

به نام خدا

شیمی فیزیک محمول های رنگ شده

رشته: مهندسی پلیمر-علوم و تکنولوژی رنگ

استاد: جناب آقای دکتر سلیمان حسین زاده

تایپیست: آی ناز حسین پور

برگرفته از جزوی دانشگاه صنعتی امیر کبیر(پلی تکنیک تهران)

دانشگاه مهندسی پلیمر و رنگ

دکتر محسنی

اولین لغتی که در این درس با آن برخورد میکنیم شیمی فیزیک است. به این معنی که فرآیندهای شیمیایی را از دید فیزیکی بررسی میکنیم و منظور از شیمی فیزیک بررسی خاصیت شیمیایی پدیده ها می باشد مثلا بررسی روابط عددی که بین آنها موجود می باشد.

در واقع از رفتار عددی و فیزیک حاکم بر آن رابطه ی شیمیایی برای بررسی خواص کمی و کیفی استفاده می شود.

بخشی از فرمول رنگ که نقش تشکیل فیلم را دارد vehicles است.

ما در حقیقت شیمی فیزیک محمل هایی را بررسی میکنیم که pigmented باشند رنگ شده نباشند.

از طریق رابطه ی ریاضی بین pig و محمل را بررسی میکنیم. یعنی فقط از طریق معادلات ریاضی و فیزیک حاکم بر آنها.

هدف: اگر خواص نهایی یک محمل یا pig را بدانیم میتوانیم خواص نهایی ترکیب آنها با هر یک را پیش بینی کنیم.

سرامیک نوعی pigment معدنی است. (pigment بدون محمل هم قابل استفاده است مثلا در رشته سرامیک که سرامیک خود pig معدنی است.)

:Pigment

ماده ای است به شکل جامد و پودری شکل که رنگی یا بی رنگی یا یک سری ویژه در سیستم های coating و یا در سیستم های مشابه به کار برده میشوند.

به طور کلی colorant ها به دو دسته pigment و dye تقسیم میشوند که pigment ها هم به شکل آلی و هم به شکل معدنی یافت میشوند اما dye ها معمولا به صورت الی وجود ندارند اما فرق اساسی pig و dye آن است که در dye ها ماده واسطه خاصی برای انتقال رنگ نیاز نیست اما pig ها احتیاج به یک رابطه یا محمل برای انتقال رنگ دارند.

محمل: قسمت مایع که وظیفه آن تشکیل دادن فیلم است یعنی علاوه بر رزین ممکن است حاوی افزودنی و حلال هم باشد محمل بخش film fanner پوشش است.

اگر ماده‌ی رنگزایی (dye) داشته باشیم که در حلال خود حل نشود و از آن به همراه یک محمل یا واسطه استفاده کنیم به آن دیگر dye نمی‌گوییم و اصطلاح pigment اطلاق می‌شود.

Pigment‌ها مواد جامد رنگی یا غیر رنگی هستند که برای مصارف خواص در پینت-پلاستیک و... به کار می‌روند.

وجه مشخصه pig و dye در نحوه کاربرد و حالات آنهاست که pigment‌ها عموماً غیر محلول در سیستمی هستند که استفاده می‌شوند و وجود binder برای اعمال آنها لازم است.

موارد مصرف pigment

Pigment‌ها یا در هدف مستقیم (direct) و غیر مستقیم (indirect) مورد استفاده قرار می‌گیرند.

هدفهای غیر مستقیم استفاده از Pigment‌ها اهداف بیشتر و معمولاً بهتری هستند.

سختی: به طور کلی یعنی قابلیت پذیرش و تحمل نیروها و فشارهای مکانیکی.

از پوشش‌های ضد الکتریسیته (Anti-static) معمولاً در ابزارهای نگهداری مواد شیمیایی استفاده می‌شود که در نتیجه از آتش سوزی برابر الکتریسیته خودداری شود.

مستقیم: فام دهندگی با رنگ بخشی

غیر مستقیم: مات کردن-جلوه‌های ویژه-افزایش خواص مکانیکی فیلم-برای ایجاد پوشش‌های حفاظتی-برای ایجاد سختی در پوششها-ایجاد پوشش‌های محافظت در برابر آتش سوزی-برای ایجاد مقاومت در برابر کارواش

یکی از کاربردهای جدید از (Dichroic effect) دورنگی در ساخت وساز خانه‌است که مثلاً به آجر زده می‌شود و هنگام زلزله ایجاد تنفس (تغییر رنگ) می‌دهند.

Pigment‌ها:

1.آلی (فتالوسیانین)-کمپلکس آلی با فلزات (فتالوسیانین مس)

2.معدنی (دی اکسید تنانیم)-متالیک (پودر AL)

### 3.آلی-معدنی

فتالوسيانين آهن همان ساختار گلbul قرمز خون و فتالوسيانين منگنز همان ساختار كلروفيل گياهان سبز است.

خواصی که از Pigment‌ها انتظار می‌رود یا خواصی که دارا هستند:

مقاومت هایی که از Pigment‌ها انتظار داریم بسته به محل استفاده از آن و نوع کاربرد فرق می‌کند.

1. مقاومت در برابر نور

2. مقاومت در برابر جوء

3. مقاومت های دمایی

4. مقاومت شیمیایی

5. مقاومت در برابر پس دهی رنگ یا مهاجرت پیگمنت

1. قدرت رنگ دهی: هرچه میزان Pigment مورد نیاز برای ایجاد یک رنگ دلخواه کمتر باشد قدرت رنگ دهی آن Pigment بیشتر است.

2. قدرت پشت پوشی: این خاصیت با Opacity فرق می‌کند.

3. ضریب شکست: به عنوان یک مؤلفه برای توجیه خواص شیمیایی و فیزیکی به کار می‌رود هرچه ضریب شکست ضریب شکست: به عنوان یک مؤلفه برای توجیه خواص شیمیایی و فیزیکی به کار می‌رود هرچه ضریب شکست Pigment بالاتر باشد قدرت Hiding بالاتر می‌رود.

در اینجا ضریب شکست به عنوان یک خاصیت فیزیکی برای توجیه خواص شیمیایی بکار می‌رود (بحث شیمی (فیزیکی)

4. پایداری کریستالی: به این معنی که Pigment نباید فرم کریستالی خود را پس از اعمال از دست بدهد زیاد تغییر فرم پیدا کند.

5. دانسته: اگر یک پیگمنت چند حالت انتقالی داشته باشد از ابتدا باید بدانیم که نیاز به دانسته‌ی بالا یا پایین داریم.

6. فرم‌های مختلف Pigment: مثلاً حالت دوتایل و یا آناتاز در سیستمهای Self-CT caning استفاده می‌شود.

7. شارژ‌های سطحی: مثلاً قطبی یا غیرقطبی بودن Pigment که این مسئله به دلیل اثرات متقابل بین Pigment و binder و همچنین نحوه‌ی نگهداری Pigment اهمیت پیدا می‌کند.

8. هدایت الکتریکی Pigment

9. پرزدهی Pigment

10. جذب روغن Pigment

Pigment‌ها به صورت تک ذره‌ای نیستند در نحوه آرایش ذرات آنها (نوع و ماهیت شبکه‌ی کریستالی) اهمیت پیدا می‌کند چون ساختار هندسی Pigment‌ها روی خواص فیزیکی و شیمیایی آنها مثل ضربی شکست‌دانسته و... اثر می‌گذارد.

تک ذره یا ذرات مجزایی Pigment کوچکترین ساختار موجود از Pigment‌هاست.

ذرات Pigment (بسته به نوع و ماهیت شبکه کریستالی):

1. تک ذره

2. ذرات از سطوح به هم می‌چسبند.

3. ذرات از گوشه‌ها به هم می‌چسبند.

سطح تماس ذراتی که از سطوح به هم می‌چسبند کمتر از سطح تماس ذراتی است که از گوشه‌به هم می‌چسبند.

ایده آل ترین خاصیت های Pigment در حالت تک ذره حاصل می شود اما تمام Pigment ها قابلیت تبدیل شدن به حالت تک ذره برای ایجاد بهترین خواص از نظر پشت پوشی و... را ندارند و یا اینکه بعضی از Pigment ها بر اثر تبدیل شدن به حالت تک ذره به خاطر دانسته ای کمی که دارند به صورت گاز در می آیند و قابل استنشاق می شوند که در نتیجه معمولاً آنها به صورت خمیری نگه می دارند.

در بعضی موارد هم پروسه ای تبدیل به حالت تک ذره بسیار گران قیمت است و اصلاً به صرفه نیست.

فرم 1. تک ذره همه ای شرایط ایده آل وجود دارد.

فرم 2. ذرات از سطوح به هم می چسبند.

فرم 3. ذرات از گوشه ها به هم می چسبند.

فرم 4. تجمع ذرات بعد از دیسپرسیون ابتدایی حاصل می شود.

فرم 5. تجمع شل تر و حجیم تر.

نکته ای مهم: اولین و مهمترین پارامتر پخش شدن Pigment در binder و Wet شدن Pigment در binder است که در صورت وقوع حبس مسئله ای شبکه ای خواهیم داشت از binder ها، که خواص نهایی Coating ناشی از ماهیت شیمیایی و فیزیکی خود Pigment و ماهیت شیمیایی و فیزیکی خود Binder و نحوه قرار گرفتن Pigment و Binder در کنار هم که مسئله ای آخر اهمیت بیشتری دارد.

شکل های مختلف:

Spherical

Nodules

Cubes

Needle

Platelets

آنچه که تعیین کننده ای خواص فیلم است در درجه اول خود Pigment است یعنی نحوه قرار گرفتن ذرات binder و Pigment در کنار هم می باشد.

:Packing factor

به طور کلی برای 7 Packing Factor به نام 7-S نقش دارند.

از جمله عوامل (7-فاكتور) می توان به موارد زیر اشاره کرد:

1. اندازه ذرات با  $d$  نشان می دهند (قطر ذره) در حد میکرون است.

2. شکل ذرات

3. مساحت مسطح ذرات

4. تنوع اندازه ذرات

5. سازه پیگمنت

6. برهم زدن موقعیت مکانیکی یا هندسی ذرات

7. مدل عددی یا نحوه جایگیری ذرات در کنارهم

عوامل دیگری هم وجود دارند مثل نوع ساختار کریستالی که به طور غیرمستقیم یا مستقیم روی Packing اثر می گذارند.

:Packing

نحوه ی فشردگی و آرایش یافتن پیگمنت در بایندر یک مدل یا الگوی قرار گرفتن ذرات کنار یکدیگر است.

انتشار: Max

اندازه قطر Pig نصف طول موج نور باشد.

اندازه ذرات:

فاصله دو دورترین نقطه ی پیگمنت است.

همان طور که گفتیم 4 حالت برای اندازه ذرات وجود دارد:

1. ذره تک

2. ذرات از سطوح به هم می‌چسبند.

3. ذرات از گوشه‌ها به هم می‌چسبند.

4. تجمع ذرات بعد از دیسپرسون ابتدایی حاصل می‌شود.

آنچه که (مفهوم اندازه ذرات در ذهن تصویر می‌شود اندازه قطر ذره است اگر ذره کروی باشد) پس این تصویر از جنس بعد طولی است به طور کلی اندازه قطر میانگین.

حال این سؤال مطرح می‌شود که اندازه ذرات Pigment چه تاثیری بر روی خواص مکانیکی آن دارد؟

به طور کلی اندازه ذرات Pigment های آلی (Organic) خیلی کوچک است و Pigment های معدنی معمولاً درشت تر است.

تاثیرات اندازه ذرات بر روی خواص فیزیکی و مکانیکی:

تاثیر اندازه ذرات بر روی خواص نوری (Optic) اندازه‌ی کوچک ذرات Pigment باعث افزایش خواص نوری آن می‌شود چون هرچه Pigment کوچکتر باشد راحت‌تر یا بیشتر در Binder دیسپرس می‌شود خواص نوری به طور کلی خواص عمومی Pigment مثل پشت پوشی بهبود می‌یابد.

در مورد خواص نوری می‌توان به این نکته‌ی مهم اشاره کرد که Pigment هایی که رنگی دیده می‌شوند باید در محدوده‌ی 0.4-0.7 جذب نوری داشته باشند.

به طور مثال برای پیگمنت دی اکسید تتانیم برای داشتن ماکریم انتشار (بهترین کیفیت رنگ سفید) باید اندازه ذرات در حدود 0.227 باشد. البته باید توجه داشت که این اندازه مربوط به Pigment های سفید (انتشار دهنده) است و اگر این اندازه کمتر شود آن وقت سفیدی با ته رنگ آبی خواهیم داشت (مثل آبی آسمان) و اگر بیشتر شود آن وقت سفیدی با ته رنگ قرمز و سبز خواهیم داشت.

اندازه ذرات:

1. دیسپرسون

## 2. خواص نوری

### 3. خواص مکانیکی و نحوه‌ی قرار گرفتن ذرات پیگمنت در بایندر

اگر اندازه ذرات pigment دی اکسید تیتانیم از ۰.۴ کمتر شود از پیگمنت دی اکسید تیتانیم در این حالت می‌توان به عنوان جاذب UV استفاده کرد.

با تغییر اندازه ذرات می‌توان روی انتشار نور توسط آنها تاثیر گذاشت و رنگها‌ی مختلف ایجاد کرد.

همچنین اندازه ذرات روی خواص مکانیکی پیگمنت و نحوه‌ی قرار گرفتن ذرات در بایندر تاثیر خواهد گذاشت.

برای پیگمنت‌های غیر سفید (رنگی) که جذب هم دارند و برای هدف انتشار به کار نمی‌روند نمی‌توان یک اندازه ذرات اپتیمم در نظر گرفت چون در مورد آنها مسئله جذب وجود دارد و در نتیجه اندازه ذرات اپتیمم روی جذب هم تاثیر خواهد گذاشت ایجاد ته رنگ می‌شود.

نکته‌ی مهم: به طور کلی هرچه اندازه‌ی ذرات پیگمنت کوچکتر شود فشرده‌گی کمتر و مشکل تر خواهد شد.

شکل ذرات:

Pigment‌ها با توجه به فرآیندهای انجام شده روی آنها اشکال مختلفی دارند مثل کره‌ی غیر ایده آل (مثل کره‌هایی که گوشه‌ی آنها گاز گرفته نشده) – مکعبی شکل – مسطح (ورقه‌ای مانند) – سوزنی شکل – رشته‌ای.

عدد کروی عبارت است از نسبت سطح کره‌ای که حجم آن با حجم پیگمنت برابر است به سطح پیگمنت عدد کروی بالای ۰.۸ تقریباً کره تلقی می‌شود.

با انحراف از شکل کروی سطح پیگمنت زیاد می‌شود یعنی پیگمنت کروی کمترین سطح را دارد.

تغییر شکل: ۱. سطح تماس تغییر می‌کند. ۲. خواص اپتیمیکی. ۳. حالیت. ۴. نیروی مکانیکی وارد بر ذرات در حالت پیگمنت و بایندر.

با دور شدن شکل ذرات از حالت ایده آل کروی نیاز به Binder بیشتری خواهد بود برای ایجاد سطح تماس بیشتر. (جذب Binder بیشتر خواهد بود).

هرچه سطح تماس بیشتر شود Pig فشارهای مکانیکی را بهتر عمل می کند.

به طور کلی هرچه شکل ذرات از حالت کروی دورتر شود جذب Binder بیشتر خواهد بود (نیاز به بیشتر می شود) خواص فیزیکی - مکانیکی اغلب بیشتر می شود اما مسئله ای Wetting پیگمنت ها با بایندر مشکل تر می شود به علاوه نمی توان روی ذرات دور شده از حالت کروی کارهای مکانیکی زیادی مثل آسیاب کردن به دفعات زیاد انجام داد چون احتمالاً تخریب می شود.

رابطه ای Packing با شکل ذرات:

هرچه شکل ذرات از حالت کروی بودن دورتر گردید Packing بهتر و راحت تر صورت میگیرد. برای آنکه بتوان مقایسه ای بین ذرات کروی و غیر کروی انجام داد یک پارامتر به نام عدد کروی تعریف میشود.

هرچه عدد کروی بیشتر باشد Pigment کروی تر است.

عدد کروی: عددی است بین 0 تا 1 اگر یک ذره ای غیر کروی داشته باشیم حجم آن را معادل قرار می دهیم با حجم یک کره ای فرضی از روی حجم کره ای فرضی قطر کره ای فرضی بدست می آید و از روی قطر کره ای فرضی سطح کره ای فرضی بدست می آید.

هرچه به عدد 1 نزدیکتر باشد شکل ذره به کره نزدیکتر است. سطح کره ای فرضی سطح (مساحت) ذره غیر کروی منظور از مساحت کل مساحت جانبی ذره ای سه بعدی است.

در Pigment های استوانه ای شکل (رشته ای) هرچه طول استوانه نسبت به قطر آن بیشتر باشد شکل Pigment به صورت رشته های ماکارونی در می آید.

عدد 0.65 مرز بین خیلی کروی بودن و کم کروی بودن است.

مساحت سطح ذرات:

هرچه شکل Pigment ها از حالت کروی دورتر شوند سطح تماس بیشتر می شود. مساحت سطح پیگمنت ها فاکتوری است که به راحتی دیسپرسیون را می توان با آن سنجید. به طور کلی هر چه مساحت سطح ذرات بیشتر باشد Packing factor بیشتر می شود و Packing factor صورت می گیرد.

مساحت سطح بیشتر دیسپرسیون و Packing کمتر می شود.

برای مقایسه ای مساحت ذرات کروی و غیر کروی یک پارامتر به نام مساحت ویژه تعریف می شود که عبارت است از مساحت واحد وزن ذره

: Spacing

منظور از Spacing مدل عددی یا نحوه جایگیری ذرات است برای Pigment ها می توان بسی نهایت مدل جایگیری در نظر گرفت اما برای مطالعه ای نحوه قرارگیری Pigment ها در Binder مدل‌های قرنیه را در نظر می گیریم:

1. کروی باشند.

2. کروی هم اندازه باشند.

3. علاوه بر کروی بودن و هم اندازه بودن فاصله بین آنها یکسان باشد (جایگیری ها متقارن باشد).

به طور کلی سه مدل خواهیم داشت که دو تای این مدل‌ها به نام منشورمنظم و مکعبی خواهد بود.

Packing-factor : (حجم واقعی) حجم اشغال شده واقعی / حجم هایی که اشغال شده‌اند (حجم ظاهری)

مدل مکعبی: ذرات کروی و هم اندازه هستند و به طور منظم و قرینه جایگیری شده‌اند. در این مدل فقط 52.4% از حجم توسط ذرات Pigment اشغال می شود در این مدل 48% باقی مانده جزء حجم‌های اشغال شده توسط ذرات Pigment به حساب می‌آید. توجه شود که در اینجا اندازه ذرات کره در مسئله‌ی حجم اشغال شده تاثیر نخواهد گذاشت.

مدل منشورمنظم: ذرات کروی هم اندازه و حالت قرینه جایگرفته‌اند. در این مدل 74% از حجم توسط ذرات Pigment اشغال می شود و 26% باقی جزء حجم‌های اشغال نشده توسط ذرات Pigment به حساب می‌آید.

وقتی می‌گوییم بالاترین عدد Packing-factor مربوط به حالت منشورمنظم است به این معنی نیست که عددی بالاتر از این نخواهیم داشت اما باید دانست که اگر عدد بزرگتری داشتیم دیگر به فاکتور کروی بودن هم اندازه بودن ذرات قرنیه قرار گرفتن آنها نسبت به هم (یکی از سه فاکتور یا هر سه) رعایت نشده است و یا حتی مخلوطی از ذرات با شکل‌ها یا اندازه‌های مختلف وجود داشته‌اند.

اگر اندازه ذرات درشت تر از 10 برابر ذرات کوچکتر بزرگتر بود شناس افزایش Packing خواهد بود چون ذرات کوچک تر نمی توانند در فضای خالی پر شوند.

زمانی بین Pigment ها فاصله یا جدایی می افتد که بین آنها هوا قرار گیرد یا Binder بنابراین قبل از قرار گرفتن Binder در فضای بین Pigment یک Packing-factor خواهیم داشت و بعد از قرار گرفتن Binder دیگری Packing-factor خواهیم داشت.

قبل از بایندر در حالت خشک و Packing-factor بعد از بایندر در حالت خیس است.

جایی که تنوع اندازه ی ذرات وجود داشته باشد هم ممکن است حالت افزایش Packing و هم کاهش Packing پیش بیاید. اولین نتیجه ای که از مسئله ی تنوع ذرات گرفته می شود در حالی که اختلاف اندازه ی ذرات خیلی زیاد باشد Packing-factor افزایش می یابد.

#### Structure

الگویی که ذرات پیگمنت طبق آن (که غیر منظم و تصادفی کنارهم قرار می گیرند). منظور از Structure ساختار فیزیکی نحوه ی قرار گرفتن Pigment ها در کنارهم هست. برای همه ی Pigment ها مسئله ی Mطراح نیست برای Pigment های آلى مفهوم Structure مطرح است یعنی اگر آنها را زیر میکروسکوپ نگاه کنیم یک حالت خوشی انگور مشاهده می شود.

1. اگر پیگمنت های بزرگ و کوچک کمتر از 10 برابر اندازه هم باشند (توب بسکتبال و فوتbal) کم می شود.

2. اگر فاصله اندازه ها بیشتر از 10 برابر یکدیگر باشد (توب بسکتبال و تیله) Packing زیاد می شود.

آنها یی که high structure هستند خوشی انگوری با اندازه های بزرگتر و فواصل بیشتر خواص اپیتیکی پایین تری دارند و در جاهایی که نمی توانیم برای دیسپرس کردن تنش وارد کنیم و زیاد هم بزنیم جمع می شوند.

آنها یی که low structure هستند خوشی انگوری با اندازه های کوچکتر و فواصل کمتر فشرده تر قدرت رنگ دهی و مشکی بودن بیشتری دارند (مثلا در carbon black ساختار low structure مشکی تر خواهد بود و در صنعت چاپ کاربرد بیشتری دارند و Packing بهتر و بیشتر است).

آنایی که middle structure هستند در حد وسط low, high قرار دارند.

برهم زدن موقعیت مکانیکی:

منظور برهم خوردن حالت قرینه‌ی اولیه است که می‌تواند شامل آسیاب کردن و تخریب کردن موقعیت هندسی و... باشد.

با Stirring (مثلاً به هم زدن قندان قند) افزایش می‌یابد که البته این افزایش تا حدی ادامه پیدا می‌کند.

با افزایش اعمال مکانیکی (افزایش Packing-factor (Stirring تا حدی افزایش می‌یابد.

اعمال stirring را سازنده‌ی Pigment در کارخانه و همچنین سازنده‌ی رنگ با اعمال کارهای مکانیکی انجام می‌دهند.

مدل‌های جایگیری پیگمنت:

قبل از ارائه‌ی هر مدلی باید یک سری پیش فرض را در نظر بگیریم.

بین Pigment‌ها و Binder واکنش شیمیایی اتفاق نمی‌افتد تغییر حجم و تغییر وزن نخواهیم داشت.

تمام ذرات Pigment‌ها را به طور فرضی کروی در نظر می‌گیریم.

یکی از پارامترهای مهم در Coating, P/B است یعنی نسبت وزن Pigment به وزن Binder گاهی اوقات از PV استفاده می‌کنیم به معنی نسبت حجمی Pigment به Binder و در موارد دیگر از PHR استفاده می‌شود یک قسمت وزنی Pigment در 100 قسمت وزنی لاستیک PVC مشخصه‌ی فیلم است.

برای توجیه خواص نهایی فیلم رنگ PVC اهمیت زیادی دارد چون PVC به معنی حجم Pig / حجم فیلم رنگ است. منظور حجم فیلم رنگ آن قسمت از Binder که تشکیل فیلم می‌دهد حجم بخش Binder Solid نباید حجم قسمتهای فرار Binder را محاسبه کرد.

با افزایش غلظت حجمی PVC, Pigment افزایش پیدا می‌کند تا جایی که تمام Pig‌ها Wet می‌شوند که به این نقطه CPVC می‌گویند یعنی نقطه بحرانی PVC به این معنی که در این نقطه خواص دچار بحران می‌

شوند اما این بحران به معنی بد شدن خواص از این نقطه به بعد نیست به معنی این است که از این نقطه به بعد Binder نسبت به Pig زیاد خواهد بود و تمام Pig ها Wet شد.

در واقع نقطه‌ی CPVC (نقطه اشباع) نقطه‌ای است که تمام Pig ها در آن به طور ایده‌آل Wet شده‌اند اما پس از CPVC همه‌ی Pig ها شناس شدن ندارند همه‌ی Pig ها به اندازه یکسان توسط Binder خیس شده‌اند و هیچ Binder آزادی وجود ندارد. در PVC های بالاتر از نقطه اشباع فشردگی Pig ها وجود دارد یعنی باید ضخامت یکسانی از Busk روی Pig ها قرار بگیرد. در حالت ۰٪ و ۱۰۰٪ یک جزء داریم در ۰٪ فقط Binder و در ۱۰۰٪ فقط Pig. در نقطه‌ی بالاتر از CPVC هوا Binder Pig داریم.

محاسبه‌ی PVC در هر نقطه‌ای امکان پذیر است اما در نقاط بالاتر از CPVC خواهیم داشت

$$CPVC = VP/VP + VB + VA$$

اگر Binder وجود نداشته باشد:

$$\text{Packing-factor} = VP/VP + VA$$

با عبور از نقطه‌ی CPVC به حجم هوا اضافه می‌شود که به صورت حباب در فاصله‌ی Pig ها مشاهده می‌شود هرچه قدر به حجم هوا اضافه کنیم حبابها به هم متصل می‌شوند و اصطلاحی به نام پرزدار شدن داریم.

پرزدار شدن: وقتی در فیلم هوا مشاهده می‌شود اگر کمبود Binder داشته باشیم همچنین حبابهای هوا بین ذرات Pig پدیدار شده باشند.

در مواردی که نیاز به جذب رطوبت داریم (مثل رنگ سقف حمام) اگر gap های هوا ایجاد شوند در نتیجه رطوبت توسط هوا جذب می‌شود و اصطلاحاً اجازه می‌دهد فیلم نفس بکشد.

وقتی مفهوم PVC مطرح می‌شود باید بدانیم که PVC مربوط به فیلم خشک است یعنی برای رنگ ساخته شده اصلاح مطرح نیست بلکه برای زمانی مطرح است که رنگ اعمال شده و فیلم خشک تشکیل شده است یعنی نمیتوان گفت که این Paint ای که دارد ساخته می‌شود دارای PVC برابر X است. البته برای رنگ ساخته شده نیز اصطلاح PVC به کار می‌رود اما این PVC به معنی غلظت فازنایپیوسته است که برای توجیه خواص رئولوژی Paint به کار می‌رود. همچنین افزایش ناگهانی ویسکوزیته خواهیم داشت با اضافه کردن Pig.

ای که در مخرج روابط می گذاریم این Binder به جای هوا در فواصل خالی قرار می گیرد هرچه Binder را اضافه کنیم از حجم هوا کاسته می شود زمانی که حجم هوا به صفر برسد به این معنی است که تمام فضاهای خالی را Binder پر کرده است که از این زمان به بعد تغییر پیدا می کند یعنی با افزایش Binder کاهش پیدا می کند.

معمولًا نقطه‌ی اشباع CPVC برای یک پیگمنت مشخص شده همیشه یک نقطه‌ی ثابت است و یا اصطلاحاً بازه‌ی تغییر خیلی کوچک دارد. هاوایی که بعد از نقطه‌ی اشباع CPVC بین ذرات پیگمنت قرار می گیرد به دلیل Wet نشدن پیگمنت‌ها با بایندر در این محدوده است که برای محاسبه‌ی حجم این هوا دو راه وجود دارد: ۱. حجم هوا را نسبت به کل فیلم رنگ حساب کنیم. ۲. حجم هوا را نسبت به حجم binder + حجم هوا محاسبه کنیم.

قبل از نقطه‌ی اشباع با افزایش حجم پیگمنت حجم کل فیلم رنگ هم افزایش می یابد اما بعد از نقطه اشباع با افزایش حجم پیگمنت حجم کل فیلم رنگ ثابت می ماند چون مدل Packing ثابت می ماند.

packing factor و CPVC هر دو از جنس حجم هستند و باهم نسبت مستقیم دارند و تقریباً باهم برابرند. برای رسیدن به Pigment اشباع دو عامل مؤثر است: ۱. VB binder مربوط به آزاد. ۲. VB مربوط به جذب شده. اگر شرایطی پیش بیاید که VB آزاد کم شود، VB جذب شده افزایش یابد یعنی برای یک سیستم  $VB1+VB2= CTE$

اندازه ذرات با کاهش ذرات Pigment سطح تماس بیشتر می شود حجم بایندر جذب شده افزایش می یابد و حجم آزاد بایندر کاهش کم می شود و CPVC کاهش می یابد.

اگر فاکتور Shape را در نظر بگیریم هر چه به کره‌ی ایده آل نزدیکتر شویم (عدد کروی زیاد تر شود) سطح تماس کم می شود حجم جذب شده بایندر کم می شود و حجم آزاد افزایش می یابد و CPVC.

### Structure

یعنی مدلی هندسی منظم یا نامنظم Pigment ها در کنارهم قرار می گیرند و ساختاری شبیه خوشی انگور پیدا می کنند.

### Spread

این فاکتور را در دو حالت بررسی می کنیم 1. Multi Pigment و قطی دو نوع Binary. 2. وقتی چند نوع Pigment با چند اندازه ای مختلف داریم.

در حالت Binary دو حالت وجود دارد :

1. اختلاف اندازه ای دئ نوع ذره بیشتر از 10 برابر باشد Packing factor افزایش می یابد. 2. اختلاف اندازه ای دو نوع ذره کمتر از 10 برابر باشد Packing factor کاهش می یابد.

حالتی که بیش از دو نوع Pigment داریم (multi) در اینجا هم حالت هم پوشانی بین Pigment ها به وجود می آید.

بخشی وجود دارد به نام effective PVC مفهوم این عبارت و رابطه ای آن با Pigment های fine و درستو مفهوم درجه ای رقت(راندمان رقیق سازی) که بستگی به حجم Pigment های fine دارد.

#### Stirring

همان طور که در مورد Pigment های خشک گفتیم با انجام کارهای مکانیکی مثل به هم زدن Packing افزایش می یابد همین طور در مورد Pigment های Wet هم این مسئله وجود دارد.

اما در مورد Pigment های wet باید شرایطی لحاظ شود تا به Packing برسیم :

1. binder جذب شده مثلا به ضخامت  $a$  در اطراف تمام ذرات Pigment ها باید برابر با ضخامت  $b$  باشد.

2. تمام ذرات Pigment ها باید یک اندازه و به صورت Primary نزدیکتر باشند.

حداکثر CPVC که به صورت واقعی (ایده آل) با داشتن شرایط U CPVC بدست می آید.

یک CPVC وجود دارد که در شرایط ایده آل به دست می آید و در عمل ما می توانیم با هرچه ایده آل کردن شرایط به آن نزدیک شویم یعنی یک نقطه ای ایده آل وجود دارد که ما سعی می کنیم به آن نزدیک شویم.

فرق فیلم خشک و wet : فیلمی خشک خواهد بود که به ویسکوزیته خاص و ثابتی رسیده باشد یعنی دیگر تغییر رنگ و ویسکوزیته نداشته باشد.

روشهای تعیین CPVC :

در این روش از خود Paint برای اندازه گیری نقطه اشباع پیگمنت (CPVC) استفاده نمی کنیم به این روش CPVC Cell هم می گویند و یا فیلتراسیون و در این روش از طریق خود Paint به نقطه اشباع Pig پی می برمی در یک Cell شیشه ای که به آن فیلتری باشد و عمل مکش را انجام می دهد و شبیه قیف بوخنر می باشد : ابتدا با یک ماده ی روغنی و آب حجم ظرف را اندازه گیریم (Pig , resin) را با تعدادی از حلال خود رقیق می کنیم و وزن آنها را ثبت می کنیم و آن را داخل لوله مکش می ریزیم و به خلاء وصل میکنیم و چون حلال رزین را می تواند بایندر آزاد را با خود ببرد و اینکه چقدر رزین جدا می شود جزء خطاهای آزمایش می باشد و ما می توانیم حداکثر پیگمنت آزاد را در حالت Wet محاسبه کنیم و اختلاف Pig و آب فیلتر کیک را حساب کنیم.

از جمله خطاهای این روش برای اندازه گیری می توان به موارد زیر اشاره کرد:

1.ممکن است Binder (جذب شده) در آب محلول باشد که در نتیجه هنگام ریختن آب روی فیلتر کیک مقداری از Binder در آن حل می شود حجم اندازه گیری شده دقیق نخواهد بود.

2.میزان عبور Binder های مختلف بسته به اندازه ی ذرات آنها از قیف جدا کننده ی بوخنر متفاوت است.

3.حلال ممکن است Binder جذب شده را با خود ببرد.

2.استفاده از خود Pigment :

1.همانطور که دانستیم برای اندازه گیری نقطه ی CPVC از رابطه  $y = CPVC = \frac{\text{حجم واقعی}}{\text{حجم ظاهری}}$  استفاده می کنیم و اگر مثلا اندازه گیری را برای وزن مشخصی از Pigment مثلا 50gr از آن انجام دهیم در نتیجه خواهیم داشت.

خطای روش بالا : در این روش تنوع اندازه ی ذرات و Spacing آنها لحاظ نشده است مثلا ممکن است کوپیدن قرص پیگمنت Spacing و اندازه ذرات و یا شکل آنها تغییر کرده Packing آنها تغییر کند. بایندر استفاده شده در تمام آزمایشها به عنوان بایندر آزاد روغن بزرگ است.

2. روش دوم روش جذب روغن است. در این روش مخلوط رزین بایندر و پیگمنت به صورت یک خمیر با قوام است یعنی نه آنقدر رزین موجود زیاد است که خمیر تشکیل شده روان شود و نه پیگمنت آنقدر زیاد است که خمیر به صورت تکه تکه از هم جدا شود که برای رسیدن به چنین مخلوطی خمیر با قوام باید رزین و بایندر را آنقدر به پیگمنت اضافه کنیم که به چنین خمیری برسیم که میزان بایندر جذب شده برای رسیدن به چنین حالت خمیری را عدد جذب روغن می گوییم.

نتیجه: نقطه‌ی جذب روغن یک نقطه‌ی شروع برای پیشگویی نقطه‌ی CPVC است.

دو متند برای افزایش binder وجود دارد:

1. روی یک Plate شیشه‌ای Pigment وزن شده را می‌ریزیم بعد binder استاندارد (روغن بزرگ) را در یک بورت شیشه‌ای می‌ریزیم بعد قطره قطره binder Pigment می‌ریزیم و با ریختن هر قطره binder با نوک یک اسپاتول تیز آن را به هم می‌زنیم و آن قدر این کار را ادامه می‌دهیم تا یک خمیر کاملاً با قوام داشته باشیم که در صورت اضافه کردن binder بیشتر به یک خمیر شل می‌رسیم که این حالت برای ما مطلوب نیست. بعد از آنکه به یک خمیر با قوام رسیدیم حجم binder را که برای رسیدن به این خمیر استفاده کرده ایم حساب می‌کنیم و با توجه به دانستن دانسته‌ی binder وزن آن را محاسبه می‌کنیم به این متند روش سایشی می‌گویند.

2. در یک بشر شیشه‌ای Pigment را می‌ریزیم و با اضافه کردن binder و هم زدن با یک هم زن دستی میزان روغن (binder) جذب شده را برای رسیدن به خمیر با قوام حساب می‌کنیم.

نکته‌ی مهم: در روش اول به دلیل استفاده از حالت تنفس بیشتر نسبت به متند دوم که تنها از یک mixing ساده با همزن استفاده می‌شود و کار مکانیکی کمتری صورت می‌گیرد binder بیشتر حکم می‌شود تا با مخلوط شود میزان روغن جذب شده در روش اول بیشتر است و اصطلاحاً در روش دوم زود تر به نقطه‌ی CPVC می‌رسیم.

هر دو روش خوب است اما از روش اول بیشتر استفاده می‌شود.

فاکتورهای موجود در این آزمایش (جذب روغن) عبارتند از: 1. Binder 2. Pigment 3. فرد آزمایش کننده 4. ابزار آزمایش 5. شرایط محیطی.

که در نتیجه عدم وجود دقت در هر یک از فاکتورهای بالا ایجاد خطا در آزمایش می‌کند. مثلاً در شرایط استاندارد باید حتماً Plat مورد استفاده شیشه‌ای باشد حتماً از یک اسپاتول لبه تیز فولادی استفاده شود هر فرد ممکن است همزدن متفاوتی اعمال کند و یا در زمان طولانی‌تر و یا کوتاه‌تری یک حجم مساوی از binder استاندارد را اضافه کرد. معمولاً زمان طولانی‌تر و انجام کار مکانیکی بیشتر (در حد معمول) عده‌های جذب روغن بالاتر و دقیق‌تری را می‌دهد. همچنین روغن بزرک انواع مختلفی دارد که در نتیجه در نتیجه آزمایش تاثیر می‌گذارد پس باید شرایط روغن بزرک مورد استفاده در همه جا یکسان باشد مثلاً عدد اسیدی روغن بزرک‌ها باید یکسان باشد (عدد اسیدی با ویسکوزیته رابطه دارد) میزان جذب روغن تابعی از گروه‌های قطبی است هرچه Pig بیشتر باشد جذب بهتر انجام می‌شود اگر عدد اسیدی کمتر باشد wet کردن مشکل است. برای دقت بیشتر در انجام این آزمایش نیاز است که از یک نوع روغن بزرک با شرایط تعریف شده استفاده کنیم.

معمولًا از یک binder با عدد اسیدی 4-6 در انجام این آزمایش استفاده می‌شود. می‌توان از همزدن‌های برقی استفاده کرد حتی نوع پیگمنت خاص نیز در سراسر دنیا متفاوت است و این Surface treatment ها و ژئومتری پیگمنت و شرایط جوی (درجه حرارت و رطوبت و...) بستگی دارد. اگر در جایی باشیم که درصد رطوبت هوا زیاد است پیگمنت مقداری از رطوبت را جذب می‌کند binder ما باید قادر باشد که رطوبت را خارج کند و جای آن را بگیرد بنابراین یک مقدار مشخص روی رطوبت روی سطح پیگمنت تعریف می‌کنیم که این میزان قرار داده است. هرچه رطوبت جذب شده توسط پیگمنت بیشتر باشد binder مورد نیاز است زیرا مقداری از بایندر صرف خروج آب می‌شود و سپس Pig binder را湿 می‌کند اگر میزان رطوبت جذب شده توسط پیگمنت کمتر از 2% باشد جذب بایندر افزایش می‌یابد و سپس از آن میزان بایندر ثابت می‌ماند. پس باید Pig را خشک کرد.

End Paint

نقطه‌ای که خمیر با قوام مشخص می‌شود.

رطوبت باید تا حدی باشد که ذرات پیگمنت به صورت Primary وجود داشته باشند و از یکدیگر جدا باشند. اگر رطوبت خیلی بالا باشد پیگمنت‌ها به هم می‌چسبند و امکان باز کردن و انجام کار مکانیکی روی آن نیست.

یک خطای دیگر این است که بعضی از s Pig به راحتی نقطه‌ی End Pint خود را نشان نمی‌دهند بعضی به راحتی disperse می‌شوند (در binder) که در نتیجه با چند قطره اضافه شدن binder نقطه‌نهایی آنها گم می‌شود به این رفتار رفتار Dilatant می‌گویند.

مثلاً با اضافه شدن دو قطره سیال جریان پیدا می‌کند نقطه‌ی End Paint گم می‌شود اما در حالتی که نقطه‌ی End Paint گم نشود به این رفتار رفتار شبیه پلاستیک می‌گویند و به سیال سیال شبیه پلاستیک می‌گویند. در این حالت به میزان روغن بیشتری نیاز دارند.

برای آنکه آزمایش را دقیق انجام دهیم یک بار سریع محدوده‌ی خمیر قوام (End Paint) را پیدا می‌کنیم و بعد در مرحله‌ی دوم تا نزدیکی آن محدوده Binder را سریع اضافه می‌کنیم و از کمی قبل تراز این محدوده Binder را قطره قطره اضافه می‌کنیم.

از این نقطه برای طراحی سیالات خمیر بر آسیابهایی که با آن کارمکانیکی انجام میدهند.

اما با کنترل تمام شرایط باز هم نقطه جذب روغن نقطه واقعی نخواهد بود. در حالت پیوند پلاستیک چون پیگمنت‌ها از زیر اسپاتول در میروند عدد جذب روغن بالتری نسبت به حالت Dilatant به دست می‌آید.

در همه جا توافق برای استفاده از روغن بزرک به عنوان بایندر استاندارد وجود ندارد و معمولاً Paint است که از روغن بزرک استفاده می‌شود.

اگر بخواهیم بایندر دیگری را جایگزین روغن بزرک کنیم باید میزان قدرت wetting آن نزدیک به روغن بزرک باشد مثل آب.

تعیین CPVC از طریق فیلم رنگ شده:

اگر نمودار خواص مکانیکی و اپتیکی و شیمیایی و... نسبت به PVC رسم شود نقطه عطف هریک از این نمودارها نقطه CPVC خواهد بود.

این روش نسبت به روشهای قبل خطای کمتری دارد چون مثلاً نیاز به استفاده از روغن استاندارد (در روش قبل) نیست و برای هر فیلم اندازه گیری خواص آن با توجه به خصوصیات خودش ممکن است نقطه‌ی CPVC بدست آمده واقعی‌تر است.

محدودیت این روش آن است که حساسیت خواص نسبت به تغییرات نقطه‌ی PVC متفاوت است مثلاً بعضی از خواص در نقطه‌ی CPVC خود را نشان نمی‌دهند و بعد از نقطه‌ی CPVC خود را نشان می‌دهند نقاط CPVC به دست آمده با هم توافق ندارند مثلاً برای خواص مکانیکی عدد CPVC برابر 50 برای خواص اپتیکی عدد CPVC برابر 54 برای خواص شیمیایی عدد 60 و... بدست می‌آید نقطه‌ی CPVC نهایی که در نظر می‌گیریم برابر خواهد بود با متوسط اعداد بدست آمده از خواص مختلف البته خواص را با توجه به نوع کاربرد فیلم انتخاب می‌کنیم مثلاً برای پیگمنت‌های rich خواص ضد خوردگی اهمیت زیادی دارد ولی مثلاً برای رنگ‌های ساختمانی چنین خاصیتی اهمیت ندارد.

خواص فیزیکی دانسیته و چسبندگی :

1. دانسیته : همان طور که می‌دانیم در یک فیلم رنگ binder, Pig و بعد از نقطه‌ی CPVC هوا داریم دانسیته‌ی هوا نسبت به دو جزء دیگر کم است و همچنین دانسیته binder نسبت به Pig کم است.

2. ضخامت فیلم : بستگی دارد به ضخامت پیگمنت و بایندر و هوای موجود در آن پس ضخامت فیلم برابر خواهد بود با مجموع این سه عدد البته یک ضخامت ظاهری داریم و یک ضخامت واقعی داریم که : قبل از نقطه اشباع ضخامت بدست آمده برابر است با ضخامت واقعی اما بعد از نقطه‌ی اشباع و در نقطه اشباع ضخامت بدست آمده بیشتر از ضخامت واقعی خواهد بود چون gap‌های هوا وجود خواهد داشت.

ضخامت فیلم اندازه‌گیری شده در حالت مختلف - ضخامت واقعی فیلم/ضخامت واقعی فیلم  
ضخامت فیلم واقعی (در حالتی است که gap‌های هوا وجود ندارد)

اگر نمودار این مقادیر را در PVC‌های مختلف رسم کنیم تا جایی که gap‌های هوا وارد شوند (نقطه‌ی CPVC) این نسبت صفر خواهد بود اما یکدفعه شروع به افزایش می‌کند.

3. چسبندگی : نیروی مورد نیاز برای جدا کردن دو فاز از یکدیگر را چسبندگی می‌گویند. هرچه میزان پیگمنت بیشتر باشد نیروی لازم برای جدا کردن دو فاز بیشتر خواهد بود که البته این افزایش تا نقطه‌ی CPVC خواهد بود اما بعد از نقطه اشباع میزان این نیرو کاهش می‌یابد به دلیل آنکه وجود gap‌های هوا هم بین ذرات Pig فاصله می‌اندازد. به طور کلی خواص مکانیکی فیلم رنگ با افزایش میزان Pig افزایش می‌یابد خواص مکانیکی مثل چسبندگی.

با وجود Pig فیلم رنگ مستحکم می شود.

Cohesive fail we : خود فیلم پاره می شود یعنی بخشی از آن روی زمینه باقی می ماند.

دانسیته با افزایش PVC افزایش پیدا می کند تا نقطه‌ی CPVC و بعد از آن کاهش پیدا می کند.

برای تست چسبندگی برای ضخامت کمتر از 125 از روش cross batching و برای ضخامت بیشتر از 125 از روش cross cut استفاده می کنیم با این روش نیرو تحمیل می شود به Coating در نتیجه فیلم de form می شود و قسمتهايی از آن کنده می شود که برابر با مقیاس 5B – 1B سنجیده می شود.

روش دیگر Pull-off می باشد در این روش استوانه های کوچکی نام دالی را با چسب اپوکسی به سطح رنگ می چسبانند و با یک وسیله ای پیچ مانند این استوانه را جداش می کنند.

نقص در چسبندگی : اگر زمینه‌ی ما کاملاً جدا شود پیوستگی فیلم ما خیلی از چسبندگی فیلم به زمینه بیشتر می باشد. در نقطه اشباع فیلم رنگ ما به طور کامل جدا می شود و این نقص در چسبندگی به شمار می رود ولی در نقاط قبل و بعد از نقطه اشباع ما نقص در پیوستگی فیلم رنگ خواهیم داشت و همچنین نقص در پیوستگی تکه هایی از فیلم رنگ بر زمینه می ماند.

میزان چسبندگی = نیرو / واحد سطح

دو روش مکانیکی دیگر در اندازه گیری نقطه اشباع وجود دارد :

1. قرار است نقطه اشباع Pig ای که دارای هدایت الکتریکی به زمینه است را بدست آوریم نمودار هدایت الکتریکی نسبت به PVC را رسم کنید درنظر داشته باشید که Pig هادی الکتریکی است رزین (binder) عایق است و هوا از رزین عایق قوی تر است.

2. روش Slam : در این روش با ارسال یک سری امواج الکترومغناطیسی به فیلم رنگ میتوان پاسخ حاصل از این ارسال را از فیلم رنگ بدست آورد که این response بسته به نقطه‌ی CPVC در فیلم های مختلف فرق می کند که این میزان صوت را می توان تصاویر digital تبدیل کرد و مشاهده نمود که این تصاویر (نمودار ها) تیره و روشن هستند که میزان روشنایی به geometry فیلم رنگ بستگی دارد.

ترکیباتی که آمورف هستند Permed بیشتری نسبت به ترکیبات دیگر دارند.

## مکانیزم خوردگی :

این روش فقط برای سطوح فلزی است هم اکسیژن هم آب و هم املاح را مسئول اصلی خوردگی می دانیم اما اکسیژن و آب مسئول اصلی خوردگی نیستند چون با تمام تدابیر بالاخره اکسیژن و آب در حد ppm باعث خوردگی میشوند پس اولین کار مهم آن است که جلوی ورود املاح و یونها را به سطح فلزی بگیریم عبود املاح یا از طریق منافذ بین پیگمنت و بایندر است یا از منافذ موجود در خود بایندر (از طریق حجم آزاد منافذ بین زنجیر های پلیمری) معمولاً نفوذ از ترکیبات کریستالی مثل پیگمنت خیلی مشکل است.

اگر بخواهیم از رزینهای کریستاله در Coating استفاده کنیم (برای کاهش خوردگی) آن وقت چون انکاس و انتشار ترکیبات کریستالی بیشتر است ضربه شکست رزین و پیگمنت به هم نزدیک شده و آن وقت دیگر پشت پوشی نداریم.

با افزایش PVC چون میزان رزین کاهش می یابد میزان خوردگی بیشتر می شود. با رسیدن به نقطه اشباع (CPVC) میزان خوردگی دو چندان می شود چون اولاً حضور gap های موجود بین ذرات Pig باعث عبور راحتتر آب و اکسیژن و یونها می شوند و ثانياً در نقطه اشباع میزان چسبندگی کاهش می یابد. اگر چسبندگی یک فیلم جذب باشد دلیلی بر این نیست که فیلم در محیط آماده برای خوردگی مقاومت خوبی نشان دهد. این منحنی برای همه ای فیلم ها مشابه است و فقط به سمت راست و چپ حرکت می کند.

با افزایش PVC چون میزان رزین (بایندر) کم می شود و از آنجا که حضور رزین باعث کاهش خوردگی می شود میزان خوردگی افزایش می یابد اما این روند تا نقطه ای CPVC خیلی کند است.

پدیده تاول زدن : در این پدیده مایعات و گازها در روی Coating تجمع می کنند که در نتیجه باعث افزایش فشار اسمزی روی Coating شده که در نهایت این تاول ها می ترکند برای جلوگیری از این پدیده تا باید مانع از نفوذ مایعات و گازها به داخل Coating بشویم و یا اینکه مقاومت مکانیکی Coating در برابر فشار را افزایش دهیم مقاومت Coating در برابر Blistering افزایش می یابد.

پدیده تاول زدن از طریق عوامل فیزیکی و از طریق عوامل الکتروشیمیایی (خوردگی) صورت میگیرد. زمانی ضخامت فیلم مناسب نباشد مایعات و گازها نفوذ کرده تاول ایجاد میشود. جایی که تاول ایجاد می شود اگر ضخامت فیلم را زیاد کنیم و یا مقاومت الکتریکی را افزایش دهیم این تاول ها ظاهر نمی شوند. با افزایش

CPVC تاول کم می شود چون منافذ (gap های) بیشتری در اختیار مایعات و گازها برای خروج از فیلم رنگ و عدم تجمع به صورت تاول حاصل خواهد شد.

ساییدن : یک ماده ساینده را به همراه یک ماده ی شستشو دهنده روی Coating تحمیل می کند. اگر PVC زیاد شود ناهمواری های Coating افزایش می یابد (Pig binder نسبت به roughness میزان افزایش می یابد میزان مقاومت سایشی فیلم کم می شود. رزین جلوی اثرات ضایعاتی ماده ی ساینده را می گیرد. سایش به وسیله ی یک دستگاه سمباده ای به نام Taber صورت می گیرد.

#### Dry-scrubbing

به کمک سمباده ی خشک انجام می شود در این روش دستگاه Taber به کار رفته دارای دو گوی است که تعداد دور مشخص در زمان می چرخند در نهایت براده های کند شده از سطح را اندازه می گیرند و درصد کاهش وزن میزان قضاوت در برابر سایش را نشان می دهد همچنین به وسیله میزان انتقال نور نیز می توان مقاومت در برابر سایش را اندازه گرفت.

لکه دار شدن : در اینجا یک ماده رنگی جوهر مانند خارجی به داخل فیلم رنگ نفوذ کرده و تغییراتی را در فیلم ایجاد می کند در بالا نقطه اشباع حضور gap ها باعث می شوند که ماده راحت تر عبور کند در این روش اثرات defusing ماده ی رنگی در فیلم ها با PVC های مختلف را ثبت می کنند (در زمان مشخص) که در اینجا برآقیت فیلم رنگ قبل از نفوذ ماده ی رنگی و بعد از آن را اندازه می گیرند و هرچه میزان تغییرات برآقیت کمتر باشد نفوذ و انتقال ماده کمتر بوده است.

حفظ برآقیت لایه بالای فیلم : در این روش PVC های مختلف از یک فیلم رنگ می سازیم و روی همه ی آنها یک لایه لاک اعمال می کنیم و تغییرات برآقیت را قبل و بعد از اعمال لاک پشت میکنیم و از نقطه اتفاق می افتد و لاک به داخل لایه نفوذ می کند (چون حضور gap های هوا نفوذ را راحت تر می کنند) برآقیت تغییر قابل مشاهده ای می کند یعنی برآقیت به میزان زیادی کم می شود.

تعیین نقطه ی CPVC از روی خواص اپتیک فیلم رنگ : معمولاً مواد در برابر نور چند رفتار متفاوت زیر را انجام می دهند :

1. جذب نور: در اغلب پیگمنت های رنگی این اتفاق می افتد که جذب در مورد آنها انتخابی است.

2. انتشار نور: پیگمنت های سفید منتشر کننده های خوبی برای نور هستند.

3. انتقال نور: معمولاً در مورد پیگمنت ها این اتفاق نمی افتد اما در مورد رزین ها انتقال نور وجود دارد.

پیگمنت های مشکی و پیگمنت هایی که به سمت فام مشکی می روند جذب نور را انجام می دهند و انتشار و انتقال تقریباً وجود ندارد.

انتشار پدیده های دیگری را هم در دل خود دارد:

1. در موقع انتشار نور می تواند شکست پیدا کند.

2. نور می تواند از لبه های جسم پراکنده شود.

3. نور می تواند منعکس شود.

در زمان انتشار ضریب شکست در محیط و اندازه ای ذرات و عوامل دیگری مؤثر هستند.

در مورد PVC هرچه از PVC های کمتر به سمت PVC های بیشتر برویم در نتیجه میزان انتشار افزایش پیدا می کند چون با حضور پیگمنت و افزایش میزان آنها شانس انتشار افزایش پیدا می کند چون ضریب شکست پیگمنت ها تقریباً زیاد است ضریب انعکاس زیاد می شود میزان انتشار افزایش پیدا می کند همچنین وجود هوا میزان انتشار را افزایش می دهد از نقطه CPVC به بعد باز هم روند صعودی خواهیم داشت اما شب منحنی از این نقطه بعد افزایش می یابد.

انعکاس در نتیجه ای اختلاف ضریب شکست پیگمنت و بایندر است.

انعکاس در نتیجه ای اختلاف ضریب شکست پیگمنت و بایندر است و هوا نیز اضافه می شود که هوا میزان انعکاس (انتشار) را افزایش می دهد.

هرچه میزان انتشار افزایش پیدا کند میزان پشت پوشی بیشتر می شود چون در این حالت نوری به زمینه نمیرسد و از آن انتقال خیلی کمی صورت می گیرد.

دی اکسید تیتانیم از نوع روتایل دارای ضریب شکست بالایی نسبت به سایر پیگمنت هاست.

پیگمنت های رنگی جذب دارند مسئله انتشار در محدوده ای مرئی برای آنها مطرح نیست.

معمولا در هنگامی که می خواهیم پشت پوشی اتفاق می افتد علاقه داریم که با ضخامت کمی از فیلم رنگ این اتفاق بیفتد.

هرچه میزان HP بیشتر باشد زمینه در ضخامت کمتری از فیلم رنگ پوشیده می شود. اگر شانس انتشار نور از پیگمنت و بایندر بیشتر شود میزان HP افزایش می یابد. مرز مشترک پیگمنت و بایندر مسئول انتشار است.

پدیده تجمع : رفتاری که نور از خود نشان می دهد هم رفتار خطی است و هم رفتار موجی. وقتی رفتار موجی نور حاکم بر رفتار خطی آن است نور می تواند هم از داخل ذرات پیگمنت عبور کند و هم از بین ذرات پیگمنت عبور کند باید فاصله بین ذرات پیگمنت مناسب باشد اگر فاصله بین ذرات کمتر از  $\frac{1}{2}$  طول موج نورشود نور منعکس می شود (میزان بیشتری از آن) و هرچه فاصله بین ذرات بیشتر شود نور بیشتر منتقل می شود.

پیگمنت های کمکی در واقع رزینی هستند که در هسته بین آنها هوا محبوس شده است.

انعکاس شانس پشت پوشی را افزایش می دهد اما هر انعکاسی باعث پشت پوشی نمی شود چون بحث Orientation پیگمنت ها مهم می باشد.

هرچه ذرات پیگمنت به هم نزدیک تر شوند یعنی فولوکالسون یا تجمع افزایش یابد (ذرات مثلا به خوبی آسیاب نشده باشند) با افزایش HP کاهش می یابد. برای پیگمنت با ضریب شکست بالا روش ضریب انتشار برای تعیین CPVC استفاده می شود.

مفهوم کیفی HP , opacity هر دو یکی است اما از نظر کمی این دو مفهوم با هم فرق می کنند یعنی در یک فیلم رنگ مشخص اندازه این دو مفهوم ممکن است با هم برابر نباشد.

اگر یک فیلم رنگ را روی یک زمینه شطرنجی اعمال کنیم (که شطرنج ها به صورت سیاه و سفید هستند). در جاهایی که مرز سیاه و سفید مشخص نیست هیچ کنتراستی وجود ندارد اما با کاهش ضخامت فیلم روی صفحه ی شطرنجی با مشخص شدن مرز سیاه و سفید کنتراست به وجود می آید از این روش برای تعیین CPVC استفاده می شود. باید ضخامت فیلم رنگ روی دو ناحیه بین سیاه و سفید مدنظر برابر باشد.

با افزایش CR , PVC افزایش می یابد و از نقطه بین CPVC به بعد تقریباً دو برابر می شود از CPVC به بعد انتشار هوا هم وجود دارد پس CR بیشتر افزایش می یابد.

یک روش دیگر هم برای تعیین CPVC وجود دارد روشی که در آن یک میزان مشخص از رنگ چند قابلیت یا قدرت رنگ دهی دارند. در این روش روی چند سطح (معمولًا غیر شیشه‌ای) لایه‌های مختلف فیلم رنگ با ضخامت‌های مختلف اعمال می‌شود (با یک PVC خاص برای همه‌ی سطوح) و در هر ضخامت با کمک دستگاه میزان انعکاس را اندازه‌می‌گیریم. در اینجا سطح به انعکاس کمک می‌کند آنقدر ضخامت را زیاد می‌کنیم که دیگر زمینه‌ی زیرین به انعکاس کمکی نکند یک R بی‌نهایت خواهیم داشت که این R اندازه‌گیری شده همان K/S = است که در رابطه‌ی کیوبلانکا – مانک قرار می‌دهیم که این R برای هر PVC فرق می‌کند.

$$R / 2R$$

پایداری کریستالی به این معنی که پیگمنت نباید فرم کریستالی خود را پس از ساخت یا اعمال تغییر فرم یا تغییر ته رنگ پیدا کند.

$$\text{حجم هر سلول پیگمنت} / \text{حجم کل سلول‌های تشکیل شده یک مولکول} = P.C$$

اگر P.C بزرگتر از 0.6 باشد ماده‌ی مورد نظر کریستالی است اما اگر کمتر از 0.6 باشد ماده‌ی مورد نظر به سمت آمورف بودن می‌رود.

DOI

هم نوعی انعکاس زاویه‌ای است در زاویه‌های مشخص.

براقیت: یک مفهوم عددی و کمی است که البته در حالت مفهوم کیفی هم از آن استفاده می‌شود. مفهوم عددی براقیت: اگر پرتو نوری را در یک زاویه‌ی مشخص نسبت به خط عمود به سطح مورد نظر (فیلم رنگ) بتابانیم یک مقدار از این پرتو نور می‌تواند از فیلم رنگ عبور کند یک مقداری منعکس می‌شود. اگر زاویه‌ی تابش و زاویه‌ی انعکاس تعداد پرتوهای تابیده شده برابر باشد در نتیجه انعکاس آینه‌ای که زاویه‌ی بازتابش و زاویه‌ی تابش یکی است.

انتشار بدون قاعده: هرچه ناهمواری سطح بیشتر شود نور تابیده شده در زاویه‌های مختلف تری بازتاب می‌شود.

جلاء: وقتی انعکاس نور از یک سطح پوششی با براقیت کم در زوایایی نزدیک به زاویه‌ی grazing (زاویه خیره شدن) مشاهده می‌شود.

پوست پرتفالی شدن : در مفهوم برآقیت است یعنی وقتی بی نظمی ها در حد خیلی کم وجود داشته باشد برآقیت پایین می آید در صنایع خودرو هرچه بی نظمی افزایش یابد پوست پرتفالی بیشتر می شود.

وقتی نور به یک سطح hazy برخورد می کند مقداری به طور بدون قاعده انتشار می یابد این نور diffuse می تواند از سطح فیلم منعکس شود اختلاف بین جزئی از نور انعکاس در زاویه‌ی آینه‌ای به آنچه که در زوایای غیر آینه‌ای انعکاس می یابد کاهش می یابد. DOI یا وضوح تصویر مفهوم دیگری از برآقیت است مثلاً برای صفحه‌ی مانیتور کامپیوتر. در صنایع مختلف مفاهیم مختلفی برای برآقیت وجود دارد.

پارامترهای مؤثر در برآقیت : بهترین پارامتر ضریب شکست پیگمنت های موجود در فیلم رنگ است (حجم پیگمنت در فیلم رنگ) پارامتر بعدی ضخامت است یعنی اگر پشت پوشی صورت گرفته باشد هرچه ضخامت افزایش یابد برآقیت افزایش می یابد اما این مسئله افزایش ضخامت همواره جوابگوی افزایش برآقیت نخواهد بود و روی عوامل دیگری اثر منفی می گذارد. پارامتر های بعدی نوع حلال-شیمی رزین-نحوه‌ی خشک شدن فیلم رنگ و به طور کلی پارامترهایی هستند که روی ناهمواری فیلم رنگ اثر می گذارد از جمله نحوه‌ی خروج حلال از فیلم رنگ آلودگی موجود پرزدار بودن زمینه یا ناهمواری های موجود در زمینه به طور کلی هرگونه پارامترهای محیطی (مثل آلودگی) پارامترهای انسانی و پارامترهای دیگر برآقیت اثر می گذارند. در مورد پیگمنت های منعکس کننده مثل AL اندازه ذرات پیگمنت هم روی برآقیت اثر می گذارد.

به طور کلی هر فاکتوری که روی ناهمواری های سطح اثر می گذارد روی برآقیت فیلم رنگ مؤثر است.

نمودار برآقیت بر حسب PVC با افزایش پیگمنت برآقیت کم می شود و در CPVC برآقیت به صورت خطی درمی آید (هرچه پیگمنت بیشتر می شود ناهمواری سطح بیشتر شده برآقیت کاهش می یابد).

هرچه زاویه‌ی تابش نسبت به خط عمود افزایش یابد (یعنی زاویه‌ای تابشی که انعکاس را نسبت به آن می سنجیم افزایش یابد). یعنی برای گرفتن زاویه‌ی انعکاس بیشتر زاویه‌ی تابش بیشتری داشته باشیم (نور زاویه‌ی بیشتری بتابانیم) برآقیت جسم بیشتر می شود.

هرجا که برآقیت کم بود می توان با افزایش زاویه‌ی تابش (زاویه‌ی نگاه کردن) برآقیت را افزایش داد. یک سطحی که ذاتاً برآقتر است برآقیت خود را در زاویه کمتری نسبت به خط عمود نشان می دهد. هر دو مفهوم

نسبت زاویه‌ی تابش به زاویه‌ی انعکاس هستند اما اگر زاویه تابش بیشتر از 45 درجه باشد به آن مفهوم برآقیت می‌گوییم تا 85 درجه.

سایشی یا اصطکاک: بر اثر این کار ناهمواری‌ها و آلودگی‌های روی سطح کمتر می‌شوند برآقیت افزایش می‌یابد (مثل فرچ کشیدن روی کفش واکس خورده) البته منظور از این سایش یک سایش مکانیکی است که در طول زمان حاصل می‌شود.

ناهمواری‌ها در نتیجه‌ی چروک خوردن افزایش می‌یابد برآقیت کاهش می‌یابد در نتیجه فرسایش هم پیگمنت تخریب می‌شود و هم رزین تخریب می‌شود.

یکسری از اتصالات پیگمنت و رزین از بین می‌رود برآقیت کاهش می‌یابد.

گچ شدن: که در نتیجه پیگمنت از رزین خود خارج می‌شود یعنی چسبندگی بین پیگمنت و رزین در نتیجه‌ی مثلاً تخریب پیگمنت توسط UV کاهش می‌یابد البته توسط رطوبت و شستشو هم که باعث تماس مواد شیمیایی با سطح فیلم رنگ می‌شود باعث می‌شوند که اتصالات پیگمنت و رزین کاهش یابد از بین رود ایجاد می‌شود برآقیت کاهش می‌یابد. Chalking

منظور عمومی chalking یک اثر نامطلوب است اما در خیلی از موارد فقط تاثیر نامنفی روی appearance می‌گذارد و تاثیرات خیلی حاد روی خواص دیگر نمی‌گذارد اما روی chalking همراه با سایر عوامل نامطلوب می‌تواند تاثیر حاد منفی بگذارد.

هرچه برآقیت بیشتر شود سطح رزین کمتر خود را نشان می‌دهد و شفافیت هم کاهش می‌یابد و هرچه برآقیت کم شود ظاهر سطح زیبا به نظر نمی‌رسد در نتیجه باید پیگمنتی استفاده کرد که شفافیت بالا ایجاد کند هم برآقیت بالا.

پیگمنتی که استفاده می‌شود باید ضریب شکست پایینی داشته باشد (پشت پوشی پایین) بهترین پیگمنت دی اکسید سیلیسیم است البته نه هر دی اکسید سیلیسیمی بلکه باید اولاً ساختار آن آمورف باشد و ثانیاً اندازه‌ی ذرات آن باید کوچک باشد تا تاثیری روی نور تابیده شده به آن نگهدارد.

اگر فیلم رنگ دچار جمع شدگی شد با استفاده از ضربیب جمع شدگی می توان بررسی کرد میزان PVC را بعضی از پیگمنت ها بعد از خشک شدن جمع می شوند مثل کیک در نتیجه حجم نهایی فیلم خشک کاهش می یابد یعنی چون حجم فیلم رنگ کاهش می یابد درصد پیگمنت در حجم فیلم افزایش می یابد PVC فیلم در حالت خشک از حالت wet بیشتر می شود.

روش محاسبه ای ضخامت واقعی : مساحت فیلم رنگ خشک شده را داریم و حجم پیگمنت و حجم بایندر را هم در هر PVC داریم در نتیجه ضخامت واقعی برابر است با : حجم پیگمنت + حجم بایندر / مساحت فیلم رنگ.

اما در PVC بالاتر از CPVC هوا هم وارد می شود در نتیجه یک حجم هوا هم داریم که البته در رابطه ای بالا آن را وارد نمی کنیم.

اما اگر فیلم های مختلفی را بسازیم که در نتیجه حجم بایندر و حجم پیگمنت را نداریم باید یک سری گازهایی را انتخاب کنیم که به داخل فیلم رنگ نفوذ کند میزان حجم گاز نفوذ کرده برابر است با حجم هوای موجود در فیلم رنگ که آن را از کل حجم فیلم رنگ که توسط روش ارشمیدس اندازه می گیریم کم می کنیم.

تقسیم بندی دیسپرسیون ها : مایع در مایع امولسیون- مایع در جامد پلاستی مول-جامد در جامد-جامد در مایع-جامد در گاز-مایع در گاز- گاز در مایع- گاز در جامد.

در هر بحث قطبیت وجود دارد اما یکی از خواصی که از coating انتظار داریم و آن است که coating از نظر خواص مکانیکی متناسب باشد مورد بعدی نحوه ای اعمال بهتر است. در مورد solution type ویسکوزیته تابع مستقیمی است از وزن مولکولی اما در سیستمهایی که بر پایه ای آب هستند و مولکولها در حد میکرون هستند با ویسکوزیته تابع مستقیمی از وزن مولکولی نیست برای سیستمهای dispersion می توان وزن مولکولی رابرای داشتن خواص مکانیکی بهتر افزایش داد بدون آنکه مثلا ویسکوزیته تحت تاثیر قرار گیرد.

تفاوت تشکیل فیلم در سیستم های لاتکس و حالی :

لاتکس ها برخلاف سیستم های حلالی محلول مانند در حلال نیستند بلکه سوپرانسیون (غلیظ) می باشند. شکل ذرات لاتکس به صورت ذرات کروی مجزا و نسبتاً چسبناک است. همچنین اندازه ای ذرات پیگمنت در سیستم های لاتکس قابل رقابت است با اندازه ذرات بایندر یعنی اندازه ای ذرات پیگمنت در حد میکرون است

در جایی که اختلاف اندازه‌ی ذرات دو فاز کم می‌شود اندازه‌ی ذرات پیگمنت و بایندر هردو در حد مولکولی هستند Packing factor کاهش می‌یابد (مثل مخلوط کردن توپهای فوتبال و بسکتبال) برای سیستمهای solution.

سیستمهای لاتکس چند مرحله‌ای برای تشکیل فیلم :

Vaporization تبخیر آب از سطح فیلم باعث می‌شود که یک لایه‌ی فشرده تری از لاتکس بوجود بیاید. در نتیجه جریان هوا حرارت و کاهش فشار بخار می‌تواند این مرحله را تسريع کند همچنین اگر پلیمر در فاز حلال خود محلول نباشد تبخیر حلال هم در این مرحله قرار می‌گیرد. Deformation یعنی دو ذره در دل هم قرار می‌گیرند و شبیه یک دنبل به صورت یکپارچه در می‌آیند و دیگر تغییر شکلی پیدا نمی‌کنند البته در این مرحله فیلم ضعیف است و خواص مکانیکی خوبی ندارد. Inter diffusion نفوذ متقابل در این مرحله که آخرین مرحله است چند ذره درهم منعقد می‌شوند و تشکیل فرم هگزا را می‌دهند (شش وجهی) که به این مرحله انعقاد می‌گویند.

هر کدام از مراحل بالا که به خوبی انجام نشود فیلم تشکیل نمی‌شود ولی انعقاد طولانی ترین مرحله‌ی تشکیل فیلم می‌باشد بنابراین سرعت واکنش مستقیماً به مرحله‌ی انعقاد مربوط می‌باشد.

در dispersion ویسکوزیته‌ی بایندر در جریان پذیری تاثیر می‌گذارد و packing بایندر و پیگمنت در این سیستم تاثیر می‌گذارد.

هر عاملی که انعقاد را کند کند CPVC L را کاهش می‌دهد.

عوامل مؤثر بر انعقاد عبارتند از :

1. اندازه‌ی ذرات لاتکس هرچه اندازه‌ی ذرات لاتکس کوچکتر باشد جنب و جوش ذرات کوچکتر و اصطلاحاً جریان پذیری آنها بیشتر می‌شود انعقاد بهتر صورت می‌گیرد CPVC L افزایش می‌یابد. اندازه‌ی ذرات اولین پارامتر مؤثر بر روی CPVC L و انعقاد خواهد بود. اگر حتی اندازه‌ی ذرات لاتکس را خیلی کم کنیم باز هم فیلم تشکیل نخواهد شد مگر آنکه فیلم در یک دمای خاصی باشد برای سیستم‌های لاتکس حداقل های تشکیل فیلم تعریف می‌شود.

انجام دیسپرسیون شامل مراحل زیر است :

1. ترشدن : غلبه کردن بر نیروهای سطح خارجی و سطوح داخلی بین ذرات

1. چسبندگی. 2. نفوذ. 3. پخش. 4. پیوستگی.

عوامل مؤثر : ماهیت مایع ترکننده- ماهیت سطح- ابعاد و فضای خالی. سه قسمت از فرآیند دیسپرسیون بسیار مؤثرند اگر هوا بیرون نرود پیگمنت Wet نمی شود.

2. انجام کار شدید مکانیکی برهم زدن موقعیت هندسی پیگمنت ها وقتی ذرات wet شدند کار مکانیکی نیاز است تا جدایی کامل صورت گیرد. ( انرژی لازم برای جدایی کلوخه کمتر از انبوه است.)

3. پایداری : غلبه بر نیروهایی است که بعد از مراحل بالا پیش می آید در نتیجه بر نیروهایی که بین پیگمنت و بایندر وجود دارد قائق می آید. عمدت ترین این نیروها کشش سطحی است از نیروهای دیگر می توان نیروی الکترواستاتیک را نام برد.

حداقل دمایی که در آن تحریکات پلیمر به بیشترین مقدار خود می رسد دمای شیشه ای شدن ( نقطه ای انتقال شیشه ای  $T_g$ ) یعنی در یک حداقل دمایی آن قدر تحریکات پلیمر بیشتر می شود که در نتیجه یک حریان پذیری به وجود می آید.

پلیمری که در  $T_g$  پایین تری دارد پلیمر در دمایی که می خواهیم جنب و جوش بیشتری دارد یعنی مثلا وقتی  $T_g$  منفی است و یا در دمای محیط کار می کنیم نیازی به بالا بردن دما برای رسیدن به  $T_g$  پلیمر نداریم.

برای لاتکس ها برای تشکیل بهتر فیلم به  $T_g$  پایین تری نیاز داریم اما برای داشتن خواص بهتر مکانیکی به  $T_g$  بالاتری احتیاج داریم خود  $T_g$  برای ما مهم نیست بلکه اختلاف دمای اعمال با  $T_g$  برای ما مهم است. به طور عمومی اول به  $T_g$  می رسیم بعد به MET اما در جاهایی هم وجود دارد مثل زمانی که آب به عنوان وجود دارد (در فیلم) و یا گروه های قطبی خاصی وجود دارند که اختلاف بین این دو مهم است. Plasticizer هرچه این اختلاف بیشتر باشد در نتیجه حجم آزاد بیشتر می شود.

فاکتورهایی که برای تشکیل بهتر فیلم :

1. اندازه ذرات لاتکس

2. کاهش  $T_g$

3. استفاده از عامل انعقاد کننده (ماده‌ی منعقد کننده) این انعقاد معمولاً به صورت مواد مولکولی هستند وجود ماده‌ی منعقد کننده انعقاد را بهتر می‌کند CPVC L افزایش می‌یابد.

اما میزان استفاده از ماده‌ی منعقد کننده یک حد optimum دارد یعنی با افزایش این ماده تا هر میزان دلخواه ممکن است اثر سوء بگذارد به عبارت دیگر اگر مقدار ماده‌ی منعقد کننده مصرف شده مناسب باشد هیچگاه ماده‌ی منعقد کننده در فیلم باقی نمی‌ماند.

برای رسیدن به حالتی که تمام پیگمنت‌ها توسط بایندر wet و احاطه شوند مقدار بیشتری لاتکس نیاز خواهد بود و در مقایسه با بایندر در سیستم حلالی.

اگر با یک نوع پیگمنت و دو نوع بایندر کمی از نوع solution (حالی) و دیگری از نوع لاتکس باشد. برای رسیدن به یک نقطه‌ی بحرانی مشترک نیاز به حجم زیادی از لاتکس در مقایسه با حلال خواهد بود.

$$\text{حجم بایندر} / \text{حجم بایندر برای رسیدن به نقطه بحرانی} = \text{BPI}$$

عدد e وابسته به پیگمنت نیست و تنها به لاتکس و اصطلاحات انجام شده روی آن بستگی دارد.

اگر فقط یکبار برای یک بایندر لاتکس خاص با شرایط مشخص e را حساب کردیم (یعنی مثلاً پلیمر لاتکس ما یک g T خاص داشته باشد و کوپلیمر آن تغییر نکند) و بعد پیگمنت‌های مختلفی را برای آن امتحان کنیم یکبار اندازه گیری e کافی است یعنی با یک پیگمنت e را برای این بایندر لاتکی خاص اندازه می‌گیریم و بعد فقط با تغییر پیگمنت دیگر e تغییر نمی‌کند.

وقتی می‌گویند دوتا بایندر را باهم مقایسه کنید بیشتر به این معنی است که عدد e آن را باهم مقایسه کنیم. با افزایش g e , T g کم می‌شود چون با افزایش L CPVC g کم می‌شود.

2. خرد کردن ذرات پیگمنت یا تخریب مکانیکی یا آسیاب کردن : منظور از تخریب مکانیکی در اینجا تخریب ساختاری نیست بلکه به معنی جدا کردن ذرات پیگمنت و نزدیک کردن آنها به حالت Primary است. مقداری از این کار توسط سازنده‌ی پیگمنت صورت می‌گیرد و مقداری هم توسط خود البته گاهی اوقات به دلیل عدم علاقه‌ی ذاتی پیگمنت و بایندر به هم عمل آسیاب کردن اثری نخواهد گذاشت.

3. تفکیک نمودن و جدا نمودن و پایدار نمودن : برای افزایش عمل dispersion و پیش گویی میزان حجم جذب شده البته تا اینجا به طور کیفی احتیاج به انجام یک کار داریم باید یک انرژی مصرف کنیم که البته این انرژی قابل محاسبه است.

وجود حلال-طول پلیمری-ژلومتری پیگمنت و بایندر و تمام عوامل نامبرده در تشکیل فیلم دخالت دارد. تا اینجا متوجه شدیم که تمام انرژی صرف شده برای آن است که بر نیروهای موجود بین ذرات پیگمنت و نیروهای موجود بین ذرات بایندر غلبه کنیم یعنی بر آنها حکم می کنیم که از ذرات خود جدا شده بین ذرات یکدیگر جای می گیرند.

نیروهای حاصل از پیوندهای هیدروژنی واندروالس و لاندن و نیروهای حاصل از کشش سطحی و نیروهای حاصل از وجود یونهای متضاد (مثلا اینکه بایندر بار منفی و پیگمنت بار مثبت داشته باشد) و همچنین نیروهای حاصل از قطبی یا غیرقطبی بودن پیگمنت و بایندر.

کروی بودن قطره‌ی باران و برف، ایجاد حباب صابون و جمع شدن قطره‌ی روغن در آب توسط مفهوم surface-tension توصیه می شود.

مفهوم کشش سطحی :

در سطح مایع مولکولهای داخل سعی می کنند مولکولهای سطحی را با نیروهایی به سمت خود بکشند که این نیرو مسئول اثرات کشش سطحی است. اما برآیند نیروهای داخل مثلا یک مایع برابر با صفر و برآیند نیروهای روی سطح مخالف صفر است که این مخالف صفر بودن یا به نفع مولکولهای سطح است یا به ضرر آنها.

برای افزایش نیروی کشش سطحی می توان :

1. مساحت سطح مایع را کاهش داد.

2. انرژی آزاد سیستم را کاهش داد.

خارج مایع همواره خود به صورت یک پوسته بیرونی می کشد و منقبض می شود که این انقباض در جهت کاهش مساحت سطح مایع و انرژی آزاد سیستم صورت می گیرد یعنی مولکولهای سطح برای افزایش کشش

سطحی به سمت همدیگر منقبض می شوند. در واقع مایع سعی می کند به جای سطح ناهموار خود به صورت سطح صاف درآورد چون ناهمواری همراه با افزایش سطح است.

کشش سطحی برآیند نیروهایی که در اثر این انقباض حاصل می شوند.

توصیف کشش سطحی :

برای این کار یک فریم سیمی نازک تهیه می کنیم بعد یک سیمی را که بتواند به وسیله‌ی یک گره روی این فریم حرکت کند تهیه می کنیم برای حرکت سیم روی فریم باید کار انجام دهیم (انرژی مصرف کنیم) این سیستم را داخل یک ظرف محتوی آب و صابون فرو می بریم که درنتیجه یک فیلم پیوسته‌ی سه بعدی داخل فریم تشکیل می شود بعد اگر سیم را بکشیم تا حدی که فیلم صابون تشکیل شده از بین نرود خواهیم داشت :

$$F * 2L$$

انبساط سطح توسط نخ مستلزم اعمال نیرو است.

فرآیند برگشت پذیر است یعنی کاری که صرف می شود در فیلم ذخیره خواهد شد این انرژی ذخیره شده را انرژی آزاد می گوییم.  $W = F.X = 2L.I.X$  چون فیلم سه بعدی است پس یک سطح روی فریم داریم و یک سطح در پشت فریم داریم.  $E = W / A = 2L.I.X / 2L.X = 1$  یعنی کشش سطحی و انرژی آزاد واحد سطح مایع از نظر عددی برابرند اما از نظر بعد باهم فرق می کنند.

برای عمل دیسپرسون باید یک سری از نیروهای موجود که ناشی از Surface , Cohesion , Adhesion مطرح است tension و ... می باشند.

اولین کار محاسبه‌ی نیروهای اول باید میزان نیروهای Surface tension را محاسبه کنیم.

هم در پیگمنت هم در بایندر و هم در خود Paint مطرح است :

1. محاسبه‌ی کشش سطحی پیگمنت.

2. محاسبه‌ی کشش سطحی بایندر.

3. محاسبه‌ی کشش سطحی بین جامد و مایع.

سه روش برای اندازه‌گیری کشش سطحی وجود دارد :

Drop weight.1

Ring detachment.2

3. سقوط قطره از یک لوله ی موئینه.

معمولا هر کشش سطحی را چه برای جامد چه برای مایع برآیندی از کشش سطحی های دیسپرس و قطبی می دانیم : کشش سطحی کل = تمام کشش سطحی دیسپرس + تمام کشش سطحی قطبی.

محاسبه ی کشش سطحی جامد :

کشش سطحی یک جامد تعیین نمی شود مگر آنکه مایعی کنار آن باشد که البته کشش سطحی آن مایع باید مشخص باشد که جامد باید در آن مایع حل شود.

برای افزایش WA (مثبت کردن آنکه در نتیجه میزان خود به خودی بودن افزایش می یابد) باید کشش سطحی گاز را افزایش دهیم سعی کنیم ناهمواری های سطح جامد را افزایش دهیم (مثلا سطح دیوار را نقاشها سمباده می زنند) کشش سطحی مایع را کاهش می دهیم.

البته تا یک حدی چون بیش از حد حکم کردن کشش سطحی مایع اتفاق به صورت عکس می افتد یعنی چسبندگی خود به خودی کاهش می یابد.

اگر مایع روی جامدی خود را جمع کرد مثل جیوه زاویه ی تماس بین مایع و جامد افزایش می یابد wet spreading کاهش می یابد خیلی کم می شود.

Wet شدن کم می شود یعنی مایع به دلیل عدم علاقه به جامد خود را روی جامد جمع می کند. زاویه ی تماس یک بحث دینامیک است یعنی بر اثر زمان تغییر می کند پس آن را در یک حالت تعادلی در نظر می گیریم.

تئوری واشورن : بالا آمدن یک مایع در پر زیک جامد به دلیل موئینگی یعنی ذرات جامد مثل پیگمنت وقتی کنار هم قرار میگیرند هرچه ذراتشان کوچک تر باشد فاصله ی بین آنها هم کمتر می شود موئینگی بیشتر می شود چون موئینگی یعنی نازک بودن خیلی زیاد یک محدوده farce برای بالا بردن مانع از بین ذرات

بیشتر می شود ساختار high باشد البته این شعاع خیلی هم نباید کوچک باشد چون در این صورت اصلاً پیگمنت ها wet نمی شوند.

روشهای دیگر برای تعیین کشش سطحی جامدات :

کشش سطحی هر فاز را به دو قسمت قطبی و دیسپرس تقسیم می کنیم.

یک پیگمنت مثل دی اکسید تیتانیم (یک پیگمنت قطبی است تمام پیگمنت های معدنی قطبی هستند). در دو حالت معمولی و آماده سازی شده موجود و نوع حلال يا media که یکی قطبی و دیگری غیر قطبی داریم که حلال قطبی دارای کشش سطحی بزرگتری است دی اکسید تیتانیم معمولی دارای یک کشش سطحی جامد است و دی اکسید تیتانیم دوم با استفاده از surface treatment دارای کشش سطحی جامد بیشتری شده است.

حال غیرقطبی با کشش سطحی مایع کوچکتر بهتر است اما برای دی اکسید تیتانیم در حالت دوم ذاتاً کشش سطحی جامد زیاد است اگر کشش سطحی مایع را کم بگیریم اشکال ایجاد می شود. برای دی اکسید تیتانیم در حالت دوم حلال اروماتیک با کشش سطحی مایع بیشتر بهتر است.

همانطور که می دانید برای بدست آوردن خمیرهای رنگی شکلی که وجود دارد آن است که اگر پیگمنت را در یک رزین آلکیدی دیسپرس کنیم با حضور این آلکید در خمیر نمی توان دیگر این خمیر را در رزین اپوکسی پخش کرد و یا در محیط های آلی پخش نمود یک سری خمیرهای دو جانبه وجود دارند که اگر مثلاً در رزینی پخش شده باشند این خمیرها به همراه رزینشان می توان در آب هم حل نمود که در بعضی از موارد در این حالت پیگمنت مثلاً از فاز حلالی به فاز آبی یا بر عکس مهاجرت می کند که به این عمل انتقال می گویند.

تعريف flushing : انتقال پیگمنت از یک فاز آبی به فاز آلی (و یا بر عکس) اطلاق می شود.

برای آنکه لخته ای شدن اتفاق نیفتد ( $WF = 0$ ) باید کشش سطحی مایع با کشش سطحی جامد برابر باشد اما در این صورت در wetting مشکل خواهیم داشت.

موئینگی : یک مسیر استوانه ای خیلی نازک را بین دو ذره ای پیگمنت در نظر بگیرید برای آنکه پیگمنت ها wet شوند باید بایندر از این مسیر حرکت کند.

معادله ای سرعت جریان مایع (سیال) از یکلوله ای موئین استوانه ای :

$$V/L = P (3.14r^*(4))/8nL$$

شعاع هیدرولیک :

وقتی موئینگی غیر استوانه ای باشد (ذرات جامد کروی نباشند) جای  $r$  باید  $2V/A$  را گذاشت که  $V$  حجم مایع در قسمتی که عبور می کند و  $A$  سطح کل فصل مشترک جامد/مایع است.

$$Rh = \frac{1}{2} R = V / A$$

برای سطح مقطع گرد شعاع هیدرولیک نصف شعاع واقعی است.

برای یک بستره از پیگمنت  $V$  می تواند حجم فضای خالی و  $A$  سطح ذرات در بستر Pig باشد.

وقتی دو ذره ای Latex را باهم نزدیک می کنیم یک فشار موئینگی خیلی زیاد اعمال می کنیم در Latex تشکیل فیلم بیشتر ناشی از Capillarity است.

اگر تعداد مولکول های سطح را نسبت به تعداد مولکولهای عمق بدست آوریم یک نسبت بدست می آید اگر رفتار یک مولکول روی سطح عوض شود رفتار جدید 700 و 800 مولکول عمق تحت تاثیر قرار می گیرد.

$$\text{قطر پیگمنت} = D \quad \text{قطر هر مولکول} = \frac{6d}{D} \quad d = \text{ قطر هر مولکول}$$

در مورد surfactant ها طبیعت دوگانه وجود دارد بخشی از آن غیرقطبی و بخشی قطبی است که سرقطبی به سمت فازی که قطبی است می رود و سر غیرقطبی به سمت فازی که غیرقطبی است می رود.

اگر سرقطبی surfactant بزرگتر باشد می گویند طبیعت این ماده قطبی است.

ولی اگر سر غیرقطبی بزرگتر باشد می گویند طبیعت این ماده غیرقطبی است.

Surfactant ها یک سرقطبی و یک سر غیرقطبی دارند یک توازنی بین سرهای قطبی و سرهای غیرقطبی همواره برقرار است.

Surfactant ها از نظر یونی شامل دو دسته هستند:

1. کاتیونی: اگر آن قسمتی که بزرگتر است بار مثبت داشته باشد کاتیونی است.

2. آنیونی: اگر آن قسمتی که بزرگتر است بار منفی داشته باشد آنیونی است.

های یونی می توانند در محیط های آبی یونیزه شوند اما غیریونی ها نمیتوانند یونیزه شوند. هرچه HLB ماده‌ی Surfactant غیرقطبی‌تر است (سر چربی دوست از آب دوست بزرگ‌تر است). در این صورت Surfactant در آب نه حل می‌شود و نه یونیزه می‌شود.

در صنعت paint از surfactant های کاتیونی خیلی کم استفاده می‌شوند اما در صنعت نساجی از surfactant های کاتیونی خیلی زیاد استفاده می‌شوند مثلا برای آهاردار کردن و یا ضد الکتریسیته کردن الیاف.

مواد فعال کننده سطحی کاتیونی :

این مواد یک گروه هیدروکربنی حجیم هستند که بار مثبت حمل می‌کنند.

مواد فعال کننده سطحی آمفونریک :

دارای گروه هایی هستند که وابسته به PH هم آنونی و هم کاتیونی‌اند. کاربرد آنها در پوشش سطوح بسیار محدود است.

مواد فعال کننده سطحی غیر یونی :

در سیستم های آبی یونیزه نمی‌شوند بلکه در آب هیدراته می‌شوند. قسمت هیدروفیلی (آب دوست) آنها شامل گروه های هیدروکسیل است.

مثلا شکر یک ماده قطبی و غیر یونی است که در آب حل می‌شود اما یونیزه نمی‌شود.

برای تشخیص قطبی یا غیرقطبی بودن یک ماده‌ی Surfactant باید HLB را محاسبه کنیم : HLB به عنوان یک عدد یا محدوده عمل می‌کند که قابلیت حل شدن یا نشدن ماده در آب را نشان می‌دهد اگر HLB بالا باشد ماده‌ی Surfactant در آب حل می‌شود اما اگر کوچک باشد یا ماده اصلا حل نمی‌شود یا به خوبی حل نمی‌شود محلول حاصل شیری رنگ می‌شود.

اگر  $HLB < 800$  باشد ماده به خوبی در آب حل می‌شود یک محلول شفاف بدست می‌آید.

گروه های هیدروفیل و هیدروژن دارای مقادیر مشخص می‌باشند.

$$HLB = 7 + H - L$$

$$HLB = 7 + 21 - (18 * 0.47) = 0.6$$

$$HLB = 7 + 39 - (12 * 0.47) = 40$$

اگر بخواهیم HLB را برای یک پیگمنت تعیین کنیم باید قطبیت و یا غیرقطبیت آن را تعیین کنیم.

انتخاب یک Surfactant مناسب باید براساس نزدیکی HLB آن با Pig باشد.

HLB<5 غیرقطبی

HLB>5 قطبی

: Pig HLB برای محاسبه

در یک لوله آزمایش surfactant می ریزیم و تکان می دهیم و بعد surfactant بعدی را اضافه میکنیم و اگر Pig به سمت surfactant جدید مهاجرت کرد HLB پیگمنت به surfactant جدید نزدیکتر است.

Surfactant ها بر چند دسته تقسیم میشوند: levelling agent ها , wetting agent ها , Dispersing agent ها .

انتخاب surfactant برای یک سیستم بستگی به چند عامل زیر دارد :

1. سازگاری surfactant با سیستم رنگ

2. صرفه‌ی اقتصادی

3. از بین گزینه‌ها ای را انتخاب می کنیم که HLB آن به HLB پیگمنت نزدیک‌تر باشد

4. نوع surfactant با توجه نوی پیگمنت انتخاب می شود

5. میزان غلظت مورد نیاز از یک surfactant برای یک پیگمنت

بعضی از floating agent ها surfactant و بعضی flooding agent هاستند.

Floating جدایی پیگمنت ها از نظر طیفی در فیلم خشک

Floating جدایی پیگمنت ها در فیلم تر

وقتی یک رنگ سبز را روی سطح اعمال می کنیم تمام آن از نظر روشنایی یکسان نیست و متفاوت است درجه های مختلف سبز ظاهر می شوند.

این دو اشکال بالا دلیل :

## dispersion.1 ناقص

2. عدم تناسب دانسیته ی پیگمنت های مورد استفاده به دلیل ذرات خود پیگمنت ها.

مکانیسم چگونگی عمل کردن surfactant ها :

روش 1: از طریق ممانعت فضایی که حداقل فاصله ای که دو ذره پیگمنت باید حتماً نسبت به هم داشته باشند باید surfactant انتخاب شده که طول دم آن 200A باشد.

روش 2: از طریق مکانیسم جاذبه و دافعه (این جاذبه و دافعه را قطبی بودن surfactant ایجاد میکند) یعنی یک ذره ی surfactant که بین دو ذره ی پیگمنت قرار می گیرد باید طوری عمل کند که مثلاً اگر سطح پیگمنت دارای بار مثبت باشد. (مثل دی اکسید تیتانیم و پیگمنت های معدنی معمولاً نسبت به پیگمنت های آلی قطبی ترند).

در سیستم های غیرآلی باید از surfactant های غیریونی استفاده کرد.

در سیستم های آلی هم می توان از surfactant های یونی (کاتیونی یا آنیونی) و هم از surfactant های غیریونی استفاده کرد.

برای پیگمنت های organic charge پیگمنت در سطح مولکول توزیع شده و نمی توان گفت که قسمت بارش + تر یا - تر است باید surfactant های غیریونی و هم یونی استفاده کرد.

در surfactant های آمفوتر نقطه ای به نام نقطه ی ایزوالکتریک وجود دارد یعنی در یک PH خاص تعداد یونهای + و - با هم برابر است.

پس نوع surfactant را اول با توجه به نوع پیگمنت در مرحله ی دوم با توجه به media (نوع سیستم) انتخاب میکنیم.

علت آنکه دی اکسید تیتانیم معمولاً بار منفی دارد آن است که این مولکول آببود است همواره تعدادی مولکول آب در اطراف آن است.

هیچ وقت از surfactant آنیونی و کاتیونی با هم استفاده نمی کنیم چون امکان تشکیل نمک وجود دارد. در بیشتر اوقات از یک نوع surfactant استفاده می شود.

هرچقدر که برای wetting بهتر انرژی کمتر است که یکی از ابزار سنجش این انرژی کمتر زمان است مثلاً وقتی با زمان کمتر به wetting بهتر می رسیم انرژی کمتری مصرف کرده ایم که برای رسیدن به این هدف کارهای زیر را می توانیم انجام دهیم :

آسیاب کردن پیگمنت و پایدار ماندن اندازه ی پیگمنت بعد از گذشت زمان البته این خرد کردن تا حدی قابل انجام است یعنی اولاً برای این خرد کردن انرژی زیادی مصرف نکنیم زمان زیادی مورد نیاز نباشد و به خود پیگمنت هم صدمه وارد نشود.

روش اول برای تخمین غلظت surfactant مورد نیاز اندازه گیری زمان دیسپرسیون است که اندازه گیری این زمان با توجه به کار بالا اندازه گیری می شود.

روش دوم تخمین غلظت surfactant مورد نیاز از روی خواص اجزاء مایع و اجزاء جامد رنگ است مثلاً در مورد خود مایع موجود در رنگ میتوان از ویسکوزیته paint استفاده کرد.

روش سوم در چندین لوله آزمایش :

میزان مساوی از پیگمنت و حلال آن را می ریزیم و بعد در هر کدام به میزان های مختلف از یک surfactant می ریزیم لوله ی آزمایشی که رسوب در آن زودتر مشخص شود مشخص می کند که غلظت surfactant در آن کم بوده است.

هرچه محلول کدرتر باشد بهتر است چون رسوب کمتری رخ داده و بیشتر پیگمنت ها به صورت Dis وجود دارد.

در نهایت ما دنبال pigment dispersing demand هستیم یعنی میزان surfactant مورد نیاز برای یک پیگمنت برای آنکه فلوکوله شدن اتفاق نیفتد.

دیسپرس کننده کافی نباشد ژل شدن و لخته ای شدن رخ می دهد (به علت افزایش غلظت دهنده و اثر (bridging

با افزایش دیسپرس کننده به خمیر ژل شده مکانهای جذبی روی پیگمنت توسط دیسپرس کننده اشغال می شود و دیگر غلظت دهنده روی آن جذب نمی شود و ژله ای شدن رخ نمی دهد.

غلظت دیسپرس کننده ای که کمترین ویسکوزیته را بدهد مناسب ترین است.

ممکن است با افزایش دیسپرس کننده تغییری در ویسکوزیته حاصل نشود و یا ویسکوزیته ثابت بماند.

دیسپرسیون ضعیف : ذرات بزرگتر و کوچکتر به هم میچسبند و موقع رسوب محلول شفافی بالای خود به جا می گذارند.

دیسپرسیون خوب : هر ذره به نسبت مستقیم جذر شعاع خود رسوب می کند پس ذرات بزرگتر زودتر و ذرات کوچکتر دیرتر رسوب می کنند.

حجم ذرات پیگمنت : ذرات پیگمنت در ابتدا از هم جدا هستند اگر این ذرات از لخته ای شدن جلوگیری شوند (خوب دیسپرس شده باشند). رسوب کردن به صورت فشرده بدون تماس بین ذره ای حاصل می شود (اثر bridging مشاهده نمی شود).

ولی اگر ذرات ضعیف دیسپرس شده باشند که به صورت اتفاقی به هم بچسبند یک شبکه متصل ضعیف با رسوب پدید می آید که حجمی و نرم است.

بر این مبنای ارزیابی دیسپرس کننده بر مبنای قدرت نسبی آن برای فشردگی رسوب اندازه گیری می شود. انتخاب دیسپرس کننده برای پیگمنت های آلی وابسته به HLB پیگمنت است. پیگمنت های معدنی تمایل به جذب آب در سطح خارجی خود دارند.

پایان

