



# جلسه یازدهم

## رنگدانه ها با کاربردهای خاص



- در حوزه نانو به رنگدانه هایی با کاربرد های خاص می رسیم که مهم ترین کاربرد ها عبارتند از:
- رنگدانه های ضد خوردگی
- ضد آتش
- ضد خش
- ضد پرتو فرابنفش
- آنتی باکتریال
- رنگدانه محافظ الکترومغناطیس
- آنتی استاتیک
- ضد یخ



## رنگدانه ضد خوردگی

- خوردگی فلزات یک فرایند طبیعی است که موجب می شود فلز به موادی نظیر اکسید، هیدرواکسید یا سولفید تبدیل شود که از لحاظ شیمیایی پایدارتر هستند.
- این امر موجب تخریب تدریجی مواد (معمولاً فلزات) با واکنشهای شیمیایی و الکتروشیمیایی میشود و خواص مفید ماده مثل استحکام، ظاهر و نفوذپذیری در برابر مایعات و گازها از بین میرود.
- هر کدام از این موارد و یا ترکیبی از آنها می تواند هزینه های گزافی را متحمل شود.
- این هزینه ها شامل هزینه های جانی احتمالی، هزینه های تعویض و یا تعمیر قطعه خورده شده، توقف کار، آتش سوزی و انفجار، آلودگی مواد تولیدی و کاهش کیفیت محصولات میشود.



- در سال ۲۰۱۶ هزینه های سالانه ناشی از خوردگی در امریکا بیش از ۱/۱ تریلیون دلار برآورد شده است.
- بنابراین باید تمامی نقشه ها و مواد مورد استفاده در یک پروژه به وسیله مهندس خوردگی تأیید شود و هیچ پروژه ای نباید بدون نظارت وی شروع شود و تا زمان تکمیل پروژه نیز حفاظت در برابر خوردگی باید اعمال شود.
- یکی از مهمترین روش ها برای جلوگیری از خوردگی استفاده از رنگ ها است



- به صورت کلی رنگهای مقاوم به خوردگی از چند مکانیزم برای جلوگیری از خوردگی استفاده می کنند.
- یکی از این روشها ممانعت از رسیدن سیال حاوی عوامل خورنده به سطح موردنظر است. در اینجا لازم است که پوشش اعمالی متراکم، پیوسته و همراه با چسبندگی بالا باشد.
- در مکانیزم دوم ممانعت از خوردگی بر اساس تشکیل یک پیل گالوانیک صورت میگیرد به این صورت که به کمک رنگهای غنی از روی، سطح فلز از خوردگی محافظت می شود و در صورت ایجاد شرایط خوردگی، ذرات روی به عنوان یک عامل حفاظت کاتدی عمل کرده و مانع از خوردگی فلز اصلی می شوند



## رویکرد نانو در جلوگیری از خوردگی

- استفاده از نانوذرات فلز روی سالهاست که به صورت تجاری انجام میشود لذا در اینجا چندان به آن پرداخته نمی شود.
- رویکردهای جدید در ممانعت از خوردگی به کمک فناوری نانو بر اساس استفاده از پوششهای آبریز، نانوکامپوزیت، پلیمرهای رسانا است که در ادامه به برخی از آنها پرداخته می شود.



# استفاده از نانو کامپوزیت برای مقاومت به خوردگی

افزودن نانوذرات به ساختار رنگ موجب می شود که نانوکامپوزیت های پلیمری ایجاد شوند. پوشش های نانوکامپوزیت پلیمری به دلیل خواص مهمی که ارائه می دهند در کاربردهای محافظت در برابر خوردگی بسیار محبوب هستند. در این پوشش ها نانومواد در زمینه پلیمر به عنوان پرکننده یا رنگ دانه استفاده می شوند. در مقالات مربوط به نانوکامپوزیت های پلیمری که به عنوان پوشش رنگ بر روی فولاد زنگ نزن استفاده می شوند، پرکننده های مختلف مثل  $Al_2O_3$ ، MWCNT، اکسید گرافن،  $ZrO$  و  $SiO_2$  استفاده شده اند. افزودن ۱۰ درصد وزنی MWCNT در پوشش های حاوی رزین های اپوکسی <sup>۱</sup> مقاومت به خوردگی پوشش در آب دریا را بهبود می دهد. این بهبود می تواند ناشی از افزایش خاصیت چسبندگی و هم چسبی نانوساختار نسبت به پوشش های معمولی باشد. هنگامی که نانوذرات  $Al_2O_3$  به پلیمر اضافه می شوند، ضمن حفظ مقاومت در برابر خوردگی پلیمر، خواص مکانیکی نیز تقویت می شود



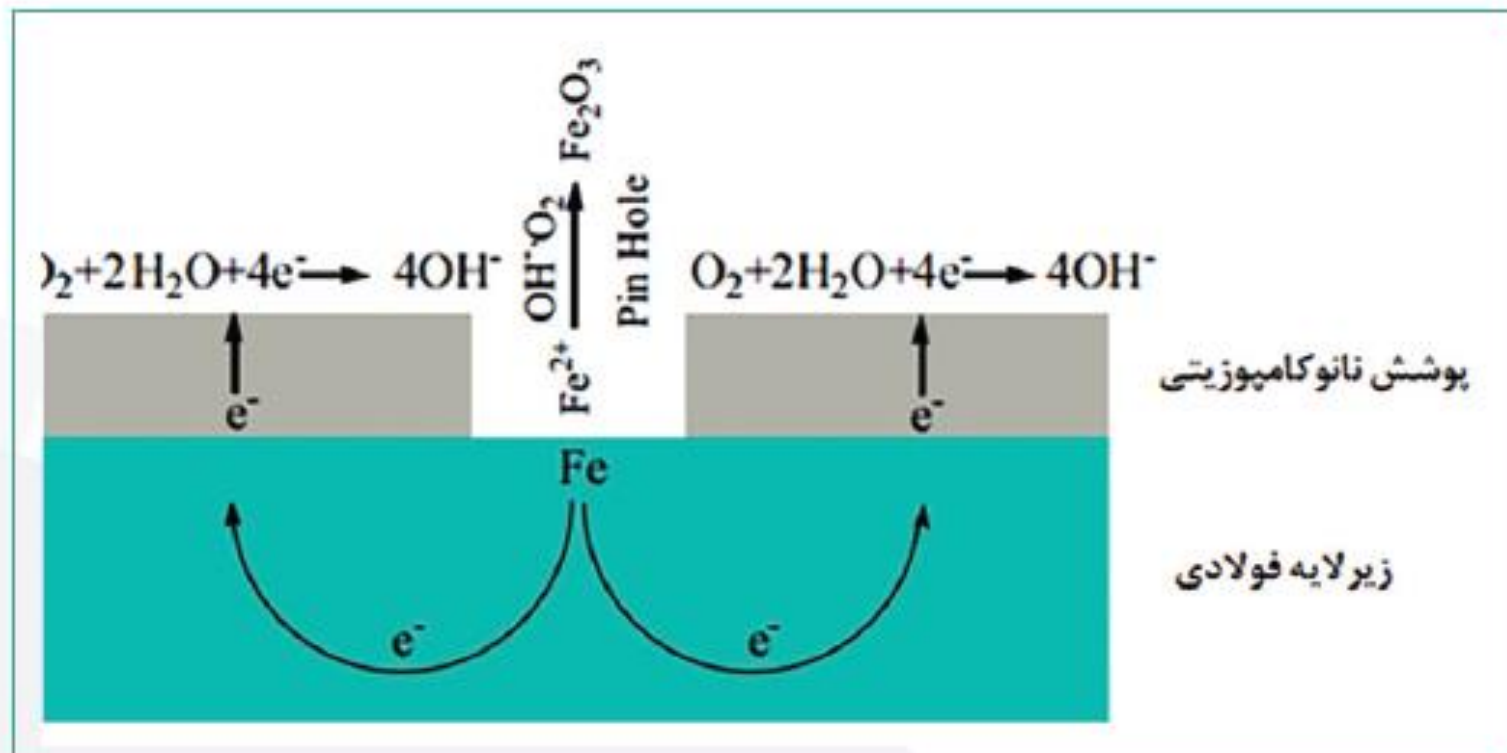
# پوششهای پلیمر رسانا جهت افزایش مقاومت به خوردگی

پلیمرهای رسانا به دلیل خاصیت الکتروشیمیایی خود در سالهای اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته اند.

- از آنها به عنوان زمینه در پوششهای کامپوزیتی مختلف استفاده شده است.
- **پلیمرهای رسانای متداول عبارت از پلی انیلین پلی اتیوفن و پلی پیرول هستند.**
- وجود این پلیمرهای رسانا مقاومت به خوردگی پوشش نانوکامپوزیت را تقویت میکند.



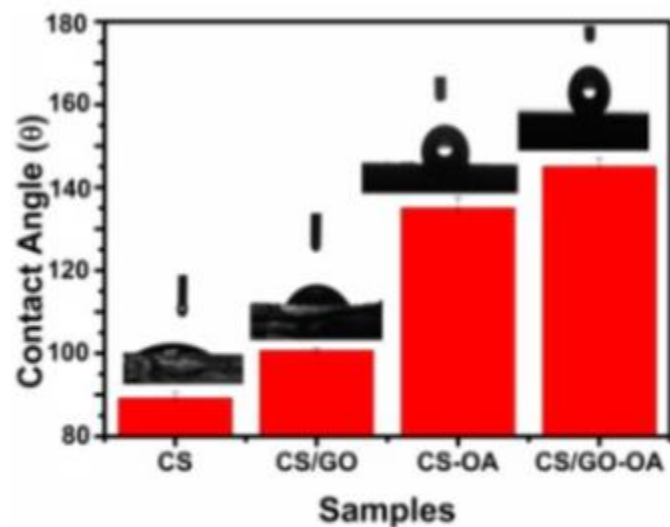
وقتی از پلیمرهای رسانا استفاده شود، وقتی خراشی در سطح ایجاد شود خوردگی در دیگر بخش ها به خاطر سرعت انتقال الکترون در پوشش ایجاد نمی شود.



سازوکار مقاومت به خوردگی پوشش نانوکامپوزیت

# استفاده از پوشش آبگریز برای مقاومت به خوردگی

خاصیت دیگری که با افزودن نانوفیلرها می توان آن را افزایش داد، آب گریز بودن است که می تواند باعث افزایش مقاومت در برابر خوردگی شود. افزودن GO و اسید اولئیک (OA) به کیتوزان برای تولید پوشش نانوکامپوزیت، باعث بهبود مقاومت به خوردگی فولاد کربنی در آب دریا می شود. گروه بزرگ آلکیل OA منجر به آب گریزی بیشتر سطح پوشش می شود



Water contact angles for chitosan (CS), CS/graphene oxide (GO), CS-oleic acid (OA) and oleic acid-grafted chitosan/graphene oxide (CS/GO-OA)

# رنگدانه ضد آتش

- مواد مقاوم به شعله موادی شیمیایی هستند که به مواد قابل اشتعال اضافه می شوند تا آنها را در برابر آتش مقاوم تر کنند.
- هما نظور که اجسام از ترکیبات شیمیایی متفاوتی ساخته شده اند، برای حفظ آن ها نیز باید از بازدارندهای شعله مناسبی استفاده شود.
- با توجه به شکل زیر مواد مقاوم به شعله یا کندسوز با از بین بردن یکی از عوامل مثل آتش، فرآیند سوختن را کند و یا متوقف می کنند



# سازوکارهای کند کردن روند شعله

- مهار فاز بخار
- ایجاد فاز جامد نیمسوز شده
- سیستم های خنک کننده



# مهار فاز بخار

- در این روش، هدف وقفه انداختن تشکیل فاز گاز واکنش سوختن است.
- با شکستن این فاز که در آن گاز قابل اشتعال آزاد میشود، سیستم خنک میشود و مقدار گاز قابل اشتعال کاهش می یابد و یا حذف میشود.



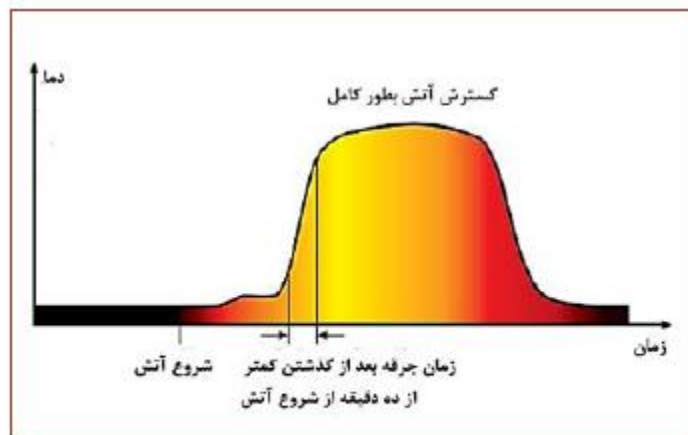
# ایجاد فاز جامد نیم سوز شده

- زمانی که آتش آغاز میشود یک لایه زغال روی ماده ایجاد می شود و بدین ترتیب ، سوختن بیشتر ماده کند می شود.
- آنچه در مورد زغال جالب است این است که دارای دو مزیت تأخیر در تولید گازهای قابل احتراق و همچنین ایجاد لایه های محافظ که از مواد زیرین را در مقابل حرارت شعله محافظت می کند.



## سیستمهای خنک کننده

- در این روش، به دلیل واکنش گرماگیر موادی که در پوشش وجود دارند، در هنگام آتش گرفتن ماده خنک می شود و یا با استفاده از مواد معدنی هیدراته که در پوشش وجود دارد و این مواد با آزاد کردن مولکول های آب در هنگام سوختن، باعث خنک شدن واکنش می شود و فرایند احتراق متوقف میشود



نمودار آتش سوزی از اشتعال تا خاموش شدن آن

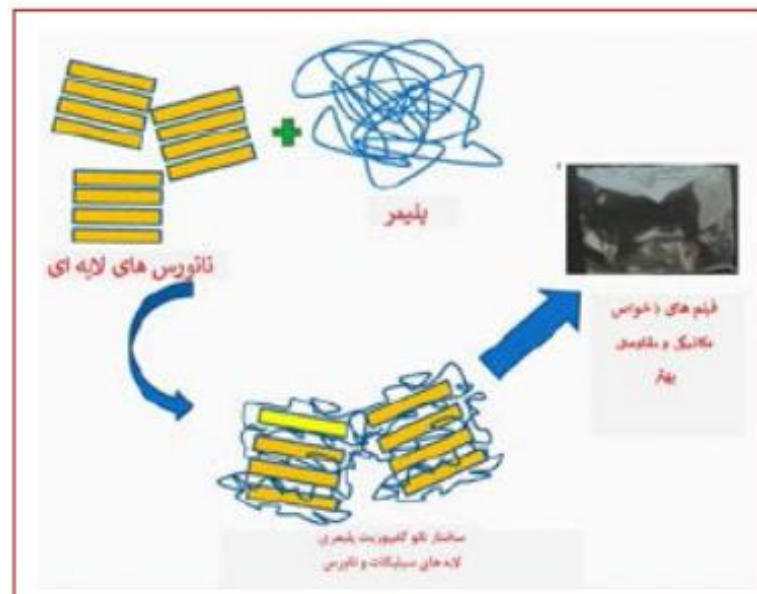
| نام نانوماده                   | ویژگی‌ها                                                                                                                                                            | کاربرد و حوزه صنعتی                                                                                                                                                         | روش<br>کندسوزی             |
|--------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|
| خاک رس"                        | <ul style="list-style-type: none"> <li>• کندسوزی بسیار بالا</li> <li>• زیست تخریب پذیری بالا</li> <li>• واکنش پذیری شیمیایی بالا</li> <li>• کاملاً طبیعی</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• انواع کاربردهای صنعتی و ساختمانی</li> <li>• سیم و کابل برق</li> <li>• پوشش های تزئینی و کف پوش ها</li> </ul>                       | ایجاد فاز جامد نیم سوز شده |
| نانولوله های کربنی"            | شفاف                                                                                                                                                                | <ul style="list-style-type: none"> <li>• برق و الکترونیک / عایق کابل</li> <li>• صنعت خودرو و هوافضا</li> </ul>                                                              | ایجاد فاز جامد نیم سوز شده |
| خاک رس +<br>نانولوله های کربنی | افزایش خواص کندسوزی نسبت به استفاده منفرد هریک از مواد به تنهایی                                                                                                    | برق و الکترونیک / عایق کابل                                                                                                                                                 | ایجاد فاز جامد نیم سوز شده |
| گرافن                          | شفاف                                                                                                                                                                | <ul style="list-style-type: none"> <li>• انواع کاربردهای صنعتی و ساختمانی</li> <li>• صنعت خودرو و هوافضا</li> <li>• برق و الکترونیک / عایق کابل</li> <li>• نساجی</li> </ul> | ایجاد فاز جامد نیم سوز شده |
| دی اکسید سیلیکون /<br>تیتانیوم | بسیار نازک                                                                                                                                                          | چوب و وسایل چوبی                                                                                                                                                            | سیستم خنک کننده            |
| نانوذرات اکسید<br>زیرکونیوم    | مقاومت بسیار بالای حرارتی                                                                                                                                           | نساجی<br>(به ویژه پارچه های پشمی)                                                                                                                                           | مهار فاز بخار              |

## پارچه های پشمی

- نانوپوششهای ایجاد شده با ترکیب نانوذرات اکسید زیرکونیوم روی پارچه های پشمی مقاومت حرارتی بهتر و کاهش هدایت حرارتی بیشتر در مقایسه با پوششهای معمول از خود نشان می دهند و تشکیل فاز بخار سوختن را به تعویق می اندازد.



خاک رس به طور طبیعی به شکل ذرات میکرونی پولکسی، ضخامت نانومتری دارد. بیشترین خاصیت خاک رس به عنوان یک ماده پرکننده زمانی نمود می یابد که این ذرات پراکنده شده و هریک به عنوان یک لایه در مقیاس نانو عمل می کنند. این لایه ها اغلب با استفاده از روش های مافوق صوت به دست می آیند. نانوکامپوزیت ها و نانوپلیمرهای شامل خاک رس (به عنوان پرکننده)، خواص کندسوزی بسیار عالی از خود نشان می دهند. خاک رس باعث تشکیل زغال می شود که به عنوان عایق حرارتی و مانعی برای انتشار شعله عمل می کند. جذاب ترین موضوع در خصوص خاک رس، این است که یک ماده کاملاً طبیعی هستند. این موضوع باعث فراوری بسیار ساده و زیست تخریب پذیری بالای آن ها می شود.



استفاده از لایه های خاک رس در پلیمرها و

بهبود خاصیت مکانیکی و مانع حرارتی

## ■ لوازم چوبی

اپوکسی های حاوی نانوماده های بر پایه دی اکسید سیلیکون یا دی اکسید تیتانیوم می توانند در بازدارندگی شعله روی چوب مؤثر باشند. این محصول به شکل روکش های نازک با کارایی بسیار بالا، به منظور جلوگیری از آتش و نیز کاهش دود در تمامی سطح اعمال می شوند. در هنگام آتش سوزی، این نانوروکش تولید آب و گاز می کند. به طوری که این محصول با آزاد کردن اکسیژن و همچنین تشکیل زغال متراکم باعث ایجاد یک اثر خنک کننده و محافظتی در مقابل شعله می شوند.



## شرکت داخلی

شرکت پوشش صنعت **نانوفن تهران** فعال در زمینه رنگ و رزین، تولیدکننده رنگ عایق حرارتی نانو است.

## شرکت خارجی

| ردیف | نام شرکت                | نام کشور | فعالیت اصلی شرکت                     | محصول نانویی تجاری شده       |
|------|-------------------------|----------|--------------------------------------|------------------------------|
| ۱    | ShayoNano               | سنگاپور  | تولیدکننده انواع محصولات نانویی      | نانوکامپوزیت مقاوم در برابر  |
| ۲    | I-CanNano               | هند      | تولیدکننده پوشش ها و روکش های نانویی | رنگ های ضد حریق              |
| ۳    | Northwest Mettech Corp  | کانادا   | فعال در زمینه توسعه اسپری حرارتی     | پوشش عایق حرارتی             |
| ۴    | Industrial Nanotech Inc | آمریکا   | تولیدکننده محصولات عایق حرارتی       | نانوکامپوزیت های عایق حرارتی |

## رنگدانه ضد خراش - مقدمه

خراش‌های سطحی می‌توانند طول عمر بسیاری از مواد را کم کنند که انرژی و هزینه‌ی زیادی باید برای تعویض آن مصرف شود. خراش برداشتن مواد بسیاری مثل فلزات، چوب، پلاستیک‌ها، پلیمرها و شیشه‌ها کاربرد آنها را در بسیاری از موارد محدود می‌کند.



» زمین‌های ورزشی که در معرض سایش و خراش قرار دارند

## اکسید های فلزی در رنگدانه های ضد خراش



بطور سنتی مقاومت به خراش رنگ‌ها با افزودن مقدار زیادی از افزودنی‌های معدنی اکسید فلزی معدنی که سایز میکرونی دارند ایجاد می‌شود. اما این افزودنی‌ها معمولاً باعث مات شدن رنگ می‌شود که این پدیده به دلیل پراکندگی نور مرئی توسط این ذرات است.

# مزیت نانو در رنگدانه های ضد خش

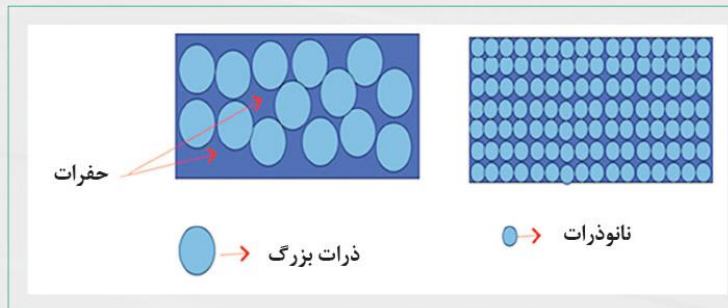
## مزیت های استفاده از فناوری نانو در تولید پوشش های ضد خش

■ کارایی بالاتر به دلیل سطح ویژه ی زیاد

نانو مواد سطح ویژه ی زیادی دارند و وقتی اندازه ی ذره کوچک می شود، تعداد بیشتری از ذرات روی سطح وجود خواهند داشت و جایگزین کردن ذرات بزرگ با نانوذرات می تواند موجب بهبود خواص مورد نظر برای پوشش شود.

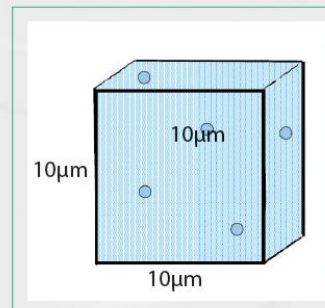
برای مثال اگر در حجم ثابت  $1000 \mu\text{m}^3$ ، به مقدار ۲ درصد از ذراتی با اندازه ی  $1 \mu\text{m}$  و  $20 \text{ nm}$  اضافه کنیم به تعداد مختلفی از این ذرات احتیاج خواهیم داشت که در جدول زیر ارائه شده است. تعداد نانوذرات

اضافه شده بسیار بیشتر و فاصله ی بین این ذرات کمتر است که می تواند موجب بهبود خواص کلی شود.



حجم  $1000 \mu\text{m}^3$  حاوی ۲ درصد ذره

| قطر ذره         | تعداد مورد نیاز | فاصله ی بین ذرات  |
|-----------------|-----------------|-------------------|
| $1 \mu\text{m}$ | ۴۰              | $2300 \text{ nm}$ |
| $20 \text{ nm}$ | ۵۰۰۰۰۰          | $45 \text{ nm}$   |



# مزیت نانو در رنگدانه های ضد خش

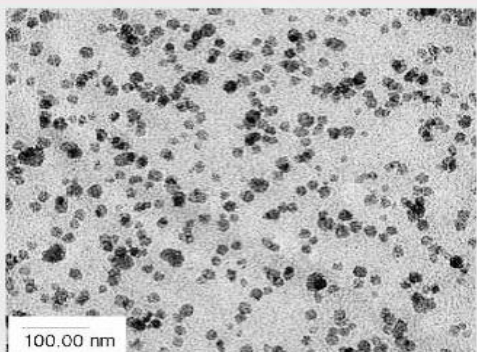
## ■ حفظ شفافیت رنگ

وقتی ذراتی بزرگ به رنگ برای بهبود خواص ضد خش اضافه می شوند به علت اندازه ی بزرگ شان نور را پراکنده کرده و سطح اندکی مات دیده می شود در حالی که با افزایش نانوذرات علاوه بر اینکه سایر خواص مورد نظر بهبود می یابد به علت عدم پراکنش نور محصول همچنان شفاف باقی می ماند.

# اهمیت استفاده از درات نانو اکسیدی در رنگدانه های ضد خش

## نانوذرات اکسید فلزی (سیلیکا، آلومینا، اکسید روی، دی اکسید تیتانیم)

استفاده از نانوذرات اکسید فلزی به عنوان مواد افزودنی برای افزایش مقاومت به خراش، در سال های اخیر مرسوم شده است. مرسوم ترین ماده ی مورد استفاده در صنعت، نانوذرات سیلیکا می باشد که کاربرد بیشتری نسبت به سایر اکسیدهای فلزی دارد. نانوسیلیکا بطور طبیعی می تواند به شکل آمورف یا



تصویر میکروسکوپی از نانوذرات سیلیکا

کریستالین وجود داشته باشد. یکی از مزیت های نانوسیلیکا این است که برخلاف بسیاری از نانوذرات، کمتر به یکدیگر چسبیده و آگلومره می شوند.

برای تهیه ی رنگی که در آن نانوذرات سیلیکا به کار رفته است، نانوذرات سیلیکا را به رزین استفاده شده در رنگ اضافه می کنند. نانوذرات سیلیکا در بسیاری از پوشش ها به منظور ایجاد رنگ با مقاومت به خراش، سختی و جلای بالا استفاده می شود و از آنجایی که این نانوذرات اتصال محکمی با زمینه برقرار می کنند باعث ایجاد خواص پایداری در رنگ می شوند.



نانوذرات اضافه شده به زمینه ی رزین

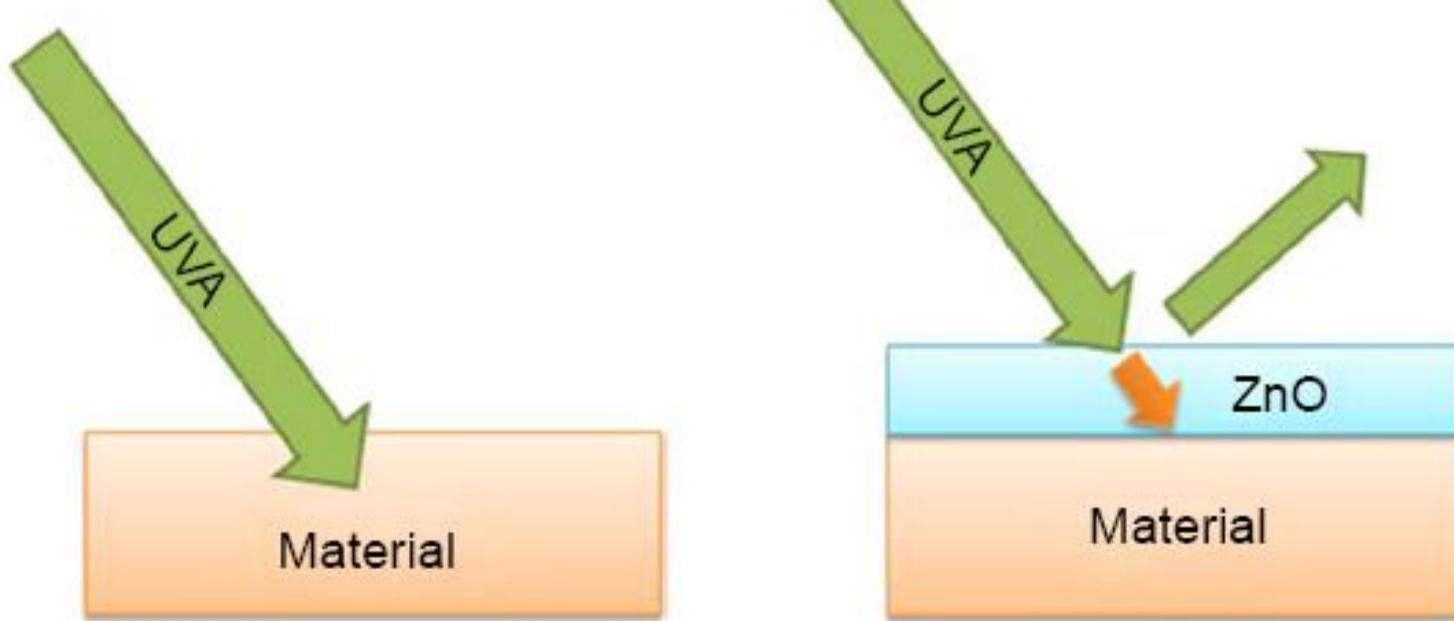
استفاده از اکسیدهای معدنی دیگری مثل آلومینا، اکسید روی و دی اکسید تیتانیم نیز در چند سال اخیر مرسوم شده است و می تواند خواص مقاومت به خراش رنگ ها را بهبود دهد. اما ضریب شکست این اکسیدها نسبت به سیلیکا بالاتر است و باید ذرات کوچکتری از آنها به رنگ اضافه شود تا باعث مات شدن رنگ نشود.



## رنگدانه های ضد فرابنفش

- تخریبهای فوتوشیمیایی به وسیله امواج فرابنفش باعث بروز مشکلاتی در اکثر پوشش ها میشوند. این عامل موجب اکسایش و تخریب فیلم های پلیمری در اتصال با رنگدانه های معدنی و آلی میشود.
- مهم ترین رنگدانه مقاوم به اشعه فرابنفش نانو ذرات اکسید روی هست.
- نانو ذرات اکسید روی کاربرد زیادی در رنگهای مقاوم به پرتوی فرابنفش دارد
- آگزنوبل کشور هلند یکی از شرکتهای عمده تولیدکننده این ماده جهت کاربرد در رنگهای مقاوم به پرتوی فرابنفش است.
- نانو ذرات اکسید روی دارای سمیت پایین و پایداری شیمیایی بالایی در برابر دمای بالا و امواج فرابنفش هستند.
- مکانیسم محافظت در برابر پرتوهای UV برای نانو ذرات اکسید روی کاملاً مشخص نیست ولی دانشمندان معتقدند که این نانو ذرات با بازتاب و پخش امواج UV از پوششها محافظت می کنند





**Figure 8** The penetration of UV rays into the materials. Without (A) and with (B) UV shielding.

**Abbreviation:** UV, ultraviolet.

نکته

فرا بنفش موجی است در گستره امواج الکترومغناطیسی با طول موجی در محدوده ۱۰ تا ۴۰۰ نانومتر که کوتاه‌تر از نور مرئی و بلندتر از پرتو ایکس است. اشعه UV در نور خورشید موجود است و تقریباً شامل ۱۰٪ از تمام امواج منتشر شده از سطح خورشید می‌شود. البته بیشتر اشعه فرا بنفش در لایه اوزون جذب می‌شود.