

# مقایسه اثر نانوسیلیکا و عامل جفت کننده سیلانی بر خواص پوشش اپوکسی

صبا معظمی گودرزی<sup>۱\*</sup>، خسرو خدابخشی<sup>۲</sup> و احمد حلاجی تانی<sup>۳</sup>

۱- گروه مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، ایران

۲- گروه رنگ و پلیمر، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی، تهران، ایران

۳- دانشکده فنی کاسپین، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۹۶/۲/۱۶ تاریخ پذیرش: ۹۶/۸/۲۹

## چکیده

در این پژوهش به منظور افزایش چسبندگی و مقاومت در برابر خوردگی پوشش اپوکسی؛ پوشش‌های اپوکسی-نانوسیلیکا و اپوکسی-(۳-گلاسییدوکسی پروپیل) تری متوکسی سیلان با درصدهای وزنی ۰/۵، ۱، ۲، ۳، ۴ و ۵ تهیه شده و بر زیرآیند فولاد کربنی اعمال گردیدند. برای سنجش خواص پوشش آزمون‌های چسبندگی و مقاومت خوردگی در محیط خوردنده تسریع شده مه نمکی انجام شدند؛ وجود وابستگی بین میزان چسبندگی و مقاومت در برابر خوردگی از جمله نتایج مهم بود. مقاومت حرارتی پوشش حاوی درصدهای مختلف نانوسیلیکا به وسیله آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA) انجام شد و دمای اولیه تخریب و دمای حداکثر تخریب مورد ارزیابی قرار گرفتند و انتقال آن‌ها به دماهای بالاتر در نمودارهای TGA مشاهده گردید. همچنین تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نحوه توزیع و پراکنش نانوذرات را در بستر رزین اپوکسی آشکار ساختند و نشان دهنده کاهش توزیع و پراکنش یکنواخت نانوسیلیکا با بالا رفتن درصد بارگذاری بودند. دمانگاشت‌های DSC نشان دادند که پوشش‌های اپوکسی-سیلیکا در مقایسه با اپوکسی خالص فرآیند پخت متفاوتی داشته و با افزایش درصد نانوسیلیکا سینتیک، پخت رزین اپوکسی دچار تغییر خواهد شد و موجب ممانعت در واکنش پخت شده است. دو نوع پوشش مذکور بعد از انجام آزمون‌های مختلف با هم مقایسه گردیده و مشخص شد که پوشش اپوکسی-سیلیکا عملکرد بهتری برای افزایش چسبندگی و محافظت در برابر خوردگی پوشش اپوکسی اعمال شده بر زیرآیند فولاد کربنی دارد.

کلمات کلیدی: پوشش‌های آلی/معدنی، اپوکسی-نانوسیلیکا، اپوکسی-(۳-گلاسییدوکسی پروپیل) تری متوکسی سیلان، مقاومت در برابر خوردگی، چسبندگی

## مقدمه

افزایش خاصیت ضد خوردگی پوشش اپوکسی در اثر افزودن نانوذرات سیلیکای اصلاح شده در بارگذاری ۴ الی ۶ درصد وزنی به علت افزایش خواص ممانعتی را اثبات نمودند [۸]. همچنین در پژوهشی دیگر بخشنده و همکاران خواص ضد خوردگی پوشش نانوکامپوزیتی اپوکسی<sup>۳</sup> TEOS را به منظور یافتن رابطه بین مورفولوژی و داده‌های حاصل از آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی بررسی نمودند. آن‌ها برای افزایش تمایل فاز آلی و معدنی از عامل جفت‌کننده<sup>۴</sup> APTES استفاده کردند و متوجه شدند که با تغییر میزان TEOS از ۷/۵ درصد وزنی به ۱۲/۵٪ استحکام چسبندگی پوشش حدود ۳۰ تا ۴۰٪ افزایش می‌یابد [۹]. از آنجایی که عوامل سیلانی می‌توانند نقش مهمی در بهبود سازگاری سطوح و زیرآیند پیداکنند؛ فرهادیار و همکاران نانوکامپوزیت هیبریدی آلی-معدنی اپوکسی/تترامتوکسی سیلان را به روش سل-ژل تهیه کرده و مورد شناسایی قرار دادند و نتایج حاصل از پژوهش آنها نشان‌دهنده بهبود خواص چسبندگی (cross-cut) و مقاومت خوردگی (در آزمون مه نمکی) بود [۱۰]. مطالعات علمی اثبات کرده‌اند که بین میزان مقاومت خوردگی و نفوذناپذیری پوشش رابطه‌ای مهم وجود دارد برای دریافت این موضوع می‌توان به پژوهش وانگ و همکاران اشاره کرد که در آن اثر افزودن همزمان نانو سیلیکای مزو متخلخل و مونت موریلونیت که ماهیتی صفحه‌ای دارد را برای افزایش مقاومت در برابر خوردگی پوشش اپوکسی مورد بررسی قرار دادند. آزمون EIS نشان داد که هنگامی که ۰/۲۵ درصد وزنی از نانو سیلیکای مزو متخلخل و ۰/۲۵ درصد وزنی مونت موریلونیت به رزین اپوکسی اضافه شوند؛ میزان مقاومت خوردگی

کامپوزیت‌های اپوکسی/سیلیکا به علت خواص منحصر به فرد خود در کنار هزینه نسبتاً کم و سهولت ساخت و اعمال آن بر سطوح مختلف مورد استقبال صنایع مختلف هستند و به صورت گسترده‌ای مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [۵-۱]. رزین‌های اپوکسی یکی از مهمترین خانواده رزین‌های گرماسخت هستند و به صورت گسترده‌ای در بسیاری از کاربردهای فنی از جمله چسب‌ها، پوشش‌های محافظ، درزگیرها و ماتریس‌های مواد کامپوزیتی مورد استفاده در صنایع هوافضا و غیره استفاده می‌شوند. این کاربرد گسترده به علت خواص منحصر به فرد این نوع رزین است که شامل مقاومت شیمیایی و خوردگی بالا، خواص مکانیکی و حرارتی خوب، چسبندگی به انواع زیرآیندها، میزان کاهش حجم کم در زمان پخت و خواص الکتریکی خوب است. علی‌رغم همه ویژگی‌های مفید؛ نواقصی هم در رزین اپوکسی وجود دارد به عنوان مثال بالابودن قابلیت جذب آب و رطوبت، ذات شکننده، مقاومت اصطکاکی و سایشی کم جزو این موارد هستند و برای رفع این نقص‌ها روش‌های متعددی تا کنون به کار گرفته شده است. یکی از متداول‌ترین روش‌ها افزودن پرکننده‌های مختلفی مانند الیاف کربن، اکسیدتیتانیوم، سیلیکا، آلومینا و سایر است. همچنین برای تقویت خواص رزین اپوکسی از عوامل جفت‌کننده سیلانی برای افزایش چسبندگی و مقاومت در برابر خوردگی رزین اپوکسی استفاده شده است که با مکانیزم سل-ژل ایجاد می‌شوند [۷ و ۶]. در سال‌های اخیر تحقیقات متنوعی در زمینه بهبود خواص پوششی رزین اپوکسی صورت گرفته است. به عنوان مثال قنبری و همکاران به بررسی ضد خوردگی پوشش نانوکامپوزیتی اپوکسی حاوی نانوذرات سیلیکای اصلاح شده با عامل سیلانی<sup>۱</sup> GPTMS پرداختند و این اصلاح نانوذرات برای افزایش پراکنش‌پذیری در بستر رزین انجام شد و نتایج آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی<sup>۲</sup>

1. (3-Glycidyloxypropyl) Trimethoxysilane  
 2. Electrochemical Impedance Spectroscopy  
 3. Tetraethyl Orthosilicate  
 4. Amino Propyl Etoxy Sytan

نام تجاری HA 620 X 80 با میزان جامد ۸۰٪ با مشخصات درج شده در جدول ۲ از شرکت پلی رزین ایران خریداری شده است. از نانو ذرات سیلیکا با نام تجاری Aerosil 200 از شرکت Evonik Degussa استفاده گردید جدول ۳. (۳-گلاسیدوکسی پروپیل) تری متوکسی سیلان به عنوان عامل اصلاح کننده سطح و جفت کننده ساخت شرکت سیگما-آلدريج با ساختار مولکولی شکل ۱ و سایر مواد شیمیایی و حلالها از نوع گریدهای تحقیقاتی بوده و بدون هیچ گونه خالص سازی ثانویه ای مورد استفاده قرار گرفته اند.

#### تجهیزات

دستگاه مخلوط کن آزمایشگاهی مدل LMP جهت هم زدن و یا آسیاب نمودن مواد ساخت شرکت ماشین سازی زرگریان، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل C2100 AIS شرکت SERON Technologieis کره جنوبی با قدرت بزرگنمایی ۳۰۰۰۰۰ برابر، دستگاه گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) مدل 1DSC ساخت شرکت Mettler Toledo سوئیس، دستگاه آزمون pull off مدل ۱۰۶ شرکت الکو متر انگلستان، سالت اسپری کابینتی مدل s83\_v300 شرکت پارس اهرم ایران، ضخامت سنج دیجیتالی مدل 4500Qnix ساخت آلمان، دستگاه آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA) ساخت شرکت Perkin Elmer ایالات متحده آمریکا، پیستوله رنگ (برای اعمال پوشش)، همزن مغناطیسی، ترازوی دیجیتالی و سایر ظروف شیشه ای آزمایشگاهی.

به صورت برجسته ای افزایش پیدا می کند و دلیل این امر افزایش خواص ممانعتی پوشش است که از نفوذ رطوبت و یون ها جلوگیری می کند [۱۱]. علی رغم کثرت پژوهش های گوناگون در زمینه پوشش های اپوکسی تاکنون در پژوهش های سابق پوشش اپوکسی/نانوسیلیکا و اپوکسی/GPTMS در شرایط آزمون یکسان مقایسه نشده اند. در این مقاله به منظور افزایش چسبندگی و مقاومت در برابر خوردگی پوشش اپوکسی در مرحله اول ذرات نانوسیلیکا به رزین اپوکسی افزوده شده و اثر افزودن آن بر عملکرد خوردگی، چسبندگی، توزیع نانو ذرات و مقاومت حرارتی پوشش مورد بررسی قرار گرفته است؛ سپس در مرحله بعد رزین اپوکسی با عامل سیلانی (۳-گلاسیدوکسی پروپیل) تری متوکسی سیلان (GPTMS) مانند پوشش قبل مورد بررسی قرار گرفته است و در آخر دو نوع پوشش مذکور با هم مقایسه شده تا روش بهتر انتخاب گردد.

#### تجربی (مواد، دستگاه ها و روش ها)

##### مواد

رزین اپوکسی با نام تجاری Epiran01 با مشخصات مندرج در جدول ۱ از پتروشیمی خوزستان خریداری شده و به عنوان جز اصلی رنگ (بایندر) انتخاب گردید. چون هدف نهایی از این تحقیق دستیابی به پوششی ضد خوردگی با قیمت مناسب و کیفیت قابل قبول است که در این رزین تولید داخلی کشور وجود دارد. همچنین عامل پخت آمینی با

جدول ۱ مشخصات رزین اپوکسی Epiran01

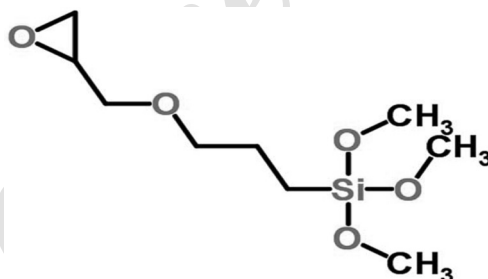
مقدار	واحد	خاصیت
تکه های شفاف زرد رنگ	-	ظاهر
۵۵۵-۴۳۴	g/eq	اکی والان اپوکسی
۰/۲۳-۰/۱۸	mol/100g	مقدار اپوکسی
حداکثر ۱۰۰	APHA	رنگ (۴۰٪ دی اکسان)
۷۵-۶۳	°C	نقطه نرم شدگی
<۰/۱	wt.%	میزان کلر

جدول ۲ مشخصات سخت کننده HA 620 X 80

مشخصه	مقدار، واحد
درصد جامد	$80 \pm 1$ (در زایلن)
عدد اسیدی <sup>۱</sup>	$8 \text{ (mg KOH/g) Max}$
عدد آمینی <sup>۲</sup>	$200-250 \text{ (mg KOH/g) (HA 620 100\%)}$
هیدروژن فعال $\%80$	$180 \text{ gmol}$
هیدروژن فعال $\%100$	$250 \text{ gmol}$
ویسکوزیته در $25^\circ\text{C}$	$5000-10000 \text{ mPa.s}$
رنگ	Max. (گاردنر) ۱۲
دانسیته در $20^\circ\text{C}$	$0.95 \pm 0.02 \text{ g/cm}^3$

جدول ۳ مشخصات نانو ذره سیلیکای استفاده شده در پژوهش

مشخصه/واحد	مقدار
قطر (nm)	۱۲
مساحت سطح مخصوص ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$200 \pm 25$
دانسیته ظاهری ( $\text{g/cm}^3$ )	۲.۱۴۰۵
تعداد هیدروکسیل	۶/۴



شکل ۱ ساختار مولکولی (۳-گلاسیپدوکسی پروپیل) تری متوکسی سیلان (GPTMS)

### ساخت پوشش اپوکسی-سیلیکا

به منظور پخش نانو ذرات سیلیکا در بستر رزین درصدهای وزنی ۰/۵، ۱، ۲، ۳، ۴ و ۵ به روش حلالی به صورت مستقیم با مقادیری زایلن به عنوان حلال درون رزین اضافه گردید (برای پخش بهتر) نسبت بین رزین اپوکسی و حلال ۱ به ۲ بود و از زمان همزدن ۴۰ دقیقه و سرعت چرخش آن  $500 \text{ rpm}$  بود. پلی آمین HA 620X 80 به عنوان عامل پخت مورد استفاده قرار گرفت که مقادیر مناسب آن در هر ترکیب درصد وزنی خاص، در جدول ۴ آورده

شده است.

### تهیه پوشش اپوکسی-سیلان

به منظور پخش ماده سیلانی در بستر رزین اپوکسی جهت تهیه نانو کامپوزیت اپوکسی-سیلان به منظور مقایسه با نانو کامپوزیت اپوکسی-سیلیکا از نظر بهبود خواص چسبندگی و ضد خوردگی ابتدا مخلوطی از تولوئن و آب مقطر به نسبت ۹۵ به ۵ آماده گردید.

1. Acid value  
2. Amine value

جدول ۴ فرمولاسیون ساخت پوشش‌های اپوکسی-سیلیکا و اپوکسی-سیلان

شماره نمونه	درصد وزنی GPTMS	درصد وزنی نانوسیلیکا	سخت کننده HA 620X 80 (phr)	رزین اپوکسی Epiran01 (phr)
۱	-	۰	۳۷/۲۵	۱۰۰
۲	-	۰/۵	۳۷/۲۵	۱۰۰
۳	-	۱	۳۷/۲۵	۱۰۰
۴	-	۲	۳۷/۲۵	۱۰۰
۵	-	۳	۳۷/۲۵	۱۰۰
۶	-	۴	۳۷/۲۵	۱۰۰
۷	-	۵	۳۷/۲۵	۱۰۰
۸	۰/۵	-	۳۷/۲۵	۱۰۰
۹	۱	-	۳۷/۲۵	۱۰۰
۱۰	۲	-	۳۷/۲۵	۱۰۰
۱۱	۳	-	۳۷/۲۵	۱۰۰
۱۲	۴	-	۳۷/۲۵	۱۰۰
۱۳	۵	-	۳۷/۲۵	۱۰۰

شده حاوی ۱، ۲، ۴ و ۵ درصد وزنی نانوسیلیکا در شکل‌های ۲ تا ۵ آمده‌اند. با استفاده از این تصاویر می‌توان میزان پراکنش و توزیع نانوذرات را (در ابعاد میکرو) در بستر رزین مورد بررسی قرار داد. در نمونه حاوی ۱ درصد وزنی صافی و یکنواختی خوبی در سطح شکست مشاهده شد که می‌تواند دلیلی بر برهمکنش مناسب فاز آلی با معدنی در اثر اصلاح مناسب ذرات و شرایط اختلاط مناسب در فرآیند اختلاط مکانیکی باشد.

در تصویر SEM مربوط به نمونه حاوی ۲ درصد وزنی در بعضی از نقاط کلوخه‌های تجمع یافته نانوذرات سیلیکا مشاهده شد.

با رسیدن میزان نانوذرات در نمونه‌های حاوی ۴ و ۵٪ وزنی نایکنواختی‌ها و کلوخه‌ها به شدت افزایش پیدا کرده است زیرا در اثر افزایش غلظت نانوذرات تمایل آنها به کلوخه شدن افزایش خواهد یافت؛ به طوری که در تصویر SEM مربوط به نمونه حاوی ۴٪ میکروگرک‌ها مشاهده می‌شوند.

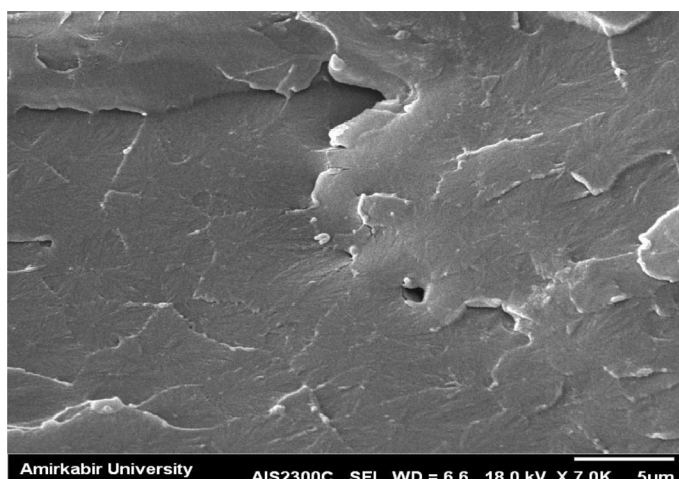
مکانیزم تشکیل این نوع شبکه هیبریدی اپوکسی-سیلان با اپوکسی-سیلیکا متفاوت است و طبق فرآیند سل-ژل انجام می‌گردد.

### بحث و نتایج

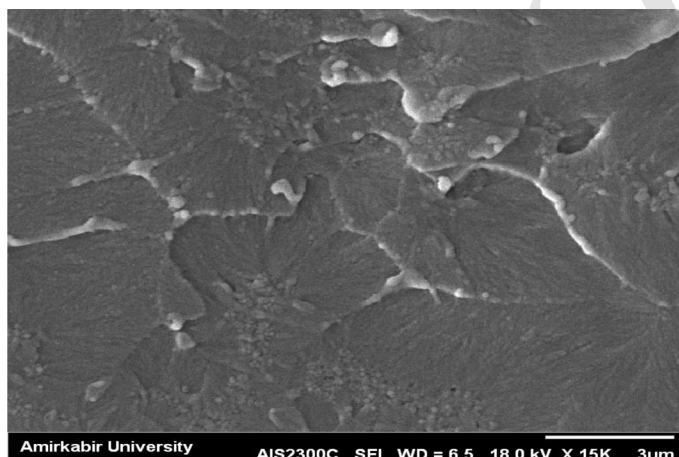
در این قسمت آزمون‌های انجام گرفته به همراه شرایط و استاندارد آن و نتایج شرح داده شده‌اند.

#### میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

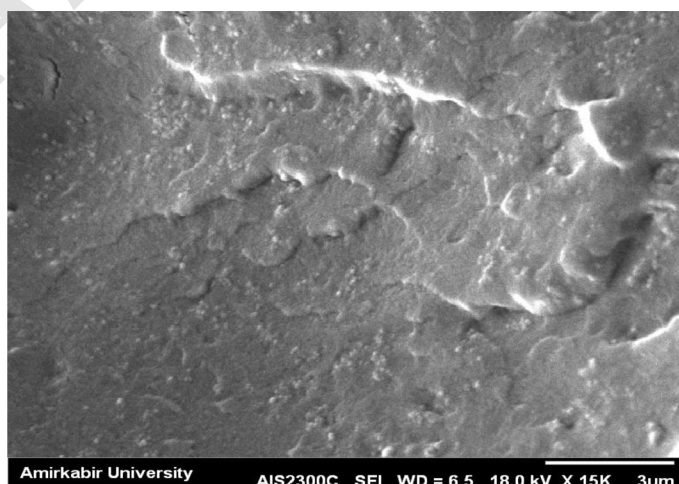
جهت بررسی چگونگی پخش نانوذرات در ماتریس پلیمری و همچنین به عنوان معیاری از ابعاد ذرات پخش شده با استفاده از میکروسکوپ روبشی الکترونی SEM تصویربرداری از نمونه‌های کامپوزیتی، حاوی ۱، ۲، ۳، ۴ و ۵ درصد وزنی از نانو ذرات که درون رزین پلیمری پخش گردیده‌اند انجام گردید. تصاویر SEM از سطح مقطع قرص‌های شکسته شده در نیتروژن مایع و بعد از پوشش‌دهی سطح شکست با لایه نازکی از طلا تهیه شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح شکست مربوط به نمونه‌های رزین اپوکسی پخت



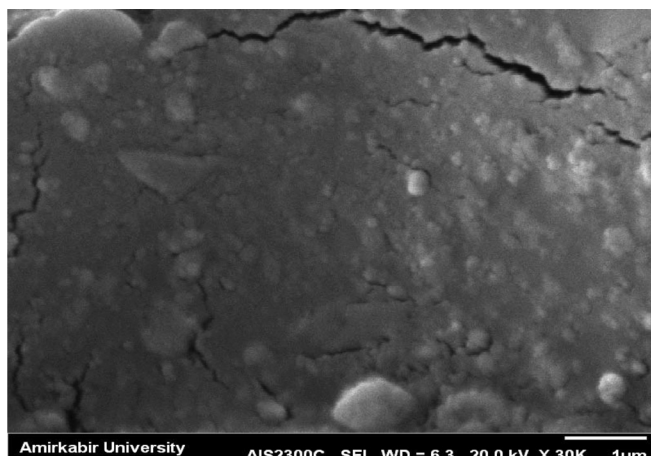
شکل ۲ تصویر میکروسکوب الکترونی روبشی مربوط به نمونه حاوی ۱ درصد وزنی نانوسیلیکا



شکل ۳ تصویر میکروسکوب الکترونی روبشی مربوط به نمونه حاوی ۲ درصد وزنی نانوسیلیکا



شکل ۴ تصویر میکروسکوب الکترونی روبشی مربوط به نمونه حاوی ۴ درصد وزنی نانوسیلیکا



شکل ۵ تصویر میکروسکوب الکترونی روبشی مربوط به نمونه حاوی ۵ درصد وزنی نانوسیلیکا

در  $1000^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲ ساعت با اتلاف وزنی حداکثر ۱٪ روبرو است. پایداری حرارتی نانوکامپوزیت‌های اپوکسی-سیلیکا حاوی درصدهای وزنی ۲ و ۳ و ۴ و ۵ در شکل ۶ نشان داده شده است.

نمودارهای ترسیم شده TGA از اپوکسی-سیلیکا شبیه به نمودارهای TGA اپوکسی خالص هستند. این شباهت به این دلیل است که فقط اجزاء آلی مواد هیبریدی در اتلاف وزن گرمایی شرکت می‌کنند [۷].

افزودن سیلیکا به تمام نمونه‌های اپوکسی موجب می‌شود که ITD و  $T_{\max}$  به دماهای بالاتر انتقال پیدا کنند. در زمان یکسان درصد ماده باقی مانده در دمای  $600^{\circ}\text{C}$ ؛ با افزایش مقدار نانوسیلیکا در فرمولاسیون، افزایش نشان داد. (شکل ۷)

این افزایش پایداری حرارتی به پایداری حرارتی بالای نانوسیلیکا بر می‌گردد که موجب تاخیر در سرعت تخریب قسمت آلی نانوکامپوزیت می‌گردد [۷]. Hsiue توضیح داد که به دلیل انرژی پتانسیل سطحی کم سیلیکون؛ حتی در فرم سیلیکا به سطح مهاجرت کرده و مانند یک مانع در برابر حرارت عمل می‌کند و از لایه‌های داخلی در مقابل سوختن محافظت می‌کند [۱۲]. در شکل ۶ مکانیزم تخریب دو مرحله‌ای مشهود است. کاهش وزن در دمای کمتر از  $200^{\circ}\text{C}$  مربوط به تبخیر مواد فرار باقی مانده به دلیل عدم تکمیل واکنش پلی‌کندانسیونی است.

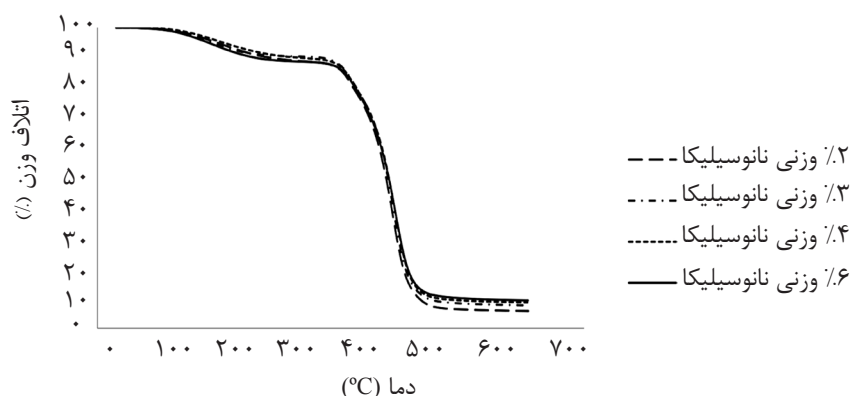
در تصویر SEM نمونه حاوی ۵ درصد وزنی سیلیکا ناصافی و نایکنواختی سطح شکست بیشتر از سایر نمونه‌هاست، کلوخه‌های درشت سیلیکای تجمع یافته و ترک‌های بزرگ در آن مشهود است و این امر نشان‌دهنده عدم توانایی این نمونه در تشکیل فیلم یکنواخت با چسبندگی و قابلیت محافظت خوردگی زیرآیند فلزی در مقابل خوردگی است. علاوه بر تاثیر اختلاط و توزیع ناهمگن نانوذرات بر عدم تشکیل فیلم مناسب؛ می‌توان به انجام ناقص فرآیند پخت پوشش اشاره کرد که در بخش نتایج حاصل از آزمون DSC به آن اشاره شد.

#### آنالیز وزن سنجی حرارتی TGA

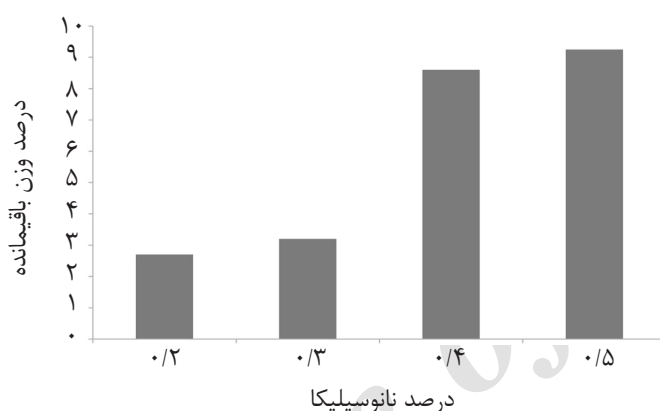
آنالیز وزن سنجی حرارتی جهت بررسی رفتار تخریب حرارتی پوشش‌های هیبریدی اپوکسی سیلیکا انجام گرفت. نمونه‌ها حاوی (۲، ۳، ۴ و ۵) درصد وزنی از ذرات نانو سیلیکا مورد آنالیز وزن سنجی حرارتی قرار گرفتند. شرایط استفاده شده در این آزمون اتمسفر نیتروژن، سرعت حرارت دهی  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  و محدوده حرارت دهی  $25 - 600^{\circ}\text{C}$  بوده است.

#### نتایج آزمون وزن سنجی حرارتی (TGA)

در مورد پایداری حرارتی سیلیکای خالص مورد استفاده در این پژوهش باید ذکر شود که طبق گزارش سازنده افت تقریبی ۱/۵ درصد وزنی به علت حذف رطوبت جذب شده داشته و در دمای



شکل ۶ آزمون وزن سنجی حرارتی (TGA) مربوط به پوشش اپوکسی-سیلیکا (بعد از پخت) با درصد‌های وزنی مختلف سیلیکا (۲، ۳، ۴، ۵)



شکل ۷ میزان جرم باقیمانده در انتهای آزمون وزن سنجی حرارتی (TGA)

#### آزمون گرماسنجی تفاضلی روبشی (DSC)

آزمون گرماسنجی تفاضلی روبشی (DSC) به منظور بررسی شرایط پخت نمونه‌های حاوی (۱، ۳ و ۵) درصد وزنی از نانو ذرات سیلیکا و همچنین روی رزین اپوکسی خالص با شرایط غیرهمدمای از ۳۰ تا ۲۵۰°C با سرعت حرارت دهی ۱۰°C/min تحت اتمسفر نیتروژن انجام پذیرفت و وزن هر نمونه حدود ۵ mg بود. رفتار کلی پخت رزین اپوکسی با هارنر آمینی HA 620 X 80 در منحنی شکل ۸ نشان داده شده است. نمونه اپوکسی حاوی ۱ درصد وزنی سیلیکا پیک گرماده در محدوده ۸۹ تا ۱۶۵°C که مربوط به گرمای پخت است، نشان می‌دهد. پیک گرماگیر قبل از آن می‌تواند مربوط به تبخیر زایلن و سایر مواد فرار موجود در مخلوط اپوکسی-سیلیکا باشد.

به‌طور کلی محدوده دمایی ۲۰۰-۶۰۰°C ممکن است به تخریب قسمت‌های پلیمری پوشش مربوط باشد. دمای اولیه تخریب اپوکسی DGEBA پخت شده با آمین سیکلوالیفاتیک حدود ۳۲۰°C گزارش شده است [۱۳]، در حالی که نمونه‌های اپوکسی-سیلیکای ساخته شده در این پژوهش دمای آغازین تخریبی در محدوده ۳۳۰ تا ۳۴۰°C را نشان می‌دهند. به عبارتی دیگر در اثر اضافه شدن ۳ درصد وزنی نانوسیلیکا دمای اولیه تخریب حدود ۲۰°C افزایش یافته است که می‌تواند ناشی از برهمکنش قوی بین زنجیره‌های پلیمری و نانو ذرات سیلیکا باشد و به همین منوال با افزایش درصد نانوسیلیکا دمای آغازین تخریب (ITD) و  $T_{max}$  افزایش یافته‌اند (جدول ۵).



## آزمون عملکرد خوردگی (مه نمکی)

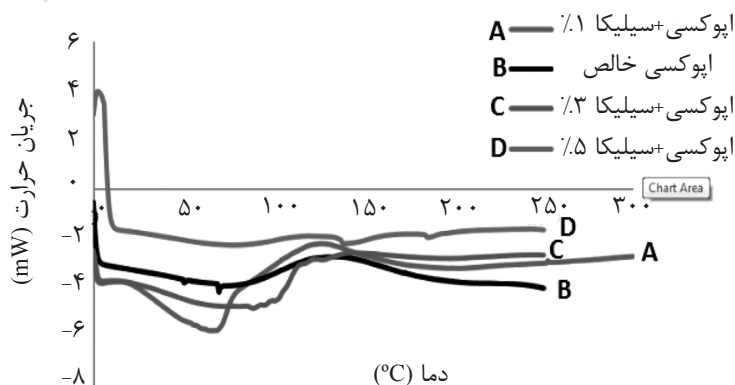
برای بررسی اثر نانوذرات سیلیکا و سیلان بر عملکرد خوردگی پوشش اپوکسی بر روی زیرآیند فولاد کربنی، پوشش‌هایی با ضخامت  $3 \pm 3 \mu\text{m}$  توسط پیستوله اعمال گردیدند و آزمون پاشش مه نمکی طبق روش ASTM B 117 و با استفاده از محلول کلرید سدیم ۵ درصد وزنی در  $35 \pm 3^\circ\text{C}$  و رطوبت نسبی ۹۵٪ برای ۴۰۰ hr، انجام شد.

در شکل ۸ میزان خوردگی زیرآیند پوشیده شده با دو نوع پوشش ساخته شده در این پژوهش آمده است. هر دو نوع پوشش نسبت به پوشش اپوکسی خالص مقاومت به خوردگی بیشتری نشان دادند اما از این آزمون مشخص می‌شود که نانوذرات سیلیکا نسبت به ترکیب سیلان؛ بیشتر می‌توانند مقاومت رزین اپوکسی را برای محافظت از خوردگی زیرآیند تامین کنند. در نمونه‌های اپوکسی-سیلان با افزایش مقدار سیلان از ۰/۵ به ۱٪ بهبود مقاومت خوردگی مشاهده می‌گردد؛ در حالی که در درصدهای بالاتر از ۱٪ تغییر برجسته‌ای مشاهده نمی‌شود. اما در پوشش‌های حاوی نانوذرات سیلیکا با افزایش درصد نانوذرات میزان خوردگی کاهش یافته و مقاومت در برابر خوردگی پوشش افزایش پیدا کرده است به طوری که در نمونه‌های ۳٪ و ۴٪ می‌توان گفت هیچ‌گونه خوردگی مشاهده نمی‌شود.

جدول ۵ دمای حداکثر تخریب ( $T_{\text{max}}$ ) نمونه‌های حاوی سیلیکا

درصد سیلیکای نمونه	دمای حداکثر تخریب ( $T_{\text{max}}$ )
۲	۴۲۵/۵۲۷
۳	۴۲۵/۵۲۹
۴	۴۲۸/۸۵۲
۵	۴۳۰/۲۰۸

با بالا رفتن درصد نانوسیلیکا (۳٪) مساحت زیر پیک مربوط به واکنش پخت آن کاهش نشان داده و این امر می‌تواند نشان دهنده اثر منفی و ممانعت کننده نانوذرات سیلیکا در واکنش پخت باشد همان‌طور که Tarrío-Saavedra و همکاران نیز واکنش پخت اپوکسی-فوم سیلیکا مورد بررسی قرار دادند و نتایج آزمون DSC از نمونه‌های اپوکسی با میزان فوم سیلیکای کمتر از ۳۰ درصد وزنی میزان  $\Delta\text{HRXN}$  کاهش نشان داد که آنرا ناشی از عدم تکمیل واکنش شبکه‌ای شدن دانستند. در واقع آنها پیشنهاد کردند که ذرات، تشکیل کلوخه می‌دهند و این کلوخه‌ها می‌توانند بخشی از هاردنر را جذب کنند که در اثر آن با بهم ریختگی استوکیومتری؛ واکنش پخت به صورت ناقص انجام می‌شود [۱۴]. در نمونه رزین اپوکسی حاوی ۵ درصد وزنی سیلیکا تقریباً می‌توان گفت پیک گرماده‌ای که بیانگر انجام واکنش پخت باشد یافته نشد و منحنی روندی پیچیده و چند مرحله‌ای نشان داد.



شکل ۸ میزان انتقال حرارت بر حسب دما

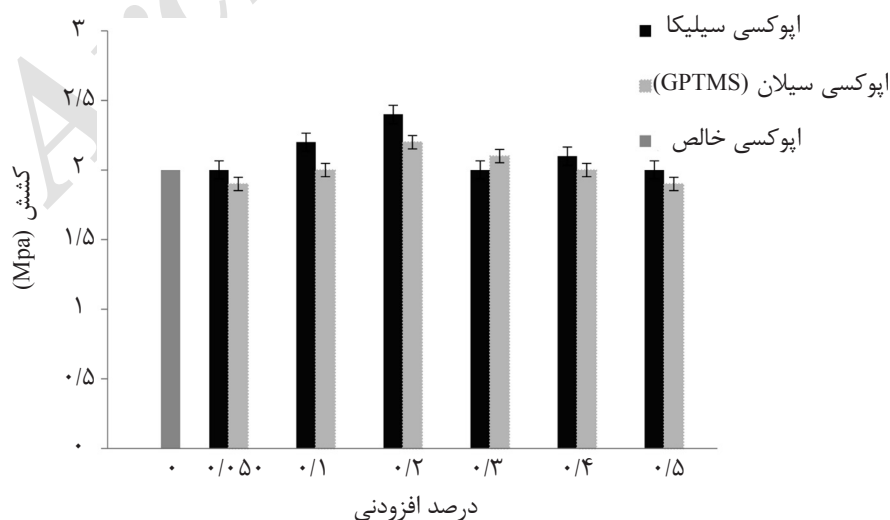
چسبندگی از سطح نمونه‌ها توسط دستگاه الکومتر مدل ۱۰۶ گرفته شد. این آزمون طبق استاندارد 4541 ASTM D انجام شد.

نتایج حاصل از آزمون Pull OFF در شکل ۹ آمده است. همانطور که در نمودار مشاهده می‌گردد؛ محدوده میزان چسبندگی بین ۲ تا ۲/۴ mPa است. در تمامی نمونه‌ها به جز نمونه‌های ۰/۳؛ سیلیکا افزایش Aerosil200 اثر قابل ملاحظه‌تری بر افزایش میزان چسبندگی نسبت به (۳-گلاسیدوکسی‌پروپیل) تری‌متوکسی‌سیلان (GPTMS) دارد و با بالا رفتن درصد نانوسیلیکا میزان چسبندگی افزایش محسوسی نشان می‌دهد اما این افزایش تا یک نقطه بوده (۰/۳) و پس از آن افت چسبندگی مشاهده می‌شود. همان‌طور که قبلاً بیان شد دلیل این افت می‌تواند عوامل زیادی مانند تأثیر افزودنی‌ها بر فرآیند پخت، کاهش توزیع و اختلاط مناسب (کاهش همگنی سیستم) همان‌طور که Ochi و همکاران در تحقیقات خود مشاهده کردند که افزودن نانوسیلیکای اصلاح شده با GPTMS تا مقدار مشخصی می‌تواند چسبندگی را بهبود بخشد و علت آن را توزیع نایک‌نواخت دانستند [۱۵].

اما در نمونه حاوی ۰/۵ خوردگی افزایش یافته است؛ برای توضیح علت باید گفت که اولاً طبق تصاویر SEM مربوط به نمونه حاوی ۰/۵ نانوسیلیکا شکل ۹ یکنواختی سطح شکست بسیار نامطلوب بوده و ترک‌های بزرگ در آن مشاهده شد. ثانیاً طبق نتایج آزمون DSC فرآیند پخت نمونه ۰/۵ به صورت ناقص انجام شده است که همه این موارد موجب عدم تشکیل فیلم یکنواخت و عدم استحکام و یکپارچگی شبکه سه‌بعدی رزین شده‌اند؛ بنابراین نفوذ الکترولیت‌ها و اکسیژن از لایه پوشش متوقف نگردیده و موجب خوردگی زیرآیند فولادی شده است.

#### آزمون Pull OFF

آزمون به روش Pull OFF به منظور محاسبه مقدار عددی از چسبندگی پوشش مربوط به سطوح مختلف انجام شد. تمامی نمونه‌های تهیه شده با درصدهای وزنی مختلف سیلیکا و سیلان همچنین رزین خالص پس از ترکیب با عامل پخت به میزان ذکر شده در جدول ۱ با ضخامت  $3 \pm 3 \mu$  توسط پیستوله اعمال گردیدند و پس از یک هفته تست



شکل ۹ آزمون چسبندگی pull off

## نتیجه‌گیری

بوده است بیان می‌گردد که اثر نانوسیلیکا تا «میزان بارگذاری مشخص» در همه موارد از جمله مقاومت در برابر خوردگی و چسبندگی؛ سازنده بوده و روندی افزایشی را القا کرده است اما با گذر از محدوده مذکور خواص پوشش آفت خواهد کرد و از جمله دلایل آن اختلاط و توزیع غیریکنواخت افزودنی‌ها و برهمکنش اجزاء، واکنش پخت ناقص به علت تاثیر مواد افزودنی بر سینتیک واکنش را می‌توان نام برد و همه این موارد به نحوی موجب عدم تشکیل فیلم یکنواخت و عدم استحکام و یکپارچگی شبکه سه‌بعدی رزین شده اند؛ بنابراین نفوذ رطوبت، الکترولیت‌ها و اکسیژن از لایه پوشش مسدود نشده و موجب خوردگی زیرآیند فولادی شده است و عدم مشاهده اثر سازنده GPTMS بر پوشش اپوکسی می‌تواند ناشی از عدم ایجاد پیوندهای قوی بین گروه‌های هیدروکسیل سیلان و زیرآیند فولادی و یا ناقص انجام شدن پیوندهای گروه‌های اپوکسی بین رزین و سیلان باشد. با توجه به این که اصلاح نانوذرات امری وقت‌گیر و هزینه‌بر برای تولید در مقیاس‌های صنعتی است؛ پوشش اپوکسی-سیلیکا (بدون اصلاح سطح) حاوی ۳ درصد وزنی ساخته شده در این پژوهش علاوه بر چسبندگی خوب به سطح، مقاومت خوردگی بسیار خوبی نشان داد که از جمله مهمترین یافته‌های این پژوهش است.

در این پژوهش اثر نانوذرات سیلیکا و عامل سیلانی GPTMS بر خواص پوشش اپوکسی از جمله عملکرد خوردگی، چسبندگی، کیفیت فیلم، شرایط پخت و مقاومت حرارتی مورد ارزیابی قرار گرفتند. آزمون مه‌نمکی بیانگر اثر قابل توجه حضور نانوذرات سیلیکا در مقاومت خوردگی بوده و عامل سیلانی GPTMS اثر ضعیف‌تری نسبت به نانوذرات سیلیکا داشت. در مورد میزان چسبندگی نیز باید گفت که اثر نانوذرات سیلیکا بیشتر بوده است اما محدوده میزان چسبندگی همه نمونه‌ها حدود ۲ MPa بود. دمانگاشت‌های DSC نشان دادند که نانوذرات سیلیکا اثر قابل توجهی بر مکانیزم و سینتیک پخت دارند و پیک گرماده مربوط به واکنش پخت به دماهای بالاتر انتقال پیدا کرده است و در نمونه ۵٪ روندی پیچیده داشته است. همچنین نتایج آزمون TGA (مقاومت حرارتی) نشان دهنده انتقال  $T_{max}$  و ITD به دماهای بالاتر با افزودن درصد نانوسیلیکا بودند که نشان‌دهنده بهبود مقاومت حرارتی پوشش است. با افزایش درصد نانوذرات سیلیکا میزان یکنواختی فیلم حاصل از پوشش و توزیع کاهش یافت به طوری که در نمونه حاوی ۵٪ کلوخه‌های نانوسیلیکا و ترک‌های بزرگ توسط تصاویر SEM قابل رویت بودند. بنابراین نتیجه‌گیری کلی این تحقیق که بررسی خواص چسبندگی و ضد خوردگی پوشش‌های اپوکسی-سیلیکا و اپوکسی-GPTMS

## مراجع

- [1]. May M., Wang H. and Akid R., "Effects of the addition of inorganic nanoparticles on the adhesive strength of a hybrid sol-gel epoxy system," International Journal of Adhesion and Adhesives, Vol. 30, No. 6, pp. 505-512, 2010.
- [2]. Conde M. C. M., Zanchi C. H., Rodrigues-Junior S. A., Carreno N. L. V., Ogliaeri F. A. and Piva E., "Nanofiller loading level: Influence on selected properties of an adhesive resin," Journal of Dentistry, Vol. 37, No. 5, pp. 331-335, 2009.
- [3]. Kang S., Hong S. I., Choe C. R., Park M., Rim S. and Kim J., "Preparation and characterization of epoxy composites filled with functionalized nanosilica particles obtained via sol-gel process," Polymer, Vol. 42, No. 3,

- pp. 879-887, 2001.
- [4]. Sangermano M., Malucelli G., Amerio E., Priola A., Billi E. and Rizza G., "Photopolymerization of epoxy coatings containing silica nanoparticles," *Progress in Organic Coatings*, Vol. 54, No. 2, pp. 134-138, 2005.
- [5]. Yuan J., Zhou S., Gu G. and Wu L., "Effect of the particle size of nanosilica on the performance of epoxy/silica composite coatings," *Journal of Materials Science*, Vol. 40, No. 15, pp. 3927-3932, 2005.
- [۶]. حدادی اصل و. و کریم خانی و.، مقدمه‌ای بر کاربرد نانوفناوری در پلیمرها، شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی، تهران، ۱۳۸۶.
- [7]. Chonkaew W., "Modifications of epoxy resins for improved mechanical and tribological performances and their effects on curing kinetics," PhD Thesis, University of North Texas, May, 2008.
- [8]. Ghanbari A. and Attar M., "A study on the anticorrosion performance of epoxy nanocomposite coatings containing epoxy-silane treated nano-silica on mild steel substrate," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 23, pp. 145-153, 2015.
- [9]. Bakhshandeh E., Jannesari A., Ranjbar Z., Sobhani S. and Saeb M. R., "Anti-corrosion hybrid coatings based on epoxy-silica nano-composites: Toward relationship between the morphology and EIS data," *Progress in Organic Coatings*, Vol. 77, No. 7, pp. 1169-1183, 2014.
- [10]. Farhad Y. N., Rahimi A. and Ershad L. A., "Synthesis and characterization of hybrid organic-inorganic nano-composite coatings based on tetramethoxysilane and epoxy resins by sol-gel method," *Iranian Journal of Polymer Science and Technology (in persian)*, Vol. 18, pp. 19-27, 2005.
- [11]. Wang N., Cheng K., Wu H., Wang Ch., Wang Q. and Wang F., "Effect of nano-sized mesoporous silica MCM-41 and MMT on corrosion properties of epoxy coating," *Progress in Organic Coatings*, Vol. 75, Issue 4, pp. 386-391, 2012.
- [12]. Hsiue G. H., Liu Y. L. and Liao H. H., "Flame-retardant epoxy resins: An approach from organic-inorganic hybrid nanocomposites," *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 39, No. 7, pp. 986-996, 2001.
- [۱۳]. بهشتی م. ح. و رضادوست ا.، پلاستیک‌های تقویت شده (کامپوزیت‌ها)، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی، تهران، ۱۳۸۴.
- [14]. Tarrío-Saavedra J., López-Beceiro J., Naya S. and Artiaga R., "Effect of silica content on thermal stability of fumed silica/epoxy composites," *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 93, No. 12, pp. 2133-2137, 2008.
- [15]. Ochi M., Takahashi R. and Terauchi A., "Phase structure and mechanical and adhesion properties of epoxy/silica hybrids," *Polymer*, Vol. 42, No. 12, pp. 5151-5158, 2001.