

بررسی تأثیر نانو ذرات سیلیکا و رنگدانه فسفات روی بر ویژگی حرارتی و ضد خوردگی پوشش های اپوکسی

حسین احمدپور^۱، مریم کلانتری^{۲*}، عطاالله سلطانی^۱، علی مرادی^۱
^۱بخش مهندسی شیمی، دانشکده فنی، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران
^۲دانشکده شیمی، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران

چکیده

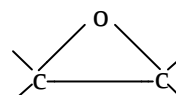
هدف از این پژوهش، ساخت نانو چندسازه‌هایی بر پایه اپوکسی و بررسی ویژگی ضد خوردگی و مقاومت حرارتی آن‌ها است. برای دستیابی به این هدف نانو چندسازه اپوکسی، از نانو سیلیکا، رزین اپیرن S5 به همراه سه عامل پخت سنتز شد. سطح نانو ذرات سیلیکا با استفاده از تری متوکسی متیل سیلان اصلاح شد. ویژگی ضد خوردگی با آزمون غوطه‌وری مورد بررسی قرار گرفت که نتایج این آزمون نشان‌دهنده برتری ویژگی ضد خوردگی پوشش حاوی سخت‌کننده فتالیک انیدرید نسبت به سایر پوشش‌ها بود. در نهایت، با توجه به منحنی TGA به دست آمده از آزمایش و با استفاده از روابط ریاضی، انرژی فعال‌سازی برای تولید هر یک از پوشش‌های به دست آمد که نتایج این آزمون نیز نشان‌دهنده برتری خواص حرارتی پوششی که از سخت‌کننده فتالیک انیدرید است. نتایج پژوهش نشان می‌دهد که پایداری حرارتی نانو کامپوزیت پوشش حاوی سخت‌کننده فتالیک انیدرید پس از اصلاح با سیلان بهبود ۴۷ درصدی می‌یابد.

واژه‌های کلیدی: رزین اپوکسی- نانو سیلیکا- خوردگی- نانو کامپوزیت- مقاومت حرارتی- سخت‌کننده فتالیک/انیدرید

ایمیل نویسنده مسئول: kalantari@uk.ac.ir

۱- مقدمه

رزین‌های اپوکسی دسته‌ای از مواد بسیاری هستند که به‌وسیله‌ی حضور بیش از یک حلقه‌ی سه عضوی که به گروه اپوکسی، اپوکساید، اکسیران شناخته می‌شود، مشخص می‌گردند. واژه‌ی «اپوکسی» از پیشوند یونانی «اپ» که بالا و میان معنا می‌دهد و «اکسی»، فرم ترکیبی از اکسیژن، به‌دست‌آمده است. اپوکساید یا حلقه اپوکسی یک اتر حلقوی سه عضوی با ساختار شکل ۱ است.



شکل ۱: ساختار گروه اپوکسی

رزین‌های اپوکسی تنها به مونومرهای شبکه‌ای نشده یا الیگومرهای دارای گروه‌های اپوکسی گفته می‌شود. اما در عمل، رزین‌های اپوکسی سامانه‌های اپوکسی پخت شده را نیز شامل شده است. باید به این موضوع اشاره کرد که رزین‌های اپوکسی با جرم مولکولی بسیار بالا و رزین‌های اپوکسی پخت شده، یا گروه‌های اپوکسی بسیار کمی دارند یا هیچ گروه اپوکسی ندارند. گستره‌ای از رزین‌های اپوکسی که از نظر صنعتی اهمیت دارند، اپوکسیدهای دو یا چندین عاملی هستند [۱].

فناوری نانو واژه‌ای است کلی که به تمام فناوری‌های پیشرفته در عرصه کار با مقیاس نانو گفته می‌شود. معمولاً منظور از مقیاس نانو ابعادی در حدود ۱ nm تا ۱۰۰ nm می‌باشد. در تکنولوژی نانو نخستین اثر کاهش اندازه ذرات، افزایش سطح است. افزایش نسبت سطح به حجم نانوذرات باعث می‌شود که اتم‌های واقع در سطح، اثر بسیار بیشتری نسبت به اتم‌های درون حجم ذرات، بر ویژگی فیزیکی ذرات داشته باشند. این ویژگی واکنش‌پذیری نانو ذرات را به شدت افزایش می‌دهد. افزون‌بر این افزایش سطح ذرات فشار سطحی را تغییر داده و منجر به تغییر فاصله بین ذرات یا فاصله بین اتم‌های ذرات می‌شود. یکی از ویژگی مهم نانوذرات نسبت سطح به حجم بالای این مواد است. با استفاده از این خاصیت می‌توان کاتالیست‌های قدرتمندی را در ابعاد نانومتری تولید نمود. این نانوکاتالیست‌ها راندمان واکنش‌های شیمیایی را به شدت افزایش داده و همچنین، به میزان چشمگیری از تولید مواد زائد در واکنش‌ها جلوگیری خواهند نمود. به‌کارگیری نانو ذرات در تولید مواد دیگر می‌تواند استحکام آن‌ها را افزایش دهد و یا وزن آن‌ها را کم کند و مقاومت شیمیایی و حرارتی آن‌ها را بالا ببرد و واکنش آن‌ها را در برابر نور و پرتوها دیگر تغییر دهد. با استفاده از نانوذرات، نسبت استحکام به وزن مواد چندسازه‌ی به شدت افزایش خواهد یافت [۲].

مزیت ذرات نانو در ساخت نانو چندسازه نسبت به سایر مواد این است که افزون برافزایش چقرمگی رزین‌های اپوکسی، سایر ویژگی آن‌ها را مانند دمای انتقال شیشه‌ای را بهبود می‌دهند. با پیشرفت علم و فناوری نانو، بررسی اثر چقرمه سازی این مواد هم به ابعاد نانو سوق پیدا کرده است. به خاطر تنوع در نوع نانو ذرات و ویژگی ویژه‌ای که هرکدام از ذرات نانو نسبت به یکدیگر دارند، لازم است تا بر روی تأثیر هرکدام از آن‌ها بر چقرمگی رزین‌های اپوکسی مطالعه شود. هنگامی که از ذرات لاستیک برای چقرمه کردن اپوکسی‌ها استفاده می‌شود، نتایج خوبی در چقرمگی به دست می‌آید؛ اما سفتی و استحکام اپوکسی کاهش می‌یابد [۳].

سیلیکون دی‌اکسید یا سیلیکا پودری نرم و ریز، سفیدرنگ و بسیار سبک است که می‌تواند هم به‌صورت طبیعی و هم سنتزی، آمورف یا بلورین تهیه شود. مشخصه اصلی سیلیکا مساحت سطح خیلی زیاد و خلوص بالای آن است. در زمان افزودن به مایعات یا بسپارها با ضربه انکسار مشابه ظاهری بی‌رنگ ایجاد می‌کند. برخلاف سیلیکاهای بلوری، کار با سیلیکای بی‌شکل ایمن است و در نتیجه مشکلات جدی سلامتی مربوط به غبار سیلیکای بلوری دیگر مطرح نیست. مساحت سطح بالای آن، پراکنش ذرات، کنترل رئولوژی و بازده تقویتی آن را تحت تأثیر قرار می‌دهد. هرچه مساحت سطح بالاتر باشد، کنترل رئولوژی سخت‌تر، قابلیت سنتز بهتری را خواهیم داشت. این در حالی است که پراکنش، دشوارتر می‌شود. امروزه نانو ذرات سیلیکا را می‌توان به‌صورت تجاری و به شکل‌های پودری و کلوئیدی تهیه کرد. پودر نانو سیلیکا بیشتر به روش سل-ژل در صنعت تولید می‌شود.

سیلیکا ساختاری سه‌بعدی دارد که دارای گروه‌های سیلانول و سیلوکسان است که طبیعتی آب‌دوست به ذرات می‌بخشد. گروه‌های سیلانول داخلی درون ساختار سیلیکا، بسته به دمای سنتز سیلیکا و سایر متغیرهای فرایندی، در غلظت‌های متفاوتی می‌توانند وجود داشته باشند. در اثر پیوند هیدروژنی ایجادشده بین گروه‌های سیلانول، ذرات با یکدیگر تجمع می‌کنند. این پیوند هیدروژنی ذرات سیلیکا را به‌گونه‌ای در کنار هم نگه می‌دارد که در بهترین شرایط اختلاط دست‌نخورده باقی‌مانده و برهم‌کنش قوی‌تر پرکننده- بسپار به وجود نخواهد آمد [۴].

به منظور بهبود ویژگی خوردگی پوشش‌های آلی پژوهشی در زمینه استفاده از حضور نانوذرات در زمینه بسپاری گزارش شده و همگی به این نتیجه رسیده اند که استفاده از نانوذرات باعث کاهش سرعت خوردگی پوشش آلی شده است [۵-۹]. مطالعات فراوانی در مورد پوشش‌های نانوحندسازه‌ی اپوکسی / نانوسیلیکا انجام شده است. نتایج این پژوهش‌ها نشان می‌دهد که افزودن نانوسیلیکا به پوشش‌های آلی سبب بهبود ویژگی ضدخوردگی آن‌ها و نیز بهبود ویژگی فیزیکی و مکانیکی

۲-۳-۲- اصلاح نانو سیلیکا

مقادیر استوکیومتری ترکیبات شرکت کننده در واکنش مطابق رابطه ۱ محاسبه شده و نسبت آبکافت (نسبت مول آب به مول سیلان)، ۳ در نظر گرفته شده است.

$$M = 3 * SSSi * mSi * MSilane * OHNo * 1018/NA$$

(۱)

که در آن M مقدار سیلان به گرم، $SSSi$ مساحت سطح سیلیکا، mSi مقدار سیلیکا به گرم، $MSilane$ جرم مولکولی سیلان، $OHNo$ تعداد گروه های هیدروکسیل به ازای هر نانومتر مربع، NA عدد آووگادرو است [۱۲].

فرایند در یک بالن دو دهانه مجهز به سیستم تقطیر برگشتی انجام شد. ابتدا، محلولی از ۳ گرم نانو سیلیکا در ۵۴ میلی لیتر اتانول حاوی فرمیک اسید، تهیه شد. سپس ۰.۹ میلی لیتر سیلان و ۲.۴ میلی لیتر آب به تدریج طی مدت ۱۵ دقیقه به مخلوط اتانول و سیلیکا اضافه شده است. نمونه جهت پیشبرد واکنش های آبکافت به مدت ۳۰ دقیقه تحت اختلاط در حمام اولتراسونیک قرار گرفته است. سپس، به مدت ۴۸ ساعت روی گرم کن همزن دار تحت عملیات تقطیر برگشتی و در دمای ۸۰ درجه گذاشته شد و سپس، به محلول اجازه داده شد تا ته نشین شود و بعد از ۴ روز نانو سیلیکا اصلاح شده به صورت پودر جامد سفید رنگ به دست آمد [۱۳]. نانو سیلیکا در سه مقدار (۱۰، ۱۵، ۲۰) درصد وزنی به پوشش ها افزوده شد که درصد وزنی ۱۰ درصد مورد بررسی آزمون ها قرار گرفت.

۲-۳-۳- تولید پوشش اپوکسی

در این تحقیق از دو سخت کننده آمینی $A115$ و $C246$ و سخت کننده انیدریدی فتالیک انیدرید به عنوان عامل پخت رزین اپیرن $5S$ استفاده شده است که نسبت های متفاوتی از این مواد مورد آزمایش قرار گرفته است. این نسبت ها با توجه به محاسبات استوکیومتری و فرمولاسیون پیشنهادی شرکت تولید کننده رزین و سخت کننده در نظر گرفته شد و در نهایت نسبت مناسب از لحاظ چسبندگی ظاهری و مقدار زمان خشک شدن برای انجام آزمون های متفاوت انتخاب شده است. مقدار مورد نظر رزین اپوکسی را در یک بشر ریخته و درون حمام آب گرم در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد بر گرم کن همزن دار قرار داده شد. نانو سیلیکا اصلاح شده در اتانول حل شده و در طی زمان ۳۰ دقیقه به رزین اضافه گردید. با توجه به نسبت مورد نظر، سخت کننده پس از حرارت دادن، آرام آرام به ظرف واکنش اضافه شد. واکنش به مدت ۱۵ دقیقه ادامه یافت [۱۴]. پوشش هایی با نسبت های متفاوت از رزین به سخت کننده تهیه شد که بهترین نسبت آن ها از نظر چسبندگی در جدول زیر آورده شده است.

جدول ۳: نسبت مواد انتخاب شده برای انجام آزمون های

متفاوت

سخت کننده رزین	A115	C246	فتالیک انیدرید
اپیرن 5S	۰/۱۴	۰/۱۵	۱/۲

این پوشش ها شده است. همچنین، با توجه به نتایج آزمون های خوردگی، حضور ذرات نانو سیلیکا در پوشش آلی موجب بهبود مقاومت پوشش می شود [۱۰، ۱۱]. علاوه بر این، استفاده از رنگدانه های ضد خوردگی نیز نقش بسزایی در عملکرد حفاظتی رزین های اپوکسی در برابر خوردگی ایفا می کنند. در این میان استفاده از رنگدانه های زینک فسفات و زینک کرومات از همه رابج هستند [۶، ۷، ۱۰]. نخستین نسل از رنگدانه های فسفات، ترکیب ساده فسفات با روی یعنی رنگدانه فسفات روی می باشند. رنگدانه فسفات روی یک ترکیب سفید رنگ غیر سمی با فرمول شیمیایی $Zn_3(PO_4)_2 \cdot xH_2O$ است که x می تواند ۲ یا ۴ باشد.

در این پژوهش، رزین اپوکسی با استفاده از سخت کننده های متفاوت پخت شده و تأثیر افزودن نانوذرات سیلیکا و یا رنگدانه روی فسفات بر مقدار خوردگی و مقاومت حرارتی پوشش مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد مورد استفاده

نانو ذرات سیلیکا، تری متوکسی متیل سیلان، فسفات روی و اتانول ۹۹ درصد که در این تحقیق همگی ساخت شرکت مرک آلمان بود. رزین اپوکسی اپیرن $5S$ و سخت کننده های آمینی $A115$ و $C246$ از پتروشیمی خوزستان و سخت کننده فتالیک انیدرید از شرکت فخر آباده خریداری شد.

۲-۲- تجهیزات مورد استفاده

دستگاه های مورد استفاده برای تهیه و شناسایی نمونه ها به شرح زیر هستند:

- حمام اولتراسونیک مدل $USH 150$ ساخت کشور چین
- گرم کن همزن دار مدل RC ساخت شرکت ولپ ایتالیا
- میکروسکوپ های الکترونی روبشی مدل $VEGA/TESCAN-XMU$ ساخت کشور آمریکا
- دستگاه اندازه گیری اندازه و پتانسیل زتا نانوذرات مدل $ZEN3600$ ساخت کشور انگلستان
- دستگاه طیف سنجی زیر قرمز $FTIR$ ساخت شرکت پرکین المر آمریکا مدل $Spectrum$
- دستگاه $TGA-DTA$ ساخت شرکت $LINSENS$ آلمان

۲-۳- روش انجام آزمایش

۲-۳-۱- شرایط کلی آزمایش

واکنش در یک بشر قرار داده شده در یک حمام آب با دمای ۸۰ درجه سانتی گراد بر یک گرم کن همزن دار انجام شده است. سرعت همزن در حدود ۲۰۰ دور بر دقیقه تنظیم شده است.

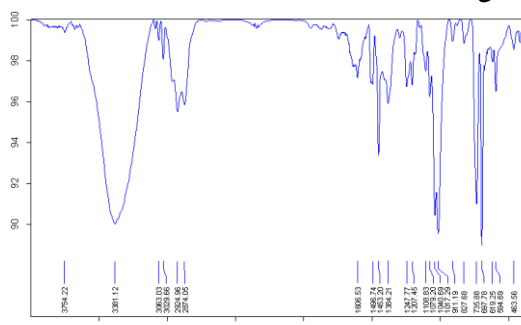
لوله‌های مورد آزمایش قرار گرفته شده مقایسه شود.

۳- تجزیه و تحلیل نتایج

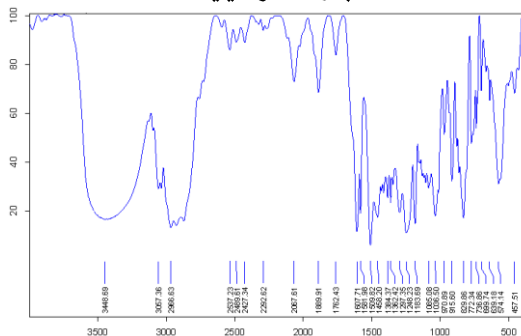
۳-۱-آزمون FTIR

آزمون FTIR باهدف شناسایی پیوندها و ساختار شیمیایی نمونه‌ها انجام شده که نتیجه آزمون‌ها بر روی نمونه حاوی سخت‌کننده C۲۴۶ در چهار حالت متفاوت در شکل‌های ۲ تا ۵ نشان داده شده است.

در شکل ۲، نوار ناحیه ۱-۳۳۸۱ cm^{-1} مربوط به گروه‌های OH و نوار ۱-۳۰۲۹ cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی C-H گروه‌های آروماتیک و نوارهای ۱-۲۹۲۴ cm^{-1} و ۱-۲۸۷۴ cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی C-H آلیفاتیک هستند. نوار ناحیه ۱-۱۰۴۰ cm^{-1} مربوط به گروه‌های C-O اتری است. نوار ناحیه ۱-۱۴۹۶ cm^{-1} مربوط به گروه C-N در سخت‌کننده آمینی است. در شکل ۳، در طیف فروسرخ با حضور نانوسیلیکا نسبت به رزین بدون نانوسیلیکا تغییراتی صورت گرفته است که ناشی از حضور نانوسیلیکا است. نوار ناحیه ۱-۳۴۴۸ cm^{-1} افزون بر گروه‌های OH در رزین، مربوط به گروه‌های Si-OH نیز است که نسبت به حالت پیش پهن‌تر شده و موقعیت آن جابه‌جا شده است. نوارهای ظاهر شده ناحیه ۱-۱۰۸۶ cm^{-1} ، ۱-۸۰ cm^{-1} و ۱-۴۳۲ cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن Si-O-Si است که حضور ذرات نانوسیلیکا را در ساختار این رزین تأیید می‌کند.



شکل ۲: نمودار FTIR رزین اپیرن ۵۵ با سخت‌کننده C۲۴۶ و بدون نانو سیلیکا



شکل ۳: نمودار FTIR رزین اپیرن ۵۵ با سخت‌کننده C۲۴۶ و نانو سیلیکا اصلاح‌نشده

۳-۲- استفاده از رنگ‌دانه فسفات روی

از افزودن ۲ گرم از فسفات روی در یک لیتر محلول کلرید سدیم ۳/۵٪ و اختلاط آن به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۲۵ °C و انجام دو مرحله فیلتراسیون، عصاره رنگ‌دانه‌ها حاصل شده است [۱۵]. پس از تهیه عصاره رنگ‌دانه، به‌منظور مقایسه ویژگی حرارتی، فسفات روی محلول در کلرید سدیم به پوشش‌ها اضافه گردید و آنالیز حرارتی، بهبود ویژگی حرارتی آن با سایر پوشش‌های بدون این رنگ‌دانه مقایسه شده است.

۳-۵- غوطه‌وری در نمک

آزمون غوطه‌وری معمولاً به‌عنوان آزمون محافظت از خوردگی برای تحلیل سریع ناپیوستگی‌ها، سوراخ‌های ریز (خلل و فرج) و آسیب در پوشش‌های سطحی آلی و غیر آلی مورد استفاده قرار می‌گیرد. قطعات فولادی شرکت گازرسانی استان کرمان در این آزمون مورد سنجش قرار گرفته شده‌اند که پوشش‌های با ویژگی ذکر شده در زیر بر آن‌ها اعمال شده است.

- ا. رزین اپوکسی اپیرن ۵۵ با سخت‌کننده آمینی C۲۴۶ به همراه نانو سیلیکا اصلاح‌شده
- ب. رزین اپوکسی اپیرن ۵۵ با سخت‌کننده آمینی A۱۱۵ به همراه نانو سیلیکا اصلاح‌شده
- ج. رزین اپوکسی اپیرن ۵۵ با سخت‌کننده فتالیک انیدرید به همراه نانو سیلیکا اصلاح‌شده
- د. رزین اپوکسی اپیرن ۵۵ با سخت‌کننده آمینی C۲۴۶ بدون نانو سیلیکا

برای تهیه محلول استفاده شده در آزمون مقدار کافی از سدیم کلرید در آب مقطر در درجه حرارت ۲۵ °C حل شد تا محلولی با غلظت ۵۰ گرم در لیتر به دست آید. سدیم کلرید باید کم‌تر از ۰/۰۱٪ کسر جرمی مس و نیکل داشته باشد که این مقدار باید به‌وسیله روش طیف‌سنجی جذب اتمی و یا روش تحلیلی دیگری با حساسیت مشابهی تعیین شود.

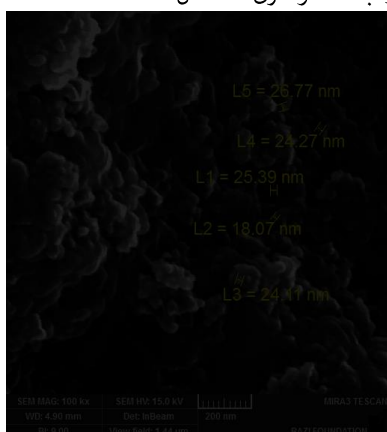
برای آماده کردن نمونه‌های فولادی به منظور پوشش‌دهی نمونه‌ها، ابتدا لایه‌های اکسیدی به‌وسیله سمباده تمیز شدند. سپس نمونه‌ها به مدت ۱ دقیقه در محلول سود یک نرمال، چربی زدایی شده و پس از شستشوی مجدد با آب مقطر برای مرحله فعال‌سازی در محلول ۳۰٪ اسیدکلریدریک به مدت یک دقیقه قرار گرفت [۱۶]. نمونه‌های فولادی پوشش داده شده درون محفظه‌های شیشه‌ای قرار گرفتند و محلول کلرید سدیم با غلظت ۵ درصد درون آن‌ها ریخته شد تا به مدت ۱۴۴۰ ساعت آزمون انجام شود. پس از هر ۲۰۰ ساعت نمونه‌ها از محلول خارج و پس از شستشو با آب و قرارگیری در حمام استون، تحت امواج اولتراسونیک لایه‌های خورده شده بر آن از سطح جدا شد. مراحل مربوط به آزمایش‌های خوردگی غوطه‌وری بر طبق استاندارد ASTM B۰۹/۰۵ انجام گرفت [۱۷]. لازم به ذکر است که وزن نمونه‌های فولادی پیش از اعمال پوشش و پس از اعمال پوشش اندازه گرفته شد تا در پایان آزمون با وزن

جدول ۴: وزن لوله‌های حاصل از آزمون غوطه‌وری

وزن لوله نوع چندسازه	وزن نمونه پیش اعمال پوشش (گرم)	وزن نمونه پس اعمال پوشش (گرم)	وزن نمونه پس از زمان غوطه‌وری (گرم)
پوشش اپوکسی با سخت‌کننده C۲۴۶	۵۶/۸	۵۸	۵۷/۶۱
پوشش اپوکسی با سخت‌کننده A۱۱۵	۵۴	۵۵/۷۳	۵۵/۴۲
پوشش اپوکسی با سخت‌کننده فتالیک انیدرید	۴۸/۷۸	۴۹/۹۸	۴۹/۸
پوشش اپوکسی بدون سخت‌کننده	۷۲/۸	۷۳/۵	۷۲/۴۴

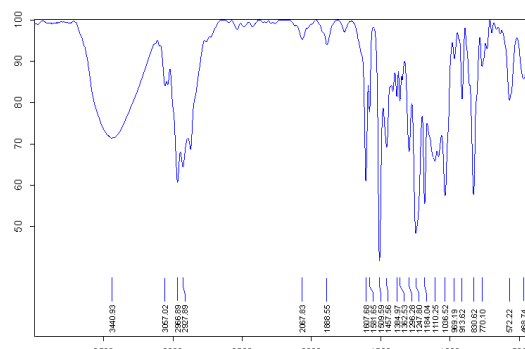
SEM-آزمون ۳-۳

با توجه به ویسکوز بودن نمونه‌ها از دو نمونه آزمون SEM گرفته شد که در شکل ۶ پراکندگی ذرات نانو در ماتریس بسپاری به‌وضوح مشخص است. ضمن اینکه در شکل‌های ۶ و ۷ ذرات در ابعاد نانومتری مشخص شده‌اند.

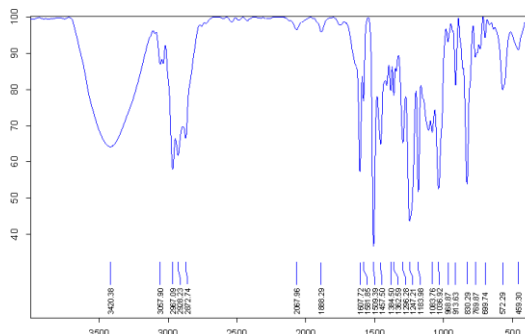


شکل ۶: تصویر SEM رزین اپیرن ۵S با سخت‌کننده C۲۴۶ و نانو سیلیکا اصلاح‌شده

در شکل ۴، نوار ناحیه ۱-Cm-۳۴۱۸ مربوط به گروه‌های OH است که نسبت به حالت قبل کوچک‌تر شده است که نشان‌دهنده واکنش نانو سیلیکا با عامل اصلاح‌کننده است. نوارهای ناحیه ۱-Cm-۱۰۸۶، ۱-Cm-۸۳۰ و ۱-Cm-۴۶۸ مربوط به Si-O-Si را نشان می‌دهد. در شکل ۵، حضور نوارهای ۱-Cm-۲۹۶۷ و ۱-Cm-۹۱۳ مربوط به ارتعاشات P-OH در گروه فسفات است که حضور رنگدانه را در رزین تأیید می‌کند.



شکل ۴: نمودار FTIR رزین اپیرن ۵S با سخت‌کننده C۲۴۶ و نانو سیلیکا اصلاح‌شده



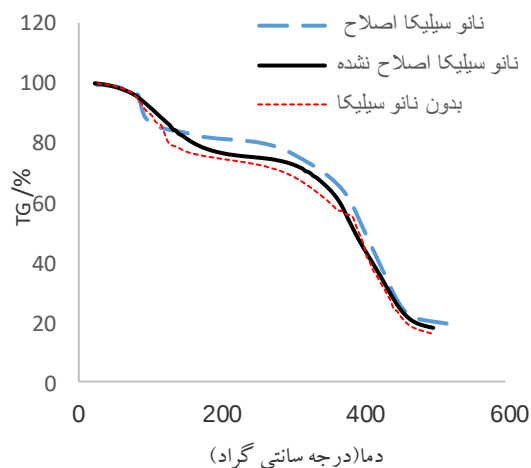
شکل ۵: نمودار FTIR رزین اپیرن ۵S با سخت‌کننده C۲۴۶ و نانو سیلیکا اصلاح‌شده و رنگدانه روی فسفات

SEM-آزمون غوطه‌وری ۳-۲

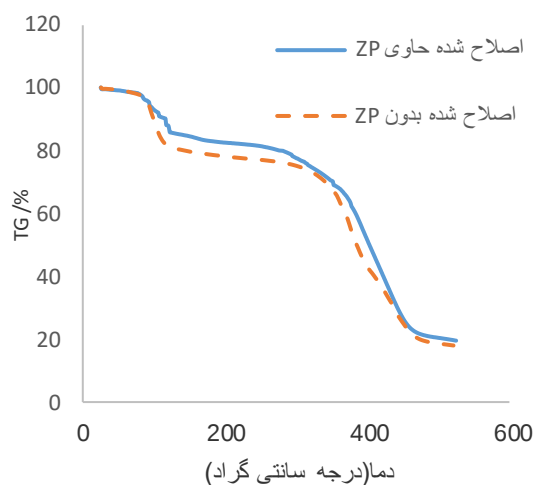
پس از گذشت زمان ۱۴۴۰ ساعت از قرار دادن لوله‌های فولادی درون محلول نمک برای انجام آزمون خوردگی، سطح لوله‌ها تمیز شده و لوله‌ها به‌دقت وزن شد. نتایج آزمون در جدول ۴ نشان داده شده است.

با توجه به کاهش وزن نمونه‌ها، پوشش اپوکسی با سخت‌کننده C۲۴۶ دارای خوردگی ۰/۶۷۲٪، پوشش اپوکسی با سخت‌کننده A۱۱۵ دارای خوردگی ۰/۵۵۶٪ و پوشش اپوکسی با سخت‌کننده فتالیک انیدرید دارای خوردگی ۰/۳۶٪ بود که نشان می‌دهد نمونه حاوی رزین اپوکسی و سخت‌کننده فتالیک انیدرید دارای کمترین مقدار خوردگی است.

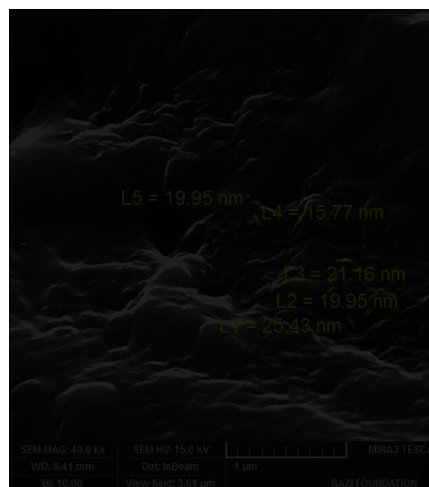
اصلاح شده بیشتر از نمونه‌های دیگر است که کاهش جرم کمتر را در این بازه دمایی نشان می‌دهد. در دمای تخریب نیز نمونه حاوی نانوسیلیکا اصلاح شده دارای جرم باقی‌مانده بیشتری است که نشان‌دهنده پایداری حرارتی بیشتر در این دما است. در شکل ۱۱، اثر افزودن رنگ‌دانه روی فسفات به رزین اپیرن ۵S با سخت‌کننده C۲۴۶ و نانو سیلیکا اصلاح شده مشاهده شده است. سیر افقی نمودار در نمونه دارای رنگ‌دانه روی فسفات بیشتر از نمونه بدون این رنگ‌دانه است که کاهش جرم کمتر را در این بازه دمایی نشان می‌دهد. در دمای تخریب نیز نمونه حاوی رنگ‌دانه روی فسفات دارای جرم باقی‌مانده بیشتری است که نشان‌دهنده پایداری حرارتی بیشتر در این دما است.



شکل ۱۰: منحنی TGA رزین اپیرن ۵S با سخت‌کننده C۲۴۶ در سه حالت نانو سیلیکا اصلاح شده، اصلاح نشده و بدون نانوذره

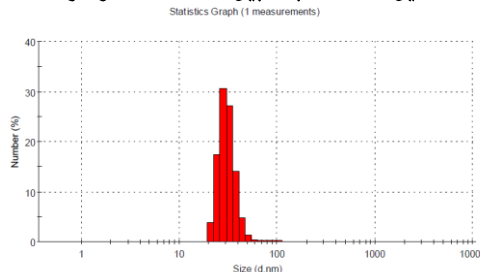


شکل ۱۱: منحنی TGA رزین اپیرن ۵S با سخت‌کننده C۲۴۶ و نانو سیلیکا اصلاح شده، در دو حالت دارای روی فسفات و بدون روی فسفات

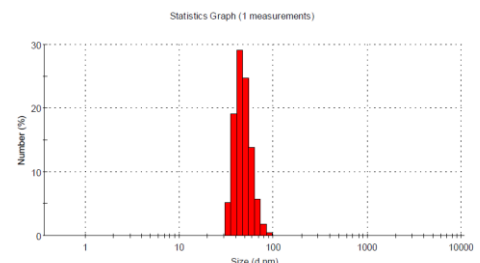


شکل ۷: تصویر SEM رزین اپیرن ۵S با سخت‌کننده A۱۱۵ و نانو سیلیکا اصلاح شده
۴-۳-آزمون رزتا سایزر

آزمون رزتا به منظور تعیین سایز ذرات نانو انجام شد. با توجه به این که برای انجام آزمون رزتا، مواد باید دارای ویسکوزیته‌های مانند ویسکوزیته آب باشند و ویسکوزیته پوشش‌های سنتز شده بسیار بالاتر بود، از دو پوشش سنتز شده این آزمون گرفته شد. در شکل‌های ۸ و ۹ اندازه ذرات در ابعاد نانو نشان داده شده است که این ذرات در بازه بین ۱۰ تا ۱۰۰ نانومتر است.



شکل ۸: نمودار رزتا سایزر رزین اپیرن ۵S با سخت‌کننده A۱۱۵ و نانو سیلیکا اصلاح شده



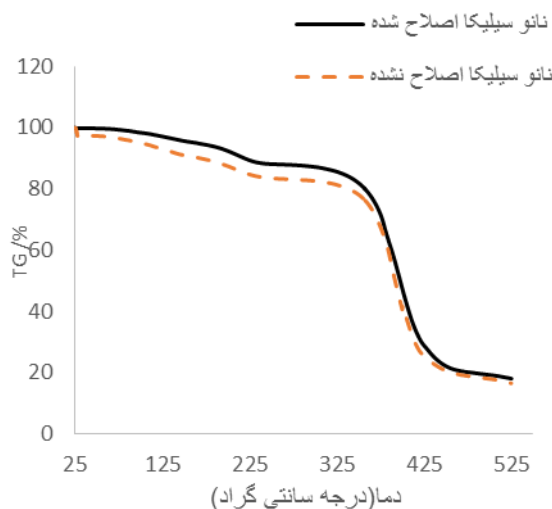
شکل ۹: نمودار رزتا سایزر رزین اپیرن ۵S با سخت‌کننده C۲۴۶ و نانو سیلیکا اصلاح شده

۵-۳-آزمون TGA

در شکل ۱۰، اثر افزودن ذرات نانوسیلیکا اصلاح شده و اصلاح نشده به رزین اپیرن ۵S با سخت‌کننده C۲۴۶ مشاهده شده است. سیر افقی نمودار در نمونه دارای نانوسیلیکا

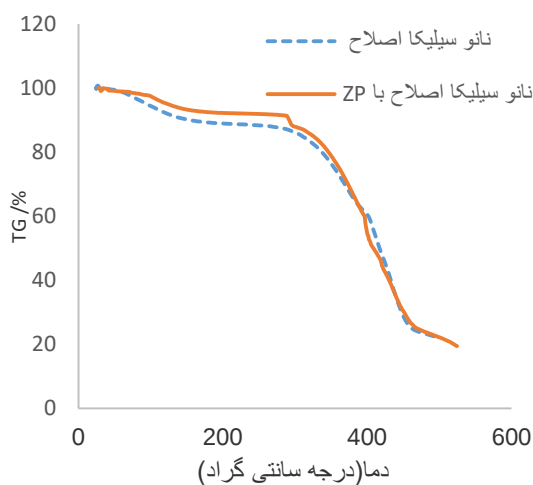
در شکل ۱۳، اثر افزودن رنگدانه روی فسفات به رزین اپیرن ۵S با سخت‌کننده A115 و نانوسیلیکا اصلاح‌شده مشاهده شده است. سیر افقی نمودار در نمونه دارای رنگدانه روی فسفات بیشتر از نمونه بدون این رنگدانه است که کاهش جرم کمتر را در این بازه دمایی نشان می‌دهد. در دمای تخریب نیز نمونه حاوی رنگدانه روی فسفات دارای جرم باقی‌مانده بیشتری است که نشان‌دهنده پایداری حرارتی بیشتر در این دما است.

در شکل ۱۴، اثر افزودن ذرات نانو سیلیکا اصلاح‌شده و اصلاح‌نشده به رزین اپیرن ۵S با سخت‌کننده فتالیک انیدرید مشاهده شده است. سیر افقی نمودار در نمونه دارای نانوسیلیکا اصلاح‌شده بیشتر از نمونه‌ی دیگر است که کاهش جرم کمتر را در این بازه دمایی نشان می‌دهد. در دمای تخریب نیز نمونه حاوی نانوسیلیکا اصلاح‌شده دارای جرم باقی‌مانده بیشتری است که نشان‌دهنده پایداری حرارتی بیشتر در این دما است.



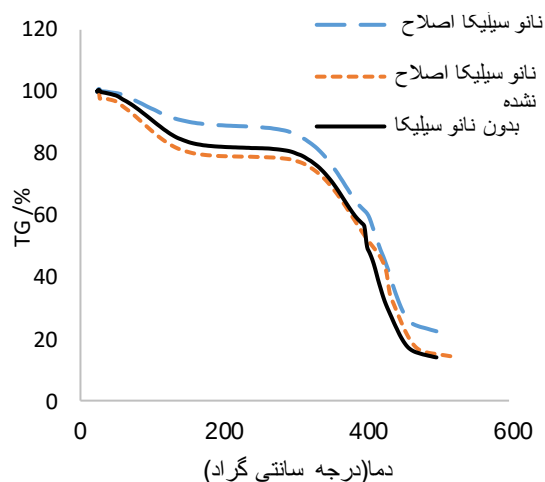
شکل ۱۴: منحنی TGA رزین اپیرن ۵S با سخت‌کننده فتالیک انیدرید در دو حالت نانو سیلیکا اصلاح‌شده، اصلاح‌نشده

در شکل ۱۵، اثر افزودن ذرات نانوسیلیکا اصلاح‌شده به رزین اپوکسی اپیرن ۵S در حضور سخت‌کننده‌های متفاوت مشاهده شده است. سیر افقی نمودار در نمونه دارای سخت‌کننده فتالیک انیدرید بیشتر از نمونه‌های دیگر است که کاهش جرم کمتر را در این بازه دمایی نشان می‌دهد. در دمای تخریب نیز نمونه حاوی سخت‌کننده فتالیک انیدرید دارای جرم باقی‌مانده بیشتری است که نشان‌دهنده پایداری حرارتی بیشتر در این دما است.

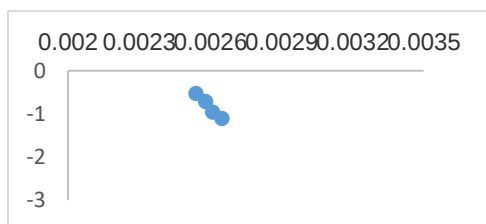


شکل ۱۲: منحنی TGA رزین اپیرن ۵S با سخت‌کننده A115 در سه حالت نانو سیلیکا اصلاح‌شده، اصلاح‌نشده و بدون نانوذره

در شکل ۱۲، اثر افزودن ذرات نانوسیلیکا اصلاح‌شده و اصلاح‌نشده به رزین اپیرن ۵S با سخت‌کننده A115 مشاهده شده است. سیر افقی نمودار در نمونه دارای نانو سیلیکا اصلاح‌شده بیشتر از نمونه‌های دیگر است که کاهش جرم کمتر را در این بازه دمایی نشان می‌دهد. در دمای تخریب نیز نمونه حاوی نانوسیلیکا اصلاح‌شده دارای جرم باقی‌مانده بیشتری است که نشان‌دهنده پایداری حرارتی بیشتر در این دما است.



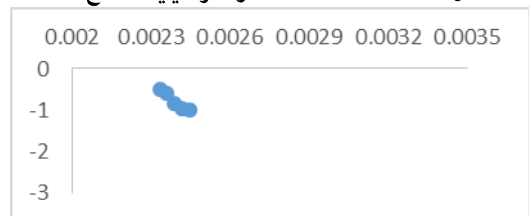
شکل ۱۳: منحنی TGA رزین اپیرن ۵S با سخت‌کننده A115 و نانو سیلیکا اصلاح‌شده، در دو حالت دارای روی فسفات، بدون روی فسفات



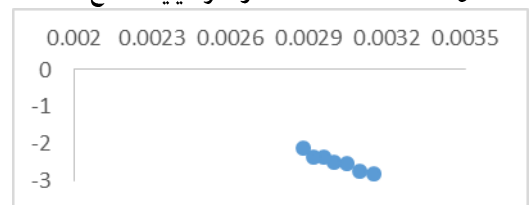
شکل ۱۹: سخت کننده C۲۴۶ و نانو سیلیکا اصلاح شده و رنگ دانه روی فسفات



شکل ۲۰: سخت کننده A۱۱۵ و نانو سیلیکا اصلاح شده



شکل ۲۱: سخت کننده A۱۱۵ و نانو سیلیکا اصلاح نشده



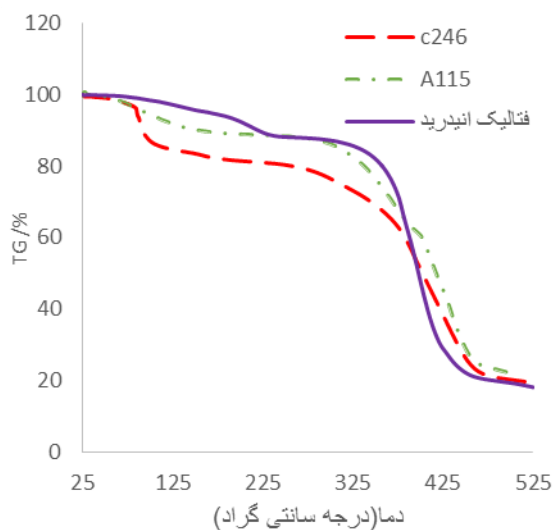
شکل ۲۲: سخت کننده A۱۱۵ و بدون نانو سیلیکا



شکل ۲۳: سخت کننده A۱۱۵ و نانو سیلیکا اصلاح شده و رنگ دانه روی فسفات



شکل ۲۴: سخت کننده فتالیک انیدرید و نانو سیلیکا اصلاح شده



شکل ۱۵: منحنی TGA رزین ها سخت کننده های متفاوت و نانو سیلیکا اصلاح شده

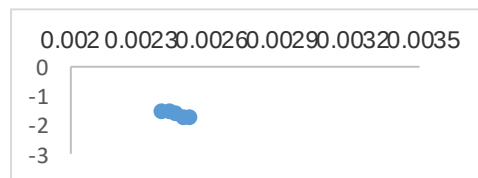
۳-۶- محاسبه انرژی فعال سازی

با توجه به منحنی های TGA و روش غیر تبدیلی فریدمن، منحنی های $\ln(\beta da/dT)$ بر حسب $1/T$ برای رزین اپوکسی اپیرن ۵S و سخت کننده های متفاوت رسم شد که در شکل های ۱۶ تا ۲۵ مشاهده می شود. انرژی های فعال سازی در جدول ۵ آمده است.

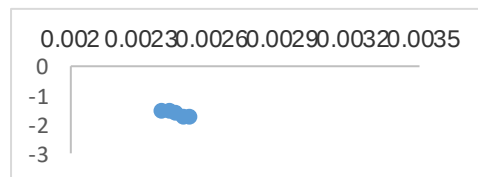
منحنی های $\ln(\beta da/dT)$ بر حسب $1/T$ برای رزین اپوکسی و سخت کننده های متفاوت



شکل ۱۶: سخت کننده C۲۴۶ و نانو سیلیکا اصلاح شده



شکل ۱۷: سخت کننده C۲۴۶ و نانو سیلیکا اصلاح نشده



شکل ۱۸: سخت کننده C۲۴۶ و بدون نانو سیلیکا

جدول ۵: مقدار انرژی فعال‌سازی برای پوشش‌های متفاوت
بر حسب (kJ/mol)

نوع رزین و سخت‌کننده	نوع چندسازه	رزین اپی‌رن ۵S با سخت‌کننده فتالیک انیدرید	رزین اپی‌رن ۵S با سخت‌کننده A115	رزین اپی‌رن ۵S با سخت‌کننده C246
نانو سیلیکا اصلاح‌شده		۶۰/۶۶۷	۴۳/۳۱	۳۳/۸۱
نانو سیلیکا اصلاح‌شده همراه با رنگ‌دانه روی فسفات		-	۶۱/۷۵۶	۴۵/۸۵۹
نانو سیلیکا اصلاح‌نشده		۴۱/۲۵۶	۳۵/۳۴۴	۲۳/۲۳۸
بدون نانو سیلیکا		-	۱۹/۱۵۱	۱۶/۳۵۱

۴. نتیجه‌گیری

در این پژوهش، با انجام آزمون FTIR نشان داده شد که اصلاح سطح نانوذرات به‌وسیله عامل سیلانی باعث افزایش گروه‌های Si-O-Si و کاهش گروه‌های OH می‌شود. پس از مدت‌زمان ۱۴۴۰ ساعت غوطه‌وری نمونه‌های فولادی پوشش داده‌شده، با توجه به وزن کم شده از نمونه‌ها، نمونه حاوی رزین اپی‌رن 5S و سخت‌کننده فتالیک انیدرید دارای کمترین مقدار خوردگی بودند. انرژی فعال‌سازی مربوط به هرکدام از نمونه‌ها با توجه به منحنی‌های TGA و استفاده از روابط ریاضی به دست آمد که با مقایسه آن‌ها تأثیر حضور نانوسیلیکا و رنگ‌دانه روی فسفات مشخص می‌شود. با مقایسه انرژی فعال‌سازی نمونه‌ها و آزمون غوطه‌وری مشخص شد که نانو چندسازه حاوی رزین اپوکسی و سخت‌کننده فتالیک انیدرید دارای بیشترین مقاومت حرارتی و خوردگی است.

۵. منابع:

- [1] A. Xung, Nature, 11, 45-49, (2017).
- [2] N. P. Guisinger, J. W. Nanotechnology, 11: 2, 70-76, (2000)
- [3] M. Heidarian, M. Peikari, S. M. Kassirha, N. Arianpouya, M. Esmailpour, Corrosion Science, 52: 5, 1809-1817, (2010).
- [4] G. Quercia, PhD Thesis, Eindhoven University of Technology, the Netherlands, (2014).
- [5] Sh. Xianming, A.N. Tuan, S. Zhiyong, L. Yajun, A. Recep. Surface & Coatings Technology, 204, 237-245, (2009).



شکل ۲۵: سخت‌کننده فتالیک انیدرید و نانو سیلیکا اصلاح‌نشده

مقایسه انرژی فعال‌سازی دو حالت رزین اپی‌رن ۵S با سخت‌کننده C246 و نانوسیلیکا اصلاح‌شده و نانو سیلیکا اصلاح‌نشده بهبود ۴۵ درصدی پایداری حرارتی را در اثر اصلاح نانو ذرات سیلیکا نشان می‌دهد.

مقایسه انرژی فعال‌سازی رزین اپی‌رن ۵S با سخت‌کننده C246 در دو حالت نانوسیلیکا اصلاح‌شده در حضور رنگ‌دانه روی فسفات و بدون رنگ‌دانه روی فسفات، بهبود ۳۵ درصدی پایداری حرارتی را در اثر حضور رنگ‌دانه روی فسفات نشان می‌دهد.

مقایسه انرژی فعال‌سازی دو حالت رزین اپی‌رن ۵S با سخت‌کننده A115 و نانوسیلیکا اصلاح‌شده و نانوسیلیکا اصلاح‌نشده بهبود ۲۳ درصدی پایداری حرارتی را در اثر اصلاح نانو ذرات سیلیکا نشان می‌دهد.

مقایسه انرژی فعال‌سازی رزین اپی‌رن ۵S با سخت‌کننده A115 در دو حالت نانو سیلیکا اصلاح‌شده در حضور رنگ‌دانه روی فسفات و بدون رنگ‌دانه روی فسفات، بهبود ۴۲ درصدی پایداری حرارتی را در اثر حضور رنگ‌دانه روی فسفات نشان می‌دهد.

مقایسه انرژی فعال‌سازی دو حالت رزین اپی‌رن ۵S با سخت‌کننده فتالیک انیدرید و نانوسیلیکا اصلاح‌شده و نانوسیلیکا اصلاح‌نشده بهبود ۴۷ درصدی پایداری حرارتی را در اثر اصلاح نانو ذرات سیلیکا نشان می‌دهد.

انرژی فعال‌سازی مانند آزمون TGA ویژگی حرارتی پوشش را نشان می‌دهد و هرچه قدر انرژی فعال‌سازی بیشتر باشد پایداری حرارتی بیشتر بوده و دمای بیشتری برای تخریب نمونه لازم است. با توجه به مقادیر به‌دست آمده نمونه رزین اپی‌رن 5S با سخت‌کننده فتالیک انیدرید با ۴۷ درصد بهبود در اثر اضافه کردن نانوذرات سیلیکا دارای بیشترین پایداری حرارتی است. ضمن اینکه افزودن رنگ‌دانه روی فسفات به رزین اپی‌رن ۵S با سخت‌کننده A115 و C246 بهبود ۴۲ درصدی و ۳۵ درصدی پایداری حرارتی در اثر حضور رنگ‌دانه روی فسفات مشاهده می‌شود.

- [13] S. Nokhasteh, S. Mahdavi, Tehran: Fourth Joint Conference of Iranian Metallurgical Engineers Society and the scientific community poured expensive, (2010).
- [14] M. Ahmadifar, M. Kianpour, Tehran, Iranian Ceramic Society, (2009).
- [15] R. Linke, M. Ziemann, International Journal of Conservation Science 5: 2, 129-138. (2014).
- [16] K. S Rajam, I. Rajagopal, S. R. Rajagopalan, Metal finishing 88:11, 77-81, (1990).
- [17] P. A Conshohocken, ASTM International, Atanasova, B., Langlois, D., Nicklaus, S. Chabanet, C. Etievant, P, 2004.
- [6] Sh. Bagheri, M. Kalantari, S. fozooni, H. Hashemipour Rafsanjani, Polymer Composites, 41, 142-160, (2019).
- [7] J.N. Hasnidawani, H.N. Azlina, H. Norita, N. Samat, N.N. Bonnia, S.N. Surip. Materials Science Forum, 894, 76-80, (2017).
- [8] Z. Fengyuan, L. Weiqu, L. Liyan Lianga, W. Shuo, Sh. Hongyi, X. Yankun Xie, Y. Maiping Yanga, P. Ke., Colloids and Surfaces A, 591, 124565, (2020).
- [9] R. Mohammadkhani, M. Ramezanzadeh, S. Saadatmandi, B. Ramezanzadeh, Chemical Engineering Journal, 382, 122819, (2020).
- [10] X. Li, H. Li, K. Huangm H. Zou, D. Yu, Y. Li, B. Qiu, X. Wang, Applied Surface Science, 436, 283-292, (2018).
- [11] B. Song, Y. Shi, Q. Liu. Polymers advance technologies, 31: 2, 309-318, (2020).
- [12] R. Hasheinasab, Tehran: Institute of Science and Technology Color, (1392)



Investigate the effect nanoparticles of silica and zinc phosphate pigment on anti-corrosion and thermal properties of Epoxy coatings

H. ahmadpour¹, M. kalantari^{2*}, A. soltani¹, A. moradi¹

¹Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman, Iran

²Department of Chemistry, Faculty of science, Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman, Iran

Abstract

The purpose of this study is synthesis of epoxy and characterization of anticorrosion and thermal resistance. To accomplish this aim, epoxy nanocomposite were synthesized from nanosilica, Epiran 5s along with 3 different hardeners. The surface of silica nano particles was modified with trimethoxy methyl silane before using. Anti-corrosion properties were evaluated by Plunging tests, the results of this test indicate the superiority of the anti-corrosion properties of the coating containing phthalic anhydride hardener compared to other coatings. Finally, according to the TGA curves obtained from experiments and using mathematical equations relationships, activation energy for the production each of the coatings obtained subsequent test results also show that the thermal properties of the coating hardener of phthalic anhydride is higher than the others. The results show that thermal stability nanocomposite coating containing phthalic anhydride hardener is improved by 47% after modification with silane.

Keywords: Epoxy resin - Nano silica- Corrosion- Nanocomposite- thermal resistance