



پوشش‌های اپوکسی منعطف با چسبندگی افزایش یافته با استفاده از آمیدوآمین‌های مشتق روغن کرچک و تری‌اتیلن تترآمین

احسان عباسی^{۱*}، مجتبی حامدیان مقدم^۱، امین معاوی^۲، مریم چیت‌سازی^۱

۱- کارشناس ارشد، مرکز پژوهش پتروشیمی بندر امام، بندر ماهشهر، ایران، صندوق پستی: ۳۱۴

۲- کارشناس، مرکز پژوهش پتروشیمی بندر امام، بندر ماهشهر، ایران، صندوق پستی: ۳۱۴

تاریخ دریافت: ۹۰/۴/۴ تاریخ پذیرش: ۹۰/۷/۱۱ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۱/۶/۲۰

چکیده

دو سری آمیدوآمین‌های مشتق پلی‌آمین خطی تری‌اتیلن تترآمین و روغن کرچک ساخته و به عنوان عامل پخت برای پخت پوشش‌های اپوکسی به کار رفت. بررسی خواص مکانیکی پوشش‌های حاصل حاکی از آن است که پوشش‌های به دست آمده علاوه بر انعطاف‌پذیری بسیار مناسب، چسبندگی بالاتری را نسبت به پوشش‌های پخت شده با پلی‌آمین مشابه از خود نشان می‌دهند. همچنین افزایش میزان روغن کرچک سبب افزایش بیشتر انعطاف و چسبندگی پوشش به سطح شده و استفاده از سالیسیلیک اسید و دی‌متیل فرم‌امید (DMF) سبب افزایش هرچه بیشتر عامل‌های یاد شده می‌گردد. با وجود بالا رفتن میزان جذب آب نمونه‌های پخت شده با آمیدوآمین نسبت به نمونه‌های پخت شده با آمین آلیفاتیک، به دلیل افزایش چسبندگی پوشش به سطح زیرین، میزان محافظت از سطوح در برابر آب توسط آنها بسیار بالاتر از نمونه‌های پخت شده با آمین آلیفاتیک می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: پلی‌آمینوآمین، اپوکسی، روغن کرچک، تری‌اتیلن تترآمین، خواص مکانیکی، چسبندگی، انعطاف‌پذیری.

More Flexible Epoxy Coatings with Promoted Adhesion Using Castor Oil-TETA Derivative Amidoamines

E. Abbasi*, M. Hamedian Moghaddam, A. Moavi, M. Chitsazi

Research centre, Bandar Imam Petrochemical co., P.O. Box: 314-, Bandar Mahshahr, Iran

Received: 25-06-2011

Accepted: 03-10-2011

Available online: 10-09-2012

Abstract

In this study two series of castor oil-triethylenetetramine (TETA) derivative polyamidoamines were synthesized using castor oil, TETA, salicylic acid and dimethyl formamide (DMF) at room temperature. The prepared polyamidoamines were used for the curing of epoxy resins. It was found from the mechanical properties, as well as adhesion and water resistance that these polyamidoamine cured coatings, in addition to suitable flexibility, had higher adhesion to substrates compared to polyamine cured samples. The results showed a great enhancement in flexibility and adhesion properties of the epoxy coatings due to increasing castor oil weight ratio, and/or using salicylic acid and DMF. Furthermore, polyamidoamines cured samples showed higher water resistance and better protection capability in hot water immersion tests than polyamine cured sample, despite the fact that their water absorption was higher. *J. Color Sci. Tech.* 6(2012), 87-94 © Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Polyamidoamine, Epoxy, Castor oil, Triethylenetetramine, Mechanical properties, Adhesion, Flexibility.

۱- مقدمه

پلی آمیدهای تجاری گرانروی در محدوده ۱۰۰,۰۰۰ تا ۵۰۰,۰۰۰ سانتی پواز دارند در حالی که گرانروی پلی آمیدوآمین‌ها در محدوده ۱۰۰ تا ۷۰۰ سانتی پواز است. این یک ویژگی نسبت به پلی آمیدهاست زیرا در هنگام فرمولاسیون می‌توان محصولاتی بدون استفاده از حلال یا با مقدار کم حلال فرموله کرد [۲].

پلی آمیدها و پلی آمیدوآمین‌ها کاربردهای متنوعی در زمینه‌های مختلف از جمله صنایع دریایی، تانک‌های ذخیره و تصفیه آب، صنایع کاغذ، پوشش‌های دستگاه‌ها و ... دارند، اما برای کاربردهای در دماهای خیلی پایین (زیر ۱۵ °C) به دلیل سرعت پخت پایین مناسب نیستند. همچنین مقاومت شیمیایی آنها نیز نسبت به رزین‌های پخت‌شده با آمین‌های آلیفاتیک پایین‌تر است [۵].

در این مطالعه، به منظور بالا بردن انعطاف‌پذیری پوشش‌های اپوکسی و برطرف نمودن برخی مشکلات پلی آمین‌ها از جمله عمر کارکرد پایین، دو سری از پلی آمیدوآمین‌های مشتق روغن کرچک و تری اتیلن تترا آمین در دمای محیط تهیه و برای پخت رزین‌های اپوکسی به کار رفت. سپس خواص مکانیکی، چسبندگی و مقاومت در برابر آب آنها مورد بررسی قرار گرفت. از جمله مزایای پلی آمیدوآمین‌های بررسی شده در این مطالعه علاوه بر عدم نیاز به انرژی بیرونی، شرکت کردن بخش بزرگی از حلال (DMF)، به عنوان جزئی از ساختار شیمیایی عامل پخت، در شبکه پخت شده نهایی می‌باشد که از نظر زیست‌محیطی حائز اهمیت است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

رزین اپوکسی استفاده شده در این تحقیق EP06 محصول شرکت پتروشیمی خوزستان با مشخصات ذکر شده در جدول ۱ [۶] مشابه با رزین Epikote 828 [۷]، تری اتیلن تترا آمین از شرکت آکرونوبل با خلوص حداقل ۹۵ درصد، DMF از شرکت سامسونگ با خلوص ۹۹ درصد، سالیسیلیک اسید از شرکت مرک و روغن کرچک گرید صنعتی از شرکت Shivam Agro Process PVT. LTD., India تهیه شد. مواد اولیه بدون هرگونه خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفت.

همچنین نمونه‌های استفاده شده برای انجام آزمون‌ها، ورقه‌های کربن استیل و آلومینیوم آماده‌سازی شده طبق استانداردهای SSPC-SP1 و SSPC-SP3 بودند. ورقه‌های کربن استیل ابتدا توسط حلال شستشو و چربی‌زدایی شده، سپس توسط برس^۳ و سنباده دستی، تا حد رسیدن به فلز خاکستری بدون زنگ، زنگ‌زدایی و سپس مجدداً حلال‌شویی شده و پس از خشک شدن مورد استفاده قرار می‌گرفتند. ورقه‌های آلومینیومی فقط چربی‌زدایی و حلال‌شویی شده و سپس به کار می‌رفتند.

پوشش‌های بر پایه رزین‌های اپوکسی، مخصوصاً آنهایی که از واکنش اپی کلروهیدرین و بیسفنل A به دست می‌آیند، از جمله مهم‌ترین و پرمصرف‌ترین پوشش‌های صنعتی می‌باشند. پلی آمین‌های خطی یا آلیفاتیک^۱ از جمله رایج‌ترین مواد مورد استفاده جهت پخت رزین‌های اپوکسی می‌باشند که بدون نیاز به شرایط فرآیندی خاص، کاتالیزور و سرعت دهنده، در دمای محیط به راحتی با گروه‌های اپوکسی موجود در رزین وارد واکنش شده و واکنش گرمازا به صورت خودبخودی پیش می‌رود. اما وجود مشکلاتی از قبیل: ایجاد پوشش یا لایه چسب سخت و شکننده بعد از پخت، ایجاد ناراحتی و حساسیت پوستی و تنفسی، بوی نامناسب و ناراحت کننده، نسبت اختلاط بحرانی و عمر کارکرد^۲ کوتاه سبب می‌شود که از این مواد به صورت خالص و بهبود نیافته، کمتر استفاده شود [۴-۱].

جهت بهبود خواص نهایی رزین پخت شده و رفع مشکل شکنندگی می‌توان از افزودن موادی که به صورت شیمیایی با شبکه پوشش واکنش نمی‌دهند همچون نرم‌کننده‌ها یا موادی که با شبکه رزینی وارد واکنش می‌شوند همچون آمین‌های بهبود یافته، به عنوان عامل پخت، استفاده کرد [۳]. پلی آمیدها و آمیدوآمین‌ها از جمله آمین‌های بهبود یافته‌اند که در مقایسه با دیگر عوامل پخت، سه مشخصه منحصر به فرد زیر را در بر می‌گیرند:

۱- می‌توانند در محدوده گسترده‌ای از غلظت‌های غیر بحرانی به صورت یک به یک مورد استفاده قرار گیرند.

۲- دارای فراریت کم‌ترند، و در نتیجه بوی کمتری متصاعد می‌کنند و پتانسیل آزار پوستی کمتری نسبت به دیگر سخت‌کننده‌های قابل پخت در دمای اتاق دارند.

۳- انعطاف‌پذیری نسبتاً متعادلی فراهم می‌کنند که به طور مستقیم با غلظت عامل پخت مورد استفاده در فرمولاسیون اپوکسی در ارتباط است [۳].

پلی آمیدها محصول واکنش آمین‌های آلیفاتیک با اسیدهای چرب دو یا چند عاملی و آمیدوآمین‌ها یا پلی آمیدوآمین‌ها محصول واکنش اسیدهای چرب تک عاملی با آمین‌های آلیفاتیک هستند، که به عنوان پخت‌کننده در دمای اتاق به کار می‌روند. آمیدوآمین‌ها جرم مولکولی، گرانروی، عاملیت آمینی و همچنین رنگ کمتری نسبت به پلی آمیدها دارند [۲].

اپوکسی‌های پخت‌شده با آمیدوآمین‌ها انعطاف‌پذیری بیشتر، مقاومت در برابر رطوبت و چسبندگی بهبود یافته‌ای دارند اما مقاومت حرارتی و مقاومت در برابر تنش آنها به دلیل کاهش چگالی شبکه‌ای شدن کاهش می‌یابد [۳].

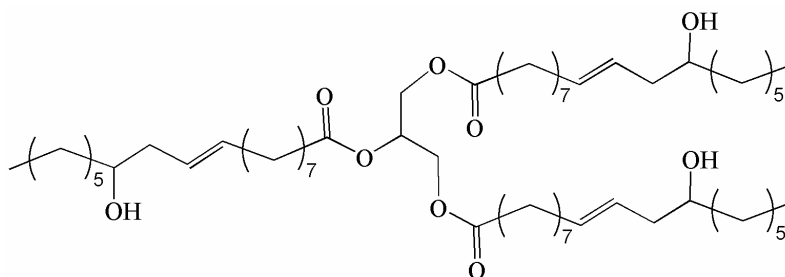
1- Aliphatic polyamine

2- Pot life

3- Cap brush

جدول ۱: مشخصات رزین اپوکسی EP06 و Epikote 828.

| نوع رزین اپوکسی | اکی‌والان وزنی گروه اپوکسی (g/eq) | محتوای گروه‌های اپوکسی (mmol/kg) | رنگ رزین (مقیاس Pt-Co) | گرانروی در ۲۵°C (سانتی پواز) | ظاهر (چشمی) |
|-----------------|-----------------------------------|----------------------------------|------------------------|------------------------------|------------------|
| EP06 | ۱۸۵-۱۹۶ | ۵۱۰۰-۵۴۰۰ | ۱۰۰ max | <۱۵۰۰۰ | مایع شفاف بی‌رنگ |
| Epikote 828 | ۱۸۴-۱۹۰ | ۵۲۶۰-۵۴۲۰ | ۱۰۰ max | ۱۲۰۰۰-۱۴۰۰۰ | مایع شفاف بی‌رنگ |



شکل ۱: روغن کرچک.

سپس یک واکنش افزایشی در مرحله دوم، در فاز حلال، بین آمیدوآمین حاصل از مرحله اول و سالیسیلیک اسید محلول در دی‌متیل فرم آمید^۵ انجام گرفته و محصولات مرحله اول و دوم هرکدام به طور جداگانه به عنوان عامل پخت جهت پخت رزین اپوکسی به کار می‌روند.

روغن کرچک با ساختار نشان داده شده در شکل ۱، در اصل یک پلی‌گلیسیرید یا یک پلی‌استر حاوی ۹۵-۸۵ درصد ریسینولئیک^۶ اسید است.

روغن کرچک، پس از حرارت دادن به مدت چندین ساعت در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد و حذف آب جذب شده، در دمای محیط و به آرامی با پلی‌آمین‌های خطی از جمله TETA، حاوی ۶ اتم هیدروژن فعال و با سرعت بیشتر در اثر حرارت، طبق سازوکار نشان داده شده در شکل ۲ وارد یک واکنش جایگزینی شده [۱۴ و ۱۳] و محصولی مرکب از یک آمیدوآمین به همراه گلیسرین به دست می‌آید (شکل ۵).

شکل ۳ طیف‌های FTIR مربوط به TETA و روغن کرچک بلافاصله بعد از اختلاط (a) و بعد از سه روز (b) را نشان می‌دهد.

۲-۲- روش‌های آزمون

آزمون چسبندگی نمونه‌ها در حالت خشک با استفاده از دستگاه Pull off adhesion tester مدل Elcometer 106، طبق استاندارد ASTM D4541-02 [8] و آزمون مقاومت به ضربه با استفاده از دستگاه Impact tester 707 Sheen طبق استاندارد ASTM D2794-93 [9]، هر دو در دمای ۲۳ درجه سانتی‌گراد انجام شد.

برای اندازه‌گیری میزان جذب آب نمونه‌ها بعد از پخت، به مدت ۱۰ روز در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و سپس به مدت ۲ ساعت در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد داخل آب غوطه‌ور بودند. سپس جذب آب طبق استاندارد ASTM D570 [10] محاسبه شد.

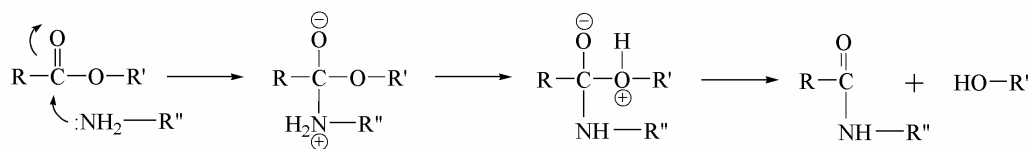
همچنین آزمون غوطه‌وری در آب گرم طبق استاندارد ASTM D870-02 [11] انجام شد و ارزیابی میزان تاول زدن^۱ طبق استاندارد ASTM D714-02 [12] صورت گرفته است.

۲-۳- تهیه عوامل پخت

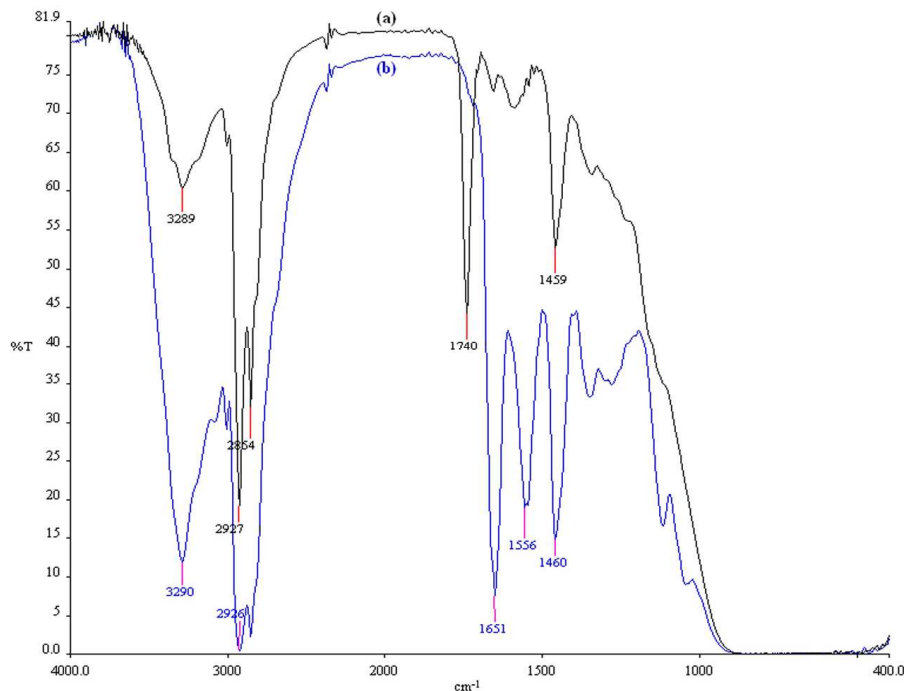
برای تهیه عوامل پخت، ابتدا یک واکنش جایگزینی نوکلئوفیلی^۲ در مرحله اول در فاز بالک، بین تری‌اتیلن تتراآمین^۳ و روغن کرچک^۴ و

4- Castor oil
5- DMF
6- Ricinoleic acid

1- Blistering
2- Nucleophilic acyl substitution
3- TETA



شکل ۲: سازوکار واکنش جانشینی نوکلئوفیلی.



شکل ۳: طیف FTIR روغن کرچک و تری اتیلن تترا آمین بلافاصله بعد از اختلاط (a) و بعد از سه روز (b).

همان گونه که دیده می شود پیک ۱۷۴۰ در طیف (a) که مربوط به گروه کربونیل استری یا همان روغن کرچک می باشد با پیک ۱۶۵۱ در طیف (b) که مربوط به گروه کربونیل آمیدی است جایگزین شده است که نشان دهنده انجام کامل واکنش در دمای محیط است. گرانبوی محصول بدست آمده از این واکنش بستگی به نسبت مواد اولیه دارد. نسبت اکی والان وزنی روغن کرچک به TETA از ۱ تا ۶ (یا نسبت اکی والان وزنی هیدروژن فعال TETA به روغن کرچک بین ۰ تا ۱) می تواند تغییر کند.

باید توجه کرد که آمیدو آمین حاصل به دو دلیل، یکی تمایل به بلوری شدن [۱۵] و دوم جذب آب از محیط بعد از مدتی به حالت جامد یا نیمه جامد تغییر فاز می دهد که با حرارت دادن، دوباره به حالت اولیه برمی گردد. برای جلوگیری از این مشکل می بایست در ظروف دربسته و به دور از رطوبت نگهداری شود.

در مرحله دوم ابتدا سالیسیلیک اسید در دی متیل فرم آمید به نسبت وزنی یک به یک حل شده و سپس محصول حاصل از مرحله اول

به این محلول اضافه می شود. در این حالت سالیسیلیک اسید محلول در DMF به سرعت با آمیدو آمین وارد یک واکنش تراکمی گرمازا شده و آمیدو آمین جدید محلول در DMF حاصل می گردد. نسبت سالیسیلیک اسید به پلی آمین خطی اولیه، بسته به میزان استفاده از روغن کرچک و مقدار هیدروژن فعال باقی مانده در آمیدو آمین حاصل از واکنش اول، می تواند از ۱ تا ۶ از نظر اکی والان وزنی تغییر کند، که در این سری واکنش ها ۰٫۶۵ بوده است یعنی به ازای هر ۱۵ گرم TETA، ۱۰ گرم سالیسیلیک اسید استفاده شده است.

فقط یک حلال نیست بلکه در حضور یک پذیرنده الکترون همچون سالیسیلیک اسید، طبق سازوکار زیر دچار شکست شده و دی متیل آمین به همراه یک فرم آمید جدید ایجاد می کند [۱۶].

شکل ۵ پلی آمیدو آمین های نهایی حاصل از مراحل اول و دوم را نشان می دهد.

نسبت های اکی والان وزنی روغن کرچک به TETA مصرف شده در این سری آزمون ها ۰٫۵، ۱ و ۱٫۵ بوده است.

باید توجه کرد که آمیدو آمین حاصل به دو دلیل، یکی تمایل به بلوری شدن [۱۵] و دوم جذب آب از محیط بعد از مدتی به حالت جامد یا نیمه جامد تغییر فاز می دهد که با حرارت دادن، دوباره به حالت اولیه برمی گردد. برای جلوگیری از این مشکل می بایست در ظروف دربسته و به دور از رطوبت نگهداری شود.

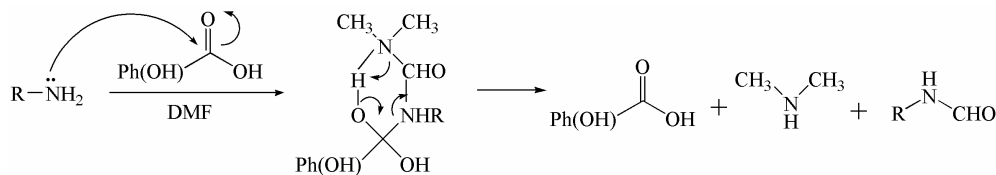
در مرحله دوم ابتدا سالیسیلیک اسید در دی متیل فرم آمید به نسبت وزنی یک به یک حل شده و سپس محصول حاصل از مرحله اول

به این محلول اضافه می شود. در این حالت سالیسیلیک اسید محلول در DMF به سرعت با آمیدو آمین وارد یک واکنش تراکمی گرمازا شده و آمیدو آمین جدید محلول در DMF حاصل می گردد. نسبت سالیسیلیک اسید به پلی آمین خطی اولیه، بسته به میزان استفاده از روغن کرچک و مقدار هیدروژن فعال باقی مانده در آمیدو آمین حاصل از واکنش اول، می تواند از ۱ تا ۶ از نظر اکی والان وزنی تغییر کند، که در این سری واکنش ها ۰٫۶۵ بوده است یعنی به ازای هر ۱۵ گرم TETA، ۱۰ گرم سالیسیلیک اسید استفاده شده است.

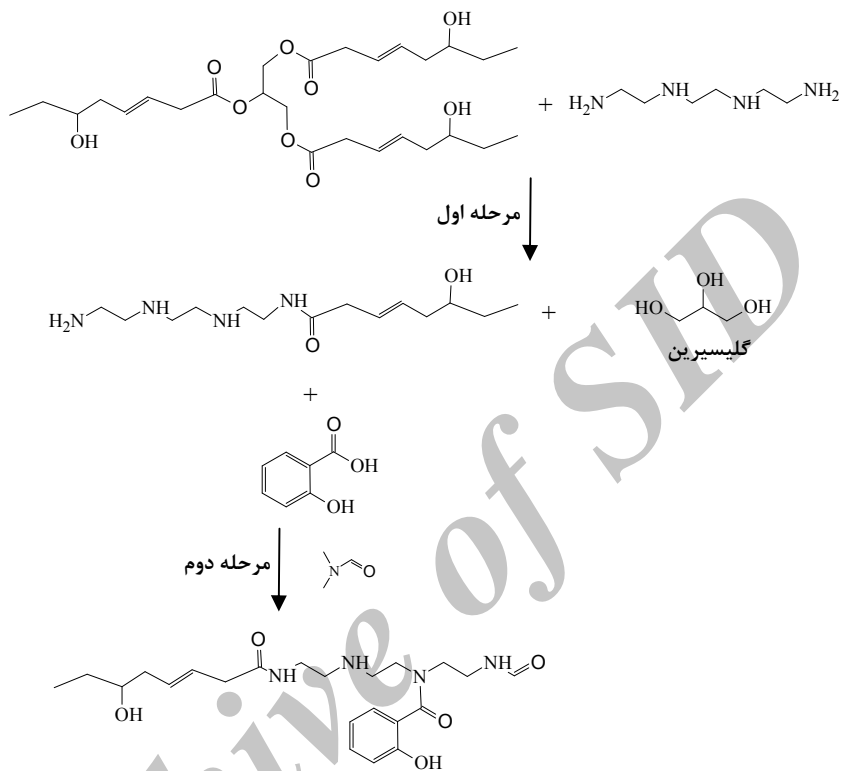
فقط یک حلال نیست بلکه در حضور یک پذیرنده الکترون همچون سالیسیلیک اسید، طبق سازوکار زیر دچار شکست شده و دی متیل آمین به همراه یک فرم آمید جدید ایجاد می کند [۱۶].

شکل ۵ پلی آمیدو آمین های نهایی حاصل از مراحل اول و دوم را نشان می دهد.

نسبت های اکی والان وزنی روغن کرچک به TETA مصرف شده در این سری آزمون ها ۰٫۵، ۱ و ۱٫۵ بوده است.



شکل ۴: سازوکار شکست DMF و ایجاد فرم آمید جدید.



شکل ۵: پلی آمیدوآمین‌های حاصل از مرحله اول و دوم.

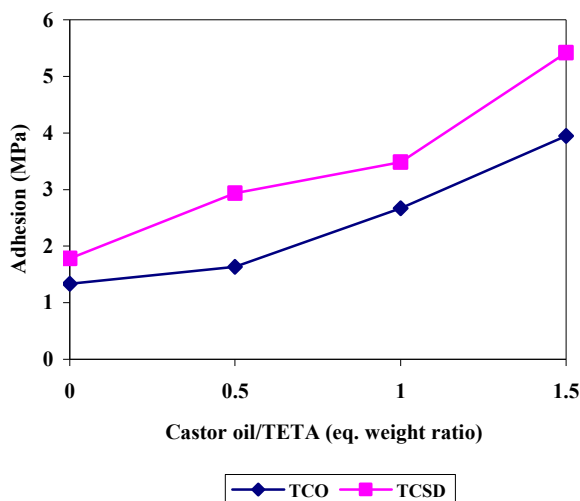
۴-۲- تهیه نمونه‌های پخت‌شده

در این قسمت آمیدوآمین‌های تهیه شده در قسمت اول به عنوان عامل پخت رزین اپوکسی با نسبت‌های مشخص شده در جدول ۲ به کار رفت. برای خیلی از عامل‌های پخت اپوکسی از جمله پلی‌آمیدها و آمیدوآمین‌ها تمایل به مهاجرت به سطح وجود دارد. این امر می‌تواند باعث ایجاد ترشح یا برون‌نشست^۱ و سرخ‌شدگی^۲ گردد. اگر اجازه داده شود تا مواد حدود ۳۰ دقیقه تا یک ساعت قبل از اعمال با هم واکنش دهند، تا حد زیادی مشکل برون‌نشست و سرخ‌شدگی مرتفع خواهد شد. این زمان پیش از اعمال به عنوان زمان پیش‌واکنش^۳

- 1- Exudate
- 2- Blush
- 3- Induction time

شناخته می‌شود [۱۵].

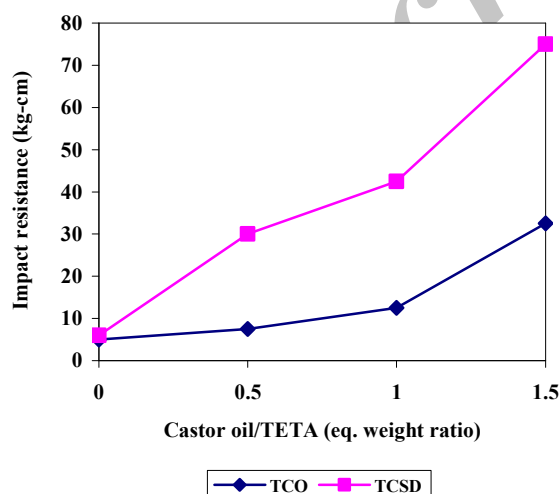
هریک از نمونه‌ها قبل از اعمال، به مدت ۲۰-۳۰ دقیقه هم زده شدند. انتخاب نسبت عامل پخت به رزین بر اساس مقدار TETA محاسبه شده لازم برای پخت ۱۰۰ گرم رزین به طور خالص و سپس افزودن جزء وزنی هر یک از اجزای سازنده عامل پخت‌های آمیدوآمین بوده است. بر اساس محاسبات برای پخت ۱۰۰ گرم رزین EP06 با ۱۸۵-۱۹۶ EEW= حدود ۱۲-۱۳ گرم TETA لازم است که ۱۵ گرم در نظر گرفته شد و برای ساخت TCO در سری اول یعنی زمانی که نسبت اکی والان وزنی castor oil/TETA یک است ۳۰ گرم روغن کرچک به آن اضافه می‌شود. پس عامل پخت حاصل ۴۵ گرم وزن دارد.



شکل ۶: نتایج تست چسبندگی Pull off

۳-۲- انعطاف پذیری

شکل ۷ نتایج حاصل از آزمون مقاومت به ضربه به عنوان معیاری برای بررسی میزان انعطاف پذیری را نشان می‌دهد. هر نقطه میانگین پنج بار آزمون روی هر نمونه می‌باشد. همان‌طور که مشاهده می‌شود نمونه‌های پخت‌شده با آمیدوآمین نسبت به نمونه پخت‌شده با پلی‌آمین TETA انعطاف‌پذیری بیشتری داشته و همچنین افزایش میزان روغن کرچک باعث افزایش بیشتر انعطاف‌پذیری می‌گردد. این امر به کاهش چگالی شبکه‌ای شدن، افزایش فضاهای آزاد در شبکه و افزایش نقاط آزاد انتهایی^۱ بر می‌گردد. همچنین استفاده از سالیسیلیک اسید و DMF به دلیل کاهش هرچه بیشتر چگالی شبکه‌ای شدن و نقش نرم‌کنندگی DMF باقی‌مانده در پوشش، باعث افزایش مقاومت به ضربه می‌گردد.



شکل ۷: نتایج آزمون مقاومت در برابر ضربه.

جدول ۲: نسبت اختلاط رزین به عامل پخت در نمونه‌های مختلف.

| نسبت وزنی castor oil/TETA | نسبت وزنی TCO*/Epoxy | نسبت وزنی TCSD**/Epoxy |
|------------------------------|-------------------------|---------------------------|
| ۰.۵ | ۰.۳ | ۰.۵ |
| ۱ | ۰.۴۵ | ۰.۶۵ |
| ۱.۵ | ۰.۶ | ۰.۸ |

* TCO: TETA-Castor Oil

** TCSD: TETA-Castor Oil-Salicylic acid-DMF

پس از اختلاط اولیه، نمونه‌ها بر روی ورقه‌های کربن استیل و ورقه‌های آلومینیومی اعمال و برای انجام آزمون جذب آب داخل قالب ریخته‌گری شد. سپس نمونه‌ها به مدت یک هفته در دمای محیط جهت تکمیل فرآیند پخت قرار گرفت.

همچنین رزین اپوکسی با استفاده از TETA با نسبت عامل پخت به رزین ۰.۱۵ و TETA ترکیب شده با سالیسیلیک اسید و DMF با نسبت عامل پخت به رزین ۰.۳۵ پخت و به عنوان پوشش سطوح مذکور جهت مقایسه به کار رفت.

۳-۳- نتایج و بحث

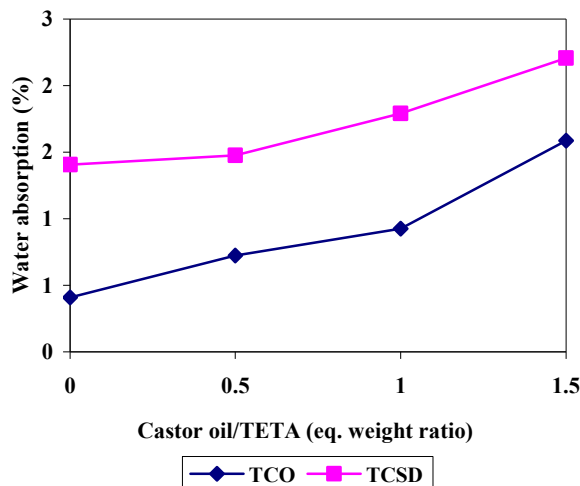
۳-۱- چسبندگی

شکل ۶ نتایج حاصل از آزمون چسبندگی در حالت خشک برای هر یک از نمونه‌ها را نشان می‌دهد. هر نقطه، میانگین شش بار اندازه‌گیری چسبندگی بر روی یک نمونه می‌باشد. همان‌طور که دیده می‌شود با افزایش میزان روغن کرچک چسبندگی نمونه‌ها به سطح افزایش می‌یابد (سری TCO) که به حضور گروه‌های OH- بیشتر در زنجیره آمیدوآمین بر می‌گردد. استفاده از سالیسیلیک اسید و DMF به دلیل کاهش گرانی و در نتیجه نفوذ بیشتر به داخل خلل و فرج سطح و درگیری مکانیکی بیشتر، یعنی افزایش و بهبود خیس‌شوندگی می‌شود و حضور گروه هیدروکسیل بر روی سالیسیلیک اسید، یعنی افزایش هرچه بیشتر گروه‌های OH- و بالا رفتن قطبیت که باعث افزایش هرچه بیشتر چسبندگی می‌گردد (سری TCSD).

گلیسرین که به عنوان محصول جانبی در سنتز پلی‌آمیدوآمین‌ها تولید می‌شود، علاوه بر اینکه به عنوان یک نرم‌کننده در پوشش ایفای نقش می‌کند، یک نقش دوگانه هم در ارتباط با چسبندگی دارد زیرا از طرفی می‌تواند به عنوان یک ماده کوچک مولکول باعث کاهش چسبندگی شده و از طرف دیگر به دلیل دارا بردن گروه‌های هیدروکسیل زیاد باعث افزایش محتوای هیدروکسیل پوشش و در نتیجه افزایش چسبندگی گردد. نقش گلیسرین در اینجا بطور جداگانه بررسی نشده است اما به طور کلی نتایج حاکی از افزایش چسبندگی نهایی در پوشش‌ها می‌باشد.

۳-۳- جذب آب

در شکل ۸ نتایج حاصل از آزمون جذب آب نشان داده شده است. نتایج میانگین سه بار آزمون در مورد هر نمونه است. همان‌طور که دیده می‌شود جذب آب نمونه اپوکسی پخت‌شده با TETA کمترین میزان است، در حالی که جذب آب نمونه پخت‌شده با آمیدوآمین، افزایش یافته و با افزایش مقدار روغن کرچک در نهایت به حدود ۲,۲ درصد می‌رسد که می‌تواند به کاهش چگالی شبکه‌ای شدن و ازدیاد فضاهای آزاد نسبت داده شود (سری TCO). همچنین استفاده از سالیسیلیک اسید و DMF به علت کاهش هرچه بیشتر چگالی شبکه‌ای شدن باعث افزایش بیشتر جذب آب می‌گردد (سری TCS).



شکل ۸: نتایج درصد جذب آب نمونه‌ها بعد از ۱۰ روز در ۲۵ درجه سانتی‌گراد.

۳-۴- غوطه‌وری در آب گرم

جدول ۳ نتایج غوطه‌وری نمونه‌ها در آب با دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهد.

کاهش چگالی شبکه‌ای شدن در پوشش‌های پخت‌شده با پلی‌آمیدوآمین‌ها به کاهش -NH- فعال در پلی‌آمیدوآمین‌ها و افزایش اکی‌والان وزنی هیدروژن فعال (AHEW) در عامل پخت‌های پلی‌آمیدوآمین تولید شده برمی‌گردد.

جدول ۳: نتایج حاصل از آزمون غوطه‌وری در آب با دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد.

| نمونه | زمان (hr) | اثرات | زمان (hr) | اثرات |
|--|-----------|--|-----------|--|
| نمونه پخت‌شده با TETA | ۳ | تاول‌های متوسط (طبق استاندارد شماره ۲) به تعداد کم | ۳/۵ | جدا شدن از سطح |
| نمونه پخت‌شده با TCO (نسبت وزنی Castor oil/TETA برابر ۰,۵) | ۱۴ | تاول‌های کوچک (طبق استاندارد شماره ۲) به تعداد کم | ۱۷ | جدا شدن از سطح |
| نمونه پخت‌شده با TCO (نسبت وزنی Castor oil/TETA برابر ۱) | ۱۷ | تاول‌های کوچک (طبق استاندارد شماره ۲) به تعداد کم | ۱۹ | جدا شدن از سطح |
| نمونه پخت‌شده با TCO (نسبت وزنی Castor oil/TETA برابر ۱,۵) | ۲۰ | تاول‌های خیلی کوچک (طبق استاندارد شماره ۴) به تعداد کم | ۴۸ | تاول‌های کوچک (طبق استاندارد شماره ۴) به تعداد متوسط، از سطح جدا نشد |
| نمونه پخت‌شده با TETA بهبود یافته با سالیسیلیک اسید و DMF | ۱۲ | تاول‌های متوسط (طبق استاندارد شماره ۲) به تعداد کم | ۱۳ | جدا شدن از سطح |
| نمونه پخت‌شده با TCS (نسبت وزنی Castor oil/TETA برابر ۰,۵) | ۲۰ | تاول‌های کوچک (طبق استاندارد شماره ۴) به تعداد کم | ۴۸ | تاول‌های متوسط (طبق استاندارد شماره ۲) به تعداد کم و جدا شدن از سطح بعد از خشک شدن |
| نمونه پخت‌شده با TCS (نسبت وزنی Castor oil/TETA برابر ۱) | ۲۴ | تاول‌های کوچک (طبق استاندارد شماره ۴) به تعداد کم | ۴۸ | تاول‌های کوچک (طبق استاندارد شماره ۴) به تعداد متوسط، از سطح جدا نشد |
| نمونه پخت‌شده با TCS (نسبت وزنی Castor oil/TETA برابر ۱,۵) | ۲۴ | تاول‌های خیلی کوچک (طبق استاندارد شماره ۶) به تعداد کم | ۴۸ | تاول‌های خیلی کوچک (طبق استاندارد شماره ۶) به تعداد متوسط، از سطح جدا نشد |

رفتن انعطاف‌پذیری (انعطاف‌پذیری در رفع تنش‌های حرارتی و مکانیکی وارده به سطح و پوشش ایفای نقش می‌کند) و تشکیل لایه‌ای شبیه آنچه در تشکیل فیلم آمین شکل می‌گیرد، زنجیرهای ریسینولیک اسید (روغن کرچک) به دلیل ماهیت آب‌گریز بودن آنها به صورت لایه‌ای روی سطح فلز عمل کرده و باعث کاهش تماس آب نفوذ کرده به داخل پوشش با سطح می‌شوند.

۴- نتیجه‌گیری

در این مطالعه دو سری از آمیدوآمین‌های مشتق تری‌اتیلن‌ترآمین و روغن کرچک در دمای محیط تهیه و برای پخت رزین اپوکسی EP06 محصول پتروشیمی خوزستان به کار رفت. نتایج حاصل نشان داد که رزین‌های اپوکسی پخت شده با پلی‌آمیدوآمین‌های فوق انعطاف‌پذیری و چسبندگی بالاتری نسبت به رزین پخت‌شده با پلی‌آمین خطی دارند و افزایش میزان روغن کرچک باعث بالاتر رفتن انعطاف‌پذیری و چسبندگی می‌گردد. همچنین استفاده از سالیسیلیک اسید و DMF سبب افزایش هرچه بیشتر چسبندگی و انعطاف‌پذیری پوشش‌های یاد شده می‌گردد. اگرچه در آزمایش جذب آب دیده شد که میزان جذب آب نمونه‌های پخت‌شده با آمیدوآمین، به علت کاهش چگالی شبکه‌ای شدن و افزایش حجم آزاد، بیشتر از نمونه پخت‌شده با پلی‌آمین خطی است، اما آزمون غوطه‌وری در آب گرم نشان داد که زمان محافظت از سطوح در برابر آب توسط آنها بالاتر است که به چسبندگی و انعطاف‌پذیری بالاتر نمونه‌های پخت‌شده با آمیدوآمین‌ها برمی‌گردد.

همان‌طور که نتایج موجود در جدول نشان می‌دهند نمونه پخت‌شده با آمین آلیفاتیک در زمان کوتاهی دچار تاول‌زدن شده و با رشد سریع تاول‌ها به طور کامل از سطح جدا می‌گردد. با افزودن روغن کرچک به فرمولاسیون، در نمونه‌ای که نسبت اکی‌والان وزنی روغن کرچک به TETA برابر ۰.۵ است، زمان لازم برای تاول‌زدن افزایش یافته، همچنین میزان و ابعاد تاول‌ها کم می‌شود. از طرفی جدایی از سطح بعد از خروج از آب و خشک‌شدن، به علت تغییر ابعاد و تنش‌های حرارتی، اتفاق می‌افتد. افزایش بیشتر روغن کرچک باعث بالا رفتن هرچه بیشتر زمان لازم برای تاول‌زدن و کاهش میزان و ابعاد تاول‌ها می‌گردد. این پدیده‌ها درحالی صورت می‌گیرد که جذب آب نمونه‌ها با افزایش میزان روغن کرچک افزایش می‌یابد. همچنین استفاده از سالیسیلیک اسید و DMF باعث کوچک‌تر و کم‌دامنه‌تر شدن تاول‌ها شده، زمان لازم برای تاول‌زدن هم افزایش می‌یابد و در دو نمونه TCS1 و TCS1.5 نمونه از سطح جدا نشد. این امر به انعطاف‌پذیری و چسبندگی هرچه بیشتر نمونه‌های پخت‌شده با TCS1 بر می‌گردد.

در آزمون اندازه‌گیری چسبندگی، چسبندگی در حالت خشک اندازه‌گیری شد اما عوامل مؤثر بر چسبندگی، از جمله افزایش محتوای هیدروکسیل، در هر دو حالت خشک و تر می‌توانند مؤثر باشند. بنابراین نمونه‌های پخت‌شده با آمیدوآمین‌ها در حالت تر نیز چسبندگی بیشتری به سطح دارند.

علت محافظت بیشتر سطح در برابر آب، علیرغم جذب آب بیشتر در نمونه‌های پخت‌شده با آمیدوآمین، افزایش چسبندگی به سطح، بالا

۵- مراجع

- M. Marten, Mainz, C. Godau, Kiedrich, H. Schmelzer, Rummelsheim, Use of polyamidoamines as curing agents for epoxy resins and curable mixtures containing these substances wherein the acid component has oxyalkylene (repeating) units, US Pat. 5017675, 1991.
- M. Marten, Mainz, B. Stengel-Rutkowski, Wiesbaden, C. Godau, Kiedrich, Hardener for epoxy resins comprising reaction products of polyamidoamines, secondary polyamines and epoxy-polyol adducts, US Pat. 5319004, 1994.
- Edward M. Petrie, Epoxy adhesive formulations, McGraw-Hill, New York, 2006.
- M. Marten, Mainz, C. Godau, Kiedrich; U. Neumann, Bad Schwalbach, Hardener for elastic epoxy resin systems, US Pat. 5847027, 1998.
- D. J. Weinmann, K. Dangayach, C. Smith, Amine-functional curatives for low temperature cure epoxy coatings, SC: 2357-01, 2001.
- http://www.kzpc.ir/Content/Content.aspx?c=defaultpage&Content_id=85&Landir=ltr&Lan=En, accessed online 2011.
- <http://www.kianresin.com/TDS/Resins/epikot%20828.pdf>, accessed online 2011.
- ASTM D4541-02, Standard test method for pull-off strength of coatings using portable adhesion testers, 2002
- ASTM D2794-93, Standard test method for resistance of organic coatings to the effects of rapid deformation (Impact), 2002.
- ASTM D570-98, Standard test method for water absorption of plastics, 2005.
- ASTM D870-02, Standard practice for testing water resistance of coatings using water immersion, 2002.
- ASTM D714-02, Standard test method for evaluating degree of blistering of paints, 2009.
- William H. Brown, Introduction to Organic Chemistry, 2nd Ed., John Wiley & Sons, New York, 1999
- A. Francis, Carey, Organic Chemistry, 4th Ed., McGraw-Hill, New York, 2000, 799.
- W. E. Starner, Nesquehoning, D. A. Dubowik, Kempton, F. H. Walker, Allentown, Polyamidoamine curing agents based on mixtures of fatty and aromatic carboxylic acids, US Pat. 6258920, 2001.
- D. Yang, H. B. Jeon, Convenient n-formylation of amines in dimethylformamide with methyl benzoate under microwave irradiation. *Bull. Korean Chem. Soc.* 31(2010), No. 5 (2010), 1424-1426.