

بهبود مقاومت چسبندگی پوشش‌های آلکیدی و پلی‌اورتان با استفاده از ترکیبات سیلانی به روش سل‌ژل

هادی غلامیان^۱، اصغر طارمیان^{۲*} و علی عبدالخانی^۳

۱- استادیار، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشگاه تهران

۲- نویسنده مسئول، دانشیار، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشگاه تهران، پست الکترونیک: tarmian@ut.ac.ir

۳- دانشیار، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشگاه تهران

تاریخ دریافت: آبان ۱۳۹۵ تاریخ پذیرش: تیر ۱۳۹۶

چکیده

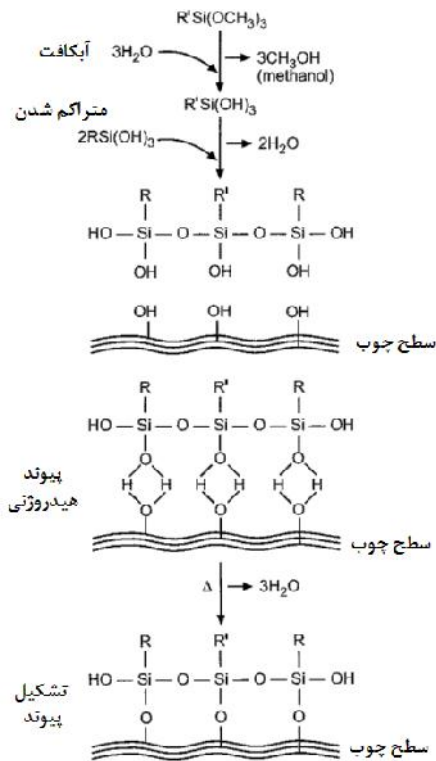
در این تحقیق بهبود مقاومت چسبندگی پوشش‌های آلکیدی و پلی‌اورتان بر روی چوب صنوبر (*Populus nigra*) با استفاده از پوشش میانی نانو سیلانی به روش سل‌ژل برای کاربرد در فضای باز ارزیابی شد. برای این منظور، نمونه‌هایی به ابعاد ۱۵×۱۰×۲ میلی‌متر مطابق با استاندارد EN ۹۲۷-۵ بریده شد. پس از اصلاح سطح نمونه‌ها با پوشش سل‌ژل تترا اتوکسی سیلان، پوشش‌های آلکیدی و پلی‌اورتان با دستگاه فیلم‌کش اعمال شد و نمونه‌های آماده شده به مدت ۸ ماه مطابق استاندارد ISO ۸۷۷ بر روی سکوی هوازدگی به طرف جنوب با شیب ۳۶ درجه قرار داده شدند. کیفیت پوشش‌دهی با استفاده از آزمون‌های رنگ‌سنجی، چسبندگی کششی، چسبندگی خراشی و آزمون طیف‌سنجی مادون‌قرمز (FTIR-ATR) قبل و بعد از هوازدگی بررسی شد. نتایج مطالعات طیف‌سنجی نشان داد که نانو ذرات تشکیل شده در سطح چوب در اثر فرایند سل‌ژل ماهیت سیلانی (SiO_2) دارند و گروه‌های OH- سطح چوب با این گروه‌های سیلانی واکنش داده‌اند. اصلاح سطح چوب با فرایند سل‌ژل موجب شد تا مقاومت چسبندگی پوشش‌های آلکیدی و پلی‌اورتان کمتر تحت تأثیر هوازدگی قرار گرفته و ثبات رنگی پوشش‌ها افزایش یابد. به طوری که بیشترین مقاومت چسبندگی کششی و خراشی مربوط به پوشش ترکیبی سل‌ژل و پلی‌اورتان بود.

واژه‌های کلیدی: سل‌ژل، پوشش آلکیدی و پلی‌اورتان، چسبندگی، هوازدگی.

مقدمه

مقاومت کم چوب در برابر هوازدگی یکی از عوامل محدود کننده برای کاربرد آن در مبلمان شهری و پارکی است. در سالیان گذشته با تولید انواع رنگ‌ها و پوشش‌ها، مقاومت چوب در برابر عوامل جوی افزایش یافته است (Kasiraiha & Rezai, 2009; Nazerian, 2012). با پوشش‌دهی چوب با پوشش‌های آلکیدی می‌توان مقاومت آن را به جذب آب و انتشار بخار آب افزایش داد (Lung Chou, Gholamiyan et al., 2011) و همکاران (۲۰۰۸) نشان دادند که پوشش‌های پلی‌اورتان می‌توانند تا حد

زیادی از تغییر رنگ سطح چوب جلوگیری کنند و در این مورد پلی‌اورتان‌های آلیفاتیک عملکرد مطلوب‌تری نسبت به پلی‌اورتان‌های آروماتیک از خود نشان می‌دهند. یکی از عوامل مهم در کیفیت پوشش‌دهی چوب زبری سطح است، میزان زبری سطح چوب که با استفاده از سنباده‌ها با درجه زبری مختلف اعمال می‌شود متغیر است؛ از این‌رو زیرسازی یا عملیات پرداخت بر میزان چسبندگی رنگ به سطح چوب تأثیرگذار است (Ghofrani et al., 2016a). تحقیقات Xie و همکاران (۲۰۰۶) بر روی تأثیر پرداخت و اصلاح سطح چوب با N-متیل بر خواص پوشش‌های رنگی پایه



شکل ۱- واکنش گروه‌های سیلانی با سطح چوب در اثر فرایند سل ژل (Tshabalala *et al.*, 2003)

سازوکار کلی چسبندگی بین انواع پوشش‌ها و سطح چوب در تحقیقات مختلف بررسی شده است. این سازوکارها عبارتند از: چسبندگی شیمیایی، مکانیکی و الکترواستاتیک (Ozdemir & De Meijer & Militz, 1998; Nelson, DeMeijer, 2002; Hiziroglu, 2007; Ghofrani *et al.*, 2016b; Mittal, 1995; 1995). دلایل کاهش چسبندگی پوشش‌های آب پایه به سطح چوب می‌توان به کاهش نفوذ پوشش به داخل چوب (De Meijer & Militz, 1998) و یا جذب زیاد رطوبت و واکنش‌پذیری سطح و تغییر در انرژی سطح (Perera, 1996) اشاره کرد. در این تحقیق، امکان بهبود کیفیت چسبندگی پوشش‌های رنگی سیلروکیلر آلکیدی و سیلروکیلر پلی‌اورتان با استفاده از پوشش میانی نانو سیلانی به روش سل ژل برای کاربرد در فضای باز مورد ارزیابی قرار گرفته است تا علاوه بر تقویت

آب و حلال نشان داد که با این روش اصلاح سطح چوب می‌توان کیفیت پوشش‌دهی را بهبود داد. همچنین نتایج تحقیقات اخیر نشان می‌دهد که با استفاده از فیلم‌هایی در مقیاس نانو می‌توان مقاومت چوب را در برابر هوازدهی و عوامل محیطی افزایش داد (Tshabalala & Sung, 2007).

امروزه با بهره‌گیری از علوم نوین برای بهبود ویژگی‌های پوشش‌ها از ترکیبات ارگانوسیلان‌ها به روش سل ژل استفاده می‌شود که نه تنها جزو پوشش‌های سبز می‌باشند بلکه آلودگی زیست‌محیطی کمتری دارند. تحقیقات Unger و همکاران (۲۰۱۲) نشان داد که می‌توان با استفاده از نانو ذرات سیلیکا به روش سل ژل میزان تغییرات ابعاد چوب را کاهش داد، آنان در تحقیق خود از تتر-اتوکسی سیلان برای تثبیت ابعاد چوب استفاده کردند. فرایند سل ژل^۱ که با نام رسوب‌دهی محلول شیمیایی^۲ نیز از آن یاد می‌شود، یک روش شیمی‌تر است که در مهندسی و علم مواد به‌طور گسترده استفاده می‌شود. هدف از روش سل ژل انجام فرایندهای شیمیایی در دمای پایین برای تولید فیلم‌ها، فیبرها، ذرات یا کامپوزیت‌هایی با شکل و سطح مناسب می‌باشد که می‌تواند بعد از یک مرحله فرایند شیمیایی با سطح، ویژگی‌های خاصی را به دنبال داشته باشند (Christine *et al.*, 2010). نتایج تحقیقات در مورد سازوکار چسبندگی پوشش سل ژل بر سطح چوب با استفاده از روش طیف‌سنجی با اشعه ایکس و FTIR حکایت از وجود آلومینیوم و سیلیکون در سطح چوب و تشکیل پیوندهای Si-O-Si، Si-O-Al، Al-O-C، Si-O-C دارد (Tshabalala & Sung, 2003; Tshabalala *et al.*, 2007). Tshabalala و همکاران (۲۰۰۳) نشان دادند با استفاده از پوشش‌دهی چوب به روش سل ژل به علت کاهش گروه‌های H-O می‌توان مقاومت چوب را نسبت به جذب رطوبت افزایش داد. در شکل یک واکنش گروه‌های سیلانی با سطح چوب در اثر فرایند سل ژل نمایش داده شده است.

1 - Sol-gel

2 - Chemical Solution Deposition

استفاده شد. در ابتدا ۹۰ سی سی اتانول ۹۵ درصد به همراه ۱۰ سی سی ترکیب شیمیایی سیلانی ۹۸ درصد (تترا اتوکسی سیلان) و ۱۰ سی سی آب مقطر و ۱۰ سی سی آمونیاک (۲۸ درصد) در ظرف شیشه‌ای ریخته شد و برای مخلوط شدن در دستگاه هموژنایزر اولتراسونیک به مدت ۱۵ دقیقه قرار داده شد. سپس روی سطوح چوب با استفاده از دستگاه فیلم‌کش ساخت شرکت TQC با ضخامت ۲۰۰ میکرون و سرعت ۱۵ میلی متر در ثانیه پوشش داده شد. عملیات خشک کردن در دمای محیط (۲۴ درجه سانتی‌گراد) به مدت ۵ ساعت و بعد در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت انجام شد. مراحل فرایند سل‌ژل به اختصار به ترتیب شامل پیش ماده‌ها، آبکافت، سل، متراکم شدن و ژل بود.

آزمون هوازدگی

از سکوی هوازدگی دانشگاه تهران مطابق با استاندارد ۸۷۷ ISO استفاده شد. نمونه‌ها بر روی سکو به طرف جنوب با زاویه ۳۶ درجه قرار داده شدند. در شکل ۲ تصویر سکوی هوازدگی نشان داده شده است. نمونه‌ها در شرایط محیط به مدت ۲۴۰ روز از ۱۵ شهریور ماه سال ۹۳ تا ۱۵ اردیبهشت سال ۹۴ قرار گرفتند.

جدول ۱- انواع پوشش‌های مورد استفاده

کد پوشش	مواد تشکیل‌دهنده پوشش
شاهد	نمونه شاهد (بدون پوشش)
T	پوشش سل‌ژل تترا اتوکسی سیلان
AS	پوشش سیلر و کیلر آلکیدی پایه حلال
PS	پوشش سیلر و کیلر پلی‌اورتان پایه حلال
TAS	پوشش سل‌ژل تترا اتوکسی سیلان + پوشش سیلر و کیلر آلکیدی پایه حلال
TPS	پوشش سل‌ژل تترا اتوکسی سیلان + پوشش سیلر و کیلر پلی‌اورتان پایه حلال

پوشش‌های رنگی سطح چوب‌ها، میزان دوام و ثبات نوری آنها در شرایط سرویس افزایش یابد. از تکنیک طیف‌سنجی مادون قرمز (ATR-FTIR) و دو نوع آزمون چسبندگی کششی (ASTM D ۴۵۴۱) و خراشی^۱ (ASTM D ۳۳۵۹) و از سیستم رنگ‌سنجی *L*a*b* یا CLE Lab و تحلیل پارامترهای *E* و *C* برای اندازه‌گیری و گزارش کیفیت تغییرات رنگی سطح چوب و نمونه پوشش داده شده قبل و بعد از هوازدگی استفاده شد.

مواد و روش‌ها

چوب مصرفی

از بازار بزرگ چوب‌فروشان کرج الوارهای صنوبر (*Populus nigra*) خریداری شد و الوار به ابعاد ۵۰×۲۰۰×۱۵۰ میلی متر مطابق برنامه چوب خشک‌کنی پیشنهادی آزمایشگاه فراورده‌های جنگلی آمریکا^۲ با کد T₆E₃ خشک شدند و بعد مطابق با استاندارد ۵-۹۲۷ EN به ابعاد (L×R×T) ۱۵×۱۰×۲ سانتیمتر برش داده شدند.

پوشش‌های مصرفی و روش پوشش‌دهی

از پوشش‌های سیلر و کیلر آلکیدی و سیلر و کیلر پلی‌اورتان به ترتیب ساخت کارخانه صنایع رنگ و رزین دُرسا شیمی (برلیان) و کارخانه صنایع رنگ و رزین پارس اشن استفاده شد. درصد ماده خشک بعد از رقیق شدن با تینر و آماده برای رنگ‌کاری ۱۱ درصد بود. قبل از اصلاح و پوشش‌دهی، ابتدا پرداخت‌کاری نمونه‌ها با استفاده از سنباده‌های با شماره ۱۲۰ و ۲۸۰ انجام شد.

اصلاح سطح با فرایند سل‌ژل

برای تهیه محلول سل‌ژل از ترکیبات استن، اتانول، آمونیاک و تترا اتوکسی سیلان^۳ ساخت شرکت زیگما-آلدریج^۴

1-Cross cut (Peel)

2-Forest product laboratory (FPL)

3-Tetraethoxysilane

4-Sigma Aldrich

فرمول‌های زیر محاسبه شد:

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 + (\Delta L^*)^2} \quad (1)$$

$$C^* = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2} \quad (2)$$

در رابطه‌های بالا L^*, a^*, b^* مختصات رنگی، E میزان تغییر رنگ و C^* شفافیت است. L^* نشان‌دهنده روشنی است و هرچه مقدار این پارامتر بیشتر باشد، بیانگر روشنی بیشتر نمونه است. مقادیر مثبت و منفی a^* به ترتیب بیانگر این است که رنگ نمونه به سمت قرمزی و سبزی تمایل دارد. مقادیر مثبت و منفی b^* به ترتیب حکایت از آن دارد که رنگ نمونه به سمت زردی و آبی متمایل است.

اندازه‌گیری مقاومت چسبندگی پوشش

از دو آزمون چسبندگی کششی^۴ (ASTM D ۴۵۴۱) و خراشی^۵ (ASTM D ۳۳۵۹) برای ارزیابی میزان چسبندگی پوشش‌ها بر روی سطح نمونه‌های چوبی استفاده شد. در آزمون چسبندگی کششی، ابتدا دالی‌های دستگاه (قطعات منفصل از دستگاه که به شکل استوانه‌ای می‌باشد) با استفاده از چسب دوقلو اپوکسی مخصوص بر روی سطح چوب پوشش داده شده چسبانده شدند. بعد از طی مدت ۲۴ ساعت، با استفاده از مته گردبر اطراف دالی برش داده شد تا به سطح چوب رسیده و بعد با استفاده از دستگاه پول‌آف دال‌ها از سطح چوب پوشش داده شده جدا شدند. در نهایت، میزان نیروی لازم برای جدا کردن لایه پوشش‌رنگی از سطح چوب محاسبه شد. همچنین، در روش چسبندگی خراشی مقاومت فیلم خشک پوشش در مقابل جدا شدن از سطح زیرین اندازه‌گیری می‌شود، وقتی که سطح پوشش به طور شبکه‌ای با زاویه قائم تا رسیدن به سطح زیرین برش داده شده است. در نهایت، بر اساس جدول ذکر شده در استاندارد مورد تحلیل قرار می‌گیرد.



شکل ۲- سکوی هوازدگی مورد استفاده برای انجام آزمون هوازدگی طبیعی در فضای باز

طیف‌سنجی مادون قرمز^۱

از دستگاه طیف‌سنجی مادون قرمز (ATR-FTIR) ساخت شرکت بروکر^۲ و مدل ویکتور ۲۲^۳ برای بررسی و ردیابی فرایند سل‌ژل و تغییرات ماهیت شیمیایی سطوح قبل و بعد از پوشش‌دهی و همچنین قبل و بعد از هوازدگی استفاده شد. نمونه‌ها بر روی چشمی دستگاه قرار داده شدند و پس از محکم کردن گیره نگه‌دارنده با استفاده از نرم‌افزار تخصصی عملیات طیف‌سنجی از سطح چوب طی مدت ۶۰ ثانیه انجام شد. سپس، طیف‌های اندازه‌گیری شده بر اساس طیف‌های مرجع نمونه اصلی الگوسازی و استانداردسازی شده و نتایج مورد تحلیل قرار گرفت.

رنگ‌سنجی

از دستگاه رنگ‌سنج مدل NR110 برای بررسی میزان تغییر رنگ نمونه‌ها پس از هوازدگی استفاده شد. از سیستم رنگ‌سنجی $L^* a^* b^*$ یا CLE Lab برای اندازه‌گیری و گزارش کیفیت رنگ استفاده شد. پس از هوازدگی نمونه‌ها، دقیقاً از همان ناحیه اندازه‌گیری شده در مرحله اول دوباره پارامترهای رنگی اندازه‌گیری شد. هریک از پارامترهای C^* و E^* بر اساس

1 - ATR-FTIR

2 - Bruker

3 - Vector22

4-Pull off

5-Cross cut (Peel)

آزمون آماری

برای آنالیز داده‌ها از طرح آماری کاملاً تصادفی استفاده شد و در صورت معنی‌دار شدن میانگین داده‌ها از آزمون مقایسه دانکن استفاده شد. برای تمام آزمون‌ها از ۱۰ تکرار استفاده شد.

نتایج

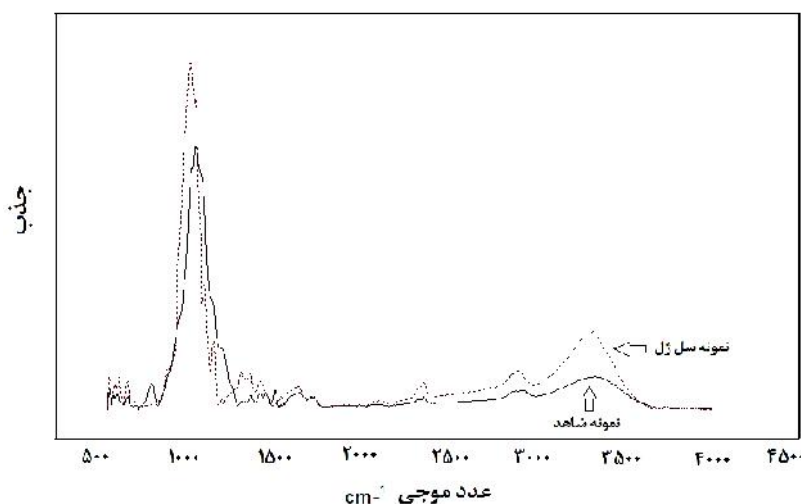
طیف‌سنجی مادون قرمز

تغییرات ماهیت شیمیایی سطح نمونه شاهد (خطوط مشکی) و پوشش داده شده با فرایند سل‌ژل (T) با استفاده از آزمون ATR_FTIR در شکل ۳ نشان داده شده است. طیف ATR_FTIR نمونه شاهد و نمونه‌های پوشش داده شده با سل-ژل T با خطوط قرمز (کم‌رنگ) در همه شکل‌ها ارائه شده است. لازم به ذکر است که تحلیل‌ها و تفسیرهای انجام شده در مورد هریک از پیک‌های مشاهده شده در طیف‌ها با استناد به مقالات و

تحقیقات گذشته بود (Tshabalala *et al.*, 2003; Tshabalala & Gangstad, 2003; Tshabalala & Sung, 2007).

نتایج نشان داد که پیک‌ها در اعداد موجی 804 cm^{-1} و 1083 cm^{-1} مربوط است به طیف جذب کشش ارتعاشی گروه Si-OH و بیان‌کننده حضور سیلیس خالص در سطح چوب در اثر فرایند سل‌ژل می‌باشد و وجود پیک‌های گسترده جذب در اعداد موجی $3425-3445 \text{ cm}^{-1}$ و $1630-1640 \text{ cm}^{-1}$ نشان‌دهنده واکنش گروه‌های OH- سطح چوب با گروه‌های سیلانی تشکیل شده در اثر فرایند سل‌ژل است (Tshabalala *et al.*, 2003; Tshabalala & Sung, 2007).

Tshabalala و Gangstad (۲۰۰۳) نیز نشان دادند که با استفاده از فرایند سل‌ژل می‌توان شبکه‌های سیلانی مفیدی در سطح چوب ایجاد کرد و به نتایج مشابهی دست یافت.



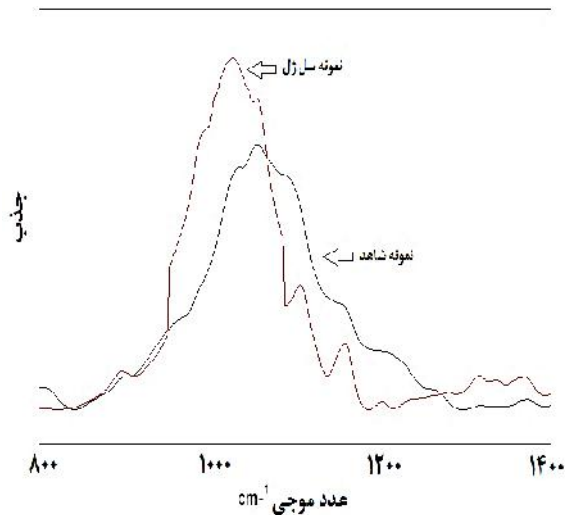
شکل ۳- طیف‌سنجی مادون قرمز چوب خام و پوشش داده شده با سل‌ژل (T) قبل از هوازدگی

شده با سل‌ژل جایگزین شده است و به پیک‌های با عدد موجی بالاتر در حدود 3385 cm^{-1} رسیده است (Tshabalala *et al.*, 2003). همان‌طور که در شکل ۴ ب نشان داده شده است طیف ارتعاشی کششی نامتقارن Si-O-Si و طیف خمش جذب ارتعاشی Si-O-Si در حدود عدد موجی 1085 cm^{-1} به دلیل پوشش‌دهی با سل‌ژل به سطح بالاتری انتقال یافته است. علاوه

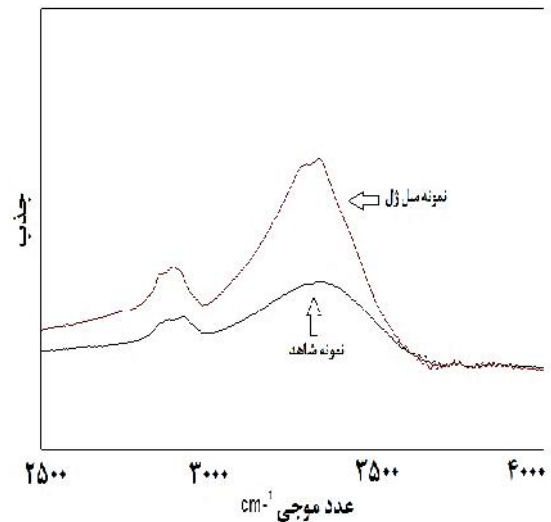
همچنین، در شکل ۴ الف و ب به ترتیب گروه‌های Si-OH (3385 cm^{-1})، Si-CH₃ (1269 cm^{-1})، Si-O- و Si-C ($804 - 1085 \text{ cm}^{-1}$) در طیف IR نمونه سل‌ژل قابل رؤیت می‌باشد. پیک موجود در عدد موجی 3337 cm^{-1} مربوط به باندهای کششی گروه‌های OH- سطح چوب به دلیل کشش گروه‌های هیدروکسیلی باندهای پلی‌سیلان در نمونه پوشش‌داده

جایگزین شده‌اند. خمش ارتعاشی C-H مربوط به زنجیره طولانی هیدروکربن سطح چوب شکل گرفته در اثر فرایند سلژل می‌باشد.

برآن، پیک‌های ضعیف در حدود عدد موجی 2880 cm^{-1} به دلیل کشش C-H و 1460 cm^{-1} مربوط به خمش ارتعاشی C-H با پیک‌های واضح‌تر و قوی‌تر در عدد موجی 2921 cm^{-1}



ب



الف

شکل ۴- طیف‌سنجی مادون قرمز چوب خام و سلژل T (الف: در دامنه عدد موجی ۲۵۰۰ تا ۴۰۰۰، ب: در دامنه عدد موجی ۹۰۰ تا ۱۴۰۰)

هوازدگی میزان L^* ، a^* و b^* در چوب‌های پوشش‌داده شده بیشتر از نمونه چوب شاهد بود. در جدول ۲ میزان تغییرات (E) پوشش‌های رنگی قبل و بعد از قرارگیری در شرایط هوازدگی نشان داده شده است. میزان تغییرات رنگی در پوشش‌های مختلف متفاوت بود و در میان پوشش‌های فاقد سلژل، بیشترین ثبات رنگی در پوشش PS و در پوشش‌های دارای سلژل، در TAS مشاهده شد؛ بنابراین استفاده از پوشش‌های سلژل توانسته است میزان تغییر رنگ پوشش را در اثر هوازدگی کاهش دهد.

تغییر رنگ

تغییر روشنی (L^*)، قرمزی (b^*) و زردی (a^*) نمونه چوب‌های پوشش‌داده شده با پوشش‌های گوناگون قبل و بعد از قرارگیری در شرایط هوازدگی در جدول ۲ نشان داده شده است. قبل از قرارگیری نمونه‌ها در شرایط هوازدگی، میزان L^* در چوب‌های پوشش‌داده شده کمتر از نمونه شاهد بود. به عبارتی میزان روشنی در چوب شاهد بیشتر از نمونه چوب‌های پوشش‌داده شده است، ولی میزان a^* و b^* در چوب‌های پوشش‌داده شده بیشتر از نمونه شاهد بود. همچنین نتایج نشان داد که بعد از قرارگیری نمونه‌ها در شرایط

جدول ۲- میانگین میزان ΔE ، a^* ، b^* و L^* نمونه شاهد و نمونه‌های پوشش‌داده شده، قبل و بعد از هوازدگی

ΔE بعد از هوازدگی	b		a		L		نوع پوشش
	بعد از هوازدگی	قبل از هوازدگی	بعد از هوازدگی	قبل از هوازدگی	بعد از هوازدگی	قبل از هوازدگی	
۲۹/۳۴ ^b	۲۲	۱۹	۹	۶	۴۵	۷۹	شاهد
۲۲/۴۷ ^c	۲۳	۲۰	۱۳	۷/۵	۴۶	۷۱	T
۳۱/۷۸ ^a	۵۰	۲۶	۲۳	۸	۵۲	۷۲	AS
۲۹/۵۲ ^b	۵۵	۳۰	۲۲	۹	۴۷	۶۴	PS
۲۳/۱۴ ^c	۲۹	۲۷	۱۷	۸/۵	۴۵	۷۰	TAS
۲۹/۳۵ ^b	۵۱	۲۸	۲۱	۱۱	۴۶	۶۵	TPS

*a, b, c: گروه‌بندی دانکن

*: معنی‌دار بودن از لحاظ آماری در حد ۹۵ درصد

جدول ۳- میزان h^* و C^* نمونه شاهد و نمونه‌های پوشش‌داده شده، قبل و بعد از هوازدگی

h^*	C^*		نوع پوشش
	قبل از هوازدگی	بعد از هوازدگی	
۶۳	۷۳	۲۳	شاهد
۵۸	۷۰	۲۷	T
۶۴	۷۳	۵۶	AS
۶۵	۷۰	۶۰	PS
۵۹	۶۹	۳۳	TAS
۶۴	۶۵	۵۵	TPS

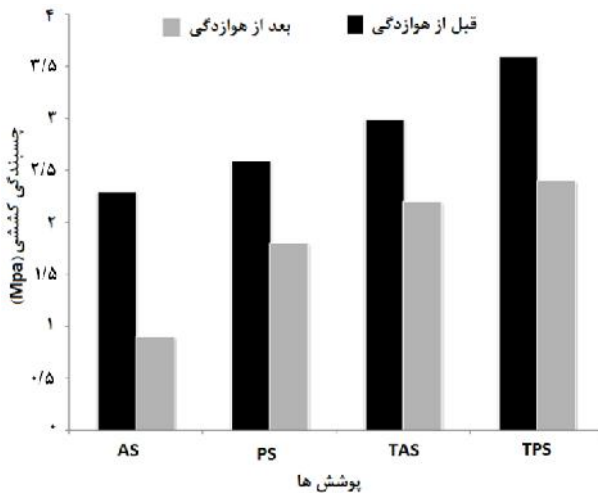
هوازدگی از میزان h^* کاسته شد؛ به عبارت دیگر، میزان فام رنگی پوشش‌ها کاهش یافته است و رنگ پوشش‌ها از حالت زردی به قرمزی نزدیک‌تر شده است.

مقاومت چسبندگی کششی

در شکل ۵ میانگین مقاومت چسبندگی کششی پوشش‌ها قبل و بعد از هوازدگی نشان داده شده است. بیشترین میزان چسبندگی به ترتیب مربوط به پوشش‌های TPS، TAS، PS و AS بود. نتایج نشان داد که فرایند سل‌ژل باعث افزایش مقاومت چسبندگی پوشش‌ها شد و می‌توان گفت در اثر پوشش‌دهی با پوشش سل-ژل T میزان چسبندگی برای پوشش TAS در مقایسه با AS و TPS در مقایسه با S PS به ترتیب به میزان ۲۵ و ۲۸ درصد

در جدول ۳ میزان تغییرات فاکتورهای C^* و h^* قبل و بعد از قرارگیری نمونه‌ها در شرایط هوازدگی نشان داده شده است. نماد h^* (فام) برای تعبیر طبقه‌بندی کلی رنگ در ناحیه طیف مرئی (۳۸۰-۷۰۰ نانومتر) به کار می‌رود. مقدار آن از ۰ تا ۹۰ درجه متغیر است و نشان‌دهنده تمایلات رنگی به قرمزی (۰ درجه) یا زردی (۹۰ درجه) است. همچنین، فاکتور اشباع بودن (C^*) شفافیت یا کدری رنگ دریافتی را نشان می‌دهد و مستقل از فام قابل اندازه‌گیری است. نتایج نشان داد که قبل و بعد از قرارگیری در شرایط هوازدگی میزان C^* نمونه‌های پوشش‌داده شده بیشتر از نمونه شاهد می‌باشد. این مسئله حکایت از آن دارد که در همه نمونه‌ها در اثر پوشش‌دهی و هوازدگی از شفافیت آنها کاسته شده و به کدری نزدیک‌تر می‌شوند. همچنین، بعد از

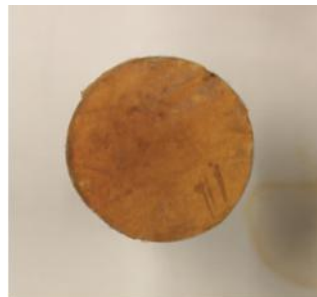
می‌شود. همچنین، پس از پوشش‌دهی با سل‌ژل (TPS) مقاومت چسبندگی افزایش یافت، به عبارت دیگر در اثر جدا شدن پوشش، قسمتی از سطح چوب نیز جدا می‌شود. البته پس از هوازدهی این پدیده با شدت کمتری رخ داد.



شکل ۵- میانگین میزان چسبندگی کششی قبل و بعد از هوازدهی (خط ممتد قبل از هوازدهی و خط منقطع بعد از هوازدهی).

افزایش یافت؛ بنابراین می‌توان نتیجه‌گیری کرد که پوشش‌های پلی‌اورتان توانسته است پیوند مناسب‌تری با پوشش سل‌ژل زیرین خود داشته باشد. همچنین، نتایج نشان داد پس از هوازدهی میزان قدرت چسبندگی پوشش‌ها کاهش یافت و به ترتیب بیشترین میزان چسبندگی مربوط به پوشش‌های TPS، TAS، PS و AS بود (شکل ۵). پوشش‌های حاوی فرایند سل-ژل (T) مقاومت بالاتری را پس از هوازدهی از خود نشان دادند و میزان چسبندگی برای پوشش‌های TAS و TPS نسبت به پوشش‌های AS و PS به ترتیب به میزان ۵۸ و ۳۷ درصد افزایش یافت. به‌طورکلی هوازدهی باعث کاهش مقاومت در همه پوشش‌ها شد و مقاومت چسبندگی پوشش‌های AS، PS، TAS و TPS به ترتیب به میزان ۲۳، ۵۹، ۲۹ و ۳۲ درصد در اثر هوازدهی کاهش یافت.

در شکل ۶ نحوه جداسازی پوشش‌های بدون فرایند سل‌ژل (PS) و پوشش‌های ترکیبی سل‌ژل (TPS) قبل و بعد از هوازدهی از سطح چوب نشان داده شده است. نتایج نشان داد که جداسازی این پوشش‌ها از سطح چوب پس از هوازدهی به‌سادگی انجام



پوشش PS بعد از هوازدهی



پوشش PS قبل از هوازدهی



پوشش TPS بعد از هوازدهی



پوشش TPS قبل از هوازدهی

شکل ۶- جداسازی پوشش‌های پلی‌اورتان از سطح چوب قبل و بعد از هوازدهی

مقاومت چسبندگی خراشی

نتایج نشان داد که در اثر هوازندگی مقاومت چسبندگی پوشش‌ها کاهش می‌یابد و استفاده از سل‌ژل در پوشش‌های TAS و TPS نسبت به پوشش‌هایی که از فرایند سل‌ژل در آنها استفاده نشده است (AS و PS) مقاومت بالاتری در آزمون چسبندگی خراشی از خود نشان دادند (جدول ۴).

جدول ۴- گروه‌بندی آزمون چسبندگی خراشی

قبل و بعد از هوازندگی

میزان درجه	میزان درجه	کد پوشش
گروه‌بندی بعد از هوازندگی	گروه‌بندی قبل از هوازندگی	
۴	۳	AS
۳	۲	PS
۲	۱	TAS
۲	۱	TPS

بحث

به‌طورکلی نتایج مطالعات طیف‌سنجی مادون قرمز (ATR_FTIR) نشان داد که گروه‌های سیلانی تشکیل شده در اثر پوشش‌های سل‌ژل توانسته است واکنش خوبی را با گروه‌های -OH سطح چوب برقرار کند. پیک‌ها در اعداد موجی 1083 و 804 cm^{-1} مربوط به طیف جذب کشش ارتعاشی گروه Si-OH است و بیان‌کننده حضور سیلیس خالص در سطح چوب در اثر فرایند سل‌ژل می‌باشد. جایگزین شدن پیک‌های ضعیف در حدود عدد موجی 2880 cm^{-1} با پیک‌های واضح‌تر و قوی‌تر در عدد موجی 2921 cm^{-1} نشان‌دهنده خمش ارتعاشی C-H مربوط به زنجیره طولانی هیدروکربن سطح چوب شکل گرفته در اثر فرایند سل‌ژل می‌باشد (Tshabalala *et al.*, 2003). تحقیقات Tshabalala و Gangstad (۲۰۰۳) نیز نشان داد با استفاده از فرایند سل‌ژل می‌توان شبکه‌های سیلانی مفیدی در سطح چوب ایجاد کرد و به نتایج مشابهی دست یافت؛ بنابراین می‌توان نتیجه‌گیری کرد که پوشش‌های سل‌ژل توانسته است

واکنش شیمیایی خوبی را با گروه‌های عاملی سطح چوب برقرار کند.

همچنین، نتایج رنگ‌سنجی نشان داد که پس از پوشش‌دهی سطوح با پوشش‌های شفاف از میزان روشنی سطح چوب کاسته می‌شود. Pandey (۲۰۰۵) نیز نشان داد که در اثر پوشش‌دهی میزان L^* در نمونه‌ها کاهش ولی میزان a^* و b^* افزایش می‌یابد. نتایج نشان داد که به‌طورکلی نمونه‌های پوشش داده شده تیره‌تر، قرمزتر و زردتر از نمونه شاهد هستند. Lung Chou و همکاران (۲۰۰۸) نیز به نتایج مشابهی دست یافتند. در میان پوشش‌ها، بیشترین ثبات رنگی در پوشش سل‌ژل تترا اتوکسی سیلان + پوشش پلی‌اورتان (TPS) مشاهده شد. تغییر رنگ چوب در اثر هوازندگی وابسته به میزان تغییرات گروه‌های کربونیل در لیگنین می‌باشد (Tzen Chang & Lung Chou, 2000; Ting; Chang *et al.*, 2002). استفاده از پوشش‌های سل‌ژل توانست میزان تغییر رنگ پوشش را در اثر هوازندگی کاهش دهد. Fufa و همکاران (۲۰۱۲) نیز نشان دادند که با اضافه کردن نانو ذرات می‌توان میزان تغییر رنگ پوشش‌ها را در اثر هوازندگی به مقدار زیادی کاهش داد. همچنین با توجه به داده‌های C^* و h^* می‌توان نتیجه‌گیری کرد که از میزان شفافیت و فام رنگی نمونه‌ها در اثر پوشش‌دهی و هوازندگی کاسته شده و به کدزی نزدیک‌تر شده‌اند و رنگ پوشش‌ها از حالت زردی به قرمزی نزدیک‌تر شده است (Custodi & Eusebio, 2006; Pandey, 2005). در میان پوشش‌های فاقد سل‌ژل، پوشش پلی‌اورتان (PS) بیشترین مقاومت چسبندگی را از خود نشان داد. عملکرد بهتر پوشش پلی‌اورتان به دلیل ماهیت شیمیایی و نفوذ بیشتر آن به داخل چوب و خواص الاستیکی آن است (Gholamiyan *et al.*, 2016). همچنین، فرایند سل‌ژل موجب بهبود مقاومت چسبندگی پوشش‌های آلکیدی و پلی‌اورتان شد. تحقیقات Mills و همکاران (۲۰۱۲) نیز نشان داد که استفاده از نانو ذرات سیلیکا می‌تواند باعث افزایش مقاومت چسبندگی پوشش‌ها گردد. در این میان، پوشش‌های سل‌ژل TPS مقاومت بالاتری را نسبت به پوشش‌های دیگر سبب شدند. پس از هوازندگی، مقاومت چسبندگی همه پوشش‌ها کاهش یافت. Williams و همکاران (۱۹۸۷)، Akhtarkhavari (۲۰۰۰) و Sonmez و همکاران

- 429-437.
- Ghofrani, M., Moradi, M. and Khojasteh, KH. 2016a. Investigation on the effect of different methods of applying transparent coatings on adhesion strength of coating in wooden surfaces. *Iranian Journal of Wood and Paper Science Research*, 31(2): 248-260.
- Ghofrani, M., Samadi, E. and Khojasteh, KH. 2016b. Heat treatment of wood and the investigation of its effect on surface wettability and adhesion strength of coating. *Iranian Journal of Wood and Paper Science Research*, 31 (2): 363-373.
- Kasiraiha, M. and Rezai, F., 2009. Weathering of paint and coating. Anjoman khordagi Iran publish. 180p.
- Christine, R., Jamsa, S., mahlberg, R., Mannila, J., Nikkola, J., wang, S. and Peltonen, J. 2010. Advanced wood products with nanoengineered surfaces. *International Conference on Nanotechnology for the Forest Products Industry*. Otaniemi, Espoo, Finland. 27-29 September. 169-171.
- Lung Chou, P., Ting Chang, H., Feng Yeh, T. and Tzen Chang, S., 2008. Characterizing the conservation effect of clear coatings on photodegradation of wood. *Bioresource Technology*, 99: 1073-1079.
- Mills, D.J., Jamali, S.S. and Paprocka, K., 2012. Investigation into the effect of nano-silica on the protective properties of polyurethane coatings. *Surface & Coatings Technology*, 209: 137-142.
- Mittal, KL., 1995. Commentary, Adhesion measurement of films and coatings, VSP, Utrecht, Netherlands, 1-13.
- Nazerian, M., 2012. Protective coatings - decorative and wood products. Jahad daneshgahi publish, 640p.
- Nelson, GL., 1995. Adhesion, Chapter 44, Paint and Coating Testing Manual, ASTM Special Technical Publication, Philadelphia, PA, 513-523.
- Ozdemir, T. and Hiziroglu, S., 2007. Evaluation of surface quality and adhesion strength of treated solid wood, *Journal of Materials Processing Technology*, 186: 311-314.
- Pandey, K., 2005. Study of the effect of photo-irradiation on the surface chemistry of wood. *Polymer Degradation and Stability*, 90: 9-20.
- Perera, D.Y., 1996. On Adhesion and Stress in Organic Coating. *Progress in Organic Coatings*, 28, 21.
- Sonmez, A., Budakci, M. and Bayram, M., 2009. Effect of wood moisture content on adhesion of varnish coatings. *Scientific Research and Essay*, 4 (12):1432-1437.
- Ting Chang, H., Feng Yeh, T. and Tzen Chang, S., 2002. Comparisons of chemical characteristic variations for photodegraded softwood and hardwood with/without polyurethane clear coatings. نیز به نتایج مشابهی دست یافتند. در میان پوشش‌ها، چسبندگی پوشش سل ژل (TPS) کمتر تحت تأثیر هوازدگی قرار گرفت. بنابراین پیشنهاد می‌شود در تحقیقات آینده، تأثیر استفاده از فرایندهای نوین پوشش‌دهی مانند پلاسما و پوشش‌دهی الکتریکی بر کیفیت پوشش‌دهی بر سطح چوب مورد ارزیابی قرار گیرد.
- سپاسگزاری**
- نویسندگان بر خود لازم می‌دانند از حمایت‌های مالی صندوق حمایت از پژوهشگران و فناوران کشور و نیز قطب علمی مدیریت کاربردی گونه‌های چوبی تندرشد تشکر و قدردانی نمایند.
- منابع مورد استفاده**
- Akhtarkhavari, A., 2000. Adhesion and durability of latex paint on wood fiber reinforced polyethylene. A thesis of M.S, university of Toronto, department of chemical engineering.
- Custodio, J.E. and Eusebio, M.I., 2006. Waterborne acrylic varnishes durability on wood surfaces for exterior exposure. *Progress in Organic Coatings*, 56: 59-67.
- De Meijer, M. and Militz, H., 1998. Wet adhesion measurements of wood coatings. *Holz als Roh- und Werkstoff*. 56: 306.
- De Meijer, M., 2002. Comparison between laboratory water permeability tests and wood moisture content of full-scale window frames, *Surface Coatings International Part B: Coatings Transactions*, 85 (2):131-137.
- Fufa, S., Jelle, B., Hovde, P. and Rørvik, P., 2012. Coated wooden claddings and the influence of nanoparticles on the weathering performance. *Progress in Organic Coatings*, 75: 72- 78.
- Gholamiyan, H., Tarmian, A., Doost Hosseini, K. and Azadfallah, M., 2011. The effect of nano particles and common furniture paints on water resistance behavior of poplar wood (*P.nigra*). *Iranian Scientific Association of Wood & Paper Industries*, 2(1): 16-26. (In Persian)
- Gholamiyan, H. Tarmian, A., Rangbar, Z., Abdulkhani, A., Azadfallah, M and Mai, C. 2016. Silane nanofilm formation by sol-gel processes for promoting adhesion of waterborne and solvent-borne coatings to wood surface. *Holzforschung*. 70(5):

- Tzen Chang, S. and Lung Chou, P., 2000. Photo discoloration inhibition of wood coated with UV-curable acrylic clear coatings and its elucidation. *Polymer Degradation and Stability*, 69: 355-360.
- Unger, B., Bucker, M., Reinsch, S. and Hubert, T., 2012. Chemical aspects of wood modification by sol-gel-derived silica. *Wood Science and Technology*, 47: 83-104.
- Williams, R., Winandy, J. and Feist, C., 1987. Paint Adhesion to Weathered Wood. *Journal of Coatings Technology*. 59. 749. 43- 49.
- Xie, Y., Krause, A., Militz, H. and Mai, C., 2006. Coating performance of finishes on wood modified with an N-methylol compound. *Progress in Organic Coatings*, 57: 291-300.
- Polymer Degradation and Stability*, 77: 129-135.
- Tshabalala, M. A. and Gangstad, J. E., 2003. Accelerated weathering of wood surfaces coated with multifunctional alkoxy silanes by sol-gel deposition. *Journal of Coatings Technology*, 75(943): 37-43.
- Tshabalala, M. A., Kingshott, P., VanLandingham, M. R. and Plackett, D., 2003. Surface chemistry and moisture sorption properties of wood coated with multifunctional alkoxy silanes by sol-gel process. *Journal of Applied Polymer Science*, 88: 2828-2841.
- Tshabalala, M. and Sung, L.p. 2007. Wood Surface Modification by In-situ Sol-gel Deposition of Hybrid Inorganic-Organic Thin Films. *Journal of Coatings Technology and Research*, 4 (4): 483-490.

Improvement of adhesion strength of polyurethane and alkyd coatings using sol-gel method nano-silane wood surface modification

H. Gholamiyan¹, A. Tarmian^{2*} and A. Abdulkhani³

1- Assistant Professor, Department of Wood and Paper Science & Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran

2*-Corresponding author Associate Professor, Department of Wood and Paper Science & Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran, Email: tarmian@ut.ac.ir

3- Associate Professor, Department of Wood and Paper Science & Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran

Received: Oct., 2016

Accepted: July, 2017

Abstract

In present study, the improvement of adhesion strength of polyurethane and alkyd coatings on the poplar wood (*Populus nigra*) by nano-silane coating using sol-gel method for outdoor application is investigated. For this purpose, the boards with the dimensions of $15 \times 10 \times 2$ mm were prepared according to EN 927-5. The surfaces of wood specimens were modified with Tetraethoxysilane (T) sol-gel material and then, solvent-borne alkyd (AS) and solvent-borne polyurethane (PS) coatings were applied. The coated samples were placed outdoor on a platform facing south and with a slope of 36° for 8 months according to ISO 877 standard. In order to characterize the quality of the coatings, colorimetric, tensile adhesion (Pull off), scratch adhesion (Cross cut) and ATR-FTIR tests were performed before and after weathering. The ATR-FTIR analysis demonstrated that the wood surface was covered with silicon oxides (SiO_2) attached to hydrocarbon chains. As a result of wood surface modification by sol-gel, the color and adhesion strength of polyurethane and alkyd coatings were less affected by weathering. The highest tensile and scratch adhesions were found for the combined sol-gel and polyurethane coatings.

Keywords: Sol-gel, alkyd and polyurethane coating, adhesion, weathering.