

تهیه پوشش‌های یورتانی عاری از ایزوسیانات بر پایه روغن‌های گیاهی و بررسی خواص مکانیکی و ضدخوردگی آنها

جاودان پولادی^۱، سید مجتبی میرعابدینی^{۲*}، حسین عیوض محمدلو^۳، نیلوفر قاسمی‌راد^۴

^۱ کارشناسی ارشد، گروه رنگ و روکش‌های سطح، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران، ایران
^۲ استاد، گروه رنگ و روکش‌های سطح، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران، ایران
^۳ استادیار، گروه رنگ و روکش‌های سطح، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران، ایران
^۴ کارشناسی ارشد، گروه چسب و رزین، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران، ایران

* نویسنده مسئول: sm.mirabedini@ippi.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۶/۱۴ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۱۱/۲۸

چکیده

در این پژوهش به پخت رزین یورتانی عاری از ایزوسیانات بر پایه روغن بزرک و اثر افزایش درصد کربنات‌دار نمودن رزین بر روی خواص پوشش پرداخته شده است. بر این اساس ابتدا پیوندهای دو گانه موجود در روغن بزرک به حلقه‌های اپوکسی تبدیل و سپس این حلقه‌های اپوکسی بوجود آمده را از طریق واکنش کربنات‌دار کردن با درصد‌های مختلف تبدیل (۴۵٪، ۷۵٪ و ۱۰۰٪) به حلقه‌های کربناتی تبدیل می‌شوند که از طریق واکنش با سخت‌کننده‌های آمینی، این حلقه‌ها شکسته شده و پیوند یورتانی تشکیل می‌گردد. از آزمون‌های طیف‌سنجی تبدیل فوری زیر قرمز (FTIR) جهت هویت‌شناسی نمونه‌ها استفاده شد و نتایج نشان داد که در مرحله اپوکسی‌دار کردن، پیک 1689 cm^{-1} که مربوط به پیوندهای دوگانه کربناتی در روغن بزرک بود کوچک‌تر شد و پیک 823 cm^{-1} که مربوط به حلقه‌های اپوکسی است تشکیل گردید و سپس در مرحله دوم، کوچک شدن پیک 823 cm^{-1} و پدید آمدن پیک 1800 cm^{-1} بیانگر حلقه کربناتی بوجود آمده به جای عوامل اپوکسی است. از آزمون‌های گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC) جهت بررسی شرایط پخت استفاده گردید. پس از آن، دما و زمان بهینه پخت مشخص (زمان مناسب جهت پخت مدت ۲ ساعت جهت پیش‌حرارت در دمای 100°C و سپس مدت ۲ ساعت جهت تکمیل فرایند پخت در دمای 180°C می‌باشد) و در نهایت خواص فیزیکی، مکانیکی و ضدخوردگی این سه آمیزه از طریق آزمون‌های Pull-off، Cross-cut، سختی، ضربه، خمش و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) مقایسه گردید. نتایج به‌دست آمده از آزمون‌های رزین‌های یورتانی بدست آمده از روغن گیاهی بزرک با ۷۵٪ کربنات‌دار شدن، خواص بهینه را به عنوان یک پوشش نشان می‌دهد.

کلیدواژه: رزین یورتانی؛ روغن گیاهی؛ زیست‌سازگار؛ خواص ضدخوردگی؛ خواص فیزیکی و مکانیکی

Preparation of Vegetable Oil-based Isocyanate-Free Urethane Coating and Study of Their Mechanical and Anti-Corrosion Properties

J. Pouladi¹, SM. Mirabedini^{2*}, H. Eivaz Mohammadloo³, N. Ghasemi Raad⁴

¹ M. Sc. Student, Paint and surface coating department, Iran Polymer and Petrochemical Institute, Tehran, Iran

² Professor, Paint and surface coating department, Iran Polymer and Petrochemical Institute, Tehran, Iran

³ Assistant Professor, Paint and surface coating department, Iran Polymer and Petrochemical Institute, Tehran, Iran

⁴ M. Sc. Student, Resin and adhesive department, Iran Polymer and Petrochemical Institute, Tehran, Iran

* Corresponding Author: sm.mirabedini@ippi.ac.ir

Submission: 2020, 09, 04 Acceptance: 2021, 02, 16

Abstract

In this study, synthesize of the non-isocyanate-based polyhydroxy urethane from linseed oil and the effect of increasing the carbonation conversion percentage on the resulted polyurethane coating properties were studied. For this purpose, double bonds of the linseed oil were converted to the epoxy rings at the first step, and then these epoxy rings were turned into the carbonate rings with carbonation reaction with different percentages (45%, 75% and 100%), which will break these rings and form urethane bond by reacting with amine hardeners. The Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) was used to characterize the samples (In the epoxidation step, the 1689 cm^{-1} peak, which corresponds to the carbonate double bonds in linseed oil, became smaller, and the 823 cm^{-1} peak, which corresponds to the epoxy rings, formed, and then in the second stage, 823 cm^{-1} become smaller and

the formation of the peak of 1800 cm^{-1} represent the carbonate ring formed instead of epoxy rings). Differential scanning calorimetry (DSC) was used to assesses the curing conditions. After that, the optimal curing temperature and time were determined (suitable time for curing is 2 hours for preheating at 100°C and then 2 hours to complete the cure process at 180°C), and finally, the physical, mechanical and anti-corrosion properties of samples were compared through Pull-off, Cross-cut, hardness, impact, bending and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) tests. The results of the characterization tests confirmed the epoxidation of linseed oil and carbonation of the epoxidized linseed oil. Also, coating properties showed improvement of adhesion and hardness and reduction of flexibility by increasing the carbonation conversion and increasing of the anti-corrosion properties first and then decreasing it by increasing the percentage of carbonation. After 2 weeks immersion in corrosive electrolyte, sample with 75% of carbonation revealed anti-corrosion resistance equal to $5.38 \times 10^6\text{ ohm.cm}^2$ while solvent-base polyurethane indicated $1.03 \times 10^7\text{ ohm.cm}^2$. Finally, polyurethane resins synthesized from 75% carbonated linseed oil represents the optimum properties for coating application.

Keywords: Urethane resin; vegetable oil; biocompatible; anti-corrosion properties; physical and mechanical properties

۱- مقدمه

ایزوسیانات، فسژن، سلامتی و محیط زیست، نخستین واژه‌هایی است که همراه با نام پلی یورتان به ذهن خطور می‌نماید. از زمان معرفی به حوزه شیمی پلیمر در سال ۱۹۳۷، به علت خواص گسترده، در دسترس بودن مواد اولیه و سنتز آسان، پلی یورتان‌ها در زمینه‌های مختلف مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۱]. با وجود تمام مزایا، از نظر زیست محیطی، پلی یورتان‌ها دارای معایبی هستند که می‌بایست آنها را در نظر گرفت. اصلی‌ترین مشکل پلی یورتان‌های سنتزی، تهیه منومرهای آنها از منابع نفتی است که منجر گردیده بسیاری از محققان به دنبال منومرهای زیستی مانند لیگنین، پلی ساکارید یا روغن‌های گیاهی باشند [۲ و ۳]. اثرگذارترین ماده در تشکیل پلی یورتان‌ها با بیشترین وزن مولکولی، پلی آل می‌باشد؛ در نتیجه بیشترین تمرکز محققان به روی کاربری پلی آل‌های زیست‌پایه می‌باشد [۴ و ۵]. اما بزرگترین مشکل پلی یورتان‌ها، پایه ایزوسیاناتی آنهاست که حاوی مواد سرطان‌زا بوده و بدلیل سمیت ایجاد اشکال می‌نماید. علاوه بر این، فسژن، که یک گاز کشنده است، در سنتز ایزوسیانات‌ها استفاده می‌شود [۶].

طی سال‌های اخیر جوامع علمی توجه زیادی برای یافتن راهی برای تولید پلی یورتان‌های عاری از ایزوسیانات^۱ (NIPU) داشته‌اند. روش پلیمریزاسیون افزایشی با کمک کربنات‌های حلقوی دو یا چند عاملی و آمین‌ها یک واکنش مقرون به صرفه است و به عنوان یکی از جالب‌ترین و جذاب‌ترین راه‌های سنتز NIPU شناخته شده است [۷]. در این روش سبز نیازی به استفاده از منومرهای سمی ایزوسیانات و فسژن نیست و می‌توان از منابع زیستی برای تهیه منومر استفاده نمود [۷ و ۸]. از مزایای این روش می‌توان به حضور گروه‌های هیدروکسیل در زنجیره اصلی پلیمر، که می‌تواند در پیوندهای هیدروژنی برون مولکولی و بین مولکولی با گروه‌های کربامات^۲ شرکت کند و بر خصوصیات پلیمری مانند جذب آب بالا، سختی و استحکام کششی مناسب، کاهش نفوذپذیری و بهبود مقاومت شیمیایی به

حلال‌های غیرقطبی تاثیر گذارد، اشاره کرد. همچنین امکان عامل‌دار شدن دوباره با عوامل شیمیایی و بیولوژیکی، پایداری حرارتی بهتر به دلیل عدم وجود گروه‌های بیوریتی^۳ و آلفانات^۴ در زنجیره اصلی PU، آماده سازی آسانتر پوشش‌های پلیمری نسبت به روش‌های استفاده از ایزوسیانات به علت حساسیت کمتر نسبت به رطوبت، عدم واکنش خودبخودی آنها با آب، الکل و استرها، تنوع منومرهای کربنات حلقوی و آمین، استفاده از CO₂ به جای فسژن از دیگر مزایای استفاده از این روش است [۹-۱۱].

علیرغم همه این مزایای نامبرده، NIPU‌ها با چالش‌های متعددی مواجه هستند و عمده تحقیقات کنونی بر روی حل و یا کاهش آنها تمرکز دارند. به طور کلی محصولات سنتز شده در روش غیرایزوسیاناتی، دارای وزن مولکولی کم و دمای انتقال شیشه (T_g) پایینی هستند که همین موضوع موجب کاهش خواص فیزیکی و مکانیکی پوشش نهایی شده و در نتیجه کاربرد آنها محدود می‌شود. همچنین استفاده از دی‌آمین‌های کوتاه زنجیر و روغن‌های گیاهی گازدار سبب تشکیل NIPU‌های شبکه‌ای شده می‌شوند و محصولات نهایی خواص کششی و حرارتی ضعیفی دارند. در نهایت به علت ساختار ذاتی تری گلیسرید^۵ منومرهای کربنات حلقوی بر پایه روغن‌های گیاهی دارای گروه‌های استر هستند، در نتیجه یک واکنش جانبی بین آمین‌ها و گروه‌های استری انتهای زنجیر تری گلیسرید، گروه‌های آمیدی حاصل می‌شود، بنابراین خواص پلیمر نهایی تحت تاثیر آن قرار می‌گیرد.

به تازگی با توجه به چالش‌های ذکر شده، برخی از محققین تلاش کرده‌اند تا این معایب را برطرف نموده و یا آنها را کاهش دهند. بعضی برای افزایش قدرت و استحکام از دی آمین با ساختار آروماتیک یا شاخه‌ای استفاده کردند [۱۲]. از سوی دیگر، برخی بر بهبود واکنش کربنات حلقوی سه عاملی با دی آمین متمرکز شده‌اند [۱۳ و ۱۴]. علاوه بر این، اثرات گروه آمید، استر و اتر بر خواص حرارتی و مکانیکی این پلیمر بررسی شده است [۱۵ و ۱۶]. همچنین استفاده از پیش پلیمرها به عنوان یک

^۱Allophanate^۲Triglyceride^۳Non isocyanate polyurethane^۴Carbamate^۵Biuret

استراتژی برای افزایش وزن مولکولی این پلیمرها گزارش شده است [۱۷].

یک روش برای جلوگیری از واکنش‌های جانبی آمین با استر، استفاده از ترکیبات با گروه‌های غیر استری مانند ترپین‌ها است. با این حال، روغن‌های گیاهی دارای پیوندهای دوگانه بوده و نسبت به ترپین‌ها ارزان‌تر نیز هستند [۱۸]. در بسیاری از تحقیقات تهیه NIPU های نیمه زیست سازگار از مشتقات زیستی کربنات‌ها به همراه دی آمین مبتنی بر نفت، گزارش شده است [۱۹]. اگر چه روش‌های مختلفی برای سنتز NIPU های کاملاً زیست پایه استفاده شده است، اما خواص مکانیکی آنها نسبت به پلی‌یورتان‌های معمولی با ساختارهای برابر نسبتاً ضعیف‌تر است. NIPU های فوق به طور کامل بر پایه روغن‌های گیاهی نیستند و مقاومت حرارتی پایین، وزن مولکولی و دمای انتقال شیشه بالایی دارند. بهتر است یادآوری شود که آنها فاقد حلال بوده و مقاومت بیشتری نسبت به تخریب شیمیایی دارند. در نتیجه یک راه حل برای به دست آوردن مواد با ارزش اقتصادی با خواص بالا، استفاده از روش‌هایی برای دستیابی به توده‌های مولی بالا به دو روش اصلی: استفاده از کربنات‌های حلقوی بر اساس روغن‌های گیاهی و استفاده از آمین‌های چند عاملی به عنوان مواد هاردنر که کراس لینک شدن به این طریق امکان پذیر است [۲۰]. ذلی و همکاران [۲۱] گزارش کردند که پلی‌یورتان عاری از ایزوسیانات بدست آمده از روغن آفتابگردان و پخت شده با سه آمین مختلف می‌تواند خواص فیزیکی مکانیکی، حرارتی، شیمیایی و ضد خوردگی مناسبی را نشان دهد. فرهادیان و همکاران [۲۲] با استفاده از اولئیک اسید و روغن کرچک، عوامل پخت آمینی سنتز کردند و گزارش کردند که این عوامل پخت سنتز شده می‌تواند میزان جذب آب پلی‌یورتان عاری از ایزوسیانات را کاهش و پایداری حرارتی آن را بهبود دهد.

با توجه به مشکلات زیست محیطی که در اثر استفاده از پلی‌یورتان‌های رایج وجود دارد، تمایل به استفاده از موادی که دوست‌دار محیط زیست بوده و عاری از آلودگی‌های زیستی باشند، بسیار بیشتر شده است. طی بررسی پژوهش‌های منتشر شده، گزارشی از بررسی خواص فیزیکی، مکانیکی، حرارتی و

خوردگی پوشش‌های یورتانی عاری از ایزوسیانات بر پایه روغن به طور کامل یافت نشد که علت این موضوع به عدم پخت کامل این محصولات برمی‌گردد. این پروژه با توجه به استفاده از یک روغن گیاهی غیرخوراکی گامی کوچک در جهت هموار نمودن این مسیر و حرکت بشریت به سمت محصولات زیست سازگار خواهد بود. در طی این پژوهش به بهبود شرایط پخت این نوع از محصولات و بررسی خواص فیزیکی، مکانیکی، حرارتی و خوردگی پوشش آن‌ها پرداخته می‌شود.

۲- مواد و روش آزمایش

۲-۱- تهیه مواد و پوشش تبدیلی

جهت سنتز، از روغن بزرک محصول شرکت باریج اسانس ایران استفاده شد. روغن فوق یک تری گلیسیرید شامل ۵۱-۵۵ درصد آلفا لینولنیک اسید، ۱۵-۱۸ درصد لینولنیک اسید و باقی مانده آلئیک است. ساختار روغن بزرک مصرفی در شکل ۱ نشان داده شده است.

از عامل پخت پخت آمینی با نام متداول دی اتیلن تری آمین (DETA)، محصول شرکت دایجونگ^۳ کره جنوبی استفاده شده است که برخی از خواص این عامل پخت در همچنین جهت مقایسه در آزمون خوردگی از نمونه رزین یورتانی AC954 محصول شرکت رزیتان استفاده گردید. ارائه شده است. هیدروژن پراکساید (۳۰٪)، سولفوریک اسید، سدیم هیدروکسید، تترابوتیل آمونیوم برمید و اسید استیک از شرکت مرک خریداری شد. گاز دی اکسید کربن محصول شرکت فران صنعت تهیه گردید. همچنین جهت مقایسه در آزمون خوردگی از نمونه رزین یورتانی AC954 محصول شرکت رزیتان استفاده گردید.

شکل ۲ نشان‌دهنده فرآیند کلی سنتز رزین مورد نظر است و با استفاده از منابع در دسترس و انجام آزمون و خطا، بهینه فرایند سنتز و بهینه مواد مورد استفاده به شرح ذیل انتخاب گردید. دمای آزمایشگاه 23 ± 2 درجه سانتی گراد و رطوبت آن 50 ± 5 درصد تعیین گردید.

در ابتدا ۵۰ گرم روغن بزرک در یک بالن سه دهانه مجهز به دماسنج و قیف چکاننده و قرار گرفته در یک حمام روغن، اضافه

^۳Terpenes

^۴Doley

از روش تیتراسیون تعیین شد. به گونه‌ای که طی گذشت زمان ۲۴ ساعت، نمونه ۰/۴۵٪، بعد از ۳۶ ساعت نمونه ۰/۷۵٪ و پس از ۴۸ ساعت نمونه ۱/۰۰٪ کربنات‌دار شده حاصل گردید. در پایان روغن کربنات‌دار شده را با آب شستشو و به وسیله تقطیر متصل به پمپ خلا آب باقی‌مانده خشک گردید. نمونه‌های سنتز شده با نام‌های CLO-45 (روغن بزرک ۴۵ درصد کربنات‌دار شده)، CLO-75 (روغن بزرک ۷۵ درصد کربنات‌دار شده)، CLO-100 (روغن بزرک ۱۰۰ درصد کربنات‌دار شده) مشخص گردید. مقدار درصد اپوکسی بعد از کربنات‌دار شدن طبق معادله ۱ درصد تبدیل محصول (Coil) تعیین شد [۳۱].

$$c(oil) = \left(\frac{[Ep]_0 - [Ep]_f}{[Ep]_0} * 100 \right) \quad \text{معادله (۱)}$$

$[Ep]_0$ درصد اپوکسی موجود در ۱ مول روغن بزرک اپوکسید دار شده است و $[Ep]_f$ درصد اپوکسی روغن بزرک کربنات‌دار شده است.

۲-۲-آزمون‌های هویت شناسی رزین‌های سنتز شده

از آزمون طیف سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FT-IR) برای بررسی و تشخیص وجود عامل اپوکسی و حلقه‌ی کربنات در روغن بزرک استفاده شد. در طیف‌سنجی FT-IR مقدار جذب یا درصد عبور اشعه از نمونه برحسب تغییرات بسامد یا عدد موجی اندازه‌گیری می‌شود. درجه تفکیک این دستگاه حدود $1 \text{ cm}^{-1} / 0.5$ است. پردازش اطلاعات در دستگاه مورد نظر، بوسیله نرم افزار OPUS صورت پذیرفت. برای این منظور وزن مشخصی از نمونه‌ها با پودر برمید پتاسیم (KBr) خشک مخلوط و از آن قرص تهیه و سپس با استفاده از دستگاه Bruker Equinox 55 LSIO1 طیف سنجی نمونه‌ها با ۱۶ بار پویش^۱ در محدوده طول موج $4000 - 500 \text{ cm}^{-1}$ انجام شد.

۲-۳- نمونه سازی پوشش (هر سه نمونه رزین به‌همراه سخت‌کننده)

شکل ۳ نشان‌دهنده‌ی فرایند کلی پخت روغن بزرک کربنات-دار شده به وسیله‌ی سخت‌کننده‌ی آمین و تشکیل ساختار

شده و به دمای ۵۵ درجه سانتی‌گراد رسانده شد. دمای واکنش برحسب نوع روغن بزرک (مقدار اسید لینتولیک روغن که با توجه به شرایط کشت دانه بزرک متفاوت است)، انتخاب می‌شود. سپس تحت همزن مغناطیسی و با سرعت ۵۰۰ دور بر دقیقه مخلوط حاوی ۶۳ گرم استیک اسید، ۲/۵ گرم سولفوریک اسید بعنوان کاتالیزور (معادل ۵ درصد وزن روغن مورد نظر جهت واکنش اپوکسی‌دار کردن)، ۲۰۳ گرم هیدروژن پروکساید ۳۰٪ وزنی به آرامی و طی یک ساعت به روغن اضافه شده و فرایند اختلاط تحت همزن مغناطیسی و به مدت ۲ ساعت ادامه یافت. طبق مقالات می‌بایستی نسبت ۱:۲ فرمیک اسید به عوامل دوگانه موجود در ساختار روغن گیاهی به روغن اضافه شود، اما با توجه به اثر بهتر استیک اسید در این سنتز از استیک اسید استفاده شد که طبق مقالات این اسید به میزان ۱/۵ برابر فرمیک اسید استفاده می‌گردد [۲۵ و ۲۶]. همچنین نسبت بهینه هیدروژن پراکساید به عوامل دوگانه موجود در ساختار روغن گیاهی ۱:۱۲ بیان شده است [۲۷]، که البته مقادیر بیشتر هیدروژن پراکساید باعث پیشرفت بهتر واکنش شده و در واقع این مقدار به صورت تجربی و بیشتر از نسبت توصیه شده، انتخاب شده است. تغییرات رنگ مخلوط واکنش به زرد کم رنگ به عنوان معیار پیشرفت واکنش منظور گردید. سپس فاز روغنی که در بالای فاز آبی قرار گرفته، از مخلوط جدا و به ظرف دیگری منتقل و با محلول ۵٪ وزنی سدیم هیدروکسید، شستشو و خنثی شد. نمونه‌ها طبق استاندارد AOCS Cd9-57 بوسیله محلول هیدروبرمیک اسید ۰/۱ نرمال که با اسید استیک گلاسیال به حجم رسیده، تیترا شده و تعداد عوامل اپوکسی موجود در روغن بزرک بصورت میانگین برآورد شد [۲۸-۳۰].

سپس به ۵۰ گرم روغن بزرک اپوکسید‌دار شده (ELO) دریک بالن تحت گاز کربن دی‌اکسید، مقدار ۲/۵ گرم تترابوتیل آمونیوم برماید اضافه شد. بالن را داخل حمام روغن قرار داده و دمای حمام در دمای 140°C تنظیم و گاز کربن دی‌اکسید با سرعت ۰/۲ میلی لیتر بر ثانیه به داخل بالن دمیده شد. با افزایش میزان زمان دمیده شدن گاز کربن دی‌اکسید، درصد کربنات‌دار شدن گروهِ‌های اپوکسی تغییر می‌کند. درصد کربنات‌دار شدن نمونه، در زمان‌های مختلف طبق استاندارد AOCS Cd9-57 و

یورتانی است. نمونه‌های کربنات‌دار شده، با افزودن عامل پخت آمینی دی اتیل تری آمین (DETA) طبق مقادیر ترمودینامیکی که به ترتیب برای ۱۰۰ گرم از نمونه‌های CLO-45، CLO-75 و CLO-100 مقادیر ۳۳/۶، ۴۲ و ۵۰ گرم سخت‌کننده است، تحت همزن مغناطیسی به مدت ۸ دقیقه نمونه‌ها در دمای محیط تهیه شد و با استفاده از فیلم کش استوانه ای محصول شرکت Elcometer بروی صفحات فلزی (mild steel) از قبل چربی گیری شده توسط استون و پولیش شده با کاغذ سنباده SiC 400، با ضخامت ۱۲۰ میکرون اعمال گردید و هیچ حالالی به نمونه‌ها قبل از اعمال بر روی سطح فلز اضافه نشد. بعد از فرآیند پخت، ضخامت فیلم خشک 75 ± 10 میکرون اندازه گیری شد.

۲-۴- آزمون بررسی رفتار پخت پوش

برای بررسی رفتار پخت و تعیین دمای شروع، بیشینه و نهایی پخت روغن بزرک کربنات‌دار شده با درصد کربنات‌دار شدن متفاوت از دستگاه گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC)، مدل F3Maia-۲۰۰ از شرکت Netzsch، ساخت کشور آلمان استفاده شد. آزمون در شرایط محیطی (تحت گاز نیتروژن) با سرعت گرمادهی $10^\circ\text{C}/\text{min}$ از دمای محیط تا 250°C درجه سانتی گراد انجام شد. مقدار نمونه جهت انجام آزمون ۷ میلی گرم در نظر گرفته شد. طی آزمون‌های صورت گرفته، دما و زمان پخت مناسب جهت هر سه نمونه مشخص گردید.

۲-۵- آزمون‌های خواص فیزیکی مکانیکی پوشش

۲-۵-۱- آزمون تعیین چسبندگی به روش برش متقاطع (کراس-کات)

این آزمون طبق استاندارد ASTM D3359 انجام شد. فیلم تر به ضخامت ۱۲۰ میکرون از هر سه نمونه تهیه گردید و پس از اندازه گیری ضخامت بعد از پخت فیلم‌ها (10 ± 75) و انجام آزمون، نتیجه پوشش‌ها درجه‌ای از صفر-B (بدترین) تا پنج-B (بهترین) که معادل ۹۵ درصد تا ۰ درصد جداسازی است را نشان دادند.

۲-۵-۲- آزمون خمش

این آزمون طبق استاندارد ASTM D522 انجام شد. برای این منظور نمونه‌هایی از فلز پوشش داده شده توسط فیلم‌های

به ابعاد 5×10 سانتی مترمربع و ضخامت ۱۲۰ میکرون تر (75 ± 10 میکرون خشک) تهیه گردید و پس از انجام آزمون سطح فیلم از لحاظ ترک‌خوری جدایش از سطح مورد ارزیابی قرار گرفت. قطر سنبه‌هایی که در این آزمون مورد استفاده قرار می‌گیرد بین یک اینچ تا یک هشتم اینچ بود.

۲-۵-۳- آزمون تعیین چسبندگی به روش Pull-off

استاندارد مرجع در این آزمون ASTM D4541-17 می باشد. جهت انجام آزمون، فیلم تر به ضخامت ۱۲۰ میکرون از هر سه نمونه تهیه گردید. حد نهایی نیروی وارد شده، بعنوان معیاری از مقاومت چسبندگی و با مقدار استحکام چسبندگی ثبت گردید و همچنین با بررسی سطح جدا شده نوع نقص-چسبندگی یا پیوستگی مشخص شد. پس از اندازه گیری ضخامت بعد از پخت فیلم‌ها (10 ± 75 میکرون)، این آزمون برای هر ۳ نمونه ۳ بار اندازه گیری در ۳ نقطه از سطح فیلم انجام و نتایج بصورت میانگین، مورد تحلیل و بررسی قرار گرفت. همچنین چسب مورد استفاده جهت انجام این آزمون چسب دو قلو پایه اپوکسی بوده است.

۲-۵-۴- آزمون تعیین مقاومت در برابر ضربه

استاندارد مرجع در این آزمون ASTM D2794 می باشد. پارامتر به دست آمده از این آزمون اینچ - پوند مورد نیاز جهت ایجاد ترک در پوشش است. برای بررسی ترک‌های ایجاد شده در سطح پوشش از یک ذره بین استفاده می‌شود. در این آزمون، وزنه حدود ۹۰۰ گرمی (حدود ۲ پوند) از ارتفاع کم تا حدود ۱ متر (حدود ۴۰ اینچ) بر روی سطح پوشش‌ها برخورد کرد.

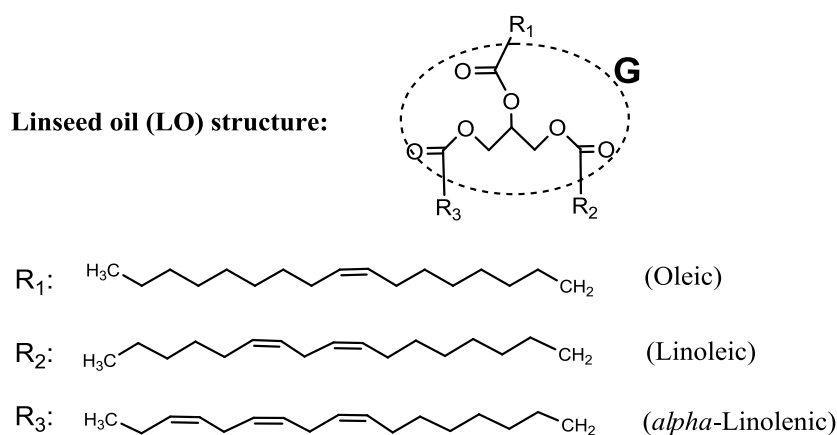
۲-۵-۵- آزمون تعیین سختی آونگی

مقاومت در برابر نفوذ در پوشش با سختی پوشش اندازه گیری می‌شود. آزمون سختی روی پوشش انجام می‌شود. ابتدا بایستی که فیلم پوشش بر سطح زیرآیند اعمال شود و سپس در دمای محیط خشک شود. سپس تعداد نوسان‌های پاندولی به عنوان ملاک سختی فیلم، با استفاده از دستگاه Elcometer-3034 در حالت Persoz، اندازه گیری شد. این آزمون مطابق با استاندارد ASTM D4366 انجام گرفت.

۲-۶- آزمون تعیین مقاومت در برابر خوردگی

مقاومت در برابر خوردگی، با انجام آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) بررسی شد. ابتدا پست و اطراف نمونه‌ها با مخلوط مذاب موم زنبور عسل و رزین کلوپونی به نحوی پوشانده شد که مساحت $1/5 \times 1/5 \text{ cm}^2$ از سطح نمونه، برای قرارگیری در معرض الکترولیت باقی بماند. نمونه‌ها در محلول ۳/۵٪ وزنی نمک NaCl در آب مقطر غوطه‌ور شده و الکترودهای کار، مرجع AgCl/Ag

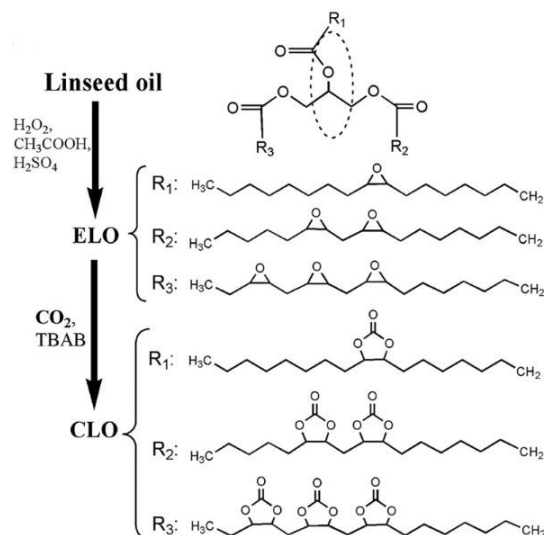
و کمکی پلاتین در جای مناسب قرار داده شد. آزمون با استفاده از دستگاه Autolab PGSTAT 302 در محدوده فرکانسی ۰/۱-۱۰۰۰۰ هرتز در دامنه ولتاژ ۱۰ میلی ولت نسبت به پتانسیل مدار باز (OCP) انجام شد. تمام اندازه گیری ها پس از ثابت شدن پتانسیل مدار باز و بدون اعمال جریان اضافی انجام شد. آزمون در زمان های مختلف پس از غوطه وری به مدت دو هفته ادامه یافت. آزمون برای هر نمونه حداقل سه بار تکرار شد.



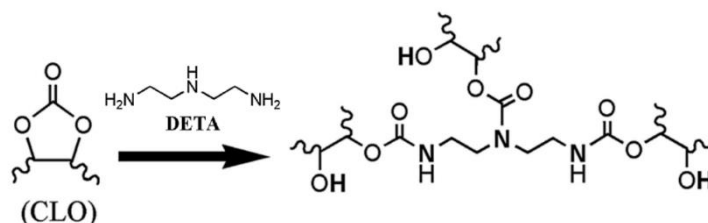
شکل ۱- ساختار ساده و معمول روغن بزرک [۲۳]

جدول ۱- برخی از خواص عامل یخت DETA

خواص	واحد	مقدار
گرانروی در 20°C	mm^2/s	۷/۱۶
چگالی در 20°C	kg/L	۰/۹۵
نقطه ذوب	$^{\circ}\text{C}$	-۳۹
نقطه جوش	$^{\circ}\text{C}$	۲۰۴/۱



شکل ۲- فرآیند واکنش اپوکسی دار کردن و کربنات دار کردن روغن بزرک [۲۴]



شکل ۳- فرایند پخت روغن بزرک کربنات دار و تشکیل ساختار یورتانی [۲۲]

۳- نتایج و بحث

در ابتدا برای شناسایی گروه‌های عاملی موجود در روغن بزرک، روغن بزرک اپوکسی دار شده (ELO)، روغن بزرک کربنات دار شده (CLO) و روغن بزرک کربنات دار شده پس از پخت بوسیله آمین که پیوند یورتانی در آن تشکیل شده است و بعنوان یک رزین یورتانی شناخته می‌شود، از روش طیف سنجی FTIR استفاده گردید. در شکل ۴ نتایج طیف-سنجی FTIR روغن بزرک، روغن بزرک اپوکسی دار شده، روغن‌های بزرک کربنات دار شده آورده شده است. نتایج طیف سنجی می‌تواند به عنوان معیاری برای بررسی عامل تشکیل شده و یا از بین رفته طی سنتزها بکار رود. با توجه به طیف مربوط به روغن بزرک پیک جذب در ناحیه cm^{-1} ۱۶۸۹ مربوط به حضور پیوند غیر اشباع در گروه‌های اپوکسی ($C=C$) است. طیف مربوط به روغن بزرک بعد از اپوکسی دار شدن نشان می‌دهد که در آن پیک cm^{-1} ۸۲۳ بوجود آمده و کوچک شدن پیک cm^{-1} ۱۶۸۹ تاییدی بر این سنتز است. چنانچه در طیف مربوط به روغن بزرک بعد از واکنش کربنات دار شدن مشاهده می‌شود، کوچک شدن

پیک cm^{-1} ۸۲۳ و پدید آمدن پیک cm^{-1} ۱۸۰۰ بیانگر حلقه کربناتی بوجود آمده به جای عوامل اپوکسی است و هرچه درصد کربنات دار شدن روغن بزرک بیشتر می‌شود پیک cm^{-1} ۱۸۰۰ بزرگتر و پیک cm^{-1} ۸۲۳ کوچک تر می‌شود که بیانگر این است که درصد اپوکسی کاهش یافته است [۳۲].

نتایج تیتراسیون برای تعیین وزن معادل اپوکسی (EEW) برای روغن بزرک ۴۵٪ کربنات دار شده (CLO-45)، روغن بزرک ۷۵٪ کربنات دار شده (CLO-75) و روغن بزرک ۱۰۰٪ کربنات دار شده (CLO-100) انجام شد. تیتراسیون برای هر نمونه، سه بار تکرار شده و نتایج آن‌ها در جدول ۲ گزارش شده است.

در شکل ۵، نتایج طیف سنجی FTIR روغن‌های بزرک کربنات دار شده پس از پخت با سخت کننده آمینی DETA نشان داده شده است. با توجه به طیف FTIR مربوط به ساختار روغن بزرک کربنات دار شده پس از پخت توسط سخت کننده آمین DETA نشان داده شده در شکل ۳، پیک‌های cm^{-1} ۱۷۱۰، ۱۶۵۴، ۱۵۴۰، ۱۲۵۰ و ۱۱۰۰ به

شرکت Elcometer بر روی صفحات فلزی از قبل چربی گیری شده اعمال شده و سپس به مدت ۲ ساعت جهت پیش حرارت دیدن در دمای 100°C و سپس به مدت ۲ ساعت جهت تکمیل فرایند پخت در دمای 180°C در آون قرار داده شد و ضخامت آن‌ها از طریق ضخامت سنج دیجیتالی محصول شرکت Elcometer مورد بررسی قرار گرفت ضخامت فیلم خشک ۸۰ میکرون اندازه گیری شد. لازم به ذکر است که دمای نهایی جهت انجام پخت کامل طی آزمون‌های گرماسنجی پویشی تفاضلی، 180°C تعیین شد. همچنین با توجه به این آزمون تمامی نمونه‌ها در دمای 100°C نیز پخت خواهند داشت که مربوط به بخش ساختاری اپوکسی نمونه‌ها می‌شود. پس از انجام آزمایش مشخص گردید که انتقال این میزان حرارت (180°C) به نمونه قبل از پخت، منجر به تخریب رزین و تشکیل فیلم نامناسب آن می‌شود، لذا با توجه به آزمون‌های حرارتی صورت گرفته، این رژیم حرارتی انتخاب شد.

در جدول ۳ نتایج آزمون‌های تعیین استحکام چسبندگی به روش‌های جدایش کششی^۱ و برش متقاطع^۲، سختی سنجی آونگی^۳، ضربه مستقیم^۴ و خمش استوانه ای^۵ برای نمونه های ۴۵، ۷۵ و ۱۰۰٪ کرنات‌دار بطور خلاصه آورده شده است. طبق نتایج آزمون تعیین چسبندگی به روش Pull-off، افزایش در چسبندگی نمونه‌ها با افزایش میزان کرنات‌دار شدن را می‌توان به تشکیل پیوندهای یورتانی و هیدروژنی نسبت داد که نتیجه این امر افزایش استحکام و پیوستگی فیلم پوشش بوده که جدایش آن را از سطح مشکل‌تر می‌کند. در واقع این افزایش استحکام، آزادسازی تنش‌های وارده در اثر اعمال نیرو به پوشش را تسهیل می‌نماید. شایان ذکر است که نوع نقص چسبندگی از نوع adhesion failure برای تمام نمونه‌ها می‌باشد. با توجه به نتایج آزمون cross cut، ملاحظه می‌شود که همه نمونه‌ها چسبندگی خوبی به سطح فلز داشته و با افزایش درصد کرنات‌دار کردن، چسبندگی آن‌ها به سطح فلز افزایش یافته است. که دلیل آن چگالی بالای اتصالات عرضی به علت بالا بودن تعداد عوامل موجود در روغن بزرگ است. همانطور که نتایج آزمون سختی آونگی نشان می‌دهد، میزان سختی با افزایش درصد کرنات‌دار نمودن به مقدار کمی افزایش یافته است. از آنجا که میزان سختی آونگی فیلم پوشش معیاری از مقاومت آن در برابر تغییر

ترتیب مربوط به تشکیل گروه‌های یورتانی، امید تشکیل شده در اثر گروه‌های استری فرایند آمین‌دار شدن، پیوند N-H در گروه‌های یورتانی، پیوندهای C-O-C، CN-CO در ساختار یورتان تشکیل شده است که فرایند پخت را نشان می‌دهد [۲۶ و ۲۷].

در شکل ۶ گرمانگاشت‌های DSC برای نمونه‌های با درصد مختلف کرنات‌دار شده نشان داده شده و نتایج حاصل در جدول ۳ خلاصه شده است. چنانچه در جدول ۳ و شکل ۶ مشاهده می‌گردد، با افزایش درصد کرنات‌دار شدن، سطح زیر نمودار کاهش می‌یابد و در نتیجه پخت به انرژی کمتری نیاز دارد. علت این موضوع افزایش عوامل هیدروکسیل است که باعث می‌شود حلقه‌های کربناتی را بیشتر جذب کرده و بخاطر مسئله نفوذ پخت با انرژی کمتری انجام می‌شود [۳۳ و ۳۴]. همچنین در دمای پایین (حدود 100°C) یک پیک کوچک وجود دارد و به نظر می‌رسد که این پیک مربوط به فرایند پخت گروه‌های اپوکسی بوده زیرا، اندک اندک با افزایش درصد کرنات‌دار شدن نمونه‌ها، کوچک و کوچک‌تر شده و در نهایت در حالت ۱۰۰ درصد کرنات‌دار شدن، حذف شده است. همچنین با توجه به شکل می‌توان مشاهده کرد که در دمای حدود 180°C یک پیک بزرگ گرماگیر وجود دارد که در واقع بیانگر دمایی است که در آن بیشترین پخت اتفاق می‌افتد. با توجه به مشاهده این پیک در دمای 180°C ، می‌توان آن را به پخت حلقه‌های کربناتی نسبت داد زیرا این عامل در هر سه نمونه مشترک حضور دارد. آنتالپی با افزایش گروه‌های حلقه کربناتی به شدت کاهش می‌یابد. این کاهش نشان‌دهنده واکنش‌پذیری پایین‌تر گروه‌های اپوکسی نسبت به گروه‌های کرنات حلقوی است [۳۵]. دلیل این امر تمایل عوامل حلقه کربناتی به هیدروکسیل بوجود آمده ناشی از پخت برخی دیگر از حلقه‌های کربناتی و در نتیجه آسان‌تر شدن فرایند پخت در نتیجه افزایش نفوذ و رساندن عوامل فعال به عامل پخت است. در نتیجه پخت حلقه کربناتی بعد از پخت بخشی از حلقه‌ها نسبت به عوامل اپوکسی سریع‌تر شده و نیاز به انرژی جهت نفوذ کم‌تری دارد [۳۰].

طی این آزمون و آزمون رنومتر که برای هر سه نمونه گرفته شده است، دما و زمان پخت مناسب جهت هر سه نمونه مشخص گردید و با ضخامت فیلم تر ۱۲۰ میکرون از نمونه‌های آماده شده با استفاده از فیلم کش استوانه ای محصول

^۱Direct impact^۲Cylindrical bending^۳Pull-off^۴Cross-cut^۵Pendulum hardness

شکل می‌باشد، افزایش مشاهده شده در میزان سختی را می‌توان در اثر افزایش جزء الاستیک نسبت به جز ویسکوز، با توجه به نتایج آزمون رتومتری دانست. در نتیجه اتلاف انرژی جنبشی وارده در اثر حرکت آونگ بر روی سطح که مربوط به جزء ویسکوز پوشش است، کمتر می‌گردد. حاصل این امر افزایش تعداد نوسانات آونگ بر روی سطح و به عبارت دیگر، افزایش سختی سیستم می‌باشد. نتایج آزمون ضربه نشان داد که در اثر استفاده از وزنه ۹۰۰ گرمی و ارتفاع یک متر نمونه پوشش رزین ۱۰۰٪ کرنات‌دار شده، به علت افزایش سختی و عدم انعطاف‌پذیری دچار ترک گردید، ولی بدلیل چسبندگی بالا از سطح فلز جدا نشد. همچنین در نمونه رزین ۷۵٪ کرنات‌دار شده، ترک خوردگی کمتری نسب به نمونه ۱۰۰٪ کرنات‌دار شده مشاهده می‌شود، و این در حالی است که در نمونه ۴۵٪ هیچ گونه ترک خوردگی واضحی مشاهده نمی‌شود. این موضوع نشان می‌دهد که با افزایش درصد کرنات‌دار شدن و تشکیل پیوندهای یورتانی بیشتر، انعطاف‌پذیری کاهش می‌یابد. نتایج آزمون خمش حاکی از مقاومت هر سه نمونه در برابر خمش حتی حین استفاده از استوانه با کوچکترین قطر که بیشترین فشار خمشی را به نمونه وارد می‌کند، است. علت این مقاومت و انعطاف‌پذیری بالا حضور زنجیرهای بلند و انعطاف‌پذیری روغن بزرک است. میزان مقاومت نمونه‌ها و اثر افزایش درصد کرنات‌دار شدن نمونه‌ها بر خواص خوردگی آنها بر روی سطح فلزی با انجام آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی بررسی شد. این پوشش به تنهایی قادر خواهد بود که به عنوان یک لایه از پوشش‌های چند لایه‌ای مورد استفاده قرار گیرد و به همین دلیل آزمون‌ها به صورت تک لایه و بدون اختلاط با دیگر رزین‌ها انجام گرفت. نتایج بدست آمده از این آزمون در شکل‌های ۷ و ۸ که به ترتیب مربوط به نمونه‌های تهیه شده با ضخامت فیلم خشک ۸۰-۷۰ میکرون بعد از ۱ ساعت و بعد از ۲ هفته غوطه‌وری در سدیم کلراید ۳/۵ درصد وزنی است، آورده شده است. در شکل ۷ نمودارهای باد^۱ (مدول امپدانس-فرکانس) را بعد از ۱ ساعت غوطه‌وری در محیط خورنده در مقایسه با یک نمونه پوشش پلی‌یورتان پایه حلالی نشان داده شده است. در تحلیل داده‌های به‌دست آمده از آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، برای هر سیستم می‌توان یک مدار معادل در نظر گرفت و با توجه به نمودارهای حاصل، مقدار عددی هر کدام از عناصر مدار

معادل را به‌دست آورد. نمودارهای حاصل با مدارهای معادل شکل ۹ پردازش شده و نتایج عددی مربوط به تحلیل مدارها در جدول ۵ آورده شده است. تحلیل پاسخ‌های فرکانس نمونه‌ها با استفاده از نرم‌افزار Nova و با اتصال نقاط به دست آمده توسط مدارهای معادل الکتریکی انجام شد که در آن R_s مقاومت محلول، R_{ct} مقاومت انتقال بار، R_f مقاومت پوشش و CPE_{dl} و CPE_f به ترتیب المان فازی ثابت مرتبط با ظرفیت لایه‌ی دوگانه‌ی الکتریکی و پوشش است.

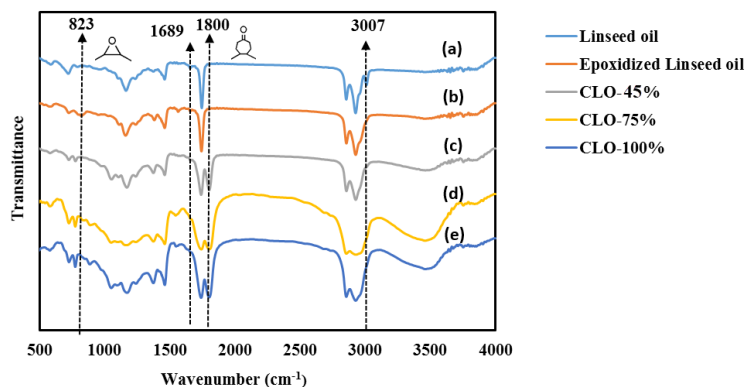
نمودار باد در تحلیل عملکرد ضدخوردگی این پوشش مورد استفاده قرار گرفت که در این نمودار، مقدار امپدانس بدست آمده در فرکانس‌های پایین می‌تواند متناظر با مقاومت پلاریزاسیون باشد. شایان ذکر است مقاومت پلاریزاسیون مجموع مقاومت‌های درون سیستم تعریف می‌شود. با توجه به هر دو منحنی مشخص می‌شود که نمونه پلی‌یورتان پایه حلالی بالاترین مقاومت را دارد (که همینطور پیش‌بینی می‌شد) و در بین نمونه‌های پلی‌یورتان عاری از ایزوسیانات نمونه ای که ۷۵ درصد کرنات‌دار شده است بیشترین مقاومت اولیه را نشان می‌دهد و بعد به ترتیب نمونه‌های ۱۰۰ و ۴۵ درصد قرار می‌گیرند. در طی زمان غوطه‌وری، نفوذ الکترولیت خورنده به داخل پوشش و دسترسی آن به سطح فلز اتفاق می‌افتد که باعث می‌گردد پس از غوطه‌وری برای نمونه‌های با مقاومت اولیه پایین‌تر، نمودار باد و نیز نمودار نایکوئیست دو ثابت زمانی را نشان دهند (بوضوح برای نمونه با ۴۵ درصد کرناسیون مشخص است). در نمودارهایی که یک ثابت زمانی مشاهده می‌شود، الکترولیت به مرز مشترک فلز/پوشش نفوذ نکرده است (به عنوان مثال نمونه پلی‌یورتان پایه حلالی). اما با نفوذ و رسیدن الکترولیت به سطح مشترک فلز/پوشش، تعداد ثابت زمانی‌های مشاهده شده در نمودارها به دو افزایش می‌یابد. در این مرحله می‌توان گفت که پوشش آلی به حالت اشباع از الکترولیت رسیده است. بعد از این مرحله، تخریب پوشش آلی شروع شده و مقاومت سیستم کاهش می‌یابد. ثابت‌های زمانی در فرکانس‌های بالا مربوط به پوشش و در فرکانس‌های پائین مرتبط با لایه‌ی دوگانه‌ی الکتریکی تشکیل شده در فصل مشترک فلز و پوشش می‌باشد. در واقع، ابتدا الکترولیت به داخل فیلم نفوذ کرده و یک مسیر رسانای جریان الکتریکی ایجاد می‌کند [۴۱-۳۶]. با توجه به جدول ۵ مقادیر امپدانس مطلق در فرکانس ۰/۱ هرتز برای نمونه‌های پلی‌یورتان پایه حلالی، ۴۵، ۷۵ و ۱۰۰

فرکانس شکست یکی از پارامترهای مهم جهت ارزیابی عملکرد محافظتی پوشش‌ها می‌باشد و ارتباط نزدیکی با میزان جدایش پوشش از سطح دارد [۴۲]. جدایش پوشش زمانی اتفاق می‌افتد که الکترولیت به فصل مشترک فلز/پوشش دسترسی پیدا کند و در نتیجه واکنش‌های خوردگی شروع شوند. با پیشرفت واکنش‌های خوردگی، pH در فصل مشترک افزایش پیدا می‌کند و هم چنین محصولات خوردگی نیز در فصل مشترک شکل می‌گیرند و این دو مورد می‌توانند سبب جدایش پوشش از سطح شوند [۴۳]. با توجه به منحنی‌های باد مشخص است که فرکانس شکست نمونه‌ی پلی‌یورتان پایه‌ی حلالی از دیگر نمونه‌ها کمتر می‌باشد و در فرکانس‌های کوچک‌تر اتفاق می‌افتد که این نشان‌دهنده‌ی مقاومت بیشتر این سیستم است. در میان نمونه‌های سنتز شده نیز نمونه‌ی ۷۵ درصد کمترین فرکانس شکست را دارد و به عبارتی کمترین میزان جدایش پوشش در بین نمونه‌های سنتز شده را دارد.

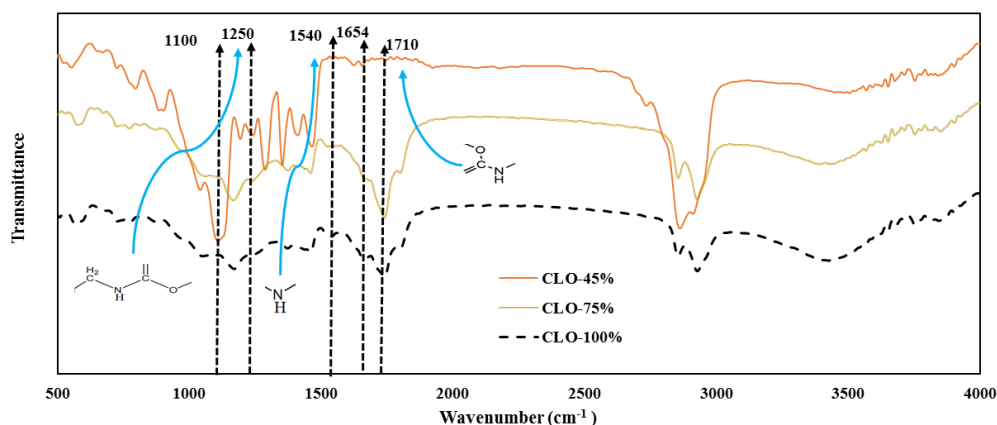
در پایان بررسی رفتار مقاومت در برابر خوردگی می‌توان گفت که نتایج آزمون‌های امپدانس الکتروشیمیایی نشان می‌دهد که درصد کرنات دار کردن اثر بسیار مهم و زیادی بر رفتار مقاومت در برابر خوردگی پوشش پلی‌یورتانی عاری از ایزوسیانات نشان می‌دهد. با توجه به اینکه این سیستم با استفاده از روغن‌های گیاهی توسعه یافته است نمی‌توان توقع بسیار زیادی از عملکرد مقاومتی آن در مقایسه با رزین‌هایی مانند رزین اپوکسی داشت و شایان ذکر است که تحقیقات بر روی این سیستم جهت افزایش مقاومت در برابر خوردگی آن در حال انجام است.

درصد کرناسیون به ترتیب برابر با ۸/۲۱، ۲/۶۰، ۷/۱۸ و ۲/۰۵ ($\times 10^7$) اهم بعد از یک ساعت غوطه‌وری در الکترولیت می‌باشد. از جهت دیگر، با توجه به بررسی‌های صورت گرفته پیش‌بینی می‌شود که چگالی شبکه شدن نمونه ۷۵٪ از سایر نمونه‌ها بیشتر بوده و بعد از آن نمونه ۱۰۰٪ و در نهایت نمونه ۴۵٪ قرار دارد. این روند مشابه روند مشاهده شده در این آزمون است، که دلیل آن می‌تواند ارتباط مستقیم چگالی شبکه و امپدانس نمونه باشد.

شکل ۸ نمودارهای باد (مدول امپدانس-فرکانس) را بعد از ۲ هفته غوطه‌وری در محیط خورنده در مقایسه با یک نمونه پوشش پلی‌یورتان پایه حلالی نشان می‌دهد. مقادیر امپدانس برای نمونه پلی‌یورتان پایه حلالی و نمونه ۷۵ درصد کمترین میزان کاهش را نشان دادند که نشان‌دهنده عملکرد مقاومتری بهتر برای این دو نمونه است. اما چنانچه در شکل ۶ نشان داده شده است، میزان امپدانس در فرکانس پایین برای دو نمونه ۴۵٪ و ۱۰۰٪ کرنات‌دار شده تقریباً به مقادیر برابر رسیده‌اند که علت این مشاهده را می‌توان به اثر گذاری چند عامل مرتبط دانست. با افزایش درصد کرنات‌دار شدن مقدار آمین مورد استفاده افزایش پیدا می‌کند و با توجه به خطی بودن ساختار آمین استفاده شده جهت پخت نمونه‌ها، با افزایش مقدار آمین، نمونه نرم‌تر شده و در نتیجه مقاومت خوردگی نمونه طی زمان‌های بیشتر غوطه‌وری در محیط خورنده کاهش می‌یابد و همچنین عامل هیدروکسیل از طریق الکترون‌های اتم اکسیژن وارد واکنش الکتروشیمیایی می‌گردند و در نتیجه همین امر باعث افزایش سرعت خوردگی نمونه ۱۰۰٪ شده و در نتیجه بعد از غوطه‌وری افت قابل ملاحظه‌ای دارد.



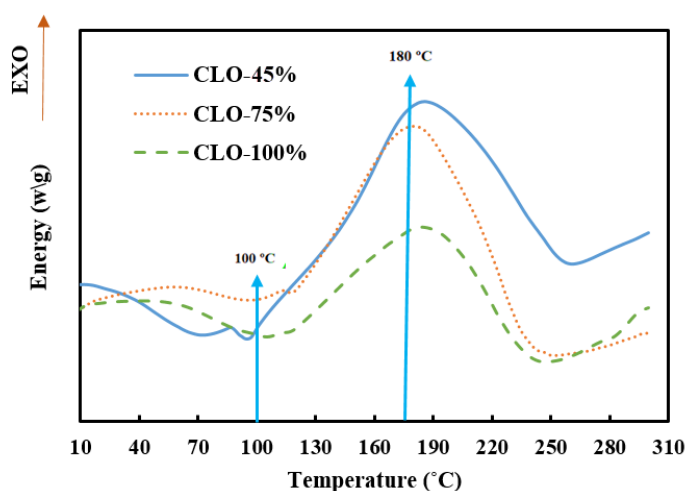
شکل ۴- نتایج طیف‌سنجی FTIR روغن بزرک، روغن بزرک اپوکسی‌دار شده، روغن‌های بزرک کرنات‌دار شده



شکل ۵- نتایج طیف‌سنجی FTIR روغن‌های بزرک کربنات‌دار شده پس از پخت با سخت‌کننده آمینی DETA

جدول ۲- وزن معادل اپوکسی نمونه‌های تهیه شده

کد نمونه	وزن معادل اپوکسی (EEW) (g/mol)	انحراف معیار
ELO	۱۸۸	۰/۰۵
CLO-45	۱۰۳	۰/۰۷
CLO-75	۴۷	۰/۰۴
CLO-100	۱/۸	۰/۰۵

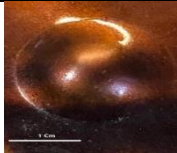
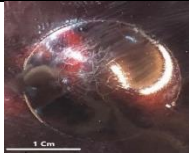


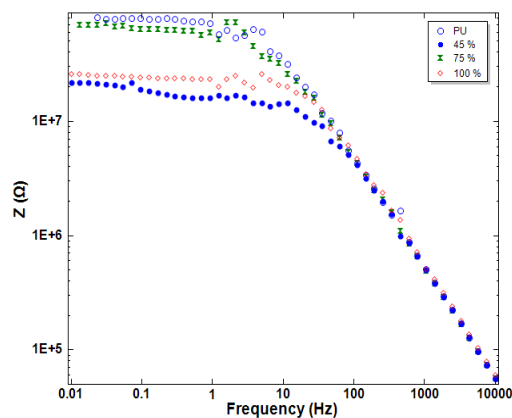
شکل ۶- نمودار گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC) برای نمونه‌های مختلف

جدول ۳ - اطلاعات مربوط به آزمون گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC)

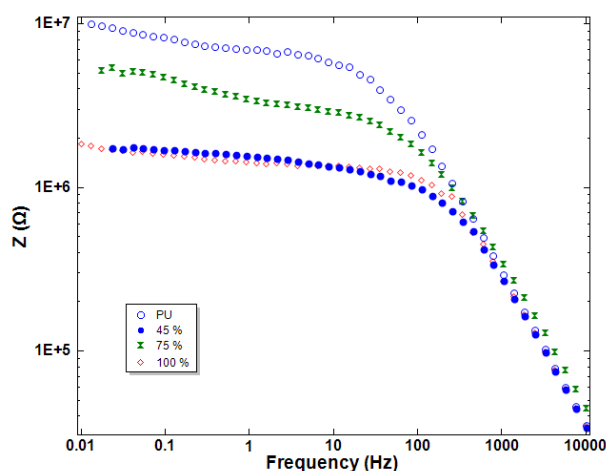
کد نمونه	T _{onset}	H(J/g)Δ	T _{peak}	T _{endset}
CLO-45	۱۲۰/۲	۱۷۷/۷	۱۸۲/۸	۲۵۲/۶
CLO-75	۱۱۸/۴	۱۵۷/۰	۱۸۱/۶	۲۳۶/۲
CLO-100	۱۲۰/۲	۹۴/۵	۱۸۵/۲	۲۳۴/۸

جدول ۴- خلاصه نتایج آزمون‌های خواص فیزیکی-مکانیکی و چسبندگی بر روی نمونه‌های ۴۵٪، ۷۵٪ و ۱۰۰٪ کربنات‌دار شده

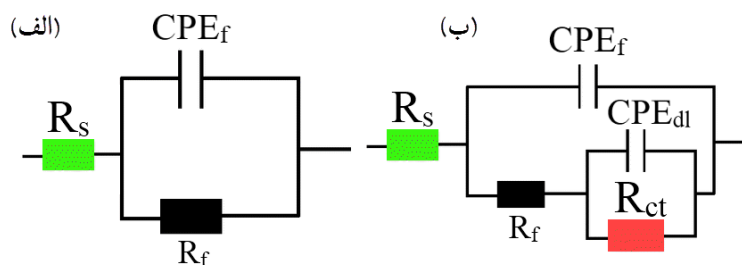
کد نمونه	CLO-45	CLO-75	CLO-100
آزمون Pull-off (MPa)	$2/71 \pm 0/05$	$3/76 \pm 0/05$	$5/1 \pm 0/05$
تصویر نمونه ها پس از آزمون Pull-off			
آزمون Cross-cut	4B	4B	5B
آزمون سختی (ثانیه)	30 ± 2	37 ± 3	43 ± 3
آزمون ضربه (۲ پوند-۴۰ اینچ)	تأیید	تأیید	همراه با ترک
تصویر آزمون ضربه			
آزمون خمش (۳/۲ میلی متر)	تأیید	تأیید	تأیید



شکل ۷- نمودارهای باد حاصل از آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نمونه‌های ۴۵٪، ۷۵٪ و ۱۰۰٪ کربنات‌دار شده و نمونه پلی یورتان پایه حلالی بعد از ۱ ساعت غوطه وری در محلول سدیم کلراید ۳/۵ درصد وزنی



شکل ۸- نمودارهای باد حاصل از آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نمونه‌های ۴۵٪، ۷۵٪ و ۱۰۰٪ کربنات‌دار شده و نمونه پلی یورتان پایه حالالی بعد از دو هفته غوطه‌وری در محلول سدیم کلراید ۳/۵ درصد وزنی



شکل ۹- مدارهای معادل جهت برازش نتایج آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی طی غوطه‌وری در محلول سدیم کلراید ۳/۵ درصد وزنی

جدول ۵- مقادیر مدول امپدانس در فرکانس پایین برای نمونه‌های ۴۵٪، ۷۵٪ و ۱۰۰٪ کربنات‌دار شده و نمونه پلی یورتان پایه حالالی

کد نمونه	$ Z _{0.01 \text{ Hz}} \text{ (Ohm)}$ بعد از ۱ ساعت	$ Z _{0.01 \text{ Hz}} \text{ (Ohm)}$ بعد از ۲ هفته
پلی یورتان پایه حالالی	$۸/۲۱ \times ۱۰^{-۷}$	$۱/۰۳ \times ۱۰^{-۷}$
CLO-45	$۲/۶۰ \times ۱۰^{-۷}$	$۱/۷۰ \times ۱۰^{-۶}$
CLO-75	$۷/۱۸ \times ۱۰^{-۷}$	$۵/۳۸ \times ۱۰^{-۶}$
CLO-100	$۲/۰۵ \times ۱۰^{-۷}$	$۱/۸۵ \times ۱۰^{-۶}$

نتیجه‌گیری

یک رزین پلی‌یورتانی عاری از ایزوسیانات، سنتز و مورد ارزیابی قرار گرفت. طبق نتایج حاصل از طیف‌سنجی FTIR، حضور پیک جذبی در ناحیه 823 cm^{-1} شاهدی بر تشکیل عامل اپوکسی و پیک در ناحیه 1800 cm^{-1} شاهدی از تشکیل حلقه کربناتی در روغن بزرک کربنات‌دار شده است. رژیم دمایی و زمانی پخت آمیزه‌های پخت شده توسط روش DSC انجام گرفت و نتایج نشان دهنده ۲ ساعت در دمای 100°C به عنوان پیش پخت و سپس ۲ ساعت در دمای 180°C جهت پخت کامل بصورت بهینه بود. آزمون‌های Pull-off و cross-cut به منظور بررسی خواص چسبندگی انجام شد. نتایج این دو آزمون نشان داد که با افزایش درصد کربنات‌دار شدن، احتمالاً بعثت افزایش تعداد اتصالات عرضی، چسبندگی پوشش نیز افزایش پیدا می‌کند. بالاترین استحکام چسبندگی مربوط به نمونه ۱۰۰ درصد کربنات‌دار شده بود با عددی برابر با ۵/۱ مگاپاسکال. آزمون سختی به منظور بررسی مقاومت نمونه‌ها در برابر تغییر شکل انجام شد که نشان داد با افزایش درصد کربنات‌دار شدن، سختی پوشش بالا رفته که علت آن در افزایش جز الاستیک نسبت به جزء ویسکوز بوده است. آزمون ضربه به منظور بررسی انعطاف‌پذیری پوشش انجام شد که نشان داد با افزایش درصد کربنات‌دار شدن، انعطاف پوشش کاهش یافته که علت آن در افزایش اتصالات یورتانی و کاهش پیوندهای اپوکسی بوده است. آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی جهت بررسی خوردگی سه نمونه انجام شد. این آزمون نشان داد که درصد کربنات‌دار کردن اثر بسیار مهم و زیادی بر رفتار مقاومت در برابر خوردگی پوشش پلی‌یورتانی عاری از ایزوسیانات نشان می‌دهد. بیشترین مقدار امپدانس در فرکانس پایین مربوط به نمونه ۷۵ درصد کربنات‌دار شده برابر با $7/18 \times 10^7$ و $5/38 \times 10^6$ بعد از به ترتیب ۱ ساعت و ۲ هفته غوطه‌وری در محیط خورنده می‌باشد.

مراجع

- [1] J. Akindoyo, M. Beg, S. Ghazali, m. Islam, N. Jeyaratnam, A. Yuvaraj, "Polyurethane types, synthesis and applications-a review", RSC Adv., The Royal Society of Chemistry, Vol. 115, No. 6, 2016, Pp. 114453-114482.
- [2] G. Lligadas, J. Ronda, M. Galiá, V. Cádiz, "Plant oils as platform chemicals for polyurethane synthesis: Current state-of-the-art", Biomacromolecules, American Chemical Society, Vol. 11, No. 11, 2010, Pp. 2825-2835,
- [3] L. Maisonneuve, T. Lebarbé, E. Grau, H. Cramail, "Structure-properties relationship of fatty acid-based thermoplastics as synthetic polymer mimics", Polym. Chem., The Royal Society of Chemistry, Vol. 22, No. 4, 2013, Pp. 5472-5517,
- [4] G. Tersac, "Chemistry and technology of polyols for polyurethanes. Milhail Ionescu. Rapra Technology, Shrewsbury, UK", Polym. Int., Vol. 56, No. 6, 2007, Pp. 820-820,
- [5] I. Omrani, A. Farhadian, N. Babanejad, H. Shendi, A. Ahmadi, M. Nabid, "Synthesis of novel high primary hydroxyl functionality polyol from sunflower oil using thiol-yne reaction and their application in polyurethane coating", Eur. Polym. J., Pergamon, Vol. 82, No. 1, 2016, Pp. 220-231,
- [6] R. Fuest, "Polyurethane Elastomers", Rubber Technol., Springer Vienna, Vienna, Vol. 115, No. 6, 2014, Pp. 238-263,
- [7] G. Liu, G. Wu, J. Chen, S. Huo, "Synthesis and properties of POSS-containing gallic acid-based non-isocyanate polyurethanes coatings", Polym. Degrad. Stab., Elsevier, Vol. 121, No. 6, 2015, Pp. 247-252,
- [8] E. Leitsch, G. Beniah, K. Liu, T. Lan, W. Heath, K. Scheidt, "Nonisocyanate Thermoplastic Polyhydroxyurethane Elastomers via Cyclic Carbonate Aminolysis: Critical Role of Hydroxyl Groups in Controlling Nanophase Separation", ACS Macro Lett., American Chemical Society, Vol. 4, No. 5, 2016, Pp. 424-429,
- [9] E. Delebecq, J. Pascault, B. Boutevin, F. Ganachaud, "On the Versatility of Urethane/Urea Bonds: Reversibility, Blocked Isocyanate, and Non-isocyanate Polyurethane", Chem. Rev., American Chemical Society, Vol. 113, No. 1, 2013, Pp. 80-118,
- [10] V. Besse, F. Camara, F. Méchin, E. Fleury, S. Caillol, J. Pascault, "How to explain low molar masses in PolyHydroxyUrethanes (PHUs)", Eur. Polym. J., Pergamon, Vol. 71, No. 1, 2015, Pp. 1-11,
- [11] I. Javni, D. Hong, Z. Petrovi, "Polyurethanes from soybean oil, aromatic, and cycloaliphatic diamines by nonisocyanate route", J. Appl. Polym. Sci., John Wiley & Sons, Ltd, Vol. 128, No. 1, 2013, Pp.

- 566–571,
- [12] S. Benyahya, J. HabaS, R. Auvergne, V. Lapinte, S. Caillol, “Structure-property relationships in polyhydroxyurethanes produced from terephthaloyl dicyclocarbonate with various polyamines”, *Polym. Int.*, John Wiley & Sons, Ltd, Vol. 61, No. 11, 2012, Pp. 1666–1674,
 - [13] M. Bähr, R. Mülhaupt, “Linseed and soybean oil-based polyurethanes prepared via the non-isocyanate route and catalytic carbon dioxide conversion”, *Green Chem.*, Royal Society of Chemistry, Vol. 14, No. 2, 2012, Pp. 483–489,
 - [14] A. Cornille, M. Blain, R. Auvergne, B. Andrioletti, B. Boutevin, S. Caillol, “A study of cyclic carbonate aminolysis at room temperature: Effect of cyclic carbonate structures and solvents on polyhydroxyurethane synthesis”, *Polym. Chem.*, The Royal Society of Chemistry, Vol. 8, No. 3, 2017, Pp. 592–604,
 - [15] B. Sharma, L. Ubaghs, J. Keul, H. Höcker, “Synthesis and characterization of alternating poly(amide urethane)s from ϵ -caprolactam, amino alcohols, and diphenyl carbonate”, *Polymer (Guildf.)*, Elsevier, Vol. 45, No. 16, 2004, Pp. 5427–5440,
 - [16] J. Zhao, Z. Zhang, J. Zhang, W. Yang, “Synthesis and characterization of aliphatic segmented poly(ether amide urethane)s through a non-isocyanate route”, *RSC Adv.*, The Royal Society of Chemistry, Vol. 4, No. 45, 2014, Pp. 23720–23729,
 - [17] L. Maisonneuve, A. More, S. Foltran, C. Alfes, F. Robert, Y. Landais, “Novel green fatty acid-based bis-cyclic carbonates for the synthesis of isocyanate-free poly(hydroxyurethane amide)s”, *RSC Adv.*, The Royal Society of Chemistry, Vol. 4, No. 49, 2014, Pp. 25795–25803,
 - [18] L. Annunziata, A. Diallo, S. Fouquay, F. Simon, “ α,ω -Di(glycerol carbonate) telechelic polyesters and polyolefins as precursors to polyhydroxyurethanes: An isocyanate-free approach”, *Green Chem.*, The Royal Society of Chemistry, Vol. 16, No. 4, 2014, Pp. 1947–1956,
 - [19] L. Maisonneuve, O. Lamarzelle, E. Rix, E. Grau, H. Cramail, “Isocyanate-free routes to polyurethanes and poly(hydroxy urethane)s”, *Chem. Rev.*, ACS Publications, Vol. 115, No. 22, 2015, Pp. 12407–12439,
 - [20] Q. Chen, K. Gao, C. Peng, H. Xie, Z. Zhao, M. Bao, “Preparation of lignin/glycerol-based bis(cyclic carbonate) for the synthesis of polyurethanes”, *Green Chem.*, Royal Society of Chemistry, Vol. 17, No. 9, 2015, Pp. 4546–4551,
 - [21] S. Doley, S. Dolui, Solvent and catalyst free synthesis of sunflower oil based polyurethane through non-isocyanate route and its coatings properties, *Eur. Polym. J.*, Elsevier, Vol. 102, No. 6, 2018, Pp. 161–168,
 - [22] A. Farhadian, A. Ahmadi, I. Omrani, S. Miyardan, M. Varfolomeev, Synthesis of fully bio-based and solvent free non-isocyanate poly(ester amide/urethane) networks with improved thermal stability on the basis of vegetable oils, *Polym. Degrad. Stab.*, Elsevier, Vol. 155, No. 6, 2018, Pp. 111–121,
 - [23] C. Zhang, T. Garrison, S. Madbouly, M. Kessler, “Recent advances in vegetable oil-based polymers and their composites”, *Prog. Polym. Sci.*, Elsevier B.V., Vol. 71, No. 6, 2017, Pp. 91–143,
 - [24] N. Ghasemi Rad, Z. Karami, M. Zohuriaan-Mehr, A. Salimi, K. Kabiri, “Linseed oil-based reactive diluents preparation to improve tetra-functional epoxy resin properties”, *Polym. Adv. Technol.*, Vol. 30, No. 9, 2019, Pp. 2361–2369,
 - [25] E. Milchert, A. Smagowicz, G. Lewandowski, “Optimization of the reaction parameters of epoxidation of rapeseed oil with peracetic acid”, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, Wiley Online Library, Vol. 85, No. 8, 2010, Pp. 1099–1107,
 - [26] L. Hong, R. Yusop, N. Salih, J. Salimo, “Optimization of the in situ epoxidation of linoleic acid of jatropha curcas oil with performic acid”, *Malaysian J. Anal. Sci.*, Vol. 19, No. 1, 2015, Pp. 144–154,
 - [27] Biermann U., Bornscheuer U., Meier M. A. R., Metzger J. O., Schäfer H. J., “Oils and fats as renewable raw materials in chemistry”, *Angew. Chemie Int. Ed.*, Wiley Online Library, Vol. 50, No. 17, 2011, Pp. 3854–3871,
 - [28] R. Wang, T. Schuman, “Vegetable oil-derived epoxy monomers and polymer blends: a comparative study with review”, *Express Polym. Lett.*, Vol. 7, No. 3, 2013, Pp. 272–292,
 - [29] S. Park, F. Jin, J. Lee, “Thermal and mechanical properties of tetrafunctional epoxy resin toughened with epoxidized soybean oil”, *Mater. Sci. Eng. A*, Elsevier, Vol. 374, No. 1, 2004, Pp. 109–114,
 - [30] S. Sahoo, V. Khandelwal, G. Manik, “Development of toughened bio-based epoxy with epoxidized linseed oil as reactive diluent and cured with bio-renewable crosslinker”, *Polym. Adv. Technol.*, Wiley Online Library, Vol. 29, No. 1, 2018, Pp. 565–574,
 - [31] K. Saremi, T. Tabarsa, A. SHakeri, A. Babanalbandi, “Epoxidation of soybean oil”, *Ann. Biol. Res.*, Vol. 3, No. 9, 2012, Pp. 4254–4258,
 - [32] J. Kim, S. Sharma, “The development and comparison of bio-thermoset plastics from epoxidized plant oils”, *Ind. Crops Prod.*, Elsevier, Vol. 36, No. 1, 2012, Pp. 485–499,
 - [33] P. Mazo, L. Rios, “Carbonation of epoxidized soybean oil improved by the addition of water”, *J. Am.*

- Oil Chem. Soc., Springer, Vol. 90, No. 5, 2013, Pp. 725–730,
- [34] F. Camara, S. Benyahya, V. Besse, G. Boutevin, R. Auvergne, “Reactivity of secondary amines for the synthesis of non-isocyanate polyurethanes”, *Eur. Polym. J.*, Elsevier Ltd, Vol. 55, No. 1, 2014, Pp. 17–26,
- [35] O. Lamarzelle, P. Durand, “Activated lipidic cyclic carbonates for non-isocyanate polyurethane synthesis”, *Polym. Chem.*, Vol. 7, No. 7, 2016, Pp. 1439–1451,
- [36] M. Khoshkish, H. Bouhendi, M. Vafayan, “Effect of CO₂ fixation reaction on the thermal and dynamic mechanical properties of tetrafunctional epoxy resin”, *J. Mater. Sci.*, Vol. 49, No. 19, 2014, Pp. 6813–6819,
- [37] Y. Huang, H. Shih, H. Huang, J. Daugherty, “Evaluation of the corrosion resistance of anodized aluminum 6061 using electrochemical impedance spectroscopy (EIS)”, *Corros. Sci.*, Elsevier, Vol. 50, No. 12, 2008, Pp. 3569–3575,
- [38] F. Mansfeld, M. Kendig, “Impedance spectroscopy as quality control and corrosion test for anodized Al alloys”, *Corrosion*, Vol. 41, No. 8, 1985, Pp. 490–492,
- [39] M. Behzadnasab, S. M. Mirabedini, K. Kabiri, S. Jamali, “Corrosion performance of epoxy coatings containing silane treated ZrO₂ nanoparticles on mild steel in 3.5% NaCl solution”, *Corros. Sci.*, Elsevier, Vol. 53, No. 1, 2011, Pp. 89–98,
- [40] D. Mills, S. Jamali, K. Paprocka, “Investigation into the effect of nano-silica on the protective properties of polyurethane coatings”, *Surf. Coatings Technol.*, Elsevier, Vol. 209, No. 1, 2012, Pp. 137–142,
- [41] X. Xu, M. Oliveira, J. Ferreira, “Effect of solvent composition on dispersing ability of reaction sialon suspensions”, *J. Colloid Interface Sci.*, Elsevier, Vol. 259, No. 2, 2003, Pp. 391–397,
- [42] E. Potvin, L. Brossard, G. Larochelle, Corrosion protective performances of commercial low-VOC epoxy/urethane coatings on hot-rolled 1010 mild steel, *Prog. Org. Coat.*, Elsevier, Vol. 31, No. 363, 1997, Pp. 363–373,
- [43] B. Ramezanzadeh, S. Niroumandrad, A. Ahmadi, M. Mahdavian, M. Mohamadzadeh Moghadam, Enhancement of barrier and corrosion protection performance of an epoxy coating through wet transfer of amino functionalized graphene oxide, *Corros. Sci.*, Elsevier, Vol. 103, No. 2, 2016, Pp. 283–304,

