



مطالعه مقاومت به ضربه پوشش‌های پلی‌یورتان

حسین یحیایی^۱، حمیدرضا قاینی*

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

۲- استادیار، دانشکده شیمی و مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۳۴۵۴

تاریخ دریافت: ۹۳/۵/۲۵ تاریخ بازبینی نهایی: ۹۳/۸/۲۱ تاریخ پذیرش: ۹۳/۹/۳ در دسترس بصورت الکترونیک: ۹۳/۹/۱۰

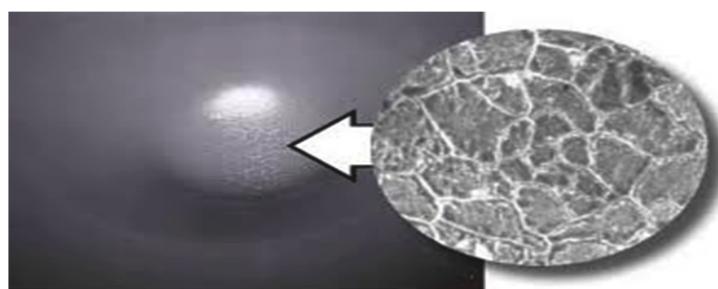
چکیده

استفاده از پوشش‌های آلی به منظور حفاظت از زیرآیندهای مختلف امری متداول محسوب می‌شود که سبب پدیدار شدن کاربردهای گسترده پوشش‌ها در حوزه‌های مختلف شده است، زیرا می‌توان با استفاده از لایه‌ای نازک از سازه‌هایی با ارزش بالا حفاظت کرد. در این میان، خواص مکانیکی پوشش‌ها از اهمیت فوق العاده زیادی برخوردار است. زیرا پوشش با هر نوع کاربردی، اولین و مهم‌ترین ویژگی که باید داشته باشد پایداری در برابر شرایط مختلف محیطی است. بنابراین، در انتخاب پوشش‌ها توجه به خواص مکانیکی پوشش امری ضروری و اجتناب‌نپذیر است. یکی از ویژگی‌هایی که در مورد پوشش‌ها از اهمیت فوق العاده زیادی برخوردار است، مقاومت پوشش در برابر ضربه است. از ضربه به عنوان یکی از حادترین شرایط اعمال نیرو به پوشش یاد می‌شود که موضوعی پیچیده بوده و ابعاد مختلفی از آن همچنان ناشناخته مانده است. در این گزارش به مطالعه مقاومت به ضربه یکی از پرکاربردترین پوشش‌های آلی یعنی پلی‌یورتان‌ها پرداخته شده است. بنابراین، پس از بیان رفتار پوشش‌های آلی در برابر ضربه و همچنین نوع تنش وارد شده به پوشش در هنگام اعمال ضربه به تحقیقات انجام گرفته در زمینه بهبود مقاومت به ضربه پوشش‌های پلی‌یورتانی پرداخته خواهد شد. نتایج بررسی شده در این تحقیق نشان دادند که نوع ایزوسیانات در مقاومت به ضربه پوشش‌های پلی‌یورتانی موثر بوده و با تغییر نوع ایزوسیانات از هگزا متیلن دی ایزوسیانات به ایزوفورون دی ایزوسیانات مقاومت به ضربه از ۶۰ cm به ۷۰ Kg می‌رسد. نوع گسترش دهنده زنجیر، عاملیت آن و درصد وزنی مورد استفاده نیز بر مقاومت به ضربه موثر بوده است طوریکه می‌توان با استفاده از عامل گسترش دهنده الکلی سه عاملی به میزان ۱۵٪ وزنی به مقاومت به ضربه ۹۵ دست یافت. استفاده از پلیمرهای شاخه‌ای و نانوذرات در پوشش‌های پلی‌یورتان، روش‌های دیگری هستند که سبب بهبود مقاومت به ضربه و افزایش آن تا ۱۰۰ Kg cm می‌شوند.

واژه‌های کلیدی

پوشش‌آلی، مقاومت به ضربه، پلی‌یورتان، شکست، خواص مکانیکی.

چکیده تصویری



Impact Resistance Studying of Polyurethane Coatings

Hossein Yahyaei¹, Hamidreza Ghaieni^{*2}

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

2- Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, Malek Ashtar University of Technology, P. O. Box: 16765-3454, Tehran, Iran.

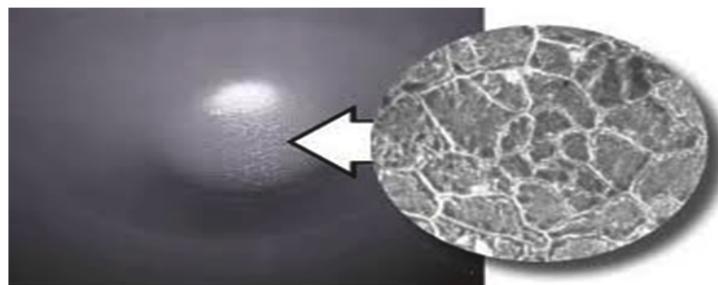
Abstract

In order to protection of different substrate, using organic coatings is a common matter which has caused emerging of extended application in various scopes, because by using a thin film it is possible to protect a structure. In the meantime, mechanical properties of coatings have prime importance. Because, regardless to application durability in different condition is so important. Therefore, to choose coating systems attending to mechanical properties is unavoidable. Impact resistance is one of the most substantial properties of organic coatings. Impact is considered as a one of the most critical condition to apply force that is a complicated phenomenon and many aspect of it are unknown. In this paper, impact resistance of polyurethane as one of the most useful coatings, has been studied. After discussion about behavior of organic coatings against impact and stress conditions, the method to improve impact resistance of polyurethane coatings will be presented. The results have been shown that the type of polyisocyanate is very important and by replacement of Hexa Methylene Diisocyanate by Isophorone Diisocyanate, impact resistance increase from 60 Kg- cm to 70 Kg- cm. Chain extender type, its functionality and its concentration are effective to enhance impact resistance. Using hyperbranch polymers and nanoparticle are another method to improve impact resistance of polyurethane coatings up to 100 Kg- cm.

Keywords

Organic coating, Impact resistance, Polyurethane, Fracture, Mechanical properties

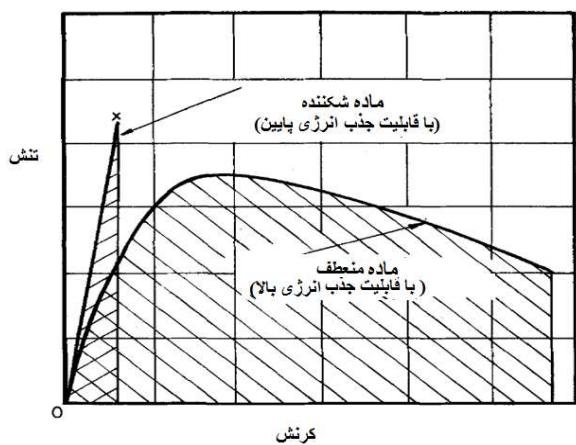
Graphical abstract



*Corresponding author: hamidghaieni@yahoo.com

۲- حالت‌های شکست پلیمرها تحت ضربه

مناسب‌ترین دسته‌بندی شکست پلیمرها تحت ضربه، قرار دادن آنها در دو دسته شکننده و منعطف است. شکست از نوع شکننده فرآیندی با انرژی پائین است که قبل از آن که در ماده تسليمشدن رخ دهد ترک ایجاد شده و پیشرفت می‌کند. در یک شکست از نوع منعطف تسليشم شدن وجود دارد، که احتمالاً به طور موضعی در ناحیه‌ای که تنش اعمال شده است رخ می‌دهد و انرژی قابل توجهی جذب می‌شود [۶]. شکل ۱ منحنی تنش-کرنش عمومی هر یک این حالات را نشان می‌دهد. ذکر این نکته ضروری است که هر دو نوع شکست ممکن است بسته به شرایط اعمال ضربه، در یک ماده مشاهده شود. برای مثال با کاهش دما، اغلب انتقال از شکست نوع منعطف به شکننده به وجود خواهد آمد. شکل ظاهری شکست رخ داده اغلب راهی برای تشخیص نوع آن است. شکست از نوع شکننده ععمولاً سطح شکستی صاف، شیشه‌ای یا تراشه را نشان می‌دهد (شکل ۲ الف). از طرف دیگر شکست از نوع منعطف به طور معمول شواهدی از تغییر شکل محسوس و تسليشم شدن را بر جای می‌گذارد (شکل ۲ ب). تشخیص شکست از نوع منعطف ععمولاً با سفیدشدن ماده توسط تنش در ناحیه شکست انجام می‌شود. در عمل شکستی حدواسط ممکن است رخ دهد. در این گونه موارد در راستای سطح شکست تغییری از یک حالت شکست به نوع دیگر آن به وجود می‌آید (شکل ۲ ج) [۸].



شکل ۱- نمودار تنش-کرنش برای حالت‌های مختلف شکست پلیمرها [۵].

۳- عوامل موثر بر مقاومت به ضربه پوشش‌های پلیمری

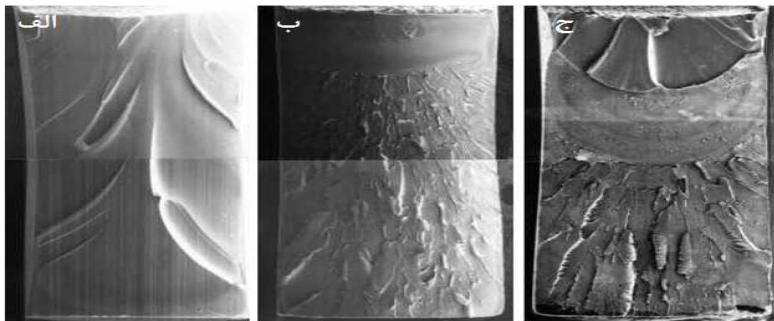
عوامل مختلفی بر مقاومت به ضربه پوشش‌های پلیمری موثر هستند. برخی از مهم‌ترین عوامل تاثیرگذار عبارتند از: دما، دمای انتقال شیشه‌ای، سرعت اعمال ضربه و خواص ویسکوالاستیک، چسبندگی پوشش به زمینه، ساختار شیمیایی و جرم مولکولی [۷]. در ادامه به برخی از این عوامل موثر پرداخته خواهد شد.

۱- مقدمه

به دلیل ارائه خواص مناسب و متنوع، پوشش‌های آلی در حوزه‌های مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرند. در این میان، خواص مکانیکی نقشی عمده و تعیین‌کننده‌ای در کاربری پوشش‌ها دارد، زیرا در بسیاری از موارد نقش پوشش، حفاظت در برابر نیروهای مکانیکی است که به سطح وارد می‌شود. بنابراین، پوشش‌ها باید از خواص مکانیکی مناسب بسته به کاربردی که دارند برخوردار باشند. یکی از مهم‌ترین کاربردهای پوشش‌ها، استفاده از آن‌ها به عنوان پوشش‌های مقاوم در برابر ضربه است و مطالعات زیادی جهت بررسی مقاومت به ضربه انجام گرفته است [۱-۵]. توانایی (قابلیت) یک ماده به مقاومت در برابر ضربات ناگهانی می‌تواند تعیین کند که آیا یک پوشش برای یک کاربرد خاص مناسب است یا خیر. مقاومت به ضربه مواد در طراحی سامانه‌های مختلف نقشی تعیین کننده دارد. از جمله کاربردهای پوشش‌های مقاوم در برابر ضربه می‌توان به کف‌پوش‌ها اشاره کرد که در معرض افتادن اجسام سنگین قرار می‌گیرند. کاربرد دیگر را می‌توان پوشش‌دهی ماشین‌آلات حفاری، خاکبرداری و اکتشاف در معادن بیان کرد. این ماشین‌آلات به طور مداوم در معرض ضربه ناشی از پرتاب سنگ و سنگریزه‌ها قرار دارند و در پوشش‌دهی آن‌ها علاوه بر در نظر گرفتن مقاومت به خودگردانی و عوامل محیطی، مقاومت به ضربه نیز باید در طراحی مد نظر قرار گیرد [۱]. آزمون ضربه به منظور بررسی توانایی یک ماده جهت پایداری در برابر وارد آمدن نیروی ناگهانی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۶]. از نظر Nielsen^۱ آزمون ضربه، بررسی شکست مواد با سرعت بالا است که انرژی مورد نیاز جهت شکست را اندازه می‌گیرد [۷]. اغلب موادی که مقاومت به ضربه پائینی دارند و در کاربرد دچار شکست شده و کارائی خود را از دست می‌دهند مواد ترد و شکننده هستند. به منظور جلوگیری از تخریب و عدم کارائی مواد می‌توان راه حل هایی را در نظر گرفت. اولین راه حل می‌تواند دور نگهداری قطعه مورد نظر از شرایط بحرانی که موجب شکست می‌شود، باشد. اگرچه این روش پیش‌گیری می‌تواند مفید واقع شود، اما گاهی اوقات کاربردهایی وجود دارند که دور ساختن ماده از شرایط بحرانی غیر ممکن است و یا آنکه از ماده به عنوان ضربه‌گیر استفاده می‌شود و کاربرد آن ایجاب می‌کند که مقاومت به ضربه مناسبی داشته باشد. در این گونه موارد استفاده از مواد با قابلیت جذب بالای انرژی در هنگام برخورد ضربه می‌تواند راه حل مناسبی باشد. در این مورد خواص مکانیکی ماده به گونه‌ای است که توانایی تحمل ضربه و جذب انرژی ناشی از آن را داشته و می‌تواند خود و قطعات متصل به خود را در برابر ضربه حفظ کند. پلیمرها یکی از مهم‌ترین موادی هستند که دامنه وسیع و قابل طراحی از خواص را نشان می‌دهند و مطالعه خواص آن‌ها و همچنین داشت نسبت به شرایط و عوامل ضربه می‌تواند ما را در طراحی سامانه‌هایی با جذب انرژی بالا و مقاوم به ضربه کمک کند [۵]. بدین منظور در ادامه به معرفی شرایط موجود در هنگام ایجاد ضربه پرداخته می‌شود.

^۱ Nielsen

مقاله



شکل ۲- تصویر میکروسکوپ الکترونی از شکست (الف) نوع منعطف (ب) نوع شکننده (ج) حد واسط شکننده و منعطف [۸].

۳-۳- چسبندگی پوشش به زمینه

چسبندگی پوشش به زمینه نیز بر مقاومت به ضربه مؤثر است. تحقیقات نشان داده است که با افزایش چسبندگی پوشش به زمینه مقاومت به ضربه بهبود می‌یابد. در واقع، با افزایش چسبندگی پوشش به زمینه قابلیت انتقال نیرو از پوشش به زمینه نیز افزایش یافته و در نتیجه مقاومت به ضربه افزایش می‌یابد [۹].

۴- روش‌های اندازه‌گیری مقاومت به ضربه پوشش‌ها
چقرمگی یا مقاومت به شکست می‌تواند به عنوان توانایی یک پوشش در پایداری در برابر ضربه بدون ایجاد ترک یا شکست تعریف شود. این ویژگی به طبعیت پوشش پلیمری یا به چسبندگی پوشش و سطح بستگی دارد. مقاومت در برابر ضربه که با قابلیت تغییر شکل ارتباط پیدا می‌کند، می‌تواند توسط انداختن یک وزنه از فواصل مختلف که در درون یک لوله هدایت می‌شود و برخورد آن با سطح پوشش اندازه‌گیری شود [۱۰]. آزمون می‌تواند بر روی سمت پوشش دار (مستقیم) و یا بر روی سطح زمینه بدون پوشش (غیر مستقیم) انجام شود. ترک خوردن یا شکست در اطراف محل برخورد وزنه مورد بررسی و توجه قرار می‌گیرد. آزمون استاندارد ASTM D 2794 سه روش برای تفسیر تخریب حاصل شده در آزمون ضربه پیشنهاد کرده است: بررسی چشمی، استفاده از محلول اسیدی سولفات مس و استفاده از یک تشخیص دهنده حفره‌سوزنی.^۱ نتایج مقاومت به ضربه به صورت ارتفاع محلی که وزنه از آن افتاده و می‌تواند در پوشش تخریب ایجاد کند به صورت کیلوگرم-متر یا اینچ-پوند گزارش می‌شود [۱۰].

یک گوه خمیده وسیله‌ای است که جهت اندازه‌گیری مقاومت به ضربه و همچنین قابلیت تغییر شکل ورق‌های فلزی پوشش داده شده به وسیله روش غلطک در کارخانه‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۱]. نوار فلزی پوشش داده شده بر روی میله‌های فلزی به قطر $\frac{3}{2}$ میلی‌متر که بر روی صفحه آزمون ضربه سوار شده است با زاویه 170° - 180° درجه خم می‌شود. یک میله $1\frac{1}{8}$ کیلوگرمی با انتهای صاف نیز بر روی نمونه افتاد. اختلاف در ارتفاع امکان اندازه‌گیری نیروی لازم جهت ایجاد

۳-۱- اثر دما و سرعت اعمال نیرو بر مقاومت به ضربه

با افزایش دما تا نزدیکی دمای انتقال شیشه‌ای پوشش، مقاومت به ضربه به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد. در محدوده دمای انتقال شیشه‌ای، حرکات مولکولی جهت آزادسازی تمرکز تنش به اندازه کافی وجود دارد. بنابراین، میزان زیادی از انرژی مکانیکی وارد شده به صورت گرما تلف می‌شود و تسليیم‌شدن پلیمر با مقدار زیادی از ازدیاد طول سبب افزایش انرژی مورد نیاز جهت رخ دادن پدیده شکست، می‌شود. همچنین، به دلیل برخوردی پلیمرها از ویژگی ویسکوالاستیک، خواص مکانیکی آن‌ها علاوه بر دما به زمان و سرعت اعمال نیرو وابسته است. در مورد سرعت اعمال ضربه می‌توان بیان داشت که افزایش سرعت ضربه اثری مانند کاهش دما و کاهش سرعت ضربه اثری مشابه با افزایش دما دارد. با کاهش سرعت ضربه، زنجیره‌ای پلیمری فرصت کافی برای پاسخ دادن به نیروی وارد شده و اتفاف آن را از طریق تغییر شکل پیدا می‌کنند. این در حالی است که افزایش سرعت اعمال نیرو سبب شکست سریع پوشش بدون فرصت کافی برای تغییر شکل و اتفاف انرژی می‌شود [۶, ۷].

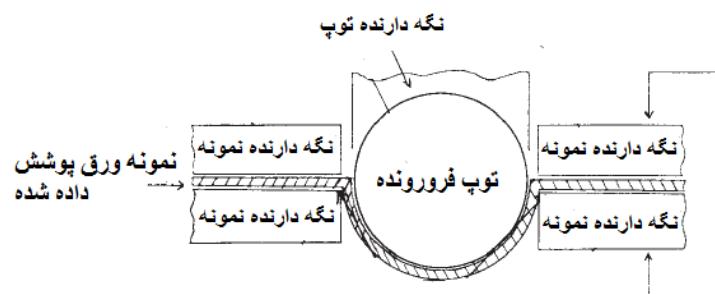
۲-۳- ساختار شیمیایی

درک اثر ساختار شیمیایی بر مقاومت به ضربه بسیار پیچیده است. طوریکه، نمی‌توان تنها با اتکا بر ساختار پلیمر، منعطف بودن یا شکننده بودن آن را به طور قطعی تعیین کرد. به هر حال، برخی نتیجه‌گیری‌های کلی حاکی از آن است که افزایش جرم مولکولی پلیمر سبب افزایش مقاومت به ضربه می‌شود. البته، لازم به ذکر است که برای هر پلیمر جرم مولکولی خاصی وجود دارد که با رسیدن پلیمر به آن، خواص مکانیکی از جمله مقاومت به ضربه ثابت می‌ماند. همچنین، افزایش چگالی اتصالات فیزیکی و شیمیایی عرضی میان زنجیره‌ای پلیمری سبب افزایش مقاومت به ضربه می‌شود. البته در مورد پوشش‌های گرما سخت، که از ساختار شبکه‌ای و اتصالات شیمیایی برخودارند، این افزایش مقاومت به ضربه با افزایش چگالی اتصالات عرضی تا حد خاصی رخ داده و پس از آن به دلیل محدود شدن حرکات بخش‌های درگیر در اتصالات توانایی اتفاف نیروی حاصل از ضربه کاهش می‌یابد [۶, ۷].

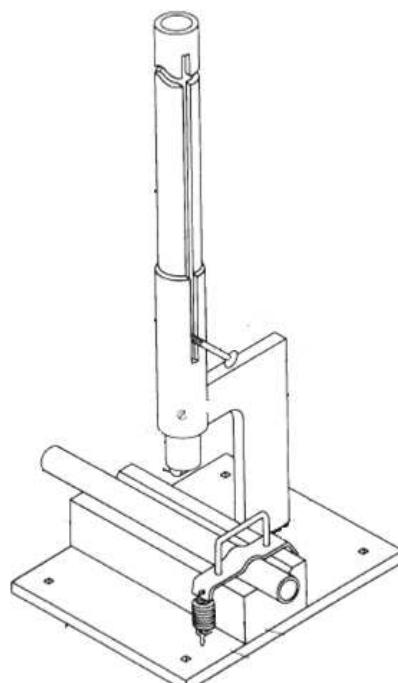
¹ Pin hole

افتادن وزن مشخصی از یک نوع خاصی از سنگ آهک می‌شود که در مسیر یک شیب بر روی لوله پوشش داده شده رها می‌شود. تعداد تکرار افتادن مورد نیاز جهت تشخیص چشمی یا الکتریکی نفوذ سنگ آهک به داخل پوشش، به عنوان مقاومت به ضربه گزارش می‌شود. آزمون انداختن وزنه با آن چه که در بالا توضیح داده شد، مشابه است با این تفاوت که لوله توسط دستگاه خاصی به صورت ثابت نگه داشته می‌شود. شکست پوشش یا نفوذ در آن توسط اندازه‌گیری تغییرات مقاومت الکتریکی تشخیص داده شده و مقاومت به ضربه به صورت مقدار انرژی مورد نیاز جهت ایجاد شکست گزارش می‌شود. آزمون مقاومت نفوذ شامل یک میله پهن می‌شود که توسط یک وزنه بر روی سطح پوشش اعمال شده بر روی لوله فشار داده می‌شود. عمق یا نرخ نفوذ میله به درون پوشش به صورت تابعی از زمان انداخته‌گیری می‌شود. این تابع همراه با هرگونه تخریب، ترک، نفوذ یا شکست گزارش می‌شود [۱۰].

ترک در پوشش را فراهم می‌کند. آزمون دیگری وجود دارد که جهت اندازه‌گیری مقاومت به ضربه و انعطاف‌پذیری ورق‌های فلزی پوشش داده شده با آستری غنی از روی مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این آزمون از یک توب فرورونده^۱ که با نیروی بالا بر روی سطح فشار داده می‌شود استفاده می‌شود (شکل ۳) [۱۲]. همچنین آزمون‌هایی وجود دارد که در آن مقاومت به ضربه و انعطاف‌پذیری فلز پوشش داده شده را توسط وارد کردن یک ماده رنگزا اندازه‌گیری می‌کنند. در این روش به دلیل تنفس وارد شده به سیستم ماده رنگزا حساس به تنفس در نقاط ترک تغییر رنگ داده و تنفس مورد نیاز جهت ایجاد ترک را مشخص می‌کند [۱۳]. مقاومت به ضربه پوشش‌های خطوط لوله را توسط آزمون‌های افتادن سنگ آهک^۲ [۱۴]، افتادن وزنه (شکل ۴) [۱۵] و مقاومت در برابر نفوذ اندازه‌گیری می‌کنند (شکل ۵) [۱۶]. آزمون انداختن سنگ آهک شامل

^۱ Indenter^۲ Limestone

شکل ۳- شماتیک از دستگاه اعمال نیرو در استاندارد [۱۱] ASTM D4146.



شکل ۴- تصویری از دستگاه موجود در استاندارد [۱۵] ASTM G 14.

مقاله

می‌شوند. درجه جدایی فازی بین بخش سخت و بخش نرم، نقش اساسی در تعیین خواص حالت جامد این پوشش‌ها ایفا می‌کند [۱۸]. خواص پوشش‌های پلی‌پورتانی بستگی به چند عامل مثل ترکیب بخش‌های سخت و نرم، طول بخش‌های سخت و نرم و توزیع طولی متوالی^۱، ذات شیمیایی واحدهای سازنده پلیمر، پیوندهای غیرعادی (پیوندهایی که منجر به شاخهای شدن یا شبکه‌ای شدن می‌شوند)، جرم مولکولی و ساختار بستگی دارد. با توجه به ویژگی‌های پلی‌پورتان که قابلیت تنظیم میزان استحکام و انعطاف‌پذیری را به طور هم‌زمان دارد نگرش مثبتی در مورد استفاده از این پوشش به عنوان پوشش‌های مقاوم به ضربه وجود دارد [۱۸] که در ادامه به مرور تحقیقات انجام یافته در مورد مقاومت به ضربه پوشش‌های پلی‌پورتان پرداخته خواهد شد.

۱-۵ بررسی تأثیر تغییر در ساختار شیمیایی پوشش پلی‌پورتان بر مقاومت به ضربه

زانگ^۲ و همکارانش [۱۹] به مطالعه خواص مکانیکی پوشش‌های پلی‌پورتان تهیه شده از پلی‌استر پلی‌آل‌های مختلف که با تری‌مراهای IPDI^۳ و HDI^۴ پخت شده بودند پرداختند. نتایج نشان داد هنگامی که از تری‌مر HDI و IPDI به تنها یکی و به طور جداگانه استفاده می‌شود، پوشش تهیه شده از IPDI مقاومت به ضربه بالاتری (۷۵ Kg- cm) در مقایسه با پوشش پلی‌پورتان تهیه شده از HDI (۶۰ Kg- cm) ایجاد می‌دهد. دلیل این مشاهده به عدم تقارن در IPDI در مقایسه با HDI نسبت داده شده است که سبب کاهش بلورینگی و در نتیجه افزایش الاستیسیته^۵ پوشش می‌شود در حالیکه تقارن مولکولی در HDI سبب ایجاد واحدهای بلورینه در پوشش شده که الاستیسیته را کاهش داده و منجر به کاهش مقاومت به ضربه می‌شود.

¹ Segmented

² Soft segment

³ Hard segment

⁴ Rigidity

⁵ Microdomain

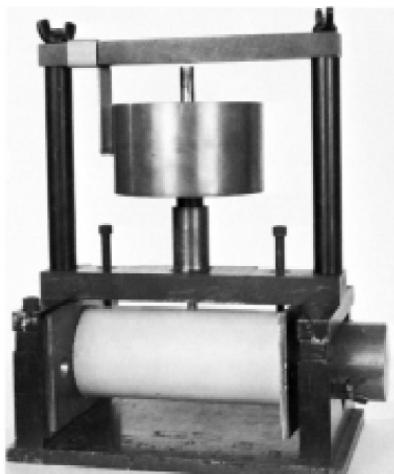
⁶ Sequence of length distribution

⁷ Zhang

⁸ Hexa Methylene Diisocyanate

⁹ Isophorene Diisocanate

¹⁰ Elasticity

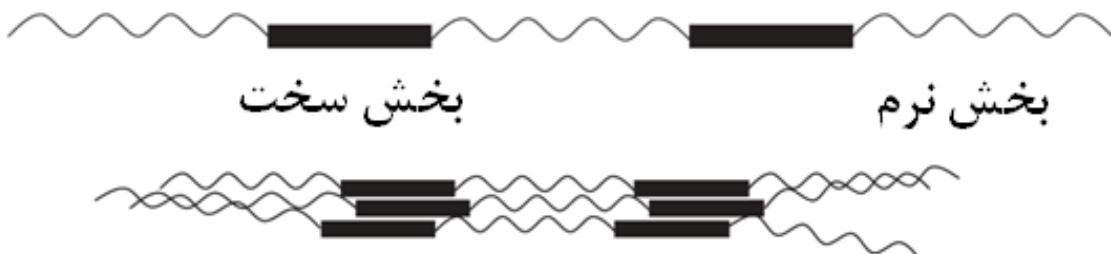


شکل ۵- تصویر مربوط به دستگاه موجود در استاندارد ASTM G 17 [۱۶].

۵- مقاومت به ضربه پوشش‌های پلی‌پورتان

امروزه می‌توان پوشش‌های پلی‌پورتان را به عنوان یکی از پرکاربردترین انواع پوشش‌ها در نظر گرفت. خواص قابل تنظیم این پوشش‌ها سبب شده است که در بسیاری از موارد به عنوان گزینه اول انتخاب شوند و توائسنه‌اند جایگزین بسیاری از انواع پوشش‌های دیگر شوند. در واقع پلی‌پورتان‌ها پلیمرهای دوبخشی^۶ هستند. این پلیمرها بخش نرمی^۷ دارند که انعطاف‌پذیری آن‌ها را ایجاد می‌کند و بخش سختی^۸ که به آن صلبیت^۹ و استحکام می‌بخشد (شکل ۶) [۱۷].

مقدار و طول بخش‌های سخت و نرم می‌تواند با توجه به کاربرد خاص محصول مورد نظر تغییر کند. بخش‌های سخت در بستری از بخش نرم پوش می‌شوند و با کنار هم قرار گرفتن تشکیل ریز دامنه^{۱۰} می‌دهند. این ریز دامنه‌ها اتصال‌های عرضی فیزیکی ایجاد می‌کنند و استحکام، سفتی و صلبیت به ماده می‌دهند [۱۷]. این نواحی نوعی جدایی فازی را نشان می‌دهند. این جدایی فازی به دلیل ناسازگاری ذاتی یا امتراجمان‌پذیر بودن ترمودینامیکی بخش‌های سخت و نرم روی می‌دهد. بخش‌های سخت از مواد قطبی تشکیل شده‌اند و این امکان وجود دارد که بین گروه کربونیل و آمین پیوند هیدروژنی تشکیل شده و تمایل به تجمع ایجاد شده و نواحی سخت به طور منظم کنار یکدیگر قرار گیرند. بخش‌های نرم نواحی بی‌شک را تشکیل می‌دهند. بخش‌های سخت مثل پرکننده عمل می‌کنند و نیز مانند یک عامل شبکه‌کننده مانع از حرکت بخش‌های نرم



شکل ۶- بخش‌های سخت و نرم در پلی‌پورتان [۱۷].

همان‌طور که در جدول ۱ نتایج نشان داده است می‌توان با افزایش درصد استفاده از مولکولی سه عاملی به مقاومت به ضربه ۹۵ Kg-cm رسید. کاتالووار^۳ و همکارانش [۲۱]، از پلی‌آل‌هایی با منشا گیاهی با عدد هیدروکسیل متفاوت و دو نوع ایزووسیانات Desmodure N ۷۵ و Desmodure N ۳۳۹۰ جهت تهیه پوشش‌های پلی‌بورتان استفاده کردند. نتایج آزمون‌های مکانیکی مانند: چسبندگی به سطح فلز (B ۵)، سختی مدادی (4H) و انعطاف‌پذیری (1mm) برای تمامی نمونه‌ها یکسان گزارش شد. در آزمون کشش پلی‌آل با عدد هیدروکسیل بالاتر استحکام کششی بالاتر اما درصد ازدیاد طول پایین‌تر داشته است. تفاوت در سخت‌کننده‌ها در آزمون کشش، تفاوت معنی داری ایجاد نکرد. آزمون ضربه مطابق با استاندارد ASTM D-2794 انجام گرفته و نتایج نشان داد که بهترین نتیجه (۸۱/۶۴ kg cm) در مورد نمونه تهیه شده از پلی‌آل با عدد هیدروکسیل بالاتر و ۷۵ در Desmodure می‌باشد. دلیل آن برقراری تعادل میان سختی و نرمی در این نمونه گزارش شده است. پلی‌آل دارای عدد هیدروکسیل بالاتر چگالی اتصالات عرضی بالاتری را فراهم می‌کند در حالی که N ۷۵ به دلیل شاخه‌ای بودن در مقایسه با سخت‌کننده دیگر که دارای ساختار حلقوی سخت است، منعطف‌تر است. اسماعیل^۴ و همکارانش [۲۲] از پلی‌استر پلی‌آل با درصد های هیدروکسیل مختلف و همچنین MDI به عنوان سخت‌کننده در نسبت‌های ایزووسیانات به هیدروکسیل ۱/۶ و ۱/۴ در نتیجه ۶۵/۶۴٪ در آزمون مندلر هیچ گونه تغییر نسبت پوشش پلی‌بورتان استفاده کردند. نتایج آنها نشان داد که افزایش نسبت پخش سخت سبب بهبود چسبندگی و افزایش سختی می‌شود. این درحالی است که افزایش بخش سخت تا ۶۵/۶۴٪ در آزمون مندلر هیچ گونه ترکی مشاهده نمی‌شود اما در حالتی که بخش سخت ۷۴/۱۵٪ باشد، پوشش دچار ترک می‌شود. آزمون ضربه نیز از آزمون انعطاف‌پذیری پیروی کرده است، نمونه‌های با درصد بخش سخت تا ۱۵/۱٪ افتادن وزنه ۵۰۰ گرمی از فاصله ۲۵ سانتی‌متری را به خوبی پاسخ می‌دهند، اما پس از آن و با افزایش درصد بخش سخت در پلی‌بورتان پوشش با افتادن ضربه دچار شکست می‌شود. این نتایج حاکی از همانگی آزمون‌های ضربه و انعطاف‌پذیری و نقش تعادل میان بخش‌های سخت و نرم است.

¹ Gogoi² Chain extender³ Kathalewar⁴ Ismail⁵ Methylene Diphenyl Diisocyanate

این درحالی است که در صورت استفاده از مخلوط ترکیبات ایزووسیانات مقاومت به ضربه به بالاترین مقدار خود می‌رسد که نشان می‌دهد حضور IPDI در کنار HDI در سرمه زدن تقارن موثر بوده و با جلوگیری از بلورینگی مقاومت به ضربه را افزایش داده است (۷۵ Kg cm). نتایج آزمون پرکنش اشعه ایکس^۱ و گرماسنجی تفاضلی روبشی^۲ نیز بلورینگی بیشتر پلی‌بورتان تهیه شده از HDI را تایید کرده‌اند. موضوع دیگر بررسی شده در این تحقیق نسبت‌های متفاوت از ایزووسیانات به پلی‌آل بوده است. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش نسبت ایزووسیانات به پلی‌آل از ۰/۸ به ۱/۲ مقاومت به ضربه از ۶۰ به ۷۵ Kg cm افزایش می‌یابد و پس از آن با افزایش نسبت ایزووسیانات به پلی‌آل از ۱/۶ به ۱/۴ به مقاومت ضربه به کاهش می‌یابد. محققین این روند را این‌گونه توضیح داده‌اند که ابتدا با افزایش نسبت ایزووسیانات به پلی‌آل چگالی اتصالات عرضی افزایش یافته و این به بهبود خواص مکانیکی و مقاومت در برابر ضربه کمک کرده است، در حالی که پس از آن با افزایش میزان ایزووسیانات نسبت بخش‌های سخت به نرم در پوشش پلی‌بورتانی افزایش یافته و این افزایش سختی منجر به کاهش مقاومت به ضربه شده است. در این تحقیق همچنین اثر تغییر نسبت ادیپیک اسید در تهیه پلی‌استر پلی‌آل بر مقاومت به ضربه مورد بررسی قرار گرفته است و نتایج حاکی از آن است که با افزایش نسبت ادیپیک اسید که مولکولی خطی و بلند است الاستیسیته پوشش افزایش یافته و منجر به بهبود مقاومت به ضربه پوشش می‌شود. گوگوی^۳ و همکارانش [۲۰] پوشش‌های پلی‌بورتان تهیه شده از گسترش‌دهنده^۴ زنجیر آمینی و الکلی و همچنین گسترش‌دهنده زنجیر خطی دوعلاملی و شاخه‌ای سه عاملی را در درصد های مختلف ساختند. خواص مکانیکی پوشش‌های پلی‌بورتان تهیه شده به طور کامل مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که پوشش تهیه شده از عامل گسترش‌دهنده زنجیر آمینی به دلیل تشکیل گروههای اوره برهم‌کنش بین زنجیری قوی‌تری در مقایسه با استفاده از گسترش دهنده زنجیر الکلی داشته و این برهم‌کنش قوی‌تر منجر به بهبود خواص مکانیکی مانند استحکام کششی و درصد ازدیاد طول بیشتر شده است. نتایج آزمون ضربه انجام یافته طبق استاندارد ASTM D 1037 با نتایج آزمون کشش همراهی می‌کند و پوشش با استحکام مکانیکی و ازدیاد طول بیشتر مقاومت به ضربه بیشتری ارائه می‌دهد. بررسی اثر عاملیت گسترش‌دهنده زنجیر به وضوح بیانگر بهتر بودن خواص مکانیکی از جمله مقاومت به ضربه در صورت استفاده از مولکول سه عاملی به جای دوعلاملی بوده است.

¹ X-ray Diffraction (XRD)² Differential scanning calorimetry (DSC)

جدول ۱ - نتایج آزمون مکانیکی مرجع .۲۰

گسترش‌دهنده زنجیر						آزمون
الکلی ۳ عاملی (%) ۱۵/۱۰	الکلی ۳ عاملی (%) ۱۴/۳۱	الکلی ۳ عاملی (%) ۱۲/۹	الکلی ۳ عاملی (%) ۱۱/۳۲	الکلی ۲ عاملی ۹/۴۲	استحکام کششی (MPa)	
۱۶/۰۹	۱۴/۳۱	۱۲/۹	۱۱/۳۲	۹/۴۲		
۵۲۸	۴۹۵	۴۵۶	۴۵۲	۴۰۴		
۹۵	۹۵	۹۰	۹۰	۸۵		
درصد ازدیاد طول						مقاومت به ضربه (Kg cm)

مقاله

وجود دارد و حاکی از موثر بودن افروden پلیمر شاخه‌ای در منعطف کردن پوشش و افزایش قابلیت ضربه‌پذیری آن است. طوریکه استحکام ضربه پوشش (میزان انرژی مورد نیاز جهت شکست پوشش در واحد سطح) از ۲/۸ کیلوژول بر مترمربع به ۱/۰۶ کیلوژول بر متر مربع رسیده است.

۵- بررسی مقاومت به ضربه پوشش‌های پلی‌پورتان آب پایه

پاتل^۱ و ماناری^۲، از ترکیب روغن کاردانول، پلی تترامتیل گلایکول و ایزوفورون دی ایزوسیانات پلی پورتان پایه آبی را تهیه کردند که با وجود مقاومت خودگی مناسب، از مقاومت به ضربه چندان بالایی برخوردار نبوده و تنها ضربه مستقیم (۳/۰ Kg-cm) در ۲۰ lb-in. و غیر مستقیم کمتر از (۳/۰ Kg-cm) در ۲۰ lb in. را تحمل کرده است. و^۳ و همکارانش [۲۶] نیز به مطالعه خواص مکانیکی پلی پورتان پایه آبی پرداختند. در این تحقیق پراکنه‌ای از پلی آل آئینونی بر پایه تریپانتین که دارای گروه‌های اپوکسی بوده همراه با پلی ایزوسیانات بر پایه هگزامتیلن دی ایزوسیانات استفاده شد. عامل مورد تغییر در این تحقیق نسبت‌های مختلف ایزوسیانات به هیدروکسیل بوده که از ۱/۴ تا ۰/۸ متفاوت بوده است. نتایج ارائه شده (جدول ۲) بسیار جالب است. این نتایج نشان می‌دهد که با افزایش نسبت ایزوسیانات به هیدروکسیل سختی افزایش یافته و همزمان انعطاف پذیری بهبود می‌یابد. مقاومت در برابر آب نیز با افزایش نسبت ایزوسیانات به هیدروکسیل افزایش یافته است. مقاومت به ضربه نیز همان‌طور که مشاهده می‌شود از ۶۰ Kg cm به ۷۰ Kg cm افزایش می‌رسد که نشان از افزایش مقاومت به ضربه است. محققین بهبود سختی، انعطاف‌پذیری و مقاومت به ضربه را به طور همزمان با بیشتر شدن نسبت ایزوسیانات به هیدروکسیل به افزایش چگالی اتصالات عرضی نسبت داده‌اند. در این تحقیق ادعا شده است که میزان ایزوسیانات اضافی با آب وارد واکنش شده و ترکیبات اوره تشکیل می‌دهد که این ترکیبات قابلیت تسریع واکنش پخت و همچنین افزایش چگالی اتصالات عرضی و در نتیجه بهبود استحکام پوشش را سبب می‌شوند.

¹ Thakur

² Castor Oil

³ Bao

⁴ Shi

⁵ Patel

⁶ Mannari

⁷ Wu

۲-۵- بررسی اثر پلیمرهای شاخه‌ای بر مقاومت به ضربه تاکور^۸ و همکارانش [۲۳] خواص مکانیکی پوشش‌های پلی پورتان پر شاخه را مورد بررسی قرار دادند. در این تحقیق از یک پلی آل خطی به عنوان شاهد و از روغن کرچک^۹ و همچنین مونوگلیسرید که شاخه‌ای تر است در کنار پلی کاپرولاکتون به عنوان پلی آل جهت واکنش با تولوئن دی ایزوسیانات استفاده شد. در آزمون انعطاف‌پذیری، نمونه دارای پلی آل خطی در حالت استفاده از میله به قطر ۳ میلی‌متر در دستگاه مندلر دچار شکست شده، در حالیکه در مورد پلی پورتان‌های پر شاخه حتی در مورد میله با قطر ۱ میلی‌متر نیز پوشش دچار ترک نشده است. این روند در مورد آزمون ضربه نیز قابل مشاهده است. در حالیکه پلی پورتان خطی در ۴۴ cm دچار شکست شده است، پلی پورتان شاخه‌ای در ۱۰۰ cm همچنان در برابر ضربه مقاوم باقی مانده است. پلی پورتان با میزان شاخه‌ای بودن بیشتر استحکام کششی بیشتری ارائه کرده است (۱۱ مگاپاسکال در مقابل ۷ مگاپاسکال) در حالیکه پوشش با میزان شاخه‌ای بودن کمتر درصد از دیداد طول بیشتری را نشان می‌دهد (۷۹/۱٪ در مقابل ۶۵/۱٪). در این تحقیق پلی پورتان شاخه‌ای با میزان شاخه‌ای بودن کمتر به عنوان بهینه در نظر گرفته شده است. باوو^{۱۰} و شی^{۱۱} [۲۴] با استفاده از واکنش پلیمر شاخه‌ای دارای گروه هیدروکسیل و ایزوفورون دی ایزوسیانات آزاد آن با یک آمینو اکریلات، موفق به تهیه پلیمر پر شاخه بورتانی دارای گروه‌های آکریلات شدند. این پلیمر شاخه‌ای به دلیل دارا بودن پیوند دوگانه قابلیت استفاده در پوشش‌های تابش‌بزرگ می‌یابد که به همین منظور جهت بهبود خواص اپوکسی آکریلات به آن اضافه شده است. نتایج نشان می‌دهد که افزودن پلیمر شاخه‌ای تا ده درصد سبب افزایش میزان تبدیل پیوندهای دوگانه شده و پس از آن افزودن بیشتر پلیمر شاخه‌ای سبب کاهش میزان تبدیل می‌شود. نتایج آزمون‌های مکانیکی نشان می‌دهد که با افزایش میزان پلیمر شاخه‌ای تا ۱۰ درصد، استحکام کششی افزایش یافته و پس از آن کاهش می‌یابد. نویسنده‌گان بهبود اولیه را به افزایش میزان تبدیل و چگالی اتصالات عرضی نسبت داده و کاهش استحکام کششی با افزودن پلیمر شاخه‌ای به میزان بیشتر از ۱۵ درصد را ناشی از طبیعت منعطف پلیمر شاخه‌ای دانسته‌اند. نتایج درصد از دیداد طول از ۵/۵٪ برای پوشش بدون پلیمر شاخه‌ای به ۷/۲٪ برای پوشش دارای ۳۰٪ درصد پلیمر شاخه‌ای می‌رسد. این روند افزایشی در آزمون ضربه نیز

جدول ۲- نتایج خواص مکانیکی پوشش پلی پورتان پایه آب با نسبت‌های مختلف ایزوسیانات به هیدروکسیل مرجع ۲۶.

خواص مکانیکی و شیمیایی پوشش	سختی مدادی	انعطاف‌پذیری (mm)	مقاومت به ضربه (Kg cm)	مقاومت در برابر آب
۱/۴	۱/۲	۱	۰/۸	
۲H	۲H	H	H	
۰/۵	۰/۵	۱	۱	
۷۰	۷۰	۶۵	۶۰	
بدون تغییر	بدون تغییر	دچار عارضه سفیدشدگی	دچار عارضه سفیدشدگی	

ترک و شکستی نداشته‌اند. بیشتر بودن مقاومت به ضربه نانوپوشش نسبت به پوشش پلی‌یورتان به برهم‌کنش قوی میان نانوذرات و بسترهای داده شده است که سبب استحکام بیشتر پوشش و افزایش قابلیت تحمل و دفع نیروی حاصل از ضربه شده است. کاهش یکباره مقاومت به ضربه در نمونه دارای $\%4$ نانوذره نیز به عدم پراکنش مناسب نانوذرات در این نمونه نسبت داده شده است که تجمعات نانوذرات می‌توانند محلی برای تمرکز تنش قرار گرفته و توانایی دفع ضربه را به میزان مناسب نداشته باشند و مقاومت به ضربه پایین‌تری نشان دهند. کاتالوار^۱ و همکارانش [۲۹] نیز با افزودن نانوذرات اکسید روی بدون و دارای آمایش سطحی، قصد بهبود خواص مکانیکی پوشش پلی‌یورتان آلفاتیک را داشتند. نتایج آزمون‌های مکانیکی مانند چسبندگی، سختی، انعطاف‌پذیری و مقاومت به ضربه نشان دادند که در مورد پوشش بدون نانوذره و همچنین نانوپوشش‌های حاوی 1% و 3% درصد نانو اکسید روی خواص یاد شده از اندازه مناسبی برخوردار بوده و افزودن نانوذره در حالت بدون و دارای آمایش تاثیر قابل توجهی بر نتایج یاد شده نداشته است. در آزمون مکانیکی-حرارتی دینامیک تغییر در دمای انتقال شیشه‌ای با افزودن نانوذره به میزان قابل توجهی نبوده و دمای انتقال شیشه‌ای پوشش پلی‌یورتان از 39°C به 42°C در مورد نمونه نانوپوشش حاوی $\%3$ نانوذرات دارای آمایش سطحی می‌رسد. در مورد مدول ذخیره تغییرات قابل ملاحظه‌تر بوده و از $1\text{--}2/2$ گیگاپاسکال در مورد نمونه نانوپوشش حاوی $\%3$ نانوذره آمایش شده می‌رسد. بنابراین، در این تحقیق افزودن نانوذره به صورت آمایش شده و آمایش نشده بر بهبود چسبندگی، سختی، انعطاف‌پذیری، مقاومت به ضربه و دمای انتقال شیشه‌ای تاثیر چندانی نداشته است. عدم تأثیر نانوذره بر خواص مکانیکی به کاهش میزان پخت (حتی در مورد نانوذره آمایش یافته) در اثر حضور نانوذره نسبت داده شده است که می‌تواند اثر بهبوددهنگی نانوذره را خنثی کند.

¹ Gi² Lou³ Cross hatch⁴ Mandrel⁵ Anand⁶ Kathalewar

جهت بهبود خواص پلی‌یورتان‌های پایه آبی از ترکیبات سیلوکسانی بهره گرفتند. در این تحقیق پلی‌پروپلین گلایکول به عنوان پلی‌آل استفاده شده که جهت بهبود خواص پلی‌دی‌متیل سیلوکسان با گروه‌های انتهاهای هیدروکسی بوتیل در درصدهای 1% ، 3% و 5% به آن افزوده شد و پخت این پوشش پلی‌یورتان دوجزی توسط پلی‌ایزوپیتان با درصد ایزوپیتان $2/5$ انجام گرفت. نتایج نشان داد که سختی تمام نمونه‌ها در آزمون‌های سختی مدادی و آونگی بدون تغییر باقی می‌ماند و افزودن سیلوکسان به پلی‌یورتان بر سختی آن بی‌اثر بوده است. نتایج چسبندگی و انعطاف‌پذیری نیز نشان از کامل بودن چسبندگی در آزمون کراس هج^۳ و انعطاف‌پذیری در مندلر^۴ دارد. نتایج آزمون ضربه که طبق استاندارد ISO 6272 انجام شده است نشان داد که نمونه بدون سیلوکسان و نمونه با 1% سیلوکسان دارای مقاومت به ضربه سیلوکسان مقاومت به ضربه بیشتر از دو برابر افزایش یافته و به مناسب یاد شده است.

۴-۵- بررسی تاثیر نانوذرات بر مقاومت به ضربه پوشش پلی‌یورتان

علم نانو و استفاده از نانوذرات نیز جهت بهبود مقاومت به ضربه و دیگر خواص مکانیکی پوشش‌ها به کمک محققین آمده‌اند. آناند^۵ و همکاران از نانو اکسید روی جهت بهبود خواص پوشش پلی‌یورتان برپایه روغن گیاهی سوربیتول و پلی‌ایزوپیتان مشتق شده از MDI استفاده کردند. نانو اکسید روی در درصدهای وزنی 1% ، 2% ، 3% و 4% به پلی‌یورتان افزوده شده و نتایج آزمون‌های مکانیکی در جدول 3 آورده شده است. همان‌طور که در جدول 3 مشاهده می‌شود، نمونه‌ها در آزمون چسبندگی هیچ‌گونه جدایشی نشان نداده و چسبندگی مناسب را ارائه می‌دهند. آزمون خمس نیز نشان از انعطاف‌پذیری مناسب پوشش‌ها داشته و هیچ‌گونه شکست یا ترکی مشاهده نشده است. نتایج آزمون خراش نشان می‌دهد که با افزایش نانوذرات تا 2% بهبود مقاومت خراش حاصل می‌شود و با افزایش استفاده از نانوذرات مقاومت خراش روند کاهشی می‌یابد. در مورد آزمون ضربه نیز ملاحظه می‌شود که نانو پوشش‌های حاوی $\%3$ وزنی نانوذره مقاومت به ضربه 100 Kg cm داشته و هیچ‌گونه

جدول ۳- نتایج آزمون‌های مکانیکی بر روی نانوپوشش‌های پلی‌یورتانی مرجع .۲۸

میزان وزنی نانوذره (%)					آزمون
۴	۳	۲	۱	۰	
۸۷/۵	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۷۵	مقاومت به ضربه(Kg-cm(ASTM D 2794)
۰/۸	۲	۳/۵	۲/۲	۲	خراش (Kg (ASTM D 7027)
قابل	قابل	قابل	قابل	قابل	آزمون خمس
۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	چسبندگی

مقاله

۶- نتیجه‌گیری

روش‌های مختلفی جهت بهبود مقاومت به ضربه پلی‌یورتان‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد. بهبود خواص مکانیکی پلی‌یورتان‌ها از طریق تغییر در ساختار شیمیایی پلی‌آلیاً یا ایزوسیانات، تغییر نسبت میان دوجزء و همچنین افزودن نانوذرات به صورت واحدهای ساختاری نانو ذره یا تشکیل در مکان به روش سل-ژل امکان پذیر است. تغییر در ساختار شیمیایی پلی‌یورتان از جمله تغییر نوع پلی‌ایزوسیانات تاثیر بسزایی در رفتار پلی‌یورتان در برابر ضربه داشته و پلی‌ایزوسیانات با انعطاف‌پذیری بهتر و تقارن کمتر جهت جلوگیری از بلورینگی سبب بهبود مقاومت به ضربه می‌شود. عامل دیگر در بهبود مقاومت به ضربه با تغییر در ساختار شیمیایی پلی‌یورتان استفاده از پلی‌آل‌های شاخه‌ای بوده که در عین حفظ انعطاف‌پذیری سامانه سبب افزایش استحکام پوشش نیز می‌شوند. افزودن نانوذرات معدنی نیز می‌تواند با توجه به اندازه کوچک نانوذره برهم‌کنش بالایی میان فازهای آلتی و معدنی برقرار کرده و بدین ترتیب سبب افزایش استحکام و مقاومت به ضربه پوشش شود.

¹ Ahmad

² Sol-gel

³ Toluene Diisocyanate

⁴ Akram

بنابراین، افزودن نانوذره سبب شکننده شدن پوشش پلی‌یورتان نشده در حالیکه منجر به بهبود مقاومت به خودگی پوشش پلی‌یورتان شده است. احمد^۱ و همکارانش [۳۰] از روش سل-ژل^۲ جهت بهبود مقاومت به ضربه پلی‌یورتان استفاده کردند. در این تحقیق ابتدا روغن بزرک دارای گروههای امیدی با تتراتیل ارتوسیلیکات در درصدهای ۲۰، ۲۵ و ۳۰ واکنش داده و سپس با عامل پخت TDI^۳ وارد واکنش شد. نتایج نشان داد که پوشش بدون ترا اتیل ارتوسیلیکات نمی‌تواند ضربه پیوند Si-O-Si^۴ به راحتی این ضربه را تحمل می‌کند. اکرم^۱ و همکارانش [۳۱] نیز از فرآیند سل-ژل در کتاب افزودن نانوذرات سیلیکای تهیه شده به روش غباری جهت بهبود مقاومت به ضربه پوشش پلی‌یورتان مشکل از روغن بزرک و TDI استفاده کردند. مقاومت به ضربه در این پژوهش ۲۵۰ lb-in. (۲۸۸.۰۳ Kg-cm) گزارش شده که در مقایسه با داده‌های احمد و همکارانش [۲۹] بالاتر بوده است. در این تحقیق [۳۱] نمونه حاوی ۳٪ نانوسیلیکای غباری عاری از هرگونه ترک بوده، در حالیکه افزودن بیش از ۵٪ نانوسیلیکا سبب ایجاد ترک شده است.

۷- مراجع

- P. I. Vincent, "Impact tests and service performance of thermoplastics", Plastic Institute, London, England, **1971**.
- C. B. Bucknall, K. V. Gotham, P. I. Vincent, In: Polymer science, ed. by A. D. Jenkins, North- Holland, Amsterdam, Netherland, **1973**.
- S. Turner, Mechanical testing of plastics, Iliffe, London, England, **1973**.
- C. B. Bucknall, Toughened plastics, Appl. Sci. publishers Ltd., London, England, **1977**.
- P. E. Reed, In: developments in polymer fracture, ed. by E. H. Andrews, Appl. Sci. publishers Ltd., London, England, **1979**.
- A. J. Kinloch, R. J. Young, Fracture behaviour of polymers, Elsevier app. sc. publisher, London and New York, England and USA, **1988**.
- L. E. Nielsen, R. F. Landel, Mechanical properties of polymers and composites, Marcel Dekker, Inc., New York, USA, **1994**.
- J. P. F. Inberg, Fracture of polycarbonate/ ABS blends, Ph. D Thesis University of Twente, Enschede, The Netherlands, **2001**.
- R. A. Meyers, Encyclopedia of Analytical Chemistry, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, England, **2012**.
- American Society for Testing and Materials (ASTM), "ASTM D 2794", 'Resistance of Organic Coatings to the Effects of Rapid Deformation (Impact)', in Annual Book of ASTM Standards, V 06.01, ASTM, West Conshohocken, PA. **2003**.
- American Society for Testing and Materials (ASTM), "ASTM D 3281", 'Formability of Attached Organic Coating with Impact-wedge Bend Apparatus', in Annual Book of ASTM Standards, V 06.01, ASTM, West Conshohocken, PA. **2003**.
- American Society for Testing and Materials (ASTM), "ASTM D 4146", 'Formability of Zinc-rich Primer/Chromate Complex Coatings', in Annual Book of ASTM Standards, V 06.01, ASTM, West Conshohocken, PA. **2003**.
- American Society for Testing and Materials (ASTM), M.P. نشریه علمی- ترویجی مطالعات در دنیای رنگ/ جلد ۵ / شماره ۱۳۹۴ ۵۸

- characterization of polyurethane coatings based on soybean oil-polyester polyols", Egyptian J. Petrol., 20, 1-8, **2011**.
23. S. Thakur, N. Kara, "Castor oil-based hyperbranched polyurethanes as advanced surface coating materials", Prog. Org. Coat., 76, 157-164, **2013**.
24. F. Bao, W. Shi, "Synthesis and properties of hyperbranched polyurethane acrylate used for UV curing coatings", Prog. Org. Coat., 68, 334-339, **2010**.
25. C. J. Patel, V. Mannari, "Air-drying bio-based polyurethane dispersion from cardanol: Synthesis and characterization of coatings", Prog. Org. Coat., 77, 997-1006, **2014**.
26. G. M. Wu, Z. Kong, J. Chena, S. Huo, G. Liu, "Preparation and properties of waterborne polyurethane/epoxy resincomposite coating from anionic terpene-based polyol dispersion", Prog. Org. Coat., 77, 315-321, **2014**.
27. Z. Ge, Y. Luo, "Synthesis and characterization of siloxane-modified two-componentwaterborne polyurethane", Prog. Org. Coat., 76, 1522-1526, **2013**.
28. A. Anand, R. D. Kulkarnia, V. V. Gite, "Preparation and properties of eco-friendly two pack PU coatings based on renewable source (sorbitol) and its property improvement by nano ZnO", Prog. Org. Coat., 74, 764-767, **2012**.
29. M. Kathalewar, A. Sabnis, G. Wagho, "Effect of incorporation of surface treated zinc oxide on non-isocyanate polyurethane based nano-composite coatings", Prog. Org. Coat. 76, 1215-1229, **2013**.
30. Sh. Ahmad, F. Zafar, E. Sharmin, N. Garg, M. Kashif, "Synthesis and characterization of corrosion protective polyurethanefattyamide/silica hybrid coating material", Prog. Org. Coat., 73, 112-117, **2012**.
31. D. Akram, E. Sharmin, S. Ahmad, "Linseed polyurethane/tetraethoxyorthosilane /fumed silica hybridnanocomposite coatings: Physico-mechanical and potentiodynamicpolarization measurements studies", Prog. Org. Coat., 77, 957-964, **2014**.