

بررسی رفتار چسبندگی فصل مشترک کامپوزیت اپوکسی/الیاف شیشه بر اثر اصلاح سطح الیاف شیشه با عامل سیلان

شیرین پور حسینی^۱

سمانه صاحبیان سقی^۲، احد ضابط^۳

چکیده

استفاده از انرژی‌های تجدیدپذیر مانند توربین‌های بادی، یکی از مهم‌ترین موتورهای محرک صنعت کامپوزیت پلیمری در سال‌های اخیر می‌باشد. در فرآوری مواد کامپوزیتی توزیع پذیری مطلوب فاز ثانویه و ایجاد فصل مشترکی چسبنده بسیار حائز اهمیت است. در این پژوهش اثر اصلاح سطح الیاف شیشه بر روی خواص مکانیکی کامپوزیت زمینه اپوکسی مورد بررسی قرار گرفت. الیاف شیشه با استفاده از عامل کوپلینگ آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان در درصدهای وزنی متفاوت ۰/۱، ۰/۵ و ۱ اصلاح شد. ارزیابی اصلاح سطح الیاف با کمک آزمون‌های طیف سنجی مادون قرمز و آنالیز وزن سنجی حرارتی مورد بررسی قرار گرفت. نمونه‌های کامپوزیتی براساس استاندارد ASTM D2344 در ۱۹ لایه با روش VIP ساخته شد. نمونه‌های کامپوزیتی تولید شده تحت آزمون استحکام برشی نمونه کوتاه قرار گرفته و با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌ها مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آزمون برش نشان دهنده بهبود چسبندگی فصل مشترک در حضور سیلان می‌باشد که حداکثر میزان بهبود خواص نمونه‌ها با ۰/۱۵٪ در حضور ۰/۵ درصد وزنی سیلان مشاهده شد.

کلمات کلیدی: کامپوزیت، اپوکسی، الیاف شیشه، سیلان، پره توربین بادی.

مقدمه

امروزه کامپوزیت زمینه پلیمری به علت دارا بودن خواص مکانیکی، فیزیکی و مقاومت شیمیایی بسیار عالی مورد توجه قرار گرفته است. از آنجایی که مواد پلیمری به تنهایی خواص مکانیکی مطلوبی ندارند، از فاز تقویت کننده الیافی شکل به صورت معمول در زمینه‌های پلیمری استفاده می‌شود که دارای خواص مکانیکی مطلوب تری نسبت به فاز زمینه می‌باشد. وزن کم، پایداری عالی در شرایط محیطی مختلف، استحکام و سفتی بالا در شرایط بارگذاری بحرانی از مشخصات این دسته از مواد می‌باشد که در بسیاری از صنایع مانند هوافضا، اتومبیل

۱ - دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مواد و متالورژی دانشگاه فردوسی مشهد sh.phosseinis@gmail.com

۲ - استادیار، گروه مهندسی مواد و متالورژی دانشگاه فردوسی مشهد

۳ - دانشیار، گروه مهندسی مواد و متالورژی دانشگاه فردوسی مشهد

سازی و انرژی بادی مورد توجه صنعتگران و محققین قرار گرفته است [۱ و ۲]. از جمله پرکاربردترین زمینه‌های مورد استفاده در ساخت کامپوزیت‌های زمینه پلیمری رزین‌های اپوکسی هستند که به علت چسبندگی مناسب، مقاومت مطلوب در برابر عوامل شیمیایی، ویسکوزیته-ی پایین به صورت گسترده در ساخت کامپوزیت‌ها مورد استفاده قرار گرفته می‌شود. از انواع رایج تقویت کننده‌های مورد استفاده در رزین‌های اپوکسی می‌توان به الیاف شیشه، کولار و کربن اشاره نمود. در این میان الیاف شیشه با توجه به عملکرد مطلوب نسبت به هزینه‌ی تمام شده، رایج‌ترین و پرمصرف‌ترین نوع الیاف در صنعت کامپوزیت سازی می‌باشد [۳ و ۴].

خواص مکانیکی کامپوزیت به خواص زمینه، الیاف، مورفولوژی سطح الیاف و ماهیت پیوندهای فصل مشترک بین الیاف و زمینه وابسته است. فصل مشترک به عنوان محلی که انتقال بار از زمینه به الیاف صورت می‌گیرد، وابستگی شدیدی به میزان پیوند شیمیایی، ضخامت و استحکام فاز میانی موجود در فصل مشترک دارد. به همین منظور مطالعات زیادی در زمینه ایجاد فصل مشترک چسبنده در کامپوزیت انجام شده است تا استحکام، چقرمگی و پایداری محیطی آن بهبود یابد [۵ و ۶]. یکی از روش‌های موثر جهت کنترل خواص فصل مشترک، اصلاح سطح الیاف برای ایجاد پیوند بهینه در فصل مشترک می‌باشد. عوامل اصلاح کننده‌ی زیادی مانند عامل کولپلینگ، آهار و فیلم سازها جهت اصلاح سطح الیاف شیشه وجود دارد، که چسبندگی بین الیاف و زمینه را بهبود می‌بخشد. در این میان، سیلان‌ها از نوع عوامل کولپلینگ با فرآیند شیمی تر به الیاف‌ها اضافه می‌شوند و منجر به چسبندگی مطلوب میان الیاف و زمینه می‌شوند. سیلان‌ها به علت دارا بودن دو سر فعال قابلیت واکنش پذیری با زمینه پلیمری ارگانیک و الیاف شیشه غیر ارگانیک را دارند. سیلان‌ها ترکیباتی با ساختار کلی $Y-Si-OX_3$ می‌باشند که در آن Y گروه عاملی جهت برقراری پیوند با زمینه بوده و X گروه آلکیلی قابل هیدرولیز جهت برقراری پیوند با سطح الیاف می‌باشد [۷ و ۸]. پارک و جین [۸] اثر اصلاح سطح الیاف شیشه با درصد‌های مختلف سیلان را مورد آزمایش قرار دادند. آنها ترکیب ۹۰٪ متاکریلوکسی پروپیل تری متوکسی سیلان و ۱۰٪ آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان را برای الیاف شیشه انتخاب کردند. طبق نتایج حضور سیلان در فصل مشترک کامپوزیت منجر به بهبود استحکام چسبندگی فصل مشترک کامپوزیت (ILSS) شده است که به علت تشکیل پیوندهای شیمیایی در فصل مشترک می‌باشد اما با افزایش درصد سیلان لایه‌های تشکیل شده بر روی زیرلایه افزایش یافته و خواص مکانیکی کامپوزیت کاهش می‌یابد.

رویکرد اصلی در تحقیق حاضر بررسی اثر اصلاح سطح الیاف شیشه و برهم کنش بهینه بین سیلان و الیاف و تاثیر آن بر روی خواص مکانیکی کامپوزیت الیاف شیشه/ اپوکسی می‌باشد. بررسی انجام فرآیند اصلاح سطح با آنالیز طیف سنجی FTIR و وزن سنجی TGA صورت گرفت. در ادامه تست ILSS به منظور بررسی استحکام چسبندگی فصل مشترک انجام شد. بررسی سطح الیاف نیز به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روش تحقیق

مواد

در تحقیق حاضر، رزین اپوکسی با نام تجاری Epolem ۲۰۴۰ و هاردنر پلی آمینی با نام Epolem ۲۰۴۷ ساخت شرکت آکسون فرانسه، به عنوان ماده‌ی زمینه مورد استفاده قرار گرفتند. پایین بودن ویسکوزیته و بالا بودن زمان ژل شدن، علت انتخاب این نوع رزین می‌باشد. درصد اختلاط این نوع رزین و هاردنر ۱۰۰/۳۲ می‌باشد. فاز تقویت کننده‌ی مورد استفاده در ساخت کامپوزیت، الیاف شیشه‌ی نوع E، یک جهته با دانسیته‌ی حجمی 2.58 g/cm^3 بود که از شرکت STA ترکیه تهیه شد. به منظور ایجاد سازگاری و برهم کنش بهتر الیاف شیشه با زمینه‌ی اپوکسی از عامل کوپلینگ ارگانوسیلان تری آمینوپروپیل تری اتوکسی (APTES) محصول شرکت آلدریچ سیگما با خلوص ۹۸٪ استفاده شد.

اصلاح سطح الیاف شیشه با درصدهای مختلف سیلان صورت گرفت. به منظور اعمال سیلان بر روی نمونه‌ها، سه محلول جداگانه شامل $0.1\% (v/v)$ ، 0.5% و $1\% \text{ APTES}$ که با $95\% \text{ wt}$ اتانول و $5\% \text{ wt}$ آب مقطر رقیق شده، آماده شد. اسید استیک اضافه شده تا محلول‌ها به $\text{pH}=4$ برسد و به مدت ۱ ساعت زمان داده شد تا عملیات هیدرولیز انجام شود. نمونه‌ها به مدت ۳۰ دقیقه در محلول‌ها غوطه‌ور بوده و در نهایت در دمای 110°C به مدت ۱ ساعت خشک شدند. مشخصات نمونه‌های اصلاح سطح شده در جدول ۱- آمده است.

ساخت نمونه‌های کامپوزیتی الیاف شیشه/اپوکسی با روش نفوذ رزین به کمک خلاء (VIP) در ۳ سری به ابعاد 10×15 سانتی‌متر) صورت گرفت. در این فرآیند، لایه‌های الیاف شیشه درون پارچه‌ی داکرون قرار داده شد. برای جریان بهتر رزین، پارچه‌ی مشبکی بر روی پارچه‌ی داکرون قرار گرفت. در ادامه روکش پلاستیکی روی نمونه‌ها گذاشته و فرآیند خلا اعمال شد. بعد از اختلاط رزین و هاردنر عملیات گاززدایی توسط دستگاه مکش صورت گرفته و عملیات تزریق آغاز شد. فرآیند پخت به مدت ۲ ساعت در دمای 40°C درجه سانتی‌گراد و ۱۶ ساعت در دمای 70°C درجه انجام شد. مشخصات نمونه‌های کامپوزیتی در جدول ۱- آمده است.

تجهیزات

به منظور بررسی استحکام چسبندگی فصل مشترک نمونه‌ها، آزمون استحکام برشی نمونه کوتاه (ILSS) در ۳ سری Co-GF، Co-GFTS-0.1، Co-GFTS-0.5 (جدول ۱-) با استفاده از دستگاه Zwick Z250 انجام شد. نمونه‌های آزمون بر اساس استانداردهای ASTM D2344 در ۱۹ لایه به ابعاد $40 \times 15 \text{ mm}^2$ تهیه شدند. سرعت انجام آزمون 1 mm/min و فاصله ی بین دو تکیه گاه 28 mm با بار اعمالی 2 KN در نظر گرفته شد. به

منظور اطمینان از صحت نتایج، آزمون ILSS برای هر نمونه در پنج مرتبه انجام گرفت. میزان ILSS، برای نمونه های کامپوزیتی با سطح مقطع مستطیل طبق فرمول زیر محاسبه می شود:

$$ILSS = 0.75 \frac{F}{b \times h}$$

که در این فرمول F بیشترین نیرو، قبل از شکست نمونه، b پهنای نمونه، h ضخامت نمونه و ILSS استحکام نمونه می باشد.

آزمون طیف سنجی مادون قرمز (FTIR) با دستگاه Thermo Nicolet برای تمام نمونه ها انجام شد. ۱۰ میلی گرم از نمونه ها، در ۱۰۰ میلی گرم پودر پتاسیم برومید KBr رقیق شد. هر نمودار در بازه ی $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ با رزولوشن 4 cm^{-1} اندازه گیری شد. به منظور ارزیابی میکروسکوپی سطح خارجی الیافها از میکروسکوپ الکترونی روبشی با ولتاژ ۵ kV استفاده شد.

بررسی خواص حرارتی و تعیین دامنهی دمایی پایداری الیافهای شیشهی اصلاح شده توسط دستگاه TA Instrument, New castle انجام شد. به این منظور نمونههایی با وزن تقریبی ۴ میلی گرم با سرعت 10 C/min از دمای محیط تا دمای 800°C حرارت داده شدند. کاهش وزن نمونهها با تغییر زمان و دما در اتمسفر هوا توسط دستگاه ثبت گردید.

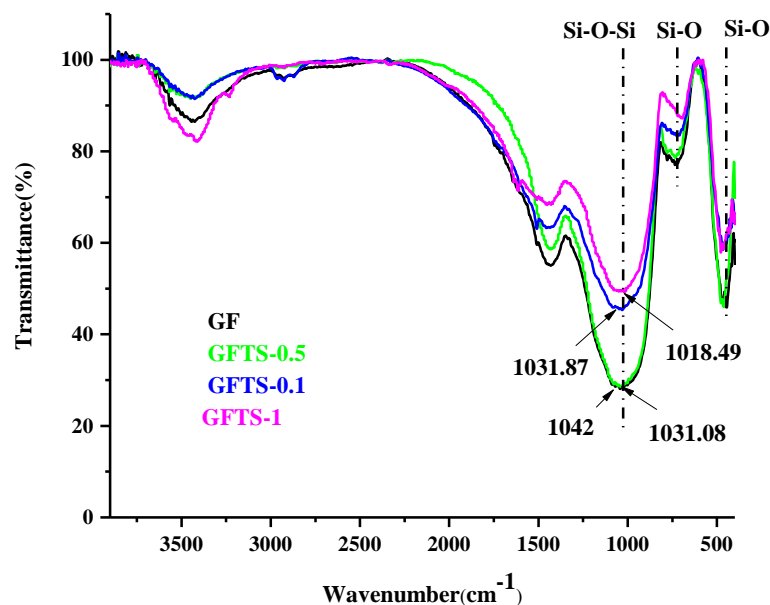
جدول ۱ مشخصات و کد کامپوزیت های ساخته شده.

کد نمونه کامپوزیت	تعداد لایه کامپوزیت	عملیات سیلان دار کردن	کد نمونه الیاف
Co-GF	۱۹	-	GF
Co-GFTS-0.1	۱۹	۰/۱ درصد APTES	GFTS-0.1
Co-GFTS-0.5	۱۹	۰/۵ درصد APTES	GFTS-0.5
-	۱۹	۱ درصد APTES	GFTS-1

نتایج و بحث

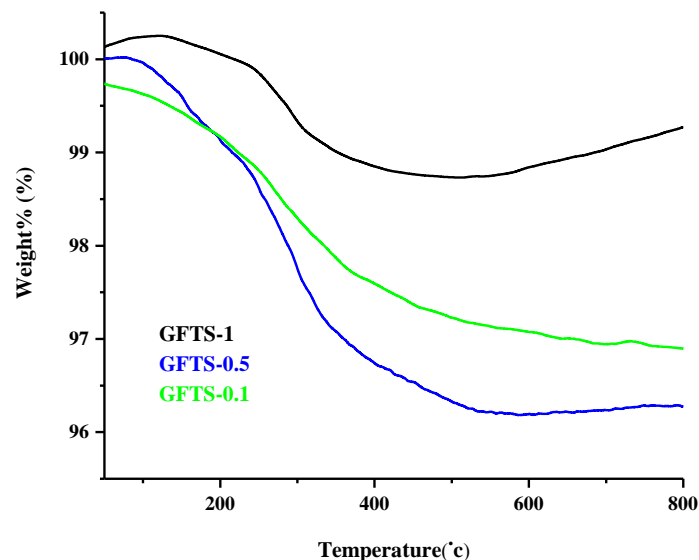
نتایج طیف سنجی تبدیل فوریه‌ی مادون قرمز (FTIR) مربوط به نمونه‌های GF، GFTS-0.1، GFTS-0.5 و GFTS-1 در نمودار شکل-۱ آورده شده است. پیک جذب مشاهده شده در بازه‌ی ۳۳۵۰-۳۴۵۰ مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های هیدروکسیل (-OH) موجود روی سطح الیاف شیشه می‌باشد. پیک جذبی Si-O-Si سه مشخصه در طیف‌سنجی مادون قرمز شامل ارتعاش غیر متقارن در نواحی ۱۰۰۰-۱۱۰۰ cm^{-1} ، ارتعاش متقارن در نواحی ۸۰۰ cm^{-1} و ارتعاش خمشی یا راکینگ در نواحی ۴۵۰ cm^{-1} از خود نشان می‌دهد (شکل ۴) [۹].

با توجه به نمودارهای GF، GFTS-0.1، GFTS-0.5 و GFTS-1 در عملیات سیلان دار کردن الیاف باعث جابجایی پیک اصلی Si-O-Si شده است. این جابه‌جایی از ۱۰۴۲ cm^{-1} در الیاف شیشه به ۱۰۳۱/۰۸ و ۱۰۳۱/۸۷ cm^{-1} در نمونه‌های GFTS-0.1 و GFTS-0.5 بوده و جابه‌جایی بیشتر در نمونه GFTS-1 به ۱۰۱۸/۴۹ cm^{-1} می‌باشد. که این امر نشان دهنده‌ی انجام واکنش بین سیلان و SiO_2 موجود روی سطح الیاف شیشه می‌باشد.



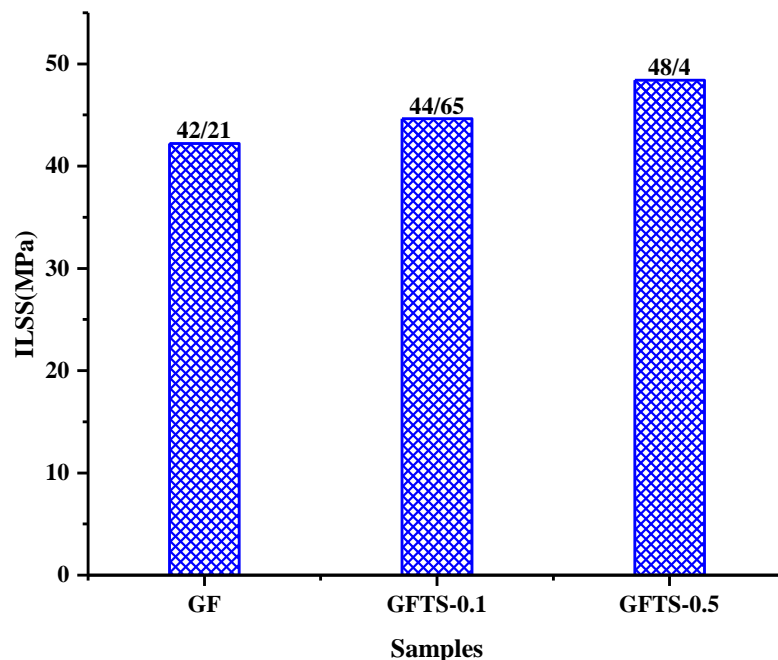
شکل ۱- منحنی FTIR نمونه‌های GF، GFTS-0.1، GFTS-0.5 و GFTS-1

در شکل ۲- تغییرات افت وزن برای نمونه‌های GFTS-0.1، GFTS-0.5 و GFTS-1 آمده است. همان طور که مشاهده می شود میزان افت وزن در نمونه‌ها با درصد سیلان مختلف، متفاوت است. بیشترین افت وزن مربوط به نمونه‌ی اصلاح شده با ۰/۵ درصد سیلان به میزان ۳/۷۹۳ درصد می‌باشد. با توجه به این موضوع که الیاف شیشه به تنهایی بر اثر حرارت، افت وزن قابل ملاحظه‌ای ندارد، افت وزن مشاهده شده مربوط به گروه‌های عاملی تشکیل شده بر روی سطح الیاف شیشه می‌باشد. افت وزن در نمونه‌های GFTS-1 و GFTS-0.1 به ترتیب ۲/۸۴ و ۱/۳ درصد می‌باشد. با توجه به نتایج میزان گروه‌های عاملی بر روی سطح الیاف در نمونه‌های ۰/۱ و ۰/۵ درصد وزنی سیلان بیشتر می‌باشد. اشیدا گزارش کرده است که افزایش میزان سیلان منجر به تشکیل الیگومر و لایه‌های فیزیکی بر روی زیرلایه می‌شود. به همین جهت کاهش میزان گروه‌های عاملی در ۱ درصد وزنی سیلان می‌تواند به علت تمایل سیلان به تشکیل لایه‌های فیزیکی باشد. با توجه به نتایج بدست آمده نمونه‌های اصلاح شده با درصد وزنی ۰/۱ و ۰/۵ برای آزمون مکانیکی انتخاب شدند.



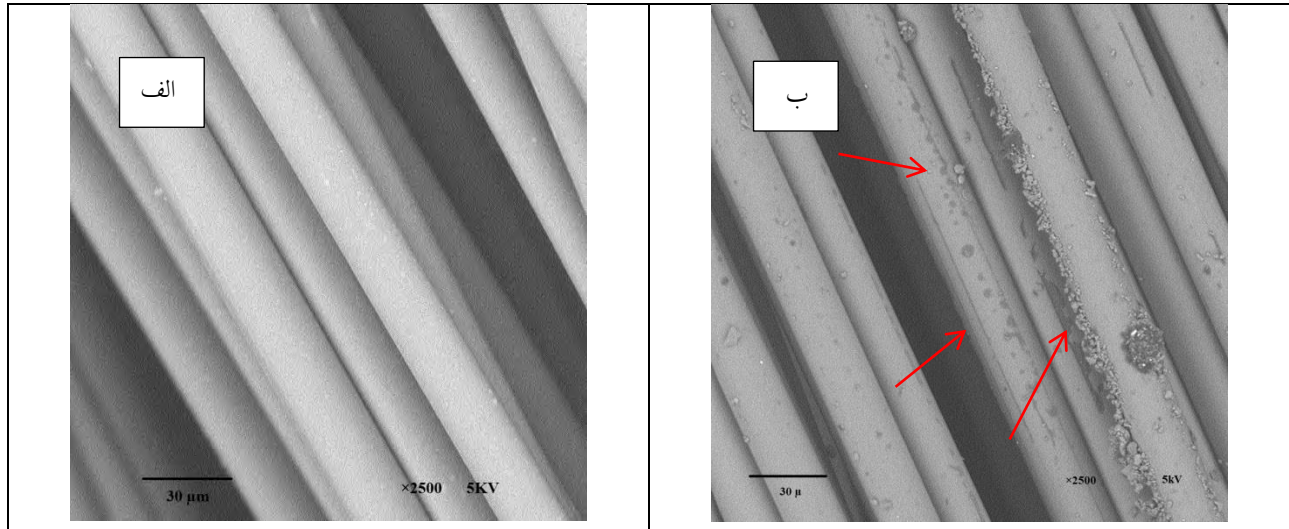
شکل ۲- نمودار تغییرات وزن بر حسب دما نمونه‌های GFTS-0.1، GFTS-0.5 و GFTS-1.

نتایج ILSS در شکل ۳ رابطه‌ی میان میزان درصد اصلاح کننده بر روی الیاف شیشه و چسبندگی فصل مشترک کامپوزیت را نشان می‌دهد. با توجه به نتایج مشاهده می‌شود که با اصلاح سطح الیاف شیشه بهبود در چسبندگی فصل مشترک کامپوزیت حاصل شده است. بیشترین بهبود مربوط به نمونه‌ی ۰/۵ درصد وزنی سیلان با بهبود ۱۴/۶ درصد می‌باشد که با توجه به نتایج بدست آمده از آزمون TGA میزان گروه‌های عاملی در نمونه ۰/۵ درصدی بیشتر بوده که می‌تواند علت بهبود بیشتر آن نسبت به نمونه ۰/۱ درصدی باشد.



شکل ۳- ILSS کامپوزیت‌های اپوکسی/الیاف شیشه.

شکل ۴ الف-ب تصاویر SEM نمونه‌های GF، GFTS-0.5 آورده شده است. در شکل ۴-الف سطح الیاف شیشه به خوبی نشان داده شده است. در نمونه GFTS-0.5 سیلان به دو صورت پوشش چسب مانند و ذرات آگلومره شده مشاهده می‌شود. زیسمن گزارش کرده است که سیلان‌ها به صورت مونومولکول ساده بر روی الیاف رسوب نمی‌کنند. بلکه با توجه به شرایط اعمال سیلان، چندین لایه و جهت‌گیری متفاوت بر روی نمونه رسوب می‌کنند [۱۲].



شکل ۴ تصاویر SEM نمونه‌های الف (GF) ب (GF-0.5-GFTS).

نتیجه‌گیری

در این پژوهش بررسی اثر اصلاح سطح الیاف شیشه با کمک عامل کوپلینگ آمینو پروپیل اتوکسی سیلان در طی فرآیند شیمی تر بر استحکام چسبندگی فصل مشترک کامپوزیت زمینه اپوکسی صورت گرفت. اصلاح سطح الیاف شیشه با درصدهای وزنی متفاوت ۰/۱، ۰/۵ و ۱ سیلان صورت گرفت. با کمک آزمون FTIR و TGA عملیات اصلاح سطح مورد ارزیابی قرار گرفت. با توجه به نتایج آزمون TGA درصد گروه عاملی بیشتری در نمونه‌های ۰/۱ و ۰/۵ درصدی مشاهده شد. افزایش ۱۴/۶ درصدی ILSS نشان دهنده‌ی بهبود چسبندگی فصل مشترک کامپوزیت می‌باشد. با توجه به تصاویر SEM حضور سیلان بر روی سطح الیاف شیشه نیز قابل رویت است.

مراجع

- [1] Leonard, L.; Wong, K.; Low, K.; Yousif, B. Fracture behaviour of glass fibre-reinforced polyester composite. P. I. Mech. Eng. L-J. Mat., 2009, 223(2), 83-89.
- [2] Faizal, M.A.; Beng, Y.K.; Dalimin, M.N. Tensile property of hand lay-up plain-weave woven e-glass/polyester composite: Curing pressure and Ply arrangement effect. Born. Sci., 2006, 19, 27-34
- [3] Wang, X. Song, L. Pornwannchai, W. Hu, Y. and Kandola, B., “ The Effect of Graphene Presence in Flame Retarded Epoxy Resin Matrix on the Mechanical and Flammability Properties of Glass Fiber-Reinforced Composites,” Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, Vol. 53, pp.88-96, 2013.
- [4] Park, J.M.; Wang, Z.J.; Jang, J.H.; Gnidakoung, J.R.N.; Lee, W.I.; Park, J.K.; Lawrence DeVries, K. Interfacial and hydrophobic evaluation of glass fiber/CNT-epoxy nanocomposites using electro-micromechanical technique and wettability test. Composites Part A, 2009, 40(11), 1722-1731.
- [5] Zeyu Liu, Letao Zhang, Erlei Yu “Modification of Glass Fiber Surface and Glass Fiber Reinforced Polymer Composites Challenges and Opportunities: From Organic Chemistry Perspectiv ” Current Organic Chemistry, 2015, 19, 991-1010.
- [6] F.M. Zhao*, N. Takeda “Effect of interfacial adhesion and statistical fiber strength on tensile strength of unidirectional glass fiber/epoxy composites” Composites: Part A 31 (2000) 1203–1214.
- [7] Edwin P. Plueddemann “Silne Coup-ling Agents” Plenum Press, New York in 1982.
- [8] Soo-Jin Park¹ and Joong-Seong Jin “Effect of Silane Coupling Agent on Interphase and Performance of Glass Fibers/Unsaturated Polyester Composites” Journal of Colloid and Interface Science 242, 174–179 (2001).
- [9] Min Tae Kim. Deposition behavior of hexamethydisiloxane films based on the FTIR analysis of Si–O–Si and Si–CH₃ bonds. Thin Solid Films 311 (1997). 157–163
- [12] F.M. Zhao*, N. Takeda “Effect of interfacial adhesion and statistical fiber strength on tensile strength of unidirectional glass fiber/epoxy composites” Composites: Part A 31 (2000) 1203–1214.