

مروری بر خواص ضد خوردگی پوشش های نانو کامپوزیتی پلیمر-سیلیکات لایه ای

سید فاطمه سیدپور¹، امین امیری^{2*}، سید محمد سیدپور³

چکیده

در سال های اخیر نانو کامپوزیت های پلیمر-سیلیکات های لایه ای مورد توجه شدید فیزیکدانان دانشمندان پلیمر و مواد قرار گرفته و هدف بسیاری از تحقیقات علمی و صنعتی بوده است. خواص جذاب این نانو کامپوزیت ها امکان کاربرد در صنایع مختلفی از جمله: خورد، ساختمان، هوا-فضا، بسته بندی غذا و صنایع نساجی را فراهم کرده است. این نانو کامپوزیت ها در غلظت های پایین از پرکننده خواص بسیار خوبی از خود نشان می دهند. خواص منحصر به فرد این نانو کامپوزیت ها ناشی از نانو مقیاس بودن ساختار آنهاست. ساختار، روش سنتز، خواص ترمو-مکانیکی و اندازه گیری اثرات ضد خوردگی این نانو کامپوزیت ها به عنوان پوشش، برای درک مکانیزم ضد خوردگی این مواد بسیار تعیین کننده است. عملکرد ضد خوردگی به شدت تحت تاثیر مشخصات ساختاری و برهمکنش های نان ساختارها قرار می گیرد. وجود این نانو لایه ها باعث می شود مسیر نفوذ مولکول های آب و اکسیژن طولانی شده و در نتیجه خاصیت ممانعتی پوشش نانو کامپوزیتی افزایش یابد. صنعت به دنبال خواص بهبود یافته این مواد در مقایسه با پلیمرهای خالص و یا کامپوزیت های معمولی می باشد. خواصی از قبیل: مدول، استحکام و پایداری حرارتی بالا، نفوذپذیری کم در برابر گازها و احتراق پذیری پایین. در این مقاله به مرور پیشرفت های اخیر در زمینه نانو کامپوزیت های پلیمر-سیلیکات لایه ای و اثر ضد خوردگی آنها به عنوان پوشش پرداخته شده است.

واژه های کلیدی: نانو کامپوزیت- پلیمر-سیلیکات لایه ای- خواص ترمو مکانیکی- خوردگی

1- مقدمه

همانطور که می دانیم در مواد کامپوزیتی هر چه نسبت طول به عرض پرکننده بالاتر باشد ماتریس در غلظت کمتری از پرکننده استحکام بیشتری خواهد داشت [1]. از طرفی غلظت کم پرکننده منجر به تولید اجزاء سبکتر و ارزان تر می شود که این امر در بسیاری از کاربردها مطلوب است [2]. بررسی نانو کامپوزیت ها نشان دهنده پتانسیل چشمگیر آنها در تولید موادی با اصطحاک کم و مقاومت سایشی بالاست [3,4]. نانو کامپوزیت های تقویت شده با نانوذرات خاک رس از جمله موادی است که بسیار مورد توجه قرار گرفته اند، زیرا این نانو کامپوزیت ها خواص بسیار خوبی دارند و قیمت آنها نیز به نسبت ارزان است [5]. جهت پراکندگی مناسب نانو رس معدنی در ماتریس پلیمری، اصلاح سطح آنها ضروری است. زیرا با اصلاح سطح قابلیت آب دوستی آنها کاهش یافته و به خوبی با ماتریس پلیمری مخلوط می شوند. علاوه بر این اصلاح سطح مناسب می تواند فاصله درون لایه ای را افزایش دهد. در نتیجه تورم رس معدنی افزایش یافته و پراکندگی در پلیمر تسهیل می شود [6]. طبق نتایج زمانی که سیلیکات لایه ای به خوبی در ماتریس پلیمری پراکنده شوند، خواص فیزیکی کامپوزیت به میزان قابل توجهی افزایش می یابد. این خواص عبارتند از: افزایش استحکام [7]، مدول بالا [8-12]، پایداری حرارتی [13-15]، خواص ممانعتی [16-22]، خواص رئولوژیکی [23,24] و کاهش قابلیت اشتعال [25]. [29] مطالعات اخیر نشان دهنده پتانسیل بالای این نانو کامپوزیت ها به عنوان پوشش ضد خوردگی روی سطوح فلزی است. هدف این مقاله بررسی پیشرفت های اخیر در زمینه اثر ضد خوردگی پوشش های نانو کامپوزیتی تقویت شده با سیلیکات لایه ای (خاک رس) است.

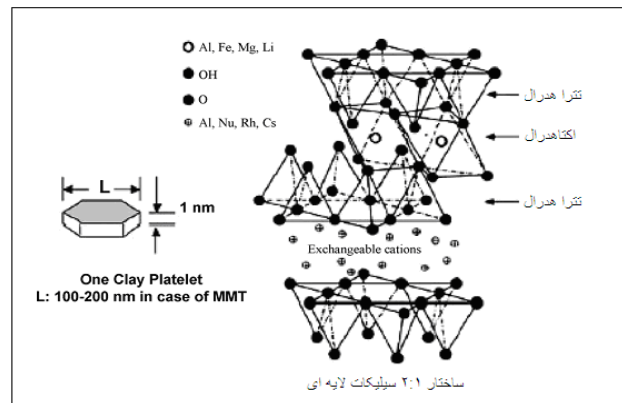
1- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه رازی کرمانشاه؛ (fatimaseyedpoor@yahoo.com)

2- مربی و هیئت علمی گروه مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی کرمانشاه؛ (amin.amiri@kut.ac.ir)

3- دانشجوی کارشناسی فیزیک اتمی-مولکولی، دانشگاه مازندران (M.seyedi@yahoo.com)

2- روش های تهیه و مشخصه یابی نانوکامپوزیت ها

ساختار کریستالی سیلیکات های لایه ای از لایه های تشکیل شده است، که دارای دو لایه چهار وجهی و یک لایه هشت وجهی است و لایه هشت وجهی بین دو لایه چهار وجهی قرار دارد. ضخامت هر لایه حدوداً ۱ nm بوده و عرض آن در سیلیکات های لایه ای متفاوت، از 300 انگستر تا چند میکرون یا بیشتر تغییر می کند (شکل 1) [30]. مونتموریلونیت (MMT)، هکتوریت و ساپونیت رایج ترین سیلیکات های لایه ای هستند. با توجه به استحکام بر هم کنش های سطحی بین ماتریس پلیمری و سیلیکات لایه ای، سه نوع مختلف از نانوکامپوزیت به دست می آید که شامل ساختارهای اینترکلیت، توده ای و اکسفولیت است (شکل 2).



شکل 1. ساختار سیلیکات های لایه ای [30]



شکل 2. مورفولوژی های مختلف نانوکامپوزیت های پلیمر-سیلیکات لایه ای [31]

نانوکامپوزیت های پلیمر سیلیکات لایه ای را می توان به سه روش محلولی، پلیمریزاسیون درجا و اختلاط مذاب تهیه نمود [32-36]. برای مشخصه یابی نانوکامپوزیت ها از روش های مختلفی استفاده می شود. در این میان پراش اشعه ایکس (XRD) روشی است که به دلیل سادگی برای بررسی ساختار نانوکامپوزیت مورد استفاده قرار می گیرد اما در مورد توزیع فضایی لایه های سیلیکاتی اطلاعات کمی در اختیار قرار ما می دهد [38,39]. روش TEM درک کیفی ساختار درونی، توزیع فضایی فازهای گوناگون و تجسم تقابص ساختار ترکیب را ممکن می سازد. هر دو روش XRD و TEM ابزاری ضروری برای ارزیابی ساختار نانوکامپوزیت ها هستند [40].

3- خواص نانوکامپوزیت های پلیمر-سیلیکات لایه ای

مدول: از آنجایی که سیلیکات های لایه ای مساحت سطح بالایی دارند (800 m²/gr) حتی در غلظت های پایین در پلیمر، مدول به میزان قابل ملاحظه ای افزایش می یابد. در کامپوزیت های پلیمری معمولی، مدول با افزایش غلظت پرکننده به طور خطی افزایش می یابد، در حالی که برای نانوکامپوزیت ها در غلظت های بسیار پایین از پرکننده، مدول به طور چشمگیری افزایش می یابد [41]. استحکام کششی تا یک غلظت پهنه افزایش می یابد و بعد از آن با افزایش غلظت رس، استحکام کششی به آرامی کاهش می یابد. عواملی که روی میزان پخش اثر می گذارند، روی استحکام کششی و مدول نانوکامپوزیت نیز اثر می گذارند. مقدار بهبود خواص مکانیکی نانوکامپوزیت مستقیماً به طول متوسط ذرات رس پراکنده شده بستگی دارد. ذرات رس بزرگ مانند ناخالصی عمل می کنند و موجب افزایش تمرکز تنش می شوند.

خواص مکلیکی کمپوزیت‌ها به 2 عامل بلورینگی ماتریس پلیمری و مقدار تقویت کنندگی پرکننده بستگی دارد. در حالت کلی در حضور پیوندهای یونی یا قطبی بین پلیمر و سیلیکات لایه‌ای معمولاً تنش در نقطه شکست افزایش می‌یابد، اما زمانی که پیوندهای سطحی ضعیف باشند یا افزایش خاصی مشاهده نمی‌شود و یا این افزایش بسیار کم است [42].

سختی: معمولاً میکروحفرات در اطراف کلوخه‌های بزرگ شکل می‌گیرند که میزان این کلوخه‌ها با افزایش غلظت رس افزایش می‌یابد با ایجاد ترک‌های بزرگ این میکروحفرات با هم یکی شده و موجب شکنندگی کمپوزیت و در نتیجه کاهش سختی آن می‌شوند [43]. رفتار شکننده نانو کمپوزیت‌ها احتمالاً ناشی از تشکیل میکروحفرات ناشی است، زیرا در اثر شکست، پیوندهای بین صفحات رس و ماتریس پلیمری می‌شکنند مورفولوژی سیستم در مکتیزم سختی نقش مهمی بازی می‌کند اعتقاد بر این است که مورفولوژی اینتر کلیت موجب بهبود بعضی از خواص می‌شود که در سیستم‌های کاملاً اکسفولیت قابل دسترسی نیست. با در نظر گرفتن مقیاس طول، سخت کنندگی در منطقه خاصی از اندازه اتفاق می‌افتد سختی موثر مستلزم اندازه پرکننده بزرگتر از $0.1 \mu m$ است که در مقیاس‌های با طول نانو مطلوب نیست. از طرف دیگر اندازه نانو ذرات آنقدر کوچک است که نمی‌تواند با پیل و یا دور زدن ترک، سختی را افزایش دهد. بنابراین از حالت کاملاً اکسفولیت که مقیاس بسیار کاهش می‌یابد نمی‌توان در کاربردهای سختی استفاده کرد. اما در سیستم‌های اینتر کلیت که پیوند بین سیلیکات‌های لایه‌ای قابل توجه است، این نگرانی تا حدی کاهش می‌یابد [44].

خواص ممانعتی: به طور کل نانو کمپوزیت‌های پلیمر-سیلیکات لایه‌ای به وسیله خواص ممانعتی بسیار بالایشان شناخته می‌شوند. خواص ممانعتی پلیمرهایی مانند اپوکسی، سیلوکسان، پلیمرهای نیمه نفوذ پذیر مانند پلی‌پورتان‌ها و پلیمرهای بسیار آب دوست مانند پلی‌وینیل استات در غلظت کمی از رس بسیار افزایش می‌یابد بهبود قابل توجه خواص ممانعتی را می‌توان ناشی از انحراف مسیر نفوذ دانست. زمانی که ذرات غیر قابل نفوذ در ماتریس پلیمری پراکنده می‌شوند مولکول‌های نفوذ کننده مجبور می‌شوند در مسیرهای تصادفی از آنها عبور کنند و مسیر نفوذ از حالت مستقیم به یک حالت انحراف یافته تغییر می‌کند [45-47]. مورفولوژی صفحه‌ای در افزایش و انحراف مسیر نفوذ بسیار موثر است، زیرا نسبت به سایر اشکال پرکننده نسبت طول به عرض بالایی دارد [41, 48]. میزان نفوذ آب به نانو کمپوزیت‌های پلیمر-سیلیکات لایه‌ای نسبت به پلیمرهای پر نشده بسیار کمتر است. خواص ممانعتی این نانو کمپوزیت‌ها حتی نسبت به انواع سنتی و حتی در غلظت‌های بالا از پرکننده نیز بسیار بالاست.

پایداری حرارتی: به طور کل وجود رس در ماتریس پلیمری موجب افزایش پایداری حرارتی می‌گردد، زیرا با تشکیل ذغال بعد از تخریب حرارتی به عنوان یک عایق خوب عمل کرده و به ایجاد مانع انتقال جرم در برابر محصولات فرار تولید شده در حین فرآیند تخریب کمک می‌کند [41, 48]. اما در حقیقت، برخلاف بهبود کلی پایداری حرارتی، کاهش پایداری حرارتی تحت تغییر شکل نانو کمپوزیت نیز گزارش شده است. مکتیزم‌های مختلفی برای توضیح نتایج معرفی شدند که یکی از آنها به این صورت است که در مراحل اولیه تخریب حرارتی لایه‌های سیلیکاتی انباشته شده می‌توانند حرارت را در خود نگه دارند و به عنوان یک منبع تولید حرارت در کنار جریان حرارت خارجی، به فرآیند تخریب شتاب دهند [41]. همچنین کاتیون‌های آلکیل آمونوم رس اصلاح شده طی فرآیند تخریب محصولی تولید می‌کند که تخریب ماتریس پلیمری را تسریع می‌کند همچنین خود رس نیز می‌تواند تخریب ماتریس پلیمری را تسریع کند بنابراین واضح است که رس اصلاح شده 2 کارکرد متفاوت در پایداری حرارتی نانو کمپوزیت دارد: اثر ممانعتی که پایداری حرارتی را بهبود می‌بخشد و اثر کاتالیستی روی تخریب ماتریس پلیمری که پایداری حرارتی را کاهش می‌دهد [49]. بنابراین پایداری حرارتی نانو کمپوزیت‌ها مستقیماً به پایداری رس اصلاح شده که در تهیه آنها مورد استفاده قرار می‌گیرد بستگی دارد [50].

تاخیر اندازی شعله: خاصیت تاخیر اندازی پلیمرها از اهمیت حیاتی برخوردار است. در میان روش‌های توسعه یافته برای ارزیابی خواص تاخیر اندازی شعله رایج ترین روش، استفاده از کالری متری مخروطی است، زیرا هم اطلاعات با ارزشی فراهم می‌کند و هم نشان دهنده مکتیزم تاخیر اندازی شعله است. وجود سیلیکات‌های لایه‌ای موجب تقلیل قابل توجه پیک کاهش حرارت (PHRR) و نرخ کاهش حرارت متوسط (HRR) می‌گردد. کاهش PHRR متناسب با غلظت رس بوده و به نسبت طول به عرض و دانسیته شار سطحی بستگی دارد. پارامترهای اولیه که موجب کاهش HRR نانو کمپوزیت‌ها می‌گردد، نرخ کاهش جرم سوختن است که نسبت به مقدار مشاهده شده برای پلیمرهای خالص به طور قابل ملاحظه‌ای کمتر است. این تفاوت قابل ملاحظه ناشی از وجود ذغالی است که پس از مدت کوتاهی از شروع سوختن روی سطح نانو کمپوزیت تشکیل می‌گردد [51]. در حقیقت می‌توان گفت کلید اصلی درک بهبود خواص تاخیر اندازی شعله، ناشی از تشکیل عایق حرارتی و ذغالی با نفوذپذیری کم روی سطح خارجی نانو کمپوزیت است [51]. در واقع ذغال شکل گرفته به عنوان یک سد مانع عمل کرده و انتقال حرارت و جرم بین شعله و پلیمر را کاهش می‌دهد. بنابراین رس باید در مقیاس نانو پراکنده شود تا بتواند خاصیت تاخیر اندازی شعله به نانو کمپوزیت بدهد، اما نیازی به اینتر کلیت شدن کامل آن نیست. در حقیقت بهترین نتایج زمانی بدست می‌آید که لایه‌های رس با فاصله تقریباً $3nm$ از یکدیگر قرار داشته باشند که در این حالت اینتر کلیت در نظر گرفته می‌شود [41].

به طور خلاصه نانو کمپوزیت های پلیمر-سیلیکات لایه ای از نظر تاخیر اندازی شعله نسبت به کمپوزیت های سنتی چند مزیت اساسی دارند: اول اینکه تنها در غلظت کمی از سیلیکات لایه ای دارای مزیت های اقتصادی خوبی نظیر دلسینه پایین، هزینه پایین و سهولت آماده کردن هستند علاوه بر این مواد دوستدار محیط زیست بوده و بر خلاف هالوزن ها، فسفات ها یا آروماتیک های که وارد ماتریس پلیمری می شوند، آلودگی زیست محیطی نداشته و منواکسید کربن بیشتری تولید نمی کنند از طرف دیگر پرکننده های سنتی خواص فیزیکی مانند رنگ یا ظاهر را شدیداً تخریب می کنند در حالی که خواص فیزیکی نانو کمپوزیت ها بسیار بهبود می یابد.

4- خوردگی، انواع و روش های جلوگیری از آن

خوردگی به عنوان تخریب یا فاسد شدن یک ماده در اثر واکنش با محیطی که در آن قرار دارد، تعریف می شود. عملاً کلیه محیط ها خورنده هستند، اما قدرت خوردگی متفاوتی دارند. خوردگی را می توان به روش های مختلف طبقه بندی کرد که بسته به نوع مواد خورنده و طبیعت محیط اطراف [52,53] به صورت زیر است: **خوردگی گالوانیک یا دو فلزی** زمانی اتفاق می افتد که فلزات غیر مشابه با هم در یک محیط رسانای جریان الکتریسیته قرار گیرند. فلزی که مقاومت اکسیداسیون بیشتری دارد به عنوان کاتد و فلزی که مقاومت کمتری دارد نقش آند را پیدا کرده و سریعتر خورده می شود.

خوردگی یکنواخت که به کل قطعه فلزی حمله می کند این نوع از خوردگی معمول ترین نوع خوردگی است و معمولاً به وسیله یک واکنش شیمیایی یا الکتروشیمیایی به طور یکنواخت در سراسر سطحی که در تماس با محلول خورنده قرار دارد مشخص می شود. **خوردگی دانه ای** که خوردگی موضعی و متمرکز در مرز دانه ها یا نواحی نزدیک به آنهاست و به دلیل ناخالصی یا تنش در مرز دانه اتفاق می افتد به علت طبیعت فعال تر مرز دانه با قرار گرفتن سطح فلزات در محیط خورنده خوردگی ایجاد می شود.

حفه دار شدن نوعی از خوردگی است که بین خوردگی کلی و حالت بدون خوردگی قرار می گیرد، این نوع خوردگی شدیداً موضعی است و باعث شکل گیری تعداد زیادی سوراخ کوچک در سطح فلز می شود.

خوردگی توام با تنش نتیجه اعمال تنش های کششی و قرار گرفتن فلز در محیط های خورنده است. در مناطق تمرکز تنش، فرآیند خوردگی بسیار سریع است و گاهی شکست ناگهانی مواد مشاهده می شود.

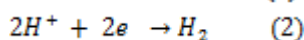
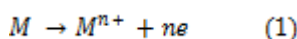
خوردگی پیل غلظتی زمانی اتفاق می افتد که سیال رسانای اطراف فلز غیر همگن باشد. در اثر اختلاف غلظت یون بین مناطق مختلف محیط، کاتد و آند تشکیل می شود. در نتیجه خوردگی بسیار محلی بوده و اغلب منجر به حفه دار شدن می گردد.

روش های جلوگیری از خوردگی نیز به انتخاب مواد، طراحی و پوشش های مورد استفاده بر می گردد. که انتخاب مواد به صورت زیر است:

1. **فلزات و آلیاژها:** متداول ترین روش جلوگیری از خوردگی انتخاب فلز یا آلیاژ مناسب برای کاربرد مورد نظر است [54,55].
2. **خالص کردن فلزات:** مقاومت خوردگی یک فلز خالص معمولاً بهتر از فلز ناخالص است. اما فلزات خالص معمولاً گرانتر بوده و نسبتاً نرم و ضعیف هستند [54,55].
3. **غیر فلزات:** پنج گروه کلی مواد غیر فلزی عبارتند از لاستیک ها، پلاستیک ها، سرامیک ها، کربن، گرافیت و چوب [54,55].
4. **تغییر محیط خورنده:** تغییراتی که غالباً به کار برده می شوند عبارتند از کاهش درجه حرارت، خارج کردن اکسیژن یا اکسیدها و تغییر غلظت [54,56].
5. **کاربرد ممانعت کننده ها:** ممانعت کننده ها موادی هستند که وقتی به مقادیر کم به یک محیط خورنده اضافه شوند، سرعت خوردگی را کم می کنند [54,55].

طراحی یک سیستم غالباً به اندازه انتخاب مواد در مبارزه با خوردگی اهمیت دارد. در طراحی بایستی نیازهای مکانیکی و استحکام را به همراه سهم خوردگی در این رابطه در نظر گرفت. از جمله روش های طراحی نیز می توان به حفاظت کاتدی اشاره کرد که خود شامل حفاظت کاتدی و حفاظت آندی است.

حفاظت کاتدی: اساس حفاظت کاتدی را می توان با در نظر گرفتن خوردگی فلز M در یک محیط اسیدی توضیح داد. واکنش های الکتروشیمیایی انحلال فلز و آزاد شدن گاز هیدروژن به صورت زیر است:



حفاظت آندی: حفاظت آندی بر اساس تشکیل یک پوسته سطحی محافظ روی فلزات با اعمال جریان های آندی می باشد [56].

از دیگر روش های جلوگیری از خوردگی استفاده از پوشش است که خود به پوشش های فلزی و غیر آلی و پوشش های آلی تقسیم می شود:

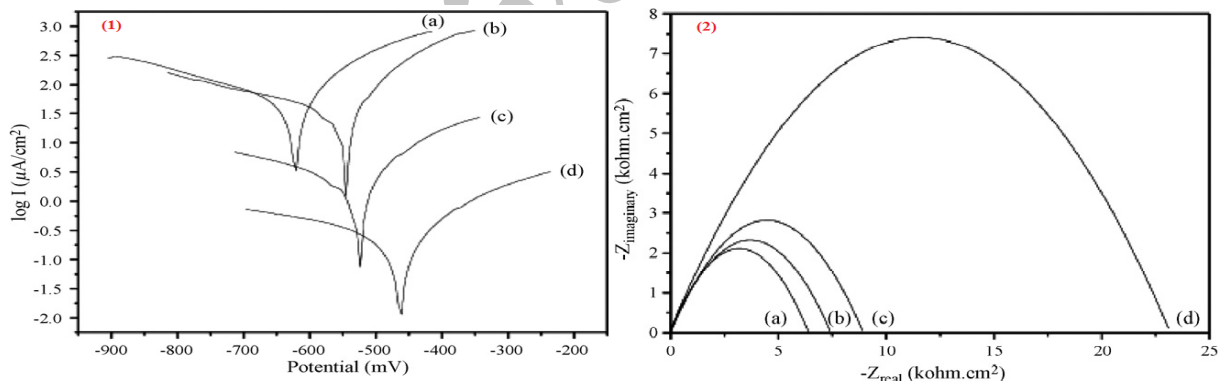
پوشش های فلزی و پوشش های غیر آلی: پوشش های نسبتا نازک فلزی و یا مواد غیر آلی می تواند سد یا مانع مناسبی بین فلز و محیط آن باشد پوشش های فلزی معمولا قابلیت تغییر شکل دارند در حالی که پوشش های غیر آلی ترد هستند در هر دو مورد مانعی کلمی روی سطح فلز به وجود می آید [57,58].
پوشش های آلی: پوشش های آلی مشتمل بر مانع نسبتا نازکی بین فلز و محیط آن می باشند. رنگه، لعابه، لاکها بیش از هر روش دیگر برای حفاظت فلزات به کار می روند [59].

5- خواص ضد خوردگی پوشش های نانوکامپوزیتی پلیمر-سیلیکات لایه ای پایه حلال

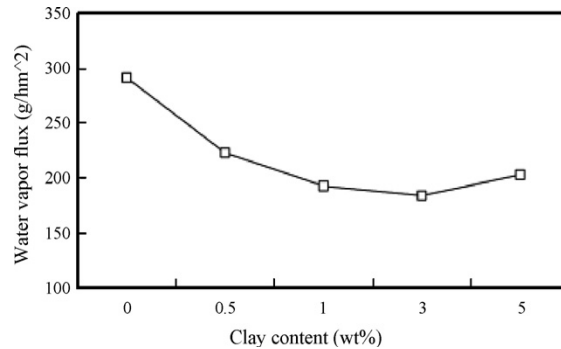
برای محافظت طولانی فلزات از پوشش های پلیمری استفاده می شود. اولین بار Yeh و همکارانش [60] در سال 2001 اثر ضد خوردگی نانوکامپوزیت های پلی آنیلین تقویت شده با رس اصلاح شده را بررسی کردند. اثر ضد خوردگی پیشرفته نانوکامپوزیت های پلی آنیلین در مقایسه با آنیلین تودم، ممکن است ناشی از پخش نانو سیلیکات لایه ای در ماتریس پلی آنیلین باشد که مسیر نفوذ گاز اکسیژن را طولانی تر می کند. پوشش های نانوکامپوزیت پلیمر-سیلیکات لایه ای خود به دو نوع پایه حلال و پایه آبی تقسیم می شوند که هر کدام را در بخش خود مورد بررسی قرار می دهیم.

الف- پوشش های نانوکامپوزیتی پلیمر-سیلیکات لایه ای پایه حلال: مشکلات زیست محیطی، ایمنی و نگرانی در مورد هزینه های استفاده از کرومات، دلایلی است که موجب افزایش فعالیت های تحقیقاتی برای پیدا کردن پوشش های ضد خوردگی جایگزین شده است. در سال های اخیر اکثر پوشش های نانوکامپوزیتی پلیمر-سیلیکات لایه ای مورد بررسی در کاربردهای ضد خوردگی، سیستم های با پایه حلال بوده اند. پلیمرهای مختلفی که در تحقیقات به کار برده شده اند در زیر آمده است.

پلیمرهای مزدوج مانند پلی (ارتو-اتوکسی آنیلین) [61]، پلی (ارتو-متوکسی آنیلین) [62]، پلی پیرول [63] و پلی (3-هکسیل تیوفن) [64] از جمله پلیمرهایی هستند که توسط Yeh و همکارانش بررسی شدند. آنها اثر رس اصلاح شده را روی خواص ضد خوردگی و ممانعتی نانوکامپوزیت های پلیمر هادی-سیلیکات لایه ای را بررسی کردند. روش های بررسی شامل مجموعه ای از تست های نفوذ الکتروشیمیایی (پتانسیل خوردگی، مقاومت پلاریزاسیون جریان خوردگی و طیف سنجی امپدانس) و نفوذ گازی (اکسیژن و سایر بخارات) بودند. در این میان پوشش هایی که حاوی غلظت پایین تری از سیلیکات لایه ای (3 درصد وزنی) بودند عملکرد ضد خوردگی خوبی از نشان دادند. نتایج مربوط به پوشش پلی اتیلن و نانوکامپوزیت های آن در شکل 3 و 4 آمده است.

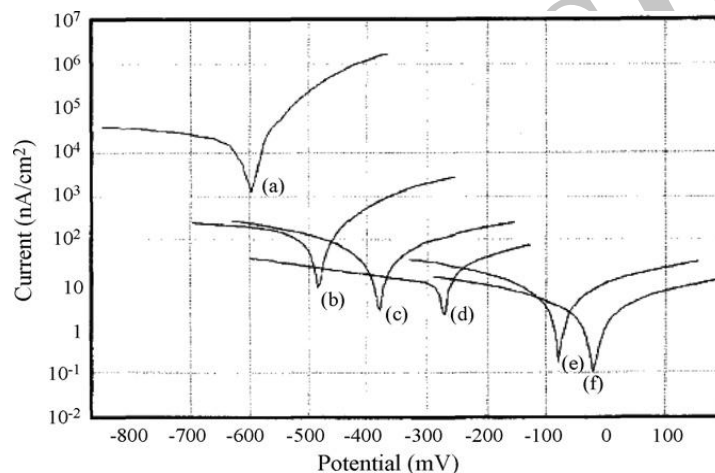


شکل 3 نمودارهای (1) تافل و (2) نایکوئیست استیل (a) بدون پوشش، (b) پوشش پلی اتوکسی آنیلین، (c) اتوکسی آنیلین-رس 1/1 و (d) اتوکسی آنیلین-رس 3/3 وزنی که در محلول آبی 5/5 وزنی NaCl اندازه گیری شده است [61]



شکل 4: نفوذپذیری بخار آب مواد نانوکامپوزیت پلی (ارنو-اتوکسی آنیلین) به عنوان تابعی از درصد وزنی مونت موریلونیت

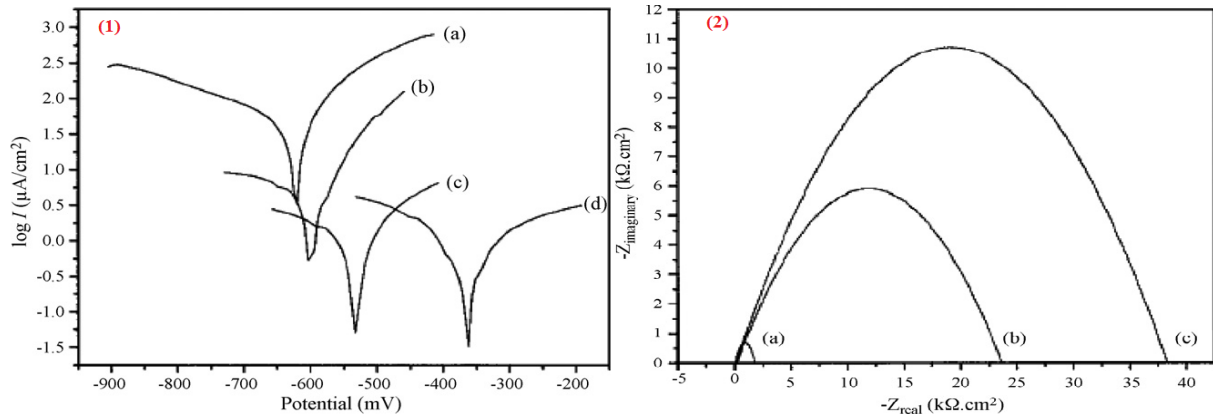
پلیمرهای ترموپلاستیک مورد استفاده شامل پلی (متیل متاکریلات) [65,66]، پلی استایرن [67]، کو پلیمر پلی (استایرن-آکرونیتریل) [68] و پلی سولفون [69] بودند شکل 5 نشان دهنده نمودار ناقل یکی از این نانو کامپوزیت هاست. پوشش های نانو کامپوزیتی شامل غلظت پایینی از خاک رس، نسبت به پلیمرهای تودهای بیشترین مقاومت در برابر خوردگی را از خود نشان دادند.



شکل 5: نمودارهای ناقل استیل (a) بدون پوشش، (b) پوشش پلی متیل متاکریلات، (c) اتوکسی آنیلین رس 1/1، (d) متیل متاکریلات رس 3/3 و (e) متیل متاکریلات رس 5/5 و (f) متیل متاکریلات رس 10/10 وزنی که در محلول آبی 5/5 NaCl اندازه گیری شده است [65]

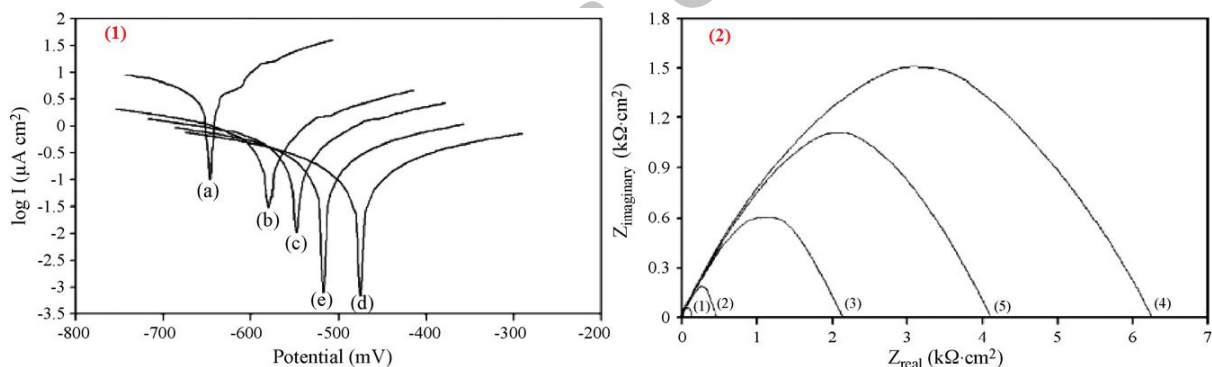
پلیمرهای ترموست مورد بررسی توسط Yeh و همکارانش شامل پلی ایمید [70] و اپوکسی [71] بودند که توسط روش محلول و پلیمریزاسیون حرارتی حلقه گشایی آماده شدند عملکرد ضد خوردگی بدست آمده از تست های استاندارد خوردگی الکتروشیمیایی در شکل 7 آمده است. نانو کامپوزیت های بدست آمده از پلیمرهای ترموست نسبت به پلیمرهای تودهای مقاومت خوردگی خیلی بیشتری از خود نشان دادند.

ب- پوشش های نانوکامپوزیتی تقویت شده با سیلیکات لایه ای پایه آبی: با توجه به مشکلات بهداشتی و زیست محیطی ناشی از پلیمرهای پایه حلال، تلاش های اخیر روی نانو کامپوزیت های پایه آبی متمرکز شده است. رس خام نسبت به رس آلی اصلاح شده تمایل بیشتری به پخش شدن در سیستم های آبی دارد [72]. به همین دلیل پیش بینی می کنیم که عملکرد ضد خوردگی نانو کامپوزیت های پلیمر- Na^+ -MMT بسیار بیشتر از نانو کامپوزیت های پلیمر- MMT اصلاح شده باشد. انواع مختلفی از نانو کامپوزیت ها که در تحقیقات مورد بررسی قرار گرفته اند به صورت زیر است:



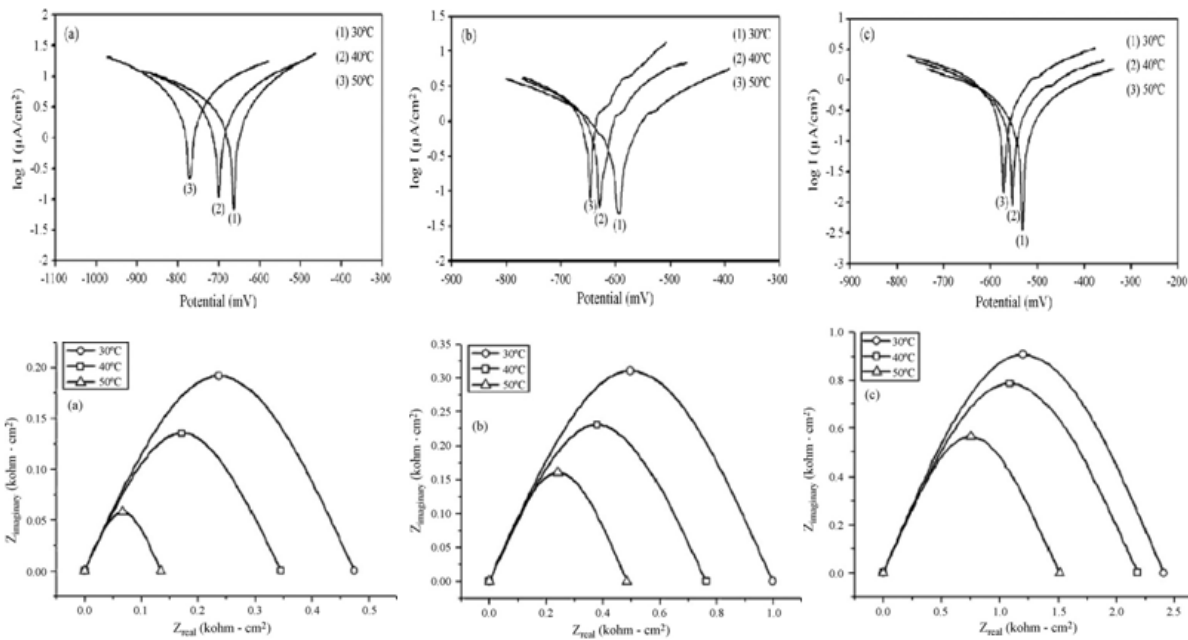
شکل 7: نمودارهای (1) تافل و (2) نایکوئیست استیل (a) بدون پوشش، (b) پوشش پلی سولفون و (c) پلی سولفون رس 1/1 وزنی که در محلول آبی 5٪ NaCl اندازه گیری شده است [69]

پلیمرهای مزدوج مانند پلی آنیلین که اثر ضد خوردگی نانو کمپوزیت‌های پایه آبی آنها توسط Yeh و همکارانش بررسی شد [73]. آنها با استفاده از روش پلیمریزاسیون درجا نانو کمپوزیت‌های Na⁺-MMT و اصلاح شده راسترز کردند در غلظت‌های پایین تا 3 درصد وزنی از Na⁺-MMT نانو کمپوزیت‌های پایه آبی عملکرد ضد خوردگی قابل توجهی نسبت به پلی آنیلین خالص داشتند (منحنی بد و نایکوئیست آنها در شکل 8 آمده است). افزایش اثر ضد خوردگی پوشش نانو کمپوزیتی پلی آنیلین نسبت به پوشش پلی آنیلین خالص روی سطح فلز به ترکیبی از تقلیل خاصیت کاهش کاتالیستی پلی آنیلین و خاصیت مملعتی ناشی از صفحات MMT پراکنده شده در کمپوزیت نسبت داده می شود. نانو لایه‌های سیلیکات با افزایش مسیر نفوذ آب و اکسیژن موجب افزایش خاصیت مملعتی نانو کمپوزیت می شوند.



شکل 8: نمودارهای (1) تافل و (2) نایکوئیست استیل (a) بدون پوشش، (b) پوشش پلی آنیلین، (c) آنیلین رس 1/1، (d) آنیلین رس 3/3 و (e) آنیلین رس 5/5 که در محلول آبی 5٪ وزنی NaCl اندازه گیری شده است.

اگر چه اثر ضد خوردگی پوشش‌های نانو کمپوزیتی پلیمر سیلیکات لایه‌ای در دمای محیط بسیار مورد بررسی قرار گرفته است [74]. اما تا کنون مطالعه خاصی روی اثر ضد خوردگی این نانو کمپوزیت‌ها در دماهای عملیاتی بالاتر صورت نگرفته است. Yeh و همکارانش اثر ضد خوردگی نانو کمپوزیت‌های پلی آنیلین-سیلیکات لایه‌ای پایه آبی [75] را در دماهای ثابت 30، 40 و 50 درجه سانتیگراد مورد بررسی قرار دادند (شکل 9). از میان پلیمرهای ترموپلاستیک که توسط Yeh و همکارانش مورد بررسی قرار گرفت می‌توان به پلی آکریلات اشاره کرد. آنها خواص ضد خوردگی نانو کمپوزیت‌های پلی آکریلات-سیلیکات لایه‌ای پایه آبی را بررسی کردند [76]. نانو کمپوزیت‌های تقویت شده با Na⁺-MMT نسبت به نمونه‌های تقویت شده با MMT اصلاح شده مقاومت خوردگی بهتری نشان می دهند.



شکل 9: نمودارهای تافل و نایکوئیست استیل (a) بدون پوشش، (b) پوشش پلی آنیلین (c) آنیلین رس 1. وزنی که در سه دمای عملیاتی و در محلول آبی 5٪ NaCl اندازه گیری شده است.

6- نتیجه گیری

خواص فیزیکی نانوکمپوزیتها با افزودن مقدار کمی رس نانومقیاس به میزان قابل توجهی افزایش می یابد. زیرا رس با ابعاد نانو سطح تماس زیادی دارد که در نتیجه فصل مشترک پرکننده و ماتریس پلیمری افزایش می یابد. نانوساختار رس خواص ممانعتی عالی و با عبارتی نفوذ گازی پایینی دارد و موجب افزایش خواص ضد خوردگی می شود. در این کار اثر ضد خوردگی نانوکمپوزیتهای سیلیکات لایه ای پایه حلال و پایه آبی بررسی شده است. تست های استاندارد خوردگی الکتروشیمیایی نشان می دهد پوشش های نانوکمپوزیتی در مقایسه با پلیمرهای تودمای عملکرد ضد خوردگی بهتری دارند. افزایش خاصیت ضد خوردگی ناشی از وجود نانو لایه های سیلیکات در ماتریس پلیمری است. وجود این نانو لایه ها باعث می شود مسیر نفوذ مولکول های آب و اکسیژن طولانی شده و در نتیجه خاصیت ممانعتی پوشش نانوکمپوزیتی افزایش یابد.

مراجع

- [1] S. Komameni, J. Mater. Chem. 2 (1992) 1219.
- [2] J.C. Halpin, J.L. Kardos, Polym. Eng. Sci. 16 (1976) 344.
- [3] Q. Wang, J. Xu, W. Shen, W. Liu, Wear 196 (1996) 82-86.
- [4] C.B. Ng, L.S. Schadler, R.W. Siegel, Nanostruct. Mater. 12 (1999) 507-510.
- [5] S.C. Tjong, Mater. Sci. Eng. R 53 (2006) 73.
- [6] L. Betega de Paiva, A.R. Morales, F.R. Valenzuela Diaz, Appl. Clay Sci. 42 (2008) 8.
- [7] P. Giannelis, Appl. Organomet. Chem. 12 (1998) 675.
- [8] A. Okada, M. Kawasumi, A. Usuki, Y. Kojima, T. Kurauchi, O. Kamigaito, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 171 (1990) 45.
- [9] E.P. Giannelis, Adv. Mater. 8 (1996) 29.
- [10] E.P. Giannelis, R. Krishnamoorti, E. Manias, Adv. Polym. Sci. 138 (1999) 107.
- [11] R.A. Vaia, G. Price, P.N. Ruth, H.T. Nguyen, J. Lichtenhan, Appl. Clay Sci. 15 (1999) 67.
- [12] M. Biswas, S. Sinha-Ray, Adv. Polym. Sci. 155 (2001) 167.
- [13] J.W. Gilman, Appl. Clay Sci. 15 (1999) 31.
- [14] T. Lan, P.D. Kaviratna, T.J. Pinnavaia, Chem. Mater. 6 (1994) 573.
- [15] S.D. Bunside, E.P. Giannelis, Chem. Mater. 7 (1998) 1597.
- [16] P.B. Messersmith, E.P. Giannelis, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 33 (1995) 1047.
- [17] Y. Kojima, A. Fujishima, A. Usuki, A. Okada, T. Kurauchi, J. Mater. Sci. 12 (1993) 889.
- [18] R. Xu, E. Manias, A.J. Snyder, J. Runt, Macromolecules 34 (2001) 337.



- [19] [R.K. Bharadwaj, *Macromolecules* 34 (2001) 1989.
- [20] K. Yano, A. Usuki, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 31 (1993) 2493.
- [21] Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, Y. Fukushima, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *J. Mater. Res.* 8 (1993) 1179.
- [22] S. Sinha-Ray, K. Yamada, M. Okamoto, K. Ueda, *Nano Lett.* 2 (2002) 1093.
- [23] S.S. Ray, *J. Ind. Eng. Chem.* 12 (2006) 811.
- [24] F.F. Fang, H.J. Choi, *J. Ind. Eng. Chem.* 12 (2006) 843.
- [25] J.W. Gilman, T. Kashiwagi, J.D. Lichtenhan, *SAMPE J.* 33 (1997) 40.
- [26] S. Bourbigot, M. LeBras, F. Dabrowski, J.W. Gilman, T. Kashiwagi, *Fire Mater.* 24 (2000) 201.
- [27] J.W. Gilman, C.L. Jackson, A.B. Morgan, R. Harris, E. Manias, E.P. Giannelis, M.Wuthenow, D. Hilton, H. Phillips, *Chem. Mater.* 12 (2000) 1866.
- [28] M. Bartholmai, B. Schertel, *Polym. Adv. Technol.* 15 (2004) 355.
- [29] A.B. Morgan, *Polym. Adv. Technol.* 17 (2006) 206.
- [30] Sinha Ray, S.; Okamoto, M., *Prog. Polym. Sci.*, 2003, 28(11): p. 1539.
- [31] X. Zhao, K. Urano, S. Ogasawara, *Colloid Polym. Sci.* 267 (1989) 899.
- [32] P. Aranda, E. Ruiz-Hitzky, *Chem. Mater.* 4 (1992) 1395.
- [33] H.J. Choi, S.G. Kim, Y.H. Hyun, M.S. Jhon, *Macromol. Rapid Commun.* 22 (2001) 320.
- [34] A. Usuki, M. Kawasumi, Y. Kojima, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *J. Mater. Res.* 8 (1993) 1174.
- [35] Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *J. Mater. Res.* 31 (1993) 1755.
- [36] R.A. Vaia, E.P. Giannelis, *Macromolecules* 30 (1997) 7990.
- [37] R.A. Vaia, E.P. Giannelis, *Macromolecules* 30 (1997) 8000.
- [38] C.I. Park, O.O. Park, J.G. Lim, H.J. Kim, *Polymer* 42 (2001) 7465.
- [39] B. Yalcin, M. Cakmak, *Polymer* 45 (2004) 6623.
- [40] A.B. Morgan, J.W. Gilman, *J. Appl. Polym. Sci.* 87 (2003) 1329.
- [41] S.S. Ray, M. Okamoto, *Prog. Polym. Sci.*, 28 (2003) 1539-641.
- [42] M. Alexandre, P. Dubois, *Mater. Sci. Eng. R.* 28 (2000) 1-63.
- [43] I.Y. Phang, T. Liu, A. Mohamed, K.P. Pramoda, L. Chen, L. Shen, et al, *Polym. Int.*, 54 (2005) 456-64.
- [44] A.S. Zerda, A.J. Lesser, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 39 (2001) 1137-46.
- [45] G.H. Fredrickson, J. Bicerano, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 2181-8.
- [46] S.D. Burnside, E.P. Giannelis, *Chem. Mater.*, 7 (1995) 1597-600.
- [47] J. Lange, Y. Wyser, *Packag. Technol. Sci.*, 16 (2003) 149-58.
- [48] S.S. Ray, M. Bousima, *Prog. Mater. Sci.*, 50 (2005) 962-1079.
- [49] C. Zhao, H. Qin, F. Gong, M. Feng, S. Zhang, M. Yang, *Polym. Degrad. Stab.*, 87 (2005) 183-9.
- [50] J.H. Chang, G.S. Sur, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 41 (2003) 94-103.
- [51] D. Porter, E. Metcalfe, M.J.K. Thomas, *Fire Mater.*, 24 (2000) 45-52.
- [52] W.M.D. Bryant, *J. Polym. Sci.* 56 (1962) 277.
- [53] R.A. Hines, W.M.D. Bryant, A.W. Larcher, D.C. Pease, *Ind. Eng. Chem.* 49 (1957) 1071.
- [54] F.N. Alquist, J.L. Wasco, *Corrosion* 8 (1952) 410.
- [55] J.E. Brophy, V.G. Fitzsimmons, J.G. O'Rear, T.R. Price, W.A. Zsmer, *Ind. Eng. Chem.* 43 (1951) 884.
- [56] S.J. Acello, N.D. Greene, *Corrosion* 18 (1962) 286t.
- [57] C.W. Draper, *J. Met.* 34 (1982) 24.
- [58] E. McCafferty, P.G. Moore, G.T. Pease, *J. Electrochem. Soc.* 129 (1982) 9.
- [59] R.M. Garrett, *Mater. Prot.* 3 (1964) 8.
- [60] J.M. Yeh, S.J. Liou, C.Y. Lai, P.C. Wu, T.Y. Tsai, *Chem. Mater.* 13 (2001) 1131.
- [61] J.M. Yeh, C.L. Chen, Y.C. Chen, C.Y. Ma, K.R. Lee, Y. Wei, S. Li, *Polymer* 43 (2002) 2729.
- [62] J.M. Yeh, C.P. Chin, *J. Appl. Polym. Sci.* 88 (2003) 1072.
- [63] J.M. Yeh, C.P. Chin, S. Chang, *J. Appl. Polym. Sci.* 88 (2003) 3264.
- [64] Y.H. Yu, C.C. Jen, H.Y. Huang, P.C. Wu, C.C. Huang, J.M. Yeh, *J. Appl. Polym. Sci.* 91 (2004) 3438.
- [65] J.M. Yeh, S.J. Liou, C.Y. Lin, C.Y. Cheng, Y.W. Chang, K.R. Lee, *Chem. Mater.* 14 (2002) 154.
- [66] J.M. Yeh, S.J. Liou, M.C. Lai, Y.W. Chang, C.Y. Huang, C.P. Chen, J.H. Jaw, T.Y. Tsai, Y.H. Yu, *J. Appl. Polym. Sci.* 94 (2004) 1936.
- [67] J.M. Yeh, S.J. Liou, C.G. Lin, Y.P. Chang, Y.H. Yu, C.F. Cheng, *J. Appl. Polym. Sci.* 92 (2004) 1970.
- [68] J.M. Yeh, S.J. Liou, H.J. Lu, H.Y. Huang, *J. Appl. Polym. Sci.* 92 (2004) 2269.
- [69] J.M. Yeh, C.L. Chen, Y.C. Chen, C.Y. Ma, H.Y. Huang, Y.H. Yu, *J. Appl. Polym. Sci.* 92 (2004) 631.
- [70] Y.H. Yu, J.M. Yeh, S.J. Liou, Y.P. Chang, *Acta Mater.* 52 (2004) 475.
- [71] J.M. Yeh, H.Y. Huang, C.L. Chen, W.F. Su, Y.H. Yu, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2006) 2753.
- [72] B.H. Kim, J.H. Jung, S.H. Hong, J. Joo, *Macromolecules* 35 (2002) 1419.
- [73] K.C. Chang, M.C. Lai, C.W. Peng, Y.T. Chen, J.M. Yeh, C.L. Lin, J.C. Yang, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 5645.
- [74] J.M. Yeh, C.L. Chen, Y.C. Chen, C.Y. Ma, K.R. Lee, Y. Wei, S. Li, *Polymer* 43 (2002) 2729.
- [75] K.C. Chang, G.W. Jang, C.W. Peng, C.Y. Lin, J.C. Shieh, J.M. Yeh, J.C. Yang, W.T. Li, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 5191.
- [76] M.C. Lai, K.C. Chang, J.M. Yeh, S.J. Liou, M.F. Hsieh, H.S. Chang, *Eur. Polym. J.* 43 (2007) 4219.