

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

صبا معظمی گودرزی^{۱*}، خسرو خدابخش^۲ و احمد حلاجی تانی^۳

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 خورنده 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

*مسئول مکاتبات

آدرس الکترونیکی: sabamoazzami@yahoo.com
شناسه دیجیتال (DOI: 10.22078/pr.2017.2625.2286)

مقدمه

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 [۵-۱۱]. 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^۱ GPTMS پرداختند و این اصلاح نانوذرات برای افزایش پراکنش‌پذیری در بستر رزین انجام شد و نتایج آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی^۲

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^۳ 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^۴ 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

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

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

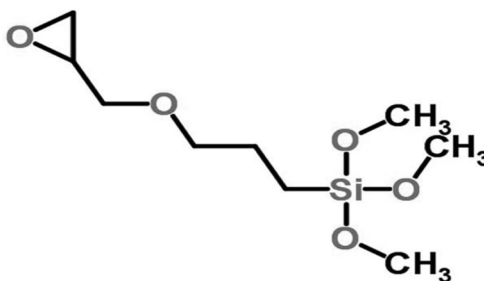
مقدار	واحد	خاصیت
تکه های شفاف زرد رنگ	-	ظاهر
۵۵۵-۴۳۴	g/eq	اکی والان اپوکسی
۰/۲۳-۰/۱۸	mol/100g	مقدار اپوکسی
حداکثر ۱۰۰	APHA	رنگ (۴۰٪ دی اکسان)
۷۵-۶۳	°C	نقطه نرم شدگی
<۰/۱	wt.%	میزان کلر

جدول ۲ مشخصات سخت کننده HA 620 X 80

مشخصه	مقدار، واحد
درصد جامد	80 ± 1 (در زایلن)
عدد اسیدی ^۱	8 (mg KOH/g) Max
عدد آمینی ^۲	$200-250 \text{ (mg KOH/g) (HA 620 100\%)}$
هیدروژن فعال $\%80$	180 gmol
هیدروژن فعال $\%100$	250 gmol
ویسکوزیته در 25°C	$5000-10000 \text{ mPa.s}$
رنگ	Max. (گاردنر) ۱۲
دانسیته در 20°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 (m^2/g)	200 ± 25
دانسیته ظاهری (g/cm^3)	۲.۱۴۰۵
تعداد هیدروکسیل	۶/۴



شکل ۱ ساختار مولکولی (۳-گلاسیدوکسی 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 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٪ میکروکرک‌ها مشاهده می‌شوند.

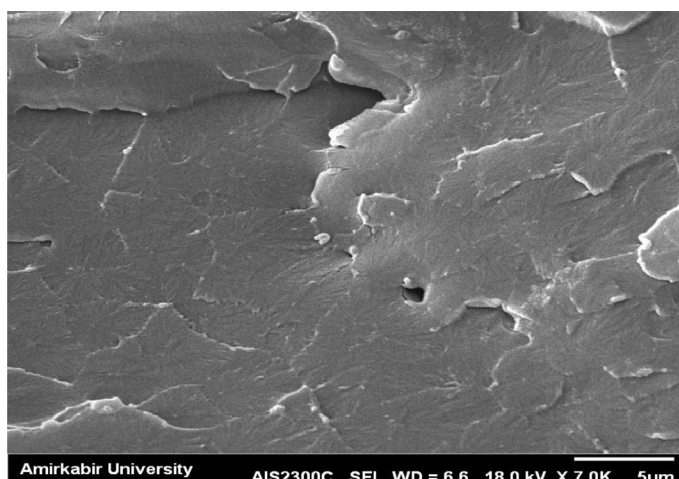
مکانیزم تشکیل این نوع شبکه هیبریدی اپوکسی-سیلان با اپوکسی-سیلیکا متفاوت است و طبق فرآیند سل-ژل انجام می‌گردد.

بحث و نتایج

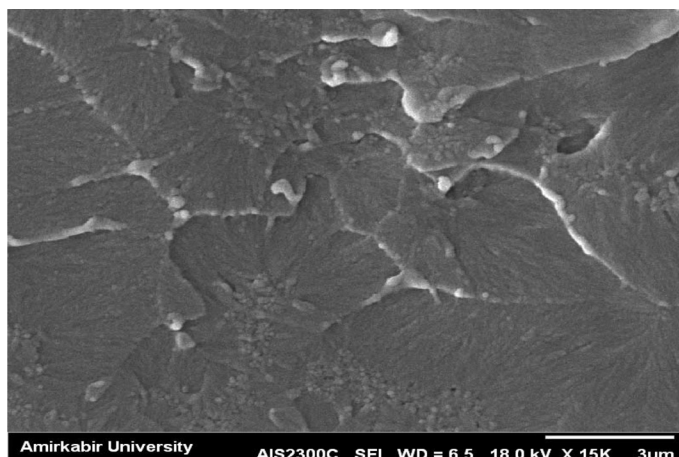
در این قسمت آزمون‌های انجام گرفته به همراه شرایط و استاندارد آن و نتایج شرح داده شده‌اند.

میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

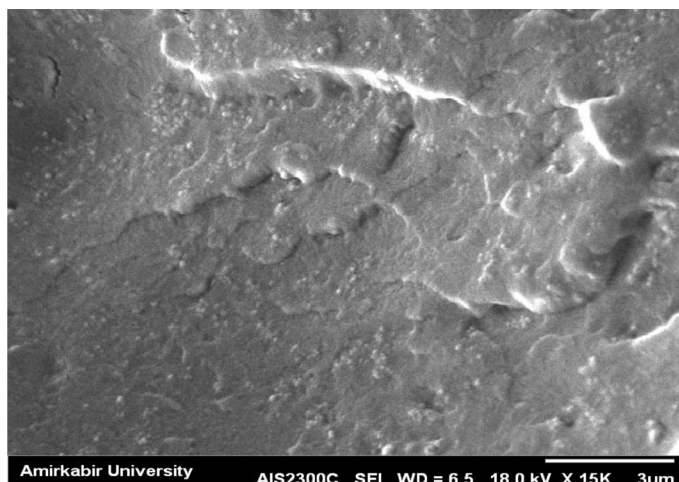
جهت بررسی چگونگی پخش نانوذرات در ماتریس پلیمری و همچنین به عنوان معیاری از ابعاد ذرات پخش شده با استفاده از میکروسکوپ روبشی الکترونی SEM تصویربرداری از نمونه‌های کامپوزیتی، حاوی ۱، ۲، ۳، ۴ و ۵ درصد وزنی از نانو ذرات که درون رزین پلیمری پخش گردیده‌اند انجام گردید. تصاویر SEM از سطح مقطع قرص‌های شکسته 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



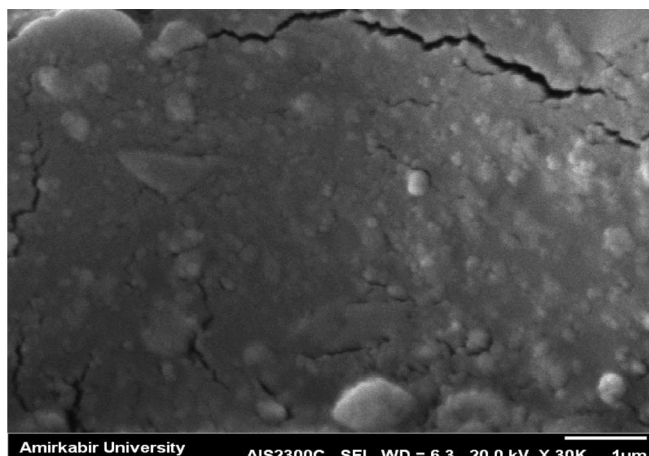
شکل ۲ تصویر میکروسکوب الکترونی روبشی مربوط به نمونه حاوی ۱ درصد وزنی نانوسیلیکا



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°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 باقی‌مانده در دمای 600°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°C مربوط به تبخیر مواد فرار باقی‌مانده به دلیل عدم تکمیل واکنش پلی‌کندانسیونی است.

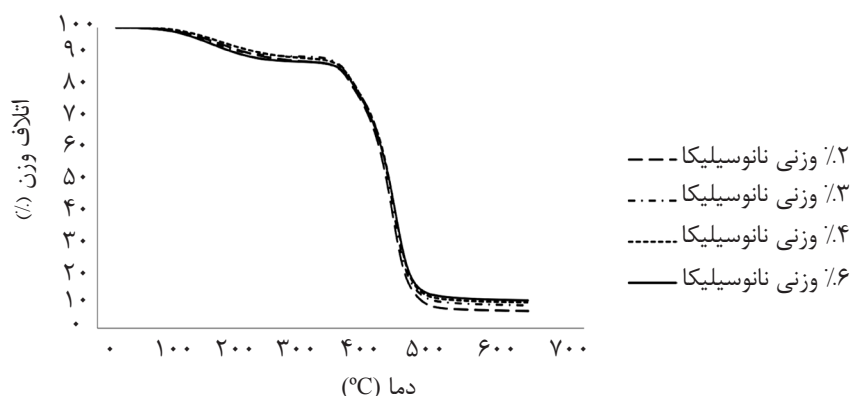
در تصویر SEM نمونه حاوی ۵ درصد وزنی سیلیکا ناصافی و نایکنواختی سطح شکست بیشتر از سایر نمونه‌هاست، کلوخه‌های درشت سیلیکای تجمع یافته و ترک‌های بزرگ در آن مشهود است و این امر نشان‌دهنده عدم توانایی این نمونه در تشکیل فیلم یکنواخت با چسبندگی و قابلیت محافظت خوردگی زیرآیند فلزی در مقابل خوردگی است. علاوه 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

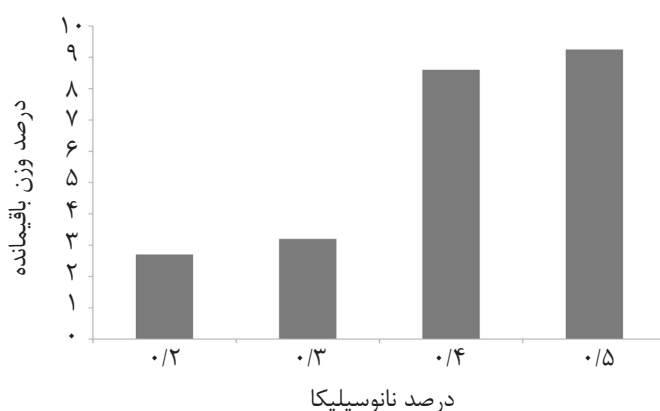
آنالیز وزن سنجی حرارتی جهت بررسی رفتار تخریب حرارتی پوشش‌های هیبریدی اپوکسی سیلیکا انجام گرفت. نمونه‌ها حاوی (۲، ۳، ۴ و ۵) درصد وزنی از ذرات نانو سیلیکا مورد آنالیز وزن سنجی حرارتی قرار گرفتند. شرایط استفاده شده در این آزمون اتمسفر نیتروژن، سرعت حرارت دهی $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ و محدوده حرارت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

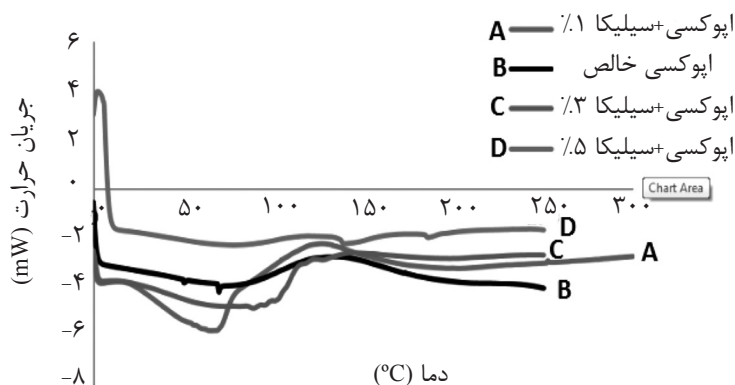
برای بررسی اثر نانوذرات سیلیکا و سیلان بر عملکرد خوردگی پوشش اپوکسی بر روی زیرآیند فولاد کربنی، پوشش‌هایی با ضخامت $3 \pm 3 \mu\text{m}$ توسط پیستوله اعمال گردیدند و آزمون پاشش مه نمکی طبق روش ASTM B 117 و با استفاده از محلول کلرید سدیم ۵ درصد وزنی در $35 \pm 3^\circ\text{C}$ و رطوبت نسبی ۹۵٪ برای ۴۰۰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

درصد سیلیکای نمونه	دمای حداکثر تخریب (T_{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 ΔHRXN 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

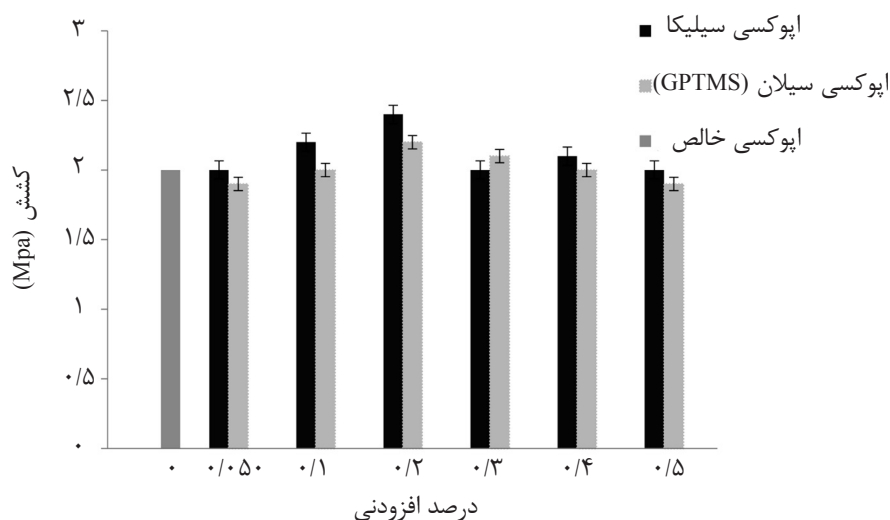
چسبندگی از سطح نمونه‌ها توسط دستگاه الکومتر مدل ۱۰۶ گرفته شد. این آزمون طبق استاندارد 4541 ASTM D انجام شد.

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

نتیجه گیری

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 هزینه بر 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 مه نمکی 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 نانو ذرات 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., Ogliari 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.



Petroleum Research

Petroleum Research 2018 (July-September), Vol. 28, No.100. 52-56

DOI: 10.22078/pr.2018.2960.2381

A Comparison Between the Influence of Nano-Silica and Silane Coupling Agent on Epoxy Coatings

Saba Moazzami Gudarzi^{1*}, Khosrow Khodabakhshi² and Ahmad Hallaji Sani^{1,3}

1. Department of Chemical Engineering, Faculty of Technical and Engineering, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

2. Group of Paint and Coating, Iran Polymer and Petrochemical Institute, Tehran, Iran

3. Caspian faculty of engineering, College of engineering, University of Tehran

sabamoazzami@yahoo.com

DOI: 10.22078/pr.2017.2625.2286

Received: May/06/2017

Accepted: November/20/2017

Abstract

In order to enhance adhesion and corrosion performance of an epoxy coating, epoxy-Nano silica and epoxy-silane coatings were prepared in 0.5,1,2,3,4 and 5 wt.%, then they were applied to carbon steel substrate. Adhesion test was performed on the prepared coatings using pull off test, furthermore corrosion performance evaluated against salt spray conditions, and it was shown that there is a direct relationship between adhesion and corrosion resistance of both types of coatings. Initial temperature of decomposition (ITD) and temperature of maximum weight loss (T_{max}) which obtained from thermogravimetric analysis (TGA) of epoxy-silica coating showed a right shift to upper temperatures. Dispersion and distribution evaluation of Nano-silica in epoxy matrix was carried out using SEM images. It was found that an increase in the Nano-silica concentration is resulted in poor dispersion and distribution of nanoparticles, and consequently, the coating formed a non-uniform film with large cracks. DSC thermo grams of epoxy-silica coatings showed that incorporation of Nano-silica in epoxy matrix have several effects on the heat of reaction and kinetic of curing, so that this inorganic filler hindered curing reaction. In total, it is proved that epoxy-silica coating demonstrated better performance as a protective coating for carbon steel substrate in comparison with the epoxy-silane system.

Keywords: Organic/Inorganic Coatings, Epoxy-Silica, Epoxy- GPTMS, Corrosion Resistance, Adhesion.

Introduction

Epoxy / silica composites due to their unique properties, along with relatively low cost and ease of construction, and its application on different levels are welcomed by various industries. This widespread application is due to the unique properties of this type of resin, including chemical resistance and high corrosion, good mechanical and thermal properties, and adhesion to various types of resin. In spite of all useful features, there are also defects in epoxy resin. To enhance the properties of epoxy resin, silane coupling agents have been used to increase the adhesion and corrosion resistance of epoxy resin, which are generated by the sol-gel mechanism [1, 2]. In recent years, various studies have been done to improve the properties of the coating of epoxy resin [3-6]. In spite of the large number of studies on epoxy coatings, the former studies of epoxy / nanosilica and epoxy / GPTMS have not been compared in the same test conditions. In this paper, in order to increase the adhesion and corrosion resistance of epoxy coating, in the first stage nanosilica particles were added to the epoxy resin and its effect on corrosion, adhesion, nanoparticle distribution and thermal resistance of the coating was investigated. Then, in the next step, the epoxy resin (3-glycidoxy propyl) trimethoxysilane (GPTMS) was investigated as before, and finally, two types of coating were compared to select the appropriate method.

Discussion and Results

In order to diffuse silica nanoparticles in the resin bed, weighing 0.5-1.2.3.4.5 by solvent method was added directly to the xylene as a solvent in the resin (for better spreading), the ratio of the epoxy resin and the solvent 2 / 1,

and since it was 40 minutes, its rotation speed was 500 rpm. Polyamine HA 620X 80 was used as a cooking agent. It was also used to propagate silane material in the epoxy resin bed to prepare epoxy-silane nanocomposite to compare with epoxy-silica nanocomposite to improve adhesion and anti-corrosion properties. A mixture of toluene and distilled water was prepared in a ratio of 95 to 5. The resulting mixture was then mixed with magnetic stirrer for half an hour. The resulting mixture was added to 50/50 to silane material, and again for subtraction of the mentioned materials, they were placed for two hours; The resulting composition, like silica, was added to the epoxy resin from 0.5% to 5%, and after mixing completely, the mixer was applied to the desired surface. The formation mechanism of this type of epoxy-silane hybrid network differs from epoxy-silica and is carried out according to the sol-gel process.

Scanning Electron Microscope (SEM)

The specimen containing 1% of the weight of the filler and a good uniformity in the fracture surface was observed, which could be a reason for the proper interaction of the organic phase with the mineral by the proper modification of the particles and the proper mixing conditions in the mechanical mixing process. Samples containing 2% by weight of silica nanoparticles were observed in some points of the accumulated hollows of the silica nanoparticles. As the amount of nanoparticles reached, samples containing 4 and 5% by weight of mono unsaturation and hawks increased sharply because of the increase in the concentration of nanoparticles, their tendency to squishing will increase.

TGA Thermal Weight Measurement Analysis

Adding silica to all epoxies causes ITD and Tmax

to be transported at higher temperatures.

This increase in thermal stability results in a high thermal stability of the nanosilica, which causes a delay in the degradation of the organic component of the nanocomposite.

Scanning Difference Thermometry (DSC)

The general behavior of epoxy resin cooking with the HA 620 X 80 is shown in Figure 1. The reduction in the percentage of the nanosilica below the peak area of the cooking reaction has been shown to decrease the negative effect of the silica nanoparticles in the baking reaction.

The corrosion performance test (fog) in Figure

2 shows the corrosion rate of the undercoat covered with two types of coatings made in this study. Both types of coatings show a higher corrosion resistance than pure epoxy coatings, but this test shows that silica nanoparticles can provide resistance to the substrate corrosion resistance to the silicone composition.

Pull off test

The pull-off test was performed to calculate the amount of adhesion of the coating to different levels. The adhesion range is between 2 and 2.4 MPa.

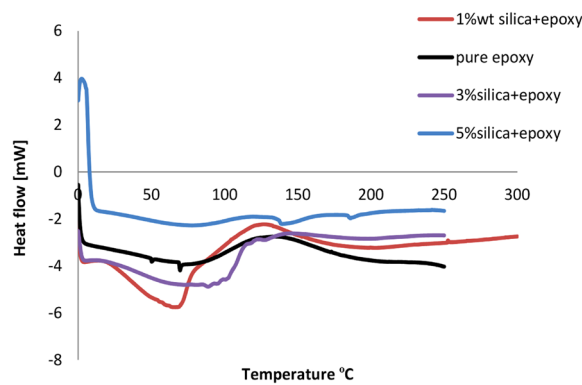


Figure 1: General behavior of baking epoxy resin with amine hardener.

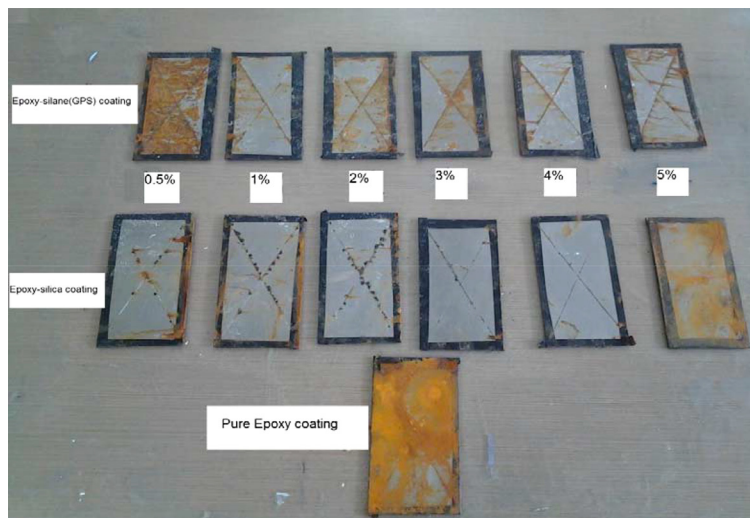


Figure 2: The results of the test of saline fats for the coatings made. The top row refers to epoxy-silane coatings and the lower row for epoxy-silica coatings.

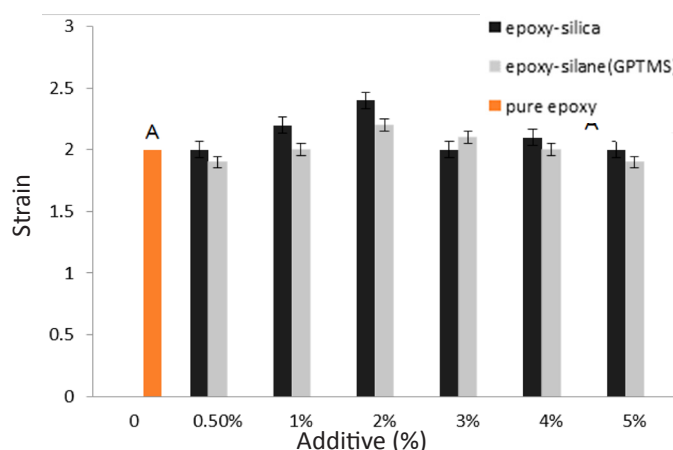


Figure 3: pull off adhesion test.

Conclusions

In this study, the effect of silica nanoparticles and GPTMS silane agent on the properties of epoxy coatings including corrosion performance, adhesion, film quality, curing conditions and thermal resistance were evaluated. The saline test showed a significant effect on the presence of silica nanoparticles in corrosion resistance, and the effect of silicon gTPMS was weaker than that of silica nanoparticles. In the case of adhesion, the effect of silica nanoparticles was higher, but the adhesion range of all specimens was about 2 MPa. DSC deviations showed that silica nanoparticles had a significant effect on the baking mechanism and kinetics, and the heat pump peak was transmitted to higher temperatures. Transfer of ITD and T_{max} to higher temperatures by adding nanosilica percent indicates improving thermal resistance cover. The overall conclusion of this study is that the effect of nanosilica up to a "specific loading rate" in all cases, including corrosion and adhesion resistance, is constructive and induces an incremental process, but the properties of the coating will decrease with the passage of the range. One of the reasons for this is the mixing and distribution of non-uniform additives and

interactions of the components, the incomplete baking reaction due to the effect of additives on the kinetics of the reaction can be mentioned, and all of this leads to the lack of uniform film formation and the lack of strength and integrity of the three-dimensional resin network; Therefore, the influence of moisture, electrolytes and oxygen does not block the coating layer and cause corrosion of the steel substrate. Considering that the repair of nanoparticles is time-consuming and costly for production at industrial scale, epoxy-silica coating (without surface modification) containing 3% of its made weight in addition to good adhesion to the surface, has showed great corrosive resistance which is one of the most important findings of this study.

References

- [1]. 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, pp.1-172. 2008.
- [2]. 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 Ad-

hesives, Vol. 30, No. 6, pp. 505-512, 2010.

[3]. Conde M. C. M., Zanchi C. H., Rodrigues-Junior S. A., Carreno N. L. V., Ogliari 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.

[4]. 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.

[5]. 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.

[6]. 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.