

Preparation and Properties of Anticorrosive Electroactive Castor Oil-Based Polyurethane Coatings

Reza Gharibi^{1*} and Hamid Yeganeh²

1. Department of Chemistry, Kharazmi University, P.O. Box: 15719-14911, Tehran, Iran

2. Department of Polyurethane and Advanced Materials, Faculty of Polymer Science, Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14975-112, Tehran, Iran

Received: 16 January 2017, accepted: 20 June 2017

ABSTRACT

An electroactive polyurethane coating was prepared through ring opening reaction of epoxy-terminated castor oil-based polyurethane prepolymers with an appropriate amount of an amine-terminated aniline trimer oligomer (AT). A non-electroactive polyurethane coating was prepared by replacing AT with 1,6-hexamethylene diamine (HDA) as a curing agent. The chemical structure of prepared coatings was fully characterized by a conventional spectroscopic method and their physicochemical properties including chemical resistance, hardness and adhesion strength were also evaluated. The electroactivity behavior of the prepared coatings was confirmed by cyclic voltammetry technique. The corrosion protection properties of electroactive and non-electroactive coatings (MS) were both measured by Tafel polarization technique and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). According to the Tafel result, a considerable reduction in corrosion current (I_{corr}) and a more positive shift in corrosion potential (E_{corr}) were detected for electroactive polyurethane-coated MS in comparison to those for bare and as well as non-electroactive polyurethane-coated MS. The EIS result indicated higher pore resistance (R_p) and consequently higher corrosion protection for electroactive coating in comparison to non-electroactive polyurethane-coated MS. The higher chemical resistance, hardness, and adhesion strength were recorded for electroactive polyurethane coating. Based on recorded data, it was revealed that the prepared electroactive polyurethane coatings not only could prevent the intrusion of corrosion species onto the metal surface like a hydrophobic polymer coating, but also could enhance corrosion protection efficiency through redox reactions of their oligoaniline moieties with the metal surface.

Keywords:

electroactive,
anticorrosive,
polyurethane,
castor oil,
aniline trimer

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: r.gharibi@khu.ac.ir

Please cite this article using:

Gharibi R. and Yeganeh H., Anticorrosive Electroactive Castor Oil-Based Polyurethane Coatings: Preparation and Properties, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **30**, 337-349, 2017.

تهیه و بررسی خواص ضد خوردگی پوشش‌های پلی‌یورتانی الکتروفعال بر پایه روغن کرچک

رضا قریبی^{۱*}، حمید یگانه^۲

۱- تهران، دانشگاه خوارزمی، دانشکده شیمی، صندوق پستی ۱۴۹۱۱-۱۵۷۱۹

۲- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده علوم، گروه پلی‌یورتان، الیاف و مواد ویژه،

صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

دریافت: ۱۳۹۵/۱۰/۲۷، پذیرش: ۱۳۹۶/۳/۳۰

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال سی‌ام، شماره ۴،

صفحه ۳۳۷-۳۴۹، ۱۳۹۶

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2017.1507

چکیده

در مطالعه حاضر، پوشش پلی‌یورتانی الکتروفعال از واکنش پلیمر شدن افزایشی حلقه‌گشای پیش‌پلیمر یورتانی با گروه‌های انتهای اپوکسی بر پایه روغن کرچک با آنیلین تریمر (AT) تهیه شد. همچنین، نوع غیرالکتروفعال این پوشش نیز از واکنش مشابه و با جایگزینی AT با ۱،۶-هگزان دی‌آمین (HDA) سنتز شد. ساختار پوشش‌های تهیه شده با روش‌های طیف‌سنجی، شناسایی شد. همچنین، خواص فیزیکی شامل مقدار سختی، مقاومت شیمیایی و مقدار چسبندگی آن‌ها بررسی شد. خواص الکتروفعالی پوشش‌ها با روش ولت‌سنجی چرخه‌ای مطالعه شد. مقاومت خوردگی ورقه‌های فولاد نرم پوشش‌یافته با پوشش‌های پلی‌یورتانی الکتروفعال و غیرالکتروفعال با استفاده از روش‌های قطبش تافل و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی ارزیابی شد. براساس نتایج آزمون تافل، جریان خوردگی (I_{corr}) کمتر و پتانسیل خوردگی (E_{corr}) بسیار بیشتری برای فولاد پوشش‌یافته با پلی‌یورتان الکتروفعال نسبت به پوشش‌های غیرالکتروفعال و فولاد بی‌پوشش مشاهده شد. نتایج امپدانس الکتروشیمیایی، مقاومت حفره (R_p) بسیار بیشتری را برای پوشش الکتروفعال در مقایسه با نمونه غیرالکتروفعال نشان داد که تأییدکننده مقاومت خوردگی بیشتر پوشش الکتروفعال است. مقدار استحکام چسبندگی و مقاومت شیمیایی به مراتب بیشتری برای پوشش‌های الکتروفعال نسبت به نمونه غیرالکتروفعال مشاهده شد. براساس نتایج و مشاهدات ثبت شده، مشخص شد، پوشش‌های پلی‌یورتانی الکتروفعال تهیه شده، نه تنها همانند پوشش پلیمری آب‌گریز از رسیدن عوامل خوردنده به سطح فلز تا حد مناسبی ممانعت کردند، بلکه به واسطه وجود گونه‌های الکتروفعال آنیلینی و با مداخله در فرایند الکتروشیمیایی، باعث مقاومت افزایش یافته در برابر خوردگی سطح فلز شده است.

واژه‌های کلیدی

الکتروفعال،
ضد خوردگی،
پلی‌یورتان،
روغن کرچک،
آنیلین تریمر

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

r.gharibi@khu.ac.ir

مقدمه

از بزرگ‌ترین و در عین حال قدیمی‌ترین مشکلاتی که امروزه صنایع با آن مواجه است، پدیده خوردگی فلزات است که سالانه خسارت‌های مالی و جانی فراوانی را بر جامعه تحمیل می‌کند. راهکارهای متفاوت و متنوعی برای کنترل و جلوگیری از خوردگی فلزات وجود دارد. از میان روش‌های مختلف برای کنترل خوردگی فلزات، استفاده از پوشش‌های محافظ برپایه پلیمرهای آلی مؤثرتر و مقرون به صرفه‌تر است که امکان اعمال آن‌ها به شکل یک یا چندلایه وجود دارد [۱، ۲]. در واقع، این پوشش‌ها سرعت واکنش خوردگی را با کاهش سرعت دسترسی عناصر اصلی لازم برای شروع فرایند خوردگی، مانند آب، اکسیژن و یون هیدروژن به سطح مشترک فلز و پوشش کاهش داده و در عین حال باعث افزایش مقاومت در برابر حرکت یون در سطح مشترک فلز و پوشش می‌شوند. از انواع مختلف پوشش‌های پلیمری برپایه پلی‌یورتان، رزین‌های اپوکسی، رزین‌های آلکیدی و پلی‌ایمیدی بدین منظور استفاده می‌شود [۳، ۴].

از نقاط ضعف روش محافظتی مزبور این است که پوشش‌های پلیمری در واقع کاملاً نفوذناپذیر نیستند. بنابراین پس از مدتی، عوامل خوردنده چون آب و اکسیژن از پوشش‌های پلیمری عبور و با تماس با سطح فلز باعث شروع واکنش‌های خوردگی می‌شوند [۵]. برای حل این مشکل، استفاده از روش‌های ترکیبی مانند اضافه کردن انواع رنگ‌دانه‌ها و افزودنی‌های ضد خوردگی در بستر پلیمرها مورد توجه قرار گرفته است. این افزودنی‌ها می‌توانند صرفاً با افزایش قابلیت سدگری، مسیر دسترسی عوامل شیمیایی دخیل در پدیده خوردگی را دشوار سازند یا از راه واکنش‌های شیمیایی با سطح فلز و ایجاد لایه پایدار اکسیدی سرعت خوردگی زیرآیند فلزی را کاهش دهند [۶]. بدین منظور، در دهه‌های گذشته از پوشش‌های دارای مشتقات فلزهای واسطه مثل کروم (VI) به‌طور گسترده استفاده شده است. اما، با توجه به خطرهای زیست‌محیطی و سمیت زیاد این ترکیبات، استفاده از آن‌ها با مشکلات و موانعی همراه بوده و تلاش‌های زیادی انجام شده تا جایگزین مناسبی برای آن‌ها معرفی شود [۷]. استفاده از پلیمرهای رسانای الکتریکی آلی به‌عنوان نسل جدیدی از ترکیبات ممانعت‌کننده خوردگی به‌طور گسترده مورد توجه قرار گرفته است که قابلیت انجام واکنش‌های الکتروشیمیایی با سطح فلز و ایجاد لایه اکسیدی پایدار را در سطح مشترک بین پوشش پلیمری و سطح فلز دارند [۸، ۹]. متأسفانه، با توجه به عدم امکان فراورش ساده این دسته از پلیمرها که به دلیل انحلال‌پذیری کم در حلال‌های متداول و قابل ذوب نبودن آن‌هاست، مشکلات عدیده‌ای در استفاده از این ترکیبات مؤثر در پوشش‌های آلی وجود دارد. ساخت آمیزه‌ها، کامپوزیت‌ها و کوپلیمرهای پلیمرهای

رسانا و الکتروفعال با پلیمرهای فراورش‌پذیر مرسوم، از جمله روش‌های موفق برای رفع این معضل بوده است [۱۰-۱۲]. گفتنی است، انتخاب ماهیت و نوع اجزای این سامانه‌های چندجزئی باید به گونه‌ای باشد که پوشش نهایی افزون بر حفظ خواص الکتروفعال بودن، خواص فیزیکی مکانیکی قابل قبولی نیز داشته باشد. از میان پلیمرهای رسانا به‌عنوان جزء الکتروفعال، پلی‌آنیلین به دلیل پایداری خوب در برابر اکسیژن، داشتن رسانایی الکتریکی زیاد، ارزان بودن و روش سنتز آسان، توجه زیادی را به‌خود جلب کرده است [۱۳]. از میان پلیمرهای معمول برای محافظت سطح فلزات نیز، از پلی‌یورتان براساس ویژگی‌های ساختاری منحصر به فردی مانند انعطاف‌پذیری ایده‌آل، مقاومت سایشی زیاد، مقاومت خوب در برابر حلال‌ها و آب، مقاومت جوی مناسب و قابلیت چسبندگی بسیار خوب به سطح فلزات، به‌طور گسترده به‌عنوان پوشش‌های ضد خوردگی استفاده شده است [۱۴].

با توجه به دو موضوع پیش‌گفته، برای بهره‌برداری از خواص ضد خوردگی پلی‌آنیلین و برطرف کردن مشکلات انحلال‌ناپذیری و فرایندپذیری ضعیف آن، استفاده از اولیگومر آنیلینی آنیلین تریمر مدنظر قرار گرفت که دارای الکتروفعالیتی شبیه به پلی‌آنیلین و انحلال‌پذیری مناسب در حلال‌های مرسوم آلی است. همچنین، با توجه به نگرانی‌های زیست‌محیطی و توجه به امکان استفاده از منابع تجدیدپذیر به‌عنوان مواد اولیه برای ساخت پلیمرها امکان تهیه پلی‌یورتان با استفاده از روغن کرچک در دستور کار قرار گرفت. برای دستیابی به اهداف بیان شده، ابتدا پیش‌پلیمرهای یورتانی با گروه انتهایی اپوکسی برپایه روغن کرچک (EPUC) سنتز شد. سپس، اولیگومر آنیلینی با گروه انتهایی آمینی یعنی آنیلین تریمر (AT) تهیه شد. در ادامه، با انجام واکنش حلقه‌گشای گروه‌های آمینی آزاد AT با گروه‌های اپوکسی EPUC، پوشش‌های پلیمری شبکه‌ای شده در سطح فولاد نرم تهیه شد. تمام محصولات سنتز شده در این مطالعه با روش‌های متداول طیف‌سنجی شناسایی شدند و آزمون‌های لازم برای بررسی خواص فیزیکی و مکانیکی پوشش‌های تهیه شده و قابلیت ضد خوردگی آن‌ها انجام شد. در نهایت، رفتار ضد خوردگی این پوشش‌ها با انواع غیرالکتروفعال مشابه که فاقد گروه‌های AT بود، مقایسه شد تا اهمیت وجود گروه‌های الکتروفعال نمایان‌تر شود.

تجربی

مواد

روغن کرچک با عدد هیدروکسی $157/4 \text{ mg}_{\text{KOH}}/\text{g}$ ، پیش از استفاده

(EIS) بررسی شد. نمودارهای تافل با استفاده از روبش پتانسیل از ۲۵۰ mV کمتر تا ۲۵۰ mV بیش از پتانسیل خوردگی با سرعت روبش ۵ mV/min انجام شد. جریان خوردگی با برون‌یابی نمودارهای تافل از بخش‌های کاتدی و آندی حول پتانسیل خوردگی به دست آمد. اندازه‌گیری امپدانس الکتروشیمیایی در گستره بسامد ۱۰۰۰۰۰ Hz تا ۰/۰۱ Hz با استفاده از ولتاژ متناوب در پتانسیل مدار باز انجام شد.

اندازه‌گیری پارامترهای فیزیکی پوشش‌های تهیه شده

اندازه‌گیری محتوای ژل

برای اندازه‌گیری محتوای ژل که معیاری از کارایی شبکه‌ای شدن است، از سامانه سوکسله ساخت ایران استفاده شد، بدین ترتیب که ابتدا نمونه‌های بریده شده با ابعاد ۱×۱ cm توزین و به مدت ۱۶ h با حلال تتراهیدروفوران تحت فرایند سوکسله قرار گرفتند. سپس، نمونه‌ها کاملاً خشک و دوباره توزین شدند و طبق معادله (۱) محتوای ژل هر نمونه محاسبه شد:

$$\% \text{Gel} = \left[1 - \frac{m_o - m_t}{m_o} \right] \quad (1)$$

در این معادله، m_o جرم اولیه نمونه و m_t جرم نهایی نمونه است. برای اندازه‌گیری درصد ایزوسیانات پیش‌پلیمرهای یورتانی تهیه شده در پایان مرحله اول واکنش از روش بیان شده در استاندارد ASTM D 2572 استفاده شد. اکی‌والان اپوکسی عبارت از وزن رزین برحسب گرم است که دارای یک اکی‌والان گرم اپوکسی باشد. برای سنجش اکی‌والان اپوکسی، از روش تیتراژ در مجاورت پتاسیم یدید استفاده شد [۱۵].

از دستگاه سختی سنج پاندولی مدل ۳۰۳۴ ساخت شرکت Elcometer، انگلستان برای اندازه‌گیری مقدار سختی سطح پوشش‌های پلی‌یورتانی ساخته شده، استفاده شد. دستگاه چسبندگی مدل ۵۲۵ ساخت شرکت Erichsen Testing Equipment آمریکا، برای اندازه‌گیری استحکام چسبندگی پوشش‌های ساخته شده به سطوح فولاد نرم به کار گرفته شد. آزمون طبق استاندارد ASTM D 4541 انجام شد. برای هر نمونه، چهار مرتبه اندازه‌گیری و میانگین آن‌ها گزارش شد. آزمون مقاومت حلالی پوشش‌های تهیه شده براساس استاندارد ASTM D 5402-93 انجام شد. برای بررسی مقاومت حلالی پوشش‌های تهیه شده از زیرآیندی استفاده شد که حداقل به اندازه ۱۵ mm از سطح آن پوشش یافته بود. مقدار مقاومت در برابر حلال معادل تعداد دفعات رفت و برگشتی با کشیدن پنبه آغشته شده با حلال MEK روی فلز پوشش مشخص شد. این آزمون برای هر نمونه سه مرتبه انجام و میانگین

به مدت ۲۴ h درون گرم‌خانه خلأ در دمای ۷۰°C قرار گرفت تا آبگیری شود. ایزوفورون دی‌ایزوسیانات (IPDI) با تقطیر در خلأ خالص‌سازی شد. ۳،۲- اپوکسی-۱-پروپانول (گلیسیدول)، آنیلین، ۴،۱-دی‌آمینوبنزن، ۶،۱-هگزامتیلن دی‌آمین (HDA) و آمونیوم پرسولفات همه با درجه خلوص آزمایشگاهی، از شرکت Merck خریداری و بدون تغییر استفاده شدند. حلال تتراهیدروفوران با تقطیر تحت فلز سدیم عاری از رطوبت شد. برای حصول اطمینان از خشک‌بودن گاز نیتروژن، پیش از ورود آن به محیط واکنش، این گاز از دو لوله U شکل دارای الک مولکولی ۴Å و سیلیکاژل عبور داده شد. ورق فولاد نرم و سایر مواد به کار گرفته شده در بخش‌های مختلف این پژوهش بدون خالص‌سازی ویژه‌ای استفاده شدند.

دستگاه‌ها و روش‌ها

برای بررسی طیف‌های FTIR نمونه‌ها از طیف‌سنج مدل Bruker-IFS48 ساخت آلمان در محدوده $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ استفاده شد. روش نمونه‌سازی بدین ترتیب بود، مقدار کمی از نمونه رزین ساخته شده که به حالت مایع گرانرو بود روی قرص KBr پخش شد. سپس، قرص داخل دستگاه قرار گرفته و طیف آن ثبت می‌شود. در فیلم‌های پلیمری با استفاده از روش آسیاب کردن تکه‌های بسیار ریز از نمونه فیلم سنتزی درون نیتروژن مایع تهیه و از مخلوط کردن آن با پودر KBr قرص نمونه تهیه شد.

برای بررسی فعالیت الکتروشیمیایی و الکتروفعلال بودن فیلم‌های دارای AT از روش ولت‌سنجی چرخه‌ای با استفاده از دستگاه پتانسیوستات-گالوانوستات مدل PGSTAT30 ساخت سویس استفاده شد. برای انجام آزمون ولت‌سنجی چرخه‌ای، ابتدا فیلم‌های نازکی از نمونه‌های مدنظر برای آزمون روی سطح الکتروپلاتینی به‌عنوان الکتروود کار تهیه شد. سپس، با استفاده از سامانه سه‌الکتروودی شامل الکتروود پلاتینی پوشش‌یافته با نمونه فیلم به‌عنوان الکتروود کار به مساحت 1 cm^2 ، الکتروود پلاتین به‌عنوان الکتروود کمکی و الکتروود (نمک KCl) Ag/AgCl به‌عنوان الکتروود مرجع، روش ولت‌سنجی چرخه‌ای با اعمال پتانسیل بین ۰ V تا ۱ V نسبت به Ag/AgCl و با سرعت روبش ۵۰ mV/s در مجاورت الکتروولیت حامل کلریدریک اسید با غلظت ۰/۱ مولار انجام شد. برای اندازه‌گیری پارامترهای مربوط به مقاومت خوردگی پوشش‌های الکتروفعلال تهیه شده روی نمونه‌های فولاد نرم، از دستگاه پتانسیوستات-گالوانوستات مدل PGSTAT30 استفاده شد. رفتار خوردگی پوشش‌های الکتروفعلال تهیه شده روی نمونه‌های فولاد نرم (mild steel, MS) با استفاده از نمودارهای قطبش تافل و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

جدول ۱- انواع فرمول‌بندی‌های به‌کار رفته برای پوشش‌های تهیه شده.

| محتوای ژل (%) | HDA (g) | AT (g) | EPUC (g) | نمونه‌ها |
|---------------|---------|--------|----------|----------|
| ۹۸/۲±۱/۲ | - | ۰/۶۰ | ۵ | EAPU |
| ۹۸/۵±۰/۸ | ۰/۲۵ | - | ۵ | NEPU |

شدند و درصد جامد محلول در مقدار ۵۰٪ وزنی تنظیم شد. مرحله حباب‌گیری محلول با اعمال خلأ روی آن انجام شد. سپس، محلول حاصل روی سطح فولاد با فیلم‌کش اعمال شد. برای انجام فرایند پخت، ابتدا نمونه‌ها به مدت ۸ h درون گرم‌خانه با دمای ۸۰°C قرار داده شد. سپس، با افزایش دما تا ۱۲۰°C به مدت ۴ h مرحله پس‌پخت انجام شد. گفتنی است، ورقه‌های MS پیش از پوشش‌دهی تحت فرایندی شامل شست‌وشو با استون برای چربی‌زدایی، غوطه‌وری در محلول سدیم هیدروکسید ۰/۱ N به مدت ۲ h برای حذف لایه آلومینیم اکسید و شست‌وشو با محلول هیدروکلریک اسید ۰/۱ N برای ختنی‌سازی اصلاح شد.

برای بررسی استحکام چسبندگی، سختی و بررسی خواص ضد خوردگی نمونه‌ها شامل روش قطبش تافل و EIS، پوشش آن‌ها با ضخامت حدود ۶۰ μm روی سطوح فولاد نرم تهیه شد. بدین منظور، محلول واکنش با استفاده از فیلم‌کش با ضخامت ۲۰۰ μm روی سطوح مدنظر پخش شد. نمونه پوشش‌های پلی‌یورتان غیرالکتروفعال (NEPU) نیز از واکنش EPUC و ۶،۱-هگزامتیلن دی‌آمین (HDA) براساس مقادیر درج شده در **جدول ۱** و طی روش مشابه بیان شده تهیه شد.

نتایج و بحث

سنتز و شناسایی پیش‌پلیمرهای پلی‌یورتانی با گروه‌های انتهایی اپوکسی بر پایه روغن کرچک (EPUC)

برای داشتن پوشش‌های ضد خوردگی مؤثر، استفاده از ساختارهای دوجزئی متشکل از پلی‌یورتان‌ها و اولیگومر آنیلینی مدنظر قرار گرفت. در این سامانه جزء پلی‌یورتانی مسئول ایجاد خواص پوشش‌دهی و اثر سدگری در برابر نفوذ عوامل خورنده بود. جزء الکتروفعال AT قابلیت انجام واکنش‌های اکسایش-کاهش با سطح فلز و ایجاد لایه اکسید فلزی پایدار را در سطح مشترک پوشش و فلز دارد. برای ساخت چنین سامانه دوگانه‌ای، استفاده از اولیگومر آنیلینی

آن‌ها به‌عنوان مقاومت حلالی پوشش گزارش شد. در بررسی مقاومت شیمیایی پوشش تهیه شده، تعداد دفعات رفت و برگشتی با پنبه آغشته به حلال MEK تا زمانی شمارش شد که پوشش در اثر تماس با حلال دچار ترک‌خوردگی، خراش یا کنده‌شدن از سطح شود.

تهیه پیش‌پلیمرهای یورتانی با انتهای اپوکسی بر پایه روغن کرچک (EPUC)

برای تهیه پیش‌پلیمرهای یورتانی، در راکتور شیشه‌ای ۲۵۰ mL مجهز به همزن مکانیکی، ورودی و خروجی گاز نیتروژن، قیف چکاننده، چگالنده و حمام روغن، ۱۸/۷ g از IPDI و ۳۰ mL تتراهیدروفوران خشک اضافه شد. دمای راکتور به ۵۰°C رسانده شده و سپس با در نظر گرفتن نسبت سه برابر گروه‌های ایزوسیانات به گروه‌های هیدروکسیل، ۲۰ g روغن کرچک به‌کمک قیف چکاننده به‌آرامی طی ۳۰ min به راکتور اضافه شد.

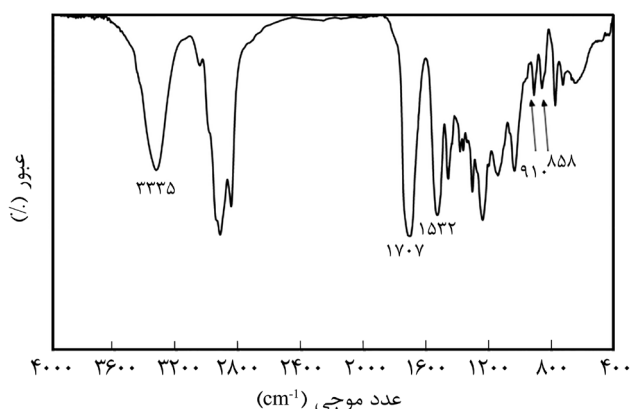
حین همزدن، دما به‌آرامی به ۷۰°C رسیده و واکنش تا رسیدن به مقدار نظری درصد ایزوسیانات ادامه یافت که از روش تیتراژ کردن با استفاده از دی‌بوتیل آمین اندازه‌گیری شد. در این مرحله، مخلوط راکتور که حاوی پیش‌پلیمر یورتانی مختوم به گروه‌های ایزوسیانات بود، تا دمای ۴۰°C سرد شد. سپس، با قیف چکاننده، مقدار ۶/۱۵ g گلیسیدول قطره‌قطره طی ۳۰ min به راکتور اضافه شد و دوباره دما به‌آرامی افزایش یافت و در دمای ۷۵°C ثابت شد. واکنش به مدت ۱۲ h در این شرایط ادامه یافت. در نهایت، ۱ mL اتانول خالص به راکتور اضافه و پس از ۱۵ min، از مخلوط واکنش طیف FTIR گرفته شد. نبود پیک گروه ایزوسیانات در ناحیه 2250 cm^{-1} به معنی اتمام واکنش بود. رزین به‌دست آمده به‌ظرف مناسبی انتقال داده شده و در یخچال نگه‌داری شد.

تهیه آنیلین تریمر

اولیگومر آنیلین تریمر (AT) براساس روش Wie و همکاران تهیه شد [۱۶]. به‌طور خلاصه AT از جفت‌شدن اکسایشی ۴،۱-دی‌آمینوبنزن با ۲-اکی‌والان آنیلین با استفاده از آمونیوم پرسولفات به‌عنوان اکسند ساز سنتز شد.

تهیه پوشش‌های پلی‌یورتانی الکتروفعال و غیرالکتروفعال بر سطح ورق‌های فولاد نرم

پوشش‌های پلی‌یورتانی الکتروفعال (EAPU) از واکنش پیش‌پلیمر یورتانی با گروه انتهایی اپوکسی (EPUC) و اولیگومر الکتروفعال AT تهیه شدند. بدین منظور، ابتدا مقادیر مشخصی از EPUC و AT با رعایت نسبت اپوکسی به NH برابر ۱ به ۱/۳ در تتراهیدروفوران حل



شکل ۱- طیف FTIR پیش‌پلیمر یورتانی با گروه‌های انتهایی اپوکسی EPUC.

که اکثراً پیوندهای هیدروژنی دارند، پیک قوی در 1707 cm^{-1} نشان می‌دهند. پیک ظاهر شده در 1532 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه C-N است که با ارتعاش خمشی خارج‌صفحه‌ای گروه N-H یورتانی ترکیب شده است. همچنین، ارتعاش کششی C-O استری پیک را در 1239 cm^{-1} نشان می‌دهد. پیک‌های دو قلو مربوط به گروه اپوکسی در نواحی 858 cm^{-1} و 910 cm^{-1} ظاهر شده است. همچنین، ارزیابی کمی تشکیل پیش‌پلیمر یورتانی با گروه‌های انتهایی اپوکسی با اندازه‌گیری مقدار گروه اپوکسی این پیش‌پلیمرها انجام شد. مقایسه نتایج حاصل از اندازه‌گیری مقدار اپوکسی با مقدار اپوکسی نظری حاکی از قابل قبول بودن مقدار اپوکسی در پیش‌پلیمرها برای سنتز پوشش‌های پلی‌یورتانی است.

برای وارد کردن ویژگی الکتروفعلال بودن و استفاده از خواص ضد خوردگی پلی‌آنیلین، تهیه اولیگومرهای آنیلین تریمر با گروه عاملی انتهایی آمینی در دستور کار قرار گرفت. اولیگومرهای محلول، رسانا و الکتروفعلال AT براساس واکنش‌های طرح ۱ تهیه شدند. بدین منظور، AT از واکنش جفت‌شدن اکسایشی ۱، ۴-فنیلن دی‌آمین با ۲ اکی‌والان آنیلین در مجاورت کاتالیزور آمونیوم پرسولفات براساس روش Wie و همکاران تهیه و شناسایی شد [۱۶].

پوشش‌های ضد خوردگی الکتروفعلال و غیرالکتروفعلال به ترتیب از واکنش EPUC با AT یا عامل پخت دی‌آمین آلیفاتیک HDA تهیه شد (طرح ۲). برای بررسی مقدار پخت پوشش‌های تهیه شده، محتوای ژل آن‌ها اندازه‌گیری شد که نتایج در جدول ۱ آمده است. محتوای ژل بیش از ۹۵٪ حاکی از پخت مناسب این پوشش‌ها و تشکیل شبکه پلیمری است.

پوشش‌های پخت شده با استفاده از طیف‌سنجی FITR بررسی شدند. شکل ۲ طیف FITR مربوط به پوشش پلی‌یورتانی NEPU و EPUC را نشان می‌دهد. پهن‌شدگی پیک در ناحیه 3385 cm^{-1}

با گروه‌های انتهایی آمینی یعنی آنیلین تریمر و مشتق با گروه‌های انتهایی اپوکسی از پیش‌پلیمر یورتانی در نظر گرفته شد. این مشتق ویژه از پیش‌پلیمر یورتانی نه تنها قابلیت القای ویژگی‌های پلی‌یورتانی به سامانه نهایی را داشته، بلکه سهولت پخت رزین‌های اپوکسی را نیز دارد. وجود هم‌زمان گروه‌های اپوکسی و یورتان و مزایای بهره‌گیری از ویژگی این سامانه پخت برای تهیه پوشش در کارهای پیشین یگانه و همکاران بیان شده است [۱۷، ۱۸]. در ضمن، برای ایجاد آب‌گریزی بیشتر در سامانه پلی‌یورتانی که روی بهبود خوردگی در شرایط محیطی مؤثر است، از روغن کرچک به عنوان ماده طبیعی تجدیدپذیر در ساخت جزء اپوکسی یورتانی استفاده شد [۱۹]. براساس طرح کلی واکنش ارائه شده در شکل ۱، از واکنش ۱ اکی‌والان از CO با ۳ اکی‌والان ایزوفرون دی‌ایزوسیانات (IPDI) پیش‌پلیمر یورتانی با گروه‌های انتهایی NCO تهیه شد. این واکنش با سنجش محتوای NCO محصول کنترل شده و زمانی که مقدار NCO به مقدار نظری حدود ۱۲٪ رسید، ۳ اکی‌والان گلیسیدول به مخلوط واکنش اضافه شد. واکنش تا مصرف کامل گروه‌های NCO ادامه یافت که همراه با حذف پیک این گروه (2250 cm^{-1}) در طیف FTIR بود. در جدول ۲ مقادیر استفاده شده از مواد اولیه مصرف شده برای سنتز پیش‌پلیمر یورتانی آمده است.

برای شناسایی EPUC تهیه شده از روش طیف‌سنجی FTIR استفاده شد. در شکل ۱ طیف FTIR پیش‌پلیمرهای یورتانی با گروه‌های انتهایی اپوکسی نشان داده شده است. حذف کامل پیک مربوط به گروه ایزوسیاناتی در ناحیه 2270 cm^{-1} به دلیل واکنش گلیسیدول با پیش‌پلیمر یورتانی با گروه‌های انتهایی ایزوسیاناتی و نیز مشاهده پیک‌های مربوط به گروه اپوکسی نشان‌دهنده تبدیل کامل پیش‌پلیمر یورتانی با گروه‌های انتهایی ایزوسیاناتی به پیش‌پلیمر یورتانی با گروه‌های انتهایی اپوکسی است. همان‌طور که در طیف FTIR در شکل ۱ نشان داده شده است، پیک پهن در 3335 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوند N-H است که اکثراً پیوندهای هیدروژنی دارند. ترکیب کربونیل یورتانی (-NH-CO-O) و گروه کربونیل استری (CO-O)

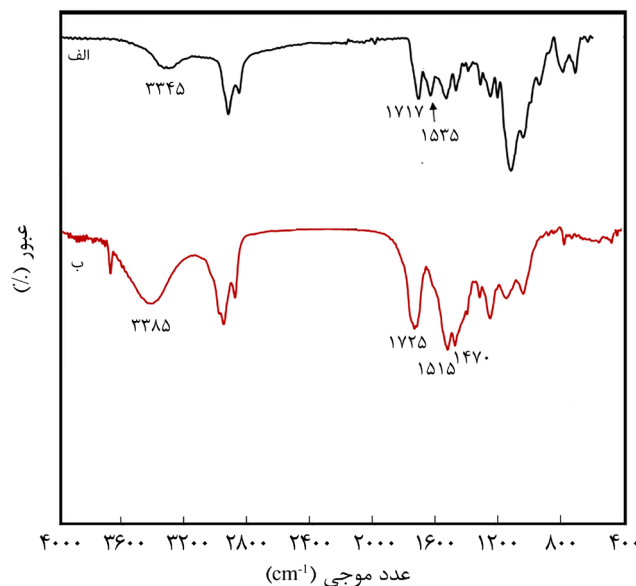
جدول ۲- مقادیر استفاده شده از مواد اولیه برای سنتز پیش‌پلیمرهای یورتانی با گروه‌های انتهایی اپوکسی.

| پیش‌پلیمر | روغن کرچک (g) | IPDI (g) | گلیسیدول (g) | عدد اپوکسی (mol/kg) | |
|-----------|---------------|----------|--------------|---------------------|------|
| | | | | تجربی | نظری |
| EPUC | ۲۰ | ۱۸/۷ | ۶/۲ | ۱/۳ | ۲ |

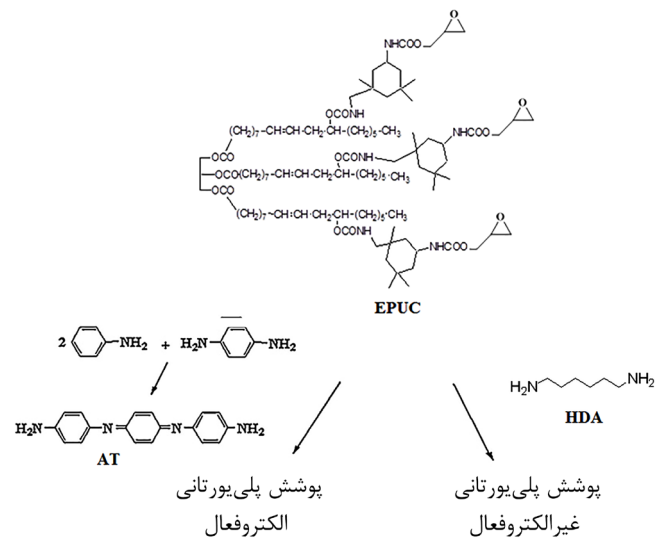
افزایش شدت آن بر اثر انجام واکنش پخت و بازشدن حلقه اپوکسی و تشکیل گروه‌های هیدروکسیل است. همچنین، حذف پیک‌های دوقلو مربوط به گروه اپوکسی در نواحی ۸۵۸ و 910 cm^{-1} تأییدکننده انجام واکنش پخت است. همچنین، برای نمونه الکتروفعال پیک‌های ارتعاش کششی مربوط به حلقه‌های بنزوئیدی اولیگومر AT در 1470 cm^{-1} و ارتعاش کینوئیدی به دلیل هم‌پوشانی با ارتعاش کششی گروه C-N و ارتعاش خمشی خارج صفحه‌ای گروه N-H یورتانی به شکل پیک پهن در حدود 1515 cm^{-1} در طیف FTIR مربوط ظاهر شدند. تغییرات مشاهده شده در پیک‌های FTIR و نیز مقدار محتوای ژل حدود ۹۷٪ برای هر دو نمونه الکتروفعال و غیرالکتروفعال تأییدکننده انجام واکنش پخت مناسب و واردشدن اولیگومرهای الکتروفعال AT به درون ساختار شبکه پلیمری تهیه شده است.

بررسی خواص فیزیکی پوشش‌های تهیه شده

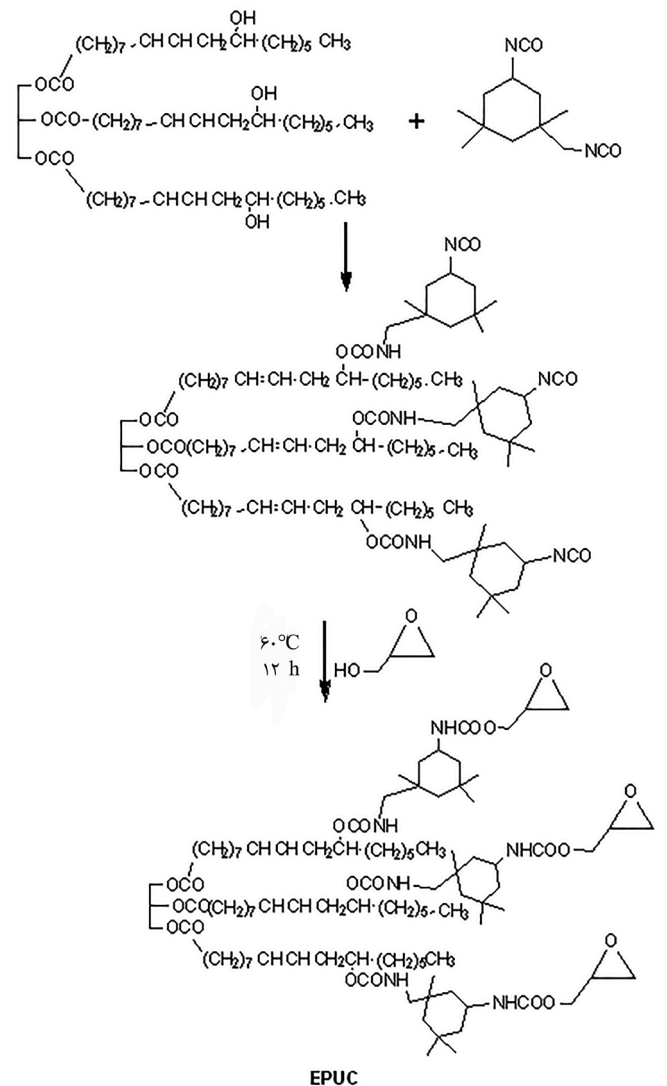
مقدار سختی پوشش‌های تهیه شده روی سطح فلز با روش سختی‌سنجی پاندولی مطابق با استاندارد ISO 1522 و مقدار مقاومت حلالی پوشش‌ها مطابق استاندارد ASTM D 4752 ارزیابی شد (جدول ۳). مقدار سختی و مقاومت حلالی پوشش‌های تهیه شده، قابل مقایسه با انواع پوشش‌های پلی‌یورتانی تهیه شده که در مراجع گزارش شده، است [۲۰، ۲۱]. پوشش‌های تهیه شده با عامل پخت AT (EAPU) سختی بیشتری نسبت به پوشش‌های برپایه عامل پخت دی‌آمینو آلیفاتیک HDA داشتند. در پوشش‌های الکتروفعال تهیه شده



شکل ۲- طیف FTIR پوشش: (الف) غیرالکتروفعال NEPU و (ب) الکتروفعال EAPU.



طرح ۱- تهیه پوشش‌های پلی‌یورتانی الکتروفعال و غیرالکتروفعال.

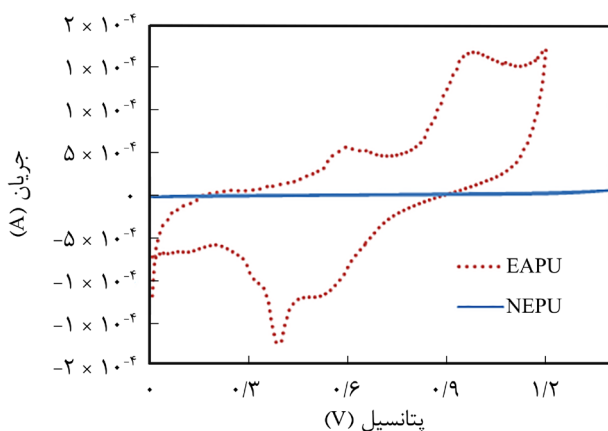


طرح ۲- مسیر سنتز پیش‌پلیمرهای یورتانی با انتهای اپوکسی (EPU).

چسبندگی پوشش‌های تهیه شده در محدوده ۱/۶-۱/۲ MPa ثبت شد که مؤید چسبندگی مناسب هر دو پوشش جدا از نوع عامل پخت استفاده شده روی سطح فلز بوده است. مقدار چسبندگی مناسب پوشش‌های تهیه شده می‌تواند به واسطه امکان تشکیل پیوند هیدروژنی بین گروه‌های یورتانی موجود در بدنه اصلی پوشش و نیز گروه‌های هیدروکسیل ناشی از واکنش افزایشی حلقه‌گشای اپوکسی حین فرایند پخت، با گروه‌های هیدروکسیل سطح فلز مرتبط باشد. همچنین، استحکام چسبندگی بیشتر نمونه پوشش EAPU نسبت به نمونه NEPU می‌تواند به واسطه وجود گروه‌های آمینی ناشی از اولیگومرهای AT باشد که با فراهم کردن امکان تشکیل پیوندهای هیدروژنی بیشتر با گروه‌های هیدروکسیل موجود روی سطح باعث افزایش مقدار چسبندگی در این پوشش‌ها شوند.

بررسی رفتار الکتروشیمیایی پوشش‌های تهیه شده

روش ولت‌سنجی چرخه‌ای برای بررسی الکتروشیمیایی فیلم‌های الکتروفعلال روی الکتروود کار پلاتین به کار برده شد. نمودار ولتاموگرام نمونه EAPU و NEPU در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل قابل مشاهده است، نمونه EAPU دو پیک مشخص را در پتانسیل‌های ۰/۵۵ V و ۰/۹۵ V در نمودار ولتاموگرام نشان می‌دهد. پیک اکسایشی در ۰/۵۵ V مربوط به تبدیل شکل لکوامرالیدین (leucoemeraldine) آنیلین تریمر موجود در ساختار فیلم به شکل امرالیدین (emeraldine, EM) آن‌هاست. پیک دوم نیز که حدود ولتاژ ۰/۹۵ V دیده می‌شود، مربوط به تغییر حالت از شکل EM این اولیگومرها به حالت پرینگرآنیلین (pernigraniline) است. همان‌طور که در نمودار ولتاموگرام مشخص است، نمونه پوشش تهیه شده با عامل پخت آمینی آلیفاتیک (بدون اولیگومر AT) هیچ فعالیت



شکل ۳- نمودار ولتاموگرام فیلم EAPU و NEPU با سرعت روبش ۵۰ mV/s.

جدول ۳- نتایج آزمون‌های سختی‌سنجی، مقاومت شیمیایی و چسبندگی برای پوشش‌های تهیه شده.

| نمونه | سختی (s) | مقاومت حلالی (مرتبه) | مقدار استحکام چسبندگی (MPa) |
|-------|----------|----------------------|-----------------------------|
| NEPU | ۱۴۵±۳ | ۲۵±۳ | ۱/۲۵±۰/۱ |
| EAPU | ۲۳۰±۴ | ۲۸۰±۲ | ۱/۶۲±۰/۱ |

در کار حاضر به واسطه استفاده از اولیگومرهای آروماتیک آنیلین تریمر قابلیت تشکیل پیوندهای ثانویه از نوع به صف شدن $\pi-\pi$ در بین این نواحی آروماتیک وجود دارد، که این موضوع می‌تواند باعث افزایش برهم‌کنش بین زنجیرهای پلیمری مجاور و در نتیجه سختی بیشتر این پوشش‌ها باشد. از طرف دیگر، به واسطه وجود ساختارهای کینوئیدی (C=N) در پیکره آنیلین تریمر، امکان ایجاد برهم‌کنش‌های دوقطبی-دوقطبی با گروه‌های استری پیکره روغن کرچک و نیز گروه‌های یورتانی پیش‌پلیمر سنتز شده در پوشش‌های الکتروفعلال وجود دارد. در نتیجه این برهم‌کنش‌های ثانویه، پوشش‌های الکتروفعلال تهیه شده سختی و مقاومت شیمیایی بیشتری نسبت به نمونه غیرالکتروفعلال دارند [۲۱، ۲۲].

مقاومت در برابر حلال MEK پوشش به مقدار شبکه‌ای شدن پوشش (چگالی اتصالات عرضی) و ماهیت ساختار شیمیایی پوشش مرتبط است. مقادیر مقاومت حلالی ثبت شده برای پوشش‌ها، نشان از واکنش مطلوب اجزای با یکدیگر و تشکیل کامل شبکه پلیمری داشت. با توجه به نتایج حاصل از جدول ۳، پوشش EAPU مقاومت حلالی بیشتری نسبت به پوشش NEPU دارد. مقاومت حلالی بیشتر پوشش EAPU به وجود اولیگومرهای آروماتیک AT در ساختار شبکه پلیمری که ماهیت آب‌گریزتری دارد و نیز وجود برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی قوی‌تر در بین زنجیرهای پلیمری این پوشش‌ها مرتبط است. با وجود اینکه پوشش EAPU دارای چگالی شبکه‌ای کمتری نسبت به پوشش NEPU است (به دلیل طول زنجیر طولانی‌تر عامل پخت الکتروفعلال)، اما به واسطه ماهیت آب‌گریز و نیز ساختار آروماتیک اولیگومرهای AT سختی و مقاومت حلالی بیشتری دارد.

مقدار چسبندگی پوشش‌های پلیمری به سطح فلز اهمیت بسیاری دارد. مقدار این کمیت وابسته به آماده‌سازی مناسب سطح فلز و ماهیت شیمیایی پوشش و نحوه برهم‌کنش گروه‌های عاملی موجود در ساختار پوشش پلیمری با بستر فلزی است. به دلیل وجود گروه‌های قطبی یورتانی انتظار می‌رفت، پوشش‌های تهیه شده چسبندگی مناسبی به سطح فلز داشته باشند [۲۳]. برای تعیین این کمیت، آزمون چسبندگی طبق استاندارد ASTM D 4541 انجام شد. مقدار استحکام

به‌طور قابل ملاحظه‌ای به مقادیر مثبت‌تر جابه‌جا شد ($V_{0.425}$). در واقع، جابه‌جایی مثبتی حدود $V_{0.450}$ در مقدار E_{corr} برای پوشش الکتروفعال EAPU نشان‌دهنده بهبود قابل توجه مقاومت خوردگی این پوشش نسبت به نمونه NEPU است. همچنین، مقدار I_{corr} نیز در پوشش‌های دارای اولیگومر AT به‌طور قابل توجهی نسبت به نمونه پوشش غیرالکتروفعال و نمونه فولاد زنگ‌نزن بدون پوشش کاهش پیدا می‌کند که این موضوع تأیید دیگری بر بهبود مقاومت خوردگی پوشش‌های پلی‌یورتانی الکتروفعال است. وارد کردن اولیگومرهای AT به درون پوشش‌های پلیمری مانند پلی‌ایمیدها و رزین‌های اپوکسی در مطالعات Ming و همکاران بررسی شد [۲۴، ۲۵]. مقایسه نتایج حاصل از بررسی آزمون تافل پلی‌ایمیدهای دارای AT و رزین‌های اپوکسی پخت شده با اولیگومرهای AT در مطالعه Ming و همکاران با نتایج به‌دست آمده برای پوشش‌های EAPU تهیه شده در کار حاضر نشان‌دهنده افزایش مقدار جابه‌جایی مثبت در مقدار E_{corr} و بهبود در مقدار مقاومت خوردگی این پوشش‌هاست. سازوکار بیان شده برای فعالیت ضد خوردگی اولیگومرهای AT به قابلیت آن در انجام واکنش‌های اکسایش-کاهش با سطح فلز و تشکیل لایه اکسید فلزی پایدار (عموماً Fe_2O_3) در سطح مشترک پوشش و فلز است [۲۴، ۲۵]. برای پوشش‌های الکتروفعال EAPU تهیه شده در کار حاضر، تلفیق فعالیت الکتروشیمیایی اولیگومرهای AT با قابلیت بخش پلی‌یورتانی در ایجاد چسبندگی مناسب و جلوگیری از نفوذ عوامل خوردنده به سطح فلز باعث بهبود مؤثرتر در مقاومت خوردگی می‌شود. به‌طور کلی مقدار مقاومت خوردگی و نیز استحکام چسبندگی پوشش EAPU نسبت به پوشش پلی‌یورتانی خالص NEPU بسیار بیشتر است که این موضوع به واسطه تلفیق بخش پلی‌یورتانی با بخش الکتروفعال AT است.

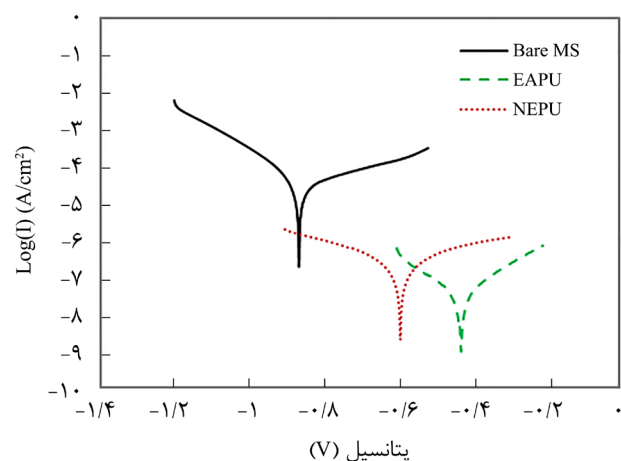
مقدار پتانسیل مدار باز (OCP) نمونه‌های فولادهای زنگ‌نزن پوشش‌یافته با پوشش‌های الکتروفعال (EAPU)، غیرالکتروفعال (NEPU) و فولاد زنگ‌نزن بدون پوشش در محلول ۳/۵٪ وزنی NaCl در بازه زمانی ۱ تا ۶۰ روز اندازه‌گیری شد. همان‌طور که در شکل ۵ قابل مشاهده است، در روز اول اندازه‌گیری هر دو نمونه EAPU و NEPU پتانسیل بیشتری را نسبت به نمونه فولاد زنگ‌نزن بدون پوشش نشان می‌دهند. نمونه فولاد زنگ‌نزن پوشش‌یافته با پوشش الکتروفعال EAPU نسبت به پوشش NEPU مقدار پتانسیل مدار باز بیشتری را نشان می‌دهد. این موضوع می‌تواند به واسطه عملکرد حفاظتی بیشتر این پوشش‌ها به دلیل قابلیت آن‌ها در ایجاد لایه اکسید فلزی پایدار در سطح مشترک پوشش و فلز در اثر فعالیت الکتروشیمیایی اولیگومرهای AT موجود در این پوشش‌ها با سطح

الکتروشیمیایی (پیک اکسایش-کاهش) را نشان نمی‌دهد و رفتار کاملاً غیرالکتروفعال دارد. نتایج به‌دست آمده از نمودار ولتاموگرام فیلم‌های EAPU تأییدکننده ویژگی الکتروفعالی اولیگومرهای AT در شبکه پلیمری تهیه شده و حفظ قابلیت این اولیگومرهای موجود در ساختار پوشش EAPU در انجام واکنش‌های اکسایش-کاهش بوده که عامل اصلی فعالیت ضد خوردگی این ترکیبات است.

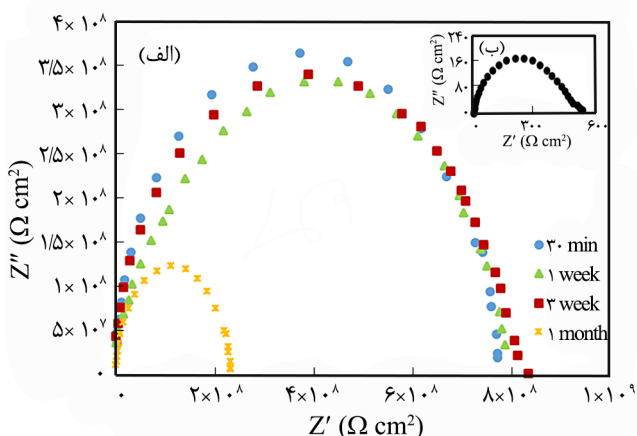
بررسی فعالیت ضد خوردگی پوشش‌های تهیه شده

بررسی نمودارهای قطبش تافل

خواص مقاومت خوردگی فولادهای زنگ‌نزن پوشش‌یافته با پوشش‌های الکتروفعال (EAPU) و غیرالکتروفعال (NEPU) در محلول ۳/۵٪ وزنی NaCl با روش قطبش تافل و اندازه‌گیری EIS بررسی شد. همچنین، اندازه‌گیری‌های یکسانی برای فولاد زنگ‌نزن بدون پوشش (bare MS) برای مقایسه انجام شد. براساس نمودارهای تافل (شکل ۴) فولاد زنگ‌نزن پوشش‌یافته با NEPU خالص، پتانسیل خوردگی (E_{corr}) حدود $V_{0.607}$ - را نشان می‌دهد و نسبت به فولاد زنگ‌نزن بدون پوشش با $V_{0.865}$ - جابه‌جایی مثبت حدود $V_{0.250}$ پتانسیل خوردگی نشان می‌دهد. این موضوع حاکی از افزایش مقاومت خوردگی MS به‌وسیله پوشش اعمال شده است. این پدیده را می‌توان به اثر حفاظتی (ممانعت از رسیدن عوامل خوردنده به سطح فلز) پوشش پلی‌یورتانی اعمال شده بر سطح MS به واسطه چسبندگی زیاد مربوط به ساختار یورتانی پوشش NEPU و نیز ماهیت آب‌گریز روغن کرچک استفاده شده به‌عنوان پلی‌ال برای ساخت پوشش مرتبط دانست. با وارد شدن اولیگومرهای الکتروفعال AT به درون ساختار شبکه پلیمری مقدار E_{corr} برای نمونه EAPU



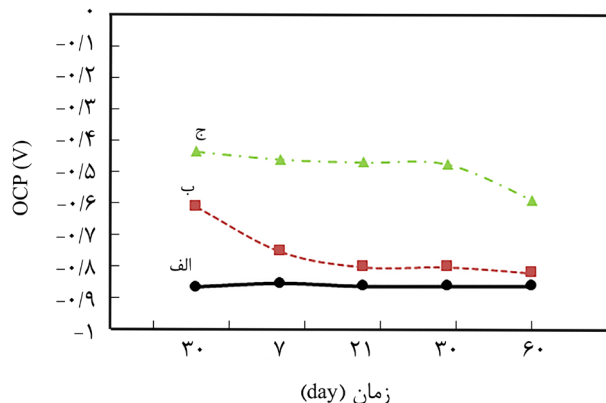
شکل ۴- نمودار قطبش تافل مربوط به فولاد زنگ‌نزن بدون پوشش، پوشش‌یافته با EPU و پوشش‌یافته با EAPU.



شکل ۶- نمودار نایکوئیست: (الف) نمونه NEPU در زمان‌های مختلف غوطه‌وری و (ب) فلز MS بدون پوشش پس از گذشت ۳۰ min غوطه‌وری در محلول سدیم کلرید ۳/۵٪.

نشان می‌دهد که نشان‌دهنده قابلیت این پوشش‌ها برای محافظت از خوردگی و جلوگیری از نفوذ عوامل خوردنده است. این پدیده به واسطه چسبندگی زیاد پوشش پلی‌یورتانی تهیه شده بر سطح فولاد نرم و نیز ماهیت آب‌گریز روغن کرچک استفاده شده برای تهیه پیش‌پلیمر یورتانی مربوط است که باعث ممانعت بیشتر از نفوذ عوامل خوردنده به سطح فلز و پوشش می‌شود. پس از گذشت یک هفته از زمان غوطه‌وری، مقاومت پوشش کاهش بسیار کمی داشته و مقدار آن در حد مقدار اولیه باقی مانده است. پس از گذشت سه هفته از زمان غوطه‌وری پوشش در آب نمک، مقاومت پوشش تغییر و کاهش چندانی نداشته و همچنان پوشش NEPU مقاومت زیادی را در برابر محیط خوردنده نشان داده است. اما پس از گذشت یک ماه از زمان غوطه‌وری پوشش در محلول سدیم کلرید ۳/۵٪، مقاومت پوشش به‌طور چشمگیری کاهش داشته که این موضوع نشان‌دهنده عبور عناصر خوردنده و آغاز فرایند خوردگی در سطح مشترک پوشش و فلز است.

منحنی‌های نایکوئیست مربوط به پوشش EAPU در زمان‌های مختلف غوطه‌وری در شکل ۷ نشان داده شده است. پوشش الکتروفعال EAPU در زمان‌های غوطه‌وری ۳۰ min دارای R_p بسیار بزرگ‌تری (حدود $1/5 \times 10^9 \Omega$) نسبت به پوشش NEPU (حدود $0/8 \times 10^9 \Omega$) است. همان‌طور که انتظار می‌رود، پوشش‌های اپوکسی یورتان تهیه شده با اولیگومرهای الکتروفعال AT به‌عنوان عامل پخت، مقدار R_p بزرگ‌تری نسبت به پوشش پلی‌یورتانی خالص دارند، که به معنی مقاومت بیشتر پوشش‌های الکتروفعال EAPU نسبت به پوشش پلی‌یورتانی خالص (NEPU) در برابر خوردگی است. گفتنی است،



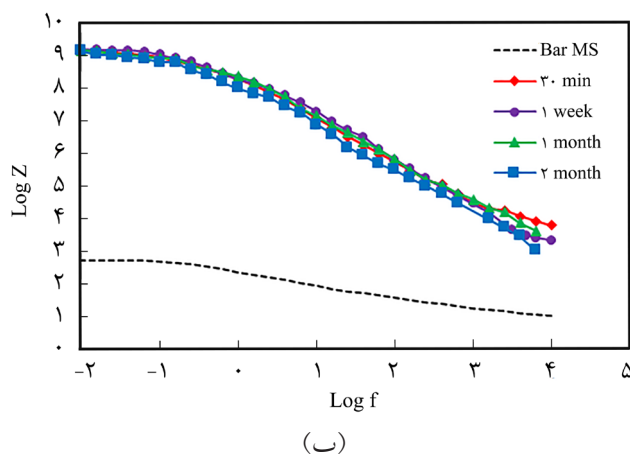
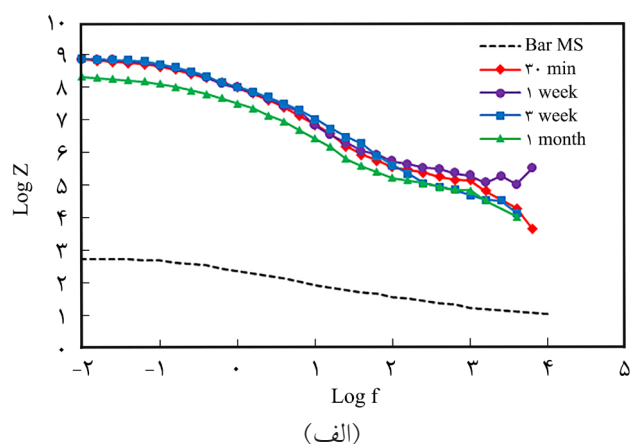
شکل ۵- نمودار پتانسیل مدار باز در زمان‌های غوطه‌وری تا ۶۰ روز مربوط به فولاد زنگ‌نزن: (الف) بدون پوشش، (ب) پوشش‌یافته با NEPU و (ج) پوشش‌یافته با EAPU.

فلز مربوط باشد. قابل توجه است که مقدار OCP برای نمونه پوشش EAPU تا بازه زمانی ۳۰ روز تقریباً ثابت باقی مانده و فقط کاهش جزئی در بازه ۲ ماه را نشان می‌دهد. اما، برای نمونه NEPU با گذشت زمان مقدار OCP کاهش چشمگیری داشته و در بازه زمانی دو ماه با مقدار OCP فولاد بدون پوشش تقریباً برابر است. این پدیده می‌تواند ناشی از نفوذ عوامل خوردنده به درون پوشش و شروع فرایند خوردگی در زیر سطح پوشش پلیمری باشد. این نتایج نشان می‌دهد، پوشش‌های الکتروفعال EAPU تا بازه زمانی دو ماه قابلیت محافظت در برابر محیط خوردنده را دارد.

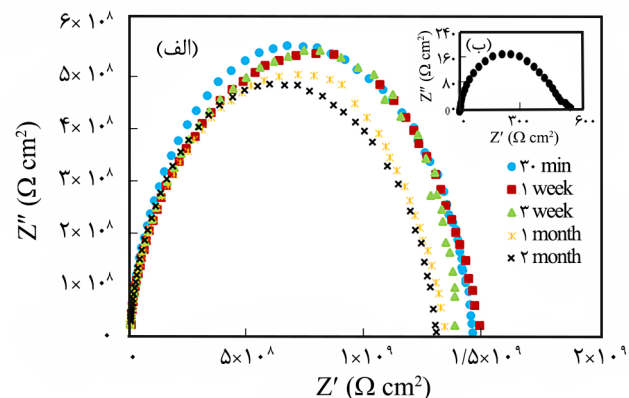
برای بررسی بیشتر مقاومت خوردگی پوشش‌های تهیه شده روی سطح فولاد نرم، قطعه‌های پوشش‌یافته در محلول سدیم کلرید ۳/۵٪ wt قرار داده شدند. نمونه‌ها در آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) قرار گرفتند و مقاومت خوردگی آن‌ها در برابر آب و یون‌های خوردنده به‌کمک منحنی‌های نایکوئیست بد مطالعه شد. در منحنی‌های نایکوئیست قطر نیم‌دایره به‌عنوان مقاومت حفره (R_p) یا مقاومت پوشش در برابر نفوذ الکترولیت در نظر گرفته می‌شود. ارزیابی R_p از معیارهای مناسب برای مقایسه مقاومت خوردگی پوشش‌های مختلف است. مقادیر به‌دست آمده برای مقدار R_p در مطالعه حاضر از تطبیق نمودارهای نایکوئیست با مدار معادل Randles به‌دست آمده است. هر اندازه R_p بیشتر باشد، نشان‌دهنده مقدار کمتر نفوذ اجزای الکترولیت و حاکی از خاصیت پوشش‌دهی قوی‌تر و مناسب‌تر پوشش تهیه شده است. در شکل ۶ نمودار نایکوئیست MS و فولاد زنگ‌نزن پوشش‌یافته با پوشش NEPU نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، پوشش پلی‌یورتانی خالص NEPU مقاومت نسبتاً زیادی در برابر نفوذ عوامل خوردنده

رسیدن و نفوذ عوامل خوردنده به سطح، به واسطه قرارداد فلز در ناحیه غیرفعال از شروع فرایند خوردگی جلوگیری کرده و فرایند خوردگی را به تأخیر می‌اندازد.

برای بررسی بیشتر قابلیت پوشش‌ها در ایجاد مقاومت در برابر محیط خوردنده، نمودارهای بد نیز ثبت شد که شامل لگاریتم امیدانس برحسب لگاریتم بسامد اعمال شده است. نمودارهای بد نسبت به نمودارهای نایکوئیست نویز و پراکندگی نقاط کمتری دارند. بنابراین، روش ساده و مناسب برای بررسی مقاومت پوشش‌ها در برابر محیط خوردنده، مقایسه امیدانس به دست آمده از نمودارهای بد پوشش‌ها در بسامد ۱۰ mHz است [۲۷، ۲۸]. در شکل ۸ نمودارهای بد برای پوشش EAPU و NEPU در زمان‌های مختلف غوطه‌وری و فولاد زنگ‌نزن بدون پوشش پس از ۳۰ min غوطه‌وری نشان داده شده است. با توجه به شکل، پوشش در زمان‌های غوطه‌وری مختلف مقاومت زیادی دارد. در بازه زمانی ۳۰ min تا ۳۰ روز، مقدار امیدانس



شکل ۸- نمودار بد: (الف) پوشش‌های NEPU و (ب) پوشش‌های EAPU در زمان‌های مختلف غوطه‌وری و فلز Bare پس از گذشت ۳۰ min غوطه‌وری در محلول سدیم کلرید ۳/۵٪.



شکل ۷- نمودار نایکوئیست: (الف) نمونه EAPU در زمان‌های مختلف غوطه‌وری و (ب) فلز MS بدون پوشش پس از گذشت ۳۰ min غوطه‌وری در محلول سدیم کلرید ۳/۵٪.

در بازه زمانی غوطه‌وری ۳۰ min تا زمان یک ماه، مقدار Rp این پوشش حدود $1/5 \times 10^9 \Omega$ باقی مانده است و تغییر و کاهش چندانی نداشته که حاکی از دوام زیاد این پوشش‌ها در محیط خوردگی و حفظ خاصیت خود برای مدت زمان طولانی‌تر است. حتی با افزایش زمان غوطه‌وری به مدت دو ماه، مقاومت پوشش همچنان حدود مقدار اولیه باقی مانده و کاهش بسیار کمی را نشان داده است. شایان ذکر است، Yu و همکاران تهیه پوشش‌های پلی‌یورتانی الکتروفعال از واکنش پیش‌پلیمر با گروه‌های انتهایی ایزوسیانات را با اولیگومرهای AT بررسی کردند [۲۶]. نتایج حاصل از منحنی‌های نایکوئیست تأییدکننده مقاومت بیشتر پوشش‌های الکتروفعال یورتانی EAPU کار حاضر در مقایسه با مطالعه Yu و همکاران است. این بهبود قابل توجه در مقدار مقاومت خوردگی می‌تواند از یک طرف به تهیه پوشش یکنواخت‌تر و مناسب‌تر به علت سهولت پخت رزین‌های اپوکسی در تهیه پوشش پلی‌یورتانی در کار حاضر (حذف ایزوسیانات و مشکلات ناشی از آن در تهیه پوشش یکنواخت) و از طرف دیگر استفاده از روغن کرچک با قدرت آب‌گریزی بسیار زیاد در تهیه پوشش‌ها مرتبط دانست. مقاومت خوردگی بیشتر پوشش‌های الکتروفعال EAPU در زمان‌های طولانی‌تر می‌تواند مربوط به اثر هم‌افزایی خواص محافظتی پلی‌یورتان (سازوکار اثر محافظتی در جلوگیری از رسیدن عوامل خوردنده به سطح) و خواص الکتروفعال بودن و قابلیت انجام واکنش‌های اکسایش-کاهش اولیگومرهای AT با سطح و تشکیل لایه اکسید فلزی پایدار در سطح مشترک پوشش و فلز (سازوکار محافظت آندی) مرتبط دانست که این لایه اکسید فلزی می‌تواند به‌عنوان لایه و عامل ثانویه در برابر عوامل خوردنده عمل کند. در واقع، در پوشش‌های دارای اولیگومرهای AT حتی با وجود

شده با استفاده از عامل پخت AT و دی‌آمیونی (۶،۱-هگزادی‌آمین) بر سطح ورقه‌های MS تهیه شدند. مقدار چسبندگی، سختی و مقاومت شیمیایی پوشش‌های تهیه شده ارزیابی شد. با استفاده از روش‌های قطبش تافل و اندازه‌گیری EIS رفتار مقاومت در برابر خوردگی پوشش الکتروفعال (EAPU) و پوشش غیرالکتروفعال (NEPU) و نمونه MS بدون پوشش اندازه‌گیری و با یکدیگر مقایسه شدند. فولاد زنگ‌نزن پوشش‌یافته با پوشش پلی‌یورتانی غیرالکتروفعال نسبت به نمونه MS جابه‌جایی مثبتی حدود $0/25$ V در مقدار E_{corr} و کاهش مقدار I_{corr} نشان می‌دهد. این آثار برای نمونه NEPU به چسبندگی زیاد و اثر محافظتی مؤثر ساختار پوشش پلی‌یورتانی تهیه شده در ممانعت از رسیدن عوامل خوردنده به سطح فلز مربوط است. فولاد پوشش‌یافته با پوشش پلی‌یورتانی الکتروفعال (EAPU) با جابه‌جایی مثبت حدود $0/45$ V در مقدار E_{corr} و کاهش قابل ملاحظه‌ای در مقدار I_{corr} نسبت به نمونه پوشش NEPU و MS بهبود قابل توجه مقاومت خوردگی را نشان می‌دهد. همچنین، پوشش‌های الکتروفعال دارای اولیگومرهای الکتروفعال AT به‌عنوان عامل پخت مقدار RP بیشتری و پایاتری نسبت به پوشش غیرالکتروفعال (NEPU) در زمان‌های غوطه‌وری مختلف دارند که به معنی مقاومت بیشتر پوشش‌های EAPU نسبت به پوشش NEPU در برابر خوردگی است. این اثر مربوط به تلفیق شدن سازوکار محافظت آندی به واسطه قابلیت AT در انجام واکنش‌های اکسایش-کاهش با سطح و سازوکار اثر سدکنندگی ناشی از چسبندگی زیاد و اثر پوششی مناسب جزء یورتانی در برابر نفوذ عوامل خوردنده است.

این پوشش‌ها با مقادیر بزرگ‌تر از $10^9 \times 1/5$ Ω نشان از مقاومت خوب پوشش بوده است. با افزایش زمان غوطه‌وری به مدت دو ماه، مقاومت پوشش به $10^9 \times 1/3$ Ω کاهش یافت. اما، همچنان این مقدار برای حفظ مقاومت در برابر عناصر خوردنده مناسب بود. برای نمونه پوشش NEPU مقدار مقاومت پوشش در بازه زمانی ۳۰ روز کاهش چشمگیری داشته و از مقدار $10^6 \times 794$ Ω در ۳۰ min غوطه‌وری به حدود $10^6 \times 231$ Ω می‌رسد که مؤید کاهش حدود ۷۰٪ مقاومت پوشش است. همان‌طور که انتظار می‌رفت، مقاومت بسیار زیاد پوشش الکتروفعال EAPU می‌تواند به واسطه تلفیق آب‌گریزی ذاتی روغن کرچک استفاده شده در ساخت پوشش پلی‌یورتانی و نیز اثر محافظت آندی به واسطه تشکیل لایه اکسید فلزی پایدار در زیر سطح پوشش مرتبط دانست.

نتیجه‌گیری

برای تهیه پوشش‌های ضد خوردگی با خواص فیزیکی و چسبندگی مناسب و از طرفی بهره‌گیری از تلفیق سازوکار محافظت آندی به کمک پلیمرهای الکتروفعال با سازوکار چسبندگی مناسب پوشش به سطح و ایجاد لایه محافظتی قوی به سطح فلز، ابتدا پیش‌پلیمرهای یورتانی دارای گروه‌های انتهایی اپوکسی بر پایه روغن کرچک و اولیگومرهای الکتروفعال AT تهیه شدند. سپس، پوشش‌های ضد خوردگی الکتروفعال و غیرالکتروفعال به ترتیب از واکنش پخت پیش‌پلیمر تهیه

مراجع

- Winston R.R., *Uhlig's Corrosion Handbook*, 2nd ed., John Wiley, New York, 6, 2000.
- Goldade V.A., Pinchuk L.S., Makarevich A.V., and Kestelman V.N., *Plastics for Corrosion Inhibition*, Springer-Verlag, Berlin, 2, 175-253, 2005.
- Patton T.C., *Alkyd Resin Technology*. John Wiley and Sons, New York, USA, Stuart B.H., 43-98, 2002.
- Montemor M.F., Functional and Smart Coatings for Corrosion Protection: A Review of Recent Advances, *Surf. Coat. Technol.*, 258, 17-37, 2014.
- Sangaj N.S. and Malshe V.C., Permeability of Polymers in Protective Organic Coatings, *Prog. Org. Coat.*, 50, 28-39, 2004.
- Brooman E.W., Modifying Organic Coatings to Provide Corrosion Resistance. Part II. Inorganic Additives and Inhibitors, *Met. Finish.*, 100, 104-110, 2002.
- Sauvant-Moynot V., Gonzalez S., and Kittel J., Self-healing Coatings: An Alternative Route for Anticorrosion Protection, *Prog. Org. Coat.*, 63, 307-315, 2008.
- Ocon P., Cristobal A.B., Herrasti P., and Fatas P., Corrosion Performance of Conducting Polymer Coating Applied on Mild Steel, *Corros. Sci.*, 47, 649-662, 2005.
- Biallozor S. and Kupniewska A., Conducting Polymers Electrodeposited on Active Metal, *Synth. Met.*, 155, 443-449, 2005.

10. Ates M., A Review on Conducting Polymer Coatings for Corrosion Protection, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **30**, 1568-5616, 2016.
11. Tsirimpis A., Kartsonakis I., Danilidis, Liatsi P., and Kordas G., Synthesis of Conductive Polymeric Composite Coatings for Corrosion Protection Applications, *Prog. Org. Coat.* **67**, 389-397, 2010.
12. Malmonge L.F, Lopes G.d.A, Langiano S.d.C., Malmonge J.A., Cordeiro J.M.M, and Mattoso L.H.C., A New Route to Obtain PVDF/PANI Conducting Blends, *Eur. Polym. J.*, **42**, 3108-3113, 2006.
13. Cai K., Zuo S., Luo S., Yao C., Liu W., Ma J., Mao H., and Li Z., Preparation of Polyaniline/Grapheme Composites with Excellent Anti-corrosion Properties and Their Application in Waterborne Polyurethane Anticorrosive Coatings, *RSC Adv.*, **6**, 95965-95972, 2016.
14. Naderi Zand B. and Mahdavian M., Corrosion and Adhesion Study of Polyurethane Coating on Silane Pretreated Aluminum, *Surf. Coat. Technol.*, **203**, 1677-1681, 2009.
15. May C.A., *Epoxy Resins: Chemistry and Technology*, 2nd ed., Marcel Dekker, New York, **1**, 283, 1988.
16. Wang Z.Y., Yang C., Gao J.P., Lin J., Meng X.S., Wei Y., and Li S., Electroactive Polyimides Derived from Amino-Terminated Aniline Trimer, *Macromolecules.*, **31**, 2702-2704, 1998.
17. Yeganeh H., Mansour Lakouraj M., and Jamshidi S., Synthesis and Properties of Biodegradable Elastomeric Epoxy Modified Polyurethanes Based on Poly(ϵ -caprolactone) and Poly(ethylene glycol), *Eur. Polym. J.*, **41**, 2370-2379, 2005.
18. Yeganeh H., Mansour Lakouraj M., and Jamshidi S., Synthesis and Characterization of Novel Biodegradable Epoxy-Modified Polyurethane Elastomers, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **43**, 2985-2996, 2005.
19. Gharibi R., Yousefi M., and Yeganeh H., Synthesis, Characterization and Assessment of Poly(urethane-co-pyrrole) Derived from Castor Oil as Anticorrosion Coatings for Stainless Steel, *Prog. Org. Coat.*, **76**, 1454-1464, 2013.
20. kim Y.B., Kim H.K., Yoo J.K., and Hong J.W., UV-curable Polyurethane Dispersion for Cationic Electrodeposition Coating, *Surf. Coatings Technol.*, **1**, 40-46, 2002.
21. Chattopadhyay D.K. and Raju K.V.S.N., Structural Engineering of Polyurethane Coatings for High Performance Applications, *Prog. Polym. Sci.*, **32**, 352-418, 2007.
22. Gharibi R., Yeganeh H., and Gholami H. and Hassan Z.M., Aniline Tetramer Embedded Polyurethane/Siloxane Membranes and Their Corresponding Nanosilver Composites as Intelligent Wound Dressing Materials, *RSC Adv.*, **4**, 62046-62060, 2014.
23. Alam M., Sharmin E., Ashraf S.M., and Ahmad S., Newly Developed Urethane Modified Polyetheramide-based Anticorrosive Coatings from a Sustainable Resource, *Prog. Org. Coat.*, **4**, 224-230, 2004.
24. Huang K.Y, Jhuo Y.S., WU P.S., Lin C.H., Yu Y.H., and Yeh Ming J., Electrochemical Studies for the Electroactivity of Amine-Capped Aniline Trimer on the Anticorrosion Effect of as Prepared Polyimide Coatings, *Eur. Polym. J.*, **45**, 485-493, 2009.
25. Huang K.Y., Shiu C.L., WU P.S., Lin C.H., Yu Y.H., Yeh Ming J., and Li W.T., Effect of Amino-Capped Aniline Trimer on Corrosion Protection and Physical Properties of Electroactive Epoxy Thermosets, *Electrochim. Acta.*, **54**, 5400-5407, 2009.
26. Peng C.W., Hsu C.H., Lin K.H., Li P.L., Hsieh M.F., Wei Y., Yeh J.M., and Yu Y.H., Electrochemical Corrosion Protection Studies of Aniline-Capped Aniline Trimer-based Electroactive Polyurethane Coatings, *Electrochim. Acta.*, **58**, 614-620, 2011.
27. Amirudin A. and Thiény D., Application of Electrochemical Impedance Spectroscopy to Study the Degradation of Polymer-Coated Metals, *Prog. Org. Coat.*, **1**, 1-28, 1995.
28. Cano E., Lafuente D., and Bastidas D.M., Use of EIS for the Evaluation of the Protective Properties of Coatings for Metallic Cultural Heritage: A Review, *J. Solid State Electrochem.* **3**, 381-391, 2010.