



## میکروژل‌ها و تاثیر آنها در بهبود کیفیت پوشش‌ها

مرضیه بختیاری<sup>۱</sup>، سیامک مرادیان<sup>۲</sup>، زهرا رنجبر<sup>۳\*</sup>

۱- کارشناس ارشد، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده پلیمر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵

۲- استاد، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده پلیمر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵

۳- دانشیار، گروه پژوهشی پوشش‌های سطح و خوردگی، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵

۴- قطب علمی رنگ- موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ- تهران- ایران، صندوق پستی ۶۵۴-۱۶۷۶۵

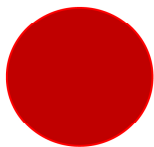
تاریخ دریافت: ۹۱/۲/۱۷ بازبینی ۱: ۹۱/۴/۴ بازبینی ۲: ۹۱/۵/۱۷ تاریخ پذیرش: ۹۱/۶/۱۵

### چکیده

میکروژل‌ها ذرات شبکه‌ای شده‌ای هستند که در فناوری پوشش‌دهی مورد توجه واقع شده‌اند. این مواد در پوشش‌های حلال پایه و آب پایه به دلیل رفتار رئولوژیکی و خواص مناسبی که در حین اعمال و پس از پخت پوشش حاصل می‌کنند بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. ویژگی‌های حاصل از این میکروژل‌ها وابسته به ساختار آن‌ها، اندازه ذراتشان، میزان شبکه‌ای شدن و غیره می‌باشد. میکروژل‌ها بر خواص حین اعمال پوشش، تشکیل فیلم و خواص نهایی فیلم تشکیل شده تاثیر می‌گذارند. از جمله ویژگی‌های مهم میکروژل‌ها که باعث می‌شود بیشتر در صنعت پوشش‌دهی مورد توجه باشند می‌توان به بهبود همترازی، خواص مکانیکی، پوشش‌دهی در لبه‌ها در نتیجه خواص حفاظتی بهتر و ایجاد فیلم با ظاهر مناسب، هم‌چنین کاهش شره‌کردن و حفره‌ای شدن اشاره نمود.

### واژه‌های کلیدی

میکروژل، پوشش‌دهی، رئولوژی، شبه پلاستیک، شره‌کردن، همترازی.



میکروژل در حالت عدم جذب حلال



میکروژل در حالت جذب حلال

۱- مقدمه

در سال‌های اخیر میکروژل‌ها<sup>۱</sup> یا میکروذرات در صنعت پوشش‌دهی بسیار مورد توجه واقع شده‌اند و دلیل آن را می‌توان تاثیر این مواد در بهبود کیفیت پوشش‌هایی با کاربردهای متفاوت دانست. تغییرات مهمی در فناوری تولید پوشش‌ها در سال‌های اخیر به منظور کاهش مشکلات زیست محیطی (به خصوص در پوشش‌های پایه حلالی) و بهبود کیفیت آنها صورت گرفته است [۱].

از جمله مهمترین مشکلات در صنعت پوشش‌دهی ایجاد پوشش با ضخامت کافی بر روی سطوح با هندسه‌های پیچیده است. در فرآیند پوشش‌دهی پس از اعمال پوشش در حین فرآیند پخت در اثر افزایش دما گرانی پوشش اعمال شده کاهش می‌یابد و باعث می‌شود که پوشش از کناره‌ها ریزش کرده و در پی آن ضخامت پوشش باقیمانده در این نواحی کم می‌شود. به منظور حفاظت از سطح لازم است که از کاهش ضخامت پوشش در هندسه‌های پیچیده جلوگیری شود [۲].

۲- معرفی میکروژل‌ها

در سال ۱۹۴۹، بارکر<sup>۲</sup> [۳] جهت توصیف پلی بوتادین‌های شبکه‌ای شده واژه میکروژل را ابداع کرد. واژه میکرو دلالت بر اندازه ذرات شبکه‌ای شده و واژه ژل اشاره به توانایی ذرات به متورم شدن در حضور حلال دارد. بارکر میکروژل‌ها را شبکه‌های پلیمری با جرم مولکولی بالا معرفی کرد، به بیان دیگر هر ژل یک مولکول پلیمری به شمار می‌رود. امروزه تعریف اصلاح شده دیگری از میکروژل‌ها بر حسب ویژگی‌های منحصر به فردشان ارائه می‌گردد و میکروژل‌ها را پراکنه‌ای از ذرات کلئیدی شبکه‌ای شده با ویژگی‌های زیر می‌دانند:

۱. اندازه ذرات بین ۱۰۰۰ - ۱۰ nm

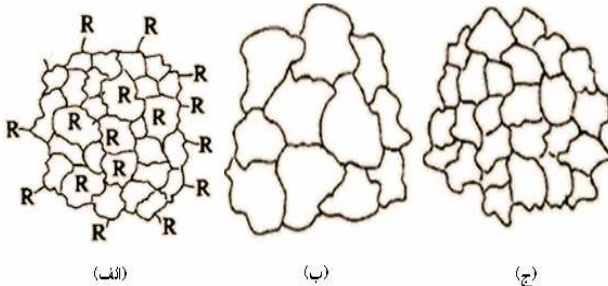
۲. میکروژل‌ها در حلال خود پراکنده<sup>۳</sup> می‌شوند.

۳. میکروژل‌ها توسط حلال خود متورم<sup>۴</sup> می‌شوند.

تعریف ارائه شده شامل محدوده وسیعی از میکروژل‌ها می‌شود. درصد جامد ذرات میکروژل‌ها بین ۹۰٪-۱۰٪ می‌باشد. به دلیل سختی اندازه‌گیری جرم ذره خشک شده میکروژل تعداد کمی از مقالات، اشاره به جرم مولکولی آن‌ها نموده‌اند [۴].

میکروژل‌ها دارای شبکه سه بعدی هستند که ساختار عمومی آن‌ها به صورت شکل ۱ می‌باشد. این ذرات بر حسب میزان شبکه‌ای شدن به دو گروه میکروژل‌های سخت و نرم تقسیم می‌شوند.

همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود بعضی از این نوع میکروذرات بر روی سطح خود دارای گروه‌های فعال می‌باشند که قابلیت برقراری اتصال با توده پلیمر را دارند.



شکل ۱- ساختار سه بعدی میکروژل‌ها (a) میکروژل‌های راکتیو، (b) میکروژل‌های نرم و (c) میکروژل‌های سخت [۱۱].

۳- ظهور میکروژل‌ها

یکی از روش‌هایی که برای بهبود پوشش‌دهی پیشنهاد شد افزایش مقدار PVC جهت افزایش گرانی در فرمولاسیون پوشش بود [۵ و ۲]. استرهلد همکارانش<sup>۹</sup> نشان دادند که افزایش میزان PVC<sup>۱۰</sup>، گرانی فیلم مایع را افزایش می‌دهد و سبب بهبود پوشش‌دهی می‌شود [۶، ۷، ۲]. از جمله معایب این روش می‌توان به افزایش قیمت پوشش، افزایش زبری سطح و در پی آن ظاهر نامناسب سطح، ناپایداری رنگدانه‌ها در هنگام انبارداری و افزایش وزن پوشش حاصل اشاره کرد. به دلیل مشکلات مربوط به افزایش مقدار PVC، پلیمرهایی با ساختارهای متفاوت با استفاده از مونومرها و واکنش‌های شناخته شده ارائه کردند. اولین قدم ساخت میکروژل‌ها با استفاده از مونومرهای چند عاملی به روش امولسیون بود [۸، ۱].

۴- تهیه میکروژل‌ها

روش‌های متفاوتی بنابر نیاز و زمینه کاربردی برای تولید میکروژل‌ها وجود دارد. از مهمترین میکروژل‌های مورد استفاده در صنعت می‌توان به میکروژل‌های کاتیونی<sup>۱۱</sup> اشاره کرد که از واکنش یک رزین اپوکسی و یک گروه آمین دار به دست می‌آید. محصول به دست آمده یک پلی اپوکساید آمین<sup>۱۲</sup> است که در حضور عامل پراکنش<sup>۱۳</sup> به صورت پراکنده در محیط خود در می‌آیند [۹، ۲]. استفاده از آزمون‌های IR<sup>۱۴</sup> و HNMR<sup>۱۵</sup> واکنش تشکیل میکروژل‌ها قابل بررسی است [۲]. اندازه ذرات میکروژل‌ها از ۵۰ nm تا حدود چند میکرون است که با استفاده از روش انتشار نور تعیین می‌شود [۹].

با تغییر عواملی همچون مواد اولیه، مدت زمان و دما و شرایط واکنش می‌توان اندازه ذرات و درصد جامد میکروژل‌ها را بر حسب کاربرد آنها تغییر داد [۹].

<sup>5</sup> Reactive Microgels

<sup>6</sup> Soft Microgels

<sup>7</sup> Hard Microgels

<sup>8</sup> Pigment Volume Concentration

<sup>9</sup> Osterhold

<sup>10</sup> Pigment Volume Concentration

<sup>11</sup> Cationic

<sup>12</sup> Poly Epoxide Amine

<sup>13</sup> Disperse Agent

<sup>14</sup> Fourier transform infrared reflection

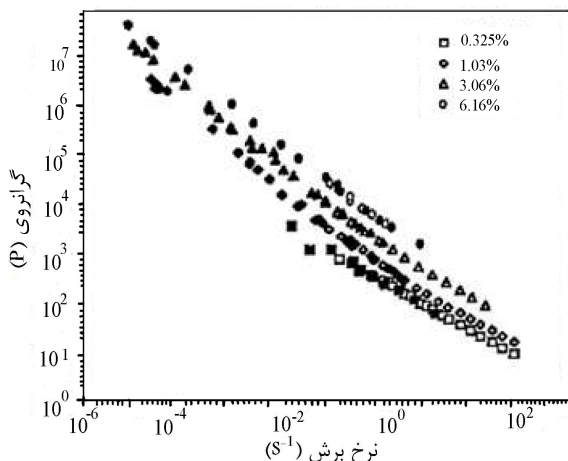
<sup>15</sup> Hydrogen nuclear magnetic resonance

<sup>1</sup> Microgels

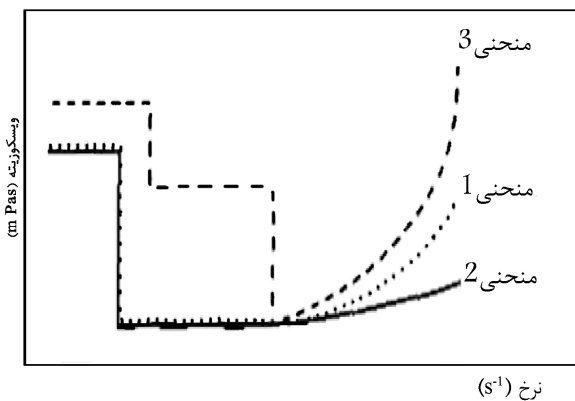
<sup>2</sup> Barker

<sup>3</sup> Disperse

<sup>4</sup> Swell



شکل ۳- نمودار تغییرات سرعت برش و گرانروی برای درصدهای مختلف میکروژل‌های با رفتار شبه پلاستیک (۱۰٪).



شکل ۴- تغییرات رفتار گرانروی با اعمال سرعت برش برای پوشش‌های پایه حلالی (منحنی ۱)، پایه آبی (منحنی ۲) و پوشش‌های با رفتار شبه پلاستیک (منحنی ۳) [۱].

در مورد پوشش‌های پایه حلالی باید گفت که به دلیل تبخیر سریع حلال گرانروی فیلم افزایش یافته و تبخیر حلال حداکثر ضخامت فیلم را بدون ایجاد مشکل شوره کردن فراهم می‌کند. در مورد پوشش‌های آب پایه تبخیر آب خیلی کند صورت می‌گیرد و وابسته به رطوبت محیط است. بنابراین به منظور جلوگیری از شوره کردن تنها پوشش‌هایی با ضخامت کم با یک بار پاشیدن می‌توان تهیه کرد. اما پوشش‌هایی که دارای رفتار شبه پلاستیک هستند (پوشش‌های دارای میکروژل) کاملاً متفاوت عمل می‌کنند، گرانروی این پوشش‌ها می‌تواند با اعمال سرعت برش بالا که در حین پاشیدن به سیال وارد می‌شود در حد مناسب باقی مانده و در زمان انبار داری نیز گرانروی به دلیل سرعت برش پایین افزایش یافته و مانع از ته نشینی شود که از مزایای این گونه مواد است.

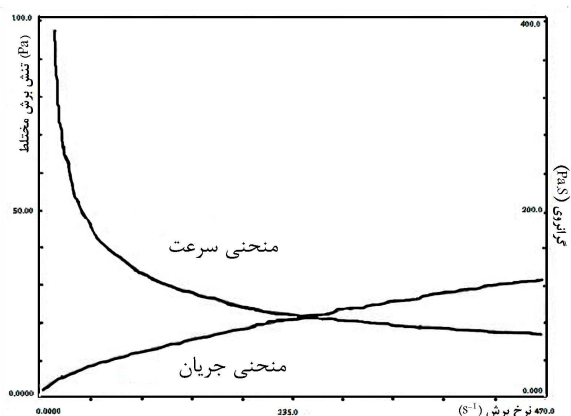
در هنگام اعمال، یعنی در سرعت برش بالا گرانروی به حدی پایین است که ذرات ریز به راحتی پاشیده شده و پوشش اعمال شده هم‌ترازی قابل قبولی دارد. پس از اعمال پوشش به دلیل کاهش سرعت برشی گرانروی

مقادیر مورد استفاده میکروژل‌ها ۱۰٪-۲ می‌باشد. در صورت استفاده بیش از ۱۰٪ زبری سطح افزایش خواهد یافت.

### ۵- کاربردهای میکروژل‌ها

#### ۵-۱- بهبود هم‌ترازی<sup>۱</sup> و کاهش شوره کردن<sup>۲</sup>

رفتار رئولوژیکی میکروژل‌های تشکیل شده به بهبود خواص پوشش‌ها به خصوص در دستیابی به فیلمی با ضخامت بالا بدون ایجاد مشکل شوره کردن کمک می‌کند. با توجه به شکل ۲ میکروژل‌ها رفتار شبه پلاستیک<sup>۳</sup> از خود نشان می‌دهند به نحوی که با اعمال سرعت برشی<sup>۴</sup> بالا گرانروی پوشش کاهش یافته و موجب هم‌ترازی پوشش می‌شود و از طرف دیگر پس از اعمال پوشش و کاهش سرعت برش گرانروی پوشش اعمالی افزایش یافته و از ریزش پوشش از روی سطوح عمودی جلوگیری کرده و مانع از شوره کردن پوشش بر روی سطوح عمودی می‌شود [۱].



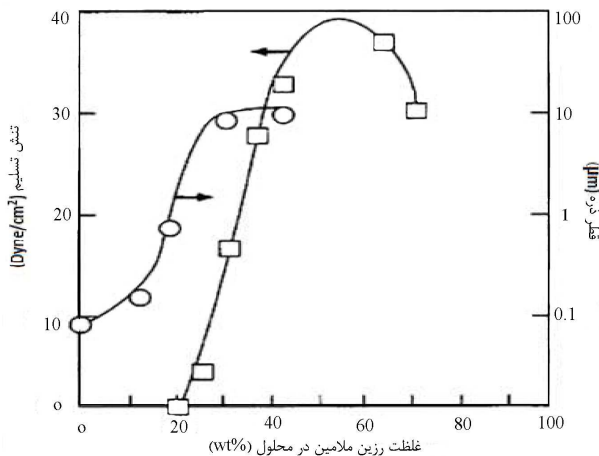
شکل ۲- نمودار جریان و گرانروی برای میکروژل‌های با رفتار شبه پلاستیک [۱].

همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود با افزایش درصد میکروژل مقدار در سرعت برش ثابت افزایش یافته است که سبب پوشش‌دهی بهتر بر روی سطوح عمودی می‌گردد [۱۰].

شکل ۴ مقادیر تقریبی گرانروی بصورت تابعی از سرعت برشی که به نمونه در مراحل مختلف انبار، اعمال و ایستا را نشان می‌دهد. در مقایسه با عملکرد این پوشش‌ها با سایر پوشش‌های مورد استفاده در صنایع پوششی با توجه به شکل ۴ می‌توان گفت که در هنگام انبارداری به منظور جلوگیری از ته‌نشینی رنگدانه‌ها به گرانروی بالا نیاز است و در مرحله بعد پوشش مایع باید قابلیت رقیق شدن با آب جهت پاشش را داشته باشد.

1 Leveling  
2 Sagging  
3 Pseudo-plastic  
4 Shear rate

همان‌طور که در شکل ۷ ملاحظه می‌شود که با افزایش درصد میکروژل مصرفی، اندازه میکروذرات تشکیل شده افزایش می‌یابد و با افزایش اندازه میکروذرات تنش تسلیم ظاهر می‌شود. پس از اعمال پوشش بر روی سطوح عمودی تنش تسلیم موجود بر نیروی گرانش غلبه کرده و از شره کردن جلوگیری می‌کند. با افزایش درصد میکروژل تنش تسلیم افزایش یافته و ایجاد شره کردن بر روی سطوح سخت تر می‌شود [۱۱].



شکل ۷- تغییرات اندازه ذره و تنش تسلیم میکروژل‌ها بر حسب تغییرات درصد میکروژل مصرفی [۱۱].

با توجه به شکل ۸ بین طول شره کردن و ضخامت فیلم اعمالی بر روی سطح رابطه مستقیم وجود دارد، به نحوی که هرچه ضخامت فیلم اعمال شده افزایش یابد نیروی گرانش اعمال شده و در پی آن پتانسیل شره کردن افزایش می‌یابد.

و همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده شد با افزایش درصد میکرو ذرات مورد استفاده، میزان شره کردن (میلیمتر) کاهش می‌یابد [۱].

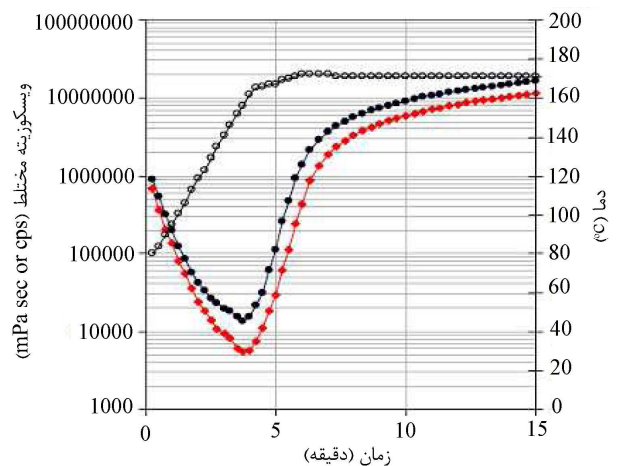
### ۵-۲- بهبود خواص مکانیکی

میکروژل‌ها همچنین سبب بهبود ویژگی‌های مکانیکی مانند سختی، انعطاف پذیری و غیره می‌شوند. وجود پلیمرهای شبکه‌ای شده و میکروفازهای جدا از هم در فیلم پلیمر باعث توزیع بهتر انرژی در هنگام وارد شدن ضربه‌های مکانیکی می‌شوند.

شکل ۹ تغییرات مساحت تخریب شده را به صورت تابعی از سرعت نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۹ با افزایش درصد میکروذرات در پوشش اعمالی، نیروی اعمال ناشی از اصابت ضربه‌ها هنگام رسیدن به سطح جذب و هدر رفته و سطح کمتری آسیب می‌بیند.

به سرعت افزایش می‌یابد و شره کردن حتی در ضخامت‌های بالای فیلم اعمال شده مشاهده نمی‌شود. این ویژگی‌های مطلوب تنها در صورت استفاده از میکروژل‌ها در سیستم‌های پوشش دهی حاصل می‌شود [۱]. شکل ۵ تغییرات گرانیوی در طول زمان و همچنین تغییرات دما با زمان را نشان می‌دهد.

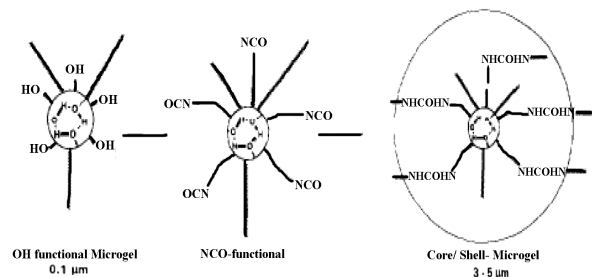
همان‌طور که در شکل ۵ ملاحظه می‌شود پس از اعمال پوشش‌ها هنگامی که آن‌ها در کوره قرار می‌گیرند، پوشش حاوی میکروژل دارای حداقل گرانیوی بیشتری نسبت به پوشش فاقد میکروژل است که این مانع ریزش پوشش و به دنبال آن بهبود پوشش دهی می‌شود [۸].



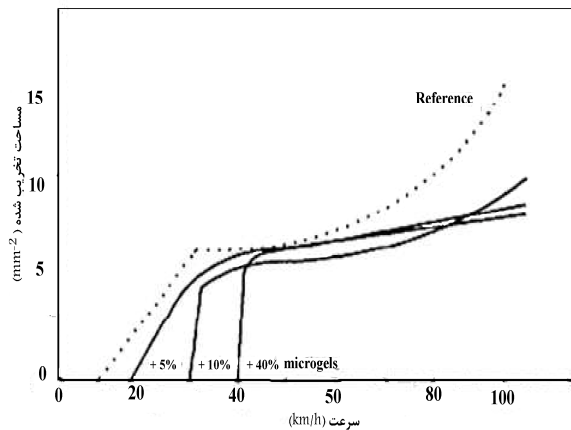
شکل ۵- گرانیوی پوشش مذاب در حین پخت برای الکتروپوشش فاقد میکروژل (نمودار قرمز) پوشش حاوی میکروژل (نمودار آبی) تغییرات دما با زمان (نمودار توسی) [۸]

برای مثال، با توجه به شکل ۶ گروه‌های اوره با استفاده از پل‌های هیدروژنی شبکه‌هایی را تشکیل می‌دهند که با اعمال سرعت برش در طول فرآیند پاشش شکسته و منجر به هم‌تراز شدن پوشش مایع بر روی سطح می‌شوند.

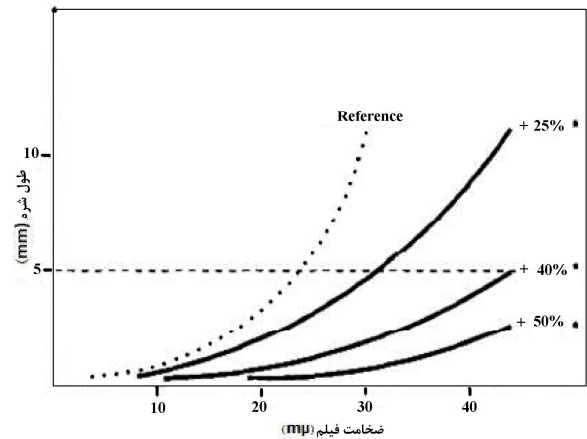
با کاهش سرعت برش در هنگام تشکیل فیلم شبکه دوباره تشکیل شده و باعث می‌شود پوشش بر روی سطوح عمودی پایدار مانده و ریزش نکند [۱].



شکل ۶- میکروژل‌های شبکه‌ای شده [۱].



شکل ۹- نمودارهایی برای یک لاک شفاف با درصدهای متفاوت میکروژل شبکه‌ای شده [۱۱]



شکل ۱۰- تغییرات شره بر حسب تغییرات ضخامت فیلم با استفاده از میکروژل‌ها با درصدهای متفاوت [۱۱]

آن می‌توان پیش بینی کرد که استفاده از میکروژل‌ها سبب بهبود خواص ضد خوردگی خواهد شد. همچنین عیوبی مانند شره کردن حتی در ضخامت‌های بالا مشاهده نمی‌گردد. افزون بر خواص رئولوژیکی استفاده از میکروژل‌ها موجب جذب ضربات هنگام رسیدن به سطح می‌شود و هدر رفته و سبب بهبود خواص مکانیکی سطح نیز می‌شود.

## ۶- نتیجه‌گیری

همان‌طور که اشاره شد استفاده از میکروژل‌ها در پوشش‌ها علاوه بر اینکه موجب تهیه پوشش‌هایی با هم‌ترازی بالا و ظاهر مناسب می‌شود و موجب مشکلاتی نظیر افزایش زبری در سطح پوشش که در صورت افزایش PVC در فرمولاسیون به وجود می‌آید نمی‌شود. اضافه نمودن میکروژل‌ها به پوشش‌ها سبب پوشش‌دهی بهتر در لبه‌ها و گوشه‌ها شده و به دنبال

## ۷- مراجع

1. D. Saatweber, B. Vogt-Birnbrich, "Microgels in organic coatings", Prog. Org. Coat. 28, 33-41, **1996**.
2. Y-B. Kim, H-K. Kim, J-W. Hong, "Epoxy-acrylic microgels in electrodeposition coating films", Elsevier Surf. Coat. Technol., **2002**.
3. W. O. Baker, "Microgel, a new macromolecule" Ind. Eng. Chem., 41, 511-520, **1949**.
4. Fernandez-Nieves, H. M. Wyss, J. Mattsson, D. A. Weitz, "Microgel Suspensions: Fundamentals and Applications", WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinhei, 1-31, **2011**.
5. J. Love, "Maintaining an Edge, Products Finishing", 8, **2008**.
6. J. Hiob, Th. Brock, M. Eder, M. Osterhold, XXIV. FATIPEC Congress in Interlaken (Swiss), Proc. A, 389. **1988**.
7. W. Collog, M. Osterhold, Y. Voskuhl, "Viscosity-Temperature Behavior of Electrodeposition Paints", Appl. Rheol., 6, 27-58. **1996**.
8. C. Sample, "High edge coverage electrocoat development for enhanced corrosion protection", TRI Service Corrosion Conference, **2007**.
9. V. G. Corrigan, S. R. Zawacky, "Cationic microgels and their Use in electrodeposition", United States Patent 5, 096, 556, **2006**.
10. R. J. Ketz, Jr., R. K. Prud'homme, W. W. Graessley, "Rheology of concentrated microgel solutions", Rheologica Acta 27, 531-539, **1988**.
11. K. Ishii, "Viscosity Enhancement and Flow Properties of Microgels", **2009**.