

بررسی رفتار گرمایی و خوردگی رزین اپوکسی پخت‌شده با پلی‌زانتون آمید و نانوذره‌های آهن عامل‌دار شده

قاسم راه پیمان

استادیار گروه شیمی، واحد لامرد، دانشگاه آزاد اسلامی، لامرد، ایران.

دریافت: اسفند ۹۹ بازنگری: فروردین ۱۴۰۰ پذیرش: فروردین ۱۴۰۰

doi 10.30495/JACR.2022.691484

20.1001.1.17359937.1401.16.1.6.8

چکیده

باتوجه به ویژگی‌های بسیار مناسب پلی‌زانتون‌ها، در این پژوهش، پخت، تخریب گرمایی و فعالیت ضدخوردگی رزین اپوکسی با پلی‌زانتون-آمید (PXAO) به‌عنوان عامل پخت و همچنین، ترکیب آن‌ها با نانوذره‌های آهن عامل‌دار شده با ملامین ($m\text{-Fe}_3\text{O}_4$) بررسی شد. سینتیک پخت این سامانه‌ها با روش گرماسنجی روشی تفاضلی (DSC) به طریقه دینامیک بررسی شد. عامل‌های سینتیکی مانند انرژی فعال‌سازی (E_a) و ثابت سرعت (K) با استفاده از روش‌های کیسینجر و ازوا-فلین-وال محاسبه شد. رفتار کاهش جرم (شامل دماهای کاهش جرم و E_a) و پایداری گرمایی با روش تجزیه وزن‌سنجی گرمایی (TGA) مشخص شد. نتیجه‌ها، انرژی فعال‌سازی و باقی‌مانده تخریب بالاتر را (از ۳۵ تا ۴۳٪) در 750°C در اتمسفر نیتروژن برای سامانه‌های با نانوذره‌ها در مقایسه با سامانه‌های بدون نانوذره عامل‌دار نشان داد. نتیجه‌های آزمایش‌های بسپارش پتانسیودینامیک برای ارزیابی عملکرد خوردگی فولاد زنگ‌نزن پوشش‌داده‌شده با رزین اپوکسی، نشان داد که پلی‌زانتون آمید مقاومت خوردگی رزین اپوکسی را افزایش می‌دهد. همچنین، افزایش نانوذره‌های آهن عامل‌دار شده به مخلوط پخت، به دلیل افزایش مسیر نفوذ آب و اکسیژن فعالیت پادخوردگی رزین اپوکسی را به میزان قابل توجهی بهبود می‌بخشد.

واژه‌های کلیدی: رزین اپوکسی، نانوذره‌های عامل‌دار، فعالیت پادخوردگی، سینتیک پخت، تخریب گرمایی

مقدمه

آن‌ها ایجاد یا تقویت کرده‌اند [۱ تا ۴]. رزین‌های اپوکسی پخت‌شده (به‌عنوان یکی از مهم‌ترین بسپارهای با کارایی بالا) به‌خاطر ویژگی بی‌همتایی که دارند به‌طور گسترده به‌عنوان پوشش و همچنین، در کاربردهای ساختمانی استفاده می‌شوند. رزین‌های اپوکسی مانند بیشتر بسپارها پایداری

در سال‌های اخیر پژوهشگران توجه بسیاری به بسپارهای با کارایی بالا (HPPS^1) داشته‌اند و با تغییر و یا اصلاح ساختار آن‌ها یک سری ویژگی‌های مناسب را در

پادخوردگی داشته باشند. پوشش‌های ساخته‌شده از نانوذره‌ها به‌طورمعمول ویژگی بهتری را نسبت به پوشش‌هایی با ضخامت یا ساختار میکرومتری از خود نشان می‌دهند. مقاومت به خوردگی برای پوشش‌های نانوجندسازه‌ای را می‌توان به افزایش مسیر نفوذ آب و اکسیژن برای عبور از پوشش و رسیدن به سطح فلزها نسبت داد [۱۳ و ۱۴]. پلی‌زانتون‌ها، بسپارهای با کارایی بالایی هستند که دست‌کم یک حلقه زانتون در هر واحد تکرارشونده خود داشته باشند. پلی‌زانتون‌ها در برابر حمله بیشتر حلال‌ها، مواد شیمیایی و پرتو فرابنفش مقاوم هستند و ویژگی فیزیکی و الکتریکی خوبی در دمای بالا از خود نشان می‌دهند [۱۵ تا ۱۷]. همچنین، مشتق‌های زانتون به‌عنوان عامل پخت ویژگی پادخوردگی مناسبی ایجاد می‌کنند [۱۴]. به همین دلیل، در این مطالعه برای دستیابی به پوششی با قابلیت فعالیت پادخوردگی مناسب که پایداری گرمایی بالایی نیز داشته باشد، رزین اپوکسی پخت‌شده با پلی‌زانتون آمید (PXA¹) در حضور و عدم حضور نانوذره‌های آهن عامل‌دارشده با ملامین بررسی شد. برای این منظور، ابتدا پلی‌زانتون آمید با بسپارش تراکمی ۲،۷-دی‌آمینوزانتون با اکتانوتیک اسید تهیه و تأثیر عامل پخت پلی‌زانتون آمید و نانوذره‌های مغناطیسی عامل‌دارشده با ملامین بر پایداری گرمایی و فعالیت پادخوردگی رزین پخت‌شده مورد ارزیابی قرار گرفت.

بخش تجربی

مواد و دستگاه‌ها

رزین اپوکسی استفاده‌شده در این پژوهش دی‌گلیسیدیل اتر بیس‌فنل A با اکی‌والان وزنی ۱۹۶ تا ۲۰۸ ساخت شرکت پتروشیمی خوزستان بود. سایر مواد شیمیایی از شرکت مرک خریداری با خلوص آزمایشگاهی و بدون خلص‌سازی اضافی استفاده شدند.

گرمایی کافی برای بسیاری از کاربردهای جدید به‌ویژه در مواردی که پایداری گرمایی بالایی لازم است را ندارند، بنابراین، از پایدارکننده‌های گرمایی برای بالا بردن کارایی و عمر مفید این رزین‌ها استفاده می‌شود.

تخریب بسپارها در هنگام ساخت و یا در زمان سرویس‌دهی قطعه‌های ساخته‌شده بارزترین پدیده ایست که منجر به تغییر ویژگی (شامل مکانیکی، فیزیکی و شیمیایی) بسپارهای متفاوت و در نتیجه موجب عدم کارایی بسپار می‌شود. تخریب عبارتست از هر گونه تغییر ناخواسته در ویژگی بسپار مانند ویژگی‌های مکانیکی، شیمیایی و فیزیکی که به‌طور معمول پس از قرار گرفتن بسپار در شرایط کاربردی رخ می‌دهد. از طرف دیگر بایستی توجه داشت که تخریب بسپارها ارتباط مستقیم با ساختار آن‌ها دارد [۵ تا ۷]. سرعت تخریب رزین اپوکسی به‌شدت بستگی به نوع رزین، عامل پخت، افزودنی و شرایط اکسایش و کاهش دارد. نتیجه‌های به‌دست آمده از تخریب گرمایی، برای تعیین عامل‌های فرایندی و شرایط کاری در کاربردهای صنعتی که باید از تخریب ماده جلوگیری شود، مورد استفاده قرار می‌گیرد. به عبارت دیگر، توانایی در مقابل تخریب گرمایی دلیلی بر بازدهی خوب بسپار است. ویژگی‌های سینتیکی رزین‌های ترموست یکی از مسائل پایه‌ای برای فهم بهتر ارتباط بین ساختار، ویژگی‌ها و فرایندپذیری، برای تولید و استفاده آن‌ها به‌عنوان چندسازه‌های با عملکرد بالا هستند [۸ و ۹]. استفاده از پوشش‌های آلی یکی از روش‌های رایج برای جلوگیری از خوردگی سازه‌های فلزی است [۱۰ تا ۱۲].

پوشش اپوکسی یکی از پرکاربردترین پوشش‌های آلی است که برای محافظت از سطح فولاد در برابر خوردگی استفاده می‌شود. دانشیته شبکه‌ای شدن و چسبندگی بالای اپوکسی، دلیل مقاومت بالای این پوشش‌ها در مقابل خوردگی است. پوشش‌های آلی به دلیل جلوگیری از نفوذ الکترولیت به سطح مشترک فلز و پوشش می‌توانند نقش

1. Poly(xanthone-amide) (PXA¹)

تهیه پوشش محافظ اپوکسی بر پایه پلی‌زانتون و نانوذره ملامین‌دار

در این پژوهش، رزین اپوکسی و عامل پخت پلی (زانتون-آمید) پودر شده با هم‌زدن قوی به مدت کافی (در حدود ۱۵ دقیقه) مخلوط شده تا به صورت یک مخلوط همگن چسبناک در آید. نمونه آماده شده بر بخش پائینی تیغه فولادی آماده شده، قرار گرفت و تیغه در آون برای پخت قرار داده شد.

برای تهیه پوشش نانوجندسازه‌ای مقدار ۰/۱ گرم رزین، ۰/۱۰۹ گرم عامل پخت پلی (زانتون-آمید) پودر شده و مقدار ۰/۰۲ گرم نانو ذره آهن ملامین‌دار (۱۰٪ وزن کل DGEBA و پلی (زانتون-آمید)) در دمای اتاق با هم‌زدن زیاد به مدت کافی (در حدود ۱۵ دقیقه) با هم مخلوط شد تا به یک مخلوط همگن چسبناک تبدیل شود. نمونه آماده شده را بر بخش پائینی تیغه فولاد زنگ‌نزن قرار داده و در آون قرار گرفت تا پخته شود.

نتیجه‌ها و بحث

شناسایی نانوذره‌های مغناطیسی عامل‌دار Fe_3O_4 نانوذره‌های مغناطیسی عامل‌دار Fe_3O_4 پس از تهیه با روش‌های طیف‌سنجی FTIR و پراش پرتو ایکس (XRD) شناسایی شدند. طیف FTIR این ترکیب نوار شاخص دو شاخه‌ای در 3400 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی متقارن و نامتقارن NH_2 آمینی و نوار شاخصی در 1500 تا 1600 cm^{-1} مربوط به $C=N$ ، را نشان می‌دهد (شکل ۱). الگوی XRD این ترکیب نیز ساختار بلوری مربوط به وجود نانوذره‌ها را نشان می‌دهد (شکل ۲).

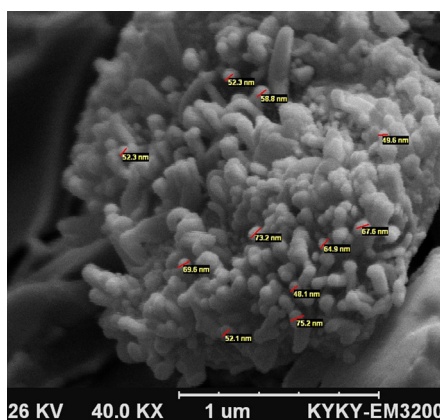
همه آزمایش‌های الکتروشیمیایی و خوردگی با یک دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات $\mu\text{Autolab3}$ ساخت کشور هلند مجهز به PGSTAT30 با نرم افزار NOVA1/5 که با یک کامپیوتر شخصی واپایش می‌شد، انجام شد. از یک سل الکتروشیمیایی سه الکترودی، شامل یک الکترود کالومل اشباع (SCE^1)، میله پلاتینی و تیغه فلزی از جنس کورتن B به ترتیب به عنوان الکترود مرجع، الکترود کمکی و الکترود کار استفاده شد. برای انجام ارزیابی‌های گرمایی از دستگاه DSC ساخت شرکت Mettler Toledo سوئیس و دستگاه TGA-50 ساخت شرکت شیماتسو ژاپن در گستره دمایی ۲۵ تا 750°C در محیط نیتروژن استفاده شد. طیف‌سنج FTIR ساخت شرکت BRUKER آلمان مدل TENSOR 27 برای شناسایی ساختار عامل پخت و نانوذره‌های به کار گرفته شد.

تهیه عامل پخت

پلی‌زانتون آمید برپایه مقاله چاپ شده پیشین ما [۱۸] از بسپارش تراکمی ۲،۷-دی‌آمینوزانتون و اکتانویک اسید تهیه و به عنوان عامل پخت استفاده شد.

تهیه نانوذره‌های مغناطیسی عامل‌دار Fe_3O_4

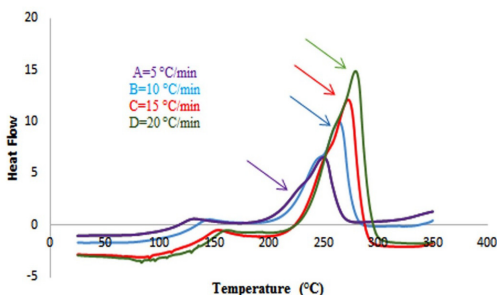
تهیه نانوذره‌های مغناطیسی آهن عامل‌دار شده با ملامین برپایه روشی که به تازگی ارائه شده است با اندکی تغییر انجام شد [۱۹]. در یک بالن ۵۰ میلی‌لیتری دو دهانه مجهز به مبرد و همزن مغناطیسی، ۰/۲ گرم (0.74% میلی‌مول) از $FeCl_3 \cdot H_2O$ و ۰/۵ گرم (1.7% میلی‌مول) سدیم سیترات در ۱۰ میلی‌لیتر اتیلن گلیکول حل شد. سپس ۶/۰ گرم از ملامین به محلول در حال هم‌خوردن افزوده شد. مخلوط واکنش به مدت ۶ ساعت در دمای 220°C نگاه داشته شد. پس از کامل شدن واکنش، فراورده جامد با صافی مغناطیسی جدا و چند بار با آب یون‌زدوده و اتانول خالص شسته شد. فراورده نهایی در آون خلأ در دمای 100°C به مدت ۶ ساعت خشک شد.



شکل ۳ تصویر SEM از DGEBA/PXAO/Fe₃O₄

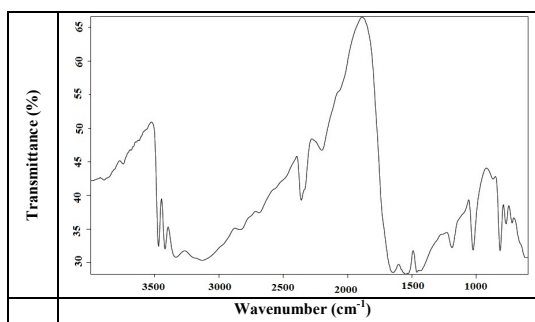
بحث کلی پیرامون پخت رزین اپوکسی

نمودارهای گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) رزین اپوکسی پخت شده با PXAO در سرعت های گرمادهی متفاوت در شکل ۴ نشان داده شده است.

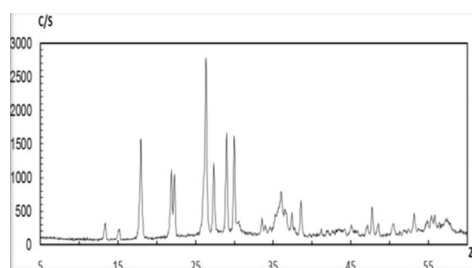


شکل ۴ نمودار DSC برای رزین اپوکسی پخت شده با PXAO در سرعت گرمادهی متفاوت

در مورد این نمودارهای گرمایی، دمای پخت از روی بخش میانی دماغه پیک های رسم شده به وسیله دستگاه معین شد. با بررسی دماهای پخت، مشخص شد که با افزایش سرعت گرمادهی، دمای پخت افزایش می یابد. در سرعت های گرمادهی بالا نمونه فرصت پخت کامل در دماهای پایین را پیدا نمی کند، بنابراین پخت، بیشتر در



شکل ۱ طیف FTIR نانوذره های مغناطیسی عامل دار Fe₃O₄



شکل ۲ الگوی XRD نانوذره های مغناطیسی عامل دار Fe₃O₄

ویژگی ظاهری رزین اپوکسی پخت شده با عامل پخت

برای تهیه این بسپارها، ابتدا رزین اپوکسی با عامل پخت مخلوط شد و به طور کامل به صورت همگن در آمد. برای بررسی تأثیر افزایش m-Fe₃O₄ بر سامانه DGEBA/PXAO، غلظت ۱۰٪ وزنی از Fe₃O₄ به غلظتی از رزین و عامل پخت که مورد نیاز است، افزوده شد و با هم زدن، در رزین اپوکسی مخلوط شد. سپس نمونه درون آون در شرایط پخت آهسته قرار گرفت تا فرایند پخت صورت گیرد. تصویر SEM (شکل ۳) ساختار نانومیله برای نانوذره ساز و همچنین، توزیع یکنواخت آن ها در بستر بسپاری را نشان می دهد.

تحلیل نمودارهای DSC در سرعت‌های گرمایش متفاوت پخت با PXAO و تأثیر حضور ۱۰٪ وزنی $m\text{-Fe}_3\text{O}_4$ به ترتیب در جدول‌های ۱ و ۲ داده شده است. مقایسه این دو جدول نشان می‌دهد دمای پخت رزین اپوکسی در حضور Fe_3O_4 عامل دارشده افزایش می‌یابد.

جدول ۱ داده‌های استخراج‌شده از نمودارهای DSC برای رزین اپوکسی پخت‌شده با PXAO در سرعت‌های گرمایی (β) متفاوت

β (°C/min)	T_p (K)	$(1/T_p) \times 10^3$ (K ⁻¹)	$\ln \beta$	$-\ln(\beta/T_p^2)$
۵	۵۲۵	۱٫۹۰	۱٫۶۱	۱۰٫۹۱
۱۰	۵۳۵	۱٫۸۷	۲٫۳۰	۱۰٫۲۶
۱۵	۵۴۴	۱٫۸۴	۲٫۷۰	۹٫۸۹
۲۰	۵۵۴	۱٫۸۰	۲٫۹۹	۹٫۶۳

جدول ۲ داده‌های استخراج‌شده از نمودارهای DSC برای رزین اپوکسی پخت‌شده با PXAO در حضور نانو ذره‌های آهن ملایم‌دارشده در سرعت‌های گرمایی (β) متفاوت

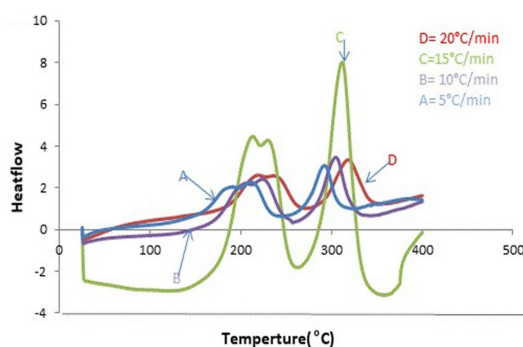
β (°C/min)	T_p (K)	$(1/T_p) \times 10^3$ (K ⁻¹)	$\ln \beta$	$-\ln(\beta/T_p^2)$
۵	۵۶۸	۱٫۷۶	۱٫۶۱	۱۱٫۰۷
۱۰	۵۸۱	۱٫۷۲	۲٫۳۰	۱۰٫۴۲
۱۵	۵۸۶	۱٫۷۰	۲٫۷۰	۱۰٫۰۳
۲۰	۵۹۳	۱٫۶۸	۲٫۹۹	۹٫۷۷

محاسبه انرژی فعال‌سازی، فرکانس برخورد و ثابت سرعت عامل‌های سینتیکی پخت مانند مقدار انرژی فعال‌سازی و عامل فرکانس با به‌کارگیری دماهای بیشینه پخت و معادله‌های کیسینجر و از او (معادله‌های ۱ و ۲) محاسبه شدند [۲۱ و ۲۲].

$$\ln(\beta/T_p^2) = \ln(AR/E_a) - E_a/RT \quad (1)$$

$$\ln(\beta) = \text{Const.} - 1.052E_a/RT_p \quad (2)$$

دماهای بالا اتفاق می‌افتد. برای بررسی تأثیر حضور $m\text{-Fe}_3\text{O}_4$ بر سینتیک پخت، مقدار ۱۰٪ وزنی از آن به نمونه افزوده و نمودارهای گرمایی با سرعت‌های گرمایی ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ °C/min به‌دست آمد. نمودارهای DSC رزین اپوکسی پخت‌شده با PXAO در حضور Fe_3O_4 در شکل ۵ نشان داده شده است.



شکل ۵ نمودار DSC برای رزین اپوکسی پخت‌شده با PXAO در Fe_3O_4 در سرعت‌های گرمایی متفاوت

مشاهده شد با افزایش ترکیب $m\text{-Fe}_3\text{O}_4$ به مخلوط DGEBA/PXAO دمای پخت بالاتر می‌رود. در حضور $m\text{-Fe}_3\text{O}_4$ ، چون Fe_3O_4 از یک طرف بین ذره‌های واکنش کننده فاصله ایجاد کرده و تعداد برخوردهای مؤثر افزایش می‌یابد و از طرف دیگر در دماهای پائین‌تر پخت را شروع می‌کند و ساختار ایجاد شده برخورد گروه‌های واکنش کننده را کند می‌کند، موجب افزایش چند درجه‌ای دمای پخت می‌شود. نمودارهای DSC رزین پخت‌شده با PXAO در حضور ۱۰٪ وزنی $m\text{-Fe}_3\text{O}_4$ دو پیک گرماده نشان می‌دهد، پیک در دمای پایین‌تر مربوط به واکنش پخت رزین اپوکسی با $m\text{-Fe}_3\text{O}_4$ و پیک بزرگتر به واکنش پخت رزین اپوکسی با عامل پخت PXAO نسبت داده می‌شود [۲۰] (با توجه به شکل ۴ که دمای پخت رزین اپوکسی با PXAO را حدود ۲۵۰ درجه نشان می‌دهد). داده‌های به‌دست‌آمده از تجزیه و

و افزایش انرژی فعال سازی می شود. در حضور نانوذره های عامل دار شده، به دلیل اینکه گروه آمینی نانوذره های عامل دار شده واکنش پخت را در دمای کمتری شروع می کنند و این واکنش موجب تشکیل مولکول های بزرگتر با تحرک کمتر می شود، در نتیجه موجب افزایش انرژی فعال سازی و کاهش سرعت واکنش می شود.

جدول ۳ مقدار عامل های سینتیکی به دست آمده از نتیجه های DSC برای رزین اپوکسی پخت شده

نمونه های پخت شده	E_a^* (kJ/mol)	E_a^{**} (kJ/mol)	A (s ⁻¹)	K^{***} (s ⁻¹)
DGEBA/PXAO	۱۰۸٫۵	۱۰۵٫۱	$۷۴٫۰۵ \times ۱۰^۹$	۰٫۷۵۸
DGEBA/PXAO/Fe ₃ O ₄	۱۴۹٫۶	۱۴۷٫۷	$۱۰۸٫۱ \times ۱۰^{۱۱}$	۰٫۰۹۹

*روش کیسینجر

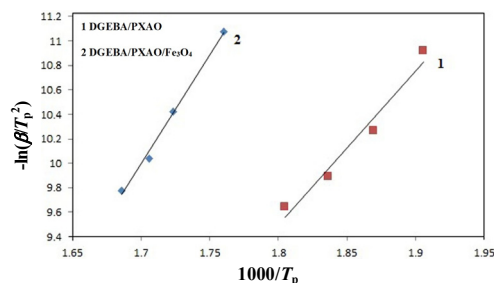
**روش ازاولا

***ثابت سرعت آرنیوس در ۵۵۰ C°

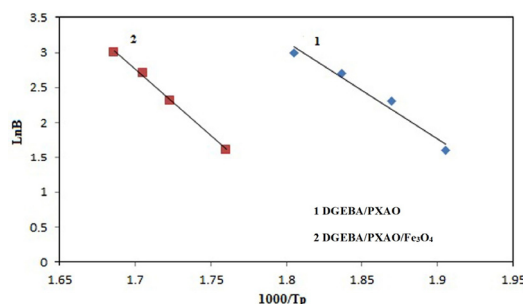
پایداری گرمایی بسپارهای ترموست به دست آمده

پخت رزین اپوکسی با عامل پخت PXAO در داخل یک آون با برنامه دمایی مشخص انجام شد. پس از سرد کردن نمونه تا دمای اتاق، در حدود ۱۱٫۵ میلی گرم از آن، با سرعت گرمادهی ۱۰°C/min از دمای ۳۰ تا ۷۵۰°C، در دستگاه TGA مورد بررسی قرار گرفت. سپس با افزودن مقدار ۱۰٪ وزنی از ترکیب نانوذره های آهن عامل دار به عامل پخت، با شرایط دمایی بالا، پخت صورت گرفت و نمونه با روش TGA بررسی شد. شکل ۸ نمودار TGA از نمونه پخت شده با PXAO در حضور و عدم حضور نانوذره ها را نشان می دهد. با توجه به نمودار به دست آمده، افزودن نانوذره ها موجب افزایش مقاومت گرمایی بسپار ترموست شده و دمای تخریب و باقی مانده کربنی، در حضور نانوذره ها در مقایسه با نبود حضور آن ها، افزایش یافته است.

در این معادله ها، β سرعت گرمادهی، T_p دمای پخت، E_a انرژی فعال سازی و A عامل فرکانس است. با رسم نمودار $-\ln(\beta/T_p^2)$ بر حسب $۱۰۰۰/T_p$ ، انرژی فعال سازی به روش کیسینجر محاسبه شد. شکل ۶ نمودار کیسینجر سامانه های پخت شده را نشان می دهد. نمودار $\ln\beta$ بر حسب $۱۰۰۰/T_p$ برای سامانه های مورد مطالعه، رسم شد که در شکل ۷ نشان داده شده است. در نتیجه مقدار انرژی فعال سازی از روش ازاولا محاسبه شد. حضور ترکیب m-Fe₃O₄ موجب افزایش انرژی فعال سازی شده است.



شکل ۶ نمودار کیسینجر برای سامانه پخت شده بدون نانوذره ها (۱) و در حضور نانوذره های آهن عامل دار شده (۲)



شکل ۷ نمودار ازاولا برای سامانه پخت شده بدون نانوذره ها (۱) و در حضور نانوذره های آهن عامل دار شده (۲)

می توان با معادله آرنیوس مقدار ثابت سرعت را نیز به دست آورد. داده های مربوط به سامانه های یاد شده در جدول ۳ آمده است. حضور m-Fe₃O₄ در فرایند پخت DGEBA/PXAO موجب افزایش فرکانس برخورد و کاهش سرعت واکنش پخت

نشریه پژوهش های کاربردی در شیمی (JARC)

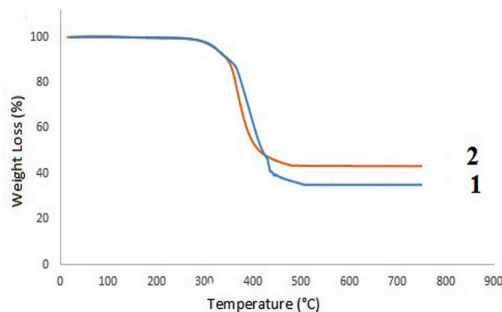
جدول ۴ داده‌های استخراج شده از نمودارهای TGA

درصد وزن باقی مانده بسیار در دمای ۷۵۰ °C	T_{max}^{***} (°C)	T_{10}^{**} (°C)	IDT^* (°C)	سامانه‌های پخت شده
۳۵	۳۷۸	۳۴۷	۳۱۰	DGEBA/PXAO
۴۳	۳۹۰	۳۵۲	۳۱۷	DGEBA/ PXAO/Fe ₃ O ₄

*دمایی که در آن کاهش وزن آغاز می‌شود.

**دمایی که در آن ۱۰٪ کاهش وزن رخ می‌دهد.

*** دمای بالاترین سرعت تخریب



شکل ۸ نمودار TGA نمونه پخت شده با PXAO بدون نانوذره‌ها (۱) و در حضور نانوذره‌های آهن عامل دار شده (۲)

هر دو سامانه، کاهش جرم یک مرحله‌ای دارند. دمای شروع تخریب و باقی مانده کربنی برای هر دو سامانه بالاست که نشان دهنده افزایش پایداری گرمایی در حضور عامل پخت پلی‌زانتون آمید است. دمای شروع تخریب و درصد کربن باقی مانده برای سامانه با $m\text{-Fe}_3\text{O}_4$ از سامانه بدون $m\text{-Fe}_3\text{O}_4$ بالاتر است. به بیان دیگر، $m\text{-Fe}_3\text{O}_4$ در سامانه پایداری گرمایی رزین اپوکسی پخت شده را افزایش داده است.

چگونگی محاسبه و دستیابی به عامل‌های سینتیکی

تحلیل سینتیکی داده‌های TGA با روش‌های هارویتز-متزگر و برویدو انجام شد، به این دلیل که در به‌کارگیری این روش‌ها، داشتن دانش اولیه در مورد سازوکار واکنش‌ها لازم نیست. با استفاده از دماهای استخراج شده از نمودارهای TGA و معادله‌های هارویتز-متزگر [۲۳] و برویدو [۲۴] مقدار انرژی فعال‌سازی برای همه سامانه‌ها محاسبه شد. انرژی فعال‌سازی تخریب گرمایی رزین اپوکسی پخت شده از روش هارویتز-متزگر برپایه معادله ۳ محاسبه شد.

$$\ln[\ln(1-a)^{-1}] = \frac{E_a \theta}{RT_{max}^2} \quad (3)$$

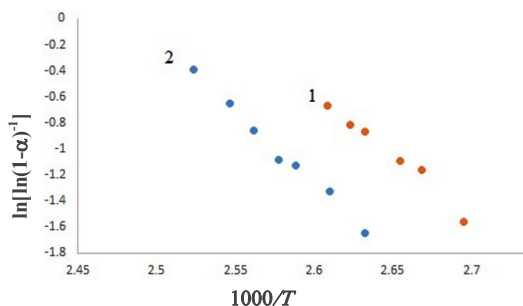
بررسی تخریب گرمایی رزین‌های اپوکسی پخت شده

تخریب بسیار زمینه بسیار مهم در علم و فناوری بسیار است، که از دو دهه گذشته به‌طور فزاینده‌ای مورد توجه قرار گرفته است. کسب داده‌های دقیق پیرامون سازوکارهای درگیر در تخریب بسیارها کمک می‌کند تا شرایط مناسب برای تولید، شکل‌دهی و بهره‌برداری از این مواد تعیین شود. افزون‌بر آن، داده‌ها در این زمینه کمک می‌کنند تا راه‌هایی برای طولانی‌تر کردن عمر مفید بسیارها پیدا شود. همه مواد بسیاری تهیه شده و طبیعی بدون استفاده از مواد افزودنی پایدارکننده و پرکننده غیرقابل استفاده هستند و در محیط‌های طبیعی با عوامل مخرب محیطی تخریب می‌شوند و عمر کوتاهی در حالت کاربردی و فرایندی دارند و در مدت کوتاهی ویژگی‌ها و کارایی و کیفیت خود را از دست می‌دهند و ویژگی دیگری پیدا می‌کنند.

بحث پیرامون نمودارهای گرمایی تهیه شده

پایداری گرمایی نسبی رزین‌های اپوکسی پخت شده با توجه به دمای شروع تخریب IDT، دمای بیشینه تخریب (T_{max}) و درصد کربن باقی مانده مقایسه می‌شود. داده‌های استخراج شده از نمودارهای TGA در جدول ۴ آورده شده است.

آهن عامل دار شده به نحو موثری پایداری گرمایی رزین اپوکسی پخت شده را افزایش می دهد.



شکل ۱۰ نمودار برویدو برای رزین اپوکسی پخت شده با PXAO بدون نانوذره ها (۱) و در حضور نانوذره های آهن (۲)

جدول ۵ انرژی فعال سازی تخریب برای سامانه های رزین اپوکسی پخت شده

عامل پخت	E_a^* (KJ/mol)	E_a^{**} (KJ/mol)
PXAO	۱۰۳٫۶	۸۲٫۲
PXAO/Fe ₃ O ₄	۱۱۵٫۱۱	۹۳٫۹

*روش هاروویتز-متزگر

**روش برویدو

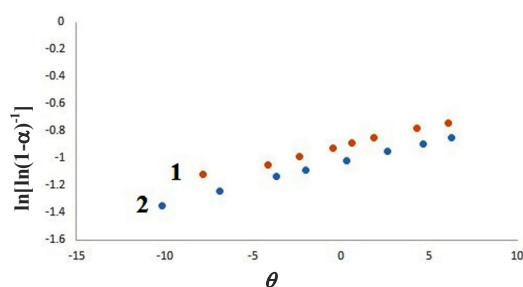
ارزیابی خوردگی فولاد زنگ نزن در محیط اسیدی

به طور گسترده برای کنترل فرایند خوردگی، پوشش های محافظ به کار گرفته می شود. پوشش های محافظ برای حفاظت از موادی که به طور طولانی در برابر محیط خورنده قرار می گیرند استفاده می شود. عملکرد اصلی یک پوشش محافظ، کاهش انجام واکنش هایی است که بین فلزها و محیط انجام می گیرد. پوشش باید یک سد محافظ برای بستر فلزی فراهم کند و هر ایرادی در پوشش می تواند نقطه ایجاد برای تخریب و خوردگی فلز شود. برای بررسی رفتار خوردگی نمونه فولاد در محیط HCl یک مولار، نمونه های فلزی، و تیغه فلزی با پوشش های اپوکسی بر پایه پلی (زانتون-آمید) و نانوذره آهن ملامین دار آماده و منحنی بسپارش آن ها در محلول HCl یک مولار ثبت شد.

سال شانزدهم، شماره ۱، بهار ۱۴۰۱

در معادله ۳، T_{max} دمای بیشینه کاهش جرم، θ تفاوت بین T و T_{max} و R ثابت گاز ایده آل است. همچنین، $a = \frac{W_0 - W}{W_0 - W_f}$ است که در آن،

W و W_f به ترتیب وزن نمونه پیش از تخریب، در زمان t و وزن نهایی پس از تخریب است. نمودار $\ln[\ln(1-a)^{-1}]$ بر حسب θ برای رزین اپوکسی پخت شده با PXAO در شکل ۹ داده شده است. شیب این نمودار برابر با E_a/RT_{max}^2 است و از شیب خط E_a محاسبه می شود.



شکل ۹ نمودار $\ln[\ln(1-a)^{-1}]$ بر حسب θ برای رزین اپوکسی پخت شده با PXAO بدون نانوذره ها (۱) و در حضور نانوذره های آهن عامل دار شده با ملامین (۲)

برای محاسبه انرژی فعال سازی از روش برویدو، معادله ۴ به کار گرفته شد.

$$\ln[\ln(1-a)^{-1}] = -\frac{E_a}{RT} \quad (4)$$

نمودار $\ln[\ln(1-a)^{-1}]$ بر حسب $1/T$ برای رزین اپوکسی پخت شده با PXAO در شکل ۱۰ نشان داده شده است.

انرژی فعال سازی برای دو سامانه محاسبه و در جدول ۵ داده شده است. برای سامانه با نانوذره های آهن عامل دار شده، درصد کرین باقی مانده و انرژی فعال سازی تخریب گرمایی محاسبه شده از هر دو روش بیشتر از سامانه بدون نانوذره است. این نتیجه به تأثیر نانوذره در جلوگیری از فرایندهای تخریب گرمایی نسبت داده می شود. به بیان دیگر، حضور نانوذره های

نشریه پژوهش های کاربردی در شیمی (JARC)

استرن-گری^۱ (معادله ۶) به چگالی جریان خوردگی (I_{corr}) تبدیل شود [۲۵].

$$I_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3(\beta_a + \beta_c)R_p} \quad (۶)$$

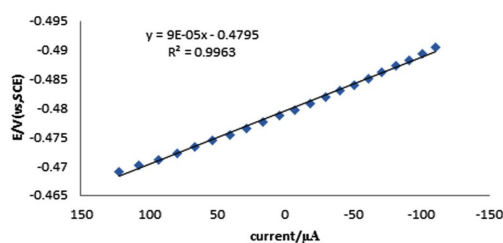
که در آن، β_a و β_c به ترتیب شیب‌های آندی و کاتدی نمودار تافل هستند. نسبت $\frac{\beta_a \beta_c}{2.3(\beta_a + \beta_c)R_p}$ به ثابت استرن-گری شناخته شده است. با معادله ۷ می‌توان سرعت خوردگی (C.R.) را بر حسب واحد میل در سال (mpy^2) محاسبه کرد [۲۶].

$$C.R. = 0.0129 \times \frac{M}{n} \times \frac{1}{\rho} \times i_{corr} \quad (۷)$$

که در آن، M وزن اتمی فلز است، ρ چگالی فولاد زنگ‌نزن که برابر 7.86 g.cm^{-3} و n ظرفیت فلز در هنگام خوردگی است که برای آهن برابر با ۲ است. شکل ۱۱ خط راستی با معادله $y = 9 \times 10^{-5}x - 0.479$ را نشان می‌دهد که شیب این خط R_p و برابر با $9 \times 10^{-5} \Omega.\text{cm}^2$ است. می‌توان با جایگزینی مقادیرهای مربوط در معادله‌های ۶ و ۷، مقدار چگالی جریان خوردگی و سرعت خوردگی را حساب کرد یا داده‌های مورد نیاز را از روی دستگاه خواند. شکل ۱۲ نمودارهای تافل نمونه فولادی با پوشش‌های اپوکسی برپایه پلی‌زانتون آمید و نانوذره آهن ملامین‌دار در محلول HCl یک مولار را نشان می‌دهند.

جدول ۶ داده‌های بسپارش پتانسیودینامیک، مقادیر سرعت خوردگی و بازده حفاظت را برای این آزمایش‌ها نشان می‌دهد. داده‌های این جدول با رسم منحنی بسپارش خطی به‌دست آمده‌اند. بازده حفاظت ($P_{EF}\%$) با معادله ۸ محاسبه شد.

شکل ۱۱ منحنی مقاومت بسپارش (فولاد کربنی بدون پوشش محافظ اپوکسی) در محلول اسید یک مولار برای یک ناحیه خطی در اطراف پتانسیل خوردگی را نشان می‌دهد. با به‌کارگیری نمودار تافل پتانسیل خوردگی (E_{corr}) فلز در HCl یک مولار برابر -0.479V و شیب‌های تافل آندی و کاتدی به ترتیب برابر 0.003 و 0.002 به‌دست آمد. همچنین، منحنی ۱۱ خط راستی با معادله $y = 9 \times 10^{-5}x - 0.479$ را نشان می‌دهد.



شکل ۱۱ منحنی مقاومت بسپارش خطی BCS در HCl یک مولار

هرگاه پدیده خوردگی افزون بر مقاومت انتقال بار تحت تأثیر فرایندهای دیگری هم باشد، بهتر است مقاومت نسبت به خوردگی یا به عبارت دیگر مقاومت بسپارش (R_p) محاسبه شود [۲۵]. مقاومت بسپارش از شیب منحنی بسپارش تافل (معادله ۵) محاسبه می‌شود. که در اینجا ΔE تغییر ولتاژ برای یک جریان اعمال شده (I_{app}) است.

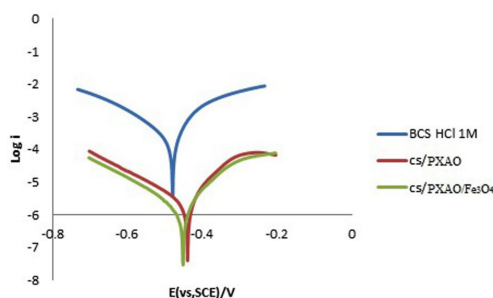
$$R_p = \left(\frac{\Delta E}{\Delta i} \right)_{\Delta E \rightarrow 0} \quad (۵)$$

در عمل برای به‌دست آوردن R_p منحنی بسپارش یا به عبارت دیگر منحنی تغییرهای پتانسیل نسبت به چگالی جریان برای یک گستره خطی اطراف پتانسیل خوردگی (E_{corr}) رسم می‌شود تا خط راستی به‌دست آید که شیب آن مقاومت بسپارش با واحد $\Omega.\text{cm}^2$ و عرض از مبدأ آن نیز پتانسیل خوردگی است. R_p نیز می‌تواند با استفاده از معادله

1. Stern-Geary equation

2. Mills per year

در این معادله I_{corr} و I_{corr}^0 به ترتیب چگالی‌های جریان خوردگی الکتروود برهنه و الکتروود با پوشش هستند [۲۶]. برای اطمینان از تکرارپذیری نتیجه‌ها در هر شرایط آزمایشی، اندازه‌گیری‌ها دست کم سه بار تکرار شده‌اند. همان‌طور که جدول ۶ نشان می‌دهد، درصد حفاظت برای پوشش محافظ اپوکسی دارای نانوذره آهن ملامین‌دار بیشتر از پوشش محافظ اپوکسی برپایه پلی‌زانتون و فولاد است. هر دو پوشش محافظ به‌طور کارآمدی خوردگی فولاد زنگ‌نزن را در محیط HCl یک مولار کاهش داده‌اند، ولی پوشش اپوکسی با نانوذره آهن ملامین‌دار، حفاظتی بیشتر از پوشش محافظ اپوکسی بدون حضور نانوذره‌ها فراهم می‌کند.



شکل ۱۲ نمودارهای تافل BCS و پوشش محافظ اپوکسی پخت‌شده با پلی‌زانتون آمید (PXAO) و نانوذره ملامین‌دار در HCl یک مولار

$$P_{EF} \% = \left(\frac{I_{corr}^0 - I_{corr}}{I_{corr}^0} \right) \times 100 \quad (8)$$

جدول ۶ نتیجه‌های محاسبه‌های خوردگی فولاد و پوشش محافظ اپوکسی برپایه پلی‌زانتون آمید و نانوذره آهن ملامین‌دار در محیط HCl یک مولار

سرعت خوردگی (mpy)	% P_{EF}	J_{corr} ($\mu A cm^{-2}$)	I_{corr} ($\mu A cm^{-2}$)	R_p ($\Omega.cm^2$)	β_c (v.dec ⁻¹)	β_a (v.dec ⁻¹)	E_{corr} (V vs, SCE)	نمونه
۱۴٫۷۲	-	۳۲۰	۴۱٫۰۰	۰٫۰۰۰۱	۰٫۰۲۴	۰٫۰۲۸	۰٫۴۷۹	Stainless steel
۱٫۵۱	۸۹٫۶	۲۳	۴٫۲۳	۰٫۰۰۸	۰٫۰۲۲	۰٫۰۲۵	-۰٫۴۳۸	DGEBA/ PXAO
۰٫۷۲	۹۵٫۰	۱۶	۱٫۹۷	۰٫۰۱۵	۰٫۰۳۰	۰٫۰۴۰	-۰٫۴۵۱	DGEBA/ PXAO/Fe ₃ O ₄

گرمایی رزین اپوکسی با PXAO و همچنین، تأثیر افزایش افزودنی Fe_3O_4 عامل‌دار شده بر عامل‌های پخت گرمایی این سامانه‌ها در سرعت‌های گرمادهی ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ °C/min با روش DSC بررسی شد. نتیجه‌های این بررسی نشان داد که نمودارهای DSC رزین اپوکسی با عامل پخت، یک پیک بیشینه دارند، در حالی که نمودارهای DSC رزین اپوکسی با عامل پخت در حضور ۱۰٪ وزنی از m- Fe_3O_4 دو پیک گرماده نشان می‌دهد. این موضوع ثابت می‌کند که عامل پخت و m- Fe_3O_4 به‌طور مستقل عمل می‌کنند، و افزودنی نانوذره آهن عامل‌دار به‌عنوان افزودنی واکنش‌پذیر عمل می‌کند. انرژی فعال‌سازی و فرکانس محاسبه‌شده از هر دو روش کیسینجر و از اوا برای سامانه با افزودنی m- Fe_3O_4

با توجه به شکل ۱۲ مشاهده می‌شود که منحنی مربوط به نمونه با نانوذره مغناطیسی عامل‌دار Fe_3O_4 نسبت به نمونه بدون حضور نانوذره با پتانسیل خوردگی (E_{corr}) مثبت‌تری است و پتانسیل خوردگی هر دو نمونه از پتانسیل گونه بدون پوشش (فولاد) مثبت‌تر است.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، برای تهیه رزین اپوکسی با کارایی بالا، با پایداری گرمایی و مقاومت خوردگی مناسب، از پلی‌زانتون - آمید به‌عنوان عامل پخت و نانوذره‌های آهن عامل‌دار شده با ملامین به‌عنوان افزودنی واکنش‌پذیر استفاده شد. پخت

محافظ اپوکسی برپایه پلی‌زانتون آمید و نانوذره آهن ملامین دار در محیط HCl یک مولار، نسبت به مخلوط بدون نانوذره دارای پتانسیل خوردگی (E_{corr}) مثبت‌تری است و پتانسیل خوردگی هر دو نمونه از پتانسیل گونه بدون پوشش (فولاد) مثبت‌تر است. این نتیجه‌ها محافظت کارآمد پوشش اپوکسی پخت شده با پلی (زانتون-آمید) برای فولاد را نشان می‌دهد. نتیجه‌های به‌دست آمده از بررسی رفتار گرمایی و خوردگی سامانه‌های پخت شده کارایی مناسب رزین اپوکسی را به‌عنوان یکی از مهم‌ترین بسپارهای با کارایی بالا در مواردی که به پایداری گرمایی بالایی نیاز است را نشان می‌دهد.

بالتر از سامانه بدون $m\text{-Fe}_3\text{O}_4$ به‌دست آمد. پایداری گرمایی و سینتیک تخریب گرمایی رزین اپوکسی پخت‌شده نیز با تجزیه وزن‌سنجی گرمایی بررسی شد. نتیجه‌های به‌دست آمده از نمودارهای TGA، نشان داد که رزین اپوکسی پخت‌شده با پلی‌زانتون آمید پایداری گرمایی بالایی دارد. بررسی سینتیک تخریب گرمایی نشان داد که نانوجند سازه‌ها حاوی Fe_3O_4 عامل‌دارشده با ملامین باقی‌مانده تخریب بالاتر (از ۳۵ به ۴۳٪) و انرژی فعال‌سازی تخریب بالاتری نسبت به سامانه بدون نانوذره دارد. همچنین، ارزیابی فعالیت پادخوردگی رزین اپوکسی پخت‌شده با پلی‌زانتون آمید، پایداری بسیار مناسب رزین پخت‌شده را نشان داد. با توجه به منحنی‌های تافل مربوط به خوردگی فولاد زنگ‌نزن، پوشش

مراجع

- [1] Lakouraj, M.M.; Rahpaima, G.; Mohseni, M.; Adv. Polym. Technol. 26, 234-244, 2015.
- [2] Gupta, G.; Birbilis, N.; Cook, A.B.; Khanna, A.S.; Corros. Sci. 67, 256-267, 2013.
- [3] Lakouraj, M.M.; Rahpaima, G.; Azimi, R.; Mater. Technol. 50, 471-478, 2016.
- [4] Vakili, H.; Ramezanzadeh, B.; Amini, R.; Corros. Sci. 94, 466-475, 2015.
- [5] Li, N.; Zhang, S.; Li, X.; Yu, L.; Zheng, L.; Colloid. Polym. Sci. 287, 103-108, 2009.
- [6] Chen, X.T.; Zhang, M.; Tang, X.D.; Chinese. J. Polym. Sci. 26, 793-797, 2008.
- [7] Mallakpour, S.; Kolahdoozan, M.; React. Funct. Polym. 68, 91-96, 2008.
- [8] Ibrahim, M.; Kannan, K.; Parangusan, H.; Eldeib, S.; Shehata, O.; Ismail, M.; Zarandah, R.; Sadasivuni, K.K.; Coatings. 10, 783-796, 2020.
- [9] Chhetri, S.; Samanta, P.; Murmu, N.C.; Kuila, T.; J. Compos. Sci. 3, 11-24, 2019.
- [10] Xu, B.; Gong, W.; Zhang, K.; Yang, W.; Liu, Y.; Yin, X.; J. Taiwan. Inst. Chem. Eng. 51, 193-200, 2015.
- [11] Rahman, O.; Ahmad, S.; RSC Adv. 4, 14936-14947, 2014.
- [12] Abdollahi, H.; Ershad-Langroudi, A.; Salimi, A.; Rahimi, A.; Ind. Eng. Chem. Res. 53, 10858-10869, 2014.
- [13] Liu, X.; Shao, Y.; Zhang, Y.; Meng, G.; Zhang, T.; Wang, F.; Corros. Sci. 90, 451-462, 2015.
- [14] Lakouraj, M.M.; Rahpaima, G.; Zare, E.N.; Chin J Polym Sci. 32, 1489-1499, 2014.
- [15] Darms, R.; United State Patent 3546167, 1970.
- [16] Patel, J.L.; Patel, H.S.; J. Macromol. Sci. Chem. 23(2), 285-294, 1986.
- [17] Colquhoun, H.M.; Lewis, D.F.; Williams, D.J.; Org. Lett. 3 (15), 2337-2340, 2001.
- [18] lakouraj, M.M.; Rahpaima, G.; Mohseni, M.; J. Mat. Sci. 48, 2520-2529, 2013.

- [19] Wang, L.; Li, J.; Jiang, Q.; Zhao, L.; Dalton. Trans. 41, 4544-4551, 2012.
- [20] Kissinger, H.E.; Anal. Chem. 29(11), 1702-1706, 1957.
- [21] Ozawa, T.; Polymer. 12(3), 150-158, 1971.
- [22] Horowitz H.H.; Metzger G.; Anal. Chem. 35, 1464-1468, 1963.
- [23] Broido A.; J. Polym. Sci. 7, 1761-1773, 1969.
- [24] Poursaee, A.; Cement. Conc. Res. 40, 1451-1458, 2010.
- [25] ASTM G102-89, "Annual Book of ASTM Standards", Vol.: 03.02, 7. West Conshohochen, PA: ASTM International, 2006.
- [26] Migahed, M.A.; Nassar, I.F.; Electrochim. Acta. 53, 2877-2882, 2008.

Thermal and corrosion behavior of epoxy resin cured by poly(xanthone-amide) with functionalized magnetic nanoparticles

Rahpaima Ghasem*

Assistance Prof. of Department of Chemistry, Lamerd Branch, Islamic Azad University, lamerd, Iran.

Abstract: Due to the desirable properties of poly xanthenes, the present research investigates curing, thermal degradation and anticorrosion behavior of epoxy resin with poly(xanthone-amide) (PXAO) as curing agent, with melamine-functionalized Fe_3O_4 (m- Fe_3O_4) nanoparticles. Curing kinetics of the systems were dynamically studied using differential scanning calorimetry (DSC). Kinetic parameters including activation energy (E_a) and rate constant (K) were calculated using Kissinger's method and Ozawa-Flynn-Wall equation. Mass reduction behavior (including mass reduction temperatures and E_a) and thermal stability were characterized using thermogravimetric analysis (TGA). The results indicated higher activation energy and residual degradation (from 35% to 43%) at 750 °C in nitrogen atmosphere in the systems containing nanoparticles, as compared to the systems without the m- Fe_3O_4 nanoparticles. Results of potentiodynamic polarization tests used to evaluate corrosion performance of the resin epoxy-coated stainless steel, showed that the PXAO had improved the anticorrosion activity of epoxy resin. Moreover, introduction of the m- Fe_3O_4 nanoparticles to the curing mixture significantly increased anticorrosion behavior of the epoxy resin by enhancing the paths through which water and oxygen could diffuse.

Keywords: epoxy resin, functionalized nanoparticles, anticorrosion activity, curing kinetics, thermal stability.