

اثر مواد جفت کننده (Coupling Agents) بر روی بهبود خواص مواد قالبگیری فنلیک

احمد عارف آذر

استاد یار دانشکده مهندسی پلیمر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

محمد حسین بهشتی

فارغ التحصیل کارشناسی ارشد دانشکده مهندسی پلیمر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

چکیده:

ترکیبات قالبگیری فنلیک امروزه کاربردهای زیادی را بخود اختصاص داده اند کامپوزیتهای فنلیک - الیاف شیشه از نقطه نظر بسیاری از خواص از جمله استحکام و مدول ویژه، قابل رقابت با بعضی از فلزات و آلیاژهای مهم می باشند. چسبندگی بین رزین ماتریس و الیاف شیشه اهمیت بسیاری در بهبود خواص این نوع کامپوزیتها دارد. در این چسبندگی، استفاده از مواد جفت کننده بهبود چشمگیری حاصل می گردد. در این تحقیق اثر چهار نوع مواد جفت کننده از نوع سیلانی علاوه بر سیلان تجارتهای روی الیاف مورد بررسی قرار گرفته و بیشترین استحکام خمشی و حفظ آن در محیط مرطوب و استحکام ضربه ای با عامل جفت کننده گاما - آمینوپروپیل تری اتوکوکسی سیلان حاصل گردیده است. این نتایج اهمیت کاربرد و انتخاب صحیح مواد جفت کننده برای این مواد قالبگیری را نشان می دهد.

Effect of Coupling Agents on the Improvement of Properties of Phenolic Moulding Compounds Phenolic

A. Aref - Azar, Ph.D.

Assistant Prof. Polymer Eng. Dept Amirkabir University

M.H. Beheshty, M.Se.

Post graduate student, Amirkabir University

ABSTRACT

Today's, phenolic moulding compounds have found applications in many fields. Phenolic - fibre glass composites on properties such as strength and modulus are comparable with some metals and alloys.

Adhesion between matrix resin and glass fibres is very important in improvement of properties of such composites. By use of coupling agents considerable improvement is achieved in adhesion.

In this research four kind of different silane coupling agents as well as commercial silane coupling agent which was coated on glass fibres were studied. Biggest flexural strength in dry and wet environment and impact strength was found with γ - amino propyl tri ethoxy silane. These results show the

importance of Right Selection and Application of Coupling Agents for these Moulding Compounds.

مقدمه

یکی از موارد مهم کاربرد رزینهای فنلیک، استفاده از آنها بصورت ترکیبات قالبگیری (Molding Compounds) می باشد. ترکیب قالبگیری به مواد آماده شکل دهی گفته می شود که از قبل آمیزه سازی گردیده اند و آماده تبدیل به محصول نهایی اند.

ترکیبات قالبگیری فنلیکی که به بازار عرضه می گردد عمدتاً در دو گروه با کاربردهای عمومی (General Purpose) و با کاربردهای ویژه (Special Purpose) تقسیم می گردند.

ترکیبات با کاربردهای ویژه خود دارای انواع مختلفی هستند و عمدتاً از یک یا چند خصوصیات ویژه نظیر مقاومت حرارتی، مقاومت ضربه ای بالا یا خواص الکتریکی ویژه برخوردارند و قیمت بالاتری نسبت به مواد فنلیکی با کاربردهای عمومی دارند. در میان انواع مختلف تولیدات صنعتی که به بازار عرضه می گردند، نمونه هایی با خواص ساختاری بسیار بالا و به ویژه خواص مکانیکی عالی نمی توان مشاهده کرد. در صنعت و به ویژه صنایع نظامی کاربردهایی برای ترکیبات فنلیکی وجود دارد که نیازمند موادی با خواص ساختاری بالاست و این خواص را با مواد تجارتي نمی توان پاسخگو بود.

هدف از اجزاء این پروژه دستیابی به مواد قالبگیری رزینهای فنلیکی بود که با استفاده از تقویت کننده های الیاف شیشه دارای خواص مکانیکی بالائی در مقایسه با انواع مواد قالبگیری تجارتي باشد.

ترکیبات قالبگیری تقویت شده با الیاف، در دسته کامپوزیت های الیاف کوتاه مورد بررسی قرار می گیرند زیرا در این نوع کامپوزیتها الیاف غیریوسته می باشند. در این نوع کامپوزیتها طول الیاف و همچنین چسبندگی الیاف به رزین ماتریس حائز اهمیت زیادی است که مستقیماً روی خواص کامپوزیت تأثیر می گذارند. در این تحقیق به اثر عواملی که باعث چسبندگی الیاف به رزین می گردند (Coupling agents) توجه شده است.

عوامل جفت کننده و مکانیزم عملکرد آنها

در دهه ۱۹۴۰ زمانیکه الیاف شیشه برای اولین بار به عنوان تقویت کننده رزینهای آلی مورد استفاده قرار گرفتند نیاز مبرمی به روشهای اتصال دهی احساس شد. از آنجائیکه سیلیکونهای با عاملهای آلی مجموعه ای از سیلیکا و مواد آلی هستند بدیهی خواهد بود که به عنوان عوامل جفت کننده جهت بهبود پیوند رزین آلی به سطح ماده معدنی مورد آزمایش قرار گیرند. تنوع مواد جفت کننده نسبتاً زیاد است اما آنچه که امروزه جنبه تجارتي پیدا کرده است ترکیباتی بر پایه سیلان، تیتان و کمپلکسهای کرم می باشند که از میان آنها انواع سیلانی از اهمیت بیشتری برخوردارند [۱] در جدول شماره ۱ چند نوع مواد جفت کننده تجارتي نشان داده شده است.

در سال ۱۹۶۲ توسط پلادمن (Plueddeman) و همکاران بیش از ۱۰۰ نوع مختلف سیلان با عامل آلی به عنوان عوامل جفت کننده کامپوزیت های اپوکسی و پلی استر تقویت شده با الیاف شیشه شناخته شده بود [۲].

مواد جفت کننده سیلانی دارای ساختمان کلی $R'-Si-(OR)_3$ می باشند که R' یک گروه عامل آلی است و یکی از گروههای وینیلی، اپوکسی، متاکریلاتی آمینی و غیره می تواند باشد و بگونه ای انتخاب می شود که فعالیت لازم یا سازگاری مناسبی با پلیمر مورد نظر داشته باشد و گروه R فقط واسطه ای برای تشکیل گروه سیلانول برای پیوند خوردن به سطح ماده معدنی است.

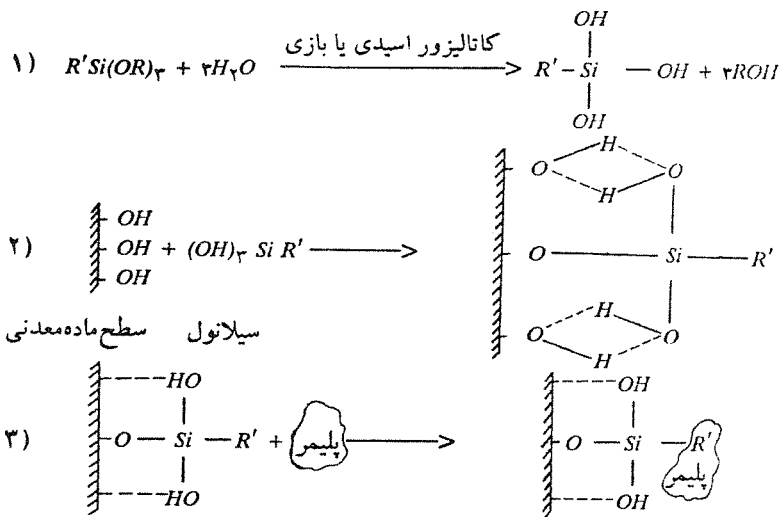
سیلانها از نظر ساختمان مولکولی، دارای سه گروه آلکوکسی و یک گروه عاملی آلی اند گروه آلکوکسی قابلیت هیدرولیز شدن داشته و با سطح فعال ماده معدنی واکنش می دهد. گروه عامل آلی که به وسیله یک اتصال کربنی به اتم سیلیکون متصل است واکنش شیمیائی لازم را با رزین مورد نظر انجام می دهد.

مکانیزم عمل یک سیلان را می توان به صورت مراحل اولیه

زیر نشان داد:

جدول ۱ = مواد جفت کننده تجارتي.

گروه عاملی الی	ساختمان شیمیایی
وینیل	$CH_2=O-Si-(OCH_2)_3$
کلروپروپیل	$ClCH_2CH_2CH_2Si(OCH_2)_3$
اپوکسی	$CH_2=CHCH_2OCH_2CH_2CH_2Si(OCH_2)_3$
متک رلیت	$CH_2=C-COOCH_2CH_2CH_2Si(OCH_2)_3$
آمین اولیه	$H_2NCH_2CH_2CH_2Si(OCH_2)_3$
دی آمین	$H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2Si(OCH_2)_3$
مرکولا	$HSCH_2CH_2CH_2Si(OCH_2)_3$
کاتونیک استایرین	$CH_2=CHC_6H_4CH_2NHCH_2CH_2NHCH_2CH_2Si(OCH_2)_3$
کاتونیک متک رلیت	$CH_2=C(CH_3)-COOCH_2CH_2N(CH_2)_2OCH_2CH_2Si(OCH_2)_3$



جدول ۲ - مشخصات رزین نوولاک مورد استفاده.

مقدار	واحد	خواص
	%	میزان خاکستر
۸۵-۹۵	ثانیه	زمان B در ۱۵۰°C
۱۱۰-۱۱۵	°C	نقطه ذوب
۷-۹	%	میزان هگزامین
۰/۵-۱	%	فیل آزاد
۹۷	%	مقدار رزین
۹۰	mm	روندگی در ۱۵۰°C

جدول ۳ - مشخصات سیلانهای مورد استفاده در ترکیبات قابلیتی مورد بررسی.

نام شیمیائی	نوع سیلان الیاف شیشه	شماره ترکیب قابلیتی
	بدون سیلان (الیاف شیشه تمیز شده)	۰
	سیلان تجارتي روی الیاف	۱
γ-آمینوپروپیل	DYNASYLAN AMED	۲
تری اتوکسی سیلان		
DYNASYLAN AMEO - T	نوع خاص یا تکنیکی	۳
مورد ۲ است		
آمینوسیلان بهبود یافته با پلی گلايکواتر	DYNASYLAN 1211	۴
سیلان مورد مصرف در صنعت ساخت پشم شیشه جهت مصارف عایق حرارتی		۵

سیلانهای با عامل آمینی با رزینهای فنلیک در فرآیندهای مختلف مورد استفاده قرار می گیرند. اضافه کردن سیلان به رزین فنلیکی مشکلاتی را ایجاد می نماید بنابراین هنگام استفاده از الیاف شیشه در کامپوزیتهای فنلیکی روش پیش عمل آوری الیاف شیشه با سیلان عملی ترین روش می باشد، زیرا این کار سبب حفظ الیاف شیشه از معیوب شدن در اثر سایش می گردد [۳].

کارهای عملی انجام شده

رزین فنلیک مورد استفاده در این آزمایشات رزین فیل فرمالدئید نوع نوولاک شرکت پرستروپ اتریش می باشد که مشخصات آن در جدول شماره ۲ داده شده است.

عامل پخت رزین مورد استفاده برای رزین نوولاک هگزامتیلن تترا آمین و کاتالیزور مورد استفاده اکسید منیزیم می باشد. تقویت کننده استفاده شده الیاف شیشه نوع E می باشد که بصورت دسته الیاف نتابیده (Roving) بوده و به طولهای مورد نظر خرد شده است. این الیاف شیشه محصولی از شرکت سیلنکا با نام تجارتي Silenka Roving 871 از کشور هلند است که حاوی حدود ۰/۶ پوشش سیلان است بعنوان روان کننده می توان از ترکیباتی نظیر استئارات روی و منیزیم، پارافین و اکس استاریک اسید استفاده کرد.

سیلانهای مورد استفاده در جدول شماره ۳ نشان داده شده اند. سیلانهای موارد ۲-۵ از شرکت دینامیت نوبلف آلمان غربی از طریق شرکت زاکار تهیه گردیده است.

روش پیش عمل آوری الیاف شیشه

برای سیلانی کردن الیاف شیشه، لازم است ابتدا آنها را از سیلان یا آهاری که دارند تمیز نمود. بدین منظور الیاف شیشه تجارتي مورد استفاده در این تحقیق به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۵۰°C حرارت داده شدند تا اطمینان حاصل شود که هیچگونه

مواد آلی اولیه ای روی آنها باقی نمانده است و کاملاً تمیز شده‌اند.

سپس محلولی از آب مقطر و اسید استیک با $PH 3/5$ تهیه کرده و ۱ گرم از سیلان مورد نظر (معادل ۰/۵ درصد یاف شیشه مورد استفاده) به محلول اضافه می‌گردد و با آن مخلوط می‌شود و بلافاصله یاف شیشه تمیز شده به آن افزوده گردیده و بمدت ۲۴ ساعت کنار گذاشته می‌شود تا اطمینان حاصل شود که هیدرولیز سیلان بطور کامل انجام گرفته است. سپس یاف شیشه خیس شده به مدت ۶ ساعت در دمای $120^{\circ}C$ - خشک می‌شوند. پس از آن، آمیزه مورد نظر با این یاف شیشه سیلانی شد، تهیه می‌گردند.

آمیزه‌های ساخته شده

یک آمیزه ترکیب قالبگیری فنلیک شامل رزین، جامل پخت، کاتالیزور، تقویت‌کننده روان‌کننده می‌باشد. آمیزه‌ای که جهت آزمایشات بکار برده شد دارای ترکیب درصدی بود که در جدول شماره ۴ نشان داده شده است:

جدول ۴ - ترکیب درصد آمیزه جهت بررسی اثر سیلان.

مقدار بر حسب (Phr)	مواد
۱۰۰	رزین نوولاک
۱۰	هگزا
۳	اکسید منیزیم
۴	روان کننده
۲۰۰	یاف شیشه ۲۵ میلی متری
۳۱۷	مجموع

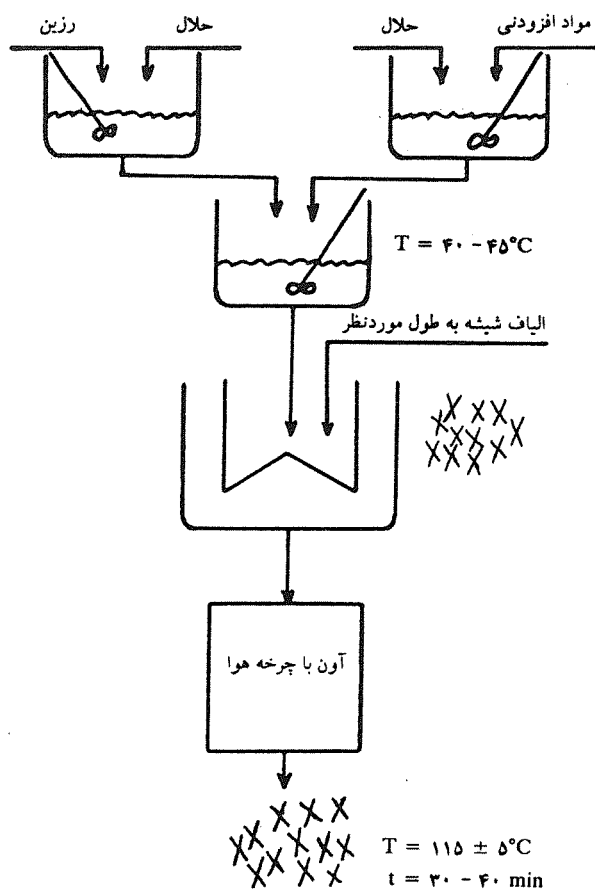
مراحل مختلف تهیه آمیزه و آماده‌سازی مواد مورد مصرف در قالبگیری در شکل ۱ نمایش داده شده است.

کلیه آمیزه‌های ساخته شده به روش فشاری در فشار $160 kg/cm^2$ و دمای $150^{\circ}C$ قالبگیری گردیدند. زمان قالبگیری برای کلیه نمونه‌ها ۵ دقیقه در نظر گرفته شده است.

برای تعیین استحکام خمشی، مواد در قالبی یک حفره‌ای به صورت یک صفحه به ابعاد $12 \times 12 \times 0.22$ سانتیمتر قالبگیری شده، سپس نمونه‌های مورد آزمون مطابق استاندارد $D-790M$ تهیه و مورد آزمون قرار گرفتند.

آزمون خمش نمونه‌های بررسی اثر سیلان با دستگاه زوئیک پشرفته مدل $I445$ انجام شده است.

برای تعیین استحکام ضربه، ترکیب قالبگیری در قالبی یک حفره‌ای که مطابق استاندارد $D-647$ ساخته شده بود قالبگیری شده تا قطعه‌ای به ابعاد $12/7 \times 127 \times 4mm$ حاصل گردد و



ترکیب قالبگیری آماده شکل‌پذیری

شکل ۱ - نمای کلی تهیه ترکیب قالبگیری با تقویت‌کننده یاف شیشه

مطابق روش استاندارد $D-2346$ شکاف‌دار ($Notched$) گردیده و به روش چارپی ($Charpy$) با دستگاه زوئیک چهارژول ($Jule$) مورد آزمون قرار گرفته‌اند.

نحوه ارزیابی اثر عامل جفت‌کننده

جهت ارزیابی اثر عامل جفت‌کننده، تعداد ۱۵ عدد نمونه آزمون خمش از هر ترکیب قالبگیری تهیه گردید. ۵ نمونه پس از قالبگیری مورد آزمون قرار گرفتند و نمونه دیگر بمدت ۷ ساعت در آب مقطر در حال جوش قرار داده شدند از این ده نمونه، ۵ نمونه به صورت خیس و پنج نمونه دیگر پس از خشک شدن به مدت ۷ ساعت در آون $120^{\circ}C$ مورد آزمون قرار گرفتند.

لازم به تذکر است که نمونه‌های قالبگیری شده ترکیب شماره صفر که یاف شیشه آن هیچگونه سیلانی نداشت به علت کیفیت ظاهری بسیار خراب مورد آزمون قرار نگرفتند. کیفیت ظاهری

جدول ۵ - نتایج آزمون خمشی بررسی اثر سیلانها

شماره ترکیب	شرایط آزمون	استحکام خمشی (MPa)	مدول خمشی (GPa)	درصد افت استحکام خمشی
۱	طبیعی تر خشک	۲۷۹-۲۰۶ (۲۴۱) ۲۰۶-۱۳۴ (۱۷۴) ۳۳۰-۲۸۳ (۳۱۴)	۱۶/۸-۱۵/۵ (۱۶/۲) ۱۵/۴-۱۳/۱ (۱۴/۶) ۱۶/۹-۱۵/۵ (۱۷/۸)	۳۵
۲	طبیعی تر خشک	۲۹۰-۲۱۵ (۲۵۳) ۲۷۶-۲۰۸ (۲۴۲) ۱۹۴-۱۷۲ (۱۸۳)	۱۵/۷-۱۴/۵ (۱۵/۱) ۱۵/۹-۱۳/۸ (۱۵) ۱۶/۴-۱۳/۳ (۱۵/۳)	۴/۵
۳	طبیعی تر خشک	۲۵۹-۱۷۱ (۲۰۱) ۱۷۹-۱۲۱ (۱۵۰) ۲۵۳-۱۴۰ (۱۷۹)	۱۷/۶-۱۶/۶ (۱۷/۲) ۱۶/۶-۱۴/۴ (۱۵/۳) ۱۵/۵-۱۳/۶ (۱۴/۴)	۳۴
۴	طبیعی تر خشک	۲۸۶-۱۷۶/۰ (۲۳۴) ۲۳۴-۱۷۰ (۱۸۹) ۲۴۷-۱۷۳ (۲۰۴)	۱۸/۱-۱۶/۶ (۱۷/۴) ۱۵/۶-۱۳/۱ (۱۴/۳) ۱۶/۷-۱۴/۳ (۱۵/۸)	۲۴
۵	طبیعی تر خشک	۱۴۷-۱۲۳ (۱۳۱) ۱۶۵-۷۸ (۱۲۹) ۲۵۰-۱۷۴ (۲۱۵)	۱۷/۱-۱۵/۳ (۱۵/۵) ۱۵/۵-۱۲/۴ (۱۴/۴) ۱۷/۲-۱۳/۱ (۱۴/۷)	۱/۵

بررسی نتایج

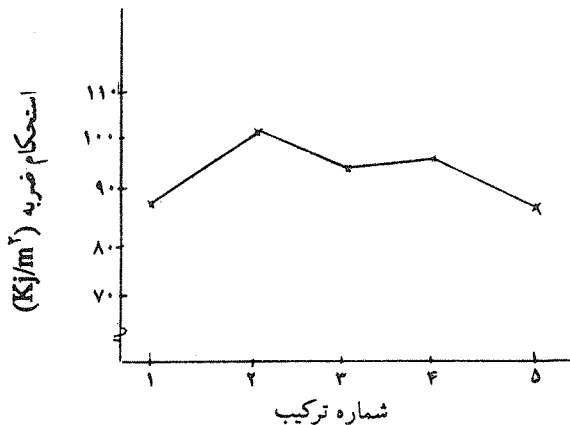
جهت بررسی اثر سیلانهای مختلف، استحکام خمشی کامپوزیتها در شکلهای ۲ و ۳ ترسیم شده‌اند. چنانچه از شکلها بر می‌آید در شرایط آزمون طبیعی، استحکام خمشی کامپوزیتها از ۱۳۱ تا ۲۵۳ مگاپاسکال برای سیلانهای مختلف تغییر کرده است. این محدوده وسیع تغییرات استحکام خمشی، بیانگر اهمیت نقش سیلان در بهبود خصوصیات کامپوزیت است بگونه‌ای که استحکام خمشی کامپوزیت با ترکیب شماره ۲ به میزان ۹۳ درصد بیشتر از ترکیب شماره ۵ است. بیشترین استحکام خمشی با سیلان موجود در ترکیب شماره ۲ حاصل شده است که برابر 253MPa است.

همانگونه که نتایج استحکام خمشی در شرایط تر نشان می‌دهد، بیشترین استحکام خمشی تر کامپوزیت نیز از آن ترکیب شماره ۲ است، بعبارت دیگر سیلان موجود در این ترکیب بهترین نقش را در حفظ خواص در شرایط مرطوب ایفا کرده است. میزان افت استحکام خمشی بر سیلانهای موجود در ترکیبات ۱ تا ۵ به ترتیب ۳۵، ۴/۵، ۳۴، ۲۴ و ۱/۵ است. که این مطلب بیانگر اهمیت انتخاب سیلان مناسب برای یک کامپوزیت است.

بسیار خراب آنها، ناشی از عدم سازگاری رزین فنلیک والیاف شیشه است و یکی از نقشه‌های عمده سیلانها سازگار (*Compatible*) کردن الیاف شیشه معدنی با رزینهای آلی می‌باشد. پنج ترکیب دیگر که از سیلانهای مختلف در آنها استفاده شده بود از کیفیت ظاهری خوبی برخوردار بودند. نتایج آزمون خمشی آنها در جدول شماره ۵ آورده شده است. استحکام ضربه‌ای نیز متوسط آزمون جهت هر ترکیب می‌باشد. نتایج این آزمون در جدول شماره ۶ نشان داده شده است.

جدول ۶ -

شماره ترکیب	استحکام ضربه‌ای	Kj/m^2
۱	۸۶-۹۴	(۸۸)
۲	۱۰۸-۹۷	(۱۰۳)
۳	۹۰-۹۵	(۹۲)
۴	۹۰-۹۹	(۹۳)
۵	۸۰-۹۲	(۸۵)



شکل ۴ - استحکام ضربه‌ای با سیلانهای مختلف.

تیز روند قبلی مشاهده می‌گردد و سیلان موجود در ترکیب شماره ۲ بالاترین میزان استحکام ضربه‌ای را بدست می‌دهد.

نتیجه

از مطالعات بالا نتایج زیر حاصل می‌گردد:

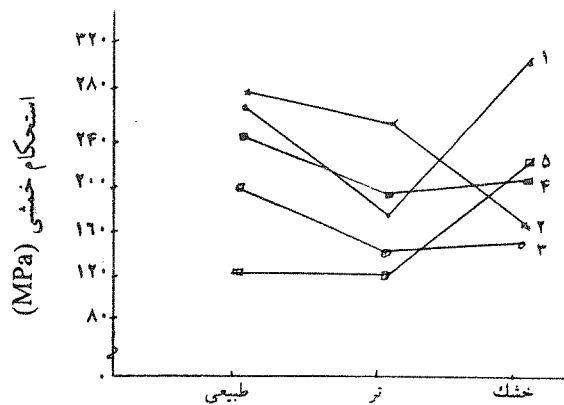
۱ - علیرغم گذشت حدود هشتاد سال از عمر رزین فنلیک ، هنوز موارد تحقیقی عدیده‌ای وجود دارد که می‌تواند روی این رزین انجام شود.

۲ - نتایج بررسی‌های انجام شده در استفاده از عامل جفت‌کننده سیلان نشان می‌دهد که استفاده از سیلان برای سازگاری رزین فنلیک و الیاف شیشه ضروری است و نوع سیلان استفاده شده تاثیر قابل توجهی از حفظ خواص کامپوزیت در محیط مرطوب و همچنین افزایش خواص آن دارد.

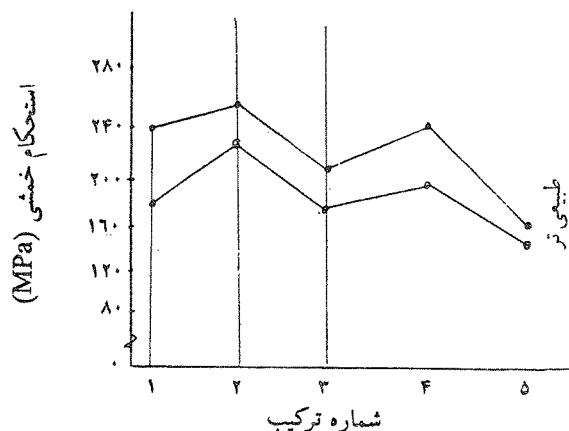
۳ - بهترین نتایج با عامل جفت‌کننده ۷ - آمینوپروپیل تری‌اتوکسی سیلان حاصل گردیده است و بیانگر آنست که عامل جفت‌کننده مناسبی برای کامپوزیتهای فنلیک شیشه است.

۴ - خشک کردن نمونه‌های خیس شده آزمون خمشی بررسی اثر سیلانها، سبب افزایش خواص خمشی گردیده است، بعبارت دیگر، سبب بازیابی خواص شده است.

این مطلب نشان می‌دهد که در اثر آب، پیوند سیلیکون - اکسیژن شکسته شده است (هیدرولیز شدن در سطح مولکولی واقع شده) و در طی فرآیند خشک کردن پیوند مذکور مجدداً شکل گرفته است.



شکل ۲ - تغییرات استحکام خمشی کامپوزیت با سیلانهای مختلف در شرایط آزمون طبیعی، تر و خشک. اعداد ۱ تا ۵ شماره ترکیب با سیلان را نشان می‌دهد.



شکل ۳ - استحکام خمشی کامپوزیت با سیلانهای مختلف در شرایط آزمون طبیعی و تر.

در شکل شماره ۳ مشاهده می‌شود که استحکام خمشی نمونه‌های خیسی که خشک گردیده‌اند نسبت به نمونه‌های تر بیشتر می‌باشد. یعنی استحکام خمشی مجدداً افزایش یافته است و میزان افزایش برای سیلانهای مختلف متفاوت می‌باشد.

در شکل شماره ۴ تغییرات استحکام ضربه‌ای برای ترکیبات ۱ تا ۵ با سیلانهای مختلف نمایش داده شده است. در این شکل

منابع :

1- Raymond B. Seymour., "Additives for Plastics", Academie Press 1978.
2- Phueddemann E.P., "Silane Coupling agents", Plenum Press, 1982.

3- Technical information "Dynasytan adhesion Promoters oragano funtional Silanes", Dy namit nobel Chemical 1984.