



اثر حضور انواع نانوسیلیکا بر برخی خواص لاک‌های پلی‌یورتان دو جزئی

مریم نیک نام^۱، زهرا رنجبر^{*۲}، سعید باغشاهی^۳

۱- کارشناس ارشد، دانشکده مواد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۴۱۵۵/۴۹۳۳

۲- دانشیار، گروه پوشش‌های سطح و خوردگی، پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

۳- استادیار، گروه مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی^(ع)، قزوین، ایران، صندوق پستی: ۲۸۸

تاریخ دریافت: ۱۳۸۷/۱۲/۵ تاریخ پذیرش: ۱۳۸۸/۲/۱۹ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۸۸/۳/۲۸

چکیده

در تحقیق حاضر با افزودن پرکننده‌های مختلف سیلیس به لاک پلی‌یورتانی تغییرات ایجاد شده در برخی خواص نظیر تغییرات رئولوژیکی و دمای انتقال شیشه‌ای، بررسی‌های میکروسکوپی و سختی نانومتری و مه‌گونی مورد آزمون قرار گرفت. به عنوان پرکننده انواع سیلیس شامل نانوکریستوبالیت، نانوسیلیس اصلاح سطحی شده و نانوسیلیس اصلاح نشده انتخاب گردید. دانه‌بندی همه نمونه‌ها کمتر از ۱۰۰ نانومتر بود. تغییرات گرانبوی بر حسب سرعت برشی در سرعت‌های پایین برای نمونه‌های حاوی افزودنی‌های اصلاح نشده روان برش و برای نمونه حاوی سیلیس اصلاح شده در سرعت‌های متوسط روان برش بود. نتایج آزمون مه‌گونی برای سیلیس اصلاح شده رضایت‌بخش بود. نتایج اثرگذاری نانو نشان داد که عدد سختی در حضور پرکننده‌ها افزایش و عمق خراش کاهش یافته است.

واژه‌های کلیدی: لاک، نانو سیلیکا، آزمون مه‌گونی، اثرگذاری نانو، خراش.

The Effect of Nano Silica Type on Some Properties of the Polyurethane Clear Coats

M. Niknam¹, Z. Ranjbar^{*2}, S. Baghshahi³

¹ Materials College, Sciences And Researches Branch, Azad University, P.O.Box: 14155/4933, Tehran, Iran

² Department of Surface Coatings and Corrosion, Institute for Color Science and Technology, P.O.Box: 16765-654, Tehran, Iran

³ Materials Dept., Faculty of Engineering, Imam Khomeini International University, P.O.Box, 288, Qazvin, Iran.

Abstract

The effect of different types of nano silica (nano cristobalite, hydrophilic nano silica and hydrophobic nano silica) on some properties of two component polyurethane clear coat has been studied. Rheometric studies at low shear rates shows a shear thinning behavior in the clear coats containing nano cristobalite and hadrophylic nano silica. The haze value was acceptable for clear coat containing surface treated nano silica (hydrophobic). Nano indentation measurements show the hardness value has increased in presence of nano particles and the scratch depth has decreased. J. Color Sci. Tech. 3(2009), 1-8. © Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Clear coats, Nanosilica, Haze, Nano indentation, Scratch.

۱- مقدمه

لاک‌های آلی در پوشش نهایی اجناسی مانند بدنه خودروها، موبایل‌ها، کلاه‌های ایمنی و وسایل اسکی کاربرد دارند [۱]. به دلیل استفاده مداوم، این وسایل نیاز به تعمیرات بعدی دارند، زیرا این پوشش‌ها مقاومت کافی در برابر سایش و خراش را ندارند. جهت برطرف کردن این مشکلات پرکننده‌های غیر آلی را در زمینه‌های آلی استفاده می‌کنند که نتیجه آن ماندگاری و بهبود خواص ظاهری است. بیشتر نانو ذرات معدنی که در پلیمرها استفاده می‌شود شامل سیلیکا، آلومینا و کائولن می‌باشند [۲،۳].

مقاومت به خراش رزین پلی‌اورتان بر پایه اکریلیک در حضور انواع سیلیس شامل نانو، میکرو و فوم انجام شد. نتایج نشان داده است که لایه فیلم حاوی نانوسیلیس در مقایسه با دو نوع دیگر سیلیس میکرو و سیلیس فوم مقاومت به خراش بالاتری را نشان می‌دهد [۴،۵].

تأثیر نانوذرات سیلیس آبدوست و آبگریز بر روی لاک شفاف دوجزئی پلی‌اورتان در رفتارهای رئومتر و خواص نوری مورد پژوهش قرار گرفته است [۶]. مورفولوژی دو نمونه سیلیس آبگریز و آبدوست که در داخل زمینه پلی‌اورتان دیسپرس شده‌اند نشان می‌دهد که نمونه سیلیس آبگریز در مقایسه با نمونه آبدوست حتی در درصدهای بالا بهتر دیسپرس شده است. از نظر خواص نوری فرم‌های نانوسیلیس آبدوست جذب بیشتری را در مقایسه با ذرات آبگریز دارند. به علاوه هنگامی که نانوذرات آبدوست در محدوده ۲ تا ۴٪ در داخل پلی‌اورتان استفاده می‌شود مقاومت به خراش را در مقایسه با حالتی که از افزودنی‌ها استفاده نشده است بهبود می‌بخشند، در حالی که نانوذرات آبگریز در بالاتر از ۴٪ مقاومت به خراش را بهبود می‌بخشند.

لاک به عنوان یکی از اجزای اصلی سیستم پوششی خودرویی است که پایداری سیستم پوششی را در برابر حملات شیمیایی و مکانیکی در عین ظاهری زیبا فراهم می‌آورد [۷].

انواع سیلیکا در طبیعت به دو نوع ترکیبی و آزاد وجود دارد که نوع آزاد آن خود به دو صورت آمورف و بلوری یافت می‌شود [۸]. در سیلیکا ساختمان چهاروجهی‌های SiO_4 از طریق ۴ رأس خود (از طریق یون‌های خنثی نشده اکسیژن) به هم متصل هستند و به این ترتیب بار منفی یکدیگر را به طور کامل خنثی می‌کنند. بدیهی است که در این صورت هر اتم اکسیژن به دو چهار وجهی مجاور تعلق داشته و در نتیجه هر چهاروجهی دارای یک اتم سیلیسیم و چهار نیمه اتم اکسیژن خواهد بود. سیلیکای آزاد بلورین به صورت چند شکل و یا پلی‌مورف در طبیعت یافت می‌شود که مهم‌ترین آنها شامل کوارتز، تری‌دی‌میت و کریستوبالیت است. هنگامی که دو چهاروجهی سیلیکا به وسیله اتم مشترک رأس خود به یکدیگر متصل می‌شوند قاعده مثلثی شکل پایین و قاعده مثلثی شکل بالا نسبت به هم می‌توانند دارای سه وضعیت مختلف باشند. در کریستوبالیت یکی از قاعده‌ها

نسبت به قاعده دیگر 60° گردش کرده است. در کریستوبالیت اتصال چهاروجهی‌های مجاور به شکل مستقیم است و این اتصالات حلقه‌هایی را متشکل از شش اتم سیلیسیم به همراه اکسیژن‌های مربوطه به وجود می‌آورند. کریستوبالیت از نظر بلوری به صورت تراگونال یا شبه مکعبی با گروه نقطه‌ای 422 می‌باشد.

سیلیکای اصلاح شده حاوی نانو ذرات سیلیکای کروی غیر آگلومره‌ای است که نمونه‌ای از روش تهیه این سیلیس توسط شعله است که دیسپرس کردن ذرات سیلیس در داخل ماتریس پلی‌یورتان را سهولت می‌بخشد [۱]. در این روش سطوح ذرات افزودنی از دیدگاه شیمیایی اصلاح شده است. در تحقیق قبلی به روش تهیه کریستوبالیت و مقایسه آن با دو نوع سیلیکای آمورف اشاره شده است [۹].

در تحقیق حاضر برخی تغییرات فیزیکی و مکانیکی نظیر تغییرات ایجاد شده در خواص رئولوژیکی نمونه‌ها، دمای انتقال شیشه‌ای^۱، بررسی‌های میکروسکوپی SEM، بررسی تغییرات سختی نانو در برخی نمونه‌ها و آزمون مه‌گونی^۲ در حضور یک نمونه با ساختار بلوری (نانوکریستوبالیت) که قبلاً در این خصوص گزارشی منتشر نشده است و یک نمونه اصلاح شده سطحی آبگریز و یک نمونه اصلاح نشده آبدوست انجام و نتایج با هم مقایسه شده است. سیلیکاهای مصرفی در این تحقیق شامل نانو کریستوبالیت، نانو سیلیکای آبدوست و نانو سیلیکای اصلاح شده سطحی آبگریز بودند.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و وسایل

لاک مصرفی از نوع دو جزئی و از نوع پلی‌یورتان دو جزئی پایه حلالی و ترکیبی از اجزای زیر بود [۱۰].

مشخصات رزین اکریلیک مصرفی در جدول ۲ آمده است:

جدول ۱: اجزای تشکیل دهنده لاک.

اجزاء	درصد وزنی
رزین اکریلیک (Cytec Co.)	۵۰
HDI ^۳	۲۰
بوتیل استات	۲۰
زایلن	۱۰

1- Glass transition temperature

2- Haze= Diffused transimtion/ Total transimtion

۳- هگزامتیلن دی ایزوسیانات

جدول ۲: مشخصات رزین اکریلیک مصرفی.

ویژگی	محدوده	واحد
گرانروی	۳,۵-۵,۵	پاسکال ثانیه
محتوای جامد	۶۹-۷۱	درصد
ظاهر	شفاف	
چگالی	۱.۰۹۰	kg/m ³
ارزش هیدروکسیل	۴,۲	درصد

جدول ۳: مشخصات انواع نانوسیلیکای مصرفی.

مشخصات انواع افزودنی	آمایش سطح	pH	خلوص	دانه بندی
A	دی متیل دی کلروسیلان	۳,۶-۴,۴	>۹۹	~۱۶nm
C	-	۳,۸-۴,۸	>۹۹	~۴۰nm
کریستوبالیت	-	-	>۹۹	~۵۰nm

جدول ۴: مشخصات دستگاهها.

نام دستگاه	مشخصات
TEM ^۱	PHILIPS- EM 208
Rheometer	Anton -Paar-MCR300
DSC ^۲	Perkin Elmer- Pyris 6 DSC
SEM ^۳	Link Opal LEO 4401
Nano indentation	Hysitron Inc.Triboscope
AFM ^۴	Nanoscope5

مشخصات سیلیکاهای مصرفی جهت بهینه سازی خواص لاک در جدول ۳ درج شده است. سیلیس های نوع A و C (شرکت متالک^۵ لهستان) و کریستوبالیت به روش عملیات حرارتی تهیه شد [۹]. مشخصات برخی از دستگاههایی که در آزمونها مورد استفاده قرار گرفته است در جدول ۴ ارائه شده است.

در ادامه از آزمون اثر گذاری نانو هم استفاده شد که دستگاه استفاده شده به صورت مختصر توضیح داده می شود.

این آزمون توسط دستگاهی که جهت اندازه گیری خواص مکانیکی در ابعاد نانومتری تعبیه شده است انجام می شود. این دستگاه ساخت شرکت Digital Instrument کشور آمریکا و مدل دستگاه Hysitron Inc.Triboscope است.

این دستگاه به مبدل دو بعدی متصل است که نیروها را انتقال می دهد. از طرفی به یک نرم افزار به نام nanoscope5 متصل است. یک گوشه از مکعب از جنس یاقوت به عنوان اثرگذار نیز به بخش AFM متصل شده است. نیروهای بسیار کوچکی در حد نانومتری به صورت جاذبه و دافعه بین نوک مکعب و اتمهای سطح ایجاد می شود. با

اندازه گیری نیروی بین اتمها در نقاط مختلف سطح، می توان محل اتمها روی سطح را مشخص کرد. این دستگاه توانایی اندازه گیری تغییرات مکانی در راستای افق که در طی ایجاد خراش در سطح ایجاد شده است را نیز دارد. با استفاده از دستگاه نانو فروروی، پروپ دستگاه در نمونه فرورفته و تغییرات نیرو-جابجایی در بخش اول (منحنی رفت) قابل مشاهده است. سپس جهت استراحت ۵ ثانیه زمان داده شده است که در این زمان هیچ نیرویی به پروپ وارد نمی شود. پس از این زمان پروپ از سطح بلند شده و تغییرات نیرو-جابجایی در منحنی برگشت نشان داده می شود. ملاحظه می شود در اثر اعمال و برداشتن نیرو بخشی از جابجایی به صورت برگشت ناپذیر در نمونه باقی می ماند. توسط این دستگاه دو پارامتر سختی، اندازه خراش در دو جهت اندازه گیری و تصاویر AFM مشاهده شد. آزمونها در سه نقطه برای هر نمونه انجام شد و میانگین آنها گزارش شد. از نرم افزار TriboScope3 برای به دست آوردن دادهها استفاده شد.

۲-۲- روش کار

کریستوبالیت به روش عملیات حرارتی تهیه شد [۹]. رزین مربوط به لاک همراه با ۳٪ وزنی افزودنیهای سیلیس توسط آسیاب گلوله ای آزمایشگاهی مخلوط شد. زمان بهینه آسیاب کردن توسط گریندومتر مشخص شد، به طوری که زمانی که تقریباً بیشتر از ۹۰٪ ذرات زیر دانه بندی ۱۰ میکرون بودند به عنوان زمان بهینه آسیاب انتخاب شد. بررسی رفتار رئومتر در حالتی که هاردنر به لاک اضافه نشده است انجام شد. بعد از افزودن هاردنر فیلمها توسط فیلم کش روی شیشه و فلز اعمال شد. ضخامت فیلمها ۱۲۰ μm انتخاب شد. لاک مصرفی هوا خشک بود که نمونهها در هوای آزاد به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند. انجام آزمونها بعد از ۴۸ ساعت صورت گرفت.

۳- نتایج و بحث

اندازه ذرات نمونه کریستوبالیت با میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) بررسی شد. نتیجه این بررسیها نشان داد که ابعاد ذرات کریستوبالیت در حد نانو می باشد [۹].

تغییرات گرانروی بر حسب میزان برش برای رزین پلی یورتان در حضور سه نوع سیلیکا به تفکیک بررسی شد که تغییرات رفتار رئولوژیکی در شکل های ۱ تا ۳ ارائه شده است. در همه نمودارها واحد گرانروی Pa.s و واحد سرعت برشی s⁻¹ است.

- 1- Transmission electron microscope
- 2- Differential scanning calorimetry
- 3-Scanning electron microscope
- 4- Atomic force microscope
- 5- Metalkem

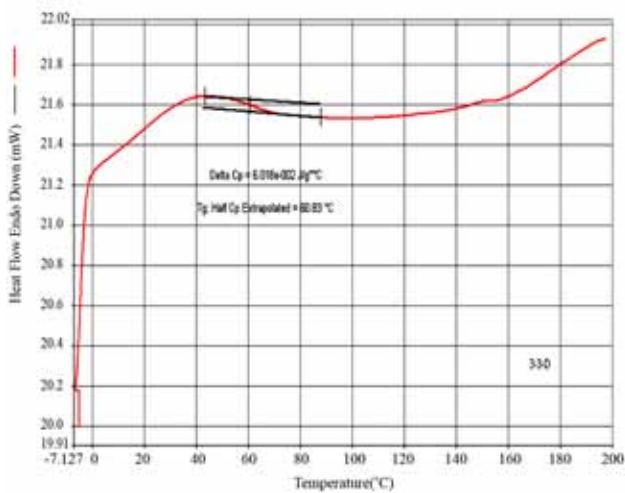
بررسی تغییرات گرانروی از این نظر حائز اهمیت است که بر خواص مختلف از جمله پایداری ذرات در مرحله نگهداری و همچنین شره کردن در مرحله اعمال ماده پوششی اثرگذار است.

همان طور که در نمودارهای گرانروی بر حسب سرعت برشی دیده می‌شود در مورد رزین حاوی نمونه C و کریستوبالیت رفتار نیوتنی در سرعت‌های بالا و متوسط دیده می‌شود و در سرعت‌های برشی خیلی پایین رفتار کمی برش روان^۱ است که این میزان در مقایسه با نمونه حاوی افزودنی A کمتر است که دلیل این امر می‌تواند به آگریز بودن ذرات نمونه A و برهمکنش‌های فیزیکی بین سطح ذرات و ماتریس پلیمری مربوط باشد که باعث اختلاف رفتار رئولوژیکی با نمونه‌های آبدوست می‌شود.

افزایش گرانروی در سرعت‌های برشی پایین منجر به بهبود پایداری خواهد شد که در مورد نمونه‌های حاوی نانوذرات رخ داده است. در سرعت‌های برشی بالا نیز چنانچه افزایش گرانروی صورت پذیرد منجر به کاهش شره خواهد شد که این مورد نیز در نمونه‌های حاوی نانوذرات نسبت به نمونه لاک معمولی مشاهده شده است.

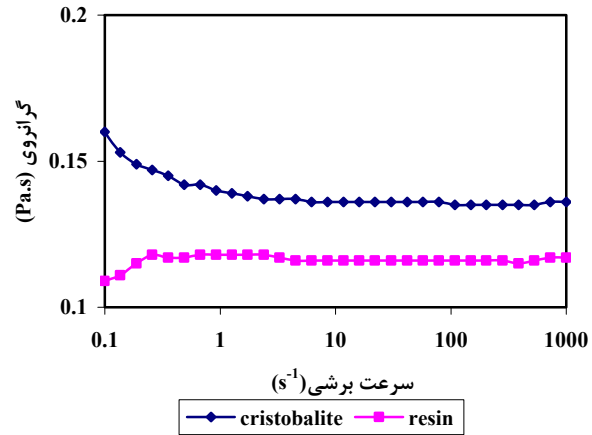
شکل ۴ نمونه‌ای از منحنی دمای انتقال شیشه نمونه A را نشان می‌دهد.

شکل ۵ نتایج مربوط به Tg را برای لاک فاقد افزودنی و لاک‌های حاوی افزودنی نشان می‌دهد.

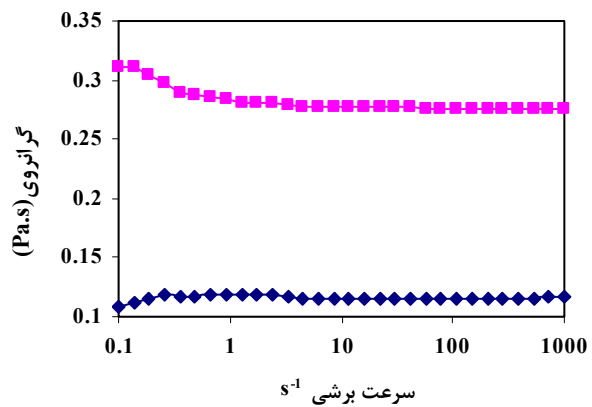


شکل ۴: گرمانگاشت روشی تفاضلی (DSC) لاک حاوی سیلیس A.

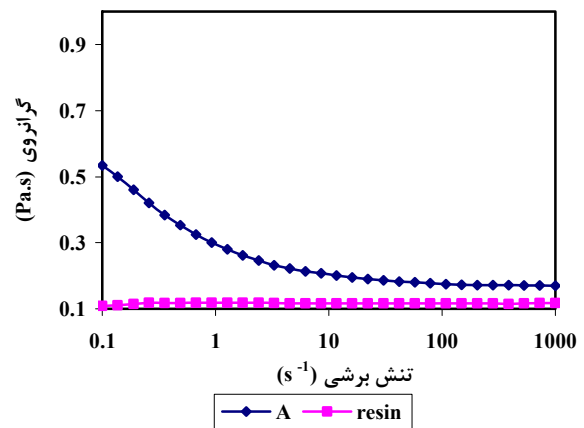
1- Shear thinning



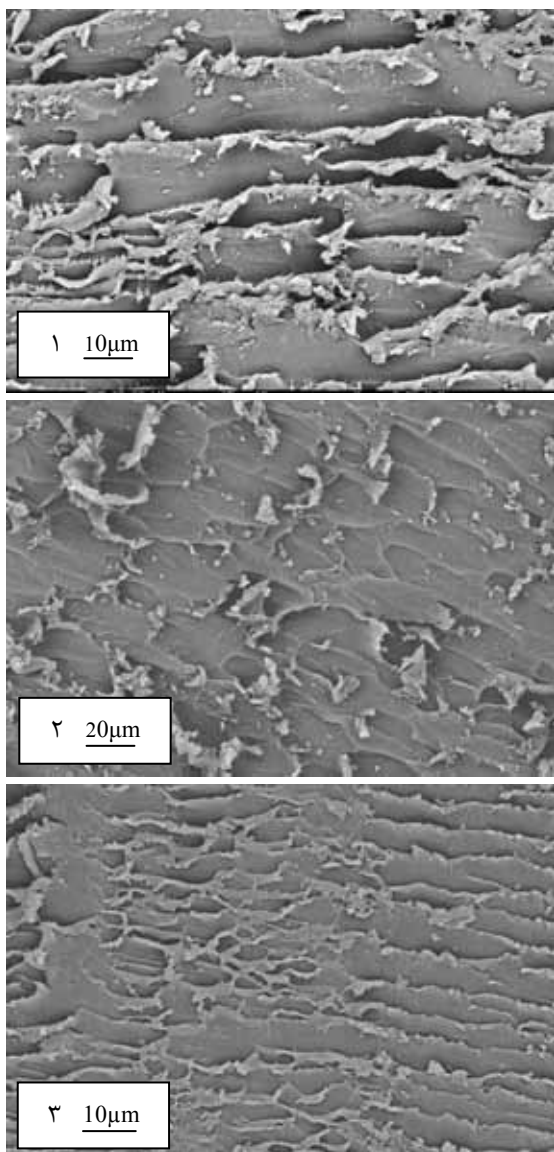
شکل ۱: تغییرات گرانروی بر حسب سرعت برشی لاک پلی‌پورتان و لاک حاوی ۳٪ افزودنی نانوکریستوبالیت.



شکل ۲: تغییرات گرانروی بر حسب سرعت برشی لاک پلی‌پورتان و لاک حاوی ۳٪ افزودنی C.



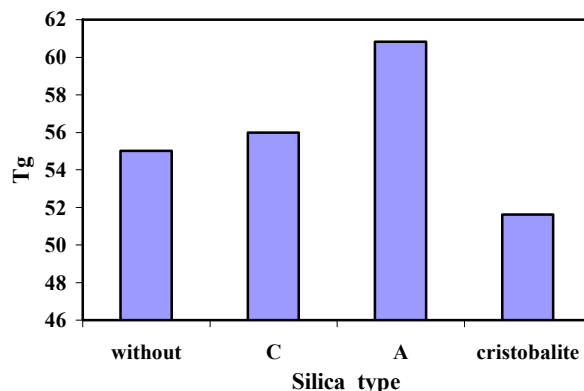
شکل ۳: تغییرات گرانروی بر حسب سرعت برشی لاک پلی‌پورتان و لاک حاوی ۳٪ افزودنی A.



شکل ۶: تصویر میکروسکوپی (SEM) سطح شکست لاک حاوی کریستوبالیت (۱)، لاک فاقد افزودنی (۲) و لاک حاوی افزودنی C (۳).

همان طور که شکل ۵ نشان می‌دهد در نمونه‌های حاوی ذرات سیلیکا دمای Tg افزایش پیدا کرده است که می‌تواند مربوط به حضور ذرات سخت سیلیس در زمینه پلیمری باشد. در مورد نمونه حاوی کریستوبالیت این عدد کاهش پیدا کرده است که احتمالاً به دلیل انجام برخی واکنش‌های گروه‌های سطحی مربوط به کریستوبالیت (گروه‌های هیدروکسیل) با گروه‌های ایزوسیانات عامل پخت و دخالت آن‌ها در واکنش‌های پخت و نهایتاً پخت ناقص این نمونه لاک در مقایسه با سایر نمونه‌ها باشد.

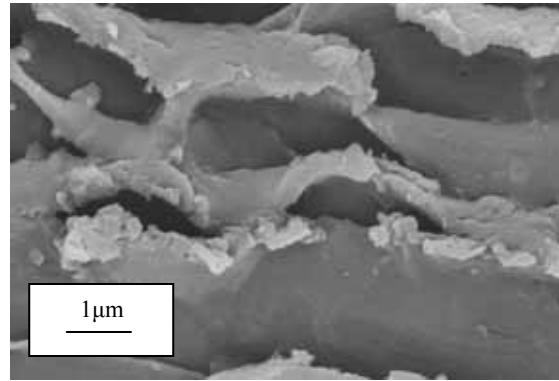
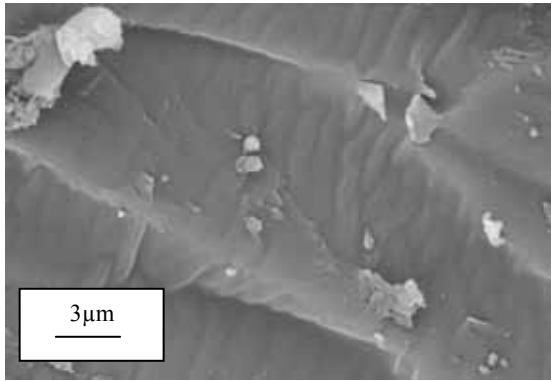
مشاهدات میکروسکوپی SEM مربوط به سطح و مقطع شکست است. توزیع ذرات در برخی نقاط سطح به صورت توده‌ای از ذرات ترکیب است. در سطح مقطع شکست هم توزیع ذرات حالت یکنواختی ندارد. همان طور که ملاحظه می‌شود نمونه‌های حاوی افزودنی از سطح شکست بیشتری برخوردار هستند، یعنی جهت ایجاد شکست در این نمونه‌ها انرژی بیشتری صرف شده است. نتایج مربوط به سختی برای برخی نمونه‌ها انجام شد که نتایج مربوط در شکل‌های ۸ تا ۱۰ مشاهده می‌شود. طول خراش در همه نمونه‌ها ۴ میکرون می‌باشد.



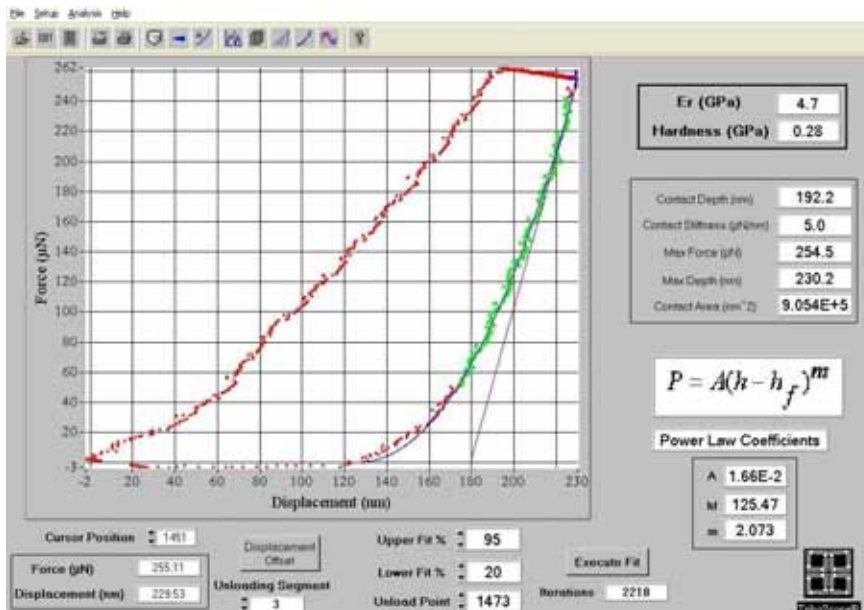
شکل ۵: نتایج مربوط به آزمون DSC.

جدول ۵: نتایج مربوط به سختی و برخی عوامل دیگر برای برخی نمونه‌ها.

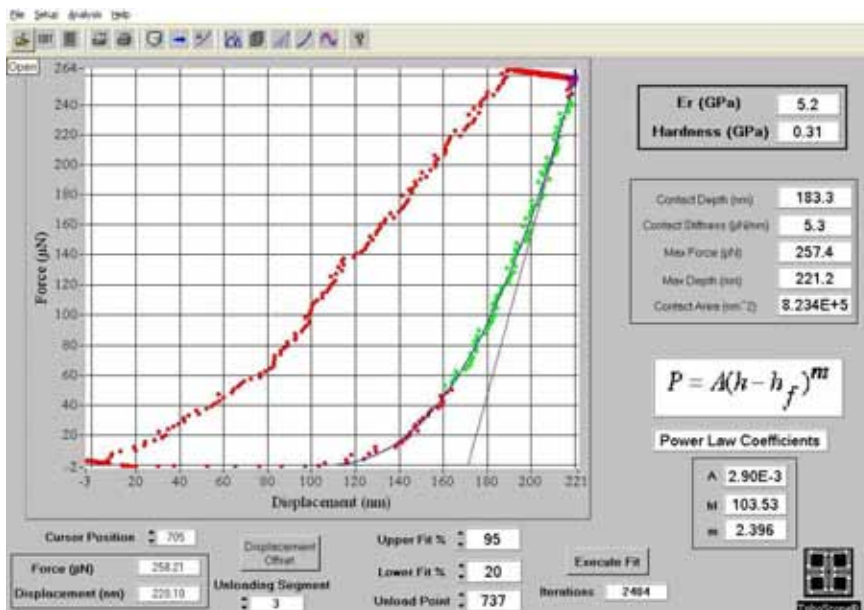
لاک حاوی سیلیس C	لاک حاوی کریستوبالیت	لاک فاقد افزودنی	
۵,۴	۵,۲	۴,۷	مدول کاهش یافته (الاستیک) (GPa)
۱۴۴,۲	۱۴۳,۷	۱۴۰	نیروی لازم جهت ایجاد خراش ۴ میکرونی (µN)
۲۲۴	۲۴۹	۲۶۴	میزان فرورفتگی در اثر اعمال نیروی ۲۵۰ میکرونیوتنی (nm)
۰,۳۲	۰,۳۱	۰,۲۸	سختی (GPa)
۱۷۰	۱۷۱	۱۸۰	تغییر شکل پلاستیک (nm)
۲۱۸	۲۲۰	۲۳۰	تغییر شکل کلی (nm)



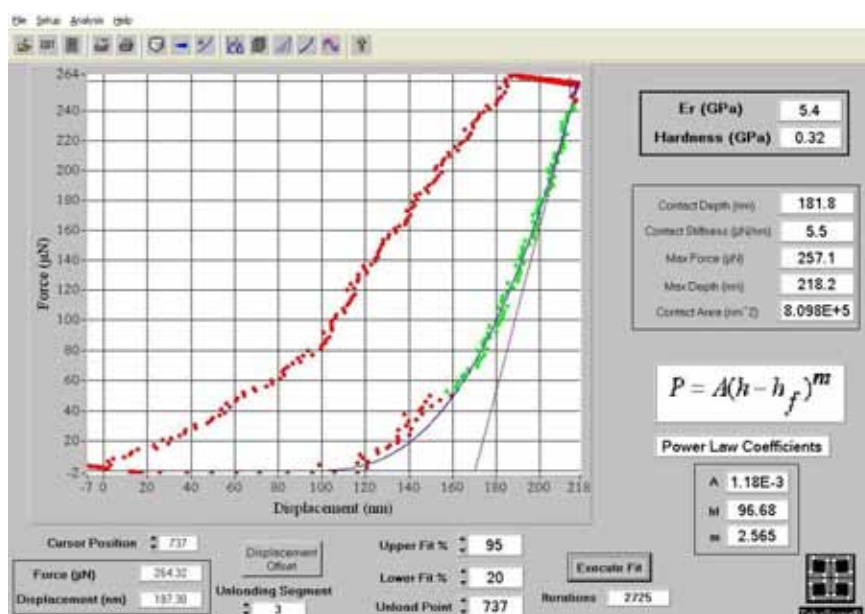
شکل ۷: تصویر میکروسکوپی (SEM) سطح شکست لاک حاوی افزودنی C (راست) و لاک فاقد افزودنی (شکل سمت چپ).



شکل ۸: نتایج تغییر شکل پلاستیک و سختی بعد از اعمال نیرو برای نمونه لاک فاقد افزودنی.

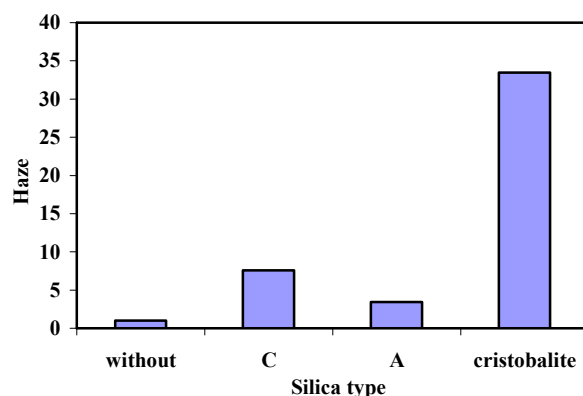


شکل ۹: نتایج تغییر شکل پلاستیک و سختی بعد از اعمال نیرو برای نمونه لاک حاوی نانو کریستوبالیت.



شکل ۱۰: نتایج تغییر شکل پلاستیک و سختی بعد از اعمال نیرو برای نمونه لاک حاوی افزودنی C.

دانه‌بندی در حد زیر ۱۰۰ نانومتر را داشته است ولی احتمالاً به دلیل آگلومره شدن و چسبیدن ذرات به هم و توزیع نامناسب ذره غیر آلی در داخل زمینه پلیمری بدترین نتیجه را در این آزمون در مقایسه با دیگر نمونه‌ها داشته است که می‌تواند به ویژگی سطحی این نمونه در کنار انجام برخی واکنش‌ها بین فاز پلیمری و غیرآلی مربوط باشد. نتیجه این آزمون برای نمونه A که نمونه اصلاح شده آبگریز بود نشان می‌دهد که پراکنش ذرات معدنی در فاز آلی به طور همگن‌تری انجام شده است.



شکل ۱۱: نتایج مربوط به مه‌گونی.

با استفاده از دستگاه نانو فروروی، پروب دستگاه در نمونه فرو رفته و تغییرات نیرو - جابجایی در بخش اول (منحنی رفت) در شکل‌های ۸-۱۰ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش نانو ذرات میزان تغییر شکل پلاستیک کاهش می‌یابد، یعنی بخش بیشتری از تغییر شکل ایجاد شده در اثر برداشتن نیرو باز یافت می‌شود. نتایج مربوط به سختی نشان می‌دهد که افزودنی‌های سیلیس سختی را بهبود بخشیده‌اند، یعنی با اعمال نیروی تقریباً مساوی عمق نفوذ بعد از افزودن پرکننده کمتر شده است. دلیل این امر می‌تواند به حضور ذرات سخت معدنی در داخل زمینه مربوط باشد که به دلیل داشتن خواص مکانیکی بهتر در مقایسه با حالتی که لاک فاقد افزودنی معدنی بود میزان فرورفتگی کاهش یافته است که همین امر باعث کم شدن مقدار تغییر شکل الاستیک و پلاستیک در نمونه‌های حاوی افزودنی شده است.

نتایج مربوط به میزان مه‌گونی نمونه‌ها در حضور پرکننده‌های مختلف سیلیکا در شکل ۱۱ آمده است. نتایج شکل ۱۱ نشان می‌دهد که با افزودن ذرات سیلیکا به لاک میزان نور عبوری کاهش یافته است به عبارتی میزان نور انتشار یافته افزایش پیدا کرده است و فیلم کدرتر شده است. این کدری در مورد نمونه‌های مختلف متغیر است. هر چقدر نمونه نور بیشتری پراکنده کند میزان مه‌گونی آن بیشتر است به این معنی که در اثر عدم پراکنش مناسب ذرات نانوسیلیس در لاک میزان انتشار نور افزایش یافته و مه‌گونی که در واقع کدر شدن لاک است افزایش می‌یابد. این نتیجه در مورد نمونه لاک حاوی کریستوبالیت مشخص است. نمونه حاوی کریستوبالیت با اینکه

نمونه حاوی کریستوبالیت که دمای انتقال شیشه کاهش یافته است احتمالاً به دلیل انجام برخی واکنش‌ها بین ذره با رزین می‌باشد که واکنش پخت را مختل کرده و دمای Tg را کاهش داده است. عدد سختی در دستگاه اثرگذار نانومتری در حالی که از نانوذرات استفاده شده است افزایش و عمق خراش در حضور ذرات افزودنی کمتر شده است که دلیل افزایش سختی بیشتر به دلیل داشتن عدد سختی بالای نانوذرات می‌باشد.

۴- نتیجه‌گیری

در مورد نمودارهای گرانی بر حسب سرعت برشی برای رزین حاوی کریستوبالیت و نمونه حاوی افزودنی C رفتار رئومتری تقریباً نیوتنی در سرعت‌های بالا و متوسط دیده می‌شود و در سرعت‌های برشی خیلی پایین رفتار کمی برش روان است که این میزان در مقایسه با نمونه حاوی افزودنی A کمتر است. با افزودن ذرات افزودنی به لاک به غیر از نمونه حاوی کریستوبالیت عدد Tg افزایش نشان می‌دهد که احتمالاً به دلیل حضور ذرات سخت در زمینه پلیمری می‌باشد. در مورد

۵- مراجع

1. E. Barna, B. Bommer, J. Kursteiner, A. Vital, O. Trzebiatowski, W. Koch, B. Schmid, T. Graule, Innovative, scratch proof nanocomposites for clear coat. *Composities Part A*. 36(2005), 473-480.
2. H. Hoseini Bye, The review methods synthesis nano composite $Al_2O_3-ZrO_2$, MSc Thesis. Iran Science and Technology University. (2005).
3. Nanoparticle Masterbatches Improve Scratch Resistance and UV Stability, I. Emami, Rang va Resin Bulletin. 22(1384), 23-26.
4. S. Zhou, L. Wu, J. Sun, W. Shen, The change of the properties of acrylic-based polyurethane via addition of nano-silica. *Prog. Org Coat*. 45(2002), 33-42.
5. Q. Zhang, H. Yang, Q. Fu, Kinetics-controlled compatibilization of immiscible polypropylene/polystyrene blends using nano-SiO₂ particles. *Polymer*. 45(2004), 1913-1922.
6. M. M. Jalili, S. Moradian, H. Dastmalchian, A. Karbasi, Investigating the variations in properties of 2-pack polyurethane clear coat through separate incorporation of hydrophilic and hydrophobic nano-silica. *Prog. Org. Coat*. 59(2007), 81-87.
7. G. Fettes, Automotive paints & coating, (2000), 119-122.
8. A. Rahimi, M. Mehran, Technology of fine ceramics. industry co, (1989), 103-110.
9. M. Niknam, S. Baghshahi, Z. Ranjbar, M. A. Faghilhi Sani, Preparation of nanocrystalite and its effect on some properties of two component automotive clear coats. *J. Color Sci. Tech*. 2(2008), 23-29.
10. Z. Ranjbar, The effect of nano particles on the properties of automotive coatings, Technical report. (2007).