

## مروری بر پلی یورتان‌های پایه آبی

هنگامه هنرکار\*

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده علوم

### چکیده ...

پلی یورتان‌های پایه آبی از لحاظ علمی، تجاری و صنعتی مورد توجه هستند. امروزه کاربرد حلال‌های آلی به دلیل اشتعال پذیری و همچنین حساسیت بستر نسبت به آن‌ها، محدود شده است. به دلیل قیمت زیاد حلال‌های آلی از طرفی و کیفیت بسیار خوب پلی یورتان‌های پایه آبی از سوی دیگر و همچنین با توجه به ملاحظات زیست محیطی در کاهش نشر حلال به اتمسفر، پلی یورتان‌های پایه آبی، جایگزین مناسبی برای حلال‌های آلی هستند. پلی یورتان‌های پایه آبی شامل مقدار بسیار اندک یا عاری از حلال، غیر سمی و غیر قابل اشتعالند و قابلیت کاربرد در چسب و روکش‌ها را دارند و در دمای محیط تشکیل فیلم می‌دهند. به علاوه، چسبندگی عالی به سطوح مختلف از جمله شیشه و الیاف پلیمری، انعطاف پذیری، خواص رئولوژیکی مطلوب و گرانبوی کم در وزن مولکولی زیاد از دیگر ویژگی‌های آن‌ها است. در این مقاله، روش‌های سنتز پلی یورتان‌های پایه آبی مورد بررسی قرار گرفته است.

### واژه‌های کلیدی:

پلی یورتان‌های پایه آبی  
حلال  
چسب و روکش

\*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

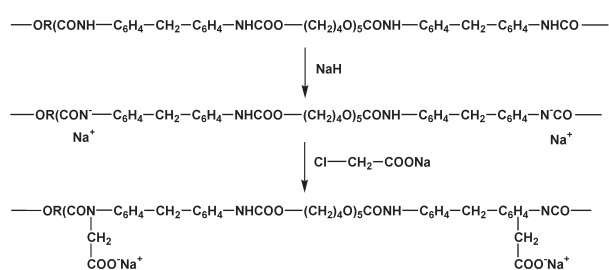
h.honarkar@ippi.ac.ir



ذرات ZnO خواص الکتروشیمیایی، استحکام چسبندگی، مقدار ژل و مقاومت روکش بهبود می‌یابد. در پژوهشی دیگر [۲۰] پراکنه‌های پلی‌یورتانی بر پایه پلی‌کربنات، سنتز و خواص فیزیکی- مکانیکی مثل سختی، چسبندگی، جلا و براقیت با توجه به اثر مقادیر DMPA بررسی شده است. نتایج، حاکی از آن است که افزایش DMPA سبب کاهش براقیت روکش می‌شود ولی دمای انتقال شیشه‌ای افزایش می‌یابد. از آن‌جا که پلی‌کربنات دی‌ال‌ها، مقاومت در برابر آب‌کافت، عوامل جوی و مقاومت در برابر روغن را بهبود می‌بخشند، از آن‌ها در تهیه پلی‌یورتان‌های پایه آبی استفاده می‌شود [۲۱]. همچنین، خواص چسبندگی پلی‌یورتان‌های پایه آبی آنیونی با توجه به مقادیر مختلف مرکز یونی مطالعه شده است [۲۲]. اخیراً روکش‌های پایه آبی پلی‌یورتان-آکریلات کارآمد با قابلیت دفع آب/روغن و ضد خزه (Antifouling) [۲۳] و روکش‌های قابل پخت با پرتو فرابنفش نیز از آنیونومرهای پلی‌یورتانی سنتز شده‌اند [۲۴].

### ۳-۲ عامل دار کردن ثانوی پلی‌یورتان‌ها

روش دیگر تهیه آنیونومرها، عامل دار کردن ثانوی پلی‌یورتان‌ها با استفاده از گروه‌های یونی است. برای مثال، هیدروژن متعلق به گروه یورتان می‌تواند جایگزین شود [۲۵]. Robila و همکارانش پلی‌استر-یورتان خطی را از طریق واکنش افزایشی  $\alpha$  و  $\omega$ - پلی‌اتیلن گلاکول‌آدیپات دی‌ال با جرم مولکولی متوسط عددی  $Mn=2000 \text{ g mol}^{-1}$  و ۱ و ۴ بوتان دی‌ال با نسبت مولی ۱:۶:۵ سنتز کردند [۲۶]. سپس، پلی‌یورتان به دست آمده با سدیم هیدرید در دی‌متیل فرمامید تحت اتمسفر خنثی واکنش داد. مقادیر استوکیومتری هیدرید برای کنترل مقدار جایگزینی هیدروژن یورتان به کار رفت. در نهایت، پلی‌یورتان با سدیم کلرواستات واکنش داد تا یونومر تشکیل شود (شکل ۲).



شکل ۲ سنتز آنیونومر به وسیله عامل دار کردن ثانوی پلی‌یورتان [۲۶].

تحت شرایط ملایم پراکنده شود. ۲) پراکنه با اندازه ذرات کوچکتر به دست می‌آید و در نتیجه پایداری آن افزایش می‌یابد. ۳) فیلم‌های به دست آمده از پراکنه، مقاومت بهتری نسبت به حلال و آب دارند. بنابراین، آب‌دوستی گروه‌های یونی سبب پراکنش پلی‌یورتان در آب (بدون استفاده از امولسیون‌کننده خارجی) می‌شود. یونومرهای پلی‌یورتانی (Polyurethane Ionomers) امتیازات پلی‌یورتان‌ها و یونومرها را با هم دارند. همان‌طور که قبلاً اشاره شد، پلی‌یورتان‌های معمولی اغلب طبیعت آب‌گریز دارند ولی با وارد کردن اجزای آب‌دوست یونی به داخل زنجیرهای پلی‌یورتان، امکان پراکنش یا امولسیون کردن پلی‌یورتان فراهم می‌شود. سنتز، خواص یونومرها و کاربردشان به خصوص در محیط‌های آبی در مقاله‌های مروری، به وفور بحث شده است [۱۵، ۱۶]. سه گروه اصلی از یونومرهای پلی‌یورتانی وجود دارند که در ادامه توضیح داده می‌شود.

### ۳ آنیونومرهای پلی‌یورتانی

#### ۳-۱ پلیمر شدن با مونومرهای آنیونی

این گروه از پلی‌یورتان‌ها بر اساس دو روش اصلی پلیمر شدن ایجاد می‌شوند. آنیونومرهای پلی‌یورتانی به وسیله ترکیب دی‌ایزوسیانات‌های شامل گروه‌های یونی با دی‌ال‌های مرسوم یا ترکیب دی‌ال‌های دارای گروه‌های یونی با دی‌ایزوسیانات‌های مرسوم تهیه می‌شوند. دی‌ال‌های شامل گروه‌های یونی به طور وسیعی مطالعه شده‌اند که از بین آن‌ها گروه‌های سولفونیک، فسفریک و اسیدهای کربوکسیلیک بیشترین کاربرد را دارند. در سال‌های اخیر DMPA (دی‌متیلول پروپیونیک اسید) برای تهیه پلی‌یورتان‌های آب‌دوست بسیار به کار رفته است [۱۷]. این واکنش‌گر با توجه به این‌که شامل گروه کربوکسیلیک اسید است و نقش امولسیون‌کننده را برای سنتز پراکنه‌های پلی‌یورتانی و امولسیون‌ها در آب ایفا می‌کند، مورد توجه قرار گرفته است. از کاربردهای آنیونومرهای پلی‌یورتانی، تهیه روکش‌های پایه آبی است.

در این راستا، پراکنه‌های پلی‌یورتانی بر پایه پلی‌نئوپتیل گلاکول‌آدیپات و DMPA سنتز شده و اثر مقادیر مختلف DMPA بر پایداری و براقیت روکش‌های به دست آمده، بررسی شده است [۱۸]. پراکنه‌های هیبریدی پلی‌یورتان با افزودن نانوذرات ZnO برای بهبود خواص، تهیه شده است [۱۹]. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش مقدار

## ۴ کاتیونومرهای پلی یورتانی

کاتیونومرهای پلی یورتانی اساساً از طریق واکنش دی ایزوسیانات‌ها با آلکیل دی‌ال‌های شامل نیتروژن یا با دی‌ال‌های شامل سولفور به دست می‌آیند. Charnetskaya و همکارانش [۲۷]، کاتیونومرهایی به وسیله پلیمرشدن تراکمی اکسی‌تترامیلن‌گلایکول به همراه ۲ و ۴ یا ۶ و ۲ تولون دی‌ایزوسیانات با مقدار استوکیومتری N-متیل دی‌اتانول‌آمین (MDEA) تهیه کردند. مقدار دلخواه مرکز یونی به وسیله تبدیل اتم‌های نیتروژن اجزای MDEA به نوع چهارتایی با استفاده از هیدروکلریک‌اسید به دست آمد. راه دیگر برای سنتز کاتیونومرهای پلی یورتانی، جایگزینی دی‌ال‌های معمولی با دی‌آمین‌های شامل سولفور یا N-آلکیل دی‌آمین است. بنابراین، پلیمر به دست آمده، پلی (یورتان‌اوره) است. نمونه‌ای از سنتز کاتیونومرها در شکل ۳ نشان داده شده است [۲۸].

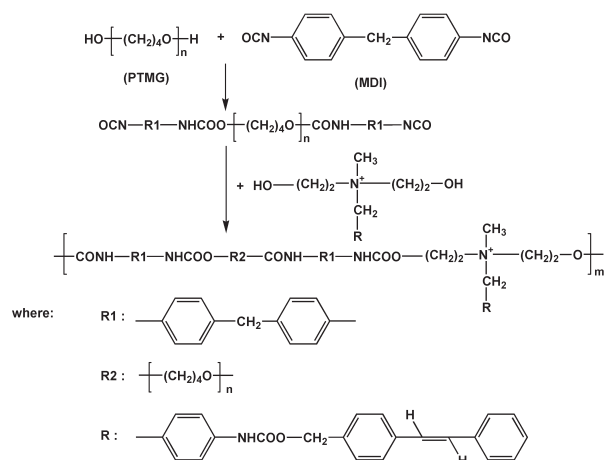
پلیمرهای کاتیونی اغلب به عنوان مواد ضد میکروبی استفاده می‌شوند. اخیراً پلی یورتان‌های پایه آبی کاتیونی زیست‌تخریب‌پذیر بر پایه پلی‌کاپرولاکتون دی‌ال سنتز شده‌اند [۲۹]. نتایج نشان داد که این پلیمرها قابلیت تشکیل کمپلکس با پلاسما را داشته، سمیت سلولی کمی دارند و به عنوان مواد ضد باکتری و حامل‌های انتقال ژن به کار می‌روند. همچنین، پراکنه‌های پلی یورتانی هوشمند با روش کاتیونی برای کاربرد در الیاف ضد باکتری سنتز شده‌اند [۳۰]. در این روش از رفتار دمای بحرانی بالایی محلول (Upper Critical Solution Temperature, UCST) برای

تشکیل ذرات پراکنه استفاده شد. در UCST زنجیرهای پلیمری حل شده به سمت فرایند جدایی فازی رفته و با کاهش دما از حالت مارپیچ (Coil) به گویچه (Globule) تغییر شکل می‌دهند.

پلی یورتان‌های کاتیونی شامل تری‌آلکیل فسفونیوم در زنجیرهای سخت سنتز شده‌اند [۳۱]. این نوع پراکنه‌ها در محدوده وسیعی از کاربردهای زیستی استفاده می‌شوند. همچنین، کاتیونومرهای پایه آبی با استفاده از روغن سویا و با سه ترکیب درصد متفاوت از کاتیون‌های آمونیوم مطالعه شده‌اند [۳۲]. پلی یورتان‌های به دست آمده خاصیت ضد باکتری دارند و با افزایش نسبت کاتیون‌های آمونیوم، عملکرد ضد باکتریایی آن‌ها بهبود می‌یابد. نتایج نشان داد که این نوع از پلی یورتان‌ها برای تماس مستقیم با غذا مناسب نیستند و نیاز به تحقیق بیشتری در این زمینه است ولی در تماس غیر مستقیم مثل روکش پالت‌های کشتی حمل مواد غذایی قابل استفاده هستند. اثر کاتیون‌های ایمیدازول بر رفتار گرمایی، مکانیکی، پیوند هیدروژنی و ریخت‌شناسی کاتیونومرهای پلی یورتانی بررسی شده است [۳۳]. نتایج نشان داد که افزودن ۳۰ درصد وزنی مرکز یونی، رسانندگی غشاهای پلی یورتانی شامل ایمیدازول را پنج برابر افزایش می‌دهد که برای کاربردهای پیشرفته مناسب است. روکش‌های پلی یورتانی کاتیونی پایه آبی با خواص آب‌گریزی زیاد سنتز شده‌اند [۳۴]. در این پژوهش، مقادیر اضافی فلئورین به ساختار پلی یورتان وارد شد و خواص روکش‌های به دست آمده با استفاده از IPDI، MDI و N-متیل دی‌اتانول‌آمین و N-بوتیل دی‌اتانول‌آمین بررسی شد. مطالعه نمونه‌ها نشان داد که با وارد کردن فلئورین به ساختار پلی یورتان، انرژی آزاد سطحی کاهش می‌یابد. این کاهش نه تنها به ماهیت آب‌گریزی فلئورین بلکه به مهاجرت آن به لایه سطحی در فرایند تشکیل فیلم نسبت داده می‌شود.

## ۵ جفت‌یون‌های (Zwitterionomer) پلی یورتانی

جفت‌یون، به پلیمرهایی گفته می‌شود که در آن‌ها بارهای مثبت و منفی روی اتم‌های مختلف قرار می‌گیرند ولی، در مجموع خنثی هستند. سنتز این یونومرها کاملاً شبیه به کاتیونومرها است. آن‌ها اساساً به وسیله تشکیل نمک چهارتایی N-آلکیل دی‌ال‌ها با استفاده از سولتون‌ها به خصوص ۳ و ۱ پروپان‌سولتون به دست می‌آیند. نمونه‌ای از این نوع سنتز در شکل ۴ نشان داده شده است [۳۵].

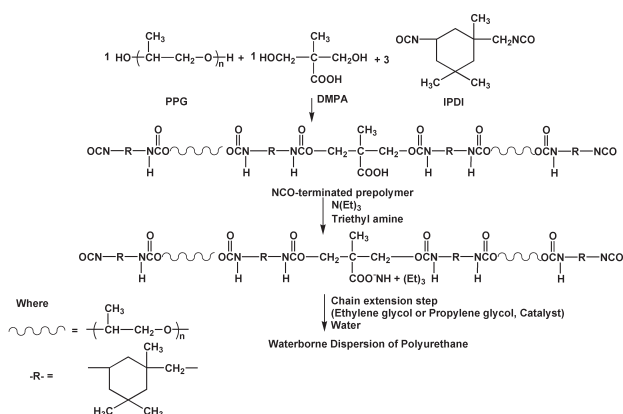


شکل ۳ سنتز کاتیونومر از طریق تبدیل آمین سوم به چهارم [۲۸].

دی‌بوتیل‌تین دی‌لورات (Dibutyltin Dilaurate, DBTDL) قطره قطره اضافه شده و هم زدن برای ۳۰ دقیقه دیگر در دمای ۷۰°C ادامه می‌یابد. سپس، دما را به ۸۰°C رسانده و سه ساعت زمان داده می‌شود تا پیش‌پلیمر با انتهای NCO به‌دست آید. در مرحله بعد، مخلوط واکنش تا دمای ۶۰°C سرد شده و تری‌اتیل‌آمین (TEA) به عنوان خنثی‌کننده اضافه می‌شود سپس، گسترش زنجیر برای یک ساعت انجام و در مرحله آخر آب در دمای ۳۰°C اضافه می‌شود. در این واکنش پراکنه با ۴۰٪ جامد به‌دست می‌آید. مراحل اصلی فرایند در شکل ۵ نشان داده شده است.

### ۶-۲ فرایند استون

در این فرایند، به عنوان مثال، پلی‌استر دی‌ال و DMPA به داخل راکتور ریخته می‌شوند [۴۱، ۴۲]. در حین هم‌زدن، استون اضافه می‌شود تا مخلوط همگن به‌دست آید. سپس، IPDI و چند قطره DBTDL افزوده می‌شود و هم‌زدن در دمای ۶۰°C ادامه می‌یابد. در مرحله بعد بوتان‌دی‌ال به عنوان زنجیرافزاینده وارد واکنش شده، پس از دو ساعت واکنش پلیمره شدن کامل می‌شود. پلیمر نهایی با تری‌اتیل‌آمین خنثی می‌شود و هم زدن ۳۰ دقیقه دیگر در حالی که دما ۵۵°C است، ادامه می‌یابد. در مرحله آخر آب به آهستگی اضافه و پس از نیم ساعت، مخلوط واکنش به تبخیرکننده روتاری منتقل شده و در دمای ۳۵°C و خلأ ۷۰ mmHg، استون تبخیر می‌شود. این فرایند در شکل ۶ نشان داده شده است. عمر کاربری سامانه‌های کلوئیدی، تحت تأثیر توزیع اندازه



شکل ۵ فرایند امولسیون‌سازی به روش پیش‌پلیمر [۳۸].

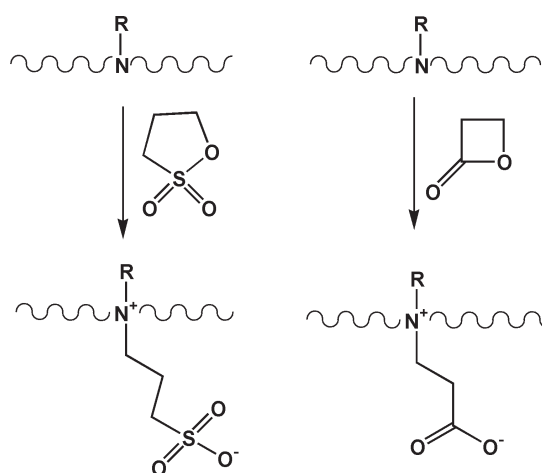
خون‌سازگاری پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر مثل پلی‌کاپرولاکتون با استفاده از جفت‌یون‌های بر پایه سولفوبتاین (Sulfobetaine) مورد بررسی قرار گرفته است [۳۶، ۳۷]. پیوندزنی (Graft) این ماده بر سطوح پلیمری، خون‌سازگاری را بسیار افزایش می‌دهد و مانع جذب پروتئین می‌شود. در واقع پلیمرهای جفت‌یونی به شدت نسبت به مولکول‌های آب مجاور، خنثی هستند. بنابراین، مزاحمتی برای پیوندهای هیدروژنی مولکول‌های آب ندارند که عامل مهمی در عدم جذب پروتئین است. با توجه به این مطلب، این نوع پلی‌یورتان‌ها قابلیت زیادی برای استفاده در کاربردهای پزشکی دارند.

### ۶-۱ سنتز پراکنه‌های یورتانی

در صنعت، پراکنه‌های پلی‌یورتانی به چند روش به‌دست می‌آیند. این فرایندها شامل: فرایند امولسیون‌سازی یا تعلیق پیش‌پلیمر (Prepolymer)، فرایند استون، فرایند مذاب داغ (Hot Melt) و فرایند کتیمین‌کتازین (Ketimine-Ketazine) است. در ادامه توضیح مختصری در مورد هر یک از آن‌ها ارائه می‌شود.

#### ۶-۱-۱ فرایند امولسیون‌سازی یا تعلیق پیش‌پلیمر

در فرایند امولسیون‌سازی یا تعلیق پیش‌پلیمر، پلیمر شدن در حمام آبی با دمای ثابت انجام می‌گیرد [۴۰-۳۸]. به عنوان مثال، پلی‌پروپیلن گلایکول (PPG) و دی‌متیلول‌پروپیونیک‌اسید (DMPA) در DMF را در دمای ۷۰°C به داخل راکتور خشک ریخته و ۳۰ دقیقه زمان داده می‌شود تا مخلوط همگن به‌دست آید. ایزوفوران‌دی‌ایزوسیانات (IPDI) و کاتالیست



شکل ۴ سنتز جفت‌یون با استفاده از سولتونی یا لاکتونی [۳۵].

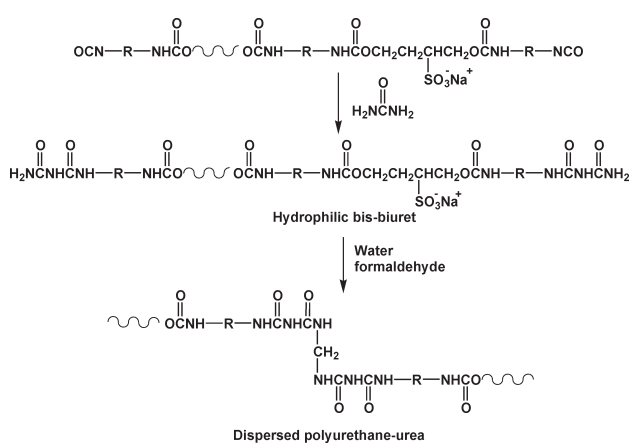
است. مراحل گسترش زنجیر و پراکنندگی، اختلاف اساسی بین فرایند استون و پیش پلیمر است. بخش مربوط به سنتز پیش پلیمر، در هردوروش، مشابه است. در فرایند استون، به جای NMP، استون در مقدار نسبتاً بالا استفاده می شود. در نهایت، استون تقطیر می شود تا محصول بدون ترکیبات آلی فرار (Volatile Organic Compounds, VOCs) به دست آید. در فرایند پیش پلیمر، پیش پلیمر با دی ال / دی آمین گسترش می یابد سپس، گروه های پراکنده شده، خنثی می شود و سپس آب با سرعت زیاد افزوده می شود تا محلول پلیمر به دست آید. علی رغم امتیاز این روش، منابع و مراجع کمی در این زمینه در دسترس است.

### ۶-۳ فرایند مذاب داغ

فرایند مذاب داغ شامل درپوش گذاشتن (Capping) پیش پلیمر با انتهای NCO به وسیله اوره در دمای بیشتر از ۱۳۰°C برای تشکیل بیوره است. پلی یورتان درپوش گذاشته شده (ممکن است عاری از حلال باشد) در دمای حدود ۱۰۰°C در آب پراکنده می شود تا گرانشی به حداقل برسد و گسترش زنجیر در مجاورت آب به وسیله فرمالدهید انجام و گروه های متیلول تشکیل می شود و طی فرایند پلیمر شدن تراکمی پلی یورتان اوره به دست می آید. شکل ۷، طرح واره ساده ای از این فرایند را نشان می دهد [۱۳].

### ۶-۴ فرایند کتیمین کتازین

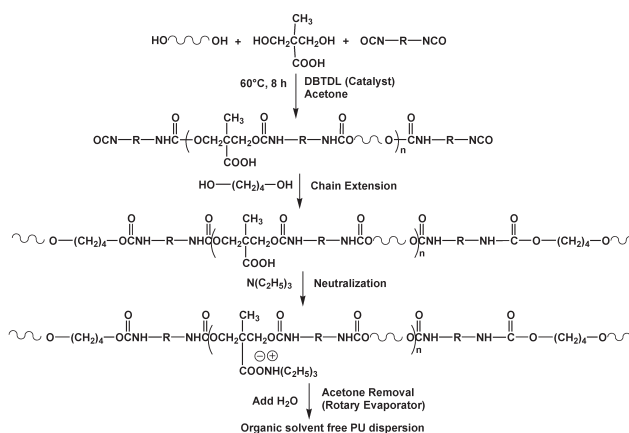
فرایند کتیمین کتازین در واقع نوع دیگر فرایند اختلاط پیش پلیمر است. عامل زنجیرافزاینده، دی آمین بلوکه شده با کتون (کتیمین) یا هیدرازین بلوکه شده با کتون (کتازین)



شکل ۷ فرایند مذاب داغ در تشکیل پراکنده های پلی یورتانی [۱۳].

ذرات آن ها است. بسته به نوع گروه های یونی، حداقل مقدار ممکن از مرکز یونی برای داشتن یونومر پلی یورتانی پایدار مورد نیاز است. همچنین، برهم کنش بین یون و یون مخالف برای دستیابی به پراکنه پایدار مهم است. مقدار یون، درجه خنثی سازی، نوع ترکیب یونی، یون مخالف، وزن مولکولی فاز نرم و مقدار حلال به طور چشمگیری روی اندازه ذرات پراکنه پلی یورتانی مؤثر است. اثر استون روی اندازه ذرات و سازوکار سنتز امولسیون و اثر خنثی سازی در پراکنه های پلی یورتانی مطالعه شده است. علاوه بر موارد ذکر شده، شرایط واکنش مانند دما، روش های گسترش زنجیر، سرعت هم زدن و افزودن آب بر خواص امولسیون به دست آمده مؤثر است [۴۳].

فرایند امولسیون سازی پیش پلیمر برای سنتز پراکنه های یورتانی در صنعت پوشش استفاده می شود در حالی که فرایند استون برای تهیه پراکنه های یورتانی در کاربردهای چسب به کار می رود. به عنوان نمونه، پیش پلیمر از طریق واکنش دی ال مناسب و مقدار اضافی دی ایزوسیانات به دست می آید. امولسیون کننده داخلی یا ماده فعال سطحی (Surfactant)، بخشی از زنجیره اصلی پلیمر را تشکیل می دهد و به مخلوط، افزوده می شود تا پلیمر در آب پراکنده شود. حلال آلی به عنوان مثال N متیل پیرولیدون (NMP) تقریباً ۱۵٪ وزنی برای حل کردن ماده فعال سطحی داخلی و کاهش گرانشی محیط استفاده می شود. در نهایت، پیش پلیمر در آب پراکنده شده و به دنبال آن با یک دی آمین محلول در آب، گسترش زنجیر و افزایش جرم مولکولی پلیمر انجام می شود. فرایند استون بعد از فرایند پیش پلیمر بیشترین روش مورد استفاده در سنتز پراکنه های یورتانی



شکل ۶ فرایند استون [۴۱].



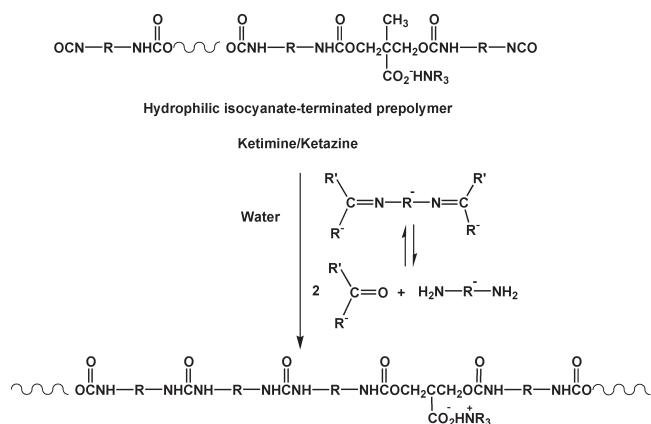
با افزایش جرم مولکولی پلی‌ال، ذرات به شکل کشیده و نامنظم حاصل می‌شوند. امروزه، استفاده از روش‌های سریع و خودکار قابل قیاس با روش‌های آزمایشگاهی، ترجیح داده می‌شود. در سال‌های اخیر، سامانه‌ای خودکار برای تولید پراکنه‌های پلی‌یورتانی به کار گرفته شده است [۴۵]. به این ترتیب، آزمایش‌های سنتز پلی‌یورتان با استفاده از عوامل فرایند برای بهینه کردن روش قابل کاربرد در سامانه راکتور خودکار انجام گرفت. متغیرهای فرایند از جمله طراحی همزن، سرعت ختنی کردن، سرعت پخش آب، تغییر داده شد تا خواص مورد نظر و دلخواه در محصول نهایی ایجاد شود. امتیاز دیگر این سامانه، ایجاد نتایج همسان به واسطه ورود کنترل شده ختنی‌کننده، آب و زنجیرافزاینده است. مطالعات نشان داد که سرعت افزودن آب مهم‌ترین عامل در خواص نهایی محصول است. این تحقیق، روش‌های مفیدی در چگونگی بهینه‌سازی خواص پلی‌یورتان‌های آبی و خواص نهایی محصول از جمله اندازه ذرات ارائه می‌دهد.

## ۷ نتیجه‌گیری

محصولات پلی‌یورتانی پوششی معمولاً شامل مقدار قابل توجهی از حلال‌های آلی هستند. بنابراین، به تدریج سعی در جایگزینی آن‌ها با پلی‌یورتان‌های آبی (به دلیل سلامت و ایمنی محیط زیست) می‌شود. تخییر ترکیبات آلی فرار در فرمول‌بندی پوشش‌ها، جوهر و رنگ، سبب تغییر زیادی در کیفیت هوا می‌شود. در نتیجه، امروزه سعی بر این است که محصولاتی ساخته شود که دوست‌دار محیط زیست بوده، ورود ترکیبات آلی فرار به اتمسفر را به حداقل برسانند. در بین گزینه‌های مختلف برای بهبود فناوری جدید، آب بهترین انتخاب برای فرمول‌بندی پوشش‌ها است. برای کاهش حذف آلودگی، حلال‌های آلی بایستی به طور جزئی یا کامل از فرمول‌بندی حذف و به جای آن‌ها حلال‌های بی‌خطر مثل آب جایگزین شوند تا مقادیر VOCs به حداقل برسد. با توجه به تقاضای شدید برای ساخت مواد با آلودگی کم برای محیط زیست، تحول جدیدی در پلی‌یورتان‌های آبی ایجاد شده است. این مواد در کاهش آلودگی صنایع (به دلیل استفاده صنایع از حلال‌های گران قیمت و مضر برای محیط زیست)، توانایی زیادی دارند. پراکنه‌های پلی‌یورتانی آبی در محدوده وسیعی از کاربردها برای کاهش نشر حلال در اتمسفر اهمیت پیدا کرده‌اند.

است که به طور مستقیم با پیش‌پلیمر با انتهای NCO واکنش می‌دهد. در طول مرحله پراکنش آب، کتیمین یا کتازین آبکافت (Hydrolyzed) شده و به ترتیب دی‌آمین یا هیدرازین آزاد می‌شود و گسترش زنجیر اتفاق می‌افتد. این روش برای تهیه پراکنه‌های پلی‌یورتانی بر پایه دی‌ایزوسیانات‌های حلقوی که با آب واکنش پذیری زیادی دارند مناسب‌تر است و این خود مزیتی نسبت به فرایند اختلاط پیش‌پلیمر است. شکل ۸ نشان‌دهنده مراحل انجام این فرایند است [۱۳].

دو فرایند تعلیق پیش‌پلیمر و استون بیشترین کاربرد را در تهیه پلی‌یورتان‌های آبی دارند. به عنوان مثال، پلی‌یورتان‌های پایه آبی با مقادیر جامد (Solid Content) متفاوت تا ۵۰٪ توسط Li و همکارش سنتز شده است [۴۴]. سنتز پیش‌پلیمر براساس IPDI و پلی‌۱،۴-بوتیلن آدیپات گلایکول (PBA) با وزن‌های مولکولی متفاوت (۳۰۰۰ و ۲۰۰۰ و ۱۰۰۰) از طریق فرایند استون انجام شد. اثر مقدار DMPA، نسبت مولی NCO/OH و وزن مولکولی دی‌ال (فاز نرم) روی خواص پلی‌یورتان بررسی شد. پراکنندگی نوری دینامیکی نشان داد که با افزایش مقدار DMPA، ذرات کوچک با توزیع باریک به دست می‌آیند. نسبت مولی NCO/OH نقش مهمی در کنترل اندازه ذرات دارد. برای مثال هنگامی که  $NCO/OH < 1/5$  باشد اندازه ذرات به آرامی کاهش می‌یابد. در حالی که در نسبت  $NCO/OH = 1/7$  اندازه ذرات به مقدار بیشینه می‌رسد و هنگامی که این نسبت بیش از ۱/۷ است، اندازه ذرات به شدت کاهش می‌یابد. ذرات پراکنده شده در آب در پلی‌یورتان‌های حاصل از دی‌ال با جرم مولکولی ۱۰۰۰ و ۲۰۰۰ g/mol به شکل کروی اند ولی



شکل ۸ فرایند کتیمین‌کتازین [۱۳].

## مراجع

1. Nelson A. M., Long T. E., "Synthesis, Properties, and Applications of Ion-containing Polyurethane Segmented Copolymers", *Macromol. Chem. Phys.*, 215, 2161-2174, **2014**.
2. Guo Y. H., Guo J. J., Li S. C., Li X., Wang G. S., Huang Z., "Properties and Paper Sizing Application of Waterborne Polyurethane Emulsions Synthesized with TDI and IPDI", *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, 427, 53-61, **2013**.
3. Fang C., Zhou X., Yu Q., Liu S., Guo D., "Synthesis and Characterization of Low Crystalline Waterborne Polyurethane for Potential Application in Water-based Ink Binder", *Prog. Org. Coat.*, 77, 61-71, **2014**.
4. Poussard L., Lazko J., Mariage J., Raquez J. M., Dubois P., "Biobased Waterborne Polyurethanes for Coating Applications: How Fully Biobased Polyols May Improve the Coating Properties", *Prog. Org. Coat.*, 97, 175-183, **2016**.
5. Zhang S., Chen Z., Guo M., Bai H., Liu X., "Synthesis and Characterization of Waterborne UV-curable Polyurethane Modified with Side-chain Triethoxysilane and Colloidal Silica", *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, 468, 1-9, **2015**.
6. Liu N., Zhao Y., Kang M., Wang J., Wang X., Feng Y., Yin N., Li Q., "The Effects of the Molecular Weight and Structure of Polycarbonatediols on the Properties of Waterborne Polyurethanes", *Prog. Org. Coat.*, 82, 46-56, **2015**.
7. Jaudouin O., Robin J. J., Lopez-Cuesta J. M., Perrin D., Imbert C., "Ionomer-based Polyurethanes: a Comparative Study of Properties and Applications", *Polym. Int.*, 61, 495-510, **2012**.
8. Garcia- Pacios V., Jofre-Reche J. A., Costa, V., Colera M., Martin-Martinez J. M., "Coatings Prepared from Waterborne Polyurethane Dispersions Obtained with Polycarbonates of 1,6-Hexanediol of Different Molecular Weights", *Prog. Org. Coat.*, 76, 1484-1493, **2013**.
9. Chen, H., Chen D., Fan Q., Yu X., "Synthesis and Properties of Polyurethane Ionomers Based on Carboxylated Polycaprolactone", *J. Appl. Polym. Sci.*, 76, 2049-2056, **2000**.
10. Honarkar M., Barikani M., "Nanoclay Dispersion and its Effect on Properties of Waterborne Polyurethanes", *Iran. J. Polym. Sci. Technol.*, 26, 393-401, **2013**.
11. Honarkar M., Barmar M., Barikani M., "New Sulfonated Waterborne Polyurethane Dispersions: Preparation and Characterization", *J. Disper. Sci. Technol.*, 37, 1219-1225, **2016**.
12. Honarkar H., Barmar M., Barikani M., Shokrollahi P., "Synthesis and Characterization of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane-based Waterborne Polyurethane Nanocomposites", *Korean J. Chem. Eng.*, 33, 319-329, **2016**.
13. Szycher M., *Szycher's Handbook of Polyurethanes*, 2nd ed., CRC Press, USA, **2013**.
14. Honarkar M., Barmar M., Barikani M., "Synthesis, Characterization and Properties of Waterborne Polyurethanes Based on Two Different Ionic Centers", *Fibers Polym.*, 16, 718-725, **2015**.
15. Zhou X., Li Y., Fang C., Li S., Cheng Y., Lei W., Meng X., "Recent Advances in Synthesis of Waterborne Polyurethane and Their Application in Water-based Ink: A Review", *J. Mater. Sci. Technol.*, 31, 708-722, **2015**.
16. Ramesh S., Tharanikkarasu K., Mahesh G. N., Radhakrishnan G., "Synthesis, Physicochemical Characterization, and Applications of Polyurethane Ionomers: A Review", *J. Macromol. Sci., Part C: Polym. Rev.*, 38, 481-509, **1998**.
17. Barikani M., Honarkar H., Barikani Me., "Synthesis and Characterization of Chitosan-based Polyurethane Elastomer Dispersions", *Monatsh. Chem.*, 141, 653-659, **2010**.
18. Manvi G. N., Jagtap R. N., "Effect of DMPA Content of Polyurethane Dispersion on Coating Properties", *J. Disper. Sci. Technol.*, 31, 1376-1382, **2010**.
19. Mishra A. K., Mishra R. S., Narayan R., Raju K. V. S. N., "Effect of Nano ZnO on the Phase Mixing of Polyurethane Hybrid Dispersions", *Prog. Org. Coat.*, 67, 405-413, **2010**.
20. Cakic S. M., Spirkova M., Ristic I. S., B-Simendic J. K., M-Cincovic M., Poreba R., "The Waterborne Polyurethane Dispersions Based on Polycarbonate Diol: Effect of Ionic Content", *Mater. Chem. Phys.*, 138, 277-285, **2013**.
21. Lee D. K., Tsai H. B., Yang Z. D., Tsai R. S., "Polyurethane Dispersions Derived from Polycarbonatediols by a Solvent-free Process", *J. Appl. Polym. Sci.*, 126, E275-E282, **2012**.



22. Lei L., Xia Z., Cao G., Zhong L., "Synthesis and Adhesion Property of Waterborne Polyurethanes with Different Ionic Group Contents", *Colloid Polym. Sci.*, 292, 527-532, **2014**.
23. Shin M., Lee Y., Rahman M., Kim H., "Synthesis and Properties of Waterborne Fluorinated Polyurethane-acrylate Using a Solvent-/Emulsifier-free Method", *Polymer*, 54, 4873-4882, **2013**.
24. Fang Z., Zhou M., Zhong J., Qi Y., Li L., Dong Q., "Preparation and Properties of Novel Ultraviolet-cured Waterborne Polyurethanes", *High Perform. Polym.*, 25, 668-676, **2013**.
25. Wang L, Yang B, Wang X. L., Tang X. Z., "A Novel Polymer Electrolyte Based on Polydioxolane Polyurethane with Na<sup>+</sup> Single-ionic Conductivity" , *J. Appl. Polym. Sci.*, 71, 1711-1719, **1999**.
26. Robila G., Buruiana T., Buruiana E. C., "Synthesis and Properties of Some Polyurethane Anionomers with Carboxylate Groups", *Eur. Polym. J.*, 35, 1305-1311, **1999**.
27. Charnetskaya A. G., Polizos G., Shtompel V. I., Privalko E. G., Kercha Y. Y., Pissis P. , "Phase Morphology and Molecular Dynamics of a Polyurethane Ionomer Reinforced with a Liquid Crystalline Filler", *Eur. Polym. J.*, 39, 2167-2174, **2003**.
28. Buruiana E. C., Buruiana T., Strat G., Strat M., "Synthesis and Optical Properties of New Polyurethane Cationomers with Anchored Stilbene Chromophores", *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, 40, 1918-1928, **2002**.
29. Wu G. H., Hsu S. H., "Synthesis of Water-based Cationic Polyurethane for Antibacterial and Gene Delivery Applications", *Colloids Surf. B: Biointerfaces*, 146, 825-832, **2016**.
30. Chen F., Hehl J., Su Y., Mattheis C., Greiner A., Agarwal S., "Smart Secondary Polyurethane Dispersions", *Polym. Int.*, 62, 1750-1757, **2013**.
31. Zhang M., Hemp S. T., Zhang M., Allen M. H., Carmean Jr. R. N., Moore R. B., Long T. E., "Water-dispersible Cationic Polyurethanes Containing Pendant Trialkylphosphoniums", *Polym. Chem.*, 5, 3795-3803, **2014**.
32. Garrison T. F., Zhang Z., Kim H. J., Mitra D., Xia Y., Pfister D. P., Brehm-Stecher B. F., Larock R. C., Kessler M. R., "Thermo-mechanical and Antibacterial Properties of Soybean Oil-Based Cationic Polyurethane Coatings: Effect of Amine Ratio and Degree of Crosslinking", *Macromol. Mater. Eng.*, 299, 1042-1051, **2014**.
33. Gao R., Zhang M., Wang S. W., Moore R. B., Colby R. H., Long T. E., "Polyurethanes Containing an Imidazolium Diol-based Ionic-liquid Chain Extender for Incorporation of Ionic-Liquid Electrolytes", *Macromol. Chem. Phys.*, 214, 1027-1036, **2013**.
34. Krol P., Krol B., Stagracyński R., Skrzypiec K., "Waterborne Cationomer Polyurethane Coatings with Improved Hydrophobic Properties", *J. Appl. Polym. Sci.*, 127, 2508-2519, **2013**.
35. Lu X., Wang Y., Wu X., "Investigation of Interaction of Polyester-polyurethanes and Their Zwitterionomers by Solid-state Nuclear Magnetic Resonance", *Polymer*, 33, 958-962, **1992**.
36. Cao J., Chen Y. W., Wang X., Luo X. L., "Enhancing Blood Compatibility of Bio Degradable Polymers by Introducing Sulfobetaine", *J. Biomed. Mater. Res., Part A*, 97A, 472-479, **2011**.
37. Cao J., Yang M., Lu A., Zhai S., Chen Y., Luo X., "Polyurethanes Containing Zwitterionic Sulfobetaines and Their Molecular Chain Rearrangement in Water", *J. Biomed. Mater. Res., Part A*, 101A, 909-918, **2013**.
38. Cakic S. M., Stamenkovic J. V., Djordjevic D. M., Ristic I. S., "Synthesis and Degradation Profile of Cast Films of PPG-DMPA-IPDI Aqueous Polyurethane Dispersions Based on Selective Catalyst", *Polym. Deg. Stab.*, 94, 2015-2022, **2009**.
39. Saetung A., Kaenhin L., Klinpituksa P., Rungvichaniwat A., Tulyapitak T., Munleh S., Campistrion I., Pilard J. F., "Synthesis, Characteristic, and Properties of Waterborne Polyurethane Based on Natural Rubber", *J. Appl. Polym. Sci.*, 124, 2742-2752, **2012**.
40. Hu X., Zhang X., Liu J., Dai J., "Synthesis, Characterization and Fluorescence Performance of a Waterborne Polyurethane-based Fluorescent Dye 4-amino-N-cyclohexyl-1,8-naphthalimide, WPU-ACN", *Polym. Int.*, 63, 453-458, **2014**.
41. Nanda A. K., Wicks D. A., "The Influence of the Ionic Concentration of the Polymer, Degree of Neutralization and Chain Extension on Aqueous Polyurethane Dispersions Prepared by the Acetone Process", *Polymer*, 47, 1805-1811, **2006**.
42. Sardon H., Irusta L., Fernandez-Berridi M. J., Luna J., Lansalot M., Bourgeat-Lami E., "Waterborne Polyurethane Dispersions Obtained by the Acetone Process: A Study of Colloidal Features", *J. Appl. Polym. Sci.*, 120, 2054-2062, **2011**.

43. Jhon Y. K., Cheong I. W., Kim J. H., "Chain Extension Study of Aqueous Polyurethane Dispersions", *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, 179, 71-78, **2001**.
44. Li Q. A., Sun D. C., "Synthesis and Characterization of High Solid Content Aqueous Polyurethane Dispersions", *J. Appl. Polym. Sci.*, 105, 2516-2524, **2007**.
45. Nasrullah M. J., Bahr J. A., Gallagher-Lein C., Webster D. C., Roesler R. R., Schmitt P., "Automated Parallel Polyurethane Dispersion Synthesis and Characterization", *J. Coat. Technol. Res.*, 6, 1-10, **2009**.