

استفاده از پوشش خود ترمیم موثر بر روی فلز مس

احسان نوزاد^۱، مهدی محمودیان^{۲*}

^۱ارومیه، دانشگاه ارومیه، دانشکده شیمی، گروه شیمی آلی

^۲ارومیه، دانشگاه ارومیه، مرکز تحقیقات نانوفناوری

تاریخ پذیرش: ۹۷/۰۹/۱۷

تاریخ تصحیح: ۹۶/۰۹/۱۷

تاریخ دریافت: ۹۶/۰۴/۱۶

چکیده

عملکرد پوششهای خودترمیم شونده‌ی هیبریدی اپوکسی و پلی یورتانی حاوی نانوکپسولهای بارگذاری شده با روغن بزرک و پتاسیم اتیل زانتات و بنزوتتری آزول بر روی فیلمهای مسی مورد بررسی قرار گرفت. بدین ترتیب که ویژگی های نانوکپسولهای سنتز شده با استفاده از تکنیکهایی مانند FTIR و SEM (به ترتیب برای بررسی ساختار شیمیایی و مورفولوژی نانوکپسولها) مطالعه شد. خاصیت ضد خوردگی پوششهای تهیه شده با استفاده از تکنیکهای EIS مورد بررسی قرار گرفت. سطح نمونه‌ها و فرآیند خود ترمیمی توسط FESEM مورد بررسی قرار گرفت. جهت کاهش تعداد آزمایشهای طراحی شده و همچنین بررسی عملکرد پوششها از روش تاگوچی بهره برده شد.

کلمات کلیدی: نانوکپسول، خودترمیمی، پوشش ضد خوردگی، تاگوچی.

۱- مقدمه

مس و آلیاژهای آن به طور گسترده در ساختمان ها، مواد، مهندسی الکترونیک و معماری مورد استفاده قرار می‌گیرند. تخریب و از بین رفتن این ساختارها و مواد موجب وارد شدن ضرر اقتصادی فراوانی خواهد شد. خوردگی یکی از مهمترین مسائل می-باشد که باعث تخریب ساختارهای فلزی شده و موجب ضرر و زیان اقتصادی و جانی فراوان برای کشورها می‌شود [۱]. برای حل این مشکل از سال ۱۹۸۰ پوششهای خود ترمیم شونده با الهام گرفتن از سیستمهای بیولوژیکی و محیط اطراف برای افزایش کارایی پوشش و جلوگیری از خوردگی مورد استفاده قرار گرفته اند. این پوششها قابلیت ترمیم ترک ها و خراشهای بسیار ریز در حد میکرو را داشته و طول عمر و امنیت اجزای پلیمری را افزایش می‌دهند. برای این منظور، روشهای مختلفی وجود دارند و مورد استفاده قرار می‌گیرند. یکی از این روشها، استفاده از کپسولهایی در اندازه میکرو/نانو بارگذاری شده با مواد مختلف در داخل رنگهای صنعتی است. این مواد بارگذاری شده معمولا موادی هستند که با اجزاء دیگر واکنش داده و محل خراش را پر و ترمیم می‌کنند.

در کل وجود ماده‌ای دیگر به عنوان کاتالیست برای تکمیل فرآیند ترمیم باعث ایجاد نقص در فرآیند ترمیم می‌شود و ممکن است به صورت کامل انجام نپذیرد. اما، برخی روغن های طبیعی هوا خشک به عنوان مواد خود ترمیم استفاده می‌شوند که نیازی به کاتالیست نداشته و در حضور هوا و با مکانیسم های مختلف خشک می شوند و نقص های سیستم های دو و یا چند جزئی را ندارند [۲،۳،۴].

اما برای افزایش کارایی پوشش ها، برخی عوامل ضد خوردگی نیز می‌توانند مورد استفاده قرار بگیرند. از این رو اخیرا برخی عوامل ضد خوردگی هتروسیکلی مانند بنزوتتری آزول برای فلز مس مورد استفاده قرار گرفته است. ماده‌ی ضد خوردگی دیگری که با سمیت پایینتر در مقایسه با ترکیبات هتروسیکلی برای فلز مس مورد استفاده قرار گرفته است، پتاسیم اتیل زانتات می‌باشد [۵].

برای تهیه پوششهای چند منظوره با قابلیت ترمیم و ضد خوردگی بالا، پوششهای هیبریدی طراحی و ساخته شده‌اند. Silva و همکارانش از نانوکپسولهای بارگذاری شده با روغن بزرک و مرکاپتوبنزوتیازول برای ایجاد پوششهای هیبریدی با دو عامل فعال استفاده کرده‌اند [۶].

در این تحقیق، نانوکپسولهای اوره - فرمالدهیدی با استفاده از روش پلیمریزاسیون درجا سنتز شد و با روغن بزرک بارگذاری شد. پتاسیم اتیل زانتات و بنزوتتری آزول به عنوان عوامل ضد خوردگی در پوششهای اپوکسی و پلی یورتانی مورد استفاده قرار گرفتند. طراحی آزمایش جهت ساخت پوششهای هیبریدی و همچنین ارزیابی عملکرد پوششهای طراحی شده با استفاده از روش تاگوچی انجام شد. تاگوچی روشی آماری است که در زمینه های مختلف و برای کاهش تعداد آزمایش های طراحی شده و در نتیجه برای صرفه جویی در زمان و کاهش هزینه‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد [۷].

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و معرف‌های مورد استفاده

اوره، فرمالدهید، آمونیوم کلرید، رزورسینول، سدیم دودسیل سولفات، زایلن، اکتانول، هیدروکلریک اسید، بنزوتتری آزول و آمونیوم کلرید با خلوص بالا از شرکت مرک خریداری شدند. برای سنتز پتاسیم اتیل زانتات، اتانول، کربن دی سولفید و پتاسیم هیدروکسید با خلوص بالا از شرکت مرک خریداری شدند. رنگ اپوکسی و پلی یورتان به همراه سخت کننده‌ی آنها از شرکت باژاک خریداری شد. نمونه صنعتی از روغن بزرک مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۲- دستگاه‌های مورد استفاده

کلیه مطالعات امپدانس الکتروشیمیایی جهت بررسی خوردگی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه Auto Lab (PGSTAT 302N) انجام شد. جهت بررسی مورفولوژی نانوکپسول‌های سنتز شده، همچنین کپسول‌های شکسته شده و بررسی سطح نمونه‌های خراش داده شده و فرآیند خودترمیمی از تکنیک FESEM و دستگاه HITACHI S-4160 بهره برده شد. سنتز

موفق نانوکپسول‌ها با جداسازی پوسته و هسته توسط استخراج با سوکسوله و بررسی ساختار شیمیایی با تکنیک FTIR و دستگاه Nexus-670 ساخت کشور آمریکا مورد بررسی قرار گرفت. تکنیک pull-off برای مطالعه میزان چسبندگی پوشش‌های تهیه شده بر روی نمونه‌های مسی مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۳- فرآیند کپسوله کردن

۵ میلی لیتر از محلول ۵٪ وزنی سدیم دو دسیل سولفات در ۱۳۰ میلی لیتر آب مقطر در دمای اتاق هم زده شد. تحت شرایط هم زدن توسط همزن مکانیکی با سرعت ۴۰۰ دور بر دقیقه، ۲،۵ گرم اوره، ۰،۲۵ گرم آمونیوم کلرید و ۰،۲۵ گرم رزورسینول به محلول بالا اضافه شد و تا به دست آمدن محلول شفاف هم زده شد. سپس pH محلول با محلول ۱ مولار هیدروکلریک اسید در ۳ تنظیم شد و ۳۰ میلی لیتر روغن بزرک به آرامی تحت هم زدن اضافه شد تا امولوسیون پایدار تشکیل شود. قبل از اضافه شدن مونومر دوم جهت شروع پلیمریزاسیون، برای به دست آوردن کپسولهایی با اندازه کوچکتر، به مدت ۱۲۰ ثانیه و در بازه های زمانی ۲۰ ثانیه از پروب اولتراسونیک جهت شکستن قطرات روغن به ذرات کوچکتر استفاده شد. سپس دور همزن مکانیکی به ۶۰۰ دور بر دقیقه افزایش یافت و ۶ میلی لیتر محلول ۳۷٪ فرمالدهید به آرامی اضافه شد. دمای واکنش به ۵۵ درجه سیلیسیوس افزایش یافت و واکنش به مدت ۵ ساعت ادامه یافت. محصول حاصل با سانتریفیوژ از محلول جدا شد و چندین بار با آب مقطر شستشو داده شد. در نهایت محصول حاصل چندین بار با زایلن شستشو داده شد تا روغن بزرک محبوس نشده حذف شود. نانوکپسولهای حاصل تحت شرایط خلاء و در دمای ۴۰ درجه سیلیسیوس به مدت ۲ روز در آون خلاء خشک شد [۴].

۲-۴- سنتز پتاسیم اتیل زانتات

۲،۵ گرم پتاسیم هیدروکسید در ۲۰ میلی لیتر اتانول حل شد تا محلول شفاف به دست آید، سپس ۱۰ میلی لیتر کربن دی سولفید تحت هم زدن به محلول اضافه شد و در دمای اتاق به مدت ۱۲ ساعت واکنش داده شد. محصول زرد رنگ با دی اتیل اتر شسته شد و در دمای ۴۰ درجه سیلیسیوس به مدت ۱ روز خشک شد [۸].

۲-۵- استخراج با سوکسوله و اسپکتروسکوپی FTIR

جداسازی و شناسایی پوسته و هسته‌ی نانوکپسولهای سنتز شده با سوکسوله انجام شد. ۰،۵ گرم از نانوکپسولها با استفاده از هاون خرد شد و در داخل یک انگشتانه با وزن مشخص قرار گرفت. استخراج روغن بزرک با استفاده از زایلن به عنوان حلال انجام گرفت. پس از ۳ ساعت استخراج در دمای ۱۴۵ درجه سیلیسیوس، انگشتانه از سوکسوله خارج شد و در دمای ۴۰ درجه سیلیسیوس به مدت ۲۴ ساعت خشک شد. برای شناسایی پوسته و هسته از IR استفاده شد. برای محاسبه‌ی مقدار روغن کپسوله شده از رابطه‌ی ۱ استفاده شد.

$$\text{Weight of linseed oil (\%)} = \frac{W_c + W_{ti}}{W_c} \times 100$$

رابطه ۱- محاسبه مقدار روغن محبوس در نانوکپسول‌ها

۲-۶- طراحی آزمایش با استفاده از تاگوچی

برای طراحی آزمایش‌های مختلف و همچنین ارزیابی کارایی پوشش‌های هیبریدی تهیه شده، طراحی ترکیبی ۲-۴ سطحه از تاگوچی مورد استفاده قرار گرفت. الگوی کلی L16 برای طراحی توسط نرم‌افزار پیشنهاد داده شد. فاکتورهای مورد مطالعه عبارتند از: درصد وزنی نانوکپسول، درصد وزنی ماده‌ی ضد خوردگی، نوع ماده‌ی ضد خوردگی و رنگ مورد استفاده. شکل نهایی آزمایش طراحی شده در جدول ۱ نشان داده شده‌اند.

جدول ۱- آزمایش‌های طراحی شده با استفاده از روش تاگوچی

Factors and their levels				
Sample	% wt capsule	% wt anti-corrosion agent	Paint type	Anti-corrosion agent type
Cu1	0	0	Epoxy	KXE
Cu 2	0	3	Epoxy	KXE
Cu 3	0	5	Polyurethane	BTA
Cu 4	0	10	Polyurethane	BTA
Cu 5	3	0	Epoxy	BTA
Cu 6	3	3	Epoxy	BTA
Cu 7	3	5	Polyurethane	KXE
Cu 8	3	10	Polyurethane	KXE
Cu 9	5	0	Polyurethane	KXE
Cu 10	5	3	Polyurethane	KXE
Cu 11	5	5	Epoxy	BTA
Cu 12	5	10	Epoxy	BTA
Cu 13	10	0	Polyurethane	BTA
Cu 14	10	3	Polyurethane	BTA
Cu 15	10	5	Epoxy	KXE
Cu 16	10	10	Epoxy	KXE

۲-۷- آماده سازی نمونه ها

رنگ اپوکسی و سخت کننده-ی آن با نسبت ۱:۳ و رنگ پلی یورتانی و سخت کننده-ی آن با نسبت ۱:۴ مخلوط شده و از زایلن به عنوان رقیق کننده استفاده شد. ۱۶ قطعه مسی با اندازه ۱×۱ به شکل مربع تهیه شد و یک طرف فیلمها و ۴ گوشه آن با استفاده از پلی استر پوشش داده شد تا عایق شده و بتوان خوردگی یکنواخت را مورد مطالعه قرار داد. فیلمها بر اساس آزمایش طراحی شده تاگوجی تهیه شدند. بدین صورت که افزودنی ها پس از پراکندگی کامل توسط پروب اولتراسونیک به رنگ اضافه شده و با قلمو بر روی فیلمها اعمال شد.

پس از خشک شدن کامل، خراشی X شکل با ضخامت تقریبی ۳۰ میکرومتر بر روی نمونه ها جهت شکسته شدن کپسولها و شروع ترمیم احتمالی ایجاد شد. سپس تمام نمونه ها در محلول ۳,۵ درصد وزنی نمک غوطه ور شدند تا بررسی های خوردگی بر روی آنها انجام شود. نمونه ها به مدت ۳۰ روز در این محیط خورنده نگهداری شده و در بازه های زمانی ۷ روزه مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج ارائه شده به عنوان مقاومت خوردگی در این مقاله مربوط به روز سی ام می باشد.

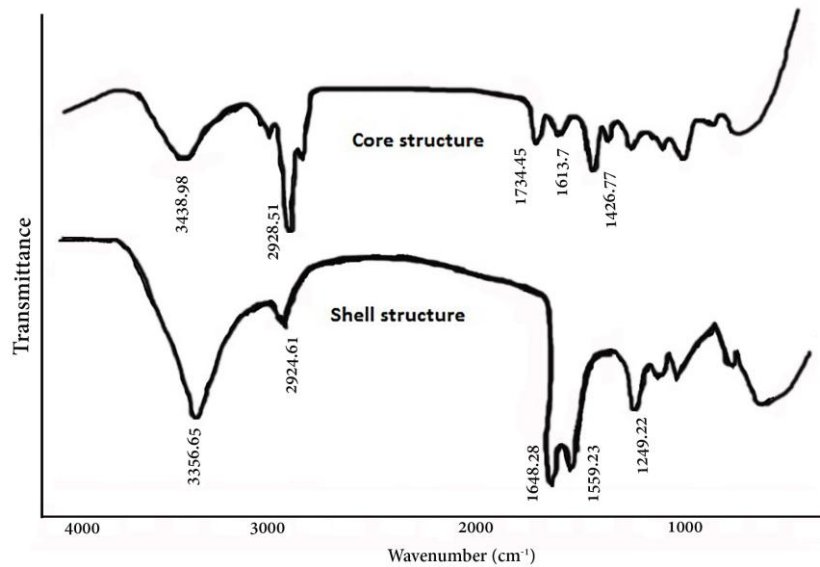
۲-۸- تست خوردگی

برای اندازه گیری مقدار مقاومت نمونه ها در برابر خوردگی از روش اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی استفاده شد. در این روش نمونه ها در محلول ۳,۵٪ وزنی آب نمک و در دمای ۲۵ درجه سلیسیوس، با استفاده از الکتروده Ag/AgCl به عنوان الکتروده مرجع، الکتروده پلاتینی به عنوان کمکی و فیلم مورد مطالعه به عنوان الکتروده کار در بازه‌ی فرکانسی بین ۱ تا ۱۰۰۰۰۰ هرتز با ولتاژ سینوسی ۱۰ میلی ولت اعمال شده مورد مطالعه قرار گرفتند.

۳- بحث و نتیجه گیری

۳-۱- کپسوله کردن

کپسوله شدن روغن بزرک با موفقیت انجام شد. نتایج FTIR نشان داده شده در شکل ۱ حاکی از همخوانی کامل اجزای تشکیل دهنده پوسته و هسته با طیف این مواد در مراجع مربوطه داشته و تشکیل پوسته و هسته را نشان می‌دهد [۴]. در پوسته جدا شده کپسولها، پیک های O-H, C-N, C-H, C=O, N-H نشان دهنده‌ی پلیمریزاسیون موفق اوره فرمالدهید است. پیک های O-H, C-H, C=O, C=C مربوط به هسته نیز متعلق به روغن بزرک بوده و کپسوله شدن موفق را اثبات می کند.



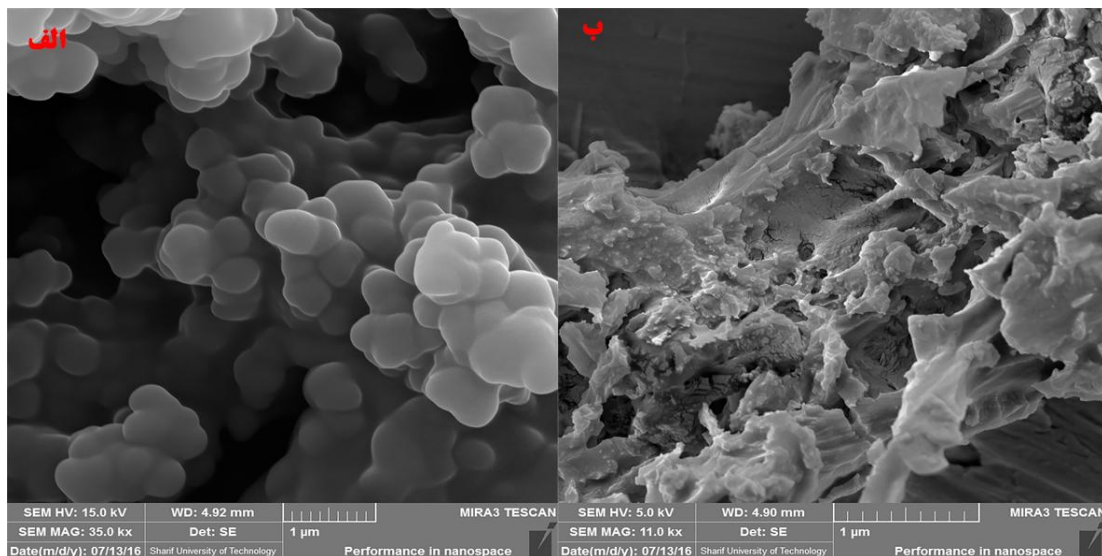
شکل ۱- طیف FTIR پوسته و هسته نانوکپسول‌های سنتز شده

۳-۲- مقدار روغن کپسوله شده

مقدار روغن بزرگ کپسوله شده محاسبه شده با رابطه ۱، پس از استخراج با سوکسوله ۵۹٫۵۲٪ می‌باشد.

۳-۳- مورفولوژی نانوکپسول‌های سنتز شده

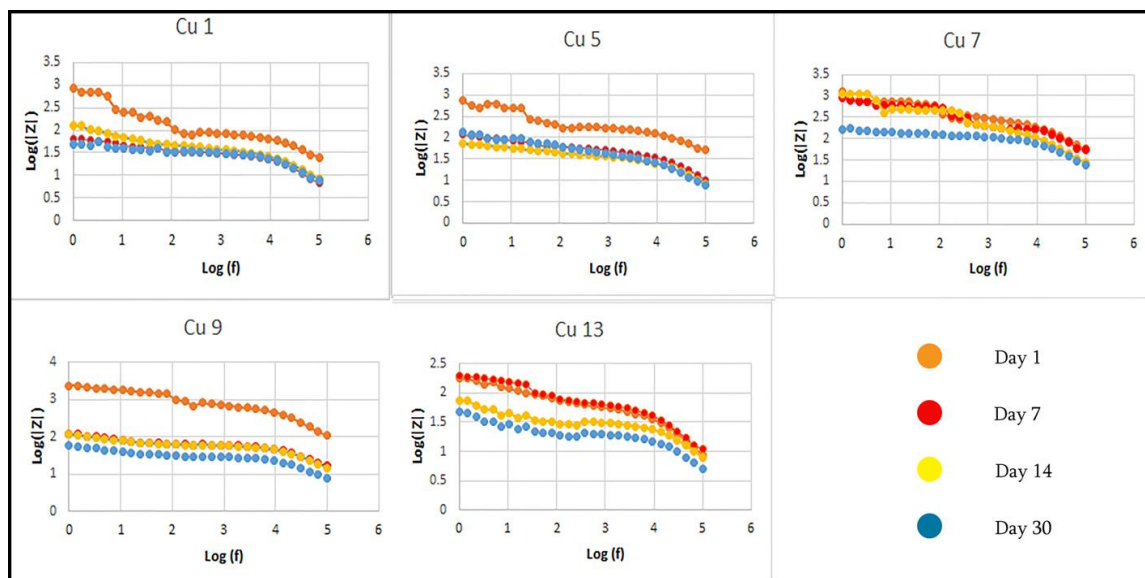
تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی در شکل ۲ نشان داده شده است. نانوکپسولها دارای شکل کروی و پوسته‌ی سخت هستند. شکل کروی کپسولها تایید کننده‌ی سطح تماس مناسب و اتصال کافی کپسول به ماتریس رنگ است. چسبندگی در بین کپسولها مشاهده می‌شود که به دلیل باقی ماندن مقداری روغن بزرگ بر روی کپسولها است. اندازه تقریبی کپسولها ما بین ۴۰۰ تا ۹۰۰ نانومتر می‌باشد. تصویر نانوکپسولهای شکسته شده نیز در شکل ۲ نشان داده شده‌اند. شکل کروی کپسولها از بین رفته و کاملاً تخریب شده‌اند.



شکل ۲- (الف) تصویر نانوکپسول (ب) تصویر SEM نانوکپسول خرد شده

۳-۴- اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی

نمودارهای رسم شده امپدانس برای نمونه های ۱، ۵، ۷، ۹ و ۱۳ در شکل ۳ نشان داده شده است. بر این اساس مشاهده شد که مقدار نانوکپسول و ماده‌ی ضد خوردگی بر روی مقاومت نمونه بسیار موثر است. مقدار بهینه‌ای برای مقادیر افزودنی وجود دارد که در برخی از پوشش‌ها باعث عملکرد مناسب می‌شود. در پوشش‌های حاوی مقادیر بالایی از کپسول‌ها، کاهش چسبندگی رنگ به سطح، کارایی را کاهش می‌دهد. بر اساس نتایج به دست آمده، نمونه ۷ بهترین پوشش هیبریدی تهیه شده است. با مقایسه مقدار امپدانس نمونه ۵ با نمونه ۱ در فرکانس ۱ هرتز می‌توان دریافت که پوشش هیبریدی تهیه شده نسبت به نمونه شاهد مقاومت بالاتری دارد. مقایسه نمودارهای امپدانس رسم شده برای نمونه‌های ۹ و ۱۳ نشان می‌دهد که، افزایش مقدار نانوکپسول افزوده شده به پوشش از ۵ به ۱۰٪ وزنی باعث کاهش شدید مقاومت پوشش شده است. دلیل این پدیده احتمالا کاهش چسبندگی پوشش به سطح مس و افزایش خوردگی می‌باشد که نتایج تست چسبندگی (شکل ۵) نیز تایید کننده‌ی این امر می‌باشد. بر اساس نتایج به دست آمده، نمونه‌های دارای پتاسیم اتیل زانتات به عنوان ماده‌ی ضد خوردگی، مقاومت بالاتری از خود نشان می‌دهند.

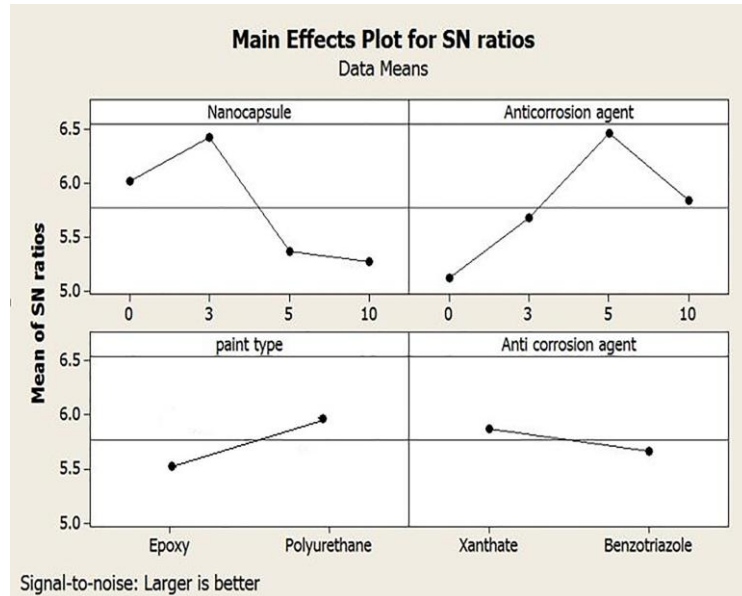


شکل ۳- نمودارهای امپدانس رسم شده

۳-۵- تجزیه و تحلیل نتایج

آنالیز نتایج امپدانس با مقادیر به دست آمده در فرکانس ۱ هرتز و با انتخاب حالت سیگنال به نویز بیشتر بهتر انجام شد و نتایج روز ۳۰ در شکل ۴ نشان داده شده است. بر این اساس مقدار ۳٪ وزنی نانوکپسول، ۵٪ وزنی ماده‌ی ضد خوردگی، رنگ پلی یورتان و پتاسیم اتیل زانتات بهینه ترین حالات برای تهیه پوشش هیبریدی می‌باشند. همانطور که از نمودارها نیز مشخص است، افزایش بیش از اندازه‌ی نانوکپسول نه تنها به عملکرد پوشش کمکی نکرده است، بلکه باعث کاهش مقاومت در برابر خوردگی نیز شده است که در مقدار ۱۰٪ وزنی از نانوکپسول، نمودار مربوطه به پایین‌ترین سطح رسیده است. در مورد مقدار

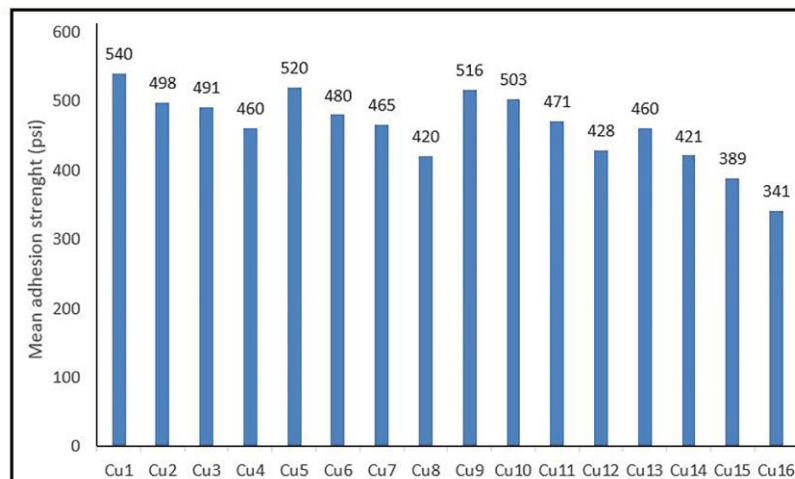
ماده‌ی ضد خوردگی نیز بر اساس نتایج به دست آمده مشهود است که مقادیر کمتر از ۰.۵٪ وزنی نتوانسته است تاثیر خود را در بهبود خاصیت ضد خوردگی پوشش نشان دهد، همینطور در مقادیر بالاتر از ۰.۵٪ وزنی نیز احتمالاً به دلیل کاهش بیش از حد چسبندگی پوشش به سطح، باعث تضعیف عملکرد پوشش‌ها شده است.



شکل ۴- آنالیز تاگوچی انجام شده از نتایج امیدانس در روز ۳۰

۳-۶- تست چسبندگی

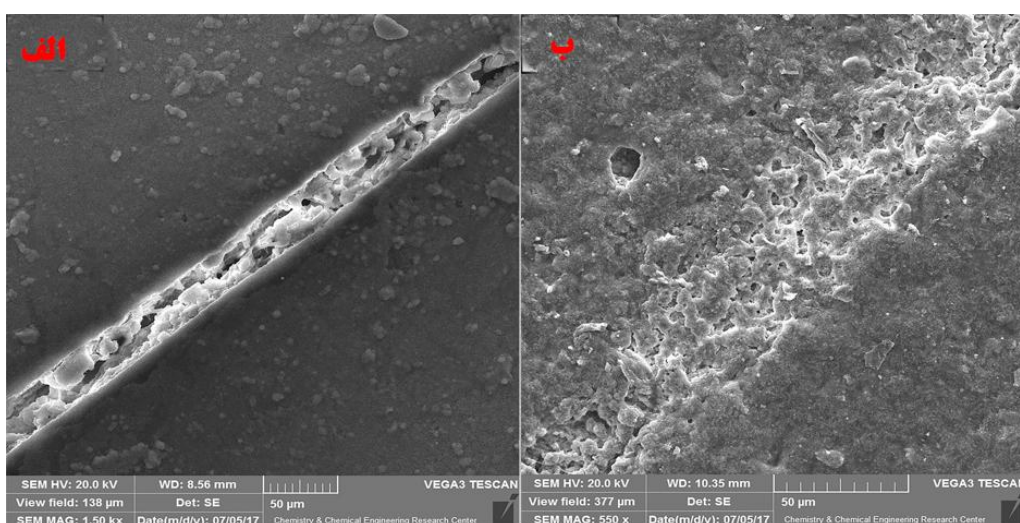
نتایج آزمایش انجام شده در شکل ۵ نشان داده شده است. واضح است که با افزایش مقدار مواد افزودنی به رنگ، چسبندگی آن به سطح فیلم کاهش یافته است و نتایج به دست آمده از امیدانس را تایید می کنند.



شکل ۵- تست چسبندگی (pull-off) پوشش‌های تهیه شده

۳-۷- تصاویر FESEM محل خراش نمونه‌ها

تصاویر FESEM مربوط به سطح نمونه‌ها از محل خراش ایجاد شده در شکل ۶ نشان داده شده است. همانطور که از تصاویر نیز مشخص است، در تصویر الف، مربوط به نمونه ۱ که در آن از نانوکپسول استفاده نشده است، محل خراش دچار باز شدگی است که مسیر را برای گونه‌های خوردنده‌ی موجود در محیط باز می‌کند و باعث ایجاد خوردگی خواهد شد. اما در تصویر ب که مربوط به نمونه‌ی ۷ بر اساس آنالیز تاگوچی می‌باشد، محل خراش به دلیل آزاد شدن و خشک شدن روغن بزرک در محیط، کاملاً پوشیده شده است و طبیعتاً خلل و فرج ایجاد شده در مسیر نفوذ گونه‌های خوردنده را کاملاً مسدود کرده است. در این دو نمونه‌ی منتخب، نقش وجود نانوکپسول‌های حاوی روغن بزرک و تکمیل فرآیند خودترمیمی کاملاً مشخص است.



شکل ۶- تصاویر FESEM مربوط به الف) نمونه ۱ و ب) نمونه ۷

۴- نتیجه گیری

در پژوهش حاضر، پوشش‌های خود ترمیم هیبریدی با استفاده از نانوکپسول‌های اوره-فرمالدهیدی بارگزاری شده با روغن و بزرک و عوامل ضد خوردگی و با استفاده از روش طراحی آزمایش تاگوچی طراحی و ساخته شد. بدین منظور از دو نوع پوشش صنعتی اپوکسی و پلی یورتانی به عنوان ماتریکس و پتاسیم‌اتیل‌زانتات و بنزوتری‌آزول به عنوان عوامل ضد خوردگی استفاده شد. تاثیر فاکتورهای مختلف مانند مقدار نانوکپسول افزوده شده، مقدار عوامل ضد خوردگی، نوع پوشش و نوع عامل ضد خوردگی بر روی عملکرد پوشش‌های تهیه شده مورد بررسی قرار گرفتند. نانوکپسول‌های سنتز شده با استفاده از تکنیک‌های FTIR و FESEM مورد بررسی قرار گرفتند. مقدار روغن بزرک کپسوله شده در داخل نانوکپسول‌ها نیز توسط استخراج با سوکسوله و حلال اندازه‌گیری شد. عملکرد پوشش‌ها در برابر خوردگی و بررسی فرآیند خودترمیمی به ترتیب با استفاده از تکنیک‌های EIS و FESEM مورد مطالعه قرار گرفتند. علاوه بر این، چسبندگی پوشش‌ها تهیه شده بر روی فیلم‌های مسی نیز با استفاده از آزمون pull-off بررسی شد. تجزیه و تحلیل نتایج به دست آمده از EIS با استفاده از روش تاگوچی انجام

شد. در نهایت پوشش تهیه شده با مقدار ۳٪ وزنی نانوکپسول، ۵٪ وزنی عامل ضد خوردگی، پتاسیم اتیل زانتات به عنوان عامل ضد خوردگی و پوشش پلی یورتانی (نمونه ۷) به عنوان بهترین پوشش هیبریدی انتخاب شد.

۵- مراجع

- [۱] بهپور، محسن؛ جعفری، یاسر؛ حاجیان پور، فرناز؛ رجبی جعفرآبادی، مهدی، مجله شیمی کاربردی، (۱۳۹۷).
- [2] A. Kumar, L.D. Stephenson and J.N. Murray, *Prog. org. coat*, **55** (2006) 244.
- [3] B. Blaiszik, S. Kramer, S.C. Olugebefola, J.S. Moore, N.R. Sottos and S.R. White, *Annu. Rev. Mater. Res*, **40** (2010) 179.
- [4] C. Suryanarayana, K. Rao and D. Kumar, *Prog. org. coat*, **63** (2008) 72.
- [5] P. Khan and V. Shanthi, *J. Environ. Chemi. Eng*, **3** (2015) 10.
- [6] T. Siva and S. Sathiyarayanan, *Prog. Org. Coat*, **82** 2015 57.
- [7] W. Yang and Y. Tarng, *J. mater. proc. tech*, **84** (1998) 122.
- [8] M. Scendo, *Corr. sci*, **47** (2005) 1738.