

استفاده از روش هیبریدهای آلی - معدنی در روکشهای شفاف خودرویی مقاوم در برابر خراش

سیاوش والاⁱ، محسن محسنیⁱⁱ، علی کرباسیⁱⁱⁱ

چکیده:

استفاده از فرایند سل - ژل برای تهیه روکش های شفاف حاوی شبکه های آلی - معدنی در دهه اخیر مورد توجه قرار گرفته است. مقاومت های جوی، محیطی، خراش به همراه حفظ خواص ظاهری در چنین روکش های شفاف، توجه اغلب شرکت های خودرو سازی را به این روش جلب کرده است. هدف از انجام این پژوهش، ساخت روکش شفاف خودرویی آلی معدنی با استفاده از پیش ساز معدنی سیلانی است. به همین منظور روکش شفاف آلی - معدنی از طریق ترکیب حالت های مختلف تترا اتوکسی ارتو سیلیکات (TEOS) تهیه گردید. مورفولوژی روکش نهایی به کمک آزمون AFM مورد بررسی قرار گرفت. از سایر آزمون های معمول در خودروسازی شامل تست خراش، سختی، براقیت و وضوح تصویر برای بررسی خواص روکش تشکیل شده استفاده شد. نتایج به دست آمده نشان می دهد که استفاده از روکش های شفاف حاوی فاز معدنی نتایج بسیار خوبی نسبت به روکش های شفاف معمول دارد. استفاده از سیلان نه تنها باعث افت خواص ظاهری روکش نمی شود، بلکه با افزایش خواص فیزیکی و مکانیکی آن موجب افزایش کارایی آن نیز می گردد.

کلمات کلیدی

روکش شفاف، سل-ژل، آلی - معدنی، TEOS، خواص فیزیکی و مکانیکی، خواص ظاهری، مقاومت در برابر خراش

Application of Sol-Gel Process for Preparation of Scratch Resistance Organic – Inorganic Clear Coat

Siavash Vala, Mohsen Mohseni, Ali Karbasi

ABSTRACT

An Organic-Inorganic automotive clear coat was studied by incorporation of Tetraethyl Ortho Silicate (TEOS) with different fresh and aged conditions. The aim of this work was to achieve better mar and scratch resistance for solvent borne acrylic-melamine automotive clear coats. Inorganic phase has been formed in-situ as silicate particles. Due to the controlled compatibility of organic and inorganic phases different properties have been shown. Organic phase is an acrylic polyol cross linked by melamine resin. For systematic study various hybrid clear coats with different conditions have been prepared. Morphology of the films was studied by the means of AFM and common automotive tests (i.e. scratch, hardness, gloss and distinctness of image (DOI)) were also investigated for further evaluations. The results showed that incorporation of inorganic phase can significantly improve scratch resistance compared to the conventional clear coats. Use of silane precursor showed to have a significant impact on the appearance as well as on the physical and mechanical properties of the films.

ⁱ - کارشناس ارشد مهندسی پلیمر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، Email: siaavashv@yahoo.com

ⁱⁱ - استادیار دانشکده مهندسی پلیمر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، E-mail: mmohseni@aut.ac.ir

ⁱⁱⁱ - کارشناس ارشد مهندسی پلیمر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، Email: akarbasi@gmail.com

KEYWORDS

Clearcoat, Sol-Gel, Organic – Inorganic, Physical and Mechanical Properties, Appearance, Scratch resistance

است، هنوز محدودیت‌هایی در استفاده از این روکش‌های شفاف وجود دارد. دلیل عمده آن، ماهیت کاملاً آلی این رزین‌ها است که حتی بعد از پخت نیز تحمل کافی در مقابل خراش، سایش و شستشوی کارواش و همچنین عوامل جوی مانند نور خورشید را ندارد. به همین دلیل، بعد از زمان محدودی که روکش در معرض نور خورشید قرار می‌گیرد و یا توسط برس‌های دستگاه کارواش شسته می‌شود، خراش‌های ریزی شروع به رشد می‌کنند که ممکن است به تنهایی به صورت ظاهری و به راحتی دیده نشوند، اما در نهایت باعث کاهش براقیت و خواص عمومی روکش می‌شوند [۲] و [۳]. علاوه بر استفاده از رزین‌های اکریلیک و ملامین با خواص برتر و حتی استفاده از روکشهای پودری و یا پخت شونده با پرتو برای محافظت از تخریب روکش‌های شفاف، به نظر می‌رسد که تغییر شیمیایی این لایه از نوع کاملاً آلی به نوعی که در آن از مواد معدنی به همراه مواد آلی استفاده گردد، باعث بهبود مقاومت‌های خراش و فرابنفش روکش‌های شفاف می‌گردد. دلیل این امر بالاتر بودن انرژی شکست پیوند در ترکیبات معدنی نسبت به پیوند ترکیبات آلی، هنگام رخ دادن پدیده‌های تخریب نوری و مکانیکی است. به کارگیری ترکیبات معدنی در روکش‌های شفاف در قالب پیگمنت یا ترکیبات فلزی (پودر فلزی) با اندازه ذرات در حد میکرون امکان‌پذیر نیست زیرا که انتشار نور این ترکیبات براقیت و جلوه ظاهری آن را متأثر می‌سازد. در این میان نانو روکش‌ها و استفاده از نانو تکنولوژی کمک شایانی به دستیابی به این خواص با حفظ براقیت و ظاهر روکش‌های شفاف می‌نماید.

ذرات نانو امروزه به صورت پودر یا دیسپرسیون قابل دسترسی هستند و انواع آنها بر حسب نوع کاربرد برای اصلاح خواص عبارتند از: نانو سیلیکا، خاک رس نانو، نانو دی اکسید تیتانیوم روتیل، اکسید روی نانو، اکسید آهن نانو، نانو ذرات کربن بلک و نانو تیوب‌های کربنی [۴]، [۵] و [۶].

بعضی مواقع این ذرات به روش در جا تهیه می‌شوند و سپس با سیستم پلیمری مخلوط می‌شوند که این کار با روش‌های مناسب انجام می‌گیرد. به طور کلی دو روش برای تهیه روکش‌های شفاف نانو در صنعت خودرو وجود دارد:

- روش دیسپرسیون نانو ذرات در یک محمل پلیمری
- روش استفاده از هیبریدهای آلی-معدنی با استفاده از شیمی Sol-Gel

روکش‌های شفاف حاوی نانو ذرات مقاومت بسیار خوبی را در مقابل اشعه فرابنفش و مواد شیمیایی حاصل از تابش نور

۱- مقدمه

روکش به عنوان یکی از مهمترین خواص ظاهری اشیاء، اهمیت فراوانی در عرضه و فروش محصول نهایی در صنایع مختلف از جمله صنایع خودرو سازی دارد. همگام با گسترش صنایع خودرو سازی در قرن اخیر در دنیا، روکش‌های مورد استفاده در این صنایع نیز پیشرفت‌های قابل توجهی داشته‌اند. روکش‌های سطح در صنایع خودروسازی علاوه بر حفاظت بدنه فلزی در برابر خوردگی، دارای جنبه‌های زیباشناختی نیز هستند.

با توجه به محدوده وسیع خواص مورد انتظار در خودرو، برای دستیابی به این امر از یک سیستم چند لایه روکش استفاده می‌شود. این سیستم شامل لایه‌های متعددی است که گاهی هر کدام از آنها چندین وظیفه را برعهده دارند و ضخامت کل این سیستم به طور متوسط حدود ۱۰۰-۱۳۰ میکرون است. در سیستم‌های متالیک دو لایه، base coat/clear coat این وظیفه را به عهده دارد. لایه base coat از پیگمنت‌های تامین کننده فام و پیگمنت‌های ورقه‌ای شکل فلزی برای ایجاد براقیت تشکیل شده است اما به دلیل بالا بودن مقدار پیگمنت سطح basecoat ناهموار خواهد بود. بنابراین یک لایه روکش شفاف به صورت تر-بر روی-تر یا wet-on-wet (اعمال لایه پوششی قبل از خشک شدن لایه قبلی) بر روی آن اعمال می‌شود تا ناهمواریها را بپوشاند و سطحی براق را به وجود آورد.

لایه رویه بخش مهمی از سیستم حفاظتی را تشکیل می‌دهد. اما مهمترین هدف استفاده از آن رسیدن به ظاهری زیباتر است. در واقع لایه رویه علاوه بر مقاومت طولانی در برابر عوامل جوی و مواد شیمیایی باید رنگ مناسب و براقیت متالیکی بالایی داشته باشد. امروزه در حدود ۷۰٪ از خودروها دارای رنگ متالیک هستند.

با توجه به اهمیت لایه رویی به خصوص روکش شفاف، در طول سال‌های مختلف تحقیقات زیادی بر روی آن صورت گرفته است. در چند سال گذشته فعالیت‌های زیادی بر روی شیمی روکش شفاف و فرایند پخت آن انجام گرفته است. با توجه به نتایج این تحقیقات، امروزه از دو نوع سیستم روکشی در روکش‌های شفاف استفاده می‌شود: مخلوط رزین اکریلیک و ملامین و یا رزین پلی‌یورتان [۱]. با وجود پیشرفت‌های زیادی که برای بهبود شیمیایی رزین اکریلیک و ملامین انجام گرفته

خورشید از خود نشان می‌دهد که در نوع خود منحصر به فرد است.

TiO_2 , SiO_2 و Al_2O_3 نانو ذرات رایجی هستند که در روکش‌های سطح مورد استفاده قرار می‌گیرند.

مشکل عمده استفاده از نانو پودرها مسئله پخش یا دیسپرسیون ذرات نانو پودر در داخل رزین است که به دلیل مساحت سطح زیاد آنها کار مکانیکی زیادی را برای پخش و از بین بردن تجمعات و خوشه‌های نانو پودر طلب می‌کند، زیرا که در صورتی که ذرات نانو پودر به طور مجتمع کنار هم واقع شوند، انتشار نور آنها در ناحیه مرئی باعث می‌شود شفافیت این روکش‌ها را تحت تاثیر قرار می‌دهد. بنابراین پخش و پایدارسازی پخش این ترکیبات از جمله مشکلات استفاده از نانو پودر است. از طرفی ذرات نانو پودر هنگام استفاده به راحتی در هوا پراکنده شده و جذب آنها توسط بدن از طریق استنشاق و یا جذب سطحی در پوست به واسطه اندازه کوچک آنها مشکلات زیست‌محیطی به همراه خواهد داشت [۷].

می‌توان تولید نانو ذرات را از حالت مایع شروع و در حالی که روکش‌های شفاف در حال تشکیل فیلم و پخت هستند، آنها را از طریق واکنش سل-ژل ایجاد کرد. استفاده از این روش موجب می‌شود که مشکلات یاد شده تا مقدار زیادی حل می‌شوند. افزون بر آن، تغییرات ویسکوزیته ناشی از افزایش نانو پودر که خواص رئولوژیکی روکش‌های شفاف را به هنگام اعمال بر هم خواهد زد، دیگر وجود نخواهد داشت.

فرایند سل ژل فرایندی جهت تولید مواد شیشه‌ای -سرامیکی است. فرایند سل ژل شامل تبدیل سیستم از حالت مایع (سل کلئیدی) به فرم جامد (ژل) است. فرایند سل ژل اجازه ساخت مواد با طیف گسترده‌ای از خواص را می‌دهد که شامل پودرهای بسیار ریز، سرامیک‌های یکپارچه، الیاف سرامیکی، غشاهای غیر آلی و روکش‌های بسیار نازک می‌شود. شیمی سل-ژل به طور مشخص، روش مناسبی برای ساخت مواد است. دانشمندان از آن برای ساخت سبک‌ترین مواد موجود جهان و تعدادی از سخت‌ترین سرامیک‌ها استفاده کرده‌اند [۸]. فرایند سل - ژل همانطور که از اسمش پیداست، شامل تولید شبکه‌های غیرآلی از طریق محلول‌های کلئیدی (سل) و ژل شدن از حالت سل تا ایجاد شبکه‌ای در فاز مایع به صورت یکنواخت (ژل) می‌باشد. پیش‌سازهای مورد نیاز برای این کلئیدها از فلزات یا شبه فلزاتی تشکیل شده‌اند که اوربیتال‌های خالی متعددی در اطراف خود دارند. الکوکسیدهای فلزی از معمول‌ترین آنها هستند، زیرا که به راحتی با آب واکنش می‌دهند. از پر مصرف‌ترین آلکوکسیدهای فلزی، آلکوکسی سیلانهای همانند تترا متوکسی ارتو سیلان (TMOS)

و تترا اتوکسی ارتو سیلان (TEOS) هستند. اگرچه سایر آلکوکسیدهایی چون آلومینات‌ها، تیتانات‌ها و بورات‌ها نیز در فرایند سل-ژل مصرف شده و اغلب با TEOS مخلوط می‌گردند.

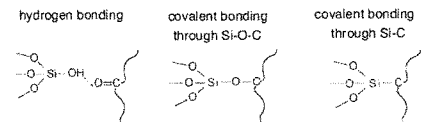
سیلانهای آلی - فعال از اجزای بسیار ضروری روکش‌های بسیار خوب هستند. آنها به عنوان افزایش دهنده چسبندگی و عامل شبکه‌ای کننده به کار می‌روند.

سیلانهای آلی-فعال از دو طریق می‌توانند درون روکش استفاده شوند: آنها می‌توانند داخل رزین مخلوط شده یا در روکش ساخته شده به شکل افزودنی استفاده شوند یا اینکه می‌توان آنها را به صورت شیمیایی از طریق اضافه کردن، کوپلیمریزاسیون یا واکنش‌های گرافت کردن به رزین اضافه کرد.

خواص نهایی هیبریدها نه تنها به تک تک خواص بخش آلی یا معدنی بلکه به خواص بین سطحی آنها و به مورفولوژی مواد هیبریدی وابسته است [۹] - [۱۴]. بر این اساس مواد هیبریدی بر مبنای نوع عملکردشان به دو بخش تقسیم می‌گردند:

کلاس اول: هیبریدهای فیزیکی که به موادی گفته می‌شود که در آنها مواد آلی و معدنی از طریق پیوندهای واندروالس، هیدروژنی یا یونی با هم ارتباط دارند. کلاس دوم: هیبریدهای شیمیایی که به سامانه هیبریدی گفته می‌شود که پیوند بین بخش آلی و معدنی آنها به شکل کووالانس باشد.

طبیعت شیمیایی واکنش‌های مواد هیبرید پیشتر برای سیستم‌های مدل بر اساس پلیمریزاسیون در جای TEOS با پلیمرهای مختلف بررسی گردیده است [۱۰]. پلیمریزاسیون TEOS منجر به تشکیل گروه‌های Si-OH و پیوندهای Si-O-Si می‌گردد. پلیمرهایی که هیچگونه عاملیتی برای تشکیل پیوندهای کووالانس با TEOS پلیمریزه شونده ندارند، می‌توانند هیبریدهای کلاس اول را توسط پیوندهای هیدروژنی تشکیل دهند. این امر تحت شرایط اسیدی و هنگامی که پذیرنده‌های پیوند هیدروژنی در زنجیره پلیمر حاضر هستند، رخ می‌دهد. تحت شرایط یاد شده، زنجیرهای سیلیکایی بسیار هیدراته شده و می‌توانند با پذیرنده‌های پیوند هیدروژنی وارد واکنش گردد (شکل ۱). Saegusa [۱۵] و [۱۶] از طریق استفاده از FTIR و $^{13}\text{C-NMR}$ دریافت که هیبریدهای کلاس اول از طریق ایجاد پیوند هیدروژنی میان گروه‌های سیلانول سیلیکا ژل تشکیل یافته از واکنش سل ژل TEOS و گروه‌های کربنیل پلیمرهای حاوی کربنیل‌های مختلف به دست می‌آید. همچنین Tian و همکارانش [۱۷] و [۱۸] به کمک FTIR و با دیدن شیفت گروه کربنیل پلی (ε-کاپرولاکتون) در واکنش پلیمریزاسیون با TEOS، وجود پیوند هیدروژنی را نشان دادند.



شکل ۱- شکل های مختلف پیوند ترکیبات سیلانی با ساختار آلی

آمده است. برای مقایسه اثر هیدرولیز سیلان بر خواص نهایی روکش حاصله یک نمونه روکش شفاف حاوی سیلان هیدرولیز نشده نیز تهیه شد (نمونه شماره ۶) که مشخصات آن نیز در جدول ۱ آمده است.

جدول ۱- مشخصات نمونه های روکش شفاف حاوی مقادیر مختلف سیلان

نمونه	۶	۵	۴	۳	۲	۱
معادل SiO ₂ (%)	۲	۰/۲۵	۰/۵	۱	۲	۴

با توجه به حذف اسید در مرحله هیدرولیز و عدم پایداری مخلوط سل-ژل در طول زمان و جهت بررسی نحوه تاثیر ماندگاری محلول هیدرولیز شده TEOS بر روی خواص روکش شفاف، نمونه شماره ۲ از مخلوط H.TEOS و روکش شفاف با زمانهای ماندگاری مختلف جهت پاشش تهیه گردید که مشخصات نمونه ها در جدول ۲ آمده است.

جدول ۲- نمونه های مختلف روکش شفاف حاوی ۲٪ سیلان در زمان های ماندگاری متفاوت

نمونه	زمان ماندگاری TEOS (روز)
۱-۲	۰
۲-۲	۱۴
۳-۲	۱۰
۴-۲	۱۲
۵-۲	۷

نتایج و بحث

بررسی تاثیر ماندگاری مخلوط H.TEOS بر خواص سختی و خراش روکش شفاف

جهت بررسی تاثیر ماندگاری نمونه های سیلان هیدرولیز شده، نمونه های روکش شفاف با زمان های مختلف ماندگاری از نمونه هیدرولیز شده TEOS تهیه شده و نتایج به دست آمده از این آزمون برای زمان های مختلف در جدول ۳ نشان داده شده است. با توجه به نتایج موجود در جدول و نتایج به دست آمده از مقایسه بصری نمونه ها تنها ۳ نمونه قابل پاشش در این سری از آزمونها وجود داشت.

جدول ۳- بررسی ماندگاری نمونه های مختلف روکش شفاف حاوی ۲٪ سیلان

نمونه	قابلیت پاشش	زمان ماندگاری TEOS (روز)
۱-۲	OK	۰
۲-۲	Not OK	۱۴
۳-۲	OK	۱۰
۴-۲	Not OK	۱۲
۵-۲	OK	۷

با توجه به مطالعات انجام گرفته توسط محققین، تاثیر عاملیت سیلانی بر مورفولوژی در مقایسه با تاثیر TEOS پلیمریزه شده و پیش ساختار آلی ناچیز است. همچنین برای هر دو نوع هیبرید کلاس اول و دوم خواص مکانیکی یکسانی گزارش گردیده است [۱۰].

هدف از انجام این پژوهش استفاده از هیبریدهای آلی معدنی برای تولید روکش شفاف خودرویی مقاوم در برابر خراش است.

تجربیات

مواد اولیه

روکش شفاف استفاده شده در شرکت ایران خودرو بر گرفته از استاندارد B155050 شرکت PSA مورد مطالعه قرار گرفت. پیش ساز مورد مصرف جهت تشکیل ذرات نانو تترا اتیل ارتو سیلیکات (TEOS) از شرکت Wacker تهیه گردید. در این تحقیق نیز از اتانول به عنوان حلال سیستم استفاده شد.

تجهیزات

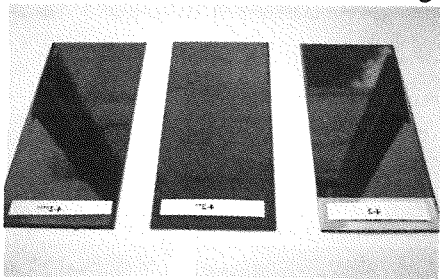
در این قسمت و جهت تعیین خواص نهایی روکش به شرح تجهیزات مورد استفاده اشاره می گردد: دستگاه تست خراش، Scratch tester Elcometer 3000/3، دستگاه سختی سنج پاندولی König، بر طبق استاندارد ASTM D4366-95 ساخت شرکت Errichssen، خواص ظاهری روکش: دستگاه Wave Scan DOI ساخت شرکت BYK و Micro tri و Gloss شرکت BYK، میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)، 95-50 Scanner DS ساخت شرکت DME دانمارک.

آماده سازی نمونه ها

در ابتدا TEOS به نسبت استوکیومتری با آب و الکل (۴ مول آب و ۴ مول متانول) جهت هیدرولیز مخلوط و سپس به مدت ۶ ساعت هم زده شد. محصول نهایی یعنی TEOS هیدرولیز شده که با عنوان H.TEOS به صورت یک مایع شفاف در ادامه پژوهش مورد استفاده قرار گرفت

برای تهیه نمونه های روکش شفاف حاوی سیلان هیدرولیز شده، فرمولاسیون روکش شفاف مبتنی بر درصد SiO₂ (در حالتی که راندمان تبدیل TEOS به SiO₂، ۱۰۰٪ در نظر گرفته شود) طراحی و اجرا گردید که مشخصات آنها در جدول ۱

درج در نتایج، در شکل ۳ نیز نشان داده شده است.



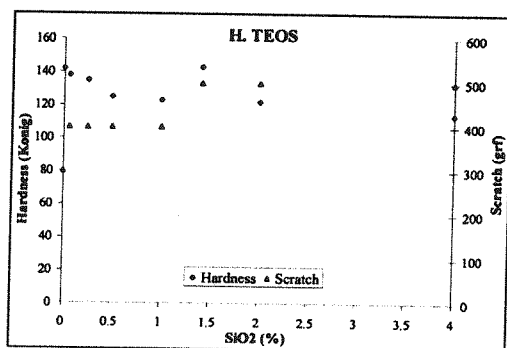
شکل ۳ - تاثیر ماندگاری بیش از حد بر روی میزان برافیت

بررسی نتایج آزمون‌های ظاهری فیلم روکش شفاف نشان می‌دهد که با افزایش درصد TEOS هیدرولیز شده به روکش شفاف، کلیه خواص به اندازه چشمگیری کاهش می‌یابد. با توجه به حذف اسید در مرحله هیدرولیز، تاثیر ماندگاری TEOS هیدرولیز شده بر روی خواص ظاهری کاملاً مشهود است. با گذشت بیش از ۴ روز ماندگاری، تاثیر منفی بر روی برافیت و وضوح تصویر فیلم روکش، کاملاً مشهود است.

آزمون‌های فیزیکی، مکانیکی و ظاهری روکش‌های

شفاف هیبریدی

نتایج تست‌های فیزیکی، مکانیکی و ظاهری انجام گرفته بر روی نمونه‌های روکش شفاف حاوی مقادیر مختلف سیلان در شکل‌های ۴ و ۵ نشان داده شده است. با استفاده از نتایج به دست آمده می‌توان دریافت که با افزایش میزان سیلیکا در نمونه‌های روکش شفاف ساخته شده از طریق افزودن TEOS هیدرولیز شده و مقایسه آن با نمونه‌های مرجع روکش شفاف، افزایش شاخص مقاومت در برابر خراش با افزایش حتی مقدار اندکی H.TEOS به چشم می‌خورد. به طوری که در نمونه ۲٪ حتی ۵۰۰ گرم نیز گزارش گردیده است که افزایش مقاومتی تا ۶۵٪ را نشان می‌دهد. لازم به ذکر است بر اساس استانداردهای خودرویی، میزان حداقل مورد نیاز جهت تابید مقاومت به خراش یک روکش شفاف خودرویی ۳۰۰ گرم است.

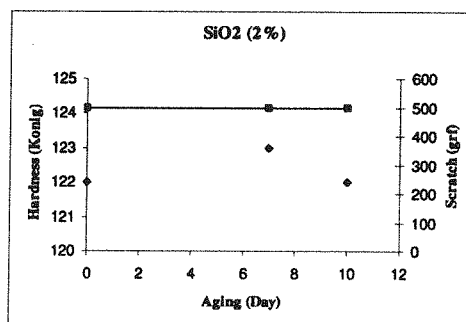


شکل ۴ - نتایج سختی و خراش نمونه‌ها

از طرف دیگر با توجه به مقایسه بصری نتایج به دست آمده از آزمایش‌ها، مخلوط بارزین ملامین ناهمگن بوده و حبابهای زیادی درون آن محبوس شده و حالت ژل شده‌ای دارد. مخلوط با رزین پلی ال نیز تقریباً حالت مشابه اما خفیف‌تری دارد. با توجه به کدوری پلی ال بررسی چشمی آن کار مشکل‌تری است. با توجه به موارد یاد شده به نظر می‌رسد که ماندگاری زیاد H.TEOS موجب بالا رفتن ناسازگاری آن با سیستم رزینی روکش شفاف گردیده، لذا بهتر است H.TEOS را قبل از رسیدن به حالت ویسکوز آن، یعنی حداکثر تا یک هفته ماندگاری، مصرف نمود. از طرف دیگر، ماندگاری H.TEOS با کاهش خواص تشکیل فیلم همراه خواهد بود و فیلم حاصله غیریکنواخت و دارای پستی و بلندی زیادی است، بنابراین ماندگاری، نقش مهمی در کیفیت فیلم نهایی و خواص آن داشته و لازم است در آزمایشهای نهایی مورد توجه قرار گیرد.

ماندگاری تاثیر قابل ملاحظه ای روی سختی به جا گذاشته و اختلاف در حد خطای اندازه گیری است. (۱ واحد) همچنین مقاومت در برابر خراش نیز در همه نمونه‌ها بالای ۵۰۰ گرم گزارش گردید که نتیجه بسیار خوبی است و به میزان تقریبی ۶۵٪ بهتر از نمونه‌های بدون H.TEOS است.

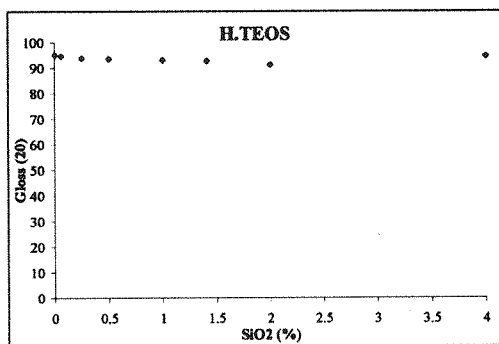
باتوجه به نتایج سختی ظاهری بالا، می‌توان استدلال نمود که بالا رفتن اندازه ذرات TEOS بر اثر واکنش تراکمی در اثر زمان بر خواص سطحی فیلم تاثیر به سزایی داشته است. با توجه به مساوی بودن درصد SiO₂ در هر سه نمونه، میزان مقاومت در برابر خراش یکسان بوده و در همگی بالاتر از حد متعارف است.



شکل ۵ - نقش ماندگاری در تعیین خواص سختی و مقاومت به خراش H.TEOS

اما نتایج آزمون‌های ظاهری و همین‌طور ظاهر خود نمونه‌ها نشان دهنده تغییرات زیادی بودند، به طوری که ماندگاری بیش از ۵ روز محلول سل-ژل در عمل باعث مات شدن سطح فیلم روکش گردیده است. این موضوع علاوه بر

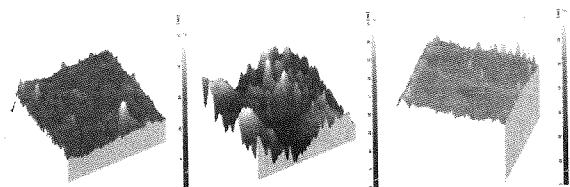
است که کمتر از کل تغییرات براقیت در اثر حضور TEOS است. در نسبت‌های بالاتر، میزان پوست پرتالی فیلم اندکی افزایش یافته است. سایر پارامترها نیز تقریباً فاقد روند خاص هستند.



شکل ۵ - میزان براقیت نمونه‌ها با تغییر درصد سیلیکا

آزمون AFM

با مقایسه تصویر AFM نمونه ۲، ۲-۳ و ۶ در شکل ۶ پی برده می‌شود که تنها تفاوت آنها پیر شدگی است، تأثیر این عامل در ایجاد زبری شدید بر روی سطح بسیار مشهود است.



شکل ۶ - تصویر سمت راست مربوط به نمونه ۲، وسط نمونه ۲-۳ و سمت چپ نمونه ۶

برداشت اولیه این است که بزرگتر شدن فاز معدنی به هنگام پیر شدگی موجب افزایش ناسازگاری با محیط آلی می‌گردد، و افزایش زبری سطح با تجمع ذرات معدنی بر روی سطح ارتباط نزدیکی دارد. همچنین تصویر نمونه مربوط به استفاده TEOS بدون هیدرولیز شدن اولیه نیز در کنار دو مورد قبلی جهت مقایسه نشان داده شده است. با توجه به زبری بینابین ایجاد شده در نمونه بدون هیدرولیز می‌توان نتیجه گرفت که احتمال هیدرولیز TEOS موجب افزایش سازگاری آن با رزین و کاهش زبری سطح نسبت به نمونه بدون هیدرولیز می‌باشد. ولی افزایش زمان هیدرولیز موجب بزرگتر شدن فاز معدنی، تجمع آن بر روی سطح و در نهایت افزایش زبری سطح می‌شود. امکان هیدرولیز TEOS در روکش شفاف با گذشت زمان امکانپذیر می‌باشد که دلیل اصلی آن حضور مقادیر ناچیز آب به همراه حلالهای مصرفی و نیز پارا تولئن سولفونیک اسد

اگر چه با افزایش درصد سیلیکون سختی کاهش یافته است ولی با توجه به آنکه میزان سختی مورد نیاز در روکش‌های شفاف خودرویی کمتر از کمترین میزان سختی به دست آمده است، می‌توان در کل تأثیر آن بر سختی را تا ۴٪ محتوای سیلیکا نادیده گرفت. لازم به ذکر است که کمیته سختی مورد نیاز جهت تایید استفاده در خط تولید بر اساس واحد König در حد ۸۵ است که همگی نمونه‌ها بالاتر از این میزان هستند. اما در کل با افزایش درصد سیلیکا، سختی روند کاهشی داشته است.

بررسی نمودار مقاومت به خراش نیز نشان می‌دهد که در همان درصدهای کم سیلیکا نیز شاخص مقاومت به خراش در حد ۳۰٪ افزایش یافته و این میزان در درصدهای ۲ به بالا، دو برابر گشته است. لازم به ذکر است که آزمون‌ها برای دو حالت تازه و مانده نیز در کنار یکدیگر رسم شده است.

با کاهش درصد سیلیکا، سختی نیز کاهش می‌یابد. این کاهش برای نمونه‌های تازه ساخته شده، در درصدهای پایین بیشتر است. اما این روند در درصدهای بالاتر معکوس گردیده است. بدین معنی که سختی نمونه تازه ساخته شده در رتبه پایین‌تری قرار گرفت.

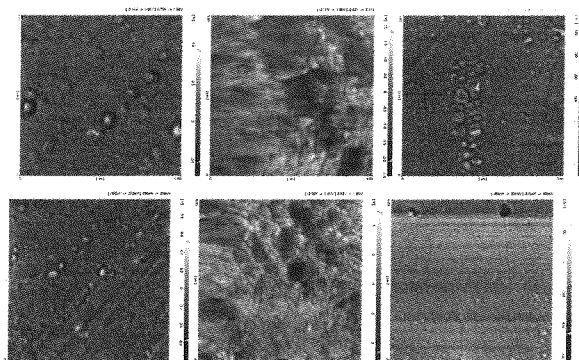
با توجه به پارامترهای ظاهری مختلف مورد اندازه گیری توسط دستگاه WaveScan DOI، باانتخاب بهترین پارامتر برای بررسی نحوه تغییرات خواص سطحی به صورت ماکرو، از پارامتر براقیت (Gloss) و وضوح تصویر (DOI) استفاده شد که نتایج در جدول ۴ آورده شده است.

جدول ۴ - نتایج خواص ظاهری نمونه های حاوی گروه های

سیلان		
DOI	Gloss	نمونه
۷۷/۱	۹۱/۴	روکش شفاف
۸۲	۹۴/۵	۱
۸۱/۲	۹۱/۲	۲
۸۲/۳	۸۹	۳
۸۶/۹	۹۳/۵	۴
۸۶/۴	۹۳	۵
۸۲	۹۲	۶
-	۲۷/۷	۲-۳
۷۴/۸	۷۶/۷	۵-۲

نمونه ۲-۳ به علت سطح بسیار مات قابل اندازه گیری توسط دستگاه Wave Scan نبود.

با افزایش TEOS هیدرولیز شده به نسبت‌های ذکر شده، تغییرات قابل توجهی در ظاهر فیلم روکش مشاهده نگردیده است. حد قابل قبول استاندارد روکش های شفاف برابر با ۸۵



شکل ۷ - تصویر سمت راست مربوط به نمونه ۲، وسط نمونه ۲-۳ و سمت چپ نمونه ۶ در د و مقیاس ۳ و ۵ میکرومتر

۲- تقدیر و تشکر

تهیه کنندگان این مقاله وظیفه خود می‌دانند که از شرکت رنگ سازی گوهرفام به خاطر در اختیار گذاشتن امکانات آزمایشگاهی در اجرای پروژه تشکر نمایم. همچنین، از مسئولین و مهندسين سالن رنگ شماره ۱ شرکت ایران خودرو برای در اختیار قرار دادن امکانات آزمایشگاهی تقدیر و تشکر می‌گردد.

۳- مراجع

- [۱] (a) Z. W. Wicks, F.N. Jones, S. P.Pappas in "Organic Coatings; Science and Technology", #rd Ed., Wiley-Interscience, 2007 (b) P.Oldring, P. Lam, in "Waterborn and solvent based acrylics and their end user applications", Wiley, 1996
- [۲] P. Bertrand-Lambotte, J.L.Loubet, C.Verpy, S.Pavan, "Understanding of automotive clearcoats scratch resistance", Thin solid films 420-421: 281-286, 2002
- [۳] J D Blizzard, S.V Perz, PJ Popa, JL Stasser and J S Tonge, "Silicon-acrylic sol-gel modified automotive clear topcoats for etch and scratch resistance", Surface Coatings International Part B: Coatings Transactions, 84, B3 :169-242, 2001
- [۴] Jyi-Jiin Luo and Isaac M. Daniel, Characterization and modeling of mechanical behavior of polymer/clay nanocomposites, Composites Science and Technology, 63, 1607- 1616, 2003
- [۵] S. Zhou, L. Wu, J. Sun, W. Shen, The change of the properties of acrylic-based polyurethane via addition of nano-silica, Progress in Organic Coatings, 45, 33 - 42, 2002.
- [۶] S.R. Taylor, K. Sieradzki, "The development of a multi-functional aerospace coating: considerations in the use of nano-dimensioned materials", Progress in Organic Coatings, 47: 169-173, 2003
- [۷] F. Mqller, W. Peukert, R. Polke, F. Stenger, "Dispersing nanoparticles in liquids", International Journal of Mineral Processing, 74S: S31-S41, 2004

(P-TSA) می‌باشد که با توجه به خاصیت اسیدی آن فرایند هیدرولیز را کاتالیز و تسریع می‌نماید. با توجه به تصاویر بیشینه اندازه ذرات در جدول ۵ نشان داده شده است.

جدول ۵-میزان زبری نمونه های مختلف

حدود اندازه ذرات nm	نمونه
۲۰	۲
۶۰	۳-۲
۲۵	۶

با توجه به روند رشد اندازه ذرات، می‌توان نتیجه گیری نمود که پیر شدگی محلول سل ژل مساوی با افزایش تجمعات ذرات بخش معدنی و افزایش زبری سطحی است. شکل ۷ نیز تصاویر فازی سه نمونه فوق را در مقیاس‌های ۲ و ۵ میکرومتر نشان می‌دهد که این روند را نیز تایید می‌نماید.

نتیجه گیری کلی

با توجه به نتایج حاصل از بخش‌های گذشته، استفاده از TEOS هیدرولیز شده می‌توان جمع بندی نمود که سیستم هیبریدی به دست آمده موجب تشکیل شبکه‌های آلی - معدنی در داخل روکش شفاف می‌شود و این شبکه‌های به دست آمده موجب افزایش میزان خراش روکش شفاف می‌گردد. این از مهمترین مزایای استفاده از سیستم هیبریدی آلی - معدنی می‌باشد. از طرف دیگر با توجه به حذف اسید که نقش پایدار سازی در مرحله هیدرولیز دارد، تاثیر ماندگاری محلول نیز مورد بررسی قرار گرفت، نتایج بدست آمده حاکی از محدودیت در میزان زمان ماندگاری و تاثیر منفی بر خواص ظاهری فیلم روکش شفاف است و با بالا رفتن زمان ماندگاری ناسازگاری در سیستم افزایش می‌یابد. همچنین آب و حلالهای مورد استفاده جهت هیدرولیز TEOS نقش زیادی در کاهش ویسکوزیته روکش شفاف داشته است که با توجه به ویسکوزیته محصول نهایی در هنگام اعمال ایجاد اشکال می‌کند. در نهایت با توجه به نتایج آزمون‌های ظاهری، فیزیکی و مکانیکی و همچنین نتایج به دست آمده از آزمون AFM می‌توان دریافت که استفاده از سیستم هیبریدی باعث افزایش خواص فیزیکی و مکانیکی روکش شده و کارایی آن را تا حد قابل قبولی افزایش می‌دهد و از طرف دیگر باعث کاهش خواص ظاهری روکش نیز نمی‌شود.

http://en.wikipedia.org/wiki/Sol_gel [۸]

B.M. Novak. "Hybrid nanocomposite materials: Between inorganic glasses and organic polymers". Adv. Mater., 5(6):422-433, 1993. [۹]

H. Schmidt. "New type of non-crystalline solids between inorganic and organic materials". J. Non-Cryst. Solids, 73:681-691, 1985. [۱۰]

Valter Castelvetro, Cinzia De Vita, "Nanostructured hybrid materials from aqueous polymer dispersions", Advances in Colloid and Interface Science, 108 – 109: 167– 185, 2004 [۱۱]

Josik Portier, Jin-Ho Choy and M. A. Subramanian, "Inorganic-organic-hybrids as precursors to functional materials", International Journal of Inorganic Materials, 3: 581-592, 2001 [۱۲]

Philip V. Yaneff and Karli Adamsons and Rose A. Ryntz and Dottie Birtz "Structure / Property Relationships in flexible alkoxy silane Automotive Coatings", Journal of coating technology, 74, 933, 135 – 141, 2002 [۱۳]

Hai Ni, Allen D. Skaja, Mark D. Soucek, "Acid-catalyzed moisture – curing polyurea / polysiloxane creamer coating". Progress in Organic Coating, 40, 175- 184, 2000 [۱۴]

B. Coltrain, C.J.T. Landry, J.M. O'Reilly, and A.M. Chambertam. "Role of trialkoxysilane functionalization in the preparation of organic-inorganic composites", Chem. Mater., 5:1445-1455, 1993. [۱۵]

T. Saegusa. "Organic polymer-silica gel hybrids: A precursor of highly porous silica gel". J. Macromol. Sci. Chem., A28(9):817-829, 1991. [۱۶]

T. Saegusa. "Organic/inorganic polymer hybrids". Macromol. Symp., 98:719-729, 1995. [۱۷]

D. Tian, Ph. Dubois, and R. Jerome. "Biodegradable and biocompatible inorganic-organic hybrid materials. I. Synthesis and characterization", J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 35(11):2295-2309, 1997. [۱۸]

