



اثر افزودن رنگدانه‌ها بر رفتار تنش- کرنش پوشش‌های پلیمری

عماد عسکری^۱، نرگس طهماسبی^{۲*}

۱- کارشناس ارشد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد ماهشهر، دانشکده مهندسی پلیمر، ماهشهر، ایران، کدپستی ۶۳۵۱۹

۲- استادیار، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد ماهشهر، دانشکده مهندسی پلیمر، ماهشهر، ایران، کدپستی ۶۳۵۱۹

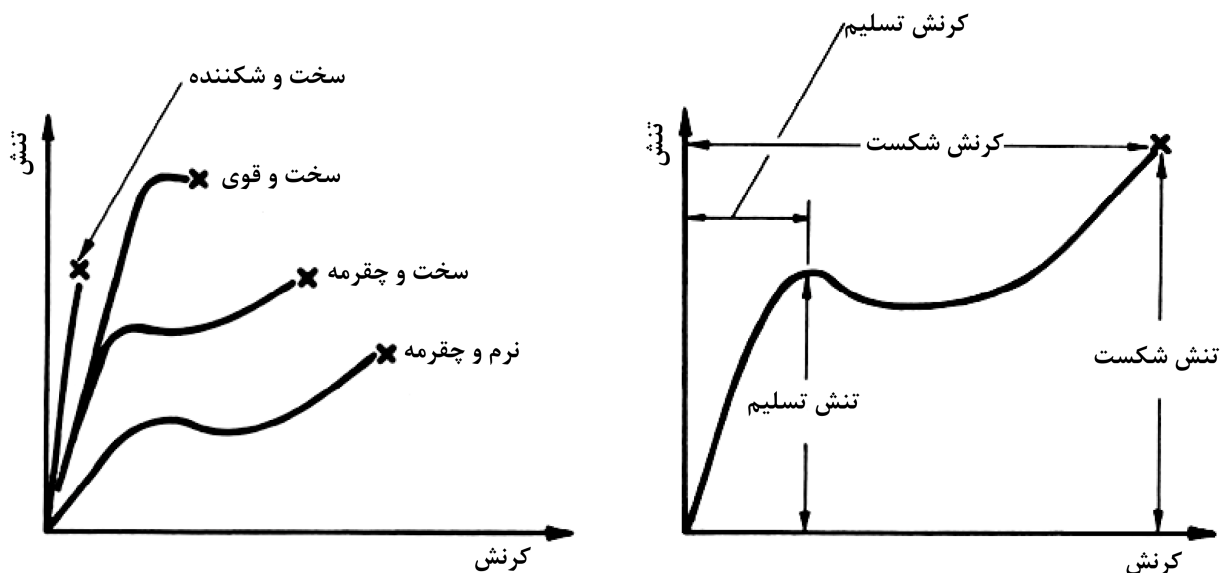
تاریخ دریافت: ۹۱/۹/۱۹ تاریخ بازبینی: ۹۱/۱۰/۱۳ تاریخ پذیرش: ۹۱/۱۰/۱۷

چکیده

پوشش‌های پلیمری به لحاظ ساختاری عموماً از یک فاز پیوسته پلیمری و یک فاز غیرپیوسته ذره‌ای از انواع رنگدانه‌ها تشکیل شده‌اند. رنگدانه‌ها با هدف ایجاد فام، پشت‌پوشی، افزایش مقاومت به خوردگی و بهبود عملکرد جوی در پوشش‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند. هدف از رنگدانه‌ها هر چه که باشد ماهیت ذره‌ای و صلب آنها، تغییر خواص مکانیکی پوشش‌ها را نیز در پی دارد. این در حالی است که شدت تغییر به میزان رنگدانه، شکل، اندازه و برهم‌کنش آنها با فاز پیوسته پلیمری بستگی دارد. در این مطالعه سعی شده است تاثیر میزان و مشخصات رنگدانه‌ها بر رفتار تنش-کرنش پوشش‌ها مورد بررسی قرار گیرد. نتایج این بررسی‌ها نشان می‌دهد که افزودن رنگدانه‌ها به پلیمرها می‌تواند موجب تغییر رفتار تنش-کرنش آنها از چقرمه به شکننده گردد. این تغییر رفتار با افزایش مدول یانگ، کاهش کرنش شکست و افزایش تنش شکست همراه است. همچنین معادلات ریاضی متعددی برای پیش‌بینی تغییرات این عوامل در اثر افزودن رنگدانه‌ها به پلیمرها پیشنهاد شده است.

واژه‌های کلیدی

رنگدانه، پوشش، رفتار تنش-کرنش، مدول یانگ، کرنش و تنش شکست.



۱- مقدمه

مدول یانگ شیب ناحیه خطی منحنی تنش- کرنش است که نمادی از مقاومت پوشش در برابر تغییر شکل و یا همان کرنش است و تغییر شکل پوشش در این ناحیه برگشت پذیر است. با غیرخطی شدن رابطه تنش و کرنش، تغییر شکل‌های نوع پلاستیک در پوشش به وجود می‌آیند که قابل برگشت با زمان، دما و یا اعمال تنش در جهت برعکس هستند. منحنی تنش-کرنش برخی از پوشش‌های چقرمه دارای یک بیشینه موسوم به نقطه تسلیم است.

تغییر شکل‌های ایجاد شده در پوشش‌ها بعد از نقطه تسلیم برگشت‌ناپذیر هستند. همچنین انرژی شکست پوشش‌ها را می‌توان با تعیین سطح زیر منحنی تنش و کرنش آنها محاسبه نمود [۹، ۲].

بر اساس شکل ۱ و عوامل تعریف شده، پوشش‌های شکننده دارای مدول یانگ و تنش شکست بالا هستند و میزان کرنش شکست آنها اغلب کمتر از ۱۰٪ است. در حالی که مدول یانگ و تنش شکست پوشش‌های چقرمه معمولاً کم و کرنش شکست آنها زیاد است. تعداد بسیار کمی از پوشش‌های پلیمری از الگوی تنش-کرنش لاستیکی پیروی می‌کنند. مدول یانگ این پوشش‌ها بسیار کم و کرنش شکست آنها نسبتاً زیاد است [۹].

ذکر این نکته ضروری است که رفتار تنش-کرنش پوشش‌های پلیمری علاوه بر ساختار شیمیایی و فیزیکی آنها تحت تاثیر شرایط آزمایش کشش نیز هست. به طوری که کاهش دما و افزایش سرعت کشش می‌تواند موجب شکننده شدن رفتار پوشش‌ها گردد و برعکس افزایش دما و کاهش سرعت کشش منجر به بروز الگوی رفتاری چقرمه در پوشش‌ها می‌شود. لذا انتخاب دما و سرعت کشش مناسب برای تفسیر و ارزیابی عملکرد پوشش‌ها الزامی است [۱۰].

۲-۱- ارتباط میان رفتار تنش-کرنش پوشش‌ها با عملکرد آنها

سالها است که الگوهای رفتاری تنش-کرنش و عوامل حاصل از آن برای ارزیابی و بهبود عملکرد پوشش‌ها در زمان استفاده، مورد بررسی قرار می‌گیرد. برای مثال می‌توان به تاثیر چگونگی رفتار تنش-کرنش پوشش‌های کلاف‌پوشانی^۱ بر عملکرد و قابلیت شکل‌پذیری آنها همراه با زیرآیندهای فلزی حین فرآیند تولید قطعه اشاره نمود. بررسی‌ها نشان داده است که احتمال ترک‌خوردگی پوشش‌های شکننده حین فرآیند شکل‌دهی قطعه بسیار زیاد است. در حالی پوشش‌های کلاف‌پوشانی چقرمه می‌توانند بدون ترک‌خوردگی همراه با زیرآیند فلزی تغییر شکل دائمی بدهند. همچنین تنش و کرنش شکست این پوشش‌ها می‌بایست زیاد و میزان کرنش برگشت‌پذیر آنها کم باشد. این در حالی است که بهینه بودن کرنش پلاستیک و کرنش برگشت‌ناپذیر این پوشش‌ها برای قابلیت شکل‌پذیری آنها بدون ترک‌خوردگی، چروک‌شدگی و افت چسبندگی الزامی است [۱۱، ۱۲].

پوشش‌های پلیمری موادی مرکب شامل فاز پیوسته پلیمری و غیرپیوسته رنگدانه هستند که خواص آنها به ویژگی‌های ذاتی هر دو فاز و برهم‌کنش میان آنها بستگی دارد. فاز غیرپیوسته شامل انواع رنگدانه‌های آلی، معدنی، خنثی و یا واکنش‌پذیر است که با هدف ایجاد فام، پشت‌پوشی، کاهش قیمت و بهبود مقاومت به خوردگی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱].

به هر حال ماهیت ذره‌ای و صلب رنگدانه‌ها می‌تواند بر خواص مکانیکی پوشش‌ها نیز تاثیرگذار باشد. خواص مکانیکی پوشش‌ها که اغلب توسط روش‌های استاندارد کنترل کیفی ارزیابی می‌گردند، نمادی از دوام و عملکرد آنها در زمان استفاده است. اگرچه این روش‌ها، ارزیابی عملکرد پوشش‌ها را قبل از استفاده ممکن می‌نمایند، اما توانایی ایجاد ارتباط میان عملکرد و خواص ذاتی پوشش‌ها را ندارند.

در واقع با این روش‌ها نمی‌توان دلایل قابل قبول نبودن عملکرد پوشش‌ها و نیز راهکارهای بهبود کیفیت آنها را تعیین نمود. این در حالی است که خواص مکانیکی بنیادی مانند رفتار تنش-کرنش قابلیت ایجاد ارتباط میان عملکرد پوشش و خواص ذاتی آن را دارا هستند و می‌توان توسط آنها، اطلاعات با ارزشی در رابطه با چگونگی رفتار پوشش‌ها در عمل، به دست آورد و راهکارهایی برای بهبود عملکرد آنها ارائه نمود [۲].

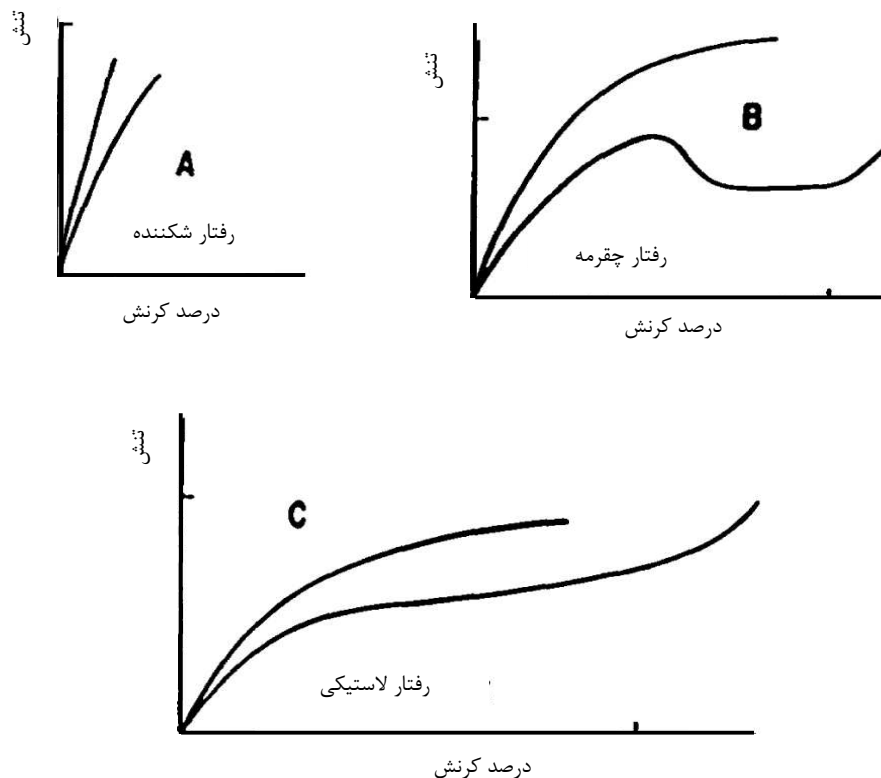
برای مثال مقاومت سایشی و خش‌پذیری پوشش‌ها می‌تواند با توجه به چگونگی رفتار تنش-کرنش آنها مورد ارزیابی قرار گیرد و در صورت غیر قابل قبول بودن عملکرد، می‌توان راهکارهایی برای رفع آن پیشنهاد نمود [۳-۶]. به علاوه چگونگی رفتار تنش-کرنش پوشش‌ها با استفاده از ویژگی‌های اجزاء تشکیل دهنده آنها قابل پیش‌بینی است. این توانایی سال‌ها است که مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته و روابط ریاضی متعددی برای آن پیشنهاد شده است [۷].

در این مقاله سعی شده است تاثیر افزودن رنگدانه‌ها بر رفتار تنش-کرنش پوشش‌ها با در نظر گرفتن ویژگی‌های مختلف رنگدانه‌ها مورد مطالعه قرار گیرد. لذا ضمن بیان ویژگی‌های موثر رنگدانه‌ها بر رفتار تنش-کرنش پوشش‌ها، تئوری‌ها و معادلات ریاضی پیشنهاد شده برای پیش‌بینی تغییرات ایجاد شده در پوشش‌ها در اثر افزودن رنگدانه‌ها مورد بررسی قرار گرفته است.

۲-۲- رفتار تنش-کرنش پوشش‌های پلیمری

رفتار تنش-کرنش پوشش‌ها با انجام آزمایش کشش بر روی فیلم آزاد مطابق استاندارد ASTM D2370 مورد بررسی قرار می‌گیرد [۸]. به طور کلی رفتار تنش-کرنش پوشش‌ها از سه الگوی شکننده، چقرمه و لاستیکی تبعیت می‌نماید. همان‌گونه که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، رفتار شکننده شامل رابطه خطی میان تنش و کرنش است، در حالی که برای دو رفتار دیگر به جز در ابتدای منحنی، این ارتباط غیرخطی است. مدول یانگ، انرژی شکست، تنش و کرنش شکست و تنش و کرنش تسلیم از جمله عوامل قابل استخراج از منحنی‌های تنش-کرنش هستند.

^۱Coil Coating



شکل ۱- رفتارهای مختلف تنش-کرنش پوشش‌های پلیمری (A شکننده B چقرمه C لاستیکی) [۹].

استفاده از رابطه WLF^1 می‌تواند راه حلی برای رفع این مشکل باشد. بر اساس این رابطه می‌توان با تغییر دما، نرخ اعمال تنش‌ها یا کرنش‌ها را مشابه سازی نمود [۱۹-۱۷، ۶].

۳- اثر افزودن رنگدانه‌ها بر رفتار تنش-کرنش پوشش‌ها

۳-۱- ویژگی‌های موثر رنگدانه‌ها

افزودن ذرات جامد رنگدانه به فاز پیوسته پلیمری برحسب میزان رنگدانه، وجود یا عدم وجود برهم‌کنش میان رنگدانه و پلیمر، شکل و اندازه رنگدانه می‌تواند بر تغییر رفتار تنش-کرنش پوشش موثر باشد. میزان رنگدانه مهم‌ترین عامل موثر بر رفتار تنش-کرنش پوشش‌ها است که به‌صورت جزء حجمی و یا غلظت حجمی رنگدانه بیان می‌گردد، (رابطه ۱). در این رابطه V ، W و ρ به ترتیب نشان‌دهنده حجم، وزن و چگالی و زیرنویس‌های P و B نشان دهنده فازهای غیرپیوسته رنگدانه و پیوسته پلیمری است. هم‌زمان با افزایش جزء حجمی رنگدانه‌ها احتمال ترنشدن بخشی از آنها توسط فاز پلیمری افزایش می‌یابد که در این صورت تشکیل بسته‌های کوچکی از هوا در پوشش اجتناب‌ناپذیر است. لذا با توجه به تاثیرات منفی بسته‌های هوا بر خواص مکانیکی پوشش‌ها، برای رنگدانه‌ها غلظت خاصی موسوم به غلظت حجمی بحرانی (CPVC) نیز در نظر گرفته می‌شود که نشان‌دهنده حداکثر میزان استفاده از

برخلاف پوشش‌های کلاف‌پوشانی، رفتار تنش-کرنش شکننده پوشش‌های چوب برای هماهنگی آنها با انبساط و انقباض پی در پی زیرآیندهای چوب ناشی از جذب و دفع رطوبت ضروری به نظر می‌رسد [۲].

همچنین پژوهشگران سعی کرده‌اند رابطه‌ای میان رفتار تنش-کرنش پوشش‌ها با مقاومت به خش‌پذیری آنها ایجاد نمایند. مطالعات آنها نشان می‌دهد که احتمال تشکیل خش بر روی پوشش‌های شکننده با تنش شکست بالا، بسیار کم است. همچنین بر روی پوشش‌های دارای رفتار تنش-کرنش چقرمه با انرژی شکست بالا، اغلب خش‌های پلاستیک قابل ترمیم ایجاد می‌گردد. در حالی که کاهش تنش تسلیم این پوشش‌ها، مقاومت به خش‌پذیری آنها را به‌دلیل تشکیل خش‌های پلاستیک عریض کاهش می‌دهد. همچنین مطالعات دیگری نشان می‌دهد که در پوشش‌های کف که همواره در معرض سایش قرار دارند، حفظ براقیت با مقدار انرژی شکست پوشش رابطه مستقیم دارد [۱۶-۱۳].

اگرچه در بسیاری از موارد می‌توان رابطه‌ای میان رفتار تنش-کرنش پوشش‌ها و عملکرد آنها بدست آورد، اما گاهی ایجاد ارتباط میان آنها امکان‌پذیر نیست. دلیل عمده این اختلاف می‌تواند ناشی از تفاوت در نرخ اعمال تنش یا کرنش در آزمایش کشش با زمان استفاده از پوشش باشد. به هر حال یکسان سازی نرخ اعمال تنش یا کرنش در تمام موارد بدلیل محدودیت‌های دستگاهی و ویژگی‌های پوشش‌ها امکان‌پذیر نیست.

¹ William Landel Ferry Equation

یانگ و اوزن وندت^۱ محاسبه نمایند، اما وجود اصلاحات زیاد، عدم محاسبه خطای تصحیحات انجام شده و نیز عدم مقایسه مقادیر کشش سطحی اندازه‌گیری شده با روش‌های دیگر، استفاده از روش پیشنهادی آنها را با تردید همراه نموده است. به هر حال اندازه‌گیری انرژی سطحی ذرات رنگدانه با استفاده از روش کروماتوگرافی گازی وارون به آسانی امکان‌پذیر است [۲۸-۲۲]. شکل رنگدانه‌ها تحت تاثیر ساختار شیمیایی و بلوری و روش تولید آنها است. به‌طور کلی در حالت ذرات اولیه، رنگدانه‌ها می‌توانند کروی، گندله‌ای^۲، مکعبی، سوزنی و صفحه‌ای باشند. میزان تاثیر شکل رنگدانه‌ها بر رفتار تنش-کرنش پوشش‌ها به عامل نسبت منظر (f) یعنی نسبت طول به قطر رنگدانه بستگی دارد و اغلب افزایش این عامل موجب بهبود استحکام پوشش می‌شود. مقدار f برای رنگدانه‌های سوزنی و صفحه‌ای به ترتیب بیشتر و کمتر از یک است و برای سایر اشکال رنگدانه‌ها تقریباً معادل یک است [۲۵، ۷].

۳-۲- تغییر رفتار تنش-کرنش

اغلب افزودن رنگدانه‌ها به پلیمرها موجب شکننده شدن رفتار تنش-کرنش آنها می‌گردد [۲۹]. در شکل ۲ تاثیر افزودن رنگدانه دی اکسید تیتانیوم آمایش شده با اکسید آلومینیم و اکسید زیرکونیم بر رفتار تنش-کرنش یک پوشش گرماسخت بر پایه اکریلیک آمید نشان داده شده است. همانگونه که مشاهده می‌گردد با افزایش غلظت حجمی رنگدانه رفتار پوشش از چقرمه به شکننده تغییر کرده است، به‌طوری که پوشش حاوی ۴۵٪ حجمی از دی اکسید تیتانیوم در مقایسه با پوشش بدون رنگدانه کاملاً شکننده است.

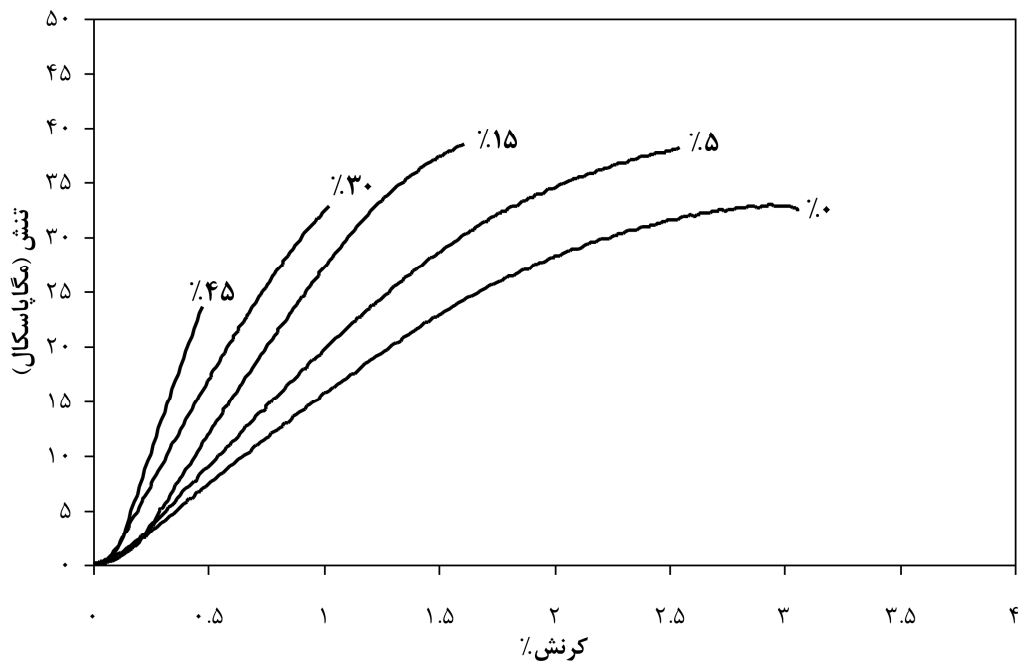
^۱ Owens Wendt
^۲ Nodular

رنگدانه در پوشش بدون ایجاد بسته‌های هوا در آن است. غلظت حجمی بحرانی رنگدانه‌ها می‌تواند با استفاده از جذب روغن (OA) و چگالی (ρ_p) رنگدانه تعیین گردد، (رابطه ۲) [۲۰، ۲۱].

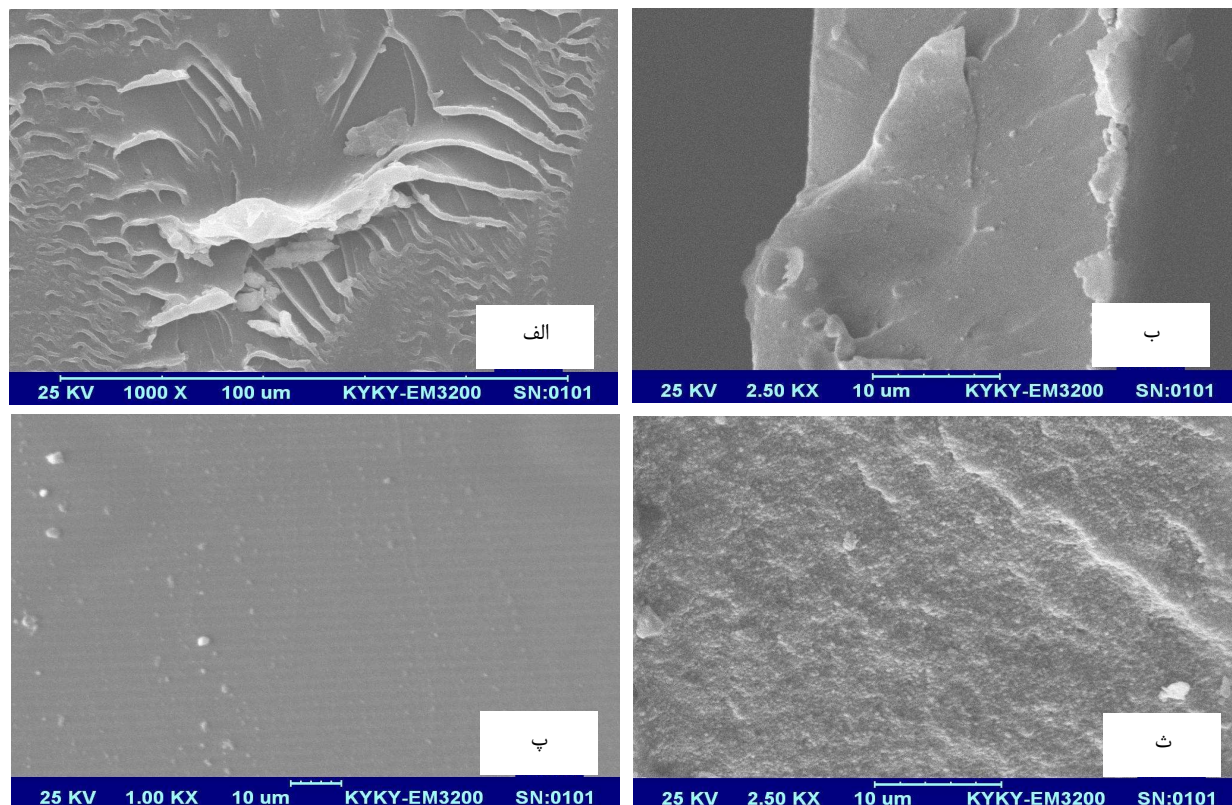
$$PVC = \frac{V_p}{V_p + V_B} = \frac{\frac{W_p}{\rho_p}}{\frac{W_p}{\rho_p} + \frac{W_b}{\rho_b}} \quad (1)$$

$$CPVC = \frac{1}{1 + \frac{OA \cdot \rho_p}{93.5}} \quad (2)$$

برهم‌کنش میان رنگدانه و زنجیرهای پلیمری که تحت تاثیر شیمی سطح رنگدانه‌ها است، نقش مهم و تعیین‌کننده‌ای بر چگونگی رفتار تنش-کرنش پوشش‌ها دارد. اغلب برای افزایش میزان برهم‌کنش، سطح رنگدانه‌ها با انواع مواد شیمیایی آمایش سطحی می‌شود. میزان برهم‌کنش با اندازه‌گیری انرژی‌های سطحی رنگدانه و پلیمر قابل ارزیابی است. همچنین کاهش اندازه رنگدانه‌ها با افزایش مساحت سطحی آنها و لذا افزایش سطح برهم‌کنش میان رنگدانه‌ها و فاز پلیمری همراه است. با تعیین زاویه تماس مایعات مختلف بر روی سطح پلیمرها می‌توان انرژی سطحی آنها را تخمین زد. اما استفاده از این روش برای رنگدانه‌ها به دلیل اندازه کوچک، مساحت سطحی و انحنای زیاد بسیار مشکل است. اگرچه برخی از پژوهشگران مانند توماس و همکارانش سعی نموده‌اند با اندازه‌گیری زاویه تماس برخی از مایعات بر سطح قرص فشرده شده‌ای از ذرات رنگدانه، انرژی سطحی آن را با استفاده از روابط اصلاح شده



شکل ۲- تاثیر افزودن رنگدانه دی اکسید تیتانیوم بر رفتار تنش-کرنش پوشش اکریلیک آمید [۳۰]



شکل ۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (الف) سطح شکست پوشش بدون رنگدانه (ب) مقطع شکست پوشش بدون رنگدانه (پ) سطح شکست پوشش حاوی ۴۵٪ رنگدانه و (ث) مقطع شکست پوشش حاوی ۴۵٪ رنگدانه [۳۰].

در حالی که چنین رفتاری در پوشش‌های حاوی ۴۵ درصد حجمی از رنگدانه مشاهده نمی‌شود [۳۰].

به‌طور کلی رفتار تنش-کرنش پوشش‌ها نتیجه دو فرآیند هم‌زمان یعنی تغییر شکل زنجیرهای پلیمری در اثر تنش تحمیل شده به آنها و آسودگی از تنش است. تغییر شکل زنجیرها ناشی از باز شدن کلاف‌ها یا پیچ‌های^۲ زنجیرها است، در حالی که آسودگی از تنش می‌تواند به دلیل حرکت جانبی زنجیرها در نتیجه شکسته شدن پیوندهای فیزیکی یا شیمیایی میان آنها باشد.

بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی تهیه شده از سطح و مقطع شکست این پوشش‌ها بعد از آزمایش کشش نیز بروز این تغییر رفتار را تایید می‌نماید. این تصاویر برای پوشش بدون رنگدانه و پوشش حاوی ۴۵٪ دی اکسید تیتانیوم در شکل ۳ نشان داده شده است.

همانگونه که مشاهده می‌گردد نواحی سفید شده در اثر اعمال تنش^۱ به خوبی در پوشش بدون رنگدانه مشهود است که نمادی از رفتار چقرمه آن است. همچنین سطح مقطع شکست این پوشش، دارای صفحات شکست متعددی است که حاکی از تغییر شکل زیاد آن قبل از شکست کامل پوشش است.

² Coil

¹ Stress Whitened Zones

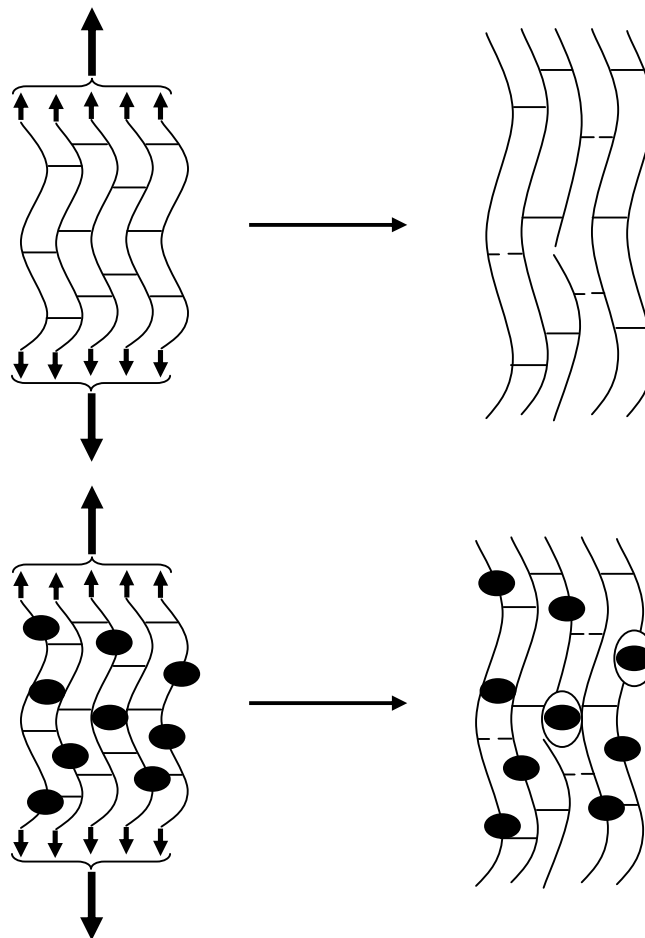
این تغییرات تحت تاثیر مقدار رنگدانه و استحکام چسبندگی یا برهم کنش میان رنگدانه‌ها و زنجیره‌های پلیمری است [۳۱, ۳۳].

۳-۳- تغییر عوامل حاصل از تنش کرنش ۳-۳-۱-مدول یانگ

نظر به اینکه میزان مقاومت در برابر تنش ناشی عکس‌العمل زنجیره‌های پلیمری است، جایگزین کردن بخشی از پلیمر با رنگدانه موجب افزایش مقاومت و کاهش میزان تغییر شکل پوشش در برابر اعمال تنش می‌گردد که این پدیده با افزایش مدول همراه است. لذا افزودن ذرات رنگدانه به فاز پلیمری، موجب افزایش مدول یانگ پوشش در غلظت‌های حجمی کمتر از غلظت حجمی بحرانی می‌گردد. در حالی که در مقادیر بیشتر وجود بسته‌های هوا در پوشش می‌تواند کاهش مدول را در پی داشته باشد. میزان افزایش مدول یانگ پوشش در اثر افزودن رنگدانه تحت تاثیر جزء حجمی، شکل و اندازه ذرات رنگدانه و نیز شدت برهم‌کنش میان رنگدانه و پلیمر است [۱, ۷, ۳۲, ۳۴].

با افزودن رنگدانه‌ها به پلیمر، توانایی زنجیره‌ها برای تغییر شکل و نیز حجم قابل تغییر شکل پوشش کاهش می‌یابد. برای درک بهتر این پدیده، طرح‌واره‌ای از عکس‌العمل دو پلیمر با و بدون رنگدانه در برابر تنش اعمال شده بر آنها در شکل ۴ نشان داده شده است [۳۰-۳۳]. همان‌گونه که در شکل ۴ مشاهده می‌گردد، تنش اعمال شده بر پلیمر بدون رنگدانه، ابتدا منجر به تغییر شکل و جابجایی زنجیره‌ها می‌شود و در ادامه و با افزایش میزان تنش، موجب شکسته شدن پیوندهای شیمیایی در داخل و میان زنجیره‌ها می‌گردد.

در حالی که در پلیمر حاوی رنگدانه، بخشی از تنش در سطح رنگدانه متمرکز شده و در صورت بیشتر بودن میزان آن از استحکام چسبندگی و برهم‌کنش میان رنگدانه و زنجیر پلیمری، می‌تواند موجب جدایش زنجیره‌ها از سطح رنگدانه و تشکیل حفره گردد. بعلاوه هم‌زمان ممکن است برخی از پیوندهای فیزیکی و شیمیایی در داخل و میان زنجیره‌ها نیز شکسته شود. لذا انتظار می‌رود که با افزودن رنگدانه‌ها به پلیمر، میزان تغییر شکل یا کرنش آن کاهش یابد، در صورتی که مقاومت در برابر تغییر شکل یا مدول یانگ بدلیل تمرکز بخشی از تنش در سطح رنگدانه و نیز کاهش حجم قابل تغییر شکل پوشش افزایش یابد. به‌هرحال میزان



شکل ۴- طرح‌واره‌ای از چگونگی رفتار تنش-کرنش پوشش‌های با و بدون رنگدانه [۳۰].

جدول ۱- رابطه‌های ریاضی پیشنهاد شده برای پیش بینی افزایش مدول یانگ در اثر افزودن رنگدانه [۱، ۷، ۳۲].

توضیحات	نام رابطه	رابطه
-	انیشتن	$E_c = E(1 + 2.5PVC)$
$\cdot / 1 \langle PVC \rangle \cdot$	گوث	$E_c = E(1 + 2.5PVC + 14.1PVC^2)$
-	لندل	$E_c = E(1 - \frac{PVC}{CPVC})^{-2.5}$
K: عامل تنش $K = 1/4 - 1/7$	نارکیس	$E_c = E[K(1 - PVC^{1/3})]^{-1}$
-	ایلرز	$E_c = E(1 + \frac{1.25PVC}{1 - 1.3PVC})^2$
-	نیلسن	$E_c = \frac{E}{1 - PVC^{1/3}}$
-	لی	$E_c = \frac{E}{(1 - PVC)^{2.5 + 1.92PVC + 7.73PVC^2}}$

اتلاف پلیمر (E'') و پوشش (E_c'') قابل تخمین است، (رابطه ۶) [۱، ۷، ۳۲].

$$E_c = E(1 - PVC_e)^{-n} \quad (۳)$$

$$\frac{PVC_e}{PVC} = 1 + \frac{6\Delta\Delta}{D} \quad (۴)$$

$$\frac{PVC_e}{PVC} = (1 + \frac{\Delta R}{R})^3 \quad (۵)$$

$$\frac{E''}{E_c''} = 1 - PVC(1 + \frac{\Delta R}{R})^3 \quad (۶)$$

علاوه بر رابطه ۳، گوث نیز رابطه‌ای را برای تاثیر شکل رنگدانه بر میزان افزایش مدول یانگ پوشش پیشنهاد نموده است، با این تفاوت که در آن برهم‌کنش میان رنگدانه و پلیمر لحاظ نگردیده است، (رابطه ۷). در این رابطه f نسبت منظر یعنی نسبت طول به قطر رنگدانه است. بر اساس این رابطه افزایش مدول یانگ در اثر افزودن رنگدانه‌های سوزنی شکل بسیار قابل توجه است [۱، ۷، ۳۲].

$$E_c = E(1 + 0.67f.PVC + 1.62f^2.PVC^2) \quad (۷)$$

در جدول ۱ برخی از رابطه‌های ریاضی پیشنهاد شده برای پیش بینی میزان افزایش مدول یانگ پوشش‌ها در اثر افزودن رنگدانه‌های کروی بدون در نظر گرفتن میزان برهم‌کنش میان رنگدانه و پلیمر ارائه شده است. در این جدول E و E_c به ترتیب نشان دهنده مدول‌های یانگ فاز پلیمری و پوشش است. مقایسه مقادیر پیش‌بینی شده توسط این رابطه‌ها برای افزایش مدول یانگ حاکی از افزایش اختلاف زیاد میان برخی از آنها با افزایش جزء حجمی رنگدانه است. برای مثال افزودن ۳۰٪ حجمی رنگدانه به فاز پلیمر مطابق رابطه لندل و ایلرز به ترتیب موجب افزایش ۵۱۸ و ۱۱۶ درصد مدول پوشش می‌شود. در حالی این افزایش برای افزودن ۵٪ رنگدانه به ترتیب ۲۵ و ۱۴ درصد است [۱، ۷، ۳۲]. در رابطه‌های پیشنهاد شده توسط برخی از پژوهشگران تاثیر برهم‌کنش میان رنگدانه و پلیمر بر میزان افزایش مدول یانگ پوشش نیز لحاظ شده است. این پژوهشگران با فرض وجود لایه غیرمتحرکی از پلیمر در اطراف رنگدانه، غلظت حجمی واقعی (PVC_e) را جایگزین غلظت حجمی رنگدانه نموده‌اند. از جمله این رابطه‌ها می‌توان به رابطه ۳ که توسط پلیسکین و توکیتا پیشنهاد شده است، اشاره نمود. مقدار n در این معادله برای رنگدانه‌های کروی و صفحه‌ای به ترتیب ۲/۵ و ۱ است. غلظت حجمی واقعی رنگدانه را می‌توان با استفاده از معادلات ۴ و ۵ تعیین نمود. در این رابطه‌ها ΔR و D به ترتیب شعاع رنگدانه، ضخامت لایه جذب شده پلیمر بر سطح رنگدانه و میانگین اندازه ذرات رنگدانه است. همچنین مقدار $\frac{\Delta R}{R}$ از مقایسه مدول

دقت کافی و تکرارپذیری قابل قبول، انجام ۱۰ تا ۱۵ آزمایش کشش بر روی فیلم پوشش‌ها الزامی است. با وجود این مشکلات پژوهش‌های انجام شده نشان می‌دهد که تغییرات تنش شکست در اثر افزودن رنگدانه‌ها بسته به میزان برهم‌کنش میان رنگدانه و پلیمر می‌تواند از دو الگوی رفتاری متفاوت پیروی نماید. در صورت عدم وجود برهم‌کنش، تنش شکست پوشش با افزایش غلظت حجمی رنگدانه کاهش می‌یابد. در حالی که وجود برهم‌کنش موجب افزایش تنش شکست پوشش با افزایش غلظت حجمی رنگدانه در مقادیر کمتر از غلظت حجمی بحرانی می‌شود و در مقادیر بیشتر، کاهش تنش شکست را در پی دارد. این کاهش ناشی از افزایش تمرکز تنش بر بسته‌های هوایی موجود در پوشش است. معادلات ریاضی پیشنهاد شده برای هر دو الگو در جدول ۲ نشان داده شده است. در این جدول σ_c و σ به ترتیب تنش شکست پلیمر و پوشش است [۱، ۷، ۳۱، ۳۲].

همچنین بر اساس برخی از پژوهش‌ها، رابطه‌هایی برای پیش‌بینی تاثیر افزودن رنگدانه بر کرنش شکست پوشش‌ها پیشنهاد شده است که از آن جمله می‌توان به رابطه ۹ که توسط بوجه و نلسون ارائه شده، اشاره نمود. در این رابطه ϵ_c و ϵ به ترتیب کرنش شکست پوشش و پلیمر است [۱، ۷، ۳۲].

$$\epsilon_c = \epsilon(1 - PVC^{1/3}) \quad (9)$$

تاثیر افزودن رنگدانه بر سایر عوامل حاصل از آزمایش کشش کمتر مورد توجه بوده است و رابطه‌های بسیار کم پیشنهاد شده در این زمینه اغلب فقط برای موارد بسیار خاص قابل استفاده هستند [۱، ۷، ۳۲].

همچنین بررسی‌های انجام شده توسط برخی از محققان دیگر نشان می‌دهد که با کاهش اندازه ذرات رنگدانه، شیب افزایش میزان مدول یانگ افزایش می‌یابد که می‌تواند ناشی از افزایش سطح تماس میان رنگدانه و پلیمر باشد. به هر حال رابطه خاصی در این زمینه ارائه نشده است [۱، ۳۵].

برخی از پژوهشگران مانند ساتو سعی کردند با در نظر گرفتن کلیه عوامل موثر رنگدانه، افزایش مدول یانگ پوشش‌ها را پیش‌بینی نمایند، (رابطه ۸). در این رابطه پیچیده ξ عامل برهم‌کنش میان رنگدانه و پلیمر است و مقدار آن برای برهم‌کنش کامل و بدون برهم‌کنش به ترتیب ۰ و ۱ است. همچنین عوامل ξ_f و ξ_m به ترتیب چگالی پلیمر در سطح رنگدانه و در توده پلیمر و عامل d نشان دهنده اندازه ذرات رنگدانه است. به هر حال همان‌گونه که مشاهده می‌گردد تخمین عوامل مورد استفاده در این رابطه آسان نیست [۱].

$$\frac{E_c}{E} = \left(1 + \frac{1}{2} \cdot \frac{3PVC}{1-PVC}\right) (1 - \psi\xi) + \left(\frac{K}{2} \cdot \frac{3PVC(4PVC)}{(1-PVC^2)}\right) (1 - \psi\xi) - \frac{3\psi\psi}{1-PVC}$$

$$\psi = \frac{1}{3} \cdot \frac{PVC(PV\epsilon 8)}{3PVC^2 + 2PVG + 4} \quad (8)$$

$$K = \frac{\xi_f}{\xi_m d} (1 - \xi)$$

۳-۳-۲- کرنش و تنش شکست

تعیین مقادیر صحیح و تکرارپذیر کرنش و تنش شکست پوشش‌ها به دلیل رابطه مستقیم آنها با تمرکز تنش‌های موضعی در پوشش، بسیار مشکل است، به طوری که در بسیاری از موارد برای به دست آوردن داده‌هایی با

جدول ۲- رابطه‌های ریاضی پیشنهاد شده برای پیش‌بینی تغییرات استحکام کششی در اثر افزودن رنگدانه.

توضیحات	برهم‌کنش رنگدانه/پلیمر	رابطه
S: عامل تمرکز تنش $\langle S \rangle = 0.5$	ندارد	$\frac{\sigma_c}{\sigma} = (1 - PVC^{2/3})S$
-	ندارد	$\frac{\sigma_c}{\sigma} = 1 - 1.21PVC^{2/3}$
-	دارد	$\frac{\sigma_c}{\sigma} = \frac{E_c}{E} (1 - PVC^{1/3})$

۴- نتیجه‌گیری

نتایج این مطالعه نشان می‌دهد که:

کم قابل ملاحظه نیست، در حالی این اختلاف بعضاً برای غلظت‌های حجمی بالا بشدت افزایش می‌یابد.

• با توجه به مشکل بودن تخمین دقیق و تکرارپذیر تنش و کرنش شکست، رابطه‌های بسیار کمی برای پیش‌بینی تاثیر افزودن رنگدانه بر این عوامل ارائه شده است.

- افزودن رنگدانه به پلیمر اغلب موجب بروز رفتار تنش-کرنش شکننده در آن می‌گردد.
- افزایش جزء حجمی رنگدانه در پوشش به ترتیب موجب افزایش و کاهش مدول یانگ و کرنش شکست پوشش‌ها می‌گردد.
- مقایسه مقادیر محاسبه شده مدول یانگ با استفاده از معادلات مختلف نشان می‌دهد که اختلاف میان آنها در غلظت‌های حجمی

۵- مراجع

1. K. Sato, "The mechanical properties of filled polymers", Prog. Org. Coat., 4, 271-302, **1976**.
2. L. W. Hill, "Stress analysis, a tool for understanding coatings performance", Prog. Org. Coat., 5, 277-294, **1977**.
3. M. Sadati, N. Mohammadi, N. Taheri Qazvini, N. Tahmasebi, S. Koopahi, "Evaluation of scratch resistance of an acrylic-melamine clear coat based on its fracture energy", Prog. Org. Coat., 53, 23-28, **2005**.
4. N. Tahmassebi, S. Moradian, B. Ramezanzadeh, A. Khosravi, S. Behdad, "Effect of addition of hydrophobic nano silica on viscoelastic properties and scratch resistance of an acrylic/melamine automotive clearcoat", Tribol. Int., 43, 685-693, **2010**.
5. B. Ramezanzadeh, S. Moradian, A. Khosravi, N. Tahmassebi, "Effect of polysiloxane additives on the scratch resistance of an acrylic melamine automotive clearcoat", J. Coat. Technol. Res., 9, 203-214, **2012**.
6. R. M. Evans, J. Fogel, "Comparison of tensile and morphological properties with abrasion resistance of urethane films", J. Coat. Technol., 49, 50-60, **1977**.
7. D. Y. Perera., "Effect of pigmentation on organic coating characteristics", Prog. Org. Coat. 50, 247-262, **2004**.
8. ASTM D2370, **2010**, Standard Test Method for Tensile Properties of Organic Coatings, **2010**.
9. L. W. Hill, "Paint and coating testing manual, fourteenth edition of the gardner sward handbook", "Dynamic Mechanical and Tensile Properties", ASTM publication, **1995**.
10. S. S. Sarva., S. Deschanel, M. Boyce, W. Chen, "Stress strain behavior of a polyurea and a polyurethane from low to high strain rates", Polymer, 48, 2208-2213, **2007**.
11. K. Ueda, H. Kanai, T. Amari, "Viscoelastic properties of paint films and formability in deep drawing of pre painted steel sheets", Prog. Org. Coat., 45, 15-21, **2002**.
12. K. Ueda, H. Kanai, T. Suzuki, T. Amari, "Effects of mechanical properties of paint film on the forming of pre painted Steel Sheets", Prog. Org. Coat., 43, 233-242, **2001**.
13. B. Ramazanzade, S. Moradian, N. Tahmassebi, A. Khosravi, "The effect of different additives on scratches and mar resistance of automotive clear coats", ICE 2007, Canada, **2007**.
14. B. V. Gregorovich, P. J. Mcgonigal, "Mechanical properties of coatings needed for good scratch and mar", The Advaced Coating Technology Conference, 121-125, Chicago, Illinois, **1992**.
15. Y. Hara, T. Mori, T. Fujitani, "Relationship between viscoelasticity and scratch morphology of coating films", Prog. Org. Coat., 40, 39-47, **2000**.
16. J. L. Courter, "Mar resistance of automotive clearcoats: i. relationship to coating mechanical properties", J. Coat. Technol., 69, 57-63, **1997**.
17. L. Rumzan, J. G. Williams, "Compressive stress strain properties of automotive paints over a range of strain rates and temperatures", Polymer, 41, 4291-4307, **2000**.
18. M. Farahani, N. Tahmassebi, "Applicability of the WLF equation to correlation between evaluating test methods of scratch resistance of automotive coatings", The 6th International Chemical Engineering Congress and Exhibition (ICHEC 2009), Kish, Iran, **2009**.
19. D. S. Huh, S. L. Cooper, "Dynamic mechanical properties of polyurethane block polymers", Polym. Eng. Sci., 11, 369-376, **1971**.
20. G. P. Bierwagen T. K. Hay, "The reduced pigment volume concentration as an important parameter in interpreting and predicting the properties of organic coatings", Prog. Org. Coat., 3, 281-303, **1975**.
21. W. K. Asbeck, M. Van Loo, "Critical pigment volume relationship", Ind. Eng. Chem., 41, 1470-1475, **1949**.
22. J. Lara-A, S. Rong, H. P. Schreiber, "Bond characteristics at pigment polymer interfaces", J. Adhes., 57, 167-178, **1996**.
23. B. C. Lim, N. L. Thomas, I. Sutherland, "Surface energy measurements of coated titanium dioxide pigment", Prog. Org. Coat., 62, 123-128, **2008**.
24. J. Schroder, "Surface treatment of pigments", Prog. Org. Coat., 16, 3-17, **1988**.
25. P. Thometzek, A. Ludwig, A. Karbach, K. Kohler, "Effects of morphology and surface treatment of inorganic pigments on waterborne coating properties", Prog. Org. Coat., 36 201-209, **1999**.
26. C. R. Hegedus, I. L. Kamel, "A review of inverse gas chromatography, Theory used in the thermodynamic analysis of pigment and polymer surface", J. Coat. Technol., 65, 23-30, **1993**.
27. B. C. Lim, N. L. Thomas, I. Sutherland, "Surface energy measurements of coated titanium dioxide pigment", Prog. Org. Coat., 62, 123-128, **2008**.
28. N. Tahmassebi, Sh. Bakhtiyari, "The application of inverse gas chromatography in the thermodynamic analysis of pigment and polymer surface", jscw, 1, 25-29, **2011**.
29. M. T. Rodriguez, J. J. Gracenea, A. H. Kudama, J. J. Suay, "The influence of pigment volume concentration (PVC) on the properties of an epoxy coating, Part I. thermal and mechanical properties", Prog. Org. Coat., 50, 62-67, **2004**.
30. Askari, "Effects of reduced volume concentration and surface treatment of TiO₂ on viscoelastic properties of acrylic amide

- coating" MSc., Islamic Azad University, Mahshahr Branch, Mahshahr, Iran, **2012**.
31. D. Hosseinpour, J. T. Guthrie, J. C. Berg, "Effect of the pigment polymer interfacial interactions on the mechanical performance of automotive topcoat layers", *J. Appl. Polym. Sci.*, 101, 2261-2268, **2006**.
 32. A. Toussaint., "Influence of pigmentation on the mechanical properties of paint film", *Prog. Org. Coat.*, 2, 237-267, **1974**.
 33. S. K. Singh, S. P. Tambe, D. Kumar, "Effect of pigmentation on fracture toughness of paint films", *J. Mater. Sci.*, 39, 2629-2632, **2004**.
 34. C. R. Hegedus, I. L. Kamel, "Polymer filler interaction effects on coating properties", *J. Coat. Technol.*, 65, 37-43, **1993**.
 35. H. A. Al-Turaiif, "Effect of nano TiO₂ particle size on mechanical properties of cured epoxy resin", *Prog. Org. Coat.*, 69, 241-246, **2010**.