سنتز پوشش های هیبریدی آلی- معدنی به روش سل- ژل

نازنین فرهادیار[1و2]، اعظم رحیمی[1]، امیرارشاد لنگرودی[1]

۱- پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۴۹۷۶/۱۱۵، تهران، ایران

۲- دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال،دانشکده شیمی، تهران، ایران

نهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران

دانشگاه علم و صنعت ایران
۳-۵ آذر ماه ۱۳۸۳

چکیده

در این تحقیق پوشش های هیبریدی آلی- معدنی شامل شبکه های در هم نفوذ کننده بر پایه دو جزء آلی و معدنی سنتز و بررسی شد.. جزء معدنی متشکل از تترا متوکسی سیلان (TMOS) و جزء آلی شامل رزین اپوکسی AralditeGY۲۵۰ و عامل پخت آمین آروماتیکی HY۸۵۰ می باشد. با استفاده از فرایند سل- ژل پوشش های هیبریدی تهیه شده بر روی ورقه های آلومینیم سری ۱۰۵۰ اعمال گردید و با استفاده از طیف سنجی انتقال زیر قرمز فوریه(FTIR) و بازتابش کلی تضعیف شده (ATR) بر هم کنشهای شیمیایی بین سطح آلومینیم وپوشش هیبریدی سنتز شده بررسی گردید. توزیع اندازه ذرات معدنی در این پوشش توسط میکروسکپ الکترون پویشی (SEM) مورد بررسی قرار گرفت. میانگین اندازه ذرات در این شبکه هیبریدی در حد ۱۵۲ نانومتر بود. که به دلیل وجود ذرات ریز زیر ۴۰۰ نانومتر که اندازه کوچکتری از طول موج مرئی دارند، این پوشش ها از شفافیت بالایی برخوردارند. همچنین استحکام چسبندگی به روش (cross-cut) و انعطاف پذیری پوشش با استفاده از آزمون مندرل اثبات شد، این پوشش هیبریدی از چسبندگی خوبی به سطح آلومینم برخوردار است.

کلمات کلیدی: سل- ژل، هیبرید آلی- معدنی، رزین اپوکسی، پوشش، آماده سازی

مقدمه

در قرن اخیر دسته جدیدی از مواد هیبریدی آلی-معدنی که توسط فرایند سل-ژل بدست می آیند، بسیار مورد توجه قرار گرفته اند .در حقیقت فرایند سل-ژل ، سنتز شبکه معدنی توسط واکنش های شیمیایی در محلول در دمای پایین است که به دلیل تشکیل شبکه بی شکل (در مراحل اولیه) در مقابل فرایند کریستاله شدن در محلول قرار دارد[۱-۲]. برای سنتز پوشش های هیبریدهای آلی- معدنی ،روش سل- ژل کاربردهای زیادی دارد به این علت که شرایط سنتزآن نسبتا آسان و تطبیق پذیری وعمومیت آن با فرایندهای دیگر بیشتر است[3]. از این طریق می توان یک شبکه آلی را به یک شبکه معدنی پیوند زد و پوششهای هیبریدی آلی_معدنی با خواص بسیار جالبی را تهیه کرد. این پوشش ها می توانند به روشهای غوطه وری ، افشانه ای وچرخانه ای روی سطوح مختلف با ضخامت کم (۱۰-۴) میکرو متر اعمال شوند. پوشش های آلی-معدنی خواص مکانیکی ویژه ای نظیر مقاومت در برابر خراش ، خوردگی ، سایش را دارا می باشند. در این تحقیق ما به سنتز شبکه هیبریدی درهم نفوذ کننده آلی-معدنی با استفاده از فرایند سل- ژل پرداختیم. پوشش با شبکه هیبریدی (GY250-HY850-TMOS) سنتز شد وسپس برروی ورقه آلومینیم به روش غوطه وری پوشش داده شد برای تعیین ساختار از طیف سنجی (FTIR) و(ATR) استفاده شد. برای تعیین اندازه ذرات معدنی در فاز آلی با استفاده از میکروسکپ الکترون پویشی (SEM) استفاده شد .و این پوشش به دلیل وجود فاز آلی دارای چسبندگی خوبی به سطح فلز است و به دلیل وجود جزء معدنی دارای مقاومت در برابر خراش می باشد. آزمون چسبندگی توسط cross-cut و میزان انعطاف پذیری و خمش توسط آزمون مندرل روی نمونه ها انجام شد

تجربی

(مواد)

اجزاء تشکیل دهنده فاز معدنی شامل: تترا متوکسی سیلان از شرکت شیمیایی فلوکا ۹۹،۳ ٪ TMOS واسید کلریدریک ۳۷ ٪ و متانول ازشرکت شیمیایی مرک تهیه شد..

اجزاء تشکیل دهنده فاز آلی شامل :رزین اپوکسی Araldite GY250 (DGEBA), Ee =183g.mol وعامل پخت آمینی آروماتیکی (HY850)از شرکت سیبا خریداری شد.

ورقه آلومینیمی سری ۱۰۵۰از کارخانه الومینیم سازی اراک تهیه شد.

دستگاهها

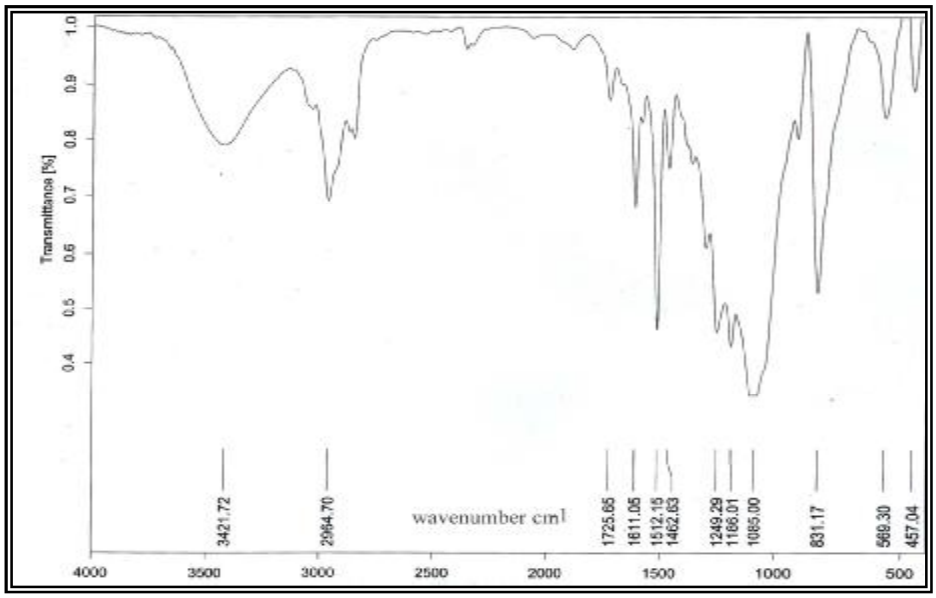
برای بررسی بر هم کنشهای شیمیایی سطح آلومینیم و پوشش هیبریدی آلی - معدنی از دستگاه (FTIR) و(ATR) مدل BRUKER, IFS 484 استفاده گردید. برای اندازه گیری چسبندگی نیزدستگاه Cross-cut ساخت شرکت Erickson بکار برده شد. برای بررسی توزیع اندازه ذرات درپوشش از میکروسکپ الکترون پویشی (SEM) مدل Cambridge S-360 استفاده شد.برای آزمون انعطاف پذیری نیز از دستگاه مندرل استفاده شد.

بحث

شبکه هیبریدی GY250-HY850-TMOS با استفاده از رزین اپوکسی و عامل پخت آمین آروماتیک و تترا متوکسی سیلان مطابق روش قبلی آماده گردید[6-4]. با مخلوط شدن رزین اپوکسیوترکیب سیلانی تشکیل هم زمان شبکه آلی – معدنی آغاز می گردد. در واقع در دمای اتاق سرعت فرایند سل- ژل سریعتر از ایجاد شبکه آلی است و بنابراین شبکه هیبریدی سیلیکا در شبکه اپوکسی تشکیل می شود. محصول حاصل شفاف بوده و قابل پوشش دادن بر روی صفحات آلومینیمی می باشد.

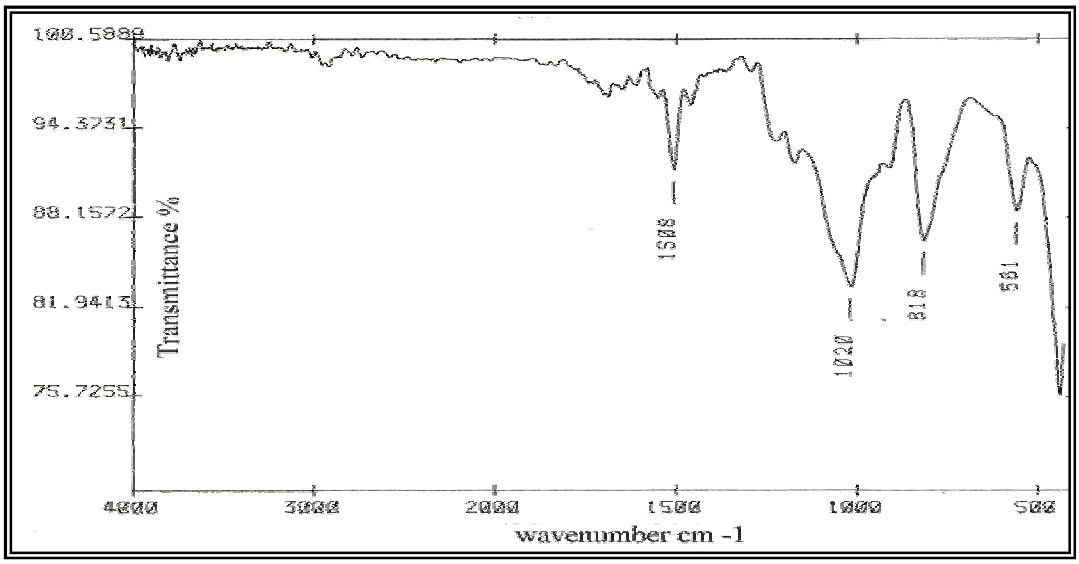
آزمون های FTIR و ATR

در آزمایشهایی که انجام شد روی محلول سل تهیه شده اززرین اپوکسی وتترا متوکسی سیلان قبل از پوشش دهی و بعد از انجام عملیات پخت روی پوشش هیبریدی حاصل مطالعات FTIR انجام شد(شکل ۱). از مقایسه طیفها معلوم شد که پس از پخت پیک جذب مربوط به حلقه اپوکسی حذف شده و پیک Si-O-C ظاهر گردیده است..



شکل۱- طیف FTIR تهیه شده از محلول سل در درون قالب پلی اتیلنی بعد از پخت.

در طیف ATR (شکل ۲) تهیه شده از پوشش هیبریدی آلی-معدنی بر روی ورقه آلومینیم پیک جذبی مربوط به حلقه اپوکسی در این طیف ناپدید شده و این نشانگر اینست که حلقه اپوکسی باز شده است و در عوض نوار جذبی مربوط به Si-O-C درناحیهcm^{-1} ۱۰۸۵ قابل مشاهده است.پیک جذبی در ناحیهcm^{-1} ۱۵۱۲،۱۵مربوط به عامل پخت آمینی می باشد.پیک های جذبیcm^{-1} ۱۶۱۱،۰۵ وcm^{-1} ۱۷۲۵،۶۵ مربوط به ارتعاشات پیوند C=C حلقه آروماتیک است.



شکل۲- طیفATR تهیه شده از پوشش هیبریدی آلی _معدنی بر روی ورقه آلومینیم.

وجود پیک جذبی در ناحیهcm^{-1}۱۱۷۸ نشان دهنده پیوند Si-O-Al می باشد.همچنین پیک جذبی مربوط به حلقه اپوکسی حذف گردیده و همچنین پیدایش یک پیک در ناحیهcm^{-1} ۱۰۲۸ را می توان به Si-O-C نسبت داد .پیک جذبی در ناحیهcm^{-1} ۱۱۷۸ مربوط به را به پیوندSi-O-Si می باشد.در ناحیهcm^{-1}۱۲۳۰ مربوط به Si-OH می باشد. در ناحیه cm^{-1} ۱۵۰۸پیک ارتعاشی مزبوط به C=C حلقه بنزن می باشد.[7]

آزمون چسبندگی

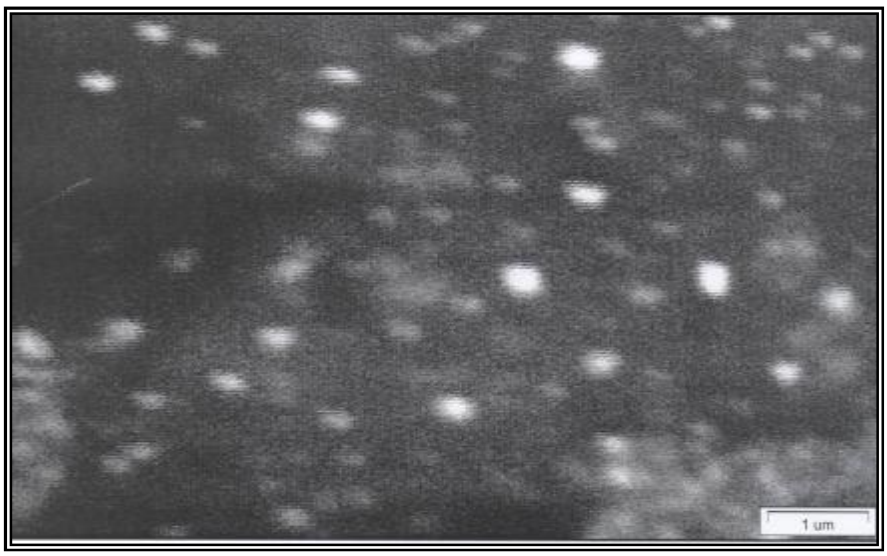
میزان چسبندگی برای پوشش هیبریدی آلی- معدنی به سطح ورقه های آلومینیمی به روش آزمون cross-cut انجام گرفت .از آنجا که آزمون چسبندگی بروش cross-cut یک روش کیفی می باشد، برای کمی نمودن نسبی آزمون به روش زیر عمل گردید.تعداد مربعاتی از روکش که پس از انجام آزمون از روی سطح کنده شده اند، تقسیم بر کل مربعات ایجاد شده (۲۵ عدد) گردید و حاصل بصورت درصد بیان شدو نمونه ۳بار مورد آزمایش قرار گرفت. آزمون چسبندگی در حالت خشک انجام شد. نمونه دارای چسبندگی بسیار خوب ۱۰۰درصد می باشد.

آزمون خمش:

ازمون خمش توسط مندرل بر روی نمونه پوشش هیبریدی آلی - معدنی ۳ بار تکرار شد . در سطح پوشش هیبریدی با مندرل باقطرinch ۰،۲ یا 5mm هیچ ترک خوردگی دیده نشد که این نتیجه بسیار خوبی برای پوشش های هیبریدی آلی - معدنی است.

آزمون میکروسکپ الکترون پویشی(SEM) :

از پوشش هیبریدی سنتز شده بر روی سطح ورقه آلومینیمی یک تصویر با بزرگنمایی ۳۰۰۰برابر گرفته شد (شکل۳) که به این روش توزیع ذرات معدنی پراکنده شده در فاز آلی و میانگین اندازه ذرات مشخص گردید. ذرات معدنی پراکنده شده در فاز آلی از ابعاد ۲۰نانومتر تا ۳۰۰ نانومتر را تشکیل دادند. همانطور که در شکل‌های دیده می شود، توزیع به شکل یکنواخت صورت گرفته است و اندازه ذرات که میانگین آنها در حدود ۱۵۲ نانومتر نشانگر اینست که پوشش های هیبریدی آلی-معدنی حاصل شفاف است. زیرا اندازه این ذرات کوچکتر از محدوده طول موج نور مرئی است.[6-8]



شکل ۳- تصویرSEM از سطح مقطع فیلم نازک تهیه شده در قالب پلی اتیلنی با بزرگنمایی۱۶۰۰۰برابر.

نتیجه گیری

با بررسی نتایج حاصل از آزمایشهای ATR و FTIR وجود پیوندهای Si-O-Si, Si-O-C در سطح پوشش هیبریدی آلی-معدنی بر روی سطح ورقه آلومینیمی شناسایی شد و آزمون های چسبندگی Cross-cut چسبندگی خوب این پوشش را اثبات کرد و انعطاف پذیری این پوشش بوسیله آزمون مندرل اثبات شد و توزیع اندازه ذرات و میانگین آن در حدود ۱۵۲ نانومتر که توسط روش SEM انجام شد که شفافیت پوشش هیبریدی آلی –معدنی را نشان می دهد.پوشش های هیبریدی آلی- معدنی در هم نفوذ کننده با ضخامت کم را در دمای معمولی روی سطوح مختلف نظیر ورقه های آلومینیمی یا شیشه ای وغیره می توان با استفاده از روش سل- ژل ایجاد کرد.

منابع و مراجع

1. Zhao Y., Cao Y. Yang. Y and Wu C., Rheological study of the sol-gel transition of hybrid gel, Macromolecules, 36, 855-859 (2003).

2. Tong X, Tong. T and Zhang Q. and Feng Z and Baotong Huang, Polymer/silica nanoscale hybrids through sol-gel method involving emulsion polymers. I. Morphology of (butyl methacrylate)/SiO_2, J. Appl. Polym. Sci, 83, 446-454 (2002)

3. Hofacker S., Mechtel M.and Magerand M Kraus and H,sol-gel:a new tool for coatings chemistry,progress in organic coating.45,159-164 (2002).

4. Matejka, L.and Dukh and O kolarik,Reinforcement of crosslinked rubbery epoxides by in_situ formed silica, J. Polym., 41, 1449-1459 (2000).

5. Cardiano Pand Mineo P, Sergi S and ponterio R.C.and Triscari M and Piraino,Epoxy_silica polymers as restoration materials.partII, P; polym.44,4435_4441 (2003).

6. Ershad langroudi, A; Mai,C ; Vigier; G.,Vassoile,R.,J.Appl.Polym.Sci., 65, 2387 (1997).

7. Farhadyar N,Rahimi A,Ershad Langroudi A,synthesis and chracterization of Inorganic-Organic Hybrid Produced from Ttetraethoxysilane and Epoxy-aromatic Amine,Iupac world polymer congress Macro 2-2-101, 2004.

8. Farhadyar N,Rahimi A,Ershad Langroudi,preparation and characterization of Aromatic amine cured epoxy-silica hybrid inorganic-organic coating via insitu sol-gel process,to be appeared.