



بررسی شرایط آبکافت و تراکم پوشش‌های تابش‌پز هیبریدی بر پایه سل-ژل جهت افزایش مقاومت سایشی پلی‌کربنات

حسین یحیایی^۱، محسن محسنی^{۲*}، سعید باستانی^۳

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

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

۳- استادیار، گروه پوشش‌های سطح و خوردگی، پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

تاریخ دریافت: ۸۹/۹/۶ تاریخ پذیرش: ۹۰/۴/۵ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۰/۱۲/۲۰

چکیده

در این تحقیق پوشش‌های هیبریدی آلی- معدنی جهت افزایش مقاومت به سایش و مقاومت حلالی صفحات پلی‌کربنات تهیه گردیدند. برای تهیه پوشش‌های هیبریدی از روش سل-ژل برای ایجاد شبکه معدنی سیلیکایی با ابعاد نانومتر استفاده شد. بخش آلی از الیگومر چند عاملی یورتان آکریلات و مونومرهای آکریلاتی با عاملیت مختلف که قابلیت پخت با پرتو فرابنفش را دارند تشکیل گردید. در بررسی‌های انجام گرفته اثر آب به آلوکساید، نسبت‌های مولی متفاوت از پیش‌سازها در فرآیند سل-ژل و نسبت‌های وزنی متفاوت از بخش معدنی و آلی مطالعه شدند. اثر این عامل‌ها بر شفافیت، ساختار شیمیایی شبکه سیلیکایی، سختی و مقاومت سایشی مورد بررسی قرار گرفتند. مشاهده شد که مقادیر بالای نسبت آب به آلوکساید سبب ایجاد ناسازگاری میان بخش آلی و معدنی می‌گردد. سطح متوسطی از نسبت پیش‌سازها و نسبت برابر وزنی بخش آلی و معدنی سبب ایجاد بهینه شفافیت و مقاومت سایشی می‌شود. واژه‌های کلیدی: پلی‌کربنات، سل-ژل، پخت با پرتو فرابنفش، پوشش هیبریدی، مقاومت سایش.

Investigation of Hydrolysis and Condensation Conditions on Abrasion Resistance of Sol-Gel Based UV Curable Hybrid Coatings

H. Yahyaei¹, M. Mohseni^{1*}, S. Bastani²

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

² Surface Coatings and Corrosion Department, Institute for Color Science and Technology,

P.O.Box: 16765-654, Tehran, Iran

Received: 22-11-2010

Accepted: 23-07-2011

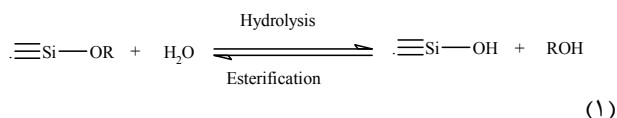
Available online: 10-03-2012

Abstract

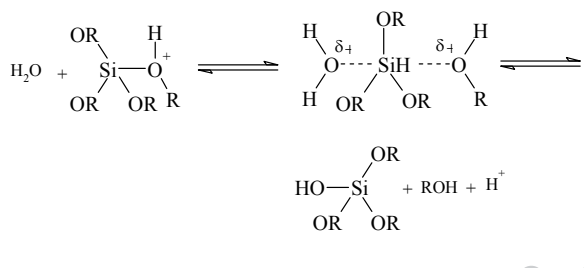
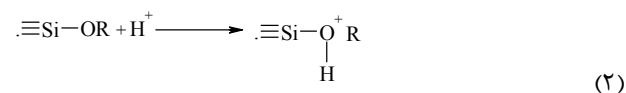
Organic-inorganic hybrid coatings were prepared to increase abrasion and solvent resistance of polycarbonate sheets. To this end, sol-gel method was used to generate in situ nano silica network as inorganic part and UV curable urethane acrylate oligomer and acrylate monomers with different functionality as organic part. Different factors including water to alkoxide ratio, molar ratio of precursors and the ratio of inorganic to organic were studied. The effect of these parameters on transparency and mechanical properties was investigated. High amount of water to alkoxide ratio causes incompatibility between organic and inorganic part. Using moderate amount of precursors and inorganic to organic ratio, optimum transparency and abrasion resistance could be obtained. *J. Color Sci. Tech.* 5(2012), 293-302 © Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Polycarbonate, Sol-gel, UV curable, Hybrid coatings, Abrasion resistance.

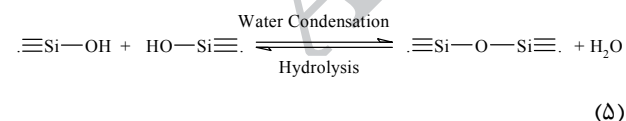
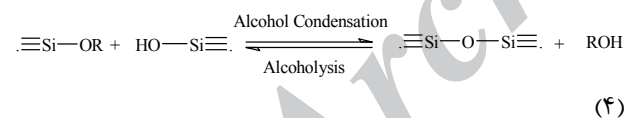
برای ایجاد شبکه معدنی، روش سل - ژل به دلیل انجام واکنش‌هایی در دمای محیط و قابل کنترل روش مناسبی به نظر می‌رسد. برای این پلیمریزاسیون معدنی، از پیش سازهای مولکولی که معمولاً آلکوکسیدهای فلزی یا شبه فلزی با فرمول عمومی $M(OR)_n$ هستند استفاده می‌شود. ابتدا واکنش آبکافت با آب در حضور حلال‌های آلی مانند الکل‌ها و کاتالیزور اسیدی طبق واکنش ۱ انجام می‌شود.



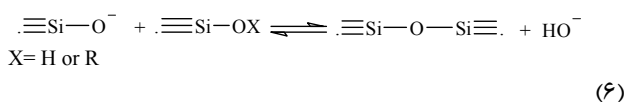
در این واکنش ابتدا آلکوکساید در حضور کاتالیزور اسیدی پروتونه شده (طبق واکنش ۲) و برای حمله دوسه‌تایی آبی (واکنش ۳) آماده می‌شود:



با انجام واکنش آبکافت امکان واکنش تراکم (واکنش‌های ۴ و ۵) توسط سیلانول‌ها فراهم می‌شود.



پذیرفته شده‌ترین سازوکار واکنش‌های تراکم حمله دوسه‌تایی یک سیلانول دی پروتونه شده به یک سیلیکات خنثی است که توسط ایلر^۱ [۵] پیشنهاد شده است:



۱- مقدمه

خواص منحصر به فرد از قبیل: مقاومت شیمیایی، چقرمگی، شفافیت بالا و چگالی پایین سبب شده است که پلی کربنات کاربرد وسیعی در صنعت پیدا کرده و بتواند در بسیاری از موارد جایگزین شیشه شود. علی‌رغم تمام این ویژگی‌های مثبت، پلی کربنات دارای دو نقیصه است. بلورینگی پایین، با آنکه می‌تواند سبب شفافیت بالا شود اما سبب سختی پایین نیز می‌گردد و مقاومت سایشی پلی کربنات را به میزان زیادی کاهش می‌دهد. از این رو پوشش‌های شفاف جهت حفظ مقاومت پلی کربنات در برابر سایش ضروری می‌باشند، چرا که با مقادیر کم مواد پوششی مناسب می‌توان با حفظ شفافیت، پلی کربنات را در برابر سایش مقاوم نمود. دیگر آنکه با وجود مقاومت عالی در برابر بسیاری از مواد شیمیایی و حلال‌ها در برابر حلال‌های کتونی مقاومت بسیار پایینی دارد و شفافیت خود را از دست می‌دهد.

جهت رفع این عیوب روش‌های مختلفی از قبیل: ترسیب شیمیایی بخار، ترسیب فیزیکی بخار، ترسیب شیمیایی بخار پلاسما، کربن‌های شبه الماس و ترسیب لایه اتمی [۱، ۲] پیشنهاد شده‌اند. این روش‌ها علی‌رغم مقاومت سایشی عالی و پایداری حرارتی فوق العاده، چسبندگی نامناسب و هزینه‌های بالاتری نسبت به دیگر روش‌های پوشش‌دهی دارند. اما یکی از بهترین و آسان‌ترین روش‌ها برای ایجاد پوشش‌های مقاوم به سایش استفاده از مواد هیبریدی آلی - معدنی است که در طی سال‌های اخیر کاربرد گسترده‌ای پیدا کرده‌اند [۳]. مواد هیبریدی آلی - معدنی به عنوان نانوکامپوزیت‌هایی که از ترکیب اجزای آلی - معدنی در محدوده چند آنگستروم تا چند ده نانومتر تعریف می‌شوند، پتانسیل بزرگی را برای کاربردهای با ارزش افزوده بالا فراهم می‌کنند و توسعه این مواد امکان دسترسی به ویژگی‌های جدید را امکان‌پذیر می‌سازد. جهت کاهش تمایل جدایی فازی ماکروسکوپی که اغلب به دلیل ناسازگاری ترمودینامیکی میان اجزاء ایجاد می‌شود، حضور پیوندهای کووالانسی میان بخش آلی و معدنی یا برهم‌کنش‌های میان مولکولی قوی مثل پیوند هیدروژنی ضروری می‌باشد. روش سل-ژل فرآیندی است که به دلیل شرایط متعادل سنتز و سادگی طراحی ترکیب، امکان کنار هم قرار دادن مواد معدنی با سختی و استحکام بالا را در کنار پلیمرهای آلی با انعطاف‌پذیری بالا و چگالی پایین فراهم آورده است. به این ترتیب می‌توان پوشش‌هایی با خواص فیزیکی - مکانیکی بسیار عالی به دلیل اثر متقابل میان ذرات آلی معدنی همراه با شفافیت بالا به دست آورد. برای ایجاد شبکه آلی می‌توان از پلیمرها یا الیگومرهای آلی استفاده کرد. با توجه به حساسیت پلاستیک‌ها به دماهای بالا، رزین‌های پخت شونده با پرتو فرابنفش بهترین گزینه برای ایجاد شبکه آلی می‌باشند. رزین‌های پخت شونده با پرتو فرابنفش معمولاً به دلیل چگالی اتصال عرضی بالا دارای خواص مکانیکی، شیمیایی و حرارتی مناسبی می‌باشند [۴].

شبکه معدنی و ۳- متاکریلوکسی پروپیل تری متیل اورتو (متوکسی) سیلان (MEMO) از شرکت Degussa تهیه شد که به عنوان عامل جفت‌کننده میان بخش آلی و معدنی مورد استفاده قرار گرفتند. هر دو پیش‌ساز بدون خالص‌سازی و به طور مستقیم مورد استفاده قرار گرفتند. بخش تشکیل دهنده شبکه آلی حاوی مونومرها و الیگومرها از شرکت Cytec خریداری شدند. توضیحات مربوط به مونومرها و الیگومرها به همراه آغازگر و کمک آغازگر نوری (تهیه شده از شرکت Merck) در جدول ۱ آمده است. اسید کلریدریک و اتانول به عنوان حلال و کاتالیزور نیز از شرکت Merck تهیه شدند.

جدول ۱: شرح مونومرها و الیگومر مورد استفاده در پوشش تابش‌پز.

تولید کننده	توضیح	الیگومر و مونومرها
Cytec	یورتان آکریلات دوعاملی	Ebecryl 338
Cytec	مونومر تک عاملی آکریلات	ایزوبورنیل آکریلات
Cytec	مونومر دوعاملی آکریلات	تری پروپیلن گلابکول دی آکریلات
Cytec	مونومر سه عاملی آکریلات	تری متیلول پروپان تری آکریلات
Cytec	مونومر پنج و شش عاملی آکریلات	دی پنتا اری تریتول- هگزا آکریلات
Merck	آغازگر نوری	بنزوفنون
Merck	کمک آغازگر نوری	دی متیل ان- آمینو اتیل متاکریلات

۲-۲- روش کار

آزمون سختی میکرو با استفاده از دستگاه سختی‌سنج - Leica VMHTMOT با نوک ویکرز انجام گرفت و به صورت HV گزارش شد. در این آزمون نیروی ۱,۹۶ N در ۱۲ ثانیه اعمال شد و متوسط ۴ آزمون به عنوان سختی گزارش شد. طیف‌سنج زیر قرمز فوریه Bruker از عدد موجی ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ cm^{-1} جهت بررسی ساختار مواد هیبریدی مورد استفاده قرار گرفت. از اسپکتروفوتومتر انتقالی جهت اندازه‌گیری شفافیت پوشش‌های هیبریدی استفاده شد. دستگاه Taber با کاغذ ساینده CS-f10 جهت بررسی مقاومت سایش پوشش‌های هیبریدی استفاده شد و برای کمی‌سازی مقاومت سایش از اندیس سایش طبق رابطه ۱ استفاده شد:

$$AI = \frac{T_0 - T_{400}}{T_0} \quad (1)$$

که در آن T_0 شفافیت نمونه قبل از سایش و T_{400} شفافیت نمونه پس از ۴۰۰ دور سایش است و نمونه‌های با AI پایین تر مقاومت به سایش بهتری دارند. دستگاه سنجش ضریب شکست abbe نیز جهت اندازه‌گیری ضریب شکست نمونه‌های هیبریدی مورد استفاده قرار گرفت.

در فرآیند سل-ژل نسبت آب به آلکوکساید (R) نقش مهمی در

انجام این واکنش به اسیدیته سیلانول جهت دی پروتونه شدن بستگی دارد. استفاده از پیش‌سازهای دارای زنجیره آلی متصل به اتم سیلیکون سبب کاهش اسیدیته و در نتیجه به تأخیر افتادن واکنش‌های تراکم و تغییر در ساختار شبکه سیلیکایی می‌شوند. با جایگزین شدن گروه Si-O به جای Si-OH یعنی انجام واکنش تراکم در هر مرحله اسیدیته گروه‌های سیلانول افزایش یافته و سرعت انجام واکنش تراکم افزایش می‌یابد. بنابراین با پیشرفت واکنش سرعت رسیدن به نقطه ژل نیز افزایش می‌یابد. کنترل فعالیت آلکوکسایدها برای واکنش‌های آبکافت و تراکم می‌تواند ساختار مواد حاصل را تعیین کند. بنابراین شرایط واکنش از قبیل pH، نسبت و غلظت آلکوکسایدها، نسبت آب به آلکوکساید، دما، نوع حلال مصرفی و نسبت بخش آلی به معدنی نقش تعیین کننده‌ای در تشکیل شبکه‌هایی با اندازه، شکل و بافت متفاوت دارد. تاکنون تحقیقات زیادی در مورد اثر این عامل‌ها انجام شده است، برای مثال گیلبرت^۱ و همکارانش [۶] نسبت بخش آلی به معدنی را بررسی کرده‌اند و نتیجه گرفته‌اند که افزایش بخش معدنی سبب بهبود مقاومت سایش رزین‌های آکریلاتی می‌شود. اثر نسبت بخش آلی به معدنی و همچنین pH نیز توسط چن^۲ و همکارانش [۷] بررسی شد. براساس گزارش آنها افزایش اسید می‌تواند سبب استحکام برهم کنش بین سطحی میان بخش آلی و معدنی شود و مقاومت سایشی را بهبود دهد. بهبود خواص مکانیکی با افزایش اسید توسط کیهان و همکارانش [۸] نیز گزارش شده است.

هدف این تحقیق بررسی شرایط تهیه پوشش‌های هیبریدی است که در آن شبکه آلی توسط پیوند کووالانسی به شبکه معدنی پیوند یافته است. برای تهیه شبکه معدنی (دارای پیوند کووالانسی) که بتواند با شبکه آلی پیوند کووالانسی برقرار کند از پیش‌سازهای سیلانی دارای گروه آلی آکریلات (بهبود دهنده شبکه) در فرآیند سل-ژل استفاده شد و نسبت پیش‌سازهای تشکیل دهنده و بهبود دهنده شبکه معدنی، نسبت بخش معدنی به آلی و نسبت آب به آلکوکساید مورد بررسی قرار گرفت. بر طبق مطالعات ما تاکنون کمتر مقاله‌ای عامل‌های مؤثر بر فرآیند سل-ژل و اثر آن بر مقاومت سایشی و شفافیت را این‌گونه در کنار هم بررسی کرده است، از این رو اثر این شرایط فرآیندی و موادی بر مقاومت سایشی پوشش‌های هیبریدی بر روی پلی کربنات مورد بررسی قرار گرفت.

۲- روش تجربی

۲-۱- مواد

جهت تهیه پوشش با مقاومت سایش بالا، تترا اتیل اورتو سیلیکات TEOS (TES28) از شرکت واکر به عنوان تشکیل دهنده

1- Gilbert

2- Chen

جدول ۳: متوسط شفافیت پوشش‌های هیبریدی از ۴۰۰ تا ۷۰۰ نانومتر.

شفافیت (%)	نمونه
۵۲,۸۶	پلی کربنات
۸۱,۸۴	یورتان آکریلات
۱,۸۰	۱) $(T_{0.25}^{0.25})$
۲,۸۳	۲) $(T_{0.25}^1)$
۵,۸۱	۳) $(T_{0.25}^4)$
۵,۸۴	۴) $(T_1^{0.25})$
۸,۸۷	۵) (T_1^1)
۶,۸۵	۶) (T_1^4)
۵,۸۳	۷) $(T_4^{0.25})$
۳,۸۰	۸) (T_4^1)
۶,۷۷	۹) (T_4^4)

همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش مقدار TEOS نسبت به MEMO از نسبت ۰,۲ به ۰,۵ شفافیت افزایش می‌یابد و در ۰,۸۰ مجدداً کاهش می‌یابد. کاهش شفافیت با افزایش مقدار سیلان دارای گروه آلی توسط واک و رانوا^۱ [۹، ۱۰] نیز گزارش شده است. بر اساس داده‌های طیف FTIR که در ادامه توضیح داده خواهند شد، در نسبت TEOS/MEMO برابر ۰,۲۵ (مقادیر زیاد MEMO) در 560 cm^{-1} مشاهده می‌شود که به نقض ساختاری در شبکه سیلیکایی نسبت داده شده است، که می‌تواند سبب پراکنش نور و کاهش شفافیت شود. کاهش شفافیت در نسبت TEOS/MEMO برابر با ۴ را می‌توان به جدایی فازی جزئی رخ داده به دلیل کاهش میزان MEMO نسبت داد. در بررسی‌های بیشتر این جدایی فازی با کاهش میزان MEMO توسط آزمون انتشار پرتو ایکس در زوایای کم نیز اثبات شد [۱۱].

داده‌های SAXS نشان داد که در شرایط برابر انجام آزمون شدت پراکنش فاز دیسپرس با افزایش نسبت TEOS/MEMO افزایش می‌یابد. در واقع اساس کار این آزمون ناهمگونی فازی در ماده مورد بررسی است که این ناهمگونی بسته به میزان جدایی فازی رخ داده سبب افزایش پراکنش می‌شود. مشاهده گردید که با افزایش نسبت TEOS/MEMO شدت پراکنش و جدایی فازی بیشتر می‌باشد. همچنین می‌توان بیان داشت که با افزایش نسبت TEOS/MEMO میزان سازگاری میان بخش معدنی و آلی کاهش یافته است و این سبب آن شده است که فاز معدنی در کنار فاز آلی خود را جمع کند و ساختارهای متراکم‌تری را ایجاد کند. همچنین مشاهده گردید [۱۱] که با افزایش نسبت TEOS اندازه ذره فاز پراکنده شونده کاهش می‌یابد و بعد فرکتال آن افزایش می‌یابد. افزایش بعد فرکتال به معنای افزایش تراکم فاز معدنی است که این افزایش تراکم می‌تواند سبب کاهش اندازه ذره شود.

تعیین ساختار نهایی شبکه تشکیل شده دارد. با افزایش آب سرعت آبکافت افزایش یافته و ساختارهایی با میزان شاخه‌ای بودن بیشتر تولید می‌شوند. بنابراین، این عامل در سه سطح ۱، ۱,۵ و ۲ مورد بررسی قرار گرفت. همچنین نسبت مولی TEOS به MEMO در سه سطح ۴ به ۱ (۴)، ۱ به ۱ (۱) و ۱ به ۴ (۰,۲۵) و نسبت وزنی بخش معدنی به آلی نیز در سه سطح ۴ به ۱ (۴)، ۱ به ۱ (۱) و ۱ به ۴ (۰,۲۵) بررسی شد.

واکنش سل-ژل در دو مرحله انجام گرفت. ابتدا TEOS به همراه آب و الکل مخلوط شدند و سپس اسید کلریدریک تا رسیدن به $\text{pH} = 2$ به آن اضافه شد و مخلوط به مدت یک ساعت توسط همزن مغناطیسی هم‌زده شد. پس از آن MEMO همراه آب و الکل محاسبه شده به آن اضافه شد و جهت حفظ pH در ۲، اسید کلریدریک به آن افزوده شد. مخلوط حاصل به مدت یک ساعت تحت اختلاط قرار گرفته و به مدت یک شب باقی ماند. پس از آن بخش آلی که ترکیب درصد آن در جدول ۲ آمده است با بخش معدنی مخلوط شده و بر روی صفحات پلی‌کربنات (از شرکت GE پلاستیک) توسط فیلم‌کش با ضخامت فیلم خشک 40 ± 5 میکرون اعمال شد. پخت نمونه‌ها توسط پرتو فرابنفش با شدت 1600 mJ/cm^2 و سرعت نقاله $1,13 \text{ m/s}$ انجام شد. کدگذاری نمونه‌ها به صورت T_b^a انجام گرفت که a نشان دهنده نسبت مولی TEOS به MEMO و b نشان دهنده نسبت وزنی بخش معدنی به بخش آلی است، مثلاً T_1^1 حاکی از نمونه‌ای با نسبت مولی TEOS/MEMO برابر و نسبت معدنی به آلی برابر است.

جدول ۲: شرح ترکیب درصد بخش آلی.

یورتان آکریلات	٪۳۰
ایزوبورنیل آکریلات	٪۱۰
تری پروپیلن گلاکول دی آکریلات	٪۱۰
تری متیلول پروپان تری آکریلات	٪۲۰
دی پنتا اری تریتول-هگزرا آکریلات	٪۳۰

۳- نتایج و بحث

۳-۱- شفافیت

برای پوشش‌دهی پلی‌کربنات با پوشش مقاوم به خراش، آن چه که در درجه اول اهمیت قرار دارد حفظ شفافیت پلی‌کربنات است. بدین منظور شفافیت پوشش‌های تهیه شده توسط اسپکتروفوتومتر انتقالی مورد بررسی قرار گرفت و مشاهده شد که تمام پوشش‌هایی که نسبت آب به آلکوکساید ۱,۵ و ۲ دارند به دلیل ناسازگاری میان آب و فاز آلی (رزین آلی) استفاده شده فیلمی کدر تشکیل می‌دهند (شکل ۱)، که این نمونه‌ها کنار گذاشته شدند و ادامه کار با نسبت آب به آلکوکساید ۱ انجام گرفت. شفافیت نمونه‌ها به همراه شفافیت پلی‌کربنات و پوشش یورتان آکریلات در جدول ۳ و شکل ۱ آورده شده است.

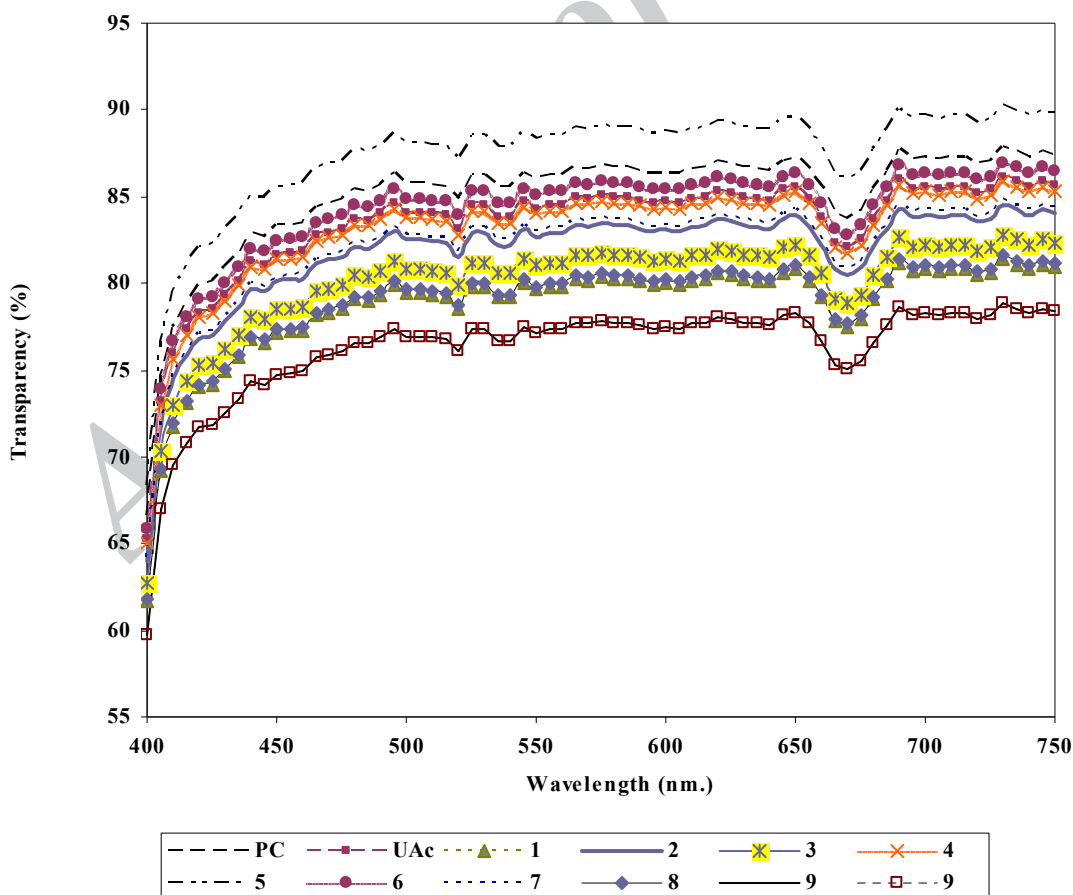
1- Wagh and Rao

شکست پلی‌کربنات ($1,6285 \pm 0,0001$) نسبت داد [۱۷-۱۲]. همچنین مشاهده شد که با افزایش بخش معدنی تا نسبت ۴ به ۱ شفافیت کاهش می‌یابد که می‌تواند ناشی از افزایش اندازه ذره بخش معدنی باشد، که بر اثر ضریب شکست غالب شده است. این کاهش شفافیت برای نمونه‌های با درصد پایین MEMO (۰,۲۵) به دلیل بیشتر بودن جدایی فازی خود را بیشتر نشان می‌دهد.

با افزایش بخش معدنی به آلی از سطح ۰,۲۵ به ۱ شفافیت افزایش می‌یابد که می‌توان آن را به کاهش ضریب شکست پوشش با افزایش بخش معدنی نسبت داد به طوری که حتی شفافیت نمونه T_1^1 با نسبت TOES/MEMO برابر و بخش معدنی به آلی برابر، بیشتر از شفافیت پلی‌کربنات و پوشش آلی است. این پدیده را می‌توان به کمتر بودن ضریب شکست پوشش ($1,4875 \pm 0,0001$) نسبت به ضریب



شکل ۱: تصاویر پلی‌کربنات پوشش داده شده با پوشش هیبریدی: الف) نمونه با نسبت آب به آلکوکساید برابر با ۱,۵، ب) نمونه با ترکیب درصد مشابه الف اما با نسبت آب به آلکوکساید برابر با ۱ (پس از سایش)، ج) نمونه ب قبل از سایش.



شکل ۲: نمودار اثر متوسط شفافیت پوشش‌های هیبریدی (پیک‌های مشاهده شده در ۴۹۰ نانومتر مربوط به صفحات پلی‌کربنات می‌باشد) اعداد ۱ تا ۹ شماره نمونه‌ها در جدول ۳ است.

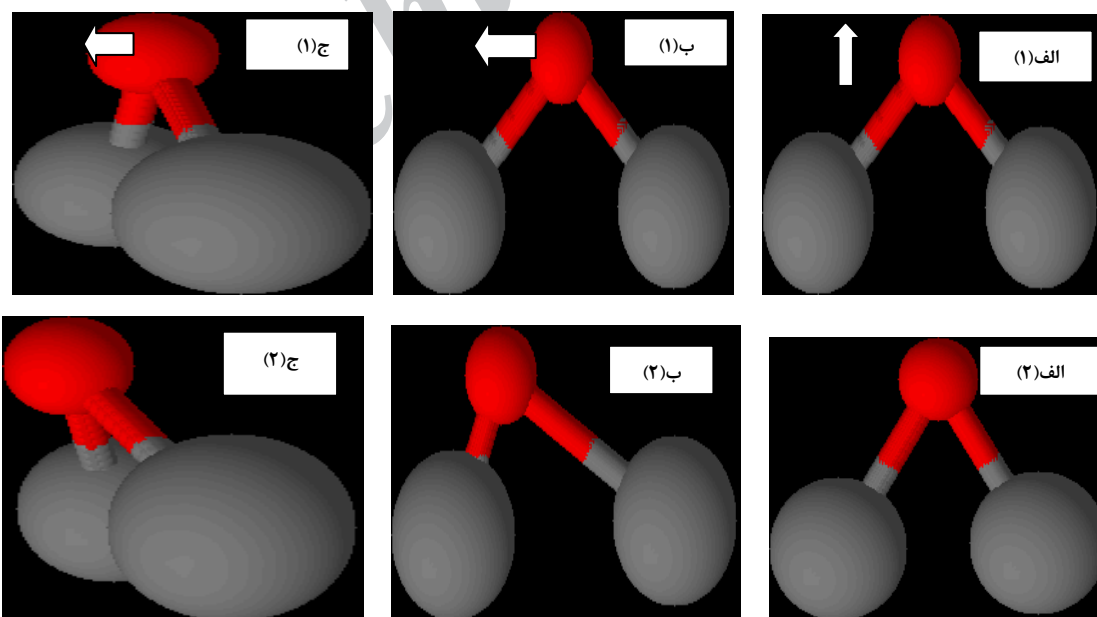
۳-۲- بررسی ساختار نمونه‌ها

تفسیر طیف FTIR به دلیل تعدد حضور پیک‌های مختلف در ناحیه $300-900\text{ cm}^{-1}$ بسیار مشکل و پیچیده می‌باشد. در طیف‌سنجی موادی که با استفاده از پیش‌سازهای سیلانی به روش سل-ژل تهیه می‌شوند نوع و میزان شبکه تشکیل شده از Si-O-Si بسیار مهم است. در طیف FTIR سه پیوند جذبی به حالت‌های مختلف ارتعاشی پیوند Si-O-Si نسبت داده می‌شود [۱۸، ۱۹] (شکل ۳). اولین حالت حرکت نوسانی اتم اکسیژن پل شده میان دو اتم سیلیکون است که عمود بر صفحه Si-O-Si در نزدیک 460 cm^{-1} رخ می‌دهد. حالت دوم در 800 cm^{-1} رخ می‌دهد که به کشش متقارن اتم اکسیژن در راستای نیمساز زاویه پل Si-O-Si می‌باشد. حالت سوم که بیشترین توجه را به خود جلب کرده است به حرکت عمودی اتم اکسیژن موازی با خط فرضی‌ای که اتم سیلیکون را به یکدیگر متصل کرده است نسبت داده می‌شود [۱۸، ۱۹]. این پیوند معمولاً توسط اثرات متقابل جفت‌های کولونی در محدوده بلند به دو جزء شکافته می‌شود. نور مورب^۲ در 1150 cm^{-1} و نور طولی^۳ در 1070 cm^{-1} به منظور کمی‌سازی تشکیل پیوند Si-O-Si حالت اول (460 cm^{-1}) و پیک در 950 cm^{-1} انتخاب شدند. پیک اول حرکت نوسانی پیوند Si-O-Si است. پیوند جذبی در 950 cm^{-1} می‌تواند هم به Si-OH [۱۸، ۱۹] و هم به Si-O⁻ که از شکست پیوند Si-O-Si حاصل شده است نسبت داده شود (OH در 3500 cm^{-1} نیز ظاهر می‌شود اما به دلیل حضور گروه‌های NH در الیگومر یورتان آکریلات که در همین محدوده پیک دارد، تمایز میان آن‌ها امکان‌پذیر نیست). با مقایسه این دو پیک تشکیل یا عدم تشکیل پیوند Si-O-Si را می‌توان

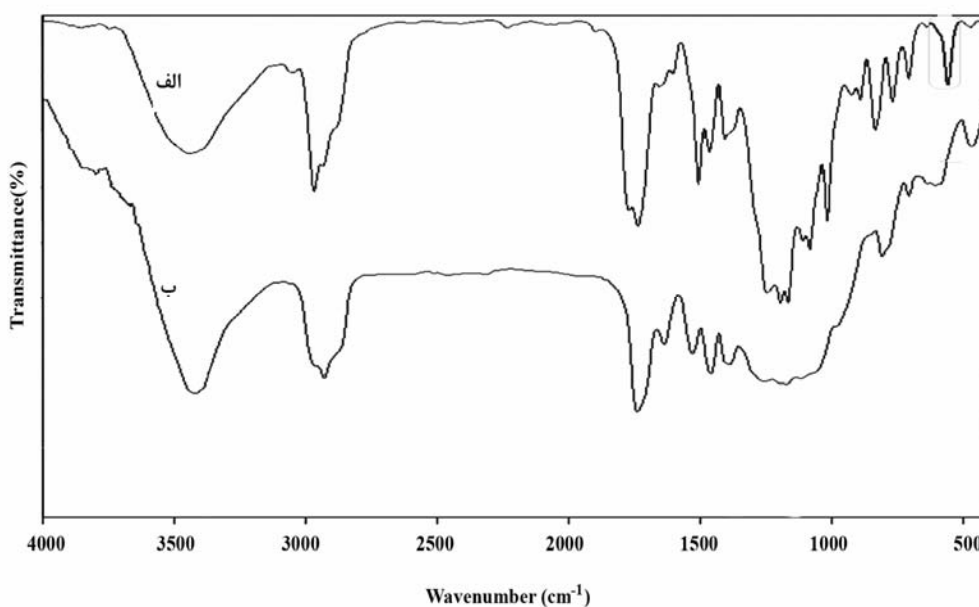
نشان داد. در مورد نسبت بخش معدنی به آلی با افزایش بخش معدنی و کاهش بخش آلی میزان تبدیل Si-O-Si افزایش می‌یابد. این نتایج در توافق با نتایج مرجع ۱۸ است که در آن نشان داده شده است که حضور پلی تترا هیدرو فوران انجام واکنش تراکم و تشکیل پیوند سیلوکسان را کاهش می‌دهد. با افزایش مقدار TEOS درصد تبدیل بیشتر می‌شود. افزایش میزان تبدیل بخش معدنی با افزایش نسبت TEOS/MEMO می‌تواند به عاملیت آلکوکساید بیشتر در TEOS نسبت به MEMO و همچنین اثر ممانعت فضایی زنجیر آلی حاضر در MEMO ارتباط داشته باشد.

با افزایش مقدار TEOS و کاهش مقدار MEMO میزان تبدیل بیشتر می‌شود. افزون بر آن در نمونه‌های با مقدار کم TEOS و زیاد MEMO در 560 cm^{-1} پیکی مشاهده می‌شود که در نمونه‌های با سطح کم MEMO و سطح بیشتر TEOS وجود ندارد. این پیوند به تشکیل حلقه‌های سیلوکسان ۴ تایی نسبت داده شده است [۱۸، ۱۹] که به عنوان نقص در ساختار شبکه سیلیکایی به شمار می‌رود. این دو را می‌توان به بیشتر بودن عاملیت آلکوکساید در TEOS نسبت به MEMO و همچنین حضور یک زنجیر نسبتاً بلند آلی متصل به اتم سیلیکون در MEMO نسبت داد، که سبب تأخیر و ممانعت و در نتیجه ایجاد نقص در شبکه سیلیکایی می‌شود. طیف‌های زیر قرمز دو نمونه هیبریدی با مقادیر زیاد و کم MEMO در شکل ۴ آورده شده است.

- 1- Rocking motion
- 2- Transverse optical (TO)
- 3- Longitudinal optical (LO)



شکل ۳: شکل شماتیک تحرک نوسانی اتم اکسیژن نسبت به اتم‌های سیلیکون. الف) کشش متقارن اتم اکسیژن در راستای نیمساز زاویه Si-O-Si، ب) کشش نامتقارن اتم اکسیژن موازی با خط فرضی اتصال دهنده اتم‌های سیلیکون، ج) تحرک rocking عمود بر صفحه Si-O-Si.



شکل ۴: طیف FTIR: الف) نمونه با مقدار زیاد MEMO (نسبت TEOS/MEMO برابر با ۵، ۲، ۰، ب) نمونه با مقدار کم MEMO (نسبت TEOS/MEMO برابر با ۱).

۳-۳- سختی

سختی پلی کربنات ۱۲ HV و برای نمونه با پوشش آلی ۱۲،۹ HV به دست آمد. همان طور که در جدول ۴ مشاهده می‌شود افزایش نسبت TEOS/MEMO نقش مهمی در افزایش سختی دارد زیرا بر طبق داده‌های طیف‌سنج زیر قرمز نسبت بالای TEOS شبکه‌ای متراکم‌تر از فاز معدنی را ایجاد می‌کند در صورتی که بر اساس مشاهدات، حضور MEMO در بخش معدنی سبب نقص ساختاری در شبکه می‌شود که می‌تواند بر خواص پوشش تأثیرگذار باشد. این شبکه متراکم‌تر می‌تواند تحرک زنجیره‌های مولکولی را محدودتر کند و سبب افزایش سختی شود. افزایش سختی با افزایش فاز معدنی نسبت به آلی به دلیل افزایش حضور فازی با سختی ذاتی و مدول بالاتر نسبت به بخش آلی است که به دلیل اندازه کوچک (در حد قطعه‌های پلیمری) و سطح مشترک زیادی که با بخش آلی دارد برهم‌کنش زیادی میان آن‌ها وجود خواهد داشت که سبب افزایش سختی مجموعه می‌شود. در حقیقت در این آزمون تغییر شکل پلاستیک پوشش اندازه‌گیری می‌شود و تغییر شکل پلاستیک کمتر نشان از سختی بالاتر دارد. بنابراین می‌توان بیان داشت که با افزایش شبکه متراکم‌تر سیلیکایی مدول الاستیک پوشش افزایش یافته [۲۰] و در برابر اثرگذار تغییر فرم کمتری نشان می‌دهد.

۴-۳- سختی مدادی

سختی مدادی که می‌تواند معیاری از سختی و مقاومت به خراش را بیان کند بر طبق استاندارد ASTM D 3363 انجام گرفت و نتایج آن در جدول ۴ آمده است. همان طور که مشاهده می‌شود نتایج این آزمون در توافق مناسبی با سختی ویکرز قرار دارد.

جدول ۴: سختی ویکرز و مدادی پوشش‌های هیبریدی.

نمونه‌ها	سختی (HV)	سختی مدادی
پلی کربنات	۱۲	F
پورتان آکریلات	۱۲،۹	F
($T_{0.25}^{0.25}$)	۱۳،۱۲	2H
($T_{0.25}^1$)	۱۳،۴۲	2H
($T_{0.25}^4$)	۱۳،۶۱	3H
($T_1^{0.25}$)	۱۳،۴۴	2H
(T_1^1)	۱۴،۰۲	4H
(T_1^4)	۱۴،۹۶	3H
($T_4^{0.25}$)	۱۴،۲۰	3H
(T_4^1)	۱۵،۱۴	4H
(T_4^4)	۱۶،۰۱	4H

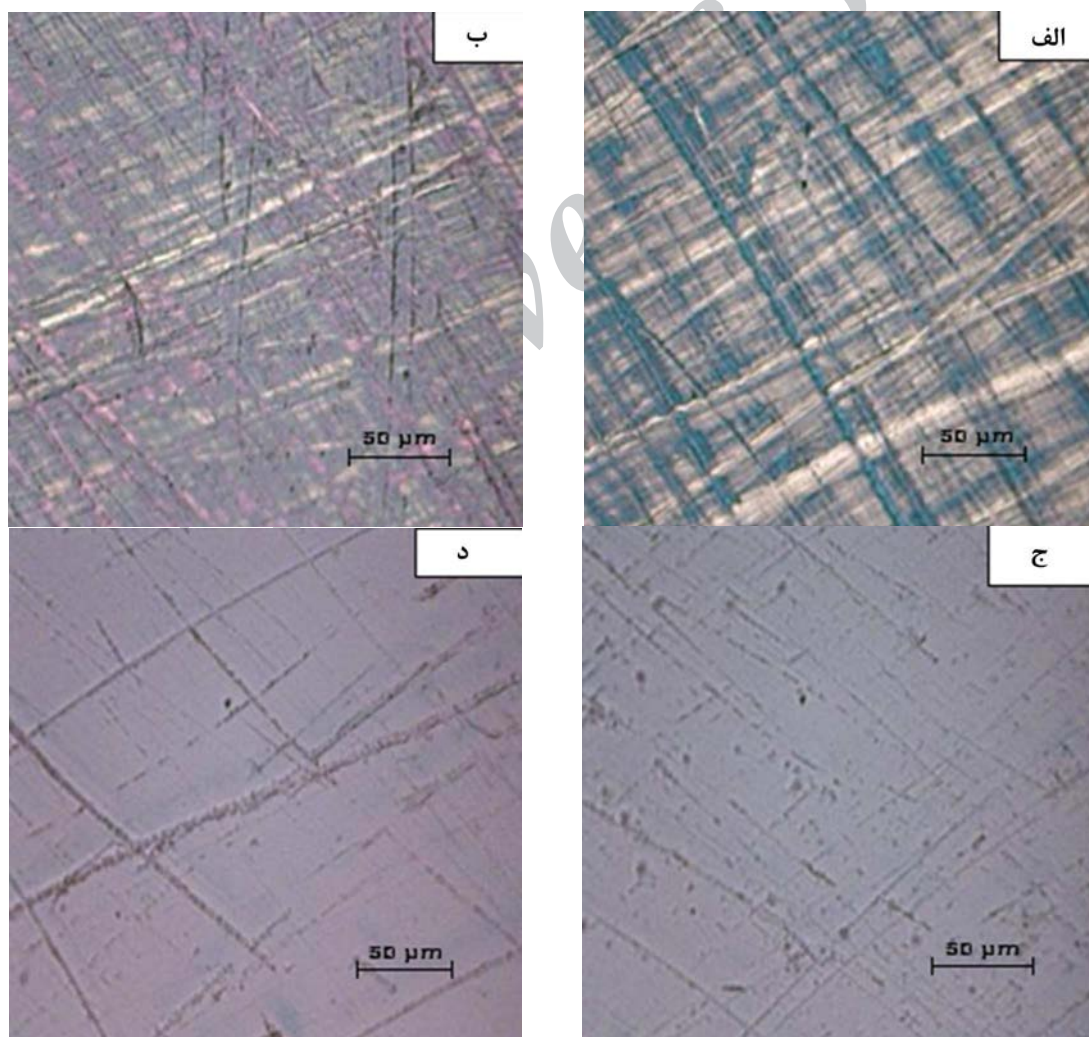
۵-۳- مقاومت سایشی

مقاومت سایشی پوشش‌های هیبریدی و زمینه پلی‌کربنات با استفاده از دستگاه Taber abraser بررسی شد. چرخ‌هایی که بر روی آن‌ها کاغذ سنباده وجود دارد بر خلاف جهت یکدیگر بر روی سطح پوشش می‌چرخند و بر روی آن الگوهای متقاطع از خراش ایجاد می‌کنند. درصد کاهش شفافیت در اثر سایش پس از ۴۰۰ دور در جدول ۵ آمده است.

بر طبق داده‌های به دست آمده سطح متوسطی از سختی برای مقاومت سایش مناسب است. برای پوشش‌های با سختی پایین‌تر چگالی خراش‌های متقاطع بسیار زیاد است که می‌توان آن را به تنش تسلیم پایین این پوشش‌ها و تغییر فرم آن‌ها در برابر سایش نسبت داد. همچنین در این پوشش‌ها پهنا و عمق خراش نیز زیاد است (خط‌های سفید در شکل ۵ الف و ب). برای پوشش‌های با سختی بالاتر (نسبت معدنی به آلی بیشتر) می‌توان بیان داشت که مدول الاستیک در آن‌ها افزایش پیدا کرده است [۲۱].

جدول ۵: اندیس سایش پوشش‌های هیبریدی.

اندیس سایش	نمونه
۲۸,۰	پلی کربنات
۲۳,۰	پورتان آکریلات
۱۴۳,۰	($T_{0.25}^{0.25}$)
۱۱۸,۰	($T_{0.25}^1$)
۰۸۱,۰	($T_{0.25}^4$)
۰۶۶,۰	($T_1^{0.25}$)
۰۴۵,۰	(T_1^1)
۰۴۷,۰	(T_1^4)
۰۵۳,۰	($T_4^{0.25}$)
۰۵۴,۰	(T_4^1)
۰۶۱,۰	(T_4^4)

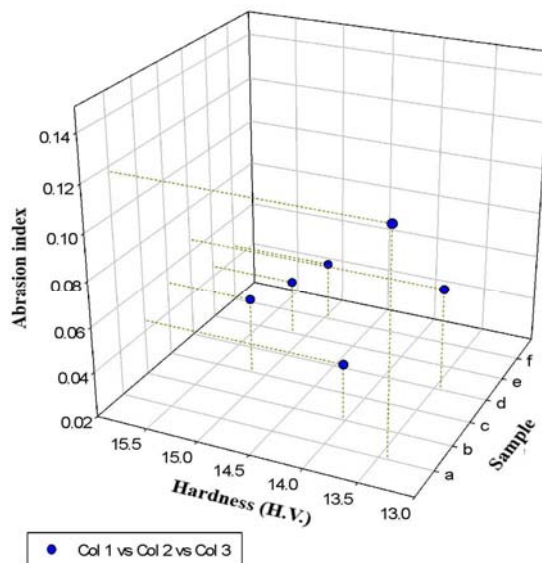
شکل ۵: تصاویر میکروسکوپ نوری از سطح ساییده شده: الف) نمونه $T_{0.25}^{0.25}$ ، ب) پلی‌کربنات، ج) نمونه T_4^1 ، د) نمونه T_1^1 .

شده بر روی آن در مقایسه با پهنای خراش‌های ایجاد شده بر روی پوشش‌های با سختی بالاتر (مثل T_4^1 و T_4^4)، کمتر است (شکل ۵ د). این دلایل می‌تواند سبب شود که نمونه T_1^1 بیشترین میزان مقاومت سایشی را داشته باشد. بنابراین نسبت برابر TEOS/MEMO و همچنین نسبت برابر آلی به معدنی برای حاصل شدن پوشش‌هایی با مقاومت سایشی بالا مناسب‌تر می‌باشد (شکل ۶).

علاوه بر آن، مقاومت حلالی پوشش‌های هیبریدی طبق استاندارد ASTM D 5402 بررسی شد. پس از ۵۰ بار کشیدن پنبه آغشته به MEK هیچ‌گونه کدری بر روی سطح ایجاد نشد.

۴- نتیجه‌گیری

پوشش‌های هیبریدی آلی-معدنی توانایی زیادی در ایجاد مقاومت سایش و مقاومت شیمیایی دارند. برای نسبت آب به آلکوکساید نسبت مناسب است زیرا بیشتر از آن سبب ناسازگاری میان بخش آلی و آب می‌شود. با افزایش میزان TEOS شبکه‌ای متراکم‌تر و کامل‌تر به دست می‌آید اما این افزایش در نسبت ۴ به ۱ می‌تواند سبب جدایی فازی و کاهش در شفافیت شود. با افزایش میزان بخش معدنی سختی افزایش می‌یابد اما این افزایش سختی بالا می‌تواند سبب کاهش مقاومت سایش شود. انتخاب پوششی با نسبت‌های برابر TEOS به MEMO و همچنین میزان برابری از بخش معدنی و آلی انتخاب بهتری برای پوششی با شفافیت مناسب و مقاوم به سایش است.



شکل ۶: نمودار اندیس سایش برحسب سختی. الف) نسبت‌های متفاوت TEOS/MEMO در نسبت معدنی به آلی برابر، ب) نسبت‌های متفاوت آلی به معدنی در نسبت برابر مولی TEOS/MEMO.

این افزایش مدول الاستیک و در نتیجه افزایش تنش تسلیم چگالی خراش‌های متقاطع بر روی سطح آن‌ها کمتر شده است اما می‌توان خراش‌های با پهنای زیاد را بر روی آن‌ها مشاهده کرد که در کاهش شفافیت نقش دارند (شکل ۵ ج). اما برای پوششی مثل T_1^1 که سطح متوسطی از سختی را دارد چگالی خراش‌های متقاطع کمتری نسبت به پوشش‌های نرم‌تر دارد. همچنین پهنای خراش‌های ایجاد

۵- مراجع

- J. C. Damasceno, Deposition and evaluation of DLC-Si protective coatings for polycarbonate materials. *Thin Solid Films*. 420-421(2002), 195-199.
- B. A. Latella, Enhanced adhesion of atomic layer deposited titania on polycarbonate substrates. *Thin Solid Films*, 515 (2007) 3138-3145.
- P. Fabberi, M. Messori, Enhancing the scratch resistance of polycarbonate with poly(Ethylene oxide)-silica hybrid coatings. *Adv. Polym. Tech.* 27(2008), 117-126.
- G. Mashouf, M. Ebrahimi, S. Bastani, Investigation the effect of nano alumina on scratch resistance of UV curable urethane acrylate. *J. Color Sci. Tech.* 4(2011), 217-222.
- R. K. Iler, The chemistry of silica, Wiley, New York, 1979.
- J. Gilberts, A. H. A. Tinnemans, UV curable hard transparent hybrid coating materials on polycarbonate prepared by the Sol-Gel method. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 11(1998), 153-159.
- Y. Chen, L. Zhang, Characterization and properties of UV-curable polyurethane-acrylate/silica hybrid materials prepared by the sol-gel process. *Polym. Int.* 53(2004)1431-1435.
- P. Keyhan, M. Mohseni, A. Baghaee Rad, Investigating the role of process parameters in hydrolysis of an aminosilane adhesion promoter additive in an epoxy-silicone clear coat. *J. Color Sci. Tech.* 4(2011), 207-216.
- P. B. Wagh, S. V. Ingale, Comparison of some physico-chemical properties of hydrophilic and hydrophobic silica aerogels. *Ceram. Int.* 28 (2002), 43-50.
- A. V. Rao, D. Haranath, Effect of methyltrimethoxysilane as a synthesis component on the hydrophobicity and some physical properties of silica aerogels. *Microporous Mesoporous Mater.* 30 (1999), 267-276.
- H. Yahyaei, M. Mohseni, S. Bastani, Use of SAXS and DMTA analyses to reveal the morphological and mechanical behaviours of sol-gel based UV cured nanocomposites. Second International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, 6-10 March (2011), France.
- X. Jian, H. Zhang, Synthesis of liquid polysiloxane resins and properties of cured films. *Thin Solid Films*. 517(2008), 857-862.
- M. Mennig, H. Schmidt, Multilayer NIR reflective coatings on transparent plastic substrates from photopolymerizable nanoparticulate sols. *Thin Solid Films*. 351(1999), 225-229.
- Goutam De, S. K. Medda, Inorganic-organic hybrid

- coatings on polycarbonate. Spectroscopic studies on the simultaneous polymerizations of methacrylate and silica networks. *J. Non-Cryst. Solids*. 318(2003) 149–156.
15. N. Yamaguchi, K. Tadanaga, Formation of anti-reflective alumina films on polymer substrates by the sol-gel process with hot water treatment. *Surf. Coat. Technol.* 201(2006) 3653–3657.
 16. N. J. Jo, M. S. Lee, Coating of methyltriethoxysilane-modified colloidal silica on polymer substrates for abrasion resistance. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 24(2002), 175–180.
 17. K. Tadanaga, Anti-reflective properties of nano-structured alumina thin films on poly(methyl methacrylate) substrates by the sol-gel process with hot water treatment. *Thin Solid Films*. 516(2008), 4526–4529.
 18. L. M. Ilharco, A. Fidalgo, The defect structure of sol-gel derived silica/polytetrahydrofuran hybrid films by FTIR. *J. Non-Cryst. Solids*. 283(2001), 144-154.
 19. P. Innocenzi, Infrared spectroscopy of sol-gel derived silica-based films: A spectra-microstructure overview. *J. Non-Cryst. Solids*. 316 (2003) 309–319.
 20. M. E. L. Wouters, D. P. Wolfs, M. C. van der Linde, J. H. P. Hovens, A. H. A. Tinnemans, Transparent UV curable antistatic hybrid coatings on polycarbonate prepared by the sol-gel method. *Prog. Org. Coat.* 51(2004), 312–319.
 21. M. Niknam, Z. Ranjbar, S. Baghshahi, The effect of nano silica type on some properties of the polyurethane clear coats. *J. Color Sci. Tech.* 3(2009), 1-8.

Archive of SID