

# کاربرد ترکیبات سیلانی برای بهبود چسبندگی پوشش الاستومر سیلیکونی روی آستر اپوکسی

## Application of Silane Compounds for Improving Adhesion of a Silicone Elastomer Top Coat to an Epoxy Primer

مالک تارلی<sup>۱</sup>، مسعود اسفنده<sup>۲\*</sup>، مجتبی میرعابدینی<sup>۱</sup>، شهلا پاژکی فرد<sup>۱</sup>  
تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده فرایند، ۱- گروه رنگ و روکشهای سطح،

۲- گروه کامپوزیت و چسب، صندوق پستی ۱۴۹۶۵/۱۱۵

دریافت: ۸۴/۲/۲۸، پذیرش: ۸۴/۷/۲۶

### چکیده

پوششهای الاستومری سیلیکونی به عنوان پوششهای خزه رها ساز، جایگزین مناسبی برای پوششهای ضدخزه خود صیقل شونده بر پایه قلع هستند که با وضع قوانین زیست محیطی مبنی بر ممنوعیت استفاده از قلع در این پوششها و داشتن ویژگیهایی از قبیل انرژی سطحی و مدول کشسان کم و انعطاف پذیری زیاد در زنجیر پلیمری مورد توجه قرار گرفته اند. از نقاط ضعف پوششهای سیلیکونی چسبندگی ضعیف آنها به لایه آستر است. در این کار پژوهشی با تهیه و اعمال لایه میانی بر پایه مخلوط سیلانهای مختلف با سیلیکون - اپوکسی، چسبندگی لایه خزه رها ساز سیلیکونی روی لایه ضد خوردگی اپوکسی بهبود یافته است. بدین منظور از سیلانهای آلی مختلفی استفاده شد و استحکام چسبندگی در فصل مشترک دو لایه با استفاده از آزمون Pull-off اندازه گیری شد. نتایج نشان می دهد که استفاده از آمینوسیلان A-۱۱۷۰ در مخلوط ۵۰/۵۰ رزین اپوکسی - رزین سیلیکون نسبت به نمونه بدون سیلان استحکام چسبندگی را حدود ۶۵ درصد افزایش می دهد. نتایج تصاویر میکروسکوپ الکترونی بیانگر سازگاری بهتر اجزای مخلوط حاوی سیلان در فصل مشترک لایه هاست. مطالعات طیف نمای FTIR-ATR نیز مؤید وجود برخی برهمکنشها بین گروههای قطبی در مخلوط است.

### واژه های کلیدی

پوشش، الاستومرهای سیلیکونی،  
اپوکسی، سیلان،  
چسبندگی

### مقدمه

پوششهای ضدخزه، پوششهای خودصیقل شونده حاوی تری بوتیل قلع اکسید است. به دلیل مشکلات زیست محیطی ناشی از وجود قلع و مواد زیست کش مشابه در این نوع پوششها، سازمان بین المللی دریایی (International Marine Organization, IMO)

نشست و رشد خزه روی بدنه شناورهای دریایی باعث بروز مشکلاتی از قبیل افزایش مصرف سوخت و کاهش سرعت شناور می شود [۱]. برای مقابله با این مشکل راهکارهای مختلفی وجود دارد که متداولترین آن اعمال پوشش روی بدنه شناور است. در حال حاضر پرمصرفترین

### Key Words

coating, silicone elastomers,  
epoxy, silane,  
adhesion

\* مسئول مکاتبات، پیام نگار: m.esfandeh@ippi.ac.ir

نوع ترکیبات به سرعت آبکافت گروههای آلکوکسی بستگی دارد که تابع عوامل متعددی از قبیل pH محیط، اندازه و نوع گروه آلکوکسی، همچنین اندازه و نوع گروه عاملی آلی است [۱۳، ۱۴]. ترکیب آلی سیلان دار را می توان به سه روش برای بهبود چسبندگی بکار برد:

- ۱- به شکل محلول در یک حلال روی سطح مورد نظر اعمال شود. از معایب این روش می توان به بالا بودن مقدار مواد فرار در آنها اشاره کرد.
- ۲- به عنوان ماده افزودنی حین ساخت به فرمولبندی آستر اضافه شود. از جمله معایب این روش امکان واکنش دهی سیلان با اجزای بکار رفته در فرمولبندی آستر مانند رنگدانه ها و حلال طی انبارداری است.
- ۳- به عنوان جزء دوم در هنگام اعمال آستر میانی به آن اضافه شود. هدف از این کار پژوهشی بهبود چسبندگی لایه نهایی سیلیکونی خزه رها ساز به زیربند ضد خوردگی اپوکسی در سامانه پوششی دریایی است که این کار با تهیه و اعمال آستر میانی بر پایه مخلوط سیلان، سیلیکون و اپوکسی انجام شده است. با توجه به معایب ذکر شده در روشهای اول و دوم در خصوص نحوه بکارگیری سیلان، در این پژوهش از روش سوم استفاده شده است.

## تجربی

### مواد

در این پژوهش، از نمونه پوشش الاستومر سیلیکونی تهیه شده از رزین RTV-۴۵۱۱ محصول شرکت Wacker آلمان به عنوان لایه رویه و آستر اپوکسی دو جزئی با نام تجاری EP-۶۶۲ تهیه شده از شرکت رنگسازی هاویلوکس ایران به عنوان آستر ضد خوردگی استفاده شد. برای تهیه لایه میانی یا لایه بهبود دهنده چسبندگی از ترکیبات آلی سیلان دار با نامهای شیمیایی بیس [۷- (تری متوکسی سیلیل) پروپیل] آمین با نام تجاری Silquest A-۱۷۰-N، (۲- آمینواتیل) - ۷ - آمینوپروپیل متیل دی متوکسی سیلان با نام تجاری Silquest A-۲۱۲۰، ۷ - آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان با نام تجاری Silquest A-۱۱۰۰، بیس [۷- گلیسیدیل اکسی پروپیل تری متوکسی سیلان با نام تجاری Silquest A-۱۸۷، وینیل تری متوکسی سیلان با نام تجاری Silquest A-۱۷۱ تهیه شده از شرکت Osi Specialties سوئیس، عامل رها ساز ALRO ۰ ۱۵۳ S تهیه شده از شرکت Kluber Chemi آلمان و مخلوط حلالهای آروماتیک با نام تجاری T-۷۳۹ تهیه شده از شرکت رنگسازی هاویلوکس برای ایجاد گرانیروی مناسب به منظور اعمال آستر استفاده شد. از صفحات آلومینیومی (آلیاژ نوع ۱۰۵۰) به عنوان زیربند و برای آماده سازی شیمیایی سطح آن از سدیم هیدروکسید به شکل دانه و نیتریک اسید ۶۵ درصد

استفاده از آنها را از ابتدای سال ۲۰۰۳ میلادی روی شناورهای با طول کمتر از ۲۵ m و از ابتدای سال ۲۰۰۸ به طور کل ممنوع کرده است [۲، ۳]. یکی از پوششهای توصیه شده برای جایگزینی این نوع سامانه ها، پوششهای الاستومری سیلیکونی است. استفاده از این پوششها به عنوان پوشش خزه رها ساز اولین بار در سال ۱۹۷۲ به ثبت رسید [۴]. خاصیت نجسب بودن پوششهای سیلیکونی در برابر خزه ها که مزیت اصلی این نوع پوششها محسوب می شود، موجب چسبندگی ضعیف آنها به آستر یا لایه زیر می شود [۵]. با توجه به این که چسبندگی ضعیف در سامانه پوششی منجر به کاهش کارایی و طول عمر مفید آن می شود، دستیابی به چسبندگی ایده ال در بین لایه های مختلف در سامانه پوششی امری بسیار ضروری است. تاکنون پژوهشهای زیادی برای بهبود چسبندگی پوششهای سیلیکونی روی زیربند انجام شده و روشهای مختلفی به طور عمده با استفاده از لایه میانی ارائه شده است [۶-۹].

برای بهبود چسبندگی پوششهای سیلیکونی روی پلی یورتان، از مخلوط پلی دی متیل سیلوکسان با کوپلیمر دو عاملی پلی دی متیل سیلوکسان - پلی بوتادی ان با انتهای هیدروکسی به عنوان بهبود دهنده چسبندگی استفاده شده است [۷]. نتایج پژوهشها نشان می دهد که آماده سازی سطح فیلم پلی پروپیلن به روش تخلیه هاله (corona discharge)، روش مناسبی برای افزایش چسبندگی پوششهای سیلیکونی بر سطح فیلم پلی پروپیلن است [۸]. استفاده از نوعی خمیر سیلیکونی شبکه ای شونده هم به عنوان آستر برای پوششهای الاستومری سیلیکونی قابل پخت در دمای معمولی پیشنهاد شده است [۴]. آستری متشکل از آمینوسیلان، پلی اولفین کلردار شده و الاستومر سیلیکونی پخت شونده در دمای معمولی برای بهبود چسبندگی پوششهای الاستومری سیلیکونی خزه رها ساز قابل پخت در دمای معمولی استفاده شده و کارایی مناسبی داشته است [۵]. الاستومرهای مختلفی مانند پلی یورتانها، لاستیکهای طبیعی، کلروپرن، نئوپرن یا لاستیک بوتیرال - سیلیکون [۹] و لاستیک سیلیکونی حاوی آمینوسیلان [۱۰] نیز برای بهبود چسبندگی پوششهای سیلیکونی استفاده شده است. مخلوطی از پلی اتیلن کلردار شده با آمینوسیلان و پلی دی متیل سیلوکسان پخت شونده در دمای معمولی نیز برای این منظور بکار گرفته شده است [۱۱]. از جمله دستاوردهای مهم در سالهای اخیر می توان به استفاده از Silgan J ۵۰۱ که ترکیبی از سیالی سیلیکونی و آستر اپوکسی است به عنوان لایه بهبود دهنده چسبندگی در پوششهای سیلیکونی خزه رها ساز اشاره کرد [۱۲].

غالباً از ترکیبات آلی سیلان دار یا مواد جفت کننده سیلانی با فرمول عمومی  $R-Si(OR)_{3-n}$  که R گروهی با یک استخلاف آلی واکنش پذیر و  $OR'$  گروه آلکوکسی قابل آبکافت شدن است، برای بهبود چسبندگی پوششهای آلی بر زیربندهای فلزی استفاده می شود. واکنش پذیری این

لایه ای از فرمولبندی تهیه شده به ضخامت فیلم تر  $30 \mu$  روی لایه ضد خوردگی اپوکسی اعمال شد، پس از  $24 \text{ h}$  لایه ای از پوشش الاستومر سیلیکونی خزه رها ساز به ضخامت  $120 \mu$  روی لایه بهبود دهنده چسبندگی اعمال شد. بعد از خشک شدن این لایه در شرایط محیط (دمای  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  و رطوبت نسبی  $54\%$  درصد) به مدت یک هفته، آزمونهای مورد نظر روی پوشش تهیه شده انجام شد.

### آزمون چسبندگی Pull-off

آزمون Pull-off طبق استاندارد ASTM D4541 روی نمونه های پوششی تهیه شده انجام گرفت. برای هر نمونه آزمون هفت مرتبه تکرار شد. مقدار استحکام چسبندگی بر حسب  $\text{kN/m}^2$  اندازه گیری و نتایج با یکدیگر مقایسه شد.

### تهیه نمونه برای میکروسکوپ الکترون پویشی

به منظور تهیه نمونه برای میکروسکوپ الکترون پویشی، ابتدا روی قالب پلاستیکی عامل رها ساز ALRO 0 153S افشانه شد، سپس آستر اپوکسی درون قالب ریخته شد. پس از گذشت حداقل سه روز، لایه میانی و پس از  $24 \text{ h}$  لایه سیلیکونی روی لایه میانی اعمال و نمونه به مدت یک هفته درون قالب خشک شد. سپس، نمونه از سطح قالب جدا شد و داخل نیتروژن مایع قرار گرفت، پس از شکستن از مقطع عرضی تصاویر SEM از نمونه هایی که بیشترین استحکام چسبندگی را در آزمون Pull-off نشان داده اند، برداشت شد.

### تهیه نمونه برای طیف نمایی FTIR-ATR

برای تعیین ساختار شیمیایی سطح در لایه های آستر، میانی و رویه از طیف نمایی FTIR-ATR استفاده شد. بدین منظور از هر یک از لایه های مورد نظر فیلمی تهیه و پس از خشک شدن کامل طیف سطحی آنها برداشت شد.

## نتایج و بحث

### نتایج آزمون چسبندگی

نتایج بدست آمده از آزمون Pull-off در جدول ۲ نشان داده شده است. بر اساس این نتایج استحکام چسبندگی در نمونه بدون سیلان معادل  $739 \text{ kN/m}^2$  بوده است. به طور کلی استفاده از ترکیبات آلی سیلان دار باعث افزایش استحکام چسبندگی در نسبت های مختلف اپوکسی - سیلیکون می شود. ولی، این افزایش تابع نوع سیلان و نسبت اپوکسی -

نوع آزمایشگاهی محصول شرکت Merck آلمان استفاده شد.

### دستگاهها

در این پژوهش، دستگاه آزمون چسبندگی Pull-off مدل ۵۲۵ ساخت شرکت Erichsen آلمان، طیف سنج FTIR-ATR مدل IFS ۴۸۴ ساخت Bruker آلمان، میکروسکوپ الکترون پویشی (SEM) مدل S ۳۶۰ ساخت شرکت Cambridge Instruments انگلستان، دستگاه اندازه گیری ژل ساخت شرکت J. Coudenhove and hubner و فیلم کش میله ای مدل ۳۵۲ ساخت شرکت Erichsen آلمان برای اعمال لایه بهبود دهنده چسبندگی بکار گرفته شد.

### روشها

#### آماده سازی زیربند آلومینیمی

صفحات آلومینیمی با ابعاد  $10 \times 7/5 \text{ cm}^2$  برش داده شد و برای آماده سازی به روش شیمیایی، ابتدا با آب و پاک کننده، سپس با استون شستشو شدند. این صفحات پس از خشک شدن در دمای محیط، برای حکاکی قلیایی به مدت  $3 \text{ min}$  در محلول  $5\%$  سدیم هیدروکسید در دمای  $50^\circ\text{C}$  و پس از شستشو با آب مقطر، برای برداشت لایه رسوبی ایجاد شده به مدت  $1 \text{ min}$  در محلول  $50\%$  حجمی نیتریک اسید قرار داده شدند. پس از شستشوی مجدد با آب مقطر، صفحات مورد نظر  $1 \text{ h}$  در آن با دمای  $50^\circ\text{C}$  به طور کامل خشک شدند.

#### تهیه و اعمال آستری ضد خوردگی اپوکسی

ابتدا اجزای رزینی و سخت کننده به نسبت وزنی  $5$  به  $5$  با یکدیگر مخلوط شده، سپس حلال T-739 به مقدار  $20\%$  درصد وزنی به کل نمونه اضافه شد. پس از اختلاط کامل، لایه اپوکسی ضد خوردگی با ضخامت تقریبی  $100 \text{ m}$  به کمک قلم مو روی صفحات آلومینیمی آماده سازی شده اعمال شد.

#### تهیه و اعمال آستری بهبود دهنده چسبندگی

برای تهیه لایه بهبود دهنده چسبندگی، اپوکسی EP-662 و رزین سیلیکون RTV-4511 در نسبت های مختلف همراه با درصدی از ترکیب آلی سیلان دار مورد نظر با یکدیگر مخلوط شدند. بدین منظور ابتدا رزین سیلیکون RTV-4511 به نسبت  $95$  به  $5$  با سخت کننده مخلوط شد، اپوکسی EP-662 نیز به نسبت  $5$  به  $1$  با سخت کننده جداگانه مخلوط شد. سپس، مخلوطی با نسبت های مختلف از اپوکسی، سیلیکون و درصدی از انواع سیلانها تهیه شد. فرمولبندی های مختلف لایه بهبود دهنده چسبندگی در جدول ۱ آورده شده است. با استفاده از فیلم کش میله ای،

سیلیکون است.

بیشترین مقدار استحکام چسبندگی مربوط به استفاده از ۱ درصد آمینوسیلان A-۱۱۷۰ در مخلوط اپوکسی - سیلیکون است. این بهبود چسبندگی با افزایش درصد اپوکسی بیشتر شده، در نسبت ۵۰ درصد به بیشترین مقدار (۲۰۹۷ kN/m<sup>2</sup>) افزایش می یابد که معادل ۶۵ درصد بهبود در چسبندگی نسبت به نمونه بدون سیلان است. جدا شدگی در این چسبندگی از نوع همچسبی (cohesive) است (شکل ۱ الف). نتایج

آزمون ژل سنجی نشان می دهد که زمان ژل شدن نمونه های بدون سیلان حدود ۵ h است. استفاده از سیلان در فرمولبندی زمان ژل شدن را کاهش می دهد به طوری که زمان ژل شدن برای فرمولبندی های دارای آمینوسیلان، وینیل سیلان و اپوکسی سیلان به ترتیب برابر ۳-۵، ۱۷۷ و ۱۵۰ min است. با توجه به نتایج حاصل بنظر می رسد با کاهش زمان ژل شدن، امکان جدا شدن فاز اپوکسی از سیلیکون در لایه میانی کاهش یافته، از این راه امکان برقراری برهمکنش بین اپوکسی موجود در این

جدول ۱ فرمولبندی های مختلف برای تهیه لایه میانی بهبود دهنده چسبندگی.

فرمولبندی	سیلیکون - اپوکسی (درصد وزنی)*	سیلان مصرفی به مقدار ۱ درصد	نوع گروه عاملی آلی در سیلان مصرفی	نوع و تعداد گروه آلوکسی در یک مولکول ترکیب آلی سیلان دار
۱	۱۰/۹۰	A-۱۱۷۰	آمین نوع دوم	شش گروه متوکسی
۲	۲۰/۸۰			
۳	۳۰/۷۰			
۴	۵۰/۵۰			
۵	۱۰/۹۰	A-۱۱۰۰	آمین نوع اول	سه گروه اتوکسی
۶	۲۰/۸۰			
۷	۳۰/۷۰			
۸	۵۰/۵۰			
۹	۱۰/۹۰	A-۲۱۲۰	آمین نوع اول و دوم	دو گروه متوکسی
۱۰	۲۰/۸۰			
۱۱	۳۰/۷۰			
۱۲	۵۰/۵۰			
۱۳	۱۰/۹۰	A-۱۸۷	اپوکسی	سه گروه متوکسی
۱۴	۲۰/۸۰			
۱۵	۳۰/۷۰			
۱۶	۵۰/۵۰			
۱۷	۱۰/۹۰	A-۱۷۱	وینیلی	سه گروه متوکسی
۱۸	۲۰/۸۰			
۱۹	۳۰/۷۰			
۲۰	۵۰/۵۰			
۲۱	۱۰/۹۰	بدون سیلان	_____	_____
۲۲	۲۰/۸۰			
۲۳	۳۰/۷۰			
۲۴	۵۰/۵۰			

\* منظور نسبت وزنی اپوکسی EP-۶۶۲ به سیلیکون RTV-۴۵۱۱ است.

۱۸۷-A با گروه عاملی اپوکسی، تغییرات چسبندگی در نسبت‌های مختلف اپوکسی نتایج متفاوتی داشته و روند مشخصی را نشان نداده است. افزایش استحکام چسبندگی با این نوع سیلان در نسبت ۱۰ درصد اپوکسی متفاوت از بقیه نمونه‌ها بوده است.

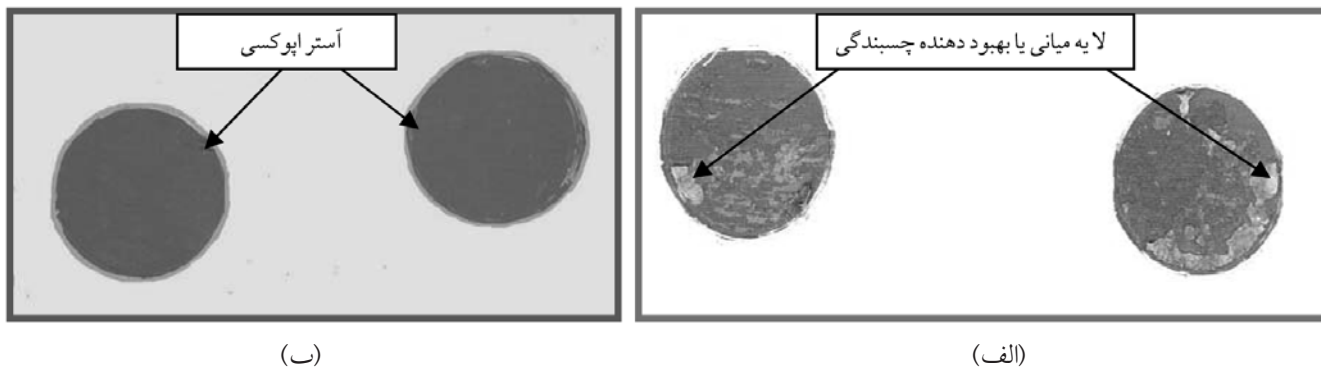
همچنین، مقایسه استحکام چسبندگی در درصدهای مختلف اپوکسی نشان می‌دهد که با افزایش درصد اپوکسی، استحکام چسبندگی لایه بهبود دهنده به آستر بیشتر می‌شود. دلیل این امر، سازگاری بیشتر دو

لایه و آستر اپوکسی افزایش یافته، چسبندگی بهبود می‌یابد. مقایسه نتایج جدول ۲ نشان می‌دهد استفاده از وینیل سیلان A-۱۷۱ نیز نسبت به نمونه‌های بدون سیلان، مقدار چسبندگی را افزایش داده، اما مقدار افزایش نسبت به آمینوسیلانها کمتر است. جدا شدگی در همه نمونه‌ها، در فصل مشترک بین لایه ضد خوردگی اپوکسی و لایه بهبود دهنده چسبندگی رخ داده است، یعنی جداشدگی از نوع چسبندگی (adhesive) بوده است (شکل ۱ ب). هنگام استفاده از اپوکسی سیلان

جدول ۲ نتایج آزمون Pull-of و نوع جداشدگی دالی (dolly).

نوع جداشدگی (%) (A/C)	استحکام چسبندگی (kN/m <sup>2</sup> ) میانگین انحراف معیار		نوع ترکیب آلی سیلان دار	فرمولبندی
۱۰۰ A*	۱۰۹	۶۸۹	A-۱۱۷۰	۱
۱۰۰ A	۱۸۸	۱۷۲۸		۲
۵۰ A	۱۶۹	۱۹۲۵		۳
۱۰۰ C*	۲۰۱	۲۰۹۷		۴
۱۰۰ A	۷۷	۱۰۶۸	A-۱۱۰۰	۵
۱۰۰ C	۱۹۶	۱۶۵۵		۶
۱۰۰ C	۹۴	۱۴۸۲		۷
۱۰۰ C	۱۸۸	۱۹۳۰		۸
۶۰ C	۱۴۶	۱۶۶۱	A-۲۱۲۰	۹
۸۰ C	۹۵	۱۶۱۷		۱۰
۱۰۰ C	۱۵۶	۱۷۴۹		۱۱
۱۰۰ C	۱۷۶	۱۵۷۴		۱۲
۱۰۰ A	۱۴۴	۸۹۶	A-۱۸۷	۱۳
۱۰۰ A	۲۳۱	۹۳۰		۱۴
۱۰۰ A	۱۵۴	۱۳۱۰		۱۵
۱۰۰ A	۱۷۲	۱۲۰۶		۱۶
۷۰ A	۲۲۴	۱۵۸۶	A-۱۷۱	۱۷
۱۰۰ A	۱۵۴	۱۱۳۷		۱۸
۸۰ A	۲۴۰	۱۶۵۱		۱۹
۱۰۰ A	۷۲	۱۴۱۳		۲۰
۱۰۰ A	۲۳۱	۵۸۶	بدون سیلان	۲۱
۱۰۰ A	۱۲۱	۶۸۹		۲۲
۱۰۰ A	۱۴۵	۶۷۰		۲۳
۱۰۰ A	۱۸۸	۹۷		۲۴

A\* و C به ترتیب اختصار واژه‌های چسبندگی (adhesive) و همچسبی (cohesive) هستند.



شکل ۱ نحوه شکست نمونه ها: (الف) شکست در لایه و (ب) شکست بین لایه ای.



روی آستر اپوکسی است. این موضوع نشان می دهد که پوشش از نظر چسبندگی و خواص سطحی همانند پوشش حاوی فقط سیلیکون رفتار می کند و در نتیجه دو فاز به راحتی از همدیگر جدا می شوند، یعنی در تماس مستقیم با لایه زیری سیلیکون است.

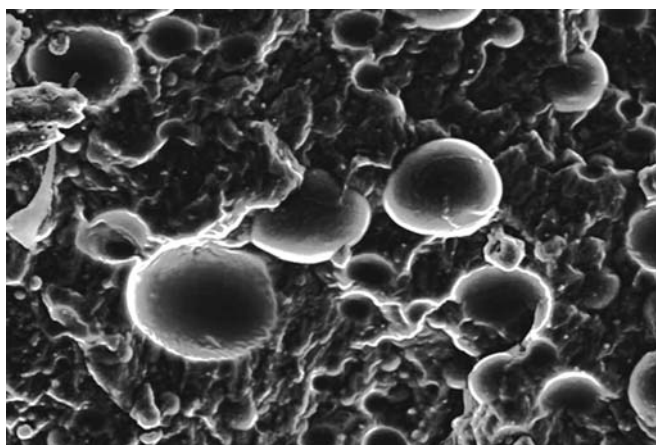
مقایسه و بررسی تصاویر SEM نمونه های بدون سیلان و سیلان دار نشان می دهد که هنگام استفاده از آمینوسیلان به عنوان جفت کننده، سازگاری بین دو فاز سیلیکون و اپوکسی بهبود می یابد (شکل ۳). چون سیلان استفاده شده، زمان ژل شدن سیلیکون را کاهش می دهد و با پخت سریع، مانع از این می شود که زنجیرهای اپوکسی بتوانند از داخل زنجیرهای سیلیکون خارج شوند، به عبارتی نوعی درگیری مکانیکی بین زنجیرهای اپوکسی و سیلیکون بوجود می آید. در این حالت چون لایه میانی که در تماس مستقیم با آستر اپوکسی است، علاوه بر

لایه آستر اپوکسی و لایه میانی حاوی اپوکسی است که با افزایش درصد اپوکسی مقدار برهمکنشهای دو لایه با هم بیشتر می شود، در نتیجه چسبندگی افزایش می یابد. در نمونه های بدون سیلان به دلیل پخش شدن فاز اپوکسی داخل سیلیکون، امکان برهمکنش بین لایه اپوکسی زیری و اپوکسی موجود در لایه میانی وجود ندارد. بنابراین، استحکام چسبندگی بدست آمده بسیار کم است. مقایسه نحوه شکست در نمونه های حاصل از بکار بردن سیلانهایی که زمان ژل شدن را کاهش می دهند (مانند آمینو سیلانها) با نمونه هایی که اثری در زمان ژل شدن ندارند (مانند اپوکسی سیلانها)، می تواند تأییدی بر این موضوع باشد. برای فرمولبندیهای ۱ تا ۴ در مقادیر ۱۰ و ۲۰ درصد اپوکسی جداشدگی از فصل مشترک دو لایه مشاهده شده است، ولی در نسبت ۳۰ درصد اپوکسی مقدار جداشدگی از لایه بهبود دهنده چسبندگی ۵۰ درصد بود. برای نسبت ۵۰ درصد اپوکسی، کل جداشدگی مربوط به لایه بهبود دهنده چسبندگی بوده است.

### نتایج آزمون SEM

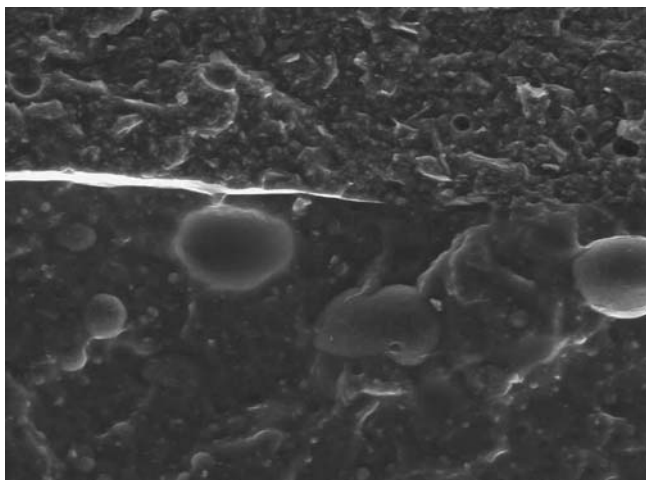
برای بررسی شکل شناسی لایه ها در سطح مشترک، همچنین بررسی مقدار نفوذ دو لایه در فصل مشترک در مقیاس میکروسکوپی، در نمونه هایی که بیشترین استحکام چسبندگی را داشتند با سیلان و بدون سیلان، از میکروسکوپ الکترون پویشی استفاده شده است. تصاویر حاصل از انجام این آزمون روی نمونه هایی که با مصرف سیلان استحکام چسبندگی زیادی را نشان داده اند، در شکل های ۲ تا ۴ آمده است.

بررسی تصاویر SEM مخلوط ۵۰/۵۰ اپوکسی - سیلیکون نشان می دهد که دو فاز اپوکسی و سیلیکون بدون وجود سیلان سازگار نیستند (شکل ۲) و فاز اپوکسی داخل سیلیکون پخش می شود. در این حالت چسبندگی بسیار ضعیف و معادل پوشش سیلیکونی بدون سیلان

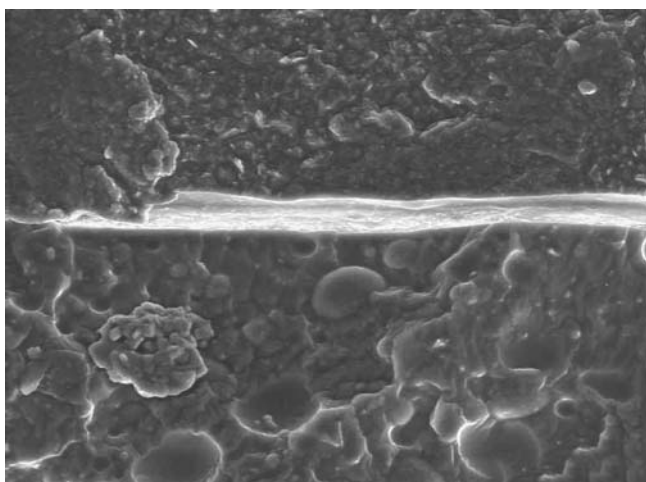


شکل ۲ تصویر SEM از مقطع عرضی مخلوط ۵۰/۵۰ اپوکسی - سیلیکون، بدون سیلان که عدم اختلاط اپوکسی با سیلیکون را نشان می دهد، با بزرگنمایی ۵۰۰.





(الف)

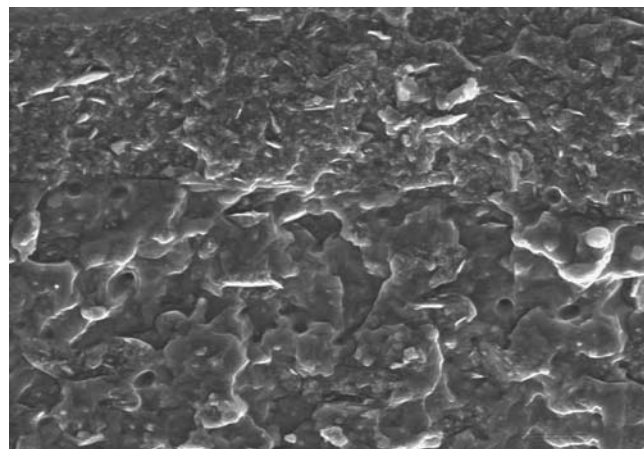


(ب)

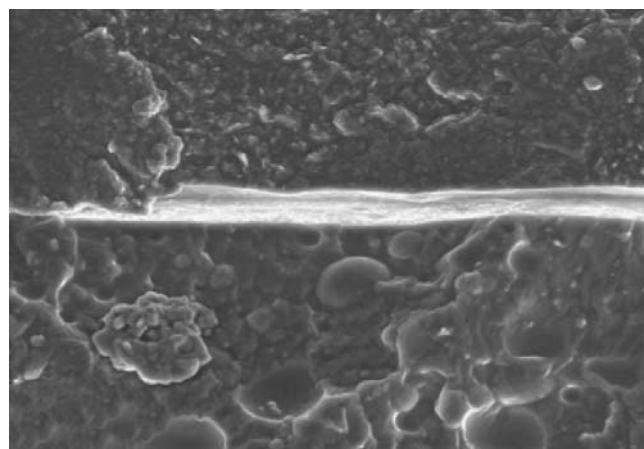
شکل ۴ تصاویر SEM مخلوط ۵۰/۵۰ وزنی اپوکسی - سیلیکون: (الف) حاوی ۱ درصد اپوکسی سیلان A-۱۸۷ و (ب) بدون سیلان با بزرگمایی ۵۰۰.

#### نتایج طیف‌نمایی FTIR-ATR

برای بررسی امکان وجود برهمکنش بین سیلان، اپوکسی و سیلیکون از سطح نمونه‌هایی که بیشترین استحکام چسبندگی را داشتند، با استفاده از دستگاه FTIR-ATR طیف زیر قرمز برداشت شد. طیفهای مربوط در شکلهای ۵ تا ۷ نشان داده شده است. با وجود احتمال بودن برهمکنش بین سیلان، اپوکسی و سیلیکون بررسی طیفهای حاصل مؤید این امر نیست که شاید به دلیل کم بودن درصد سیلان در مخلوط و در نتیجه عدم امکان تشخیص با دستگاه FTIR-ATR باشد. شکل ۵ طیف FTIR-ATR از سطح لایه ۵۰/۵۰ وزنی اپوکسی - سیلیکون بدون سیلان، شکل ۶ طیف FTIR-ATR از سطح لایه ۵۰/۵۰ وزنی اپوکسی -



(الف)



(ب)

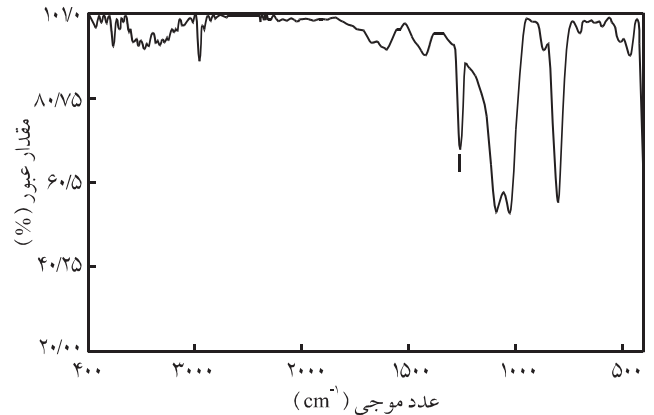
شکل ۳ تصاویر SEM از فصل مشترک لایه میانی (۵۰/۵۰ وزنی اپوکسی - سیلیکون): (الف) حاوی ۱ درصد آمینو سیلان A-۱۱۷۰ و (ب) بدون سیلان با بزرگمایی ۵۰۰.

زنجرهای سیلیکونی زنجرهای اپوکسی نیز دارد، چسبندگی در فصل مشترک بهبود یافته است. احتمال این که سیلان بتواند با خواص دوگانه (آلی - معدنی) اتصال بین دولایه ایجاد کند، وجود دارد. ولی این عمل مستلزم این است که سیلان بتواند به سطح مشترک بین دو لایه مهاجرت کند. همچنین، بررسی ناحیه بین دو لایه در نمونه‌های سیلان دار و بدون سیلان نشان می‌دهد که در نمونه‌های سیلان دار دو لایه در فصل مشترک در همدیگر نفوذ کرده‌اند، مرز بین دولایه جدا از هم نیستند، ولی در نمونه‌های بدون سیلان این ناحیه کاملاً مشخص و جدا از همدیگر هستند. مقایسه و بررسی تصاویر SEM نمونه‌های بدون سیلان و نمونه‌های حاوی یک درصد اپوکسی سیلان (شکل ۴) نیز تأییدی دیگر بر مطالب گفته شده است.

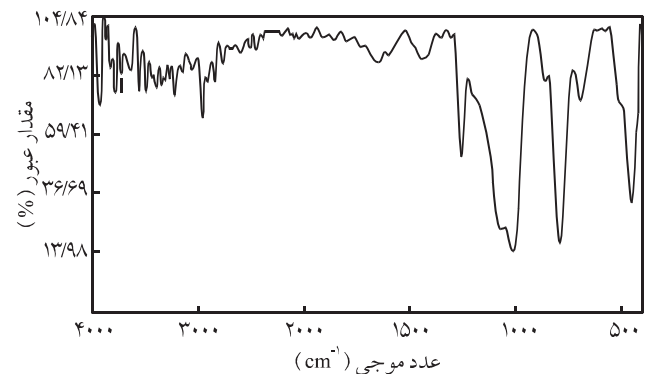
وجود دارد انتظار ظهور پیک جدید را نمی توان داشت، زیرا پیوندهای جدیدی که از واکنش احتمالی سیلان با اپوکسی یا سیلیکون بوجود می آیند قبل از انجام واکنش نیز در سیلیکون و اپوکسی وجود داشته اند. گروههای OH موجود در سیلان آبکافت شده می توانند با گروههای OH انتهایی سیلیکون واکنش تراکمی داده، پیوند  $\text{Si-O-Si}$  ( $950\text{ cm}^{-1}$ ) را بوجود آورد، چون این پیوند در زنجیر اصلی رزین سیلیکون وجود دارد، تأیید این برهمکنش به سادگی امکان پذیر نیست. از لحاظ نظری امکان انجام این واکنش تراکمی با گروههای OH موجود در رزین اپوکسی نیز وجود دارد که منجر به تشکیل پیوند  $\text{Si-O-C}$  خواهد شد. جابه جایی و افزایش شدت پیک مربوط به پیوند  $\text{Si-O-C}$  در ناحیه  $1028\text{ cm}^{-1}$  نشان از برهمکنش فیزیکی بین اجزاست. در نمونه بدون سیلان پیک مربوط به گروه هیدروکسی در ناحیه  $3400\text{ cm}^{-1}$  آشکار است، ولی در نمونه های سیلان دار این پیک به دلیل واکنش تراکمی گروه هیدروکسی با سیلان محو شده است. این موضوع نشان می دهد که بین سیلان و گروه هیدروکسی برهمکنشی وجود دارد.

### نتیجه گیری

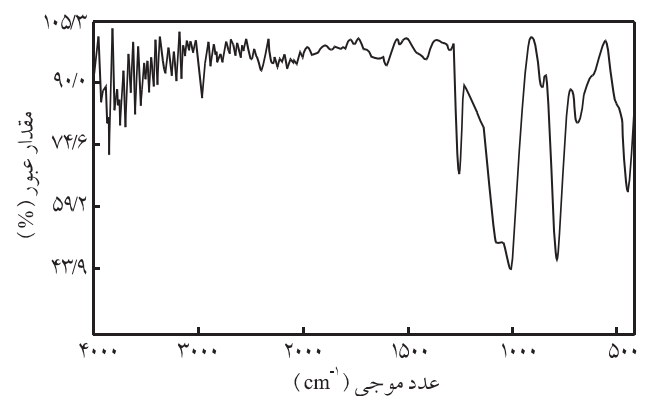
استفاده از سیلان در لایه میانی متشکل از مخلوط اپوکسی - سیلیکون، نسبت به نمونه های بدون سیلان، باعث بهبود چسبندگی پوشش سیلیکونی رویه به لایه ضد خوردگی اپوکسی می شود. با توجه به این که واکنش پذیری سیلانهای مختلف تابع عواملی نظیر نوع گروه عاملی آلی، نوع و تعداد گروه آلوکوسی و pH محیط است، در بین سیلانهای مورد استفاده آمینوسیلانها به دلیل وجود گروه آمینی واکنش پذیر و مستعد برای واکنش پخت نسبت به اپوکسی سیلان و وینیل سیلان، بیشترین اثر را در بهبود چسبندگی پوشش سیلیکونی RTV-4511 دارند. در بین آمینوسیلانهای مورد استفاده آمینوسیلان A-1170 با افزایش حدود 65 درصد نسبت به نمونه بدون سیلان، بیشترین استحکام چسبندگی را ایجاد کرده است. این امر را شاید بتوان به نوع دوم بودن این آمین و بیشتر بودن تعداد گروههای آلوکوسی قابل آبکافت شدن آن نسبت داد. استحکام چسبندگی بدست آمده با این آمینو سیلان در نسبت 50 درصد اپوکسی با 1 درصد آمینوسیلان A-1170 برابر با  $2097\text{ kN/m}^2$  در مقایسه با  $739\text{ kN/m}^2$  برای نمونه بدون سیلان است. نحوه جدا شدن دالی از سطح برای نمونه های مختلف متفاوت بوده، برای نمونه هایی که استحکام چسبندگی کمی دارند، جدا شدگی از محل سطح لایه بهبود دهنده چسبندگی با لایه زیری اپوکسی انجام گرفته است. برای نمونه های بدون سیلان 100 درصد جدا شدگی دالی از محل سطح لایه



شکل 5 طیف FTIR-ATR از سطح لایه اپوکسی - سیلیکون (50/50) وزنی) بدون سیلان.



شکل 6 طیف FTIR-ATR از سطح لایه اپوکسی - سیلیکون (50/50) وزنی) حاوی 1 درصد آمینوسیلان A-1170.



شکل 7 طیف FTIR-ATR از سطح لایه اپوکسی - سیلیکون (50/50) وزنی) حاوی 1 درصد سیلان A-187.

سیلیکون حاوی 1 درصد سیلان A-1170 و شکل 7 طیف FTIR-ATR از سطح لایه 50/50 وزنی اپوکسی - سیلیکون حاوی 1 درصد سیلان A-187 را نشان می دهد. با توجه به واکنشهایی که احتمال وقوع آنها



اقتصادی مقرون به صرفه تر است. بنابراین، فرمولبندی حاوی ۵۰ درصد اپوکسی همراه با ۱ درصد آمینوسیلان A-۱۱۷۰ به عنوان بهترین فرمولبندی برای لایه میانی انتخاب می شود. مقایسه طیف نمونه های بدون سیلان با نمونه های سیلان دار نشان می دهد در نمونه های سیلان دار پیک مربوط به گروه هیدروکسی به دلیل واکنش تراکمی با سیلان حذف شده است.

بهبود دهنده چسبندگی با لایه زیری اپوکسی بوده است. برای نمونه هایی که چسبندگی بیشتری دارند، جدا شدگی به طور عمده مربوط به لایه بهبود دهنده چسبندگی بوده است. بررسی تصاویر SEM نشان می دهد که استفاده از آمینوسیلانها مانع از جدا شدن دو فاز اپوکسی و سیلیکون از یکدیگر می شود. با توجه به این که سیلیکون ماده گرانی است، هرچه مقدار اپوکسی در مخلوط بیشتر باشد از نظر

## مراجع

- Meseguer Y.D., Kiil S. and Dam-Johansen K., Antifouling Technology-Past, Present and Future Steps Towards Efficient and Environmentally Friendly Antifouling Coatings, *Prog. Organ. Coat.*, **50**, 75-104, 2004.
- Champ M.A., A Review of Organotin Regulatory Strategier, Pending Actions, Related Costs and Benefits, *The Science of the Total Environment*, **258**, 21-71, 2000.
- International Marine Organization, IMO Adopts Convention on Control of Harmful Antifouling Systems on Ships, Briefing, London, 2001.
- Worthington W.J.M. and Nowacki L.J., Ship's Hull Coated with Antifouling Silicone Rubber, *US Pat. 3,702,778*, 1972.
- Rodney R. B. and Michael J.W., Coating Composition, *US Pat. 5,290,601*, 1994.
- Carroll K.M., Harblin O.M. and Rubinsztajn S., Foul Release System, *US Pat. 5,691,019*, 1997.
- Ming-FU. T. L. and Yong Ch. L., Improved Adhesion of Silicone Rubber to Polyurethane by Induced Surface Reconstruction, *J. Appl. Polym. Sci.*, **70**, 1669-1675, 1998.
- ÓHare L.A., Leadley S.R., Parbhoo B. and Francis J.G., Adhesion of Silicone Coatings to Polypropylene Films, *Polym. Pre.*, **42**, 103-104, 2001.
- Hirota N. and Segava S., Intermediate Coating Composition, *Japan. Pat. 53,137,234*, 1978.
- Brooks R., Inhibition of Marine Fouling, *Eur. Pat. 0,329,375*, 1989.
- Raymond E. and Longveiw Jr., Chlorinated Polymer Composition Useful as Primer for Polyolefins, *US Pat. 4,070,421*, 1978.
- Burnell T., Cella J., Espinoza R., Rubinsztajn S. and Stein J., New Silicone, Nontoxic Foul-Release Coating System, Technical Information Series, GE Research & Development Center, Report No. 96CRD170, 1997.
- Adhesion*, Allen K.W. (Ed.), Elsevier Applied Science, 17-36, 1987.
- Walker P., *Organosilanes as Adhesion Promoters for Organic Coatings, Part 1: Silanes on the Metal Surface*, Atomic Weapons Research Establishment, London, 415-423, 1982.

