

## A Study of UV Resistance of a Water-based Polyurethane Lacquer Containing Nano Ceria

A. Saadat-Monfared and M. Mohseni\*

Department of Polymer and Color Engineering, Amirkabir University of Technology,  
P.O. Box: 15875-4413, Tehran, Iran

Received 1 February 2010, accepted 26 February 2011

### ABSTRACT

Cerium oxide (Ceria) nano particle, as photodegradation prevention agent was studied in water-based polyurethane clear coat systems. Polyurethane coatings show superior weathering resistance compared with acrylic-melamine systems. However, any chemical change has detrimental effects on the property profile of PU coatings. Coatings containing various amounts of cerium oxide nanoparticles were prepared and their weathering resistance was evaluated using simulated UV cabinet. To this end the extent and mechanism of degradation was studied utilizing UV-Vis and FTIR-ATR spectroscopy as well as DMTA analysis. The results revealed that Ceria nano particles with concentration of 1.44 % (wt) absorb beyond 92.5% of UV light of UV-B region and showed an efficiency of 2000 times as of organic UV absorbers.

#### Key Words:

ceria nanoparticle,  
ultraviolet, polyurethane,  
photodegradation,  
weathering resistance

(\* )To whom correspondence should be addressed.

E-mail: [mmohseni@aut.ac.ir](mailto:mmohseni@aut.ac.ir)

## بررسی مقاومت لاک پلی یورتان پایه آبی در برابر پرتو فرابنفش در مجاورت نانوسریم اکسید

آرش سعادت منفرد، محسن محسنی\*

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

دریافت: ۸۸۱۷۱۲، پذیرش: ۸۹۱۲۷

### چکیده

تخریب نوری پلیمرها سبب افت خواص مکانیکی، اپتیکی و مقاومت‌های شیمیایی آنها می‌شود. در پوشش‌های سطح، تخریب در اثر پرتو فرابنفش، رطوبت، دما و عوامل زیستی سبب ترک‌خوردگی و نیز زردی می‌شود. از این رو، در حفاظت از پلیمرهای مصنوعی و طبیعی سعی می‌شود، تا موادی به کار رود که با ساز و کاری مانع از تخریب پوشش و حتی زیرآیند آن شود. در این پژوهش، اثر نانو سریم اکسید (سریا) در جلوگیری از تخریب نوری پوشش‌های شفاف پلی‌یورتان پایه آبی بررسی شده است. پوشش‌های شفاف پلی‌یورتان پایه آبی با مقادیر مختلف نانوسریم اکسید (۱/۴۴-۰ درصد وزنی بر پایه مقدار رزین جامد) تهیه و به کمک دستگاه QUV، مقاومت جوی آنها ارزیابی شده است. تجزیه دینامیکی - گرمایی به همراه آزمون‌های نوری و طیف‌سنجی FTIR-ATR برای بررسی ساز و کار و مقدار تخریب این پوشش‌ها و همچنین اثر نانوذرات در جلوگیری از تخریب انجام شده است. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد، نانوسریا با غلظت ۱/۴۴ درصد وزنی در پوشش بیش از ۹۲/۵ درصد از پرتو فرابنفش محدوده UV-B را جذب می‌کند. این نانوذرات با قابلیت جذب بسیار زیاد پرتو فرابنفش سبب کاهش تخریب و کاهش افت گروه‌های C-H و N-H در سامانه می‌شوند. سرعت از دست رفتن قدرت جذب پرتو فرابنفش نانوسریا در فیلم در مقایسه با فیلم‌های حاوی جاذب‌های آلی حاکی از قابلیت حدود ۲۰۰ برابر این ترکیب در مقایسه با ترکیبات آلی جاذب فرابنفش است.

### واژه‌های کلیدی

نانو ذرات سریا،  
پرتو فرابنفش، پلی‌یورتان،  
تخریب نوری،  
مقاومت جوی

\* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

## مقدمه

پرتو فرابنفش با محدوده طیفی ۱۰۰-۴۰۰ nm حدود ۵ درصد از کل تابش‌هایی را تشکیل می‌دهد که به سطح زمین می‌رسد. این تابش آثار تخریبی روی پلیمرهای مصنوعی و طبیعی مانند پوست انسان دارد. دلیل اصلی تخریب این پلیمرها جذب پرتو UV از نور خورشید با انرژی حدود ۳۰۰-۴۵۰ kJ/mol است [۱]. از دیدگاه پوشش‌های آلی بخش مهم پرتو فرابنفش، UV-B با محدوده طول موج ۲۸۰-۳۱۵ nm است. این اهمیت بدین دلیل است که انرژی زیاد این محدوده، انرژی مورد نیاز برای شکست پیوندهای شیمیایی آلی را تأمین کرده و منجر به تخریب پوشش می‌شود (جدول ۱).

از این رو، در حفاظت از پلیمرهای مصنوعی و طبیعی تلاش بر این است تا از موادی استفاده شود که با سازوکاری مانع از تخریب پوشش و حتی زیرآیند آن شوند. این مواد به دو گروه کلی پایدارکننده‌های نوری آمینی (hindered amine light stabilizer, HALS) و جاذب‌های پرتو فرابنفش دسته‌بندی می‌شوند.

پایدارکننده‌های نوری مشتقات تترامیل‌پی‌پریدین (Piperidine) هستند که با گیرانداختن رادیکال‌های تولید شده در اثر فرایند تخریب مانع از ادامه تخریب نورشیمیایی پوشش می‌شوند. جاذب‌های فرابنفش به دو گروه کلی جاذب‌های آلی و معدنی دسته‌بندی می‌شوند. مواد جاذب آلی شامل بنزوفنون‌ها، سیانوآکریلات‌ها، اکسانیلیدها، بنزوتری‌آزول‌ها و تری‌آزین‌ها هستند که با جذب پرتو فرابنفش، تهییج الکترونی و تبدیل به رادیکال مانع از رسیدن پرتو فرابنفش به پوشش و در نتیجه جلوگیری از تخریب آن می‌شوند. ضعف اصلی پایدارکننده‌های نوری و ترکیبات آلی جاذب فرابنفش طول عمر کوتاه این مواد ناشی از تبدیل شدن به رادیکال است. ضمن این که مواد مزبور دارای مشکلات ناسازگاری با پلیمرهای مختلف و داشتن پیک جذب در یک ناحیه طیفی محدود از فرابنفش هستند. در حالی که مواد جاذب معدنی به دلیل بازگشت به حالت الکترونی پایه خود پس از تهییج الکترونی در اثر جذب پرتو فرابنفش، طول عمر زیاد در پوشش دارند.

جدول ۱ - طول موج‌های بحرانی شکسته شدن برخی پیوندها [۲].

پیوند	طول موج (nm)
C-C	۳۴۶/۱
S-H	۳۴۴/۵
N-H	۳۳۶/۴
C-O	۳۳۴/۴
C-H	۲۸۹/۷

ضمن آن که افزون بر سازگاری با انواع مختلف پلیمرها، به جای پیک جذب در یک ناحیه طیفی محدود دارای محدوده جذبی گسترده پس از لبه جذب (UV-absorption edge) خود هستند. مهم‌ترین این ترکیبات شامل تیتانیم دی‌اکسید، اکسیدهای سیلیسیم، آهن، روی و سریم‌اند. لبه جذب نانوتیتانیم دی‌اکسید حدود طول موج ۳۷۵ nm است. بدین ترتیب و با در نظر گرفتن شکاف انرژی (band gap) ۳/۲۶ eV و ۳/۰۶ eV به ترتیب برای نانو تیتانیم دی‌اکسید آناتاز و روتایل، این نانو ذره جاذب UV-A به شمار می‌رود.

Allen و همکاران در پژوهشی پایداری شیمیایی رنگ‌های آکرلیکی پایه آبی با سطوح مختلفی از نانوتیتانیم دی‌اکسید روتیل و آناتاز اصلاح شده را بررسی کرده‌اند [۳]. آنها رفتار نانوتیتانیم دی‌اکسید روتیل و آناتاز اصلاح سطحی شده در جلوگیری از تخریب نورشیمیایی پوشش‌های شفاف خودرو بر پایه پلی‌یورتان‌های پایه حلالی در اثر تابش پرتو فرابنفش را با ترکیبات آلی جاذب فرابنفش و پایدارکننده‌های نوری مقایسه کرده و مشاهده کردند، با استفاده از ۱ درصد وزنی نانوتیتانیم دی‌اکسید روتیل، از نقطه نظر اندازه‌گیری‌های تغییر رنگ، ماده آلی جاذب نسبت به نانو تیتانیم دی‌اکسید روتیل برتری دارد. ولی، در درصد‌های بیشتر از نانوتیتانیم دی‌اکسید روتیل، پایداری رنگ حاصل از کاربرد نانوتیتانیم دی‌اکسید روتیل با ماده آلی جاذب فرابنفش برابری می‌کند. این در حالی است که آنها مشاهده کردند، با جذب پرتو فرابنفش در نانو تیتانیم دی‌اکسید آناتاز به دلیل ایجاد مقدار قابل توجهی جفت الکترون - حفره، این ترکیب به عنوان یک حساس‌کننده نوری عمل کرده و سبب تخریب بیشتر پوشش می‌شود [۳].

روی اکسید با شکاف انرژی ۳-۳/۲ eV به عنوان جاذب UV-A بسیار مناسب محسوب می‌شود. نانوروی اکسید نیز مانند نانوتیتانیم دی‌اکسید خاصیت نورکاتالیزوری زیاد دارد. از این رو، برای بهینه‌سازی خواص جذب فرابنفش باید سطح را اصلاح و آماده‌سازی کرد. این اصلاح سطحی به دو نوع پیوندزنی سطحی و استری شدن دسته‌بندی می‌شود [۴]. در پژوهشی Katangur و همکاران، جلوگیری از تخریب نوری الیاف کولار را با استفاده از نانوذرات روی اکسید با اندازه ذرات ۷۰-۱۵۰ nm بررسی کردند [۱]. آنها الیاف کولار را به کمک لایه شفاف آکرلیکی با ضخامت خشک ۲۰ μm که حاوی ۵ درصد نانوتیتانیم دی‌اکسید و نانوروی اکسید بود، پوشش داده و آنها را در معرض تابش فرابنفش قرار دادند. پس از حدود ۱۷۰ h قرار گرفتن در معرض پرتو فرابنفش، الیاف پوشش داده شده استحکام کششی را تا ۹۵ درصد مقدار اولیه آن حفظ کردند. این در حالی است که الیاف بدون پوشش در همان شرایط فقط ۶۷ درصد استحکام کششی را حفظ کردند [۱].

سریم اکسید به عنوان تنها جاذب معدنی فرابنفش در محدوده UV-B

در حالی است که حتی فعالیت نورکاتالیزوری نانوسریم دوپه شده با روی بسیار کمتر از تیتانیوم دی‌اکسید است [۱۴].

در این مقاله، پوشش‌های شفاف بر پایه پلی‌یورتان دوجزیی پایه آبی همراه با نانوسریم اکسید و تخریب نوری آنها مطالعه شده است. با توجه به محدوده و لبه جذب فرابنفش و نیز سهولت بازگشت به وضعیت‌های الکترونی پایه از بین مواد جاذب پرتو فرابنفش، نانوذرات سریم اکسید انتخاب شد، هم‌چنین، با توجه به عملکرد بهتر لاک‌های پلی‌یورتانی در مقایسه با لاک‌های آکرلیک ملامینی از لحاظ مقاومت جوی، مقاومت خوردگی و ویژگی‌های بصری از این لاک‌ها به عنوان پوشش شفاف استفاده شد. آزمون‌های پراکندگی نور ایستا و پویا (DLS و SLS)، پراکندگی نوترون در زوایای کوچک (SANS)، رنگ‌سنجی، DMTA و طیف‌سنجی UV-Vis و FTIR-ATR به کار گرفته شده است.

## تجربی

### مواد

از رزین پلی‌ال پلی‌آکریلات پراکنشی Bayhydrol A - 145 تولید شرکت Bayer به عنوان جزء پلی‌ال، از پلی‌ایزوسیانات آب‌دوست Easaqua X M 502 تولید شرکت Perstorp، که ساختار آن بر اساس HDI است، به عنوان سخت‌کننده، از نانوتعلیق Nanobyk-3810 تولید شرکت BYK، ۱۸ درصد وزنی در آب با اندازه ذرات ۱۰ nm به عنوان جاذب پرتو فرابنفش و برای اصلاح سطحی و پایدار کردن نانوذرات در محمل پلی‌یورتانی قلبایی از پلی‌اتیلن گلیکول فسفن دار استفاده شد. پلی‌اکسی آلکن فسفن دار شده به کار رفته در این پژوهش دارای ساختار اختصاصی پلی‌اکسی (۲،۱ - اتان دی‌ال) - آلفا - ۳ - فسفنوپروپیل امگا - هیدروکسیل یا ۳ - فسفنوالکل اتوکسیلات - 10EO تولیدی شرکت Rhodia بود که در این مقاله با عنوان PEG فسفن دار یا PPEG نامیده می‌شود.

### دستگاه‌ها

شبیه‌سازی شرایط جوی با استفاده از دستگاه Weatherometer QUV Spray-Accelerated ساخت شرکت Q-Lab و آزمون طیف‌سنجی UV-Vis با طیف‌سنج مدل Cary 100 انجام شد. نمونه‌های فیلم‌های آزاد (پیش و پس از QUV) با طیف‌سنج FTIR-ATR مدل Bomem ارزیابی شدند. صفحات شیشه‌ای حاوی پوشش پیش و پس از QUV رنگ‌سنجی شدند. این آزمون با دستگاه

دارای ضریب شکست نور ۲/۲۲ و سختی مناسب (۶ mohs) است. این اکسید معدنی کاربردهای مهمی در زمینه کاتالیزور واکنش‌های شیمیایی، پیل‌های سوختی، کاربردهای الکتروشیمیایی، نورشیمیایی و علوم مواد دارد [۵،۶]. در پایدارترین حالت فازی، سریم اکسید ساختار بلوری نوع فلوریت  $Fm3m$  دارد که در آن کاتیون فلز با هشت اتم اکسیژن احاطه شده است [۶،۷]. شکاف انرژی سریم اکسید خالص در حالت توده، حدود ۵eV است [۸،۹]. ولی، نقص بلور یا ناخالصی‌ها می‌تواند آن را به یک نیمه‌رسانای مناسب (n-type semiconductor) تبدیل کند [۴].

مقادیر گزارش شده برای شکاف انرژی نانوسریم اکسید بسته به اندازه ذره آن در محدوده ۳/۳ - ۳/۶ eV است [۱۰،۱۱]. لبه جذب پرتو فرابنفش نانوسریم به طور عمومی حدود طول موج ۳۵۰ nm است. نانوسریم به عنوان جاذب عالی فرابنفش به شمار می‌رود و برخلاف نانوتیتانیوم دی‌اکسید و نانوروی اکسید، فعالیت نورکاتالیزوری بسیار ناچیز دارد [۱۲]. جذب شدید پرتو فرابنفش مربوط به انتقال الکترونی از تراز انرژی ۲p اکسیژن به ترازهای انرژی ۴f سریم است [۱۳].

Morimoto و همکاران در پژوهشی ایجاد پوشش جاذب فرابنفش با استفاده از نانوتیتانیوم اکسید و نانوسریم را برای شیشه‌های اتومبیل بررسی کردند [۱۳]. آنها برای این منظور پوششی دولایه که لایه داخلی آن ترکیبی از نانوسیلیکا و نانوتیتانیوم دی‌اکسید و لایه بیرونی آن ترکیبی از نانوسریم و نانوتیتانیوم دی‌اکسید بود، تهیه کردند. بدین ترتیب، شیشه به دست آمده با این پوشش دولایه دارای جذب فرابنفش بسیار مناسب بدون جذب نور مرئی و با مقاومت‌های شیمیایی و فیزیکی زیاد بود [۱۳]. آنها در این پژوهش، نسبت بهینه افزایش نانوتیتانیوم دی‌اکسید به نانوسریم را از دیدگاه مقاومت در برابر سایش خشک و گسترده‌گی جذب پرتو فرابنفش بررسی کردند. از آن جا که نانوتیتانیوم دی‌اکسید سبب افزایش گسترده‌گی جذب طیف فرابنفش می‌شود، افزایش درصد تیتانیوم دی‌اکسید سودمند است. این در حالی است که افزایش درصد نانوتیتانیوم دی‌اکسید یا به عبارتی کاهش درصد نانوسریم سبب کاهش مقاومت در برابر سایش خشک می‌شود [۱۳]. دلیل این موضوع مقاومت زیاد نانوسریم در برابر سایش است که با کاهش آن مقاومت در برابر سایش خشک شیشه پوشش دار کاهش می‌یابد.

Ruixing و همکاران سنتز پودر نانوسریم و نانوسریم دوپه شده حاوی روی را برای جذب پرتو فرابنفش به وسیله این نانوپودرها بررسی کردند [۱۲]. هم‌چنین، آنها فعالیت نورکاتالیزوری نانوسریم دوپه نشده و دوپه شده با روی را در اکسایش فنول بررسی کرده و متوجه شدند که فعالیت نورکاتالیزوری نانوسریم دوپه نشده کمتر است. این

نورایستا با دستگاه طیف سنج Brookhaven-BI-9000AT موجود در دانشکده مهندسی مواد دانشگاه McGill کانادا با منبع نور لیزر به طول موج ۴۸۸ nm انجام شد. زمان اندازه گیری ۳۰ s بود و برای خنک کردن نمونه ها از حمام آب استفاده شد.

آزمون پراکندگی نور پویا با دستگاه Zetasizer Nano ZS موجود در دانشکده شیمی Ecole de polytechnique کانادا انجام شد. آزمون پراکندگی نوترون در زوایای کم (SANS) به وسیله طیف سنج PAXY با طول موج ۶ Å و طول های پرتابی (فاصله نمونه از آشکارساز) ۷۳۵ و ۶۷۴ nm، برای پوشش محدوده بردار موجی  $(q) = 0.05 - 0.2 \text{ \AA}^{-1}$ ، موجود در آزمایشگاه Leon Brillouin کانادا روی نمونه فیلم های آزاد با غلظت ۷۴۴٪ از نانوذرات انجام شد. این آزمون با اندازه گیری شعاع ژیراسیون امکان بررسی نحوه توزیع نانو و پلی پراکنشی ذرات و امکان وجود تجمع نانوذرات در فیلم پخت شده را فراهم می آورد. این آزمون روی نمونه فیلم آزاد با غلظت ۷۴۴٪ از نانوذرات انجام شد که بیشترین درصد به کار رفته از آن است و احتمال وجود تجمع نانوذرات در آن بیشتر است. هم چنین، ۲ نمونه فیلم های حاوی ۳۶٪ و ۴۴٪ درصد نانوذرات به وسیله میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مورد آزمایش قرار گرفتند. تصویربرداری به وسیله میکروسکوپ عبوری Philips با شتاب ۱۲۰ kV انجام شد. نمونه های نازک از فیلم ها به وسیله دستگاه میکروتوم به باریکه های حدود ۷۰-۶۰ nm بریده شدند. برای این منظور، نمونه ها در قالب های کوچک حاوی رزین اپوکسی ۲ جزیی تعبیه شده و پس از برش روی مش های مسی قرار گرفتند.

نمونه فیلم های مختلف پخت شده به مدت ۷۰۰ h در داخل دستگاه QUV قرار داده شدند. این آزمون مطابق با استاندارد ASTM G-154 انجام شد. در آن چرخه تابش فرابنفش به مدت ۸ h در دمای ۶۰°C و چرخه چگالش به مدت ۴ h در دمای ۵۰°C انجام شد. برای این آزمون از لامپ های UVA-340 nm استفاده شد که دارای طیف تابشی ۲۹۵-۳۶۵ nm و بیشینه تابش در طول موج ۳۴۰ nm است. ارزیابی نمونه ها در بازه های زمانی ۱۵۰ h انجام شدند. آخرین بازه با طول ۲۵۰ h مورد ارزیابی قرار گرفت.

برای بررسی طیف های UV-Vis نمونه ها، فیلم های آزاد با ابعاد  $4 \times 1 \text{ cm}^2$  تهیه و داخل سلول های کوارتز با همین ابعاد گذاشته شد. کالیبره کردن دستگاه با سلول خالی از نمونه (حاوی هوا) انجام شد. این آزمایش با فواصل طول موج ۱ nm در محدوده طول موج ۲۰۰-۸۰۰ nm با سرعت پویش ۶۰۰ nm/min انجام شد.

آزمون رنگ سنجی به منظور اندازه گیری مقدار تغییر رنگ و افزایش مقدار زردی نمونه ها طی آزمون QUV با منبع نوری D65 و

DMTA انجام شد. آزمون DMTA پیش و پس از آزمون QUV با دستگاه DMA-TRITON مدل TRITEC 2000-DMA انجام شد.

## روش ها

### اصلاح سطحی نانوذرات

ابتدا اصلاح سطحی نانوذرات برای پایداری نانوتعلیق در pH های زیاد (تا ۱۰/۵) به کمک PPEG انجام شد. برای این منظور ابتدا pH محلول PPEG به کمک نیتریک اسید برابر با pH نانوذرات از پیش پراکنده شده در آب تنظیم شد. سپس، محلول های با غلظت و pH مساوی از PPEG و نانوذرات به هم اضافه شدند. در pH برابر ۷/۴ و ۲/۵ درصد وزنی از گروه های فسفن یون می شوند [۱۵، ۱۶].

برای تنظیم pH پراکنش نانوسریم اکسید - PPEG از آمونیوم هیدروکسید استفاده شد. در نهایت، این pH در مقدار ۸/۵ تنظیم و مقدار نانوذرات در این پراکنش نیز برابر مقدار اولیه یعنی ۱۸ درصد تنظیم شد.

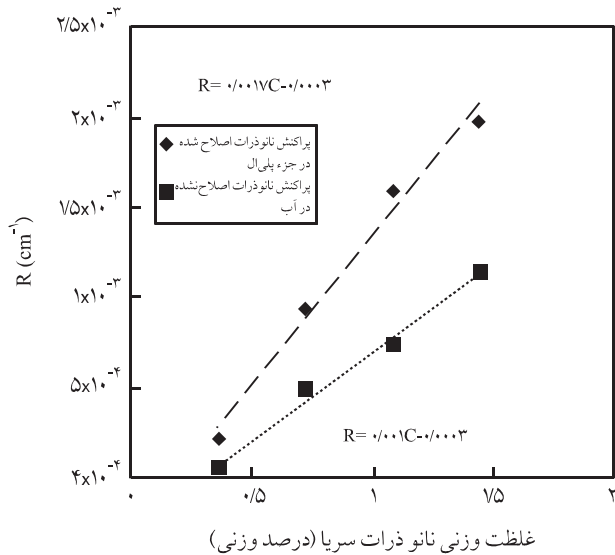
### تهیه پوشش شفاف پلی یورتان

برای تهیه نمونه های مایع ابتدا مقادیر متناسب با ۰، ۰/۳۶، ۰/۷۲، ۰/۰۸ و ۷/۴۴ درصد از نانوذرات اصلاح شده سریا بر اساس مقدار کل رزین جامد به جزء پلی ال آکرلیکی اضافه شد. سپس، این مخلوط به مدت ۱ h با سرعت ۲۰۰۰ rpm با هم زن مکانیکی هم زده شد. در پایان پراکنش های حاصل به مدت یک روز کنار گذاشته شد تا عاری از هر نوع حباب شود. پس از ۲۴ h جزء سخت کننده به جز پلی ال با نسبت NCO:OH = ۷/۲:۱ اضافه شد. این مخلوط به مدت ۵ min با سرعت ۶۰۰ rpm هم زده شد.

فیلم هایی با ضخامت تر ۹۰ mm (ضخامت خشک ۴۵ mm) حاوی درصد های مختلف نانوذرات با استفاده از فیلم کش روی صفحات شیشه ای با ابعاد ۱۵x۸ cm کشیده شد و به مدت ۱۵ min در دمای محیط، سپس ۲۵ min در دمای ۴۰°C و در نهایت ۴۸ h در دمای محیط قرار داده شدند تا فرایند پخت انجام شود. برای تهیه فیلم های آزاد، صفحات شیشه ای پوشش داده شده به مدت ۲۰ min داخل آب یون زدوده قرار داده شد. سپس، فیلم های آزاد به مدت ۲ h در دمای ۴۰°C قرار گرفتند.

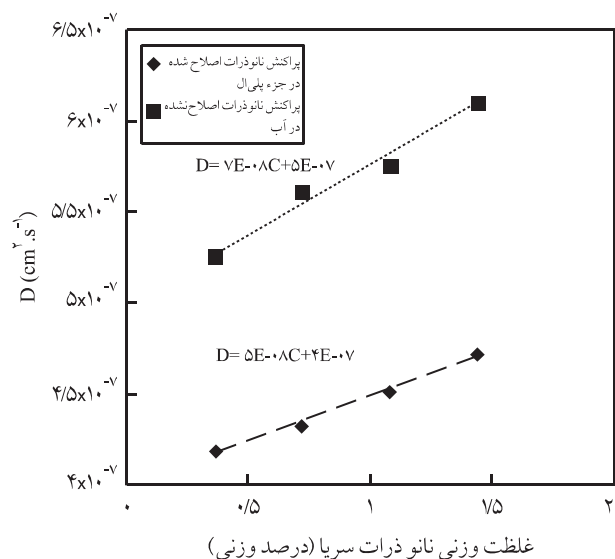
### تعیین مشخصات

آزمون پراکندگی نور ایستا و پویا برای بررسی اصلاح انجام شده روی نانوذرات برای پایداری در محیط های قلیایی، در چهار غلظت از نانوذرات روی جزء پلی ال حاوی نانوذرات انجام شد. آزمون پراکندگی



شکل ۱ - نمودار تغییرات ضریب نفوذ متقابل بر حسب غلظت نانوسریا.

که در آن  $K = 4 p^2 n^2 (dn/dc)^2 / N_A \lambda^4$  ضریب تباین پراکندگی،  $N_A$  عدد آووگادرو و  $A_2$  ضریب دوم ویریا و  $R_g$  شعاع ژیراسیون ذره انتشاردهنده هستند [۱۵]. مقدار تغییرات ضریب شکست با غلظت  $dn/dc$  با ضریب شکست سنج Bellingham & Stanley مدل RFM840 نصب شده روی دستگاه SLS در محدوده غلظتی ۰.۰۰۱-۱ درصد وزنی اندازه‌گیری شد. مقادیر  $dn/dc$  و ضرایب  $K$  برای اولیگومر، نانوذرات (Nanobyk-3810) و پراکنش نانوذرات اصلاح شده در جزء پلی‌ال در جدول ۲ آورده شده است.



شکل ۲ - کسر Rayleigh بر حسب غلظت نانوذرات.

مشاهده‌کننده استاندارد ۱۰ و با به کار بردن نمونه سفید استاندارد دستگاه در زیر صفحات شیشه‌ای انجام شد. اندازه‌گیری‌ها در سه نقطه از هر فیلم انجام و در نهایت مقادیر متوسط  $a^*$ ،  $b^*$  و  $L^*$  گزارش شدند. برای بررسی تغییرات در خواص دینامیکی - مکانیکی در اثر تخریب و اثر نانوسریا، آزمون DMTA در محدوده دمایی  $20^\circ\text{C}$  -  $50^\circ\text{C}$  با بسامد ۱Hz به روش کشش انجام شد. برای حصول اطمینان از کامل بودن واکنش پخت، بررسی روند تخریب و اثر نانوسریا در جلوگیری از تخریب، طیف‌سنجی FTIR-ATR در محدوده عدد موجی  $4000$  -  $600$   $\text{cm}^{-1}$  ارزیابی شد.

## نتایج و بحث

نانوذرات پیش پراکنده شده در آب (Nanobyk-3810) دارای  $\text{pH} = 6/5$  است. از آن جا که  $\text{pH}$  رزین پلی‌ال مورد استفاده  $\sim 3$  بود، اختلاط مستقیم نانوذرات با رزین منجر به رسوب آنی نانوذرات می‌شود. از این رو، ابتدا پایداری نانوذرات در محیط‌های قلیایی تأمین و سپس تهیه پراکنش نانوذرات در رزین انجام شد.

برای درک جذب اولیگومرها (PPEG) روی سطح نانوذرات، محلول‌های حاوی نانوذرات و PPEG به شکل تابعی از نسبت حجمی  $X$  با غلظت کلی ثابت  $C$  تهیه شدند:

$$C_{\text{CeO}_2} = \frac{cX}{1+X} \quad (1)$$

$$C_{\text{PPEG}} = \frac{c}{1+X} \quad (2)$$

نسبت‌های Rayleigh،  $R$  و قطر هیدرودینامیکی نانوذرات بر حسب غلظت نانوذرات به ترتیب در شکل‌های ۱ و ۲ رسم شدند.  $R$  از مقدار پراکندگی به دست می‌آید [۱۶، ۱۷]:

$$R(q, c) = R_{\text{std}} \frac{I(c) - I_s}{I_{\text{TOL}}} \left( \frac{n}{n_{\text{TOL}}} \right)^2 \quad (3)$$

که در آن  $R_{\text{std}}$  و  $n_{\text{TOL}}$  نسبت Rayleigh استاندارد و ضریب شکست تولوئن،  $I_s$  و  $I_{\text{TOL}}$  شدت پراکندگی حلال و تولوئن است. در حالت داشتن نیروهای ضعیف میان کلویدها، تابعیت  $R$  از  $C$  مطابق معادله (۴) است:

$$\frac{Kc}{R(q, c)} = \frac{1}{M_{w, \text{app}}} \left( 1 + \frac{q^2 R_g^2}{3} \right) + 2A_2 c \quad (4)$$



نانوذرات Nanobyk-3810 از پیش پراکنده شده در آب ۹۷ nm به دست آمد که تطابق خوبی با قطر اظهار شده برای این ماده توسط شرکت BYK دارد. قطر هیدرودینامیکی نانوذرات Nanobyk-3810 اصلاح شده پراکنده شده در جزء پلی ال برابر ۱۲۱ nm به دست آمد که نشان از ضخامت ۲۴ nm لایه PPEG اطراف نانوذرات است.

کسر Rayleigh برای هر دو سامانه نانوذرات Nanobyk-3810 در آب و نانوذرات Nanobyk-3810 اصلاح سطحی و پراکنده شده در جزء پلی ال همراه با افزودنی‌ها در چهار غلظت مزبور نانوذرات اندازه گیری شد.

از آن جا که مطابق معادله (۵)، کسر Rayleigh متناسب با K و وزن مولکولی ظاهری است، شیب رگرسیون خطی برای نمودارهای کسر Rayleigh بر حسب غلظت نانوذرات در دو سامانه یاد شده متفاوت اند. با استفاده از معادله (۸) می توان تعداد زنجیر PPEG جذب شده به ازای یک نانوذره را به دست آورد [۱۶]:

$$\frac{R_{\text{CeO}_2 - \text{PPEG}}}{R_{\text{CeO}_2}} = \frac{K_{\text{CeO}_2 - \text{PPEG}}}{K_{\text{CeO}_2}} \left(1 + n_{\text{ads}} \frac{M_{\text{W}}^{\text{PPEG}}}{M_{\text{W}}^{\text{CeO}_2}}\right) \quad (۸)$$

بدین ترتیب و با استفاده از اطلاعات **جدول ۲**، تعداد زنجیرهای جذب سطحی شده PPEG روی سطح نانوذرات ۳۰۰ عدد است. این تعداد زنجیر می تواند پایداری مناسبی برای پراکنش نانوذرات در داخل کیلر مایع ایجاد کند.

فیلم پخت شده حاوی ۸ درصد از پراکنش نانوذرات اصلاح شده، برای بررسی چگونگی پراکنش نانوذرات در شبکه پلیمری تشکیل شده با آزمون SANS برای به دست آوردن شعاع ژیراسیون ( $R_g$ ) ارزیابی شد. برای یک ذره کروی تک پراکنش:

$$R_H/R_g = 1.79$$

برای مخلوط های رقیق ( $C < 2 \text{ wt}\%$ )،  $R_g q \ll 1$  و در نتیجه معادله (۴) به شکل زیر در می آید [۱۶]:

$$R(c) = KM_{w,app} c \quad (۵)$$

این معادله نشان می دهد، برای اندازه ذرات کوچک ( $\lambda/20 >$ )، کسر Rayleigh بردار موجی (q) در محدوده  $10^{-6} - 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$  بستگی ندارد. بدین ترتیب با رسم مقادیر R بر حسب غلظت، شیب خط به دست آمده برابر با حاصل ضرب وزن مولکولی ظاهری در K است (**شکل ۲**).

برای بررسی دقیق اندازه ذرات کلوییدی آزمون پراکنش نور پویا DLS در غلظت های ۰.۴، ۰.۲ و ۰.۱ درصد نانو تعلیق (معادل غلظت های پودری ۰.۳۶٪، ۰.۷۲٪، ۱.۴۴٪ و ۲.۸۸٪) روی نانوپراکنش های جزء پلی ال انجام شد. در این محدوده غلظت، ضریب نفوذ متقابل نانوذرات در سامانه از معادله (۶) به دست می آید [۱۵، ۱۶] که در آن  $D_0$  ضریب خودنفوذی و  $D_2$  ضریب ویرال است:

$$D(c) = D_0(1 + D_2 c) \quad (۶)$$

از علامت  $D_2$  (شیب نمودار ضریب نفوذ متقابل در برابر غلظت) می توان پی به نوع نیروهای میان ذرات برد که در این جا با توجه به **شکل ۱** حدود  $10^{-8} + 5 \times 10^{-8}$  بوده و نشانگر نیروی دافعه بین ذرات است. با برون یابی منحنی **شکل ۲** در نقطه  $c = 0$  مقدار  $D_0$  در دو حالت بدون اصلاح سطحی و اصلاح سطحی شده به ترتیب  $5 \times 10^{-7}$  و  $4 \times 10^{-7}$  است. با استفاده از مقدار  $D_0$  و رابطه استوک - انیشتین (معادله ۷)، قطر هیدرودینامیک به دست می آید:

$$D_H = \frac{k_B T}{3\pi\eta_s D_0} \quad (۷)$$

که در آن  $k_B$  ثابت بولتزمن، T دما (۲۹۸K) و  $\eta_s$  گرانیوی حلال که برابر  $0.9 \text{ mPa.s}$  بود.

قطر هیدرودینامیکی نانوذرات برابر با قطر واقعی نانوذرات به علاوه ضخامت لایه اصلاح کننده سطحی آن است. قطر هیدرودینامیکی

جدول ۲ - وزن مولکولی ظاهری، تغییرات ضریب شکست با غلظت، قطر هیدرودینامیک و ثابت جفت شدن K برای اولیگومر PPEG، پراکنش Nanobyk 3810 و پراکنش Nanobyk-3810 اصلاح شده در جزء پلی ال.

ماده	$dn/dc \text{ (cm}^3 \text{g}^{-1}\text{)}$	$K \times 10^7 \text{ (} 632.8 \text{ nm) (cm}^2 \text{g}^{-2}\text{)}$	$M_w \text{ (g mol}^{-1}\text{)}$	$D_H \text{ (nm)}$
PPEG	۰/۱۰۳	۰/۷۷	۶۲۴	-
Nanobyk3810	۰/۲۱۰	۳/۲۲	۲۶۹۰۰۰	۹۷
نانوذرات اصلاح شده	۰/۱۶۲	۱/۹	۴۵۶۰۰۰	۱۲/۱۲۶

می‌شود. اختلاف رنگ نمونه‌ها پس از زمان‌های ۱۵۰، ۳۰۰، ۴۵۰ و ۷۰۰ h برای پارامترهای  $\Delta E$ ،  $\Delta L/\Delta L_0^*$  و  $\Delta b^*/b_0^*$  محاسبه شد. اختلاف رنگ نمونه‌ها،  $\Delta E$  در سامانه (CIE LAB1976)  $L^*a^*b^*$  با استفاده از معادله (۱۰) محاسبه و در شکل ۴ رسم شده است. مشاهده می‌شود، با افزایش درصد نانوسریم،  $\Delta E$  کاهش می‌یابد:

$$\Delta E = (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2} \quad (10)$$

اندازه‌گیری‌های اختلاف رنگ  $\Delta E$  (شکل ۴) نشان می‌دهد، پوشش‌های شفاف پلی‌یورتانی پایه آبی مورد آزمایش مقاومت زیاد در برابر تغییر رنگ دارند. این موضوع زمانی اهمیت بیشتری پیدا می‌کند که در کارهای مشابه ولی با رزین متفاوت و جاذب فرابنفش متفاوت، مقادیر اختلاف رنگ گزارش شده بسیار بیشتر است [۲۱-۱۸، ۱۵]. Custodio و همکاران پوشش شفاف پایه آکرلیکی را برای چوب بررسی کردند [۲۲]. آنها دو سامانه بدون پایدارکننده نوری و همراه با پایدارکننده را بررسی کردند و به طور مشابه از دستگاه QUV با شرایط یکسان و به مدت زمان ۲۵۰۰ h استفاده کردند. مقادیر  $\Delta E$  گزارش شده توسط آنها برای پوشش‌های مورد نظر در زمان ۷۰۰ h و برای سامانه‌های بدون رنگ‌دانه، ولی دارای حداقل یک پایدارکننده نوری، در حدود ۲۰-۱۵ گزارش شد [۲۲].

هم‌چنین، Allen و همکاران در زمینه بررسی عملکرد انواع جاذب‌های فرابنفش، به ویژه نانوتیتانیم دی‌اکسید همراه با پایدارکننده‌های نوری پژوهش‌های گسترده‌ای انجام داده‌اند [۲۴، ۲۳]. در کار مشابهی عملکرد نانوتیتانیم دی‌اکسید روتیل در پوشش‌های شفاف بر پایه پلی‌یورتان دوجزئی پایه آبی به عنوان پوششی برای چوب بررسی شد [۲۳]. در این بررسی از دستگاه Atlas Weatherometer

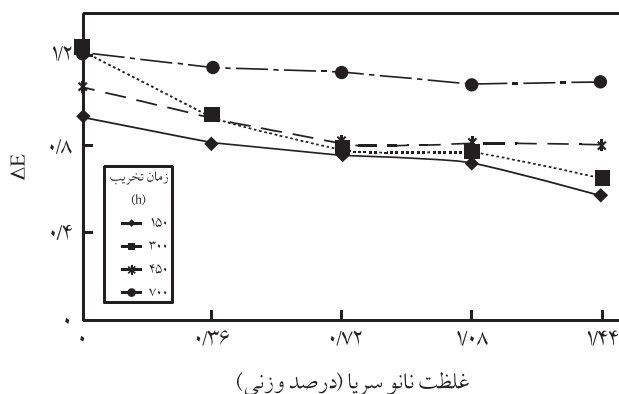
چنان‌چه برای یک ذره  $R_H/R_g \leq 1/29$  باشد، آن ذره تک‌پراکنشی است [۱۷-۱۵].

شعاع ژیراسیون با استفاده از تجزیه Guinier به کمک معادله (۹)  $4/9 \text{ nm}$  به دست آمد. بدین ترتیب،  $R_H/R_g = 1/23$  است و می‌توان نتیجه‌گیری کرد که نانوذرات به شکل تک‌پراکنشی در فیلم پخت شده حاوی ۸ درصد نانوتعلیق اصلاح شده (۷۴۴٪ پودر نانو) قرار دارند. این آزمون روی نمونه فیلم آزاد با غلظت ۸ درصد از پراکنش نانوذرات انجام شد که بیشترین درصد به کار رفته از نانوذرات است و احتمال وجود تجمع نانوذرات در آن بیشتر است:

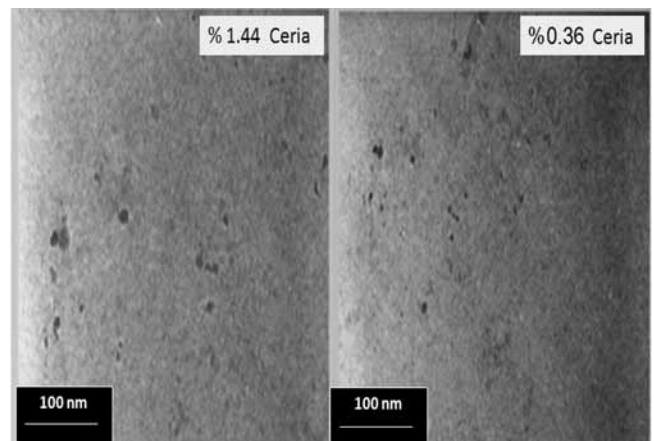
$$I(q) = I(q=0) \exp\left(-\frac{R_g^2 q^2}{3}\right) \quad (9)$$

آزمون میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) روی دو نمونه فیلم حاوی ۰/۳۶ و ۷/۴۴ درصد که به ترتیب حاوی کمترین و بیشترین نمونه‌های حاوی نانوذرات هستند، در شکل ۳ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، وجود ذرات در اندازه‌های بسیار کوچک (کمتر از ۱۵ nm) نشان‌دهنده شکل‌شناسی نانوساختار فیلم است. توزیع نسبتاً یکنواخت ذرات بدون تجمع قابل مشاهده به وسیله میکروسکوپ الکترونی عبوری در تأیید نتایج آزمون‌های SANS و طیف‌سنجی مریبی است و توجیه‌کننده شفافیت نمونه‌هاست. چرا که اندازه ذرات از طول موج نور مریبی بسیار کمتر است.

فیلم‌های مختلف پخت شده به دست آمده همگی دارای سطحی یکنواخت با شفافیت زیاد بودند. محدوده غلظت پیشنهاد شده توسط تولیدکننده ۷۴۴-۰ درصد وزنی بود. هم‌چنین مشاهده شد، با افزایش غلظت به ۲ درصد وزنی، از شفافیت نمونه‌ها به دلیل وجود تجمع کاسته



شکل ۴ - تغییرات اختلاف رنگ نمونه‌ها در آزمون QUV با افزایش درصد نانوذرات پس از زمان‌های ۱۵۰، ۳۰۰، ۴۵۰ و ۷۰۰ h.



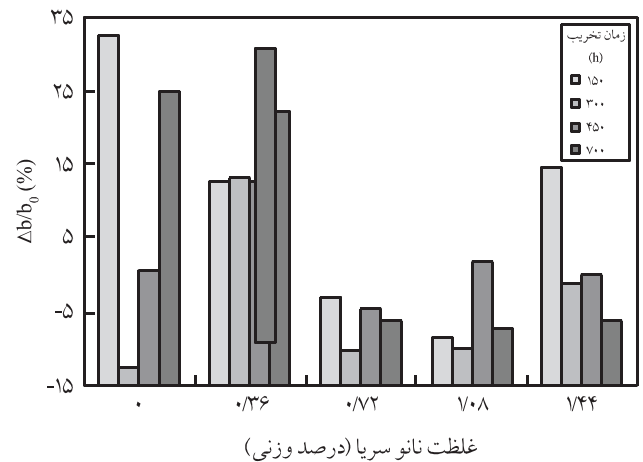
شکل ۳ - تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نمونه‌های حاوی ۰/۳۶ و ۷/۴۴ درصد نانوذرات در فیلم.



اندازه گیری تغییرات مقادیر نمونه ها در آزمون QUV پس از زمان های مختلف در شکل ۶ نشان داده شده است. این اندازه گیری ها نشان می دهد، با گذشت زمان مقدار روشنایی نمونه ها تغییر خاصی نکرده و نانوذرات به کار رفته اثر منفی نداشته است.

طیف UV-Vis نمونه ها پیش از آزمون QUV (شکل ۷) نشان می دهد، افزودن نانوذرات به سامانه حتی به مقادیر بسیار کم سبب جذب پرتو فرابنفش می شود و با افزایش درصد نانوسریم مقدار جذب به شدت افزایش می یابد.

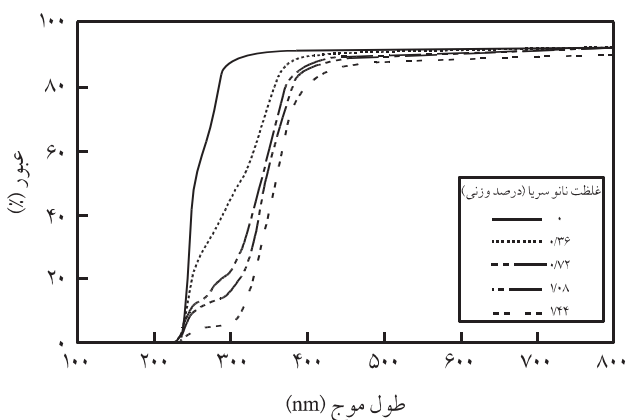
با بررسی طیف UV-Vis نمونه های حاوی نانوذره و فاقد آن در زمان اولیه (پیش از آزمون QUV) مشخص شد که اولاً نانوذرات استفاده شده حتی در بیشترین غلظت به کار رفته هیچ اثر منفی بر شفافیت پوشش پلی یورتانی در محدوده نور مرئی نگذاشته است و مقدار عبور نور مرئی همواره نزدیک به ۹۰ درصد نورتابیده شده است. ثانیاً نانوذرات به کار رفته با غلظت ۷/۴۴ درصد وزنی در پوشش قابلیت آن را دارد تا بیش از ۹۲/۵ درصد از پرتو فرابنفش محدوده UV-B با طول موج ۳۰۰ nm را به عنوان طول موج شاخص این محدوده جذب کند. این در حالی است که مقدار جذب فرابنفش به وسیله مواد آلی جاذب به مراتب کمتر است. به عنوان مثال، Decker و همکاران در پژوهشی روی پوشش های شفاف پخت شونده با فرابنفش، بر پایه پلی یورتان - آکریلات ها با استفاده از Tinuvin-384 به مقدار ۱ درصد وزنی تنها توانسته اند، پرتو فرابنفش محدوده UV-B را ۴۵ درصد جذب کنند [۲۵]. هم چنین، نانوذرات به کار رفته بیش از ۶۷ درصد از پرتو فرابنفش محدوده UV-A با طول موج ۳۴۰ nm را به عنوان طول موج شاخص این محدوده جذب کرده است. با بررسی طیف UV-Vis نمونه ها با نانوذرات و بدون آن پس از آزمون QUV مشخص شد، در نمونه ای که ۷/۴۴ درصد وزنی نانوذرات



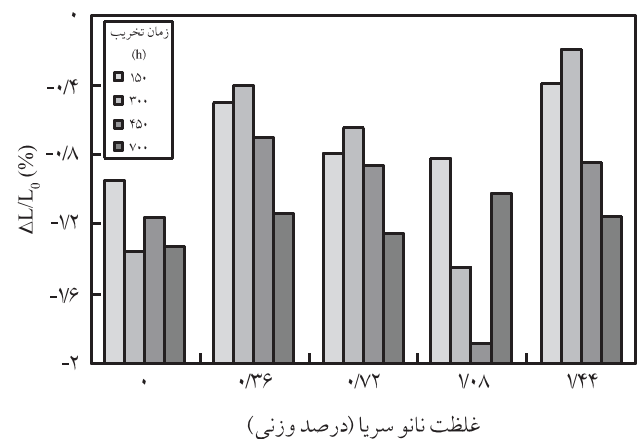
شکل ۵ - تغییرات مقدار زردی - آبی با افزایش درصد نانوذرات در آزمون QUV پس از زمان های ۱۵۰، ۳۰۰، ۴۵۰ و ۷۰۰ h.

برای شبیه سازی شرایط جوی استفاده شد. مقادیر  $\Delta E$  گزارش شده توسط آنها برای زمان های مشابه این پژوهش در حدود ۱۵-۱۰ به دست آمد که تفاوت زیادی با مقادیر اختلاف رنگ به دست آمده در کار حاضر دارد. هم چنین، با افزایش درصد نانوذرات مقادیر اختلاف رنگ کاهش می یابد، به طوری که تنها با افزودن ۷/۴۴ درصد وزنی پودر نانو به سامانه مقدار اختلاف رنگ ۱۲٪ کاهش می یابد.

اندازه گیری تغییرات مقادیر  $\Delta b^*/b_0^*$  (شکل ۵) نشان می دهد، با افزایش درصد نانوذرات از مقدار زردی کاسته شده، به طوری که تنها با افزایش ۰/۷۲ درصد وزنی نانوسریم به سامانه مقدار زردی به صفر رسیده است. کاهش مقدار زردی نمونه ها با افزایش درصد نانوذرات به دلیل جذب پرتو فرابنفش و جلوگیری از تخریب نوری نمونه هاست.



شکل ۷ - نمودارهای طیف UV-Vis نمونه ها با افزایش درصد نانوذرات پیش از آزمون QUV.



شکل ۶ - تغییرات مقدار روشنایی نمونه ها در آزمون QUV پس از زمان های ۱۵۰، ۳۰۰، ۴۵۰ و ۷۰۰ h.

شفاف خودرویی بر پایه یورتان - آکریلات های پخت شونده با فرابنفش را در مجاورت Tinuvin-384 مطالعه و مقدار ثابت  $k$  را  $0/8$  گزارش کرده‌اند [۲۵]. ثابت به دست آمده برای نانوسریم در فیلم پلی‌یورتانی نشان‌دهنده طول عمر بسیار زیاد این نانوذرات در فیلم‌ها به عنوان جاذب فرابنفش است. این موضوع با نتایج به دست آمده از آزمون رنگ‌سنجی تطابق دارد، به طوری که در آزمون رنگ‌سنجی پس از  $700\text{ h}$  (شکل ۴) کاهش  $\Delta E$  در نمونه‌های حاوی نانوذرات نسبت به نمونه شاهد به مقدار  $19\%$  درصد قابل مشاهده است. شکل ۹ برای نمونه فیلم حاوی  $0/72\%$  درصد وزنی نانوذرات سریم در طول موج  $340\text{ nm}$  رسم شده است.

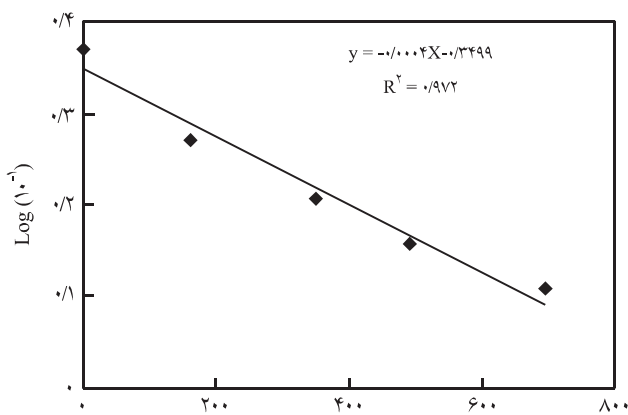
بررسی طیف های FTIR-ATR نمونه‌ها پیش و پس از آزمون QUV (شکل های ۱۰ تا ۱۲) نشان می‌دهد، با تابش پرتو فرابنفش و چگالش آب روی فیلم‌ها شدت پیک ارتعاشات کششی C-H پلی‌یورتانی در عدد موجی  $2931$  و  $2866\text{ cm}^{-1}$  با گذشت زمان کاهش می‌یابد. با افزایش زمان در زمان‌های اولیه ( $150\text{ h}$ ) شدت پیک ارتعاشات کششی C=O پلی‌یورتانی در عدد موجی  $1726\text{ cm}^{-1}$  [۲۶] افزایش و شدت پیک ارتعاشات کششی C=O پلی‌اوره [۲۶] در عدد موجی  $1688\text{ cm}^{-1}$  کاهش یافته است. این موضوع نشان‌دهنده، تبدیل پلی‌اوره در زمان‌های اولیه به پلی‌یورتان است و از آن جا که در فیلم پلی‌یورتان سطح فیلم غنی از پلی‌اوره و گروه‌های ایزوسیانات است [۲۶]، مقدار تغییرات نسبی شدت این دو پیک چندان زیاد نیست. پس از  $700\text{ h}$  آزمون QUV، شدت پیک ارتعاشات کششی C-NH [۲۶] و پیک ارتعاشات خمشی N-H پلی‌یورتانی [۲۶] در عدد موجی  $1520\text{ cm}^{-1}$  به شدت کاهش یافته‌اند. کاهش اتصالات یورتانی C-NH نشان‌دهنده کاهش چگالی شبکه‌ای شدن پلی‌یورتان است. این موضوع به خوبی با نتایج آزمون DMTA که در ادامه بحث می‌شود، مطابقت دارد. هم‌چنین، پس از  $700\text{ h}$  از آزمون

به کار رفته پس از  $700\text{ h}$  از شروع آزمون QUV (شکل ۸) حدود  $80\%$  درصد از پرتو فرابنفش محدوده UV-B با طول موج  $300\text{ nm}$  و حدود  $50\%$  درصد از نور UV-A با طول موج  $340\text{ nm}$  جذب شده است. بنابراین، نانوذرات به کار رفته پایداری و عملکرد بسیار مناسبی در جذب فرابنفش دارند. هم‌چنین، مشاهده می‌شود (شکل ۸)، پس از  $700\text{ h}$  از شروع آزمون QUV هم‌چنان شفافیت پوشش‌ها زیاد و در حد پیش از آزمون QUV نگه داشته شده است. با استفاده از معادله (۱۱) می‌توان به سینتیک فعال باقی ماندن نانوذرات برای جذب فرابنفش در داخل فیلم پی برد [۲۶]:

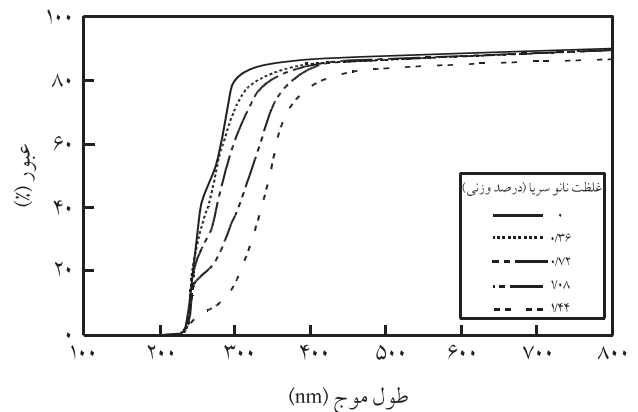
$$A = \lambda \sigma \gamma [(1 - T_0) \times 10^{(A_0 - kT)} + 1] \quad (11)$$

که در آن  $A$  مقدار جذب در هر زمان،  $\log(10^{A_0} - 1)T_0$  مقدار عبور اولیه نور، مقدار جذب اولیه نور و  $k$  یک ثابت درجه صفر است که از روی شیب نمودار برحسب زمان تخریب به دست می‌آید [۲۵].

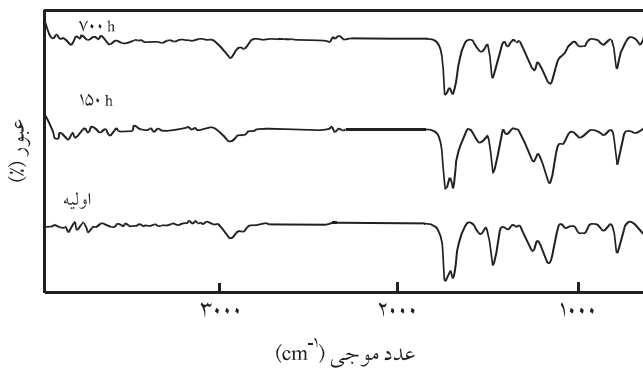
ثابت  $k$  نشان‌دهنده سرعت کاهش جذب فرابنفش برای یک ماده جاذب است. به عبارتی دیگر، این ثابت نشانی از طول عمر مفید یک جاذب است. در نانوسریم افزون بر امکان تهییج الکترون‌های لایه ظرفیت سریم یعنی الکترون‌های ترازهای انرژی  $4f$  به ترازهای انرژی بالاتر و سپس برگشت به حالت پایه یا سطوح انرژی مابین (fermi levels)، امکان انتقال الکترون از تراز انرژی  $2p$  اکسیژن به تراز انرژی  $4f$  سریم نیز وجود دارد. بدین ترتیب، امکان کاهش بازده کوانتومی در نانوسریم بسیار کم است. با به دست آوردن ثابت  $k = 0/0004$  از روی شیب نمودار  $\log(10^{A_0} - 1)$  برحسب زمان تخریب (شکل ۹) مشاهده می‌شود، مقدار کاهش بازده جذب فرابنفش به وسیله نانوذرات بسیار ناچیز است. مقدار این ثابت برای مواد آلی جاذب فرابنفش  $2-0/15$  است [۲۵]. Decker و همکاران در پژوهشی تخریب نورشیمیایی پوشش‌های



شکل ۹ - سرعت کاهش مقدار جذب نور.



شکل ۸ - نمودارهای طیف UV-Vis نمونه‌ها با افزایش درصد نانوذرات در آزمون QUV پس از  $700\text{ h}$ .



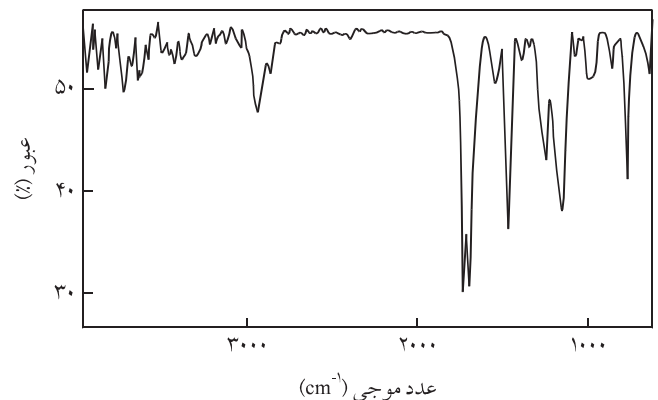
شکل ۱۲ - طیف FTIR-ATR نمونه حاوی ۰/۷۲ درصد وزنی نانوذرات پیش و پس از ۱۵۰ و ۷۰۰ h از آزمون QUV.

نانوذرات قابل مشاهده است. با مقایسه طیف های FTIR-ATR نمونه حاوی ۰/۷۲ درصد نانوسریم پیش از آزمون QUV و پس از ۷۰۰ h آزمون QUV مشخص می شود، شدت پیک های C-H و N-H به ترتیب در ۲۹۳۵ و  $1520 \text{ cm}^{-1}$  تغییری نمی کنند. این موضوع به دلیل جلوگیری از تخریب پلی یورتان به وسیله نانوذرات استفاده شده است. هم چنین، شدت پیک گروه کربونیل در عدد موجی  $1726 \text{ cm}^{-1}$  نسبت به شدت پیک گروه C-H در عدد موجی  $2935 \text{ cm}^{-1}$  با افزایش زمان با افزودن نانوسریم به دلیل جذب پرتو فرابنفش و جلوگیری از تخریب پوشش، در مقایسه با نمونه فاقد نانوذرات کاهش یافته است.

نسبت شدت پیک گروه کربونیل در عدد موجی  $1726 \text{ cm}^{-1}$  به شدت پیک گروه C-H در عدد موجی  $2935 \text{ cm}^{-1}$  با افزایش زمان QUV برای دو نمونه فاقد نانوذرات و نمونه حاوی ۰/۷۲ درصد وزنی نانوذرات سریا در جدول ۳ آمده است.

مشاهده می شود، با افزایش زمان آزمون QUV در تمام نمونه ها تعداد گروه های کربونیل نسبت به گروه های C-H افزایش یافته است که این موضوع بیانگر تبدیل گروه های C-H به گروه های کربونیل در اثر واکنش های نوراکسایش است. هم چنین مشاهده می شود، بیشترین مقدار تغییرات  $I_{1726}/I_{2935}$  در زمان های اولیه (۱۵۰ h اول QUV) رخ می دهد و مقدار این افزایش برای نمونه های حاوی نانوذرات نسبت به نمونه فاقد آن، به دلیل جذب پرتو فرابنفش به وسیله نانوسریم کاهش یافته است.

مطالعات دینامیکی - گرمایی نشان می دهد، با افزایش نانوذرات به سامانه،  $T_g$  افزایش می یابد، به طوری که با افزایش ۷/۴۴ درصد وزنی نانوذرات  $T_g$ ،  $5^\circ\text{C}$  افزایش یافته است. این موضوع به دلیل امکان برقراری پیوندهای هیدروژنی میان سطح کاملاً قطبی نانوذرات با گروه های ایزوسیانات موجود در سامانه است. از نقطه بیشینه نمودار  $\text{Tan } \delta$  برحسب دما برای نمونه فاقد نانوذرات  $T_g$  برابر  $673^\circ\text{C}$  به دست آمد.

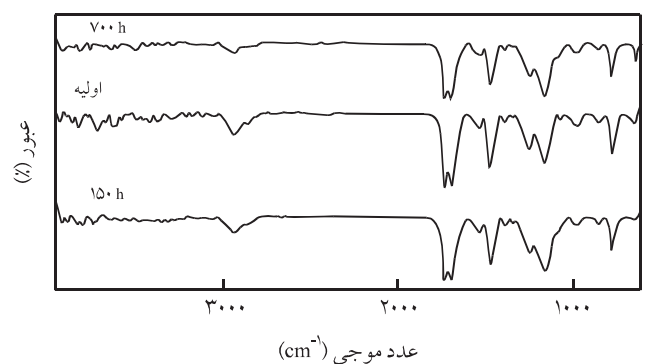


شکل ۱۰ - طیف FTIR-ATR نمونه فاقد نانوذرات پیش از آزمون QUV (تفکیک پیک ها).

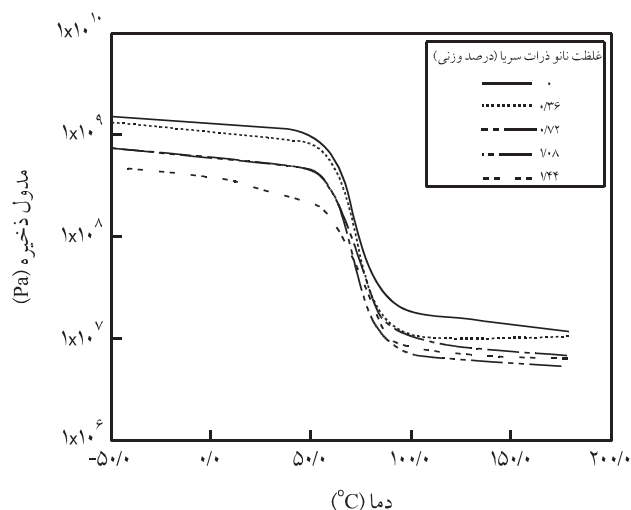
QUV شدت پیک ارتعاشات کششی N-H در عدد موجی  $3400 \text{ cm}^{-1}$  کاهش یافته است. پیک موجود در عدد موجی  $764 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات گروه های متیلنی پلی ایزوسیانات است [۲۶].

طیف FTIR-ATR برای نمونه فاقد نانوذرات (پیش و پس از ۱۵۰ و ۷۰۰ h از آزمون QUV) در شکل ۱۱ آمده است. پس از ۷۰۰ h آزمون QUV شدت پیک ارتعاشات کششی C-NH (پیوند یورتانی) در عدد موجی  $1520 \text{ cm}^{-1}$  به شدت کاهش یافته است. این موضوع نشانگر شکست پیوند میان جزء پلی ال و جزء سخت کننده و در نتیجه کاهش چگالی شبکه ای شدن است. هم چنین، نسبت شدت پیک گروه کربونیل در عدد موجی  $1726 \text{ cm}^{-1}$  به شدت پیک گروه C-H در عدد موجی  $2935 \text{ cm}^{-1}$  با افزایش زمان در حال افزایش است.

با افزودن نانوذرات به سامانه با توجه به قابلیت زیاد نانوذرات در جذب پرتو فرابنفش از شدت تخریب کاسته شده است. کاهش مقدار افت شدت پیک C-NH حتی با افزودن ۰/۷۲ درصد (شکل ۱۲) از



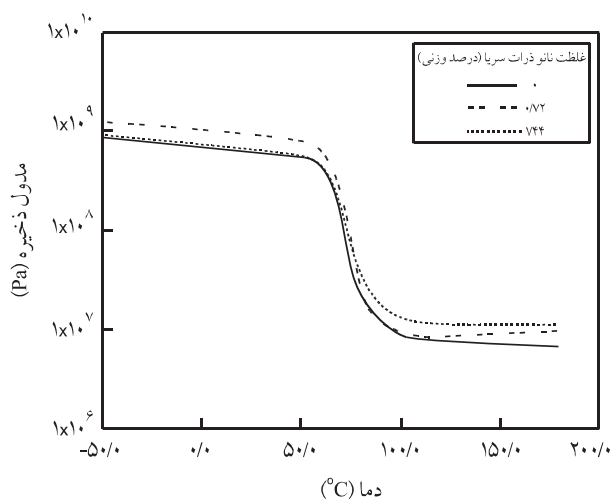
شکل ۱۱ - مقایسه طیف FTIR-ATR نمونه فاقد نانوذرات پیش و پس از ۱۵۰ و ۷۰۰ h از آزمون QUV.



شکل ۱۴ - نمودار تغییرات مدول ذخیره بر حسب دما برای نمونه های مختلف پیش از آزمون QUV.

بیشتر شده است.

بنابراین مشاهده می شود، قابلیت زیاد نانوسریم در جذب تابش فرابنفش (شکل ۷) و زیاد بودن این مقدار جذب حتی پس از ۷۰۰ h تخریب (شکل ۸) مقدار افت شدت پیک پیوند یورتانی C-NH در عدد موجی  $1520 \text{ cm}^{-1}$  پس از ۷۰۰ h تخریب، در مجاورت نانوسریم نسبت به نمونه فاقد نانوذرات (شکل های ۹ و ۱۰) کاهش می یابد. کاهش شکست پیوند یورتانی به معنای کاهش شکست زنجیرها و در نتیجه افزایش مدول و چگالی شبکه ای شدن نمونه حاوی نانو سریم نسبت به نمونه فاقد آن (شکل ۱۵) است.



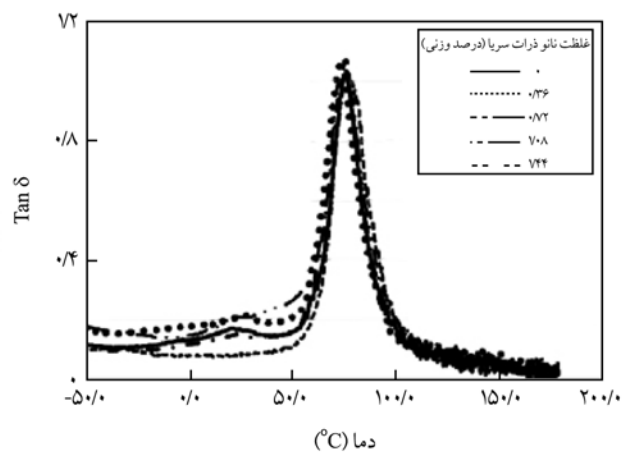
شکل ۱۵ - نمودار تغییرات مدول ذخیره بر حسب دما برای نمونه های مختلف در آزمون QUV پس از ۷۰۰ h.

جدول ۳ - شدت جذبی پیک مربوط به گروه C-H در  $2935 \text{ cm}^{-1}$  و پیک گروه کربونیل در  $1726 \text{ cm}^{-1}$ .

مقدار نانوذرات (%wt)	زمان QUV (h)	$I_{1726}$	$I_{2935}$	$I_{1726}/I_{2935}$
۰	۰	۰/۵۲۸	۰/۳۲	۱/۶۵
۰	۱۵۰	۰/۵۳۳	۰/۲۲۸	۲/۳۳۷
۰	۷۰۰	۰/۳۶۲	۰/۱۵	۲/۴۱
۰/۷۲	۰	۰/۵۸	۰/۳۲۶	۱/۷۸
۰/۷۲	۱۵۰	۰/۳۷	۰/۱۷	۲/۱۷۶
۰/۷۲	۷۰۰	۰/۶۵۸	۰/۳۳	۲

بیشترین مقدار  $T_g$  برای نمونه با ۷/۰۸ درصد نانوذرات،  $66^\circ\text{C}$  حاصل شد (شکل ۱۳). هم چنین، باریک بودن نمودار  $\text{Tan } \delta$  بر حسب دما به معنای یکنواختی سامانه است. مدول ذخیره نمونه ها با افزایش درصد نانوذرات (شکل ۱۴) به دلیل عدم تمایل زنجیرهای پلیمری غیر قطبی به سطح قطبی نانوذرات و در نتیجه تجمع زنجیرهای پلیمری در اطراف آن به دور خود و دور شدن از حالت کشیده، سبب کاهش مدول شده است. پس از ۷۰۰ h از آزمون QUV مشخص شد، نمونه های حاوی نانوسریم نسبت به نمونه فاقد نانوسریم مدول بیشتری دارند. نمودار تغییرات مدول ذخیره در برابر دما برای سه نمونه فاقد نانوذرات، حاوی ۰/۷۲ و ۷/۴۴ درصد وزنی نانوسریم در شکل ۱۵ آمده است.

افزایش مدول در نمونه های حاوی نانوسریم نسبت به نمونه فاقد نانوسریم به این دلیل است که نانوسریم با جذب فرابنفش و جلوگیری از تخریب یا کاهش آن سبب کاهش شکست زنجیرها و در نتیجه مدول



شکل ۱۳ - نمودار  $\text{Tan } \delta$  بر حسب دمای نمونه های مختلف پیش از آزمون QUV.

## نتیجه گیری

ماندگاری نیز در سامانه طول عمری در حدود ۲۰۰۰ برابر ترکیبات آلی جاذب فرابنفش نشان داده‌اند. استفاده از این نانوذرات سبب کاهش مقدار قابل ملاحظه‌ای از تخریب پوشش شد و بدین ترتیب سبب بهبود خواص ظاهری و فیزیکی - مکانیکی پوشش در مدت زمان قرارگرفتن در معرض جو تخریب کننده می شود.

نانوذرات سریم اکسید جاذب پرتو فرابنفش مناسب با بازده کوانتومی زیاد، ماندگاری بسیار طولانی مدت در پوشش است. این نانوذرات با غلظت ۱/۴۴ درصد وزنی در پوشش قابلیت جذب بیش از ۹۲/۵ درصد از پرتو فرابنفش محدوده UV-B را دارند. از لحاظ پایداری و

## مراجع

- Katanger P., Patra K., Prabir B., and Warner S., Nanostructured Ultraviolet Resistant Polymer Coatings, *Polym. Degrad. Stab.*, **91**, 2437-2442, 2006.
- Schulte K., Application of Micronized Titanium Dioxide as Inorganic Uv Absorber, *11th Asia Pacific Coatings Conference*, Bangkok, Thailand, 26-27 June, 2001.
- Allen N.S., Edge M., Ortega A., Liauw Ch.M., Stratton J., and McIntyre R.B., Behaviour of Nanoparticle (Ultrafine)Titanium Dioxide Pigments and Stabilisers on the Photooxidative Stability of Water Based Acrylic and Isocyanate based Acrylic Coatings, *Polym. Degrad. Stab.*, **78**, 467-478, 2002.
- Hong R.Y., Li J.H., Chen L.L., Liu D.Q., Li H.Z., Zheng Y., and Ding J., Synthesis, Surface Modification and Photocatalytic Property of ZnO Nanoparticles, *Powder Technol.*, **189**, 426-432, 2009.
- Schermanz K. and Trovarelli A., *Catalysis by Ceria and Related Materials*, Trovarelli A. (Ed.), World Scientific, London, 2002.
- Thompson A.M., *Oxides of the Rare Earth*, Wiley, New York, 1978.
- Wyckoff R.W.G., *Crystal Structures*, 2nd ed., Wiley, New York, 1964.
- Henrich V.E. and Cox P.A., *The Surface Chemistry of Metal Oxides*, Cambridge University, Cambridge, UK, 1994.
- Noremberg H. and Briggs G.A.D., Defect Structure of Nonstoichiometric CeO<sub>2</sub>(111) Surfaces Studied by Scanning Tunneling Microscopy, *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 4222-4225, 1997.
- Masui T., Fujiwara K., Mchida K., and Adachi G., Characterization of Cerium(IV) Oxide Ultrafine Particles Prepared Using Reversed Micelles, *Chem. Mater.*, **9**, 2197-2204, 1997.
- Dengsong Z., Hongxia F., Liyi L., Chengsi P., Qiang L., Yuliang C., and Weijun Y., Synthesis of CeO<sub>2</sub> Nanorods via Ultrasonication Assisted by Polyethylene Glycol, *Inorg. Chem.*, **46**, 2446-2451, 2007.
- Ruixing L., Shinryo Y., Yamashita M., Momose S., Yoshida S., Yin S., and Sato T., UV-Shielding Properties of Zinc Oxide-doped Ceria Fine Powders Derived via soft Solution Chemical Routes, *Mater. Chem. Phys.*, **75**, 39-44, 2002.
- Morimoto T., Tomonaga H., and Mitani A., Ultraviolet Ray Absorbing Coatings on Glass for Automobiles, *Thin Solid Films*, **351**, 61-65, 1999.
- Biggs S., Scales P.J., Leong Y.K., and Healy T.W., Effect of Citrate Adsorption on the Interactions between Zirconia Surfaces, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **91**, 2921-2928, 1995.
- Ling Q., Amit S., Jean C.C., Jean-Paul C., Jerome F., Franc J., Ois B., and Fabrice C., Redispersible Hybrid Nanopowders: Cerium Oxide Nanoparticle Complexes with Phosphonated-PEG Oligomers, *ACS Nano*, **2**, 879-888, 2008.
- Sehgal A., Lalatonne Y., Berret J.F., and Morvan M., Precipitation-Redispersion of Cerium Oxide Nanoparticles with Poly(acrylic acid): Toward Stable Dispersions, *Langmuir*, **21**, 9359-9364, 2005.
- Studart A.R., Amstad E., and Gauckler L.J., Colloidal Stabilization of Nanoparticles in Concentrated Suspensions, *Langmuir*, **23**, 1081-1090, 2007.
- Henry N., Moerman M., and Uytteerhoeven G., Development of Two Pack High Solids Acrylic Systems for Automotive Refinish Clear Coats, *Coatings World*, **4**, 49-53, 1998.
- Meier-Westhues U., Biskup U., Yeske Ph., and Bock M., The Changing Face of Coating Resins, Auto Publication, Bad Nauheim, Automobilkreis Special, Feb. 1999.
- Kahl L., Jürgens E., and Potter T., Aqueous Two Component PUR Clear coats for Automotive OEM, *SAE Technical Paper*,

- 970-994, 1997.
21. Urban M.W. and Allison C.L., Interfacial Studies of Cross-linked Urethanes: Part IV. Substrate Effect on Film Formation in Polyester Waterborne Polyurethanes, *J. Coat. Technol.*, **71**, 73-78, 1999.
22. Custodio J. and Eusebio M., Waterborne Acrylic Varnishes Durability on Wood Surfaces for Exterior Exposure, *Prog. Org. Coat*, **56**, 59-67, 2006.
23. Allen N.S., Edge M., Ortega A., Sandoval G., Liauw M.Ch., Verran J., Stratton J., and McIntyre R.B., Degradation and Stabilisation of Polymers and Coatings: Nano Versus Pigmentary Titania Particles, *Polym. Degrad. Stab.*, **85**, 927-946, 2004.
24. Allen N.S., Edge M., Ortega A., Sandoval G., Liauw M.Ch, Ver-
- ran J., Stratton J., and McIntyre R.B., Interrelationship of Spectroscopic Properties with the Thermal and Photochemical Behaviour of Titanium Dioxide Pigments in Metallocene Polyethylene and Alkyd Based Paint Films: Micron Versus Nanoparticles, *Polym. Degrad. Stab.*, **76**, 305-319, 2002.
25. Decker C., Masson F., and Schwalm R. Weathering Resistance of Water-based UV-Cured Polyurethane-Acrylate Coatings, *Polym. Degrad. Stab.*, **83**, 309-320, 2004.
26. Kim H. and Urban M.W., Molecular Level Chain Scission Mechanisms of Epoxy and Urethane Polymeric Films Exposed to UV/H<sub>2</sub>O, Multidimensional Spectroscopic Studies, *Langmuir*, **16**, 5382-5390, 2000.