

## بهبود خواص سایشی پوشش های شفاف خودرو با افزودن نانو سیلیکای رسوبی

یاسر هاشم زاده، مهدی صالحی و مسعود پنجه پور

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

فاطمه هاشم زاده

روح اله باقری

دانشکده شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران

دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان

(دریافت مقاله : ۹۰/۱۰/۱۵ - پذیرش مقاله : ۹۱/۰۲/۲۵)

### چکیده

در این تحقیق، تولید پوشش های شفاف نانوکامپوزیتی پلی یورتان اکریلیکی/نانوسیلیکا رسوبی و مشخصه یابی سایشی آن بر روی سطح فولاد ساده کربنی مورد پژوهش قرار گرفته است. پوشش های فوق یکی از پر مصرف ترین مواد به عنوان روکش شفاف خودروها هستند. برای رسیدن به فرآیند پخش مناسب نانوذرات در زمینه پلیمری، از دو نوع همزن مغناطیسی و دیسکی دور بالا بهره گرفته شد. به منظور بررسی خواص مکانیکی و سایشی این پوشش ها از آزمون های ضربه، میکروسختی و سایش پین روی دیسک استفاده شد. نتایج حاکی از افزایش محسوس این مشخصه ها با افزودن درصد های مختلف وزنی نانو ذرات بود. تصاویر SEM از مسیر سایش نمایانگر مکانیزم غالب خستگی سطحی در فرآیند سایش پین روی دیسک است. براساس یافته های پروژه حاضر، نانو کامپوزیت شفاف نشان داد که با ایجاد پوششی ارزان همراه با خواص فیزیکی و مکانیکی برتر، پتانسیل لازم جهت کاربرد و جایگزینی با پوشش های شفاف خودرویی معمولی و متداول را دارد.

واژه های کلیدی : پوشش های شفاف خودرویی، نانو کامپوزیت، پلی یورتان اکریلیکی، نانو سیلیکا.

## Improving the wear resistance of automotive clear-coat with addition of precipitated nano silica

**Y. Hashemzadeh, M. Salehi and M. Panjepour**

*Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology*

**R. Bagheri**

*Department of Chemical Engineering, Isfahan University of Technology*

**F. Hashemzadeh**

*Department of Chemistry, Iran University of Science and Technology*

*(Received 4 January 2012, accepted 14 May 2012)*

### Abstract

In the present research, production and wear characterization of acrylic based polyurethane- precipitated nanosilica clear coats on carbon steel substrates were investigated. Nowadays, acrylic based polyurethane are the largest coatings used for automotive clear-coats. To enhance the dispersion of nanoparticles in polymer matrix, magnetic and high speed mixers were used. Mechanical and wear properties of coatings were evaluated by impact, microhardness and pin on disk wear tests. The results indicated that toughness, hardness and wear resistance were improved by increasing the nano silica content. SEM photographs of wear track illustrated that surface fatigue was the predominant wear mechanism. Finally, it was found that the cheaper and high performance nanocomposite clear coat could to replace with conventional clear coats.

**Keywords:** *Automotive clear coats, nanocomposite, acrylic polyurethane, nanosilica*

**Email of corresponding authors:** *y.has49@yahoo.com*

## مقدمه

امروزه از پوشش های پلیمری علاوه بر ایجاد زیبایی محیط، جهت حفاظت اشیاء در مقابل عوامل مختلف از قبیل ضربه، خراش، ساییدگی، مواد شیمیایی، حلال ها، آب و هوای جوی و غیره استفاده می گردد. البته تقاضا جهت ساخت پوششی که فقط در مقابل سایش مقاوم باشد، معمولاً کم است. اما به همراه آن دیگر خواص از قبیل مقاومت شیمیایی و حلالی و غیره نیز مدنظر است. یکی از پوشش های پرکاربرد در زمینه سایش و خوردگی، پلی یورتان است. در این میان انواع پلی یورتان های اکریلیکی دارای چقرمگی، پایداری محیطی و شفافیت خوبی بوده و نیز مقاومت سایشی و شیمیایی عالی از خود نشان داده اند. یکی از کاربردهای مهم پلی یورتان های پایه اکریلیک در صنایع خودروسازی و به عنوان روپوشه<sup>۱</sup> یا شفاف پوشه<sup>۲</sup> است. روپوشه ها به عنوان لایه رویی و نهایی رنگ خودرو، سطحی با براقیت و جلا، شفافیت، مقاومت سایشی و پایداری محیطی مطلوب ایجاد می کنند [۳، ۲، ۱].

پوشش های شفاف پلی یورتان با وجود پیشرفت های برجسته، هنوز به لحاظ خواص به خصوص مکانیکی، ایده آل نیست. یکی از روش های با تکنولوژی بالا برای بهبود خواص، استفاده از نانو ذرات مختلف است. البته نانو ذراتی برای این منظور مناسبند که ضمن بهبود خواص مکانیکی، موجب تخریب خواص فیزیکی و نوری این پوشش ها نشود. از این رو تحقیقات بسیاری بر روی انواع نانوذرات انجام شده است که از آن جمله می توان به  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ،  $\text{CaCO}_3$ ،  $\text{TiO}_2$ ،  $\text{SiO}_2$  اشاره نمود. در این میان نانو ذرات سیلیکا به دلیل سختی و مقاومت سایشی بالا به همراه خواص نوری برجسته، بهترین گزینه در میان انواع نانوذرات شناخته شده اند [۴ و ۵].

کو و همکارانش [۶] نشان دادند که افزودن تنها ۵ درصد وزنی نانوسیلیکا به زمینه PA6 موجب بهبود خواص مکانیکی آن می شود. ژو و همکارانش [۷ و ۸] از جمله کسانی هستند که تحقیقات جامعی را بر روی نانوپوشش های پلی یورتان پایه اکریلیکی و پلی استری/سیلیکای کلونیدی انجام داده اند و به این نتیجه رسیدند که افزودن هر دو نوع نانوسیلیکای آبدوست و آبگریز موجب بهبود خواص فیزیکی و مکانیکی از جمله مقاومت به خراش و سایش می شود. در کار دیگری، این گروه [۹] تأثیرات نانوسیلیکای فومی و میکرونی را روی خواص پلی یورتان مقایسه کردند و به این نتیجه رسیدند که انواع نانو خواص بهتری در مقایسه با میکرو نشان می دهند. توسعه پوشش های شفاف حاوی نانوسیلیکا برای استفاده در اسکی ها، اسنوردها، موبایل ها و کلاه های ایمنی نیز مشاهده شده است.

همچنین فردریچ<sup>۳</sup> [۱۰] تأثیر ذرات پرکننده مختلف را روی زمینه های پلیمری بررسی کرد و نتیجه گرفت، افزایش چسبندگی بین فیلم انتقالی و سطح ساینده در حضور برخی از ذرات پرکننده، یکی از عوامل عمده کاهش سایش و به خصوص سایش چسبان است. چینگ [۱۱] نشان داد که حضور ذرات میکرونی سیلیکا در زمینه اپوکسی می توان از رشد و گسترش ترک های خستگی جلوگیری کرده و مقاومت به سایش خستگی را افزایش دهد. در این میان هر چقدر اندازه ذرات استفاده شده کوچک تر باشد، میزان افزایش مقاومت بیشتر خواهد بود. نتایج تحقیقات لو [۱۲] نیز نشان داد که مکانیزم سایش چسبان در پلیمر اپوکسی خالص با سایش خستگی در انواع نانوکامپوزیت جایگزین شده است.

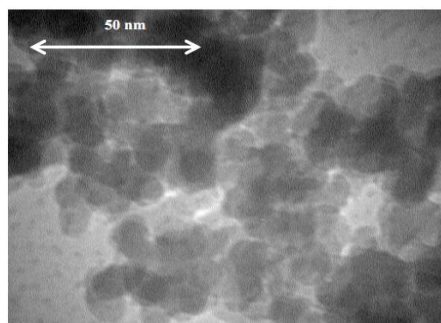
با توجه به مقدمه ارائه شده، در تحقیق حاضر از نانوسیلیکای نوع رسوبی که ارزانتر از انواع فومی است، جهت بهبود خواص مکانیکی و سایشی پوشش های شفاف پلی یورتان اکریلیکی استفاده شد.

<sup>1</sup> Top coat  
<sup>2</sup> Clear coat

<sup>3</sup> Friedrich

## مواد و روش تحقیق

نانوسیلیکای مورد استفاده از نوع رسوبی با اندازه متوسط ذرات ۸-۱۵ نانومتر (مطابق شکل ۱)، خواص سطحی آبدوست، سطح ویژه ۲۲۰ مترمربع بر گرم و ساخت شرکت ایرانی فدک شیمی است. پلی یورتان مورد استفاده دارای دو جزو رزین و سخت کننده است. رزین از نوع پلی ال پایه اکریلیکی بوده که در ترکیب حلالی بوتیل استات/زایلن حل شده و جزو سخت کننده از خانواده پلی ایزوسیانات های آلیفاتیک است. حلالی که جهت تهیه سل سیلیکا و نیز انحلال رزین پلی ال اکریلیکی انتخاب شد، استربوتیل گلیکول استات بود. حلال آروماتیک زایلن نیز به عنوان رقیق کننده در نظر گرفته شد.



شکل ۱. تصویر TEM از نانوسیلیکای رسوبی.

برای تهیه نانوکامپوزیت مربوطه، ابتدا پودر نانوسیلیکا در حلال بوتیل گلیکول استات توسط میکسر مغناطیسی کاملاً پخش شد. سپس سوسپانسیون حاصله با درصد وزنی مشخص به رزین اکریلیک پلی ال افزوده شد و مخلوط حاصله تحت شرایط همزدن شدید قرار گرفت. در نهایت جزو ایزوسیانات و تینر زایلن به رزین کامپوزیتی افزوده شد و بلافاصله توسط اسپری هوا بر روی زیرلایه های آماده شده فولاد ساده کربنی اعمال شد. پوشش حاصله به مدت ۲ روز در دمای اتاق و سپس در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد خشک کن قرار داده شد تا کاملاً خشک شود.

تصاویر TEM از پودرهای سیلیکا با استفاده از میکروسکوپ ZEISS EM-10C تهیه شد و

میکروسکوپ SEM مورد کاربرد نیز مدل XL 30 SERIES شرکت Philips است. مقاومت به ضربه پوشش توسط آزمون ضربه (وزنه سقوط کننده) بر طبق استاندارد ASTM D-2794 و سختی پوشش ها نیز توسط میکروسختی سنج بر اساس استاندارد ASTM D-1474 در نیروی ۱۰ گرم و زمان اعمال بار ۱۰ ثانیه انجام شد. در نهایت مقاومت به سایش پوشش ها نیز توسط روش پین روی دیسک و مطابق با استاندارد ASTM G-99-04 در نیروی ۲/۵ نیوتن برآورد شد.

## نتایج و بحث

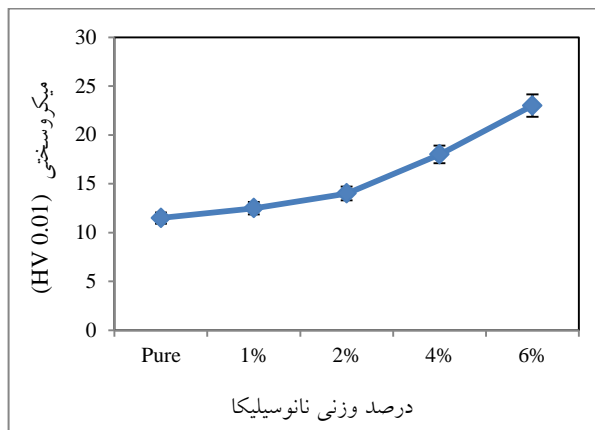
در ادامه به بررسی نتایج حاصل از انواع آزمون های مکانیکی اعمالی روی پوشش های نانوکامپوزیتی، پرداخته می شود.

### مقاومت در برابر ضربه

یکی از معضلات افزودن مواد معدنی سخت میکرومتری به زمینه های پلیمری، کاهش انرژی ضربه و افزایش تردی بدنه پلیمری است. چرا که ذرات میکرونی، عیوب فصل مشترکی و تمرکز تنش زیادی را در زمینه پلیمری ایجاد کرده که موجب رشد و افزایش طول ترک تا حد بحرانی و تخریب پوشش می شود. در این بین تحقیقات مختلف نشان دادند که چقرمگی شکست<sup>۱</sup> یا مقاومت به ضربه کامپوزیت ها بستگی به اندازه ذرات و کسر حجمی آنها، واکنش بین ذرات و زمینه و خواص ذاتی زمینه پلیمری و ذرات پرکننده دارد. از این رو استفاده از ذرات تقویت کننده نانومتری قوت گرفت [۱۳]. یکی از اهداف استفاده از ذرات نانو در این تحقیق نیز تهیه پوششی با چقرمگی مناسب بود. چرا که وجود چقرمگی بالا یکی از شروط لازم جهت افزایش مقاومت سایشی یک پوشش است. نتایج آزمون مقاومت به ضربه نشان داد، میزان چقرمگی یا مقاومت به ضربه پوشش های پلی یورتان با افزایش درصد نانوسیلیکا ثابت باقی مانده است. بنابراین می توان

<sup>۱</sup> Fracture toughness

و دانسیته شبکه‌ای پوشش نانوکامپوزیت افزایش یافته و متعاقب آن سختی نیز ارتقا یافته است.



شکل ۲. تغییرات میکروسختی پوشش‌های پلی‌یورتان با افزایش درصد نانوسیلیکای رسوبی.

#### مقاومت در برابر سایش پین روی دیسک

پلیمرها به دلیل مقاومت سایشی و خوردگی بالا، خواص خود روانکاری، دارا بودن حداقل مقدار آلودگی صوتی، ارزانی و موارد دیگر، دارای اهمیت تریبولوژیکی بالایی هستند. بنابراین بحث سایش در مورد پوشش‌های تهیه شده از اولویت بالایی برخوردار است. نتایج حاصل از آزمون سایش پین روی دیسک در شکل ۳ ارائه شده است. همانطور که از نمودارهای سایش استنباط می‌شود، میزان سایش یا کاهش وزن پوشش با افزایش درصد وزنی نانوسیلیکا، کاهش چشمگیری یافته است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطوح ساییده شده نیز در شکل ۴ ارائه شده‌اند. مطابق تصاویر، سطوح سایش حالت موجی شکل داشته و اندازه این اشکال موج برای پلیمر خالص بزرگ‌تر از انواع نانوکامپوزیتی پر شده با نانوذرات سیلیکا است. این تصاویر به صورت شماتیک‌وار و قابل تجسم در شکل ۵ ارائه شده است.

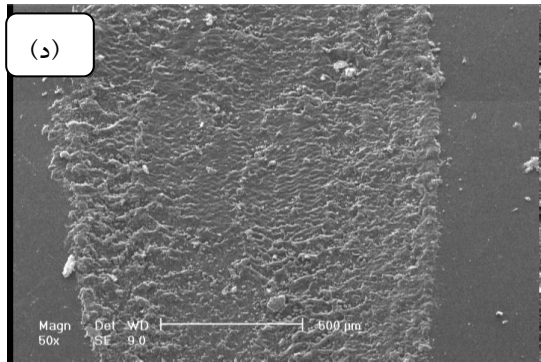
نتیجه گرفت که برهمکنش و چسبندگی مناسبی بین پرکننده‌های نانوسیلیکا و زمینه پلی‌یورتان ایجاد شده است. همچنین ذرات کروی نانوسیلیکا در مقایسه با ذرات بشقابی شکل، لایه‌ای و دارای لبه‌های تیز، تمرکز تنش کمتری در اطراف خود ایجاد کرده و به همین جهت شرایط افزایش چقرمگی را فراهم نموده است [۱۴].

#### میکروسختی پوشش‌ها

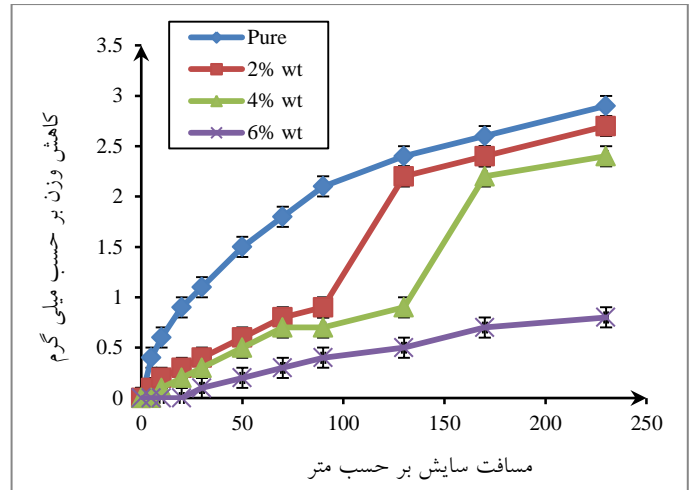
آزمون میکروسختی اغلب برای مواد فلزی و سرامیکی مورد استفاده قرار گرفته است. ولی در سالیان اخیر از این روش در مواد پایه پلیمری مختلف نیز استفاده شده است. پلیمرها موادی ویسکوالاستیک هستند، از این رو رفتار تغییر شکلی آن‌ها وابسته به زمان است. اما مشاهدات محققینی چون لاو<sup>۱</sup> [۱۵] حاکی از آن است که بازیابی الاستیک با توجه به شرایط توزیع تنشی، تنها در سطوح جانبی محل اثر سختی اتفاق افتاده و طول قطر اثر، ثابت باقی می‌ماند. از این رو با اندازه‌گیری طول این قطر می‌توان قضاوت منطقی در مورد سختی پوشش‌های پلیمری مختلف داشت. نتایج آزمون میکروسختی در شکل ۲ ارائه شده است. همانطور که در این شکل‌ها مشاهده می‌شود، با افزایش درصد نانوسیلیکا سختی پوشش افزایش یافته است و این میزان افزایش سختی در درصدهای بالای نانوسیلیکا بیشتر شده است. به طوری که در ۲، ۴ و ۶ درصد وزنی نانوسیلیکای به ترتیب شاهد افزایش ۲۲، ۵۶ و ۱۰۰ درصدی در مقدار سختی هستیم. سختی پوشش‌ها تابعی از دانسیته اتصالات عرضی و شبکه‌ای و به نوعی مدول سیستم پلیمری است.

نتایج تحقیقات مختلف [۱۴] نشان دادند که با افزودن نانوسیلیکا به زمینه پوشش پلی‌یورتان بنابر اثرات ذرات سخت و مدول بالای پرکننده، فصل مشترک مترامک بین پرکننده و زمینه و افزایش اتصالات عرضی فیزیکی ناشی از پیوندهای هیدروژنی بین نانوسیلیکا و پلی‌یورتان، مدول

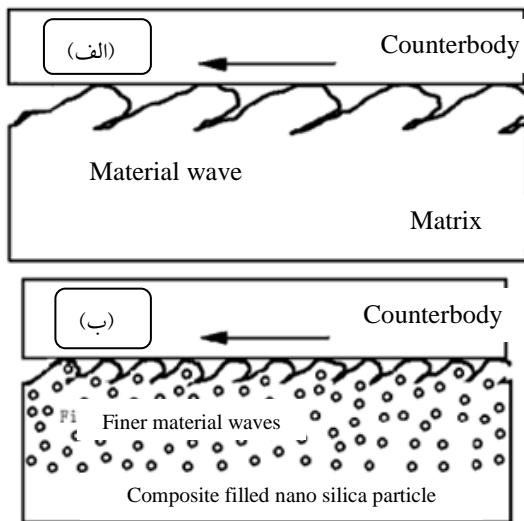
<sup>۱</sup> Low



شکل ۴. تصاویر SEM سطوح سایش پوشش های حاوی درصد های مختلف نانو سیلیکای رسوبی: (الف) خالص، (ب) ۲ درصد وزنی، (ج) ۴ درصد وزنی، (د) ۶ درصد وزنی (تحت بار ۲/۵ نیوتن در بزرگنمایی ۵۰×).

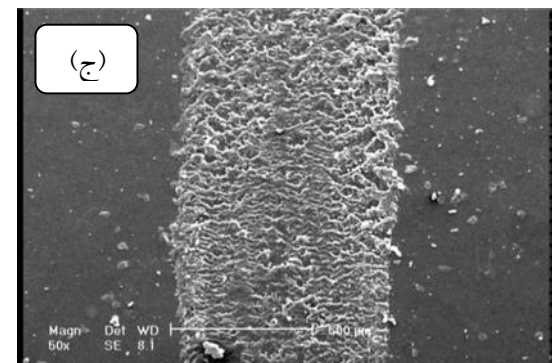
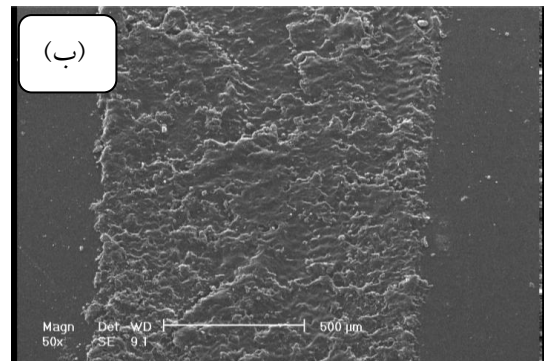
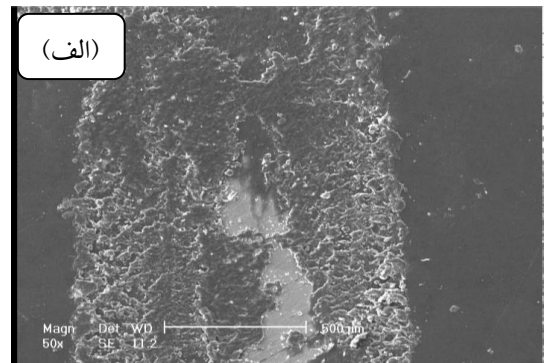


شکل ۳. کاهش وزن پوشش های نانو کامپوزیتی بر حسب درصد وزنی نانو سیلیکای رسوبی در نیروی ۲/۵ نیوتن.

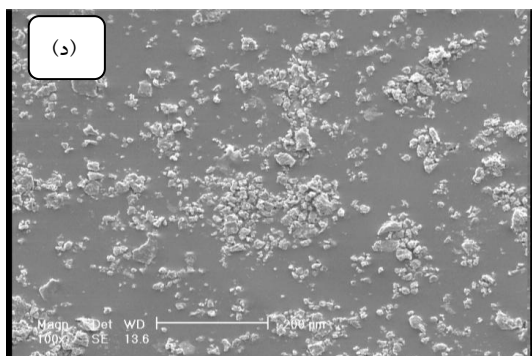


شکل ۵. شماتیکی از فرآیند سایش: (الف) ترک ها و بافت موجی شکل بزرگ بر روی سطح پوشش بدون نانوذرات (ب) میکرو ترک ها و بافت موجی ریز بر سطح پوشش نانو کامپوزیت [۱۱].

مطابق این شکل و تصاویر SEM، در طی فرآیند سایش، پوشش بدون پرکننده دچار تغییر فرم پلاستیکی شدیدی شده و به همراه آن ترک هایی تحت زاویه تقریباً ۴۵ درجه نسبت به جهت سایش در آن ایجاد شده است. ولی با افزودن ذرات پرکننده به زمینه پلیمری، از رشد ترک ها به درون زمینه تا حدود زیادی توسط خود ذرات پرکننده موجود در نزدیکی سطح، جلوگیری شده و در نتیجه بافت موجی شکل ریزتری حاصل شده است. چنانچه از تصاویر ارایه شده در شکل ۶ مربوط به ذرات سایشی



(ادامه شکل در ستون بعد)



**شکل ۶.** تصاویر SEM از ذرات سایش پوشش های حاوی درصد های مختلف نانو سیلیکای رسوبی: (الف) خالص، (ب) ۲ درصد وزنی، (ج) ۴ درصد وزنی، (د) ۶ درصد وزنی (تحت بار ۲/۵ نیوتن در بزرگنمایی ۱۰۰×).

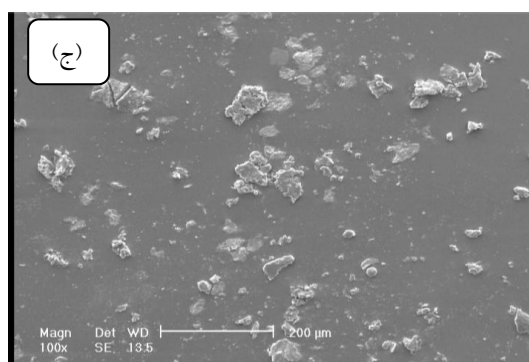
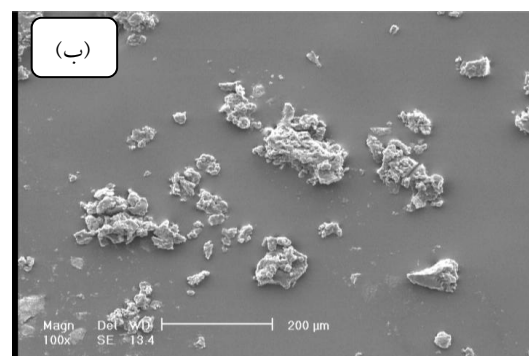
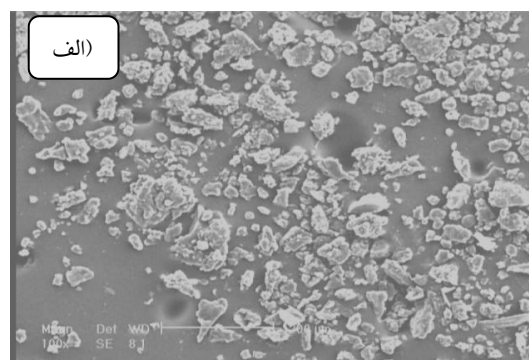
نتایج [۱۱] حاکی از آن است که خستگی سطحی<sup>۱</sup> مهمترین مکانیزم سایشی در پوشش های مورد نظر باشد. ساختار موجی شکل نیز به نوعی مؤید این نوع مکانیزم است که در اثر عبور سیکلی سطح سخت پین فولادی بر روی پوشش ایجاد شده است. البته در تمامی پوشش ها به دلیل ماهیت چسبان پلیمر به پین فولادی، سایش چسبان حضور دارد.

### نتیجه گیری

نتایج مهم حاصل از این تحقیق را می توان در قالب موارد زیر دسته بندی کرد:

- ۱) مقاومت به ضربه پوشش پلی یورتان در حضور نانوذرات سیلیکا نه تنها کاهش نیافته بلکه به دلیل برهمکنش مناسب بین ذرات پرکننده و زمینه ارتقا یافت.
- ۲) میکروسختی پوشش های نانوکامپوزیتی نیز به دلیل افزایش مدول در حضور نانوذرات نسبت به انواع خالص افزایش یافت.
- ۳) با افزایش مدول، سختی، چقرمگی و جذب انرژی بالا در سیستم های نانو کامپوزیتی، مقاومت به سایش پین روی دیسک آن ها نیز بهبود یافته و خستگی سطحی به عنوان مکانیزم سایشی غالب شناخته شد.

می توان دریافت، با افزایش درصد نانو سیلیکای رسوبی در پوشش، اندازه ذرات سایشی کوچک تر شده است. یکی از دلایل این امر چنانچه در پاراگراف قبلی توضیح داده شد، به تغییرات توپوگرافی سطحی پوشش در حین فرایند سایش برمی گردد. یعنی ایجاد بافت سطحی موجی شکل ریزتر، ذرات سایشی ریزتری را نیز به دنبال خواهد داشت.



(ادامه شکل در ستون بعد)

<sup>1</sup> Surface fatigue

11. X.S. Xing and R.K.Y. Li, *Wear behavior of epoxy matrix composites filled with uniform sized sub-micron spherical silica particles*, *Wear*, 256(2004) 21–26.
12. S. R. Lu and J. Hongyu, *Wear and mechanical properties of epoxy/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> composites*, *Journal of materials Science*, 40(2005)2815–2821.
13. T. Adachi and M. Osaki, *Fracture toughness of nano- and micro-spherical silica-particle-filled epoxy composites*, *Acta Materialia*, 56(2008)2101–2109.
14. K. Friedrich, *Polymer composites: from nano-to-macro-scale*, Springer, 2005.
15. I.M. Low, *Effect of load and time on the hardness of a viscoelastic polymer*, *Materials Research Bulletin*, 33(1998)1753–1758.

## تشکر و قدردانی

در اینجا لازم است از شرکت رنگ سازی روناس به دلیل حمایت های همه جانبه خود از این پروژه، همچنین از مجموعه دانشکده مواد دانشگاه صنعتی اصفهان و شرکت فدک شیمی نیز کمال سپاس و تشکر به عمل آید.

## مراجع

1. M. Durante, I. Crivelli and A. Angella, *The Wear behaviour of composite materials with epoxy matrix filled with hard powder*, *Applied Composite Materials*, 8(2001)179–189.
2. E.P. Squiller, *Polyurethane for architectural coatings*, *Journal of Architectural Coatings*, (2006) 16-24.
3. R.Talbert, *Paint Technology Handbook*, Taylor& Francis group, U.S.A, (2008)107 - 141.
4. M. Ajayan, and P. V. Baun, *Nanocomposite science and technology*, Wiley-vch verlag GmbH & Co, Germany, 2003.
5. T.Sawitowski, *Nano particle improve coating performance*, *International Congress of Nano- technology*, 2005.
6. S.C.Tjong, *Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites*, *Materials Science and Engineering*, 53(2006)73–197.
7. G. Chen, S. Zhou, G. Gu, *Effects of surface properties of colloidal silica particles on redispersibility and properties of acrylic-based polyurethane/silica composites*, *Journal of Colloid and Interface Science*, 281(2005)339–350.
8. S. Zhou, *Study on the morphology and tribological properties of acrylic based polyurethane/fumed silica composite coatings*, *Journal of Materials Science*, 39(2004)1593–1600.
9. S. Zhou, L.Wu and J.Sun, *The change of the properties of acrylic-based polyurethane via addition of nano-silica*, *Progress in Organic Coatings*, 45 (2002)33–42.
10. K. Friedrich, Z. Zhang and A. K. Schlarb, *Effects of various fillers on the sliding wear of polymer composites*, *Composites Science and Technology*, 65 (2005)2329–2343.