



نقش پارامترهای فرآیندی در آبکافت افزودنی آمینوسیلان در چسبندگی یک لاک اپوکسی - سیلیکون

پرسا کیهان^۱، محسن محسنی^{۲*}، علی بقایی راد^۳

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵

۲- دانشیار، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵

۳- کارشناس ارشد، شرکت ردا کیمیا، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۵۳۱-۱۵۱۷۶

تاریخ دریافت: ۸۸/۴/۲۳ تاریخ پذیرش: ۸۹/۵/۹ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۸۹/۱۲/۲۰

چکیده

در این تحقیق اثر یک بهبود دهنده چسبندگی سیلیکونی بر روی چسبندگی رزین اپوکسی با سخت کننده آمینو سیلیکونی بررسی شده است. برای این منظور N-۲ آمینو اتیل ۳ آمینو پروپیل تری متوکسی سیلان به عنوان افزودنی در فرمولاسیون لاک اپوکسی وارد شده و اثر آن با بهره گیری از فرآیند سل ژل بر خواص نهایی روکش مورد بررسی قرار گرفت. آزمون های چسبندگی، سختی ویکرز، کشش و آزمون مکانیکی - گرمایی (DMTA) نشان دهنده افزایش چسبندگی روکش در حضور ترکیب آمینو سیلان نسبت به رزین اپوکسی - سیلیکون است. دلیل این امر به برقراری پل های شیمیایی در اثر ایجاد پیوندهای کووالانس بین سیلانول ها و هیدروکسیل های سطح و همچنین واکنش بین گروه آمینو سیلان با گروه اپوکسی رزین اپوکسی و گروه های سیلان سخت کننده ارتباط داده شد. از طرف دیگر تشکیل شبکه سه بعدی سیلوکسان در مرحله متراکم شدن سیلانول ها، افزایش چگالی شبکه ای سیستم و تراکم فیلم رنگ را سبب گردید. واژه های کلیدی: بهبود دهنده های چسبندگی سیلانی، فرآیند سل ژل، چسبندگی، اپوکسی سیلیکون.

Investigating the Role of Process Parameters in Hydrolysis of an Aminosilane Adhesion Promoter Additive in an Epoxy-Silicone Clear Coat

P. Keyhan¹, M. Mohseni^{1*}, A. Baghaee Rad²

¹ Department of Polymer Engineering and Color Technology, Amirkabir University of Technology, P.O. Box: 15875-4413, Tehran, Iran

² Reda Kimia Company, P.O.Box: 15176-4531, Tehran, Iran

Abstract

In this study, the effect of an adhesion promoter was investigated on the adhesion of an epoxy silicone coating. N-2 amino ethyl-3 amino propyl-3 methoxy silane was used as an adhesion promoter and was incorporated into the epoxy clear coat. The effect of the additive, using a sol-gel process on the final properties of the coating was investigated by adhesion, hardness (Vickers) and tensile measurements and DMTA analysis. The results indicated an increase in the coating adhesion in the presence of amino silane as compared to that of epoxy silicone resin. This is due to the formation of chemical bridges as a result of covalent bonding between silanols and hydroxyls at the surface. On the other hand, the formation of a three-dimensional siloxane network in the condensation process of silanols resulted in a higher crosslink density of the system and a denser network. The results showed that the use of amino silane compounds in epoxy silicone coatings can be an effective way to increase the adhesion. J. Color Sci. Tech. 4(2011), 207-216 © Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Silane adhesion promoters, Sol-gel processing, Adhesion, Epoxy silicone.

۱- مقدمه

داده که اضافه کردن ترکیب سیلان، قدرت چسبندگی روکش سیلیکونی به زیر لایه اپوکسی را بهبود می‌دهد. در تحقیقی دیگر، ۷- مرکاپتو پروپیل تری متوکسی سیلان به عنوان افزودنی در فرمولاسیون لاک اپوکسی بررسی شده است [۵]. نتایج حکایت از افزایش چسبندگی روکش در حضور ترکیب مرکاپتوسیلان نسبت به رزین اپوکسی تنها داشته که دلیل این امر می‌تواند برقراری پل‌های شیمیایی در اثر ایجاد پیوند کووالانس بین سیلانول‌ها و هیدروکسیل‌های سطح و همچنین واکنش بین گروه SH- سیلان با اپوکساید رزین باشد.

در این تحقیق اثر سیلان با گروه عاملی آمینو بر خواص چسبندگی روکش اپوکسی با سخت کننده آمینو سیلیکونی بررسی شده است. آزمون‌های چسبندگی و سختی ویکرز به همراه آزمون حرارتی - مکانیکی و کشش برای ارزیابی روکش‌ها انجام گرفته است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

از رزین اپوکسی ۸۲۸ شرکت شل و سخت کننده سیلیکونی با گروه عاملی آمینو با نام تجاری HP 2000 و بهبود دهنده چسبندگی سیلیکونی با نام تجاری Geniosil GF 91 (N - ۲ آمینو اتیل ۳ آمینو پروپیل تری متوکسی سیلان) از شرکت واکر آلمان استفاده شد. ماده افزودنی L050 از شرکت واکر آلمان برای یکنواختی و هم ترازی فیلم‌های مورد بررسی استفاده گردید. برای تعیین غلظت بهینه سیلان نمونه‌هایی با غلظت‌های ۰،۵، ۱، ۲، ۵، ۱۰، ۲۰، ۵ و ۲۰ درصد سیلان و نمونه بدون سیلان به عنوان نمونه شاهد تهیه شدند. در غلظت ۲ درصد بالاترین میزان چسبندگی و سختی مشاهده شد و این غلظت به عنوان غلظت بهینه در نظر گرفته شد. برای آبکافت افزودنی سیلانی از مخلوط آب و اتانول ۹۵:۵ استفاده شد. عوامل متغیر شامل غلظت سیلان، آبکافت محلول سیلان هر یک در ۳ سطح و زمان ماندگاری پس از افزودن سیلان به ترکیب در ۲ سطح انتخاب گردید. طراحی آزمایش به روش تاگوچی صورت گرفت. همچنین افزودن سیلان به یکی از دو جز رزین اپوکسی یا سخت کننده سیلیکونی به عنوان یک پارامتر در ۲ سطح در نظر گرفته شد. جداول ۱ و ۲ عوامل متغیر و نمونه‌های طراحی شده به روش تاگوچی را نشان می‌دهند.

جدول ۱: عوامل متغیر و سطوح آنها در طراحی تاگوچی.

عوامل متغیر	سطح ۱	سطح ۲	سطح ۳
غلظت سیلان (wt%)	۱،۵٪	۲٪	۲،۵٪
آبکافت محلول سیلان	بدون آبکافت	خنثی	اسیدی
زمان ماندگاری پس از افزودن سیلان به ترکیب	۲ ساعت	۱ روز	-

روکش‌های سیلیکونی به دلیل خواص سطحی ویژه مانند انرژی سطحی پایین، قطبیت کم و مدول الاستیک پایین کاربردهای بسیاری بخصوص در صنایع کشتی‌سازی، هواپیمایی و دریایی دارند. یکی از مشکلات این روکش‌ها کافی نبودن چسبندگی آنها به زمینه‌هایی مانند فولاد است. قدرت چسبندگی روکش به زمینه با روش‌های مختلفی می‌تواند بهبود یابد، از جمله: آماده‌سازی مکانیکی زمینه، ایجاد درگیری‌های قطبی با مواد اتصال دهنده و یا پیوند شیمیایی و استفاده از بهبود دهنده‌های چسبندگی [۱]. سیستم‌های سه لایه غنی از روی^۱، اپوکسی و پلی یورتان کاربردهای بسیاری دارند ولی ضخامت نسبتاً بالای این روکش‌ها و به تبع آن هزینه تهیه و اعمال آنها سبب گردیده است که تلاش برای جایگزینی این سیستم‌ها با روکش‌های اپوکسی سیلیکونی انجام شود [۲]. از آنجا که اپوکسی سیلیکون قابلیت مقاومت در برابر شرایط جوی و خواص خوردگی خوبی دارد می‌تواند جایگزین پلی یورتان گردد.

ارگانوسیلان‌ها یکی از بهبود دهنده‌های چسبندگی مورد استفاده در سیستم‌های اپوکسی و پلی‌یورتان می‌باشند. این مواد نه تنها چسبندگی اولیه روکش به زمینه را با افزایش استحکام پیوندها بالا می‌برند، بلکه تأثیر زیادی در بهبود خواص در محیط‌های مرطوب و مقاومت‌های شیمیایی نیز دارند. مواد ارگانوسیلان بخصوص برای زمینه‌های غیر آلی با انرژی بالا مانند فلزات، شیشه و سرامیک بسیار مؤثر می‌باشند. این مواد به منظور حفظ استحکام پیوندی پل شیمیایی ایجاد شده حاوی دو گروه عاملی فعال هستند که از هر دو سر قابلیت برقراری پیوند کووالانس را با زیرآیند و رزین دارا می‌باشند. در یک سر زنجیر، گروه عاملی آلی سازگار با پایه پلیمری سامانه مورد نظر و در سر دیگر زنجیر، گروه عاملی غیر آلی سازگار با زمینه موجود می‌باشد. آنچه در نتیجه لایه ایجاد شده در فصل مشترک حاصل می‌آید عبارت است [۳]:

۱. یک پل شیمیایی قوی بین زمینه و پلیمر آلی

۲. مانعی در مقابل نفوذ رطوبت به فصل مشترک

۳. عامل انتقال تنش از رزین به زمینه و بنابراین بهبود مقاومت پیوند. در تحقیقات قبلی اثر آماده‌سازی بر پایه آمینو و وینیل سیلان بر روی کارایی آلومینیوم AA1050 روکش شده با اپوکسی مورد بررسی قرار گرفته است [۴] و در آن واکنش‌های سیلان با $(\text{Si-O-Al})\text{Al}^{+3}$ و ایجاد شبکه سیلوکسان توسط اسپکتروسکوپی زیر قرمز نشان داده شده است. همچنین مطالعاتی در زمینه چسبندگی روکش الاستومری سیلیکونی به زمینه آلومینیوم که با اپوکسی روکش داده شده نیز انجام شده است. در این تحقیقات از بهبود دهنده‌های چسبندگی مختلف بر پایه سیلان با روش‌های متفاوت اعمال استفاده شده است. نتایج نشان

1- Zinc rich

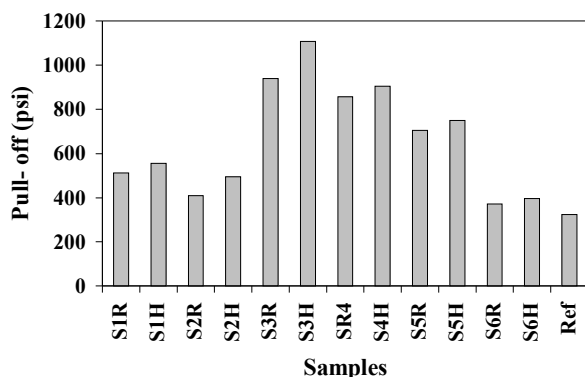
دستگاه Tritec 2000 صورت گرفت. در نهایت آزمون چسبندگی با سرعت های مختلف کشش برای بررسی نهایی انجام شد. این آزمون همانند آزمون چسبندگی است با این تفاوت که سرعت کشش متفاوت است و برای بررسی رفتار روکش در مقابل کشش با نیروهای مختلف استفاده شده است.

۲- نتایج و بحث

۲-۱- چسبندگی

نتایج آزمون چسبندگی در شکل ۱ نشان داده شده است. S نماد sample است. S₁ یعنی نمونه ۱ که در آن ماده افزودنی (بهبود دهنده سیلیکونی) به رزین اپوکسی اضافه شده است و S₁H یعنی نمونه ۱ که در آن ماده افزودنی (بهبود دهنده سیلیکونی) به سخت کننده سیلیکونی اضافه شده است.

افزودن سیلان به ترکیب، باعث افزایش چسبندگی نسبت به رزین اپوکسی با سخت کننده آمینو سیلیکونی بدون بهبود دهنده چسبندگی (نمونه شاهد) را سبب شده است. افزایش مشاهده شده در چسبندگی نمونه های حاوی سیلان نسبت به نمونه شاهد را می توان به مکانیسم عملکرد این مواد و تشکیل پیوندهای سیلوکسان در مرحله متراکم شدن سیلانول ها نسبت داد [۶،۷]. نتیجه این امر افزایش استحکام و پیوستگی فیلم بوده است که جدایش آن را از سطح مشکل تر می کند. در واقع این افزایش استحکام آزادسازی تنش های وارده در اثر اعمال نیرو به روکش را تسهیل می نماید. نتایج نشان می دهد که عامل آبکافت محلول سیلان در هر دو حالت افزودن سیلان به رزین اپوکسی و سخت کننده سیلیکونی بر پاسخ چسبندگی فیلم مؤثر بوده است. افزایش خواص در pH اسیدی و خنثی را می توان به افزایش گروه های سیلانول در سیستم و برقراری یک شبکه سیلوکسان قوی تر نسبت داد.



شکل ۱: نتایج آزمون چسبندگی.

جدول ۲: نمونه های طراحی شده به روش تاگوجی.

شماره نمونه	غلظت سیلان	آبکافت محلول سیلان	زمان ماندگاری
S ₁	٪۱،۵	بدون آبکافت	۲ ساعت
S ₂	٪۱،۵	pH اسیدی	۱ روز
S ₃	٪۲	pH اسیدی	۲ ساعت
S ₄	٪۲	pH خنثی	۱ روز
S ₅	٪۲،۵	pH خنثی	۲ ساعت
S ₆	٪۲،۵	بدون آبکافت	۱ روز

۲-۲- روش کار

برای آزمون چسبندگی از ورق فلزی فولاد نرم^۱ تهیه شده از شرکت Q Panel و برای آزمون سختی ویکرز از شیشه استفاده گردید. برای تهیه فیلم آزاد جهت آزمون های کشش و DMTA از ورق تفلونی با ابعاد ۱۰ × ۱۰ سانتی متر مربع استفاده شد. بدین صورت فیلم توسط فیلم کش بر روی ورق اعمال و بعد از خشک شدن به راحتی از بستر جدا می شود. تمامی فیلم ها با ضخامت ۹۰ میکرون اعمال شدند. از آب مقطر و حلال های MEK، MIBK و بوتیل استات برای شستشوی ورق ها و از سنباده P300 برای آماده سازی مکانیکی استفاده گردید. در ابتدا چربی گیری ورق ها با شوینده انجام شد. سپس شستشو با آب مقطر و بعد غوطه وری در حلال های ذکر شده صورت گرفت. سیلان به عنوان افزودنی در ترکیب روکش اضافه شد. به عنوان مثال برای نمونه با غلظت ۲٪ سیلان در شرایط آبکافت خنثی نسبت ها به این صورت است: در یک ظرف جدا ۵۰ گرم اتانول با ۶ گرم آب مقطر مخلوط گردید (مخلول a). برای ۲ درصد وزنی سیلان در مخلوط ۲۰ گرم اپوکسی و سخت کننده ۰،۴ گرم سیلان اضافه گردید. نسبت اپوکسی به سخت کننده ۳۸،۷ به ۶۱،۳ است.

برای تعیین چسبندگی از روش Pull-Off با استاندارد ASTM-D4541 استفاده شد. آزمون تعیین سختی ویکرز نیز طبق استاندارد ASTM-E384 انجام پذیرفت. آزمون سختی سنجی میکرو ویکرز توسط دستگاه Leica VMHTMOT با نوک Berkovich diamond tip (3-faced pyramid) صورت گرفت.

مدول نمونه ها با استفاده از آزمون کشش مورد بررسی قرار گرفت. این آزمون با سرعت ثابت ۲ mm/min در دمای محیط به صورت استاتیکی انجام شد. آزمون مکانیکی - گرمایی (DMTA) توسط

1- Mild Steel

در شکل ۳ نشان داده شده است.

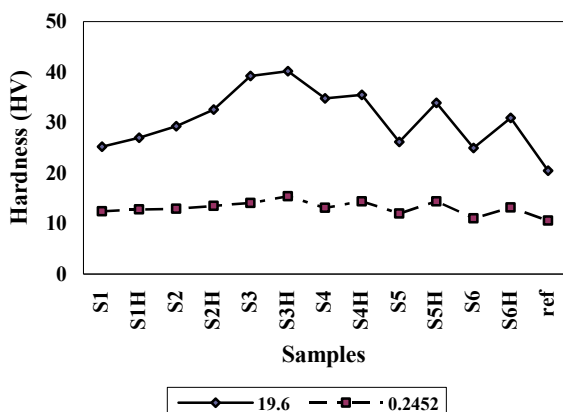
افزایش مشاهده شده در میزان سختی ویکرز نمونه‌های حاوی سیلان نسبت به نمونه رزین اپوکسی - سیلیکون (نمونه شاهد) را می‌توان در اثر افزایش چگالی شبکه‌ای سیستم و تراکم آن به کمک فرآیندهای سل-ژل و تشکیل شبکه ۳ بعدی سیلوکسان ارتباط داد. در هر دو حالت افزودن سیلان به رزین و سخت‌کننده اثر افزایشی غلظت در مورد سختی بیشتر از اثر آبکافت محلول سیلان بوده است و اثر افزایشی غلظت بر روی سختی بیشتر از اثر گذشت زمان بوده است. در مورد سختی در بین اثر آبکافت و گذشت زمان، آبکافت اثر مهم‌تری دارد که مؤید نقش تراکم و ایجاد شبکه‌ای مستحکم‌تر بعد از آبکافت گروه‌های سیلانول است.

تجزیه و تحلیل داده‌های فوق و تعیین میزان و نحوه اثر هر یک از عوامل متغیر بر سختی فیلم به کمک نرم‌افزار تحلیل آماری Minitab و با قواعد طراحی آزمایش به روش تاگوچی امکان‌پذیر است. تحلیل آماری تاگوچی نتایج فوق، به صورت جدول‌های پاسخ و نمودارهای اثرات اصلی، برای نمونه‌هایی که سیلان به جزء رزین افزوده شده است در جدول ۳ و شکل ۴ و برای نمونه‌هایی که سیلان به جزء سخت‌کننده اضافه شده است در جدول ۴ و شکل ۵ آمده است.

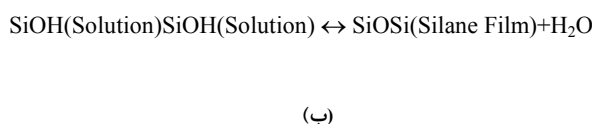
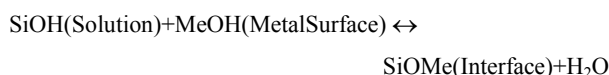
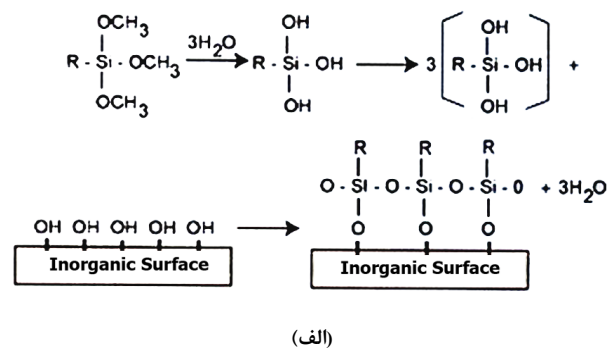
بنابر این ترتیب اهمیت اثر عامل‌های متغیر در افزودن سیلان به جز رزین طبق شکل ۴ و جدول ۳ به شرح زیر می‌باشد. غلظت افزودنی سیلانی > آبکافت محلول سیلان > زمان ماندگاری پس از افزودن سیلان به ترکیب

ترتیب اهمیت اثر عامل‌های متغیر در افزودن سیلان به جزء سخت‌کننده بر سختی فیلم طبق شکل ۵ و جدول ۴ به شرح زیر است: زمان ماندگاری پس از افزودن سیلان به ترکیب > غلظت سیلان > آبکافت محلول سیلان

نتایج تحلیل واریانس پاسخ سختی فیلم در صورت افزودن سیلان به جزء سخت‌کننده بر حسب عامل‌های متغیر به صورت جدول ۵ است.



شکل ۳: نتایج آزمون سختی ویکرز نمونه‌های مختلف در دو نیروی ۱۹,۶ و ۰,۲۴ نیوتون.



شکل ۲: الف) واکنش بهبود دهنده چسبندگی ارگانوسیلان با آب و تشکیل سیلانول (سیلان آبکافت شده) جهت واکنش با سطح زمینه غیرآلی، ب) متراکم شدن پیوندهای هیدروژنی.

با عمل آبکافت، تعداد کافی سیلانول (SiOH) فعال تولید می‌گردد، تصویر ساده‌ای از واکنش آبکافت این مواد در شکل ۲-الف آمده است. در مرحله بعد، گروه‌های سیلانول و هیدروکسیل‌های فلزی (MeOH) از هیدروکسیل‌های سطح فلز با یکدیگر پیوند هیدروژنی برقرار می‌نمایند. به هنگام حرارت‌دهی یا خشک شدن، این پیوندهای هیدروژنی تحت واکنش‌های شکل ۲-ب متراکم^۱ می‌شوند.

واکنش اول در فصل مشترک سیلان/فلز انجام شده و پیوندهای کووالانس فلز-سیلوکسان (SiOMe) را برقرار می‌نماید. این پیوندهای اکسان موجب ایجاد چسبندگی بین سطحی بسیار خوبی می‌شوند. البته این پیوندها قابل آبکافت می‌باشند، اما گروه‌های MeOH و SiOH موجود متراکم شده و مجدداً پیوند اکسان را تشکیل می‌دهند. ماهیت برگشت‌پذیر آبکافت این پیوندها در کنار خاصیت هیدرولیکی آب، آزادسازی تنش در فصل مشترک را بدون کاهش قابل توجه در چسبندگی سبب می‌شود. واکنش دوم موجب تشکیل فیلمی شبکه‌ای^۲ از سیلان (یا شبکه سیلوکسان SiOSi) با ضخامتی مناسب بر روی سطح فلز می‌گردد.

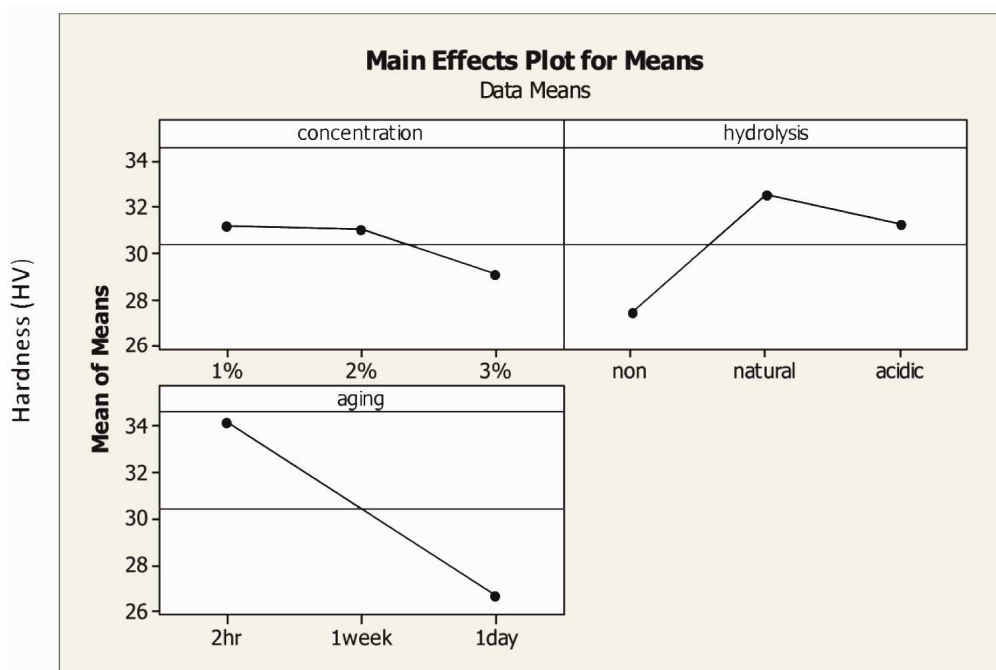
۳-۲- سختی

نتایج آزمون سختی ویکرز نمونه‌های طراحی شده به روش تاگوچی

- 1- Condense
- 2- Cross-linked

جدول ۳: جدول پاسخ برای اثر عامل‌های متغیر در افزودن سیلان به جزء رزین برسختی فیلم.

سختی			سطح عامل متغیر
زمان ماندگاری پس از افزودن سیلان به ترکیب تا افزودن جزء دوم	آبکافت محلول سیلان	غلظت سیلان نسبت به لاک اپوکسی - سیلیکون	
۳۴,۱۳	۲۷,۴۵	۳۱,۱۵	۱
—	۳۲,۵۵	۳۱,۰۵	۲
۲۶,۷	۳۱,۲۵	۲۹,۰۵	۳
۷,۴۳	۵,۱۰	۲,۱۰	میزان تغییرات سختی
۱	۲	۳	اولویت عامل



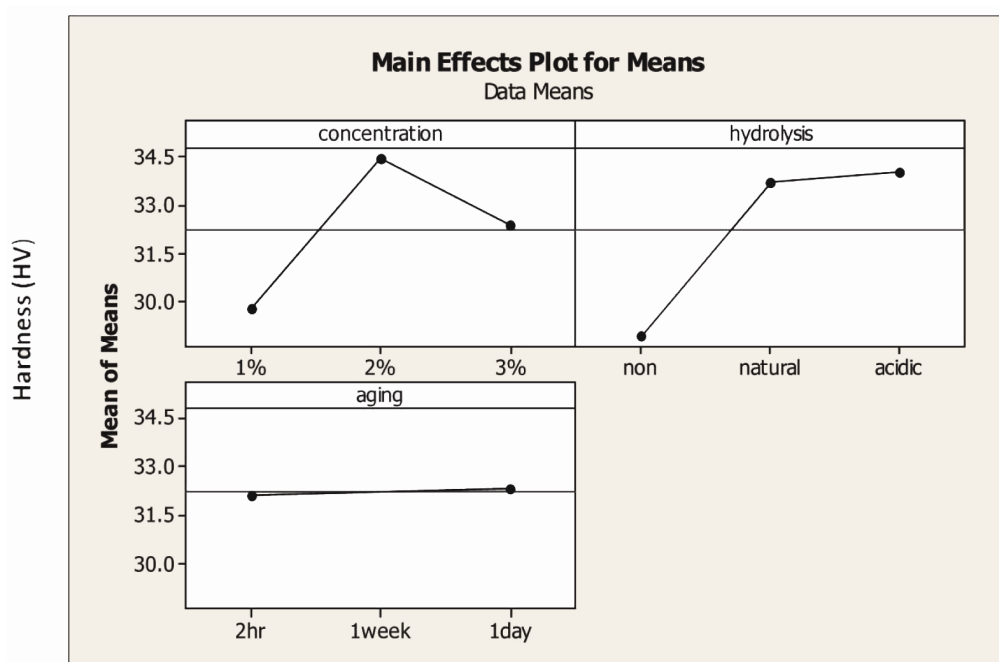
شکل ۴: تحلیل تاگوچی سختی در حالت افزودن سیلان به رزین اپوکسی.

است. در محلول سیلان pH اسیدی احتمال تشکیل الیگومرهای سیلوکسان وجود دارد که با افزایش آنها به سیستم به علت بالا بودن مدول این شبکه الیگومری نسبت به رزین اپوکسی - سیلیکون، سختی بیشتر می‌شود. با افزایش درصد سیلان نیز احتمال تشکیل شبکه سه بعدی سیلوکسان (Si-O-Si) در محلول بیشتر شده و با افزودن آن به سیستم سختی بالا می‌رود.

مشاهده می‌شود که تغییرات غلظت و آبکافت محلول سیلان با اطمینان ۹۵٪ بر میزان سختی فیلم به صورت معنی‌دار اثرگذار هستند. افزایش مشاهده شده در میزان سختی نمونه‌های حاوی سیلان نسبت به نمونه رزین اپوکسی - سیلیکون (نمونه شاهد) را می‌توان در اثر افزایش چگالی شبکه‌ای سیستم و تراکم آن به کمک فرآیندهای سل-ژل و تشکیل شبکه ۳ بعدی سیلوکسان دانست. برای عامل آبکافت محلول سیلان، بهینه خواص در pH اسیدی مشاهده شده

جدول ۴: پاسخ برای اثر عامل‌های متغیر در افزودن سیلان به جزء سخت‌کننده به سختی فیلم.

سختی			سطح عامل متغیر
زمان ماندگاری پس از افزودن سیلان به ترکیب تا افزودن جزء دوم	آبکافت محلول سیلان	غلظت سیلان نسبت به لاک اپوکسی - سیلیکون	
۳۲,۱۰	۲۸,۹۵	۲۸,۹۵	۱
—	۳۳,۷	۳۴,۴۵	۲
۳۲,۳۳	۳۴	۳۲,۴	۳
۰,۲۳	۵,۰۵	۴,۶۵	میزان تغییرات سختی
۳	۱	۲	اولویت عامل



شکل ۵: تحلیل تاگوچی سختی در حالت افزودن افزودنی به سخت کننده.

۳-۳- استحکام کششی

در تمامی نمونه‌ها مدول افزایش یافته است. اینگونه انتظار می‌رود که با افزایش مدول نیروی لازم برای کندن روکش از روی سطح، بیشتر می‌شود. آبکافت در pH اسیدی نیز اثر قابل توجهی را نشان داده است. افزایش خواص در pH اسیدی و خنثی را می‌توان به افزایش گروه‌های سیلانول در سیستم و برقراری شبکه سیلوکسان قوی‌تر نسبت داد. اطلاعات به دست آمده از نمودارهای تنش بر حسب کرنش در جدول ۶ آمده است.

با مقایسه شرایط نمونه‌های فوق، مهم‌ترین فاکتور در تنش در نقطه پارگی به ترتیب غلظت، زمان و آبکافت است.

برای مقایسه نتایج افزودن سیلان به جزء رزین و جزء سخت‌کننده می‌توان گفت که با افزودن افزودنی سیلان به جزء سخت‌کننده امکان تشکیل شبکه سیلوکسان با توجه به آزاد بودن مولکول‌های سیلان بیشتر است به عبارت دیگر سیستم به جایی می‌رسد که جدایی فازی اتفاق می‌افتد و سیستم به عنوان یک کامپوزیت عمل می‌کند. از سوی دیگر چون آمین موجود برای واکنش زیاد است، در صد اتصالات عرضی نیز افزایش می‌یابد و به تبع آن سیستم سخت می‌شود که برای تأیید این موضوع می‌توان نمونه‌های S_5H , S_5 را مقایسه کرد که در آنها سختی S_5H بیشتر از S_5 است.

جدول ۵: نتایج تحلیل واریانس پاسخ سختی فیلم.

تحلیل آماری (ANOVA) سختی بر حسب غلظت، آبکافت و زمان ماندگاری					
	DF	SS	MS	F	P
غلظت	۲	۲۱,۷۲	۱۰,۸۶	۱,۴۸	۰,۳۵۷
خطا	۳	۲۱,۹۸	۷,۳۳		
میزان کل	۵	۴۳,۷۱			
آبکافت	۲	۳۲,۱۰	۱۶,۰۵	۴,۱۵	۰,۱۳۷
خطا	۳	۱۱,۶۰	۳,۸۷		
میزان کل	۵	۴۳,۷۱			
زمان ماندگاری	۱	۰,۱	۰,۱	۰,۰۱	۰,۹۳۵
خطا	۴	۴۳,۶	۱۰,۹		
میزان کل	۵	۴۳,۷			

DF = درجه آزادی (Degree of Freedom)؛ SS = جمع مربعات (Sum of Squares)؛ MS = متوسط مربعات (Mean of Squares)؛ F = انحراف معیار؛ P = احتمال (Probability)

جدول ۶: اطلاعات به دست آمده از نمودارهای تنش بر حسب کرنش.

شماره نمونه	تنش در نقطه پارگی (MPa)	درصد تغییر طول در نقطه پارگی (%)	انرژی لازم برای شکست (MPa)
S ₁	۸,۸۳	۳,۲۵	۴,۶۶۸۱
S ₂	۱۵,۵۶	۳,۹۲	۱۶,۵۴۹۰
S ₃	۲۰,۴۱	۳,۵۸	۲۵,۳۸۳۹
S ₄	۲۱,۲۶	۳,۹۹	۲۳,۰۹۸۱
S ₅	۲۸,۰۳	۴,۰۸	۳۴,۴۸۸۴
S ₆	۲۸,۹۷	۴,۶۷	۴۴,۸۶۹۷
S ₁ H	۱۰,۰۲	۳,۴۲	۵,۵۳۵۸
S ₂ H	۱۵,۹۶	۳,۹۸	۱۷,۴۳۸۰
S ₃ H	۲۱,۰۶	۴,۳۰	۲۲,۳۵۷
S ₄ H	۲۶,۸۱	۴,۵۹	۳۸,۶۲۹۱
S ₅ H	۲۸,۶۵	۵,۲۵	۴۸,۸۵۳۷
S ₆ H	۲۹,۰۲	۵,۴۲	۵۰,۳۶۹۵

به بیان دیگر انعطاف بالا در اثر نیروی زیاد اتفاق می افتد. افزایش انرژی شکست از حدود ۴,۷ برای نمونه S₁ تا حدود ۵۰,۴ برای نمونه S₆H متغیر است این اختلاف مربوط به تغییر در خواص

یکی دیگر از مشخصه‌های نمودارهای تنش-کرنش، مساحت زیر منحنی است که معرف میزان انرژی لازم برای شکست است. هر چه نمونه مورد بررسی انرژی شکست بالاتری داشته باشد، چقرمه‌تر است.

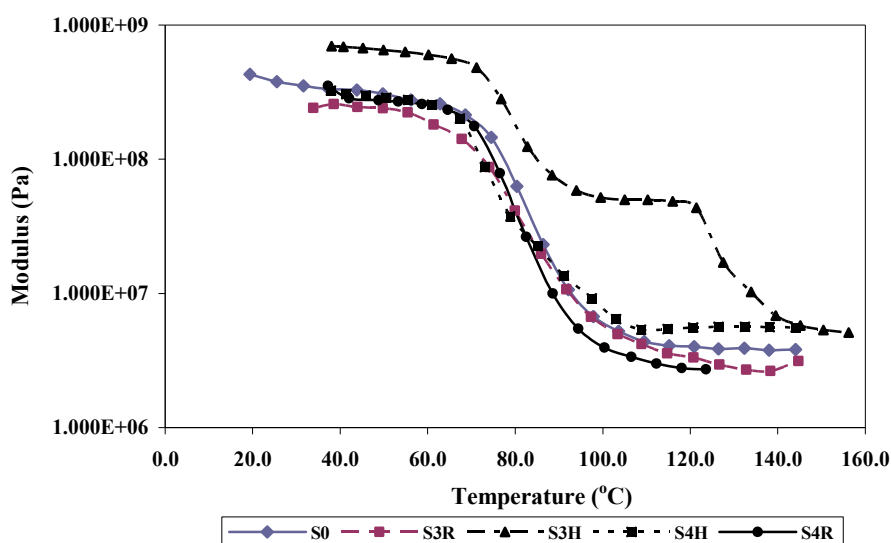
تحلیل مکانیکی- گرمایی دینامیک (DMTA) بر روی آنها انجام شود. این آزمون در بسامد ۱ هرتز، در محدوده دمایی 160°C - 25°C و با نرخ گرمایی $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ انجام شد. شکل‌های ۶ و ۷ به ترتیب نشان‌دهنده مدول بر حسب دما و تانژانت دلتا بر حسب دما در بسامد ۱ هرتز برای این ۵ نمونه است.

در نمونه S_3H دو ناحیه انتقال مشاهده شده است. از آنجا که آبکافت این نمونه در pH اسیدی انجام شده است و در pH اسیدی واکنش تراکم با سرعت بیشتری انجام می‌شود، احتمال می‌رود که یکسری واکنش‌های انجام نشده وجود داشته که پس از عبور از ناحیه اول انتقال با افزایش دما این واکنش‌ها در حال انجام هستند، در نتیجه از افت مدول به یک باره ممانعت کرده است.

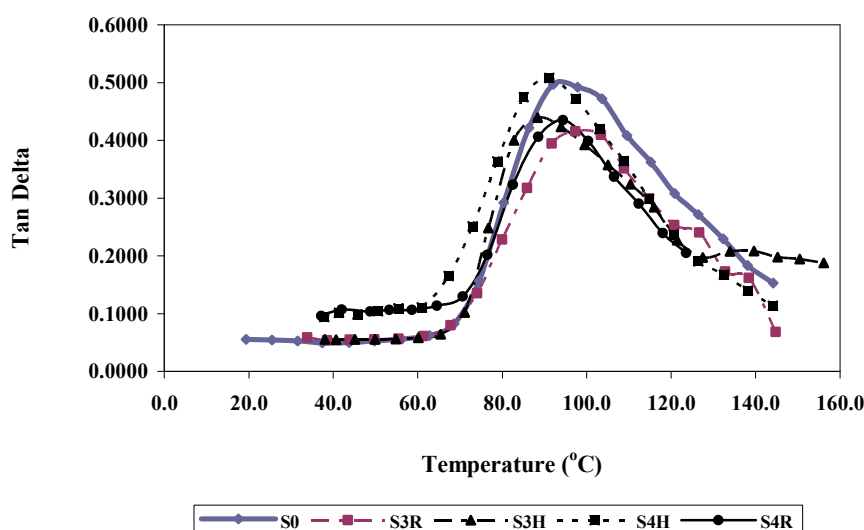
ویسکوالاستیک نمونه‌ها در اثر تغییر در ترکیب درصد آنها می‌باشد. نمونه‌هایی که با کد SH و درصد‌های بالاتر سیلان تهیه شده‌اند انرژی شکست بیشتری نشان می‌دهند. دلیل این امر توانایی این نمونه‌ها برای ایجاد شبکه‌ای با خواص مکانیکی بیشتر به دلیل شرکت سیلان در شبکه رزین و سخت‌کننده مربوط می‌شود. حضور سیلان در جزء رزین (نمونه‌های S) به علت واکنش سیلان با گروه‌های اپوکسی باعث کاهش شبکه عرضی و احتمال تغییر در استوکیومتری گروه‌های عاملی بین رزین و سخت‌کننده خواهد شد.

۳-۴- گرماسنجی دینامیکی - مکانیکی

با استفاده از نتایج حاصل از ۳ آزمون قبل، ۵ نمونه انتخاب شدند تا



شکل ۶: نمودار مدول بر حسب دما در بسامد ۱ هرتز.



شکل ۷: نمودار تانژانت دلتا بر حسب دما در بسامد ۱ هرتز.

مشاهده می‌شود که در اکثر نمونه‌ها چگالی شبکه‌ای سیستم نسبت به نمونه شاهد افزایش یافته است. در نمونه‌های S₃H و S₄H که شرایط آبکافت حاکم است، چگالی شبکه‌ای شدن افزایش یافته است. در واقع تشکیل شبکه سه بعدی سیلوکسان در مرحله متراکم شدن سیلانول‌ها، افزایش چگالی شبکه‌ای سیستم و تراکم فیلم رنگ را سبب شده است.

برای مقایسه افزودن سیلان به جزء رزین و یا جزء سخت‌کننده می‌توان اینگونه تحلیل کرد که وقتی سیلان به رزین اپوکسی اضافه می‌شود سیستم به سمت شبکه‌ای شدن پیش می‌رود و گروه سیلان روی زنجیر اپوکسی اتصال داده می‌شود. در نتیجه احتمال واکنش سخت‌کننده با اپوکسی کاهش یافته و احتمال می‌رود که چگالی شبکه‌ای شدن آن نیز کاهش یابد و بنابراین سیستم الاستیک‌تر می‌گردد.

۳-۵- چسبندگی با سرعت‌های مختلف کشش

در این آزمون رفتار روکش در مقابل کشش با نیروهای مختلف بررسی شده است. این آزمون بر روی ۵ نمونه انتخابی انجام شد که نتایج آن در جدول ۹ آورده شده است.

با توجه به نمودار مدول مشاهده می‌شود که در تمامی نمونه‌ها به جز نمونه S₃R (۲٪ سیلان، pH اسیدی و زمان ۲ ساعت)، مدول کاهش یافته است. در نتیجه نیروی کمتری برای تغییر شکل روکش نیاز است. بنابراین با کاهش مدول در این نمونه‌ها، سیستم منعطف‌تر شده است. به عبارت دیگر رفتار الاستیکی این نمونه بیشتر است.

در تمامی نمونه‌ها Tg (نقطه عطف نمودار مدول بر حسب دما، نقطه بیشینه تانژانت دلتا بر حسب دما است که به عنوان Tg گزارش می‌شود) نسبت به نمونه شاهد افزایش یافته است. از سوی دیگر بیشینه تانژانت دلتا نیز کاهش یافته است که نشان‌دهنده بهبود خواص مکانیکی سیستم است. یکی از نتایج حاصله از نمودارهای فوق، تعیین چگالی شبکه‌ای شدن سیستم می‌باشد. در سیستم‌های فیلم‌های بدون رنگدانه، مقدار مدول ذخیره E' در ناحیه لاستیکی (بالای Tg) مشخصه‌ای برای میزان چگالی شبکه‌ای شدن فیلم روکش می‌باشد. افزایش در مقدار E' در ناحیه لاستیکی نشان‌دهنده افزایش چگالی شبکه‌ای شدن می‌باشد. رابطه بین این دو به صورت رابطه ۱ می‌باشد [۸]:

$$Ve = E' / 3RT \quad (1)$$

در این رابطه T درجه حرارت بر حسب کلونین و R ثابت گازها است. نتایج چگالی شبکه‌ای شدن در جدول ۸ نشان داده شده است.

جدول ۷: نتایج Tg و مدول.

شماره نمونه	مدول در Tg (MPa)	تانژانت دلتا در Tg	Tg (°C)
S0	$6,733 \times 10^6$	۰,۴۹۲۲	۸۸,۴
S ₃ R	$6,689 \times 10^6$	۰,۴۱۵۵	۹۷,۹
S ₃ H	$7,619 \times 10^7$	۰,۴۳۹۵	۹۷,۴
S ₄ R	$5,442 \times 10^6$	۰,۴۳۵۱	۹۴,۴
S ₄ H	$1,359 \times 10^7$	۰,۵۰۷۸	۹۱,۱

جدول ۸: نتایج چگالی شبکه‌ای سیستم.

شماره نمونه	چگالی شبکه‌ای (mol/cm ³)	T (کلونین)	مدول ذخیره (× ۱۰ ^۶)
S ₄ R	۰,۰۰۰۲۷۵	۳۹۶,۶	۲,۷۲۲
S ₄ H	۰,۰۰۰۵۶۴	۳۸۱,۸	۵,۳۷
S ₃ H	۰,۰۰۰۴۷۶	۴۲۹,۲	۵,۰۹۲
S ₃ R	۰,۰۰۰۲۷۵	۴۱۱,۴	۲,۶۴۲
S ₀	۰,۰۰۰۳۹۶	۴۱۱,۱	۳,۷۸۷

جدول ۹: نتایج آزمون چسبندگی با سرعت‌های مختلف کشش.

نمونه	سرعت کشش		
	psi/s۷۰	psi/s۱۰۰	psi/s۲۰۰
S ₀	۵۱۶	۳۲۳	۲۸۸
S ₃ H	۱۳۱۸	۱۱۰۷	۶۹۲
S ₃ R	۱۲۰۶	۹۳۹	۶۵۳
S ₄ R	۱۱۰۸	۸۵۶	۵۴۰
S ₄ H	۱۱۵۱	۹۰۵	۶۷۲

می‌کند. در واقع این افزایش استحکام آزادسازی تنش‌های وارده در اثر اعمال نیرو به روکش را تسهیل می‌نماید. همچنین برقراری پیوندهای شیمیایی در اثر ایجاد پیوندهای کووالانس بین سیلانول‌ها و هیدروکسیل‌های سطح از یک طرف و واکنش احتمالی بین گروه‌های آمینو سیلان با رزین و گروه‌های آمینو سیلان سخت کننده از طرف دیگر، می‌تواند عاملی برای افزایش چسبندگی در اثر حضور افزودنی آمینوسیلان در سیستم باشد. عامل آبکافت محلول سیلان در هر دو حالت افزودن سیلان به رزین و سخت کننده بر پاسخ چسبندگی فیلم مؤثر بوده است. افزایش خواص در pH اسیدی و خنثی را می‌توان به افزایش گروه‌های سیلانول در سیستم و برقراری شبکه سیلوکسان قوی‌تر نسبت داد. همچنین در اثر آبکافت، واکنش گروه آمینو در سیلان با گروه اپوکسی رزین و باز کردن حلقه افزایش می‌یابد. بدین ترتیب با وجود پیوندهای کووالانس بین گروه‌های فعال سیلانول و هیدروکسیل‌های سطح زمینه، پل شیمیایی قوی بین روکش و زمینه تشکیل شده و باعث افزایش چسبندگی می‌شود.

با کاهش نیروی اعمالی چسبندگی افزایش یافته است. اینگونه انتظار می‌رود که با کاهش نیرو روکش قادر به آزاد سازی تنش در طول زمان اعمال نیرو است و به عبارت دیگر انتقال تنش در لایه‌های روکش راحت‌تر صورت می‌گیرد تا جایی که روکش نهایتاً از بستر جدا می‌شود. در صورتی که از نیروی کمتری استفاده شود روکش امکان انتقال نیرو را خواهد داشت و لذا نیرو صرف تغییر شکل روکش خواهد شد و جدا شدگی از زیرآیند دیرتر صورت می‌گیرد. در نیروهای بالاتر به علت آنکه روکش خیلی سریع از آستانه تحمل انعطاف و تغییر شکل می‌گذرد، لذا گسستگی سریع‌تر صورت می‌گیرد و مازاد نیرو از گسستگی صرف غلبه بر نیروی چسبندگی می‌گردد.

۴- نتیجه‌گیری

افزایش مشاهده شده در چسبندگی نمونه‌های حاوی سیلان را می‌توان به مکانیسم عملکرد این مواد و تشکیل پیوندهای سیلوکسان در مرحله متراکم شدن سیلانول‌ها نسبت داد. نتیجه این امر، افزایش استحکام و پیوستگی فیلم رنگ بوده است که جدایش آنرا از سطح مشکل‌تر

۵- مراجع

1. M. Esfandeh, S. M. Mirabedini, S. Pazokifard, M. Tari, Study of silicone coating adhesion to an epoxy undercoat using silane compounds: Effect of silane type and application method. *Colloids Surf. A.* 302(2007), 11-16.
2. S. Borst, T. Laubender, Sh. Snyder, J. Greene, Adding value to industrial coatings by using epoxy functional silicone resins. *J. Paint Coat. Ind.* 1(2004), 1-15.
3. E. P. Plueddemann, Adhesion through silane coupling agents. *J. Adhes.* 2(1970), 184-201.
4. M. Mohseni, M. Mirabedini, M. Hashemi, G. E. Thompson, Adhesion performance of an epoxy clear coat on aluminum alloy in the presence of vinyl and amino-silane primers., *Prog. Org. Coat.* 57(2006), 307-313.
5. Sh. Jafarzadeh, M.Sc Thesis, Amikabir University of Tech., 2006, Iran.
6. M. Naderi Zand, M.Sc Thesis, Amikabir University of Tech., 2004, Iran.
7. A. Rezvani, M.Sc Thesis, Amikabir University of Tech., 2006, Iran.
8. Z. W. Wicks, F. N. Jones, S. P. Pappas, Organic Coatings; Science and Technology. Wiley, 1999.