



## نانوکامپوزیت‌های اپوکسی‌رس مونت‌موریلونیت: اثر واکنش‌پذیری سخت‌کننده بر ریخت‌شناسی و خواص ضد خوردگی

یگانه حاجی علی‌اکبری<sup>۱</sup>، علی‌اصغر سرابی<sup>۲\*</sup>، منوچهر خراسانی<sup>۳</sup>، سیده مریم ناصری کندلو<sup>۴</sup>

۱- کارشناس ارشد، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران جنوب، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۱۳۶۵-۴۴۳۵

۲- استادیار، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۵۹۱۴-۴۴۱۳

۳- استادیار، پژوهشکده رنگ و پلیمر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۵۹۱۴-۴۴۱۳

۴- دانشجوی کارشناس ارشد، دانشکده شیمی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران، صندوق پستی: ۴۱۶۳۵

تاریخ دریافت: ۸۹/۱۲/۴ تاریخ پذیرش: ۹۰/۲/۱۲ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۱/۶/۲۰

### چکیده

نانوکامپوزیت‌های اپوکسی‌رس آلی با اعمال نیروی شدید فراصوت در نمونه‌های حاوی درصد‌های وزنی ۱، ۲، ۳ و ۴ درصد نانورس مونت‌موریلونیت و با استفاده از دو نوع عامل پخت آمینی (پلی‌آمید و آمین و سیکلوالیفاتیکی-آمین) تهیه شدند. لایه‌لایه شدن و جایدهی ذرات نانورس نقش بسیار مهمی در بهبود خواص فیزیکی و شیمیایی پوشش‌های اپوکسی دارد. انتخاب عامل پخت و شرایط پخت نیز کنترل‌کننده میزان پخش نانورس در این نوع پوشش‌ها است. آزمون‌های تفرق پرتو ایکس، میکروسکوپ نوری و میکروسکوپ الکترونی روبشی بر روی نمونه‌ها انجام گرفت که نتایج آزمون تفرق پرتو ایکس بیانگر افزایش فاصله صفحات سیلیکاتی از ۱۸۰۲ آنگستروم به ۳۸٫۵ و ۴۱٫۶ آنگستروم در دو سیستم پوششی بود. نتایج بررسی ساختار نمونه‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد ذرات نانورس در نمونه اپوکسی آمید و آمین حاوی ۳ درصد نانوذره دارای ساختار ورقه‌ای می‌باشد که به طور قابل توجهی مسیر یون‌ها را در هنگام رسیدن به سطح فلز افزایش می‌دهد. آزمون میکروسکوپ نوری نیز مناسب بودن روش فراصوت جهت تهیه نانوکامپوزیت‌ها را نشان می‌دهد. خواص مقاومت به خوردگی این نمونه‌ها با استفاده از آزمون مه نمکی و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی به دست آمد. طبق نتایج، نمونه شامل سخت‌کننده پلی‌آمید و آمین با ۳ درصد وزنی نانورس مقاومت بهتری در برابر خوردگی نشان داد. واژه‌های کلیدی: نانوکامپوزیت، نانورس، سخت‌کننده‌های آمینی، طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)، تفرق پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM).

## Epoxy-Montmorillonite Nanocomposites: The Influence of Hardener Reactivity on Morphology and Corrosion Resistance Properties

Y. Haji Ali Akbari<sup>1</sup>, A. A. Sarabi<sup>2\*</sup>, M. Khorassani<sup>3</sup>, S. M. Naseri Kandloo<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Department of Polymer Engineering, Azad University, P.O.Box: 11365-4435, Tehran, Iran

<sup>2</sup> Department of Polymer Engineering and Color Technology, Amirkabir university of technology, P.O.Box: 15914-4413, Tehran, Iran

<sup>3</sup> Color and Polymer Research Centre, Amirkabir university of technology, P.O.Box: 15914-4413, Tehran, Iran

<sup>4</sup> Department of Chemistry, Gilan University, P.O.Box: 41635, Rasht, Iran.

Received: 22-02-2011

Accepted: 04-10-2011

Available online: 10-09-2012

### Abstract

Epoxy-clay nanocomposites were prepared by applying high-intensity ultrasound during the synthesis of clay-epoxy nanocomposites by two kinds of amineous curing agent, cycloaliphatic and amidoamine. Exfoliation and intercalation of nanoclay have a significant effect in improvement of physical and chemical epoxy coatings properties. The choice and condition of curing agent controls the contribution of nanoclay of these coatings. In this article, X-ray diffraction (XRD), Optical microscopy and Scanning Electron Spectroscopy (SEM) analyses were carried out. The results of XRD showed that the distances between the silicate layer were increased from 18.02 Å to 38.5 and 41.6 Å, in two coating systems. The results of Scanning Electron Spectroscopy (SEM) showed the nanoclay particles in the polyamidoamine coating are composed of 3% of nano with flake structure that increase the direction of the ions in the time of getting the metal surface. The result of optical microscopy also shows the appropriateness of the ultrasound method in preparing nanocomposites. By using the results of Electrochemical Impedance (EIS) and Salt spray, the corrosion resistance of nanocomposites were obtained. From electrochemical impedance spectroscopy, it was observed that nanocomposite coating epoxy-polyamidoamine, with the formulation consisting of 3% nanoclay had the excellent corrosion resistance in comparison to pure epoxy coating. *J. Color Sci. Tech.* 6(2012), 125-134 © Institute for Color Science and Technology.

**Keywords:** Nanocomposite, Nanoclay, Amineous hardener, Electrochemical impedance spectroscopy (EIS), X-ray diffraction (XRD), Scanning electron spectroscopy (SEM).

## ۱- مقدمه

عوامل مختلف پخت شد [۸]. دو خاصیت ویژه سیلیکات‌های لایه‌ای که در تهیه نانوکامپوزیت‌ها بیشتر به آنها توجه می‌شود، توانایی ذرات سیلیکات برای پخش شدن به صورت لایه‌های مجزا و توانایی کنترل شیمی سطح خود طی واکنش‌های تبادل یونی با کاتیون‌های آلی و معدنی می‌باشد [۷].

هدف از این تحقیق، ساخت یک پوشش نانوکامپوزیتی شامل رزین اپوکسی و نانورس مونت موریلونیت است. در این تحقیق بررسی دو سخت‌کننده بر مقاومت به خوردگی پوشش در شرایط محیطی مورد بررسی قرار گرفته است.

ویژگی این تحقیق مطالعه ترکیب و اختلاط پلی‌آمیدوآمین و سیکلوالیفاتیک آمین به عنوان سخت‌کننده با رزین اپوکسی حاوی نانوذرات رس و بررسی نانوکامپوزیت حاصل می‌باشد. از ویژگی‌های این تحقیق آن است که امکان استفاده از روش‌های اختلاط مکانیکی به طریقه امواج فراصوت جهت تولید پوشش نانوکامپوزیت متشکل از نانورس - سخت‌کننده صورت پذیرفته است.

## ۲- بخش تجربی

## ۲-۱- مواد

نانورس مورد استفاده در این پژوهش مونت موریلونیت اصلاح‌شده با گرید تجاری CLOISITE 30B است که یکی از محصولات شرکت Southern Clay Products است. ظرفیت تبادل یونی این ماده ۹۵ گرم بر اکی والان و عامل بهینه سازی سطح آن MT2EtOT<sup>۳</sup> می‌باشد. جدول ۱ مشخصات ابعادی و فیزیکی نانورس را نشان می‌دهد.

رزین اپوکسی از نوع دی‌گلیسیدیل‌بیس‌فنل‌آ با وزن اکی والان ۱۹۰ گرم و گراندروی ۱۱-۱۵ Pa.s (۲۵ °C) ساخت شرکت شیمیایی شل، یک نوع سیکلوالیفاتیک‌آمین با نام تجاری Epikure F205 ساخت شرکت شل و یک نوع پلی‌آمیدوآمین با نام تجاری Aradur 140 تهیه شده در شرکت هانستمن<sup>۴</sup> به عنوان سخت‌کننده مورد استفاده قرار گرفت. مشخصات سخت‌کننده‌ها در جدول ۲ نشان داده شده است.

1- Jana &amp; Park

2- Kornmann

3- MT2EtOH: methyl, tallow, bis-2-hydroxyethyl, quaternary ammonium

4- Hunstman

جدول ۱: مشخصات ابعادی و فیزیکی رس CLOISITE 30B.

اصلاح‌کننده آلی	غظلت اصلاح‌کننده	رطوبت	میزان کاهش وزن در حالت احتراق	میزان ذرات با اندازه کمتر از ۲ میکرون	میزان ذرات با اندازه کمتر از ۶ میکرون	میزان ذرات با اندازه کمتر از ۱۳ میکرون	فام	چگالی بالک g/Cm <sup>3</sup>
MT2EtOT	90 meq/100g clay	<۰.۲	۳۰٪	۱۰٪	۵۰٪	۹۰٪	سفید	۰.۳۶۴

نانوکامپوزیت‌های پلیمر نانورس، به علت خواص بسیار عالی از قبیل مقاومت به خوردگی و بهبود خواص مکانیکی مورد توجه قرار گرفته است [۱]. سیلیکات‌های لایه‌ای به خصوص مونت‌موریلونیت دارای بیشترین کاربرد در میان رس‌ها می‌باشد و از نوع نسبتاً فراوان در طبیعت است. ویژگی این ماده به علت سطح نسبتاً زیاد (۷۶۰۰۰۰ متر مربع بر کیلوگرم) است و همچنین به علت ظرفیت بالای تبادل یونی به راحتی با مولکول‌های آلی تشکیل کمپلکس می‌دهد [۲]. نانوکامپوزیت‌های پلیمر نانورس، به علت خواص بسیار عالی از قبیل مقاومت به خوردگی و بهبود خواص مکانیکی مورد توجه قرار گرفته است [۱]. به دست آوردن ساختار ورقه‌ورقه‌ای لایه‌های نانورس تحت کنترل اختلاف نسبی سرعت واکنش‌های پلیمریزاسیون داخل و خارج لایه‌ها می‌باشد، همچنین انعطاف‌پذیری و واکنش‌پذیری سخت‌کننده، عامل‌های مهم جهت برقراری تعادل بین این نوع واکنش‌های پلیمریزاسیون است [۳]. برای سنتز نانوکامپوزیت‌های پلیمر-رس آلی سه روش اصلی وجود دارد: پلیمریزاسیون درجا، روش حلالی و روش مذاب. به طور کلی روشی برای سنتز نانوکامپوزیت‌ها مناسب می‌باشد که باعث هرچه بیشتر پخش شدن ذرات نانو داخل بستر پلیمری شود. خواص نانوکامپوزیت‌ها وابسته به چگونگی پراکنش پرکننده‌ها در زمینه است [۴]. در نتیجه، در تهیه نانوکامپوزیت‌هایی مانند نانوکامپوزیت اپوکسی - رس آلی بررسی ریخت‌شناسی و نحوه پراکنش بسیار مهم است. در تحقیقی، اثر عوامل اختلاط و نوع رس مورد استفاده بر خواص رئولوژیکی نانوکامپوزیت اپوکسی-رس آلی بررسی شده است [۵]. هدف اصلی این تحقیق، بررسی دو سخت‌کننده بر خواص مقاومت به خوردگی پوشش‌های بر پایه اپوکسی با استفاده از نانورس است. زارعی و همکارانش [۱] در تحقیق خود نشان دادند، حضور توام ذرات نانورس و پلی‌آنیلین در رزین اپوکسی موجب افزایش مقاومت به خوردگی پوشش، از طریق سازوکار غیرفعال‌سازی می‌شود. اشهری و همکارانش [۶] نیز به این نتیجه رسیدند که افزایش ذرات نانورس به پوشش‌های پلی‌یورتان آلیفاتیک، مقاومت در برابر خوردگی پوشش‌ها را افزایش می‌دهد و باعث افزایش سختی و مقاومت به سایش پوشش می‌شود. خاصیت کشسانی اپوکسی شبکه‌ای‌شده توسط جانا و پارک<sup>۱</sup> [۷] مورد بررسی قرار گرفته است. کورنمان<sup>۲</sup> و همکارانش برای نخستین بار نانوکامپوزیت اپوکسی مونت موریلونیت آب‌گریز را سنتز نمودند که در این سیستم‌ها، اپوکسی با

جدول ۲: مشخصات سخت‌کننده پلی‌آمیدوآمین و سیکلوالیفاتیکی آمین

نام ماده	ویسکوزیته در 25°C [mPas]	ارزش آمینی [mg KOH/g]	H فعال equiv [g/Eq]
Aradur 140	۱۰۰-۲۰۰	۳۵۰-۴۰۰	۹۵
Epikure F205	۵۰-۷۰	۱۲۰	۱۱۰

## ۲-۲-۲-۲-۲-۲ روش کار

## ۱-۲-۲-۲-۲ آماده‌سازی نمونه‌ها

قبل از اعمال پوشش بر روی نمونه‌های فولادی، سطوح آنها توسط کاغذ سمباده‌های با مش ۶۰۰، ۸۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۲۰۰ آماده‌سازی و اکسیدزدايي گردید و در مرحله بعد توسط محلول قلیایی چربی‌زدایی گردید. در مرحله آخر توسط استون، خشک و مورد استفاده قرار گرفت. ابعاد سطوح فولادی ۱۵×۱۰ سانتی‌متر و ضخامت ۱ میلی‌متر انتخاب شد.

## ۲-۲-۲-۲-۲ روش‌های آزمون

ارزیابی پراکنش نانو ذرات رس داخل بستر اپوکسی از طریق آزمون ارزیابی پخش با میکروسکوپ نوری صورت پذیرفت. دستگاه مورد استفاده در این آزمون میکروسکوپ نوری با نام تجاری (Leica DMR) مجهز به تجهیزات تصویر برداری Video camera optical model 4083.6 با قابلیت بزرگنمایی تا حدود ۱۰۰۰ برابر بود. میکروسکوپ الکترونی روبشی جهت مطالعه و بررسی پخش ذرات نانورس در سیستم نانوکامپوزیت پخت شده مورد استفاده قرار گرفت [۱۰]. نمونه‌ها ابتدا توسط طلا آماده‌سازی شدند و سپس از سطح مقطع آنها آزمون انجام شد. دستگاه مورد استفاده در تحقیق حاضر از نوع SEM و مدل HITACHI/S4160 بود.

روش پراش پرتو ایکس جهت مطالعه ساختار نانوکامپوزیت‌ها به کار گرفته شد و عملکرد آن بر اساس پراش پرتو ایکس از لایه‌های بلوری می‌باشد که میزان تفرق با فاصله بین لایه‌ها متناسب است. اهمیت استفاده از این روش بررسی میزان جایدگی و یا پوسته پوسته شدن پیش از مشاهده ساختار با میکروسکوپ الکترونی یا نوری است. این آزمون توسط دستگاه PHILIPS X'PERT صورت پذیرفت. الگوهای پراش پرتو ایکس با تابش Cuk $\alpha$  در ۴۰ kV و جریان ۴۰ mA در محدوده ۵، ۰ تا ۱۰ درجه و نرخ روبش ۲ $^{\circ}$  بر دقیقه تهیه شدند.

آزمون مه نمکی جهت ارزیابی مقاومت پوشش نانوکامپوزیت‌ها در برابر بخارات مه نمکی ۵ درصد با استفاده از کابین مه نمکی محصول شرکت پارس هرم کشور ایران به کار گرفته شد. سطح پوشش به دو ناحیه تقسیم شد که در یک ناحیه آن، دو خراش متقاطع در امتداد قطر مستطیل ایجاد شد و ناحیه دیگر بدون خراش باقی ماند. حاشیه‌ها و پشت نمونه‌های فلزی به وسیله موم به خوبی پوشش داده شد. مبنای انجام آزمون استاندارد ASTM B117 بود.

آزمون امپدانس الکتروشیمیایی در سیستم ۳ الکترودی شامل الکترود مرجع، الکترود کمکی و نمونه مورد آزمون به عنوان الکترود کار با استفاده از دستگاه IVIUM COMPCTSTAT در محدوده فرکانسی ۱۰ mHz - ۱۰ kHz انجام گرفت [۶]. الکترود مرجع استفاده شده Ag-AgCl و الکترود کمکی از جنس گرافیت بوده است. به جز مربعی از سطح پوشش با ابعاد ۱×۱ سانتی‌متر، بقیه سطح نمونه‌ها با مخلوط مذاب موم پوشانده شد. روند کلی تغییرات خواص ضد خوردگی پوشش‌ها در ۱۶۰ روز غوطه‌وری در الکترولیت ۳،۵ درصد کلرید سدیم با انجام آزمون به ترتیب در روزهای ۲، ۱۵، ۵۰، ۱۰۰ و ۱۶۰ روز پس از غوطه‌وری تعیین شد.

ابتدا ذرات نانورس در درصدهای مختلف وزنی ۱، ۲، ۳ و ۴ درصد وزنی به رزین اپوکسی اضافه شد و اختلاط اولیه توسط هم‌زن معمولی با دور ۳۰۰۰-۰ rpm به مدت ۳۰ دقیقه انجام گرفت. به علت جلوگیری از تجمع ذرات، اضافه کردن ذرات نانورس داخل رزین به صورت تدریجی صورت پذیرفت. فرآیند اختلاط ثانویه توسط دستگاه فراصوت به مدت ۳۵ دقیقه انجام شد [۱۱]. امواج فراصوت قابلیت پراکنده نمودن مخلوط‌های غلیظ با گرانیروی بالا را دارا می‌باشد. پس از تهیه نانوکامپوزیت و افزودن سخت‌کننده‌ها به هر دو نوع سیستم پوششی و اطمینان از این که سیالیت جهت اعمال فیلم مناسب است، بر روی نمونه‌های فولادی توسط فیلم‌کش با ضخامت ۴۰ میکرون اعمال گردید. فیلم پوشش‌های حاصله (اپوکسی-پلی‌آمیدوآمین و اپوکسی-آمین سیکلوالیفاتیکی) جهت پخت کامل به مدت ۷ روز در دمای محیط و یک ساعت در دمای ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شدند.

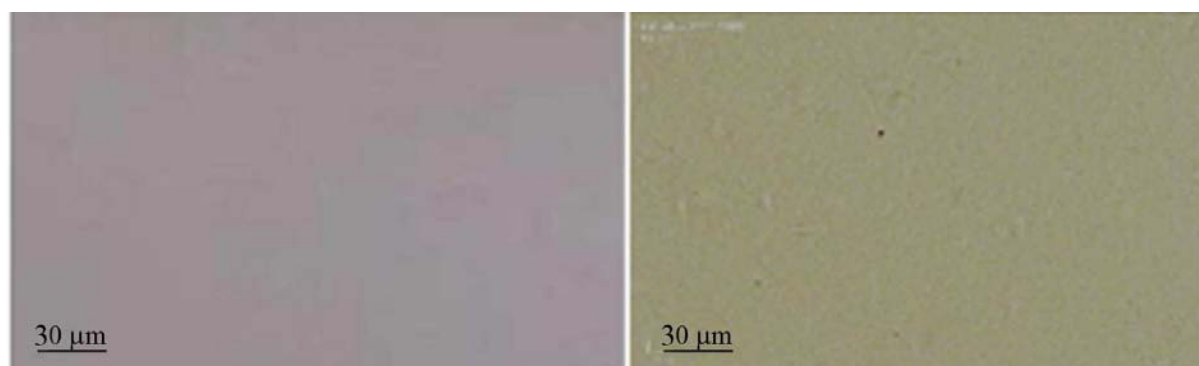
جدول ۳: مشخصات فنی دستگاه فراصوت.

نام تجاری دستگاه	Heidchler(up 400s)
توان (وات)	۴۰۰
شدت	۲۰-۱۰۰
پالس	۰-۱
نوع پروپ	H-13 و H-11

## ۲- نتایج و بحث

## ۱-۲-۲-۲-۲ نتایج میکروسکوپ نوری

مشاهده ساختار و بررسی اولیه پراکنش ذرات نانورس در داخل بستر اپوکسی در دو نوع سیستم پوششی نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی درصدهای مختلف نانو رس، توسط میکروسکوپ نوری صورت پذیرفت [۱۲، ۲]. در این آزمون عامل‌هایی همچون درصد ذرات نانو داخل رزین و نیز نوع اختلاط اعم از هم‌زن و امواج فراصوت مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج آن در مورد نمونه ۳ درصد وزنی در شکل ۱ و ۲ آورده شده است.

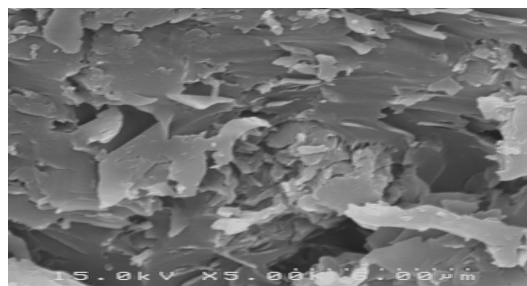


ب

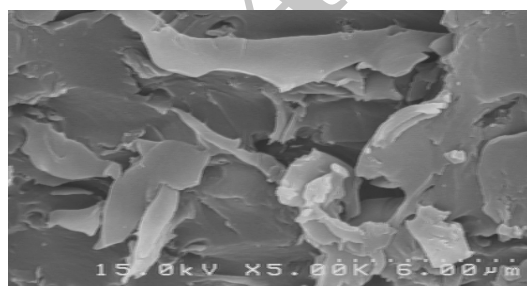
الف

شکل ۱: تصاویر میکروسکوپ نوری نمونه متشکل از ۳ درصد نانو رس در سیستم پوششی اپوکسی - پلی آمیدوآمین الف) مخلوط شده توسط همزن معمولی (ب) تحت عملیات فراصوت قرار گرفته شده.

همچنین توزیع مناسبی از ذرات نانو در بستر اپوکسی شاهد هستیم. نتایج XRD برای بررسی فاصله صفحات سیلیکاتی مربوط به ذرات نانو رس در حالت‌های قبل و بعد از پخش شدن در بستر پلیمری می‌باشد. نمودار XRD مربوط به نانو ذره Cloisite 30B در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل مشخص است، پیک پهنی که مربوط به مونت موریلونیت می‌باشد در حدود  $2\theta = 4.76^\circ$  آنگستروم مشاهده می‌گردد.



الف



ب

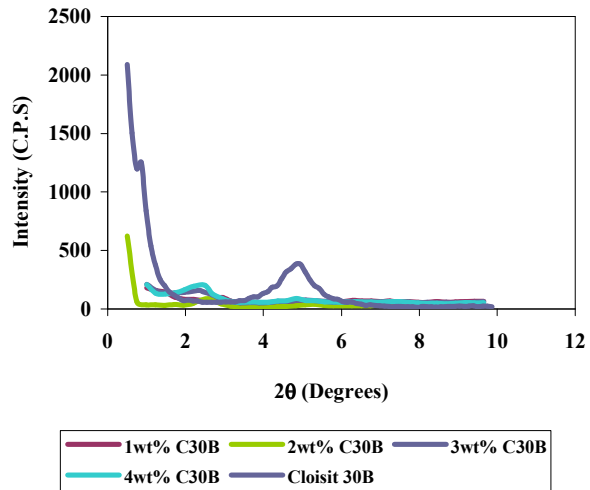
شکل ۳: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه نانوکامپوزیت اپوکسی (الف) پلی آمیدوآمین (ب) سیکلوالیفاتیک آمین حاوی ۳ درصد نانو رس.

شکل ۱ و ۲ نشان می‌دهد که پراکنش ذرات نانورس در هر دو سیستم پوششی نانوکامپوزیت اپوکسی سیکلوالیفاتیک و پلی آمیدوآمین، به شدت نیازمند امواج قوی فراصوت می‌باشد و هم‌زن معمولی حتی با وجود استفاده از نانورس سازگار با رزین اپوکسی، دارای کارایی لازم نمی‌باشد. سازگاری ذرات نانورس با بستر پلیمری می‌تواند بر پخش آنها تاثیر مستقیم داشته باشد. در صورت سازگاری ذرات با بستر باید روش مناسبی انتخاب شود تا پخش ذرات در حد مطلوب صورت گیرد. بنابراین صرفاً سازگاری مناسب دلیلی بر پخش راحت نیست [۱۲]. با توجه به اینکه تجمع ذرات که در شکل ۱ (الف) دیده می‌شود بعد از قرار گرفتن در معرض امواج فراصوت در شکل ۱ (ب) وجود ندارد، این موضوع مناسب بودن روش فراصوت جهت تهیه نانوکامپوزیت‌ها را نشان می‌دهد.

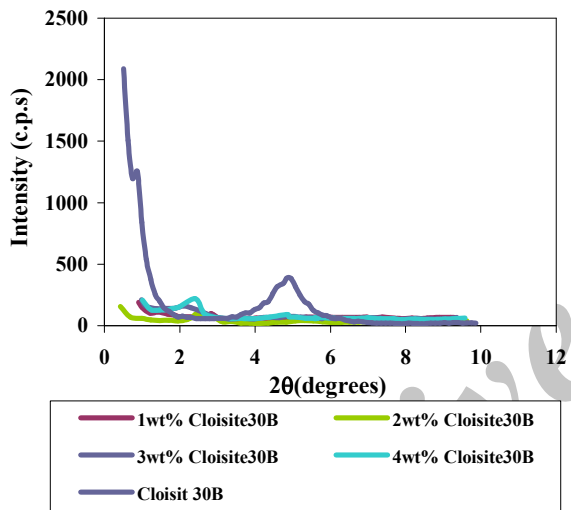
### ۳-۲- نتایج آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و تفرق پرتو ایکس (XRD)

نانوکامپوزیت اپوکسی پلی آمید و آمین و سیکلوالیفاتیک آمین با درصدهای وزنی مختلف (۱، ۲، ۳ و ۴) نانورس جهت بررسی نحوه پراکنش ذرات نانوکلی در رزین اپوکسی، مورد بررسی قرار گرفت و در غلظت ۳ درصد نانو کلی نتایج بهتری را از نظر پخش نشان داد. بنابراین برای بررسی ساختار توسط SEM از ۳ درصد نانورس استفاده شد. شکل ۳، تصویر SEM یک نمونه از نانوکامپوزیت اپوکسی پلی آمید و آمین و سیکلوالیفاتیک آمین، شامل ۳ درصد وزنی نانورس را نشان می‌دهد.

همان‌گونه که در شکل ۳ نشان داده شده است ذرات نانو رس دارای ساختار ورقه‌ای می‌باشد که این نوع ساختار باعث خاصیت ممانعتی این نانو ذرات درون کامپوزیت است و به طور قابل توجهی مسیر یون‌ها را در هنگام رسیدن به سطح فلز افزایش می‌دهد.



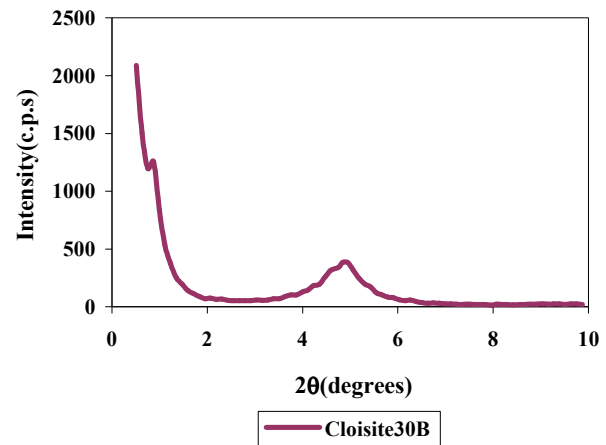
الف



ب

شکل ۵: الگوی تفرق پرتو ایکس برای درصدهای مختلف نانو ذره C 30B در سیستم پوششی اپوکسی الف) سیکلوالیفاتیک آمین ب) پلی آمیدو آمین.

ASTM D1654-05 عمل شد. با توجه به نتایج جدول ۴، با افزایش میزان درصد نانوکلی میزان تخریب و تاول‌زدگی در هردو سیستم پوششی نانوکامپوزیت اپوکسی پلی آمیدو آمین و سیکلوالیفاتیک آمین نیز کمتر می‌شود، که این مشاهدات به علت ساختار صفحه‌ای این ذرات نانو می‌باشد که با ایجاد ممانعت در برابر عبور یون‌های خورنده مانع خوردگی سطح فلز می‌شوند [۱۴]. همچنین اندازه نانوی این ذرات موجب افزایش مسیر عبور یون‌های خورنده در عمق پوشش می‌شود که این نیز باعث به تعویق افتادن زمان خوردگی سطح می‌گردد [۱، ۱۴]. آثار زنگ‌زدگی در محل خراش و تاول‌زدگی‌های بسیار ریز در کل سطح نمونه‌ها در هر دو سیستم نانوکامپوزیت اپوکسی در ۱ و ۲ درصد وزنی نانورس، مشاهده شد. سطح نمونه‌ها در ۳ درصد وزنی نانورس در سیستم پوششی نانوکامپوزیت اپوکسی



شکل ۴: الگوی تفرق اشعه ایکس برای نانو رس C 30B.

شکل ۵ الگوی تفرق پرتو ایکس نانوکامپوزیت‌ها را با درصدهای مختلف وزنی نشان می‌دهد. همان‌طور که از نتایج مشاهده می‌شود فاصله بین صفحه‌ای نسبت به ذرات نانوی اولیه افزایش چشمگیری داشته است، به طوری که در ۳ درصد وزنی این نانو ذره در سیستم پوششی بر پایه اپوکسی سیکلوالیفاتیک آمین، فاصله بین صفحه‌ای به ۳۸،۵ و در سیستم اپوکسی پلی آمیدو آمین به ۴۱،۶ آنگستروم می‌رسد که مقادیر قابل ملاحظه‌ای است و در ۴ درصد وزنی به دلیل عدم نفوذ مناسب زنجیرهای پلیمری به فاصله‌های بین صفحات ذرات نانو رس، این مقادیر برابر با ۳۵،۹ و ۳۷،۵ آنگستروم در سیستم پوششی بر پایه اپوکسی سیکلوالیفاتیک آمین و اپوکسی پلی آمیدو آمین می‌باشد. از نتایج به دست آمده می‌توان مشاهده کرد که ذرات نانورس به خوبی در بستر رزین اپوکسی پخش شده‌اند. مروری بر مطالعه دیگران نشان می‌دهد واکنش‌پذیری کمتر سخت‌کننده، محیطی با گرانیوی پایین در برابر لایه‌های رس ایجاد می‌نماید. پلیمریزاسیون کند خارج گالری‌ها، زمان کافی برای پلیمریزاسیون داخل گالری‌ها را ایجاد می‌ماید که باعث جدا شدن لایه‌ها خواهد شد [۳، ۸]. از نتایج آزمون تفرق پرتو ایکس چنین بر می‌آید که سخت‌کننده پلی آمیدو آمین به دلیل H فعال کمتر و واکنش‌پذیری کمتر باعث جدا شدن بیشتر لایه‌های نانو رس در سیستم پوششی نانوکامپوزیت اپوکسی می‌شود.

### ۳-۲- نتایج آزمون مه نمکی

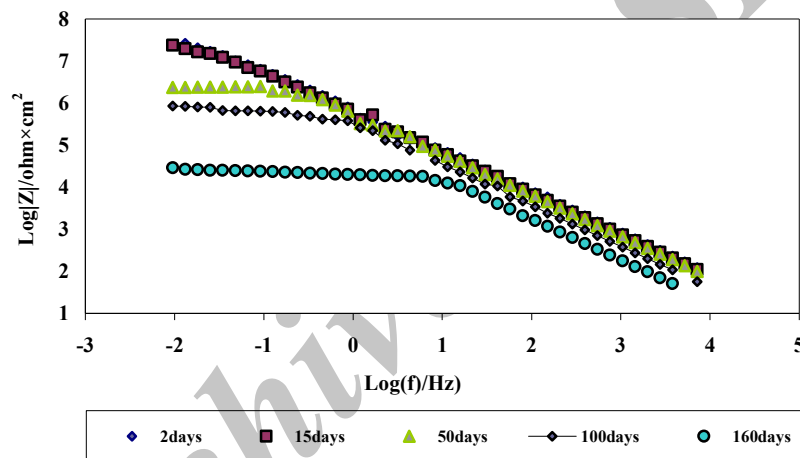
نمونه‌های پوشش با درصدهای مختلف وزنی نانوکلی، پس از ۵۰۰ ساعت قرار گرفتن در کابین مه نمکی مورد ارزیابی قرار گرفت. برای ارزیابی عملکرد پوشش در آزمون، ابتدا وضع ظاهری پوشش، میزان زنگ‌زدگی در خراش، تاول‌زدگی و آثار زنگ‌زدگی در سایر نقاط پوشش مورد بررسی قرار گرفت. برای مقایسه نمونه‌ها مطابق استاندارد

که به این نحوه رسم به ترتیب منحنی‌های بد و بد-فاز گفته می‌شود. شکل ۶ نمودارهای بد مربوط به نمونه پوشش اپوکسی پلی‌آمیدوآمین و سیکلوآلیفاتیک آمین در زمان‌های مختلف غوطه‌وری در محلول ۳,۵ درصد وزنی کلرید سدیم را نشان می‌دهد. در این شکل مشاهده می‌شود با افزایش زمان غوطه‌وری مقادیر  $(|Z|_{0.01\text{Hz}})$  در این منحنی‌ها، در بسامدهای پایین که معیاری از مقاومت پوشش می‌باشند، کاهش می‌یابد. مقادیر  $(|Z|_{0.01\text{Hz}})$  پس از دو روز غوطه‌وری در الکترولیت بیشتر از این مقدار پس از ۱۶۰ روز غوطه‌وری می‌باشد. علت کاهش مقاومت پوشش با افزایش زمان غوطه‌وری نفوذ الکترولیت به داخل پوشش و در نتیجه ایجاد حفره در آن می‌باشد. نمودارهای بد نمونه‌ها در طول ۱۶۰ روز غوطه‌وری در محلول ۳,۵ درصد وزنی کلریدسدیم در شکل ۷ نشان داده شده است. همچنین نمودارهای بد-فاز نمونه‌ها پس از ۱۶۰ روز غوطه‌وری در محلول ۳,۵ درصد وزنی کلریدسدیم در شکل ۸ نشان داده شده است.

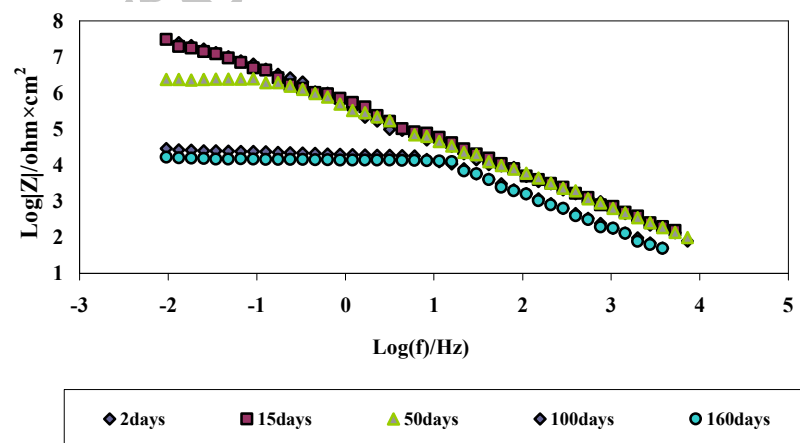
پلی‌آمیدوآمین، در مقایسه با نمونه نانوکامپوزیت اپوکسی سیکلوآلیفاتیک بدون تاول‌زدگی در محل خراش گزارش شد. در هر دو سیستم پوششی در ۴ درصد وزنی، سطح نمونه‌ها بدون تاول‌زدگی در محل خراش گزارش شد. تحقیقات مشابه نیز نشان می‌دهد که حضور ذرات نانوکلی در نانوکامپوزیت اپوکسی حتی در مقادیر بسیار کم، باعث بهبود خواص مقاومت به خوردگی پوشش‌های اپوکسی در طول مدت ۵۰۰ ساعت آزمون مه نمکی شده است [۱].

### ۳-۴- نتایج طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

یکی از روش‌های مطلوب نمایش داده‌های امپدانس الکتروشیمیایی، منحنی نایکویست است. در این منحنی‌ها داده‌ها در مختصات مختلط، جز موهومی امپدانس ( $-Z''$ ) بر حسب جز حقیقی امپدانس ( $Z'$ ) در محدوده‌ای از فرکانس تحریک رسم می‌شوند. نحوه دیگر رسم و بررسی داده‌های EIS شامل رسم  $\log|Z|$  و زاویه فاز بر حسب  $\log\omega$  است



الف

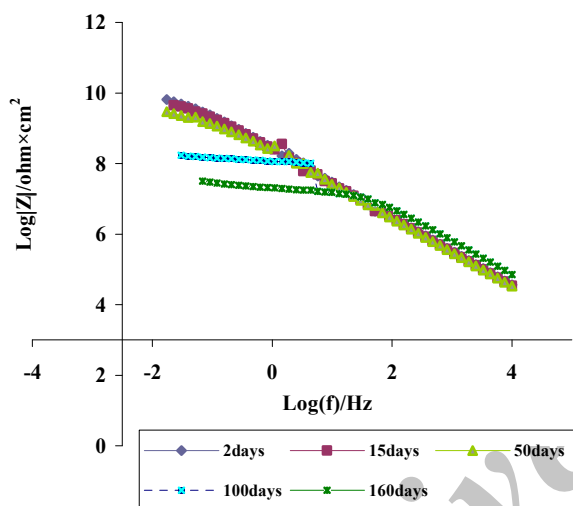


ب

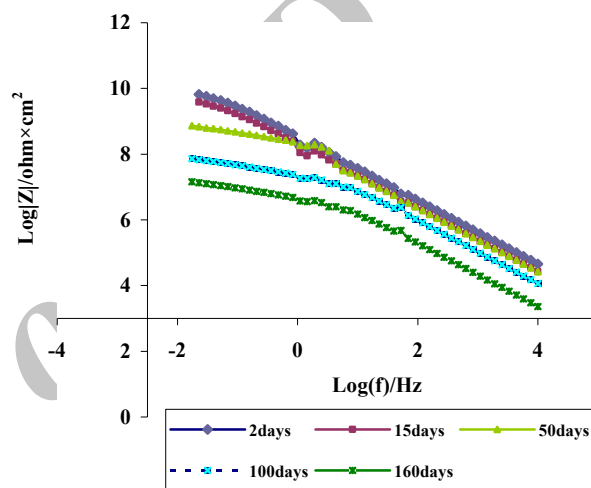
شکل ۶: نمودار بد مربوط به نمونه اپوکسی بدون نانورس در سیستم پوششی اپوکسی پخت شده با الف) پلی‌آمیدوآمین، ب) سیکلوآلیفاتیک آمین، در زمان‌های مختلف غوطه‌وری در محلول ۳,۵٪ وزنی کلرید سدیم.

جدول ۴: نتایج حاصل از آزمون مه نمکی نمونه‌های نانوکامپوزیت اپوکسی پلی‌آمیدوآمین و سیکلوالیفاتیک‌آمین بعد از گذشت ۵۰۰ ساعت قرار گرفتن نمونه‌ها در داخل دستگاه مه نمکی.

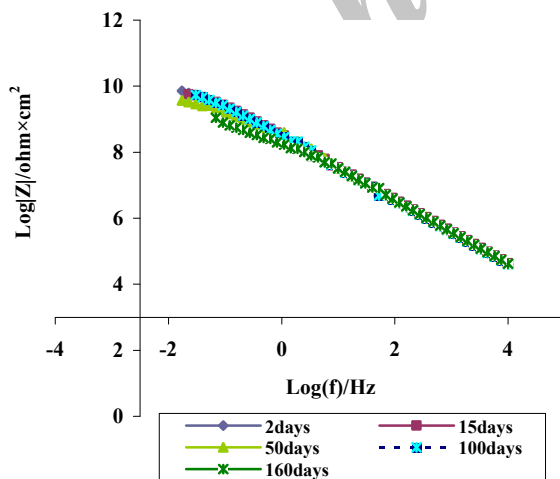
مقدار درصد وزنی کلی	نتایج
%۰	تعداد زیادی تاول‌های ریز بر روی سطح هردو نمونه نانوکامپوزیت اپوکسی سیکلوالیفاتیک‌آمین و پلی‌آمیدوآمین مشاهده شد و همچنین علائمی از زنگ نیز بر روی زیرآیند مشاهده شد.
%۱	تعداد زیادی تاول‌های ریز بر روی سطح هر دو نمونه نانوکامپوزیت اپوکسی سیکلوالیفاتیک‌آمین و پلی‌آمیدوآمین مشاهده شد و همچنین علائمی از زنگ نیز بر روی زیرآیند مشاهده شد.
%۲	تاول‌های ریزی بر روی سطح هردو نمونه نانوکامپوزیت اپوکسی سیکلوالیفاتیک‌آمین و پلی‌آمیدوآمین مشاهده شد.
%۳	تاوولی بر روی سطح نمونه نانوکامپوزیت اپوکسی پلی‌آمیدوآمین مشاهده نشد. در نمونه نانوکامپوزیت اپوکسی سیکلوالیفاتیک‌آمین تاول‌های بسیار ریز مشاهده شد.
%۴	هیچ تاوولی بر روی سطح هردو نمونه نانوکامپوزیت اپوکسی سیکلوالیفاتیک‌آمین و پلی‌آمیدوآمین مشاهده نشد.



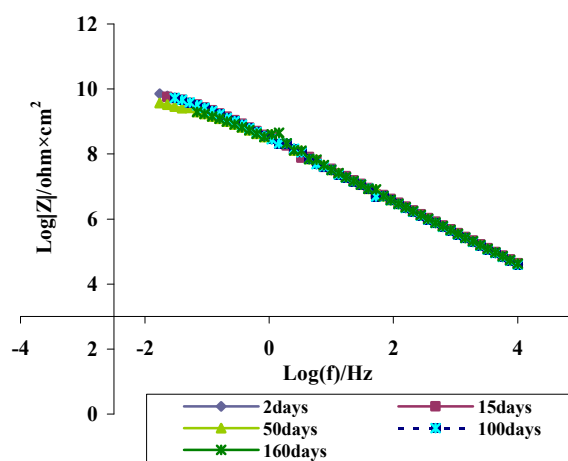
ب



الف



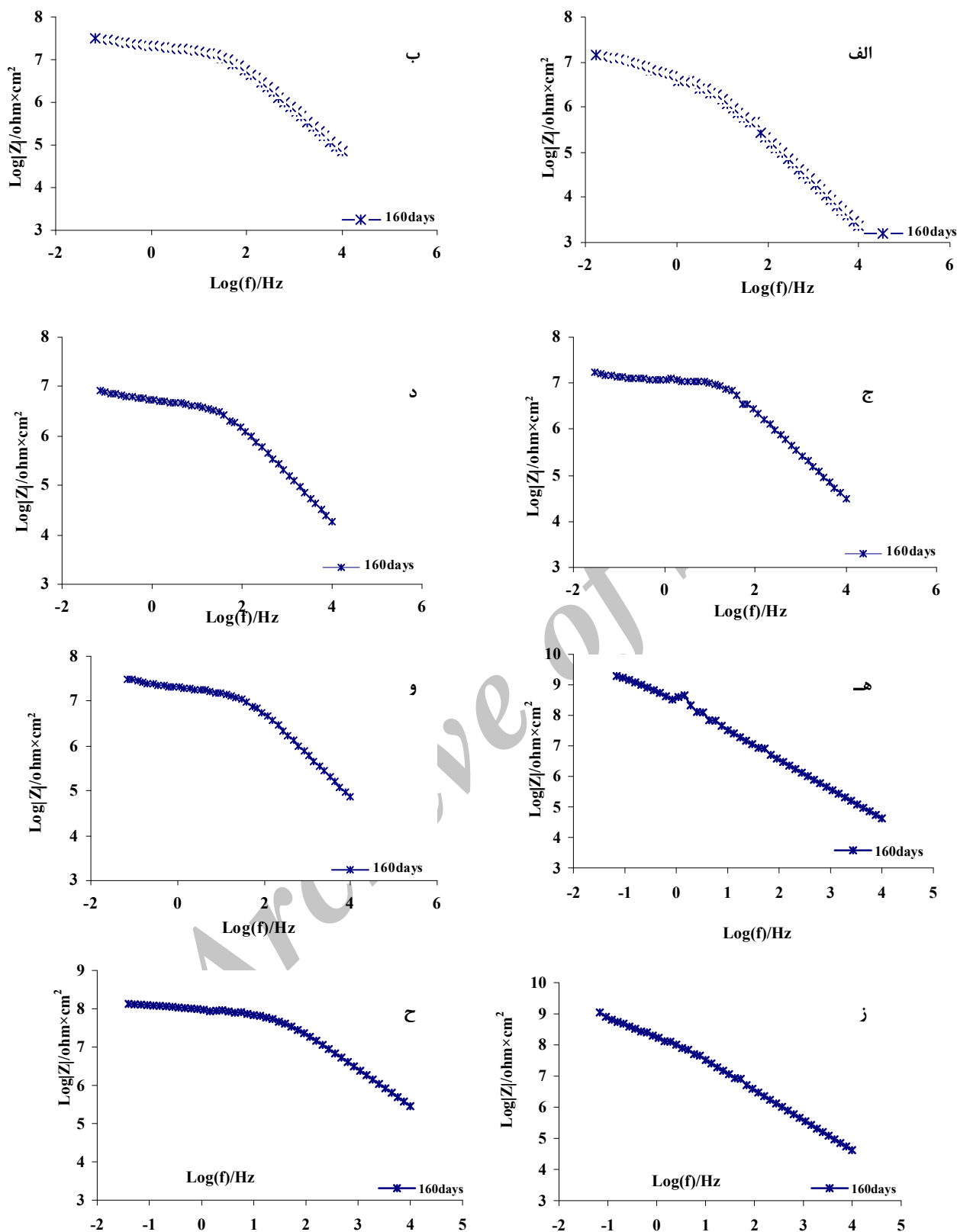
د



ج

شکل ۷: نمودارهای بد مربوط به نمونه‌های نانوکامپوزیت اپوکسی (الف) پلی‌آمیدوآمین (C30B/1)، (ب) سیکلوالیفاتیک‌آمین (C30B/1) (ج) پلی‌آمیدوآمین (C30B 3%)، (د) سیکلوالیفاتیک‌آمین (C30B/3).





شکل ۸: نمودارهای بد مربوط به نمونه‌های نانوکامپوزیت اپوکسی، الف) پلی آمیدوآمین ۱/۳۰B/C، ب) سیکلوالیفاتیک آمین ۱/۳۰B/C، ج) پلی آمیدوآمین ۲/۳۰B/C، د) سیکلوالیفاتیک آمین ۲/۳۰B/C، ه) پلی آمیدوآمین ۳/۳۰B/C، و) سیکلوالیفاتیک آمین ۳/۳۰B/C، ز) پلی آمیدوآمین ۴/۳۰B/C و ح) سیکلوالیفاتیک آمین ۴/۳۰B/C پس از ۱۶۰ روز غوطه‌وری در محلول ۳.۵ درصد کلرید سدیم.



#### ۴- نتیجه‌گیری

ساختار سخت‌کننده رزین اپوکسی، نوع و واکنش‌پذیری آن تاثیر بسزایی در پخش، پراکنش و جای‌دهی ذرات نانورس در بستر اپوکسی دارد. با توجه به نتایج اخذ شده از آزمون‌های مختلف هر دو نوع سیستم نانوکامپوزیت اپوکسی پلی‌آمیدوآمین و سیکلوالیفاتیکی-آمین، سازگاری و برهم‌کنش بهتر سخت‌کننده پلی‌آمیدوآمین با نانورس در ساخت پوشش نانوکامپوزیت را نشان می‌دهد. نتایج آزمون‌های طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و آزمون مه نمکی انجام‌شده بر روی هر دو سیستم پوشش نانوکامپوزیت اپوکسی نانو رس، نشان دهنده مقاومت به خوردگی بسیار مناسب نانوکامپوزیت‌ها در طی زمان‌های غوطه‌وری مختلف در محلول ۳،۵ درصد وزنی کلریدسدیم را نشان می‌دهد. این رفتار به علت خاصیت ممانعت‌کنندگی نانورس و نحوه آرایش و ساختار صفحه‌ای شکل آن می‌باشد که می‌تواند به صورت مانع عمل کرده و از نفوذ یون‌های خورنده به داخل زمینه پلیمری جلوگیری کنند و در نتیجه باعث افزایش مقاومت به خوردگی شوند. به طور کلی نتایج نشان داد پوشش‌های نانوکامپوزیت اپوکسی پلی‌آمیدوآمین در مقایسه با پوشش‌های نانوکامپوزیت اپوکسی سیکلوالیفاتیکی-آمین مقاومت به خوردگی بالایی نشان می‌دهد.

مقایسه نمودارها در شکل ۸ نشان داد که نمونه‌های نانوکامپوزیت اپوکسی در سیستم پوششی پلی‌آمیدوآمین با ۳ و ۴ درصد وزنی نانو رس، از قدرت حفاظت به خوردگی بسیار خوبی نسبت به بقیه نمونه‌ها، برخوردارند. در طول مدت زمان غوطه‌وری کاهش مقاومت به خوردگی در این نمونه‌ها به میزان بسیار کم ایجاد شده است و مقادیر  $(IZI_{0.01Hz})$  در طول این مدت در محدوده  $10^9 \text{ohm.cm}^2$  تا  $10^{10} \text{ohm.cm}^2$  قرار می‌گیرند، که در مقایسه با نمونه‌های دیگر نتایج بهتری را نشان می‌دهد. علت این پدیده خاصیت ممانعتی صفحات سیلیکاتی می‌باشد که می‌تواند مانع نفوذ یون‌های الکترولیت به داخل پوشش شوند [۶، ۱]. این نوع نمونه‌ها در مقایسه با نمونه‌های اپوکسی بدون نانو رس به علت پخش شدن مناسب ذرات در رزین و ایجاد یک لایه مقاوم در برابر نفوذ یون‌های الکترولیت به داخل پوشش، مقاومت به خوردگی بالایی دارند. از آنجایی که عملکرد نانوکامپوزیت‌های حاوی ۳ و ۴ درصد رس آلی مشابه و مناسب به نظر می‌رسد، از لحاظ اقتصادی استفاده از نانوکامپوزیت حاوی ۳ درصد رس آلی به صرفه‌تر است. به طور کلی با توجه به نتایج به دست آمده، مقاومت یونی نمونه‌های نانوکامپوزیت اپوکسی پلی‌آمیدوآمین بیشتر از نمونه‌های نانوکامپوزیت اپوکسی سیکلوالیفاتیکی-آمین است.

#### ۵- مراجع

1. D. Zaarei, A. A. Sarabi, F. Sharif, S. M. Kassiriha. Structure, properties and corrosion resistivity of polymeric nanocomposite coatings based on layered silicates. *J. Coat. Technol. Res.* 5(2008), 241-249.
2. L. Wang, K. Wang, L. Chen, Yongwei Zhang, Ch. He. Preparation, morphology and thermal/mechanical properties of epoxy/nanoclay composite. *Composite.* 37(2006), 1890-1896.
3. D. Kong, C. E. Park, Real time exfoliation behavior of clay layers in epoxy-clay nanocomposites. *Chem. Mater.* 15(2003), 419-424.
4. Q. T. Nguyen, D. G. Baird, Preparation of polymer-clay nanocomposites and their properties. *Advan. Polym. Technol.* 25(2007), 270-285.
5. D. Zaarei, A. A. Sarabi, F. Sharif, S. M. Kassiriha, M. Moazzami Gudarzi, Rheological studies of uncured epoxy-organoclay nanocomposite coatings. *e-Polym.* 117(2008), 1618-7229.
6. Sh. Ashhari, A. A. Sarabi, S. M. Kassirihs, D. Zaarei. Aliphatic polyurethane-montmorillonite nanocomposite coatings: Preparation, characterization, and anticorrosive properties. *J. Appl. Polym. Sci.* 119(2010), 1-7.
7. J. H. Park, S. C. Jana, Mechanism of exfoliation of nanoclay particles in epoxy-clay nanocomposites. *Macromolecules.* 36 (2003), 2758-2768.
8. X. Kornmann, Lindberg, H. Berglund, L. A. Synthesis of epoxy- clay nanocomposites: Influence of the nature of the clay. *Polym.* 42(4), 4493-4499.
9. O. Becker, G. P. Simon, R. J. Varley, P. J. Halley, Layered silicate nanocomposites based on various high- functionality epoxy resins: The influence of an organoclay on resin cure. *Polym. Eng. Sci.* 43(2003), 850-860.
10. S. R. Ha, S. H. Rye, S. J. Park, K. Y. Rhee, Effect of clay surface modification and concentration on the tensile performance of clay/epoxy nanocomposites. *Mater. Sci. Eng A.* 448(2007), 264-268.
11. D. Zaarei, A. A. Sarabi, F. Sharif, M. Moazzami, S. M. Kassiriha, Enhancement of nanoclay dispersion and exfoliation in epoxy using aminic hardener treated clay. *J. Dis. Sci. Technol.* 31(2010), 1350-1357.
12. D. Zaarei, A. A. Sarabi, F. Sharif, M. Moazzami, S. M. Kassiriha. Using of p-Phenylenediamine as modifier of montmorillonite for preparation of epoxy-clay nanocomposites: Morphology and solvent resistance properties. *Polym. Technol. Eng.* 49(2010), 285-291.
13. V. Nigam, D. K. Setua, G. N. Mathure, K. K. Kar, Epoxy-Montmorillonite Clay Nanocomposites, Synthesis and Characterization. *polym. sci.* 93(2004), 2201-2210.
14. B. Xu, Q. Zheng, Y. Song, Y. Shanguan, Calculating barrier properties of polymer/clay nanocomposites: Effects of clay layers. *Polym.* 47(2006), 2904-2910.

15. D. Zaarei, A. A. Sarabi, F. Sharif, M. Moazzami, S. M. Kassiriha, The impact of organoclay on the physical properties of epoxy-clay nanocomposite coatings. *Macromolecular*. 49(2010), 960-969.
16. S. Sinha Ray, M. Okamoto, Polymer-Layered silicate nanocomposites, a Review from preparation to processing, *Prog. Polym. Sci.* 28(2003), 1539-1641.
17. H. Liu, W. Zhang, S. Zheng, Montmorillonite intercalated by ammonium of octaaminopropyl polyhedral oligomeric silsesquioxane and its nanocomposites with epoxy resin. *Polym.* 46(2005), 157-165.
18. A. J. Brunner, A. Necola, M. Rees, Ph. Gasser, X. Kornmann, R. Thomann, M. Barbezat. The influence of silicate-based nano-filler on the fracture toughness of epoxy resin. *Eng. Frac. Mech.* 73(2006), 2336-2345.

Archive of SID