

Importance of Gel Coating in Composite Structures and the Effect of Nanofillers on Their Properties Improvement

Zeynab Rajabtabar Darvish¹, Morteza Ehsani^{1,2}, Azam Ghadami³,
Mohammad Bagher Alavi¹

1. Department of Polymer Processing, Iran Polymer and Petrochemical Institute,
P.O. Box: 14965/115, Tehran, Iran

2. Department of Polymer Engineering, Faculty of Engineering, South Tehran Branch;

3. Department of Chemical and Polymer Engineering, Faculty of Engineering, Central
Tehran Branch; Islamic Azad University, Tehran, Iran

Received: 6 november 2016, Accepted: 18 February 2017

Abstract

Composite structures should be acceptable in terms of their appearance and resistance to environmental factors and chemicals and their desirable physical properties. To achieve these requirements, “gel coat” is used as surface layer in composites. Composite structures are vulnerable when exposed to moisture environment. Mechanical properties of composite structures are strongly affected by water and moisture absorption, especially in composites made of hydrolysable resins such as polyesters. This causes osmotic swelling and loss of mechanical properties. The adsorbed water in presence of liquids caused by chemical reactions, create soft and gel-like surface that reduces the protective effect of “gelcoat”. On the other hand, resin leaching is another disadvantage of composite structures which could cause fiber leaching in the long term and increase corrosion resistance. Therefore, suitable choice of “gel coat” can increase the surface chemical resistance, reduce moisture absorption and increase the lifetime of composite structures. Also, recent progress in the field of nanoscience makes them appropriate choices for improving properties of the composites. In this paper, we investigated the importance of “gel coat” and the effective factors such as thickness and type of resin in the manufacture of composite structures in various industries and finally the effects of nanofillers on mechanical properties and water absorption.

Key Words

gel coating,
thickness,
composite,
nanofiller,
water absorption

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: m.ehsani@ippi.ac.ir

اهمیت پوشش ژلی در سازه‌های کامپوزیتی و اثر پرکننده نانو بر بهبود خواص آن‌ها

بسپارش

فصلنامه علمی- ترویجی

سال هفتم، شماره ۲

صفحه ۶۳-۵۲، ۱۳۹۶

ISSN: 2252-0449

زینب رجب‌تبار درویش^۱، مرتضی احسانی^{۲*}، اعظم قدمی^۳، محمدباقر علوی^۱
 ۱- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، گروه فرایند، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵
 تهران، دانشگاه آزاد اسلامی؛ ۲- واحد تهران جنوب، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی پلیمر
 ۳- واحد تهران مرکز، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی شیمی و پلیمر

دریافت: ۱۳۹۵/۸/۱۶، پذیرش: ۱۳۹۵/۱۱/۳۰

قطعات کامپوزیتی باید دارای ظاهری استاندارد، مقاوم در برابر عوامل محیطی و شیمیایی و خواص فیزیکی مطلوب باشند. برای دستیابی به این خواص مطلوب، پوشش ژلی به عنوان لایه روی کامپوزیت‌ها استفاده شده است. جذب آب و رطوبت، خواص مکانیکی سازه‌های کامپوزیتی را به شدت تحت تاثیر قرار می‌دهد. این اثر در کامپوزیت‌های ساخته شده از رزین‌های قابل آب‌کافت مانند پلی‌استرها شدیدتر است و به تورم اسمزی و تضعیف خواص مکانیکی منجر می‌شود. آب جذب شده همراه با مایعات ناشی از کنش و واکنش‌های شیمیایی، سطح نرم و ژل‌مانندی را به وجود می‌آورند که خواص سطحی را کاهش می‌دهد و از خاصیت حفاظتی پوشش ژلی می‌کاهد. از سوی دیگر، پس‌رزی رزین از دیگر معایب سازه‌های کامپوزیتی است که در درازمدت به بیرون‌زدگی الیاف و افزایش خوردگی منجر می‌شود. بنابراین، اعمال پوشش ژلی مناسب می‌تواند، علاوه بر افزایش مقاومت شیمیایی سطح قطعه، جذب رطوبت و آثار نامطلوب آن را کاهش داده و طول عمر قطعات کامپوزیتی را افزایش دهد. افزون بر این، با پیشرفت‌های اخیر در زمینه علم نانو، استفاده از پرکننده‌های نانو با نسبت منظر زیاد، آن‌ها را به گزینه‌های مناسبی برای بهبود خواص در کامپوزیت‌ها تبدیل کرده است. بنابراین در این مقاله، ابتدا اهمیت پوشش‌های ژلی و عوامل موثر مانند ضخامت و نوع رزین در ساخت قطعات کامپوزیتی در صنایع گوناگون و سپس اثر کاربرد پرکننده نانو در آن، بر خواص مکانیکی و جذب آب این قطعات بررسی شده است.

چکیده



زینب رجب‌تبار درویش



مرتضی احسانی



اعظم قدمی



محمدباقر علوی

واژگان کلیدی

پوشش ژلی،
 ضخامت،
 کامپوزیت،
 پرکننده نانو،
 جذب آب

مقدمه

پوشش‌های ژلی، از متداول‌ترین انواع پوشش است که روی بسیاری از قطعات کامپوزیتی اعمال می‌شوند و کاربرد گسترده‌ای در ساخت قطعات پلی‌استری استفاده شده در صنعت خودرو و ساخت قایق دارند. پوشش ژلی، به وسیله قلم‌مو یا افشانه روی سطح قالب اعمال می‌شود. در فاصله زمانی اعمال این پوشش روی قالب، الیاف آماده شده و پس از ژل شدن پوشش و در شرایطی که چسبندگی ضعیفی داشته باشد، درون قالب چیده می‌شود. پوشش ژلی با برقراری پیوند شیمیایی به سازه اصلی کامپوزیتی اتصال می‌یابد [۱]. پوشش‌های ژلی عموماً بر پایه رزین‌های گرماسخت هستند که در نهایت جزئی از قطعه ساخته شده می‌شوند. به عبارتی، اولین لایه از سازه کامپوزیتی است که روی سطح قالب آغشته به عامل جداکننده قطعه از قالب، اعمال می‌شود. نقش آن تشکیل لایه‌ای غنی از رزین روی محصول به منظور ایجاد خواص مشخص در قطعه مانند زیبایی، دور نگه داشتن الیاف از تماس لمسی، مقاومت‌های رطوبتی و شیمیایی و غیره است. این لایه بسته به نوع کاربردی که دارد، می‌تواند رنگی یا بی‌رنگ باشد. برای حفاظت از قطعه طی کارکرد، پوشش ژلی باید خاصیت جهندگی داشته باشد تا قابلیت مقاومت در برابر سایش و ضربه بیاورد. وجود ساختارهای آلیفاتیک مانند آدیپیک اسید یا سباسیک اسید در ساختار رزین می‌تواند چنین خاصیتی را به آن بدهد [۲،۳]. در حالت کلی، پوشش‌های ژلی مانند پوشش حائل بین آب و بدنه قایق عمل می‌کنند و از آب‌کافت لایه‌های زیرین جلوگیری می‌کنند [۴]. محافظت از الیاف شیشه در برابر عوامل محیطی، ایجاد ظاهر مناسب در قطعات، حفظ رنگ، مقاومت در برابر آب و خوردگی از جمله خواصی هستند که از پوشش ژلی انتظار می‌رود [۳].

فرمول‌بندی پوشش ژلی

فرمول‌بندی پوشش ژلی شامل مواد مختلفی است که در ادامه شرح داده می‌شوند [۳،۵].

رزین

رزین، پایه اصلی هر پوشش ژلی است و اثر مهمی بر خواص پوشش پخت شده دارد. پوشش ژلی خوب، تناسب و تعادلی بین ویژگی‌های اعمال (افشانش یا قلم‌مو)، قابلیت تعمیر و مقاومت شیمیایی و مقاومت در برابر شرایط آب و هوایی به وجود می‌آورد. مهم‌ترین رزین‌های پرکاربرد در این زمینه رزین‌های پلی‌استر غیراشباع، وینیل‌استر و اپوکسی هستند. در ادامه به خواص ویژه هر

یک از این رزین‌ها پرداخته شده است.

رزین پلی‌استر

رزین‌های پلی‌استر جزء رزین‌های اصلی در صنایع کامپوزیتی هستند. این نوع رزین‌ها در صنایع خودروسازی، قایق‌سازی، هوا فضا، ساخت‌وساز و سایر صنایع کاربرد گسترده‌ای دارند. دلیل استفاده گسترده از این رزین در صنایع، خواص مکانیکی خوب، پخت در دمای محیط و قیمت مناسب است. با وجود تمام مزیت‌ها، زمانی که این رزین برای مدت طولانی در محیط‌های مرطوب قرار می‌گیرد، در برخی از موارد به تاول و ترک منجر می‌شود.

رزین اپوکسی

رزین‌های اپوکسی دارای چگالی شبکه بسیار زیاد و خواص مکانیکی عالی بوده و در کاربردهایی که وزن و استحکام زیاد مدنظر باشد، از آن‌ها استفاده می‌شود. این نوع رزین‌ها بیشتر در صنایع دریایی، خودروسازی، الکترونیک و تجهیزات هوا فضا کاربرد دارند.

رزین وینیل‌استر

رزین وینیل‌استر از لحاظ قیمت و خواص مکانیکی بین رزین‌های پلی‌استر و اپوکسی قرار می‌گیرد. از خواص عمده این رزین، پایداری در برابر رطوبت و جذب آب آن است. رزین‌های وینیل‌استر به علت گروه‌های استری کمتر در زنجیر اصلی نسبت به رزین پلی‌استر دارای جذب آب کمتری هستند. به همین علت، این نوع رزین‌ها انتخاب مناسبی برای کاربردهای دریایی به حساب می‌آیند. همچنین، رزین‌های وینیل‌استر به دلیل مواضع فعال کمتر نسبت به پلی‌استر، در برابر خوردگی مقاوم هستند. این خواص ویژه، آن‌ها را به گزینه مناسبی برای کاربرد در ساخت لوله‌ها و مخزن‌های شیمیایی تبدیل کرده است. به طور کلی، این نوع رزین‌ها در محصولاتی که به استحکام فیزیکی، استحکام ضربه‌ای، استحکام مکانیکی خاص و مقاومت در برابر حلال‌های آلی یا خوردگی نیاز باشد، کاربرد گسترده‌ای دارند.

پرکننده‌ها

این مواد برای رسیدن به خواص مناسب افشانش استفاده می‌شوند. معمولاً این مواد مقدار رزین استفاده شده را کاهش و خواص فیزیکی رزین پخت شده را تحت تاثیر قرار می‌دهند. از جمله این مواد می‌توان به کلسیم کربنات اشاره کرد که به طور گسترده در صنایع کامپوزیت استفاده می‌شود.

عامل ژل گرایی

گرانروی پوشش ژلی از عامل ژل گرایی آن متاثر می‌شود. این عامل باعث افزایش گرانروی رزین در حالت ساکن می‌شود، ولی گرانروی تنشی آن را کاهش می‌دهد. کاهش گرانروی تنشی به سهولت افشانش رزین منجر می‌شود و افزایش گرانروی در حالت سکون تنش موجب ماندگاری آن در سطوح عمودی است. معمول‌ترین عامل ژل گرایی، اروزیل است.

شتاب دهنده

برای تسریع در روند پخت، از شتاب‌دهنده استفاده می‌شود. در واقع، شتاب‌دهنده‌ها با آغازگر پروکسیدی واکنش می‌دهند که برای پخت پوشش‌های ژلی ضروری است. مهم‌ترین شتاب‌دهنده‌ها نفتنات و اکتئات کبالت هستند. این شتاب‌دهنده‌ها در رزین‌های پلی‌استر و وینیل‌استر مشابه‌اند، با این تفاوت که در وینیل‌استر از دی‌متیل‌آنیلین به‌عنوان کمک‌شتاب‌دهنده استفاده می‌شود.

آغازگر

در رزین‌های پلی‌استر و وینیل‌استر معمولاً از متیل‌اتیل‌کتون پروکسید در محدوده ۱ درصد تا ۲ درصد وزنی به‌عنوان آغازگر و عامل شبکه‌ای‌کننده رزین استفاده می‌شود. این نوع آغازگر در رزین‌های پلی‌استر و وینیل‌استر مشابه است. اما در رزین‌های اپوکسی از سخت‌کننده پلی‌آمیدی، پلی‌آمینی یا پلی‌آمینوآمید استفاده می‌شود. از جمله این سخت‌کننده‌ها دی‌اتیل‌تولون دی‌آمین است.

ضخامت پوشش ژلی

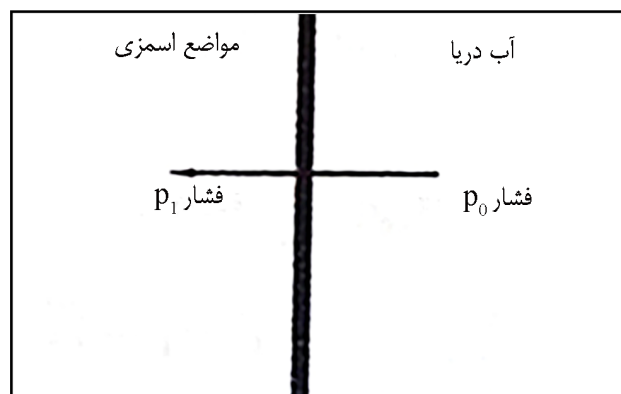
ضخامت پوشش ژلی نقش مهمی در مواد کامپوزیتی ایفا می‌کند. روش کاربرد و شرایط کل فرایند اثر عمده بر یک‌پارچگی فیلم پوشش ژلی دارند. ضخامت فیلم پوشش مهم‌ترین نکته در کنترل فرایند است. در اکثر پوشش‌های ژلی محدوده ضخامت اعمال شده بین ۰/۴ mm تا ۰/۶ mm است که این محدوده در محصولات با فرمول‌بندی‌های خاص ممکن است کمی تغییر کند. بنابراین، ضخامت بهینه در هر فرمول‌بندی پوشش برای تولیدکنندگان این محصولات مورد نیاز است. اختلاف ضخامت پوشش ژلی می‌تواند باعث مشکلات شود. به‌عنوان مثال، ضخامت کم پوشش باعث مشکلاتی در خلال پخت شده و ضخامت زیاد پوشش به ترک روی سطح آن منجر می‌شود. از این رو کنترل ضخامت پوشش ژلی در حین اعمال، برای جلوگیری از عیوب روی سطح یا طی پخت نکته حائز اهمیت است. روش افشانش، بهترین روش اعمال

پوشش انتخاب شده است [۶،۷]. Saltz نشان داد، پوشش‌های ژلی می‌توانند درون قالب با چند روش اعمال شوند، اما مناسب‌ترین روش فناوری افشانش با ضخامت پوشش ۰/۲۵ mm تا ۰/۵ mm به دست می‌آید [۸]. طبق مطالعات انجام شده، ضخامت پوشش ژلی برای کاربردهای مختلف متفاوت است.

ضخامت پوشش در ساخت قایق تقویت شده با الیاف شیشه در حدود ۰/۳ mm تا ۰/۵۶ mm است [۹]. ضخامت پوشش ژلی برای کاربرد در مواد کامپوزیتی تقویت شده با الیاف ۰/۲ mm تا ۰/۵ mm است [۱۰] و برای رزین‌های پلی‌استر تقویت شده با الیاف شیشه در حدود ۰/۲ mm تا ۰/۶ mm است [۱۱]. Yuhazri و همکاران [۱۲]، خواص مکانیکی کامپوزیت تقویت شده با الیاف شیشه را با ضخامت‌های مختلف پوشش ژلی مطالعه کردند. ملاحظه شد، با افزایش ضخامت پوشش ژلی، استحکام کششی افزایش یافته است. حداکثر استحکام کششی با اعمال پوشش با ضخامت ۰/۴ mm بر سطح قالب در مقایسه با کامپوزیت بدون پوشش ژلی ۳۷/۹۴٪ افزایش داشته است. اما با افزایش ضخامت پوشش به ۰/۴۵ و ۰/۵ mm استحکام کششی کاهش یافته است. آن‌ها دلیل این افت خواص را به افزایش شکنندگی پوشش ژلی و نیز شکنندگی زیاد لایه سطحی غنی از رزین ارتباط دادند. همچنین، استحکام خمشی کامپوزیت پلی‌استر-شیشه بررسی شد و حداکثر استحکام خمشی برای کامپوزیت‌های با ضخامت ۰/۳ mm پوشش ژلی به دست آمد. در نتیجه، استحکام کششی از ۶۹/۸۰ N/mm² برای کامپوزیت بدون پوشش ژلی به ۵۱۷/۲۸ N/mm² برای کامپوزیت‌های با ضخامت ۰/۳ mm پوشش ژلی افزایش یافت. افزون بر این، در ضخامت‌های بیشتر، سطح پوشش ژلی شکننده شده و موجب تضعیف خواص شد. بنابراین، ضخامت بهینه پوشش ژلی برای کامپوزیت‌های چندلایه در محدوده ۰/۳ mm تا ۰/۴ mm است که به بهترین خواص مکانیکی منجر شده است.

اثر پوشش ژلی بر قطعات کامپوزیتی استفاده شده در محیط‌های مرطوب

اثر پوشش ژلی بر کامپوزیت‌ها تنها محدود به ظاهر و زیبایی قطعه نمی‌شود، بلکه روی تمام ویژگی‌های مکانیکی، فیزیکی و پایداری شیمیایی قطعه اثرگذار است. پوشش‌های ژلی قطعات کامپوزیتی را در برابر بیرون‌زدگی الیاف، جدایش لایه‌ها، تورم و جذب آب محافظت می‌کنند. شناور بودن یک قطعه کامپوزیتی در آب و قرار گرفتن طولانی‌مدت در محیط دریایی اثر قابل ملاحظه‌ای بر پیرشدگی، خواص ظاهری و ویژگی‌های مکانیکی آن دارد [۱۳].



جذب آب و تخریب اسمزی قطعات کامپوزیتی

جذب آب می‌تواند باعث تخریب و نقص‌های شیمیایی از قبیل آب‌کافت ماتریس و الیاف شیشه شود. افت خواص مکانیکی پس از فرایند جذب آب به گستردگی تخریب وابسته است. فرایند اسمزی باعث ورقه‌ورقه شدن تاول پوشش ژلی دایره‌ای شکل می‌شود و لایه‌های کامپوزیتی به شکل بیضوی تغییر شکل داده و تاول می‌زنند. این نوع اشکال در قطعات ساخته شده از کامپوزیت به شیوه لایه‌گذاری دستی و با درصد زیاد رزین دیده می‌شوند. پوشش ژلی برپایه رزین پلی‌استر غیراشباع و رزین‌های اپوکسی در لایه‌های قطعه کامپوزیتی اغلب به شکل غشای اسمزی عمل می‌کنند. ورقه‌ورقه شدن در اثر وجود تاول رخ می‌دهد که تنها روی پوشش ژلی اثر می‌گذارد و در شرایط جدی‌تر باعث کاهش خواص می‌شود. با بررسی‌های انجام شده، کاهش خواص مکانیکی کامپوزیت‌های تقویت شده با الیاف شیشه در شرایط مرطوب و دریایی در قطعاتی که با رزین ارتو ساخته می‌شوند، قابل توجه است. در حقیقت، تجزیه رزین به وسیله آب در رزین‌های ارتو نسبت به رزین‌های ایزو حساس‌تر و موثرتر است. تفاوت جرم مولکولی بین رزین ارتو و ایزو دلیل اصلی این پدیده است. رزین ارتو جرم مولکولی کمتری دارد و حساس‌تر است. همچنین، نسبت گروه‌های انتهایی حلال در آب در رزین ارتو بیشتر و پیوند C-O نسبت به مولکول‌های آب اثرپذیرتر بوده و خاصیت آب‌دوستی بیشتری دارد. در حقیقت، پوشش ژلی اثر مستقیمی بر خواص مکانیکی ندارد، ولی با حفاظت از رزین در برابر حملات محیطی و شیمیایی، از افت خواص کامپوزیت جلوگیری می‌کند. حتی در خلال حمله اسمزی مدت زمان سالم بودن قطعه ساخته شده با رزین ایزو دو برابر طولانی‌تر از همان قطعه با رزین ارتوست. نرم شدن رزین ماتریس و جداسدن لایه‌های آغشته الیاف در قطعه کامپوزیتی از تاول پوشش ژلی اثر می‌پذیرد. ورقه‌ورقه شدن پس از ۲۰ سال تا ۳۰ سال غوطه‌وری در دمای محیط اتفاق می‌افتد، درحالی که نرم شدن ماتریس و نفوذ آب، در کوتاه‌مدت و میان‌مدت نیز ایجاد مشکل می‌کند [۱۳].

قطعات کامپوزیتی نسبت به پدیده اسمزی در هنگام غوطه‌وری در آب حساس‌اند و در نهایت، به جدایش لایه‌های چندگانه پوشش و کامپوزیت‌ها با بروز تاول منجر می‌شوند [۱۴]. ریشه بروز تاول به ماهیت پوشش ژلی و رزین ماتریس بازمی‌گردد. در این حالت، آن‌ها مانند پوشش‌های شبه‌نفوذپذیر در سطح مشترک بین چندلایه، پوشش ژلی و الیاف شیشه در آب دریا یا آب تازه عمل می‌کنند. در این شرایط، باقی‌ماندن مواد محلول در آب در قطعه، مانند

شکل ۱- محفظه اسمزی در سطح مشترک چندلایه پوشش ژلی [۱۵].

پروکسیدها و مولکول‌های آلی مانند گلیکول‌ها این پدیده را تشدید می‌کنند. برای دستیابی به شرایط تعادل، جریان حلال یا آب از راه پوشش ژلی به درون پوشش‌های شبه‌نفوذپذیر وارد می‌شود و فشار هیدروستاتیک جریان شار حلال را در مکان‌های اسمزی به وجود می‌آورد. شکل ۱ این پدیده را نشان می‌دهد. اگر p_0 فشار قسمت اول (حلال) و p_1 فشار قسمت دوم باشد، فشار اسمزی با معادله (۱) به دست می‌آید:

$$\pi = p_1 - p_0 = RT \sum_i C_i \quad (1)$$

در این معادله π فشار اسمزی، R ثابت گازها و C_i غلظت حل‌شونده است. مواضع اسمزی ناشی از تخلخل (حباب‌های هوا)، ترک‌های لوحی ناشی از تاول‌زدن جزئی با جذب آب، ناخالصی‌های محلول در آب یا نواحی شبکه‌ای شده است. در این شرایط، آب در نواحی خاصی متمرکز شده و زنجیرهای پلیمر با جرم مولکولی کم را آب‌کافت می‌کند. افزایش فشار در این مواضع ویژه به تورم پوشش ژلی (تاول‌زدن) منجر می‌شود [۱۵].

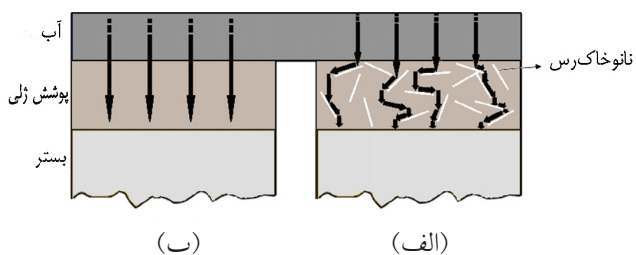
سازوکار تشکیل تاول در قطعات کامپوزیتی

Crimp متغیرهای اثرگذار روی تشکیل تاول را در چندلایه‌های دارای پوشش ژلی بررسی و مشاهده کرد، در تمام قطعات ساخته شده از رزین پلی‌استر پس از غوطه‌وری طولانی‌مدت در آب دریا، جدایش پوشش و تاول ایجاد شده و کارایی پوشش با ایجاد تاول به شدت افت کرده است. در حقیقت، تاول پدیده پیچیده‌ای است و در مواردی به دلایل خاص، تنها در یک طرف قطعه ایجاد می‌شود. تاول بستگی به ضخامت پوشش ژلی، رنگ‌دانه‌زنی، درصد وزنی الیاف و مقدار متیل‌اتیل‌کتون پروکسید دارد [۱۶]. در

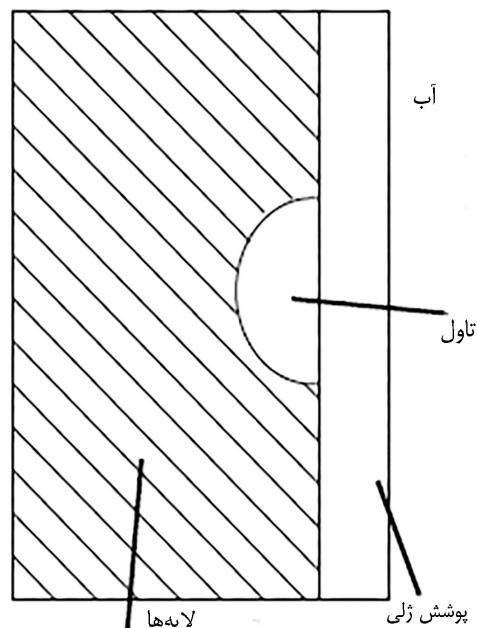
شامل نفوذ مولکول‌های آب درون شکاف‌های ریز بین زنجیرهای پلیمری است. سازوکار دوم شامل انتقال مویینگی بین شکاف‌ها و نقص‌ها در اتصال داخلی میان مواد کامپوزیتی است. سازوکار سوم انتقال مایع در ترک‌های ریز تولید شده در ماتریس ناشی از تورم تقویت‌کننده‌ها را دربرمی‌گیرد. اغلب رفتار فیزیکی در پلیمرهای لاستیکی اتفاق می‌افتد که تحرک زنجیر کافی دارند و نفوذ مولکول‌های آب به درون ماتریس آن‌ها امکان‌پذیر است. دلیل آن است که سرعت نفوذ آب نسبت به آسایش پلیمر بسیار کمتر بوده که با معادله (۲) بیان شده است [۴]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2)$$

که در آن، D ضریب نفوذ، C غلظت ماده نفوذی، t زمان و $\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$ مشتق دوم تغییرات غلظت در فاصله x از نقطه مرجع است. See و همکاران [۴]، مطالعاتی در باره مقدار جذب آب پوشش ژلی پلی‌استر برپایه ایزوفتالیک اسید با افزودن نانوخاک رس اصلاح شده و اصلاح نشده انجام دادند. آن‌ها نمونه‌های آزمون را در آب مقطر جوش قرار دادند و پس از گذشت ۳۰ min نمونه‌ها را خارج کردند. پس از سرد شدن نمونه‌ها در آب مقطر به مدت ۱۵ min، نمونه‌ها توزین و وزن آن‌ها ثبت شد. این مراحل تا ثابت شدن وزن نمونه‌ها تکرار شد. ملاحظه شد، نمونه‌های حاوی نانوخاک رس جذب آب کمتری نسبت به نمونه بدون نانوذره داشتند. نمونه‌های اصلاح شده برهم‌کنش قوی‌تری با ماتریس برقرار کرده و پیوند نسبتاً سختی با پلیمر و نانوخاک رس ایجاد می‌کند. در واقع این لایه آلی یک پیوند کووالانسی قوی تشکیل می‌دهد و با ایجاد لایه محافظ، از نفوذ مولکول‌های آب به درون ماتریس می‌کاهد. نفوذ آب در سامانه نانوکامپوزیتی و سامانه فاقد نانوذره در شکل ۳ نشان داده شده است. در این تصویر تفاوت میان سامانه نانوکامپوزیتی و سامانه بدون نانوذره مشاهده می‌شود. زمانی که رطوبت در نمونه‌های نانوکامپوزیتی نفوذ می‌کند، دو سازوکار



شکل ۳- نمایی از نفوذ آب در سامانه: (الف) نانوکامپوزیت و (ب) بدون نانوذره [۴].



شکل ۲- تاول بین پوشش ژلی و لایه‌های چندگانه [۱۷].

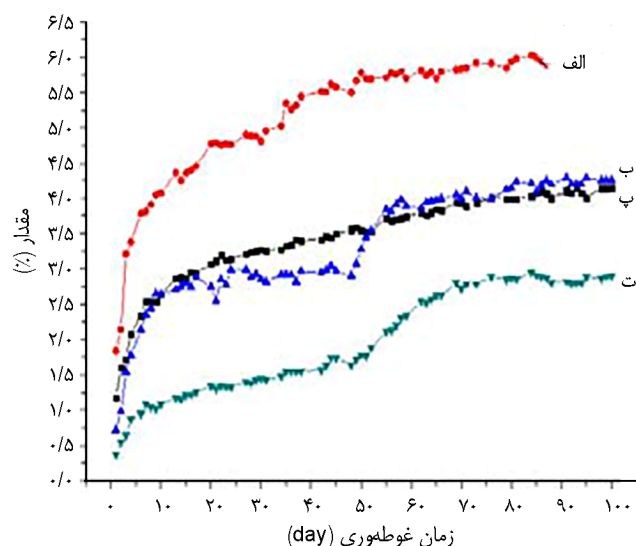
حقیقت، تاول جدایش موضعی پوشش ژلی از چندلایه کامپوزیتی یا بین لایه‌های کامپوزیت است. شکل ۲ چگونگی تشکیل تاول درون ساختار را نشان می‌دهد.

در بررسی سازوکار تشکیل تاول باید دو عامل را در نظر گرفت: - نفوذپذیری رزین نسبت به آب و - تجزیه رزین به وسیله آب.

رزین پلی‌استر استفاده شده در ساخت کامپوزیت و پوشش ژلی نسبت به آب نفوذپذیر بوده و سرعت جذب آب آن آهسته و قابل اندازه‌گیری است. پایداری در برابر تاول زدن قطعه در محیط دریایی به پایداری تجزیه رزین به وسیله آب وابسته است. سازوکار موثر دیگر در ایجاد تاول، اسمز شیمیایی است. با عبور آب از پوشش ژلی، آب کافت رزین اتفاق می‌افتد. محصولات آب کافت همراه با آب بین پوشش ژلی و لایه چندگانه قرار می‌گیرند و گلیکول‌های واکنش نداده رزین پلی‌استر نیز وارد مایع درون تاول می‌شود. از سوی دیگر، چون پوشش ژلی ماهیت شبه‌نفوذپذیر دارد، آب از محیط بیرون قطعه که غلظت کمتری دارد، وارد تاول دارای مایع غلیظ می‌شود. به تدریج فشار بین پوشش ژلی و چندلایه افزایش می‌یابد و تاول را بزرگ‌تر می‌کند [۱۶].

اثر نانوذرات بر کاهش جذب آب پوشش‌های ژلی

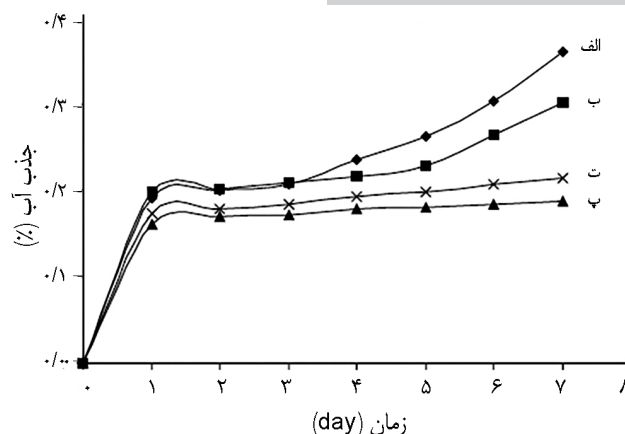
مطالعه زیادی در باره مشخصه نفوذ رطوبت انجام شده است. نفوذ رطوبت در کامپوزیت‌های پلیمری را می‌توان با رفتار فیزیکی یا غیرفیزیکی براساس سه سازوکار مختلف تعریف کرد. سازوکار اول



شکل ۵- رفتار ضریب جذب رطوبت بر حسب زمان غوطه‌وری: (الف) الیاف شیشه، (ب) پوشش زلی-الیاف شیشه، (پ) الیاف بازالت و (ت) پوشش زلی-الیاف بازالت [۱۹].

می‌شود، جذب آب همه نمونه‌ها تا ۲۰ روز اول به سرعت و بعد از آن به آرامی افزایش یافته است. رفتار جذب آب نمونه‌ها به خوبی از قانون فیک پیروی کرده است. نتایج آزمون‌های رفتار ضریب جذب رطوبت نشان داد، سرعت جذب آب در کامپوزیت‌های تقویت شده با الیاف بازالت ۲٪ نسبت به کامپوزیت‌های تقویت شده با الیاف شیشه کمتر است، چرا که چسبندگی بین سطحی الیاف بازالت و رزین قوی‌تر از الیاف شیشه با رزین است. بنابراین، نفوذ مولکول‌های آب در کامپوزیت‌های تقویت شده با الیاف بازالت کمتر است. همچنین، سرعت جذب آب کامپوزیت‌های تقویت شده با الیاف بازالت و شیشه در مجاورت پوشش زلی ۲٪ کاهش نشان داده است، زیرا پوشش زلی از تضعیف چسبندگی بین رزین و الیاف، لایه‌لایه شدن بین‌وجهی، پدیده تورم و شکست (شکست جدول ۱- مقدار جذب آب در فیلم‌های اپوکسی، پلی‌استر و وینیل‌استر [۲۰].

افزایش وزن در ۲۲°C (%wt)	محلول جاذب	رزین
۱/۴۲±۰/۰۳	آب مقطر	اپوکسی
۱/۷۹±۰/۰۴	محلول آب نمک	اپوکسی
۰/۵۲±۰/۰۱	آب مقطر	وینیل‌استر
۰/۵۵±۰/۰۱	محلول آب نمک	وینیل‌استر
۰/۵۶±۰/۰۲	آب مقطر	پلی‌استر
۰/۵۵±۰/۰۳	محلول آب نمک	پلی‌استر



شکل ۴- تغییرات جذب آب برای سامانه‌های مختلف پوشش زلی: (الف) خالص و دارای (ب) ۱٪، (پ) ۲٪ و (ت) ۳٪ نانوذرات [۱۸].

رخ می‌دهد. ابتدا مولکول‌های آب در نمونه‌های حاوی نانوذره، از مسیرهای طولانی‌تری در مقایسه با پوشش زلی بدون نانوذره عبور می‌کنند. بنابراین، پدیده مزبور به کاهش تخریب سطح کمک می‌کند. در مرحله دوم، مولکول آب پیش از نفوذ به درون پلیمر به سطح نانوخاک رس حمله می‌کند. زمانی که سطح این نانوذرات کاملاً از رطوبت اشباع شد، مولکول‌های آب اضافی به سمت صفحات نانوخاک رس بعدی حرکت می‌کنند که این پدیده باعث کند شدن فرایند نفوذ می‌شود.

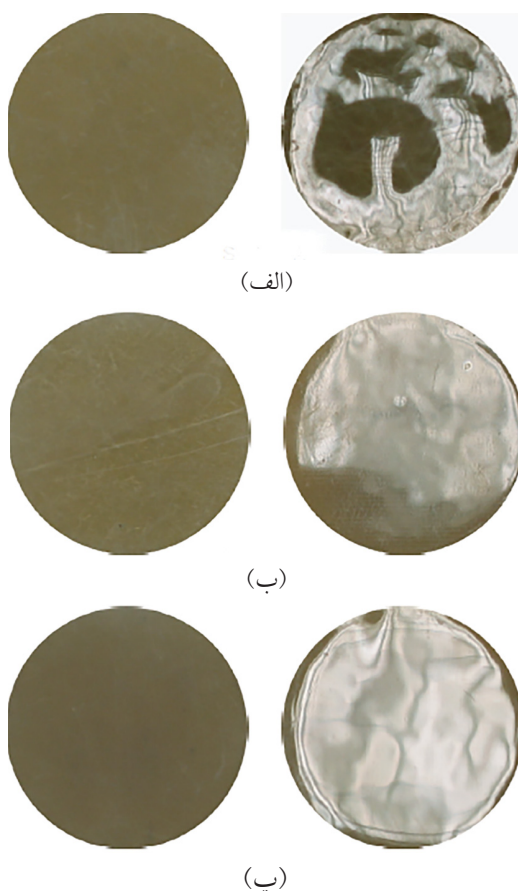
Jawahar و همکاران، اثر نانوخاک رس بر خواص جذب آب پوشش زلی برپایه رزین ایزوفتالیک پلی‌استر را بررسی کردند. در این مطالعه، مقاومت در برابر جذب آب با افزودن نانوخاک رس تا ۲٪ wt بهبود یافت [۱۸]. دلیل این است که صفحات نانوخاک رس ورقه‌ورقه شده در ماتریس پلی‌استر مانند سدی در برابر مسیر مولکول‌های آب عمل کرده و مسیر نفوذ این مولکول‌ها را به بستر افزایش داده است. این پدیده به کند شدن فرایند نفوذ در مجاورت نانوذرات منجر شده و در نتیجه مقاومت در برابر جذب آب افزایش یافته است. بنابراین، مقاومت در برابر جذب آب نانوکامپوزیت‌های برپایه پوشش زلی بهتر از نمونه‌های پوشش زلی فاقد نانوذرات است. نمودار جذب آب نمونه‌های دارای پوشش زلی در شکل ۴ نشان داده شده است.

Kim و همکاران [۱۹]، اثر جذب رطوبت و پوشش زلی را بر کامپوزیت‌های تقویت شده با الیاف شیشه و بازالت مقایسه کردند. کامپوزیت‌های ساخته شده با وجود پوشش زلی و بدون آن، در دمای ۸۰°C به مدت ۱۰۰ روز غوطه‌ور شدند. در شکل ۵ مقدار آب جذب شده در این کامپوزیت‌ها نشان داده شده است. ملاحظه

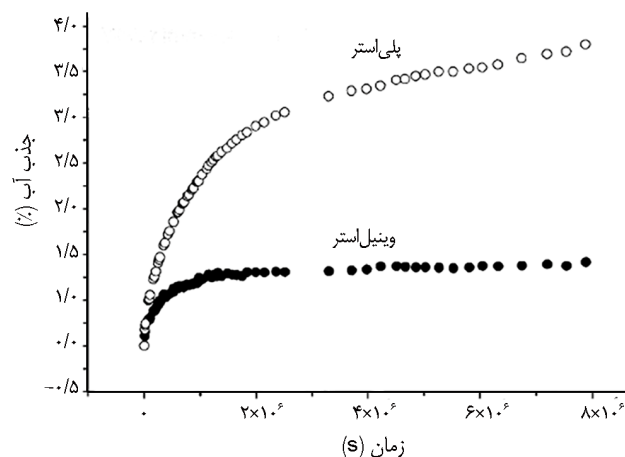
برپایه ماتریس پلی‌استر غیراشباع و وینیل‌استر تقویت شده با الیاف شیشه پرداختند. آن‌ها افزایش وزن ماتریس و کامپوزیت‌ها را در دو دمای ۴۰ و ۸۰°C مطالعه کردند. نمودار جذب آب مربوط به این دو رزین در دمای ۴۰°C در شکل ۶ گزارش شده است.

همان‌طور که در تصویر مشاهده می‌شود، ماتریس پلی‌استر غیراشباع به علت ویژگی آب‌دوستی بیشتر نسبت به ماتریس وینیل‌استر و همچنین مقدار حفره‌های بیشتر در ماتریس پلی‌استر، مقدار آب بیشتری جذب کرده است. به همین دلیل، پلی‌استر غیراشباع مقاومت کمتری در برابر آب دارد. همچنین، با افزایش دمای حمام از ۴۰°C به ۸۰°C، مقدار آب جذب شده افزایش یافته است. همان‌طور که در شکل ۷ مشاهده می‌شود، ماتریس پلی‌استر ابتدا به بیشینه جذب آب رسیده، سپس وزن نمونه به مقدار کمتر از وزن اولیه کاهش یافته است. این پدیده به خروج آب از مونومرها یا پلیمر ماتریس پلی‌استر در حالت لاستیکی و مونومرهای بدون اتصال عرضی ربط داده شده است.

Zhang و همکاران [۲۲]، به مطالعه تخریب نانوپوشش‌های زلی در



شکل ۸- تصویر تاول در سامانه‌های مختلف پوشش‌های زلی: (الف) ایزوفتالیک خالص و دارای (ب) ۰/۱٪ تا ۱/۵٪ و (پ) ۲/۵٪ تا ۵/۵٪ نانو خاک رس [۲۲].

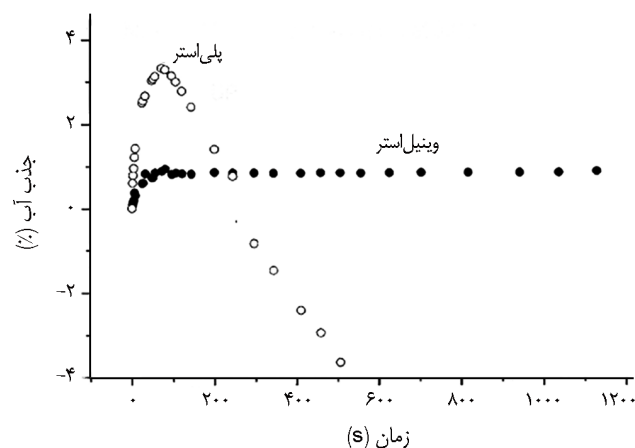


شکل ۶- تغییرات وزن نمونه‌ها در آب ۴۰°C [۲۱].

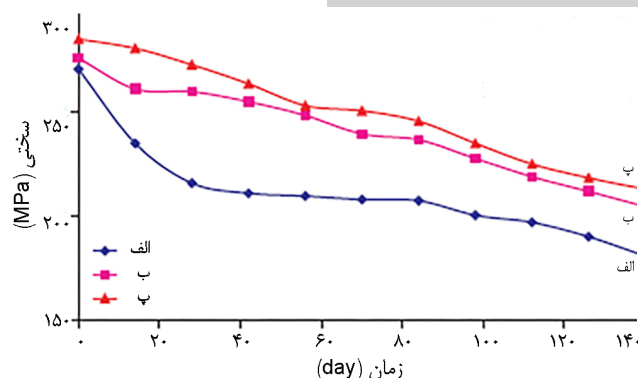
ساختار شبکه سه‌بعدی رزین) جلوگیری کرده است.

Chin و همکاران [۲۰]، به بررسی جذب سطحی و نفوذ در آب و آب نمک در ماتریس‌های اپوکسی، وینیل‌استر و پلی‌استر پرداختند. جذب آب رزین‌های اپوکسی، وینیل‌استر و پلی‌استر در جدول ۱ نشان داده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، بیشترین مقدار جذب آب مربوط به رزین اپوکسی است که به ساختار شیمیایی آن بازمی‌گردد. گروه‌های آب‌دوست زنجیر اصلی و گروه‌های آمینی که در پخت رزین اپوکسی استفاده می‌شوند، مولکول‌های آب را جذب می‌کنند. نسبت آب‌دوستی گروه‌ها بدین ترتیب است که گروه‌های استری کمترین مقدار آب‌دوستی و سپس گروه‌های هیدروکسیل و آمینی بیشترین مقدار آب‌دوستی را دارند، به همین علت رزین اپوکسی به دلیل وجود گروه‌های OH و NH در ساختار آن، بیشترین مقدار جذب آب و رزین وینیل‌استر دارای کمترین مقدار انحلال‌پذیری است.

Fraga و همکاران [۲۱]، به مطالعه جذب آب کامپوزیت‌های



شکل ۷- تغییرات وزن نمونه‌ها در آب ۸۰°C [۲۱].



شکل ۹- افت سختی در برابر زمان در سه سامانه پوشش زلی: (الف) خالص، (ب) دارای ۱/۵-۰/۱ و (پ) حاوی ۵/۵-۲/۵ نانوخاک رس [۲۲].

کاربردهای دریایی پرداختند. آن‌ها دریافتند، با افزایش نانوخاک رس اصلاح شده به پوشش زلی پلی‌استر برپایه ایزوفتالیک، می‌توان کیفیت پوشش و پدیده تاول‌زدگی آن را بهبود بخشید. در شکل ۸ تشکیل حباب روی سامانه‌های مختلف نشان داده شده است. مشاهده می‌شود، در سامانه پوشش زلی خالص در اثر قرار گرفتن در محیط مرطوب طی ۷۰ روز، تاول تشکیل می‌شود. بر اثر شکست در ناحیه تاول، پوشش زلی از بین رفته و الیاف آشکار شده است. همچنین، صافی سطح و براقیت هم کاهش یافته است. اما با افزایش نانوخاک رس در پوشش زلی (سامانه‌های B و C) بروز تاول نسبت به سامانه A کاهش یافته است. این موضوع به علت اثر ممانعت‌کنندگی نانوخاک رس در مسیر مولکول‌های آب است، بنابراین مولکول‌های آب برای رسیدن به سطح زمینه باید مسیر طولانی‌تری را پیمایند.

شکل ۹ اثر نفوذ آب بر سختی پوشش زلی نمونه‌ها را در یک دوره ۱۴۰ روزه نشان می‌دهد. ملاحظه می‌شود، پس از قرارگیری نمونه‌ها در آب به مدت ۱۴۰ روز، سختی پوشش در هر سه سامانه

پوشش زلی کاهش داشته است. سامانه A ۳۳/۱۲٪ و سامانه B و C به ترتیب ۲۵/۳۴ و ۲۲/۵۱٪ کاهش نشان داده‌اند. این اختلاف واضح بین سامانه‌های A، B و C مربوط به نفوذ آب در سامانه‌ها با وجود نانوذرات صفحه‌ای و بدون آن‌هاست. در واقع، نانوذرات با ساختار صفحه‌ای، نسبت منظر زیاد و خاصیت ممانعت‌کنندگی، به کندشدن فرایند نفوذ آب در سامانه‌های حاوی نانوذرات منجر می‌شوند و در نهایت سختی پوشش را کمتر کاهش می‌دهند.

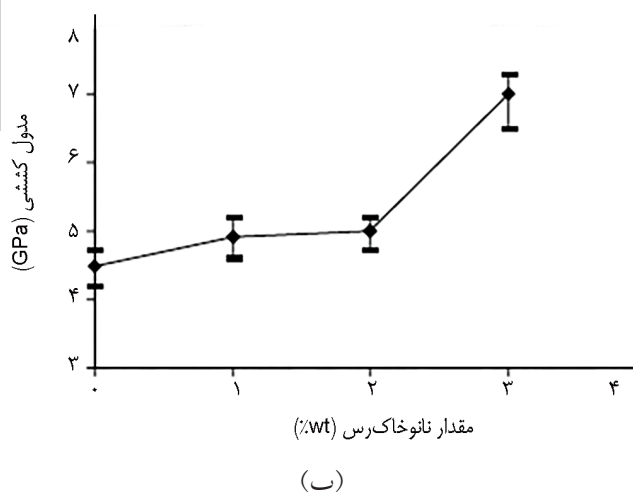
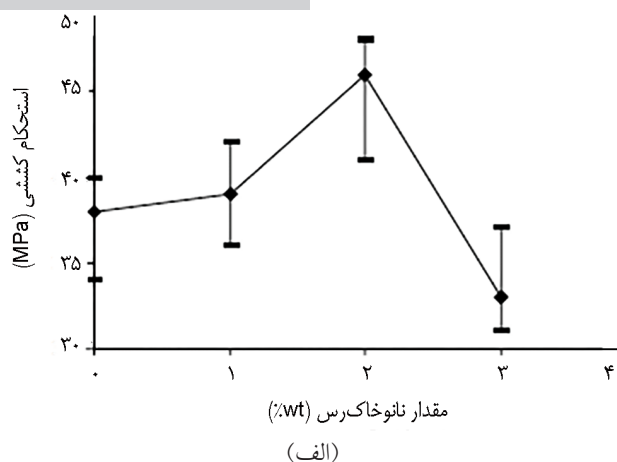
اثر نانوذرات بر خواص مکانیکی پوشش‌های زلی

Karapappas و همکاران [۲۳]، در باره اثر نانوپرکننده‌های مختلف از جمله نانوخاک رس، تیتانیم دی‌اکسید، گرافن و نانولوله‌های کربن بر خواص پوشش زلی اپوکسی پرداختند. در این مطالعه، برای پخش نانوذرات در ماتریس از ابزارهایی با نیروی برشی زیاد شامل مخلوط‌کن‌های سه‌غلتکی استفاده شد. نتایج اندازه‌گیری خواص کششی در جدول ۲ آورده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، با افزایش نانوپرکننده‌های مختلف، استحکام کششی در محدوده ۳۵٪ تا ۶۵٪ افزایش و کرنش در اثر شکست بین ۲۶٪ تا ۹۷٪ بهبود یافته است. پژوهشگران دلیل این افزایش را به نسبت منظر زیاد نانولوله کربن، مساحت سطح زیاد و برهم‌کنش قوی بین نانوپرکننده‌ها و پلیمر ارتباط داده‌اند. در حالی که افزایش خواص در نانوگرافیت، به علت ساختار ورقه‌ورقه شده و شکل صفحه‌ای نانوگرافیت بوده که باعث بهبود در خواص مکانیکی شده است.

نتایج حاصل از خواص شکست پوشش‌های زلی در شکل ۱۰ گزارش شده است. این تفاوت در خواص نانوپرکننده‌ها به مشابه نبودن نسبت منظرهای آن‌ها ربط داده شده است. به عبارتی، نانوگرافن و نانولوله نسبت منظرهای بیشتری نسبت به نانوخاک رس و نانوتیتانیم دی‌اکسید داشته و این امر باعث بهبود خواص شکست در نانوکامپوزیت‌های اپوکسی حاوی نانولوله کربنی و

جدول ۲- خواص کششی انواع مختلف سامانه‌های پوشش زلی [۲۳].

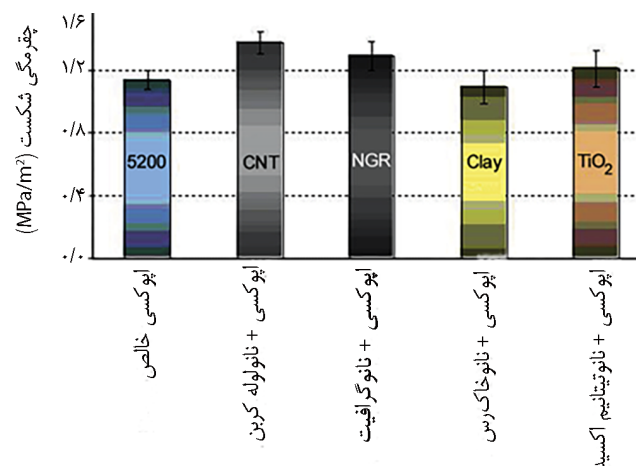
انحراف استاندارد	کرنش (%)	انحراف استاندارد	بیشینه تنش (MPa)	انحراف استاندارد	مدول (GPa)	نوع پوشش زلی
۰/۰۲۵	۰/۶۷۰	۲/۸۵	۳۴/۹۸	۰/۰۲۴	۵/۲۹۹	اپوکسی
۰/۰۴۱	۰/۸۵۰	۵/۸۶	۴۷/۶۸	۰/۰۳۹	۵/۶۵۴	اپوکسی + نانولوله کربن چندجداره
۰/۰۲۶	۱/۱۶۰	۳/۴۲	۵۴	۰/۰۶۴	۵/۸۲۳	اپوکسی + نانوگرافیت
۰/۰۱۸	۰/۹۷۰	۵/۲۶	۴۸/۴۲	۰/۰۶۶	۵/۸۱۹	اپوکسی + نانوخاک رس
۰/۰۲۳	۱/۳۲۰	۲/۲۱	۵۷/۸۴	۰/۰۷۹	۵/۶۰۴	اپوکسی + نانوتیتانیم دی‌اکسید



شکل ۱۱- (الف) استحکام کششی و (ب) مدول کششی سامانه‌های پوشش‌زلی [۱۸].

پوشش‌زلی پلی‌استر بر حسب غلظت‌های مختلف نانو خاک رس در شکل ۱۱ گزارش شده است. نتایج نشان داد، با افزایش نانو خاک رس تا ۲ wt %، استحکام کششی افزایش یافت. اما با افزایش مقدار نانوذرات تا ۳ wt % این استحکام کاهش یافت. آن‌ها دلیل این رفتار را به افزایش گرانشی سامانه و هوای به دام افتاده در حین عمل اختلاط در ماتریس پلیمر مربوط دانستند. بدین ترتیب که هوای گیر افتاده در حین اختلاط به سختی می‌تواند از ماتریس پلیمری خارج شود و به شکل حباب باقی می‌ماند. همان‌طور که انتظار می‌رفت، در شکل ۱۱، مدول کششی روند افزایشی نشان داد که از ۴/۵ GPa در پوشش‌زلی خالص به ۷ GPa برای پوشش‌زلی حاوی ۳ wt % خاک رس افزایش یافته است.

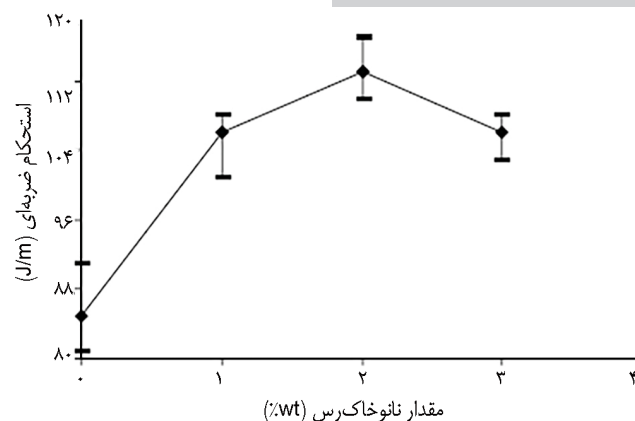
در شکل ۱۲ استحکام ضربه‌ای سامانه‌های پوشش‌زلی نشان داده شده است. استحکام ضربه‌ای سامانه پوشش‌زلی بدون نانو خاک رس ۸۵ J/m است. این مقدار برای خاک رس آلی ۱ و ۲ wt % به ترتیب به ۱۰۶ و ۱۱۳ J/m افزایش یافته و برای ۳ wt % خاک رس



شکل ۱۰- خواص شکست پوشش‌های زلی [۲۳].

نانوگرافیت شده است. در واقع این نانوذرات با سازوکار پل شدن در میان ترک در حال انتشار، از گسترش ترک جلوگیری می‌کند. از این رو برای شروع رشد ترک به انرژی بیشتری نیاز است [۲۳]. Pham و همکاران [۲۴]، خواص بین‌سطحی مواد کامپوزیتی و پوشش‌زلی را با سه نمونه پلی‌استر-شیشه، اپوکسی-کربن و اپوکسی-شیشه مطالعه کردند. همچنین اثر اصلاح سطح (روش اول استفاده از فیلم پلی‌استر بر سطح اصلی، روش دوم سمباده‌زنی سطح کامپوزیت، روش سوم ترکیبی از سمباده‌زنی سطح و محلول استون و روش چهارم، ترکیبی از سه روش قبل، فیلم پلی‌استر-محلول استون-سمباده‌زنی) بر بهبود خواص دو نمونه اپوکسی-کربن و اپوکسی-شیشه بررسی شد. نتایج بررسی‌ها نشان داد، کامپوزیت برپایه پوشش‌زلی پلی‌استر-الیاف شیشه، انرژی و استحکام بیشتری نسبت به دو نمونه اپوکسی-شیشه و اپوکسی-کربن داشته است. در ادامه آن‌ها اثر اصلاح سطح را مطالعه کردند. مشاهده شد، تمام چهار روش اصلاح سطح مقادیر استحکام و انرژی بیشتری نسبت به نمونه‌های بدون اصلاح سطح دارند. روش اول اصلاح سطح، کمترین مقدار بهبود خواص، در حالی که روش چهارم اصلاح سطح، بیشترین بهبود در انرژی یا استحکام در مقایسه با سه روش دیگر داشته که تقریباً برابر با پیوند بین پوشش‌زلی و کامپوزیت پلی‌استر-شیشه است. بنابراین، روش چهارم اصلاح برای کاربردهای پوشش‌زلی-شیشه-اپوکسی یا پوشش‌زلی-کربن-اپوکسی مناسب است که به ساختار سطحی خوب و استحکام زیاد نیاز دارند.

Jawahar و همکاران [۱۸] به مطالعه اثر نانوذرات خاک رس بر خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های برپایه پوشش‌زلی پلی‌استر غیراشباع پرداختند. نتایج حاصل از استحکام و مدول کششی



شکل ۱۲- استحکام ضربه‌ای سامانه‌های پوشش‌زلی [۱۸].

آلی به 96 J/m کاهش یافته است. نانو خاک رس به عنوان متوقف کننده رشد ترک عمل می‌کند و با افزایش مقدار نانو خاک رس در سامانه پوشش‌زلی، مسیر پریپیچ و خمی را به وجود می‌آورد. از این رو، مسیر رشد ترک طولانی‌تر شده و موجب افزایش انرژی ضربه می‌شود.

نتیجه‌گیری

با توجه به پژوهش‌های انجام شده، نقش پوشش‌زلی در قطعات کامپوزیتی بسیار مهم بوده و با انتخاب پوشش مناسب می‌توان سازه‌ای با ظاهر قابل قبول‌تر و مقاومت بیشتر در برابر حملات شیمیایی و عوامل محیطی ساخت و طول عمر قطعه را افزایش بخشید. در این میان، قطعات کامپوزیتی که در محیط‌های مرطوب قرار می‌گیرند، نسبت به جذب رطوبت آسیب‌پذیر بوده و دچار افت خواص می‌شوند. از آنجا که اکثر قطعات با این کاربرد از

رزین پلی‌استر تقویت شده با الیاف شیشه ساخته شده‌اند و این رزین در برابر رطوبت و آب‌کافت مقاومت کمی دارد، بنابراین با استفاده از پوشش‌های زلی مناسب در ساخت این قطعات ضعف یاد شده تا حد قابل قبولی پوشش داده شده است. در انتخاب رزین پوشش‌زلی باید دقت به عمل آورد، چرا که با انتخاب ناصحیح پوشش‌زلی، جذب آب به ایجاد تاول منجر شده و در نهایت باعث افت خواص می‌شود. پوشش‌های زلی برپایه رزین‌های پلی‌استر و اپوکسی جذب آب بیشتری نسبت به رزین وینیل استر دارند. این افزایش جذب آب به بیشتر بودن گروه‌های آب‌دوست و آب‌کافتنی در ساختار رزین نسبت داده شده است. بنابراین، پوشش‌های زلی برپایه رزین وینیل استر به علت داشتن گروه‌های آب‌دوست کمتر، به گزینه مناسب‌تری برای این منظور تبدیل کرده است. نکته دیگر در اعمال پوشش، ضخامت پوشش‌زلی است. طبق بررسی‌های انجام شده ضخامت بین 0.3 mm تا 0.4 mm بهترین محدوده ضخامت برای اعمال پوشش‌زلی است. همچنین، آماده‌سازی سطح قالب پیش از اعمال پوشش‌زلی حائز اهمیت است. با وجود این، مواد نانو ساختار با شکل‌شناسی‌های مختلف روی کارایی این پوشش‌های زلی اثرگذارند. با افزایش نانوذرات با ساختار صفحه‌ای و نسبت منظر زیاد در پوشش‌های زلی، جذب آب به مقدار درخور توجهی کاهش نشان می‌دهد و باعث بهبود خواص مکانیکی نیز می‌شود. در این میان، نانوصفحات خاک رس و گرافن گزینه‌های مناسب‌تری برای این کارند. مقدار افزایش درصد نانوذرات در رزین نیز بر بهبود خواص اثرگذار است. بدین شکل که معمولاً بهبود خواص با افزایش مقدار نانو، مقدار بیشینه‌ای دارد. افزایش بیشتر مقدار افزودنی نانو از مقدار بهینه، به پخش نامناسب نانوصفحات و ایجاد تجمع در ماتریس و کاهش خواص قطعات کامپوزیتی منجر می‌شود.

مراجع

1. Ragers W., Hoppins C.H., Gombos Z., and Summerscales J., In-Mould Gel-Coating of Polymer Composites: A Review, *J. Clean. Prod.*, **70**, 282-291, 2014.
2. Beheshty M. and Rezadost A., *Reinforced Plastics (Composites)*(Persian), Iran Polymer and Petrochemical Institute, Tehran, 2005.
3. Rezadoust A., Esfandeh M., and Dayani A., *Iran Composites Industry (Persian)*, Idehpardazan Fanohonar, Tehran, 71-73, 1388.
4. See S.C., Zhang Z.Y., and Richardson M.O.W., A Study of Water Absorption Characteristics of a Novel Nano-gelcoat for Marine Application, *Prog. Org. Coat.*, **65**, 169-174, 2009
5. Kajaer P., Aliphatic Unsaturate Polyester Resins Providing Excellent Weathering Resistance, *US Pat. 8,394,886*, 2013.

6. Lacovara B., Get Wise to Gel Coat Cracks: Characterizing Crack Defects, *Convergent Composites*, ACMA, 1-8, 2010.
7. Yuhazri M.Y., Haeryip S., Zaimi Z.A., and Nilson G.C.H., A Review on Gelcoat Used in Laminated Composite Structure, *IJRET*, **04**, 49-58, 2015.
8. Saltz W.T., Bay Area Air Quality Management District, Bay Area 2005 Ozone Strategy Control Measure SS-4BAAQMD Regulation 8, Rule 50: Polyester Resin Operations, *Workshop Report*, August, 8-10, 2009.
9. West System Brand, Gelcoat Blisters-repair, Diagnosis and Prevention. Gouge on Brothers, Inc. *Product Catalog No.002-650*, 2008.
10. Makarov V.G. and Sinelnikova R.M., Crack Formation in Chemically Resistant Glass-fiber Reinforced Plastic Pipes, *Chem. Pet. Eng.*, **47**, 409-412, 2011.
11. Looge H., BUFA Composite Systems, www.buefacomposite-systems.de, available in July 2014.
12. Yuhazri M.Y., Nilson G.C.H., Haeryip S., and Mohd E.A.M., Mechanical Properties and Failure Analysis of Laminated Glass Reinforced Composite with Various Gelcoat Thickness, *Key Eng. Mater.*, **694**, 8-12, 2016.
13. Armorcote I.M.C., Weathering the Heights with Gel-Coat, *Reinf. Plast.*, **37**, 46-48 1993.
14. Landowski M., Budzik M., and Imielińska K., Water Sorption and Blistering of GFRP Laminates with Varying Structures, *Adv. Mater. Sci.*, **12**, 23-29, 2012.
15. Albert Gourdenne L.L., Mechanical Modeling of Blisters on Coated Laminates, *Compos. Struct.*, **30**, 217-222, 1995.
16. Crump S., A Study of Blistering Formation in Gelcoated Laminates, *International Conference of Marine Applications of Composite Materials*, Melbourne, 24-26 March, 1986.
17. Eduardo K.T. and Celio T., Gelcoat Blistering and the Use of Glassflakes, *International Offshore and Polar Engineering Conference*, Japan, 185-191, 26-31 May, 2002.
18. Jawahar P. and Balasubramanian M., Preparation and Properties of Polyester-Based Nanocomposite Gel Coat System, *J. Nanomater.*, **2006**, 1-7, 2006.
19. Kim Y., Park J., Yoon S., Lee J., Jung M., and Murakami R., The Effect of Moisture Absorption and Gel-coating Process on the Mechanical Properties of the Basalt Fiber Reinforced Composite, *IJOSE*, **1**, 148-154, 2011.
20. Shah A.P., *Moisture Diffusion through Vinyl Ester/Clay Nanocomposites*, MSc. Thesis, Morgantown, West Virginia, 2001.
21. Fraga A.N., Alvarez V.A., Vazquez A., and De Osa O., Relationship Between Dynamic Mechanical Properties and Water Absorption of Unsaturated Polyester and Vinyl Ester Glass Fiber Composites, *J. Compos. Mater.*, **37**, 1553-1574, 2003.
22. Zhang Z.Y., See S.C., and Richardson M.O.W., Characterisation and Evaluation of Nano Gelcoat Degradations in Marine Environment, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **9**, 3355-3363, 2009.
23. Karapappas P., Tsotra P., and Scobbie K., Effect of Nanofillers on The Properties of a State of The Art Epoxy Gelcoat, *eXPRESS Polym. Lett.*, **5**, 218-227, 2011.
24. Pham T.N. and Yum Y.J., Mechanical Properties of the Interface of Gelcoat Resin Composite Materials and Improvements via Surface Treatment Methods, *Adv. Compos. Mater.*, **25**, 59-72, 2015.