

Effect of Benzoyl Peroxide Content on Physical and Mechanical Properties of a Two-Component Methylmethacrylate-Based Traffic Paint

Elahe Hadizadeh, Seyed Mojtaba Mirabedini, and Shahla Pazokifard*

Department of Color and Surface Coatings, Faculty of Polymer Processing, Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14975-112, Tehran, Iran

Received: 15 July 2017, accepted: 2 December 2017

ABSTRACT

Hypothesis: A two-component methylmethacrylate (MMA) traffic paint, used in cold plastic road marking, is considered as a vital part of the safety infrastructure of the road networks and a tool for delineation and traffic control. This system must be well-maintained during its service life. The aim of this study was to evaluate the effect of benzoyl peroxide (BPO) curing agent content on the physical and mechanical properties of MMA traffic paints.

Methods: In order to optimize the amount of BPO, samples of two-component traffic paint were prepared and cured with 0.4, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4, 1.6 and 2.0 wt% BPO. Different physical and mechanical properties of the samples, such as traffic no pick-up time, hardness, resistance against accelerated weathering conditions were evaluated and their mechanical properties were assessed using stress-strain analysis (SSA) and dynamic mechanical thermal analysis (DMTA).

Findings: The results showed that the amount of BPO was a critical parameter in physical mechanical performance of the paints, in such a way that the low and high levels of curing agent (0.4 wt% and 2.0 wt%, respectively) led to loss of paint properties. This could be related to insufficient curing agent (0.4 wt%) and its overdose (2.0 wt%) in the polymerization of methylmethacrylate. Increasing the curing agent to its optimal amount did not increase the polymer network density, and in some cases impaired the mechanical properties of the samples. The results also showed that the increase in peroxide content reduced the drying time (no pick-up time). Within the optimal range of BPO content level at 1.2 and 1.6 wt%, we achieved traffic paints of two-component formulations with optimum physical and mechanical properties.

Keywords:

traffic paint,
two-component methacrylate
curing agent,
polymerization,
physical/mechanical
properties

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: s.pazokifard@ippi.ac.ir

Please cite this article using:

Hadizadeh E., Mirabedini S.M., and Pazokifard S., Effect of Benzoyl Peroxide Content of on Physical and Mechanical Properties a Two-Component Methylmethacrylate-based Traffic Paint, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **30**, 547-555, 2018.

اثر مقدار بنزوئیل پراکسید بر خواص فیزیکی و مکانیکی پوشش ترافیکی دوجزئی برپایه رزین پلی متیل متاکریلات

الهه هادی زاده، سید مجتبی میرعابدینی، شهلا پاژکی فرد*

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده فرایند، گروه رنگ و روکش های سطح،

صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

دریافت: ۱۳۹۶/۴/۲۴، پذیرش: ۱۳۹۶/۹/۱۱

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال سی ام، شماره ۶،

صفحه ۵۵۵-۵۴۷، ۱۳۹۶

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2018.1502

چکیده

هدف از انجام این پژوهش، بررسی اثر مقدار عامل پخت بنزوئیل پراکسید بر خواص فیزیکی و مکانیکی پوشش ترافیکی دوجزئی برپایه پلیمر متیل متاکریلات بود. بدین منظور و برای رسیدن به مقدار مناسب و بهینه از عامل پخت، نمونه های پوشش ترافیکی دوجزئی با مقادیر مختلف عامل پخت بنزوئیل پراکسید شامل ۰/۴، ۰/۸، ۱/۰، ۱/۲، ۱/۴، ۱/۶ و ۲٪ وزنی نسبت به جزء اول تهیه شد. سپس، خواص نمونه های مختلف با انجام آزمون های تعیین زمان خشک شدن ترافیکی، سختی سنجی، مقاومت در برابر شرایط جوی شتاب یافته، استحکام کششی و خواص دینامیکی مکانیکی بررسی شد. نتایج آزمون های فیزیکی و مکانیکی مختلف نشان داد، مقدار بنزوئیل پراکسید بر خواص فیزیکی، مکانیکی و گرمایی پوشش ترافیکی دوجزئی حاصل اثر دارد، به نحوی که در مقادیر کم از عامل پخت (۰/۴ درصد وزنی)، خواص پوشش به طور قابل ملاحظه ای کاهش می یابد و با افزایش مقدار عامل پخت و رسیدن به مقدار بهینه، تغییرات خواص نهایی پوشش شایان توجه نیست. این موضوع را می توان به واکنش رادیکالی پلیمر شدن رزین متیل متاکریلات با وجود عامل پخت بنزوئیل پراکسید نسبت داد. از سوی دیگر، با افزایش مقدار عامل پخت به مقدار ۲٪ وزنی، به دلیل وجود ترکیبات واکنش نداده عامل پخت و نرم کننده محتوی آن، برخی دیگر از خواص مانند ثبات جوی و خواص مکانیکی کاهش می یابد. با توجه به نتایج آزمون های مختلف، محدوده بهینه برای مقدار عامل پخت پراکسیدی برای دستیابی به خواص مناسب از نظر زمان خشک شدن و خواص فیزیکی و مکانیکی نهایی، بین ۱/۲٪ تا ۱/۶٪ وزنی به دست آمد.

واژه های کلیدی

پوشش ترافیکی،
متاکریلات دوجزئی،
عامل پخت،
پلیمر شدن،
خواص فیزیکی - مکانیکی

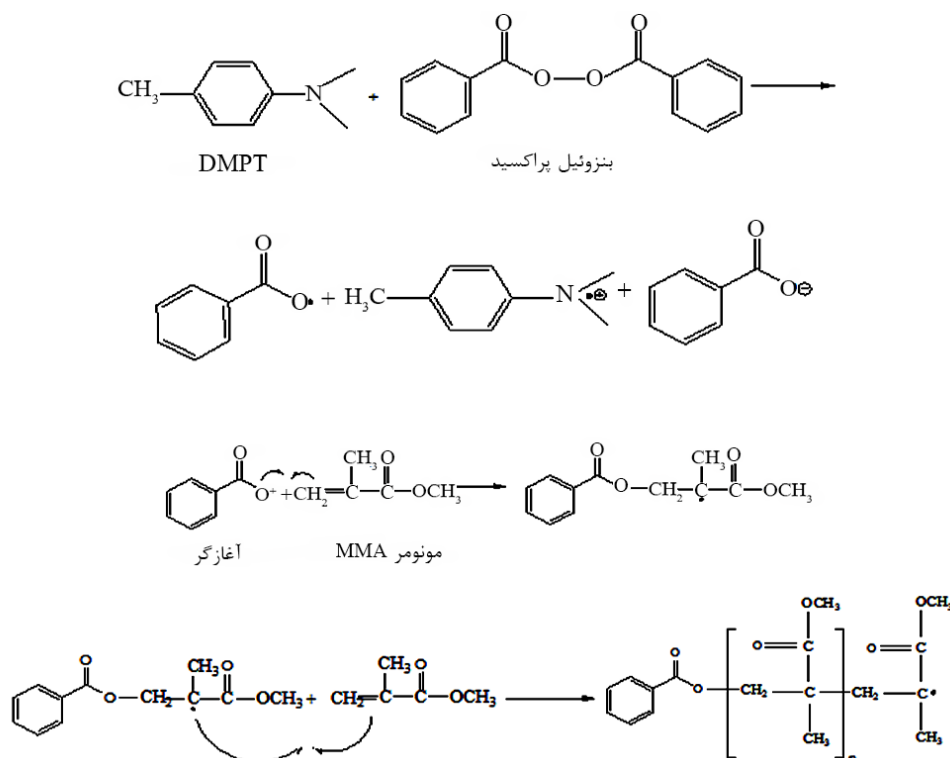
* مسئول مکاتبات، پیام نگار:

s.pazokifard@ippi.ac.ir

مقدمه

در دی سیکلو هگزیل فتالات) است. بنزوئیل پراکسید نقش آغازگر واکنش پلیمر شدن رادیکالی و به بیان دیگر عامل پخت را دارد. پیش از اجرای خط کشی، دو جزء با یکدیگر مخلوط و سپس روی سطح معبر به روش های دستی یا ماشینی (افشانش یا اکستروژن) اجرا می شوند. این مواد پس از پلیمر شدن و تشکیل فیلم به عنوان خط کشی های بادوام برای خطوط ترافیکی (به طور عمده خطوط عرضی) به کار می روند. پوشش های ترافیکی دوجزئی متیل متاکریلات، به دلیل مقاوم بودن در برابر روغن ها و سایر مواد شیمیایی موجود در سطح معابر، چسبندگی بسیار خوب روی سطوح آسفالتی و بتنی، قابلیت اجرا در دماهای کم روی این سطوح و در نهایت کارایی و عمر مفید طولانی، در خط کشی معابر عمومی و خطوط عابر پیاده و جاده های با تردد زیاد استفاده می شوند [۲]. با توجه به زمان خشک شدن سریع این پوشش ها، امکان تردد خودروها پس از مدت کوتاهی فراهم می شود [۱]. فرایند پلیمر شدن یا واکنش پخت پوشش های ترافیکی دوجزئی بر پایه رزین متیل متاکریلات با بنزوئیل پراکسید به عنوان آغازگر واکنش زنجیری در کنار N,N-دی متیل پاراتولوئیدین (DMPT) به عنوان فعال کننده پراکسید در دمای محیط در **طرح ۱** نشان داده شده است. همان طور که ملاحظه می شود، DMPT تجزیه بنزوئیل پراکسید را تسریع کرده و اجزای فعال ایجاد می کند (مانند آنیون، کاتیون و

پوشش های ترافیکی مصرفی در خط کشی های معابر و جاده ها، افزون بر هدایت کاربران راه و بهبود ایمنی، باید ویژگی هایی از جمله؛ زمان خشک شدن (no pick up-time) ترافیکی سریع، مقاومت در برابر تنش های مکانیکی و گرمایی، مقاومت سایشی مناسب، مقاومت در برابر تابش نور خورشید و شرایط جوی و چسبندگی مناسب روی آسفالت داشته باشند [۱]. زمان خشک شدن پوشش های ترافیکی هنگام اجرا و پس از آن اهمیت زیادی دارد. اگر زمان خشک شدن طولانی باشد، افزون بر افزایش احتمال جذب آلودگی و سیاه شدگی زود هنگام خطوط از محیط اطراف، به طولانی تر شدن انسداد مسیر حرکت خودروها و کاربران معبر منجر می شود. اگر زمان خشک شدن خط کشی های ترافیکی خیلی کوتاه باشد، فرایند اجرای خط کشی با مشکل می شود [۲،۳]. از عوامل مؤثر بر مدت زمان خشک شدن پوشش های ترافیکی دوجزئی بر پایه رزین های پلی متیل متاکریلات، مقدار بنزوئیل پراکسید مصرفی برای شروع واکنش های رادیکالی است. به دلیل واکنش پذیری زیاد، پوشش های ترافیکی بر پایه رزین پلی متیل متاکریلات در دو جزء جدا از هم تهیه می شوند. در این نوع پوشش های ترافیکی، جزء اول شامل مونومر، رنگ دانه، پرکننده و در صورت لزوم نرم کننده و جزء دوم دارای بنزوئیل پراکسید حل شده در نرم کننده (به مقدار ۵۰٪



طرح ۱- واکنش اکسایش-کاهش بنزوئیل پراکسید (BPO) و N,N-دی متیل پاراتولوئیدین (DMPT) و واکنش پخت رزین متیل متاکریلات با بنزوئیل پراکسید [۴،۵].

دستگاه‌ها

در این پژوهش، همزن مکانیکی Heidolph RZR، طیف‌سنج ATR Specac مدل Golden gate، فیلم‌کش مدل ZUA 2000 Universal ساخت شرکت Zehntner، سختی‌سنج آونگی Hardness Pendulum مدل پرسوز ساخت انگلستان، دستگاه Weathering-QUV مدل QUV/spray، رنگ‌سنج Miniscan XE plus ساخت شرکت Hunter lab و طیف‌سنج زیرقرمز تبدیل فوریه Bruker (FTIR) مدل Equinox 55 به کار گرفته شد.

روش‌ها

آماده‌سازی نمونه

ابتدا، مقدار لازم از رزین Degaroute 465 در ظرف فلزی یک لیتری تحت همزن مکانیکی به مدت ۱ min همزده شد. سپس، مواد افزودنی BYK 410 و BYK 163 به آرامی و حین همزدن مکانیکی به رزین اضافه شد. در مرحله بعد، اجزای پودری فرمول‌بندی شامل رنگ‌دانه تیتانیم دی‌اکسید، پرکننده‌های کلسیم کربنات (۲ نوع)، سنگ‌دانه سیلیس (aggregate) و سیلیسیم دی‌اکسید (۲ نوع) به آرامی و به ترتیب ذرات ریز به درشت و حین همزدن با سرعت ۱۵۰۰ rpm به مخلوط اضافه شد. پس از اضافه کردن آخرین جزء، ترکیبات به مدت ۱۰ min تا رسیدن به پخش یکنواخت همزده شدند. سپس، مقادیر مختلف پراکسید شامل ۰/۴، ۰/۶، ۰/۸، ۱، ۱/۲، ۱/۴، ۱/۶ و ۲٪ وزنی به ترکیب تهیه شده اضافه شد. در **جدول ۲** فرمول‌بندی پوشش دوجزئی مدنظر برای بررسی اثر مقدار بنزوئیل پراکسید آمده که با استفاده از نرم‌افزار طراحی مخلوط (Mixture Design) طراحی شده است [۸].

آزمون‌های تعیین خواص

ابتدا نمونه‌هایی از ترکیب پوشش‌های ترافیکی دارای مقادیر مختلف بنزوئیل پراکسید شامل ۰/۴، ۰/۸، ۱، ۱/۲، ۱/۴، ۱/۶ و ۲٪ وزنی تهیه شد. سپس، آزمون‌های مختلف شامل زمان خشک‌شدن ترافیکی، سختی‌سنجی، مقاومت در برابر شرایط جوی شتاب‌یافته، استحکام کششی و خواص دینامیکی-مکانیکی روی نمونه‌های تهیه شده انجام شد. همچنین، اثر مقدار عامل پخت بر ساختار شیمیایی نمونه پوشش‌های تهیه شده با طیف‌سنجی FTIR-AIR بررسی شد. برای تعیین زمان خشک‌شدن ترافیکی، نمونه‌های پوشش روی سطح شیشه چربی‌گیری شده، با استفاده از فیلم‌کش، به شکل فیلم‌هایی با ضخامت فیلم تر $50 \pm 2000 \mu\text{m}$ اعمال شدند. سپس، مطابق با روش شرح داده شده در استاندارد ASTM D711 زمان خشک‌شدن ترافیکی نمونه‌ها با سه تکرار صحیح اندازه‌گیری شد.

رادیکال). به بیان دیگر، DMPT به تجزیه بنزوئیل پراکسید و تشکیل رادیکال‌های فعال در دمای محیط منجر می‌شود. این رادیکال‌ها به مونومر متیل متاکریلات حمله می‌کنند و مرحله تکثیر اتفاق می‌افتد. در مرحله پایانی واکنش (واکنش خاتمه)، زنجیرهای پلیمری رادیکالی با یکدیگر واکنش می‌دهند و به زنجیر بلندتری تبدیل می‌شوند. با توقف واکنش پلیمرشدن، پخت در پوشش ترافیکی کامل می‌شود [۴، ۵]. عمده پژوهش‌های انجام شده در این زمینه مربوط به اصلاح زمان خشک‌شدن و کاهش بوی متصاعد شده از رزین آکریلی دوجزئی بوده [۶] و نقش مؤثر استفاده از پوشش‌های ترافیکی پلاستیک سرد (یا همان دوجزئی) در کاهش ترکیبات آلی فرار [۷] بوده است. نظر به اهمیت خواص نهایی پوشش‌های ترافیکی دوجزئی تهیه شده از این رزین، به‌عنوان یکی از پرکاربردترین پوشش‌های ترافیکی مصرفی در خط‌کشی‌های عرضی و عدم بررسی این خواص تاکنون، در پژوهش حاضر سعی شد، خواص مکانیکی پوشش‌های ترافیکی تهیه شده از رزین آکریلیکی دوجزئی ارزیابی شود. هدف از انجام این پژوهش، بررسی اثر مقدار بنزوئیل پراکسید به‌عنوان جزء دوم یا عامل پخت پوشش ترافیکی دوجزئی بر خواص مکانیکی پوشش ترافیکی حاصل بوده است. با توجه به اینکه مقدار بنزوئیل پراکسید نقش مهمی در خواص فیزیکی و مکانیکی پوشش ترافیکی دوجزئی دارد، تعیین مقدار مناسب و بهینه پراکسید در پوشش ترافیکی دوجزئی برای دستیابی به زمان خشک‌شدن مناسب و خواص فیزیکی و مکانیکی مطلوب اهمیت ویژه‌ای دارد.

تجربی

مواد

رزین آکریلی با نام تجاری Degaroute 465 از شرکت ایوانیک ایران، رنگ‌دانه تیتانیم دی‌اکسید با نام تجاری TIONA از شرکت Shan Guang، افزودنی‌های BYK 410 و BYK 163 به ترتیب به‌عنوان پراکنش‌ساز و بهبوددهنده خواص رئولوژی از شرکت BYK، دو نوع کلسیم کربنات با کدهای تجاری Omyacarb 2 SW و Omyacarb 10 SW از شرکت امیپارس به‌عنوان پرکننده، دو نوع سیلیس شکری با اندازه ذرات $0.4-0.8 \mu\text{m}$ و $0.2-0.4 \mu\text{m}$ از شرکت تکنوسیلیس ایران و Perkadox CH-50 (۵۰٪ وزنی بنزوئیل پراکسید و ۵۰٪ وزنی دی‌سیکلوهاگزیل فتالات) به‌عنوان عامل پخت از شرکت Akzo Nobel تهیه شد. مشخصات مواد اصلی استفاده شده در این پژوهش در **جدول ۱** آمده است.

جدول ۱- مشخصات مواد اولیه مصرفی در این پژوهش.

| ردیف | نام شیمیایی | نام تجاری | ترکیب شیمیایی | شرکت سازنده | مشخصات |
|------|---|-------------------|--|------------------------------|--|
| ۱ | رزین آکریلی (پلی متیل متاکریلات) | Degaroute 465 | $(C_5H_8O_2)_n$ | Evonik Industries AG (آلمان) | ضریب شکست گرانروی در دمای ۲۳°C (mPa.s) چگالی (g/cm ³) |
| ۲ | رنگ دانه تیتانیم دی اکسید | Tiona | TiO ₂ | Shan Guang (چین) | خلوص (%) اندازه ذرات (μm) جذب روغن (g/100g) |
| ۳ | کلسیم کربنات | Omyacarb-2SW | CaCO ₃ | Omyapars (ایران) | متوسط اندازه ذرات (μm) بزرگ ترین اندازه ذره (μm) جذب روغن (g/100g) |
| ۴ | کلسیم کربنات | Omyacarb-10SW | CaCO ₃ | Omyapars (ایران) | متوسط اندازه ذرات (μm) بزرگ ترین اندازه ذره (μm) جذب روغن (g/100g) |
| ۵ | افزودنی تنظیم کننده رئولوژی | BYK 410 | - | BYK (آلمان) | چگالی (g/cm ³) (۲۰°C) |
| ۶ | پراکنش ساز | BYK 163 | - | BYK (آلمان) | چگالی (g/cm ³) (۲۰°C) مقدار آمین (mg KOH/g) |
| ۷ | سنگ دانه (aggregate) | سیلیس ریز | SiO ₂ | TechnoSilice (ایران) | متوسط اندازه ذرات (μm) |
| | | سیلیس دانه درشت ۱ | | | اندازه ذرات (mm) |
| | | سیلیس دانه درشت ۲ | | | اندازه ذرات (mm) |
| ۸ | پودر بنزوئیل پراکسید (۵۰٪ در دی سیکلو هگزیل فتالات) | Perkadox CH-50 | C ₁₄ H ₁₀ O ₄ | Akzo Nobel | چگالی توده (g/cm ³) |

جدول ۲- درصد وزنی اجزای رنگ در فرمول بندی بهینه به دست آمده از نرم افزار طراحی آزمون به روش مخلوط [۶].

| رزین | سنگ دانه ^۱ | سنگ دانه ^۲ | TiO ₂ | BYK 163 | BYK 410 | کلسیم کربنات | |
|--------|-----------------------|-----------------------|------------------|---------|---------|--------------|--------------|
| | | | | | | باریم سولفات | 10SW / 2SW |
| ۳۳/۷۷۰ | ۱۰/۹۸۵ | ۱۱/۲۴۵ | ۱۲/۰ | ۰/۲ | ۰/۲ | ۵/۰ | ۱۶/۷۳ / ۸/۳۶ |

(^۱) ۷۵٪ سیلیس ریز ۴۰ μm و ۲۵٪ سیلیس دانه درشت ۱ (۰/۴-۰/۸ mm).

(^۲) ۵۰٪ سیلیس ریز ۴۰ μm و ۵۰٪ سیلیس دانه درشت ۲ (۰/۲-۰/۴ mm).

انجام شد. همچنین، برای بررسی گروه‌های عاملی در رزین متیل متاکریلات از روش طیف‌سنجی FTIR استفاده شد. بدین منظور، مقدار مشخصی از رزین متیل متاکریلات روی قرص KBr خشک قرار داده شد. سپس، طیف‌سنجی FTIR انجام شد.

نتایج و بحث

آزمون زمان خشک‌شدن ترافیکی

نتایج آزمون تعیین زمان خشک‌شدن ترافیکی برای نمونه‌های دارای درصد‌های مختلف پراکسید در **جدول ۳** آمده است. مطابق جدول با افزایش مقدار درصد پراکسید زمان خشک‌شدن ترافیکی کاهش می‌یابد. با توجه به رادیکالی بودن سازوکار واکنش پخت پوشش ترافیکی دوجزئی، با افزایش مقدار درصد پراکسید و افزایش رادیکال آزاد، تعداد رادیکال‌ها افزایش می‌یابد. این موضوع موجب افزایش سرعت واکنش رادیکالی و کاهش زمان خشک‌شدن ترافیکی پوشش می‌شود [۵،۱۰]. مطابق با نظام نگهداری و اجرای خط‌کشی‌های ترافیکی معابر درون شهری، زمان خشک‌شدن ترافیکی باید حداکثر ۳۰ min و در شرایط ویژه (فصل سرما) نباید از ۴۰ min بیشتر شود.

آزمون سختی‌سنجی

نتایج آزمون سختی‌سنجی در **شکل ۱** نشان داده است. مطابق این شکل، نمونه دارای ۰/۴٪ پراکسید کمترین مقدار سختی را دارد. دلیل این موضوع را می‌توان به کامل نبودن واکنش پخت پوشش ترافیکی نسبت داد. سختی سایر نمونه‌ها تقریباً در محدوده یکسان و بیشتر از نمونه دارای ۰/۴٪ وزنی پراکسید قرار دارد. در واقع می‌توان گفت، با افزایش مقدار درصد پراکسید، ساختار پلیمر تشکیل شده تغییر

جدول ۳- نتایج مربوط به زمان خشک‌شدن ترافیکی برای نمونه‌های با درصد‌های مختلف پراکسید در دمای ۲۵°C و رطوبت نسبی ۲۲٪.

| مقدار پراکسید (%) | زمان خشک‌شدن ترافیکی (min) |
|-------------------|----------------------------|
| ۰/۴ | ۶۱±۶ |
| ۰/۸ | ۳۵±۵ |
| ۱ | ۲۶±۳ |
| ۱/۲ | ۲۲±۲ |
| ۱/۴ | ۲۰±۲ |
| ۱/۶ | ۱۹±۲ |
| ۲ | ۱۷±۱ |

سختی‌سنجی نمونه‌های آزمون با استفاده از سختی‌سنج آونگی مطابق با استاندارد ISO 1522 تعیین شد. بدین منظور، نمونه‌های آزمون دارای مقادیر مختلف عامل پخت با ضخامت فیلم تر ۵۰ ± ۲۰۰ μm با استفاده از فیلم‌کش متغیر روی صفحه شیشه‌ای با ابعاد ۱۰×۲۱۰ cm اعمال شده و پس از هفت روز قرارگرفتن در محیط آزمایشگاه سختی نمونه‌ها با حداقل سه تکرار صحیح اندازه‌گیری شد.

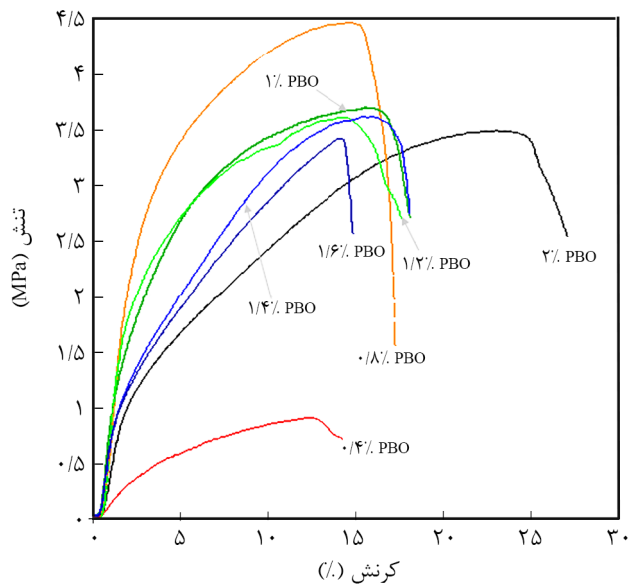
مقاومت در برابر شرایط جوی شتاب‌یافته، با قراردادن نمونه‌ها به مدت ۱۶۸ h در شرایط دوره‌ای دما و رطوبت دستگاه QUV Weathering، ۴ h، در معرض تابش UVB با طول موج ۳۱۳ nm و شدت تابش ۰/۷۱ W/m² در دمای ۶۰°C و سپس ۴ h در رطوبت نسبی (RH) ۱۰۰٪ در دمای ۵۰°C براساس استاندارد ASTM G 154 بررسی شد. برای آماده‌سازی نمونه از هر فرمول‌بندی، فیلم‌هایی با ضخامت فیلم تر ۲۰۰ μm با استفاده از فیلم‌کش روی ورق‌های فلزی با ابعاد ۷×۲۱۴ cm اعمال شد و مقدار تغییرات رنگ نمونه‌ها با استفاده از رنگ‌سنج براساس استاندارد ASTM D 2244 اندازه‌گیری شد. اختلاف رنگ، ΔE، نمونه‌ها نسبت به پیش از قرارگرفتن در شرایط جوی شتاب‌یافته مطابق با مقیاس CIE L*a*b* با استاندارد تابشی ۶۵ D و مشاهده‌گر با زاویه ۱۰° مطابق معادله (۱) اندازه‌گیری شد [۹]:

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

L*, a* و b* به ترتیب نشان‌دهنده داده‌های رنگی هستند. L* مقدار روشنایی را نشان می‌دهد به گونه‌ای که L*=۱۰۰ مربوط به سفید ایده‌آل و L*=۰ مربوط به نمونه سیاه است. a* شاخصی برای مقدار قرمزی-سبزی و b* شاخصی برای مقدار زردی-آبی است.

برای تعیین استحکام و مدول کششی نمونه‌های دارای مقادیر مختلف عامل پخت، از آزمون کشش مطابق با استاندارد ASTM D 882 استفاده شد. بدین منظور، نمونه‌های آزمون مستطیل‌شکل با ابعاد ۲۰×۹۰ mm، ضخامت فیلم تر حدود ۵۰ ± ۲۰۰ μm و ضخامت نهایی فیلم خشک حدود ۳۰ ± ۱۵۰ μm تهیه شد و با سرعت کششی ۵ mm/min در آزمون کشش قرار گرفت.

اثر مقدار عامل پخت بر ساختار شیمیایی پوشش ترافیکی دوجزئی با انجام آزمون طیف‌سنجی FTIR-ATR بررسی شد. به منظور انجام این آزمون، فیلم نمونه‌های دارای مقادیر مختلف عامل پخت با ضخامت ۲۰ ± ۵۰ μm با استفاده از فیلم‌کش Elcometer Doctor Applicator بر سطح شیشه چربی‌گیری شده اعمال شد. فیلم نمونه‌های مختلف پس از ۲۴ h از سطح شیشه جدا شده و طیف‌سنجی FTIR-ATR در محدوده عدد موجی ۴۰۰۰-۶۵۰ cm⁻¹ روی آن‌ها

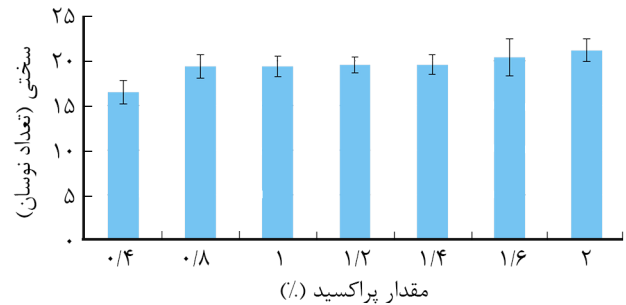


شکل ۲ - نمودار تنش- کرنش نمونه‌های دوجزئی با مقادیر مختلف عامل پخت بنزوئیل پراکسید (BPO).

این آزمون محدوده بهینه درصد پراکسید را بین ۱/۲ تا ۱/۶ توصیه می‌کند.

بررسی استحکام کششی

در شکل ۲ منحنی‌های تنش-کرنش برای نمونه‌های دارای مقادیر مختلف عامل پخت نشان داده شده است. همچنین، نتایج آزمون کشش در جدول ۵ خلاصه شده است. کمترین مقدار مدول یانگ برای نمونه پخت شده با ۰/۴ عامل پخت، 0.33 MPa به دست آمده است. در این نمونه به دلیل کافی نبودن مقدار پراکسید، واکنش پلیمر شدن و پخت رزین متیل متاکریلات به طور کامل انجام نمی‌شود و همین موضوع موجب کاهش خواص مکانیکی می‌شود. پس از نمونه دارای ۰/۴٪ پراکسید، کمترین مقادیر مدول یانگ مربوط به نمونه دارای ۲٪ وزنی عامل پخت برابر 0.72 MPa است. در این نمونه، هم مقادیر اضافی ترکیب پراکسید در سامانه به دلیل عدم اتصال با سایر اجزا باعث بروز ضعف در آن و کاهش خواص می‌شود. افزون بر این، وجود دی‌سیکلوهگزیل فتالات به مقدار ۵۰٪ به عنوان نرم‌کننده در ترکیب عامل پخت که ترکیب کوچک مولکول است، موجب کاهش بیشتر مدول یانگ می‌شود. مقدار این نرم‌کننده در نمونه‌های مختلف متفاوت است و در ترکیب پوشش موجب تحرک بیشتر زنجیرهای پلیمری قرار گرفته در معرض کشش شده و در نتیجه موجب کاهش مدول یانگ و افزایش ازدیاد طول تا پارگی می‌شود. برای نمونه دارای ۲٪ وزنی عامل پخت پراکسید، ازدیاد طول تا پارگی حدود ۲۳٪ به دست آمده است که این مقدار به طور معناداری با ازدیاد طول



شکل ۱- نتایج سختی سنجی نمونه‌ها با درصد‌های مختلف پراکسید.

چندانی نمی‌کند و فقط تعداد رادیکال‌های تشکیل شده و سرعت واکنش رادیکالی افزایش می‌یابد [۱۱]. با توجه به شکل، اعداد به دست آمده مقادیر بسیار کمی هستند که این مقدار سختی به دلیل زبری در سطح نمونه است.

آزمون مقاومت در برابر شرایط جوی شتاب یافته

نتایج آزمون مقاومت در برابر شرایط جوی شتاب یافته در جدول ۴ آمده است. مطابق نتایج مقدار اختلاف رنگ (ΔE) برای نمونه‌های دارای ۰/۴ و ۲٪ پراکسید بیشترین مقدار است. کم بودن مقدار درصد پراکسید موجب می‌شود، واکنش پخت به طور کامل انجام نشود و زنجیرهای کوتاه تشکیل شوند. به دلیل ثبات کم ترکیبات کوچک مولکول در برابر پرتوهای فرابنفش [۱۲]، دوام نمونه مدنظر در برابر شرایط شتاب یافته محیطی کاهش می‌یابد. افزایش بیش از حد درصد پراکسید نیز موجب افزایش مقدار ΔE می‌شود. به عبارت دیگر می‌توان گفت، زیاد بودن مقدار درصد پراکسید احتمالاً موجب آزادماندن پراکسید در فیلم پوششی شده و در معرض نور خورشید به تخریب پوشش، زردشدگی و تغییر فام در پوشش منجر می‌شود [۱۱].

جدول ۴- نتایج آزمون مقاومت در برابر شرایط جوی شتاب یافته برای نمونه‌ها با درصد‌های مختلف پراکسید.

| مقدار پراکسید (%) | تغییر رنگ (ΔE) پس از قرارگرفتن در شرایط جوی شتاب یافته |
|-------------------|--|
| ۰/۴ | ۲/۴۷ |
| ۰/۸ | ۱/۸۹ |
| ۱ | ۲/۰۸ |
| ۱/۲ | ۱/۲۵ |
| ۱/۴ | ۱/۱۹ |
| ۱/۶ | ۱/۱۴ |
| ۲ | ۲/۷۶ |

جدول ۵- نتایج آزمون تعیین استحکام کششی رنگ‌های دوجزئی با مقادیر مختلف عامل پخت پراکسید.

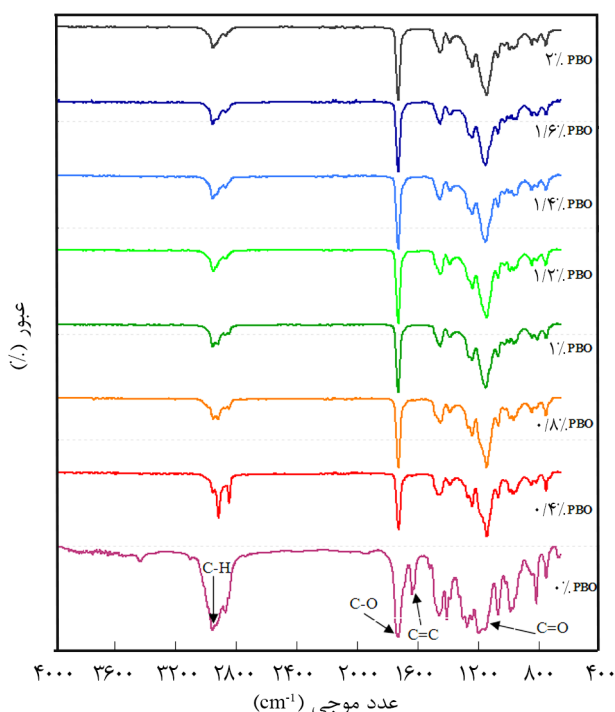
| مقدار سخت کننده در نمونه (%wt) | مدول یانگ (MPa) | ازدیاد طول تا پارگی (%) | استحکام در نقطه شکست (MPa) | کار شکست (MPa) |
|--------------------------------|-----------------|-------------------------|----------------------------|----------------|
| ۰/۴ | ۰/۳۳±۰/۱۴ | ۱۳/۴۲±۱/۰۱ | ۰/۹۹±۰/۱۰ | ۰/۱۵±۰/۰۳ |
| ۰/۸ | ۱/۱۱±۰/۲۵ | ۱۶/۴۰±۱/۸۲ | ۴/۰۴±۰/۲۹ | ۰/۶۹±۰/۱۷ |
| ۱ | ۰/۹۷±۰/۱۷ | ۱۷/۲۶±۰/۸۷ | ۳/۹۴±۰/۳۵ | ۰/۷۰±۰/۱۵ |
| ۱/۲ | ۱/۰۵±۰/۱۷ | ۱۶/۸۷±۱/۹۹ | ۳/۶۶±۰/۲۶ | ۰/۶۹±۰/۰۹ |
| ۱/۴ | ۰/۷۹±۰/۰۵ | ۱۶/۳۲±۰/۲۰ | ۳/۷۲±۰/۱۶ | ۰/۵۸±۰/۱۲ |
| ۱/۶ | ۱/۱۶±۰/۳۵ | ۱۶/۱۶±۱/۶۵ | ۳/۹۱±۰/۳۵ | ۰/۶۴±۰/۲۰ |
| ۲/۰ | ۰/۷۲±۰/۱۹ | ۲۳/۵۰±۰/۵۸ | ۳/۶۱±۰/۳۱ | ۰/۸۰±۰/۱۴ |

که به کربن SP^2 متصل است، کاهش یافته و موجب تضعیف شدت پیک مربوط می‌شود. با توجه به مقایسه پیک‌های جذبی مربوط به گروه‌های عاملی $C=O$ و $C-O$ هم در رزین و هم در پوشش‌ها، در واقع می‌توان بیان کرد، با افزایش مقدار درصد پراکسید، ساختار نمونه پوشش تغییر چندانی نمی‌کند و فقط تعداد رادیکال‌های تشکیل شده و سرعت واکنش رادیکالی افزایش می‌یابد که در بخش قبل به این موضوع اشاره شد.

تا پارگی سایر نمونه‌ها (۱۶-۱۷٪) متفاوت است. برای سایر نمونه‌ها، مقادیر مدول یانگ بین ۰/۹۲ MPa تا ۱/۱۶ MPa متغیر است که با توجه به انحراف معیار نتایج این محدوده تغییرات معنی‌دار نیست. معادل بودن مدول یانگ در نمونه‌های دارای ۰/۸ تا ۱/۶ عامل پخت را می‌توان به پخت تقریباً همسان نمونه‌های با مقادیر مختلف عامل پخت نسبت داد و اختلاف اندک بین نتایج به خطای نمونه‌سازی و تفاوت در نمونه‌ها مربوط دانست. برای سایر درصد‌های پراکسید خواص مکانیکی استحکام در نقطه شکست و کار شکست نمونه‌ها تقریباً به هم نزدیک هستند [۱۱].

بررسی طیف‌سنجی FTIR-ATR

نتایج طیف‌سنجی FTIR-ATR نمونه‌های پوشش دارای مقادیر مختلف عامل پخت بنزوئیل پراکسید در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که در نتایج مشاهده می‌شود، محسوس‌ترین تفاوت در نتایج طیف‌سنجی رزین متیل متاکریلات بدون عامل پخت و نمونه‌های با مقادیر مختلف عامل پخت، مربوط به پیک جذبی $C=C$ در عدد موجی 1635 cm^{-1} است. این پیک در نمونه دارای ۰/۴٪ وزنی پراکسید، ضعیف و در سایر نمونه‌ها با مقادیر بیشتر عامل پخت، تقریباً حذف شده است. از بین رفتن پیک جذبی $C=C$ را می‌توان به انجام واکنش‌های پخت رزین متیل متاکریلات در مجاورت بنزوئیل پراکسید طی واکنش رادیکالی نسبت داد [۱۳]. تفاوت دیگر نتایج طیف‌سنجی، مربوط به پیک جذبی $C-H$ در عدد موجی 2958 cm^{-1} است. مقدار شدت این پیک در رزین بدون عامل پخت بسیار بیشتر از شدت آن در نمونه‌های دارای مقادیر مختلف عامل پخت است. پیک مزبور مربوط به هیدروژنی بوده که به کربن SP^2 متصل است [۱۴]. در پوشش‌های برپایه رزین متیل متاکریلات با انجام واکنش پخت، کربن SP^2 به کربن SP^3 تبدیل می‌شود [۱۴]. بنابراین، غلظت هیدروژنی



شکل ۳- طیف‌های FTIR-ATR و FTIR پوشش‌های با درصد‌های مختلف بنزوئیل پراکسید و رزین متیل متاکریلات بدون عامل پخت.

نتیجه‌گیری

رنگ در زمان سرویس‌دهی مربوط به نمونه‌های دارای ۰/۴ و ۲/ درصد پراکسید است. نتایج آزمون سختی‌سنجی نیز نشان داد، نمونه دارای ۰/۴ درصد پراکسید، کمترین مقدار سختی را دارد و سختی سایر نمونه‌ها تقریباً در محدوده یکسانی قرار دارد. نتایج طیف‌سنجی FTIR-ATR و FTIR نیز نشان داد، با افزایش مقدار درصد پراکسید، ساختار تغییری نمی‌کند. بدین ترتیب می‌توان ادعا کرد، با افزایش مقدار بهینه پراکسید ساختار شیمیایی در پوشش تغییر نمی‌کند و فقط سرعت انجام واکنش رادیکالی افزایش می‌یابد.

نتایج آزمون زمان خشک‌شدن ترافیکی نشان داد، با افزایش مقدار درصد پراکسید زمان خشک‌شدن ترافیکی کاهش می‌یابد. نتایج آزمون تعیین استحکام کششی حاکی از این است که نمونه‌های دارای ۰/۴ و ۲/ درصد پراکسید دارای کمترین مدول و کمترین خواص مکانیکی هستند. همچنین نتایج آزمون مقاومت در برابر شرایط جوی شتاب‌یافته نشان داد، بیشترین مقدار اختلاف رنگ ΔE و در نتیجه کمترین مقدار دوام

مراجع

- Rao G.V., Mouli S.C., and Boddeti N.K., Anti Skid Methods and Materials-Skid Effects and Their Remedial Methods, *Int. J. Eng. Technol.*, **2**, 87-92, 2010.
- Mirabedini M., A Guide for Implementation of Road Markings, Transportation Research Institute, Tehran, 2012.
- Koleske J.V., Paint and Coating Testing Manual, 15th ed. of Gardner-Sward Hand Book, Pavement Marking Materials, 799-806, 2012.
- Kwon T.Y., Bagheri R., Kim Y.K., Kim K.H., and Burrow M.F., Cure Mechanisms in Materials for Use in Esthetic Dentistry, *J. Invest. Clinic. Dentist.* **3**, 3-16, 2012.
- Lai P.L., Chen L.H., Chen W.J., and Chu I.M., Chemical and Physical Properties of Bone Cement for Vertebroplasty, *Biomed. J.*, **36**, 162-7, 2013.
- Hilf S., Klein A., Heeb H., Kizewski I., Grimm S., and Flittner M., Low-odour (meth)acrylic Reaction Resins, *US Pat. 20140128536 A1*, May 8, 2014.
- Cruz M., Klein A., and Steiner V., Sustainability Assessment of Road Marking Systems, *Transport. Res. Procedia*, **14**, 869-875, 2016
- Hadizade E., *Optimization of Skid Resistance and Dirt Pick Up of a Traffic Paint Using Aggregates, Silica Nanoparticles and Additives*, MSc Thesis, Iran Polymer and Petrochemical Institute, October 2015.
- McLaren K., The Development of the CIE 1976 (L*a*b*) Uniform Color Space and Color Difference Formula, *J. Soc. Dyers Colour*, **92**, 338-341, 1976.
- Goto A. and Fukuda T., Kinetic Study on Nitroxide-Mediated Free Radical Polymerization of Tert-Butyl Acrylate, *J. Macromol.*, **32**, 618-623, 1999.
- Vazquez B., Deb S., and Bonfield W., Optimization of Benzoyl Peroxide Concentration in an Experimental Bone Cement Based on Poly(methyl methacrylate), *J. Mater. Sci.*, **8**, 455-460, 1997.
- So F. and Kondakov D., Degradation Mechanisms in Small-molecule and Polymer Organic Light-emitting Diodes, *Adv. Mater.*, **22**, 3762-3777, 2010.
- Ghazi Zahedi M., Lorenzo D., Brescia R., Ruffilli R., Liakos I., Pellegrino T., Athanassiou A., and Fragouli D., Magnetic-Field-Induced Formation of Superpara Magnetic Microwires in Suspension, *J. Phys. Chem.*, **118**, 28220-28226, 2014.
- Pavia D., Lampman G., and Kriz G., *Introduction to Spectroscopy*, 4th ed., Brooks/Cole, USA, 15-105, 2008.