

سنتز رزین پلی استر پایه آبی قابل پخت با رزین ملامین و بررسی خواص ضد خوردگی و چسبندگی آن در لایه‌ی آستری رنگ‌های خودرویی

امین عیوض محمدلو^۱، منوچهر خراسانی^{۲*}، حسین عیوض محمدلو^۳

۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

۲ استادیار، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

۳ استادیار، گروه رنگ و روکش‌های سطح، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران، ایران

* نویسنده مسئول: Khorasani.m@aut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۱۱/۲۷ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۴/۱۶

چکیده

رزین‌های پلی استر حلالی و پایه آبی در کاربردهای متنوعی استفاده می‌شوند که یکی از آن‌ها کاربرد در لایه‌ی آستری رنگ‌های اتومبیلی است. در پژوهش حاضر یک رزین پلی استر پایه آبی قابل پخت با ملامین سنتز شد که در دمای ۱۲۰ درجه سلسیوس و زمان حدود سی دقیقه قابلیت پخت داشت. محصول سنتز شده یک رزین تقطیل پذیر با آب می‌باشد که مراحل سنتز و خنثی سازی و رقیق سازی آن با آب طی شد و در نهایت یک پراکنه پایه آبی شیری رنگ به دست آمد. وجود پیک‌های شاخص مربوط به پلی استر در آزمون FTIR به همراه نتایج آزمون DSC گواهی بر تایید کنترل شده‌ی سنتز پلی استر اولیه بود. برای بررسی خواص کاربردی، رزین سنتز شده در یک سامانه‌ی پوششی در کنار یک رزین تجاری مورد ارزیابی قرار گرفت. برای بررسی چسبندگی از آزمون Pull-Off استفاده شد. استحکام چسبندگی آن در سامانه‌ی پوششی برابر با ۲/۰۵ مگاپاسکال در مقایسه با نمونه‌ی تجاری (۲/۵۱ مگاپاسکال) حاصل شد. تصاویر دیجیتالی گرفته شده از سطح نمونه‌ها در آزمون مه نمکی نشان داد که رزین سنتز شده بعد از یک ماه قرارگیری در محیط خورنده مقاومت در برابر خوردگی قابل مقایسه‌ای نسبت به رزین تجاری دارد. آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نشان داد که رزین سنتز شده در سامانه‌ی پوششی بعد از ۱۵ هفته غوطه‌وری در محیط الکترولیت ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلراید، دارای مقاومت امپدانس در فرکانس پایین برابر با $4/05 \times 10^9$ اهم سانتی متر مربع بود که نسبت به نمونه‌ی تجاری ($2/75 \times 10^6$ اهم سانتی متر مربع) مقاومت بالاتری از خود نشان می‌دهد.

کلیدواژه: رزین پلی استر؛ تقطیل پذیر در آب؛ FTIR؛ خوردگی؛ چسبندگی

Synthesis of a Water-Reducible Polyester Resin Curable with Melamine and Investigation of Anti-Corrosion and Adhesion Properties

A. Eivaz Mohammadloo¹, M. Khorasani^{2,*}, H. Eivaz Mohammadloo³

1- MSc Student, Polymer and Color Engineering Department, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

2- Assistant Professor, Polymer and Color Engineering Department, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

3- Assistant Professor, Color, Resin & Surface Coatings Dept., Iran Polymer and Petrochemical Institute, Tehran, Iran

* **Corresponding Author:** Khorasani.m@aut.ac.ir

Submission: 2021, 02, 15 **Acceptance:** 2021, 07, 07

Abstract

Solvent and water-based polyester resins are used in many different applications; one of them is the automotive paints' primary layers. In this research, a water-reducible polyester resin curable with melamine was synthesized (PS1). This resin was cured for 30 minutes with a temperature of 120 °C. The final product is a water-reducible resin, which was synthesized, neutralized and diluted with water, and consequently, a milky white water-based dispersion was obtained. The indicating peaks of the Fourier Transform Infrared (FTIR) test alongside the results of the Differential Scanning Calorimetry (DSC) test were proof to confirm the control over the polyester resin synthesis. To evaluate the anti-corrosion and adhesion properties, the synthesized resin in a full-coating system was compared with a commercial resin. The pull-off test was used to check the adhesion strengths. PS1 (polyester resin) coating system revealed an adhesion strength value of 2.05 MPa compared to 2.51 MPa for RW100. Digital images taken from the samples' surface in the salt spray test showed that after one month in a corrosive environment, synthesized resin has better anti-corrosion resistance than commercial sample. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) test indicated that after 15 weeks of immersion in the 3.5% sodium chloride electrolyte solution, the synthesized resin system indicated an impedance resistance at low frequency of 4.05×10^9 ohm.cm², which is more than the Daotan VTW 1225 (2.75×10^6 ohm.cm²).

Keywords: Unsaturated polyester resin; Water reducible resin; FTIR; Corrosion; Adhesion

۱- مقدمه

یکی از راه‌های جلوگیری از انتشار آلاینده‌های زیست محیطی استفاده از رزین‌های پایه آبی می‌باشد [۱]. رزین‌های پایه آبی با سه روش امولسیون سازی، استفاده از گرافت پلی اتیلن اکساید و استفاده از منومرهایی با گروه عاملی یونیزه شونده، قابلیت انحلال یا رقیق شدن توسط آب را پیدا می‌کنند. رزین‌های پلی استر بخاطر استحکام مکانیکی توام با انعطاف پذیری، مقاومت در برابر ضربه خوبی از خود نشان داده‌اند و بر اساس همین خاصیت در بخش آستری رنگ‌های اتومبیلی به شکل حلالی و در سال‌های اخیر به شکل پایه آبی بسیار مورد توجه و استفاده قرار گرفته‌اند. به دلیل بالا بودن مقاومت‌های شیمیایی و کاهش نفوذ پذیری در مقابل گازهای خورنده موجب تسهیل در کنترل خوردگی خواهد شد. در کنار یک رزین پلی استر بسیار نرم با Tg پایین از یک رزین ملامین فرمالدئید متیله شده استفاده می‌شود که در دماهای بالاتر از ۱۰۰ درجه قابلیت شبکه‌ای کردن رزین پلی استر را دارا است. به همین دلیل رزین پلی استر باید ضمن پایین بودن Tg آن دارای گروه‌های هیدروکسیل کافی جهت پیشبرد واکنش‌های شبکه‌ای شدن را داشته باشد [۲]. در سامانه‌ی فلزی از قبل پوشش داده شده که به عنوان پوشش در خودرو بکار می‌رود همه‌ی لایه‌ها باید دارای انعطاف‌پذیری بالا و خاصیت شکل‌پذیری برای غلبه بر شرایط سخت ناشی از برش و فشار باشند [۳-۶]. لایه آستری که بر روی ورقه‌ی ED بکار رفته است به دلیل استحکام مکانیکی بالا و چسبندگی عالی به لایه‌ی زیرین می‌تواند نقش مهمی را در بهبود خواص خوردگی در سامانه پوششی بوجود آورد [۷-۹].

آشیش و همکاران [۱۰] خواص پلی استر پرشاخه پایه آبی پخت شده با نسبت‌های وزنی مختلف رزین ملامین و اعمال شده بر روی سطح فولاد را مورد بررسی قرار دادند. در ادامه نسبت‌های مختلفی از رزین ملامین به رزین سنتر شده اضافه کردند. در بین این نسبت‌ها نسبت وزنی ۱:۵ به علت بیشترین

محتوای ژل که در نسبت‌های دیگر شاهد تراکم اتصالات عرضی داخلی بودند، بهترین عملکرد را در خواصی چون قدرت چسبندگی، مقاومت در برابر ضربه، انعطاف‌پذیری و مقاومت در برابر حلال از خود نشان داد. نتایج آنها در مورد آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نشان داد که این نسبت وزنی (۱:۵) نسبت به نسبت‌های وزنی دیگر بعد از ۳۰ روز غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلراید دارای مقاومت بیشتری بود که نتایج حاصل از آزمون مه نمکی و عدم بلند شدن لبه‌های پوشش و کمتر بودن محصولات خوردگی تصدیق کننده این رفتار بود، این امر به علت وجود گروه‌های زیاد OH است که سبب سهولت جذب آب پوشش و مقاومت یونی کمتر آن (مقاومت کم در برابر الکترولیت خورنده) می‌شود.

در تحقیقی که توسط دوآرت^۳ بر روی ورقه‌های گالوانیزه‌ی پوشش داده شده بر پایه‌ی رزین‌های پلی استر در شرایط متفاوت جوی انجام شد، خواص الکتروشیمیایی نمونه‌ها توسط آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) مورد مطالعه قرار گرفت. برای هر دو نمونه تا ۳۰ روز غوطه‌وری در محیط خورنده رفتار حفاظتی مناسبی از خود تا ۳۰ روز را نشان دادند اما بعد از ۱۲۰ روز غوطه‌وری برای نمونه‌ای که در معرض شرایط جوی قرار گرفته بود، کاهش در امپدانس کل مشاهده شد هرچند کماکان پوشش، مقاومت امپدانس بالاتر از ۱۰^۸ اهم را داشت که عدد مناسبی بود [۱۱]. در پژوهش حاضر ابتدا رزین پلی استر پایه آبی با استفاده از منومرهایی با گرید صنعتی سنتر شد و سپس برای ارزیابی با نمونه‌ی مشابه‌ای از این رزین به نام Daotan VTW 1225 که به عنوان لایه‌ی آستری در صنایع خودرویی استفاده می‌شود مقایسه شد. برای مشخصه‌یابی و هویت شناسی رزین‌های پلی استری از آزمون‌های FTIR و DSC استفاده شد، در گام بعدی برای بررسی دقیق عملکرد رزین و بررسی خواص چسبندگی و خوردگی، رزین سنتر شده در سامانه‌ی پوششی مورد ارزیابی قرار گرفت. به اینصورت که پس از

^۳Duarte^۳Pre coated metal^۳Electro deposition

مشخصات دو رزین پلی استر پایه آبی و ملامین رزین در جدول ۳ آمده است.

به منظور ارزیابی رزین سنتز شده در سامانه ی پوششی به وسیله ی فیلم کش، فیلم هایی با ضخامت ۱۲۰ میکرومتر به صورت لاک شفاف بر روی ورقه های فلزی که بر روی سطح خود یک لایه ی ED (تهیه شده از شرکت طیف سایپا) دارند اعمال شد و به مدت ۲۰ دقیقه در دمای ۱۴۰ درجه سلسیوس در آون قرار گرفت سپس لایه ی بعدی که رزین پلی اورتان (تهیه شده از شرکت طیف سایپا) بود به وسیله ی فیلم کش با ضخامت ۹۰ میکرومتر اعمال شد که به مدت ۲۰ دقیقه در دمای ۱۵۰ درجه سلسیوس در آون قرار گرفته شد. در انتها ضخامت کل پوشش در حالت خشک 100 ± 5 میکرومتر شد.

۲-۲-۲- آزمون های هویت شناسی رزین

رزین سنتز شده با استفاده از آزمون طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) که روشی جهت شناسایی ساختار مولکولی و به عبارتی شناسایی گروه های عاملی موجود در مواد است مورد بررسی قرار گرفت. این آزمون با استفاده از دستگاه مدل Equinox ۵۵ ساخت کمپانی BRUKER آلمان انجام شد که این دستگاه برای هر نمونه ۲۰ اسکن انجام داده و رزولوشن آن 4 cm^{-1} می باشد که محدوده ی انجام این آزمون محدوده ی عدد موجی cm^{-1} ۴۰۰۰-۴۰۰ برای این دستگاه بوده است. در ادامه از آزمون گرامسنجی روبشی تفاضلی (DSC) که یک تکنیک تجزیه و تحلیل حرارتی است که نشان می دهد ظرفیت گرمایی ماده با تغییر دما تغییر می یابد. در این روش جرمی از نمونه گرم یا سرد می شود و تغییرات در ظرفیت حرارتی آن به عنوان تغییر در جریان گرما ردیابی می شود. با این روش امکان شناسایی دمای انتقال شیشه ای، دمای ذوب، تغییرات فاز و پخت فراهم می شود. این آزمون با استفاده از دستگاه DSC1 مدل Mettler Toledo ساخت سوئیس با نرخ ۱۰ درجه سانتی گراد بر دقیقه از دمای ۳۰۰-۰ درجه سانتی گراد صورت گرفت که رفتار حرارتی نمونه ها را نشان می دهد.

اعمال رزین سنتز شده بر روی ورق های ED رزین پلی یورتان به عنوان پوشش نهایی و ایجاد سامانه بر روی آن اعمال شد. سپس با استفاده از آزمون های چسبندگی Pull-off و آزمون مه نمکی و آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) مورد ارزیابی با نمونه ی تجاری قرار گرفت.

۲- کارهای تجربی

۲-۱- مواد استفاده شده در پژوهش، روش سنتز و اعمال رزین

مواد مورد استفاده در سنتز در جدول ۱ نشان داده شده است. چهار منومر تری متیلول پروپان، انیدرید سوکسینیک، انیدرید فتالیک و کاردورا E10 درون بالن ته گرد چهار دهانه انتقال یافت، سپس همزن مکانی، مبرد حبایی رفلاکس و دماسنج جیوه ای درون دهانه های بالن قرار داده شد. با استفاده از متل مواد به مدت سه ساعت با درو همزن ۲۰۰ rpm در دمای ۲۱۰ درجه سانتی گراد قرار گرفتند که در انتها رنگ مواد، زرد شفاف شد و در مرحله ی بعد پس از اضافه کردن انیدرید تری ملیتیک، به مدت ۳ ساعت و ۳۰ دقیقه دیگر فرایند ادامه یافت و در انتها رنگ مواد قهوه ای روشن شد.

با توجه به اینکه واکنش تری ملیتیک انیدرید با پلیمر یک گروه کربوکسیلیک را از بین می برد و دو گروه باقی می ماند، کل کربوکسیلیک های موجود برابر $1/38$ می باشد. برای خنثی سازی از تری اتیل آمین ($101/19$ مول/گرم، مرک) استفاده شد. با توجه به مجموع منومر های مصرفی به ازای هر ۱۰ گرم از رزین ۴/۹۲ گرم آمین اضافه و سپس با استفاده از آب مقطر رقیق سازی رزین صورت گرفت که مقدار مصرفی آب به ازای هر ۱۰ گرم از رزین ۱۲/۴۳ است که در نهایت به $\text{pH}=7$ برسد. برای انجام فرآیند پخت، از رزین ملامین با نسبت وزنی ۱ به ۴ استفاده شد و برای از بین بردن عیوب سطحی از افزودنی های موجود در جدول ۲ استفاده شد.

جدول ۱- مقدار گرم مصرفی و شرکت تامین کننده‌ی منومرهای اولیه.

منومرهای اولیه	تری متیلول پروپان	انیدرید فتالیک	انیدرید سوکسینیک	کاردورا E10	انیدرید تری ملیتیک	جمع کل
مقدار گرم مصرفی	۵۴/۶	۲۹/۴۷۱	۱۹/۹۱۴	۹۸	۳۸/۴	۲۰۲/۰۲
شرکت	مرک	پتروشیمی اصفهان	مرک	بایر	مرک	-
کشور سازنده	آلمان	ایران	آلمان	آلمان	آلمان	-
جرم مولکولی (مول/گرم)	۱۳۴/۱۷۵	۱۴۸/۱	۱۰۰/۰۷۳	۲۲۸/۳۳۲	۱۹۲/۱۲۶	-
تعداد	OH	۱/۲۲	-	-	۰/۸۵	-
اکسی والان های گروه عاملی	COOH	-	۰/۴۰	۰/۳۸	-	۰/۶۰

جدول ۲- افزودنی های مصرفی برای از بین بردن عیوب سطحی

نام ماده	ترکیبات شیمیایی	کاربرد	شرکت	کشور سازنده
تگزanol	الکل استر	انعقاد کننده	ایستمن	آمریکا
NA-68	اکریلیک خالص	هاردنر	سیماب رزین	ایران
کشور سازنده	آلمان	ایران	آلمان	آلمان

جدول ۳- مشخصات دو رزین پلی استر پایه آبی و ملامین رزین.

نام رزین	پلی استر پایه آبی	ملامین
نام تجاری	Daotan VTW 1225	HM 2608
کشور سازنده	آلمان	آلمان
شرکت عرضه کننده	Allnex	Resimene
درصد جامد	۳۸/۵-۴۱/۵	۹۹
pH	۶/۷-۷/۷	-
دانسیته (gr/cm ³)	۱/۰۶	۱/۱۶۱-۱/۱۸۵
شکل ظاهری رزین	شفاف بی رنگ	سفید کدر

۳-۲- آزمون‌های بررسی خوردگی

مقاومت در برابر خوردگی توسط طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) ارزیابی شد. یک سامانه سه الکترودی برای آزمون الکتروشیمیایی به کار برده شد که در آن پلاتین به عنوان الکتروکد، نمونه فولادی پوشش داده شده‌ی مورد نظر به عنوان الکتروکاتود کار و نقره/نقره کلراید نیز به عنوان الکتروکد مرجع بودند. آزمون امپدانس الکتروشیمیایی در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلراید انجام شد. از آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی جهت ارزیابی تکمیلی و دقیق تر خواص مقاومت به خوردگی و الکتروشیمیایی پوشش بر روی زمینه ی فولاد بهره گرفته شد. اندازه گیری‌های امپدانس الکتروشیمیایی در محدوده فرکانس ۱۰ کیلوهرتز تا ۰/۰۱ هرتز انجام شد. دامنه پتانسیل متناوب اعمالی ۱۰ میلی ولت بالاتر و پایین از پتانسیل مدار باز بود. برای نمونه‌های اعمال شده در سامانه‌ی پوششی و شاهد در ابتدا ضخامت سنجی بر روی سطح انجام شد و توسط یک استوانه پلاستیکی با مساحت سطح تماس ۱ سانتی متر مربع قسمتی از سطح که مورد آزمون قرار گرفت جدا شد. آزمون امپدانس الکتروشیمیایی توسط دستگاه Autolab PGSTAT 302 N انجام شد و نتایج توسط نرم افزار نوا تحلیل شد. برای هر نمونه، دو تکرار انجام شد.

نمونه سامانه‌ی پوششی و نمونه شاهد بر روی ورقه (ED) مطابق روش ارائه شده در استاندارد ASTM B117 در کابین آزمون مه نمکی مورد بررسی قرار گرفتند. غلظت نمک سدیم کلراید در این آزمون ۵ درصد وزنی می باشد. دمای آزمون در محدوده ۳۵ درجه سانتی گراد کنترل شد. قبل و بعد از قرار گیری نمونه‌ها در معرض آزمون به مدت ۵۰۴ ساعت، از سطح نمونه‌ها توسط دوربین دیجیتال تصویر گرفته شد.

۳-۲-۴- آزمون چسبندگی

برای اندازه گیری چسبندگی نمونه‌ها از آزمون Pull-off، بر اساس استاندارد ASTM D4541 استفاده شد. دالی‌ها به کمک چسب مشخص دو جزئی بر روی سطح چسبانده شدند و بعد از پخت شدن به مدت ۱۰ دقیقه در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد،

به کمک دستگاه دیجیتال Pull-off ساخت شرکت DEFelsko از سطح جدا شده و مقدار نیروی بکار رفته برای اینکار ثبت شد.

۳- نتایج و بحث

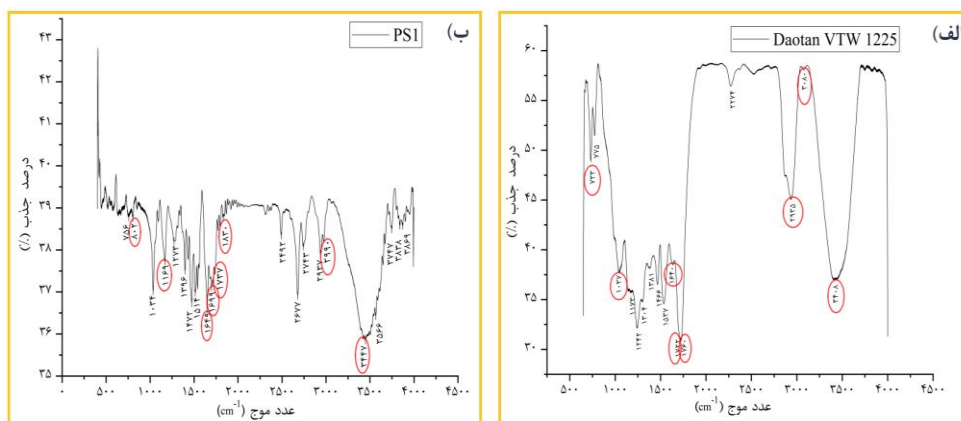
۳-۱- مشخصه یابی رزین پلی استر

با توجه به طیف جذبی در نمونه‌ی PS1 (شکل ۱-ب)، وجود پیک قوی در عدد موجی ۸۰۲، ۱۸۳۰ و 2990 cm^{-1} نشان دهنده‌ی ساختار آروماتیک و حلقه‌ی بنزن، عدد موجی ۱۱۶۹ cm^{-1} وجود پیوند استری C-O-C را در ساختار منومری، عدد موجی ۱۶۴۹ cm^{-1} ساختار آلکن (C=C)، عدد موجی ۱۶۹۹ cm^{-1} گروه کربونیل (C=O)، پیک قوی در عدد موجی ۱۷۳۷ cm^{-1} ساختار استری (C=O) در پلیمر، پیک قوی در عدد موجی ۲۹۹۹ cm^{-1} کشش‌های متقارن (C-H) و عدد موجی ۳۴۴۷ cm^{-1} نشان دهنده‌ی پیوند هیدروکسیل (OH) در ساختار پلیمر می‌باشد. از بین رفتن پیک طیف جذبی در عدد موجی ۹۰۸ cm^{-1} نشان دهنده‌ی باز شدن حلقه‌ی اپوکسی در کاردورا می‌باشد، همچنین از بین رفتن پیک در عدد موجی ۱۷۵۵ cm^{-1} نشان دهنده‌ی از بین رفتن فتالیک انیدرید، سوکسینیک انیدرید و تری ملیتیک انیدرید می‌باشد [12 و 13] که با توجه به اعداد موجی مشاهده شده در نمونه‌ی سنتر شده، پلیمر دارای ساختار پلی استری می‌باشد. با توجه به پیک‌های موجود در نمونه‌ی سنتر شده و نمونه‌ی تجاری (شکل ۱-الف)، نمونه سنتر شده دارای پیک اصلی مشابه با نمونه‌ی تجاری است که این امر یکی از دلایل تایید سنتر را نشان می‌دهد.

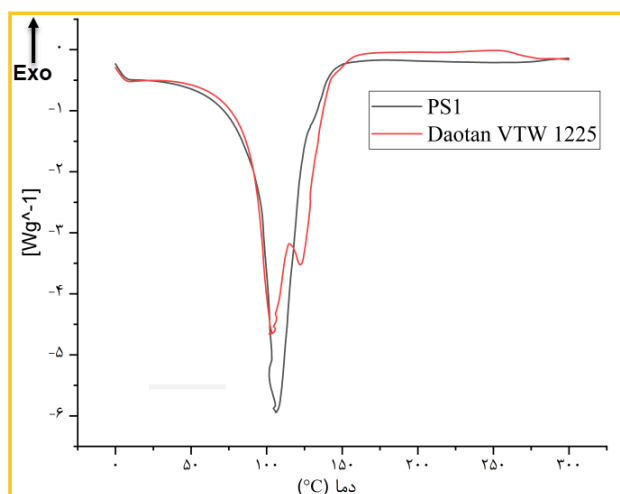
شکل ۲ نمودار DSC را برای نمونه سنتر شده و تجاری نشان می‌دهد. دمای Tg معمولاً بصورت تغییر ناگهانی در شیب نمودار (ظرفیت گرمایی ویژه) خود را نشان می‌دهد و از روی نقطه عطف میزان دقیق Tg مشخص می‌شود. پیک نشان داده شده معمولاً مربوط به فرآیندهایی نظیر ذوب یا بلوری شدن و کریستالیزاسیون (پخت) است. این گرمانگاشت که اثر تاریخچه‌ی حرارتی بر روی نمونه‌ها است بطور مشخص یک پیک گرماگیر (دماهای ذوب) را نشان می‌دهد که با شروع

باشد علاوه بر این حرکت و انعطاف پذیری پیکره‌ی پلیمر روی Tg اثر عکس دارد و نمونه‌ی PS1 به علت استفاده از منومر فتالیک انیدرید که دارای ساختاری حلقوی و سخت است مقدار Tg بیشتری را نسبت به پلیمری که دارای ساختار سخت نیست، دارد.

گرمادهی تغییرات فیزیکی گرماگیر که حاکی از ذوب شدن رزین است، در نمونه‌ها رخ می‌دهد. با توجه به جدول ۴ که مقدار عددی Tg و مقدار آنتالپی نمونه سنتز شده و نمونه‌ی تجاری را نشان می‌دهد، اعداد در یک بازه هستند که امر می‌تواند یکی دیگر از دلایل سنتز مناسب رزین باشد. PS1 با توجه به ساختار حلقوی که دارد مقدار Tg کمتری را باید داشته



شکل ۱- طیف FTIR (الف) نمونه‌ی تجاری. (ب) نمونه‌ی سنتز شده.



شکل ۲- نتایج آزمون DSC.

جدول ۴- مقدار عددی Tg نمونه سنتز شده و تجاری.

نمونه	Tg (°C)	آنتالپی (Jg ⁻¹)
Daotan VTW 1225	۱۰۴	-۹۸۰/۷۷
PS1	۱۰۵	-۹۶۰/۲۳

۳-۲- بررسی خواص الکتروشیمیایی

نتایج آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی به صورت دو نمودار نایکوئیست و بد آرائه می شود. به منظور مقایسه ی بهتر و تحلیل نتایج نمودار بد مربوط به نمونه PS1 و نمونه ی تجاری نیز در جدول ۴ نشان داده شده است. لازم به ذکر است که برای هر نمونه، نمودارهای بدست آمده از آزمون در زمان های مختلف غوطه وری ارائه شده اند. در ضمن هر نمودار یکی از سه تکرار در هر آزمون می باشد و انتخاب آن به گونه ای صورت گرفته است که نزدیکترین پارامترها را به حالت میانگین دو تکرار نتیجه دهد. برای شبیه سازی رفتار الکتروشیمیایی پوشش ها طی زمان غوطه وری در محلول خورنده، از مدارهای تک ثابت زمانی و دو ثابت زمانی موجود در شکل ۳ استفاده شده است. در این مدار ها، R_f ، CPE_{dl} ، R_{ct} ، CPE_f و R_s به ترتیب بیانگر مقاومت پوشش، عنصر ثابت فازی پوشش، مقاومت انتقال بار، ظرفیت لایه دو گانه و مقاومت محلول می باشند.

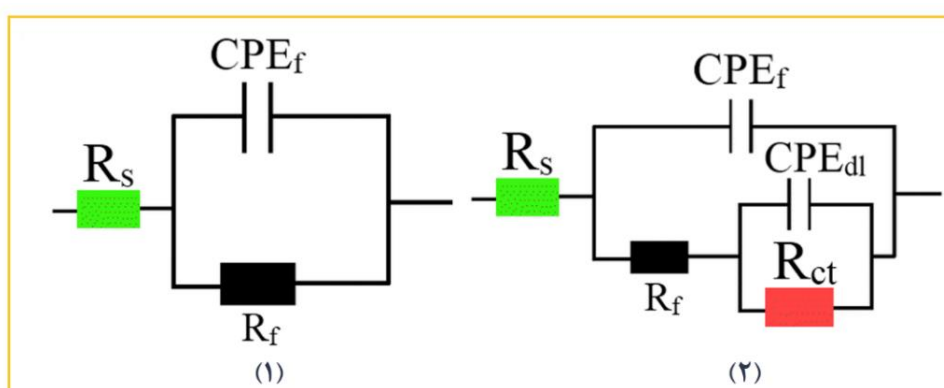
شکل ۴ نمودار بد و نایکوئیست را برای نمونه ی سنتز شده و نمونه ی تجاری که به صورت سامانه ی پوششی با پلی یورتان بر روی ورقه ی (ED) اعمال شده است را بعد از گذشت زمان های یک روز، سه هفته، نه هفته و پانزده هفته غوطه وری در محیط سدیم کلراید ۳/۵ درصد وزنی نشان می دهد. بعد از یک روز غوطه وری، با توجه به نمودارهای نایکوئیست و بد (شکل ۴-الف)) در ابتدا نمونه ها در سامانه ی پوششی دارای مقاومتی در حدود ۱۰^{۱۰} اهم سانتی متر مربع بودند که رفتار کاملاً خازنی را در مقاومت بالا نشان می دهد، وجود یک دایره با شعاع بزرگ در نمودار نایکوئیست بیانگر این

است که سیستم عایق می باشد و مقاومت بسیار زیادی در مقابل عبور جریان وجود دارد. با گذشت سه هفته، نمونه های PS1 و Daotan VTW 1225 به مقاومتی در محدوده ی ۱۰^۹ اهم سانتی متر مربع رسیدند که همچنان دارای مقاومتی بالا هستند و عملاً نفوذ زیادی از الکترولیت درون سیستم رخ نداده است و واکنش های خوردگی آغاز نشده اند. بعد از گذشت نه هفته (شکل ۴-ج))، در نمونه ی تجاری کاهش مقاومت رخ داد و به محدوده ی ۱۰^۷ اهم سانتی متر مربع رسید که این امر به این معنی می باشد که نفوذ الکترولیت صورت گرفته است و با توجه به نمودار نایکوئیست، این نمونه رفتار دو ثابت زمانی را از خود نشان داد که بیانگر شروع واکنش های خوردگی در فصل مشترک فلز و پوشش می باشد. اما نمونه ی PS1 همچنان رفتار خازنی و دارای مقاومتی در محدوده ی ۱۰^۹ اهم سانتی متر مربع را از خود نشان می دهد. پس از گذشت پانزده هفته (شکل ۴-د)) نمونه PS1 همچنان مقاومت خود را حفظ کرده که این امر نشان می دهد که نمونه سنتز شده در سامانه ی پوششی عملکرد مناسبی را نسبت به نمونه ی تجاری که بیشتر تضعیف شده است، نشان می دهد. جدول ۵ مقادیر امپدانس کل در فرکانس تقریبی ۰/۰۱ هرتز و مقاومت پلاریزاسیون نمونه ی سنتز شده و نمونه ی تجاری که در سامانه ی پوششی اعمال شدند را نشان می دهد. مقادیر مقاومت پلاریزاسیون بعد از برازش با مدارهای معادل ذکر شده در شکل ۳ گزارش شده اند. بعد از گذشت پانزده هفته نمونه ی PS1 دارای مقاومت بالاتر (۴/۰۵×۱۰^۹ اهم سانتی متر مربع) نسبت به نمونه ی تجاری (۲/۷۵×۱۰^۶ اهم سانتی متر مربع) بودند.

۳-۲- بررسی چسبندگی

یکی از پارامترهای مهم سامانه‌های پوششی، میزان چسبندگی پوشش به سطح زیرین است. چسبندگی می‌تواند از طریق نیروهای کشش سطحی که شامل قفل شدن یا نیروهای شیمیایی و فیزیکی و یا هر دوی آنها است، انجام شود. پوشش های آلی دو نقش اساسی بر روی زمینه فلزی به هنگام کاربرد در محیط خورنده را ایفا می‌کنند: (۱) محافظت سطح فلز از خوردگی و (۲) جلوگیری از تشکیل و پخش محصولات

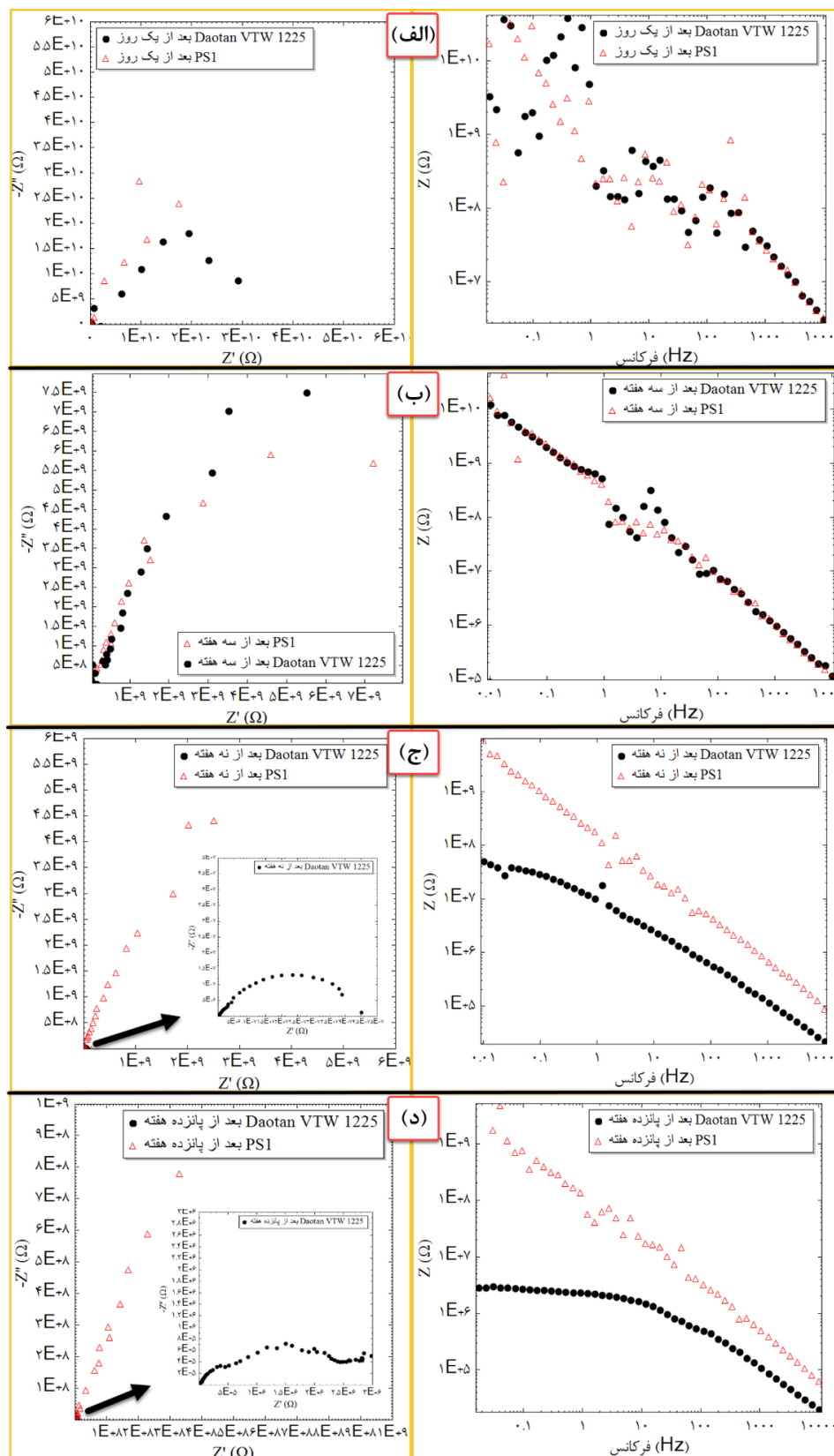
خوردگی در فصل مشترک فلز/پوشش. به نظر می‌رسد که برای هر دو نقش اساسی پوشش، چسبندگی پوشش به زمینه فلزی از اهمیت فراوان برخوردار باشد [۱۴ و ۱۵]. نقص چسبندگی به این مفهوم است که جدایش کامل پوشش از سطح انجام شده است و در این حالت میزان نیروهای پیوستگی بین لایه های پوشش آلی بزرگ‌تر از نیروهای چسبندگی بین زیرآیند/پوشش آلی می‌باشد.



شکل ۳- مدارهای معادل توجیه کننده رفتار سیستم های پوششی (۱) تک ثابت زمانی. (۲) دو ثابت زمانی.

جدول ۵- مقادیر امپدانس کل و مقاومت پلاریزاسیون نمونه‌ها بعد از غوطه‌وری در الکترولیت ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلراید طی زمان‌های مختلف.

PS1	Daotan VTW 1225	نمونه	
$7/1 \times 10^{-10}$	$5/5 \times 10^{-10}$	R_p ($\Omega \text{ cm}^2$)	بعد از ۱ روز
$6/09 \times 10^{-10}$	$4/33 \times 10^{-10}$	$ Z $ ($\Omega \text{ cm}^2$)	
$1/9 \times 10^{-10}$	$2/5 \times 10^{-10}$	R_p ($\Omega \text{ cm}^2$)	بعد از ۳ هفته
$1/17 \times 10^{-10}$	$1/5 \times 10^{-10}$	$ Z $ ($\Omega \text{ cm}^2$)	
$7/9 \times 10^{-9}$	$5/6 \times 10^{-7}$	R_p ($\Omega \text{ cm}^2$)	بعد از ۹ هفته
$7/1 \times 10^{-9}$	$4/43 \times 10^{-7}$	$ Z $ ($\Omega \text{ cm}^2$)	
$5/1 \times 10^{-9}$	$3/1 \times 10^{-6}$	R_p ($\Omega \text{ cm}^2$)	بعد از ۱۵ هفته
$4/05 \times 10^{-9}$	$2/75 \times 10^{-6}$	$ Z $ ($\Omega \text{ cm}^2$)	



شکل ۱- نمودار بد و نایکوئیست را برای نمونه‌های سنتز شده و تجاری اعمال شده بر روی ورقه‌ی ED بعد از یک روز (الف)، سه هفته (ب)، نه هفته (ج) و پانزده هفته (د) غوطه‌وری در محلول سدیم کلراید ۳/۵ درصد وزنی.

(۲/۵۱) مگاپاسگال) مقدار عددی بیشتری دارد که این امر می تواند ناشی از ساختار منومرهای به کار رفته در سنتر رزین باشد. دو پوشش از روی لایه ED جدا شدند و منظور از چسبندگی بین لایه های بین لایه های ED و لایه ی پلی استر می باشد. البته اعداد بدست آمده از این آزمون اختلاف معنا داری ندارند که به معنای این است که تقریباً در یک سطح می توانند قرار گیرند. هر دو نمونه دارای نوع نقص چسبندگی از نوع adhesion failure هستند.

در حالی که نقص پیوستگی به این معنا است که نیروهای بین زیرآیند/پوشش آلی به مراتب بیشتر از نیروهای بین لایه های خود پوشش آلی می باشند. جدول ۶ نتایج چسبندگی سطحی را به وسیله ی آزمون Pull-off برای نمونه ی سنتر شده و Daotan VTW 1225 که بر روی ورقه ی (ED) اعمال شده اند و در سامانه ی پوششی قرار گرفته اند را نشان می دهد که متوسط سه بار انجام فرآیند گزارش داده شده است، اعداد مشخص شده در شکل یکی از اندازه گیری ها می باشد. با توجه به نتایج بدست آمده نمونه ی تجاری

جدول ۶- نتایج Pull-off برای نمونه های سنتر شده و مقایسه با نمونه ی تجاری بر روی ورقه ی (ED).

مشاهدات	Pull-off (MPa)	نمونه
	$2/51 \pm 0/3$	Daotan VTW 1225
	$2/05 \pm 0/21$	PS1

نمونه ی سنتر شده در سامانه ی پوششی عملکرد مناسبی از خود نشان می دهد که چسبندگی خوبی به سطح ED دارد. با توجه به نتایج مربوط به آزمون pull-off مشخص است که PS1 چسبندگی بین لایه ای بسیار مناسبی داشت و یا به عبارت دیگر میزان استحکام چسبندگی بین لایه های اعمال شده بر روی سطح فلز از چسبندگی بین سطح فلز و لایه ی اول بیشتر می باشد اما در نمونه ی تجاری رشد خوردگی و همچنین محصولات خوردگی به وضوح خود را نشان داده است همچنین بلند شدن پوشش نیز رخ داده است.

۴-۲- مه نمکی

در گام نهایی بعد از آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، آزمون مه نمکی بر روی نمونه ی سنتر شده و تجاری مورد ارزیابی قرار گرفت با توجه به جدول ۷ همانطور که مشاهده می شود نمونه ی سنتر شده بعد از یک ماه قرارگیری در آزمون مه نمکی مقاومت به خوردگی خوبی را از خود نشان داد که رشد خوردگی را در اطراف خراش نیز خیلی شدت زیادی ندارد. علاوه بر این بلند شدن پوشش نیز رخ نداده که این مسائل می تواند بیان کننده این امر باشد که

جدول ۷- مقایسه‌ی تصاویر دیجیتالی از سطح نمونه‌های سنتز شده و نمونه‌ی تجاری اعمالی بر روی ورقه‌ی ED بعد از ۱ ماه قرار گیری در معرض آزمون مه نمکی.

نمونه	قبل از غوطه‌وری	بعد از یک ماه غوطه‌وری
Daotan VTW 1225		
PS1		

با توجه به نتایج بدست آمده می‌توان گفت رزین سنتز شده همچون پوشش‌های آلی سبب کاهش خوردگی می‌شود که این پوشش‌ها با توجه به ساختار، از خواص سد کنندگی در برابر نفوذ آب و عوامل خوردنده به سطح فلز برخوردار می‌باشند. پوشش آلی انتقال یون را با مقاومت مواجه می‌سازد، بدین ترتیب که بعد از تشکیل کاتیون‌ها در آند و همچنین یونهای حاصل از واکنش کاتدی، ادامه یافتن چرخه‌ی فرایند خوردگی را به همراه دارد که باعث انتقال

یون‌ها از درون پوشش می‌شود در حالی که پوشش آلی این انتقال را محدود می‌کند. از طرفی انتقال یون درون پوشش آلی به دو صورت انتقال از طریق خلل و فرج و تشکیل هدایت یونی در طول زمان بوده که این امر در رزین‌های سنتز شده مشاهده نشده است و این رزین‌ها مقاومت یونی مناسبی برای سیستم ایجاد می‌کنند. در کل رزین‌های سنتز شده با ایجاد مقاومت در مسیر حرکت یون‌ها باعث کنترل سرعت خوردگی فلز شدند.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش در ابتدا رزینی با روش پلی‌کاندنسیشن سنتز شد که نتایج آزمون‌های FTIR، DSC نشان داد که رزین سنتز شده از خانواده‌ی پلی‌استر می‌باشد در ادامه مشاهده شد که ساختار منومرهای اولیه در سنتز مواد نقش بسزایی را در عملکرد محصول دارد. در گام بعد برای ارزیابی عملکرد، رزین سنتز شده و Daotan VTW 1225 بر روی سطوح ED اعمال شدند و در سامانه‌ی کامل پوششی قرار گرفتند و نتایج زیر بدست آمد:

نتایج آزمون EIS نشان داد که نمونه ها از همان ابتدا مقاومت بسیار بالایی از خود نشان می دهند و بعد از ۱۵ هفته غوطه وری در محیط خورنده نمونه ی PS1 بیشترین مقاومت ($4/05 \times 10^9$ اهم سانتی متر مربع) را از خود نشان داد. نتایج آزمون مه نمکی بیانگر عملکرد موفقیت آمیز نمونه ی سنتز شده در مقایسه با نمونه ی تجاری بود و بعد از یک ماه غوطه وری هر دو نمونه از نقطه نظر رشد خوردگی اطراف ناحیه ی خراش تفاوت چندانی با هم نداشتند. آزمون چسبندگی بر روی نمونه سنتز شده و نمونه ی تجاری در سامانه ی پوششی انجام گرفت و مقدار استحکام چسبندگی تفاوت معناداری برای هر دو نمونه نداشت و این آزمون نشان داد میزان چسبندگی بین لایه ای برای هر دو نمونه تقریباً در یک محدوده می باشد. با توجه به اینکه برای سنتز رزین از منومرهای اقتصادی صنعتی استفاده شد و به عنوان لایه ی آستری عملکرد تقریباً بهتری را نسبت به نمونه ی تجاری از خود نشان داده است می توان از این رزین سنتز شده به جای نمونه ی تجاری استفاده کرد.

مراجع

- [۱] ابراهیمی، مرتضی، کثیریها، محمود، اکبریژاد، اسماعیل؛ رزینها و پوششهای پایه آبی (روشهای تهیه، فرمولاسیون و کاربرد)، انتشارات دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، چاپ دوم.
- [۲] Ye, Yuwei, et al. "Corrosion protective mechanism of smart graphene-based self-healing coating on carbon steel." *Corrosion Science* 174 (2020): 108825
- [۳] Husbands, M. J., C. J. S. Standen, and G. Hayward. "A Manual of Resins for Surface Coatings." SITA Technology, London (1987).
- [۴] Buder-Stroisz nigg, M., et al. "Structure–property correlations of flexible clear coats." *Progress in Organic Coatings* 65.3 (2009): 328-332.
- [۵] Yin, Jie, Yu-Feng Ye, and Zong-guang Wang. "Study on preparation and properties of polyimides containing long flexible chains in the backbone." *European polymer journal* 34.12 (1998): 1839-1843.
- [۶] Meier-Westhues, U. "Polyurethanes: coatings, adhesives and sealants. Vincentz Network GmbH." (2007).
- [۷] Cuong, Huynh Le Huy, Tran Vinh Dieu, Nguyen Dac Thanh, and Doan Thi Yen Oanh. "Study on anticorrosion properties of epoxy primers on steel." *Vietnam Journal of Chemistry* 54, no. 4 (2016): 419.
- [۸] He, Xiaodong, and Xianming Shi. "Self-repairing coating for corrosion protection of aluminum alloys." *Progress in Organic Coatings* 65, no. 1 (2009): 37-43.
- [۹] Jagtap, R. N., P. P. Patil, and S. Z. Hassan. "Effect of zinc oxide in combating corrosion in zinc-rich primer." *Progress in Organic Coatings* 63, no. 4 (2008): 389-394.
- [۱۰] Singh, Ashish Pratap, et al. "Development of hyperbranched polyester polyol-based waterborne anticorrosive coating." *Journal of Coatings Technology and Research* 13.1 (2016): 41-51.
- [۱۱] Duarte R.G., and Castela A.S., and Ferreira M.G.S., "Influence of ageing factors on the corrosion behaviour of polyester coated systems—A EIS study." *Progress in organic coatings* 59.3 (2007): 206-213.
- [۱۲] Dholakiya, Bharat. *Unsaturated polyester resin for specialty applications*. Rijeka: InTech, 2012.
- [۱۳] Geeti, Dutta Kaberi, and Karak Niranjana. "Environmentally benign bio-based waterborne polyesters: Synthesis, thermal-and bio-degradation studies." *Progress in Organic Coatings* 127 (2019): 419-428.
- [۱۴] R. Rahme, F. Avril, P. Cassagnau, D. Sage, D. Verch, D. Doux, New polymer/steel solution for automotive applications, *Int. J. Adhes. Adhes.* Vol. 31, 2011, Pp. 725–734.
- [۱۵] Li, Ran, et al. "A novel particleboard using unsaturated polyester resin as a formaldehyde-free adhesive." *Construction and Building Materials* 148 (2017): 781-788.

