

بهبود عملکرد پوشش پلی اورتان با نانوذرات تیتانیا و بررسی اثر خودتمیزشوندگی آن

صاحبعلی منافی*، مهدی طلایی و سید حسین بدیعی

دانشکده فنی و مهندسی، واحد شاهرود، دانشگاه آزاد اسلامی، شاهرود، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۵/۰۲/۲۸، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۵/۰۴/۲۵، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۵/۰۵/۳۱

چکیده

در این پژوهش به بررسی عملکرد پلی اورتان در اثر اضافه کردن نانوذرات تیتانیا به آن پرداخته شده است. همچنین اثر خودتمیزشوندگی آن به صورت عملی مورد ارزیابی قرار گرفته است. نانوذرات اضافه شده به ترتیب ۱/۰، ۵/۰، ۱ و ۲ درصد وزنی بوده و اثر ساختارهای آنتاز و روتایل بررسی شده‌اند. پس از مخلوط کردن نانوذرات تیتانیا با پوشش پلی اورتان، مواد حاصله را با همزن معمولی و با همزن آلتراسونیک مخلوط کرده و در انتها گاززدایی می‌شود. به خاطر کاهش میزان آگلومره، از پراکنده‌ساز متناسب با دستورالعمل شرکت سازنده استفاده شده است. نانو کامپوزیت به دست آمده به ضخامت $150 \mu\text{m}$ روی نمونه‌ها اعمال می‌شود که پس از خشک شدن به ضخامت $90 \mu\text{m}$ می‌رسد. نمونه‌ها جهت آزمون‌های مقاومت به اشعه UV، مقاومت شیمیایی (تست مه نمکی) و همچنین فرآیند فتوکاتالیستی تحت آزمایش قرار می‌گیرند. نتایج به دست آمده نشان دهنده این مطلب است که با اضافه کردن ۱/۰ درصد نانوذرات روتایل بهترین عملکرد برای پوشش پلی اورتان حاصل می‌شود که منجر به افزایش طول عمر پوشش و کاهش هزینه‌های نگهداری و تعمیرات و همچنین کاهش آسیب به محیط زیست می‌شود.

واژه‌های کلیدی: نانوذرات تیتانیا، پراکنده‌ساز، پلی اورتان، خودتمیزشوندگی، فتوکاتالیست.

۱- مقدمه

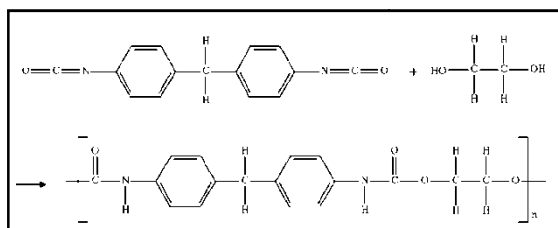
یکی از اجزای مهم در صنعت رنگ و پوشش می‌باشد. پلی اورتان‌ها به دسته‌ای از مواد شیمیایی اطلاق می‌شود که از واکنش پلی‌ال‌ها (polyol) و ایزوسیانات‌ها به عنوان مواد اصلی تشکیل دهنده ساخته می‌شوند. این مواد با داشتن خواص ویژه، پیشرفت بسیار زیادی را در انواع صنایع جهان

به طور کلی رنگ‌های صنعتی برای محافظت از سطوح مختلف در برابر عوامل محیطی، شیمیایی و جلوگیری یا کاهش اثرات خوردگی به کار برده می‌شود و پلی اورتان

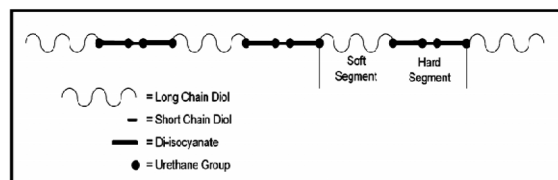
* عهده‌دار مکاتبات: صاحبعلی منافی

نشانی: شاهرود، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شاهرود، گروه مهندسی مواد

تلفن: ۰۲۳-۳۲۳۹۴۲۸۳، دورنگار: ۰۲۳-۳۲۳۹۴۲۸۳، پست الکترونیکی: manafi@iau-shahrood.ac.ir



شکل ۱: تصویر شماتیک از واکنش تولید پلی اورتان.



شکل ۲: تصویر شماتیک از بخش‌های مختلف پلی اورتان.

میکروب‌ها و قارچ‌ها می‌شود [۴].

به طور کلی مولکول‌هایی مانند ویتامین‌ها و رادیکال‌های آزاد باعث تسریع کردن تخریب می‌شود. اگر پلی اورتان هیدروفوب باشد تخریب معمولاً در سطح مواد انجام می‌شود. اگر پلی اورتان‌ها هیدروفیل باشد، آب در توده پلیمر وارد شده و تخریب در سرتاسر ماده اتفاق می‌افتد [۳،۴].

پیوند ثانویه بین دو مولکول متفاوت از زنجیرهای پلیمری اتفاق می‌افتد و باعث می‌شود که خواص منحصر بفردی برای پلی اورتان به وجود آید. این نیروها شامل نیروهای واندروالس، اثر متقابل دو قطبی، پیوندهای هیدروژنی و پیوندهای کووالانسی هستند که مستقیماً روی خواص فیزیکی پلی اورتان تاثیر گذارند، خواصی از قبیل ویسکوزیته، تنش سطحی، نیروهای اصطکاکی، قابلیت اختلاط و محلول شوندگی، پیوندهای یونی و کئوردیناسیون نیروهایی هستند که می‌توانند در پلی اورتان نیز شرکت کنند. نانوذرات TiO_2 توسط پیوندهای کئوردیناسیون کمک به اتصال زنجیرهای پلیمری کرده و باعث ایجاد پوششی قوی تر می‌شوند.

فازهای روتایل و آاناتاز از پلی مورف‌های دی اکسید تیتانیم، بالاترین ضریب شکست را بین اکسیدهای سرامیکی دارند، لذا باعث تقویت اثر UV blocking شده و ضمناً با توجه به

داشتند. پلی اورتان نام عمومی پلیمرهایی است که دارای پیوند اورتانی می‌باشند. پیوند اورتانی از طریق واکنش افزایشی بین یک گروه ایزوسیانات و یک ترکیب دارای هیدروژن فعال مثل گروه هیدروکسیل تشکیل شده است. گروه‌های ایزوسیانات به شدت واکنش پذیر بوده و به همین علت پیشرفت واکنش آنها نیاز به افزایش دما ندارد (واکنش در دمای محیط صورت می‌گیرد). مهمترین ویژگی این گروه از پلیمرها این است که پس از واکنش ساختاری پایدار بوجود می‌آید. پلی ال گونه‌ای از الکل‌ها هستند که شامل چند گروه هیدروکسیل می‌باشد. معمولاً در تولید پلی اورتان‌ها از دو نوع پلی ال پلی استری و پلی ال پلی اتری استفاده می‌شود و نوع پلی ال به کار رفته در پلی اورتان‌ها تعیین کننده خواص نهایی آنها می‌باشد. معمولاً پلی ال‌های به کار رفته در تولید پلی اورتان‌ها دارای وزن مولکولی مابین ۲۰۰ تا ۲۰۰۰ می‌باشند که بسته به خواص نهایی مورد انتظار، انتخاب می‌شوند [۱].

همانطور که در شکل ۱ دیده می‌شود ایزوسیانات دسته‌ای از ترکیبات آلی با فرمول عمومی $-N=C=O$ است که این در واکنش با پلی ال‌ها دسته‌ای از مواد پلیمری به نام پلی اورتان را می‌سازند [۲]. پلی اورتان در اشکال مختلف مانند: فرآورده‌های فوم، فیلم، الاستومرها، پودرها، مایعات، ماده چسبنده، پوشش و امولسیون‌ها قابل تولید هستند [۳].

برای تولید یک پلی اورتان با خواص ممتاز، سه نوع ترکیب را معمولاً با همدیگر مخلوط و واکنش می‌دهند که شامل: ایزوسیانات، زنجیرهای طویل پلی اتری یا پلی استر و زنجیرهای کوتاه دیول (short-chain diol chain extender) می‌باشند. شکل ۲ این نوع پلی اورتان که شامل دو بخش سخت و نرم است را نشان می‌دهد. بخش سخت آن ساختار کریستالی و بخش نرم آن ساختار آمورف دارد [۳].

همه پلیمرها امکان تخریب دارند و پلی اورتان‌ها نیز از این قاعده مستثنی نیست. دسته‌بندی تخریب‌ها شامل هیدرولیز، فتولیز، سلولیز، تومولیز، پیرولیز، تخریب بیولوژیک، ترک بر اثر استرس محیطی، اکسید شدن و تخریب بوسیله

سختی نسبتا بالای آنها، باعث افزایش مقاومت به خراش و سایش نانو کامپوزیت پلی اورتان-تیتانیا می شود. نانوذره، نور را بدون انحراف از خود عبور می دهد و به همین خاطر نسبت به نور شفاف است. میزان پخش نور به اندازه ذره بستگی دارد و مشخص است که با افزایش اندازه ذرات، میزان پخش شوندگی نور بیشتر می شود [۵].

جذب اشعه UV در مواد غیر آلی نظیر TiO_2 و ZnO ناشی از دو اثر است:

الف - جذب فاصله بانندی

ب - پخش نور UV

ساز و کار جذب UV در این مواد شامل مصرف انرژی فوتون برای تهییج الکترون از نوار ظرفیت به نوار رسانایی است [۶].

TiO_2 دارای انرژی باند 3.05 eV تا 3.29 eV مربوط به طول موج های تا 380 nm است. امواج الکترومغناطیس زیر این طول موج ها، انرژی کافی برای تحریک الکترون ها دارند. به بیان ساده، الکترون های این ذرات انرژی نور UV را جذب می کنند و مانع از رسیدن این امواج به سطح زیرین می شوند. پس TiO_2 دارای خاصیت شدید در جذب UV است و اگر به اندازه کافی کوچک باشند، شفافیت خوبی در برابر نور مرئی خواهند داشت [۷۸].

مهمترین ویژگی سطح جامد خاصیت ترشوندگی (آبدوستی) و آبگریزی می باشد که هر دو بستگی به انرژی سطح و زبری آن دارد. پوشش های خودتمیزشونده در حضور آب به دو دسته تقسیم می شوند:

دسته اول، پوشش های آبگریز (هیدروفوبیک) با عدم جذب قطرات آب و تبدیل آنها به صورت گرد و کروی روی سطح، باعث جدا کردن آلودگی و تمیز شدن سطح می شوند. دسته دوم پوشش های آبدوست (هیدروفیلیک) نیز با ایجاد تشکیل لایه ای از آب روی سطح باعث برداشتن آلودگی از سطح می شوند. همچنین پوشش های آبدوست هنگامی که در معرض نور خورشید یا اشعه UV قرار بگیرند، توانایی شکستن پیوند شیمیایی مواد آلی را نیز دارند

[۹،۱۰].

سطح و خواص سطحی لایه پوشش هنگامی حائز اهمیت است که یک یا چند فاز کندانس روی سطح تشکیل شوند [۱۱]. تنش سطحی هنگامی روی می دهد که یک فاز کندانس وجود داشته باشد و این در حالی است که تنش بین سطوح (interfacial tension) هنگامی روی می دهد که دو فاز کندانس در تماس با یکدیگر باشند. یکی از موارد قابل اندازه گیری، زاویه تماس مابین سه فاز است که عموما شامل جامد، مایع و بخار می باشد. زاویه تماس مشخص کننده تمایل کندانس به پخش شدن روی سطح یا به صورت قطره درآمدن می باشد، به عبارت دیگر زاویه تماس خاصیت آبگریزی یا آبدوستی را مشخص می کند. زاویه تماس طبق معادله یانگ-لاپلاس به دست می آید. طبق معادله لاپلاس با استفاده از سطح مقطع یک قطره زاویه تماس از رابطه ۱ به دست می آید.

$$\tan\left(\frac{\theta}{2}\right) = \frac{h}{a} \quad (1)$$

در این رابطه h نشان دهنده ارتفاع قطره و a شعاع تماس است. اگر یک قطره مایع روی سطح جامد قرار بگیرد قطره مایع می تواند با زاویه تماس صفر درجه روی سطح پخش شود یا زاویه قابل اندازه گیری θ را ایجاد می کند. اگر زاویه θ بیشتر از صفر باشد، سه فاز روی خط ترشوندگی خواهد شد. حال با توجه به زاویه تماس، اگر زاویه تماس کمتر از 30° باشد به آن آبدوست قوی (super-hydrophilic) گفته می شود. اگر زاویه تماس بیشتر از 90° باشد به آن آبگریز گفته می شود. اگر زاویه تماس بیشتر از 150° - 160° باشد به آن آبگریز قوی (super-hydrophobic) گفته می شود.

فتوکاتالیست ترکیبی از فتوشیمی و کاتالیزور است که باعث تسریع واکنش شیمیایی با استفاده از نور و کاتالیزور می باشد. قدرت فتوکاتالیست بستگی به توانایی تولید جفت الکترون و حفره دارد [۱۲،۱۳].

شکل ۳ تولید جفت الکترون-حفره را هنگامی که در معرض

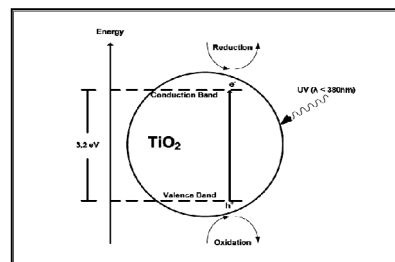
نرخ اکسیداسیون و احیاء در سطح زیرلایه (substrate) توسط الکترون و حفره و نرخ بازتولید الکترون و حفره است. همچنین فتواکتیویته بستگی به سطح ویژه، عیوب کریستالی، اندازه ذرات و ناخالصی‌ها دارد.

نانوذرات TiO_2 در مقایسه با اندازه میکرونی، فتواکتیویته بالاتری دارد که به خاطر سطح ویژه بزرگتر آن است، لذا قدرت اکسیدکنندگی بالاتر از حفره‌های برانگیخته (h^+) و قدرت احیا بیشتر از الکترون برانگیخته را دارد [۱۶، ۱۰].

بلورینگی (Crystallinity) در باز تولید الکترون و حفره نقش مهمی را بازی می‌کند به طوری که TiO_2 آمورف خاصیت فتوکاتالیستی ناچیزی به خاطر عیوب در ذرات دارد [۱۷]. از مزیت‌های این فتوکاتالیست موادی با هزینه تولید پایین بوده و واکنش‌های فتوکاتالیستی آن خیلی سریع هستند (در دمای اتاق و فشار اتمسفر)، طیف گسترده‌ای از مواد آلی را می‌تواند تبدیل به آب و CO_2 کند و همچنین به واکنش دهنده‌های شیمیایی نیاز ندارند و واکنش‌های جانبی تولید نمی‌کنند.

از تیتانیا می‌توان برای خودتمیزشونده‌های آبدوست به علت خواص شیمیایی و فیزیکی آن استفاده کرد. TiO_2 علاوه بر اینکه باعث تجزیه مواد آلی که در معرض نور قرار می‌گیرند می‌شود، بلکه یک آبدوست قوی نیز می‌باشد. همچنین غیرسمی، ارزان، در غیاب نور از نظر شیمیایی بی‌اثر، قابلیت حمل و نقل آسان و تشکیل یک لایه رسوبی دارد، لذا یک فتوکاتالیست مفید برای تصفیه هوا و آب و همچنین پوشش‌های خودتمیزشونده محسوب می‌شود [۱۴، ۱۸].

از دیگر مزیت‌های این فتوکاتالیست اثر استرلیزه است که نه تنها باکتری‌ها را می‌کشد بلکه سلول‌های آنها را نیز تجزیه می‌کند. لذا TiO_2 عملکرد بهتری نسبت به عامل‌های آنتی‌باکتری دارد و از انتشار آنها جلوگیری می‌کند و همچنین سمی که سلول‌های مرده باکتری تولید می‌کنند، توسط فتوکاتالیست تجزیه می‌شود. TiO_2 فاسد نمی‌شود و به مدت طولانی اثر آنتی‌باکتری خود را حفظ می‌کند. در حالت کلی قدرت ضدعفونی کردن TiO_2 سه برابر قوی‌تر از کلر و



شکل ۳: تولید جفت الکترون و حفره توسط برانگیختگی با اشعه UV.

نور با انرژی مناسب قرار گرفته و برانگیخته شود، را توصیف می‌کند. TiO_2 برای تولید جفت الکترون-حفره نیازمند نوری با طول موج کمتر از ۳۸۰ nm می‌باشد و با توجه به شدت تابش نور و توانایی جذب نیمه‌هادی، فتوکاتالیست ایجاد می‌شود [۱۴].

تشعشعات الکترومغناطیس (شدت نور) با توجه به طول موج (λ)، فرکانس و سرعت نور (رابطه ۲) مشخص می‌شود.

$$\lambda f = v \quad (2)$$

سرعت نور ثابت و برابر با $3 \times 10^8 \text{ m/s}$ است. فوتون نیز بدون جرم و دارای انرژی مشخصی است (E) که طبق معادله پلانک (معادله ۳) رابطه بین انرژی و فرکانس به صورت زیر است:

$$E = hf \quad (3)$$

که در آن h ثابت پلانک و $J \cdot s$ 6.63×10^{-34} است. با توجه به دو رابطه فوق و طول موج مشخص، انرژی که توسط فوتون جذب می‌شود قابل محاسبه خواهد بود. با توجه با این که نیمه‌هادی TiO_2 دارای انرژی باند گپ که نیمه‌هادی است. لذا برای اینکه پدیده فتوکاتالیست اتفاق افتد در معرض تشعشع فوتون‌هایی با انرژی بیشتر از این قرار بگیرد و یا به عبارتی دیگر با طول موج‌هایی کمتر از $388 \text{ nm} < \lambda$ تحت تابش قرار بگیرد [۱۴، ۱۵]. خواص نیمه‌هادی متأثر از سه عامل خواص جذب نوری،

استفاده از پراکنده‌سازها است. نیروی جاذبه نانوذرات با پلیمر در مقایسه با نیروی جاذبه بین نانوذرات کوچک است و نمی‌شود بیش از حد معینی از آنها در ترکیب استفاده کرد [۳۴-۳۱].

قدرت اکسیدکنندگی آاناتاز نسبت به روتایل بیشتر است و می‌تواند رادیکال فعال آزاد زیادتری تولید کند [۳۷-۳۵]، لذا در بسیاری از موارد نیاز است که قدرت فتوکاتالیستی این نانوذرات کنترل شود که این عمل با عملیات سیلان کاری انجام می‌شود [۳۸،۳۴].

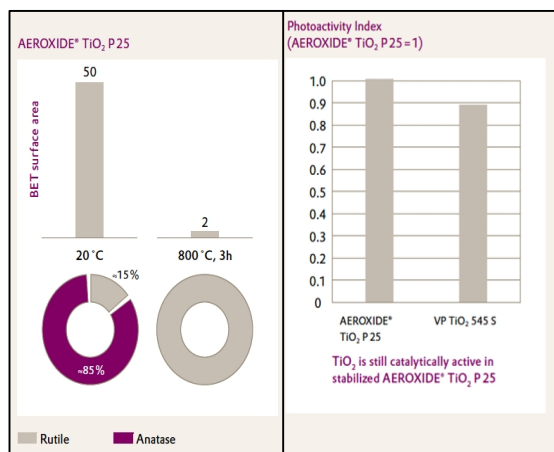
اثر اندازه نانوذرات تیتانیا در سه اندازه ۱۷، ۵۰ و ۲۲۰ nm روی خواص مکانیکی رزین اپوکسی توسط Al-Turaif و همکاران بررسی شد و نتایج حاصله نشان دهنده این مطلب است که افزایش حداکثر انعطاف‌پذیری در ۱ درصد وزنی و حداکثر استحکام کششی را در ۳ درصد وزنی از نانوذرات ریزتر به دست می‌آید که ناشی از تعداد ذرات بیشتر در واحد وزنی و سطح ویژه فعال‌تر و ایجاد پیوند قوی‌تر با زمینه و بهبود کارایی پوشش می‌شود [۳۹].

کوبین دیوید و همکاران با تحقیق روی نانوکامپوزیت پلیمری با ۵ و ۱۰ درصد وزنی نانوتیتانیا با استفاده از پراکنده‌ساز مونومری و پلیمری، نشان دادند هنگامی که از نانوذرات تیتانیا با مقدار ۵۰-۵۰ روتایل و آاناتاز در پوشش نانوکامپوزیت پلیمری حاوی ۵ درصد نانوذرات و همچنین استفاده از پراکنده‌ساز مونومری استفاده شود، کارایی بیشتر داشته و باعث کاهش میزان آگلومره نانوذرات می‌شود ضمن این که وجود این نانوذرات باعث تقویت بخش سخت پلی اورتان و همچنین در مقدار یکسان نانوذرات باعث افزایش عملکرد فتوکاتالیستی نیز می‌شود. همچنین در گروه‌های CH₂ در بخش نرم پلیمر مقداری تخریب و تجزیه اتفاق افتاده و پلیمر تبدیل به CO₂ و H₂O می‌شود، ولی تجزیه نوری زیاد نیست و به عبارتی دیگر پلیمر تحت شرایط تجزیه فتوکاتالیستی شدید قرار ندارد [۴۰].

میرعابدینی و همکاران رفتار نانوکامپوزیت پلی اورتان حاوی نانوذرات TiO₂ عملیات سطحی شده با سیلیس و بدون

۱/۵ برابر اوزون است [۱۴]. در تمامی واکنش‌های فتوکاتالیستی شدت نور و میزان اشعه UV که به نمونه می‌تابد، بسیار مهم است و هر چه شدت نور بیشتر باشد، قدرت تخریب بیشتر خواهد شد. Madras و همکاران نشان دادند که اگر شدت نور در آستانه تخریب باشد، هیچ تخریبی اتفاق نمی‌افتد. همچنین تحقیقات نشان داده است که بعد از این که نمونه‌ها در معرض تابش قرار گرفتند، برای تمامی نمونه‌ها زاویه تماس کاهش یافته یا قدرت ترکندگی افزایش یافته و پس از این که تابش اشعه UV برداشته شد، زاویه تماس به حالت اولیه خود برگشته است [۱۹].

پلی اورتان به عنوان یکی از پوشش‌های اصلی در صنایع مختلف از قبیل خودرو، نفت و پتروشیمی، سازه‌های فلزی و غیره به خاطر پایداری آنها در شرایط محیطی، استحکام بالا، پایداری اتمسفری، پایداری شیمیایی و اعمال آسان استفاده می‌شود [۲۲-۲۰]. اشعه UV، آب و اکسیژن سه عامل مهم در تخریب پوشش‌هایی هستند که در معرض شرایط محیطی قرار می‌گیرند [۲۳،۲۱]. علل از بین رفتن کارایی پوشش توسط این سه عامل را می‌توان به شکل زیر دسته‌بندی کرد: ۱- نیروی چسبندگی ضعیف بین پوشش و زیرلایه، ۲- از تخریب توسط عواملی مانند اسیدها و نمک‌ها و ۳- نفوذ یون‌هایی مانند Na⁺ و Cl⁻ که باعث خوردگی الکتروشیمیایی می‌شوند [۲۷-۲۴]. پوشش‌های حاوی نانوذرات TiO₂ به دلیل داشتن خاصیت فتوکاتالیستی، در اثر تابش اشعه UV زوج الکترون-حفره در ذرات ایجاد می‌شود و این الکترون‌ها به سطح فلزی که قرار است محافظ شود (زیرلایه) منتقل شده و سبب حفاظت کاتدی سطح زیرلایه در مقابل خوردگی می‌شوند [۲۸]، لذا این نانوذرات علاوه بر اثر حائلی در برابر اشعه UV به خاطر ضریب شکست بالای خود، اثر حفاظتی در پوشش ایجاد می‌کنند که می‌تواند در مقاومت به خوردگی زیرلایه موثر باشد [۲۹،۳۰]. نانوذرات با داشتن سطح ویژه بالا، شدیداً تمایل به تجمع و ایجاد آگلومره دارند. از روش‌هایی که می‌تواند تا حدی از تشکیل آگلومره شدن جلوگیری کند، استفاده از نیروی برشی با دستگاه آلتراسونیک و همچنین



شکل ۴: میزان توان فتوکاتالیستی نانوذرات تیتانیا عملیات سطحی شده.

توجه به دستورالعمل شرکت سازنده به ترکیب اضافه کرده سپس توسط امواج آلتراسونیک به مدت ۲ h هم زده می شود. برای جلوگیری از افزایش دما این عمل در داخل محفظه‌ای از آب و یخ انجام می گیرد و سپس ترکیب حاوی نانوذرات به مدت ۳ h با دور ۲۰۰۰ rpm در مخلوط کن مکانیکی، مخلوط می شود. مجدداً به مدت ۱ h آلتراسونیک شده و برای از بین بردن گازهای احتمالی هنگام مخلوط کردن، به مدت ۳۰ min گاززدایی می شود.

در این مرحله به نسبت یک به پنج هاردنر به نانو کامپوزیت اضافه شده و به مدت ۱۰ min هم زده می شود. بعد از تمیزکاری توسط آب مقطر و استون و خشک کردن سطوح زیرلایه، پوشش با فیلم کش در دمای اتاق روی شیشه‌ای و ورق فولاد کربنی ساده اعمال می شود. ضخامت فیلم خیس $150 \pm 5 \mu\text{m}$ و پس از خشک شدن به ضخامت $90 \pm 5 \mu\text{m}$ می رسد. به نانو کامپوزیت اعمال شده به مدت دو هفته برای کامل شدن واکنش‌های زنجیره‌ای و خشک شدن کامل زمان داده می شود.

۳-۲- روش انجام آزمون‌ها

۳-۲-۱- ضخامت سنجی

با استفاده از دستگاه Elcometer FN465 ضخامت پوشش توسط جریان‌های گرادی مطابق استاندارد ASTM D1400

عملیات سطحی را بررسی کردند. نانوذرات TiO_2 با Amino Propyltrimethoxy Silane (APS) مخلوط شده و عملیات سطحی شده و نانو کامپوزیت پلیمری ایجاد می شود. میکروسکوپ TEM نشان دهنده پراکندگی بهتر نانوذرات عملیات سطحی شده با APS نسبت به نانوذرات عملیات سطحی نشده است. همچنین میکروسکوپ AFM نشان دهنده سطح زبرتر برای پوشش حاوی نانوذرات عملیات سطحی نشده است. تغییرات رنگ، خواص مکانیکی و موفولوژی پلی اورتان تقویت شده با نانوذرات قبل و بعد از در معرض قرار گرفتن در برابر اشعه UV با درصدهای متفاوت بررسی شد و با توجه به این که سطح نانوذرات عملیات سطحی شده باعث کاهش فتوآکتیویته می گردد، نتایج نشان دهنده بهبود بهتر خواص مکانیکی و مقاومت در برابر اشعه UV نانو کامپوزیت حاوی نانوذرات عملیات سطحی شده می باشد [۴۱].

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- مواد اولیه

مواد اولیه مورد استفاده نانوذرات تیتانیا فاز آناتاز با اندازه متوسط ۲۱ nm و نانوذرات فاز روتایل با اندازه متوسط ذرات ۳۰ nm شرکت دگوسا و پراکنده‌ساز متوکسی پروپیل استات شرکت افکونا بوده و همچنین پلی اورتان خالص پایه هیدروکسیل با مقدار ۶۰٪ جامد شرکت ایکالر و هاردنر ایزوسیانات همین شرکت می باشند. نانوذرات استفاده شده به طور کامل توسط SiO_2 پوشش داده شده ولی همانطور که در شکل ۴ مشاهده می شود قدرت فتوکاتالیستی نانوذرات TiO_2 P25 کاهش نیافته است.

۲-۲- روش اعمال پوشش

نانوذرات فاز روتایل و فاز آناتاز به مقدار مشخصی از پلی اورتان اضافه شد تا ترکیب نانو کامپوزیت، مطابق جدول ۱ حاصل شود، پراکنده‌ساز افکونا (AFCONA-4046) را با

$$S_a = \frac{1}{MN} \sum_{K=1}^{M-1} \sum_{l=0}^{N-1} |z(x_k, y_l)| \quad (4)$$

$$S_q = \sqrt{\frac{1}{MN} \sum_{K=1}^{M-1} \sum_{l=0}^{N-1} (z(x_k, y_l))^2} \quad (5)$$

x_k و y_l مختصات فعلی، M و N تعداد نقاط در منطقه مورد نظرند.

۲-۳-۵- آزمون عملی و تست خودتمیزشوندگی

در این آزمون نمونه‌های تهیه شده از نانو کامپوزیت پلی اورتان-تیتانیا (فاز آاناتاز و فاز روتایل) و نمونه خالص که روی ورقه فولاد ساده کربنی اعمال شده‌اند را از قسمت لبه روی یک ورقه فولادی بزرگتر به ضخامت ۱۰ mm جوشکاری کرده به مدت ۲۰۰۰ h ساعت (۱۲ هفته) در لبه ساحل بندرعباس قرار گرفت. وجود هوای گرم و رطوبت و آب نمک (آب دریا) و تشعشع زیاد خورشید شرایط خوردگی شدید در پوشش را ایجاد می‌کند.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مقاومت به اشعه UV

در شکل ۵ تصاویر توپوگرافی نمونه خالص و نانو کامپوزیت حاوی نانوذرات تیتانیا بعد از ۸۰۰ h تابش اشعه UV دیده می‌شود. با توجه به تصاویر، بیشترین میزان آسیب سطح و تخریب پوشش به علت نفوذ اشعه UV، مربوط به نمونه پلی اورتان خالص است و بهترین عملکرد مربوط به کمترین مقدار نانوذرات و نمونه با ۰/۱ درصد وزنی نانوذرات روتایل می‌باشد. با افزایش درصد نانوذرات مقدار تخریب سطح نیز بیشتر می‌شود. در جدول ۴ نتایج حاصل از زبری آمده است. شکل ۶ که حاصل نتایج جدول ۲ است، گویای این مطلب است که پوشش نانو کامپوزیتی با نرخ‌های مختلفی تخریب شده است. هنگامی که مقدار نانوذرات از ۰/۱ درصد وزنی بیشتر می‌شود، نرخ تخریب زیاد شده و زبری سطح افزایش قابل توجهی می‌یابد. اشعه UV با تشکیل هیدرو پروکساید

جدول ۱: ترکیب‌های مختلف نانو کامپوزیت پلی اورتان.

مقدار نانوذرات تیتانیا	نوع نمونه‌ها
*	Ref.
۰/۱ درصد وزنی روتایل	0.1-R
۰/۱ درصد وزنی آاناتاز	0.1-A
۰/۵ درصد وزنی روتایل	0.5-R
۰/۵ درصد وزنی آاناتاز	0.5-A
۱ درصد وزنی روتایل	1.0-R
۱ درصد وزنی آاناتاز	1.0-A
۲ درصد وزنی آاناتاز	2.0-A

اندازه گیری شد [۴۲].

۲-۳-۲- آزمون اشعه UV

مطابق استاندارد ASTM G53 نمونه‌ها به مدت ۸۰۰ h در محفظه حاوی لامپ اشعه UV مدل OSRAM-300W، 230V تحت تشعشع UV قرار گرفته‌اند [۴۳].

۲-۳-۳- تست مه نمکی

از این آزمون برای بررسی رفتار نانو کامپوزیت در محیط‌هایی با شرایط خوردگی زیاد و خوردگی الکتروشیمیایی بوده و مطابق با استاندارد ASTM B117 نمونه‌ها به مدت ۳۰۰ h در محفظه آزمون قرار گرفتند [۴۴].

۲-۳-۴- میکروسکوپ روبشی نیروی اتمی (AFM)

از دستگاه DualScop TM C-26 برای بررسی مورفولوژی سطح استفاده می‌شود و سطح نمونه‌های ۴۰۰ mm² بوده و میزان زبری با استفاده از نرم افزار به دست آمده که متوسطی از ۵ بار اندازه گیری است. در این میکروسکوپ سطح نمونه توسط یک سوزن به طول ۲ μm و غالباً قطر نوک کمتر از ۱۰ nm، آنالیز می‌شود. تغییرات ارتفاع سوزن توسط یک لیزر اندازه گیری شده و اطلاعات جهت پایش به دستگاه رایانه منتقل می‌شود. مقدار متوسط زبری با S_a و جذر مربع آن با S_q مطابق رابطه‌های ۴ و ۵ زیر به دست می‌آید [۴۵]:

جدول ۲: زبری سطح بعد از آزمون اشعه UV به مدت ۸۰۰ h

نمونه‌ها	زبری سطح (nm)
Ref.	۴۷
0.1-A	۱۳/۵۳
0.5-A	۲۲/۳
1-A	۲۰/۲
2-A	۲۵/۷
0.1-R	۱۰/۶
1-R	۱۶/۷

در شکل ۸ نمودار نتایج زبری به صورت گراف مشاهده می‌شود. کمترین میزان زبری سطح مربوط به نانوکامپوزیت با مقادیر کمتر نانوذرات است که به علت آگلومره کمتر نسبت به نانوکامپوزیت با مقادیر بیشتر نانوذرات، باعث می‌شود که سطح نانوذرات توسط پلیمر بیشتری احاطه شود. لذا مسیرهای انتقال الکترولیت برای خوردگی کاهش یافته و در نتیجه مقاومت به خوردگی افزایش یافته است [۴۷،۴۸].

۳-۳- آزمون عملی و پوشش‌های خودتمیزشونده

در این بخش نانوکامپوزیت‌های با درصد وزنی متفاوت از نانوذرات تیتانیا فاز آناتاز و روتایل تهیه شده و روی ورقه فولاد کربنی ساده اعمال شدند. نمونه‌ها شامل یک نمونه از پلی‌اورتان خالص و نانوکامپوزیت‌هایی با ترکیب ۰/۱، ۰/۵، ۱ و ۲ درصد وزنی نانوذرات آناتاز و همچنین ۰/۱ درصد فاز نانوذرات روتایل می‌باشند (شکل ۹).

پایش نمونه‌ها به مدت ۲۰۰۰ h (۱۲ هفته) تحت شرایط تابش اشعه UV و آب دریا انجام شد. نمونه‌ها در لبه ساحل به صورت افقی قرار گرفتند و جزر و مد دریا باعث شد آب به طور متناوب روی سطح نمونه‌ها را فرا بگیرد.

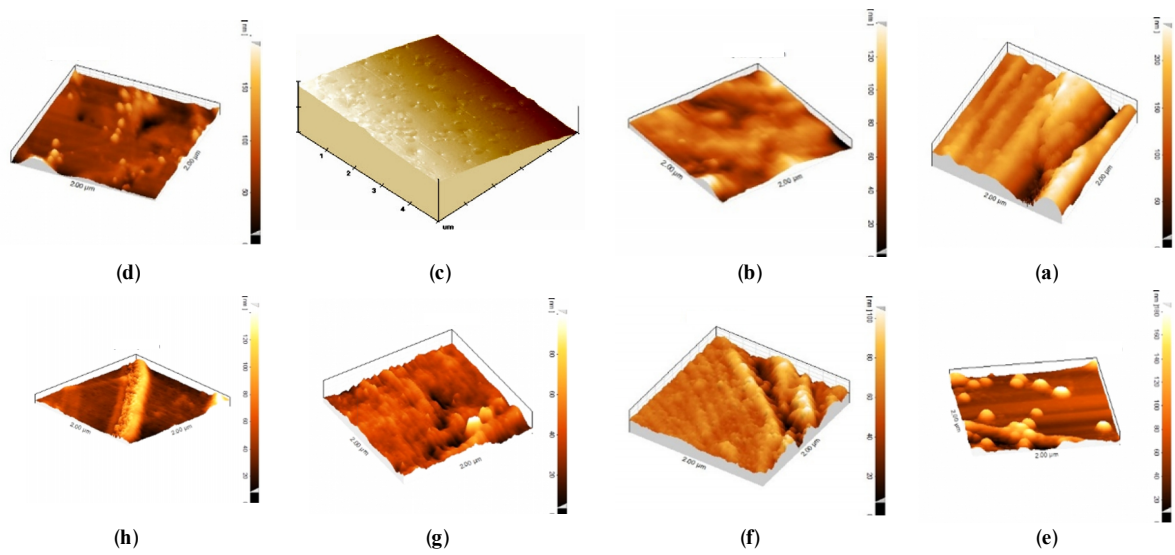
دمای سطح نمونه‌ها با گرماسنج مادون قرمز اندازه‌گیری شد و دما در محدوده ۲۵ تا ۶۰ °C دیده شد. با در نظر داشتن حضور آب دریا و گرما، فرآیند خوردگی فولاد زیرلایه تسریع می‌شود. شکل‌های ۱۰ تصاویر پایش نمونه‌ها را به ترتیب نشان می‌دهد.

(hydro-peroxides) در حضور اکسیژن باعث تخریب نوری پوشش می‌شوند و این امر با حضور آب تشدید می‌شود. علت کاهش میزان زبری و تخریب نانوکامپوزیت، تشکیل باندهای مستحکم بین زمینه و نانوذرات است ضمن اینکه نانوذرات تیتانیا به خاطر ماهیت سرامیکی خود، یک عامل با ضریب شکست بالا و جاذب اشعه UV بوده و مانع از نفوذ و تخریب پوشش می‌شود [۴۵،۴۶].

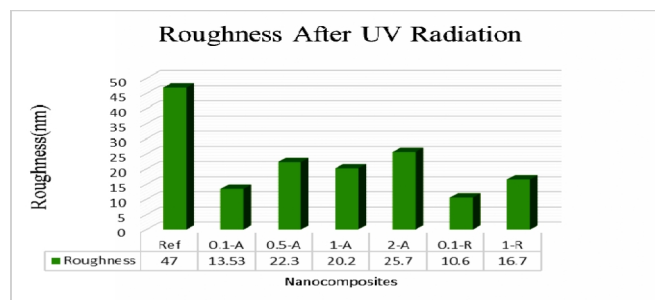
با افزایش میزان نانوذرات، تمایل به آگلومره زیاد شده و پراکنندگی در پوشش ضعیف می‌شود. در مکان‌های آگلومره، میزان تشکیل باندهای مستحکم با زمینه به شدت کاهش یافته و حتی ممکن است فضای بین نانوذرات عاری از پلی‌اورتان بماند (ایجاد حفره هوا) و اندازه آنها به میکرون می‌رسد و خصوصیات نانوذراتی خود را از دست می‌دهند و در وزن مشخص، تعداد ذرات کمتری به عنوان سدی در برابر نفوذ اشعه UV عمل می‌کنند و تخریب پوشش سریع‌تر خواهد شد.

۳-۲- تست مه نمکی

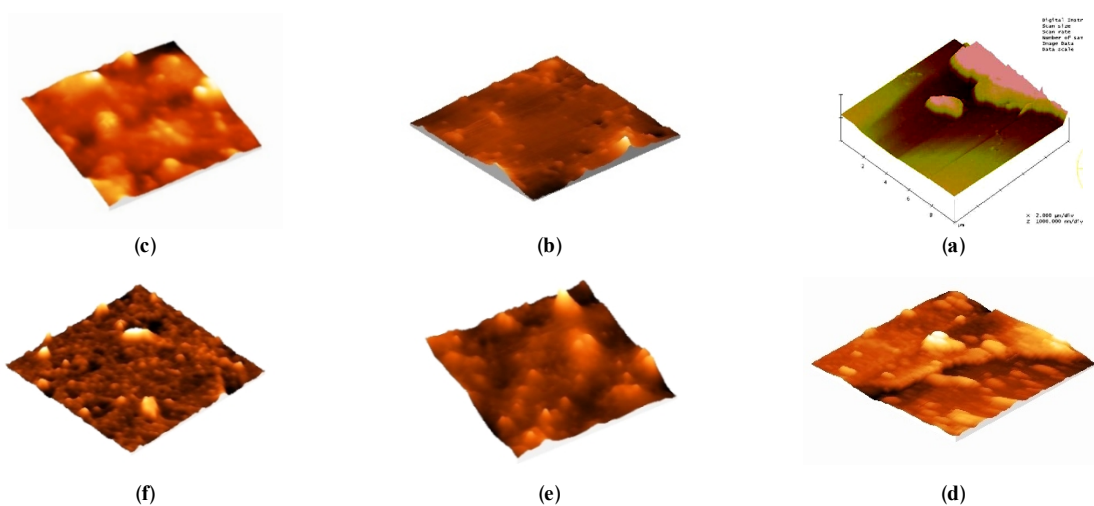
نمونه‌های پلی‌اورتان خالص و نانوکامپوزیت با درصد وزنی ۰/۱، ۰/۵ و ۱ درصد وزنی حاوی نانوذرات روتایل و آناتاز، روی فولاد ساده کربنی اعمال شده و به مدت ۳۰۰ h در محفظه آزمون مه نمکی مطابق ASTM B117 قرار گرفتند. روی نمونه‌ها، برشی بصورت X زده می‌شود و پشت نمونه‌ها و لبه‌های ورق فولادی با موم برای جلوگیری از نفوذ رطوبت و فعالیت‌های الکتروشیمیایی پوشانده شدند [۴۴]. تاول زدگی در تمام طول خراش در پلی‌اورتان خالص دیده می‌شود. در نمونه‌های با ۰/۱ درصد وزنی روتایل و ۰/۱ درصد وزنی آناتاز کمترین میزان تاول زدگی و خوردگی زیرلایه دیده می‌شود. با افزایش درصد نانوذرات میزان خوردگی و تاول زدگی اطراف نواحی برش خورده بیشتر می‌شود. تصاویر توپوگرافی در شکل ۷ آورده شده و در جدول ۳ نتایج زبری سنجی سطح با استفاده از میکروسکوپ AFM درج شده است.



شکل ۵: تصاویر توپوگرافی از نانوکامپوزیت پلی اورتان حاوی نانوذرات روتایل و آاناتاز بعد از ۸۰۰ h تابش اشعه UV (a نمونه خالص، (b ۰/۱ درصد وزنی روتایل، (c ۰/۵ درصد وزنی روتایل، (d ۱ درصد وزنی روتایل، (e ۰/۱ درصد وزنی آاناتاز، (f ۰/۵ درصد وزنی آاناتاز، (g ۱ درصد وزنی آاناتاز و (h ۲ درصد وزنی آاناتاز.



شکل ۶: نمودار زبری به دست آمده از تصاویر توپوگرافی بعد از ۸۰۰ h تابش اشعه UV، R= Rutile phase و A= Anatase phase.



شکل ۷: تصاویر AFM توپوگرافی آزمون مه نمکی نانوکامپوزیت‌ها با درصد وزنی متفاوت نانوذرات به مدت ۳۰۰ h (a نمونه خالص، (b ۰/۱ درصد وزنی روتایل، (c ۰/۱ درصد وزنی آاناتاز، (d ۰/۵ درصد وزنی آاناتاز، (e ۱ درصد وزنی روتایل و (f ۱ درصد وزنی آاناتاز.

وزنی روتایل از بین رفته و تخریب شده‌اند. در تصویرهای ۱۰f تخریب شدن قسمت‌هایی از پوشش که مربوط به نانوکامپوزیت حاوی ۰/۱ درصد نانوذرات آناتاز دیده می‌شود ولی پوشش حاوی ۰/۱ درصد نانوذرات روتایل تصویر ۱۰e کاملاً سالم است. البته در نقاطی مرزی لبه پوشش، به علت نفوذ آب دریا به زیر پوشش، در این نواحی زنگ‌زدگی زیرلایه مشاهده می‌شود ولی پوشش کاملاً سالم است که اگر درز بندی خوبی روی لبه‌ها انجام می‌شد، از نفوذ آب جلوگیری می‌گردید و زیرلایه پوشش نیز سالم می‌ماند. نکته حائز اهمیت عدم وجود گل و لای و جلبک یا ماندن زنگار حاصل از اکسید آهن روی سطوح این دو نانوکامپوزیت است. این امر به علت قدرت فتوکاتالیستی و آبدوستی نانوذرات است که باعث خودتمیزشوندگی پوشش می‌شود.

با توجه به شکل ۱۰g مشاهده می‌شود که پس از ۲۰۰۰ h (۱۲ هفته)، نانوکامپوزیت حاوی ۰/۱ درصد وزنی نانوذرات آناتاز نیز از بین رفته ولی نانوکامپوزیت حاوی ۰/۱ درصد وزنی روتایل هنوز هم سالم مانده است و روی سطح پوشش عاری از زنگار و گل و لای و جلبک است.

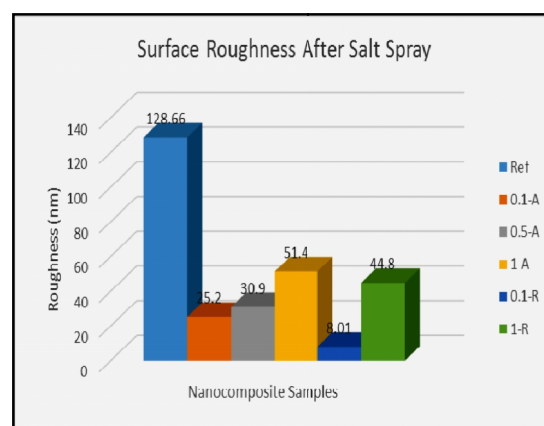
۴- نتیجه‌گیری

اضافه کردن ۰/۱ درصد وزنی نانوذرات تیتانیایا باعث افزایش ممانعت فضایی و ایجاد باندهای قوی بین زمینه و نانوذرات شده و همچنین باعث افزایش قدرت ترکندگی و سازگاری خوب در پوشش نانوکامپوزیتی می‌شود و باعث بهبود مقاومت به اشعه UV، استحکام، سختی، مقاومت به خوردگی، مقاومت به خراشیدگی و ایجاد قدرت خودتمیزشوندگی در پوشش می‌شود. در شکل ۱۱ مقایسه‌ای بین عملکرد پوشش پلی‌اورتانی تقویت شده با نانوذرات آلومینا و روی و تیتانیا انجام شده که نشان از عملکرد بهتر پوشش نانوکامپوزیتی با نانوذرات تیتانیا است [۴۹،۵۰].

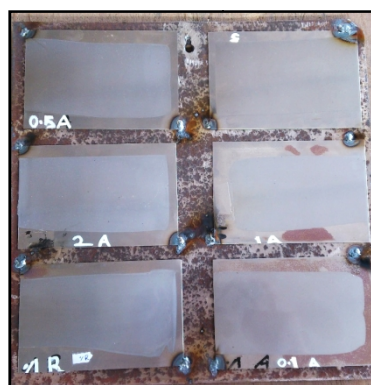
توصیه می‌شود در مناطقی که احتمال خوردگی میکروبی و

جدول ۳: مقادیر زبری به دست آمده از آزمون مه نمکی پوشش‌های نانوکامپوزیتی بعد از ۳۰۰ h تحت تست.

نمونه‌ها	زبری سطح (nm)
Ref.	128.66
0.1-A	25.2
0.5-A	30.9
1-A	51.4
0.1-R	8.01
1-R	44.8



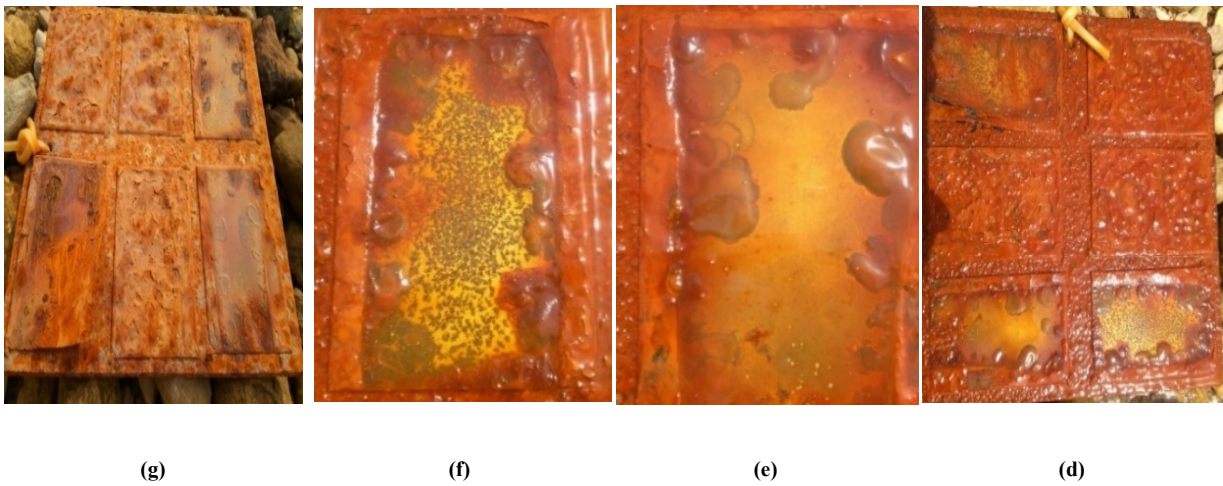
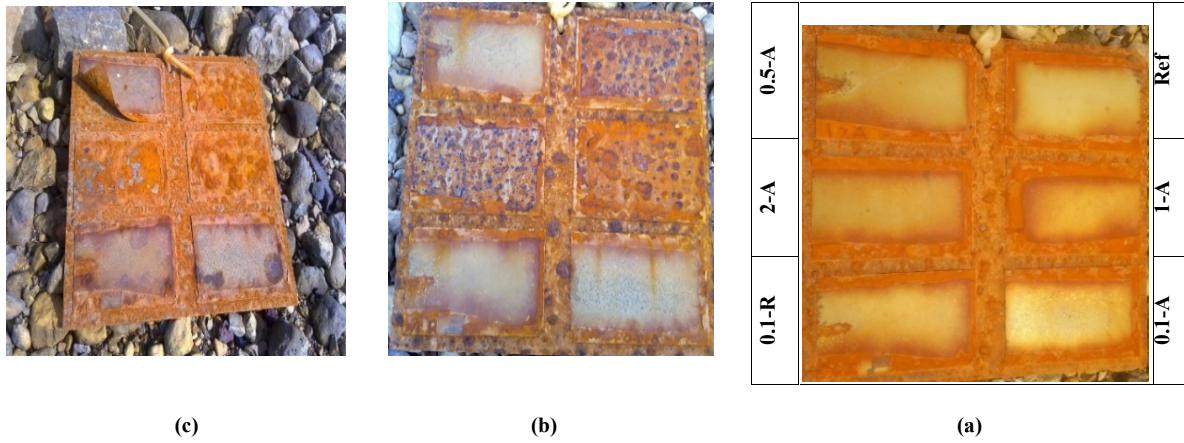
شکل ۸: گراف به دست آمده از زبری سطح پوشش بعد از ۳۰۰ h آزمون مه نمکی.



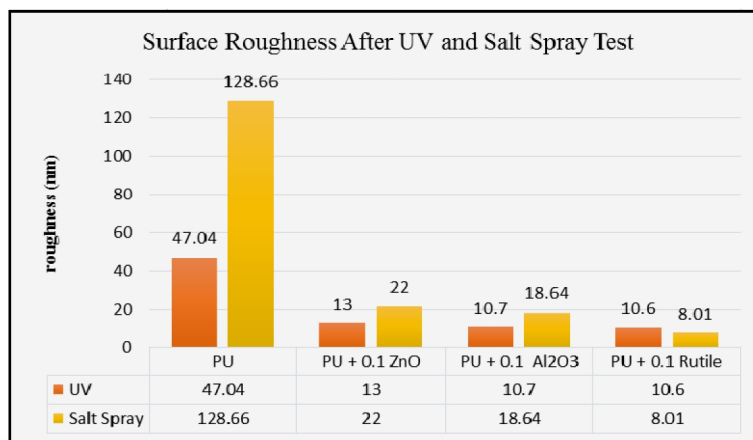
شکل ۹: نمونه‌های آماده شده از پوشش نانوکامپوزیت جهت قرار گرفتن در آب دریا (R= Rutile phase و A= Anatase phase).

با توجه به شکل ۱۰b مشاهده می‌شود پوشش پلی‌اورتان خالص و نانوکامپوزیت‌های حاوی ۱ و ۲ درصد وزنی آناتاز بعد از ۴ هفته به طور کامل تخریب شده‌اند و توانایی تحمل این شرایط سخت را نداشته‌اند.

بعد از ۶ هفته، تصویر ۱۰c تمامی نمونه‌ها به غیر از نانوکامپوزیت حاوی ۰/۱ درصد وزنی آناتاز و ۰/۱ درصد



شکل ۱۰: تصاویر پایش نمونه‌ها تا ۱۲ هفته با درصد‌های مختلف نانوذرات تیتانیا، (a) نمونه‌ها بعد از ۲ هفته، (b) نمونه‌ها بعد از ۴ هفته، (c) نمونه‌ها بعد از ۶ هفته، (d) نمونه‌ها بعد از ۸ هفته، (e) نمونه 0.1-R بعد از ۸ هفته، (f) نمونه 0.1-A بعد از ۸ هفته و (g) نمونه‌ها بعد از ۱۲ هفته.



شکل ۱۱: مقایسه مقدار زبری به دست آمده از AFM توپوگرافی پلی‌اورتان خالص و تقویت شده با نانوذرات با ۰/۱ درصد وزنی بعد از تست‌های مه نمکی و مقاومت به اشعه UV.

[19] R. Fang, Y. Liang, X. Ge, M. Du, S. Li, *Colloid and Polymer Science*, **293**, 2015, 1151.

[20] F. Liu, Y. Hao, Z. Wang, H. Shi, E. Han, W. Ke, *Materials Science*, **55**, 2010, 1593.

[21] B. Ahmadi, M. Kassiriha, K. Khodabakhshi, E.R. Mafi, *Progree in Organic Coating*, **60**, 2007, 99.

[22] S. Zhou, L. Wu, W. Shen, G. Gu, *Journal of Material Science*, **39**, 2004, 1593.

[23] M. Matkovic, I. Cubric, Z. Skenderi, *Textile Research Journal*, **84**, 2015, 2025.

[24] T.H. Lim, S.M. Jeong, S.D. Kim, J. Gyenis, *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, **3**, 2000, 209.

[25] E. Yousif, R. Haddad, *Springerplus*, **2**, 2013, 398.

[26] D.Y. Perera, *Progree in Organic Coating*, **47**, 2003, 61.

[27] M.M. Jalili, S. Moradian, *Progree in Organic Coating*, **66**, 2009, 359.

[28] G. X. Shen, Y.C. Chen, C.J. Lin, *Thin Solid Films*, **489**, 2005, 130.

[29] N. Barati, M.A. Faghihi Sani, *Progress Color Colorants Coating*, **2**, 2009, 71.

[30] M.Q. Zhang, M.Z. Rong, Y. Luo, *Tribology and Interface Engineering Series*, **55**, 2008, 108.

[31] S.M. Mirabedini, M. Mohseni, S. Pazokifard, M. Esfandeh, *Colloids and Surfaces*, **317**, 2008, 80.

[32] M.Z. Rong, M.Q. Zhang, H.B. Wang, H.M. Zeng, *Applied Surface Science*, **200**, 2002, 76.

[33] C. Chen, M. Khobaib, D. Curliss, *Progree in Organic Coating*, **47**, 2003, 376.

[34] M. Sabzi, S.M. Mirabedini, J. Zohuriaan-Mehr, M. Atai, *Progree in Organic Coating*, **65**, 2009, 222.

[35] Y. Hendrix, A. Lazaro, Q. Yu, J. Brouwers, *World Journal of Nano Science and Engineering*, **5**, 2015, 161.

[36] T. John, J. Yates, *Surface Science*, **603**, 2009, 1605.

[37] J.G. Yu, H.G. Yu, B. Cheng, M. Zhou, X. Zhao, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **253**, 2006, 112.

[38] A. Siddiquey, T. Furusawa, M. Sato, K. Honda, N. Suzuki, *Dyes Pigments*, **76**, 2008, 754.

[39] A. Hamad, Al-Turaif, *Progress in Organic Coatings*, **69**, 2010, 241.

[40] P.A. Charpentier, K. Burgess, L. Wang, R.R. Chowdhury, A.F. Lotus, G. Moula, *Nanotechnology*, **23**, 2012.

[41] S.M. Mirabedini, M. Sabzi, J. Zohuriaan-Mehr, M. Atai, M. Behzadnasab, *Applied Surface Science*, **257**, 2011, 4196.

[42] ASTM (American society of Testing Materilas), **D1400**, 2016.

[43] ASTM (American society of Testing Materilas), **D2244**, 2016.

[44] ASTM (American society of Testing Materilas), **B117**, 2016.

[45] EasyScan 2 AFM, *Operating Instructions*, version 2.1, 2016.

[46] L. Ren, Y.I. Li, J. Hou, X. Zhao, C. Pan, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 2014, 1608.

[47] A. Kalendova, *Progress in Organic Coatings*, **46**, 2003, 324.

[48] H. Shi, F. Liu, E. Han, Y. Wei, *Journal of Materials Science Technology*, **23**, 2007, 551.

[49] S.D. Dhoke, N. Rajgopalan, A.S. Khanna, *International Journal of Material Science*, **2**, 2012, 47.

[50] S.K. Dhoke, N. Rajgopalan, A.S. Khanna, *Journal of Nanoparticles*, 2013.

باکتری شدید است و تابش اشعه UV همراه با حضور رطوبت وجود دارد، یا برای ایزوله کردن سطح محیط از میکروبها (مانند بیمارستانها) از پوششهایی با ۰/۱ درصد وزنی نانوذرات آنتاژ استفاده شود. ضمناً باید این نکته را در نظر داشت که به علت فعالیت بیشتر فتوکاتالیستی فاز آنتاژ نسبت به فاز روتایل، پوشش حاوی نانوذرات آنتاژ زودتر تخریب می شود ولی کاهش زمان طول عمر برای جلوگیری از آسیبهای محیطی و یا ایزوله کردن در درجه اهمیت کمتری قرار دارد و ضمن اینکه هنوز طول عمر این پوشش از پلی اورتان خالص به مراتب بیشتر است.

مراجع

[1] D. Chattopadhyay, K. Raju, *Progress in Polymer Science*, **32**, 2007, 352.

[2] Y. Guo, J. Guo, L. Teng, Z. Huang, *progress in organic coating*, **77**, 2014, 988.

[3] S. Peng, J.O. Iroh, *Journal of Applied Polymer Science*, **133**, 2016.

[4] M. Szycher, "Handbook of Polyurethanes", CRC Press, 2013.

[5] R.J.D. Tilley, ISBN: 9780470746967, **55**, 2010, 535.

[6] Charles Herach Papas, "Theory of Electromagnetic Waves Propagation", Dover Publications, U.S.A, 2011.

[7] G. Buxbaum, G. Pfaff, *Industrial Inorganic Pigments*", Wiley, New York, 2005.

[8] C. Kittel, "Introduction to Solid State Physics", Wiley, New York, 2005.

[9] K.H. Guan, *Surface and Coatings Tech.*, **191**, 2005, 155.

[10] A. Mills, A. Lepre, *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, **3**, 2003, 213.

[11] H.J. Butt, K. Graf, M. Kappl, "Physics and chemistry of interfaces", Wiley, New York, 2006.

[12] C. Kutal, N. Serpone, *American Chemical Society*, **238**, 1993.

[13] A. Omolbhadon, P. Fitzpatrick, *Recent Advances and applications*, **3**, 2013, 189.

[14] R. Benedix, R. Dehn, F. Quaas, J. Orgass, *Leipzig Annual Civil Engineering Report*, **5**, 2000, 157.

[15] J. Schneider, M. Takeuchi, J. Zhang, Y. Horiuchi, M. Anpo, D.W. Bahnemann, *Chemical Reviews*, **114**, 2014, 9919.

[16] D. Markus, V. Oscar, E.V. Johnston, B. Akermark, *Chemical Reviews*, **114**, 2014, 11863.

[17] B. Shi, K.M. Lau, *Journal of Crystal Growth*, **433**, 2016, 1.

[18] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, *Progress in Solid State Chemistry*, **23**, 2004, 33.