



بهبود پایداری نوری پوشش‌های سطح به کمک فناوری نانو

مجید حسنی^۱، محمد مهدویان^۲، حسین یاری^{۳*}، بهرام رمضانزاده^۲

۱-دانشجوی کارشناسی ارشد، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، گروه پوشش‌های سطح و خوردگی، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴.

۲-استادیار، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، گروه پوشش‌های سطح و خوردگی، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴.

تاریخ دریافت: ۹۵/۹/۲ تاریخ بازبینی نهایی: ۹۵/۱۰/۱۸ تاریخ پذیرش: ۹۵/۱۲/۲ در دسترس به صورت الکترونیک: ۹۵/۱۲/۲

چکیده

در این مطالعه، تخریب نوری پوشش‌های سطح در اثر مواجهه با نور خورشید و روش‌های مختلف جلوگیری از تخریب پوشش‌ها مورد بررسی قرار می‌گیرند. مواد آلی مرسوم مورد استفاده دارای معایب گسترده‌ای هستند، لذا این مطالعه به بررسی بهبود پایداری نوری پوشش‌های سطح توسط نانوذرات معدنی تمرکز می‌کند. ابتدا سازوکارهای بازدارندگی نانو ذرات بر تخریب نوری پوشش‌ها، که شامل جذب و انتشار نور است، بیان می‌شود و سپس در ادامه اثرات نانو ذرات مختلف از جمله دی اکسید تیتانیوم، اکسید روی، اکسید سریم، سیلیکا و ذرات کربنی بر تخریب نوری پوشش‌ها مورد بررسی قرار می‌گیرند.

واژه‌های کلیدی

دی اکسید تیتانیوم، اکسید روی، اکسید سریم، نانو ساختارهای کربنی، تخریب نوری، پوشش، سدکنندگان معدنی پرتو فرابنفش.

چکیده تصویری





Enhancement of Surface Coatings Photo Stability by Aid of Nanotechnology

M. Hasani, M. Mahdavian, H. Yari*, B. Ramezanzade

Department of Surface Coatings and Corrosion, Institute for Color Science and Technology (ICST)

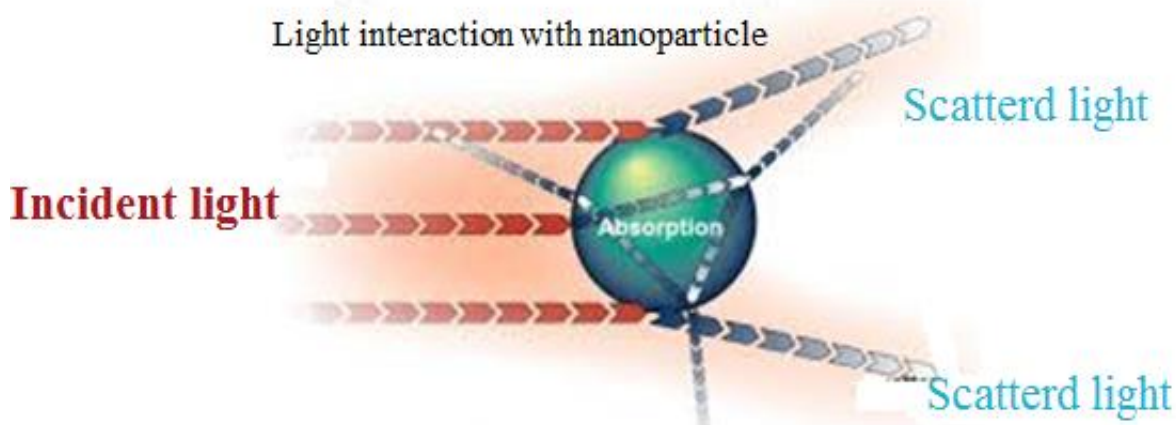
Abstract

In this study, photo-degradation of coatings exposed to sunlight and different approaches to prevent the photo-degradation have been studied. Since conventional organic absorbers have some defects in this regard, this paper has focused on the improvement of photo stability of coating by nanostructures. Thus, at first, protection mechanisms of nano-particles including absorbing and scattering of UV beams is described and then the effect of different types of nanostructures (like, TiO_2 , ZnO , CeO_2 , SiO_2 and carbon-based particles) on coating's photo-degradation is reviewed.

Keywords

Titan, Zinc Oxide, Ceria, Carbon-based nanostructures, Photo-degradation, Coating, Inorganic UV- blocking agent.

Graphical abstract



۱- مقدمه

پوشش‌های سطح به ویژه شفاف پوشه‌ها^۱ که بیرونی‌ترین لایه هستند همواره در معرض شرایط جوی قرار دارند. بنابراین مقاومت جوی بالا از پوشش‌ها انتظار می‌رود. در زمینه سازوکارهای تخریب پلیمرها در برابر عوامل جوی مقالات زیادی وجود دارد. تحقیقات نشان می‌دهد که هر یک از متغیرهای جوی نظیر پرتو فرابنفش، رطوبت و آلودگی هوا به تنهایی می‌توانند موجب تخریب پلیمر شوند و ترکیبی از این عوامل می‌تواند به صورت هم‌افزا، تخریب‌های شدیدتر در پلیمر ایجاد کند. نور خورشید خصوصاً بخش فرابنفش طیف آن در بسیاری از موارد باعث شروع تخریب نوری می‌باشد. پلیمرهای مختلف بسته به گروه‌های شیمیایی مختلف موجود در زنجیرهای آن‌ها یا ناخالصی‌های باقیمانده از مراحل مختلف فرآیندی مانند پلیمریزاسیون، قسمتی از طیف الکترومغناطیس را جذب می‌کنند. محدوده جذبی پلیمرهای مختلف در جدول ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱- محدوده جذب پلیمرهای مختلف [۱].

نوع پلیمر	محدوده جذبی (نانومتر)
روغن و الکیدها	۲۸۰-۳۱۰
پلی استر	۳۱۵
پلی وینیل کلراید	۳۱۰-۳۷۰
پلی اکریلات‌ها	۲۹۰-۳۲۰
پلی متاکریلات‌ها	۳۱۵-۲۹۰
نیترولولز	۳۱۰

شکل ۱ سازوکار تخریب نوری پلیمرها را به صورت تصویری بیان می‌کند. خطوط ممتد، فرآیند تخریب را بیان می‌کنند به این ترتیب که تابش پرتو فرابنفش به یک گروه کروموفری، ایجاد رادیکال آزاد می‌کند و این رادیکال آزاد با اکسیژن واکنش می‌دهد و پراکسید تشکیل داده و سپس پراکسید با جدا کردن یک هیدروژن از پلیمر، ایجاد هیدروپراکسید کرده و هیدروپراکسیدهای ایجاد شده خود جاذب پرتو فرابنفش بوده که می‌توانند باعث تشکیل رادیکال آزاد شوند و واکنش‌های رادیکالی و تخریب پلیمر مجدداً از سر گرفته شود. با توجه به این سازوکار، روش‌های مختلفی برای از بین بردن یا کاهش تخریب‌های نوری در این شکل بیان می‌شود. خطوط خط چین روش‌های پایدارسازی را نشان می‌دهند. با توجه به مراحل مختلف فرآیند تخریب، از طریق چهار روش زیر می‌توان پلیمر را در مقابل اثرات نامطلوب پرتو فرابنفش محافظت کرد.

(۲) بعد از ایجاد حالت تهییج شده: حذف کردن حالت تهییج یافته به وسیله یک خاموش کننده^۳.

(۳) بعد از تشکیل رادیکال آزاد: در این حالت باید قبل از آن که رادیکال آزاد بتواند وارد واکنش شود، از رشد آن جلوگیری کرد که این امر توسط یک از بین برنده رادیکال^۴ انجام می‌شود.

(۴) بعد از تشکیل هیدروپراکسید: استفاده از عوامل مناسب تخریب کننده هیدروپراکسید^۵ [۱].

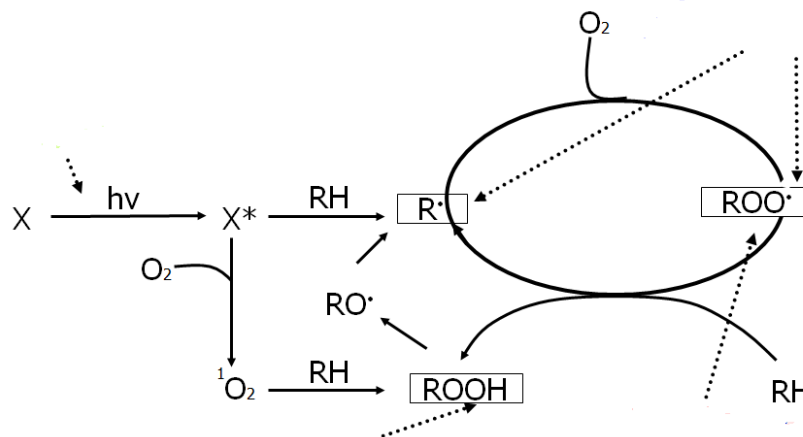
^۲ UV absorber

^۳ Quencher

^۴ Free radical scavenger

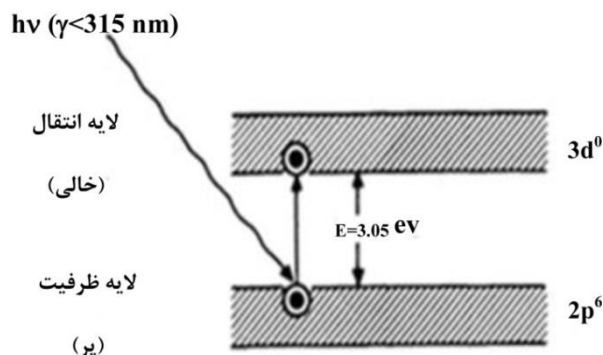
^۵ Peroxide decomposing agent

^۱ Clear Coat



شکل ۱- سازوکار تخریب نوری و روش‌های کاهش آن [۱].

می‌شوند. این الکترون‌های برانگیخته و حفره مثبت^۷ (محل‌های خالی از الکترون) ایجاد شده می‌توانند تحت تأثیر دو نوع برهم‌کنش قرار گیرند [۶].



شکل ۲- نوارهای انرژی دی اکسید تیتانیوم روتیل [۷].

الف) الکترون‌ها برانگیخته و حفره‌های مثبت ایجاد شده با یکدیگر برهم‌کنش داشته باشند. ب) الکترون‌ها و حفره‌های ایجاد شده با عوامل جذب شده روی سطح دی اکسید تیتانیوم وارد برهم‌کنش شوند.

هنگامی که برهم‌کنش الکترون و حفره رخ می‌دهد حفاظت در مقابل امواج فرابنفش اتفاق می‌افتد. در حالی که وقتی برهم‌کنش الکترون و عوامل جذب شده روی سطح دی اکسید تیتانیوم اتفاق بیفتد باعث تسریع شدن فرآیند اکسایش نوری شده و به نوعی شتاب‌دهنده این فرآیند می‌شود [۳، ۶، ۷].

۲-۱-۱- اثر اندازه ذرات بر گاف نواری

اندازه ذرات بر مقدار انرژی لازم برای برانگیخته شدن الکترون‌ها مؤثر است. تئوری و رابطه‌های زیادی برای اثر اندازه ذرات بر انرژی گاف نواری ارائه شده است ولی در این میان (رابطه ۱) بروس^۸ در مطالعات انجام شده بیشترین صحت و دقت را داشته است.

$$E_g = \frac{h^2}{8R^2} \left[\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right] \quad (1)$$

که در رابطه ۱ h ثابت پلانک، R شعاع ذره، m_e جرم مؤثر الکترون‌های برانگیخته و m_h جرم مؤثر حفره‌ها می‌باشند.

همانطور که در رابطه ۱ مشاهده می‌شود مقدار انرژی برانگیخته شدن با مجذور شعاع رابطه عکس دارد. لذا یک نانو ذره به مراتب انرژی گاف نواری بیشتری نسبت به یک ذره با ابعاد میکرون دارد، به همین دلیل همواره یک شیفت جذبی به سمت طول موج‌های پایین برای نانوذرات مشاهده می‌شود [۹]. در شکل ۳ به صورت شمایی اثر اندازه ذرات بر مقدار گاف نواری نشان داده شده است. هرچه از یک اتم تنها به سمت

رایج‌ترین روش جلوگیری از تخریب نوری پوشش، استفاده از مواد جاذب آلی است. مواد آلی مرسوم مورد استفاده، به چهار خانواده اصلی آزلو، آزین، بنزوفنون و اکسالانیلید تقسیم می‌شوند. این مواد دارای معایبی مانند وابستگی عملکرد به قطبیت محیط، پایداری حرارتی پایین و مهاجرت به سطح پوشش، تخریب کامل طی واکنش‌های فوتو اکسایش و ناسازگاری با سایر اجزا موجود در پوشش از جمله رنگدانه‌ها هستند. این معایب سبب محدود شدن اثر محافظتی مواد جاذب آلی گردیده است و موجب شده است در زمان‌های طولانی نتوانند پوشش‌های سطح را در برابر تخریب‌های نوری محافظت کنند [۲]. لذا همواره محققین به دنبال جایگزینی مناسب برای این مواد بودند که در سال‌های اخیر مواد معدنی که سدکننده پرتو فرابنفش هستند توجه آن‌ها را جلب کرده است.

۲- مواد سدکننده^۱ غیر آلی پرتو فرابنفش

سدکننده‌های پرتو فرابنفش مانند دی اکسید تیتانیوم^۲، اکسید روی^۳ و اکسید سربیم^۴ به دلیل رفع بیشتر معایب اشاره شده برای جاذب‌های آلی، اخیراً مورد توجه محققین برای بهبود مقاومت جوی پوشش‌ها قرار گرفته‌اند [۳]. این مواد از دو سازوکار اصلی پیروی می‌کنند: الف) به دلیل خاصیت شبه‌رسانایی^۵ خود می‌توانند پرتو فرابنفش را جذب جذب کنند [۴] و ب) به دلیل ضریب شکست بالا می‌توانند نور را منعکس یا منتشر نمایند [۵].

از آنجایی که این مواد از هر دو سازوکار جذب و انتشار پرتو فرابنفش بهره می‌گیرند لذا به این مواد سدکننده پرتو فرابنفش می‌گویند. در ادامه به تفصیل راجع به این دو سازوکار و عوامل اثرگذار بر آن‌ها پرداخته می‌شود.

۲-۱- جذب پرتو فرابنفش

ذرات دی اکسید تیتانیوم یک نوع از شبه رساناها هستند که در آن فاصله بین بالاترین تراز حالت پایه و پایین‌ترین تراز از حالت برانگیخته زیاد است. به این فاصله گاف نواری^۶ می‌گویند. در شکل ۲ به صورت شمایی این ترازها برای یک ذره دی اکسید تیتانیوم مشخص است. گاف نواری که نوعی انرژی است برای دی اکسید تیتانیوم روتیل^۳ الکترون‌ولت و برای دی اکسید تیتانیوم آناتاز^۲ الکترون‌ولت است که مربوط به طول موج بیشینه جذب به ترتیب برای روتیل ۳۸۸ نانومتر و آناتاز ۴۱۳ نانومتر است. هنگامی که، ذرات دی اکسید تیتانیوم با یک طول موج از طیف الکترومغناطیس که انرژی آن بیشتر از مقدار انرژی گاف نواری خود باشد روبه‌رو شوند (با طول موج‌ها کمتر از طول موج بیشینه جذب) الکترون‌ها انرژی را جذب می‌کنند و در راستای لایه‌های ظرفیت خود برانگیخته

¹ UV Blocking

² TiO₂

³ ZnO

⁴ CeO₂

⁵ Semi Conductive

⁶ Band gap

⁷ Positive holes

⁸ Bruse

ذرات کوچک‌تر و طول موج‌های ناحیه فرابنفش صادق است [۳، ۱۱]، لذا در این مطالعه چون هدف بررسی مواد جاذب غیرآلی در ناحیه فرابنفش است تئوری رایلی بیان می‌شود. اساس تئوری رایلی بر رابطه ۲ استوار است که در آن مقدار انتشار از سطح مقطع یک ذره در هوا را می‌دهد.

$$\sigma = \frac{2\pi^5}{3} \frac{\gamma^4}{D^6} \left[\frac{n^2-1}{n^2+1} \right]^2 \quad (2)$$

که در رابطه ۲ قطر ذره، γ طول موج نور تابیده شده و n ضریب شکست می‌باشند. همانطور که در رابطه ۲ مشخص است مقدار انتشار با γ^4 رابطه مستقیم و با D^6 رابطه‌ی عکس دارد لذا اگر ذرات کوچک‌تر شوند و طول موج بیشتر شود انتشار بیشتر می‌شود.

اسکاماتیکس^۳ و همکارانش ضریب انتشاری برای یک بستر پلیمری حاوی حاوی نانوذرات تعریف کردند که در آن مقدار انتشار بر اساس تئوری رایلی بر حسب متغیرهای طول موج، ضریب شکست و اندازه ذره به دست می‌آید (رابطه‌های ۳ و ۴).

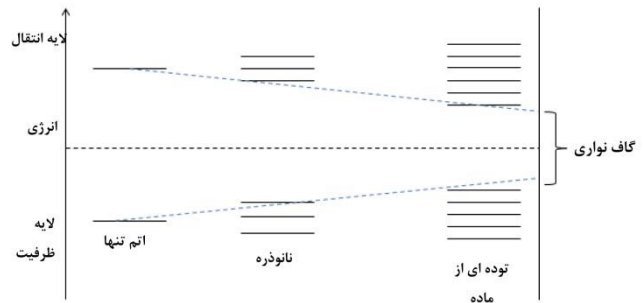
$$S = [\alpha M^3 \gamma^{0.5}] / \left[\frac{\gamma^2}{2d} + n_b^2 \pi^2 MD \right] \quad (3)$$

که در رابطه ۳ قطر ذره، γ طول موج نور تابیده شده، n ضریب شکست، α ضریب ثابت (مربوط به ماده) می‌باشند.

$$M = \left[\frac{n_p^2}{n_b} \right] - \left[\frac{n_b^2}{n_p} \right] \quad (4)$$

که در رابطه ۴ ضریب انتشار پیونده n_b ، ضریب انتشار نانوذره n_p و در این رابطه بیشترین مقدار انتشار در ناحیه فرابنفش هنگامی به دست می‌آید که اندازه ذرات ۲۰-۳۵ نانومتر باشند [۱۲-۱۴].

ذرات بزرگ‌تر می‌رویم فاصله بین حالت پایه و برانگیخته برای ترازهای انرژی کمتر می‌شود لذا مقدار انرژی لازم برای برانگیخته شدن کم‌تر می‌شود [۹، ۱۰].



شکل ۳- اثر اندازه ذرات بر گاف نواری [۱۱].

۲-۲- انتشار پرتو فرابنفش

یکی از مهم‌ترین عوامل تفاوت یک جاذب پرتو فرابنفش آلی و غیرآلی تفاوت در میزان انتشار نور توسط این مواد است. جاذب‌های غیرآلی دارای ضریب شکست نور بالا در حدود ۲/۷-۲/۵ هستند این در حالی است که ضریب شکست پیونده‌ها مورد استفاده در صنعت پوشش در حدود ۱/۵-۱/۲ هستند. طبق تئوری‌های ثابت شده هرچه نسبت ضریب شکست محیط و ماده‌ای که در آن وجود دارد به ۱ نزدیک باشد سامانه شفاف‌تر است در حالی که این مقدار هرچه قدر بزرگ‌تر از ۱ باشد نشان از انتشار بالا این سامانه دارد. پس میزان انتشار رابطه مستقیم با ضریب شکست دارد [۱۲]. قوانین حاکم بر انتشار نور توسط ذرات توسط دو تئوری مهم مای^۱ و رایلی^۲ در زمینه انتشار نور ارائه شده است. در شکل ۴ به صورت شمایی نوع انتشار در این تئوری‌ها مشخص شده است. در تئوری مای میزان انتشار نور در جهت خلاف نور تابیده شده از انتشار در جهت نور تابیده شده مقدار کمتری دارد، در حالی که در تئوری رایلی میزان انتشار در جهت برگشت و انتشار نور در راستای نور تابیده شده یکسان است. تئوری مای مخصوص ذرات بزرگ‌تر است و برای طول موج ناحیه مرئی صادق است در حالی که تئوری رایلی برای

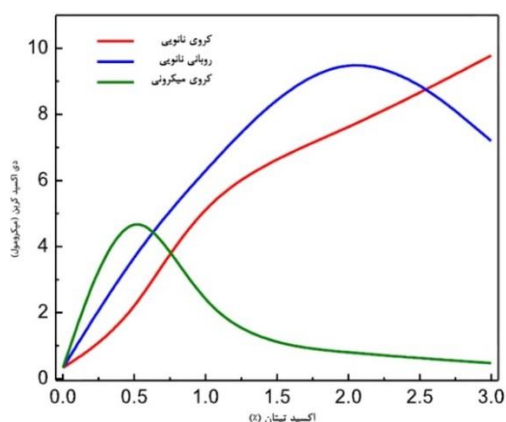
³ Scamatakis

¹ Mie
² Rayleigh



شکل ۴- انتشار مای و رایلی [۱۳].

است. در یک مطالعه دیگر [۱۶] به بررسی حضور سه نوع دی اکسید تیتانیوم با شکل‌های متفاوت در پلیمریزاسیون درجا برای فیلم پلی اتیلنی و اثر آن بر تخریب توسط پرتو فرابنفش پرداخته شده است. این ذرات با اشکال کروی در دو اندازه میکرونی و نانویی و روبان^۲ شکل در اندازه نانویی در یک فیلم پلی اتیلنی در مواجهه با پرتو فرابنفش قرار می‌گیرند. تصاویر حاصل از میکروسکوپ انتقال الکترون نشان می‌دهد ذرات کروی با اندازه میکرونی بلورهای‌های منظم‌تری تشکیل داده‌اند و همین‌طور نتایج آزمون طیف‌سنجی زیر قرمز نشان می‌دهد تخریب از ناحیه بی‌شکل پلیمر شروع می‌شود لذا ذرات میکرونی کروی مقاومت بهتری نشان می‌دهند. در شکل ۷ میزان تخریب یک فیلم پلیمری با سنسجش میزان گاز دی اکسید کربن آزاد شده بررسی شده است. همان‌طور که در شکل مشخص است ذرات با شکل کروی و اندازه میکرونی کم‌ترین میزان آزاد سازی گاز دی اکسید کربن و در نتیجه کم‌ترین تخریب را از خود نشان می‌دهند.



شکل ۷- گاز دی اکسید کربن تولید شده برای هر نانوکامپوزیت در غلظت‌های مختلف پس از ۸ ساعت قرارگیری در برابر پرتو فرابنفش [۱۶].

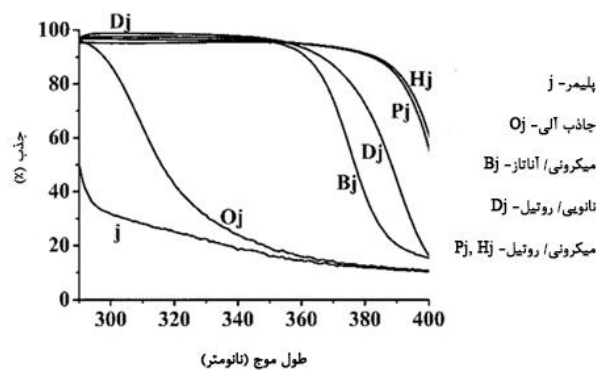
همان‌طور که در سازوکارهای مربوط به جذب نانوذرات شرح داده شد، درگیری الکترون و حفره‌های ایجاد شده با عوامل مختلف روی سطح نانوذرات باعث افزایش تخریب می‌شود و همین‌طور برای پراکنش بهتر نانوذرات در بستر پلیمری اصلاحات مختلف روی سطح آن‌ها انجام می‌شود. در یک پژوهش [۱۷] به بررسی مقاومت جوی پوشش پلی‌یورتان حاوی نانوذرات دی اکسیدتیتانیوم اصلاح شده با سیلان پرداخته شده است. در شکل ۸ نتایج حاصل از تغییر فام آورده شده است، کم‌ترین میزان تغییر، فام برای نمونه اصلاح شده با غلظت ۰/۵ درصد وزنی است، در حالی که نمونه اصلاح نشده با سیلان بیشترین تغییرات فام را نشان می‌دهد.

² Nanoribbon

۳- نقش نانوذرات مختلف در پایداری نوری پوشش‌ها

۳-۱- ذرات دی اکسید تیتانیوم

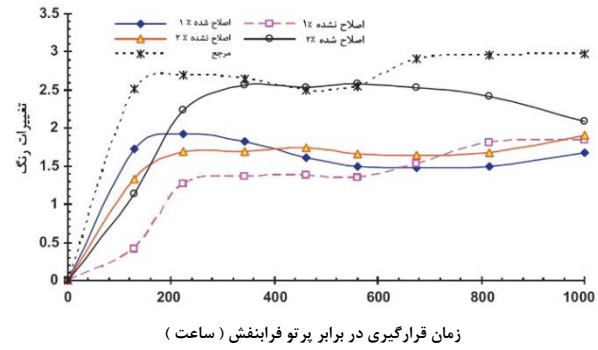
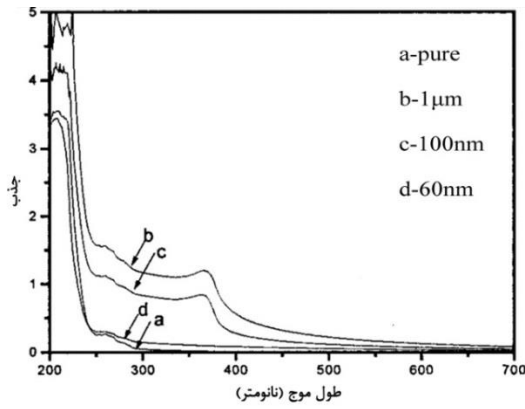
یانگ^۱ و همکارانش [۳] بر روی اثر دی اکسید تیتانیوم به عنوان یک عامل سدکننده پرتو فرابنفش در یک فیلم پلی پروپیلنی، مطالعاتی انجام دادند. در این مطالعه از ذره دی اکسید تیتانیوم با اندازه نانومتری (D) و میکرونی (H,P,B) در دو نوع آنتاز (B) و روتیل (H,P,D) استفاده کردند. برای بررسی میزان عملکرد این چهار نوع ذره در فیلم آزمون‌های نوری انجام شده است. در شکل ۵ منحنی جذب در ناحیه فرابنفش برای چهار نوع ذره دی اکسید تیتانیوم و یک جاذب آلی پرتو فرابنفش (Oj) و پیونده خالی (j) رسم شده است. همان‌طور که مشخص است چهار ذره دی اکسید تیتانیوم نسبت به جاذب آلی، مقدار جذب بیشتری در ناحیه فرابنفش دارند که از عملکرد بهتر آن‌ها برای جذب پرتو فرابنفش حکایت می‌کند و همین‌طور برای نانو ذره D که ابعاد کوچک‌تر نسبت به نمونه H و P دارد یک شیفت به طول موج‌های کوتاه‌تر مشاهده می‌شود که با رابطه بروس قابل توجیه است.



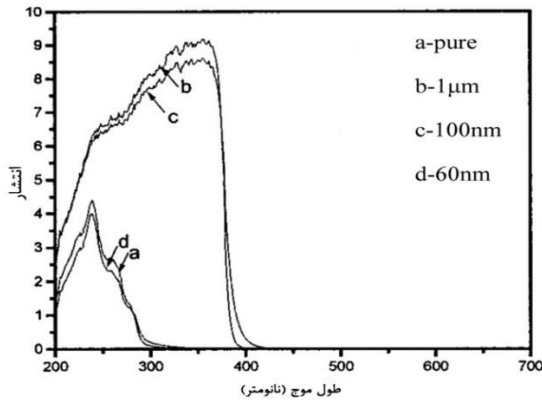
شکل ۶- انتقال برای ذرات دی اکسید تیتانیوم و جاذب آلی [۳].

در یک پژوهش [۱۲] اثر نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم بر مقاومت در برابر اکسایش توسط نور در پوشش آکرلیک پایه آب مورد بررسی قرار گرفت. در این مطالعه ذرات دی اکسید تیتانیوم در دو نوع آنتاز و روتیل با اندازه ذرات مختلف در پوشش برای بررسی تخریب مورد استفاده قرار گرفته‌اند. نتایج حاصل از آزمون‌های کاهش وزن و تغییر فام نشان داد دی اکسید تیتانیوم آنتاز در برابر تخریب پایدار نیست و حتی باعث افزایش تخریب پوشش می‌شود. این پدیده با اندازه گاف نواری این نوع از دی اکسید تیتانیوم قابل توجیه است. همین‌طور نتایج نشان می‌دهد استفاده هم‌زمان جاذب آلی و دی اکسید تیتانیوم روتیل باعث افزایش چند برابری مقاومت در برابر تخریب گردید در حالی که استفاده هم‌زمان جاذب آلی و ذرات نوع آنتاز اثر عکس بر مقاومت جوی پوشش دارد، آزمون طیف‌سنجی زیر قرمز نشان می‌دهد ذرات با اندازه ۷۰ نانومتر مقاومت بهتری نسبت به ذرات با اندازه ۹۰ نانومتر ایجاد می‌کند که این پدیده با تئوری رایلی در انتشار و رابطه‌های مربوط به گاف نواری قابل توجیه

¹ Yang



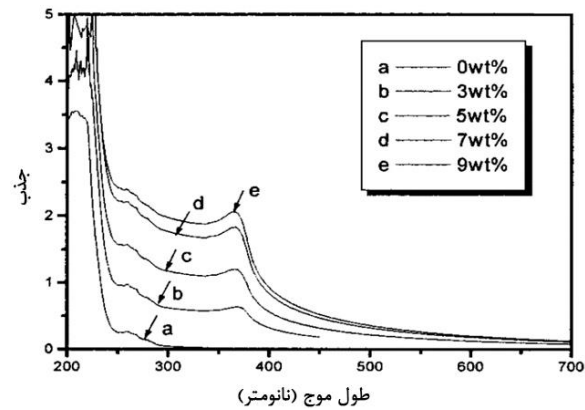
شکل ۸- تغییرات فام برای نانو کامپوزیت‌های پلی یورتانی حاوی دی اکسید تیتانیوم اصلاح سطحی شده و بدون اصلاح سطحی در مواجهه با زمان‌های مختلف آزمون تشدید شده جوی [۱۷].



شکل ۱۰- اثر اندازه ذرات بر جذب و انتشار برای ذرات اکسید روی در لاتکس استایرن- بوتیل آکریلات [۱۴].

۳-۲- ذرات اکسید روی

ژیونگ^۱ و همکارانش [۱۵] در یک مطالعه، به بررسی اثر حضور ذرات اکسید روی در یک لاتکس استایرن- بوتیل آکریلات پرداختند. همانطور که در شکل ۹ مشخص است مقدار جذب در ناحیه فرابنفش با افزایش غلظت نانو ذرات افزایش پیدا می‌کند. ولی از غلظت ۷ تا ۹ درصد، افزایش مقدار جذب آن چنان چشم‌گیر نیست و این موضوع نشان می‌دهد به وجود آمدن کلوخه‌ها^۲ در اثر بالا رفتن غلظت نانو ذرات، باعث کاهش اثرگذاری بر مقدار جذب و انتشار شده است.



شکل ۹- اثر غلظت بر جذب برای ذرات اکسید روی در لاتکس استایرن- بوتیل آکریلات [۱۴].

در یک مطالعه [۱۸] به بررسی مقاومت در برابر پرتو فرابنفش سطح چوب پوشش داده شده با مالئیک انیدریددار اصلاح شده با پلی پروپیلین که با ذرات اکسید روی پر شده، پرداخته شده است. نتایج حاصل از تغییر رنگ و آزمون طیف‌سنجی زیر قرمز حاکی از آن است چوب‌های پوشش داده شده با ذرات اکسید روی، تا ۲۵۰ ساعت در برابر پرتو فرابنفش از خود مقاومت نشان می‌دهند، در صورتی که پوشش بدون ذرات اکسید روی در زمان‌های کوتاه دچار تخریب و زرد شدگی می‌شوند. در یک پژوهش [۱۹] به اثر ذرات اکسید روی بر مقاومت جوی پلی پروپیلین پرداخته شده است. در این پژوهش با بررسی شاخص گروه کربونیل که از محصولات واکنش‌های اکسایش نوری است، عملکرد نانوذرات برای مقاومت در برابر تخریب، سنجیده شده است. نتایج بررسی شاخص گروه کربونیل نشان می‌دهد وقتی پلی پروپیلین با غلظت ۳٪ وزنی با ذرات اکسید روی استفاده می‌شود، این پیک به میزان ۴۰٪ کاسته می‌شود. همچنین تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی هیچ ترکی برای نانو کامپوزیت تا ۱۰۰ ساعت مواجهه با پرتو فرابنفش نشان نمی‌دهد در حالی که پلی پروپیلین خالص در زمان‌های کوتاه دچار ترک خوردگی می‌شود. رشوند^۳ [۱۹] از اکسید روی به عنوان پایدارکننده پوشش پلی یورتان آروماتیک مورد استفاده در لایه پوشش‌های کاتدی سامانه پوششی خودروبی در برابر پرتو فرابنفش استفاده کرد. در شکل ۱۱ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داده شده است. حضور نانو ذرات اکسید روی در این

در شکل ۱۰ اثر اندازه ذرات بر جذب و انتشار بررسی شده است. همانطور که مشخص است میزان جذب ذره با اندازه میکرون با یک رزین خالص برابر است در حالی که جذب نانو ذرات در ناحیه فرابنفش به مراتب بیشتر است، همینطور میزان انتشار برای نانوذرات به مراتب بیشتر از یک ذره با ابعاد میکرون است و این مسئله را می‌توان با تئوری رایلی توجیح کرد.

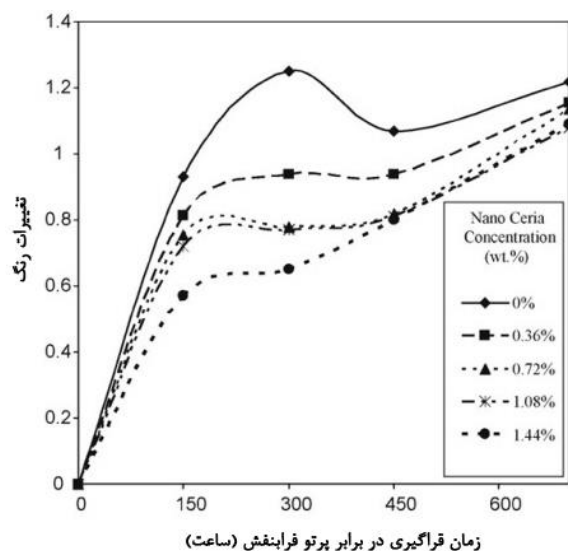
¹ Xiong

² Agglomerate

³ Rashvand

۳-۳- ذرات اکسید سریم

اکسید سریم به علت داشتن گاف نواری پهن‌تر در حدود $3/6$ الکترون‌ولت نسبت به ذرات دیگر مثل دی اکسید تیتانیوم و اکسید روی برای جذب پرتو فرابنفش مورد توجه قرار گرفته است. ذرات ذکر شده قبلی همانطور که در بالا اشاره شد با عوامل جذب شده روی سطح خود وارد واکنش‌های اکسایش نوری می‌شوند و عمل تخریب را سرعت می‌بخشند، ولی ذرات اکسید سریم به دلیل داشتن تعداد بیشتر الکترون‌های موضعی^۱ نسبت به سایر ذرات، دارای پیوندهای بیشتر از نوع یونی است و کم‌تر وارد سازوکار الکترون و حفره و واکنش با عوامل روی سطح می‌شود، به همین دلیل یک پایدارکننده بهتر در برابر پرتو فرابنفش به حساب می‌آید [۲۲]. در یک مطالعه [۲۲] اثر ذرات اکسید سریم بر مقاومت جوی پوشش پلی‌یورتان بررسی شده است، نتایج آزمون تغییر فام در شکل ۱۳ آورده شده است. نمونه با غلظت $1/44\%$ از اکسید سریم بیشترین مقاومت را از خود نشان می‌دهد.

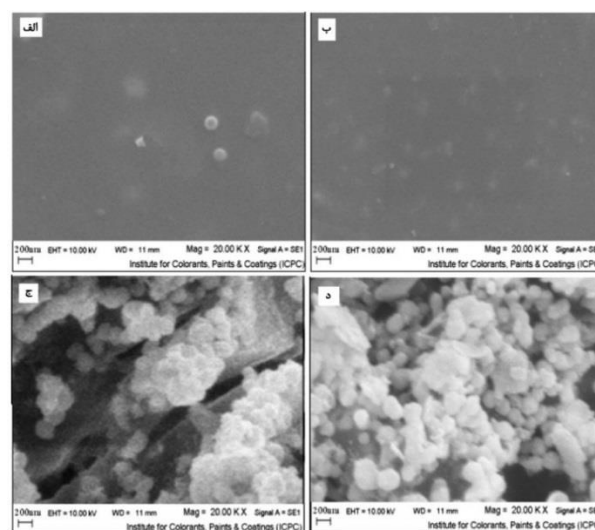


شکل ۱۳- تغییر رنگ برای غلظت مختلف از شفاف پوشه در برابر قرارگیری زمان‌های مختلف در آزمون تشدید شده [۲۲].

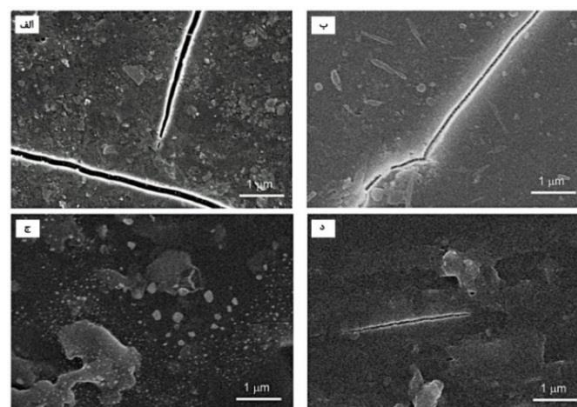
همین‌طور که در شکل ۱۴ مشخص است آزمون طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش نشان می‌دهد، نانوکامپوزیت حاوی اکسید سریم با غلظت $1/44\%$ به میزان 92% از پرتو فرابنفش ناحیه A و 68% از ناحیه B این اشعه را جذب می‌کند.

¹ Localized electrons

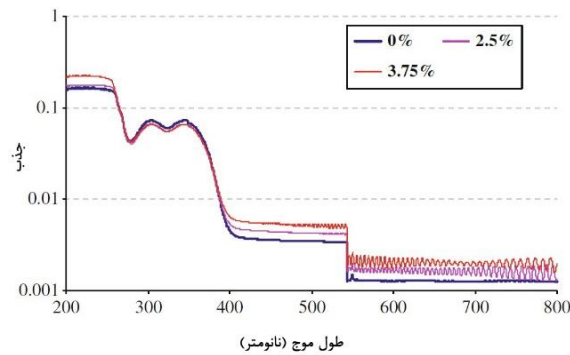
پوشش باعث به وجود آمدن یک تخریب کاملاً یکنواخت بر روی سطح می‌شود، در حالی که در تصاویر پوشش بدون اکسید روی ترک‌های فراوان بر روی پوشش مشاهده می‌شود. نانو ذره اکسید روی نیز به دلایل مطرح شده برای ذرات دی اکسید تیتانیوم، مورد اصلاح سطحی قرار می‌گیرد. در یک پژوهش [۲۱] به تاثیر اصلاح سطحی اکسید روی با سیلان بر روی مقاومت جوی پوشش پلی‌یورتان پرداخته شد، در شکل ۱۲ تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی آورده شده است. همانطور که در تصاویر مشخص است، پوشش پلی‌یورتان خالص ترک‌هایی با عرض 100 نانومتر دارد، در حالی که برای پوشش پلی‌یورتان حاوی اکسید روی این ترک‌ها کم‌تر دیده می‌شوند، همین‌طور وقتی اکسید روی اصلاح شده با غلظت $0/5\%$ در پوشش به کار می‌رود، کم‌ترین ترک خوردگی و بهترین نتیجه را به دنبال دارد.



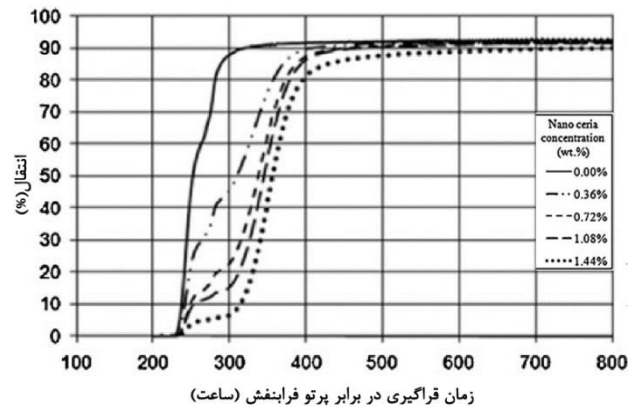
شکل ۱۱- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی الف) پوشش اپوکسی بدون نانو ذره قبل از پرتو دهی، ب) پوشش اپوکسی حاوی نانو ذره قبل از پرتو دهی، ج) پوشش بدون نانو ذره پس از 1000 ساعت و د) پوشش حاوی نانو ذره پس از 1000 ساعت [۲۰].



شکل ۱۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی بعد از 216 ساعت قرارگیری در دستگاه QUV الف) پوشش پلی‌یورتان خالص، ب) پوشش حاوی $0/1\%$ اکسید روی، ج) پوشش حاوی $0/1\%$ اکسید روی اصلاح شده و د) پوشش حاوی $0/5\%$ اکسید روی اصلاح شده [۲۰].



شکل ۱۶- آزمون طیف‌سنجی مریبی- فرابنفش برای شفاف پوشه‌های آکرلیک ملامین با درصد‌های مختلف نانو ذرات سیلیکا [۲۲].



شکل ۱۴- مقدار انتقال برای نانوکامپوزیت‌های حاوی اکسید سربیم با غلظت‌های مختلف [۲۲].

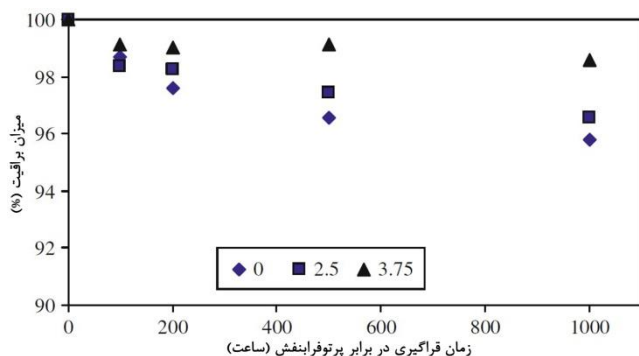
۳-۵- نانوذرات کربنی

نانوذرات بر پایه کربن در بستر پلیمر قرار دارند هنگام مواجهه با پرتو فرابنفش دو اثر متفاوت می‌توانند داشته باشند: الف) حفاظت از بستر پلیمر در مقابل واکنش‌های اکسایش نوری که در این حالت این ذرات یا به عنوان یک عامل جذب پرتو فرابنفش یا به عنوان یک از بین برنده رادیکال‌های ایجاد شده در واکنش‌های اکسایش نوری عمل می‌کنند و ب) تخریب بستر پلیمر به دلیل تبدیل پرتو جذب‌شده به گرما و عاملی برای سرعت بخشیدن به واکنش‌های رادیکالی.

رقابت این دو سازوکار به عواملی مانند غلظت، نوع و اندازه نانو ذرات، پراکنش در بستر پلیمری و عوامل موجود بر روی سطح وابسته است [۲۴]. در ادامه به مطالعاتی که روی این نوع نانو ذرات شده است پرداخته می‌شود. لیو^۱ و همکارانش [۲۵] در یک مطالعه به بررسی اثر حضور کربن سیاه^۲ بر مقاومت جوی فیلم پلی اتیلن با گرانروی بالا پرداختند. تحقیقات آنها نشان داد افزایش مقدار کربن سیاه در بستر پلیمری تا میزان ۳/۵ درصد وزنی باعث افزایش مقاومت جوی فیلم پلی اتیلنی شده است. نتایج آزمون طیف‌سنجی زیر قرمز در شکل ۱۷ آورده شده است. نتایج نشان می‌دهند برای ذرات با اندازه کوچک‌تر (ذرات C3 و C7) سرعت تشکیل گروه کربونیل که به دلیل واکنش‌های رادیکالی حاصل از تخریب جوی به وجود می‌آید، بسیار کمتر است. همچنین در مورد ذرات کربن سیاه که خاصیت جذب پرتو فرابنفش را به دلیل خاصیت ذاتی خود دارد دریافتند که ذرات کربن سیاه علاوه بر خاصیت ذاتی خود در جذب پرتو فرابنفش، ذراتی با اندازه ۲۰ نانومتر (ذره C7) بیشترین اثر را بر به تعویق انداختن واکنش‌های رادیکالی دارند. همچنین بررسی شاخص کربونیل و شاخص وینیلی برای پدیده تخریب نشان می‌دهد بیشترین اثر راه کربن سیاه در به تعویق انداختن واکنش نوری نوع دوم^۳ در تخریب پلی اولفین‌ها که به سبب آن باعث به وجود آمدن مقدار بیشتر گروه‌های غیراشباع و از سرگیری واکنش‌های تخریب می‌شود، دارد. در یک مطالعه دیگر [۲۶] به بررسی اثر حضور کربن سیاه در فیلم پلی پروپیلنی

۳-۴- نانو ذرات سیلیکا

در یک مطالعه [۲۳] به بررسی اثر نانوسیلیکا بر مقاومت جوی شفاف پوشه بر پایه آکرلیک ملامین مورد استفاده در سیستم پوشش خودروبی پرداخته شده است. نتایج نشان می‌دهند حضور این نانوذرات باعث پخت ناقص شفاف پوشه می‌شود و در نتیجه کاهش خواص فیزیکی مکانیکی را به دنبال دارد. هنگامی که شفاف پوشه در معرض پرتو فرابنفش قرار می‌گیرد باعث پخت مجدد پوشش می‌شود و افزایش خواص فیزیکی مکانیکی پوشش را به دنبال دارد. همانطور که در شکل ۱۵ آورده شده است، نتایج حاصل از بررسی تغییر براقیت نمونه‌ها در زمان‌های مختلف قرارگیری در برابر آزمون تشدید شده شرایط جوی نشان می‌دهد نمونه حاوی ۳/۷۵٪ از نانو ذره سیلیکا بهترین مقاومت در برابر تغییر براقیت از خود نشان می‌دهد.

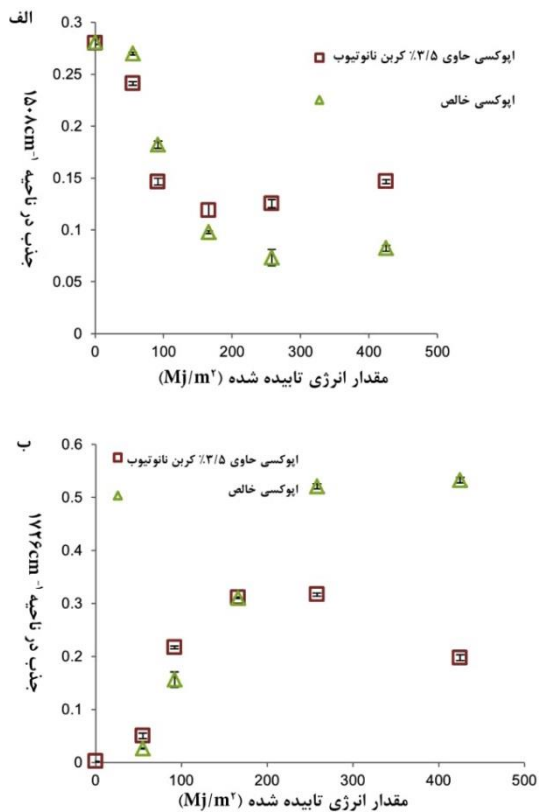


شکل ۱۵- بررسی میزان براقیت برای نانوکامپوزیت‌های حاوی ذرات نانوسیلیکا قرار گرفته شده در برابر آزمون تشدید شده [۲۲].

در شکل ۱۶ نتایج حاصل از آزمون طیف‌سنجی مریبی- فرابنفش برای شفاف پوشه بدون ذرات نانوسیلیکا و شفاف پوشه همراه با ذرات نانوسیلیکا آورده شده است. همانطور که مشخص است تقریباً در کل ناحیه پرتو فرابنفش مقدار جذب برای شفاف پوشه همراه با ذرات سیلیکا بیشتر است و این به دلیل بیشتر شدن انتشار پرتو فرابنفش توسط ذرات سیلیکا است که خود را به صورت جذب نمایان می‌کند.

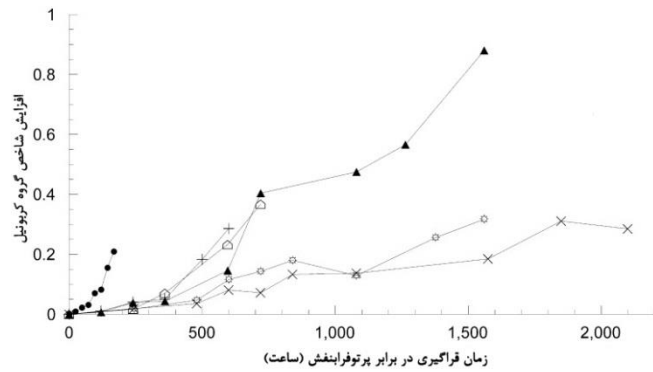
¹ Liu
² Carbon black
³ Norrish II

پترسن^۲ [۲۸] در یک مطالعه به بررسی اثر حضور نانو لوله‌های کربنی^۳ بر روی مقاومت جوی پوشش اپوکسی پرداخته است. نتایج آنها نشان می‌دهد اگر به میزان ۳/۵٪ وزنی از نانوذرات در پوشش استفاده شود، مقاومت جوی به مقدار چشم‌گیری در مقایسه با اپوکسی خالص بهبود می‌یابد. در یک غلظت بهینه نانو کامپوزیت بهترین مقاومت را در برابر تخریب از خود نشان می‌دهد، این موضوع حاکی از آن است که در این غلظت، نانوذرات یک شبکه متصل به هم را تشکیل می‌دهند و این شبکه می‌تواند انرژی تابیده شده را در خود جاری سازد و از رسیدن این انرژی به بستر پلیمر جلوگیری کند. در شکل ۱۹ قسمت الف پیک مربوط به اپوکسی در ناحیه 1508 cm^{-1} نشان داده شده است. همانطور که مشخص است برای نانوکامپوزیت در مقایسه با اپوکسی خالص، این پیک از کاهش کمتری برخوردار است و نانولوله توانسته است در برابر تخریب از پلیمر حفاظت کند. در شکل ۱۹ قسمت ب، پیک حاصل از اکسایش در ناحیه 1726 cm^{-1} نمایش داده می‌شود و همانطور که واضح است اپوکسی خالص از سرعت اکسایش بیشتری نسبت به نانوکامپوزیت برخوردار است.

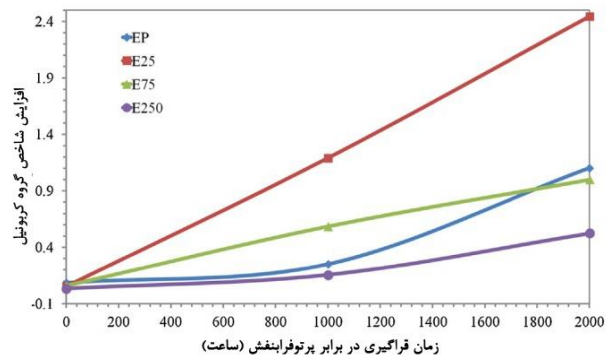


شکل ۱۹- آزمون طیف‌سنجی زیر قرمز برای اپوکسی خالص و نانوکامپوزیت حاوی ۳/۵٪ از نانولوله در مقابل تابش پرتو فرابنفش: الف) شدت پیک مربوط به 1508 cm^{-1} و ب) شدت پیک مربوط به 1726 cm^{-1} [۲۸].

بر تخریب نوری و گرمایی آن پرداخته شد. نتایج آنها نشان می‌دهد کربن سیاهی که بر روی آن عوامل اکسیژن دار کمتر وجود دارد، برای جلوگیری از تخریب گرمایی و نوری مناسب‌تر است و مانند پژوهش، قبل اندازه ذرات کوچک‌تر و غلظت بیشتر، اثر بهتری در جلوگیری از تخریب دارد. قاسمی و همکارانش [۲۷] در یک پژوهش به بررسی مقاومت پوشش اپوکسی حاوی کربن سیاه اصلاح شده در برابر پرتو فرابنفش پرداختند. همانطور که در بالا اشاره شده ذرات کوچک‌تر کربن سیاه در پوشش، مقاومت بهتری در برابر عوامل جوی از خود نشان می‌دهند ولی ذرات کوچک‌تر در پوشش، میل به تجمعات و به هم چسبیدگی را دارند که پراکنش آنها در فرمولاسیون مشکل است، لذا در این پژوهش از کربن سیاه اصلاح شده توسط ماده فعال سطحی سدیم دو دسیل سولفات^۱ استفاده شده است که هم پراکنش کربن سیاه را راحت‌تر می‌کند و هم در برابر پرتو فرابنفش مقاومت را بهبود می‌بخشد. در شکل ۱۸، نتایج حاصل از آزمون طیف‌سنجی زیر قرمز به صورت شاخص پیک گروه کربونیل در زمان‌های مختلف نشان می‌دهد در زمان‌های طولانی مواجهه پوشش با پرتو فرابنفش نانوکامپوزیتی که حاوی ۳/۵٪ از نانوذره است (EP250) بهترین مقاومت و کم‌ترین سرعت رشد شاخص گروه کربونیل را از خود نشان می‌دهد. نانوکامپوزیت حاوی ۳/۵٪ وزنی نانو ذره از سایر نانوکامپوزیت‌ها مقاومت بهتری نشان می‌دهد و این به دلیل پوشانندگی کامل سطح رزین اپوکسی در این مقدار از نانوذره است.



شکل ۱۷- اثر اندازه و شکل ذرات بر میزان گروه کربونیل برای فیلم پلی اتیلنی حاوی کربن سیاه در زمان‌های مختلف قرارگیری در برابر پرتو فرابنفش [۲۵].

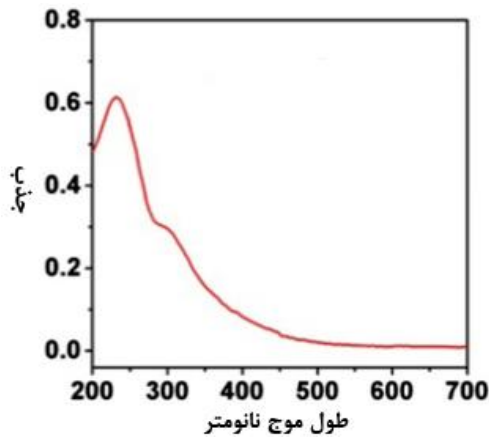


شکل ۱۸- مقایسه شاخص کربونیل برای اپوکسی خالص و حاوی نانو ذره در زمان‌های مختلف پرتو دهی [۲۶].

² Petersen
³ CNT

¹ Sodium dodecyl sulfate

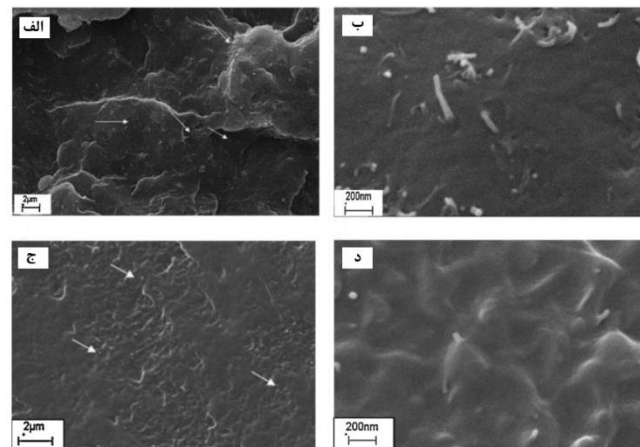
اکسید گرافن آورده شده است، همانطور که مشخص است در طیف جذبی این ذره یک طول موج بیشینه در ناحیه ۲۲۵ نانومتر دیده می‌شود که این طول موج بیشینه، به انتقال الکترون‌های π موجود بر سطح گرافن مرتبط است و همینطور یک شانه در ناحیه ۳۱۵ نانومتر برای این ذره مشاهده می‌شود که به انتقال زوج الکترون‌های ناپیوندی موجود بر عوامل اکسیژن‌دار سطح اکسید گرافن مرتبط است. در مجموع این نانوذره در ناحیه فرابنفش جذب قابل توجهی دارد به همین خاطر پیش‌بینی می‌شود این ذره ارزشمند بتواند پوشش را در مقابل اکسایش نوری حاصل از پرتو فرابنفش محافظت کند [۳۲].



شکل ۲۱- نمودار جذب برای اکسید گرافن [۳۲].

در یک پژوهش [۳۳] به بررسی مقاومت جوی پوشش پلی یورتان حاوی گرافن پرداخته شده است. بازده عملکرد گرافن برای جلوگیری از تخریب را می‌توان با میزان آب‌دوستی سطح بررسی کرد، به همین دلیل آزمون زاویه تماس برای نانو کامپوزیت‌ها با درصد مختلف گرافن در شکل ۲۲ آورده شده است.

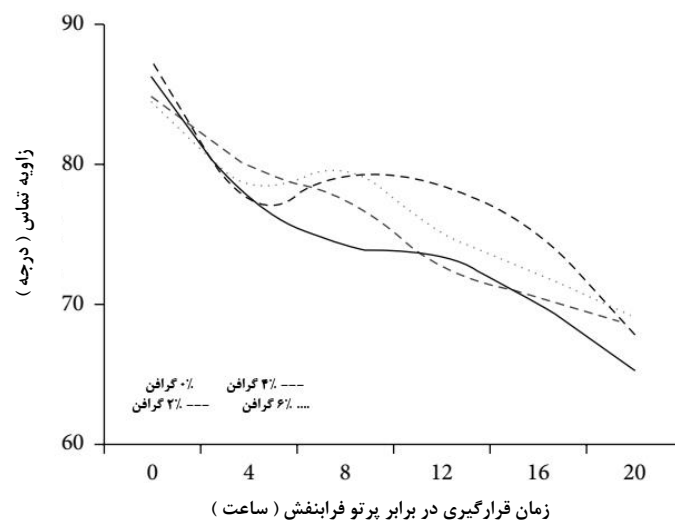
بوچینی^۱ [۲۹] به اثر نانولوله کربنی بر روی اکسایش توسط پرتو فرابنفش دونوع پلیمر پلی‌اتیلنی و پلی‌پروپیلنی پرداخت. نتایج تحقیقات او نشان می‌دهند عملکرد نانولوله کربنی به عنوان محافظ در برابر پرتو فرابنفش به نوع پلیمر وابسته است. در مورد پلی اتیلن اثر نانولوله کربنی بر روی تخریب، اثر مثبتی است ولی در مورد پلی‌پروپیلن، برای به دست آمدن اثر مثبت باید از یک ماده ضد اکسیدکنندگی نوری نیز استفاده کرد. این تفاوت در پایداری در برابر اشعه فرابنفش را می‌توان به تفاوت در پراکنش نانوذره در این دو نوع پلیمر نسبت داد. همانطور که در شکل ۲۰ مشخص است، پراکنش نانوذرات لوله‌ای در پلی‌اتیلن به مراتب یکنواخت‌تر انجام شده و این باعث جذب بهتر اشعه فرابنفش می‌شود.



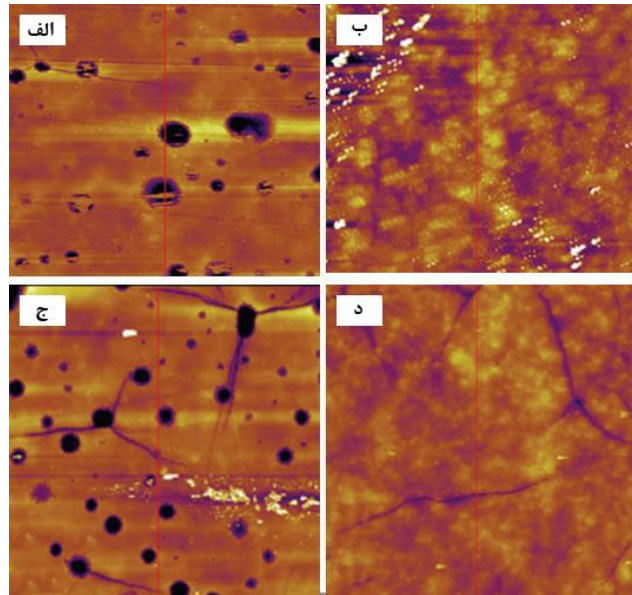
شکل ۲۰- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی برای نانوکامپوزیت حاوی ۳٪ نانولوله کربنی الف) و ب) پلی‌پروپیلین ج) و د) پلی‌اتیلین [۲۹].

اکسید گرافن نانو ذره کربنی جدید است که از سال ۲۰۰۴ توجه محققین را جلب کرده است [۳۰، ۳۱]. در شکل ۲۱ مقدار جذب برای

¹ Bocchini



شکل ۲۲- تغییرات زاویه تماس برای پلی‌یورتان‌های با درصد گرافن مختلف قرار گرفته شده در معرض پرتو فرابنفش [۳۳].



شکل ۲۳- تصاویر میکروسکوپ نیرو اتمی برای پوشش پلی‌یورتان قرار گرفته شده در معرض پرتو فرابنفش و دستگاه مه نمکی، الف) ۴ روز بدون گرافن، ب) ۴ روز با ۲٪ گرافن، ج) ۱۲ روز بدون گرافن و د) ۱۲ روز با ۲٪ گرافن [۳۰].

برای جلوگیری از پدیده تخریب نوری پوشش‌ها هستند. استفاده از مواد جاذب آلی پرتو فرابنفش علاوه بر مسائل اقتصادی دارای معایبی هستند، لذا در مطالعات جدیدتر از مواد غیر آلی مانند دی‌اکسید تیتانیوم، اکسید روی، اکسید سربیم و غیره برای جلوگیری از تخریب نوری استفاده شده است. مواد معدنی استفاده شده هم جاذب پرتو فرابنفش هستند و هم می‌توانند این پرتو مضر را انتشار دهند، پس می‌توانند یک اثر مضاعف نسبت به یک جاذب آلی داشته باشند. نانوذرات کربنی نیز اگر به درستی در سیستم پوششی استفاده شوند علاوه بر جاذب بودن پرتو فرابنفش، از بین برنده رادیکال‌های حاصل از اکسایش نوری هستند. اخیراً نانوذرات گرافنی به دلیل جذب قابل توجه در ناحیه فرابنفش مورد توجه محققین برای جلوگیری از تخریب نوری قرار گرفته است که نیاز به تحقیقات بیشتر در این زمینه است.

همان‌طور که در شکل مشخص است کم‌ترین تغییرات زاویه تماس مربوط به نمونه حاوی ۲٪ گرافن است که این نمونه نشان‌دهنده کم‌ترین آب‌گریزی در نتیجه کم‌ترین تخریب را دارد. تصاویر حاصل از میکروسکوپ نیرو اتمی نیز در شکل ۲۳ آورده شده است. همان‌طور که در شکل مشخص است سطح پوشش بدون ذرات گرافن حتی در زمان‌های کم دارای تاول به عمق ۱۰۰ نانومتر و ترک‌های با عرض ۵ میکرومتر است این در حالی است که پوشش حاوی ۲٪ گرافن در مقابل اشعه فرابنفش و مه نمکی از خود مقاومت خوبی نشان داده است و سطح پوشش را از ترک خوردگی و تاول زدگی مقاوم کرده است.

۴- نتیجه‌گیری

با توجه به اهمیت ماندگاری و دوام پوشش‌های قرار گرفته شده در معرض نور خورشید و اکسیژن هوا، همواره محققان به دنبال روش‌هایی

۵- مراجع

1. C. R. V. V. Valet A, "Light stabilizers for paints", **1997**.
2. G. Wypych, "Handbook of UV Degradation and Stabilization", **2015**.
3. H. Yang, S. Zhu, N. Pan, "Studying the mechanisms of titanium dioxide as ultraviolet-blocking additive for films and fabrics by an improved scheme", J. Appl. Polym. Sci., 92, 5, 3201-3210, **2004**.
4. Bohringer, "UV Protection by Textiles", in Proceedings of the 37th International Man-Made Fibres Congress, Dornbirn, Austria, 1031-1044, **1998**.
5. S. Allen, M. Edge, A. Ortega, G. Sandoval, C. M. Liauw, J. Verran, J. Stratton, R. B. McIntyre, "Degradation and stabilisation of polymers and coatings: Nano versus pigmentary titania particles", Polym. Degrad. Stab., 85, 927-946, **2004**.
6. د. هرندی، ج. احمدی، "بررسی تغییرات رنگی و ساختاری چوبی اصلاح شده با نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم به عنوان محافظ پرتو UV"، نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ، ۹، ۲۰۷-۲۱۶، ۱۳۹۴.
7. J. F. R. B. Ranby, "Photodegradation, Photo-oxidation and Photo stabilization of Polymers", Principles and Application. new york: Wiley-Inter science, **1975**.
8. W. Schnabel, "Polymer Degradation, Principles and Practical Applications. new york: Macmillan, **1981**.
9. E. O. Chukwuocha, M. C. Onyeaju, T. S. T. Harry, "Theoretical Studies on the Effect of Confinement on

- Quantum Dots Using the Brus Equation", *World. J. Condens. Matter Phys.*, 96–100, **2012**.
10. E. O. Chukwuocha, "Theoretical Studies on the Effect of Confinement on Quantum Dots Using the Brus Equation", *World J. Condens. Matter Phys.*, 2, 96–100, **2012**.
 11. C. E. O. and O. M.C, "Simulation of quantum dots (QDs) in the confinement regime", *Int. J. Appl. Sci. Eng. Res.*, 1, 784–792, **2012**.
 12. N. S. Allen, M. Edge, A. Ortega, C. M. Liauw, J. Stratton, and R. B. McIntyre, "Behaviour of nanoparticle (ultrafine) titanium dioxide pigments and stabilisers on the photooxidative stability of water based acrylic and isocyanate based acrylic coatings", *Polym. Degrad. Stab.*, 78, 467–478, **2002**.
 13. C. Fröhlich, G. E. Shaw, "New determination of Rayleigh scattering in the terrestrial atmosphere", *Appl. Opt.*, 19, 1773–1775, **1980**.
 14. D. W. Hahn, "Light Scattering Theory", *Aerosp. Eng.*, 27, 1–13, **2009**.
 15. M. Xiong, G. Gu, B. You, and L. Wu, "Preparation and Characterization of Poly (styrene butylacrylate) Latex / Nano-ZnO Nanocomposites", *J. Appl. Polym. Sci.*, 90, 1923–1931, **2003**.
 16. K. I. M. Da Silva, M. J. L. Santos, and M. P. Gil, "Dependence of the photodegradation rate on the crystalline portion of PE films obtained through in situ polymerization in the presence of TiO₂ nanospheres, nanoribbons and microspheres", *Polym. Degrad. Stab.*, 112, 78–85, **2015**.
 17. S. M. Mirabedini, M. Sabzi, J. Zohuriaan-Mehr, M. Atai, and M. Behzadnasab, "Weathering performance of the polyurethane nanocomposite coatings containing silane treated TiO₂ nanoparticles", *Appl. Surf. Sci.*, 257, 4196–4203, **2011**.
 18. J. Salla, K. K. Pandey, K. Srinivas, "Improvement of UV resistance of wood surfaces by using ZnO nanoparticles", *Polym. Degrad. Stab.*, 97, 592–596, **2012**.
 19. H. Zhao, R. K. Y. Li, "A study on the photo-degradation of zinc oxide (ZnO) filled polypropylene nanocomposites", *Polymer (Guildf)*, 47, 3207–3217, **2006**.
 20. M. Rashvand, Z. Ranjbar, S. Rastegar, "Nano zinc oxide as a UV-stabilizer for aromatic polyurethane coatings", *Prog. Org. Coatings*, 71, 362–368, **2011**.
 21. T. T. X. Hang, N. T. Dung, T. A. Truc, N. T. Duong, B. Van Truc, P. G. Vu, T. Hoang, D. T. M. Thanh, M. G. Olivier, "Effect of silane modified nano ZnO on UV degradation of polyurethane coatings", *Prog. Org. Coatings*, 79, 68–74, **2015**.
 22. A. Saadat-Monfared, M. Mohseni, M. H. Tabatabaei, "Polyurethane nanocomposite films containing nano-cerium oxide as UV absorber. Part 1. Static and dynamic light scattering, small angle neutron scattering and optical studies", *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, 408, 64–70, **2012**.
 23. H. Yari, S. Moradian, N. Tahmasebi, "The weathering performance of acrylic melamine automotive clearcoats containing hydrophobic nanosilica", *J. Coatings Technol. Res.*, 11, 351–360, **2014**.
 24. S. Morlat-Therias, E. Fanton, J. L. Gardette, S. Peeterbroeck, M. Alexandre, P. Dubois, "Polymer/carbon nanotube nanocomposites: Influence of carbon nanotubes on EVA photodegradation", *Polym. Degrad. Stab.*, 92, 1873–1882, **2007**.
 25. M. Liu, A. R. Horrocks, "Effect of carbon black on UV stability of LLDPE films under artificial weathering conditions", *Polym. Degrad. Stab.*, 75, 485–499, **2002**.
 26. A. R. Horrocks, J. Mwila, M. Mirafteb, "The influence of carbon black on properties of orientated polypropylene Part I Tensile and physical properties", *J. Mater. Sci.*, 34, 4333–4340, **1999**.
 27. A. Ghasemi-Kahrizsangi, J. Neshati, H. Shariatpanahi, E. Akbarinezhad, "Improving the UV degradation resistance of epoxy coatings using modified-carbon black nanoparticles", *Prog. Org. Coatings*, 85, 199–207, **2015**.
 28. E. J. Petersen, T. Lam, J. M. Gorham, K. C. Scott, C. J. Long, D. Stanley, R. Sharma, J. Alexander Liddle, B. Pellegrin, T. Nguyen, "Methods to assess the impact of UV irradiation on the surface chemistry and structure of multiwall carbon nanotube epoxy nanocomposites", *Carbon N. Y.*, 69, 194–205, **2014**.
 29. S. Bocchini, A. Di Blasio, A. Frache, "Influence of MWNT on polypropylene and polyethylene photooxidation", *Macromol. Symp.*, 301, 16–22, **2011**.
۳۰. م. رجیبی، د. زارعی، غ. راشد، "مروری بر ساختار و ویژگی‌های نانو کامپوزیت‌های پلیمر/گرافن"، نشریه علمی ترویجی مطالعات در دنیای رنگ، جلد ۲، صفحه ۲۸–۱۷، ۱۳۹۱.
۳۱. ر. رفیعی، ز. رنجبر، ح. یاری، "مروری بر خواص گرافن و استانه فراگیری الکتریکی پوشش‌های حاوی گرافن"، نشریه علمی ترویجی مطالعات در دنیای رنگ، ۳، ۵۳–۳۹، ۱۳۹۵.
32. J. Chen, B. Yao, C. Li, G. Shi, "An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide", *Carbon N. Y.*, 64, 225–229, **2013**.
 33. N. Nuraje, S. I. Khan, H. Misak, R. Asmatulu, "The Addition of Graphene to Polymer Coatings for Improved Weathering", *ISRN Polym. Sci.*, 1–8, **2013**.