



بررسی اثر اصلاح سطحی نانو ذرات آلومینا با وینیل سیلان بر خواص فیزیکی مکانیکی رزین وینیل استر

مهران رستمی^۱، رضا امینی^۲

۱- استادیار، گروه پژوهشی نانوفناوری رنگ، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴
۲- استادیار، گروه پژوهشی پوشش‌های سطح و خوردگی، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴
تاریخ دریافت: ۹۴/۱۱/۱۳ تاریخ پذیرش: ۹۵/۶/۶ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۵/۱۰/۳۰

چکیده

در این تحقیق اصلاح سطحی نانو ذرات آلومینا نوع آلفا با ماده آمایش کننده سیلانی به نام وینیل تری متوکسی سیلان انجام شد. واکنش سیلان دار شدن تحت شرایط آبکافت و تراکمی و غلظت‌های پایین، بالا و استوکیومتری و با در نظر گرفتن نقطه ایزو الکتریک نانو آلومینا انجام شد. بعد از فرآیند آمایش سطحی به منظور کمی کردن میزان سیلان سطحی، آزمون آنالیز عنصری کربن هیدروژن، آزمون FT-IR انجام گردید. نانو کامپوزیت بر پایه رزین وینیل استر در غلظت‌های مختلف از ذرات آلومینای اصلاح شده تهیه شد. جهت کمی کردن برهم‌کنش سطحی و شیمیایی ذرات اصلاح شده و اصلاح نشده با بستر رزینی وینیل استر، آزمون‌های میزان پراکنش و بررسی سطح شکست با میکروسکوپ روبشی (SEM)، آزمون دینامیکی مکانیکی حرارتی (DMTA)، میزان پخت، میزان شفافیت، مقاومت به سایش، مقاومت شیمیایی در محیط اسیدی (اسید استیک) و چسبندگی بررسی شد. نتایج حاصل از FT-IR و آنالیز عنصری نشان داده است که لایه‌های سیلان بر روی سطح ذرات به صورت موفقیت‌آمیزی قرار گرفته است. نتایج نشان داده است که خواص نهایی نانو کامپوزیت وینیل استر حاوی ۳٪ وزنی آلومینا اصلاح شده با ۰.۴۸ گرم سیلان به دلیل برهم‌کنش مناسب ذرات با ماتریس رزین بهتر از بقیه نمونه‌ها بوده است.

واژه‌های کلیدی: نانو آلومینا، آمایش سطحی، وینیل سیلان، آنالیز شیمی سطح، خواص مکانیکی.

Assessment of Surface Modification of Nano Alumina with Vinyl Silane on Physical and Mechanical Properties of Vinyl Ester Resin.

M. Rostami^{*1}, R. Amini²

¹ Department of Nano Materials and Nano Coatings, Institute for Color Science and Technology, P.O. Box: 16765-654, Tehran, Iran
² Department of Surface Coating and Corrosion Department, Institute for Color Science and Technology, P.O.Box: 16765-654, Tehran, Iran

Received: 02-02-2016

Accepted: 27-08-2016

Available online: 19-01-2017

Abstract

In this study, surface modification of nano α -alumina with Surface modifier was silane coupling agent namely vinyl tri methoxy silane (VTMS) was implement. Salinization reaction under hydrolysis, condensation condition and different concentration of silane coupling agent with spot of isoelectric point of nano alumina was performed. After surface modification, to characterizing amount of grafting on the nanoparticles, Elemental analysis (CH), Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy were utilized. Vinyl Ester nanocomposites were prepared using various loadings of silane modified alumina nanoparticles. To quantitative interfacial interaction between treated nano particles and vinylester resin using tests SEM for assessment dispersion and surface fracture behavior, Dynamic mechanical thermal analysis (DMTA), Degree of cure, Haze value, Abrasion resistance (Tabber), acid chemical resistance and Pull Off adhesion. Results from FTIR and Elemental analysis revealed that the organic functional groups of the silane coupling agent layers were successfully grafted on the surface of the nanoparticles. The mechanical properties results of the vinyl ester revealed that, because of good interaction between particles and vinyl ester resin, were enhanced using 3 wt% alumina nanoparticles modified with 0.48 g silane compared with other samples. *J. Color Sci. Tech.* 10(2017), 233-246©. Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Nano alumina, Surface treatment, Vinyl silane, Analysis of surface chemistry, Mechanical properties.

*Corresponding author: rostami-m@icrc.ac.ir

۱- مقدمه

امروزه نانو ذرات، جزء جدا نشدنی صنایع مختلف محسوب شده، زیرا خواص مرتبط با اندازه آنها نظیر خواص الکتریکی، مغناطیسی، مکانیکی، نوری و شیمیایی با خواص همان ماده در اندازه‌های بزرگ‌تر تفاوت قابل توجهی دارد. از آنجا که نانو ذرات ساختارها و میان کنش‌های سطحی متفاوتی نسبت به ذرات میکرونی دارند، تمایل شدیدی به چسبیدن و کلوخه‌ای^۱ شدن دارند. بنابراین، توسعه روش‌هایی که پدیده توزیع/تجمع نانو ذرات را کنترل کند از اهمیت خاصی برخوردار است تا از این طریق بتوان این ذرات را در محصولات و مواد با ویژگی خاص استفاده کرد.

از بین نانو ذرات معدنی مورد استفاده در پلیمرها، نانو ذرات آلومینا بدلیل خواص مکانیکی و مقاومت شیمیایی بالا کاربرد زیادی دارد. پایدارترین شکل بلوری اکسید آلومینیم ساختار کوراندوم $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ بوده که به واسطه انباشتگی یونی اکسیژن و آلومینیم به شکل هگزاگونال، بلوری می‌شود [۱].

آمایش سطحی پرکننده‌ها یکی از روش‌های متداول جهت اصلاح برهم‌کنش‌های بین سطحی ذرات در بسترهای پلیمری محسوب می‌شود. معمولاً برهم‌کنش بین بستر پلیمری و پرکننده‌ها ضعیف بوده و علت آن هم متفاوت بودن شیمی و کشش سطحی پلیمر با سطح مواد معدنی می‌باشد. جهت بهبود این سازگاری معمولاً از مواد اصلاح‌کننده سطحی استفاده می‌شود [۲، ۳]. اساساً جهت پخش ذرات در یک بستر رزینی به ۳ مرحله نیاز می‌باشد. ۱- تر شدن ذرات ۲- جداسدن و پخش ذرات ۳- پایدارشدن ذرات. در مرحله تر شدن جایگزینی هوا و آب و دیگر آلودگی‌ها از سطح ذرات و تجمع‌ها با بستر رزینی یا پیوستار^۱ صورت می‌گیرد. تر شدن یک نیاز ضروری جهت پخش ذرات می‌باشد. جهت دستیابی به این مساله نیاز است که انرژی سطحی بستر پلیمری کمتر از انرژی سطحی ذرات باشد. اگر ذره دارای انرژی سطحی پایینی باشد، کشش سطحی پلیمر باید به مراتب کمتر باشد. علاوه بر کشش سطحی ذره و بستر، ضرایب هانسن^۲ نیز به عنوان عامل موثر به همین دلیل جهت تر شدن راحت سطح ذره و استفاده آن، می‌بایست شیمی سطح ذرات نانو اصلاح شود. همچنین هنگامی که از ذرات نانو استفاده می‌شود، این ذرات به علت دارا بودن انرژی سطحی بالا میل زیادی به بهم چسبیدن دارند. انرژی به هم چسبیدن این ذرات خیلی بزرگ‌تر از نیروهای برشی است که به هنگام کاربرد پرکننده‌ها بر آنها وارد می‌شود. یعنی با نیروی برشی نمی‌توان ذرات بهم چسبیده نانو را از هم جدا کرد. در اثر آمایش سطحی نانو ذرات، میل به چسبیدن ذرات کاهش یافته در نتیجه با نیروهای برشی می‌توان به راحتی آنها را از هم جدا کرد [۳، ۴].

هنگامی که از پرکننده‌های معدنی جهت استحکام پلیمرها استفاده

می‌گردد، ایجاد برهم‌کنش‌های مناسب بین پرکننده و بستر پلیمری در خواص نهایی نانو کامپوزیتی موثر است. اکثر ذرات معدنی، طبیعت آب‌دوست داشته و برهم‌کنش ضعیفی بین سطوح ذرات معدنی آب‌دوست و بستر پلیمری وجود دارد. در نتیجه، دستیابی به یک پراکنش پایدار در ساخت نانو کامپوزیت‌ها دشوار است. برهم‌کنش ضعیف بین ذرات و بستر پلیمری منجر به تشکیل تجمع‌های ذرات در بستر پلیمری شده که این مسئله سبب کاهش خواص بستر پلیمری می‌شود. معمولاً جهت دستیابی به این سازگاری می‌بایست سطوح ذرات معدنی با مواد سطح فعال مناسب اصلاح شود. معمولاً از مواد پیونددهنده سیلانی جهت آمایش استفاده نانو ذرات معدنی استفاده می‌گردد. در اثر آمایش نانو ذرات انرژی سطحی کاهش یافته و خواص ترشدن با ماتریس پلیمری بهبود می‌یابد [۵، ۶].

آمایش سطحی ذرات با مواد غیرفعال و فعال صورت می‌گیرد. استفاده از مواد غیرفعال (واکنش‌ناپذیر)، منجر به کاهش در برهم‌کنش ذره - ذره و افزایش برهم‌کنش ذره - پلیمر شده و در نتیجه تجمع ذرات کاهش می‌یابد. استفاده از مواد اصلاح‌کننده فعال علاوه بر افزایش برهم‌کنش فیزیکی ذرات با بستر، به دلیل واکنش شیمیایی با رزین، سبب افزایش برهم‌کنش ذرات با رزین و افزایش خواص مکانیکی، سدگری و شیمیایی نانو کامپوزیت می‌گردد [۳]. به طور کلی فرآیند آمایش ذرات معدنی را با توجه به کاربرد نهایی آنها میتوان به ۵ گروه تقسیم کرد [۶].

- اصلاح سطحی با جذب اسیدها، بازها، نمک‌ها و ترکیبات خنثی. در سازوکار این روش اصلاح سطحی، جذب شیمیایی صورت می‌گیرد و این جذب در اثر اتصالات کئوردینانسی یا پیوند هیدروژنی یا انتقال پروتون بین سطوح صورت می‌گیرد.
- اصلاح سطحی با سازوکار تعویض یونی.
- اصلاح با مواد هیبریدی ارگانو سیلان و تشکیل پیوند کوالانسی بین سطوح معدنی و ماده اصلاح‌کننده.
- اساس این اصلاح، واکنش‌های کوالانسی بین گروه‌های هیدروکسیل یا مولکول‌های آب جذب شده با سیلان‌های فعال یا سیلان‌های الوکسی فلزی صورت می‌گیرد.
- اصلاح به روش جذب پلیمرها.
- اصلاح به روش پلیمریزاسیون در محل که فرآیند اصلاح در اثر پلیمریزاسیون منومرهای جذب شده در سطح فیلر صورت می‌گیرد. یسینوفسکی و همکارانش [۵]، از محلول سدیم اورتوسیلیکات^۲ و با استفاده از انیدرید اسید در محیط گلیسیرین از طریق فرآیند ترسیب، نانو سیلیکای آمایش شده را با استفاده از جفت‌شونده‌های متفاوتی به دست آورده‌اند. در ادامه این سنتز، سیلیکاهای به دست آمده چگالی‌های بالک مختلف، ظرفیت‌های گوناگون برای جذب آب

2- $\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

1- Vehicle

2- Hanssen

محیطی برای آمایش سطحی آلومینا در نظر گرفته شدند. این ترکیبات نیز از شرکت مرک خریداری شدند. رزین وینیل استر مورد استفاده با کد HETRON 922 و سازنده آن شرکت اشلند بوده است. مشخصات رزین وینیل استر در جدول ۳ آمده است.

جدول ۱: مشخصات نانو آلومینا.

۵۰	قطر ذره (نانومتر)
۱۵	مساحت سطح مخصوص (متر مربع به گرم)
۸	pH (در پراکنش ۰.۴٪)

جدول ۲: مشخصات وینیل سیلان.

۸۰	جرم مولی (گرم بر مول)
۴۱۰	مساحت سطح مخصوص (MSC) (متر مربع بر گرم)
۰.۹۱	چگالی (گرم بر سانتی متر مکعب)

جدول ۳: مشخصات رزین وینیل استر.

۵۵	درصد جامد
۴۵۰	گرانروی (cps)
۲۳-۳۸	چگالی (گرم بر سانتی متر مکعب)
۱.۰۴	چگالی (gr/cm ³)
<۰.۴	میزان رنگ (گاردرز)

میزان سیلان و آلومینا بر اساس رابطه میزان مساحت سطح ویژه آلومینا و کمترین پوشاندگی سطح سیلان طبق رابطه زیر محاسبه شده است:

با توجه به اینکه BET آلومینا برابر $15 \text{ m}^2/\text{g}$ می باشد و MSC تری اتوکسی وینیل سیلان برابر $410 \text{ m}^2/\text{g}$ می باشد، می توان میزان سیلان مورد نظر برای ۱۰ گرم آلومینا را به صورت استوکیومتری محاسبه کرد [۹].

(متر مربع بر گرم) سیلان MSC / میزان ذره آلومینا (گرم) \times BET آلومینا (متر مربع بر گرم) = میزان سیلان (گرم)

$$0.3658 \text{ m}^2/\text{g} = 410 \text{ m}^2/\text{g} / 15 \times \text{گرم } 10$$

۰.۳۶۵۸ سیلان گرم / ۰.۹۱ = ۰.۴ میلی لیتر سیلان

پس برای پوشاندن ۱۰ گرم آلومینا به صورت استوکیومتری به ۰/۴ میلی لیتر سیلان مورد نظر نیاز می باشد. مقادیر سیلان جهت واکنش در جدول ۴ آمده است.

بمنظور بررسی اثر غلظت سیلان بر میزان سیلان دار شدن، واکنش ها در چهار غلظت با توجه به جدول ۴ از سیلان انجام شد.

و روغن پارافین و همچنین، پتانسیل های زتای متفاوتی داشته اند. سون و همکارانش [۷]، جهت بهبود خواص رئولوژیکی نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی نانوسیلیکا، از جفت شونده های اپوکسی سیلان و آمینوسیلان استفاده کرده اند. در مقاله ای که توسط سون و همکارانش [۷] ارائه شده است، اثر نانوسیلیکای آمایش شده با دو نوع سیلان متفاوت، بر روی خواص فصل مشترک کامپوزیت های PVC پر شده با این ذرات گزارش شده است. رستمی و همکارانش [۸]، اثر pH واکنش و غلظت سیلان را بر روی خواص سطحی و کاربردی نانو سیلیکای آمایش شده با آمینوسیلان و اپوکسی سیلان، مورد بررسی قرار داده اند. در مطالعه ای دیگر رستمی و همکارانش اثر اصلاح سطحی دو نوع رنگدانه ضد خوردگی اکسید آهن و اکسید کروم با مواد هیبریدی ارگانو سیلان بر خواص فیزیکی و مکانیکی رزین پلی یورتان را بررسی نمودند [۹، ۱۰].

هدف اصلی این تحقیق، آمایش سطحی آلومینای آلفا توسط وینیل تری متوکسی سیلان^۱ و بررسی اثر این اصلاح بر خواص سطحی ذره و تأثیر اصلاح سطحی بر خواص مکانیکی و شیمیایی رزین اپوکسی وینیل استر می باشد. در اغلب پژوهش های انجام شده، آمایش سطحی نانو ذرات معدنی خصوصاً سیلیکا با مواد پیونددهنده آمینو سیلان، وینیل سیلان و متاکریل سیلان بوده است. از این رو، در این مقاله اصلاح سطحی نانو ذرات آلومینای آلفا با ماده پیونددهنده وینیل تری متوکسی سیلان (VTMS) جهت بررسی خواص آن در رزین اپوکسی وینیل استر انجام گردید. به منظور کمی کردن فرآیند آمایش سطحی آزمون های شناسایی FT-IR و آنالیز عنصری بر روی ذرات و آزمون های میزان شفافیت^۲ میزان پخت، دمای انتقال شیشه ای، مقاومت شیمیایی، بررسی سطح شکست با میکروسکوپ الکترونی روبشی، چسبندگی Pull Off، مقاومت سایشی (Tabber) و آزمون دینامیکی حرارتی (DMTA) انجام گردد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

نانو آلومینای نوع آلفا با مساحت سطح ۱۵-۲۰ متر مربع بر گرم و قطر ۸۰ نانومتر از شرکت US Research Nanomaterials, Inc آمریکا تهیه شد. جفت شونده تری اتوکسی وینیل سیلان از شرکت مرک تهیه شد. مخلوطی از آب دیونیزه شده، اتانل خالص و اسید استیک/اسیداستیک/ سود سوزآور (جهت تنظیم pH محیط واکنش)، به عنوان

- 1- Zeta Potential
- 2- Vinyl Trimethoxy Silane
- 3- Haze value

پروکساید و دی متیل آنیلین به رزین افزوده شده (جدول ۵) و سپس با کمک یک فیلم کش فیلم‌های تر با ضخامت ۱۰۰۰ میکرون بر روی سطوح سیلیکون دار، سیمانی و فلزی اعمال شد. ضخامت فیلم خشک نهایی 1000 ± 25 میکرون بوده است.

جدول ۵: میزان مواد لازم جهت فرآیند پخت.

مواد	رزین	کبات	دی‌متیل آنیلین	متیل اتیل کتن پروکساید
مقدار ۱۰۰۰ گرم	۱۰۰۰ گرم	۷ گرم	۳ گرم	۱۵-۱۲ گرم

به منظور کمی کردن میزان اصلاح سطحی و بررسی برهم‌کنش ذرات با رزین وینیل استر آزمون‌هایی انجام گردید که نام دستگاه‌ها و شرایط آزمون به شرح زیر می باشد.

بمنظور بررسی شیمی سطح نانو آلومینای آمایش شده و آمایش نشده طیف‌سنجی زیرقرمز مورد استفاده قرار گرفت. طیف‌سنجی مادون قرمز از نانو ذرات آلومینا اصلاح سطحی شده با ترکیب سیلانی و اصلاح نشده جهت تعیین گروه‌های عاملی در محدوده عدد موجی 400 cm^{-1} تا 4000 cm^{-1} توسط دستگاه پراکندگی المری مدل RXI ساخت کشور آمریکا انجام شد. برای انجام این آزمون، نمونه پودر از ذرات را با پودر KBr مخلوط شده و سپس توسط دستگاه پرس به یک قرص نازک تبدیل می‌شود.

برای کمی کردن مقدار کمی هیدروژن و کربن متصل شده روی سطح نانو ذرات آلومینا، از آزمون آنالیز عنصری برای نمونه‌های آمایش شده و آمایش نشده طبق استاندارد ASTM-D 5291 و توسط دستگاه Foss-Herueuso CHN-D-Rapid Analyzer انجام گردید.

جهت بررسی چگونگی توزیع تنش در فیلم نانوکامپوزیتی وینیل استر/آلومینا بعد از شکستن، از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل 1455VP (LEO) استفاده شد. تصاویر از مقطع عرضی پوشش تهیه شد و پیش از انجام آزمون، یک لایه روکش طلا بر روی نمونه‌ها ایجاد گردید.

جهت بررسی گرمای واکنش رزین وینیل استر خالص و رزین وینیل استر حاوی ذرات نانو آلومینای آمایش شده و آمایش نشده، از آنالیز کالریمتری تفاضلی توسط دستگاه METTLER TOLEDO DSC823 استفاده شده است. بررسی از دمای اتاق تا دمای 250°C با شیب 10°C بر دقیقه انجام شد. برای انجام این آزمون 0.01 گرم نمونه در صفحه استاندارد قرار گرفته و گاز نیتروژن در تمام مدت زمان استفاده می‌شود. دمای انتقال شیشه‌ای (Tg) فیلم و گرمای واکنش پخت رزین با این روش اندازه‌گیری شده است. خواصی نظیر مدول ذخیره، مدول اتلاف نانو کامپوزیت‌ها، دمای

جدول ۴: اجزای واکنش آمایش سطحی

نمونه	T-0.2 ml	T-0.4 ml	T-0.6 ml	T-1 ml
میزان سیلان (ml)	۰,۲	۰,۴	۰,۶	۱

نام‌گذاری نمونه‌ها بر اساس میزان سیلان مصرفی جهت اصلاح سطحی نمونه‌ها انجام شد. میزان آب مصرفی به‌عنوان نسبت آب‌کافت برای هر چهار نمونه ثابت در نظر گرفته شده و به ازای هر مول سیلان مصرفی ۲۷ مول آب دیونیزه به نمونه‌ها اضافه گردید.

واکنش آب‌کافت مخلوط آب و آلکل، آلومینا و سیلان به مدت ۲ ساعت در $\text{pH} = 3-4$ به طول انجامید. در این محدوده از pH سطح ذرات آلومینا مثبت و سیلان نیز بار غالب آن مثبت بوده و در این شرایط میل به بهم نزدیک شدن ذرات و سیلان کم می‌باشد. در این pH ، تری اتوکسی وینیل سیلان آب‌کافت گردیده و گروه‌های اتوکسی به هیدروکسی تبدیل می‌گردد. بعد از زمان آب‌کافت (۲ ساعت)، pH واکنش را به ۸ رسانده و واکنش به مدت ۲۴ ساعت در دما محیط انجام گردید. در این شرایط سطح ذرات آلومینا مثبت و مولکول‌های سیلان بار منفی دارند و شرایط برای نزدیک شدن سیلان به آلومینا فراهم می‌باشد.

بعد از اتمام واکنش، مخلوط واکنشی سه مرتبه توسط حلال‌های اتانل و آب شسته شده (جهت خارج کردن جفت‌شونده‌های سیلانی واکنش نکرده) و توسط سانتریفیوژ با دور 4500 rpm رسوب داده شدند. رسوب به دست آمده در مخلوطی از آب و اتانل با درصد وزنی یکسان (۵۰:۵۰) پخش شدند. در انتها توسط دستگاه خشک‌کن پاششی^۱ در دمای 120°C درجه سانتی‌گراد، نمونه‌ها، خشک شده و به صورت پودر در آمدند. علت استفاده از دستگاه خشک‌کن پاششی دستیابی به نمونه‌های بسیار نرم و به دست آمدن پراکنش مناسبی از ذرات آمایش شده در محیط رزین مورد استفاده است.

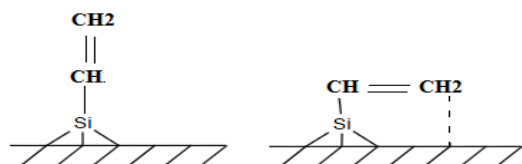
۱-۱-۲- پراکنش ذرات در رزین

ذرات نانو آلومینا در یک آسیاب دانه ای از جنس زیرکونیم به قطر 500 میکرون به مدت ۲ الی ۳ ساعت آسیاب شدند. ذرات نانو آلومینا قبل از آسیاب در سه درصد ۱، ۳ و ۵ در یک مقدار مشخص از رزین وینیل استر توسط هموژنایزر به مدت ۱۰ دقیقه پخش شده و سپس جهت پراکنش بهتر به مدت ۵ دقیقه تحت امواج فراصوت قرار گرفته است. ذرات پخش شده اولیه به صورت تدریجی به رزین اضافه شده و تحت برش 2000 دور بر دقیقه توسط دانه‌های زیرکونیا آسیاب شده‌اند. بعد از پخش ذرات در رزین وینیل استر با توجه به میزان غیر اشباعیت رزین، مقدار مشخص از کبات، متیل اتیل کتن

2- 4 FT-IR Perkinelmer Spectrum One

1- Spray Dryer

بیشتری از آن برای تشکیل لایه منومری^۲ مورد نیاز است. اما اگر نسبت به سطح به صورت موازی^۳ قرار گیرد، میزان سیلان مورد نیاز برای تشکیل لایه منومری بسیار کمتر از حالت قبل می‌باشد. ایجاد جهت‌گیری موازی از طریق تشکیل پیوندهای فیزیکی بین وینیل سیلان و گروه‌های هیدروکسیل اکسید فلزی امکان‌پذیر است.



شکل ۱: جهت‌گیری مولکول‌های وینیل سیلان بصورت موازی و عمودی نسبت به سطح.

همچنین، در برخی شرایط واکنش، احتمال تشکیل لایه‌ها و پوشش الیگومری^۴ روی سطح آلومینا وجود خواهد داشت. سیلان‌های حاوی سه گروه الکوکسی می‌توانند حداکثر با سه تا مولکول دیگر واکنش داده و شبکه‌های الیگومری یا پلیمری به دست آید. واکنش‌های متراکم شدن، با اسید و یا با قلیا تسریع می‌شوند. متراکم شدن دو منومر سیلانی در $\text{pH} = 4.5$ که pH نقطه ایزوالکتریک گروه سیلانول می‌باشد، حداقل است [۱۱]. تصویر ساده‌ای از واکنش پیوند شدن اکریلیک سیلان روی ذرات در شکل ۲ نشان داده شده است. اولین واکنش مربوط به آبکافت مولکول‌های MPTMS است (شکل ۲-۱) و این واکنش می‌تواند برای هر کدام از گروه‌های Si-OCH₃ به طور غیرمترتب اتفاق بیفتد. مولکول‌های وینیل سیلان می‌توانند با سطح اکسید فلزی هم منومر، هم دایمر و هم الیگومرهای بالاتری را تشکیل دهند. واکنش‌های پیوند شدن سیلانول‌ها روی سطح آلومینا (شکل ۲-۲) و متراکم شدن آنها با خودشان (شکل ۲-۳) می‌باشند، با هم در رقابت می‌باشند.

اگر متراکم شدن مولکول‌های سیلان با خودشان سریع‌تر از واکنش پیوند شدن آنها روی سطح سیلیکا باشد، اکریلیک سیلان مدت زمان زیادی برای واکنش با سطح ذره معدنی نخواهد بود. روش‌هایی برای کنترل واکنش سیلانول‌های سطح سیلان با خودش وجود دارد، مثل کار کردن تحت شرایط بی‌آب و یا تحت $\text{pH} = 4.5$ که آبکافت و همچنین متراکم شدن سیلانول‌های عامل‌دار بسیار ناچیز می‌باشد [۱۲]. اما این روش‌ها همیشه نمی‌توانند مورد استفاده قرار گیرند، به این دلیل که با پایداری کلوئیدی ذرات معدنی دیسپرس

انتقال شیشه‌ای و درصد شبکه‌ای شدن و برهم‌کنش ذره با بستر پلیمری با دستگاه آزمون دینامیکی مکانیکی حرارتی Triton 2000 تحت بسامد ۱ هرتز و نرخ $10^\circ\text{C}/\text{min}$ و در محدوده دمایی $160-25^\circ\text{C}$ بررسی شد.

به منظور بررسی میزان چسبندگی نانو کاپوزیت وینیل استر حاوی نانو ذرات اصلاح‌شده و اصلاح‌نشده و بررسی اثر اصلاح سطحی بر میزان چسبندگی و پیوستگی از آزمون Pull Off طبق استاندارد ASTM D7234 انجام شد.

همچنین به منظور بررسی اثر نانو ذرات و اصلاح سطحی بر خواص سایشی رزین وینیل استر، از آزمون TABER طبق استاندارد ASTM D4060 استفاده شد.

به منظور بررسی اثر نانو ذرات اصلاح‌شده بر مقاومت به اسید نانو کامپوزیت، نمونه نانو کامپوزیت‌ها در شرایط تسریع شده دمایی (60°C درجه سانتی‌گراد) و غلظت (اسید استیک ۶۵٪) بررسی شدند.

۳- نتایج و بحث

اکسیدهای فلزی دارای سطح قطبی بوده و برهم‌کنش‌های ضعیفی با بسترهای آلی خواهند داشت. سازگاری بین ذرات معدنی و ترکیبات غیرقطبی و آلی، می‌تواند از طریق اتصال گروه‌های آلی روی سطح ذرات افزایش یابد. برای این منظور از جفت‌شونده‌های سیلانی استفاده می‌شود. این جفت‌شونده‌ها یک گروه سیلیکون به عنوان اتم مرکزی دارند که می‌تواند با سطح اکسیدهای فلزی، پیوندهای شیمیایی و یا فیزیکی تشکیل دهد.

گروه آلی ممکن است یک زنجیر آلکیلی ساده باشد، و یا می‌تواند گروه‌های عاملی آلی نیز داشته باشد. این گروه‌ها آمین، اپوکسی و یا یک گروه متاکریلات و غیره می‌تواند باشد. این گروه‌های عاملی آلی می‌توانند جهت واکنش اضافی با دیگر ترکیبات آلی استفاده شوند. برای مثال یکی از جفت‌شونده‌های سیلانی که در پایداری پرکننده‌های ذرات معدنی در یک ماتریس اکریلاتی پخت‌شونده با پرتو فرابنفش مؤثر است، متاکریلوکسی پروپیل تری متوکسی سیلان می‌باشد. گروه وینیلی در وینیل تری متوکسی سیلان می‌تواند در واکنش پخت یک رزین وینیل استری شرکت کند، در نتیجه قادر خواهد بود یک اتصال شیمیایی بین پرکننده و بستر تشکیل دهد [۱۰، ۱۱] اندازه‌گیری میزان سیلان واکنش یافته با سطح از نکات مهم در واکنش‌های آمایش سطحی است. در شکل ۱ حالت‌های موجود جهت‌گیری مولکول‌های اکریلیک سیلان با سطح را نشان می‌دهد. اگر مولکول به صورت یک میله‌ای و با جهت‌گیری عمودی^۱ نسبت به سطح قرار گرفته باشد، تخمین زده می‌شود که به میزان

2- Monolayer
3- Parallel orientation
4- Multilayer

1- Perpendicular orientation

شیمیایی نانو کامپوزیت بر پایه اپوکسی وینیل استر می باشد.

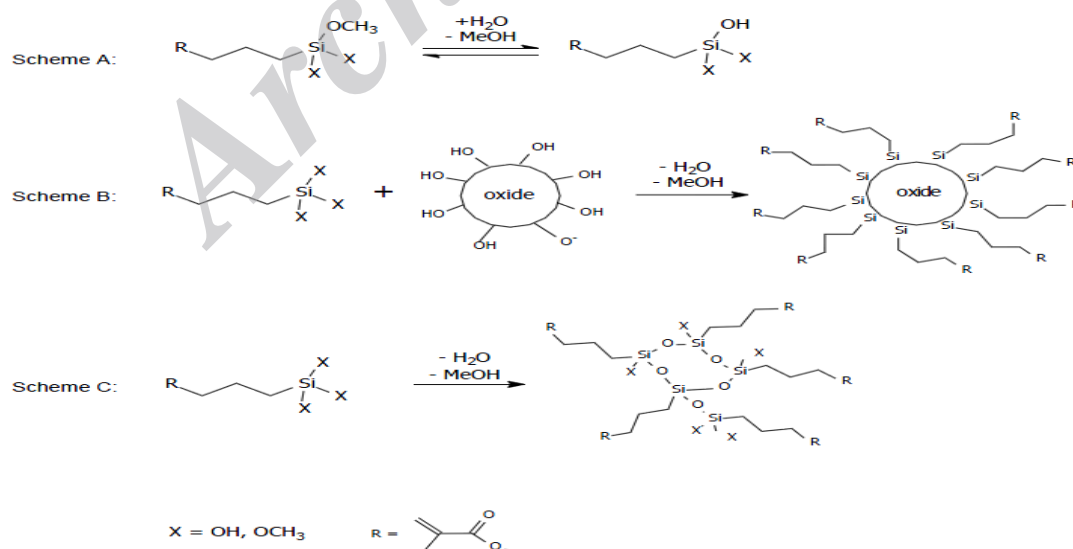
۳-۱- بررسی گروه‌های عاملی ذرات با طیف‌سنجی زیرقرمز (FT-IR)

جهت بررسی گروه‌های عاملی موجود در سطح ذرات آمایش شده با وینیل سیلان، آزمون طیف‌سنجی FT-IR روی ذرات انجام شده است. نمودار پیک IR مربوط به نمونه آمایش نشده و نمونه‌های آمایش شده به ترتیب در شکل‌های ۳ تا ۶ آورده شده است.

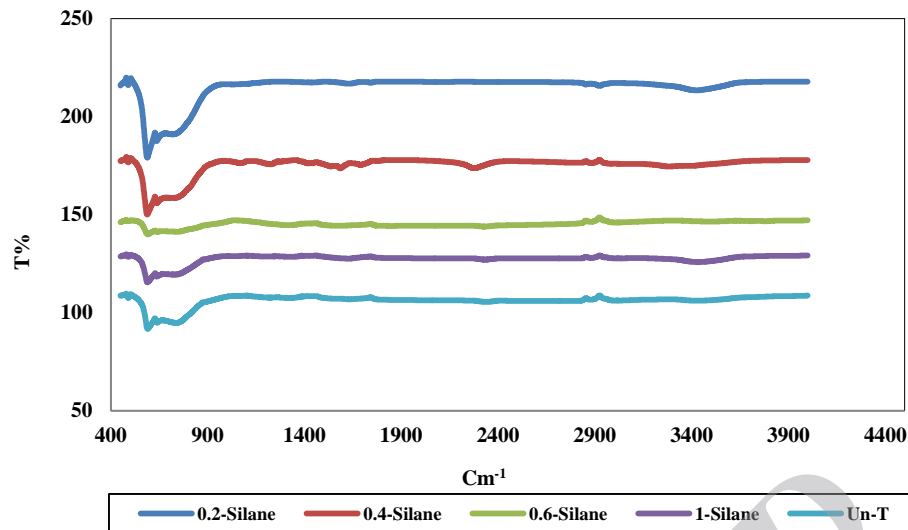
با توجه به طیف IR مربوط به نمونه‌های آمایش نشده و آمایش شده با وینیل سیلان می‌توان گفت که در آلومینای آمایش نشده پیک‌های مشاهده شده در نواحی 3400 cm^{-1} مربوط به آب جذب شده بر روی سطح آلومینا می‌باشد. پیک مشاهده شده دیگر در آلومینا در ناحیه 1050 تا 1150 cm^{-1} که مربوط به پیوند Si-O می‌باشد که این پیک در نمونه وینیل سیلان (شکل ۳) بیشتر و نمونه‌های آمایش شده با وینیل سیلان نیز قابل مشاهده است. طیف مربوط به دی سیلوکسان در ناحیه 600 - 400 cm^{-1} و پیک مربوط به سیلانول در ناحیه 950 - 900 cm^{-1} می‌باشد. با مشاهده طیف مربوط به نمونه آمایش شده با وینیل سیلان می‌توان پیک مربوط به گروه‌های Si-C در نواحی 700 - 670 cm^{-1} و 1260 - 1170 cm^{-1} مشاهده کرد. در تمامی طیف FT-IR ذرات اصلاح شده شاهد دو پیک در محدوده 1400 cm^{-1} و 1500 cm^{-1} می‌باشیم که مربوط به پیوند دوگانه کربن-کربن (C=C) و پیوند یگانه سیلیسیم-کربن می‌باشد (Si-C). همچنین دو پیک در محدوده 3020 cm^{-1} و 3060 cm^{-1} مربوط به گروه CH متصل به Si است.

شده در تناقض می‌باشد. در نتیجه می‌توان گفت که بخش زیادی از اکریلیک سیلان‌ها با هم متراکم می‌شوند و کسر کمی از آن‌ها روی سطح ذرات معدنی پیوند خواهند شد.

در مقالات متعددی اصلاح سطحی سیلیکا مورد مطالعه قرار گرفته است [۱۵-۱۳]، در حالی که توجه کمی به اصلاح سطحی دیگر اکسیدهای فلزی شده است و فقط تعداد کمی از این مقالات مقدار کمی مولکول‌های پیوند شده را ذکر می‌کنند. رستمی و همکارانش [۱۶]، شرایط pH واکنش آمینو سیلان را با سیلیکا بر روی خواص سطحی و کاربردی ذره مورد بررسی قرار داده‌اند. مشاهده شده است که، تنظیم pH بر روی میزان واکنش آمینو سیلان بسیار مؤثر است. در شرایطی که pH واکنش در کمتر از ۳ کنترل شود، میزان حضور سیلان به صورت جذب شیمیایی بالاتر خواهد بود. خواص ذرات اصلاح شده توسط آزمون‌های کدرسنجی، pH سطح، چگالی و آنالیز عنصری مورد بررسی قرار گرفته است. بالاترین میزان گروه سیلان بر روی سطح تا ۵۸ درصد گزارش شده است. پتانسیل زتای ذرات نیز با حضور بیشتر سیلان به سمت اعداد مثبت‌تری میل کرده است. همچنین، اصلاح سطحی ذرات با آمینو سیلان باعث افزایش استحکام فیلم پلی‌یورتان و بهبود سختی آن شده است که این امر به واسطه برهم‌کنش بیشتر ذرات با بستر پلیمری فراهم شده است. افزایش دمای انتقال شیشه‌ای و مدول ذخیره نمونه‌های فیلم پلی‌یورتان با سیلیکاهای اصلاح شده نسبت به پلی‌یورتان حاوی ذرات آمایش نشده نیز، نشان‌دهنده برهم‌کنش مناسب بین ذرات و بستر پلیمری است. هدف ما از این تحقیق بررسی تأثیر میزان غلظت جفت شونده با نسبت آبکافت ثابت، بر روی میزان سیلان دار شده سطحی ذرات می‌باشد. در ادامه بررسی میزان سیلان سطحی بر خواص مکانیکی و



شکل ۲: واکنش پیوند شدن VTMS روی سطح نانو ذرات [۱۱].



شکل ۳: طیف FT-IR ذرات آلومینای اصلاح نشده و اصلاح شده با ۰.۲، ۰.۴، ۰.۶ و ۱ میلی لیتر وینیل سیلان.

جدول ۶: آنالیز عنصری ذرات آمایش شده.

نام نمونه	درصد عنصر		
	کربن	هیدروژن	مجموع کربن هیدروژن
Un-T	۰	۰	۰
T-0.2 ml	۰.۴۷	۰.۱۷	۰.۶۴
T-0.4 ml	۱.۳۶	۰.۳۳	۱.۷۲
T-0.6 ml	۱.۳۸	۰.۳۱	۱.۶۹
T-1 ml	۱.۴۱	۰.۳۶	۱.۷۷

۳-۳- بررسی میزان شفافیت پوشش‌های شفاف حاوی نانو ذرات

رزین وینیل استر شفاف بوده و بعد از اضافه کردن نانو آلومینا تغییراتی در ظاهر آن به وجود می‌آید. از حالت شفاف به صورت ابری و از حالت ابری بسمت سفید شدن تغییر می‌کند. در غلظت‌های کم از نانو ذرات معمولاً رزین شفاف بوده و با افزایش غلظت یا عدم سازگاری ذرات با وینیل استر و بهم چسبیدن ذرات، رزین به سمت پشت پوش شدن خواهد رفت. نانو ذرات آلومینا بدلیل کم بودن ضریب شکست آن و کوچک بودن قطر ذرات نسبت به طول موج نور مرئی، نور را از خود عبور داده و بصورت شفاف رفتار می‌کند. اما در صورت عدم سازگاری نانو ذرات با بستر رزینی، میل به بهم چسبیدن ذرات بدلیل انرژی سطحی آن زیاد شده و با افزایش قطر نور مرئی را منتشر کرده و رزین کدر می‌شود.

بنابراین در اثر آمایش ذرات با وینیل سیلان، عامل سیلانی در سطح نانو ذرات تشکیل شده و جهت کمی کردن میزان سیلان سطحی نیاز از آزمون آنالیز عنصری استفاده گردید.

۳-۲- آنالیز عنصری برای تعیین درصد کمی سیلان روی سطح

به منظور بررسی دقیق‌تر شیمی سطح و میزان سیلان نشسته بر روی سطح آلومینای آمایش شده، از آنالیز عنصری (CH) استفاده شده است. در جدول ۶ درصد کربن و هیدروژن ذرات اصلاح شده آورده شده است. با توجه به جدول ۶ می‌توان گفت در نمونه‌های آمایش شده با وینیل سیلان، نمونه T-1 ml دارای بیشترین درصد از عناصر C و H می‌باشد، که نشان‌دهنده بالاترین میزان سیلان در سطح آلومینا از است.

با توجه به جدول ۶ می‌توان گفت در نمونه‌های اصلاح شده با VTET نمونه T-1 ml دارای بیشترین درصد از عناصر هیدروژن و کربن می‌باشد که نشان‌دهنده بالاترین میزان سیلان در سطح آلومینا می‌باشد. با توجه به شرایط واکنش مربوط به T-1 ml می‌توان ادعا کرد به دلیل غلظت بالای سیلان در واکنش، سیلان به صورت الیگومری شده و ممانعت فضایی الیگومرها و ذرات آلومینا مانع از رسیدن سیلان بیشتر به سطح آلومینا شود، اما این واکنش دارای بیشترین میزان سیلان سطحی است. می‌توان در این واکنش به اثر مهم نقطه ایزوالکتریک سطح ذره پی برد. زیرا در این حالت سیلان از سر وینیل به سمت آلومینا جهت‌گیری نکرده (بدلیل مثبت بودن سطح آلومینا و پروتونه شدن وینیل) و به دلیل فراهم کردن شرایط آبکافت برای سیلان، بعد از آبکافت به سطح آلومینا نزدیک شده و متراکم می‌شود.

به منظور بررسی اثر گروه‌های عاملی سطحی بر واکنش پخت وینیل استر، از نمونه وینیل استر حاوی ذرات آمایش شده با وینیل سیلان با غلظت ۳٪ استفاده شده است. گرمای واکنش نمونه وینیل استر فاقد ذرات نانو طبق جدول ۸، ۲۲۳ J/g می‌باشد. با افزودن ذرات نانو آلومینای آمایش نشده گرمای واکنش تا ۱۲۸ J/g افت کرد. نانو ذرات به دلیل دارا بودن مساحت سطحی و انرژی سطحی بالا در فرآیند پخت رزین ممانعت ایجاد کرده و گرمای واکنش را کاهش می‌دهد. در این شرایط علت این کاهش را می‌توان اینگونه تحلیل کرد که بدلیل رقابت گروه‌های هیدروکسیل سطحی ذرات نانوالومینای آمایش نشده با گروه‌های وینیل در وینیل استر که در واکنش با پروکساید و کبات به عنوان یک مزاحم در واکنش اصلی وینیل با پروکساید مطرح بوده و سبب می‌شود برخی از وینیل‌های رزین واکنش نکرده در فیلم وینیل استر باقی بمانند. پس می‌توان گفت بیشترین گرمای واکنش مربوط به رزین بودن نانو ذره و کمترین گرمای واکنش مربوط به رزین حاوی نانو ذرات اصلاح نشده می‌باشد.

جدول ۸: گرمای واکنش وینیل استر خالص و وینیل استر حاوی ۳٪ نانوالومینا آمایش شده با وینیل سیلان.

دمای پیک گرمازا (°C)	زمان ژل شدن در دمای ۲۵ °C (دقیقه)	گرمای واکنش (J/g)	نمونه
۱۶۳	۸	۲۲۳	Blank
۱۰۳	۳۰	۱۲۳	Un-T-Vinyl Ester
۱۳۱	۲۴	۱۴۹	T-0.2ml-Vinyl Ester
۱۴۸	۱۵	۱۹۵	T-0.4ml-Vinyl Ester
۱۳۹	۱۹	۱۷۴	T-0.6ml-Vinyl Ester
۱۵۴	۱۱	۲۰۶	T-1ml-Vinyl Ester

همچنین با بررسی دمای پیک گرمازا نمونه‌ها مشاهده می‌شود، بیشترین دمای واکنش مربوط به نمونه بدون نانوذره و کمترین دمای واکنش مربوط به نمونه شامل نانو ذرات اصلاح نشده است. با بررسی زمان ژل شدن نمونه‌ها مشاهده می‌شود حضور نانوذرات زمان ژل شدن را افزایش داده که این عدد برای نمونه رزین بدون نانوذره ۸ دقیقه و در نمونه رزین حاوی نانو ذرات اصلاح نشده تا ۳۰ دقیقه افزایش یافته است. به عبارت دیگر حضور نانو ذرات اصلاح نشده بر سازوکار پخت رزین تاثیر منفی گذاشته است. در نمونه رزین حاوی نانو ذرات اصلاح شده زمان ژل شدن آنها از نمونه رزین بدون نانو ذره بیشتر و از رزین حاوی نانو ذرات اصلاح نشده کمتر می‌باشد. بعبارت دیگر حضور گروه‌های وینیل سیلان بر روی ذرات

جدول ۷: میزان شفافیت نمونه وینیل استر حاوی ذرات آمایش شده با وینیل سیلان.

Haze Value	نمونه
۰,۳۲	Un Filled Vinyl Ester
۵,۲	Un-T-Vinyl Ester-3%
۲,۶	T-0.2ml-Vinyl Ester-1%
۳,۱	T-0.2 ml -Vinyl Ester-3%
۳,۷	T-0.2 ml -Vinyl Ester-5%
۰,۷۵	T-0.4 ml -Vinyl Ester-1%
۰,۸۴	T-0.4 ml -Vinyl Ester-3%
۱,۲	T-0.4 ml -Vinyl Ester-5%
۰,۷۸	T-0.6 ml -Vinyl Ester-1%
۰,۹۸	T-0.6 ml -Vinyl Ester-3%
۱,۵	T-0.6 ml -Vinyl Ester-5%
۱,۰۳	T-1 ml -Vinyl Ester-1%
۱,۳۵	T-1 ml -Vinyl Ester-3%
۱,۵۵	T-1 ml -Vinyl Ester-5%

به منظور بررسی میزان پراکنش ذرات آمایش شده و آمایش نشده در پوشش وینیل استر درصد عبور نور یا مه‌گونی نمونه‌ها در درصد مختلف از نانو آلومینا (۱، ۳ و ۵ درصد) بررسی شد. طبق جدول ۷ نمونه وینیل استر بدون ذرات نانو عدد کدردی آن ۰,۳۲ می‌باشد. میزان شفافیت نمونه‌های آمایش شده با وینیل سیلان در غلظت‌های مختلف از آلومینا بررسی شد. اعداد نمونه‌ها برای درصد‌های ۱٪، ۳٪ و ۵٪ از آلومینا به ترتیب ۲,۶، ۳,۱، ۳,۷ برای غلظت ۰,۲ ml سیلان، به ترتیب ۰,۷۵، ۰,۸۴ و ۱,۲ و برای غلظت ۰,۴ ml سیلان و به ترتیب ۰,۸۷، ۰,۹۸ و ۱,۵ و برای غلظت ۱ ml سیلان بوده است. لازم به ذکر است عدد مربوط به وینیل استر حاوی ذرات آمایش نشده در غلظت ۳٪ حدود ۵,۲ بوده است. با بررسی این اعداد می‌توان گفت از بین نمونه وینیل استر حاوی ذرات اصلاح شده نمونه وینیل استر با درصد وزنی ۳٪ و میزان سیلان با غلظت ۰,۴ ml بهترین شفافیت را داشته است. به عبارت دیگر ذره اصلاح شده با ۰,۴ میلی‌لیتر که میزان درصد کربن سطحی آن ۱,۳۹ می‌باشد برهم‌کنش بهتری با بستر وینیل استر داشته و پراکنش آن بهتر است

۳-۴- بررسی میزان پخت پوشش

بمنظور بررسی تاثیر نانو ذرات اصلاح شده و اصلاح نشده بر میزان پخت نهایی رزین وینیل استر، از آزمون گرماسنجی تفاضلی (DSC) استفاده شد. به نمونه‌ها با نرخ ۱۰ درجه بر دقیقه تا دمای ۲۲۰ °C حرارت داده شده است.

هنگام بررسی و کمی کردن ماهیت مکانیکی یک کامپوزیت نقاط نایکنواخت در واقع محل‌های تخریب و افت خواص محسوب می‌شوند. با توجه به جدول ۹ نمونه وینیل استر حاوی ۳٪ از ذرات آلومینای اصلاح شده با ۰,۴ ml سیلان بهترین مقاومت به سایش را از خود نشان داده است.

۳-۶- بررسی چسبندگی (Pull Off) پوشش‌های حاوی نانو ذرات (ASTM D 7234)

به منظور بررسی چسبندگی نمونه وینیل استر حاوی نانو ذرات و بررسی اثر نانو ذرات بر میزان چسبندگی و پیوستگی پوشش به سطح بتونی، آزمون چسبندگی Pull Off بر روی نمونه‌ها انجام شد. همچنین به منظور بررسی اثر اسید استیک بر پوشش حاوی نانو ذرات آزمون چسبندگی بعد از غوطه‌وری در اسید استیک ۶۰٪ و دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد و مدت زمان ۱۰ روز بر روی نمونه‌ها انجام شده که تسریع شده مقاومت به اسید رزین وینیل استر بوده است. بر اساس اطلاعات موجود در برگه آنالیز آشلند این پوشش اپوکسی وینیل استر در اسید استیک ۷۵-۵۱٪ تا دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد پایدار است. نتایج مربوط به چسبندگی نمونه‌ها قبل و بعد از غوطه‌وری در اسید استیک در جدول ۱۰ آمده است. با توجه به نتایج افزودن نانو ذرات اصلاح نشده بدلیل ناسازگاری با بستر رزینی سبب کاهش پیوستگی و چسبندگی رزین با سطح بتونی شده است. با افزایش درصد نانو ذرات اصلاح نشده این افت مشهود تر است. نتایج چسبندگی نمونه رزین وینیل استر حاوی نانو ذرات اصلاح شده بالاتر از نمونه رزین بدون نانو ذره و رزین حاوی نانو ذرات اصلاح نشده می‌باشد. این افزایش به دلیل افزایش برهم‌کنش شیمیایی نانو ذرات با بستر رزینی بوده و سبب افزایش پیوستگی و چسبندگی پوشش به سطح بتونی شده است.

جدول ۱۰: چسبندگی Pull Off پوشش وینیل استر بودن ذرات و حاوی ذرات نانو آلومینا.

چسبندگی Pull Off بعد از غوطه‌وری (Mpa)	چسبندگی Pull Off قبل از غوطه‌وری (Mpa)	نمونه
۱,۰۵	۱۱,۸۴	Blank
۱,۷۱	۸,۵۲	Un-T-Vinyl Ester-1%
۱,۹۶	۷,۲۵	Un-T-Vinyl Ester-3%
۱,۶۵	۶,۳۲	Un-T-Vinyl Ester-5%
۲,۸	۱۲,۱	T-0.4ml-Vinyl Ester-1%
۴,۳	۱۳,۶۲	T-0.4ml-Vinyl Ester-3%
۲,۲	۱۰,۷۵	T-0.4ml-Vinyl Ester-5%

واکنش‌پذیری بیشتر نانو ذرات با بستر رزین در مقایسه با نانو ذرات اصلاح نشده می‌شود.

حضور گروه‌های وینیلی در سطح آلومینا می‌تواند فرآیند پخت را تقویت و جلو ببرد. می‌توان گفت که اثر شیمی سطح بر سازوکار پخت بسیار مهم است. گروه‌های وینیلی در سطح آلومینا، واکنش‌پذیری این گروه‌ها در فرآیند پخت وینیل استر می‌تواند دلایل اصلی بالاتر بودن گرمای واکنش وینیل استر حاوی ذرات آمایش شده با وینیل سیلان در مقایسه با وینیل استر حاوی آلومینای آمایش نشده است. عامل دیگر واکنش بین رزین و سیلان سطحی میزان نفوذ رزین به درون سیلان می‌باشد که در صورت نفوذ کم واکنش‌پذیری کاهش می‌یابد. ترتیب افزایش گرمای واکنش متناسب با میزان سیلان سطحی می‌باشد.

۳-۵- بررسی خواص سایشی پوشش‌های حاوی نانو ذرات (ASTM D 4060)

جهت بررسی اثر نانو ذرات اصلاح شده بر خواص سایشی رزین وینیل استر، نمونه‌ها طبق استاندارد ASTM D4060 با ضخامت ۱۰۰۰ میکرون بر روی صفحات ۱۰ cm × ۱۰ cm اعمال شده و بعد از یک هفته از اعمال آن توسط دستگاه سایش Taber میزان افت وزنی پوشش تحت وزنه ۱ کیلوگرمی و نوع وزنه CS10 و ۵۰۰ دور سایش بررسی شد. میزان افت وزنی نمونه در جدول ۹ گزارش شده است.

جدول ۹: خواص سایشی پوشش وینیل استر بدون ذرات و حاوی ذرات نانو آلومینا.

نمونه	میزان افت وزنی (گرم)
Blank	۰,۰۳۹
Un-T-Vinyl Ester-1%	۰,۰۳۸
Un-T-Vinyl Ester-3%	۰,۰۴۰
Un-T-Vinyl Ester-5%	۰,۰۴۳
T-0.4ml-Vinyl Ester-1%	۰,۰۳۵
T-0.4ml-Vinyl Ester-3%	۰,۰۲۵
T-0.4ml-Vinyl Ester-5%	۰,۰۳۳

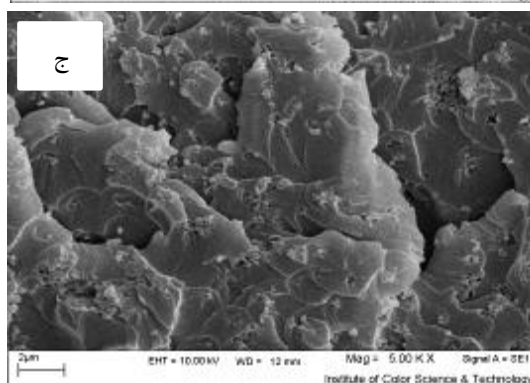
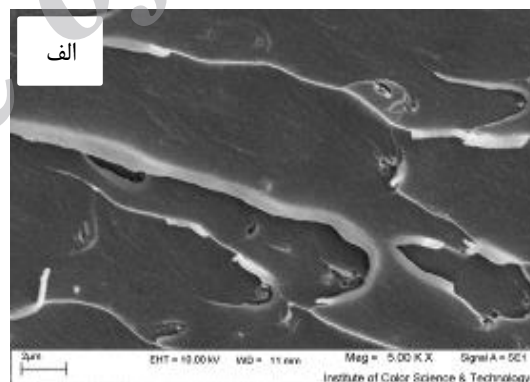
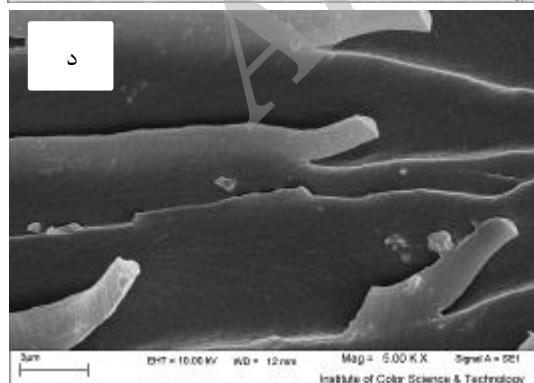
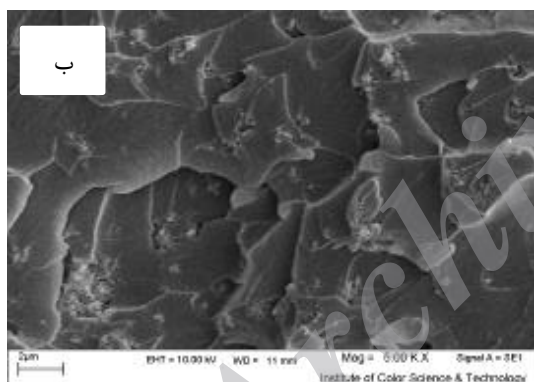
با توجه به اینکه مقاومت به سایش پوشش وابسته به سختی و رفتار ویسکوالاستیکی پوشش می‌باشد، نمونه با میزان افت وزنی کمتر نشان‌دهنده سختی بالاتر و ماهیت ویسکوالاستیکی بیشتر پوشش است. به عبارت دیگر در نمونه با میزان افت وزنی کمتر در اثر سایش نشان‌دهنده برهم‌کنش‌های شیمیایی قوی بین ذرات و بستر رزینی می‌باشد. برعکس در نمونه با برهم‌کنش ضعیف بین ذرات و بستر رزینی افت وزنی بیشتری در اثر سایش خواهند داشت. در واقع

یافته تا حدی که در غلظت ۵٪ وزنی تجمع‌های زیاد شده و رفتار شکست به حالت گسیختگی و توانایی کم آن در دفع تنش و رشد ترک از مناطق ضعیف است.

مطابق شکل ۴-د، مشاهده می‌شود که سطح پوشش بدون نانوذره دارای مناطق گسیختگی و پارگی بوده و باقی سطح نمونه کاملاً صاف می‌باشد. ریخت‌شناسی سطح این نمونه نشان دهنده توانایی کم آن در دفع تنش و رشد ترک از مناطق ضعف است. حضور نانوذرات اصلاح‌شده در پوشش باعث می‌شود که سطح شکست پوشش زیرتر شده و پوشش‌های حاوی نانوذرات اصلاح‌شده با ۳٪ وزنی، از شکستگی کمتری در مقایسه با سایر پوشش‌ها برخوردار می‌باشند. به دلیل پراکنش مناسب این نانوذرات در پوشش وینیل استر، نیروی اعمال شده به پوشش صرف غلبه بر اتصال‌های ضعیف‌تر پوشش-نانوذرات می‌گردد. در حقیقت نانوذرات به دلیل پخش مناسب مناطق تمرکز تنش فراوانی در پوشش ایجاد نموده که تنش اعمالی در تعداد بالای مناطق فصل مشترک پوشش-نانوذرات تلف می‌گردد. این مساله از شکست پوشش از یک نقطه خاص و در یک جهت خاص جلوگیری کرده و افزایش زبری به صورت میکروسکوپی در سطح شکست این پوشش‌ها مشاهده می‌گردد.

با توجه به نتایج دیده می‌شود چسبندگی پوشش حاوی نانوذرات اصلاح‌شده با افزایش نانوذرات کاهش می‌یابد. این به دلیل افزایش تجمع‌های نانو ذرات در غلظت‌های بالا می‌باشد که سبب کاهش مقاومت پوشش می‌شود. همچنین با بررسی نتایج مربوط به چسبندگی بعد از غوطه‌وری در اسید مشاهده می‌شود که نمونه پوشش حاوی نانوذرات اصلاح‌شده میزان افت چسبندگی و پیوستگی آن کمتر از نمونه رزین حاوی نانو ذرات اصلاح‌نشده و نمونه شاهد بوده است. این نشان‌دهنده این است که نانوذرات اصلاح‌شده در یک غلظت بهینه برهم‌کنش شیمیایی مناسبی با رزین وینیل استر داشته و چگالی شبکه‌ای شدن رزین را افزایش می‌دهد. این افزایش چگالی شبکه‌ای شدن سبب افزایش خواص مکانیکی و شیمیایی می‌شود.

۳-۷- بررسی میزان پراکنش و رفتار شکست نانو کامپوزیت‌ها
میزان پراکنش و رفتار شکست نانو کامپوزت‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی گردید. سطح شکست نمونه‌ها در غلظت‌های ۳،۱ و ۵ درصد وزنی از نمونه ذرات اصلاح‌شده با ۰،۴ سیلان و اصلاح‌نشده در شکل ۴-الف تا ۴-د، آمده است.
با توجه به تصاویر مقطع عرضی نانو کامپوزیت‌ها، مشاهده می‌شود با افزایش درصد نانو ذرات در بستر، تجمع‌های ذرات افزایش



شکل ۴: تصاویر SEM سطح شکست نانو کامپوزیت حاوی ذرات اصلاح‌شده، الف) ۱٪، ب) ۳٪، ج) ۵٪ و د) رزین وینیل استر.

ضعیف دارای مدول اتلاف بالا و تانژانت دلتا بالاتری بوده و به صورت ویسکوز عمل می‌کند. نمونه با برهم‌کنش قوی دارای مدول ذخیره بالا و تانژانت دلتا پایین بوده و رفتار فصل مشترک آن به صورت الاستیک است. [۱۹-۱۷] مدول ذخیره با استفاده از ذرات نانوالومینا افزایش یافته و با افزایش میزان آلومینا کاهش می‌یابد [۲۱، ۲۰]. افزایش در مدول ذخیره به دلیل استحکام ذاتی ذره نسبت به بستر پلیمری است. فصل مشترک بین پرکننده و بستر رفتار الاستیک دارد. مدول ذخیره وابسته به ذرات آلومینا، چگالی شبکه‌ای شدن بستر پلیمری و برهم‌کنش بین ذره و بستر است.

برای بررسی بیشتر رفتار مکانیکی نمونه‌ها و ارتباط آن با شیمی سطح ذرات Tg و مدول ذخیره به همراه تانژانت دلتا توسط آزمون DMTA به دست آمدند و نتایج در شکل‌های ۵ و ۶ و جدول ۱۱ گزارش گردیده است. در انتخاب ذرات طوری عمل شد که از پوشش با درصد ذرات ثابت و میزان اصلاح سطحی مختلف استفاده شود. (T-0.2ml-Vinyl Ester-3% ، T-0.4ml-Vinyl Ester-3% و T-0.6ml-Vinyl Ester-3%). نمونه‌ها تا دمای ۲۵۰ °C و با نرخ ۵ درجه بر دقیقه به صورت سینوسی تحت نیروی کششی قرار گرفت.

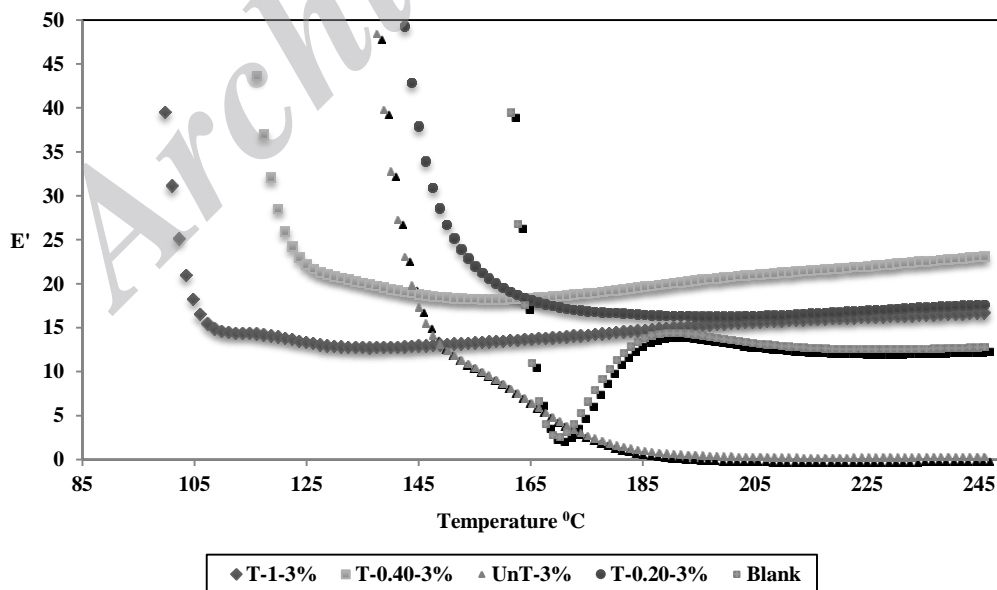
برهم‌کنش مناسب تر بین ذره و بستر پلیمری منجر به بالاتر بودن الاستیسیته و افزایش مدول ذخیره می‌گردد. از شکل ۱۲ مشاهده می‌شود که در نمونه‌هایی که مقادیر مدول بالاتری دارند (نمونه‌های آلومینای اصلاح‌شده) برهم‌کنش مناسبی بین ذرات و پلیمر وجود دارد و چسبندگی فصل مشترک در آنها مستحکم تر است [۲۲، ۲۳].

۸-۲- بررسی خواص دینامیکی - مکانیکی پوشش‌های شفاف

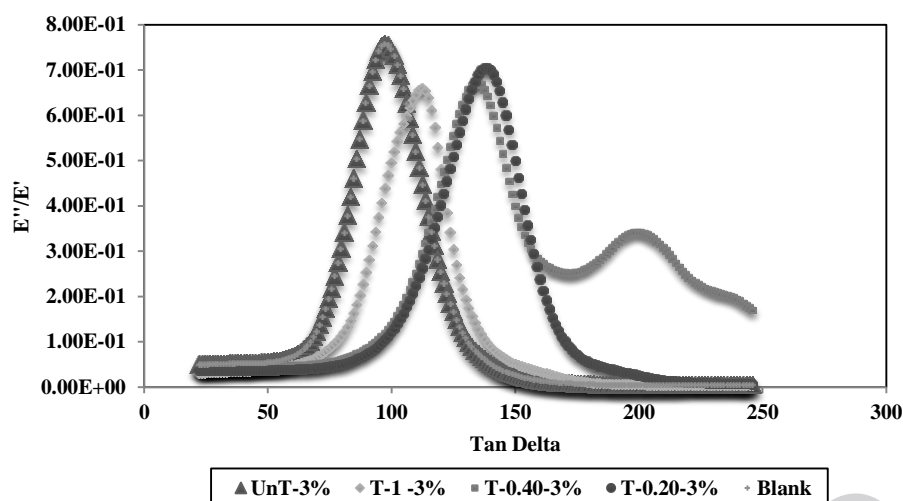
حاوی نانو ذرات

رفتار اغلب پوشش‌ها ویسکوالاستیک است. مدول تغییر شکل جامدی می‌تواند بصورت الاستیک و یا ویسکوز باشد. در تغییر شکل الاستیک طبق مدل هوک، جامد می‌تواند در جهت اعمال تنش کششی همانند فنر کشیده شود و به هنگام برداشتن تنش به حالت اولیه خود بر می‌گردد. اما جامدات کاملاً ویسکوز در اثر اعمال نیرو تغییر شکل یافته و بعد از برداشتن نیرو به حالت اول خود بر نمی‌گردد. پوشش‌ها رفتاری بین حالت ویسکوز و الاستیک دارند. در پوشش‌های ترموپلاستیک بعد از اعمال تنش رفتارشان به نحوی است که با برداشتن نیرو کاملاً به حالت اولیه خود بر نمی‌گردد. در واقع این پوشش‌ها بخش ویسکوز آنها غالب‌تر است. در پوشش‌های ترموست (شبکه‌ای شونده) در صورت نداشتن نقطه تسلیم، بازگشت‌پذیری بعد از حذف نیرو ممکن است کامل باشد. حال اگر پوشش‌های شبکه‌ای شده دارای نقطه تسلیم باشد در آن صورت برگشت‌پذیری آن به حالت اول کامل نیست.

لازم به ذکر است استفاده از مواد سیلانی غیرفعال باعث ایجاد گروه‌های انتهایی آزاد شده که سبب نرم شدن فاز مشترک پرکننده و رزین شده و باعث اتلاف انرژی و بالا رفتن مدول اتلاف و تانژانت دلتا می‌شود. همچنین دلیل ضعیف بودن فصل مشترک پرکننده و رزین، دمای انتقال شیشه این کامپوزیت ممکن است کاهش یابد. پیک مدول اتلاف برای نمونه‌های آمایش شده با سیلان غیرفعال پهن و برای سیلان فعال باریک تر است. به عبارت دیگر نمونه با برهم‌کنش



شکل ۵: مدول ذخیره وینیل استر حاوی ذرات آمایش‌شده، آمایش‌نشده و بدون نانو ذره.



شکل ۶: تانژانت دلتا وینیل استر حاوی ذرات آمایش شده، آمایش نشده و بدون نانوذره.

جدول ۱۱: میزان دمای انتقال شیشه‌ای و درصد شبکه‌ای شدن پوشش وینیل استر بدون ذرات و حاوی ذرات نانوالومینا.

نمونه	میزان شبکه‌ای شدن mol/cm^3	Tg (°C)
Blank	۱۱۳	۹۳,۴
Un-T-Vinyl Ester-3%	۱۴۵	۹۳,۵
T-0.2 ml-Vinyl Ester-3%	۲۸۳	۱۲۴
T-0.4 ml-Vinyl Ester-3%	۲۹۳	۱۳۳
T-0.6 ml-Vinyl Ester-3%	۱۹۰	۱۰۹,۲

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

در رابطه ۱، T درجه حرارت بر حسب کلوین و R ثابت گازها است.

فیلم وینیل استر به همراه آلومینای آمایش نشده و بدون آلومینا به ترتیب دارای نقطه انتقال شیشه‌ای ۹۳,۴ و ۹۳,۵ درجه سانتی‌گراد بوده که اختلاف آن ناچیز می‌باشد. این نتیجه را اینگونه می‌توان تحلیل کرد که ذرات اصلاح‌نشده به دلیل میل به تجمع و تشکیل کلوخه به دلیل سازگاری کم آن با بستر رزینی، برهم‌کنش آن با رزین کم و میل به لغزیدن ذرات بروی یکدیگر در نقطه انتقال شیشه‌ای زیاد می‌باشد. با حضور ذرات با آمایش‌های مختلف مقادیر Tg به ترتیب به ۱۲۴، ۱۰۹ و ۱۳۳ درجه سانتی‌گراد برای نمونه‌های T-0.4ml- و T-0.6ml-Vinyl Ester-3%، T-0.2ml-Vinyl Ester-3% Vinyl Ester-3% افزایش یافته‌اند. دلیل این امر همان‌گونه که قبلاً اشاره شد به افزایش برهم‌کنش بین ذرات و بستر وینیل استر مربوط می‌شود. در این آزمون نیز نمونه T-0.4ml-Vinyl Ester-3% که دارای بالاترین میزان سیلان بر روی سطح خود می‌باشد از بیشترین Tg و بالاترین میزان شبکه‌ای عرضی برخوردار است.

با توجه به شکل ۶، مشاهده می‌شود که نمونه‌های آمایش شده با میزان متوسط سیلان (۰,۴ ml) دارای مدول ذخیره بالاتری در ناحیه شیشه‌ای (قبل از افت مدول و رسیدن به ناحیه بی‌شکل) می‌باشند حتی مدول این نمونه‌ها در ناحیه بی‌شکل نیز از مدول وینیل استر و آلومینای اصلاح نشده بیشتر است. این بدین معناست که با افزایش درصد سیلان تا مقدار ۱,۳۹ درصد روی سطح بواسطه تغییر شیمی ذره و امکان برهم‌کنش بیشتر با بستر پلیمری خواص مکانیکی سیستم ابتدا افزایش و با افزایش میزان سیلان کاهش می‌یابد. با مقایسه مقادیر مربوط به مدول نمونه‌های اصلاح شده می‌توان مشاهده کرد که نمونه T-0.4ml-Vinyl Ester-3% دارای مقدار مدول بالاتری نسبت به نمونه‌های T-0.2ml-Vinyl Ester-1% و T-0.6ml-Vinyl Ester-5% است. همچنین Tg و میزان شبکه‌ای شدن نمونه فیلم‌ها در جدول ۱۱ آمده است. میزان چگالی شبکه‌ای شدن فیلم با توجه به رابطه مربوط به اندازه‌گیری چگالی شبکه‌ای شدن، محاسبه می‌شود [۲۳-۲۶]. میزان مدول ذخیره E' در ناحیه لاستیکی (بعد از Tg) مشخصه‌ای برای میزان چگالی شبکه‌ای شدن فیلم می‌باشد. افزایش در مقدار E' در ناحیه لاستیکی نشان‌دهنده افزایش چگالی شبکه‌ای شدن می‌باشد.

۴- نتیجه گیری

رزین حاوی نانو ذرات و رزین بدون نانو ذرات مشاهده می شود که رزین بدون نانوذرات گرمای واکنش بالاتری از بقیه نمونه ها دارد. نانو ذرات بدلیل انرژی سطحی بالا و شیمی سطحی آن سبب ممانعت در واکنش رزین شده و گرمای واکنش را کاهش می دهد. این کاهش در نمونه رزین حاوی نانو ذرات اصلاح شده بیشتر است. با بررسی گرمای واکنش نمونه حاوی نانو ذرات اصلاح شده می توان گفت گرمای واکنش به دلیل حضور گروه های وینیلی در سطح ذرات و کاهش انرژی سطحی افزایش یافته است. این گرما در نمونه حاوی ۳٪ نانوذرات اصلاح شده به میزان استوکیومتری بیشتر از دیگر نمونه های حاوی نانو ذرات اصلاح شده می باشد.

با بررسی آزمون سایش نمونه ها دیده شده که در رزین حاوی نانوذرات اصلاح نشده، افزایش غلظت نانو ذرات سبب کاهش مقاومت به سایش پوشش می شود. در غلظت ۳ درصد از ذرات آمایش شده، برهم کنش شیمیایی و فیزیکی مناسب ذرات با رزین سبب افزایش مدول و سختی پوشش شده است. همچنین با بررسی مقاومت به اسید رزین وینیل استر حاوی نانو ذرات با آزمون چسبندگی مشاهده شد در رزین وینیل استر حاوی ذرات نانو اصلاح نشده با افزایش غلظت نانو ذرات چسبندگی و پیوستگی پوشش کاهش یافته است. همچنین با بررسی نتایج مربوط به وینیل استر حاوی ذرات اصلاح شده مشاهده شده است که با افزایش بیشتر غلظت تا ۲ درصد وزنی چسبندگی افزایش یافته و با افزایش غلظت بدلیل تجمع ها و کاهش سازگاری کاهش یافته است. این نتایج در نمونه های بعد از غوطه وری در اسید نیز مشاهده شده است. میزان افت چسبندگی و پیوستگی در نمونه حاوی ۳ درصد نانو ذره اصلاح شده با غلظت استوکیومتری کمتر از بقیه نمونه ها بوده است.

در این تحقیق، اصلاح سطحی نانو آلومینا در چهار غلظت مختلف انجام شد و دیگر شرایط واکنش ثابت انتخاب شده است. نتایج مربوط به آنالیز FT-IR نشان داده است که گروه های حاصل از ماده پیونددهنده سیلانی در اثر آمایش سطحی با سطح نانوذرات آلومینا واکنش داده و شیمی سطح آن را تغییر داده است. نتایج حاصل از آنالیز عنصری نشان داده است که در نمونه آلومینای آمایش شده با مقدار استوکیومتری از وینیل سیلان، بازده بالاتری نسبت به دیگر نمونه ها داشته است. با بررسی میزان پراکنش نانو ذرات آمایش شده و آمایش نشده در رزین وینیل استر با روش اندازه گیری میزان کدری، مشاهده شد که نمونه های آمایش شده به میزان استوکیومتری در غلظت های مختلف از نانو آلومینا، عدد ماتی کمتری نسبت به بقیه نمونه ها داشته است. همچنین نتایج به دست آمده از آزمون SEM از سطح شکست نمونه ها نشان دهنده این است در نمونه ذرات اصلاح شده با ۰,۴ میلی لیتر وینیل سیلان سطح شکست رفتار الاستیک بهتری از خود نشان داده است. با بررسی خواص دینامیکی حرارتی نمونه پوشش های حاوی نانو ذرات اصلاح شده و اصلاح نشده می توان گفت نمونه پوشش حاوی ذرات اصلاح شده به میزان استوکیومتری دارای مدول ذخیره بالاتر و نیز دمای انتقال شیشه ای بالاتری از دیگر نمونه ها دارد. این نتیجه نیز در تایید دیگر آزمون ها بیانگر افزایش برهم کنش شیمیایی ذرات با ماتریس رزینی می باشد. همچنین نمونه رزین وینیل استر حاوی نانو ذرات اصلاح نشده به دلیل برهم کنش ضعیف ذرات اصلاح نشده با بستر رزینی دارای مدول ذخیره پایین که این کاهش در محدوده دمایی ۲۵۰-۲۰۰ درجه سانتی گراد به صورت بارز مشاهده شده است. با بررسی میزان پخت

۵- مراجع

1. T. Jesionowski, A. Krysztafkiewicz, Influence of silane coupling agents on surface properties of precipitated silicas. *Appl. Surf. Sci.* 172(2001), 18-32.
2. T. Jesionowski, A. Krysztafkiewicz, Preparation of the hydrophilic/hydrophobic silica particles. *Colloid Surf. A.* 207(2002), 58-49.
3. M. Rostami, S. Rasouli, B. Ramezanzadeh, A. Askari. Electrochemical investigation of the properties of Co doped ZnO nanoparticle as a corrosion inhibitive pigment for modifying corrosion resistance of the epoxy coating. *Corros. Sci.* 88 (2014)387-399.
4. M. J. Palimi, M. Rostami, M. Mahdavian, B. Ramezanzadeh. Surface modification of Fe₂O₃ nanoparticles with 3-aminopropyltrimethoxysilane (APTMS): An attempt to investigate surface treatment on surface chemistry and mechanical properties of polyurethane/Fe₂O₃ nanocomposites. *Appl. Surf. Sci.* 320 (2014) 60-72.
5. M. Q. R. Zhang, M. Z. Rong, S. L. Yu, B. Wetzal, K. Friedrich, Effect of particle surface treatment on the tribological performance of epoxy based nanocomposites. *Wear.* 253(2002), 1086-1093.
6. Sh. Soroushnia, S. Bastani, M. Mohseni Bozorgi, M. Rostami. Surface properties and surface patterning of UV-curable coating using perfluorosilane- nano silica. *Prog. Org. Coat.* 85 (2015) 31-37.
7. Y. Sun, Z. Zhang, C. Wong, Study on mono-dispersed nano-size silica by surface modification for underfill applications. *J. Colloid Interface Sci.* 292(2005), 436-444.
8. S. Sepur, N. Kunze, B. Werner, H. Schmidt, UV curable hard coatings on plastics. *Thin Solid Films.* 351(1999), 216-219.
9. M. J. Palimi, M. Rostami, M. Mahdavian, B. Ramezanzadeh. Surface modification of Cr₂O₃ nanoparticles with 3-amino propyltrimethoxy silane (APTMS). Part 1: Studying the mechanical properties of polyurethane/Cr₂O₃ nanocomposites. *Prog. Org. Coatings.* 77(2014), 1663-1673.
10. F. Bauer, H. Ernst, U. Decker, M. Findeisen, H. J. Gläsel, H

- .Langguth, E. Hartmann, R. Mehnert, C. Peuker, Preparation of scratch and abrasion resistant polymeric nanocomposites by monomer grafting onto nanoparticles, FTIR and multi-nuclear NMR spectroscopy to the characterization of methacryl grafting. *Macromol. Chem. Phys.* 201(2000), 2654-2659.
11. W. Zou, J. Peng, Y. Yang, L. Zhang, B. Liao, F. Xiao, Effect of nano-SiO₂ on the performance of poly (MMA/BA/MAA)/EP. *Mater. Lett.* 61(2007), 725-729.
 12. M. M. Jalili, S. Moradian, H. Dastmalchian, A. Karbasi, Investigating the variations in properties of 2-pack polyurethane clear coat through separate incorporation of hydrophilic and hydrophobic nano-silica. *Prog. Org. Coating.* 59(2007), 81-87.
 13. A. Krysztalkiewicz, B. Rager, Hydrated silicas modified by nonsilane pro-adhesion compounds. *J. Adhes. Sci. Technol.* 13(1999), 393-415.
 14. W. Posthumus, UV-curable acrylate metal oxide nanocomposite coatings. Technische Universiteit Eindhoven. 2004.
 15. S. Sun, C. Li, L. Zhang, H.L. Du, J.S. Burnell-Gray, Effects of surface modification of fumed silica on interfacial structures and mechanical properties of poly (vinyl chloride) composites. *Eur. Polym. J.* 42(2006), 1643-1652.
 16. M. Iijima, M. Tsukada, H. Kamiya, Effect of particle size on surface modification of silica nanoparticles by using silane coupling agents and their dispersion stability in methylethylketone. *J. Colloid Interface Sci.* 307(2007), 418-424.
 17. M. Rostami, M. Mohseni, Z. Ranjbar, Investigating the effect of pH on the surface chemistry of an amino silane treated nano silica. *Pigment Resin Tech.* 40(2011), 363-373.
 18. D. Işın, N. Kayaman-Apohan, A. Güngör, Preparation and characterization of UV-curable epoxy/silica nanocomposite coatings. *Prog. Org. Coating.* 65(2009), 477-483.
 19. X. Liu, S. Zhao, Measurement of the condensation temperature of nanosilica powder organically modified by a silane coupling agent and its effect evaluation. *J. Appl. Polym. Sci.* 108(2008), 3038-3045.
 20. M. I. Mrkoci, (2001), Influence of silica surface characteristics on elastomer reinforcement. M.Sc. thesis, Queen's University Kingston, Ontario Canada. 2001.
 21. S. Debnath, S. L. Wunder, J. I. McCool, J. R. Baran, Silane treatment effects on glass/resin interfacial shear strengths. *Dent. Mater.* 19(2003), 441-448.
 22. J. Gilberts, AHA. Tinnemans, MP. Hogerheide, TPM. Koster, UV curable hard transparent hybrid coating materials on polycarbonate prepared by the sol-gel method. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 11(1998), 153-159.
 23. M. Rostami, Z. Ranjbar, M. Mohseni, Investigating the interfacial interaction of different aminosilane treated nano silicas with a polyurethane coating. *Appl. Surf. Sci.* 257(2010), 899-904.
 24. M. Xanthos, functional Fillers for Plastics. Copyright © 2005 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co KGaA ISBN 3-527-31054-1
 25. S. Kang, S.I. Hong, C.R. Choe, M. Park, S. Rim, J. Kim, Preparation and characterization of epoxy composites filled with functionalized nanosilica particles obtained via sol-gel process. *Polymer.* 42(2003), 879-887.
 26. Q. long ji, m. qiu zhang*, m. zhi rong, b. Wetzel, k. Friedrich, Tribological properties of surface modified nano-alumina/epoxy composites. *J. Mater. Sci.* 39 (2004) 6487 – 6493.