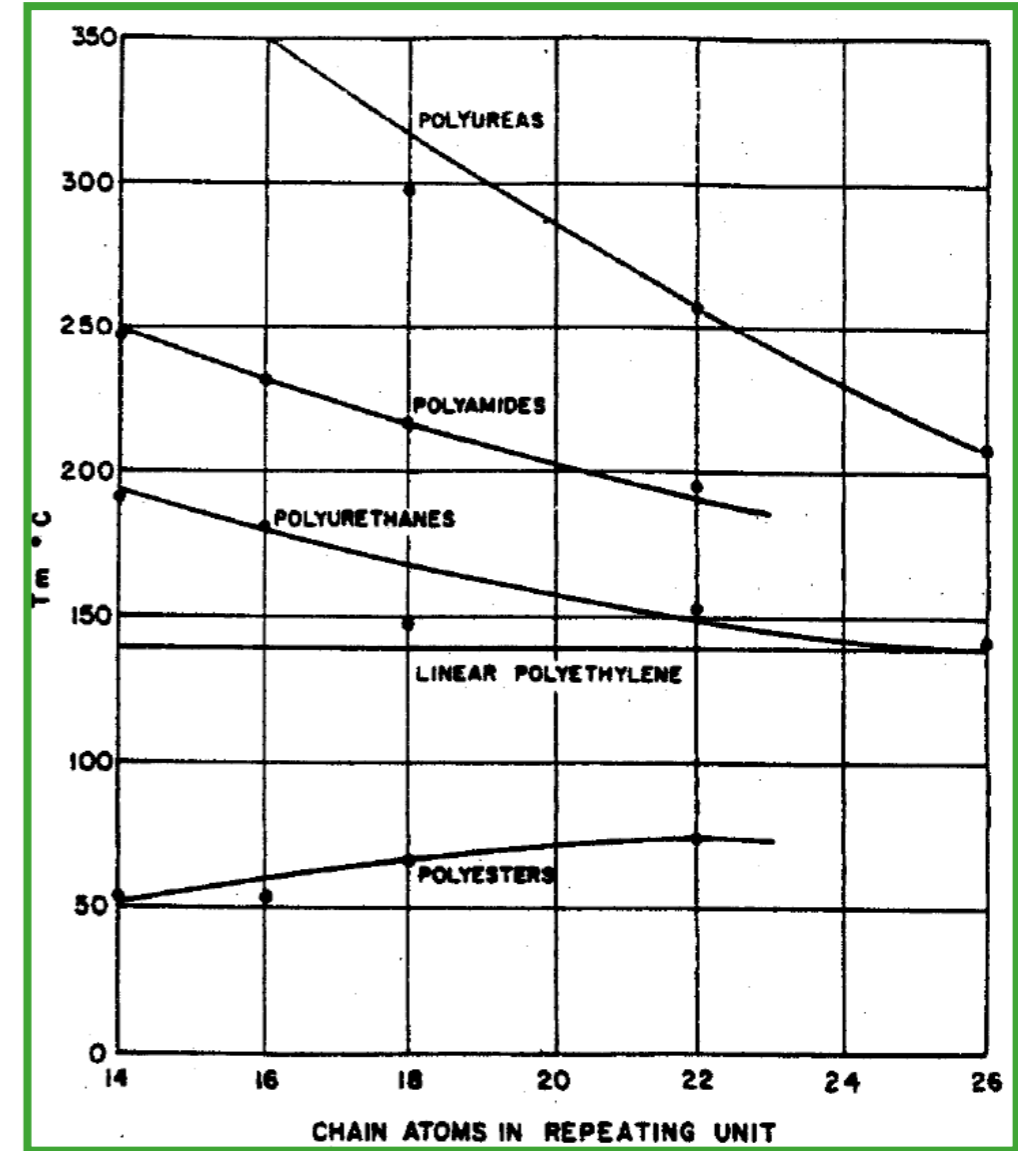
پلی اوره، الاستومرهایی هستند که از واکنش پلی ایزوسیانات با پلی آمین ایجاد می‌شوند. فرمولاسیون به‌صورت کلی شامل ایزوسیانات و رزین آمینی است. رزین آمینی شامل آمین با وزن مولکولی کم‌وزیاد (به‌عنوان گسترش‌دهنده زنجیر) است. گسترش‌دهنده زنجیر کنترل‌کننده پیوندهای هیدروژنی بوده و خواص محصول نهایی را تحت تأثیر قرار می‌دهد. سرعت گیرش در این سیستم‌ها بسیار بالاست. از سوی دیگر با استفاده از رزین‌های پلی آسپارتیک استر می‌توان زمان کار را افزایش داد. برای ساخت این مواد عمدتاً از واکنش آمین با استر مالئات (واکنش افزایش مایکل) استفاده می‌شود. در صورت استفاده از آلدهید به رزین‌های آلیدیمن آسپارتات می‌رسیم. فرمولاسیون در این ترکیبات ساده‌تر بوده و خواص و زمان ژل شدن تحت تأثیر ساختار شیمیایی مواد است. خواص مکانیکی می‌تواند با فیلرهایی مثل نانو سیلیکا تقویت شود.

مقدمه:

پلی اوره، الاستومرهایی هستند که از واکنش پلی ایزوسیانات با پلی آمین ایجاد می‌شوند. پلی آمین مخلوطی از چند آمین و گسترش‌دهنده زنجیر است. پیوندهای هیدروژنی بین زنجیره‌های پلیمری، خواص را تحت تأثیر قرار می‌دهد. یکی از ویژگی‌های مهم این مواد عدم نیاز به کاتالیست است.

به‌صورت کلی موادی که در ساختار خود گروه‌های اورتانی یا اوره‌ای دارند خواص مکانیکی (مقاومت در برابر سایش)، الاستیسیته بالا، مقاوم در برابر حلال و واکنش‌پذیری بالایی دارند. در محیط‌های مرطوب پلی اورتان با آب واکنش داده و امکان فوم شدن دارد، در حالیکه پلی اوره این مشکل را ندارد. (جدول ۱) [۱]

اولین اشاره مستقیم به پلی اوره در سال ۱۹۴۸ در بررسی نقطه ذوب پلیمرهای مختلف انجام شد. (نمودار ۱) در این بررسی خواص حرارتی بسیار مناسب پلی اوره مشخص شد. [۲]



نمودار ۱ - دمای ذوب پلیمرهای مختلف [۲]

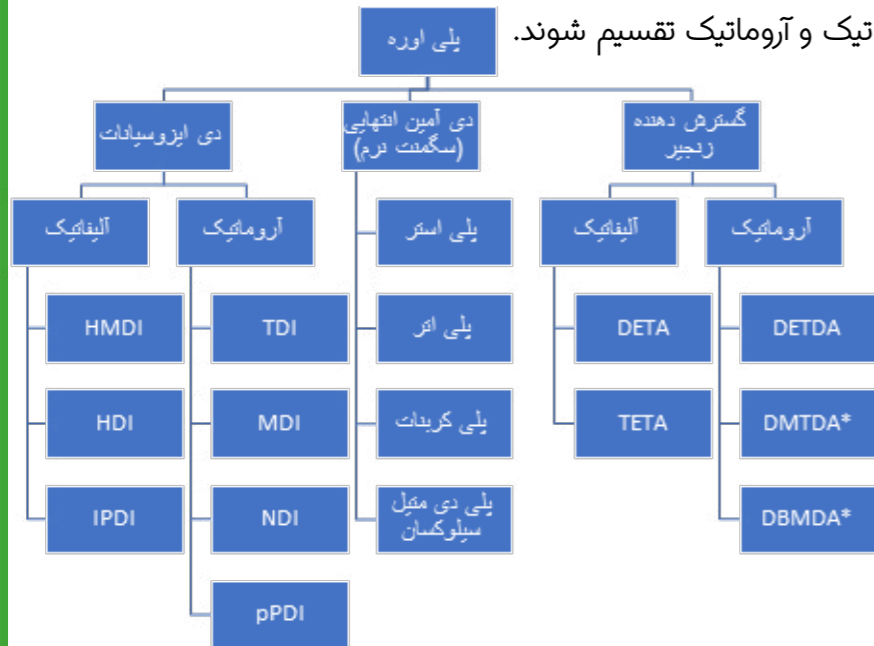
در دهه ۱۹۸۰ از پلی اوره برای ساخت بدنه خودرو با روش RIM استفاده شد. مهم‌ترین ویژگی این مواد سرعت گیرش بالای آن‌ها بود.

در دهه ۱۹۹۰ تکنولوژی پلی اوره آلیفاتیک دوجزئی بر پایه پلی آسپارتیک استر ارائه شد. این سیستم سرعت گیرش کمتری داشت و درخشش بیشتری ایجاد و رنگ را بهتر حفظ می‌کرد. زمان خشک شدن این سیستم‌ها به ۱۲۰ دقیقه می‌رسد. [۲]

ایزوسیانات: از اجزای مهم است. به انواع: آلیفاتیک، آروماتیک، دواملی و چندعاملی تقسیم می‌شوند.

آمین‌های سنگین: پلی اتر با انتهای آمینی می‌تواند استفاده شود. این مواد می‌توانند برای پلیمریزاسیون جزئی ایزوسیانات هم استفاده می‌شوند.

آمین‌های سبک: می‌توانند به دودسته آلیفاتیک و آروماتیک تقسیم شوند.



نمودار ۲- مواد به‌کاررفته در یک پلی اوره

مواردی که در نمودار ۲ با ستاره (*) مشخص شده‌اند، سرعت واکنش را کم می‌کنند. معمولاً آمین‌های آلیفاتیک با سرعت بالایی با ایزوسیانات واکنش می‌دهند. برای کم کردن سرعت واکنش از آسپارتیک استر آمین استفاده می‌شود که عامل آمینی نوع ۲ دارد.

پلی اوره‌های آلیفاتیک قیمت بالاتری داشته و مقاومت بیشتری در برابر نور دارند. این دسته برای نماسازی استفاده می‌شوند. در حالیکه پلی اوره‌های آروماتیک این‌طور نیستند. [۱]

در بسیاری از سیستم‌ها، از ترکیب پلی اوره و پلی اورتان استفاده می‌شود؛ اگرچه تکنولوژی پلی اوره خاص‌تر است. سیستم‌های دوجزئی پلی اوره به‌سرعت سخت می‌شوند. (معمولاً کمتر از ۳۰ ثانیه) این سرعت در گستره دمایی مختلف و رطوبت هم ثابت است. این سیستم‌ها مواد آلی فرار (VOC) نداشته و با فشار بالا اسپری می‌شوند.

[۲]

نوع سیستم	گسترش‌دهنده زنجیر	رزین
پلی اوره	آمین انتهایی	پلی اتر آمین
پلی اوره / پلی اورتان	آمین انتهایی	پلی اتر پلی آل
پلی اورتان / پلی اوره	گلاپیکول	پلی اتر آمین
پلی اورتان	گلاپیکول	پلی اتر پلی آل

جدول ۲- انواع سیستم‌های پلی اوره/اورتان [۲]

عامل گسترش‌دهنده زنجیر برای کنترل تعداد پیوندهای هیدروژنی مجموعه بسیار حائز اهمیت است. عواملی که می‌توان با آن‌ها، پیوندهای هیدروژنی را کنترل کرد عبارت‌اند از:

جفت‌های مونومری

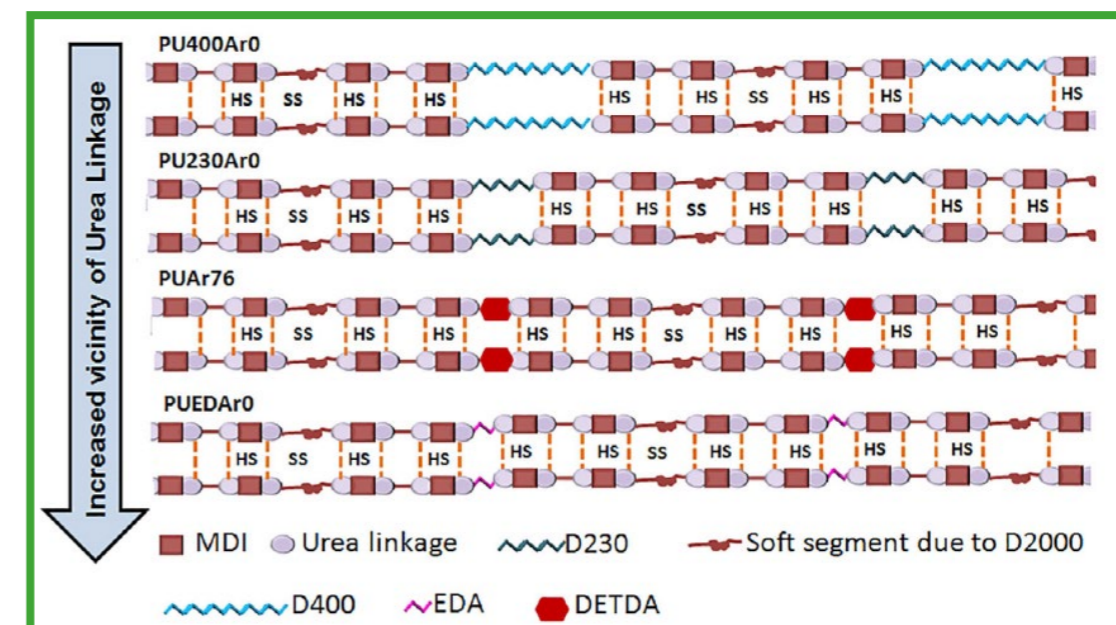
ترکیبات پلیمر

ساختار نهایی پلیمر

تحقیقات نشان داده است گسترش‌دهنده‌هایی با تعداد CH_2 زوج می‌توانند خواص مکانیکی بهتری ایجاد کنند. در جدول ۳، ترکیبات مورد استفاده در فرمول‌بندی یک نمونه تجاری پلی‌اوره نشان داده شده است. استفاده از گسترش‌دهنده زنجیر، با نزدیک کردن گروه‌های اوره منجر به افزایش تعداد پیوندهای هیدروژنی می‌شود. (تصویر ۱) [۳]

Reactant	Role	Equivalent number n_{eq}	Viscosity η_{130} °C (MPa s ⁻¹)	Density ρ (g cc ⁻¹)	Structure
SUPRASEC 2054	Major monomer	3.6	880	1.09	
Propylene carbonate	Diluent	—	2	1.20	
Ethylene diamine	Chain extender	33.3	1.5e-2	0.90	
JEFFAMINE D-230	Chain extender	8.1-8.7	7	0.93	
JEFFAMINE D-400	Chain extender	4.1-4.7	21	0.96	
JEFFAMINE D-2000	Major monomer	0.9-1.0	182	0.98	
DETDA	Chain extender	11.2	106	1.02	

جدول ۳- مواد به‌کاررفته در ساخت یک نمونه پلی‌اوره تجاری [۳]

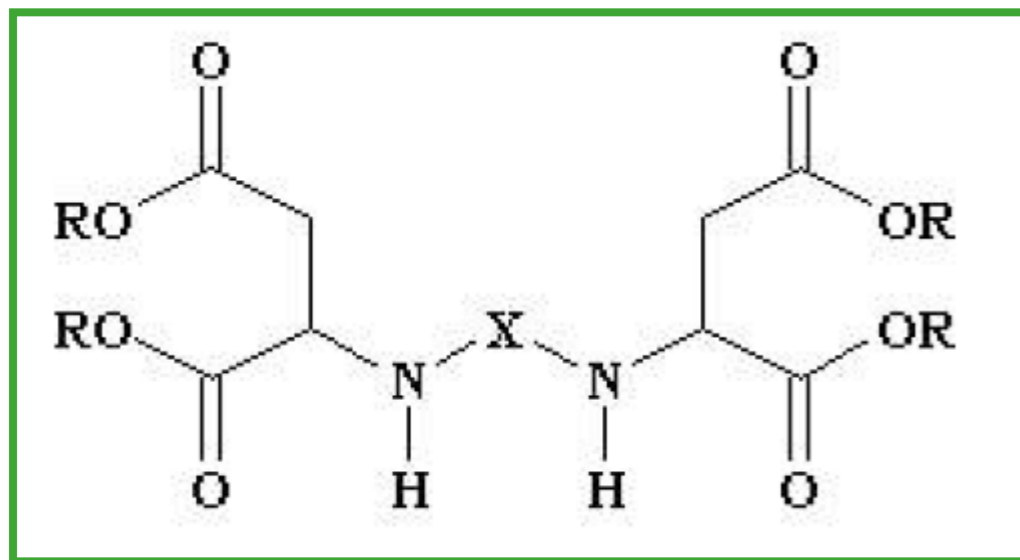


تصویر ۱ - نزدیکی پیوندهای اوره در اثر استفاده از گسترش‌دهنده زنجیر در چند فرمولاسیون مختلف پلی‌اوره [۳]

۳-۱- رزین‌های پلی‌آسپارتیک:

۳-۱-۱- معرفی:

ساختار کلی این رزین‌ها در تصویر ۲ نشان داده شده است. [۲]



تصویر ۲ - ساختار رزین پلی‌آسپارتیک [۲]

این تکنولوژی بیشتر از ایزوسیانات‌های بر پایه تریمر یا دیمر هگزامتیلین دی‌ایزوسیانات (HDI) استفاده می‌کند. ترکیبات سیستم‌های آرام‌گیر پلی‌آسپارتیک پیچیدگی کمتری نسبت به سیستم سرعت‌بالا دارد. [۲]

رزین‌های پلی‌آسپارتیک عموماً وزن مولکولی و ویسکوزیته کمی دارند. مطابق تصویر ۱، X معمولاً گروه سیکلوآلیفاتیک است اگرچه می‌توان از دی‌آمین‌های خطی هم استفاده کرد. همچنین این مواد به‌عنوان گسترش‌دهنده کمکی (Co-Chain Extender) در سیستم‌های سرعت‌بالا استفاده می‌شوند. [۲]

۳-۱-۲- سنتز:

رزین‌های آسپارتیک استر معمولاً از افزایش مایکل دی‌آمین به دی‌استر مالئات (مثل دی‌اتیل مالئات) ساخته می‌شوند. [۴] ایزوسیانات می‌تواند IPDI یا HDI باشد. [۵]

ایزوسیانات این سیستم می‌تواند به‌صورت پری‌پلیمر با یک پلی‌گلیکول (مثل پلی‌اترا) ایجاد شود. ۵٪ تا ۳۰٪ وزنی ایزوسیانات آزاد در نظر گرفته می‌شود. واکنش آمین با استرهای فوماریک یا مالئیک اسید هم برای تولید پلی‌آسپارتیک استر مناسب است. [۶]

۳-۱-۳- خواص:

با تغییر گروه X در تصویر ۱، خواص محصول نهایی دستخوش تغییر می‌شود. با حجیم شدن گروه X، سرعت گیرش سیستم به تعویق افتاده و زمان کار بیشتر می‌شود. (جدول ۴ و ۵) همچنین حضور آب می‌تواند اثر کاتالیستی داشته و سرعت گیرش را تسریع کند. [۷]

مطابق ساختار یک سمت ساختار، از واکنش آمین با آلدهید و تشکیل ایمین ساخته می‌شود. سمت دیگر مثل قسمت قبل با واکنش آمین و استر مالئات یا فومارات ساخته می‌شود. نسبت این ۲ قسمت با نسبت مواد قابل تغییر است و می‌تواند خواص مختلفی ایجاد کند. [۸]

۳-۳- تقویت‌کننده‌ها:

پوشش‌ها می‌توانند مشکلات متعددی داشته باشند:

عدم چسبندگی مناسب به سطح

مقاومت کم به نور خورشید و رطوبت

سختی اجرا

آسیب به محیط زیست

نیاز به انرژی و زمان برای اجرای مجدد پوشش

برای حل این مشکلات یکی از راه‌ها استفاده از فیلرهاست. در سیستم‌های پلی‌آسپارتیک می‌توان از فیلر نانو سیلیکا با اندازه ۱۰ تا ۲۰ نانومتر استفاده کرد. [۹]

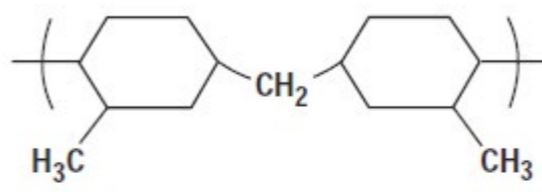
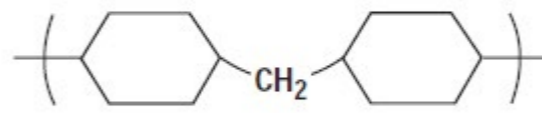
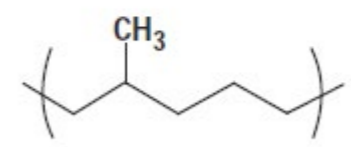
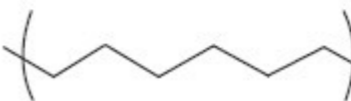
یک فیلر دیگر سیمان است که در ساخت کامپوزیت‌های سیمانی از این سیستم استفاده می‌شود. در کنار آن می‌توان از الیاف فلزی و الیاف شیشه هم استفاده کرد. همچنین استفاده از الیاف بر پایه PVA و PVB هم مناسب خواهد بود. [۱۰]

اثر پوشش دهی سطوح با پلی‌اوره:

پوشش پلی‌اوره می‌تواند مقاومت سایشی بالایی ایجاد کند. در جدول ۶، مقایسه سایش پوشش‌های مختلف پلی‌اوره خالص، G برای پلی‌اوره با سختی بالا و Z برای پلی‌اوره‌های آلیفاتیک. S اوره بررسی شده است. نتایج نشان می‌دهد پلی‌اوره آلیفاتیک مقاومت بیشتری در برابر سایش دارد. همچنین استفاده از پلی‌اوره با سختی بیشتر منجر به افزایش مقاومت سایشی می‌شود. [۱۱]

Specimen	Mass before abrasion (kg)	Mass after abrasion (kg)				Abrasion resistance strength (h·m ² /kg)	Average wear after 96 h	
		24 h	48 h	72 h	96 h		Volume (cm ³)	Thickness (mm)
Z	16.048	16.042	16.037	16.032	16.028	328.077	20.0	0.293
G	16.121	16.118	16.113	16.108	16.104	385.922	17.0	0.249
S	16.256	16.255	16.253	16.250	16.248	820.191	8.0	0.117
CM	14.892	14.603	14.334	14.182	14.019	7.594	359.8	5.267

جدول ۶- مقایسه سایش پوشش‌های مختلف پلی‌اوره [۱۱]

X	Raw Materials		
	Diamine	Maleate	Designation
	cycloaliphatic	DEM	A
	PACM	DEM	B
	2-methylpentane diamine	DEM	C
	HDA	DEM	D

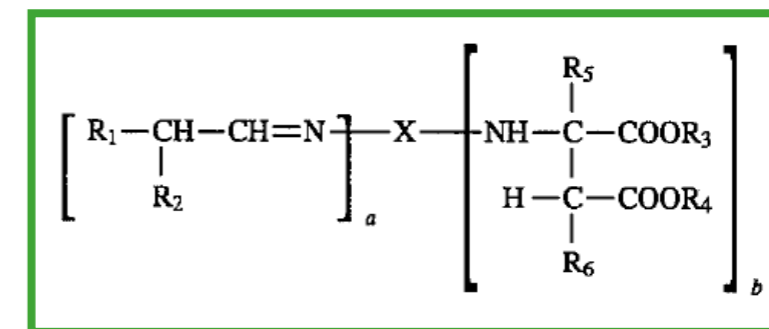
جدول ۴ - گروه‌های مختلف X در پلی‌آسپارتیک استر [۷]

پلی‌آسپارتیک استر	زمان ژل شدن (۲۲ درجه سانتی‌گراد) (دقیقه)	زمان ژل شدن (صفر درجه سانتی‌گراد)
A	۴۰	تست نشد
B	۲۰	۲۳
C	۲-۱	۲
D	۲-۱	تست نشد

جدول ۵ - زمان ژل شدن به ازای گروه‌های مختلف [۷]

۲-۳- رزین‌های آلدیمین/آسپاراتات:

ساختار عمومی این دسته در تصویر ۳ نشان داده شده است.



تصویر ۳- ساختار رزین‌های آلدیمین/آسپاراتات [۸]

منابع

- ١ Shojaci, B., et al., A review on the applications of polyurea in the construction industry. *Polymers for Advanced Technologies*, 2021. 32(8): p. 2797-2812.
- ٢ D. J. Primeaux, P., *Polyurea Elastomer Technology: History, Chemistry & Basic Formulating Techniques*. 2004.
- ٣ Tripathi, M., S. Parthasarathy, and P.K. Roy, Spray processable polyurea formulations: Effect of chain extender length on material properties of polyurea coatings. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020. 137(16): p. 48573.
- ٤ Liu, X.P. and T.L. Zheng, The Synthesis of a Polyaspartic Acid Ester and Development of the Coatings. *Advanced Materials Research*, 2014. 875-877: p. 165-170.
- ٥ Feng, J., et al., Research on the Formula of Polyaspartic Ester Polyurea Concrete Coating and its Application. *Applied Mechanics and Materials*, 2013. 423-426: p. 1159-1163.
- ٦ Nachtkamp, C.Z.P.K., *Process for the production of polyurethane coatings*. 1990.
- ٧ Angeloff, C., E.P. Squiller, and K.E. Best, Two-component aliphatic polyurea coatings for high productivity applications. *Journal of Protective Coatings and Linings*, 2002. 19: p. 42-47.
- ٨ Zweiner, E.P.S., *Polyisocyanate/polyamine mixtures and their use for the production of polyurea coatings*. 1994.
- ٩ Assarian, A. and S. Martinez, Improving Polyaspartic Anti-Corrosion Coating Protective Properties with the use of Nano-silica. *Acta Chimica Slovenica*, 2018. 65: p. 569.
- ١٠ Toutanji, H.A., et al., Applying a polyurea coating to high-performance organic cementitious materials. *Construction and Building Materials*, 2013. 38: p. 1170-1179.
- ١١ Wang, X., et al., Abrasion test of flexible protective materials on hydraulic structures. *Water Science and Engineering*, 2014. 7(1): p. 106-116.