

## بررسی تأثیر نانوذرات دی‌اکسید سریم بر خواص فیزیکی پوشش شفاف پلی‌یورتانی

اکبر مستوری<sup>۱</sup>  
محمد آزاد فلاح<sup>۲\*</sup>  
اصغر طارمیان<sup>۳</sup>  
داوود افهامی سیسی<sup>۴</sup>

<sup>۱</sup> دانشجوی کارشناسی ارشد گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

<sup>۲</sup> استادیار گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

<sup>۳</sup> دانشیار گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

<sup>۴</sup> استادیار گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

مسئول مکاتبات:

[adfallah@ut.ac.ir](mailto:adfallah@ut.ac.ir)

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۱۲/۲۳

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۰۵/۲۰

### چکیده

در این مطالعه تأثیر نانوذرات دی‌اکسید سریم ( $CeO_2$ ) و اثرات ترکیبی آن به همراه نانو سیلیس جهت بهبود خواص فیزیکی پوشش شفاف پلی‌یورتان بر روی چوب اصلاح حرارتی شده گونه نوئل (*Picea abies*) مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور فرمولاسیونی از پوشش‌های پلی‌یورتانی حاوی مقادیر مختلف از نانوذرات پس از آماده‌سازی بر روی سطح چوب اصلاح حرارتی اعمال شدند. حضور نانوذرات در ساختار پوشش نانو کامپوزیتی پلی‌یورتانی با طیف‌بینی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) تأیید شد. سپس جهت بررسی اثرات نانوذرات بر کیفیت پوشش، خواص چسبندگی، زبری سطح و سختی مورد ارزیابی قرار گرفتند. نتایج نشان داد که استفاده از دی‌اکسید سریم با کاهش زبری و افزایش مقاومت به چسبندگی، خواص سطحی پوشش پلی‌یورتان بر روی چوب اصلاح حرارتی شده را بهبود داد. علاوه بر آن سختی پوشش پلی‌یورتان در حضور دی‌اکسید سریم افزایش یافت. همچنین نانو سیلیس همراه با دی‌اکسید سریم در زمینه پلیمری، عملکرد چسبندگی و زبری پوشش‌های نانو کامپوزیتی را تقویت کرد.

**واژگان کلیدی:** نانوذرات، پوشش پلی‌یورتانی، چسبندگی، سختی، زبری سطح.

### مقدمه

تیمار حرارتی یکی از روش‌های اصلاحی پیشنهاد شده برای بهبود ثبات ابعاد و دوام چوب، بدون استفاده از مواد شیمیایی بوده و دوستدار محیط‌زیست است [۱ و ۲]. تیمار حرارتی باعث ثبات رنگ چوب طی هوازگی می‌شود [۳]، اما به‌تنهایی و بدون حفاظت تکمیلی قادر به حفاظت همه‌جانبه از اجزای سازنده چوب به‌ویژه لیگنین در مقابل اشعه ماوراءبنفش و شرایط جوی نیست [۴]. استفاده از پوشش‌های حفاظتی می‌تواند یکی از روش‌های مؤثر برای جبران ضعف این قبیل چوب‌ها باشد. برای این منظور پوشش‌های چوب باید از عملکرد مناسبی در شرایط

سرویس برخوردار باشند. به‌طور مثال در مقابل تخریب ناشی از عوامل جوی و رطوبت باید دارای مقاومت کافی باشند. از طرفی تیمار حرارتی مقاومت به چسبندگی پوشش‌های شفاف بر روی گونه‌های مختلف سوزنی‌برگ و پهن‌برگ را تحت تأثیر قرار می‌دهد [۵]. به همین دلیل از مواد جاذب فرابنفش آلی یا معدنی در ساختار پوشش‌ها استفاده می‌شود تا با حفظ ساختار آن به بهبود عملکرد آن کمک کنند. در اثر افزودن این مواد ممکن است سایر خواص فیزیکی و مکانیکی پوشش‌ها مانند چسبندگی، مقاومت به سایش، خراش و سختی نیز تحت تأثیر قرار گیرند [۶]. در تحقیقی Mills و همکاران (۲۰۱۲) تأثیر

شده می‌پردازد. همچنین در این تحقیق برای جلوگیری از افت چسبندگی پوشش بر روی گونه‌های نرم‌چوب<sup>۱</sup> و اثر تخریبی پلی ساکاریدها در دمای بالا، از نمونه اصلاح حرارتی شده در دمای ۱۸۵ درجه سانتی‌گراد که از لحاظ تغییرات ظاهری و بهبود ثبات ابعاد به استاندارد ترمو<sup>۲</sup> S معروف است استفاده شد.

## مواد و روش‌ها

### مواد

در این پژوهش از چوب اصلاح حرارتی شده گونه نوئل (*Picea abies*) با جرم مخصوص خشک ۰/۳۸ گرم بر سانتی‌متر مکعب استفاده شد. فرایند اصلاح حرارتی و تولید فراورده ترمووود در دمای ۱۸۵ درجه سانتی‌گراد و طی پروسه تولید ترمووود نوع S انجام شد. نمونه‌های اصلاح حرارتی شده بعد از برش در شرایط رطوبت نسبی ۶۵ درصد و دمای ۲۳ درجه سانتی‌گراد متعادل‌سازی شدند. میانگین رطوبت نمونه‌ها حدود ۶ درصد اندازه‌گیری شد. در نهایت نمونه‌های سالم و بدون گره، چوب واکنشی، پوسیدگی و غیره بعد از اعمال پوشش به ابعاد نهایی ۱۰×۸×۲ (L×T×R) سانتی‌متر جهت ساخت آزمون‌های ماسی برش خوردند.

از پوشش پلی‌یورتان دوجزئی پایه حلال محصول شرکت پارس اشن برای پوشش‌دهی سطح نمونه‌ها استفاده شد. پوشش پلی‌یورتان از دو جزء رزین پلی‌ال و سخت‌کننده ایزوسیانات تشکیل شده است (جدول ۱). تینر مخصوص رزین پلی‌یورتان با کد تجاری TP10 به میزان ده درصد رزین پلی‌ال جهت رقیق‌سازی مصرف شد. نانو دی‌اکسید سریم از شرکت US Reserch Nanomaterials, (3302 twig leaflane, Hoston, TX77084, USA) Inc ساخت کشور آمریکا استفاده شد. مشخصات مربوط به نانوذرات در جدول ۲ نمایش داده شده است.

### آماده‌سازی پوشش نانو کامپوزیتی

ترکیب زمینه پلیمری پلی‌یورتان با توجه به نسبت‌های اختلاطی اجزای ذکرشده در جدول شماره ۱ ساخته شد.

استفاده از نانو ذرات سیلیکا را بر روی بهبود خواص پوشش پلی‌یورتان بررسی نمودند. نتایج این تحقیق نشان داد که با اضافه کردن نانو ذرات به پوشش، خواص مکانیکی آن بهبود می‌یابد [۷]. برخی از نانو ذرات در صورتی که به صورت یکنواخت در پوشش پراکنده شده و یک پراکنه پایدار تشکیل دهند، این قابلیت را دارند که ویژگی‌هایی مانند چسبندگی، پایداری در مقابل رطوبت، سایش و سختی همین‌طور مقاومت در برابر عوامل جوی را به نحو چشم‌گیری بهبود دهند [۸ و ۹]. در این خصوص Saadat-Monfared و همکاران (۲۰۱۴) طی تحقیقاتی نشان دادند که نانو دی‌اکسید سریم (سریا) واردشده در ساختار پوشش پلی‌یورتان شفاف با پراکنش مناسب، به صورت مؤثرتری اشعه UV را جذب می‌کند. علاوه بر این خصوصیات مکانیکی پوشش‌های پلی‌یورتانی (سختی، مقاومت به خراش) به صورت قابل‌ملاحظه‌ای در حضور دی‌اکسید سریم بهبود می‌یابد [۱۰]. تأثیر افزودن نانوذرات سیلیکا و آلومینا با غلظت ۲،۱ و ۳ درصد در فرمولاسیون پوشش‌های پلی‌یورتان پایه آب پس از اعمال بر روی چوب توسط Sow و همکاران (۲۰۱۱) بررسی شد. نتایج این تحقیق حاکی از آن بود که میزان چسبندگی پوشش پلی‌یورتان در حضور نانوذرات افزایش یافت اما غلظت‌های پایین نانوذرات به دلیل عدم کلوخه‌ای شدن نتایج بهتری از چسبندگی را نسبت به نمونه‌های بدون نانوذرات نشان دادند [۱۱]. به‌طورکلی نانو ذرات متفاوتی در زمینه بهبود خواص پوشش‌ها مورد توجه می‌باشند. در این میان اثرات نانو سریا (دی‌اکسید سریم) و خواص ترکیبی نانوذرات اخیراً به دلیل خواص فراگیر نوری و مکانیکی به‌طور گسترده در حال بررسی است؛ اما با این وجود تحقیقات زیادی در زمینه بهبود خواص چسبندگی و زبری پوشش پلی‌یورتان در حضور نانو دی‌اکسید سریم صورت نگرفته است. زبری سطح یکی از فاکتورهای مهم بر میزان چسبندگی سطح است [۱۲]. به همین جهت با توجه به اهمیت تأثیر عوامل مؤثر بر بهبود چسبندگی و خواص سطحی پوشش پلی‌یورتان، مطالعه حاضر به بررسی تأثیر نانوذرات دی‌اکسید سریم و اثرات ترکیبی آن با سیلیس بر بهبود چسبندگی و خواص سطحی پوشش پلی‌یورتان بر روی چوب اصلاح حرارتی

<sup>1</sup> Softwood

<sup>2</sup> Stability

جدول ۱- مشخصات مواد مورد استفاده در ساخت زمینه پلیمری (شرکت پارس اشن)

مواد سازنده	کد تجاری	نسبت اختلاط وزنی (%)	ماده جامد (%)
پلی ال	PGL 95	۶۷	۵۰
ایزوسیانات	HPL 10	۳۳	

جدول ۲- مشخصات نانوذرات استفاده شده در زمینه پلیمری (US Reserch Nanomaterials, Inc)

نانوذره	اندازه ذرات (nm)	خلوص (%)	دانسیته واقعی (g/cm <sup>3</sup> )	سطح ویژه (m <sup>2</sup> /gr)
CeO <sub>2</sub>	۳۰-۱۰	۹۹/۹۷	۷/۱۳۲	۵۰-۳۰
SiO <sub>2</sub>	۲۰-۱۵	۹۹/۵	۲/۴	۶۴۰

### پرداخت سطح و پوشش دهی

پس از ماشین کاری و برش، جهت یکنواخت سازی و از بین بردن ناهمواری های سطح، عملیات پرداخت و سنباده زنی انجام شد. مراحل پرداخت به ترتیب با ۳ درجه سنباده ۱۲۰، ۱۸۰ و در نهایت سنباده نرم ۲۲۰ با استفاده از سنباده لرزان برقی صورت پذیرفت. برای افزایش دقت و یکنواختی پوشش دهی عملیات برش در دو مرحله انجام گرفت. مرحله اول بعد از متعادل سازی رطوبت بر روی ابعاد تقریبی و برش ابعاد نهایی بعد از اعمال پوشش دهی انجام گرفت. پوشش دهی با دستگاه فیلم کش چهار طرفه<sup>۱</sup> با حداکثر ضخامت تر ۲۰۰ میکرومتر و عرض ده سانتی متر (عرض مفید پوشش دهی ۸ سانتی متر) بر روی سطح مماسی نمونه ها انجام شد. برای این کار پوشش حفاظتی بعد از آماده سازی به صورت دقیق بر روی نمونه ها اعمال شد. برای دستیابی به ضخامت مناسبی از پوشش بر روی نمونه ها، پوشش دهی در دو مرحله تکرار شد. ابتدا پوششی با ضخامت فیلم تر ۱۰۰ میکرومتر و سپس پوششی با ضخامت ۱۵۰ میکرومتر بر روی نمونه ها اعمال شد. فاصله بین دو پوشش دهی متوالی با توجه به حداقل زمان لازم برای خشک شدن سطحی (۱ تا ۱/۵ ساعت) بنا به دستورالعمل کارخانه سازنده، حدود یک ساعت تنظیم شد. برای جلوگیری از عدم پیوستگی لایه های پوشش و کاهش خواص چسبندگی از فواصل خیلی طولانی بین پوشش دهی دومی اجتناب شد.

سپس پوشش های مختلف حفاظتی با غلظت های (۰/۲۵ و ۰/۵) درصد از دی اکسید سربیم و اثرات ترکیبی این غلظت ها با ۲ درصد نانو سیلیس تهیه شدند. با توجه به این که بخش دی ایزوسیانات (به عنوان هاردنر) رقیق تر از جزء پلی ال رزین پلی یورتان بود؛ لذا برای دستیابی به یک پراکنش و توزیع مناسب، نانو ذرات ابتدا در جزء هاردنر و حلال پراکنده و در نهایت محلول و سوسپانسیون شامل نانو ذرات به جزء پلی ال اضافه شدند. برای این کار ابتدا مقدار درصد های مشخص شده از نانو ذرات با جزء هاردنر و تینر مخلوط شده به مدت ۲۰ دقیقه در ظرف دربسته با همزن مغناطیسی با دور ۱۰۰۰ RPM هم زده شد. سپس نانوذرات دیسپرس (پراکنده) شده در جزء ایزوسیانات با پلی ال ترکیب شد و در نهایت به منظور پراکنش مناسب ترکیب اجزای سازنده، پوشش حفاظتی نهایی به کمک همزن مغناطیسی به مدت ۱۰ دقیقه مجدد هم زده شدند. ضمناً با استفاده از فویل آلومینیومی از تبخیر مواد در حین پروسه اصلاح ممانعت به عمل آمد. پس از اتمام این مرحله پوشش حفاظتی به مدت چند دقیقه توسط حمام اولتراسونیک مدل Labsonic LBS 1 - H3 توسط امواج فراصوتی به منظور حذف حباب داخل رزین و توزیع مناسب نانوذرات در زمینه پلیمری عمل آوری شد. سپس پوشش نهایی به محل مناسب و بدون گردوغبار جهت اعمال بر روی چوب های آزمایشی پرداخت شده منتقل شد.

<sup>۱</sup> Four-sided Applicator

۴۰۰X با اعمال ۲ گرم نیرو<sup>۵</sup> در شرایط محیطی ۵۵٪ رطوبت نسبی و دمای ۲۲ درجه سانتی‌گراد مطابق استاندارد ASTM E92 - 16 انجام گرفت. فرورونده بکار رفته در این روش، الماس هرمی با قاعده‌ی مربع شکل است که سطوح مقابل آن با زاویه ۱۳۶ درجه به یکدیگر می‌رسند (شکل ۱). مقدار سختی پوشش‌های نانوکامپوزیتی پس از آزمایش توسط رابطه ۱ به دست می‌آید.

$$HV = \frac{F}{A} \approx 1.8544F/d^2 \left[ \frac{kgf}{mm^2} \right] \quad (1) \text{ رابطه}$$

در رابطه ۱، F برابر با نیرو؛ A برابر با مساحت سطح اثر دائمی؛ و d برابر با قطر اثر فرورونده در سطح نمونه است.

### اندازه‌گیری زبری سطح

از دستگاه زبری‌سنج مدل SJ-201P ساخت شرکت Mitutoyo کشور ژاپن برای اندازه‌گیری کیفیت زبری سطح نمونه‌ها استفاده شد. مکانیسم کار این دستگاه به این صورت است که داری دو قسمت ثابت و متحرک است. قسمت ثابت، شامل صفحه نمایش و دیگر اجزای دستگاه است. قسمت متحرک دستگاه بخش سنسور قرار دارد که برای هر بار محاسبه زبری، مسافت ۱ سانتی‌متر را با سرعت ۵/۰ mm/s طی نموده و نتیجه را نمایش می‌دهد. از پارامتر میانگین زبری (Ra) و زبری میانگین ارتفاع قله به دره (Rz) برای ارزیابی تأثیر نانوذرات بر کیفیت سطح پوشش نانوکامپوزیتی استفاده شد.

### مطالعات میکروسکوپ فلورسنت

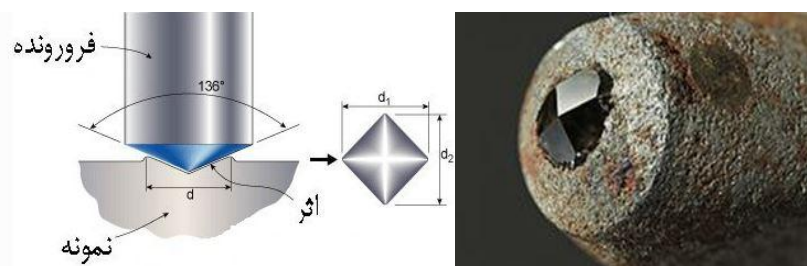
برای اندازه‌گیری ضخامت فیلم پوشش و بررسی عمق نفوذ پوشش پلی‌یورتان در بافت چوب از دستگاه میکروسکوپ فلورسنت مدل EURKAM5/0 ساخت کشور ایتالیا استفاده شد. برای این منظور از رنگینه<sup>۱</sup> فلورسنت (طول موج ۵۴۰ نانومتر) رودامین جهت شناسایی پوشش توسط میکروسکوپ فلورسنت استفاده شد.

### اندازه‌گیری مقاومت به چسبندگی

چسبندگی پوشش‌های نانوکامپوزیتی پلی‌یورتانی طبق استاندارد ASTM 4541 و با دستگاه آزمون چسبندگی کششی<sup>۲</sup> ساخت کشور آمریکا و با سرعت کشش ۰/۳ مگاپاسگال بر ثانیه انجام شد. در این روش ابتدا یک صفحه نازک فلزی به اسم دالی<sup>۳</sup>، به قطر ۲۰ میلی‌متر با چسب مخصوص اپوکسی دوجزئی به سطح پوشش مورد آزمایش محکم چسبانده شد. سپس بعد از ۴۸ ساعت مقاومت چسبندگی به روش پول آف اندازه‌گیری شد. طی این عمل نیروی کششی وارده بر پوشش آنقدر اضافه می‌شود تا صفحه دالی به همراه پوشش زیرین آن از سطح پایه جدا شود. در این زمان حداکثر نیروی وارد بر صفحه در آخرین لحظه معیار محاسبات قرار می‌گیرد.

### اندازه‌گیری سختی نانو پوشش‌ها

سختی پوشش‌های نانوکامپوزیتی با دستگاه میکروسختی سنج ویکرز<sup>۴</sup> مدل MVK-H21 با بزرگنمایی



شکل ۱- میکروسختی سنج ویکرز (سمت راست، فرورونده - سمت چپ، شکل نوک فرورونده و رد اثر)

<sup>1</sup> Dye

<sup>2</sup> Pull Off

<sup>3</sup> Dolly

<sup>4</sup> Vickers Microhardness

<sup>5</sup> Gram-force

علی‌رغم تأیید تشکیل فیلم پوشش در سطح چوب، نفوذ مشخصی از پوشش به داخل بافت چوب به‌خصوص در ناحیه متراکم چوب پایان مشاهده نمی‌شود. این وضعیت را می‌توان به وزن مولکولی بالای پلی‌یورتان و ویسکوزیته نسبتاً زیاد پوشش در حین اعمال نسبت داد. علاوه بر این ایجاد تغییرات مورفولوژیکی احتمالی در ساختار تراکئیدها مثل بسته شدن منافذ و کلاپس در حین تیمار حرارتی می‌تواند این وضعیت را تشدید نماید. با این وجود در قسمت چوب بهاره بررسی تصاویر میکروسکوپ فلئورسنتی حاکی از نفوذ پوشش پلی‌یورتان در دو لایه سلول سطح بود که نشان از نفوذ بیشتر پوشش در سلول‌هایی با قطر زیاد و فراخ چوب آغاز در مقایسه با چوب پایان است [۱۳].

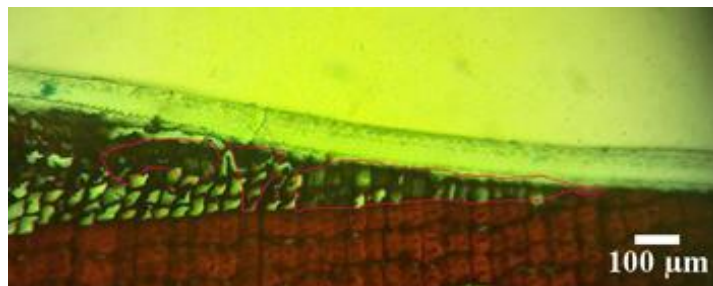
### طیف بینی پراش انرژی پرتو ایکس

از طیف‌بینی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS)<sup>۱</sup> مدل Mira 3-XMU، برای شناسایی عناصر و بررسی وجود نانو ذرات در زمینه پلیمری پوشش‌های نانوکامپوزیتی استفاده شد.

### نتایج و بحث

#### مطالعات میکروسکوپ فلئورسنتی

نتایج ارزیابی تصاویر میکروسکوپی حاصل از مقطع عرضی چوب نوئل حاکی از تشکیل فیلم پوشش با ضخامت  $6 \pm 85$  میکرومتر بر سطح چوب گونه نوئل بود. مطابق با تصاویر میکروسکوپ نوری فلئورسنت (شکل ۲)

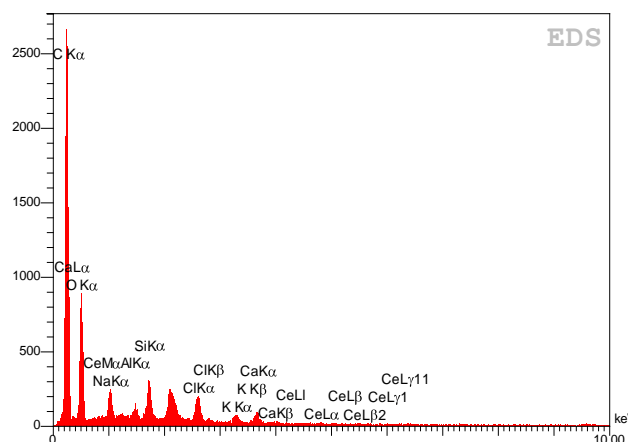


شکل ۲- تصویر میکروسکوپ نوری فلئورسنت از مقطع عرضی چوب اصلاح حرارتی شده نوئل با پوشش پلی‌یورتان (بزرگنمایی 10x)

گزارش شده است. آنالیز پراش پرتو ایکس و حضور پیک‌های مربوطه وجود نانو ذرات سربا و سیلیکا را در زمینه پلیمری پوشش پلی‌یورتان را تأیید کرد.

#### آنالیز EDS

نتایج طیف بینی EDS مربوط به پوشش نانوکامپوزیتی ترکیبی حاوی دی‌اکسید سربیم و سیلیس در شکل ۳



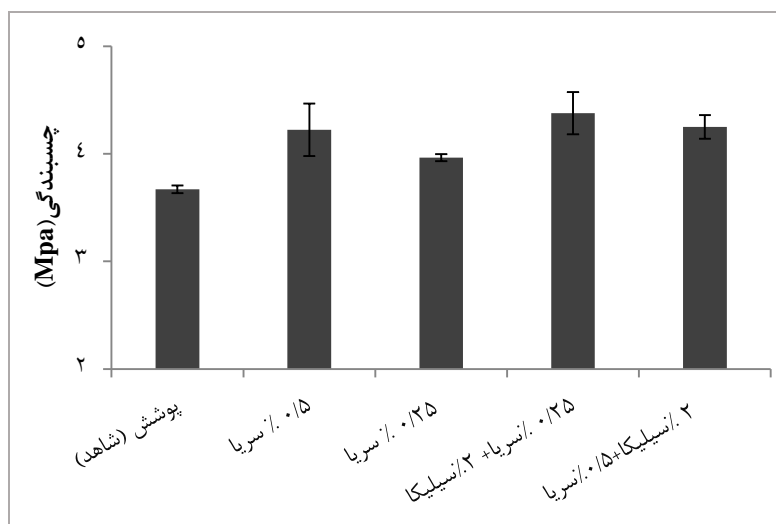
شکل ۳- طیف EDS از سطح پوشش نانوکامپوزیتی ترکیبی (۵/۰ درصد سربیم، ۲ درصد سیلیس)

<sup>۱</sup> - Energy-dispersive X-ray Spectroscopy

## مقاومت به چسبندگی

نتایج آزمون تعیین مقاومت چسبندگی نشان داد که پوشش‌های کامپوزیتی در مقایسه با نمونه شاهد از میزان چسبندگی خوبی برخوردار بودند. با توجه به شکل ۴ نتایج حاکی از آن بود که نانوذرات دی‌اکسید سربیم مقاومت به

چسبندگی پوشش را افزایش دادند. به‌طوری‌که پوشش نانوکامپوزیتی ترکیبی حاوی ۰/۲۵ درصد سربیم همراه با ۲ درصد سیلیس مقاومت به چسبندگی پوشش پلی‌یورتان را به مقدار ۱۹ درصد افزایش داد.



شکل ۴- مقاومت به چسبندگی پوشش‌های نانو کامپوزیتی حاوی نانوذرات سربیم و ذرات سیلیس بر روی چوب اصلاح حرارتی شده نوئل

درواقع بهبود چسبندگی پوشش‌های کامپوزیتی با افزایش غلظت دی‌اکسید سربیم، به نظر حاکی از عدم کلوخه‌ای شدن دی‌اکسید سربیم و عملکرد بهتر آن در غلظت‌های بالاست. تحقیقات نشان دادند که همبستگی زیادی بین سطح شکست و مقاومت به چسبندگی پوشش وجود دارد. به‌طوری‌که با افزایش مقاومت چسبندگی پوشش به سطح چوب، سطح شکست رخ داده در چوب نیز افزایش می‌یابد [۱۴]. لذا در گونه‌های با دانسیته پایین از جمله سوزنی‌برگان به دلیل اتصال ضعیف الیاف سطحی، احتمال شکست این گونه‌ها در اثر چسبندگی به مراتب بیشتر می‌شود. تحقیقات Akyildiz و Kesik (۲۰۱۵) نشان داد که بیشترین میزان چسبندگی مربوط به گونه‌های با دانسیته بالا و پهن برگان بود در حالی که سوزنی‌برگان مقاومت چسبندگی کمتری داشتند [۵]. علاوه بر این مقاومت بالای چسبندگی زمینه پلیمری احتمال سطح شکست را افزایش می‌دهد. همان‌طوری‌که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، سطح شکست بالاتر پوشش‌های نانو

افزودن ۰/۵ درصد دی‌اکسید سربیم مقاومت چسبندگی پوشش را ۱۵ درصد افزایش داد. این در حالی است استفاده از ۰/۲۵ درصد دی‌اکسید سربیم نیز عملکرد بهتری نسبت به پوشش خالص پلی‌یورتانی نشان داد. با توجه به نتایج آزمون چسبندگی مقاومت به چسبندگی پوشش پلی‌یورتان در حضور نانو ذرات دی‌اکسید سربیم بهبود یافت. این در حالی است که افزودن ۲ درصد نانو سیلیس به زمینه پلیمری همراه با دی‌اکسید سربیم عملکرد چسبندگی را دوچندان کرد. تحقیقات Sow و همکاران (۲۰۱۱) نیز حاکی از بهبود چسبندگی پوشش پلی‌یورتان در حضور نانو سیلیس و سیلیکا بود؛ همچنین آن‌ها بیان کردند که استفاده از غلظت‌های بالای سیلیکا به دلیل سطح ویژه بالا و احتمال کلوخه‌ای شدن مقاومت به چسبندگی را کاهش می‌دهد؛ اما استفاده از ۱ درصد سیلیس در صورت پراکنش مناسب خاصیت چسبندگی را افزایش می‌دهد [۱۱]. با افزایش غلظت دی‌اکسید سربیم کاهشی در خواص چسبندگی پوشش مشاهده نشد.

مقاومت چسبندگی پوشش پلی‌یورتان به سطح چوب را افزایش داد.

کامپوزیتی در مقایسه با پوشش خالص پلی‌یورتان تأییدکننده عملکرد خوب نانوذرات است. همچنین استفاده از دی‌اکسید سریم همراه با سیلیس در زمینه پلیمری



شکل ۵- سطح شکست پوشش‌های نانوکامپوزیتی حاوی ۰/۵ درصد سریم (۳)، ۰/۲۵ درصد سربا همراه با ۲ درصد سیلیس (۲) و پوشش بدون نانوذره (۱) در اثر آزمون چسبندگی کششی

شد. مطابقت نتایج پارامترهای زبری نشان‌دهنده تأثیر مثبت نانو ذرات بر بهبود زبری سطح بود. با توجه به نتایج فاکتور زبری Rz، بیشترین میانگین اختلاف ارتفاع به دره مربوط به پوشش خالص پلی‌یورتان بود. تحقیقات Labbani و همکاران (۲۰۱۴) نشان داد که با افزایش غلظت نانو ذرات و کاهش میزان ماندگاری براقیت، زبری سطح بیشتر می‌شود. [۱۵]. در واقع هم‌بستگی خیلی زیادی بین ماندگاری براقیت و زبری سطح پوشش وجود دارد [۱۵ و ۱۶ و ۱۷]. تحقیقات Vlad-Cristea و همکاران (۲۰۱۲) حاکی از آن بود که استفاده از نانو اکسید روی و تیتانیوم به دلیل بهبود براقیت سطح در غلظت‌های بالا، میزان زبری سطح را قبل و بعد از شرایط کهنگی و هوازگی تسریع شده کاهش می‌دهد. همچنین تحقیقات آن‌ها بیان کردند که افزودن ۱ درصد سیلیکا به پوشش حاوی این نانوذرات از ناهمگنی سطح می‌کاهد [۱۷].

#### سختی پوشش‌ها

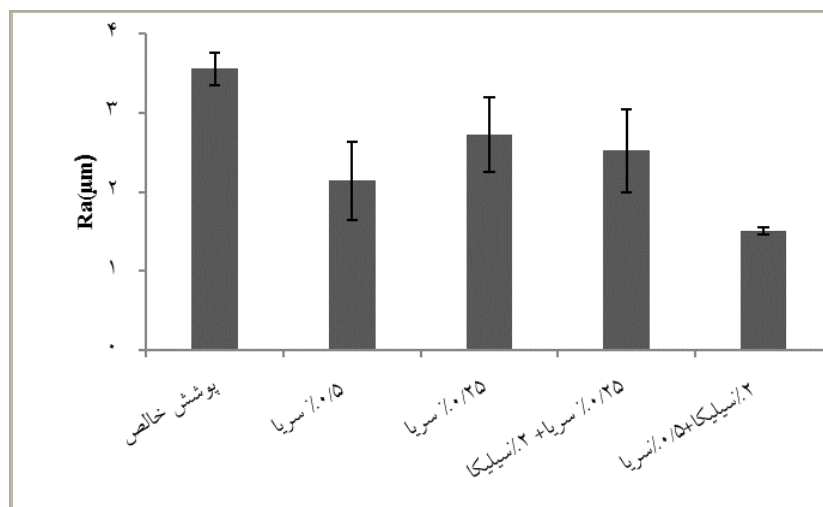
نتایج حاصل از بررسی سختی پوشش‌های نانوکامپوزیتی نشان داد که سختی همه پوشش‌های نانو کامپوزیتی در حضور نانوذرات اعمال شده بر روی چوب اصلاح حرارتی شده در مقایسه با پوشش شاهد بیشتر بود (شکل ۸). بیشترین میزان سختی با مقدار ۹/۷۵  $\text{kgf/mm}^2$  به ترتیب مربوط به پوشش کامپوزیتی ۰/۵ درصد دی‌اکسید سریم بود. به‌طوری‌که استفاده از ۰/۵

#### زبری سطح

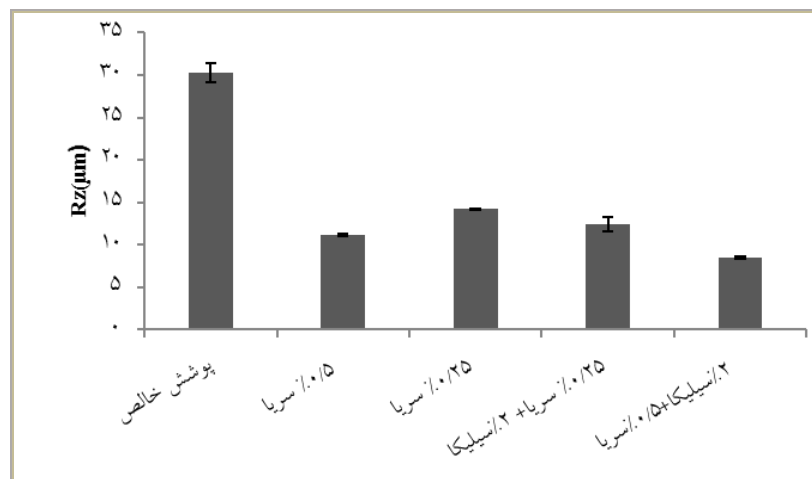
بررسی کیفیت سطح پوشش‌های کامپوزیتی در حضور نانوذرات دی‌اکسید سریم نشان داد که زبری سطح پوشش پلی‌یورتان در حضور نانو سربا کاهش یافت. به‌طوری‌که بیشترین زبری سطح مربوط به پوشش خالص پلی‌یورتان بود. نتایج مربوط به فاکتورهای Ra و Rz به‌عنوان پارامترهای زبری سطح به ترتیب در شکل‌های ۶ و ۷ نمایش داده شده است. مقایسه فاکتورهای زبری سطح پوشش‌های نانوکامپوزیتی و شاهد حاکی از زبری زیاد سطح پوشش خالص در مقایسه با پوشش‌های حاوی نانو ذرات است. با توجه به نتایج پارامترهای زبری وجود نانو سیلیس همراه با دی‌اکسید سریم باعث کاهش زبری سطح پوشش‌های کامپوزیتی و عملکرد بهتر پوشش پلی‌یورتان شد. به‌طوری‌که استفاده از ۰/۵ درصد دی‌اکسید سریم همراه با ۲ درصد سیلیس در زمینه پلیمری، میزان میانگین زبری سطح پوشش را به میزان ۵۸ درصد کاهش داد که این نشان‌دهنده اثر هم‌افزایی<sup>۱</sup> خوب نانو ذرات در راستای بهبود خواص فیزیکی و مکانیکی پوشش حفاظتی در غلظت‌های پایین است. مقایسه نتایج تیمارهای مختلف حاکی از عملکرد چشم‌گیر دی‌اکسید سریم در بهبود کیفیت سطح پوشش پلی‌یورتان بود. به‌طوری‌که افزایش غلظت دی‌اکسید سریم سبب کاهش بیشتر زبری سطح

<sup>1</sup> Synergistic

درصد دی اکسید سریم به میزان ۱۵ درصد سختی پوشش پلی یورتان را بهبود بخشید.



شکل ۶- تأثیر نانو ذرات سریم و ذرات سیلیکا بر فاکتور Ra زبری سطح پوشش پلی یورتان



شکل ۷- تأثیر نانو ذرات سریم و ذرات سیلیکا بر فاکتور Rz زبری سطح پوشش پلی یورتان

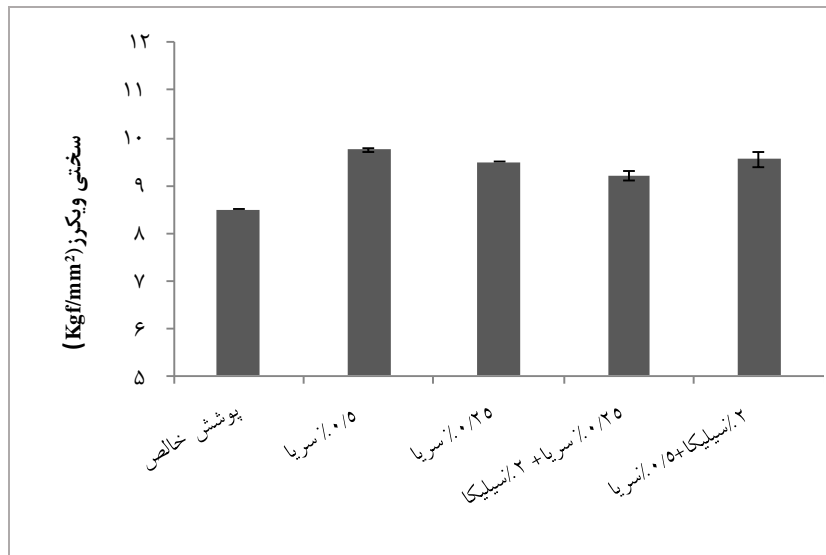
به مراتب بیشتر از نانو سیلیس بود. در واقع با توجه به شکل ۷ حضور دی اکسید سریم در زمین پلیمری پوشش پلی یورتان میزان سختی را افزایش داد. استفاده از نانو دی اکسید سریم باعث بهبود سختی پوشش های پلی یورتانی شد. نتایج تحقیق حاضر در تطابق با یافته های تحقیقات Mohseni و Saadat-Monfared (۲۰۱۴) است [۱۰]. مقایسه اثرات غلظت های مختلف دی اکسید سریم حاکی از بهبود عملکرد مقاومت به سختی پوشش پلی یورتان در حضور غلظت های بالای سریم بود. در

پوشش نانو کامپوزیتی ترکیبی حاوی ۰/۵ درصد دی اکسید سریم همراه با ۲ درصد سیلیس نیز مقاومت پوشش پلی یورتان را به میزان ۱۲ درصد افزایش داد؛ اما تیمارهای یگانه دی اکسید سریم نتایج بهتری را ارائه دادند. مقایسه پوشش های ترکیبی و پوشش شاهد حاکی از عدم تأثیر منفی بر میزان سختی پوشش ها در حضور ۲ درصد سیلیس بود؛ اما با مقایسه پوشش های ترکیبی و پوشش های خالص دی اکسید سریم می توان دریافت که تأثیر دی اکسید سریم بر بهبود سختی پوشش پلی یورتان



روی همراه با ۱ الی ۲ درصد وزنی نانو سیلیکا باعث بهبود قابل توجه مقاومت به سایش، مدول یانگ و سختی در پوشش تجاری آکرلیک پایه آب شده است [۱۹ و ۲۰]. در واقع نانو دی اکسید سریم با بهبود خصوصیات مکانیکی سطح (سختی، مقاومت به خراش) زمان سرویس دهی مفید چوب را افزایش می دهد.

پژوهشی مشابه Dehoke و همکاران (۲۰۱۲) نشان دادند که استفاده از ۰/۱ درصد نانو اکسید روی میزان سختی و خراش پوشش پلی یورتان را افزایش می دهد [۱۸]. با افزایش غلظت نانو دی اکسید سریم میزان سختی پوشش ها افزایش یافت. نتایج تحقیقات Cristea و همکاران (۲۰۱۱، ۲۰۱۲) نشان داد که نانو ذرات اکسید



شکل ۸- تأثیر نانو ذرات سربا و ذرات سیلیکا بر مقاومت به سختی پوشش پلی یورتان

پوشش خالص و یگانه پلی یورتان داشتند؛ اما بیشترین میزان سختی در پوشش کامپوزیتی حاوی تنها ۰/۵ درصد دی اکسید سریم حاصل شد. میزان زبری سطح پوشش های کامپوزیتی در حضور نانو ذرات بهبود یافت. به طوری که نتایج فاکتورهای زبری حاکی از کاهش زبری سطح پوشش نانو کامپوزیت های پلی یورتانی در حضور نانو ذرات بود. استفاده ترکیبی از نانو سیلیس به همراه دی اکسید سریم زبری سطح را کاهش داد. همچنین مقایسه تیمارهای مختلف و پارامترهای زبری بهبود زبری سطح را با افزایش غلظت دی اکسید سریم تأیید کرد. با توجه به نتایج می توان دریافت که استفاده از دی اکسید سریم با کاهش زبری، افزایش چسبندگی و سختی، خواص سطحی پوشش پلی یورتان بر روی چوب اصلاح حرارتی شده را بهبود داد. به دلیل ویسکوزیته بالا و وزن مولکولی بالای رزین پلی یورتان ناشی از تشکیل اتصالات عرضی اولیه، عمق نفوذ زیادی در قسمت چوب پایانی حاصل

## نتیجه گیری

در این مطالعه خواص پوشش شفاف پلی یورتان در حضور نانوذرات دی اکسید سریم (سربا) بر بهبود عملکرد چسبندگی، زبری سطح و سختی جهت استفاده در کاربردهای داخلی بر روی چوب اصلاح حرارتی شده مورد بررسی قرار گرفت. سطح شکست بیشتر در پوشش های نانو کامپوزیتی حاکی از مقاومت بالای چسبندگی این نوع پوشش ها بود به طوری که استفاده از نانو ذرات دی اکسید سریم سبب افزایش مقاومت به چسبندگی پوشش پلی یورتان شد. با افزایش غلظت دی اکسید سریم افزایش خاصیت چسبندگی حاصل شد. استفاده از سیلیس همراه با دی اکسید سریم خاصیت چسبندگی را بهبود داد. نانو دی اکسید سریم میزان سختی پوشش پلی یورتان را بهبود بخشید. با افزایش غلظت دی اکسید سریم سختی پوشش پلی یورتان افزایش یافت. پوشش های کامپوزیتی ترکیبی خواص بهتری از

ایکس (EDS) حضور نانوذرات را در زمینه پلیمری پوشش پلی‌یورتان را تأیید کرد.

نشد. با این وجود با توجه به مشاهدات در قسمت چوب آغاز نفوذ اندکی مشاهده شد. نتایج طیف سنجی پراش پرتو

## منابع

- [1] Kocaefe, D., Poncsak S, Dore G. and Younsi R., 2008b. Effect of heat treatment on the wettability of white ash and soft maple by water. *European Journal of Wood and Wood Products*, 66(5):355–361.
- [2] Mastouri, A., Tarmian, A., Agharafiee, E., Afshar, H., Mansouryar, I. and Rashedi, K., 2015. Investigation on physical and mechanical properties of poplar Thermowood, case study: Thermo-S produced by Afshar Group Co. First National Congress of wood and lignocellulosic products, May, 7931, University of Gonbad-e Qabus. (In Persian).
- [3] El Bakali, I., Yagi, S., Hamzah, M., George, B., Merlin, A. and Deglise, X., 2014. Influence of Thermal Treatment and Impregnation on the Durability of Wood Colour. *Jornal of forest product and industries*, 3(1): 42-49.
- [4] Nemetha, N., Tolvajb, L., Baka, M. and Alpar, T., 2016. Colour stability of oil-heat treated black locust and poplar wood during short-term UV radiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 329: 287–292.
- [5] Kesik, H.I. and Akyildiz. H.M., 2015. Effect of the heat threatment on the adhesion strength of water based wood varnishes. *Wood research*,60(6): 987-994.
- [6] Kanokwijitsilp, T., Traipermc, P., Osotchana,T. and Srikehrina, T., 2016. Development of abrasion resistance SiO<sub>2</sub> nanocomposite coating for teak wood. *Progress in Organic Coatings*, 93: 118–126.
- [7] 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.
- [8] Jonoobi. M., Rahamin, H. and rafieyan, F.,2015. Cellulose nanocrystal properties and their applications. *Iranian Journal of wood and paper industries*, 6(1):167-192. (In Persian).
- [9] Kaygin, B. and Akgun, E., 2009. A nano-technological product: An innovative varnish type for wooden surfaces. *Scientific Research and Essay*, 4 (1): 1-7.
- [10] Saadat-Monfared, A. and Mohseni, M., 2014. Polyurethane nano composite films containing nano-cerium oxide as UVabsorber; Part 2: Structural and mechanical studies upon UV exposure. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 441: 752– 757.
- [11] Sow, C., Riedl,B. and Blanchet, B., 2011. UV-waterborne polyurethane-acrylate nano composite coatings containing alumina and silica nanoparticles for wood: mechanical, optical, and thermal properties assessment. *Journal of Coatings Technology and Research*, 8 (2): 211–221.
- [12] Vitosyt, j., Ukvalberbergieno, k. and keturkisthe, g., 2012. Effects of Surface Roughness on Adhesion Strength of Coated Ash (*Fraxinus excelsior* L.) and Birch (*Betula* L.). *Wood. Journal of Materials Science*, 18(4):1392-1320.
- [13] Kollmann, F. F. P. and Cote, W. A., 1984. *Principles of wood science and technology*, Springer, Berlin.
- [14] Khojasteh Kosro, S., Ghofraniand, M. and Ganjaee Sari, M., 2015. The effect of adding zinc oxide nanoparticles on color change and adhesion strength of polyurethane coating on wood surfac. *Iranian Journal of Wood and Paper Science Research*, 30 (4):690-704.(In Persian).

- [15] Labbani Motlagha, A., Bastanib, S. and Hashemia, M M., 2014. Investigation of synergistic effect of nano sized Ag/TiO<sub>2</sub> particles on antibacterial, physical and mechanical properties of UV-curable clear coatings by experimental design. *Progress in Organic Coatings*, 77: 502–511.
- [16] Ramezanzadeh, B. and Mohseni, M., 2012. Preparation of sol-gel based nano-structured hybrid coatings: effects of combined precursor's mixtures on coatings morphological and mechanical properties. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, (64):232–244.
- [17] Vlad-Cristea, M., Riedl, B., Blanchet, P. and Jimenez-Pique, E., 2012. Nano characterization techniques for investigating the durability of wood coatings. *European Polymer Journal*, (48): 441–453.
- [18] Dhoke S. K., Rajgopalan, N. and Khanna, A. S., 2012. Effect of Nano-Zinc Oxide Particles on the Performance Behavior of Waterborne Polyurethane Composite Coatings. *International Journal of Material Science*, 2(2):47-55.
- [19] Cristea, M. V., Riedl, B. and Blanchet, P., 2011. Effect of addition of nanosized UV absorbers on the physico-mechanical and thermal properties of an exterior waterborne stain for wood. *Progress in Organic Coatings*, 72(4): 755-762.
- [20] Cristea, M., Riedl, B., Blanchet, P. and Jimenez-Pique, E., 2012. Nanocharacterization techniques for - investigating the durability of wood coatings. *European Polymer Journal*, 48(3): 441-453.

## The effect of cerium dioxide nanoparticles on the physical properties of polyurethane clear coating

### Abstract

In this study, the effect of nanoparticles of cerium dioxide ( $\text{CeO}_2$ ) and its combined effect with nano-silica were examined to improve the physical properties of polyurethane clear coatings on thermally modified wood of spruce (*Picea abies*). For this purpose, different formulations of polyurethane coatings containing different amounts of the nanoparticles were applied on the heat treated wood surface. The presence of nanoparticles in polyurethane nanocomposite coating structure was confirmed by energy-dispersive X-ray spectroscopy. To examine the effects of nanoparticles, adhesion, surface roughness and hardness of polyurethane coatings were assessed. The results showed that the use of cerium dioxide improved the performance of polyurethane coatings on heat treated wood by reducing roughness and increasing adhesion strength of the coating layer. In addition, the hardness of polyurethane coating layer was enhanced in the presence of cerium dioxide. Silica nanoparticle in combination with cerium dioxide inside the polymer matrix also enhanced the adhesion strength and roughness of nanocomposite coatings.

**Key words:** nanoparticles, polyurethane coating, adhesion, hardness, roughness.

A. Mastouri<sup>1</sup>  
M. Azadfallah<sup>2\*</sup>  
A. Tarmian<sup>3</sup>  
D. Efhami Sisi<sup>4</sup>

<sup>1</sup> MSc student, Wood and paper science and technology department, Natural resources faculty, University of Tehran, Karaj, Iran

<sup>2</sup> Assistant professor, Wood and paper science and technology department, Natural resources faculty, University of Tehran, Karaj, Iran

<sup>3</sup> Associate professor, Wood and paper science and technology department, Natural resources faculty, University of Tehran, Karaj, Iran

<sup>4</sup> Assistant professor, Wood and paper science and technology department, Natural resources faculty, University of Tehran, Karaj, Iran

Corresponding author:  
[adfallah@ut.ac.ir](mailto:adfallah@ut.ac.ir)

Received: 2017/03/13  
Accepted: 2017/08/11