

## Staining Behavior of an Anti-Graffiti Polyurethane Clear Coating against Accelerated Weathering Test

A. Mohammad Rabea<sup>1</sup>, M. Mohseni\*<sup>1</sup>, S.M. Mirabedini<sup>2</sup>

1. Department of Polymer Engineering and Color Technology, Amirkabir University of Technology,

P.O. Box: 15875-4413, Tehran, Iran

2. Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14185-458, Tehran, Iran

Received 1 February 2010, accepted 3 October 2010

### ABSTRACT

A permanent anti-graffiti clear polyurethane coating, using a silicone additive, was prepared and studied. Various techniques, such as contact angle measurements and EDX were employed to characterize and investigate the surface properties of the coatings. The results revealed that with inclusion of silicon additive to clear coating, according to Wu method, surface free energy was decreased from 45.13 mJ/m<sup>2</sup> for neat clear polyurethane film to 25.25 mJ/m<sup>2</sup> in a coating containing 5% additive. With inclusion of higher mole percentage of additive, surface energies remained constant as revealed by EDX technique, which was considered to be due to the excessively covered surface by silicone additive. Ageing under UV radiation revealed that the inclusion of additive up to 5 mole percentage could improve the anti-graffiti property during the first few aging cycles. However, by increasing the number of aging cycles and higher concentration of silicone additive, the rate of degradation in coatings increased. The results showed that PU5% has the best anti-graffiti and ageing properties among other compositions.

#### Key Words:

polyurethane,  
silicone additive,  
hydrophobe,  
surface energy,  
anti-graffiti coating

(\*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: mmohseni@aut.ac.ir

## بررسی اثر لکه پذیری پوشش پلی یورتان نوشتارناپذیر در برابر شرایط جوی شتاب یافته

علی محمد ربیع<sup>۱</sup>، محسن محسنی\*<sup>۱</sup>، سید مجتبی میرعابدینی<sup>۲</sup>

۱- تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، صندوق پستی ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵

۲- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۴۵۸-۱۴۱۸۵

دریافت: ۸۸/۱۷/۱۲، پذیرش: ۸۹/۷/۱۱

### چکیده

در این پژوهش، تهیه نوعی پوشش نوشتارناپذیر دائمی بر پایه رزین پلی یورتان با استفاده از افزودنی سیلیکونی بررسی شده است. از روش‌های مختلفی مانند اندازه‌گیری انرژی سطحی و EDX به منظور شناسایی و بررسی ویژگی‌های سطح نمونه‌های تهیه شده استفاده شده است. نتایج نشان می‌دهد، با وارد کردن افزودنی سیلیکونی به پوشش، انرژی سطحی آن براساس روش Wu کاهش می‌یابد و از  $45/13 \text{ mJ/m}^2$  در فیلم پلی یورتان بدون افزودنی به  $25/25 \text{ mJ/m}^2$  در فیلم شامل ۵ درصد مولی افزودنی سیلیکونی می‌رسد و با جای‌گزینی بیشتر افزودنی تقریباً ثابت می‌ماند. با استفاده از روش EDX مشخص شده است، در نمونه‌های حاوی بیش از ۵٪ مولی افزودنی به علت سیرشدن سطح فیلم پلی یورتان از افزودنی سیلیکونی، انرژی سطحی تقریباً ثابت می‌ماند. نتایج آزمون پیرسازی در شرایط جوی شتاب‌یافته نمونه‌ها نشان می‌دهد، وجود افزودنی سیلیکونی تا غلظت ۵٪ مولی در چرخه‌های اولیه فرسایش موجب بهبود عملکرد فیلم پوشش در برابر دست‌نوشته می‌شود، ولی با افزایش تعداد چرخه‌های پیرسازی و هم‌چنین غلظت بیشتر افزودنی سیلیکونی، سرعت تخریب آن بیشتر می‌شود. نتایج نشان می‌دهد، بهترین خواص نوشتارناپذیری همراه با دوام مناسب در شرایط محیطی شتاب یافته در غلظت ۵٪ مولی افزودنی به دست می‌آید.

#### واژه‌های کلیدی

پلی یورتان،

افزودنی سیلیکونی،

آب گریز،

انرژی سطحی،

پوشش نوشتارناپذیر

\* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

mmohseni@aut.ac.ir

## مقدمه

امروزه پاک کردن دست نوشته‌ها (graffiti) از روی دیوارها در مکان‌های عمومی هزینه زیادی را به شهرداری‌ها و بخش خصوصی تحمیل می‌کند [۱،۲]. بنابراین، چنان‌چه بتوان با استفاده از پوشش‌ها، خواص سطحی را طوری تغییر داد که دیگر پذیرای مواد آلاینده و دست‌نوشته‌ها نباشد، افزون بر بهبود چهره مناظر عمومی شهری، بسیاری از هزینه‌های پاک‌سازی و تمیز کردن مناظر شهری کاهش می‌یابد. فکر ایجاد پوشش‌هایی با انرژی سطحی کم و با خاصیت نوشتارناپذیری بادوام، بسیار مورد توجه است [۳]. برای این منظور، پوشش نوشتارناپذیر باید خاصیت نفوذناپذیری (چگالی اتصالات عرضی بسیار زیاد) یا قابلیت چسبندگی ضعیف و نچسب بودن (انرژی سطحی کم) داشته باشد. از آن‌جا که دست‌یابی به چگالی اتصالات عرضی بسیار زیاد اغلب مشکل است و موجب کاهش خواصی از قبیل انعطاف‌پذیری پوشش می‌شود، کاهش انرژی سطحی پوشش با استفاده از ترکیبات مختلف از قبیل پلی‌سیلوکسان یا فلئورها مورد توجه قرار گرفته است.

به علت خواص مناسب مکانیکی، جوی و نوری رزین‌های پلی‌یورتانی آلیفاتیک [۴]، اغلب پوشش‌های نوشتارناپذیر از این نوع رزین‌ها تهیه می‌شوند. اصلاح و کاهش انرژی سطحی پلی‌یورتان‌ها با وارد کردن واحدهای سیلیکونی ترکیب پلی‌سیلوکسان در زنجیر اصلی پلی‌یورتان انجام می‌شود. بدین ترتیب، ترکیب حاصل به طور هم‌زمان دارای خواص رزین پلی‌یورتان از قبیل انعطاف‌پذیری مناسب، مقاومت جوی و نوری خوب و انرژی سطحی کم پلی‌سیلوکسان است [۵-۷]. به علت ماهیت غیرقطبی و انرژی سطحی بسیار کم ترکیبات سیلیکونی، هنگامی که از آنها در زنجیرهای پلی‌یورتان استفاده می‌شود، تمایل به جدایش فاز و مهاجرت به سطح اتفاق افتاده و انرژی سطحی فیلم پلی‌یورتان کاهش می‌یابد.

Feng و همکاران [۸] مجموعه‌ای از پلی‌یورتان‌های اصلاح شده با پلی‌سیلوکسان، بر پایه ۴،۲ - تولوئن دی‌ایزوسیانات (TDI)، دی‌هیدروکسی بوتیل دی‌متیل سیلوکسان (DHPDMS)، پلی‌تترامتیلن گلیکول و ۴،۱ - بوتان دی‌ال (BDO) تهیه و اثر مقدار DHPDMS را روی خواص فیلم‌نهایی بررسی کرده‌اند. مشخص شده است، با افزایش درصد DHPDMS تا ۵٪ وزنی، زاویه تماس آب زیاد می‌شود.

این پژوهشگران خاصیت مزبور را به مهاجرت مولکول‌های پلی‌سیلوکسان به سطح، به علت انرژی سطحی کمتر نسبت داده‌اند. در مقادیر بیشتر از ۵٪ وزنی، به دلیل محدودیت برای مهاجرت سیلوکسان مهاجر شده در زنجیرهای پلی‌یورتان و سیر شدن سطح فیلم از DHPDMS، زاویه تماس آب ثابت می‌شود. هم‌چنین آنها نشان داده‌اند، با افزایش دما

تا ۵۰°C زاویه تماس آب روی تمام سطوح بررسی شده افزایش می‌یابد. دلیل این امر را می‌توان به مهاجرت سریع‌تر و بهتر DHPDMS به سطح دانست. به عبارت دیگر با افزایش دما، انرژی جنبشی و متعاقب آن تحرک زنجیرهای پلی‌یورتان افزایش می‌یابد و در نتیجه جزء سیلیکونی به سطح فیلم راحت‌تر مهاجرت می‌کند. در این حالت، مهاجرت بخش‌های سیلیکونی در لایه‌های عمیق‌تر به وسیله حرکات زنجیر اصلی محدود می‌شود. مشاهده شده است، هر قدر غلظت DHPDMS در ترکیب بیشتر باشد، شانس مهاجرت جزء سیلیکونی به سطح بیشتر شده و در نتیجه، زاویه تماس حداکثر در دمای کمتری به دست می‌آید. با توجه به این که از کاربردهای اصلی این نوع پوشش‌ها، کاربری در مکان‌های عمومی و فضاهای باز است، مقاومت جوی مناسب برای این پوشش‌ها از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. در بررسی‌های به عمل آمده مشخص شد، مطالعات جامعی در این باره و نقش مواد افزودنی بر عملکرد پوشش‌های نوشتارناپذیر در شرایط پیرسازی انجام نشده است. بنابراین در پژوهش حاضر، اثر مواد افزودنی بر خواص سطحی و هم‌چنین عملکرد پوشش در شرایط پیرسازی جوی شتاب یافته مطالعه و بررسی شده است.

## تجربی

### مواد

برای تهیه پوشش‌های نوشتارناپذیر از نوعی پلی‌ال‌آکرلیکی با درصد هیدروکسیل ۴/۵ در حالت جامد، با نام تجاری Uracrone CY433 از شرکت DSM و پلی‌ایزوسیانات دارای ۱۶/۵±۰/۵ درصد ایزوسیانات در حالت محلول با نام تجاری Desmodure N75 از شرکت Bayer استفاده شد. هم‌چنین، پلی‌آکرلیک اصلاح شده سیلیکونی با وزن متوسط مولکولی ۱۵۰۰۰ g/mol، به عنوان افزودنی کاهنده انرژی سطحی با نام تجاری Silclean3700، از شرکت BYK به کار گرفته شد.

### دستگاه‌ها

دستگاه اندازه‌گیری زاویه تماس مدل KRUSS G2/G40، برای تعیین انرژی سطحی نمونه‌ها و دستگاه شناساگر عناصر (EDX) مدل Inca Operator برای بررسی پراکنش عنصر سیلیکون در سطح نمونه به کار گرفته شد. محورهای رنگی با دستگاه رنگ‌سنج از شرکت Hunter Lab مدل Scan XE Plus Mini اندازه‌گیری شد. شرایط جوی شتاب یافته با استفاده از دستگاه Weather-o-meter از شرکت Q-Panel مدل QUV-Spray شبیه‌سازی شد.

## روش‌ها

## تهیه نمونه‌ها

برای تهیه نمونه‌های آزمون، مقادیر ۲، ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد مولی از پلی‌ال با افزودنی سیلیکونی جای‌گزین و سپس به مدت ۱۵ min به وسیله هم‌زن مکانیکی با سرعت متوسط مخلوط شد. دو نمونه شاهد، یکی پلی‌ال بدون افزودنی و دیگری نمونه‌ای که به طور کامل با افزودنی جای‌گزین شده بود (استفاده از افزودنی به عنوان رزین) نیز تهیه شد. برای تهیه فیلم از نمونه‌های آزمون، مقدار لازم از دی‌ایزوسیانات با رعایت نسبت مولی ۱:۱/۲ از -OH:-NCO- به مخلوط‌ها اضافه و سپس به مدت ۱۵ min به کمک هم‌زن با سرعت کم مخلوط شدند. نمونه‌های آزمون با استفاده از فیلم کش BYK-Gardner با ضخامت فیلم تر  $60 \mu\text{m}$  (در نمونه شامل ۱۰۰٪ افزودنی سیلیکونی این ضخامت  $120 \mu\text{m}$  بود) روی صفحات شیشه‌ای چربی‌گیری شده، اعمال شد. سپس، نمونه‌ها در شرایط محیطی به مدت یک هفته قرار گرفتند تا فیلم جامد آنها تشکیل شود [۹-۱۱]. در جدول ۱، ترکیب درصد مولی ترکیبات موجود در نمونه‌های آزمون آورده شده است.

ضخامت متوسط فیلم‌های خشک شده حدود  $35 \pm 5 \mu\text{m}$  اندازه‌گیری شد. نمونه‌ها براساس تعداد مول پلی‌ال جای‌گزین شده با افزودنی کدگذاری شدند. برای مثال، PU2٪ نشان‌دهنده جای‌گزینی ۲٪ مول از پلی‌ال با افزودنی است. بنابراین، کدگذاری نمونه‌های آزمون به ترتیب PU0٪ (پلی‌یورتان بدون افزودنی)، PU2٪، PU5٪، PU10٪، PU15٪ و PU100٪ انجام شد.

## تعیین مشخصات

برای تعیین انرژی سطحی نمونه‌های آزمون، ابتدا زوایای تماس مایعات

جدول ۱ - ترکیب درصد مولی ترکیبات موجود در هر نمونه.

نمونه	Desmodure N75 (mol %)	Uracrone CY433 (mol %)	Silclean 3700 (mol %)
PU0%	۷۲	۱	-
PU2%	۷۲	۰/۹۸	۰/۰۲
PU5%	۷۲	۰/۹۵	۰/۰۵
PU10%	۷۲	۰/۹	۰/۱
PU15%	۷۲	۰/۸۵	۰/۱۵
PU100%	۷۲	-	۱

مختلف، شامل آب، دی‌یدومتان و بنزیل‌الکل با مقادیر کشش سطحی درج شده در جدول ۲، با استفاده از دستگاه اندازه‌گیری زاویه تماس، براساس استاندارد ASTM D 724 اندازه‌گیری شدند. این آزمون برای هر مایع پنج مرتبه تکرار و سپس متوسط آنها منظور شد.

برای بررسی نحوه پراکنش مواد افزودنی در سطح، از دستگاه EDX استفاده شد. با ایجاد لایه‌ای نازک از طلا روی سطح، نمونه‌ها آماده‌سازی و سپس پوشش سطح برای شناسایی و تعیین پراکنش عنصر Si انجام شد.

برای بررسی نحوه و تعیین سرعت پیرسازی نمونه‌ها، از دستگاه آزمون شرایط جوی شتاب‌یافته شده (QUV) استفاده شد. بدین ترتیب، ابتدا مربعی با ابعاد  $4 \times 4 \text{ cm}$  از سطح نمونه‌های آزمون با مازیک سیاه (استدالر آلمان) علامت‌گذاری و به مدت ۱۵۰ h در دستگاه QUV مطابق با استاندارد ASTM D 4587 قرار داده شد. آزمون QUV در چرخه‌های زیر انجام شد:

- ۴ h تابش پرتوهای UVA با طول موج  $340 \text{ nm}$ ، شدت  $0.89 \text{ W/m}^2$  و دمای  $60^\circ\text{C}$  و

- ۴ h در دمای  $50^\circ\text{C}$  و شرایط رطوبت نسبی  $100\% \text{ RH}$  (میعان).

پس از آزمون، علامت‌های روی سطح با دستمال کاغذی خشک پاک و سپس محورهای رنگی ( $a^*$ ،  $b^*$  و  $L$ ) و تغییرات آنها ( $\Delta E$ ) در زاویه  $10^\circ$  درجه و نور D65 اندازه‌گیری شد. روند علامت‌گذاری در مکان قبلی، قرارگیری در کابین QUV به مدت ۱۵۰ h، پاک کردن سطح و اندازه‌گیری داده‌های رنگی ( $\Delta E$ ) شش مرتبه تکرار شد.

## نتایج و بحث

مقادیر مربوط به زوایای تماس مایعات مختلف (متوسط پنج اندازه‌گیری صحیح) روی سطح نمونه‌های آزمون در جدول ۳ آورده شده است.

جدول ۲ - مقادیر کشش سطحی کل و اجزای قطبی و غیرقطبی مایعات استفاده شده در محاسبه انرژی سطحی نمونه‌ها [۱۲].

مایعات	کشش سطحی (dyne/cm)	
	جزء قطبی	جزء غیرقطبی
آب	۵۷۰	۲۷۸
دی‌یدومتان	۰/۰	۵۰/۸
بنزیل‌الکل	۱۷۴	۲۸۶
کل	۷۲/۸	۴۷۰

جدول ۳- زوایای تماس مایعات مختلف روی سطح نمونه‌ها.

نمونه	آب	دی‌یدومتان	بنزیل‌الکل
PU0%	۸۷/۱	۴۷/۷	-*
PU2%	۱۰۰/۹	۷۲	۵۷/۴
PU5%	۱۰۳/۷	۷۵/۷	۶۳/۲
PU10%	۱۰۳/۷	۷۸/۴	۶۴/۳
PU15%	۱۰۴/۱	۷۶/۷	۶۳/۶
PU100%	۱۰۶/۶	۷۷/۳	۷۷/۲

\* به دلیل تر شدن و پخش کامل بنزیل‌الکل، اندازه‌گیری زاویه تماس امکان‌پذیر نبود.

همان‌طور که در جدول ۳ مشاهده می‌شود، با افزایش درصد افزودنی، زوایای تماس تمام مایعات افزایش می‌یابد. این امر می‌تواند به علت کاهش انرژی سطحی ناشی از وجود افزودنی یا وجود افزودنی و زبر شدن سطح به طور هم‌زمان باشد [۱۲]. زیرا، براساس معادله Wenzel (معادله ۱) [۱۳]، که در آن  $\theta_w$  زاویه تماس روی سطح زبر،  $r$  پارامتر زبری سطح و  $\theta$  زاویه تماس روی سطح صاف و با شیمی سطح یکسان (زاویه Young) است، زبری سطح موجب تشدید رفتار ترشوندگی آن می‌شود. بدین ترتیب، اگر سطح آب دوست باشد، آب دوست‌تر و اگر آب‌گریز باشد، آب‌گریزتر می‌شود:

$$\cos\theta_w = r(\gamma_{sv} - \gamma_{sl}) / \gamma_{lv} = r \cos\theta \quad (1)$$

اما، تصاویر AFM و محاسبه مقادیر مختلف پارامترهای زبری [۹] نشان داد که افزایش زاویه‌های تماس تنها ناشی از تغییر شیمی سطح است و افزودن سیلیکون اثری بر زبری سطح نمونه‌ها نداشته است. هم‌چنین، با اضافه کردن افزودنی در نمونه‌های PU2% و بیشتر، زاویه تماس آب روی سطح نمونه‌ها بیشتر از ۹۰ درجه شده است، در نتیجه به این سطوح می‌توان آب‌گریز اطلاق کرد [۱۴]. علت این امر، مهاجرت افزودنی به علت وجود اختلاف در کشش سطحی آن و پلی‌ال، به سطح نمونه‌هاست. پخش کامل بنزیل‌الکل روی نمونه PU0% می‌تواند در نتیجه بیشتر بودن انرژی سطحی این نمونه از کشش سطحی بنزیل‌الکل باشد. بررسی زوایای تماس مایعات مختلف روی نمونه‌های آزمون نیز نشان می‌دهد، با جای‌گزینی افزودنی بیش از ۵٪ مول با پلی‌ال، تغییرات زوایا ناچیز می‌شود.

برای محاسبه انرژی سطحی نمونه‌های مختلف از روش Wu، معادلات (۲) و (۴) و روش Owens، معادلات (۳) و (۴)، استفاده شد:

$$\gamma_{lv}(1 + \cos\theta) = 4 \left( \frac{\gamma_{sv}^p \gamma_{lv}^p}{\gamma_{sv}^p + \gamma_{lv}^p} + \frac{\gamma_{sv}^d \gamma_{lv}^d}{\gamma_{sv}^d + \gamma_{lv}^d} \right) \quad (2)$$

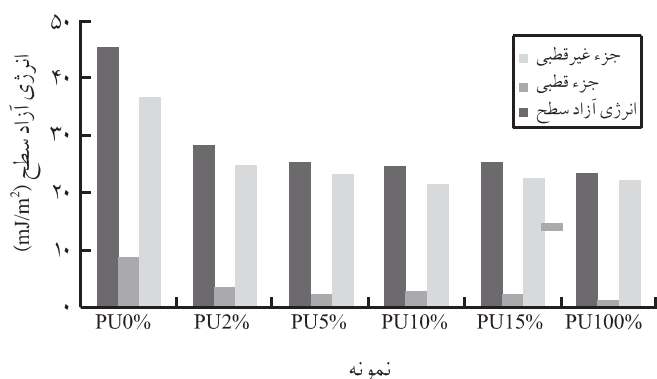
$$\gamma_{lv}(1 + \cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_{sv}^p \gamma_{lv}^p} + 2\sqrt{\gamma_{sv}^d \gamma_{lv}^d} \quad (3)$$

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sv}^p + \gamma_{sv}^d \quad (4)$$

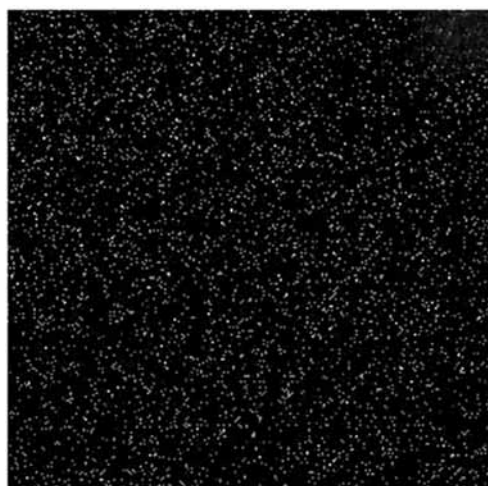
که در آن،  $\gamma_{lv}$  کشش سطحی مایع به کار رفته،  $\theta$  زاویه تماس مایع روی سطح  $\gamma_{sv}^p$ ، جزء قطبی انرژی سطحی سطحی بررسی شده،  $\gamma_{lv}^p$  جزء قطبی کشش سطحی مایع،  $\gamma_{sv}^d$  جزء پخش انرژی سطحی سطح،  $\gamma_{lv}^d$  جزء پخش کشش سطحی مایع و  $\gamma_{sv}$  انرژی سطحی سطح است.

انرژی سطحی نمونه‌های مختلف و جزءهای قطبی و پخش آن محاسبه و نتایج آن در شکل ۱ (مربوط به معادله Wu) و شکل ۲ (مربوط به معادله Owens) نشان داده شده است.

نتایج تعیین انرژی سطحی نشان می‌دهد، با جای‌گزینی ۲٪ مول افزودنی، انرژی سطحی نمونه کاهش قابل توجهی می‌یابد. با جای‌گزینی بیشتر درصد افزودنی، سرعت کاهش انرژی سطحی کمتر می‌شود، به طوری که برای نمونه‌های حاوی ۵٪ مولی افزودنی و بیشتر، تغییرات انرژی سطحی ناچیز است. علت ثابت شدن انرژی سطحی را می‌توان به سیر شدن سطح پوشش از افزودنی سیلیکونی در نمونه‌های حاوی ۵٪ مول افزودنی و بیشتر مربوط دانست (در ادامه به کمک آزمون EDX و به دست آوردن تصویر پراکندگی سیلیکون در سطح این مسئله بررسی شده است). مقایسه انرژی‌های سطحی محاسبه شده به روش‌های Wu و Owens (شکل ۳) نشان می‌دهد، در هر دو روش روند یکسانی مشاهده می‌شود. اگر چه مقادیر انرژی سطحی محاسبه شده به

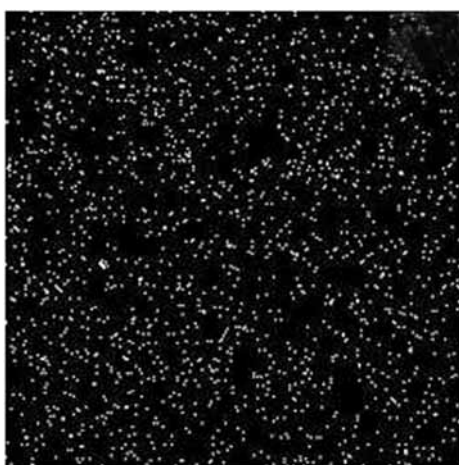


شکل ۱- انرژی سطحی نمونه‌ها، محاسبه شده به روش Wu.



70µm Si Ka1

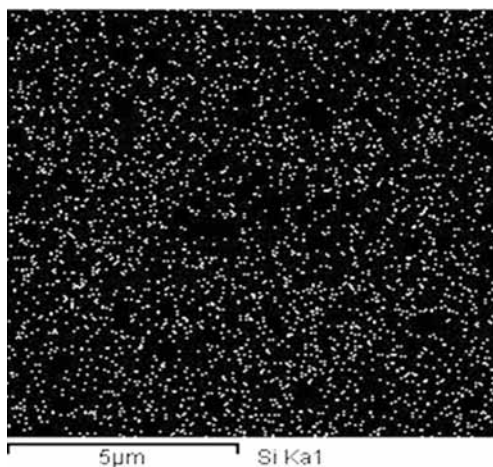
(الف)



70µm Si Ka1

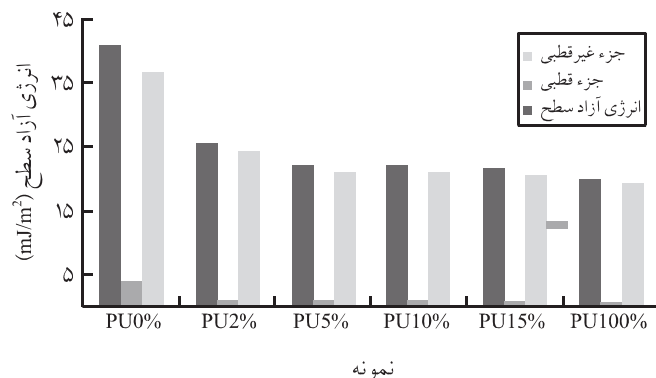
(ب)

شکل ۴ - تصاویر پراکندگی سیلیکون در سطح: (الف) PU5% و (ب) PU10%.



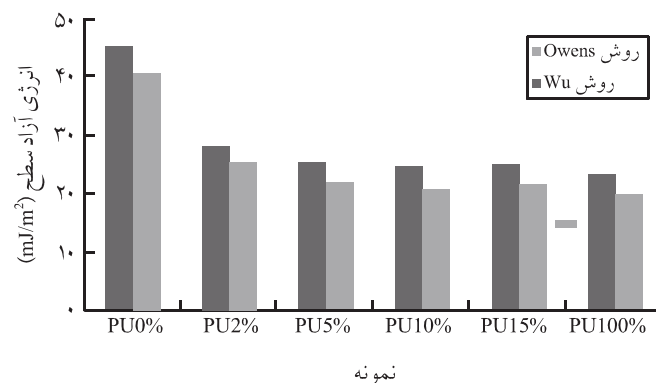
5µm Si Ka1

شکل ۵ - تصویر توزیع سیلیکون در سطح مقطع عرضی نمونه PU10%.



شکل ۲ - انرژی سطحی نمونه‌ها، محاسبه شده به روش Owens.

روش Wu کمی بیشتر از مقدار نمونه معادل به روش Owens است. چگونگی پراکنش سیلیکون در سطح نمونه‌های شامل ۵ و ۱۰٪ مولی افزودنی سیلیکونی جای‌گزین شده با پلی‌ال، که از آزمون EDX به دست آمده، در شکل ۴ نشان داده شده است. چنانچه در شکل ۴ مشاهده می‌شود، تجمع سیلیکون در سطح نمونه‌های PU5% و PU10% وجود دارد که این سیلیکون به طور یکنواخت در سطح نمونه‌ها پراکنده شده است. هم‌چنین، تصویر توزیع سیلیکون در سطح مقطع عرضی نمونه (شکل ۵) نشان می‌دهد، در نمونه PU5% تجمع افزودنی سیلیکونی در توده نمونه وجود ندارد. ولی، در نمونه PU10% تجمع افزودنی سیلیکونی در توده نمونه مشاهده می‌شود [۹]. با توجه به عدم وجود سیلیکون در سطح مقطع عرضی نمونه PU5% و وجود سیلیکون در سطح مقطع عرضی (توده) نمونه PU10%، این‌طور استدلال می‌شود، در غلظت حدود ۵٪ مول جای‌گزینی افزودنی سیلیکونی، سطح نمونه از ترکیبات سیلیکونی سیر می‌شود. اضافه شدن



شکل ۳ - مقایسه انرژی سطحی نمونه‌ها به دست آمده با روش‌های Owens و Wu.

جدول ۴ - مشخصات رنگی سطح نمونه‌ها پس از هر مرحله پاک کردن دست نوشته.

چرخه							نمونه	اطلاعات رنگی
۶	۵	۴	۳	۲	۱	۰		
۵۸/۵۷	۶۷/۸۴	۶۲/۰۷	۶۲/۸	۶۴/۹۲	۶۵/۱۲	۸۸/۴۳	PU0%	L
۶۲/۱۴	۶۲/۲۷	۶۳/۸۳	۶۴/۹۲	۶۶/۳	۶۹/۲۱	۸۸/۳۷	PU2%	
۶۷/۰۱	۶۷/۹۱	۶۴/۹۶	۶۵/۸	۷۷/۲	۷۷/۱۸	۸۸/۴۳	PU5%	
۵۹/۷۲	۵۹/۸۹	۶۱/۷۴	۶۳/۳۹	۷۲/۸۱	۷۸/۶۱	۸۸/۵۴	PU10%	
۵۶/۴۶	۵۹/۰۴	۶۳/۴۱	۶۴/۹۸	۶۴/۸	۷۷/۵۴	۸۸/۶۳	PU15%	
۴۸/۳۴	۵۷/۰۱	۵۲/۶۷	۵۴/۶۹	۵۶/۷	۷۷/۴۳	۸۸/۴۹	PU100%	
-۵/۴۷	-۵/۲۷	-۵/۴۲	-۵/۴۶	-۵/۲۹	-۵/۴۲	-۲/۷۳	PU0%	a*
-۵/۴	-۵/۴۳	-۵/۲۵	-۵/۱۲	-۵/۱۸	-۵/۰۴	-۲/۷۱	PU2%	
-۶/۰۸	-۶/۰۴	-۵/۷۸	-۵/۸۹	-۵	-۴/۵۲	-۲/۶۷	PU5%	
-۴/۹۶	-۵/۰۸	-۵/۰۶	-۴/۹۱	-۳/۸۱	-۳/۲۲	-۲/۷۳	PU10%	
-۵/۰۵	-۴/۹۴	-۴/۶۲	-۴/۵۲	-۴/۶۱	-۳/۲۴	-۲/۶۶	PU15%	
-۴/۸۳	-۴/۶۹	-۴/۹	-۴/۵۷	-۵/۰۴	-۳/۰۴	-۲/۵۵	PU100%	
-۸/۱۹	-۷/۴۶	-۷/۴۵	-۷/۴	-۷	-۶/۹۸	۷/۴۸	PU0%	b*
-۶/۹	-۶/۸۷	-۶/۶۱	-۶/۲۸	-۵/۸۲	-۵/۳۱	۷/۲۴	PU2%	
-۷/۱۱	-۶/۹	-۶/۰۶	-۶/۰۲	-۴/۱۱	-۲/۶۴	۷/۲۵	PU5%	
-۷/۳۳	-۷/۳	-۶/۹۴	-۶/۵۱	-۳/۸۵	-۲/۱۶	۷/۳۲	PU10%	
-۸/۰۲	-۷/۴۱	-۶/۴	-۵/۹۳	-۵/۹	-۲/۴	۷/۲۵	PU15%	
-۹/۹۳	-۹/۴۳	-۹/۲۴	-۸/۷۸	-۸/۳۲	-۲/۵۹	۷/۲۴	PU100%	

(۱) بدون دست نوشته.

پوشش‌ها، اختلاف رنگ ( $\Delta E$ ) بین هر چرخه نسبت به چرخه صفر (حالت بدون دست نوشته) در شکل ۶ آورده شده است.

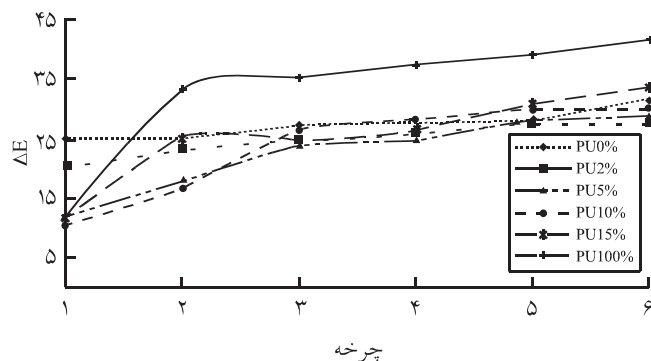
شکل ۶ نشان می‌دهد، اگرچه پس از چرخه اول، بیشترین تغییر رنگ مربوط به نمونه 0% PU است. اما با افزایش تعداد چرخه‌ها، سرعت تغییرات فام برای نمونه‌های دارای افزودنی بیشتر می‌شود، به طوری که تغییر رنگ برای نمونه 10% PU پس از چرخه ۴، برای نمونه 15% PU پس از چرخه ۵ و برای نمونه 100% PU پس از چرخه ۲، بیشتر از پلی‌یورتان بدون افزودنی (0% PU) شده است. به طور کلی، تخریب در شرایط جوی شتاب‌یافته، نقطه ضعف مشترک تمام مشتقات بر پایه سیلیکون خطی و حلقوی است که این مسئله توسط Graiver و همکاران [۱۵] نیز بررسی شده است. در این پژوهش اشاره شده است،

بیشتر غلظت افزودنی، اثر قابل توجهی بر پراکندگی آن در سطح ندارد و بیشتر در توده نمونه باقی می‌ماند. این مسئله موجب افزایش گره‌خوردگی فیزیکی در سامانه و افزایش مدول کشسانی نمونه‌ها در ناحیه کشسان می‌شود. نتایج آزمون تجزیه مکانیکی - گرمایی دینامیکی (DMTA) نیز این مسئله را ثابت کرده است [۹،۱۱]. هم‌چنین می‌توان نتیجه گرفت، افزودنی سیلیکونی به سطح نمونه‌ها مهاجرت کرده است و با توجه به کمتر بودن انرژی سطحی سیلیکون نسبت به جزء پلی‌یورتان، این مهاجرت باعث کاهش انرژی سطحی نمونه‌ها شده است. از آن جا که اضافه کردن بیش از ۵٪ از افزودنی سیلیکونی اثری بر چگونگی پراکندگی آن در سطح نمونه‌ها ندارد، انرژی سطحی نمونه‌ها در نمونه‌های شامل ۵٪ مولی از افزودنی سیلیکونی و بیشتر تقریباً ثابت است. انجام آزمون Pull off به علت عدم چسبندگی استوانه‌های دستگاه به سطح مقدور نشد و استوانه‌ها از روی سطح پوشش جدا می‌شدند. این مسئله نیز تأییدی بر کم بودن انرژی سطحی نمونه‌ها به علت مهاجرت جزء افزودنی به سطح است. افزون بر این، از آن جا که نمونه‌ها روی سطح شیشه تهیه می‌شدند که سطحی قطبی است، بنابراین تمایل به جهت‌گیری بخش‌های قطبی پوشش (بخش‌های غنی از پیوندهای یورتانی) به سمت شیشه وجود دارد. در باره فصل مشترک پوشش و هوا نیز می‌توان گفت، به علت غیرقطبی بودن هوا، تمایل به غنی شدن سطح با جزء غیرقطبی (جزء سیلیکونی در نمونه‌های شامل افزودنی) وجود دارد. از این رو، چون زنجیرهای سیلیکونی انعطاف‌پذیری بیشتری دارند، این جهت‌گیری‌ها می‌تواند راحت‌تر و کامل‌تر انجام شود. به طوری که بررسی انرژی سطحی پشت فیلم‌های آزاد تهیه شده از روی سطح شیشه حاکی از زیاد بودن انرژی سطحی آنهاست و مایعات مختلف (آب، دی‌اکسید متان و بنزین الکل) آنها را به طور کامل تر می‌کردند، به نحوی که خواندن زاویه تماس و محاسبه انرژی سطحی مقدور نبود. به منظور شبیه‌سازی عملکرد پوشش در محیط طبیعی و طی چرخه‌های مختلف ایجاد دست نوشته روی سطح و تمیز کردن آنها، از آزمون QUV استفاده شد. نتایج رنگ‌سنجی پس از ۶ مرتبه تکرار علامت‌گذاری، شرایط QUV و تمیز کردن برای نمونه‌های آزمون در جدول ۴ آورده شده است (در این جدول چرخه صفر مربوط به اطلاعات رنگی سطح نمونه‌ها پیش از اعمال دست نوشته روی آنهاست).

همان‌طور که در جدول ۴ مشاهده می‌شود، روشنایی نمونه‌ها پس از هر مرحله کاهش می‌یابد و هم‌چنین  $a^*$  به سمت اعداد منفی‌تر (سبزتر) و  $b^*$  نیز، که در ابتدا شامل اعداد مثبت کوچک بوده است (زرد کم‌رنگ)، به سمت اعداد منفی (آبی‌تر) می‌رود. به منظور ارزیابی بهتر از عملکرد

## نتیجه‌گیری

زوایای تماس مایعات مختلف با اضافه کردن افزودنی سیلیکونی افزایش یافته و در غلظت ۵٪ مول افزودنی جای‌گزین شده با پلی‌ال به علت سیر شدن سطح از بخش سیلیکونی، جای‌گزینی بیشتر پلی‌ال با افزودنی، اثر چندانی بر تغییر انرژی سطحی ندارد. با توجه به نتایج آزمون EDX و تصاویر پراکنش و پویش عنصر Si در سطح نمونه‌ها و وجود سیلیکون در سطح می‌توان نتیجه گرفت، جزء سیلیکونی افزودنی به سطح نمونه‌ها مهاجرت کرده است و با توجه به کمتر بودن انرژی سطحی سیلیکون نسبت به پلی‌یورتان، این مهاجرت باعث کاهش انرژی سطحی نمونه‌ها شده است. بررسی پیرسازی نمونه‌ها در برابر دست نوشته، حاکی از بهبود عملکرد نمونه‌های شامل افزودنی سیلیکونی در چرخه‌های اولیه فرسایش است. با افزایش تعداد چرخه‌ها و درصد افزودنی، سرعت عملکرد در اثر قرار گرفتن در شرایط جوی شتاب‌یافته کاهش چشم‌گیری می‌یابد که احتمالاً ناشی از تخریب افزودنی سیلیکونی است.



شکل ۶ - اختلاف رنگ ( $\Delta E$ ) هر نمونه در هر چرخه نسبت به حالت بدون دست نوشته.

برای تخریب پوشش‌های بر پایه سیلیکون وجود رطوبت، اکسیژن و انرژی ضروری است. بنابراین، از آن‌جا که در دستگاه QUV، اکسیژن، رطوبت و انرژی (پرتوهای فرابنفش) به طور هم‌زمان وجود دارد، محدود کردن نفوذ رطوبت و اکسیژن (با ایجاد مانع به وسیله نانوذرات صفحه‌ای) و نیز جذب بخشی از انرژی فرابنفش (با استفاده از جاذب‌های پرتوهای فرابنفش) به شرط آن که تغییری در رنگ و شفافیت نمونه‌ها ایجاد نشود، احتمالاً بتواند به بهبود عملکرد این روکش‌ها کمک کند.

## مراجع

- Maty J., Anti-graffiti Coatings: Taking Aim against Tagging, *J. Arch. Coat.*, **4**, 18-26, 2007.
- Zielink A., Durability: Rules of the Graffiti Game, *J. Arch. Coat.*, **4**, 29-34, 2007.
- Scheerder J., Visscher N., Nabuurs T., and Overbeek A., Novel, Water-based Fluorinated Polymers with Excellent Antigrffiti Properties, *J. Coat. Technol. Res.*, **2**, 617-625, 2005.
- Chattopadhyay D.K. and Raju K.V.S.N., Structural Engineering of Polyurethane Coatings for High Performance Application, *Prog. Polym. Sci.*, **32**, 352-418, 2007.
- Liao S.K., Jang S.C., and Lin M.F., Phase Behavior and Mechanical Properties of Siloxane-Urethane Copolymer, *J. Polym. Res.*, **12**, 103-112, 2005.
- Kayaman-Apohan N., Demirci R., Cakir M., and Gungor A., UV Curable Interpenetrating Polymer Networks based on Acrylate/Vinylether Functionalized Urethane Oligomers, *Radiat. Phys. Chem.*, **73**, 254-262, 2005.
- Su T., Wang G.Y., Xu X.D., and Hu C.P., Preparation and Properties of Waterborne Polyurethane Consisting of Fluorinated Siloxane Units, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **44**, 3365-3373, 2006.
- Feng L., Zhang X., Dai J., Ge Z., Chao J., and Bai C., Synthesis and Surface Properties of Polyurethane Modified by Polysiloxane, *Front. Chem. China*, **3**, 1-5, 2008.
- Mohammad Rabea A., Mohseni M., and Mirabedini S.M., Investigating the Anti-Graffiti Properties of a Polyurethane Clear Coat Containing a Silicone Modified Polyacrylate Additive, *J. Coat. Technol. Res.*, (Submitted), 2010.
- Mohammad Rabea A., Mohseni M., and Mirabedini S.M., An Attempt to Study the Cleanability of a Polyurethane Coating in the Presence of a Silicone Modified Polyacrylate Additive, *3<sup>rd</sup> International Color and Coating Congress (ICCC)*, Iran, 16-18 November 2009.
- Mohammad Rabea A., Mohseni M., and Mirabedini S.M., A Study of Staining Behavior of a Polyurethane Coating Containing an Anti-Graffiti Additive Using Optical Parameters, *9<sup>th</sup>*



- International Seminar on Polymer Science and Technology (ISPST)*, Iran, 17-21, October 2009.
12. Hikita M., Tanaka K., Nakamura T., Kajiyama T., and Takahara A., Super-Liquid-Repellent Surfaces Prepared by Colloidal Silica Nanoparticles Covered with Fluoroalkyl Groups, *Langmuir*, **21**, 7299-7302, 2005.
13. Wenzel R.N., Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water, *Ind. Eng. Chem.*, **28**, 988-994, 1936.
14. Adamson A.W., *Physical Chemistry of Surfaces*, John Wiley and Sons, New York, 1990.
15. Graiver D., Farminer K.W., and Narayan R., A Review of the Fate and Effects of Silicones in the Environment, *Polym. Environ.*, **11**, 129-136, 2003.