Available in: http://jips.ippi.ac.ir

Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian), Vol. 29, No. 4, 335-346 October-November 2016 ISSN: 1016-3255 Online ISSN: 2008-0883

Effect of Sonification Time on Synthesis and Corrosion Resistance of Epoxy-Clay Nanocomposite

Niloufar Bahrami Panah1*, Iman Danaee2, and Behrouz Moghadasibagha1

 Department of Chemistry, Payame Noor University, P.O. Box: 19395-3697, Tehran, Iran
Abadan Faculty of Petroleum Engineering, Petroleum University of Technology, P.O. Box: 619-63187-14331, Abadan, Iran

Received: 29 November 2015, accepted: 14 June 2016

ABSTRACT

In recent years many research works have been carried out on anti-corrosive nanocomposites coatings containing mineral reinforcements. The most important L criteria in these attempts are polymerization method and the type of matrix and reinforcement of nanocomposites. In this regard, the physical and mechanical properties of the polymers in which a small amount of filler is used can be improved. In this research, an epoxy-clay nanocomposite was synthesized by in-situ polymerization method using a resin matrix based on bisphenol-A type epoxy and montmorillonite clay (Closite^(R) 15A). The treatment was used at different ultrasonic stirring times to disperse 1-4 weight percentages of clay particles into the matrix. The structure of synthesized epoxy-clay nanocomposite was studied by scanning electron microscopy and X-ray diffraction techniques. The average size of clay particles was determined by X-ray diffraction measurement. Then, anti-corrosion properties of epoxy-clay coatings, prepared under different ultrasonic durations and applied on carbon steel panels, were investigated by Tafel and electrochemical impedance spectroscopy techniques. For this purpose, the carbon steel panels coated with these coatings were immersed in 3.5% sodium chloride solution and tested at different immersion times. The results indicated that a nanocomposite containing 1% clay, synthesized, stirred 60 min ultrasonically, produced smaller particle size, lower corrosion current density and higher coating corrosion resistance than the other composite formulations. This nanocomposite provided superior protection against corrosion in sodium chloride solution.

(*)To whom correspondence should be addressed. E-mail: bahramipanah@pnu.ac.ir

Please cite this article using:

Bahrami Panah N., Danaee I., and Moghadasibagha B., Effect of Sonification Time on Synthesis and Corrosion Resistance of Epoxy-Clay Nanocomposite, Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian), **29**, 335-346, 2016.

Keywords:

nanocomposite, epoxy, clay, anti-corrosive coating, impedance

قابل دسترس در نشانی: http://jips.ippi.ac.ir

اثر زمان فراصوتدهی بر سنتز و مقاومت به خوردگی پوشش نانوکامپوزیت اپوکسی-خاکرس

نيلوفر بهرامي پناه'*، ايمان دانايي'، بهروز مقدسي بقا'

۱- گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران، صندوق پستی ۳۶۹۷-۱۹۳۹۵ ۲- دانشکده نفت آبادان، دانشگاه صنعت نفت، آبادان، ایران، صندوق پستی ۶۳۱۸۷-۱۴۳۳۱- ۶۱۹

دریافت: ۱۳۹۴/۹/۸، یذیرش: ۱۳۹۵/۳/۲۵

مجله علوم و تكنولوژی پلیمر، سال بیست و نهم، شماره ۴. صفحه ۳۴۶–۳۳۵. ۱۳۹۵ ISSN: 1016-3255 Online ISSN: 2008-0883

چکيده

بهتازگی پژوهشهای بسیاری در زمینه پوششهای ضدخوردگی نانوکامیوزیتی حاوی پرکنندههای معدنی انجام شده است. از جمله مهمترین عوامل بررسی شده میتوان به نوع روش پلیمرشدن، ماتریس و یرکننده به کار رفته در نانو کامپوزیت اشاره کرد. از این میان، نانو کامپوزیت های پلیمر – خاک رس بهبود خوبی در بسیاری از خواص فیزیکی و مکانیکی پلیمرهایی ایجاد میکنند که در آنها از مقدار کمی یرکننده استفاده میشود. در این پژوهش، نانوکامیوزیت ایوکسی- خاکرس از پلیمرشدن درجای ماتریس ایوکسی برپایه بیس فنول A و پرکننده خاکرس مونتموریلونیت (کلویزیت 15A) سنتز شد. از روش فراصوتدهی (طی زمانهای مختلف همزدن فراصوتی) برای پراکندن ذرات خاکرس با مقادیر مختلف (٪۴–۱) در ماتریس استفاده شد. ساختار نانوکامیوزیت ایوکسی-خاکرس سنتز شده با روشهای میکروسکویی الکترونی یویشی و عبوری و یراش پرتو X مطالعه شد. اندازه متوسط ذرات با استفاده از اندازهگیری پراش پرتو X بهدست آمد. سیس خواص ضدخوردگی یوشش ایوکسی-خاکرس ساخته شده طی زمانهای مختلف فراصوتدهی روی صفحههای فولاد کربن بهکمک روشهای تافل و طیفسنجی الکتروشیمیایی امپدانس بررسی شد. بدین منظور، صفحههای فولاد کربن پوشانده شده با این پوشش طی زمانهای مختلف، در محلول ٪۳/۵ سدیم کلرید غوطهور شد. نتایج بیانگر این است که نانوکامیوزیت حاوی ٪۱ خاکرس سنتز شده در زمان فراصوتدهی ۶۰min نسبت به سایر کامیوزیتهای تهیه شده دارای اندازه ذرات کوچکتر، چگالی جریان خوردگی کمتر و مقاومت بیشتر پوشش در برابر خوردگی است. این نانوکامیوزیت قابلیت ایجاد حفاظت خوبی در برابر خوردگی در محلول سدیم کلرید دارد.

واژههای کلیدی

نانوکامپوزیت، اپوکسی، خاکرس، پوشش ضدخوردگی، امپدانس

* مسئول مكاتبات، پيامنگار: bahramipanah@pnu.ac.ir

ثر زمان فراصوت دهی بر سنتز و مقاومت به خور دگی پوشش نانو کامپوزیت اپو کسی–خاک رس

مقدمه

با توجه به اهمیت خوردگی در صنایع و تحمیل هزینههای سنگین، روش های مختلف از جمله استفاده از بازدارنده ها، حفاظت کاتدی و آندی و اعمال پوششهای فلزی و پلیمری در کاهش خوردگی در صنايع بهكار گرفته شده است. پوششهای پليمری در شكلهای مختلف تركيبي، ساده و كاميوزيتي قابل اجرا هستند [۴–۱]. در سالهای اخیر استفاده از نانوکامیوزیتهای با پایه پلیمر حاوی ماده معدنی خاکرس از جنس مونت موریلونیت با کاربردهای مختلف بهویژه بهعنوان یوشش های ضدخوردگی، متداول شده است [۸-۵]. در تهیه این دسته از نانوکامپوزیتها، رزین اپوکسی نسبت به سایر پلیمرهای گرماسخت به دلیل داشتن استحکام کششی و پایداری ابعادی زیاد، خواص چسبندگی خوب، مقاومت شیمیایی و مقاومت در برابر خوردگی زیاد بسیار مطالعه شده است [۱۲–۹]. خاکرس مونتموريلونيت با ساختاري لايهلايه باعث تقويت خواص فيزيكي، مکانیکی، دمایی و افزایش کارایی این کامپوزیتها در برابر خوردگی می شود [۱۱،۱۲]. از مزایای این نوع پرکنندهها می توان قیمت بسیار ارزان و امکان بهکارگیری آنها در صنایع مختلف را نام برد [۱۵-۱۳]. از مهمترین عوامل اثرگذار بر ساختار نانوکامپوزیتها نوع و مقدار پرکننده بهکار رفته در ساختار آنهاست [۱۶،۱۷]. اثر خاکرس بر خواص فیزیکی ضدخوردگی پوشش اپوکسی در پژوهشهای گذشته بررسی شده و بر افزایش مقاومت به خوردگی در مجاورت خاکرس تأکید شده است [۲۰–۱۸]. همچنین، در حالت بازشدن صفحههای خاکرس درون رزین، افزایش مقاومت به خوردگی بیشتری بهدست می آید. برای بازکردن صفحهها و افزایش کار آیی از روش های مختلف استفاده شده است. از بهترین روشها برای بازکردن صفحههای خاکرس، استفاده از روش فراصوتدهی است.

در این پژوهش، نانوکامپوزیتی از رزین اپوکسی برپایه بیسفنول A با درصدهای مختلف از خاکرس مونتموریلونیت (از نوع کلویزیت ۱۵۸) بهعنوان پرکننده به روش پلیمرشدن درجا سنتز شد. درصدهای مختلف پرکننده و رزین با هم ترکیب و ذرات به روش فراصوتدهی در زمانهای مختلف پراکنده شدند. در تهیه این دسته از نانوکامپوزیتها، زمان همزدن فراصوتی نقش زیادی بر خواص فیزیکی و مقاومت در برابر خوردگی پوشش دارد که در این پژوهش بررسی شد [۲۱]. مشخصات ساختاری نانوکامپوزیت ساخته شده در شرایط مختلف با روشهای تصویربرداری میکروسکوپی الکترونی پویشی (SEM)، پراش پرتو X (QRD) و میکروسکوپی الکترونی عبوری (TEM) بررسی شد. سپس، اثر زمان فراصوتدهی بر خواص

روی صفحههای فولاد کربن بهکمک روشهای الکتروشیمیایی تافل و امپدانس ارزیابی شد.

تجربى

مواد

از رزین اپوکسی برپایه بیسفنول A (Araldite GY 250) و سخت کننده پلی آمین (AradurMT 43) ساخت شرکت Huntsman) ساخت در Corp.-Vantico Ltd. رقیق کننده فعال (Cardura E10P) ساخت شرکت Hexion و خاکرس کلویزیت 15A اصلاح شده با دی متیل اسرکت الو آمونیوم کلرید دارای ظرفیت تبادل کاتیونی Southern Clay میلی اکی والان بر ۱۰۰گرم خاکرس ساخت شرکت Southern Clay استفاده شد.

دستگاهها و روشها

برای سنتز کامپوزیت، به g ۱۰ رزین اپوکسی، mL رقیقکننده فعال اضافه شد. سیس، مجموع وزن رقیق کننده و رزین بهدست آمد و به ازای ٪۱ پرکننده، ٪۱ وزن کل محاسبه شد تا مقدار وزن خاکرس بهدست آید. پس از افزودن خاکرس به مخلوط مزبور، بهکمک همزن مکانیکی در دمای C ۷۰°C کل ترکیب بهمدت h همزده شد. ترکیب حاصل بهمدت min فراصوتدهی شد تا ذراتی در مقیاس نانو تشکیل شود. برای انجام فراصوتدهی از دستگاه فراصوت مدل UIP1000hd Hielscher با دامنه ۶۰ و چرخه ۱/۶ استفاده شد. طی فراصوتدهی و بهویژه در زمانهای طولانی، مخلوط پلیمر افزایش دمای شدیدی را نشان داد. درنتیجه در مرحله فراصوتدهی، مخلوط در سلول دوجداره قرار گرفت که جداره بیرونی آن از یخ پر شده بود. این مسئله دمای پلیمر را در مقادیر کم نگاه میدارد. پس از این مرحله، به ترکیب مزبور سختکننده اضافه شد. پس از افزودن سختكننده، براي پخت كامل پليمر، نمونهها بهمدت يك هفته در محیط آزمایشگاه نگهداری شدند. تمام مراحل گقته شده برای سایر نمونهها با درصدهای مختلف خاکرس (۲، ۳ و ۴٪) و زمانهای مختلف همزدن در فراصوتدهی (۶۰، ۱۲۰ و ۲۴۰ min) نیز تکرار شدند.

مشخصات ساختاري

ساختار کامپوزیت های حاصل به کمک دستگاه SEM ساخت شرکت Cambridge مدل SRD و دستگاه XRD ساخت شرکت

Philips مدل PERT بررسی شدند. الگوهای پراش در زاویههای ۲۵ برابر • تا ۱۰۰ با استفاده از پرتو λ) CuKα (ل برابر م ۱۰/۵۴) با طول گام ۱۰/۰ و زمان شمارش ۲۵ /۰ ثبت شدند. میانگین اندازه ذرات در بهترین نمونه به کمک الگوی XRD و معادله دبای-شرر به دست آمد [۲۲]. برای بررسی جداشدن صفحههای خاکرس از میکروسکوپی الکترونی عبوری TEM مدل 208 Philips-EM در ولتاژ ۷۸ ۱۰۰ استفاده شد.

مطالعات خوردگی

برای انجام آزمونهای الکتروشیمیایی تافل و امپدانس، پوشش کامپوزیتی به کمک فیلمکش Baker مدل ۳۵۲۰ روی صفحههای فولاد کربن نشانده شد که قبلاً با سنباده نرم صیقل یافته و با استون چربیزدایی شده بودند. پس از خشکشدن پوشش به مدت دو هفته در دمای محیط، کل پوشش به غیر از سطح مقطع ۲۰۳ ×۱ که برای انجام آزمون تافل و امپدانس مورد نیاز است، با مخلوط آب شده موم و رزین کلوفان با نسبت ۶۰:۴۰ پوشانیده شد. ضخامت تمام پوششها با استفاده از دستگاه ضخامت سنج الکومتر مدل Phynix پوششها با استفاده از دستگاه ضخامت سنج الکومتر مدل Ag/AgCl تهیه شده به عنوان الکترود کار و از میله پلاتینی و الکترود Ag/AgCl

پرشده با محلول پتاسیم کلرید اشباع، به ترتیب به عنوان الکترود کمکی و مرجع استفاده شد. برای ثبت منحنیهای تافل و امپدانس از دستگاه پتانسیوستات-گالوانوستات Autolab مدل 302N مجهز به پردازنده رایانهای و سلول متداول سهالکترودی به شرح پیش گفته استفاده شد. تمام منحنیهای تافل، پس از فروبردن صفحههای آماده شده بهمدت ۲ ۲ در محلول سدیم کلرید ٪۲/۵ با سرعت روبش mV/s ۱ شبت شدند. برای ثبت منحنیهای امپدانس، صفحههای پوشانده شده با کامپوزیت طی زمانهای مختلف از ۲ ۱ تا ۲۸ روز محلوده بسامد H تبت شدند. برازش داده شدند. منحنیهای امپدانس، با مدار محدوده بسامد H تبت شدند. برازش داده می تبدیه موج V ۲۰ نسبت به معادل مدار باز ثبت شدند. برازش دادههای تجربی امپدانس، با مدار

نتايج و بحث

اثر تغییر درصد خاکرس آلی اصلاح شده و زمان فراصوتدهی بر ریزنگارهای SEM

ریزنگارهای الکترونی پویشی کامپوزیتهای سنتز شده با درصد







شکل ۲- تصاویر SEM کامپوزیتهای سنتز شده طی min ۶۰ فراصوتدهی با مقادیر وزنی مختلف خاکرس: (الف) ٪۱، (ب) ٪۲، (ج) ٪۳ و (د) ٪۴.



شکل ۳- تصاویر SEM کامپوزیتهای سنتز شده طی ۱۲۰ min فراصوتدهی با مقادیر وزنی مختلف خاکرس: (الف) ٪۱، (ب) ٪۲، (ج) ٪۳ و (د) ٪۴.



شکل ۴- تصاویر SEM کامپوزیتهای سنتز شده طی ۲۴۰ min فراصوتدهی با مقادیر وزنی مختلف خاکرس: (الف) ٪۱، (ب) ٪۲، (ج) ٪۳ و (د) ٪۴.

مختلف خاکرس و زمانهای مختلف فراصوت دهی در شکلهای ۱ تا ۴ نشان داده شده است. با توجه به این شکلها با افزایش درصد خاکرس، تجمع ذرات و کلو خهای شدن آنها بیشتر می شود و ذرات نیز به شکل ورقهای بوده که روی سطح پراکنده شده اند. به طوری که ملاحظه می شود، کامپوزیت سنتز شده با ٪۱ خاکرس و min زمان فراصوت دهی (S_{1/1,6, min}) نسبت به سایر نمونه ها دارای اندازه ذرات ریزتر و پراکندگی بیشتر در سطح است (شکل ۲-الف).

الگوی پراش پر تو X

برای بررسی مشخصات ساختاری کامپوزیت _{min} S_{1/, ۶, min} که براساس تصاویر SEM (شکل ۲-الف) دارای کوچکترین اندازه ذرات است، از ثبت الگوی پراش پرتو X استفاده شد. موقعیت پیکها روی الگوی XRD کامپوزیت بین ۲۵ برابر ۲ تا ۱۰° اطلاعاتی درباره فاصله لایه داخلی (d-Spacing) لایههای سیلیکات خاکرس با استفاده از معادله Bragg (معادله ۱) بهدست می دهد [۲۲]:

$$d = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \tag{1}$$

بهطوریکه ۲۵ زاویه پراش و λ برابر Å ۱/۵۴ طول موج پرتو

پراش است. شکل ۵ الگوهای پراش پرتو X خاکرس به تنهایی و کامپوزیت اپوکسی-خاکرس (نمونه $S_{17, 8, 0}$) را نشان میدهد. مطابق این شکل، خاکرس پیکی در ۲۵ برابر ۲/۳ دارد. این پیک مربوط به فاصله بینلایهای خاکرس بوده [۲۳] که دارای فواصل صفحه بلوری Å ۵۷/۰۳ است. نمودار پراش پرتو X نانوکامپوزیت



جدول ۱- نتایج حاصل از پراش پرتو X کلویزیت 15A و کامپوزیت ایوکسی-خاکرس (نمونه منبع راS).

D (nm)	d (Å)	l (Å)	زاويه (Å)	نمونه
9/99	۵۷/۰۳	1/04	٣/٢	كلويزيت 15A
-	1.7/99	1/04	١/٨	S

پراش را به شکل معادله (۲) نشان میدهد [۲۲]:

 $D = 0/9 \lambda / \beta \cos\theta \tag{(Y)}$

بهطوری که D میانگین اندازه ذرات و β پهنای پیک در نصف شدت

اپوکسی-خاکرس نشاندهنده جابهجایی ۲۹ به سمت مقادیر کمتر و کاهش شدید شدت پیک است که نشاندهنده افزایش فواصل بین صفحههای خاکرس پس از قرارگرفتن در ساختار اپوکسی است [۱۵]. به علت اینکه خاکرس، مولکولهای قطبی رزین اپوکسی را به واسطه انرژی سطحی زیاد خود جذب و مواد نیز به داخل فضای زمینه آن نفوذ میکنند، فضای بین صفحههای خاکرس افزایش مییابد و در نهایت ساختار ورقهای شده کامیوزیت حاصل می شود [۲۷-۲۴].

اندازه ذرات را می توان از پیک موجود در الگوی پراش پرتو X و با استفاده از رابطه دبای-شرر (معادله ۲) محاسبه کرد. براساس این اندازه گیریها، اندازه متوسط ذرات خاکرس در نمونه _{NX.97} برابر با ۸۳ ۶/۶۶ محاسبه شد که در جدول ۱ ملاحظه می شود. معادله دبای-شرر وابستگی اندازه ذرات به گستردگی و پهن شدن خطوط



شکل ۶- اثر زمان فراصوتدهی بر نمودارهای تافل پوششهای کامپوزیتی تهیه شده با درصدهای مختلف خاکرس روی صفحههای فولاد کربن در محلول سدیم کلرید ٪۳/۵: (الف) ۳۰ س۳، (ب) ۶۰ min، (ج) ۱۲۰ min و (د) ۲۴۰ min (نمادهای EP و M به ترتیب مربوط به اپوکسی فاقد خاکرس و فلز فولاد کربن بدون پوشش است).

C _R (mm/y)	$i_{corr} \pm 10^{-11} (A/cm^2)$	نمونه	$C_{R} (mm/y)$	$i_{corr} \pm 10^{-11} (A/cm^2)$	نمونه
٣/• ٨٩× ١ • -۶	9/44•×1•-1.	S	۵/۹۸۸×۱۰-۷	۱/۸۳•×۱• ^{-۱} ۰	S
•/• ١٢	•/۶۴٩×١٠ ^{-۶}	S _{Y/, N} , min	•/•••171٣	$\gamma/\gamma \cdot 4 \times 1 \cdot \gamma$	S _{r%.,} ••. min
۰/۱۲۸	۳/۹۱۷×۱۰ ^{-۵}	S _{r/, \Y} , min	•/•10	۴/۶۵·×۱· ⁻⁹	S _{r7., r} . min
۷/۷۴۸	۲/۳۶ ۸ ×۱・ ^{-۳}	S _{F/, NY} . min	1/009	۴/V۶۵×1・ ^{-۴}	S _{*%, ** min}
C _R (mm/y)	$i_{corr} \pm 10^{-11} (A/cm^2)$	نمونه	$C_{R} (mm/y)$	$i_{corr} \pm 10^{-11} (A/cm^2)$	نمونه
۲/VQ1×1·-۴	$\Lambda/$	S _{1%, 1} 4. min	٣/4٣1×1·-^	1/• 44×1 •-11	$S_{\gamma_{.,\mathfrak{S}},\min}$
•/1•9	•/٣۵۴×١۶	S _{Y%, Y} . min	4/487×1.*-~	1/364×1·-1.	S _{Y%, 8} . min
•/2371	1/820×1*	S _{r%, 14} , min	•/••V	۲/۱۴V×۱۰ ^{-۶}	S _{~~, ?} , min
14/41.	4/4•4×1•-*	S _{4%, 1} 4. min	۰/٩٧٨	۲/۹۸۸×۱۰ ^{-۴}	S _{*/., ?} . min

جدول ۲- مقادیر پارامترهای تافل کامپوزیتهای سنتز شده طی زمان ۳۰، ۶۰، ۱۲۰ و ۲۴۰ min ۲۴۰ با درصدهای مختلف خاکرس در محلول سدیم کلر بد ٪۲/۵٪

> پرتودهی بیشینه (full width at half maximum, FWHM) برحسب رادیان است.

اثر تغییر درصد خاکرس و زمان فراصوت دهی بر منحنی تافل

مقدار چگالی جریان، i_{corr}، و سرعت خوردگی، C_R، پوشش هایی که با درصدهای وزنی مختلف از خاکرس (٪۴–۱) در زمانهای همزدن ۳۰، ۶۰، ۲۰۱ و ۲۴۰ min با فراصوت دهی تهیه شدند، به کمک آزمون تافل بهدست آمد (شکل ۶). نتایج آزمون تافل در جدول ۲ آمده است. مقدار چگالی جریان فولاد کربن بدون پوشش کامپوزیت و ايوكسي فاقد خاكرس در محلول حاوى ٪۳/۵ سديم كلريد به ترتیب برابر با ۰/۰۳۵۴۵ و A/cm^{2 - ۰} ۱/۲۹×۱/۲۹ است. چگالی جریان خوردگی به ترتیب از یوشش دارای ٪۴ خاکرس تا نمونه دارای ./۳ پرکننده کاهش می یابد. روند کاهش چگالی جریان خوردگی از پوشش اپوکسی فاقد خاکرس و سپس نمونه دارای ٪۲ و در نهایت نمونه با ٪۱ خاکرس ادامه می یابد. به عبارت دیگر، کمترین مقدار چگالی جریان خوردگی به کامیوزیت دارای ٪۱ خاکرس اختصاص یافته است. با بررسی اثر زمان همزدن با فراصوتدهی روی مقدار چگالی جریان خوردگی پوشش ها، مشخص شد، بهترین زمان همزدن min ۴۰ min بود و با افزایش زمان همزدن چگالی جریان خوردگی بیشتری می شود. همین روند برای مقدار سرعت خوردگی پوششها نیز صادق است. بهنظر میرسد، در زمانهای کمتر فراصوتدهی، یخششدن ذرات و جداشدن صفحههای خاکرس از هم کمتر باشد. در صورت بازنشدن صفحه های خاکرس اثر محافظتی پوشش كمتر است. زمانهای طولانیتر فراصوتدهی میتوانند باعث تجمع و

کلوخهایشدن مجدد صفحههای خاکرس و نیز ایجاد حفره در پوشش شوند.

اثر تغییر درصد خاکرس و زمان فراصوتدهی بر منحنی امپدانس

صفحههای فولاد کربن پوششیافته با اپوکسی فاقد خاکرس و کامپوزیت اپوکسی-خاکرس حاوی ٪۱ خاکرس (سنتز شده در زمانهای مختلف فراصوتدهی ۳۰، ۶۰، ۱۲۰ و ۲۴۰ min) طی زمانهای مختلف غوطهوری در محلول خورنده ٪۳/۵ سدیم کلرید (از



شکل ۷- نمودار نایکوئیست صفحه فولاد کربن پوششیافته با اپوکسی فاقد خاکرس در زمانهای مختلف غوطهوری در محلول /۵/۲ سدیم کلرید.



شکل ۸- منحنی های نایکوئیست کامپوزیت اپوکسی-خاکرس حاوی ٪۱ خاکرس، سنتز شده در زمان های مختلف فراصوت دهی: (الف) ۳۰ ۳۰ ((ب) ۳۰۱۱ ، (ج) ۱۲۰ min و (د) ۲۴۰ min در زمان های مختلف غوطه وری در محلول ٪۳/۵ سدیم کلرید.

h ما تا ۲۸ روز) قرار گرفته و پس از سپریشدن زمانهای غوطهوری، منحنی نایکوئیست آنها ثبت شد (شکلهای ۷ تا ۹). تمام منحنیهای نایکوئیست پوششها بیانگر وجود یک نیمدایره هستند. این مدار، شامل یک مقاومت پوشش (_n^R) به موازات یک خازن پوشش (_n^C) است. دادههای بهدست آمده از شبیهسازی منحنیهای نایکوئیست مربوط به اپوکسی فاقد خاکرس و نمونههای دارای مقادیر مختلف خاکرس در جدول ۳ خلاصه شده است. با توجه به مقادیر بهدست آمده برای پوشش اپوکسی فاقد خاکرس ملاحظه می شود، مقدار مقاومت پوشش پس از ۱ غوطهوری در محلول ٪۲/۵ سدیم کلرید

غوطهوری به Ωcm^{2 ۲}۰۲×۱۰۲ کاهش می یابد.

طبق جدول ۳ ملاحظه می شود، با افزایش زمان غوطه وری پوشش های کامپوزیت-خاک رس در محلول ٪٪ ۳/۵ سدیم کلرید، مقدار مقاومت پوشش های سنتز شده در زمان های همزدن مقدار مقاومت پوشش های سنتز شده در زمان های همزدن نانوکامپوزیت حاوی ٪۱ خاک رس و زمان فراصوت دهی min (نمونه منا, ج_{۱۷} ۲۰ خاک رس و زمان فراصوت دهی S مقاومت پوشش اپوکسی فاقد خاک رس به مراتب بیشتر است. مقدار مقاومت پوشش منه می از ۲ ۱ غوطه وری آن در محلول ٪٪ ۳/۵ سدیم کلرید برابر با Ω cm

نیلوفر بہرامیپناہ و ھمکاران



شکل ۹- منحنی های نایکوئیست کامپوزیت اپوکسی-خاکرس حاوی ٪۱ خاکرس، سنتز شده در زمان های مختلف فراصوت دهی: (الف) ۳۰ ۳۰، (ب) ۶۰ min ۶، (ج) ۲۰۰ min و (د) ۲۴۰ min و در زمان های مختلف غوطه وری (۱) ۴۲، (۲) ۵۶ و (۳) ۷۰ روز در محلول ٪۳/۵ سدیم کلرید.

محیط سدیم کلرید نشان میدهد. همان طور که نشان داده شده است، نمونه تهیه شده با min ۶۰ فراصوت دهی، مقاومت خود را در برابر خوردگی پس از ۷۰ روز حفظ کرده است، اما کاهش شدید مقاومت به خوردگی در سایر نمونه ها مشاهده می شود.

در شکل ۱۱ تصویر TEM نمونه نانوکامپوزیت-خاکرس پس از زمان فراصوت دهی ۳۰۰ نشان داده شده است. سطح روشن تصویر نشان دهنده زمینه رزین اپوکسی و خطوط تیره تر مربوط به صفحه های خاکرس است. همان طور که مشخص است، صفحه های خاکرس در اثر فراصوت دهی از هم باز شده اند و رزین اپوکسی در بین صفحه های نفوذ کرده است. برتری این پوشش حاوی خاکرس در افزایش مقاومت به خور دگی، به دلیل جداشدن مناسب

جدول ۳- مقادیر اجزای مدار معادل حاصل از برازش دادههای امپدانس پوشش اپوکسی فاقد خاکرس و پوششهای دارای مقادیر مختلف خاکرس.

C _c (F/cm ²)	$R_{c} (\Omega \text{ cm}^{2}) \pm 1 \cdot $	زمان غوطەورى (day)	نمونه
۲/•۴×۱۰ ^{-۵}	۱/•۳×۱۰ ^۶	۱h	EP
$\partial/\cdot r \times 1 \cdot - \delta$	1/97×1*°	۲	
\/•\×\• ^{-*}	1/•9×1•°	V	
۲/•۲×۱• ^{-۴}	۸/۲۲×۱۰ ^۴	14	
٣/44×1•-1.	۴/۶٧×۱۰^	۱h	S
1/47×1·-''	۴/۰۰×۱۰ ^۸	٢	·/· , · · ·····
0/79×1·-1.	7/91×1.**	14	
۳/۷۲×۱۰-۱۰	1/8V×1* ^v	۲۸	
$\Delta/\Lambda \times 1 \cdot 1^{-1}$	۵/۲۱×۱۰۶	47	
9/V1×1 • -1 ·	٣/٢۶×١٠ ^۶	۵۶	
4/34×1·-9	1/V1×1.**	V۲	
$\partial/\Lambda \cdot \times 1 \cdot -1$	۶/۷۱×۱۰۹	۱h	S
0/19×1·-1.	۴/۱۰×۱۰۹	٢	
۸/۳۳×۱۰ ^{-۱.}	۲/•٣×۱۰۹	14	
9/74×1·-1.	۹/۳٧×۱۰ ^۸	۲۸	
۸/۳۱×۱۰ ^{-۱.}	٧/١۴×١٠^	47	
7/41×1.•-9	0/97×1·^	۵۶	
4/1×1·-9	۴/٧۶×۱۰^	٧٢	
۴/۶•×۱• ⁻¹	1/•@×1• ^v	۱h	
V/79×1·-1.	۵/۱۸×۱۰۶	۲	
4/•7×1•-1.	4/84×1.*	14	S
4/89×1·-1.	٣/٢۴×١٠۶	۲۸	з _{1%,17} ,
۶/۹۸×۱۰ ^{-۱.}	V/Ta×1·°	47	min
۱/V۶×۱۰ ^{-۹}	٣/۶۶×١٠ ^۵	۵۶	
V/۵۵×۱۰ ^{−۹}	۳/۱۲×۱۰۵	۲۷	
4/77×11.	۱/۷۷×۱۰۶	۱h	
۶/۶۸×۱۰ ^{-۹}	1/V9×1* ⁶	۲	
4/41×1·-9	۱/۱۴×۱۰۶	14	S
۶/۴۱×۱۰ ^{-۹}	۵/۰۴×۱۰۵	۲۸	ы _{1%,7} 4,
9/98×1.•-9	٣/10×10°	47	min
٣/۵۴×١٠-^	$\Lambda/\Lambda\Delta \times 1$ • *	۵۶	
۴/VQ×۱۰-^	4/19×1.**	٧٢	



نیلوفر بہرامیپناہ و ھمکاران

شکل ۱۰- منحنی های بُد کامپوزیت اپوکسی-خاک رس حاوی ٪۱ خاکرس سنتز شده در زمان های مختلف فراصوت دهی پس از ۷۰ روز غوطهوری در محلول ٪۲/۵ سدیم کلرید: (الف) ۳۰ min (ب) ۶۰ min ۶، (ج) ۱۲۰ min (و (د) ۲۴۰ min

صفحههای خاکرس در آن است. صفحههای باز شده خاکرس بهطور موازی درون پوشش قرار میگیرند و باعث مسدودشدن یا طولانی ترشدن مسیر نفوذ آب و مواد خورنده می شوند. در زمانهای



شکل ۱۱- تصویر TEM کامپوزیت اپوکسی-خاکرس حاوی ٪۱ خاکرس سنتز شده طی ۶۰ min فراصوتدهی.

اثر زمان فراصوت دهی بر سنتز و مقاومت به خور دگی پوشش نانو کامپوزیت اپو کسی-خاک رس

کم فراصوت دهی صفحه ها به طور کامل از هم جدا نمی شوند و با افزایش زمان فراصوت دهی صفحه ها به طور مناسب از هم جدا می شوند. اما در زمان های بسیار طولانی فراصوت دهی، رزین اپوکسی تغییر رنگ داده و آسیب می بیند. این مسئله باعث کاهش مقاومت به خور دگی رزین در زمان های طولانی فراصوت دهی می شود که در تأیید رفتار امپدانس الکتروشیمیایی است. همزن مکانیکی حتی در زمان های طولانی قابلیت جداکردن صفحه های خاک رس و نفوذ رزین بین صفحه های آن را ندارد.

نتيجه گيري

مدت زمان همزدن مخلوط اپوکسی و خاکرس در فراصوتدهی، در تجمع و کلوخهای شدن و پراکندگی ذرات در ماتریس رزین پایه مؤثر است. نتایج حاصل از تصاویر SEM نشان داد، نانوکامپوزیت حاوی ٪۱ خاکرس سنتز شده در زمان فراصوتدهی min ۶۰ (بهترین

by Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer (EVA) and Nanoclay, Iran J. Polym. Sci. Technol. (Persian), 28, 289-299, 2015.

- Bagherian Mahmoodabadi A., Nodehi A., and Atai M., Properties of Nitrile Rubber/Clay Nanocomposites Prepared by In-Situ Emulsifier-free Emulsion Polymerization, *Iran J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, 28, 233-242, 2015.
- Abdul Azeez A., Rhee K.Y., Park S.J., and Hui D., Epoxy Clay Nanocomposites – Processing, Properties and Applications: A Review, *Compos. Part A: Eng.*, 45, 308-320, 2013.
- Tomić M.D., Dunjić B., Likić V., Bajat J., Rogan J., and Djonlagić J., The Use of Nanoclay in Preparation of Epoxy Anticorrosive Coatings, *Prog. Org. Coat.*, 77, 518-527, 2014.
- Salehi H.R. and Salehi M., Synthesis and Mechanical Properties Investigation of Nano TiO₂/Glass/Epoxy Hybrid Nanocomposite, *Iran J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, 28, 263-276, 2015.
- Khalafi H.R., Mortezaei M., and Amiri Amraei I., Relationship Between the Process Parameters and Resin Content of a Glass/ Epoxy Prepreg Produced by Dipping Method, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, 27, 391-402, 2014.
- 11. Mansourian-Tabaei M., Jafari S.H., and Khonakdar H.A.,

نمونه)، دارای کمترین مقدار کلوخهای شدن و کوچک ترین اندازه ذرات نسبت به سایر نمونه هاست. میانگین اندازه ذرات خاک رس در بهترین نمونه به کمک پراش پر تو X برابر ۶/۶۶ nm معین شد.

چگالی جریان خوردگی پوشش های کامپوزیت اپوکسی-خاکرس سنتز شده در زمان های مختلف فراصوت دهی و حاوی درصدهای مختلف از خاکرس در محلول ٪۳۸۷ سدیم کلرید به کمک روش الکتروشیمیایی تافل اندازه گیری شد. براساس نتایج حاصل، چگالی جریان خوردگی در بهترین نمونه نسبت به سایر پوشش ها مقدار کمتری دارد. به کمک روش طیف سنجی الکتروشیمیایی امپدانس، مقدار مقاومت و ظرفیت خازن پوشش در تمام پوشش های حاوی ٪۱ خاکرس که طی زمان های مختلف همزدن در فراصوت دهی تهیه شده بودند، در محلول سدیم کلرید ٪۳۸ اندازه گیری شد. مقاومت پوشش نانو کامپوزیت حاوی ٪۱ خاکرس سنتز شده در زمان فراصوت دهی min ۶۰ نسبت به سایر پوشش ها دارای مقدار بیشتری بود. مقدار کم ظرفیت خازن پوشش طی گذشت زمان های مختلف غوطه وری بیانگر نفوذ کم آب در پوشش است.

مراجع

- Khademian M., Eisazadeh H., Ghorbani M., and Shakeri A., Colloidal Preparation of Polyaniline-Poly(vinyl alcohol)-SiO₂ Nanocomposite and Study of Its Anti-corrosive Properties, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, 28, 39-46, 2015.
- Jafari M., Rahimi A., and Shokrolahi P., Surface Modification of Indium Tin Oxide Nanoparticles to Improve Its Distribution in Epoxy-Silica Polymer Matrix, *Iran. J. Polym. Sci. Technol.* (*Persian*), 28, 281-289, 2015.
- Massoumi B. and Badalkhani O., Preparation and Characterization of Conducting Polymer Latices by Chemical Polymerization of Aniline or Anisidine in Presence of Latex: Study of Their Electroactivity and Anti-corrosion Properties, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, 26, 317-325, 2012.
- Li J., Ecco L., Fedel M., Ermini V., Delmas G., and Pan J., In Situ AFM and EIS Study of a Solvent Borne Alkyd Coating with Nanoclay for Corrosion Protection of Carbon Steel, *Prog. Org. Coat.*, 87, 179-188, 2015.
- Ghaempour A., Tavakoli A., Razavi Aghjeh M., and Mohammadi Roodbari M., Morphology, Microstructure and Physico-Mechanical Properties of Pasargad Bitumen, Modified

A Comparative Study on the Influence of Nanoalumina and Carbon Nanotubes on Thermal Stability, Adhesion Strength and Morphology of Epoxy Adhesives, *Iran. J. Polym. Sci. Technol.* (*Persian*), **27**, 361-369, 2014.

- Bagherzadeh M.R. and Mousavinejad T., Preparation and Investigation of Anticorrosion Properties of the Water-Based Epoxy-clay Nano Coating Modified by Na⁺⁻MMT and Cloisite 30B, *Prog. Org. Coat.*, 74, 589-595, 2012.
- Poorqasemi E., Abootalebi O., Peikari M., and Haqdar F., Investigating Accuracy of the Tafel Extrapolation Method in HCl Solutions, *Corros. Sci.*, **51**, 1043-1054, 2009.
- 14. Bai Y.J., Wang Y.B., Cheng Y., Deng F., and Zheng Y.F., Comparative Study on the Corrosion Behavior of Ti–Nb and TMA Alloys for Dental Application in Various Artificial Solutions, *Mater. Sci. Eng. C*, **31**, 702-711, 2011.
- Shabani-Nooshabadi M., Ghoreishi S.M., and Behpour M., Direct Electrosynthesis of Polyaniline–Montmorrilonite Nnanocomposite Coatings on Aaluminum Alloy 3004 and Their Corrosion Protection Performance, *Corros. Sci.*, **53**, 3035-3042, 2011.
- Lan T. and Pinnavaia T.J., Clay-reinforced Epoxy Nanocomposites, *Chem. Mater.*, 6, 2216-2219, 1994.
- Bagherzadeh M.R. and Mahdavi F., Preparation of Epoxy-Clay Nanocomposite and Investigation on Its Anti-corrosive Behavior in Epoxy Coating, *Prog. Org. Coat.*, 60, 117-120, 2007.
- Kowalczyk K. and Spychaj T., Epoxy Coatings with Modified Montmorillonites, *Prog. Org. Coat.*, 62, 425-429, 2008.
- Tekye Maarof B. and Bagheri R., Studies on the Mechanical Behavior of Epoxy-clay Nanocomposite, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, 20, 59-64, 2007.
- 20. Zoghi S., Naderi G., Bakhshandeh G.R., Ehsani M., and Shokoohi S., Elastomer Nanocomposites Based on Butadiene

Rubber, Nanoclay and Epoxy-Polyester Hybrid: Microstructure and Mechanical Properties, *Iran. J. Polym. Sci. Technol.* (*Persian*), **26**, 233-242, 2013.

- Wang J. and Qin Sh., Study on the Thermal and Mechanical Properties of Epoxy-Nanoclay Composites: The Effect of Ultrasonic Stirring Time, *Mater. Lett.*, 61, 4222-4224, 2007.
- Ahmadi B., Kassiriha M., Khodabakhshi K., and Mafi E.R., Effect of Nano Layered Silicates on Automotive Polyurethane Refinish Clear Coat, *Prog. Org. Coat.*, **60**, 99-104, 2007.
- Pavlidou S. and Papaspyrides C.D., A Review on Polymerlayered Silicate Nanocomposites, *Prog. Polym. Sci.*, 33, 1119-1198, 2008.
- Dai C.F., Li P.R., and Yeh J.M., Comparative Studies for the Effect of Intercalating Agent on the Physical Properties of Epoxy Resin-clay Based Nanocomposite Materials, *Eur. Polym. J.*, 44, 2439-2447, 2008.
- 25. Santos K.S., Bischoff E., Liberman S.A., Oviedo M.A.S., and Mauler R.S., The Effects of Ultrasound on Organoclay Dispersion in the PP Matrix, *Ultrason. Sonochem.*, 18, 997-1001, 2011.
- Lipinska M. and Hutchinson J.M., Elastomeric Epoxy Nanocomposites: Nanostructure and Properties, *Compos. Sci. Technol.*, 72, 640-646, 2012.
- Ngo T., Ton M., Hoa S.V., and Cole K.C., Effect of Temperature, Duration and Speed of Pre-mixing on the Dispersion of Clay/ Epoxy Nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.*, 69, 1831-1840, 2009.
- Nematollahi M., Heidarian M., Peikari M., Kassiriha S.M., Arianpouya N., and Esmaeilpour M., Comparison Between the Effect of Nanoglass Flake and Montmorillonite Organoclay on Corrosion Performance of Epoxy Coating, *Corros. Sci.*, 52, 1809-1817, 2010.