بررسی عملکرد وینیل تری متوکسی سیلان در بهبود چسبندگی روکشهای اپوکسی و اکریلیک یورتان به سطح آلمینیوم

نهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران

دانشگاه علم و صنعت ایران
۳-۵ آذر ماه ۱۳۸۳

بهنام نادری زند، محسن محسنی، مجتبی میر عابدینی
۱. دانشگاه صنعتی امیر کبیر، دانشکده مهندسی پلیمر ورنگ
تهران صندوق پستی ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵
۲. پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، گروه رنگ و روکش
تهران صندوق پستی ۱۱۵- ۱۴۹۶۵

چکیده

در این مقاله بهبود چسبندگی روکشهای اپوکسی و آکریلیک یورتان به سطح آلمینیوم آلیاژ سری ۱۰۵۰ در حضور لایه سیلان آماده سازی شده به روش سل ژل مورد بررسی قرار گرفته است.
بوسیله آزمون اندازه گیری زاویه تماس و کشش سطحی به روش استاتیک، بهبود تر شوندگی و افزایش کشش سطحی آلمینیوم در حضور لایه سیلان مشاهده گردید. همچنین بوسیله آزمون طیف سنجی زیر قرمز انتقالی فوریه (ATR) وجود پیوندهای شیمیایی بین آلمینیوم و لایه سیلا ن و نیز وجود پیوندهایی درون لایه سیلان دیده شد. نیز، به وسیله آزمون چسبندگی در سه حالت خشک، تر و بازیافتی بهبود چسبندگی سطح آلمینیوم به روشهای اپوکسی و آکریلیک یورتان در سه حالت خشک، تر و بازیافتی نشان داده شد.

کلمات کلیدی: آلومینیوم، سیلان، چسبندگی، اپوکسی، آکریلیک یورتان.

مقدمه

خواصی چون دانسیته کم، خواص مکانیکی و مقاومت خراشی خوب ، شکل پذیری آسان و مقاومت دربرابر خوردگی نسبتا بالای آلومینیوم در شرایط جوی متعادل ، سبب گشته آلمینیوم پس از فولاد پر مصرف ترین فلز در صنایع مختلف محسوب گردد. [۱]

برروی فلز آلمینیوم در معرض جو، یک لایه اکسید فلزی تشکیل می گردد که در شرایط خورنده ملایم از سطح فلز محافظت می کند، اما در شرایط حاد خورنده توان مقاومت از سطح فلز را نداشته و به همین دلیل لازم است تا سطح فلز به وسیله روکش محافظت گردد. [۲]

برای چسبندگی مناسب روکش ها به سطح آلمینیوم و اطمینان از ایجاد پیوند، نیاز به آماده سازی سطح فلز پیش از اعمال روکش است. هدف اصلی آماده سازی، تقویت و ایجاد پیوند آلمینیوم با روکش می باشد. برای ایجاد پیوندهای با استحکام چسبندگی بالا، باید از روشهای شیمیایی ومکانیکی بهره جست.

در صنایع خودروسازی و هوایی استفاده از محلول های کروماته بسیار متداول است. اما استفاده از این روش ها مشکلات زیست محیطی فراوانی را به خاطر سمیت کروم به همراه خواهد داشت. به همین دلیل در سالیان اخیر استفاده از فرایندهای دوستدار محیط زیست بسیار افزایش یافته است. یکی از بهترین گزینه های جایگزین، بهبود دهنده های چسبندگی پایه سیلانی است ، که هم چسبندگی و هم مقاومت آبی را افزایش می دهند. [۳،۴،۵]

بهبود دهنده های چسبندگی پایه سیلانی از نیمه دهه ۱۹۴۰ میلادی معرفی گردیدند، که ابتدا در پلاستیک های مسلح شده با الیاف شیشه کاربرد داشتند و بعد کاربردشان در صنایع روکش های محافظ سطوح نیز باب گردید. [۶]

الیاف شیشه آماده سازی شده با وینیل سیلان ها و متاکریلیک سیلان ها در پلی استرها کاربرد فراوان دارند و استفاده از آمینوسیلان ها و اپوکسی سیلان ها برای رزین های اپوکسی و فنولیک فراوان است انتخاب سیلان ها در روکش های سطح به شرح زیرند.

- بهبود چسبندگی، بخصوص پس از تماس با آب.
- افزایش مقاومت شیمیایی.
- افزایش مقاومت خوردگی.

در جدول زیر انواع بهبود دهنده ها ی چسبندگی پایه سیلانی و پیونده مناسب هر یک آمده است.

جدول ۱- انتخاب بهبود دهنده های چسبندگی پایه سیلانی [۷]

بهبود دهنده های چسبندگی پایه سیلانی	پیوند ۀ پلیمری مناسب
آمینوسیلان	اپوکسی ، فنول ، اوره ، فوران ، یورتان ، پلی وینیل بوتیرال
وینیل سیلان	پلی استرغیر اشباع ، EPDM ، پلی الفین ها ، یورتان ، الکید
اپوکسی سیلان	اپوکسی ، فنل ، اپی کلروهیدرین ، PVC ، پلی سولفید
مرکاپتوسیلان	الاستومرها ، یورتان ، PVC ، پلی سولفید
کلروسیلان	اپوکسی ، پلی یورتان
متا کریل سیلان	پلی استرغیراشباع ، EPDM ، پلی الفین ها ، یورتان ، الکید

به طور کلی، تمامی سیلان ها دارای گروه های عاملی تری الکوکسی استر هستند. بهترین روش استفاده از سیلان ها برروسطح فلز، هیدرولیز و رقیق کردن سیلان با آب است. گروه الکوکسی، هیدرولیز شده و گروه سیلانول فعال را بوجود می آورند. ساختار سیلان، غلظت آن، pH محلول و ... برروی خواص نهایی تاثیر گذار بوده و برای کاربردهای خاص بهینه می شوند. لایه سیلان بوسیله غوطه وری، اسپری، قلم مو و ... حاصل می گردد. آنگاه سطح برای عملیات بعدی شامل رنگ کردن یا یک پیوند چسبناک آماده است. [۸]
در زیر به صورت شماتیک، واکنش هیدرولیز وینیل تری متوکسی سیلان، پیوند هیدروژنی و تراکمی VTMS هیدرولیز شده با آلمینیوم و واکنش تراکمی گروه های سیلانول را نشان می دهد. [۹،۱۰،۱۱]

الف) واکنش هیدرولیز:

$$CH_2=CH\text{-}Si(OCH_3)_3+3H_2O \longrightarrow CH_2=CH\text{-}Si(OH)_3+3CH_3OH$$

ب) پیوند هیدروژنی با آلمینیوم :

$$CH_2=CH\text{-}Si(OH)_3+HO\text{-}AL \longrightarrow CH_2=CH\text{-}Si\text{-}OH\ldots OH\text{-}AL$$

ج) واکنش تراکمی گروه های سیلانول :

$$CH_2=CH\text{-}Si(OH)_3 + CH_2=CH\text{-}Si(OH)_3 \longrightarrow CH_2=CH\text{-}Si\text{-}O\text{-}Si\text{-}CH=CH_2+H_2O$$

د) واکنش تراکمی با سطح آلمینیوم :

$$CH_2=CH\text{-}Si(OH)_3+HO\text{-}AL \longrightarrow CH_2=CH\text{-}Si\text{-}O\text{-}AL+H_2O$$

تجربی

مواد : ورق آلمینیومی آلیاژ ۱۰۵۰ شرکت آلمینیوم اراک در ضخامت های ۰/۵ و ۱/۵ میلیمتر، وینیل تری متوکسی سیلان، رزین اپوکسی ۱۰۰٪ جامد، سخت کننده پلی آمینی، رزین آکریلیک هیدروکسیله، سخت کننده ایزوسیاناتی و سایر مواد شیمیایی مانند استن، سود سوزآور، اسید نیتریک، اسید فسفریک، اکسید کروم، فلوئورید سدیم با درجه خلوص بالا و ازمایشگاهی می باشند.
دستگاه ها: برای تعیین انرژی سطحی از دستگاه اندازه گیری زاویه تماس و کشش سطحی بروش استاتیک مدل KRUSS G20/40 استفاده گردید. همچنین برای بررسی پیوند های شیمیایی بین لایه اکسید فلز و سیلان هیدرولیز شده و واکنش کندانسه شدن گروه های سیلانول از دستگاه FTIR-ATR مدل BRUKER IFS 484 با منشور ATR KRS-5 با ضریب شکست ۲/۴ استفاده گردید. و نیز برای آزمون های چسبندگی خشک، تر و بازیافتی از دستگاه PULL – OFF شرکت Erikson مدل ۵۲۵ استفاده گردید.

روش ها

آماده سازی ورقه های آلومینیومی ۰/۵ میلیمتر در اندازه ۵×۱۰ سانتیمتر برای آزمون های کشش سطی و FTIR – ATR و ورقه های ۱/۵ میلیمتر در اندازه های ۷×۱۵ سانتیمتر برای آزمون های چسبندگی برش داده شدند. برای از بین بردن آلودگی های سطحی آلمینیوم از محلول شوینده استفاده گردید سپس چربیگیری با استن بروش غوطه وری صورت گرفت، آنگاه با استفاده از محلول ۵٪ وزنی سودسوزآور در آب مقطر(در دمای ۵۰ سانتیگراد درجه و بمدت ۳ دقیقه) عمل حک شیمیایی (Etching) صورت گرفت، پس از آبکشی با آب مقطر، وبرای برطرف کردن رسوبات ناشی از عملیات فوق، نمونه ها در محلول ۵۰٪ حجمی اسید نیتریک و آب مقطر (۱ دقیقه در دمای محیط) غوطه ور شدند تا رسوب زدایی (Desmuting) انجام گردید. پس از آبکشی نمونه ها با آب مقطر، در هوای ۵۰ درجه سانتیگراد خشک شدند.

ایجاد لایه کروماته : پس از اینکه لایه اکسید طبیعی از روی سطح آلومینیوم برداشته شد، نمونه های رسوب زدایی شده برای عملیات کروماته در محلول حاوی ۶۴ گرم اسیدفسفریک ، ۹ گرم اکسید کروم، ۳ گرم فلوئورید سدیم در حجم ۱ لیتر (بمدت ۱ دقیقه در دمای محیط) قرار می گیرند. سپس نمونه ها با آب مقطر شسته شده و در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد خشک می گردند.

تهیه محلول سیلان : ابتدا یک مخلوط وزنی ۱:۴ از استن: آب مقطر تهیه گردید. سپس ۲ و۱و۰/۵ درصد وزنی وینیل تری متوکسی سیلان به این مخلوط اضافه گردید. آنگاه جهت یکنواخت شدن، محلول بمدت ۱ ساعت با همزن مغناطیسی همزده شد. از آنجائیکه آزمون ها در pH های بالا و پایین نقطه ایزوالکتریک اکسید آلومینیوم (pH = ۸/۴) انجام می گیرند، لذا محلول فوق به ۲ قسمت مساوی تقسیم گردید. pH محلول فوق ۵ (پایین نقطه ایزوالکتریک اکسید آلومینیوم) بود، پس به محلول دوم چند قطره محلول سودسوزآور در آب مقطر افزوده شد تا pH به ۹ برسد.

اعمال محلول سیلان : نمونه های رسوب زدایی شده آلومینیوم که به مدت ۲۴ ساعت دردسیکا تور قرار گرفته بودند (برای ایجاد لایه اکسید) بمدت ۲ دقیقه، در دمای محیط در محلول فوق قرار گرفتند، سپس از محلول خارج شده و بمدت ۲۴ ساعت در دمای محیط و بصورت کاملا افقی قرار گرفتند ، تا خشک شوند.

اعمال روکش : رزین اپوکسی و سخت کننده پلی آمینی به نسبت ۵۰:۱۰۰ و رزین آکریلیک هیدروکسیله و سخت کننده ایزوسیاناتی به نسبت ۱۰۰: ۲۱/۵ مخلوط شده و سپس بوسیله فیلم کش با ضخامت ۳۰ میکرون روی نمونه ها اعمال می گردند. نمونه ها برای خشک شدن کامل ۲ هفته در دمای محیط قرار می گیرند.

آزمون ها

آزمون اندازه گیری کشش سطحی به روش استاتیک : قابلیت تر شوندگی نمونه های آلومینیوم رسوب زدایی شده و نمونه های دارای لایه سیلان بوسیله اعمال حجم ثابتی از حلال های مختلف برروی سطح نمونه ها و اندازه گیری زاویه تماس و محاسبه کشش سطحی بررسی می گردد.

آزمون FTIR-ATR برای مشاهده پیوند های دلخواه بین سطح الومینیوم و لایه سیلان و گروه های سیلانول در لایه سیلان، آزمون FTIR-ATR برروی نمونه های آلومینیوم حاوی ۲٪ وزنی سیلان صورت گرفت.

آزمون چسبندگی : چسبندگی روکش ها به سطح آلومینیوم در سه حالت خشک، تر و بازیافتی بر اساس استاندارد ASTM D4541 با دستگاه PULL OFF صورت پذیرفت.

نتایج و بحث

آزمون کشش سطحی

اندازه گیری زاویه تماس و محاسبه کشش سطحی بروش استاتیک بوسیله حلال های آب، فرمامید، بنزیل الکل و دی یدومتان انجام گرفت. نتایج حاصل از زاویه تماس این حلال ها برای نمونه های رسوب زدایی شده و دارای لایه سیلان در زیر نقطه ایزوالکتریک اکسید آلومینیوم، رسوب زدایی شده و دارای لایه سیلان در بالای نقطه ایزوالکتریک آلومینیوم، رسوب زدایی شده و دارای لایه سیلان در زیر نقطه ایزوالکتریک اکسید آلومینیوم و سپس حرارت داده شده تا ۱۰۰ درجه سانتیگراد در جدول ۲ آمده است.

جدول ۲ – زوایای تماس برروی سطوح آلومینیوم

نمونه ها	آب	فرمامید	بنزیل الکل	دی یدومتان
نمونه رسوب زدایی شده	۶۸/۶	۵۵/۹	۲۶/۳	۴۴/۴
نمونه رسوب زدایی شده و دارای لایه سیلان در pH=5	۳۸	۱۲/۶	۲۶	۴۴/۱
نمونه رسوب زدایی شده و دارای لایه سیلان در pH=5 و سپس حرارت داده شده تا ۱۰۰ درجه سانتیگراد	۳۷	۱۳/۷	۲۵/۸	۴۰/۲
نمونه رسوب زدایی شده و دارای لایه سیلان در pH=9	۷۱/۸	۴۰/۳	۳۰/۴	۶۱/۸

همچنین بروش Owens انرژی سطحی نمونه ها محاسبه گردید که در جدول ۳ آمده است .

جدول ۳ – انرژی سطحی سطوح آلومینیوم (m N/m)

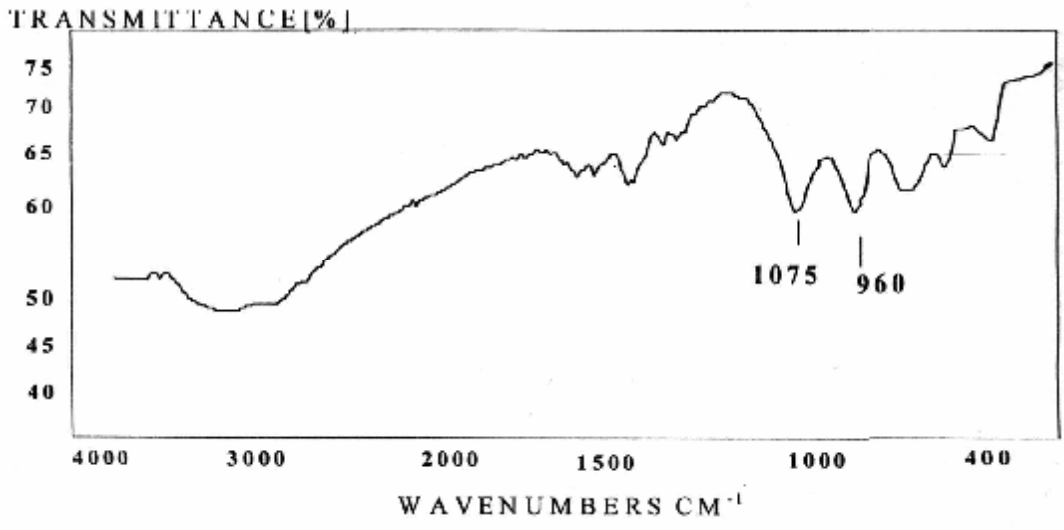
	انرژی سطحی	جز دیسپرس	جز قطبی
نمونه رسوب زدایی شده	۳۷/۴	۲۶/۷	۱۰/۷
نمونه رسوب زدایی شده و دارای لایه سیلان در pH=5	۵۴	۲۰	۳۴
نمونه رسوب زدایی شده و دارای لایه سیلان در سپس حرارت داده شده تا ۱۰۰ درجه سانتیگراد pH=5	۵۸/۴	۲۶/۶	۳۱/۸
نمونه رسوب زدایی شده و دارای لایه سیلان در pH=9	۳۵/۲	۲۱/۴	۱۳/۸

همانطور که مشاهده می گردد، با استفاده از لایه سیلان آماده سازی شده در زیر نقطه ایزوالکتریک اکسید آلومینیوم زوایای تماس حلال ها کاهش یافته و انرژی سطحی افزایش می یابد و می توان نتیجه گرفت چسبندگی بهبود خواهد یافت وعملیات حرارتی نیز تاثیر چندانی در این نتایج ندارد ولی انجام عملیات سیلان دار کردن در بالای نقطه ایزوالکتریک اثر منفی داشته که در چسبندگی نتیجه خود را نشان خواهد داد.

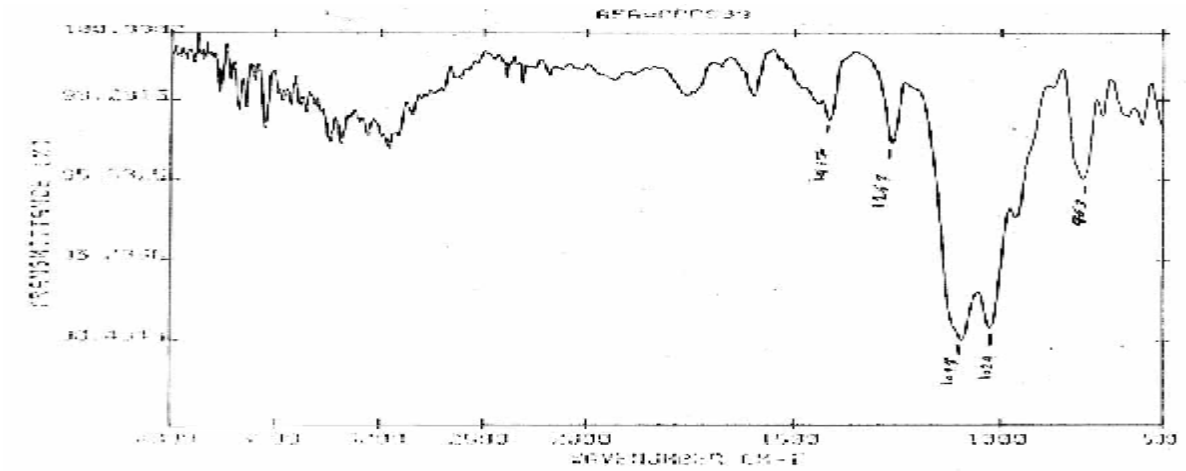
آزمون طیف سنجی FTIR-ATR :

در شکل ۱ طیف جذبی نمونه دارای لایه سیلان در مقایسه با نمونه رسوب زدایی شده، نشان داده شده است. وجود یک پیک جذبی در ناحیه ۱۰۲۹و۱۰۹۷ (۱- cm) حاکی از پیوند Si-O-Si می باشد. همچنین وجود یک پیک در ناحیه ۹۰۰ را می توان به پیوند Si-O-Al نسبت داد.

الف)



ب)



شکل ۱- طیف های جذبی FTIR-ATR الف) سطح آلومینیوم رسوب زدایی شده ب) سطح آلومینیوم رسوب زدایی شده و آماده سازی شده با سیلان

آزمون چسبندگی از ۳ حالت خشک ، تر و بازیافتی برای ۳ غلظت مختلف سیلان (۰/۵ ، ۱و ۲ درصد) در ۲ pH بالا و پایین نقطه ایزوالکترونیک اکسید آلومینیوم برای ۲ روکش اپوکسی – پلی آمین و آکریلیک – یورتان انجام گرفت و نتایج با نتایج حاصل از نمونه های رسوب زدایی شده و کروماته مقایسه گردید. نتایج حاصل از چسبندگی برای روکش اپوکسی در جدول ۴ و برای روکش آکریلیک یورتان در جدول ۵ آمده است.

جدول ۴- چسبندگی روکش اپوکسی به سطوح آلومینیوم (kPa)

	چسبندگی خشک	چسبندگی تر	چسبندگی بازیافتی
نمونه رسوب زدایی شده	۲۰۶۸،۵	۱۳۷۹	۱۸۹۶،۱
نمونه کروماته شده	۲۴۱۳،۲	۱۷۲۳،۱۵	۲۰۶۸،۵
نمونه ۲٪ سیلان در pH=5	۲۷۵۸	۱۳۷۹	۲۰۶۸،۵
نمونه ۱٪ سیلان در pH=5	۲۴۱۳،۲	۶۸۹،۵	۱۳۷۹
نمونه ۰،۵٪ سیلان در pH=5	۱۳۷۹	۶۸۹،۵	۱۲۴۱،۱
نمونه ۲٪ سیلان در pH=5	۳۴۴،۷۵	۱۳۷،۹	۱۷۲،۳۷
نمونه ۱٪ سیلان در pH=5	۶۸۹،۵	۱۳۷،۹	۱۷۲،۳۷
نمونه ۰،۵٪ سیلان در pH=5	۱۰۳۴،۲۵	۳۴۴،۷۵	۵۵۱،۶

جدول ۵ – چسبندگی روکش آکریلیک – یورتان به سطح آلومینیوم

	چسبندگی خشک (Kpa)	جسبندگی تر	چیبندگی بازیافتی
نمونه رسوب زدایی شده	۸۶۱،۸۷	۵۱۷،۱۲	۶۸۹،۵
نمونه کروماته شده	۱۲۸۹،۳۶	۸۶۱،۸۷	۱۰۳۴،۲۵
نمونه دارای ۲٪ سیلان در pH=5	۱۷۲۳،۷۵	۱۰۳۴،۲۵	۱۴۶۵،۱۹
نمونه دارای ۱٪ سیلان در pH=5	۱۳۷۹	۶۸۹،۵	۱۰۳۴،۲۵
نمونه دارای ۰،۵٪ سیلان در pH=5	۱۱۷۲،۱۵	۶۸۹،۵	۱۰۳۴،۲۵
نمونه دارای ۲٪ سیلان در pH=9	۳۴۴،۷۵	۶۸۹،۵	۲۰۶،۸۵
نمونه دارای ۱٪ سیلان در pH=9	۶۸۹،۵	۳۴۴،۷۵	۵۵۱،۶
نمونه دارای ۰،۵٪ سیلان در pH=9	۱۰۳۴،۲۵	۳۴۴،۷۵	۶۸۹،۵

همانطور که ازنتایج جداول ۴و۵ برمی آید، حضور ۲٪ سیلان در زیر نقطه ایزوالکتریک، بهترین و بالاترین نتایج چسبندگی را حاصل نمود . همچنین در حضور سیلان چسبندگی بازیافتی، بهبود خوبی یافته است.

نتیجه گیری

استفاده از لایه سیلان برروی سطوح آلومینیومی علاوه بر مزایای زیست محیطی، سبب بهبود تر شوندگی سطح گردیده و چسبندگی روکشهای اپوکسی و آکریلیک یورتان را در حالتهای خشک، ترو بازیافتی بهبود می بخشد. همچنین بهبود چسبندگی تر نمونه های فوق حکایت از بهبود نسبی در مقاومت خوردگی سطوح دارد. بنابر این در آینده و با رفع مشکلات اقتصادی این روش، شاهد حضور لایه های مختلف سیلان در بهبود چسبندگی روکشها به سطوح خواهیم بود.

منابع و مراجع

1. Wernick S., Pinner R. and Sheasby P.G., "The Surface treatment and finishing of Aluminum and its alloys, Vol.1 finishing Pub lications, U.S.A, (1987).
2. Lorking K.F., Mayne, J.E.O, Journal of Applied Chemistry, Vol. 11, pp. 170, (1961).
3. Acharawan Rattan, John D.Hermes, Marie-Laure Abel, John FWatts, Journal of Adhesion and Adhesives, Vol. 22, pp.205, (2002).
4. Plueddemann E.P., Silane Coupling agents, 2 nd ed. New York, Plenum Press, (1991).
5. Mittal KL. , Silane and Other Coupling agents, Utrecht: VSP, (1992).
6. Walker P., Journal of Oil and Color Chemists Association, Vol.65, pp. 415, (1982).
7. Johan Bieleman, Chapter 6 in "Additives for Coatings "Johan Bieleman, Wiley pub., (2000).
8. Terence child, W.J. van Ooij, Coatings World, pp. 42, March (1999).
9. 9-Walker P., Chapter 6 in "Surface Coating -1 "E.d.Wilson A.D., Nickolson J.w. and Prosser H.J., Elsevier Publication , London, (1987).
10. Comyn J., Chapter 8 in "Structural Adhesiver: Derelopments in Resin and Primers, E.d Kinlock A.J., Elsevier Publications, London, (1986).
11. Plueddemann E.P, Chapter 6 in "Composite Materials "Vol. 6, E.d. Pludemann E.P., Academic Press, London, (1974).