

ساخت و بررسی خصوصیات پوشش‌های آلای اکریلیک امولسیون پایه آب حاوی نانوذرات سیلیکا

رضا فرجی^۱ و محمد جعفر هادیان‌فرد^{۲*}

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۶/۰۳، ش.ص ۹۷-۱۰۸، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۰۹/۱۸)

چکیده

پوشش‌های آلای حاوی نانوذرات، سیستم‌هایی می‌باشند که با استفاده از نانو مواد مهندسی شده همچون نانوذرات سیلیکا، در زمینه پوشش‌های آلای، سبب بهبود خواص نهایی آن‌ها می‌گردند. هدف از این تحقیق، ساخت پوشش‌های آلای اکریلیک امولسیون پایه آب حاوی نانوذرات سیلیکا و دستیابی به درصد وزنی بهینه نانوذرات سیلیکا به عنوان فاز تقویت کننده آن‌ها می‌باشد. برای این منظور، پوشش‌های آلای اکریلیک امولسیون پایه آب توسط فرمولاسیون خاصی آماده گردید و نانوذرات سیلیکا با درصدهای وزنی ۰/۵، ۰/۷۵، ۱/۰ و ۱/۲۵ در زمینه پلیمری پوشش‌های آلای پخش شدند. آزمون‌های چسبندگی، سختی مداد، ریزسختی (ویکرز)، سایش، زبری، مقاومت در برابر آب و گرانشی نمونه‌ها صورت پذیرفت تا خواص رئولوژیکی، مکانیکی، فیزیکی و شیمیایی پوشش‌های آلای حاوی نانوذرات بررسی شود. به منظور مطالعه مورفولوژی از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و میکروسکوپ نوری (OM) کمک گرفته شد. همچنین مدت زمان خشک شدن فیلم پوشش‌های آلای بررسی گردید تا تاثیر حضور نانوذرات بر زمان خشک شدن از میکروسکوپ SEM و OM نشان داد که افزودن نانوذرات سیلیکا تا ۱/۰ درصد وزنی به عنوان فاز تقویت کننده، پراکندگی خوبی در زمینه پوشش‌های آلای داشت و نیز از چسبندگی بالایی بین فاز زمینه و تقویت کننده برخوردار می‌باشند. علاوه بر این، میزان ۱/۰ درصد وزنی از نانوذرات سیلیکا به عنوان فاز تقویت کننده در زمینه پوشش‌های آلای اکریلیک امولسیون پایه آب، سبب بهبود خصوصیات نهایی این پوشش‌های آلای گشت.

واژه‌های کلیدی: پوشش‌های آلای اکریلیک، نانوذرات سیلیکا، سایش، میکروسکوپ الکترونی روبشی.

^۱ - رضا فرجی، دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مواد- گرایش نانو مواد از دانشگاه شیراز.

^۲ - استاد بخش مهندسی مواد دانشگاه شیراز.

*- نویسنده مسئول مقاله: hadianfa@shirazu.ac.ir

پیشگفتار

استفاده از نانوذرات سرامیکی، به منظور بهبود خواص پوشش‌های آلی به عنوان انقلابی در این صنعت مطرح گردیده است. از جمله خواصی که با اضافه کردن نانوذرات به زمینه پوشش‌های آلی بهبود می‌یابد، مقاومت به سایش آن‌ها می‌باشد. با توجه به این که عمر زیادی از ساخت و اختراع پوشش‌های آلی نانوکامپوزیتی نگذشته است، از همین رو مطالعات زیادی به بررسی خواص سایشی و دیگر خواص پوشش‌های آلی اکریلیک امولسیونی پایه آب حاوی نانوذرات معدنی پرداخته نشده است.

در یک دهه اخیر، استفاده از نانو مواد مهندسی شده^۳ (ENMs)، همچون نانوذرات TiO_2 [۱]، ZnO ، CeO_2 [۲]، Ag [۳] و SiO_2 [۴] به عنوان فاز تقویت کننده در پوشش‌های آلی، افزایش چشمگیری داشته است. استفاده از نانوذرات به علت بالا بودن نسبت سطح به حجمشان، موجبات تولید پوشش‌های آلی را با کارکردهای خارق العاده فراهم آورده است [۵]. از جمله خصوصیات که نانوذرات سرامیکی به زمینه‌های پلیمری اهدا می‌کنند، افزایش سختی و مقاومت به سایش پلیمرها می‌باشد [۶]. استفاده از نانوذرات سیلیکا به عنوان فاز تقویت کننده در زمینه پوشش‌های آلی، به دلیل روش سنتز نسبتاً آسان، زیست سازگار بودن، عدم اشتعال پذیری، خنثی بودن از نظر شیمیایی و قیمت ارزان، از جایگاه ویژه‌ای برخوردار می‌باشد [۷]. استفاده از نانوذرات سیلیکا در زمینه پوشش‌های آلی می‌تواند، باعث به وجود آوردن پوشش‌های آلی مقاوم به سایش و سختی بالا [۶]، پوشش‌های آلی مقاوم به خوردگی [۸]، پوشش‌های آلی خود تمیز شونده [۹]، پوشش‌های آلی عایق حرارت [۱۰]، پوشش‌های آلی مقاوم در برابر آتش [۱۱] و... گردد. استفاده از نانوذرات سیلیکا در زمینه بسیاری از پوشش‌های آلی نظیر، اپوکسی، پلی اورتان، آلکیدی و اکریلیک، سبب بهبود خواص نهایی پوشش‌های آلی می‌شود. در تحقیقی [۶] استفاده از ۱۰ درصد نانوذرات سیلیکا به عنوان فاز تقویت کننده در پوشش‌های آلی

اکریلیک شفاف، علاوه بر دستیابی خاصیت عبوری بالای ۹۰ درصد، سبب افزایش سختی و مقاومت به سایش این پوشش‌ها نیز گشت؛ اما این پوشش‌ها به علت تبخیر مواد فرار موجود در حلال‌شان در راستای اهداف زیست محیطی نمی‌باشند. در مطالعات دیگر [۷]، از نانوذرات سیلیکا به عنوان فاز تقویت کننده در زمینه پوشش‌های آلی اکریلیک- استایرن استفاده شد و دریافتند که چنانچه از ۱ درصد وزنی نانوذرات سیلیکا در زمینه استفاده کنند، سبب افزایش خواصی همچون مقاومت به سایش، چسبندگی، سختی و پایداری حرارتی می‌گردد؛ اما در این تحقیق به بررسی دیگر خصوصیات فیزیکی و شیمیایی این پوشش‌ها پرداخته نشد. اخیراً توانسته‌اند که با افزودن نانوذرات سرامیکی، خواص مکانیکی، فیزیکی و شیمیایی پوشش‌های آلی اکریلیک ساختمانی پایه آب را بهبود دهند. به طور کلی در صورتی استفاده از نانوذرات به عنوان فاز تقویت کننده، انتظارات خواسته شده را فراهم می‌آورد که میزان توزیع و پراکندگی نانوذرات در زمینه به خوبی صورت گرفته باشد و دوم این که نانوذرات از چسبندگی خوبی در زمینه برخوردار باشند [۶-۴-۱۲].

هدف کلی از این پژوهش استفاده از درصد وزنی بهینه نانوذرات سیلیکا به عنوان فاز تقویت کننده در زمینه پوشش‌های آلی اکریلیک پایه آب و بررسی خواص سایشی و برخی از خواص دیگر آن‌ها می‌باشد. بدین منظور آزمون‌های چسبندگی، سختی سنجی فیلم پوشش‌های آلی توسط مداد و ریزسختی، مقاومت به سایش پوشش‌های آلی، زبری سنجی، گرانشی پوشش‌های آلی، مدت زمان خشک شدن و مقاومت در برابر آب فیلم پوشش‌های آلی بررسی شد. همچنین به منظور مشاهده سطح فیلم پوشش‌های آلی و بررسی مورفولوژی و نحوه توزیع نانوذرات در زمینه پوشش آلی از میکروسکوپ نوری و الکترونی کمک گرفته شد.

مواد و روش‌ها

نانوذرات سیلیکا با اندازه میانگین ذرات ۳۰ نانومتر با مساحت ویژه سطح حدود $600 \text{ m}^2/\text{gr}$ ، از شرکت US research تهیه گشت. (شکل ۱، اندازه و مورفولوژی این ذرات را توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)

^۳ Engineered Nano Materials

استاندارد ASTM D 3363 و آزمون ریزسختی سنجی توسط دستگاه ریزسختی سنج مدل MH1 انجام شد. برای انجام این آزمون بار اعمالی به نمونه‌ها ۱۰۰ میلی نیوتن و به مدت ۲۰ ثانیه اعمال شد و پس از گرفتن ریز سختی از ۱۰ نقطه مختلف از سطح هر نمونه، میانگین اعداد سختی بر حسب ویکرز گزارش شد. همچنین به منظور تعیین مقاومت فیلم پوشش‌های آلی در مقابل سایش و به دست آوردن ضریب اصطکاک، از دستگاه سایش، طی مکانیزم پین-دیسک^۴ براساس استاندارد

ASTM G-99-04 استفاده شد. بدین منظور ابتدا پوشش‌های آلی مورد نظر بر روی دیسک‌های آلومینیومی آلیاژی ۶۰۶۱ با قطر و ضخامت ۲×۳۰ میلی‌متر اعمال شد و پس از خشک شدن کامل پوشش‌های آلی تحت آزمون سایش انجام گرفت. در این آزمون، قطر پین ۶ میلی‌متر، بار اعمالی به دستگاه ۱ نیوتن، مسافت طی شده ۱۰۰ متر و سرعت دوران پین بر روی نمونه ۶۲ متر بر دقیقه بود.

از دستگاه زبری سنج Mitutoyo ساخت کشور ژاپن برای تعیین زبری فیلم پوشش‌های آلی استفاده شد. بدین منظور از ۷ نقطه مختلف از سطح فیلم پوشش‌های آلی آزمون زبری گرفته شد و میانگین عدد زبری بر حسب میکرومتر گزارش شد. گرانروی ظاهری نمونه‌های پوشش‌های آلی با استفاده از دستگاه گرانروی سنج Fungilab، اسپیندل شماره ۱، سرعت ۱۰۰ rpm و در دمای ۲۵ C^o اندازه‌گیری شد.

همچنین برای تعیین زمان خشک شدن فیلم پوشش‌های آلی، پوشش‌های آلی بر روی زیر لایه‌ای از جنس آلومینیوم آلیاژی ۶۰۶۱ اعمال گشتند و پس از تکرار آزمون، میانگین نتایج زمان خشک شدن فیلم پوشش‌های آلی ثبت شد و در نهایت آزمون مقاومت فیلم پوشش‌های آلی در برابر آب، طی استاندارد ASTM D870 به روش غوطه‌وری صورت گرفت.

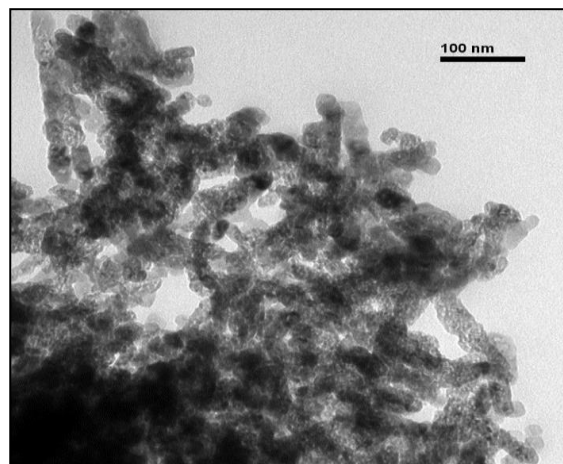
نشان می‌دهد. رزین آکرلیک امولسیون پایه آب R-84 از شرکت سیماب رزین و میکروذرات TiO₂ با نام تجاری KA-100 از شرکت بسپار شیمی به عنوان پیگمنت، CaCO₃ به عنوان پرکننده از شرکت Omyacarb 5SW و دیسپرس کننده غیر یونی با نام تجاری BASF/Triton X-100 از شرکت سیماب رزین خریداری شد.

پوشش‌های آلی آکرلیک امولسیون پایه آب بر اساس فرمولاسیون شکل ۲ تهیه و آماده گشت. برای تهیه و ساخت پوشش‌های آلی نانوکامپوزیتی، ابتدا نانوذرات سیلیکا با درصدهای وزنی ۰/۵، ۰/۷۵، ۱/۰ و ۱/۲۵ درون آب ریخته شدند و به کمک دستگاه فراصوت به مدت ۳۰ دقیقه و با توان ۹۰ درصد پراکنده شدند و سپس با کمک دستگاه همزن مکانیکی با سرعت ۴۵۰ دور بر دقیقه، به مدت ۴۵ دقیقه درون زمینه پوشش آلی پخش شدند و پوشش‌های حاوی نانوذرات‌های آکرلیک پایه آب تهیه شدند.

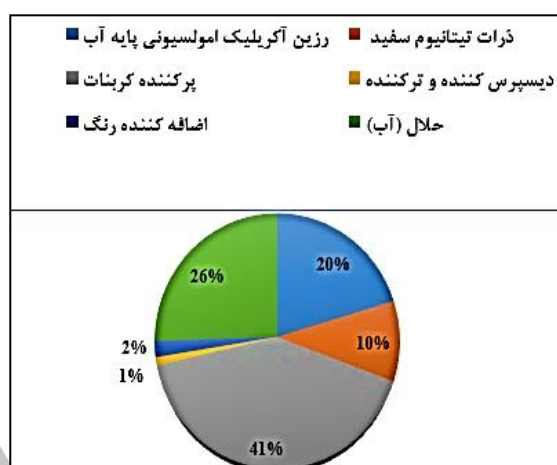
به منظور ارزیابی کیفی سطح نمونه‌ها و تشخیص ترک‌های سطحی نمونه‌های پوشش آلی از میکروسکوپ نوری (OM) مدل LABORLUX 12 ME و برای بررسی مورفولوژی نانوذرات سیلیکا و همچنین نحوه پراکندگی ذرات سیلیکا درون زمینه پوشش‌های آلی از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل Cambridge S360 استفاده شد.

در این پژوهش، ابتدا به منظور اطمینان از عاری بودن زیر لایه‌های آلومینیومی آلیاژی ۶۰۶۱ از هرگونه چربی و آلودگی‌های سطحی، زیر لایه‌ها پس از سنباده زدن توسط پنبه‌ای آغشته به استون تمیز شدند. سپس به منظور انجام آزمون‌های مختلف، پوشش‌های آلی بر روی زیر لایه با رعایت فواصل زمانی (به منظور خشک شدن کامل پوشش آلی بر روی لایه زیرین) با ضخامت ۱۵۰ میکرون اعمال گشتند و سپس تحت آزمون‌های مختلف قرار گرفتند. آزمون چسبندگی مطابق با استاندارد ASTM D 3359-09 انجام گرفت. به منظور تعیین سختی فیلم پوشش آلی، آزمون‌های سختی مداد و ریز سختی سنجی به عمل آمد. آزمون سختی مداد مطابق با

⁴ -Pin-On-Disc



شکل ۱- مورفولوژی و اندازه ذرات سیلیکا را با ابعاد حدود ۳۰ نانومتر توسط TEM.



شکل ۲- نمودار درصد وزنی اجزای پوشش آلی امولسیونی اکریلیک پایه آب.

نتایج و بحث

بررسی کیفی سطوح پوشش‌های آلی با استفاده از میکروسکوپ نوری

پوشش‌های آلی کاهش می‌یابند؛ ولی با افزایش بیش از ۱/۰ درصد وزنی از نانوذرات سیلیکا (نمونه e) ترک‌های زیادی در سطح فیلم پوشش‌های آلی دیده می‌شود.

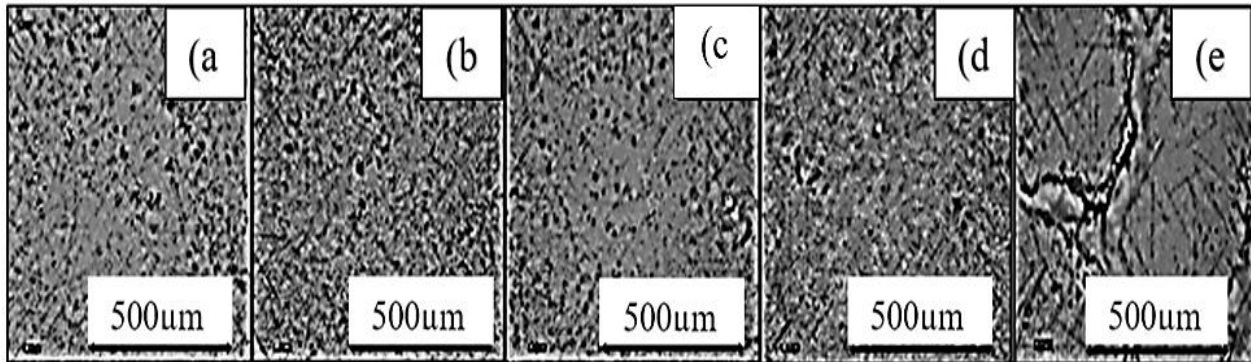
با توجه به مشاهدات بصری از سطوح پوشش‌های آلی می‌توان این‌گونه استنباط کرد که از نظر کیفیت سطحی، بهترین نمونه d می‌باشد. علت پیدایش ترک و کاهش کیفیت سطحی پوشش‌های آلی را در نمونه e می‌توان به توزیع نامناسب و تجمع نانوذرات در زمینه و فصل مشترک ضعیف بین نانوذرات سیلیکا و زمینه پوشش‌های آلی نسبت داد [۱۳].

شکل ۳، سطوح پوشش‌های آلی شده را توسط میکروسکوپ OM نشان می‌دهد. تصویر a، مربوط به سطح پوشش آلی اکریلیک خالص، و تصاویر b، c، d و e مربوط به سطح پوشش‌های آلی اکریلیک امولسیونی پایه آب تقویت شده با نانوذرات سیلیکا در درصدهای وزنی ۰/۵، ۰/۷۵، ۱/۰ و ۱/۲۵ می‌باشد. با توجه به شکل ۲، با افزایش میزان نانوذرات سیلیکا تا ۱/۰ درصد وزنی (نمونه‌های b، c و d) ترک‌های سطحی در فیلم

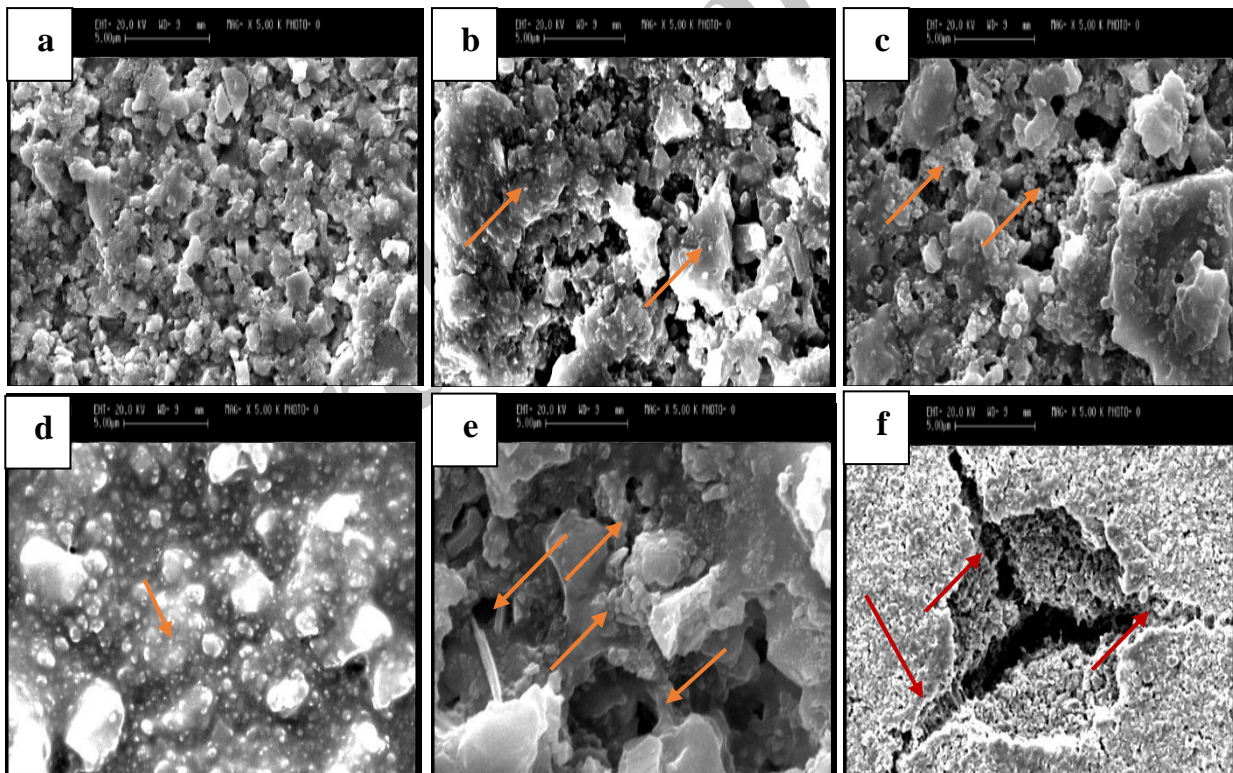
می‌باشد که سطح نمونه نسبتاً هموار و همراه با ترک‌های بسیار ریز سطحی می‌باشد.

بررسی مورفولوژی و توزیع پراکندگی نانوذرات سیلیکا در زمینه پوشش‌های آلی توسط SEM

شکل ۴، تصاویر SEM از نمونه‌های پوشش‌های آلی آکرلیک امولسیون پایه آب را نشان می‌دهد که تصویر a مربوط به پوشش آلی آکرلیک فاقد نانوذرات سیلیکا



شکل ۳- تصویر میکروسکوپ نوری از سطوح پوشش آلی آکرلیک پایه آب با درصد وزنی مختلف از نانوذرات سیلیکا (a) ۰٪، (b) ۵٪، (c) ۱۰٪، (d) ۲۵٪ و (e) ۵۰٪.



شکل ۴- تصویر SEM، از مورفولوژی نمونه‌های (a) پوشش آلی خالص، و تصویر b, c, d و e به ترتیب پوشش آلی نانو کامپوزیتی تقویت شده با نانوذرات سیلیکا در درصد‌های وزنی ۵٪، ۱۰٪، ۲۵٪ و ۵۰٪. تصویر f مکانیزم پل زدن توسط نانوذرات سیلیکا در زمینه پوشش آلی آکرلیک (با پیکان قرمز)

نداشته و همین امر، سبب پیدایش ترک در زمینه پوشش‌های آلی گشته است.

چسبندگی

یکی از مهم‌ترین پارامترهای که بایستی در هنگام ساخت پوشش‌های آلی به آن توجه ویژه نمود، استحکام چسبندگی می‌باشد. به خوبی می‌توان بیان کرد که چنانچه پوششی در فصل مشترک خود با لایه زیرین، از چسبندگی بالایی برخوردار باشد، تمام خواص دیگر از جمله خواص مکانیکی، شیمیایی و فیزیکی دارای خاصیت مطلوب نیز می‌باشند [۱۶]. همان‌گونه که در جدول ۱ مشاهده می‌شود، با افزایش ۱ درصد وزنی نانوذرات سیلیکا در زمینه پوشش‌های آلی، چسبندگی افزایش و پس از آن کاهش پیدا می‌کند. اگرچه به محض افزایش نانوذرات در پوشش‌های آلی چسبندگی افزایش پیدا نمی‌کند؛ اما با اضافه کردن درصدهای وزنی بیش‌تر تا ۱۰ درصد باعث می‌شود که استحکام چسبندگی افزایش یابد. نتایج نشان می‌دهد که اضافه کردن نانوذرات در زمینه پلیمرها، باعث ایجاد پیوندهایی قوی در زنجیره پلیمری زمینه گردد [۱۷]. برای مثال پیوندهای هیدروژنی که بین گروه‌های هیدروکسیل سطح نانوذرات سیلیکا و گروه‌های کربوکسیل اکریلیک می‌گردد، سبب استحکام بیش‌تر زمینه پلیمری و افزایش چسبندگی پوشش‌های آلی می‌گردد و به همین علت است که اضافه کردن نانوذرات سیلیکا در پوشش‌های آلی اکریلیک، باعث افزایش مدول ینانگ و دیگر خواص مکانیکی این پوشش‌های آلی می‌گردد [۱۸، ۱۹]. علت کاهش استحکام چسبندگی در پوشش‌های آلی اکریلیک با درصد وزنی نانوذرات سیلیکا بین ۱۰ تا ۲۵، کاهش چسبندگی نانوذرات سیلیکا و فاز زمینه در فصل مشترک بین این دو فاز می‌باشد.

سختی

به منظور تعیین سختی فیلم پوشش‌های آلی از دو روش سختی سنجی توسط مداد و ریزسختی سنجی ویکرز استفاده شد. روش سختی سنجی مداد، یک روش سریع و ارزان به منظور تعیین سختی فیلم می‌باشد. که

تصاویر b، c، d و e به ترتیب مربوط به پوشش‌های آلی اکریلیک امولسیونی پایه آب حاوی نانوذرات سیلیکا با درصدهای وزنی ۰/۵، ۰/۷۵، ۱/۰ و ۲/۵ به عنوان فاز تقویت کننده زمینه می‌باشد. همچنین تصویر f مکانیزم پل زدن را توسط نانوذرات سیلیکا درون زمینه پوشش‌های آلی نشان می‌دهد. همان‌گونه که در تصاویر مشخص است، توزیع نانوذرات سیلیکا در زمینه تا ۱۰ درصد وزنی، مناسب و بدون آگلومره شدن می‌باشد؛ اما در نمونه e به علت عدم توزیع مناسب نانوذرات در زمینه، نانوذرات تمایل به کاهش انرژی سیستم داشته که منجر به آگلومره شدن نانوذرات گشته است که آگلومره شدن نانوذرات در تصویر e با پیکان قرمز رنگ مشخص شده است.

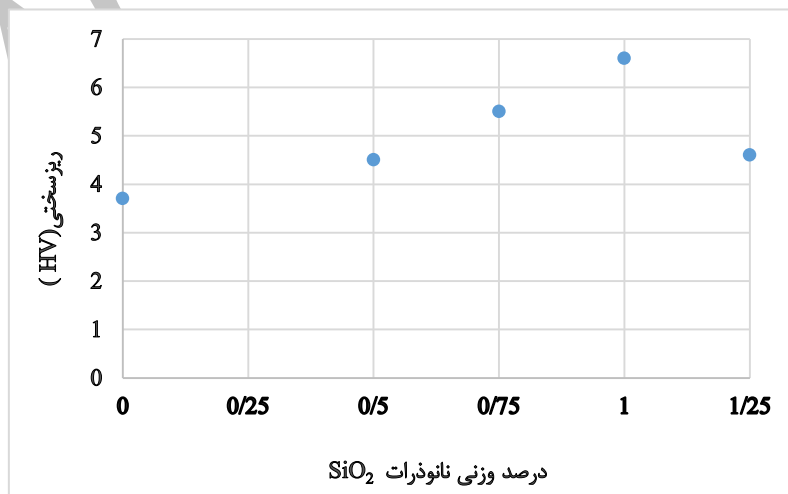
علت افزایش کیفیت سطح و کاهش ترک در سطح نمونه‌های پوشش‌های آلی نانوکامپوزیتی تا نمونه d، که تاییدی بر نتایج گرفته شده از تصاویر میکروسکوپ نوری می‌باشد، را می‌توان طی دو دلیل بیان کرد: (۱) پیوند بین زمینه پلیمری و فاز تقویت کننده سرامیکی به واسطه تشکیل باندهایی هیدروژنی که بین گروه‌های سیانول سطح سیلیکا و کربوکسیل اکریلیک شکل می‌گیرد، قوی‌تر می‌شود که از تشکیل و اشاعه ترک در زمینه جلوگیری می‌کند. در واقع نانوذرات شبیه پین‌هایی در زمینه عمل کرده و ترک‌های سطحی که از قبل در زمینه وجود داشتند را طی مکانیزم‌هایی نظیر پل زدن که در تصویر f، با پیکان قرمز رنگ مشخص شده است، کور می‌کند. از سوی دیگر، اضافه کردن نانوذرات سیلیکا به دلیل نسبت سطح به حجم بالایی که دارند، سطح زیادی از زمینه را پوشش می‌دهند و انرژی مازاد سیستم به جای اینکه به شکل ترک در زمینه پوشش‌های آلی تخلیه گردد، به نانوذرات سیلیکا منتقل شده و از آن‌جایی که نانوذرات سیلیکا از استحکام ویژه بالایی برخوردارند، مانع از تشکیل و اشاعه ترک می‌گردند [۱۴، ۱۵]. در درصدهای وزنی بیش‌تر از ۱۰ به علت تمایل نانوذرات به آگلومره شدن و همچنین کاهش چسبندگی در فصل مشترک بین نانوذرات و زمینه، توانایی انتقال انرژی را به نانوذرات

تسلیم نانو کامپوزیت‌های پلیمری تقویت شده با نانوذرات سیلیکا را گزارش داده‌اند [۶، ۸]. نتایج ریزسختی و سختی مداد به خوبی منطبق بر یکدیگر می‌باشند.

سایش

سایش و اصطکاک هر دو مربوط به خواص سطحی پوشش‌های آلی می‌باشند. هرگاه دو سطح در حالت تماس در حین حرکت و اصطکاک به هم نیرو وارد کرده و این نیروی وارده باعث آسیب‌دیدگی، تغییر فرم پلاستیک و یا کنده شدن قسمتی از سطح شود، پدیده سایش اتفاق می‌افتد [۲۶]. فاکتورهای اثر گذار بر سایش و خصوصیات سایش کامپوزیت‌های پلیمری، اندازه ذرات، مورفولوژی و غلظت یا کسر حجمی پرکننده‌ها می‌باشد. اضافه کردن فاز ثانویه به زمینه پلیمرها یکی از راه‌های بهبود خصوصیات سایشی می‌باشد. نوع عملیات سطحی نانوذرات تاثیر زیادی بر روی خواص سایشی پوشش‌های آلی دارد. با توجه به شکل ۶، اضافه کردن نانوذرات سیلیکا تا ۱/۰ درصد وزنی در زمینه پوشش‌های آلی، باعث افزایش مقاومت به سایش و کاهش ضریب اصطکاک پوشش‌های آلی گشت و در درصد‌های وزنی بیش‌تر از آن، باعث کاهش مقاومت به سایش و افزایش ضریب اصطکاک پوشش‌های آلی شد که مطابق بر نتایج تحقیقات پیشین می‌باشد [۲۰، ۲۱].

همان‌گونه که در جدول ۱ آورده شده است، با افزایش میزان نانوذرات سیلیکا تا ۱/۰ درصد وزنی درون زمینه، سختی فیلم پوشش‌های آلی افزایش و پس از آن کاهش می‌یابد. به منظور تعیین دقیق ریز سختی سنجی فیلم پوشش‌های آلی، از آزمون ریزسختی سنجی ویکرز استفاده شد. شکل ۵، ریز سختی پوشش‌های آلی آکرلیک را در درصد‌های وزنی مختلف نانوذرات سیلیکا نشان می‌دهد. همان‌طور که واضح است با افزایش درصد نانوذرات سیلیکا در زمینه پوشش، باعث افزایش سختی تمامی نمونه‌ها می‌گردد. سختی ویکرز پوشش‌های آلی آکرلیک فاقد فاز تقویت کننده، ۳/۷ ویکرز و در پوشش‌های آلی آکرلیک تقویت شده با ۰/۵، ۰/۷۵، ۱/۰ و ۱/۲۵ درصد وزنی از نانوذرات سیلیکا، افزایش سختی ویکرز به ترتیب حدود ۰/۲۱٪، ۰/۴۸٪، ۰/۷۸٪ و ۰/۲۴٪ مشاهده می‌شود که بیش‌ترین افزایش سختی سطح مربوط به نمونه تقویت شده با ۱/۰ درصد وزنی از نانوذرات سیلیکا می‌باشد. علت افزایش ریز سختی در نمونه‌های تقویت شده با نانوذرات سیلیکا، بالا بودن نسبت سطح به حجم نانوذرات است که باعث می‌شود مساحت بیشتری از زمینه را پوشش دهند و از آنجایی که ریزسختی مربوط به اندازه‌گیری سختی در مقیاس میکرون و از فازهای مختلف در سطح نمونه می‌باشد، در نتیجه افزایش سختی را در نمونه‌های تقویت شده با نانوذرات شاهد هستیم. گزارشات زیادی افزایش ریزسختی، مدول یانگ و تنش



شکل ۵- مقادیر ریزسختی پوشش‌های آلی آکرلیک در درصد‌های وزنی مختلف نانوذرات سیلیکا

تا ۱/۰ درصد وزنی از نانوذرات سیلیکا، دارای گرانیوی مناسبی برای اعمال پوشش‌دهی بودند.

با توجه به جدول ۱، زمان خشک شدن پوشش‌های آلی اکریلیک امولسیون پایه آب با افزایش درصد وزنی نانوذرات سیلیکا تا ۱/۰ درصد کاهش و پس از آن تغییر چندانی پیدا نمی‌کند. در واقع حضور نانوذرات آبدوست سیلیکا در زمینه پوشش‌های آلی به میزان قابل توجهی توانایی جذب آب موجود در ساختار پلیمری را دارند و از همین رو با افزایش درصد وزنی فاز تقویت کننده در زمینه میزان جذب آب موجود در ساختار بیشتر شده و سبب کاهش زمان خشک شدن و تبخیر حلال (آب) می‌گردد. توزیع مناسب نانوذرات در زمینه پلیمری پوشش‌های آلی و چسبندگی مناسب بین فاز تقویت کننده و فاز زمینه از اهمیت به سزایی در کاهش زمان خشک شدن فیلم پوشش‌های آلی و تبخیر حلال (آب) برخوردار است. زیرا توزیع یکنواخت نانوذرات در زمینه به معنی ایجاد مکان‌هایی بیشتر برای جذب آب موجود در ساختار می‌باشد. در پوشش‌های آلی حاوی ۱/۲۵ درصد وزنی از نانوذرات سیلیکا به علت توزیع نامناسب نانوذرات و کلوخه‌ای شدن آن‌ها تاثیر چندانی بر زمان خشک شدن پوشش‌های آلی ندارند، اما همچنان می‌توانند به عنوان مکان‌هایی به عنوان جذب آب موجود در ساختار عمل کنند.

مقاومت فیلم در برابر آب پوشش‌های آلی

رطوبت و آب از جمله مخربترین عواملی هستند که باعث تخریب فیلم پوشش‌های آلی می‌شوند. مولکول‌های آب به دلیل اندازه‌ی کوچکی که دارند به راحتی به درون فیلم پوشش‌های آلی نفوذ کرده و آب در اثر حرارت تبخیر و افزایش حجم آن باعث جدا شدن پوشش آلی از سطح می‌گردد [۲۵]. نتایج حاصل از این آزمون نشان داد که پوشش‌های آلی که تا ۱/۰ درصد وزنی از نانوذرات آبدوست سیلیکا تقویت شده بودند، مولکول‌های آب و رطوبت هوا را در سطح خود جذب کرده و از تخریب فیلم پوشش‌های آلی جلوگیری به عمل آوردند.

ضریب اصطکاک پوشش‌های آلی تقویت شده با ۱/۰ درصد وزنی از نانوذرات سیلیکا ۰/۲۳۷ بود که نسبت به ضریب اصطکاک پوشش‌های آلی اکریلیک فاقد فاز تقویت کننده، کاهش چشمگیر حدود ۶۵٪ را داشت که این نشان دهنده افزایش مقاومت به سایش در پوشش‌های حاوی نانو ذرات بود. کاهش ضریب اصطکاک در نمونه‌های تقویت شده با نانوذرات سیلیکا مربوط به سطوح صاف‌تر و هموارتر در حضور نانوذرات سیلیکا است که باعث می‌گردد، لغزش کمتری بین نوک پین و نمونه صورت گیرد. بهبود در مقاومت به سایش می‌تواند، سبب بهبود دیگر خواص مکانیکی در حضور نانوذرات در زمینه پوشش آلی شود.

زبری

با توجه به نتایج زبری سنجی سطح فیلم پوشش‌های آلی، می‌توان یافت که با افزایش درصد وزنی نانوذرات سیلیکا تا ۱/۰ درصد، به علت ایجاد پیوندهای مناسب بین زمینه پلیمری و نانوذرات سیلیکا سطح پوشش آلی صاف و هموارتر می‌گردد. ولی در درصد‌های بالاتر از این میزان، زبری سطح افزایش زیادی پیدا می‌کند که علت زبری سطح آگومره شدن نانوذرات در سطح می‌باشد. افزایش زبری سطح پوشش‌های آلی حاوی بیش از ۱/۰ درصد از نانوذرات سیلیکا، توافق خوبی بر نتایج قبلی می‌باشد که نشان دهنده‌ی کاهش عدد سختی، مقاومت به سایش و چسبندگی پوشش‌های آلی نیز می‌باشد.

گرانیوی و زمان خشک شدن فیلم پوشش‌های آلی

به طور کلی با افزایش درصد وزنی نانوذرات در زمینه پوشش‌های آلی، گرانیوی افزایش می‌یابد. علت این امر سنگین‌تر شدن زنجیره‌ی مولکولی زمینه پلیمری و همچنین افزایش سطح ویژه در جزء وزنی ثابت در حضور نانوذرات سیلیکا می‌باشد و با توجه به این نکته که گرانیوی بالای پوشش‌های آلی در حین اجرای عملی پوشش‌دهی مشکلاتی را به همراه دارد، گرانیوی پوشش‌های آلی بایستی در محدوده‌ی مناسبی بین ۴/۳۰ تا ۴/۹ سانتی پواز (cp) باشد [۲۲،۲۳]. نتایج حاصله از جدول ۱ نشان می‌دهد که پوشش‌های آلی، تقویت شده



شکل ۶- مقادیر ضریب اصطکاک پوشش‌های آلی آکرلیک در درصدهای وزنی مختلف نانوذرات سیلیکا

جدول ۱- نتایج برخی از آزمون‌های پوشش‌های آلی آکرلیک تقویت شده با نانوذرات سیلیکا

گرانروی (cp)	مدت زمان خشک شدن (min)	عدد زبری (μm)	مقاومت در برابر آب	سختی ممداد	چسبندگی	درصد وزنی
۴/۳۵	۲۵	۱/۰۲	متوسط	۳ H	۳ B	۰
۴/۵۵	۲۲	۰/۹۵	خوب	۴ H	۵ B	۰/۵
۴/۷	۲۰	۰/۹۱	عالی	۵ H	۵ B	۰/۷۵
۴/۸۶	۱۷	۰/۸۶	عالی	۷ H	۵ B	۱/۰
۵/۶	۲۳	۱/۵۴	ضعیف	۹ H	۲ B	۱/۲۵

نتیجه گیری

در این تحقیق از نانوذرات سیلیکا با درصدهای وزنی مختلف به عنوان فاز تقویت کننده در ساخت پوشش‌های آلی آکرلیک امولسیون پایه آب حاوی نانوذرات استفاده شد. مهم‌ترین نتایج حاصله از آزمایشات صورت گرفته در این تحقیق به طور خلاصه در زیر آورده شده است:

مهم‌ترین علت افزایش خواص این گروه از پوشش‌های آلی در حضور نانوذرات سیلیکا با ۱/۰ درصد وزنی به عنوان فاز تقویت کننده زمینه پلیمری پوشش‌های آلی را می‌توان با دو دلیل عمده بیان کرد: تقابل این دو فاز با یکدیگر و تشکیل پیوندهای مستحکمی که به واسطه تشکیل باندهایی هیدروژنی که بین گروه‌های سیانول سطح سیلیکا و کربوکسیل آکرلیک شکل می‌گیرد و

دوم، توزیع مناسب نانوذرات در زمینه و چسبندگی قوی که در فصل مشترک بین این دو فاز شکل می‌گیرد، می‌باشد. حضور ۱/۰ درصد وزنی از نانوذرات سیلیکا در زمینه پوشش‌های آلی، باعث صاف‌تر شدن و یکنواختی بیش‌تر سطح فیلم پوشش‌های آلی شد و در نتیجه ترک‌های سطحی فیلم پوشش‌های آلی کاهش محسوس پیدا کردند که این سطح صاف و یکنواخت، سبب کاهش ضریب اصطکاک و افزایش به مقاومت به سایش این پوشش‌های آلی به میزان ۶۲ درصد شد. همچنین این پوشش‌های آلی علاوه بر سختی این پوشش‌های آلی حاوی نانوذرات سیلیکا حدود ۷۸ درصد افزایش پیدا کرد. دیگر نتایج حاصل از این تحقیق نشان می‌دهد که مقاومت در برابر آب و مدت زمان خشک شدن این پوشش‌های آلی به ترتیب افزایش و کاهش پیدا کرد.

References:

- 1-M. Baneshi, H. Gonome, A. Komiya, and S. Maruyama, "The effect of particles size distribution on aesthetic and thermal performances of polydisperse TiO₂ pigmented coatings: Comparison between numerical and experimental results, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*", vol. 113, no. 8, pp. 594–606, 2012.
- 2-A. S. Khanna, "Nanotechnology in High Performance Paint Coatings Nanotechnology in Coating Industry Unique Properties of Nanoparticles Nano coating," *Polymer. Sc*" vol. 21, no. 2, 2008.
- 3- Z. Chen, T. Gang, K. Zhang, J. Zhang, X. Chen, Z. Sun, and B. Yang, "Ag nanoparticles-coated silica – PMMA core-shell microspheres and hollow PMMA microspheres with Ag nanoparticles in the interior surfaces," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*' vol. 272, pp. 151–156, 2006.
- 4- A. Zhu, Z. Shi, A. Cai, F. Zhao, and T. Liao, "ARTICLE IN PRESS POLYMER Synthesis of core – shell PMMA – SiO₂ nanoparticles with suspension – dispersion – polymerization in an aqueous system and its effect on mechanical properties of PVC composites," *Colloid Polymer". Sci* vol. 27, pp. 540–547, 2008.
- 5- Zou, HuaWu, Shishan Shen, Jian "Chemical Reviews ". vol 109 "pp. 3893-3957,2008.
- 6- A. Dashtizadeh, M. Abdouss, H. Mahdavi, and M. Khorassani, "Acrylic coatings exhibiting improved hardness, solvent resistance and glossiness by using silica nano-composites," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 6, pp. 2118–2125, 2011.
- 7- M. B. Rezvani, M. Atai, F. Hamze, and R. Hajrezai, "The effect of silica nanoparticles on the mechanical properties of fiber-reinforced composite resins," *J. Dent. Res. Dent. Clin. Dent. Prospects*, vol. 10, no. 2, pp. 112–117, 2016.
- 8- Z. Wang, E. Han, F. Liu, and W. Ke, "Fire and Corrosion Resistances of Intumescent Nano-coating Containing Nano-SiO₂ in Salt Spray Condition," *Journal of Materials Science and Technology* vol. 26, no. 1, pp. 75–81, 2010.
- 9- S. L. Pagliolico, E. D. Ozzello, G. Sassi, and R. Bongiovanni, "Characterization of a hybrid nano-silica waterborne polyurethane coating for clay bricks," *J. Coatings Technol. Res.*, vol. 13, no. 2, pp. 267–276, 2016.
- 10- V. D. Chari, D. V. S. G. K. Sharma, P. S. R. Prasad, and S. R. Murthy, "Dependence of thermal conductivity in micro to nano silica," *Bulletin of Materials ...* vol. 36, no. 4, pp. 517–520, 2013.
- 11- T. Mizutani, K. Arai, M. Miyamoto, and Y. Kimura, "Application of silica-containing nano-composite emulsion to wall paint: A new environmentally safe paint of high performance," *Prog. Org. Coatings*, vol. 55, no. 3, pp. 276–283, 2006.
- 12- Y. Guo, M. Wang, H. Zhang, G. Liu, L. Zhang, and X. Qu, "The Surface Modification of Nanosilica , Preparation of Nanosilica / Acrylic Core-Shell Composite Latex , and Its Application in Toughening PVC Matrix, *Polymers and Polymer Composites*" 2007.
- 13- B. J. Inkson, "Nanoscale Tribology , Energy Dissipation and

Failure Mechanisms of Nano- and Micro-silica Particle-filled Polymer Composites, *Tribology Letters*" pp. 11–19, 2009.

14- S. Sprenger, "The effect of rubber micro-particles and silica nano-particles on the tensile fatigue behaviour of a glass-fibre epoxy composite, *Journal of Materials Science*" pp. 342–345, 2009.

15- V. Dey, R. Kachala, A. Bonakdar, and B. Mobasher, "Mechanical properties of micro and sub-micron wollastonite fibers in cementitious composites," *Constr. Build. Mater.*, vol. 82, pp. 351–359, 2015.

16- A. Yunita, S. Marie, K. Fog, and A. Eliasson, "Journal of Petroleum Science and Engineering Towards the understanding of microbial metabolism in relation to microbial enhanced oil recovery," *J. Pet. Sci. Eng.*, no. October, pp. 0–1, 2016.

17- P. Kompoziti and O. J. A. Ani, "NANOSILICA-REINFORCED POLYMER COMPOSITES," *Materiali in Tehnologije* vol. 47, pp. 285–293, 2013.

18- H. Jaganathan and B. Godin, "Biocompatibility assessment of Si-based nano- and micro-particles ," *Adv. Drug Deliv. Rev.*, vol. 64, no. 15, pp. 1800–1819, 2012.

19- S. Zhou and G. Gu, "Study on the morphology and tribological properties of acrylic based polyurethane / fumed," *Physics* vol. 9, pp. 1593–1600, 2004.

20- M. Chen, S. Zhou, B. You, and L. Wu, "A Novel Preparation Method of Raspberry-like PMMA / SiO₂ Hybrid Microspheres, *Macromolecules*" *macromolecules*" pp. 6411–6417, 2005.

21- P. Cevik and A. Z. Yildirim-bicer, "The Effect of Silica and Prepolymer Nanoparticles on the Mechanical Properties of Denture Base Acrylic Resin," *prosthodontics*" vol. 0, pp. 1–8, 2016.

22- L. J. Lee, C. Zeng, X. Cao, X. Han, J. Shen, and G. Xu, "SCIENCE AND Polymer nanocomposite foams," *composites since and technology*" vol. 65, pp. 2344–2363, 2005.

23- J. Kozakiewicz, I. Ofat, I. Legocka, and J. Trzaskowska, "Progress in Organic Coatings Silicone-acrylic hybrid aqueous dispersions of core – shell particle structure and corresponding silicone-acrylic nanopowders designed for modification of powder coatings and plastics . Part I – Effect of silicone resin composition on properties of dispersions and corresponding nanopowders," *Prog. Org. Coatings*, vol. 77, no. 3, pp. 568–578, 2014.

24- N. Zheng, K. Liu, X. Li, and Z. Zhang, "Preparation of super-hydrophobic nano-silica aqueous dispersion and study of its application for water resistance reduction at low-permeability reservoir," vol. 7, pp. 526–528, 2012.

25- Garcí'a, M.; de Rooij, M.; Winnubst, L.; van Zyl, W. E.; Verweij, H. *J. Appl. Polymer. Sci.* vol 108, pp. 3358–3365, 2004.