



## پوشش‌های خود جداشونده با کاربردهای صنعتی

شهلا پازکی فرد\*

استادیار، عضو هیأت علمی گروه پژوهشی رنگ، رزین و روکش‌های سطح، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۴۹۶۵/۱۱۵

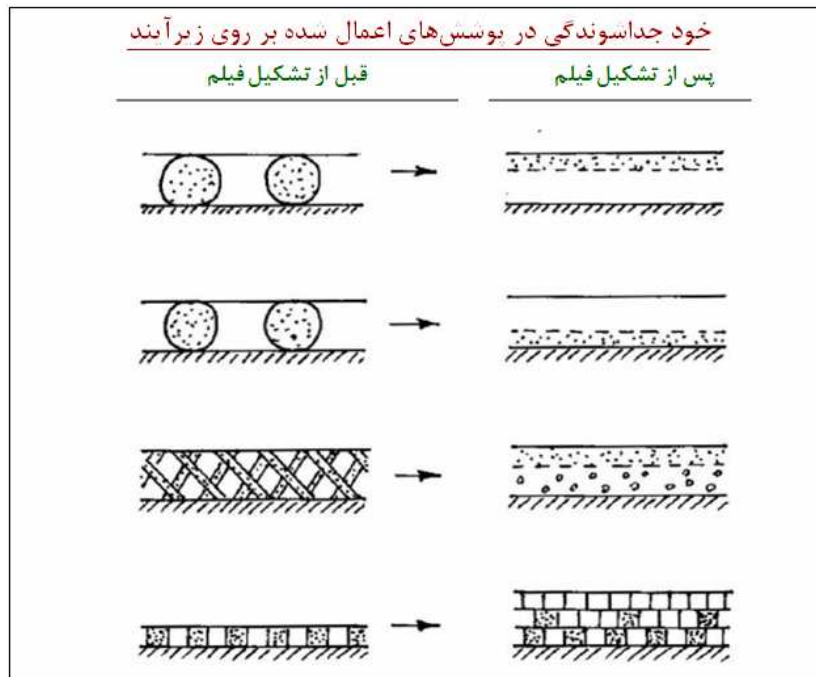
تاریخ دریافت: ۹۱/۱۰/۱۰ تاریخ بازبینی ۱: ۹۱/۱۱/۱۶ تاریخ بازبینی ۲: ۹۱/۱۲/۱ تاریخ پذیرش: ۹۱/۱۲/۲

### چکیده

پوشش خود جداشونده، پوششی است که به صورت تک لایه بر روی زیرآیند اعمال شده و طی فرآیند تشکیل فیلم خود به خود به دو لایهٔ پیوسته با اتصال داخلی، جدا می‌گردد. علم مرتبط با این مفهوم، ابزاری است برای فرموله کردن پوشش‌های نوین با خواص و کاربردهای ویژه. در این مقاله اصول تئوری و سازوکارهای مرتبط با پدیدهٔ جداشوندگی در اینگونه پوشش‌ها مرور شده است. در این راستا مواد فیلم تشکیل‌دهنده متشکل از مخلوط‌های پلیمری ناسازگار با قابلیت تولید پوشش‌هایی با ساختار ترکیبی پلیمر/پلیمر که در برخی از حوزه‌های کاربردی عملکردی برجسته دارند، با جزئیات بیشتری توضیح داده شده‌اند. تئوری و مفهوم خود جداشوندگی را می‌توان در انواع پوشش‌های حلال پایه، آب پایه و پودری بکار برد. این نوع پوشش به فرمولاسیونی ویژه و همچنین شرایطی خاص در دو مرحلهٔ اعمال و تشکیل فیلم نیاز دارد. فیلم‌های با ساختارهای نایکناخت در مقیاس میکرو و ناهمگون از لحاظ لایه‌ای (نهایتاً در دو لایه) را می‌توان با اعمال یک ترکیب پوششی تک لایه به‌دست آورد، به‌گونه‌ای که پوشش حاصل از خواص ویژه‌ای از قبیل خواص مکانیکی، حفاظتی و غیره در عمق و ویژگی‌های خاص در سطح مانند مقاومت در برابر خراش، مقاومت در برابر خش و استحکام چسبندگی برخوردار باشد.

### واژه‌های کلیدی

پوشش، پوشرنگ، خود جداشونده، جدایی فازی، پلیمرهای ناسازگار.



## ۱- مقدمه

جداشوندگی در چنین سامانه‌هایی علاوه بر اینکه مستلزم حضور ترکیب‌هایی از رزین‌های ناسازگار می‌باشد، اساساً از انتخاب نوع رنگدانه مصرفی نیز اثر می‌پذیرد. بدین ترتیب که اصلاح سطحی رنگدانه‌ها با نوع خاصی از بهبوددهنده‌های چسبندگی، می‌تواند در افزایش اثر متقابل بین رنگدانه و یکی از پیوندها مفید بوده و از تبادل احتمالی رنگدانه بین دو رزین موجود در فرمولاسیون مورد نظر جلوگیری نماید. میزان جدایش در سامانه‌های پوششی رنگدانه‌دار علاوه بر اصلاح سطحی رنگدانه به میزان زیادی به اندازه ذره و اختلاف در ویژگی جذب رنگدانه‌ها بستگی دارد [۵]. در پوشش‌ها یا پوشش‌های خود جداشونده، گرادیان‌های موضعی ایجاد شده در طی فرآیند تشکیل فیلم می‌تواند قسمت سطحی پوشش را از یکی از اجزاء به کار رفته در فرمولاسیون غنی سازد. در فیلم حاصل از یک پوشش خود جداشونده، جداسازی‌ها به شکل‌های مختلفی رخ می‌دهند: (۱) لایه‌ها به‌طور کامل از یکدیگر جدا می‌شوند (۲) مخلوطی از لایه‌ها و اجزاء جزئی جدا شده در کنار یکدیگر وجود دارد (۳) یا یک جدایش از نوع گرادیان‌ی ایجاد می‌گردد [۶]. در تهیه پوشش‌های خود جداشونده، نیرو محرکه‌های مختلفی نقش دارند [۷]. اغلب این نیروها از عدم توازن بین فازهای مختلف در درون پوشش ناشی می‌شوند. استفاده از دو پیوندها با ساختار و شیمی متفاوت می‌تواند باعث خود جداشوندگی در پوشش گردد. طراحی لاتکس‌هایی با اختلاف در کشش سطحی نیز می‌تواند باعث ایجاد عدم توازن انرژی شده و این عدم توازن انرژی به نوبه خود باعث خود جداشوندگی در پوشش خواهد شد. برای ایجاد عدم توازن انرژی، می‌توان یکی از پیوندها را با انرژی سطحی پائین مانند سیلیکون، فلئوئور یا سایر مواد آب‌گریز تهیه نمود. برخی محققین عدم توازن  $T_g$  در پلیمرهای با ساختار هسته/ پوسته را جهت ایجاد خود جداشوندگی مطرح کرده‌اند [۸]. طبق نظر این محققان بخش نرم پلیمر در طی فرآیند خشک شدن، به سمت سطح پوشش جهت می‌گیرد. نیرو محرکه‌های دیگری که می‌توانند منجر به خود جداشوندگی در یک پوشش شوند، نیروهایی هستند که منجر به عدم توازن در قطبیت، دانسیته و بار می‌شوند [۷، ۹، ۱۰].

جدایش اجزاء در پوشش اعمال شده بر فرآیند می‌تواند منجر به ایجاد ویژگی‌های خاصی در سطح و در توده پوشش گردد، مانند مقاومت در برابر جذب آلودگی، سهولت تمیزشوندگی، آب‌گریزی، مقاومت در برابر شرایط جوی، مقاومت در برابر نفوذ آب و حتی مقاومت در برابر مواد شیمیایی. بدین ترتیب با طراحی چنین فرمولاسیونی می‌توان پوشش را برای یک کاربرد خاص به کار برد [۹-۱۱].

در بسیاری از موارد به منظور بهبود مقاومت در برابر شرایط جوی یک شفاف‌پوشه<sup>۸</sup> بر روی پوشش پایه حاوی رنگدانه اعمال می‌شود. شفاف‌پوشه‌ها هم مقاومت در برابر رنگ‌پریدگی<sup>۹</sup> و هم حفظ براقیت را فراهم می‌آورند. یکی از معایب شفاف‌پوشه‌ها، افزایش هزینه‌ها (هم در مواد اولیه و تولید و هم در اعمال یک لایه اضافی در مرحله اعمال

یک پوشش خود جداشونده، پوششی است که تک لایه بر روی یک زیرآیند اعمال شده و طی فرآیند تشکیل فیلم به صورت خود به خود به دو لایه پیوسته و با اتصال داخلی، تفکیک می‌گردد [۱-۳]. بدین ترتیب علاوه بر صرفه‌جویی در زمان و هزینه اجرای پوشش‌ها، از به هدر رفتن پوشش مایع در زمان اعمال نیز جلوگیری می‌شود. علاوه بر مزایای نام‌برده، با استفاده از پوشش‌های خود جداشونده می‌توان خواص یک سامانه پوششی را نیز بهبود بخشید زیرا بدین ترتیب آلوده شدن لایه آستر قبل از اعمال پوشش رویه که منجر به کاهش چسبندگی بین لایه‌های<sup>۱</sup> می‌گردد، دیگر وجود نخواهد داشت. این‌گونه پوشش‌ها در متون علمی مختلف با نام‌های Self-stratify، Self-segregate و Self-gradient معرفی شده‌اند. مفهوم خود جداشوندگی اولین بار در سال ۱۹۷۶ توسط فانک<sup>۲</sup> مطرح گردید [۴]. در حال حاضر نیز بسیاری از مراکز تحقیقاتی معتبر با به‌کارگیری این نوع پوشش‌ها به فناوری‌های نوینی دست یافته‌اند. از جمله این مراکز می‌توان PRA (انگلستان)، Ceripecc (فرانسه)، CoRI (بلژیک)، DTI (دانمارک)، EnPro (دانمارک)، EOLAS (ایرلند)، FPL (آلمان) و TNO (هلند) را نام برد.

تشکیل فیلم‌های پوششی چند لایه از سامانه‌های پوششی تک یا چند فازی، به عواملی از قبیل ناسازگاری پلیمرها<sup>۳</sup>، انرژی‌های سطحی و بین سطحی بستگی دارد. زمانی دو پیوندها<sup>۴</sup> با یکدیگر ناسازگار<sup>۵</sup> در نظر گرفته می‌شوند که پارامتر سازگاری  $\beta$  (معادله ۱) بیشتر از  $0.07 \text{ J.cm}^{-1}$  باشد [۵].

$$\beta = (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (1)$$

که  $\delta_1$  و  $\delta_2$  پارامترهای حلالیت هیلدبرند<sup>۶</sup> دو رزین می‌باشند [۵]. عوامل دیگری در فرآیند خود جداشوندگی سامانه‌های پوششی تأثیر می‌گذارند. با توجه به اینکه در غالب سامانه‌های پوششی از مواد افزودنی مختلف، عوامل پخت، نرم‌کننده‌ها به ویژه در پوشش‌های حاوی رزین‌های هواخشک، پخش‌کننده رنگدانه و ترکنده‌ها استفاده می‌شود، تمام این مواد در فرآیند خود جداشوندگی سامانه‌های پوششی مربوطه موثر می‌باشند. به عنوان مثال عوامل پخت همراه با رزین‌های اپوکسی سازگاری گونه‌های خاصی از این رزین‌ها را با برخی رزین‌های هواخشک افزایش داده و یا در هنگام پخت با افزایش وزن مولکولی رزین اپوکسی، سازگاری را کاهش می‌دهند. در این راستا از نقش رنگدانه‌ها نیز نمی‌توان صرف نظر نمود. بیشتر پوشش‌هایی<sup>۷</sup> که در عمل مورد استفاده قرار می‌گیرند، حاوی رنگدانه‌های ضدخوردگی یا تزئینی می‌باشند.

<sup>1</sup> Non-homogeneous in layers

<sup>2</sup> Funke

<sup>3</sup> Polymer incompatibility

<sup>4</sup> Binder

<sup>5</sup> Incompatible

<sup>6</sup> Hildebrand solubility parameters

<sup>7</sup> Paint

<sup>8</sup> Clear coat

<sup>9</sup> Color fading

تهیه پوشش‌های خود جدا شونده با انرژی سطحی پائین به کار گرفته شده است [۱۸]. در این نوع از پوشش‌های خود جداشونده، اجزاء نسبتاً کوچک (با قدرت نفوذکنندگی مناسب) با انرژی سطحی پائین با گروه‌های عاملی واکنش‌پذیر به شبکه پلیمری متصل می‌شوند، پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان‌ها<sup>۱</sup> و پرفلوئورو آکلیل‌الکل‌ها<sup>۲</sup> نمونه‌ای از این گونه مواد هستند که عموماً برای تهیه چنین پوشش‌هایی در فرمولاسیون‌های پلی‌اکریلیک، ملامین، پلی‌یورتان و اپوکسی به کار می‌روند. لازمه طراحی یک سامانه پوشش پلیمری جهت به کارگیری در یک کاربرد خاص، اطلاع داشتن یا علم بر تئوری مطلب و همچنین آگاهی از مفاهیم شیمی پلیمرهاست. مفهوم پوشش‌های خود جداشونده و مخلوط‌های پلیمری ناسازگار (به بیان دقیق‌تر، جزئی سازگار)، امکان تهیه ساختارهای پوششی ناهمگون در مقیاس میکرو<sup>۳</sup> (کامپوزیتی از پلیمر/پلیمر) و چند لایه (ترجیحاً دو لایه) را با اعمال یک لایه از کامپوزیت پوششی به صورت پوشش‌های پودری و مایع فراهم آورده است. با وجود اینکه مخلوط‌های پلیمری ناسازگار<sup>۴</sup> از دهه ۱۹۶۰ به طور موفقیت‌آمیزی در پلاستیک‌ها، فیلم‌ها، و مواد لاستیکی به کار رفته‌اند، کاربرد آنها در پوشش‌های آلی هنوز هم موضوعی مورد بحث است. به عنوان یک اصل عمومی، رزین‌های صنعتی معمولاً به گونه‌ای تهیه می‌شوند که با محدوده وسیعی از رزین‌های فیلم تشکیل‌دهنده سازگار باشند. فانک و همکارانش [۱] شاید اولین محققانی بودند که ناپایداری مخلوط‌های پلیمری ناسازگار و ساختارهای نایکنواخت پلیمر/پلیمر را در پوشش‌های آلی و به طور خاص در تهیه پوشش‌های خود جداشونده مطرح کرده و مورد بررسی قرار دادند. پس از آن یک سری پوشش‌های تعمیراتی پایه حلالی، دریایی و ضد خوردگی خود جداشونده بر پایه الکید اصلاح شده با سیلیکون/اپوکسی و وینیل/اپوکسی معرفی و در مقیاس صنعتی تولید گردیدند [۲۵، ۲۶]. کارهای تحقیقاتی دیگری نیز در این زمینه گزارش شده است [۳۳-۲۷].

پوشش) می‌باشد. بدین ترتیب تشکیل فیلم پوششی چند لایه از یک سامانه پوششی تک لایه که خود متعاقباً به چند لایه جدا شود، بسیار مطلوب خواهد بود. پیشرفت‌هایی در زمینه پوشش‌های خود جداشونده اکریلیک آب پایه نیز صورت گرفته است که بهبود عملکرد در حفظ رنگ و براقیت را به همراه داشته است. یک پوشش‌نگ خود جداشونده مزایای زیادی در مقایسه با انواع متداول دارد [۱۲، ۱۳]. برای استفاده از یک پوشش خود جداشونده در صنعت پوشش‌های خودروبی، می‌توان دو مزیت مهم را برشمرد: یکی بهره‌وری اقتصادی ناشی از دست‌یابی به دو لایه پوشش با یک بار اعمال و دیگری استحکام چسبندگی بیشتر بین دو لایه در پوشش خود جداشونده نسبت به لایه‌های اعمال شده در دو مرحله. بدین ترتیب با بکارگیری پوشش‌های خود جداشونده احتمال ضعف و نقص چسبندگی بین لایه‌ای کاهش می‌یابد. در طی سال‌های متمادی، پوشش‌های خود جداشونده به کرات در تهیه مواد با انرژی سطحی پائین (در تهیه پوشش‌های سطح راحت تمیزشونده) به کار گرفته شده‌اند [۱۹-۱۴]. از آنجا که مواد با انرژی سطحی پائین بر هم‌کنش‌های بسیار ضعیفی با هر گونه کثیفی یا آلاینده‌ای دارند، برای این منظور بسیار مناسب می‌باشند. چنین فیلم‌هایی غالباً با افزودن اجزاء با انرژی سطحی پائین (مانند ترکیبات فلئوره و سیلیکونی) به فرمولاسیون پوشش تهیه می‌شوند [۲۳-۱۹]. در این گونه پوشش‌ها، گروه‌های با انرژی سطحی پائین اساساً در فصل مشترک فیلم/ هوا قرار گرفته و به این ترتیب از غلظت آنها در توده یا بالک پوشش کاسته می‌شود (شکل ۱). با توجه به اینکه همه گروه‌های با انرژی سطحی پائین به سطح مهاجرت نکرده و تعداد قابل توجهی از آنها در داخل فیلم پوششی باقی می‌ماند، برای دست‌یابی به غلظتی بهینه از مواد با انرژی سطحی پایین در سطح فیلم، بایستی میزان مصرف این گونه مواد را در فرمولاسیون افزایش داد. این امر خود منجر به افزایش قیمت تمام شده محصول خواهد شد. با این وجود در دهه گذشته توازن بین قیمت تمام شده محصول و کیفیت، این روش را به عنوان روشی مناسب در صنعت و دانشگاه مورد توجه قرار داده است. اگر اختلاف معنی‌داری بین انرژی سطحی اجزاء موجود در پوشش اعمال شده بر زیرآیند وجود داشته باشد، نیروی محرکه‌ای ذرات با انرژی سطحی پائین را به صورت خود بخودی به سمت فصل مشترک فیلم/ هوا سوق خواهد داد تا انرژی سطحی را به حداقل برساند. این مفهوم برای



شکل ۱- نمایش تصویری فرآیند خود جداشوندگی اجزاء با انرژی سطحی پائین در یک مخلوط پوششی [۲۴]

<sup>1</sup> Polydimethylsiloxane  
<sup>2</sup> Perfluoroalkyl alcohols  
<sup>3</sup> Micro-heterogeneous  
<sup>4</sup> Incompatible

## ۲- پیوندهای متشکل از مخلوط‌های پلیمری ناسازگار

انواع متعددی از پیوندهای مایع را می‌توان با رزین‌های ناسازگار (جزئی سازگار) مخلوط نمود. ابتدا هر یک از رزین‌ها در یک حلال آلی متداول (و یا در مخلوطی از حلال‌ها) حل می‌شوند. بدین ترتیب یک پیونده مایع همگون که از لحاظ ترمودینامیکی پایدار است تهیه می‌گردد. پس از تبخیر حلال در مرحله اعمال یا بلافاصله پس از اعمال بر روی زیرآیند، بایستی جداسازی پیونده‌ها انجام شود. در این روش دو یا بیشتر پیونده‌های مایع با یکدیگر مخلوط می‌شوند تا ساختاری با خاصیت خود جداشوندگی ذاتی بوجود آید. اختلاط<sup>۱</sup> رزین‌های غیر قابل امتزاج<sup>۲</sup> با یکدیگر در یک مایع نتایج مختلفی را به دنبال خواهد داشت:

- یک میکرو امولسیون پلیمر/پلیمر پایدار از لحاظ ترمودینامیکی (نوع اول)
- یک ماکرو امولسیون پلیمر/پلیمر پایدار از لحاظ سینتیکی (نوع دوم)
- یک امولسیون پلیمر/پلیمر ناپایدار (نوع سوم)

ترکیبات نوع اول مشابه ترکیبات قبلاً توضیح داده شده (در ابتدا تک فاز) می‌باشند، سیستم‌های نوع دوم را می‌توان با ناپایدار کردن پراکنش و کاهش گرانیروی توسط حرارت دادن برای خود جداشونده‌ها فرموله کرد. سیستم‌های نوع سوم راحت‌ترین سیستم خود جداشونده می‌باشند. عموماً می‌توان دو رزین ناسازگار را در مایعی که برای هر دو رزین نقش نا حلال را دارد (مانند آب یا حلال آلی) وارد نمود و مخلوط پراکنده‌ای را تهیه کرد. اگر ذرات رزین‌ها بطور یکسان پایدار شده باشند می‌توان برای تشکیل ساختار گرادانی در فیلم از روش‌های مناسب اعمال (الکتروپوشانش<sup>۳</sup> یا پوشانش شیمیایی<sup>۴</sup>) استفاده نمود. یک پوشش خودتمیزشونده را بایستی بر اساس طبیعت و نوع پیونده مورد نظر و همچنین در نظر گرفتن شرایط در فرآیند تشکیل فیلم فرموله نمود. در فرمولاسیون چنین پوششی می‌توان از مواد افزودنی و حلال‌های مختلف برای کنترل پایداری پیونده، سرعت جدایی فازی و سرعت لخته شدن (در فرآیندهای پوشانشی) استفاده نمود. ترسیم دیاگرام‌های فازی تجربی می‌تواند به فرمول نویسی کمک کند تا به ساختارهای مطلوبی در فیلم دست یابد.

## ۳- نیروی محرکه و سازوکار<sup>۵</sup> فرآیند خود جداشوندگی

بهبود خواص سطحی و چسبندگی در پوشش‌ها با به‌کارگیری مخلوط رزین‌های تک جزئی<sup>۶</sup> را می‌توان به عنوان یک روش اصلاح سطح در نظر گرفت. برای انجام اصلاح سطح در این‌گونه پوشش‌ها دو سازوکار مختلف مطرح شده است: یکی به صورت در جا<sup>۷</sup> و خودبخودی از طریق جذب (تک مولکولی) و دیگری به صورت اصلاح فازی در سطح. در زیر هر یک از این دو سازوکار به تفکیک توضیح داده می‌شود:

## الف) سازوکار اصلاح سطح از طریق جذب (تک مولکولی)

اساس سازوکار اصلاح سطح از طریق جذب (تک مولکولی)، انتقال جرم مولکولی است [۱۱]. بدین معنا که گرادیان غلظتی کشش سطحی منجر به جذب ( $\Gamma$ ) گونه‌های فعال (رزین‌ها، مواد افزودنی) در سطح و در نتیجه تشکیل یک لایه اصلاح شده تک مولکولی در سطح می‌گردد. این سازوکار توسط رابطه پیشنهادی گیبس<sup>۸</sup> (رابطه ۲) بیان می‌شود:

$$\Gamma \sim -\frac{d\sigma}{d\mu} \text{ یا } -\frac{d\sigma}{dc} \quad (2)$$

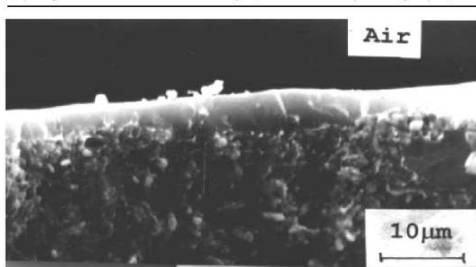
که  $\sigma$  و  $\mu$  و  $C$  به ترتیب کشش سطحی، پتانسیل شیمیایی و غلظت جزء جذب‌شونده می‌باشند. تقریب معروف ریشه دوم نشان داده شده در رابطه ۳ (در زمان‌های کوتاه  $t$  برای جذب)، سینتیک جذب را نشان می‌دهد:

$$\Gamma(t) = 2c_0 \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (3)$$

که  $C_0$  غلظت اولیه جزء جذب شونده،  $D$  ضریب نفوذ (که معمولاً متناسب با عکس گرانیروی فاز است) می‌باشند. بدین ترتیب افزایش گرانیروی فاز، به عنوان مثال پس از تبخیر حلال، از انتقال مولکول‌های جذب شونده به سمت فصل مشترک‌ها کاسته، از جذب تعادلی (یا جذب حداکثر) جلوگیری کرده و بدین ترتیب بازده اصلاح سطح را کاهش می‌دهد. این سازوکار که بیشتر در مورد برخی مواد افزودنی در پوشش‌ها صدق می‌کند، منجر به تشکیل لایه‌ای اشباع از تک مولکول‌ها می‌گردد. چنین لایه‌ای می‌تواند برای دستیابی به اهداف خاصی مانند آب‌گریزی در سطح، ایجاد اثر ضدآستاتیک و بهبود در دوام چسبندگی مؤثر واقع شود.

### ب) سازوکار اصلاح فازی سطح

اساس سازوکار اصلاح فازی در سطح، انتقال جرم فازها است. نیروی محرکه در پوشش‌های خود جداشونده‌ای که در اساس از این سازوکار پیروی می‌کنند، می‌تواند انواع مختلفی از نیروهای خارجی باشد. این نیروها در ابتدا منجر به تشکیل گرادانی از لایه‌ها و ایجاد ناهمگونی در ساختار فیلم پوششی و در نهایت دو لایه‌های مشخص و تفکیک شده خواهند شد (شکل ۲).



شکل ۲- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از مقطع عرضی یک نمونه پوشش خود جداشونده (پوکسی/الکاید اصلاح شده با سیلیکون) [۱۲]

<sup>8</sup> Gibbs

<sup>1</sup> Blending  
<sup>2</sup> Immiscible  
<sup>3</sup> Electro-deposition  
<sup>4</sup> Chemi-deposition  
<sup>5</sup> Mechanism  
<sup>6</sup> Single pack resin blend  
<sup>7</sup> In situ

الف) گرادیان کشش سطحی:

منظور از گرادیان کشش سطحی در این متن، گرادیبانی است که از اختلاف در کشش سطحی فازهای جدا شده به وجود می‌آید که به دو شکل پخش شدن در سطح<sup>۳</sup> یا جریان ماراگونی دیده می‌شود (شکل ۳a). بر اساس تقریب معروف روان‌سازی<sup>۴</sup> [۳۴]، سرعت جریان مایعی (V) که در اثر گرادیان تنش سطحی  $d\sigma/dx$  ایجاد می‌شود را می‌توان در ضخامت موضعی متوسط  $h$  به صورت زیر بیان نمود:

$$V = \frac{d\sigma}{dx} \cdot \frac{h}{\eta} \quad (۴)$$

که  $\eta$  گرانیوی فاز است. در جریان ماراگونی، جزء با کشش سطحی پائین‌تر بر روی مایع با کشش سطحی بالاتر پخش می‌شود. این اثر اساساً در پوشش‌های نازک پخت شونده با حرارت و پوشش‌های پایه حلالی با ویسکوزیته پائین کاربرد داشته و گرادیان کشش سطحی است که به عنوان نیروی محرکه اصلی در خود جداشوندگی این‌گونه پوشش‌ها در نظر گرفته می‌شود.

ب) نیروی ترشوندگی زیرآیند:

ترشوندگی یک زیرآیند را می‌توان با توجه به نیروی ترشوندگی توجیه نمود (شکل ۳b) [۳۲]. بر اساس این سازوکار، قابلیت یا توانایی جداشوندگی در پوشش به توازن انرژی‌ها در سطح زیرآیند ربط داده می‌شود. برای اینکه پخش یا گستردگی بر روی یک سطح جامد یا به بیان دیگر ترشوندگی زیرآیند به صورت خودبخودی رخ دهد، بایستی کار چسبندگی ( $W_a$ ) بیشتر از کار پیوستگی ( $W_c$ ) بوده و ضریب گستردگی S نیز مثبت باشد، به عبارت دیگر:

این نوع اصلاح سطح ویژگی‌های مکانیکی، حفاظتی، الکتریکی و نوری پوشش‌ها را بهبود می‌بخشد. لازمهٔ ایجاد ساختارهای پلیمری خود جدا شده از طریق انتقال فازها، عبارت است از:

(۱) حضور پیوندهای پلیمری ناسازگار: که یا ذاتاً دو فاز بوده یا از قابلیت جدایش فازی در حین اعمال پوشش و فرآیند تشکیل فیلم برخوردار بوده و بتوانند دو فاز پلیمری مجزا را بوجود آورند.

(۲) استفاده از سیال مناسب و روش مناسب برای اعمال که امکان حرکت کافی را به فازها بدهد.

(۳) نیروی محرکه کافی برای "جداسازی دو فاز مایع از یکدیگر" یا "قرارگیری ذرات دارای تحرک‌های سنتیکی مختلف با پایداری‌های مختلف به صورت لایه‌ای بر روی یکدیگر".

#### ۴- نیروهای محرکه در فرآیند خود جداشوندگی

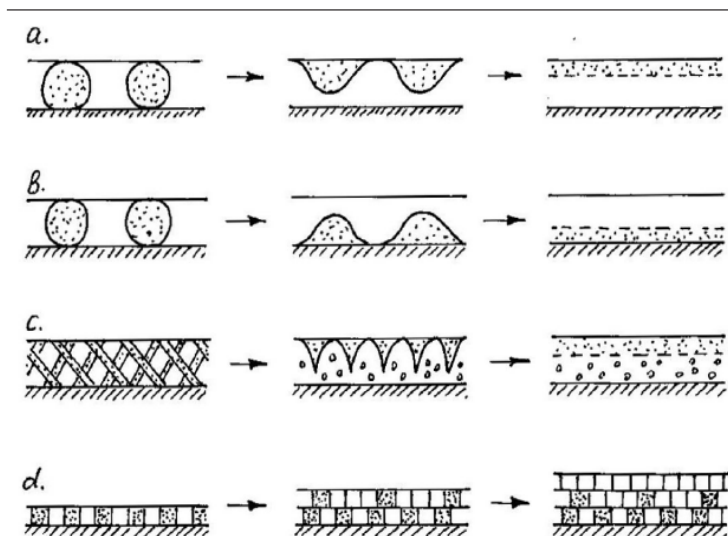
محرک‌های فرآیندهای خود جداشوندگی را می‌توان در چهار نیروی مختلف دسته‌بندی نمود. سازوکار متناسب با هر از این نیروها در شکل ۳ به تصویر کشیده شده است. نیروی محرکه در شکل ۳a، گرادیان کشش سطحی (اثر ماراگونی)<sup>۱</sup> و در شکل ۳b، ترشوندگی انتخابی در زیرآیند است. شکل ۳c نیروی محرکه انقباض فازی را نشان داده، حال آنکه در شکل ۳d جداشوندگی حاصل از اختلاف در سرعت‌های فرآیندهای لخته‌شدن<sup>۲</sup> (نشست) مخلوط دیسپرسیون‌ها (الکتروپوشانش و پوشانش شیمیایی پوشش‌های آب پایه) نشان داده شده است.

<sup>1</sup> Maragoni flow

<sup>2</sup> Coagulation (deposition)

<sup>3</sup> Spreading

<sup>4</sup> Lubrication



شکل ۳- نمایش طرح‌واره‌ای از فرآیندهای خود جداشوندگی (در تمام شکل‌ها فاز جدا شده به صورت تیره نشان داده شده است) [۱۲].

فرآیندی می‌تواند در پوشش‌های آب پایه اعمال شده به روش الکتروپوشانسی یا پوشانس شیمیایی، وجود داشته باشد [۳۶]. دو سازوکار لخته‌شدن و جدایش مربوطه در شکل ۳d نشان داده شده است. عموماً، خود جداشوندگی را می‌توان توسط نیروی جاذبه زمین نیز بوجود آورد. البته در بسیاری موارد، نیروی جاذبه زمین در مقایسه با سایر نیروهای توضیح داده شده ضعیف است. اگر شرایط اعمال و فرآیند تشکیل فیلم امکان حضور بیش از یک نیروی محرکه را فراهم آورد، ممکن است سازوکارهای ترکیبی و ساختارهای پیچیده‌ای در فیلم حاصل گردند. گستردگی یک رزین مایع با کشش سطحی پائین بر روی رزینی با کشش سطحی بالاتر (اثر ماراگونی) و ترشوندگی انتخابی زیرآیند توسط رزینی با کشش سطحی بالاتر متداول‌ترین سازوکار غیر لخته‌ای شدن برای تولید پوشش‌های خود جداشونده از پوشش‌های مایع می‌باشد. البته در هر دو سازوکار بایستی رزین‌ها ناسازگار بوده و انرژی آزاد سطحی آنها به اندازه کافی با یکدیگر تفاوت داشته باشند. در استفاده از چنین سازوکارهایی در فرمولاسیون پوشش‌های خود جداشونده، طبقه‌بندی پیوندها براساس میزان انرژی آزاد سطحی منطقی است. عموماً، انرژی آزاد سطحی از طریق روش زیسمن<sup>۳</sup> قابل اندازه‌گیری است [۳۷]. در این روش کشش سطحی بحرانی ترشوندگی به دو دسته زیر قابل طبقه‌بندی است [۳۸]:

(۱) رزین‌های با انرژی آزاد سطحی بالاتر<sup>۴</sup> (HFSE)

(۲) رزین‌های با انرژی آزاد سطحی پائین‌تر<sup>۵</sup> (LFSE) که ذاتاً خود جداشونده می‌باشند.

در جدول ۱ مثال‌هایی از این دوسری رزین آورده شده است. لازم به ذکر است که اعداد داخل پرانتز، کشش سطحی بحرانی ترشوندگی یا انرژی آزاد سطحی به روش زیسمن را که از مراجع مختلف جمع آوری شده است نشان می‌دهد.

محققان مناسب بودن رزین‌های فلوتوره برای مصرف در پوشش‌های خود جداشونده را بارها گزارش کرده‌اند [۲۷، ۳۹-۴۰].

<sup>3</sup> Zisman

<sup>4</sup> Higher free surface energy, HFSE

<sup>5</sup> Lower free surface energy, LFSE

$$S = \gamma_{sv} - (\gamma_{lv} + \gamma_{ls}) = w_a - w_c > 0 \quad (5)$$

که  $\gamma_{sv}$ ،  $\gamma_{lv}$  و  $\gamma_{ls}$  به ترتیب کشش بین سطحی در فصل مشترک‌های زیرآیند/ بخار، بخار/ مایع و زیرآیند/ مایع می‌باشند که در این رابطه  $w_c = 2\gamma_{lv}$  است. همچنین، ضریب گستردگی برای فاز پلیمر پایه، بایستی بیشتر از ضریب گستردگی فاز جداشونده باشد. طبق بند الف، گرادیان کشش سطحی عمدتاً از اختلاف غلظت و دما و در نتیجه ناهمگونی‌های موضعی ایجاد شده ناشی می‌شود. به بیان دیگر نیروی محرکه فقط از گرادیان‌های کشش سطحی اجزاء پوشش می‌باشد، در حالیکه نیروی محرکه ترشوندگی با برآیند کشش سطحی و زاویه تماس با زیرآیند ( $\theta$ ) یعنی  $\gamma_{lv}\cos\theta$  متناسب می‌باشد. به عنوان مثال، خود جداشوندگی در مخلوط‌های لاتکس امولسیون/ آلكید، از نفوذ سریع‌تر الیگومر آلكید به داخل یک زیرآیند متخلخل مانند چوب حاصل می‌گردد [۳۵].

ج) نیروهای انقباض فازی مختلف:

خروج نایکنواخت حلال از ساختار پوشش، منجر به اختلاف در نیروهای انقباض فازی و در نتیجه ایجاد شبکه‌های درهم نفوذ کننده درونی<sup>۱</sup> (IPN) می‌شود (شکل ۳c). در مخلوط‌های مایع از پلیمرهای ناسازگار که در ابتدا همگون بوده‌اند، رهایش یک حلال سریع تبخیر شونده و در نتیجه جدایش فازی سریع می‌تواند باعث ایجاد سیستم‌های شبکه‌ای موئینه گردد [۳۰]. اختلاف در انقباض فاز  $\Delta v$ ، در یک سیستم موئینه فضایی، حجم جدا شونده  $\Delta s$  را به وجود می‌آورد. بدین ترتیب:

$$\Delta s = \Delta v_1 - \Delta v_2 = V_{1q1} - V_{2q2} \quad (6)$$

که برطبق دیگرام فازی،  $V$  نشان دهنده جزء حجمی<sup>۲</sup> فازها و  $q$  حجم حلال‌ها در فاز مایع مربوطه است [۳۱].

د) نیروی الکترواستاتیک:

نیروی الکترواستاتیک می‌تواند منجر به جدایش ذرات با بارهای مخالف در پوشش‌های پودری و تفاوت در میزان تحرک آنها گردد. مشابه چنین

<sup>1</sup> Inter Penetrating Network

<sup>2</sup> Volume fractions

جدول ۱- مثال‌هایی از رزین‌های HFSE و LFAE

نمونه‌ای از رزین‌های پایه (HFSE)	نمونه‌ای از رزین‌های جدا شونده LFSE
$> 40$ mN/m انرژی آزاد سطحی	$< 25$ mN/m انرژی آزاد سطحی
رزین ملامین (57 mN/m)	PTFE یا پلی تترافلوئوراتیلن (21-22 mN/m)
پلی وینیل بوتیرال (54 mN/m)	رزین‌های سیکلونی (22-25 mN/m)
اپوکسی (42-46 mN/m)	رزین‌های اصلاح شده با فلوتور (20-25 mN/m)
پلی استر (41-44 mN/m)	رزین‌های پلی استر و الکید اصلاح شده با سیلیکون (22-28 mN/m)
پلی وینیل کلراید (42 mN/m)	رزین‌های پلی استر (22-28 mN/m)

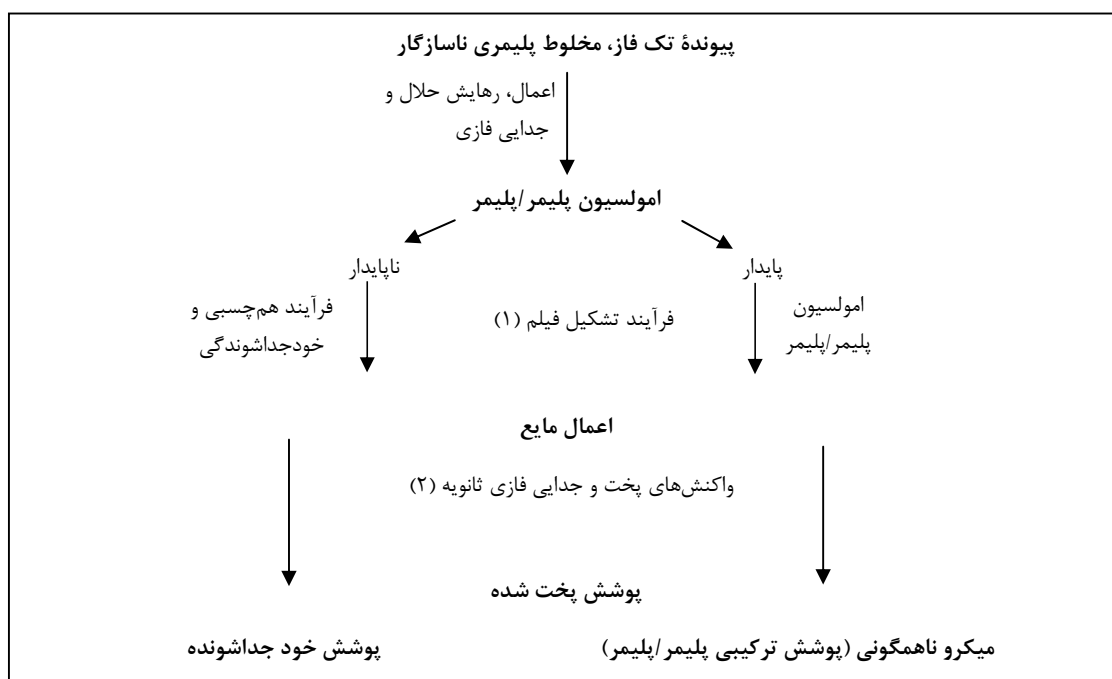


در نتیجه یک فصل مشترک مؤثر بین این دو فاز تشکیل شده و گرا دیانی از کشش سطحی ایجاد گردد. بنابراین فرآیند خود جداشوندگی نیاز به زمان کافی (در حد دقیقه) داشته تا کامل شود، البته این زمان بستگی زیادی به ویسکوزیته فازها داشته و عوامل سنتیکی اصلی برای هر دو نوع انتقال "مولکولی" و "فازی" محسوب می‌شوند. با این وجود، در شرایط یکسان اگر یک مایع دو فازی بجای یک مایع تک فازی بر روی یک زیرآیند اعمال شود، تشکیل فیلم خود جدا شونده راحت‌تر و سریع‌تر انجام می‌شود.

همانطور که در جدول ۲ نشان داده شده، علی‌رغم وجود شباهتهایی بین نمونه‌ای از رزین‌های خود جداشونده و واکس‌ها، اختلافاتی اساسی بین آنها وجود دارد.

همانطور که در شکل ۴ نشان داده شده است، مخلوط پلیمرهای ناسازگار پس از انحلال در یک حلال متداول در ابتدا همگون بوده اما ممکن است فرآیند جدایی فازی اولیه در نتیجهٔ تبخیر حلال بلافاصله پس از اعمال فیلم آغاز شود. در صورت کنترل مناسب، این جدایی فازی اولیه می‌تواند فازهای سیالی را ایجاد کرده که در طی فرآیند تشکیل فیلم منجر به تشکیل یک یا دو لایهٔ همگن (شفاف) فوقانی و یک لایهٔ ناهمگون در قسمت پایه (یا زیرین) شوند. البته اگر زیرآیند توسط فازهای پلیمری پایه به خوبی و بطور کامل تر شود، فرآیندهای جدایش در امتداد سطح تماس زیرآیند با پلیمر پایه انجام نخواهد شد و در نتیجه فقط یک لایه جدا شده در قسمت بالای پوشش تشکیل می‌شود.

فرآیندهای خود جداشوندگی در صورتی امکانپذیر خواهند بود که دو فاز مایع و



شکل ۴ - نمایش روند تشکیل ساختار پوششی خود جداشونده از محلول‌های همگن اولیه از مخلوط‌های پلیمری ناسازگار

جدول ۲ - مشخصات رزین جداشونده در مقایسه با واکس.

واکس	رزین جداشونده	
رزین پیونده و جزء با انرژی سطحی پائین غیر قابل امتزاج می‌باشند	رزین پیونده و جزء با انرژی سطحی پائین به صورت جزئی قابل امتزاج می‌باشند	جنبهٔ فیزیکی
سوسپانسیون (امولسیون یا سوسپانسیون)	محلول یا دیسپرس	در مواد نقاشی
فاز ذره‌ای	فاز ذره‌ای	در کاربردها
قابلیت مایع شدن در اثر حرارت را دارد	خود مایع بوده و یا به هنگام حرارت دادن مایع می‌شود	در پوشش
روان کننده و خود جداشونده موقت است ( قابل جدا شدن از سطح <sup>۱</sup> )	لایه سطحی پلیمری غنی شده از رزین خود جداشونده بوده و احتمالاً شبکه شده را تشکیل می‌دهد	

<sup>1</sup> Removable

به عنوان یک نمونه از پوشش‌های خود جداولی، پوشش‌های ناهمگون رزین ترموپلاستیک/ اپوکسی معرفی شده‌اند که دوام استثنایی آنها در نتیجه عوامل نامبرده در زیر گزارش شده است [۳۱]:

- ساختار پلیمری شبکه‌ای شده،
  - ترکیب بی‌نظیر و ساختار بستر اپوکسی در نتیجه جدایی فازی خود بخودی، که در جهت به حداقل رساندن انرژی آزاد اختلاط هر دو فاز با ساختار پلیمری پایدار و بسیار فشرده تشکیل می‌شود،
  - اصلاح هر دو فاز پلیمری جدا شده که هر یک از فازها مشتمل بر یکی از رزین‌ها به صورت غالب بوده و با مواد دارای وزن مولکولی پائین اصلاح شده‌اند،
  - اثر تقویت‌کنندگی و چقرمه‌سازی میکرو ذرات ترموپلاستیک و مولکول‌ها بر بستر اپوکسی ترد و شکننده.
- مفهوم پوشش‌های خود جداولی برای کاربرد در پوشش‌های پودری [۲۷] و پوشش‌های تعمیراتی اپوکسی/اکریلیک پایه حلالی مقاوم به شرایط جوی [۴۲] نیز بررسی و مطالعه شده است. پوشش‌های الکتروپوشانسی نیز از ساختارهای ناهمگون و لایه‌های تشکیل شده به صورت خود بخودی بی‌بهره نمانده‌اند [۴۳-۴۴]. چنین ساختارهایی در پوشش‌های ضد خوردگی به کار رفته در شرایط بسیار خورنده دریایی که قابلیت کاربرد مستقیم بر روی زیرآیندهای زنگ زده را داشته و در پوشش‌های مقاوم به سایش نیز به کار رفته‌اند. از جمله کاربردهای نوین پوشش‌های خود جداولی می‌توان به موارد زیر اشاره نمود:
- پوشش‌های کلاسی<sup>۲</sup> (در انواع سل‌های آلی<sup>۳</sup>، پایه آبی و پایه حلالی)
  - پوشش‌های با درصد جامد بالا یا عاری از حلال با عاملیت سطحی جهت یافته به سمت فلز<sup>۴</sup> برخوردار از مقاومت در برابر خش<sup>۵</sup> و خراش<sup>۶</sup> و رهاسازی<sup>۷</sup> و غیره
  - لعاب‌های پخت شونده<sup>۸</sup>،
  - پوشش حاصل از فرآیند الکتروپوشانسی تک لایه
  - فرآیندهای ترکیبی فلزات، آماده‌سازی و آستر نمودن توسط نشانش شیمیایی سیستم‌های آبی
  - ترکیب شفاف‌پوشه/ پوشش پایه در سامانه‌های پوشش‌های اتومبیلی آب پایه.

## ۶- نتیجه‌گیری

مفهوم پوشش‌های خود جداولی ابزار را در اختیار فرمول‌نویس قرار می‌دهد که بتواند پوشش‌های صنعتی خاص (پودری و مایع) را با عملکردی بی‌نظیر فرموله نماید. پوشش‌های خود جداولی، پس از اعمال به صورت تک لایه بر روی زیرآیند قابلیت تشکیل ساختار چند لایه را در پوشش دارند. از جمله عوامل موثر بر فرآیند جداولی در پوشش‌های خود جداولی اعم از

در فرمولاسیون‌های پوشش‌های پایه حلالی و به ویژه پایه آبی، واکس به عنوان اصلاح کننده سطحی، روان کننده (موقت) با قابلیت جدا شدن از سطح، کنترل کننده براقیت بکار رفته و با حرارت‌دهی با سازوکاری مشابه خود جداولی در سطح فوقانی پوشش قرار می‌گیرد.

واکس با رزین پیونده اصلی غیر قابل امتزاج بوده و در عمل به صورت یک جزء صد در صد یا کامل بر روی سطح پدیدار می‌شود. حال آنکه رزین‌های خود جداولی، لایه‌هایی را از هر دو رزین (ولی غنی شده با یکی از رزین‌ها) تشکیل داده و در برخی فرمولاسیون‌ها شبکه‌ای می‌شوند.

## ۵- بهبود ویژگی‌های پوشش از طریق خود جداولی

در عمل اعمال یک لایه و دستیابی به ساختاری چند لایه در پوشش الزاماً با هدف بهبود خواص نبوده و می‌توان آن را به عنوان یک روش خاص برای اهداف دیگر در نظر گرفت. البته پوشش‌های خود جداولی حاصل از لایه‌های غیر همگون و ساختارهای کامپوزیتی پلیمر/ پلیمر قطعاً تمایل به بهبود خواص پوشش را خواهند داشت.

خواص سدگری<sup>۱</sup> و مکانیکی عالی در این‌گونه پوشش‌ها عمدتاً ناشی از ساختارهای کامپوزیتی پلیمر/ پلیمر تشکیل شده و اثر متقابل بین رزین‌های ناسازگار ترموپلاستیک و سخت شونده می‌باشند. افزایش دوام مکانیکی در ساختارهای کامپوزیتی ناهمگون پلیمر/ پلیمر اساساً به توانایی آنها در از بین بردن انرژی مکانیکی مربوط می‌شود. ساختارهای پلیمری ناهمگون و به ویژه مخلوط‌های پلیمری جدایی فاز شده (با حداقل میزان حجم آزاد) نیز گزارش شده‌اند که نفوذ گونه‌های کوچک مولکول (آب، نمک‌ها و غیره) را کاهش و در نتیجه برخورداری از خاصیت سدگری، ویژگی حفاظتی پوشش‌های کامپوزیتی پلیمر/ پلیمر را بهبود داده است. با توجه به مفهوم پوشش‌های خود جداولی، می‌توان یکی از پلیمرهای ناسازگار مصرفی در فرمولاسیون چنین پوشش‌هایی را یک رزین شبکه‌ای شونده انتخاب نمود. واکنش‌های شبکه‌ای شدن در مراحل آخر تشکیل فیلم، معمولاً فرآیند "جدایی فازی ثانویه" را به همراه دارد [۴۱]. این جدایی فازی در شرایط گرانی بالایی از هر دو فاز پلیمری رخ می‌دهد و علی‌رغم محدودیت‌های سینتیکی قابل توجه باعث تشکیل ساختارهای کامپوزیتی پلیمر/ پلیمر نایکنواخت در مقیاس میکرو می‌گردند. چنین ساختارهایی تأثیر قابل توجه و معنی‌داری بر بهبود سدگری و خواص مکانیکی پوشش‌های خود جداولی دارند.

به‌طور خلاصه پوشش‌هایی تحت عنوان خود جداولی را می‌توان به دو دسته تقسیم نمود:

- ۱) پوشش‌های ناهمگون فازی در مقیاس میکرو (ریز ناهمگون فازی): عملکرد بسیار عالی داشته که عملکرد عالی آنها ناشی از ساختارهای کامپوزیتی پلیمر/ پلیمر بسیار ریز آنهاست.
- ۲) پوشش‌های خود جداولی: مشتمل بر ساختارهای توأم چند لایه و دیسپرس که به صورت خود بخودی تشکیل می‌شوند.

<sup>1</sup> Barrier

<sup>2</sup> Coil coatings

<sup>3</sup> Organosol

<sup>4</sup> Direct to metal, DTM

<sup>5</sup> Mar Resistance

<sup>6</sup> Scratch resistance

<sup>7</sup> Release

<sup>8</sup> Baking enamels



عوامل در فرآیند خود جداشوندگی و طراحی مناسب و هدفمند یک پوشش خود جداشونده به روش‌های مختلف، می‌توان علاوه بر بهبود خواصی از قبیل استحکام یا چسبندگی در فصل مشترک دو لایه، به خواصی ویژه در سطح فیلم‌های پوششی نیز دست یافت.

رنگدانه‌دار یا بدون رنگدانه، می‌توان نوع رزین‌های مصرفی، میزان ناسازگاری آنها با یکدیگر، نوع و سرعت تبخیر حلال مصرفی و در نتیجه ویسکوزیته مخلوط، اجزاء متداول به‌کار رفته در فرمولاسیون پوشش شامل مواد افزودنی، عوامل پخت، پخش‌کننده‌ها و ترکنده‌ها، نوع و اندازه ذرات رنگدانه‌های مصرفی و مهمتر از همه شرایط اعمال پوشش را نام برد. با توجه به نقش هر یک از این

## ۷- مراجع

1. D. Walbridge, "Self-stratifying coatings - an overview of a european community research project", *Prog. Org. Coat.*, 28, 155, **1996**.
2. C. G. Templeman, J. Baghdachi, P. Talapatcharoenkit, Self-stratifying coatings, US Patent 0028612 A1 **2011**.
3. M. D. Soucek, C. G. Templeman, M. Ishii, Self-stratifying coating, US Patent 0082854 A1 **2012**.
4. W. Funke, "Preparation and properties of paint films with special morphological structure", *J. Oil Colour Chem. Assoc.*, 59, 398, **1976**.
5. P. Vink, T. L. Bots, "Formulation parameters influencing self-stratification of Coatings", *Prog. Org. Coat.*, 28, 173 - 181, **1996**.
6. A. Toussaint, "Self-Stratifying coatings for plastic substrate" *Prog. Org. Coat.*, 28, 183 - 195, **1996**.
7. P. Vink, T. L. Bots, "Formulation parameters influencing self-stratification of coatings", *Prog. Org. Coat.*, 28, 173-181, **1996**.
8. R. R. Thomas, K. G. Lloyd, K. M. Stika, L. E. Stephans, G. S. Magallanes, V. L. Dimonie, E. D. Sudol, M. S. El-Aasser, "Low free energy surfaces using blends of fluorinated acrylic copolymer and hydrocarbon acrylic copolymer latexes", *Macromol.*, 33, 8828-8841, **2000**.
9. V. V. Verkholtantsev, "Self-stratifying coatings", *Eur. Coat. J.*, 12, 24, **2003**.
10. V. V. Verkholtantsev, "Polymer structure and properties of heterophase and Self Stratifying Coatings", *Prog. Org. Coat.*, 29, 239-246, **1996**.
11. M. W. Urban, "Why organic coatings stratify", *Eur. Coat. J.*, 1-2, 36-38, **2003**.
12. V. V. Verkholtantsev, "Self-stratifying coating for industrial applications", *Pigm. Resin Technol.*, 32, 5, 300-306, **2003**.
13. C. Carr, E. Wallstöm, "Theoretical aspects of self-stratification", *Prog. Org. Coat.*, 28, 161-171, **1996**.
14. W. Ming, F. Melis, R. D. van de Grampel, L. van Ravenstein, M. Tian, R. van der Linde, "Low surface energy films based on partially fluorinated isocyanates: the effects of curing temperature", *Prog. Org. Coat.*, 48, 316, **2003**.
15. L. van Ravenstein, W. Ming, R. D. van de Grampel, R. van der Linde, G. de With, T. Loontjens, P. C. Thüne, J. W. Niemantsverdriet, "Low surface energy polymeric films from novel fluorinated blocked isocyanates", *Macromol.*, 37, 408-413, **2004**.
16. W. Ming, M. Tian, R. D. van de Grampel, F. Melis, X. Jia, J. Loos, R. van der Linde, "Low surface energy polymeric films from solventless liquid oligoesters and partially fluorinated isocyanates", *Macromol.*, 35, 6920-6929, **2002**.
17. Q. Z. Dou, C. C. Wang, C. Cheng, W. Han, P. C. Thüne, W. Ming, "PDMS-modified polyurethane films with low water contact angle hysteresis", *Macromol. Chem. Phys.*, 207, 2170-2179, **2006**.
18. R. D. van de Grampel, W. Ming, W. J. H. van Gennip, F. van der Velden, J. Laven, J. W. Niemantsverdriet, R. van der Linde, "Thermally cured low surface-tension epoxy films", *Polym.*, 46, 10531-10537, **2005**.
19. T. Dikic, W. Ming, P. C. Thüne, R. A. T. M. van Benthem, G. de With, "Well-defined polycaprolactone precursors for low surface-energy polyurethane films", *J. Polym. Sci., Part A: Polymer Chemistry*, 46, 218-227, **2008**.
20. T. Dikic, S. J. F. Erich, W. Ming, P. C. Thüne, H. P. Huinink, R. A. T. M. van Benthem, G. de With, "Fluorine depth profiling by high resolution 1D magnetic resonance imaging", *Polym.*, 48, 4063-4067, **2007**.
21. G. Hougham, P. E. Cassidy, K. Johns, Davidson, T. "Fluoropolymers 2, properties", Kluwer Academic/Plenum publishers, New York, **1999**.
22. D. L. Schmidt, R. F. Brady, K. Lam, D. C. Schmidt, M. K. Chaudhury, "Contact angle hysteresis, adhesion, and marine biofouling", *Langmuir*, 20, 2830-2836, **2004**.
23. W. Ming, M. Tian, R. D. van de Grampel, F. Melis, X. Jia, J. Loos, R. van der Linde, "Low surface energy polymeric films from solventless liquid oligoesters and partially fluorinated isocyanates", *Macromol.*, 35, 6920-6929, **2002**.
24. Mustafa Barış Yağcı, C. G. Templeman, "Antimicrobial Coatings, PhD Thesis", Technische Universiteit Eindhoven, the Netherlands, **2012**.
25. V. V. Verkholtantsev, "Nonhomogeneous-in-layer coatings", *Prog. Org. Coat.*, 13, 2, 71-96, **1985**.
26. V. V. Verkholtantsev, "Coatings based on polymer/polymer composites", *J. Coat. Technol.*, 64, 809, 51-9, **1992**.
27. H. Murase, W. Funke, "Formation of two-phase coatings from a mixture of powdered polymers", 15th FATIPEC Congress, No. 2, pp. II-387-II-409, **1980**.
28. C. Carr, S. Benjamin, D. J. Walbridge, "Fluorinated resins in self-stratifying coatings", *Eur. Coat. J.*, 4, 262-6, **1995**.
29. T. Mezger, "Stratification and phase separation in block copolymer coatings", *Prog. Org. Coat.*, 20, 3-4, 353-68, **1992**.
30. V. V. Verkholtantsev, "Heterophase and self-stratifying polymer coatings", *Prog. Org. Coat.*, 26, 1, 31-52, **1995**.
31. V. V. Verkholtantsev, "The use of phase state diagrams to design polymer/polymer heterophase coatings", *Proceedings of the 24th International Waterborne, High-Solids, and Powder Coatings Symposium*, 446-57, **1997**.
32. V. V. Verkholtantsev, "Self-stratifying coatings", *Eur. Coat. J.*, No. 12, pp. 24, 26, 28, 30-1, 33, **2000**.
33. B. Zhong, D. Chen, Z. Zhou, A. Zhong, Z. Du, "Studies on complex multilayer structure of acrylic-epoxy resin", *J. Appl. Polym. Sci.*, 69, 9, 1855-62, **1998**.
34. V. G. Levich, "Physicochemical Hydrodynamics, Prentice-Hall, Scripta Technica, Inc., Englewood Cliffs, NJ, USA. **1962**.

35. A. Hofland, "Water-borne coatings for decorative and protective coatings: a comparative survey", *Surf. Coat. Int.*, 77, 7, pp. 270-2, 274-6, 278-81, **1994**.
36. V. V. Verkholtantsev, "Coatings for active substrates: Part 2 chemically and energy-activated substrates", *Eur. Coat. J.*, No. 9, 44, 46-49, **2002**.
37. W. A. Zisman, "Surface energetics of wetting, spreading, and adhesion", *J. Paint Technol.*, 44, 564, 41-57, 1971 Joseph J. Mattiello memorial lecture, **1972**.
38. J. A. Baghdachi, "Fundamentals of adhesion", *J. Coat. Technol.*, 69, 870, 85-91, **1997**.
39. S. Benjamin, C. Carr, D. J. Walbridge, "The use of fluorinated resins in self stratifying coatings", *Fluorine in Coat.*, The Second International Conference, 28-30 September, Salford, UK, Paper 6. **1994**.
40. T. Temchenko, "Perfluoropolyether based coil coatings", *Proc. PRA International Conference "Fluorine in Coatings-II"*, Paper 20. **1997**.
41. P. A. Oyanguren, P. M. Frontini, R. J. J. Williams, G. Vigier, J. P. Pascault, "Reaction-induced phase separation in poly (butylene terephthalate)-epoxy systems. 2. Morphologies generated and resulting properties", *Polym.*, 37, 14, 3087-92, **1996**.
42. V. V. Verkholtantsev, M. Flavian, "Epoxy/thermoplastic heterophase and self-stratifying coatings", *Mod. Paint. Coat.*, 85, 11, pp. 100-4, 106, **1995**.
43. I. A. Krylova, S. V. Sazonova, N. I. Morozova, "Composite coatings obtained from aqueous polymer-oligomeric dispersions by electrodeposition", *Prog. Org. Coat.*, 21, 1, 1-15, **1992**.
44. R. D. Khanolkar, "Latest trends in electrodeposition paints", *Paint and Ink International*, 4-6, **1995**.