

Polyurethane Foam Coating Degradation: Mechanisms and Methods of Assessment and Prevention of Degradation

Polymerization
Quarterly, 2016
Volume 6, Number 2
Pages 95-106
ISSN: 2252-0449

Sahar Abdollahi^{1,2*} and Manouchehr Khorasani¹

1. Polymer Engineering and Color Technology Department and 2. Color and Polymer Research Center (CPRC); Amirkabir University of Technology, P.O. Box 15875-4413, Tehran, Iran

Received: 7 July 2015, Accepted: 11 October 2015

Abstract

Polyurethane foam (PUF) is one of the polymers which in recent years has been most frequently used in many different industries. Polyurethane foam coatings used as thermal and sound insulation materials can also be employed as top coats in order to decorate or protect public premises such as hospitals, cinema halls and etc. The benefits of PUF coatings include light-weight building construction, very good thermal and sound insulation, excellent adhesion to diverse substrates, excellent mechanical properties, high tensile strength, resistance to elongation, resistance to impact, abrasion and cracking, direct applicability on the surface of different materials such as asphalt, concrete, metal, plastic and wood, the ability to re-coat the previously coated surfaces, quick, easy and complete cure at room temperature and improving the speed of construction. A few studies have been done in order to increase the service life of PUF and PUF coatings. In this review, the results of these studies on different types of PUF coating degradation mechanisms including chemical (oxidation, thermolysis, photolysis, pyrolysis, solvolysis, hydrolysis, aminolysis, glycolysis and etc.), physical, mechanical and biological mechanisms have been discussed. Also different assessment test methods of PUFs degradation included QUV chamber, prohesion chamber and triethylene phosphate effect which are reported and the obtained results are analyzed. Finally, different applicable methods such as antioxidants and light stabilizers are considered to improve PUF's resistance against degradation.

Key Words

PUF coatings,
degradation,
QUV test,
prohesion chamber,
antioxidant

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: saharabdollahi34@aut.ac.ir

تخریب پوشش اسفنج پلی یورتان: سازوکارهای تخریب، روش‌های ارزیابی و شیوه‌های ممانعت از آن

سحر عبداللهی^{۱،۲*}، منوچهر خراسانی^۱

تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، صندوق پستی ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵؛

۱- دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ و ۲- پژوهشکده پلیمر و رنگ

دریافت: ۱۳۹۴/۴/۱۶، پذیرش: ۱۳۹۴/۷/۱۹

پوشش‌های اسفنج پلی یورتان را می‌توان به شکل عایق گرمایی و صوتی یا به عنوان پوشش رویه، با هدف حفاظت یا تزیین در ساختمان‌ها و مکان‌های عمومی، از جمله سالن‌های سینما و بیمارستان به کار برد. بهره‌گیری از این پوشش‌ها مزایایی، مانند سبک‌سازی سازه‌ها، عایق‌سازی گرمایی و صوتی، چسبندگی عالی به زیرآیند، خواص مکانیکی عالی، قابلیت کاربرد مستقیم روی تمام سطوح (از جمله آسفالت، بتن، فلز، پلاستیک و چوب) و پوشش‌دهی مجدد سطوح دارای پوشش، پخت سریع، آسان و کامل در دمای محیط و افزایش سرعت ساخت و ساز را به همراه دارد. تاکنون، تنها مطالعات اندکی، به منظور افزایش طول عمر پوشش‌های بر پایه اسفنج پلی یورتان انجام شده است. در این مقاله، نتایج پژوهش‌ها و مطالعات روی انواع سازوکارهای تخریب پوشش اسفنج پلی یورتان، شامل تخریب شیمیایی (اکسایش، گرماکافت، نورکافت، تجزیه گرمایی، حلال‌کافت، آبکافت)، فیزیکی، مکانیکی و زیست‌شناختی مرور می‌شود. در ادامه، روش‌های ارزیابی مقدار تخریب‌پذیری اسفنج پلی یورتان، از جمله روش محفظه QUV، prohesion و اثر تری اتیل فسفات روی اسفنج معرفی شده و نحوه انجام آزمون‌ها و تحلیل نتایج آن‌ها بیان می‌شود. در پایان نیز، برخی از روش‌های کاربردی، به منظور بهبود مقاومت اسفنج پلی یورتان در برابر تخریب، از جمله به کار بردن ضدآکسندها و پایدارکننده‌های نوری، بررسی می‌شود.

بسپارش
فصلنامه علمی-ترویجی
سال ششم، شماره ۲،
صفحه ۱۰۶-۹۵، ۱۳۹۵
ISSN: 2252-0449

چکیده



سحر عبداللهی



منوچهر خراسانی

واژگان کلیدی

پوشش‌های اسفنج پلی یورتان،
تخریب،
آزمون QUV،
محفظه prohesion،
ضدآکسند

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

Saharabdollahi34@aut.ac.ir

مقدمه

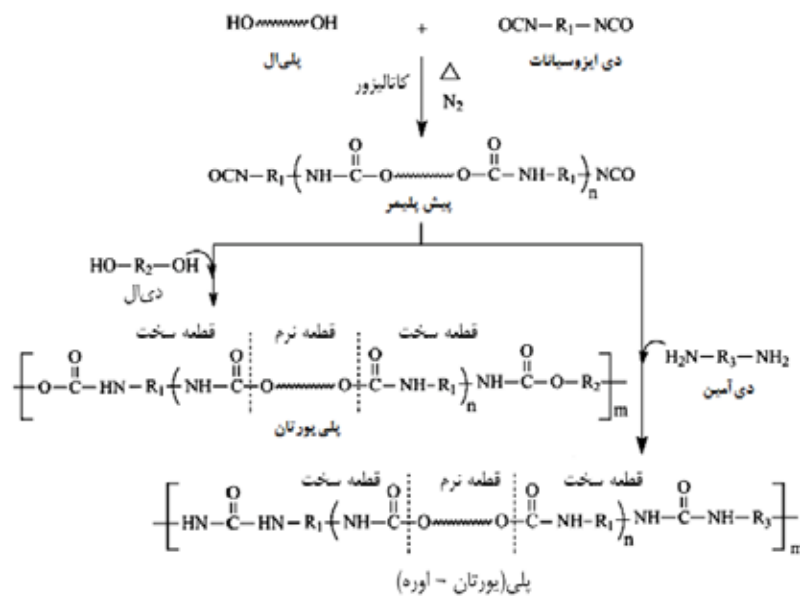
سازوکارهای تخریب شناخته شده و نوع محیطی که این پوشش‌ها در آن به کار می‌روند، روش‌های متفاوتی برای جلوگیری از تخریب شناخته شده‌اند.

انواع تخریب

تخریب اکسایشی

اکسایش می‌تواند به وسیله گرما، امواج پرنرژی مانند نور UV، نیروی مکانیکی، باقی‌مانده‌های کاتالیزور یا سایر محصولات واکنش‌های اضافی با ناخالصی‌ها در بدنه پلیمر آغاز شود. در حالی که گرما موجب تولید رادیکال و در نتیجه اکسایش شود، اکسایش گرمایی اتفاق می‌افتد. اما اگر واکنش با نور آغاز شود، به نوراکسایش معروف است. شکل ۲ نشانگر سازوکار تولید این رادیکال‌ها و تخریب بدنه پلی‌یورتان است. پس از آن، رادیکال‌های آزاد تولید شده به سرعت با اکسیژن موجود در جو واکنش می‌دهند و رادیکال پراکسی تولید می‌کنند. این رادیکال ممکن است در اثر انجام واکنش اضافی با زنجیر پلیمر، رادیکال هیدروپراکسید ایجاد کند. اگر این رادیکال‌ها در برابر نور قرار گیرند، قابلیت تجزیه به سایر رادیکال‌ها را دارند و به تخریب باقی‌مانده پلیمر ادامه می‌دهند [۴]. پیوندهای اتری در مواجهه با سازوکار رادیکالی نوراکسایش، ضعیف هستند. گرما سبب استخراج هیدروژن از کربن آلفای اتصال اتری می‌شود. این رادیکال با اکسیژن اضافی وارد واکنش می‌شود تا رادیکال پراکسید تولید کند. رادیکال به دست آمده می‌تواند دوباره هیدروژن را از شاخه اصلی جدا کرده و هیدروپراکسید ایجاد کند.

نخستین بار Otto Bayer در سال ۱۹۳۷ پلی‌یورتان را ساخت. امروزه پلی‌یورتان از پرکاربردترین پلیمرها محسوب می‌شود. پوشش‌های پلی‌یورتانی به شکل اسفنج‌های انعطاف‌پذیر، سخت و یک‌پارچه (هسته سخت و رویه انعطاف‌پذیر) استفاده می‌شوند. این پلیمرها به طور کلی از واکنش دو جزء پلی‌ال (به طور معمول پلی‌استر یا پلی‌اتر) و پلی‌ایزوسیانات و پخت آن‌ها با کمک دی‌آمینودی‌ال‌ها به دست می‌آیند. ساختار پلی‌یورتان شامل قطعه‌های سخت و نرم است (شکل ۱). قطعه سخت از ایزوسیانات و دی‌آمین یا دی‌ال‌های با وزن مولکولی کم تشکیل شده است. در حالی که قطعه‌های نرم، شامل پلی‌اتر یا پلی‌استر گلیکول هستند [۱]. تخریب پوشش‌ها ممکن است در اثر عوامل شیمیایی، فیزیکی، مکانیکی و زیست‌شناختی اتفاق افتد. وقوع تخریب تلفیقی پوشش آلی در شرایط محیطی (وجود رطوبت، اکسیژن و نور فرابنفش) یا به وسیله عوامل شیمیایی، بسیار محتمل است [۲]. انواع تخریب پوشش پلی‌یورتان شامل اکسایش (نوراکسایش و گرمااکسایش)، گرماکافت، نورکافت، تفکافت (pyrolysis)، حلال‌کافت، آبکافت، تخریب مکانیکی و زیست‌شناختی است [۳]. هر یک از این روش‌ها، با سازوکار خاصی روی پوشش اسفنج پلی‌یورتان عمل می‌کنند. بر اساس نظریه تخریب پوشش، آزمون‌های مختلف، مانند محفظه QUV، محفظه Prohesion، آزمون مه‌نمکی و استفاده از اثر تری‌اتیل فسفات، به منظور اندازه‌گیری مقاومت پوشش تازه اسفنج پلی‌یورتان در برابر عوامل مخرب، استفاده می‌شوند. بر اساس

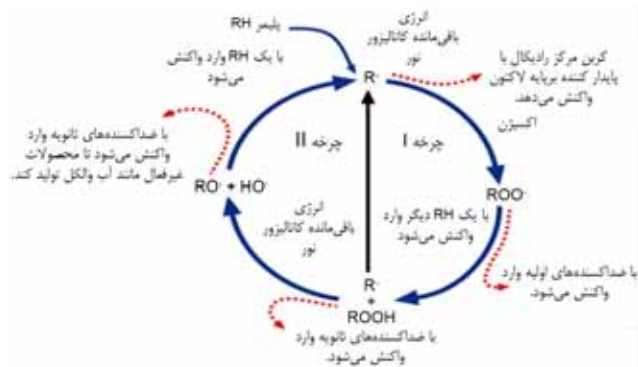


شکل ۱- واکنش دو مرحله‌ای تولید پلی‌یورتان قطعه‌ای شده و پلی‌یورتان-اوره [۱].

- تشکیل آمین نوع اول، کربن دی اکسید و اولفین (بیشتر مواقع آلکن) و

- تشکیل آمین نوع دوم و کربن دی اکسید [۷۸].

این واکنش‌ها، به دلیل تولید گاز کربن دی اکسید بازگشت ناپذیرند. دمای آغاز تجزیه گرمایی پلی یورتان به دو جزء پلی ال و ایزوسیانات بستگی دارد [۹،۱۰]. تجزیه گرمایی یورتان‌ها در 140°C تا 200°C و برای اوره در 160°C تا 200°C آغاز می‌شود [۱۱،۱۲]. تخریب گرماکافتی پلی یورتان‌های دارای ایزوسیانات آروماتیک و پلی ال آلیفاتیک گلیکول، حدود 220°C گزارش شده است [۱۳].



شکل ۲- نمایی از سازوکار اکسایش پلی یورتان [۴].

در نهایت، با تجزیه هیدروپراکسید، رادیکال هیدروکسیل و آلکوکسی به دست می‌آید. برخی بر این باورند که نوراکسایش روی ساختار پلی یورتان آروماتیک (پلی یورتان‌هایی که به طور معمول در ساختار خود ترکیبات MDI و TDI دارند) ساختار کینوئیدی ایجاد می‌کند. اتصال یورتانی پلی یورتان آروماتیک می‌تواند اکسید شود و ساختار کینون-ایمید تولید کند. این ساختار رنگ‌سازی قوی است که می‌تواند پلیمر را به رنگ زرد درآورد. اکسایش اضافی سبب ایجاد ساختار دی کینون-ایمید می‌شود و ترکیب را قهوه‌ای‌رنگ (بیشتر مواقع کهربایی) می‌کند. به منظور جلوگیری از رنگی شدن ساختار، لازم است از ترکیبات ضدکینوئیدی یا غیرکینوئیدی استفاده کرد [۵].

تخریب آبکافتی

در پلی یورتان سه عامل یورتان، اوره و استر قابلیت آبکافت شدن دارند. استر به الکل و اسید تبدیل می‌شود. الکل به دست آمده می‌تواند سرعت آبکافت را افزایش دهد. از این رو، آبکافت استر واکنش خودکاتالیزوری است. به همین دلیل، آبکافت متداول‌ترین واکنش در ساختار یورتانی است. پیوندهای اوره در اثر آبکافت به کاربامیک اسید و آمین تبدیل می‌شوند. کاربامیک اسید، ناپایدار است و به سرعت به سایر مواد تبدیل می‌شود. سرعت آبکافت پلی یورتان‌های بر پایه پلی ال پلی استر، نسبت به پلی ال پلی اترها بیشتر است [۶].

تخریب گرماکافتی

گرماکافت نوعی تخریب است که در اثر گرمای زیاد روی می‌دهد. بر اساس پژوهش‌های انجام شده، تخریب گرمایی اسفنج پلی یورتان از گروه یورتان آغاز می‌شود و شامل سه مرحله اساسی است: - تجزیه به ایزوسیانات و الکل (پلی ال اولیه)،

تخریب تفکافتی

تجزیه گرمایی به واکنشی اطلاق می‌شود که به تخریب ماده با روش سوختن منجر می‌شود.

تخریب نورکافتی

اتفاقی که در پدیده نورکافت رخ می‌دهد، گسستگی و پاره شدن پیوند یورتانی است. احتمال گسستگی دو پیوند اتصال کربن به نیتروژن و کربن به اکسیژن زیاد است. در اثر گسستن اتصال اول، رادیکال‌های آمینو و فرمات به دست می‌آید. رادیکال فرمات، خود به رادیکال آلکیل تبدیل می‌شود. اتصال دوم در اثر گسستگی، رادیکال‌های کربامیل و آلکوکسی ایجاد می‌کند. رادیکال اول به دست آمده به رادیکال آمینی و کربن مونوکسید تجزیه می‌شود. نتایج نهایی گسستگی یورتان شامل سه رادیکال آمینو، آلکیل و آلکوکسی است که متحمل سایر واکنش‌ها می‌شوند.

تخریب حلال کافت

این نوع تخریب در اثر حمله شیمیایی حلال‌ها اتفاق می‌افتد که به حلال کافت معروف است. نحوه اثر برخی از حلال‌های مهم صنعتی و پرکاربرد روی اسفنج پلی یورتان، در جدول ۱ گزارش شده است.

تخریب زیست‌شناختی

تخریب زیست‌شناختی واکنشی شیمیایی است که به وسیله فعالیت آنزیم‌ها و حمله ریزجانداران، از جمله باکتری‌ها، قارچ‌ها و کپک‌ها انجام می‌شود [۱۴]. علت اصلی تخریب زیست‌شناختی اسفنج پلی یورتان این است که منبعی مهم از کربن و نیتروژن برای ریزجانداران محسوب می‌شوند. افزون بر این، فضای خالی سلول‌های اسفنج‌ها مکان مناسبی برای رشد قارچ‌ها و کپک‌هاست. از قارچ‌های مخرب پلی یورتان می‌توان به *Gliocladium roseum* *Aspergil-*

جدول ۱- اثر برخی حلال‌های پر مصرف روی اسفنج پلی‌یورتان [۱۳].

شماره	حلال	تورم	تخریب	رتبه‌بندی	توضیح
۱	استون	۲	۰	به‌نسبت نامناسب	تورم پس از ۲ h
۲	استون‌تریل	۱	۰	به‌نسبت مناسب	تورم پس از ۴ h
۳	نمک‌های آلومینیم	۰	۰	مناسب	
۴	آمونیاک	۰	۰	مناسب	
۵	آمونیم هیدروکسید	۰	۰	مناسب	
۶	نمک‌های باریم	۰	۰	مناسب	
۷	بنزین الکل	۱	۱	به‌نسبت مناسب	تورم ضعیف پس از ۳/۵ h
۸	بوریک اسید	۰	۰	مناسب	
۹	بوتانول	۰	۰	مناسب	
۱۰	کلسیم کلرید	۰	۰	مناسب	
۱۱	کربن دی‌سولفید	۱	۰	به‌نسبت مناسب	تورم پس از ۳/۵ h
۱۲	کلروفرم	۳	۱	به‌نسبت نامناسب	تخریب پس از ۳۰ min شروع می‌شود
۱۴	سیکلوهگزانون	۱	۲	به‌نسبت نامناسب	
۱۵	دی‌کلرومتان	۲	۲	به‌نسبت نامناسب	
۱۶	دی‌اتیل‌آمین	۱	۱	به‌نسبت مناسب	تورم ضعیف پس از ۳ h
۱۷	دی‌متیل‌فرمامید	۲	۲	به‌نسبت نامناسب	تورم ضعیف پس از ۱ h
۱۸	اتیل استات	۱	۰	به‌نسبت مناسب	تورم ضعیف پس از ۴ h
۱۹	فرمالدهید	۰	۰	مناسب	
۲۰	فرمیک اسید	۱	۰	به‌نسبت مناسب	تخریب پس از ۳۰ min شروع می‌شود
۲۱	گازوئیل	۰	۰	مناسب	
۲۲	گلیکول اتر	۰	۰	مناسب	
۲۳	هگزان	۰	۰	مناسب	
۲۴	هیدرازین	۲	۲	به‌نسبت نامناسب	تورم ضعیف پس از ۳۰ min
۲۵	هیدروکلریک اسید ۳۷٪	۰	۲	به‌نسبت نامناسب	تخریب پس از ۳۰ min شروع می‌شود
۲۶	هیدروکلریک اسید ۴۸٪	۰	۲	به‌نسبت نامناسب	تخریب پس از ۳۰ min شروع می‌شود
۲۷	هیدروکلریک اسید ۳۰٪	۱	۰	به‌نسبت مناسب	
۲۸	سوخ‌جت	۰	۰	مناسب	
۲۹	کروسن	۰	۰	مناسب	
۳۰	مالئیک اسید	۰	۰	مناسب	
۳۱	متانول	۰	۰	مناسب	
۳۲	متیل‌اتیل‌کتون	۲	۰	به‌نسبت نامناسب	تورم ضعیف پس از ۲ h
۳۳	متیلن کلرید	۲	۲	به‌نسبت نامناسب	تخریب پس از ۱۵ min شروع می‌شود
۳۴	روغن معدنی	۰	۰	مناسب	
۳۵	نیتروک اسید	۲	۲	به‌نسبت نامناسب	تخریب بلافاصله شروع می‌شود
۳۶	نیتروبنزن	۰	۲	به‌نسبت نامناسب	
۳۷	پرکلرواتیلن	۰	۰	مناسب	
۳۸	فنول	۲	۰	به‌نسبت نامناسب	تورم ضعیف پس از ۱ h
۳۹	پروپیلن گلیکول	۰	۰	مناسب	
۴۰	سدیم هیدروکسید (۵۰٪)	۰	۰	مناسب	
۴۱	سدیم هیدروکسید (۵٪)	۰	۰	مناسب	
۴۲	سولفوریک اسید (۵۰٪)	۰	۲	به‌نسبت نامناسب	تخریب پس از ۳۰ min شروع می‌شود
۴۳	تتراهیدروفوران	۲	۲	به‌نسبت نامناسب	تورم ضعیف پس از ۳/۵ h
۴۶	تولوئن	۱	۰	به‌نسبت مناسب	تورم ضعیف پس از ۳/۵ h
۴۷	تری کلرواتان	۱	۰	به‌نسبت مناسب	تورم ضعیف پس از ۳ h
۴۸	تری کلرواتیلن	۱	۰	به‌نسبت مناسب	تورم ضعیف پس از ۲/۵ h

- تورم: (۰) متورم نمی‌شود، (۱) کمی متورم می‌شود و (۲) زیاد متورم می‌شود.

- تخریب: (۰) تخریب نمی‌شود، (۱) کمی تخریب می‌شود و (۲) تخریب شدید رخ دهد.

- مناسب: تخریب و تورم اتفاق نمی‌افتد.

- نسبتا مناسب: دمای اسفنج افزایش پیدا کرده یا رنگ آن تغییر می‌کند.

- نسبتا نامناسب: تماس این مایع با اسفنج پلی‌یورتان برای طولانی مدت اصلا پیشنهاد نمی‌شود.

دی ایزوسیانات آلیفاتیک نسبت به نوع آروماتیک، تخریب بیشتری نشان می دهد. افزون بر این، سرعت تخریب زیست شناختی با ترتیب $MDI < H_{21}MDI < HDI$ افزایش می یابد [۲۱]. Akutsu و همکاران از آنزیم استراز به دست آمده از *Comamonas acidovorans TB-35*، برای تخریب استفاده کردند. آن ها نتیجه گرفتند، تخریب آنزیم ها شامل دو مرحله است: جذب آب دوست روی سطح پلی یورتان و آبکافت زنجیر استری [۲۲]. بر اساس مطالعات Santos و همکاران، اسفنج پلی یورتان بر پایه پلی استر گیاهی (روغن کرچک) احتمال تخریب بیشتری نسبت به اسفنج پلی یورتان بر پایه پلی استر نفتی دارد [۲۳].

روش های ارزیابی مقدار تخریب پوشش اسفنج پلی یورتان

آزمون های هوازدگی شتاب یافته مختلف برای ارزیابی تخریب پذیری پوشش های اسفنج پلی یورتان استفاده می شوند. از مهم ترین آن ها می توان به روش محفظه QUV، prohesion، مه نمکی و اثر تری اتیل فسفات بر اسفنج اشاره کرد.

روش محفظه QUV و Prohesion

این دو آزمون از جمله آزمون هایی هستند که هم در محیط های صنعتی و هم در محیط های علمی برای ارزیابی مقاومت پوشش های تازه در برابر تخریب با هم، به کار می روند. در آزمون QUV، تابش UVA و چرخه چگالش آب و در آزمون prohesion، مه نمکی به شکل ناپیوسته ایجاد می شوند. هر دو آزمون، از شرایط محیطی تر-خشک متناوب برخوردارند. در مطالعه ای که Yang و همکاران انجام دادند [۲۴]، عملکرد پوشش پلی یورتان در محفظه QUV به تنهایی و در هر دو محفظه QUV و prohesion بررسی شد. تصاویر SEM و AFM (شکل های ۳ تا ۶)، مراحل تخریب

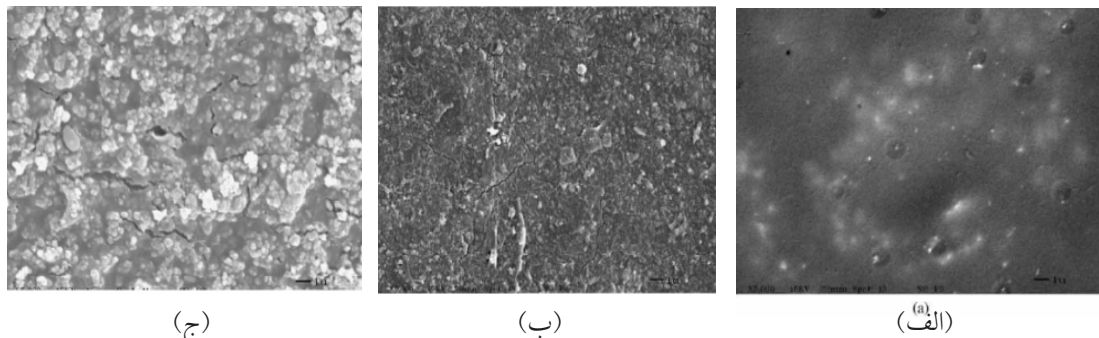
Penicillium ochrochloron اشاره کرد [۱۵]. عوامل مختلف، مانند شرایط محیطی، وجود افزودنی ها در ساختار پلیمر، نوع پلیمر و مواد سازنده پلیمر به شدت روی این نوع تخریب اثر گذارند [۱۶]. احتمال تخریب زیست شناختی سطح پلی یورتان ها زمانی افزایش می یابد که پلی ال مصرفی آن ها دارای منشأ طبیعی باشد. مهم ترین محصولات به دست آمده از تخریب زیست شناختی پلی یورتان بر پایه پلی استر، آدیپیک اسید و دی اتیلن گلیکول است. اثر ریزجانداران روی مواد پلیمری می تواند به سه شکل مختلف مشاهده شود [۱۷]:

- اثر زیست فیزیکی: رشد سلولی می تواند به علت ازدست رفتن مقاومت مکانیکی پلیمر باشد،

- اثر زیست شیمیایی: موادی که ریزجانداران تولید می کنند، روی پلیمر اثر می گذارند و

- عمل مستقیم آنزیم ها: آنزیم های میکروبی به ساختار پلیمر حمله کرده، سبب شکست اکسایشی زنجیرهای پلیمر می شوند.

Darby و Kaplan اولین افرادی بودند که تخریب زیست شناختی پلی یورتان را به وسیله قارچ ها گزارش کردند. بر اساس نتایج به دست آمده از پژوهش های این گروه، پلی یورتان بر پایه پلی استر نسبت به پلی اترها تخریب پذیرتر است [۱۸]. Huang و همکاران گزارش کردند، با افزایش طول زنجیر پلی استر، مقدار تخریب اسفنج پلی یورتان بیشتر می شود [۱۹]. El-Sayed و همکاران اثر کشت چند نوع باکتری شامل *Acinetobacter calcoaceticus*، *Arthrobacter Globiformis* و *Globiformis* را روی پوشش پلی یورتانی هواپیماهای نظامی بررسی کردند. در نهایت مشخص شد، همه باکتری های مزبور قابلیت تخریب پلی یورتان را دارند [۲۰]. Kim تخریب زیست شناختی پلی یورتان های بر پایه پلی استر را با ساختارهای گوناگون بررسی کرد. نتایج نشان داد، پلی یورتان بر پایه

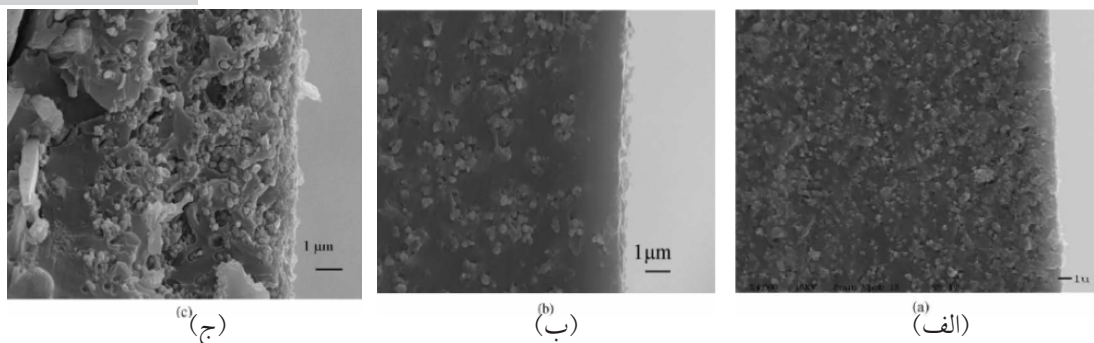


(ج)

(ب)

(الف)

شکل ۳- تصویر SEM از سطح پوشش: (الف) پیش از در معرض گذاری و پس از قرار گرفتن متناوب در (ب) QUV/Prohesion پس از ۲۷ هفته و (ج) QUV پس از ۲۴ هفته [۲۴].



شکل ۴- تصویر SEM از سطح مقطع توده پوشش: (الف) پیش از در معرض گذاری و پس از قرارگرفتن متناوب در (ب) QUV/Prohesion پس از ۲۷ هفته و (ج) QUV پس از ۲۴ هفته [۲۴].

می‌شود. نتایج برای دو نمونه در مدت زمان یکسان در شرایط زیر به دست آمد:

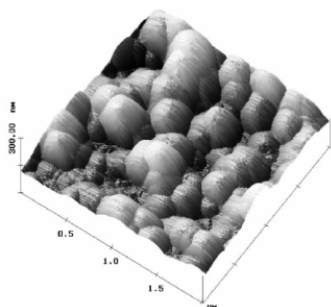
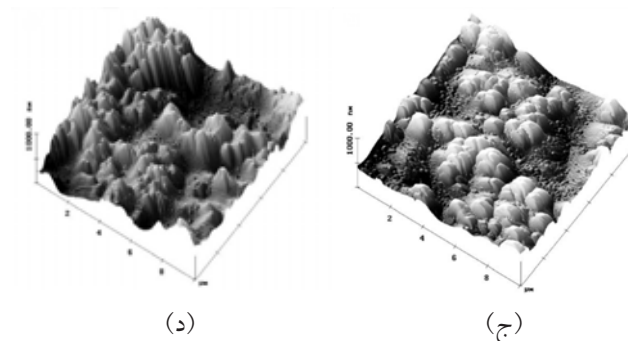
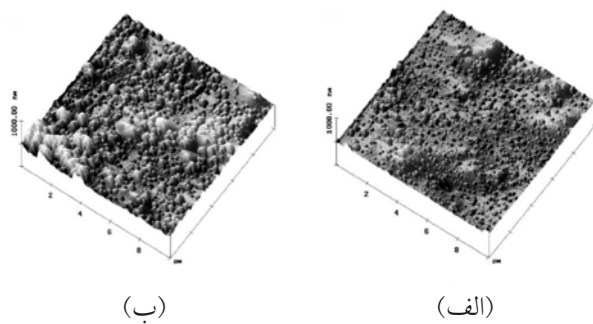
- آزمون QUV،

- قرارگیری متناوب در آزمون‌های QUV و prohesion.

در حالت اول، بیشترین مقدار تخریب گزارش شده است. بر اثر اکسایش سطح محصولات، محلول یا گاز روی سطح ایجاد می‌شود که باعث از دست رفتن مواد پلیمری و افزایش PVC می‌شود. در اثر تخریب، اتصال میان پیوندها و رنگدانه سست می‌شود. حتی برخی از رنگدانه‌ها به شکل کامل یا جزئی جدا می‌شوند و منافذ و شیارهایی در پوشش ایجاد می‌کنند. از این رو نه تنها سطح، بلکه بدنه پوشش هم دچار تخریب می‌شود.

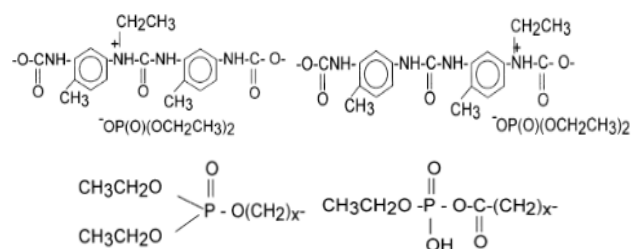
در حالت دوم در مقایسه با حالت اول، تخریب چشمگیری رخ نمی‌دهد. تصاویر AFM نشان می‌دهند، پس از دو هفته زیر پوشش تاول ایجاد شده است. این تاول‌ها که به مرور تا هفته نهم رشد می‌کنند، نه تنها در شرایط قرارگرفتن پوشش در شرایط رطوبت، بلکه در QUV به تنهایی نیز رخ داده است. این پدیده نشان می‌دهد، تاول‌ها ناشی از رسوب نمکی نیستند و ایجاد آن‌ها به

پوشش‌های پلی‌یورتان با ضخامت $60.7 \pm 1.3 \mu\text{m}$ را نشان می‌دهند. در آزمون‌های QUV نمونه‌ها در محفظه‌ای با دمای 60°C به مدت ۴ h در برابر نور UV و سپس ۴ h در دمای 50°C در شرایط مرطوب قرار گرفتند. در prohesion، نمونه‌ها به طور متناوب در محفظه به مدت ۱ h در دمای 25°C در شرایط مه‌نمکی و ۱ h در شرایط خشک در دمای 35°C قرار گرفتند. طی مدت آزمون، نمونه‌ها به طور یک هفته بین دو محفظه جابه‌جا شدند. بر اساس مقایسه انجام شده میان تخریب ایجاد شده از QUV و prohesion، تخریب با تابش UV از مخرب‌ترین نوع برای پلی‌یورتان محسوب

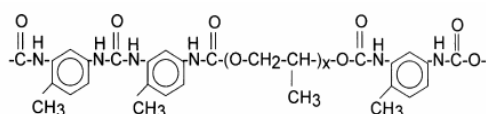


شکل ۶- تصویر AFM ($2 \mu\text{m}$) از تشکیل تاول زیر پوشش پس از قرارگرفتن در محفظه prohesion. در این آزمون، مه‌نمک در محفظه به شکل ناپیوسته ایجاد می‌شود [۲۴].

شکل ۵- تصویر AFM ($10 \mu\text{m}$) از تغییرات توپولوژی پوشش پلی‌یورتان در آزمون QUV با زمان در معرض گذاری: (الف) ۲، (ب) ۵، (ج) ۹ و (د) ۱۸ هفته [۲۴].



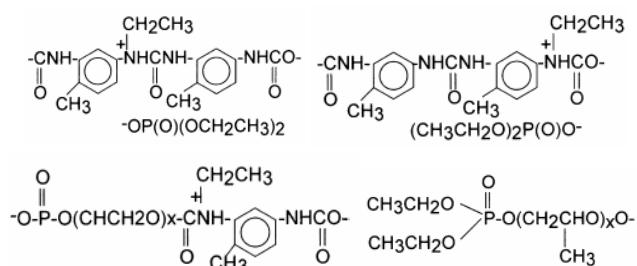
شکل ۹- ترکیبات دارای فسفر ایجاد شده در اثر تخریب پلی یورتان بر پایه تولوئن دی ایزوسیانات و پلی استر پلی ال به وسیله تری اتیل فسفات [۳].



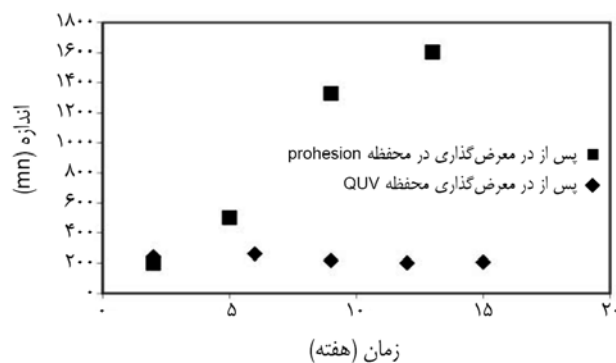
شکل ۱۰- پلی یورتان بر پایه پلی اتر پلی ال [۳].

تخریب در حدود دمای 190°C آغاز می شود. سپس، دما تا 60°C کاهش یافته و تری اتیل فسفات مصرف نشده، در شرایط خلأ از سامانه خارج می شود. تخریب شیمیایی اسفنج با گرمادهی آن به مدت ۱-۳ h انجام می شود. محصولات تخریب اسفنج پلی یورتان بر پایه تولوئن دی ایزوسیانات و پلی استر پلی ال (ساختار شکل ۸) و بر پایه تولوئن دی ایزوسیانات و پلی اتر پلی ال (ساختار شکل ۹) به ترتیب در شکل های ۱۰ و ۱۱ نشان داده شده اند.

ساختار مواد ایجاد شده از تخریب، بر اساس نتایج به دست آمده از شناسایی به وسیله $^1\text{H NMR}$ ، $^{13}\text{C NMR}$ و PNMR مشخص می شوند. مقدار تخریب بر اساس مقدار تری اتیل فسفات باقی مانده و نوع هر یک از مواد تولید شده، مشخص می شود [۳]. از پارامترهای نشانگر مقدار تخریب اسفنج، گرانیروی مخلوط است (شکل ۱۲). زیرا با گذشت زمان و در اثر تخریب، اسفنج از حالت جامد به مایع و محلول تبدیل می شود و گرانیروی مخلوط



شکل ۱۱- ترکیبات دارای فسفر به دست آمده از تخریب پلی یورتان بر پایه تولوئن دی ایزوسیانات و پلی اتر پلی ال به وسیله تری اتیل فسفات [۳].



شکل ۷- تغییرات اندازه تاولها در حالت قرارگرفتن در شرایط مختلف [۲۴].

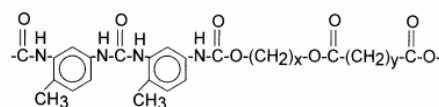
رنگدانه موجود در پلی یورتان نیز ارتباطی ندارد. زیرا پلی یورتان زیر پوشش، بدون رنگدانه هم مشاهده شده است.

Yang اعتقاد دارد، علت ایجاد تاول در این پوشش ها، محصولات محلول در آب موجود در پوشش است که افزون بر افزایش جذب آب، سبب ایجاد پدیده فشار اسمزی در هر دو حالت می شوند. اندازه تاول های زیر نمونه در QUV نسبت به حالت دیگر بزرگ تر، اما تعداد آن ها کمتر است (شکل ۷). تفاوت اندازه تاول ها به کثرت بودن پلیمر در دمای 50°C تا 60°C و به دوره طولانی تر جذب آب نمونه در حالت آزمون QUV مربوط است.

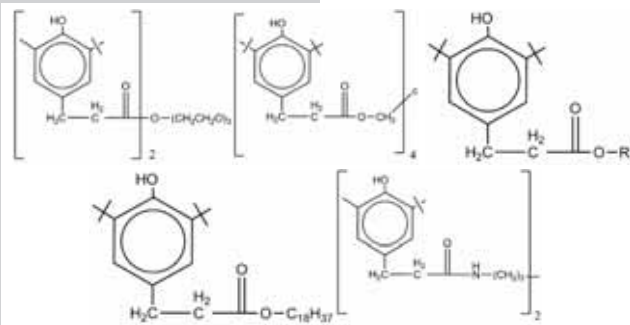
تفاوت در تعداد تاول ها می تواند به دلیل راه های متفاوت تشکیل سلول های اسمزی باشد. در QUV، این موضوع ناشی از تجمع محصولات به دست آمده از تخریب و ناخالصی های محلول در پوشش است. اما در QUV/prohesion، تعداد تاول ها افزون بر نکات گفته شده به نمکی که درون پوشش نفوذ می کند نیز بستگی دارد [۲۴].

اثر تری اتیل فسفات روی اسفنج

از روش های تشخیص مقاومت اسفنج پلی یورتان نرم و سخت در برابر تخریب شیمیایی و گرمایی، بررسی اثر تری اتیل فسفات روی آن است [۳]. برای این کار، اسفنج به قطعات کوچک برش داده شده و در بالن سدهانه دارای تری اتیل فسفات، قرار داده می شود. بالن به همزن، دماسنج و چگالنده بازروانی مجهز است.



شکل ۸- ساختار پلی یورتان بر پایه پلی استر پلی ال [۳].



شکل ۱۴- نمونه‌هایی از ترکیبات ضد اکسندگی‌های پرکاربرد اولیه [۳].

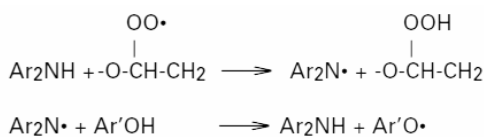
هم‌زمان است:

- واکنش تبدالی با مشارکت گروه یورتان و گروه اتوکسی فسفریک اسید که سبب شکستن زنجیر پلیمری می‌شود و
- آلکیل‌دار شدن گروه‌های تری‌اتیل فسفات.

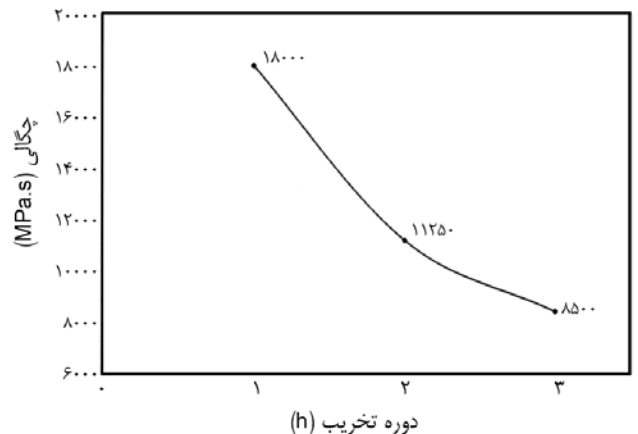
روش‌های مقابله با تخریب اسفنج پلی یورتان

همان‌طور که بیان شد، تخریب اسفنج پلی یورتان در محیط‌های گوناگون به روش‌های مختلف رخ می‌دهد. به‌منظور جلوگیری از تخریب، لازم است همه عوامل مخرب موجود را در نظر گرفته و متناسب با نوع تخریب، روی فرمول‌بندی بهینه‌سازی انجام شود. با توجه به سازوکارهای تخریب شرح داده شده در بخش‌های قبل، می‌توان گفت، مهم‌ترین عامل تخریب اسفنج پلی یورتان، تابش نور UV در مجاورت رطوبت و اکسیژن است. احتمال تخریب و تغییر رنگ اسفنج، با وجود ساختار آروماتیک در اجزای سازنده آن افزایش می‌یابد. از این رو، در مصارف خارجی اسفنج، استفاده از ایزوسیانات‌ها و پلی‌ال‌های آلیفاتیک توصیه می‌شود. بر اساس گزارش‌ها، مقدار تخریب زیستی اسفنج پلی یورتان بر پایه پلی‌استر، به‌ویژه پلی‌استرهای به‌دست آمده از ترکیبات گیاهی، نسبت به پلی‌استرهای نفتی بیشتر است.

بنابراین، در مکان‌های گرم و مرطوب که امکان رشد ریزجانداران وجود دارد، به‌کاربردن پلی‌ال پایه نفتی مناسب‌تر است. به‌منظور کاهش تخریب اسفنج پلی یورتان، افزون بر امکان انجام تغییرات روی دو جزء اصلی، یعنی پلی‌ال و



شکل ۱۵- واکنش آریل‌آمین با رادیکال مرکزدار اکسیژن [۲۵، ۲۶].

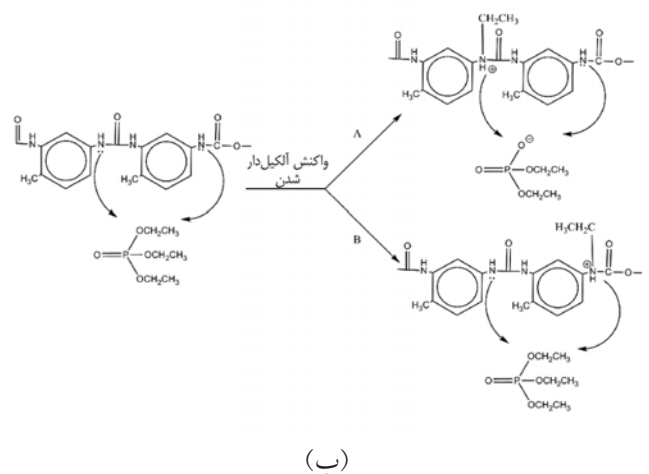
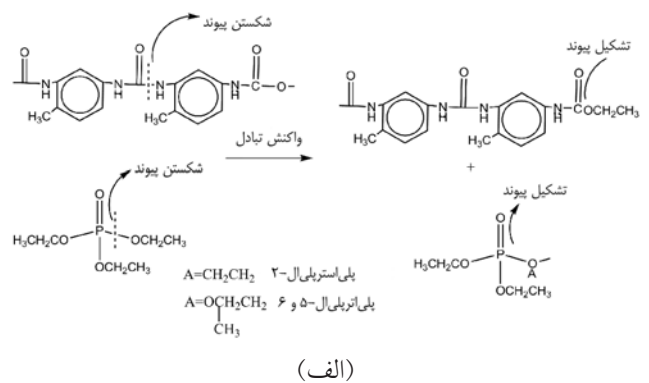


شکل ۱۲- گرانیوی مخلوط طی تخریب اسفنج انعطاف‌پذیر پلی یورتان بر پایه پلی‌استر به‌وسیله تری‌اتیل فسفات [۳].

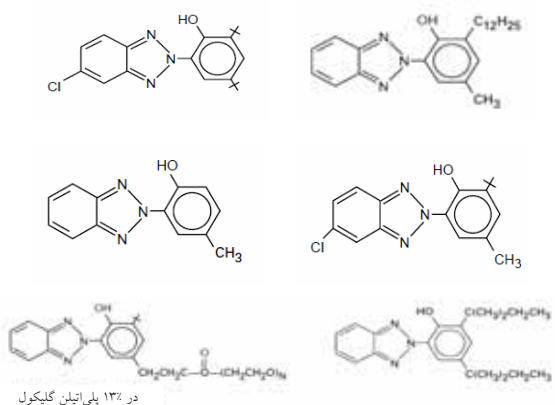
افزایش می‌یابد [۴].

سازوکار تخریب اسفنج پلی یورتان با کمک تری‌اتیل فسفات

بر اساس واکنش‌های شکل ۱۳-الف و ب، تخریب شامل دو مرحله



شکل ۱۳- سازوکار تخریب اسفنج پلی یورتان به‌وسیله تری‌اتیل فسفات: (الف) مرحله اول، واکنش تبدالی و (ب) مرحله دوم، آلکیل‌دار شدن پلی‌ال [۳].



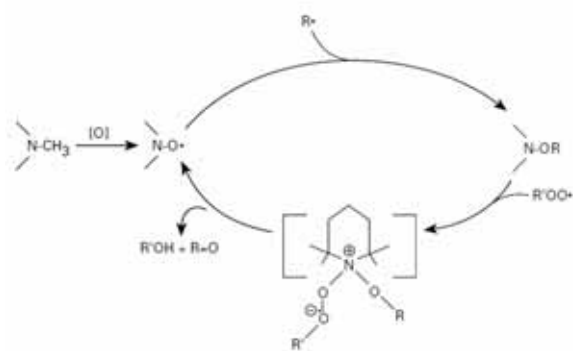
شکل ۱۸- نمونه‌هایی از پایدارکننده‌های نوری جاذب نور فرابنفش [۲۵،۲۶].

(تجزیه هیدروپراکسید) وارد عمل می‌شوند و با هیدروپروکسید به دست آمده، برای ایجاد محصول غیررادیکالی و واکنش ناپذیر واکنش می‌دهند.

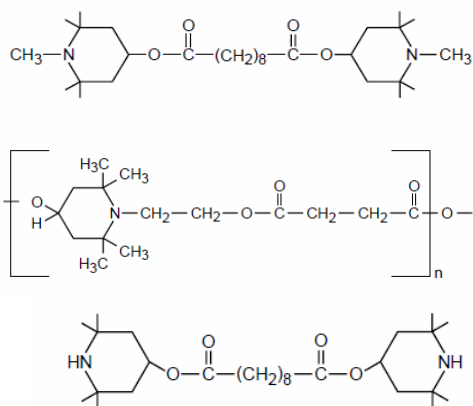
ضداکسنده‌های چندعاملی (multifunctional antioxidants): این ضداکسنده‌ها طراحی مولکولی خاصی دارند. آن‌ها درحقیقت ترکیبی از ضداکسنده اولیه و ثانویه در یک مولکول به شکل بهبود یافته هستند. پایدارکننده‌های آمینی با ممانعت فضایی (HAS) و دی‌آلکیل‌هیدروکسیل‌آمین (DHA) نمونه‌هایی از ضداکسنده‌های چندعاملی هستند [۲۷]. HASها در شرایطی می‌توانند مانند فنول‌ها، در به تله‌انداختن رادیکال موثر باشند. این ترکیبات به عنوان پایدارکننده‌های نوری و گرمایی عمل می‌کنند (شکل ۱۶).

پایدارکننده‌های نوری

مهم‌ترین پایدارکننده‌های نوری، جاذب‌های نور فرابنفش (UVAs) و پایدارکننده‌های نوری آمینی با ممانعت فضایی (HALS) هستند. جاذب‌های نور UV برای جذب نور با پلیمر رقابت می‌کنند. جاذب



شکل ۱۹- سازوکار دوباره تولید پایدارکننده‌های نوری HALS [۲۵،۲۶].



شکل ۱۶- نمونه‌هایی از ضداکسنده‌های چندعاملی [۲۵،۲۶].

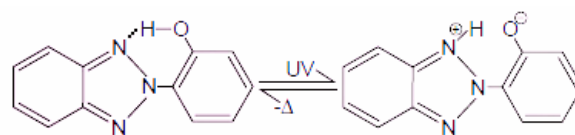
ایزوسیانات، می‌توان از مواد افزودنی، مانند ضداکسنده‌ها و پایدارکننده‌های نوری نیز بهره برد. اگر پلی‌یورتان بر پایه پلی‌ال پلی‌استر باشد، استفاده از کربودی‌آمین‌ها می‌تواند طول عمر مفید پلیمر را افزایش دهد و از آبکافت آن جلوگیری کند. کربودی‌آمین‌ها مانند روبنده اسیدها عمل کرده و در اثر واکنش با اسید، N-آسیل اوره (N-acyl urea) تولید می‌کنند [۷].

ضداکسنده‌ها

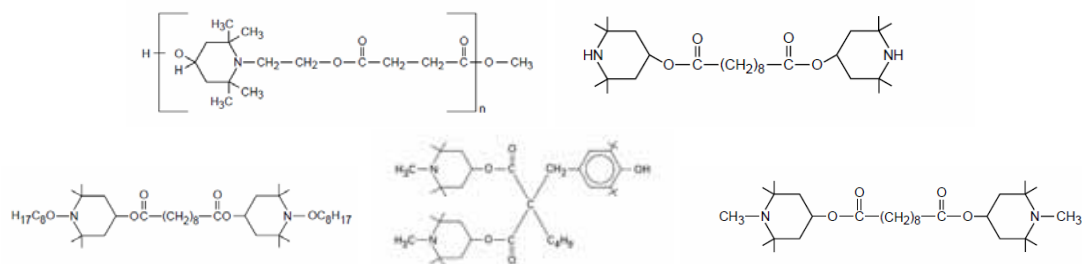
از روش‌های جلوگیری از تخریب اسفنج، به‌کاربردن ضداکسنده است. این مواد بسته به ساختار، می‌توانند در مراحل تخریب اسفنج اختلال ایجاد کنند. ضداکسنده‌ها به سه گروه اصلی دسته‌بندی می‌شوند:

ضداکسنده‌های اولیه: این ضداکسنده‌ها به‌طور معمول فنول‌های با ممانعت فضایی زیاد هستند که به‌سرعت با رادیکال‌های پروکسی واکنش می‌دهند و حلقه اکسیدی را می‌شکنند. این ترکیبات در چرخه I شکل ۲ وارد عمل می‌شوند. نمونه‌هایی از ضداکسنده‌های اولیه در شکل ۱۴ نشان داده شده‌اند. آریل‌آمین‌های ثانویه، نوع دیگری از ضداکسنده‌های اولیه هستند که سریع‌تر از فنول‌ها با رادیکال‌های مرکزدار اکسیژن (oxygen centered radicals) وارد واکنش می‌شوند. واکنش‌ها نشان می‌دهند، تعامل آریل‌آمین ثانویه و فنول به تولید آمین منجر می‌شود، شکل ۱۶ [۲۵،۲۶].

ضداکسنده‌های ثانویه: این نوع ضداکسنده‌ها در چرخه II شکل ۲



شکل ۱۷- نمای توتومری شدن [۲۵،۲۶].



شکل ۲۰- نمونه‌هایی از ترکیبات پایدارکننده نوری HALS [۲۵،۲۶].

نتیجه‌گیری

پوشش اسفنج پلی‌یورتان، با توجه به کاربردهای فراوان و خواص مناسب، در بیشتر محیط‌ها به کار برده می‌شود. از این رو، پوشش‌های مزبور در محیط‌های گوناگون با شرایط تخریبی تلفیقی ویژه آن محیط، مواجه می‌شوند. رویارویی با این شرایط از جمله وجود رطوبت، نور فرابنفش، اکسیژن و وجود ریزجانداران اجتناب‌ناپذیر است. بنابراین، انتخاب فرمول‌بندی درست و متناسب با شرایط محیطی، همراه با بهبود خواص اسفنج به وسیله مواد افزودنی مانند ضد اکسندرها و پایدارکننده‌های نوری می‌تواند بسیار مفید و کارآمد باشد.

مراجع

1. Chattopadhyay D.K. and Raju K.V.S.N., Structural Engineering of Polyurethane Coatings for High Performance Applications, *Prog. Polym. Sci.*, **32**, 352–418, 2007.
2. Yang X.F. and Tallman D.E., Blistering and Degradation of Polyurethane Coatings Under Different Accelerated Weathering Tests, *Polym. Degrad. Stabil.*, **77**, 103–109, 2002.
3. Troev K. and Grancharov G., A Novel Approach to Recycling of Polyurethanes: Chemical Degradation of Flexible Polyurethane Foams By Triethyl Phosphate, *Inst. Polym.*, **41**, 7017–7022, 2003.
4. Ranby B. and Rabek J.F., *Photodegradation, Photo-Oxidation and Photostabilisation of Polymers, Principles and Application*, Wiley-Interscience, New York, 242, 1975.
5. Bierwagen G.P., The Science of Durability of Organic Coatings: A Foreword, *Prog. Org. Coat.*, **15**, 95–179, 1987.
6. Bauer D.R., Degradation of Organic Coatings. I. Hydrolysis of Melamine Formaldehyde/Acrylic Copolymer Films, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 3651–3662, 1982.
7. Xiao G.Z. and Shanahan M.E.R., Water Absorption and Desorption in an Epoxy Resin with Degradation, *J. Polym. Sci. Pol. Phys.*, **35**, 2659–2670, 1997.
8. Saunders H., The Reactions of Isocyanates and Isocyanate Derivatives at Elevated Temperatures, *Rubber. Chem. Technol.*, **32**, 337–345, 1959.
9. Matuszak M.L and Frich S.C., Thermal Degradation of Linear Polyurethanes and Model Biscarbamates, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, **11**, 637–348, 1973.
10. Ferguson J. and Petrovic Z., Thermal Stability of Segmented Polyurethanes, *Eur. Polym. J.*, **12**, 177–181, 1976.
11. Gassie N. and Zulfiqar M., Thermal Degradation of the Polyurethane from 1,4-Butanediol and Methylene Bis(4-Phenyl Isocyanate), *J. Polym. Sci. Poly. Chem.*, **16**, 1563–1574, 1978.
12. Ballistreri S., Foti P., Maravigva G., and Scamporrino E., Mechanism of Thermal Degradation of Polyurethanes Investi-

- gated by Direct Pyrolysis in the Mass Spectrometer, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **18**, 1923–1931, 1980.
13. Petrovic S., Zavargo Z., Flynn J.H., and Mackinght W.J., Thermal Degradation of Segmented Polyurethanes, *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 1087–1095, 1994.
 14. Urgun-Demirtas M., Sing D., and Pagilla K., Laboratory Investigation of Biodegradability of A Polyurethane foam Under Anaerobic Conditions, *Polym. Degrad. Stabi.*, **92**, 599-1610, 2007.
 15. Vega R., Main T., and Howard G.T., Cloning and Expression in Escherichia Coli of A Polyurethane- Degrading Enzyme from Pseudomonas Fluorescens, *Int. Biodeter. Biodegr.*, **43**, 49-55, 1999.
 16. Barrat R., Ennos A.R., Greenhalgh M., Robson G.D., and Handley P.S., Fungi Are The Predominant Micro- Organisms Responsible for Degradation of Soil-Buried Polyester Polyurethane Over A Range of Soil Water Holding Capacities, *J. Appl. Microbiol.*, **95**, 78-85, 2003.
 17. Cangemi J.M., Dos Santos A.M., Neto S.C., and Chierice G.O., Biodegradation of Polyurethane Derived from Castor Oil., *Polímeros*, **18**, 201-206, 2008.
 18. Darby R.T. and Kaplan A.M., Fungal Susceptibility of Polyurethanes, *J. Appl. Microbiol.*, **16**, 900-905, 1968.
 19. Huang S.J., Macri C., Roby M., Benedict C., and Cameron J.A., Biodegradation of Polyurethanes Derived from Polycaprolactanodiols, Urethane Chemistry and Applications, Edwards, K.N. (Ed.), *Am. Chem. Soc.*, Washington, DC, **7**, 471–487, 1981.
 20. El-Sayed A.H.M.M., Mahmoud W.M., Davis E.M., and Coughlin R.W., Biodegradation of Polyurethane Coatings by Hydrocarbon-Degrading Bacteria, *Int. Biodeter. Biodegr.*, **37**, 69-79, 1996.
 21. Kim Y.D. and Kim S.C., Effect of Chemical Structure on the Biodegradation of Polyurethanes Under Composting Conditions, *Polym. Degrad. Stabi.*, **62**, 343-352, 1998.
 22. Akutsu Y., Nomura N., Nakahara T., Nakajima-Kambe T., and Onuma F., Microbial Degradation of Polyurethane, Polyester Polyurethanes and Polyether Polyurethanes, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **51**, 134-140, 1999.
 23. Santos A.M., Claro N.S., Chierice G.O., and Rodrigues M.L.B.O., *Biodegradação de Polímeros de Poliuretano, Anais da 2ª Reunião Nacional de Microbiologia Aplicada ao Meio Ambiente*, 52-57, 1998.
 24. Yang X.F., Tallman D.E., Bierwagen G.P., Croll S.G., and Rohlik S., Blistering and Degradation of Polyurethane Coatings Under Different Accelerated Weathering Tests, *Polym. Degrad. Stabi.*, **77**, 103–109, 2002.
 25. Yang X.F., Vang C., Tallman D.E., Bierwagen G.P., Croll S.G., and Rohlik S., Weathering Degradation of A Polyurethane Coating, *Polym. Degrad. Stabi.*, **74**, 341–51, 2001.
 26. Pospíšil J., Mechanistic Action of Phenolic Antioxidants in Polymers-A Review, *Polym. Degrad. Stabi.*, **20**, 181-202, 1988.
 27. Ma W., Meng M., Jiang X., Tang B.T., and Zhang S.F., Synthesis of Water-Soluble Macromolecular Light Stabilizer Containing Hindered Amine Structures, *Chinese Chem. Lett.*, **24**, 153–155, 2013.
 28. Martin P., Ganna G., Coote M.L., Barker P.J., and Blanksby S.J., Desorption Electrospray Ionisation Mass Spectrometry of Stabilised Polyesters Reveals Activation of Hindered Amine Light Stabilisers, *Polym. Degrad. Stabi.*, **99**, 223–232, 2014.
 29. Jia H., Wang H., and Chen W., The Combination Effect of Hindered Amine Light Stabilizers with UV Absorbers on the Radiation Resistance of Polypropylene, *Radiat. Phys. Chem.*, **76**, 1179–1188, 2012.