

# ساخت پوشش‌های میکرو/نانو هوشمند خودترمیم شونده بر پایه کپسول‌های اوره فرمالدهید حاوی روغن تانگ و بهینه سازی آن به منظور ممانعت از خوردگی

## پژوهش‌نفت

سال بیست و سوم

شماره ۷۶

صفحه، ۳۷-۴۷ ۱۳۹۲

تاریخ دریافت مقاله: ۹۱/۷/۲۲

تاریخ پذیرش مقاله: ۹۱/۹/۲۷

معصومه کوهی\*، مصطفی محمدی و امیر صرافی

دانشگاه شهید باهنر کرمان، دانشکده فنی و مهندسی، بخش مهندسی شیمی

Masoume.kouhi@gmail.com

میزان قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌دهد که از نتایج آزمون‌های الکتروشیمیایی و جذب آب می‌توان به آن پی برد. بهترین درصد استفاده از کپسول برابر با ۱۵٪ وزنی است که منجر به افزایش مقاومت پوشش در برابر خوردگی می‌شود.

واژه‌های کلیدی: میکرو/نانوکپسول، پوشش، خودترمیم‌کنندگی، خوردگی

### مقدمه

در سال‌های اخیر از بین رفتن ساختمان‌ها، پل‌ها، سازه‌های فلزی و غیرفلزی، آثار باستانی و به‌ویژه فرسوده شدن خطوط انتقال نفت و گاز، در اثر خوردگی علاوه بر افزایش هزینه‌ها، مشکلاتی نظیر نشت مواد، انفجار مخازن یا راکتورهای مواد شیمیایی و آلودگی‌های محیطی، به‌وجود آورده است. پدیده خوردگی خطوط لوله و مشکلات ناشی از آن، از چالش‌های بزرگ صنایع نفت و گاز است که

### چکیده

در مطالعه حاضر، دسته‌ای از پوشش‌های هوشمند بر پایه میکرو/نانوکپسول‌ها، با هدف کاهش خوردگی در خطوط انتقال نفت و گاز مورد بررسی قرار گرفته است. پوسته کپسول‌ها از جنس اوره فرمالدهید و هسته آنها از جنس روغن تانگ بوده که به عنوان عامل ترمیم‌کننده عمل می‌نماید. در این تحقیق پارامترهای مؤثر بر عملکرد پوشش از قبیل نرخ هم‌زدن در فرآیند کپسول‌سازی، اندازه کپسول و درصد استفاده از کپسول در ساختار پوشش بررسی و بهینه‌سازی شده است. به‌علاوه سایر خواص پوشش از قبیل توانایی محافظت در برابر خوردگی و چسبندگی پوشش به زیر لایه به ترتیب توسط اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی و آزمون چسبندگی (Pull off) مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج می‌دهد که با ریزتر شدن کپسول‌ها و به عبارتی استفاده از دوره‌های بالاتر هم‌زدن، مقاومت در برابر خوردگی و همچنین چسبندگی پوشش به زیر لایه بهبود می‌یابد. به‌علاوه استفاده از کپسول در ساختار، قابلیت محافظت‌کنندگی را به

واکنش داده و ترک را ترمیم و از انتشار بیشتر آن جلوگیری می‌نماید [۹-۱۲]. براون و همکارانش در سال ۲۰۰۳، به عنوان یک روش کاربردی که سایر محققین نیز به نوعی از آن استفاده نموده‌اند، عامل ترمیم کننده دی‌سیکلوپنتادین را در پوسته‌ای از جنس اوره فرمالدهید جاسازی کردند [۱۳].

وجود کاتالیست در ساختار پوشش، بخش قابل ملاحظه‌ای از سیستم‌های ذکر شده در بالا را تشکیل می‌داد. اما گاهی استفاده از کاتالیست برای پلیمریزاسیون عامل ترمیم کننده به عنوان فاز جداگانه دوم، منجر به ناپیوستگی عمده در ساختار پوشش می‌شود. در حالی که استفاده از یک عامل ترمیم کننده اکسید شونده که نیازی به کاتالیست ندارد، می‌تواند این مشکل را مرتفع نماید. بدین منظور می‌توان از روغن‌های هواخشک [۱۴ و ۱۵] و یا در محیط‌های آبی از مواد پلیمریزه شونده در تماس با آب استفاده نمود [۱۶].

در مطالعه حاضر، به عنوان روشی جدید در ساخت پوشش‌های هوشمند خود ترمیم شونده، کارایی میکرو/نانوکپسول‌های حاوی روغن تانگ به دلیل توانایی تشکیل فیلم در محیط اتمسفری با هدف ترمیم نمودن ترک‌های موجود در پوششی از جنس اپوکسی و در نتیجه جلوگیری از خوردگی خطوط لوله انتقال نفت و گاز، بررسی گردیده است. این کپسول‌ها به روش پلیمریزاسیون درجای اوره فرمالدهید برای تشکیل پوسته در اطراف ذرات روغن تانگ ساخته می‌شوند. مشخصات این کپسول‌ها به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد مطالعه قرار گرفته است. به علاوه سرعت هم‌زدن در فرآیند کپسول‌سازی و همچنین درصد کپسول مورد استفاده در ساختار پوشش متغیر در نظر گرفته شد و اثر آن بر روی قابلیت چسبندگی پوشش به زیر لایه و مقاومت در برابر خوردگی بررسی و بهینه‌سازی شده است.

### مواد و روش‌ها

اوره، فرمالدهید، آمونیم کلراید، اکتانول<sup>۲</sup> و رزورسینول<sup>۳</sup> با خلوص بالا از شرکت مرک تهیه شدند. رزین اپوکسی

هزینه‌های اضافی، مشکلات جانی و زیست محیطی اجتناب‌ناپذیری را به صنعت نفت تحمیل کرده است. از دیدگاه آماری، تحلیل داده‌های حاصل از ضایعات هیدروکربوری نشان می‌دهد که خوردگی دومین عامل ایجاد این ضایعات می‌باشد. در اثر نشت و ورود مواد سمی و خطرناک به محیط زیست و تهدید سلامتی انسان و محیط، تخمین زیان‌ها در قالب اعداد و ارقام نمی‌گنجد. بر اساس آمار منتشره، خسارت ناشی از خوردگی در دنیا به بیش از ۱/۸ تریلیارد دلار می‌رسد [۱]. از این دیدگاه، انجام مطالعه‌ای بنیادین جهت حفاظت خطوط لوله حاوی مواد حیاتی در برابر خوردگی ضروری به نظر می‌رسد.

روش‌های مختلفی به منظور محافظت در برابر خوردگی وجود دارد که از این میان، استفاده از پوشش‌ها (به خصوص انواع آلی) رایج‌ترین، آسان‌ترین و در بسیاری از موارد کم هزینه‌ترین شیوه جهت به تعویق انداختن و ایجاد مانعی قوی در مقابل عوامل خورنده می‌باشد. هم اکنون ۹۰٪ از هزینه‌های روش‌های جلوگیری از خوردگی صرف استفاده از پوشش‌ها می‌گردد [۲]. اما این پوشش‌ها به مرور زمان به دلیل شرایط محیطی و آسیب‌های مکانیکی و شیمیایی، قادر به محافظت کامل نبوده و در برخی مواقع سطوح آسیب دیده بدتر از یک سطح بدون پوشش عمل می‌کند [۳].

برای حل این مشکلات، پوشش‌های خود ترمیم کننده در سال ۱۹۸۰ با الهام‌گیری از سیستم‌های بیولوژیکی به عنوان ابزاری کارآمد جهت ترمیم میکروترک‌های غیر قابل رؤیت و افزایش دوره کاری و ایمنی اجزای پلیمری پا به عرصه ظهور گذاشت [۴]. روش‌های زیادی با هدف ایجاد قابلیت خود ترمیم‌کنندگی در پوشش‌ها وجود دارد [۵-۸].

رایج‌ترین روشی که در سال‌های اخیر مورد استفاده قرار گرفته است، کپسوله کردن عامل ترمیم کننده در کپسول‌هایی با ابعاد میکرو تا نانو و پراکنده ساختن آنها در پوشش حاوی ذرات کاتالیست می‌باشد. در صورت ایجاد ترک در پوشش، پوسته کپسول‌ها گسیخته شده و تحت اثر نیروی موئینگی، عامل ترمیم‌کننده با ویسکوزیته پایین را به درون ترک رها می‌کند. در نتیجه، عامل ترمیم کننده در مجاورت کاتالیست جاسازی شده در ساختار،

1. Scanning Electron Microscopy (SEM)  
2. Octanol  
3. Resorcinol

با توان ۱۰۰۰ وات با دماغه باریک شونده در شدت ۳۰٪ توان ورودی استفاده گردید. برای این منظور، انرژی آلتراسونیک در ۶ بازه زمانی ۳۰ ثانیه اعمال و فاصله بین هر دو بازه زمانی ۲۰ ثانیه در نظر گرفته شد. پس از این مرحله ۶/۳۳۵ گرم محلول ۳۷٪ وزنی فرمالدهید اضافه گردید، محلول پوشش دهی و دما و سرعت به آرامی افزایش داده شد تا دما به ۵۵ °C و سرعت به سرعت مطلوب (در کار حاضر دو سرعت متفاوت ۷۰۰ و ۵۰۰ rpm مورد استفاده قرار گرفت) افزایش یابد. مدت ۴ ساعت محلول در شرایط ذکر شده قرار داده شد. پس از این مدت سرعت و دما به آرامی کاهش یافت و به محلول زمان داده شد که به دمای محیط برسد. کپسول‌ها از محلول، توسط فیلتراسیون تحت خلأ بازیابی و با آب و زایلن جهت حذف روغن اضافی شستشو داده شدند. سپس کپسول‌ها تحت خلأ خشک شد و توسط پمپ خلأ آب اضافی محلول حذف گردید. جهت اطمینان بیشتر، محصول در آن در دمای ۳۵ °C به مدت دو روز نگه داشته شد.

#### بررسی اندازه و مورفولوژی سطحی کپسول‌ها

برخی از خواص کپسول‌ها مانند وجود و یا عدم وجود خلل و فرج بر سطح پوسته، تمایل به توده‌ای شدن کپسول‌ها، زبری سطح و اندازه کپسول‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد مطالعه قرار گرفت. بدین منظور سطح کپسول‌ها با لایه نازکی از طلا-پالادیم جهت جلوگیری از ایجاد بار ساکن بر روی سطح در هنگام تابش الکترونی پوشیده شد. کپسول‌ها بر روی یک نوار چسبانده شد و تصاویر SEM از آن‌ها تهیه گردید.

#### آماده‌سازی و کاربرد پوشش‌های حاوی میکرو/نانوکپسول‌ها

برای اینکه همواره محتوی جامد مخلوط اپوکسی در ۹۰ درصد وزنی ثابت نگاه داشته شود، رزین اپوکسی با وزن مولکولی پائین (وزن اکسید والان اپوکسی ۱۸۰ gr/eq) با مخلوطی از حلال زایلن/ بوتانول (۱:۴ حجمی) رقیق شد. دو سری از میکرو/نانوکپسول‌های تولید شده در سرعت‌های هم‌زدن ۵۰۰ و ۷۰۰ rpm بصورت جداگانه و در نسبت‌های وزنی مختلف ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درصد

(Epikote828)، هاردنر اپوکسی (EpiquireF205) و حلال رقیق‌کننده از شرکت رنگ و رزین باژاک تهیه گردید. روغن تانگ<sup>۱</sup> و دودسیل سولفات از درجه صنعتی از شرکت سیگما آلد ریچ خریداری شد. تمامی مواد بدون هیچ‌گونه خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفتند.

#### سنتز آزمایشگاهی میکرو/نانوکپسول‌ها

با وجود این‌که روش‌های زیادی جهت سنتز کپسول‌ها وجود دارد [۴ و ۱۷]، روش پلیمریزاسیون درجا به دلیل سهولت بیشتر، هزینه پایین‌تر و قابلیت کاربرد در دو حالت پیوسته و ناپیوسته کاربرد بیشتری دارد و اکثر محققین از این روش استفاده می‌نمایند. در این مطالعه برای سنتز کپسول‌ها، روش پلیمریزاسیون درجا، درون امولسیون روغن در آب مورد استفاده قرار گرفت. این روش با کمی تغییرات، مشابه روش مورد استفاده توسط براون [۱۳] و سریانارایانا [۱۴] است که از فرآیند کپسول‌سازی جهت قراردادن روغن تانگ درون کپسول، به عنوان عامل ترمیم‌کننده استفاده شد.

برای این منظور، در دمای اتاق، ۱۳۰ ml آب مقطر و ۵ ml محلول ۵٪ وزنی دودسیل سولفات به عنوان سورفکتانت در یک بشر ۵۰۰ m با یکدیگر مخلوط و سپس تحت هم‌زدن با سرعت ۲۰۰ rpm، مواد تشکیل‌دهنده پوسته به میزان ۲/۵ گرم اوره به عنوان مونومر، ۰/۲۵ گرم آمونیم کلراید و ۰/۲۵ گرم رزورسینول به عنوان عوامل اتصال‌دهنده عرضی به محلول افزوده گردید و نهایتاً جهت رسیدن به پایداری، به مدت ۱۰ دقیقه به محلول زمان داده شد. در مرحله بعد با افزودن محلول ۱٪ وزنی هیدروکلریک اسید در آب بدون یون، pH بر روی ۳/۵ تنظیم گردید و یک تا دو قطره اکتانول به عنوان ضد کف به محلول افزوده شد. پس از هم‌زدن به مدت ۱۰ دقیقه، ۳۰ ml روغن تانگ به آرامی، جهت تشکیل امولسیون، اضافه و اجازه داده شد تا تحت هم‌زدن به مدت ۱۰ min به پایداری برسد. پس از این مرحله جهت ساخت کپسول‌های در سایز نانو از یک همگن‌کننده آلتراسونیک استفاده گردید. از آنجاییکه، با اعمال انرژی آلتراسونیک قطرات روغن بزرگ شکسته و قطرات ریزتری تشکیل می‌گردد و سطح کروی کوچکتری نیز جهت پلیمریزاسیون اوره و فرمالدهید ایجاد می‌شود، جهت اعمال انرژی آلتراسونیک از یک دستگاه آلتراسونیک

سدیم کلراید انجام گردید. این تست مطابق با استاندارد ASTM D4541-02 صورت پذیرفت.

#### تست‌های الکتروشیمیایی

برای بررسی مقاومت محیطی پوشش‌ها از یک سل سه الکترودی استفاده گردید. برای این کار درون سل از محلول ۳/۵٪ وزنی NaCl پر شد. سطح فعال تقریبی نمونه‌های پوشش داده شده  $7/5 \text{ cm}^2$  بود. این سل پس از خراش دادن نمونه‌های حاوی و فاقد کپسول و قراردادن آن‌ها به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط، جهت ترمیم احتمالی بر روی قسمت خراش داده شده نمونه‌ها سوار شد.

عمق خراش ایجاد شده برابر با  $80 \mu\text{m}$  بود و تمام ضخامت پوشش را در بر می‌گرفت. جهت انجام تست از دستگاه Zahner مدل IM6eX استفاده گردید. الکتروود مرجع از نوع Ag/AgCl/KCl(Sat) و الکتروود کمکی مورد استفاده از جنس پلاتین و به شکل مستطیل بود که به منظور اندازه‌گیری جریان استفاده شده است. از نمونه‌ها تست‌های EIS گرفته شد. محدوده فرکانس اسکن شده از ۱۰ تا  $100 \text{ kHz}$  و دامنه ولتاژ، سینوسی اعمالی به نمونه  $10 \text{ mV}$  بود. لازم به ذکر است که اندازه‌گیری‌ها در پتانسیل مدار باز نمونه‌ها انجام شد. با اعمال این ولتاژ سیستمی که قبلاً در حالت پایدار بود، آشفته می‌گردد. پاسخ سیستم به این آشفته‌گی جریانی متناوب است که حاوی اطلاعات می‌باشد. تمامی تست‌های مذکور در دمای محیط انجام شد.

#### جذب آب توسط پوشش

آزمایش جذب آب مطابق با استاندارد ASTM D570 انجام پذیرفت. نمونه‌های بهینه ابتدا در بلوکی از جنس پلی اتیلن به شکل دایره به قطر  $5 \text{ cm}$  و جهت رسیدن به ارتفاع  $3/2 \text{ mm}$  قالب‌گیری شده و به مدت دو هفته در دمای محیط خشک گردیدند. پس از آن با قرار دادن قالب‌ها در دمای  $70^\circ\text{C}$ ، نمونه‌ها از قالب جدا شدند. نمونه‌های دیسکی شکل با استن شستشو داده شده و با دقت  $0/0001 \text{ gr}$  جهت تعیین وزن اولیه ( $W_1$ ) توزین گردیدند. سپس نمونه‌ها به مدت ۶۰ روز در آب مقطر و در دمای  $25^\circ\text{C}$  غوطه‌ور شده و در بازه‌های زمانی معین، از آب خارج گردیده و آب‌های سطحی با یک پارچه تمیز زدوده شد.

وزنی در حین هم زدن آرام با سرعت  $200 \text{ rpm}$  به مخلوط رزین اپوکسی افزوده شد. پس از هم زدن به مدت  $15 \text{ min}$ ، نمونه مورد نظر جهت پخت رزین اپوکسی با سفت کننده اصلاح شده پلی آمینی به نسبت استوکیومتری مخلوط و به ترکیب حاصله زمان داده شد تا به ویسکوزیته مورد نظر جهت اعمال بر روی قطعه برسد. پس از آن با استفاده از یک فیلم کش، بر روی یک طرف قطعات کربن استیل به ابعاد  $100 \text{ mm} \times 75 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$  و ترکیب شیمیایی داده شده در جدول ۱، پوشش‌های حاوی کپسول‌های سنتز شده در دوره‌های مختلف و با ترکیب درصد‌های متفاوت به ضخامت  $100 \mu\text{m}$  اعمال گردیدند تا در نهایت فیلم خشکی با ضخامت تقریبی  $80 \mu\text{m}$  حاصل گردد.

جدول ۱- مشخصات شیمیایی کربن استیل مورد استفاده

ماده	کربن	سیلیکون	منگنز	سولفور	فسفر
درصد	۰/۲۴	۰/۱۸	۰/۵۵	۰/۰۳	۰/۰۳

پس از یک هفته نمونه‌ها در شرایط محیطی خشک گردید و به وسیله یک تیغ تیز بر روی آنها خراش X شکلی که عمق آن به اندازه ضخامت پوشش می‌باشد، ایجاد شد. سپس نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط جهت انجام ترمیم احتمالی نگهداری شدند. یک نمونه شاهد فاقد کپسول نیز جهت کنترل نمودن آزمایش آماده گردید. جهت تشخیص نمونه‌ها از یکدیگر، یک کد به هر کدام اختصاص داده شد. این کد شامل دو قسمت بوده و به صورت X-YY نمایش داده می‌شود که نمونه‌ها، X نماد سرعت اختلاط انتخابی و YY نشان‌دهنده درصد افزودن کپسول می‌باشد. نماد اختصاص داده شده به دور  $500 \text{ rpm}$ ، L به معنی Low و به دور  $700 \text{ rpm}$ ، H به معنی High می‌باشد. به عنوان مثال L-10 نشان دهنده پوشش حاوی کپسول‌های سنتز شده در دور  $500 \text{ rpm}$ ، به میزان ۱۰٪ وزنی می‌باشد. به علاوه نماد اختصاص داده شده به پوشش فاقد کپسول N-00 می‌باشد.

#### تست چسبندگی

برای بررسی اثر افزودن کپسول بر چسبندگی پوشش به زیر لایه، تست کشش (Pull-off) بر روی نمونه‌ها قبل و پس از غوطه‌وری به مدت ۵۰ روز در محلول ۳/۵٪ وزنی

آسان و یکنواخت کپسول در ساختار را امکان پذیر می‌سازد. استفاده از درصد‌های بالاتر از ماده پوسته، دور هم زدن پایین‌تر، pH های پایین‌تر (در محدوده اسیدی) و انتخاب سورفکتانت مناسب، ترسیب نانو ذرات اوره-فرمالدهید را بر روی سطح میانی آب - روغن افزایش داده و این امر در نهایت به داشتن سطح خارجی زبر و ناهموار خواهد انجامید [۱۸]. به‌علاوه استفاده از انرژی اولتراسونیک منجر به ریزتر شدن اندازه کپسول‌ها و تغییر اندازه آنها از میکرو به ابعاد ساب میکرو تا نانو خواهد شد. اندازه کپسول‌های سنتز شده در دور ۵۰۰ rpm در محدوده ۶ nm تا ۷۵۰ μm و برای دور ۴۵۰ rpm در محدوده ۷۰۰ nm تا ۲ μm بود. افزایش دور هم زدن انرژی مکانیکی بیشتری به قطرات روغن وارد کرده و باعث ریزتر شدن آنها می‌شود و در نهایت کپسول‌های ریزتری خواهیم داشت. با ریزتر شدن کپسول‌ها و در نتیجه پخش یکنواخت‌تر در ساختار پوشش، احتمال وجود کپسول در مجاورت ترک افزایش یافته و در نتیجه خود ترمیم‌کنندگی بهبود می‌یابد. هسته کپسول‌ها حاوی روغن هواخشک (روغن‌هایی که در معرض هوا خشک می‌شوند) است که در صورت رسیدن ترک به کپسول، پوسته آنها پاره شده و عامل ترمیم‌کننده و یا به عبارتی محتوای هسته طبق فرآیند مویبگی به درون ترک رها می‌شود. عامل ترمیم‌کننده در مجاورت هوا خشک شده و منجر به بسته شدن ترک می‌گردد. فرآیند خشک شدن، مجموعه‌ای از فرآیندهای اکسیداسیون و پلیمریزاسیون می‌باشد که طی آن تری گلیسیریدها که ماده اصلی تشکیل دهنده روغن‌های هواخشک هستند، دارای پیوندهای عرضی می‌شوند.

پس از آن نمونه‌ها به سرعت وزن گردیده ( $W_f$ ) و درصد افزایش وزن آنها با استفاده از رابطه زیر محاسبه گردید.

$$(1) \quad \text{درصد وزنی مواد تشکیل دهنده هسته} = \frac{W_f - W_i}{W_i} \times 100$$

جذب آب توسط پوشش اپوکسی دارای انطباق نزدیکی با قانون دوم فیک است که به صورت رابطه زیر بیان می‌گردد:

$$(2) \quad \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

در رابطه بالا c میزان آب نفوذی، t زمان، D ضریب نفوذ و x طول مسیر نفوذ می‌باشد. این رابطه برای مراحل اولیه نفوذ می‌تواند به صورت ذیل ساده‌سازی گردد. به عبارتی هنگامی که  $\frac{M_t}{M_\infty} \leq 0.6$  داریم:

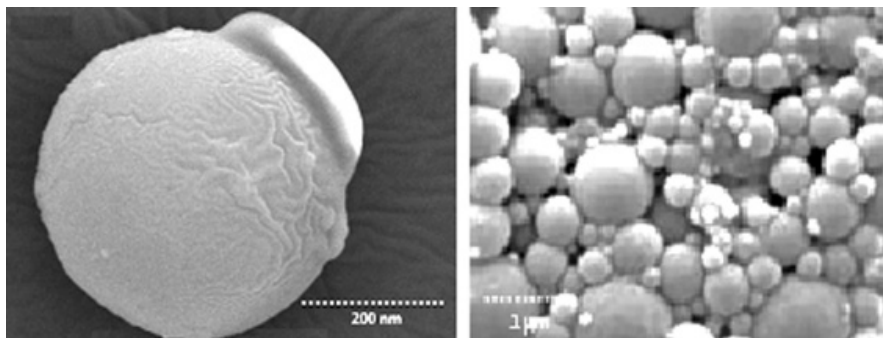
$$(3) \quad \frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{L\sqrt{\pi}} \sqrt{Dt}$$

در رابطه فوق  $M_t$  آب نفوذ کرده در پلیمر طی مدت زمان t و  $M_\infty$  مقدار آب جذب شده در شرایط تعادل می‌باشد.

## نتایج و بحث

### کپسول سازی و مکانیسم ترمیم ترک

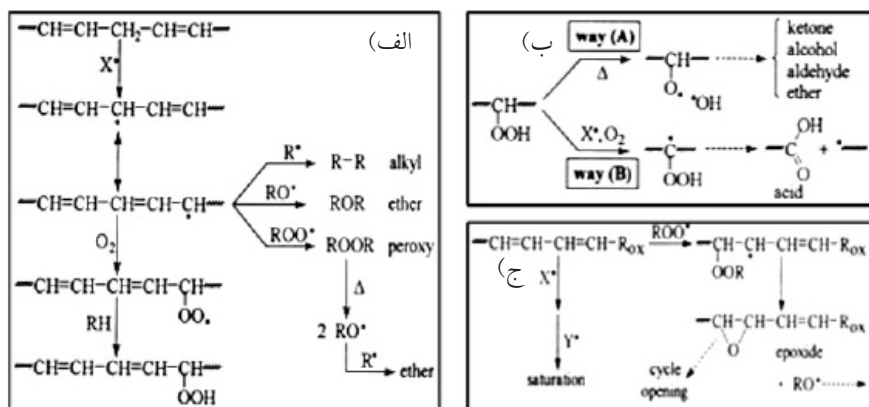
مورفولوژی سطحی، شکل و اندازه کپسول‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد مطالعه قرار گرفت. کپسول‌ها به صورت کروی و دارای سطح خارجی زیر فاقد خلل و فرج بودند که در شکل ۱ نشان داده شده است. سطح خارجی کپسول به وسیله پارامترهای واکنش مانند مقدار pH اولیه، درصد ماده پوسته، سورفکتانت و سرعت هم زدن تحت تأثیر قرار می‌گیرد. لازم است تمامی پارامترها به گونه‌ای تنظیم شود که کپسول دارای سطح خارجی زیر باشد، زیرا زیر بودن سطح باعث اتصال مکانیکی خوب کپسول به ساختار پوشش شده و شکل کروی آن پخش



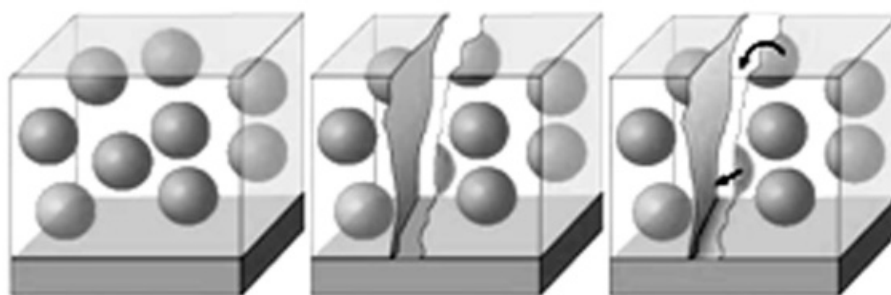
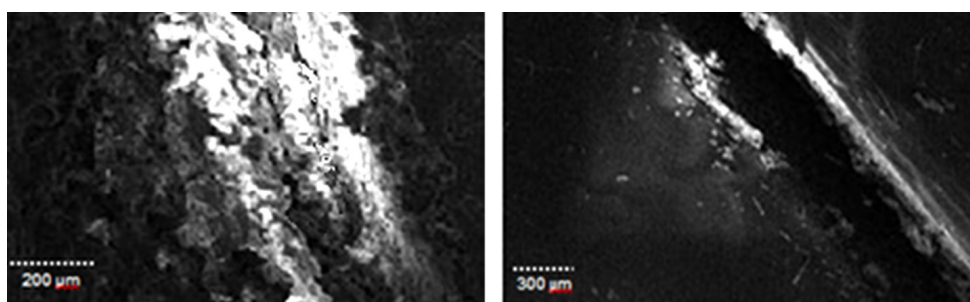
شکل ۱- تصاویر SEM به دست آمده از کپسول‌های سنتز شده

تجزیه شده و به رادیکال‌های آلکوکسی تبدیل می‌گردند. تجزیه هیدروپروکسایدها توسط دو مکانیزم صورت می‌گیرد (شکل ۲-ب). مکانیزم اول شامل تجزیه همولیتیک هیدروپروکسایدها و مکانیزم دوم شامل اکسیداسیون می‌باشد که فرآیند اخیر عموماً در دمای زیر ۴۰°C روی می‌دهد. واکنش اشباع شدن در شکل (۲-ج) نشان داده شده است که ROX مربوط به اکسیداسیون زنجیره اسید چرب می‌باشد. در شکل ۳ نیز شمایی از ترک ترمیم شده نشان داده شده است.

اکسیداسیون منجر به تشکیل هیدروپروکساید و سایر پروکسایدها می‌شود. مکانیزم پلیمریزاسیون اکسید کننده روغن‌های هواخشک در شکل ۲ آورده شده است. این فرآیند شامل جداسازی هیدروژن از یک گروه متیلن قرار گرفته بین دو پیوند دوگانه در زنجیره پلی اسیدهای چرب غیر اشباع می‌باشد. این امر اکثراً منجر به در هم آمیختن هیدروپروکسایدها می‌شود (شکل ۲-الف). ترکیب مجدد رادیکال‌ها باعث ایجاد اتصالات عرضی آلکیلی و پل‌های اتروپروکسی می‌شود. پل‌های پروکسی در اثر حرارت



شکل ۲- مکانیزم ترمیم ترک توسط کپسول‌ها [۱۹]



پوشش بی‌عیب      پوشش خراش‌دار      رهاسازی عامل ترمیم‌کننده

شکل ۳- شمایی از ترک ترمیم شده توسط کپسول‌ها

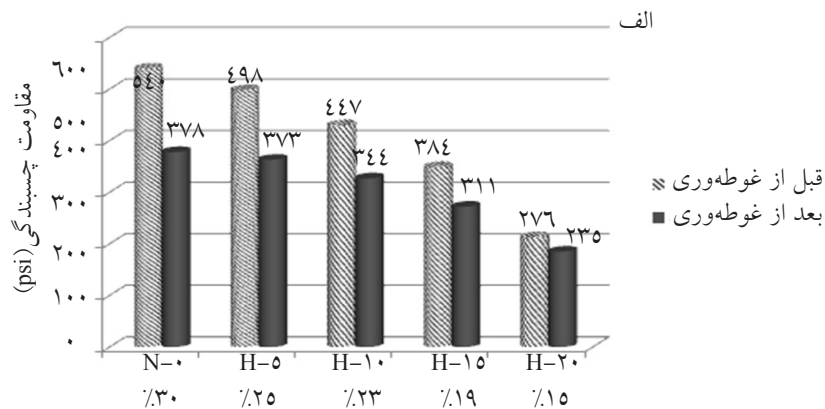
## آزمون چسبندگی

نتایج حاصل از تست چسبندگی قبل و پس از غوطه‌وری به مدت ۵۰ روز در محیط تشدید شده در شکل ۴ آورده شده است. مطابق این شکل، افزودن میکرو/نانوکپسول‌ها منجر به کاهش چسبندگی به زیر لایه می‌شود. همچنین برای تمامی نمونه‌ها مقداری کاهش در چسبندگی پس از غوطه‌وری مشاهده شد که این مقدار برای پوشش اپوکسی فاقد کپسول (۳۰٪) بیشتر از انواع مشابه حاوی کپسول می‌باشد. کمترین میزان از دست دادن چسبندگی پس از غوطه‌وری برای دو مورد پوشش H-20 (۱۵٪) مشاهده شد. این امر به دلیل افزایش مسیر رسیدن عامل خورنده به زیر لایه در اثر افزودن کپسول‌ها به ساختار می‌باشد. به علاوه با افزایش درصد کپسول‌ها در ساختار، چسبندگی پوشش کاهش می‌یابد. این مشکل با استفاده از کپسول‌های ریزتر و یا به عبارت دیگر استفاده از دوره‌های هم‌زدن

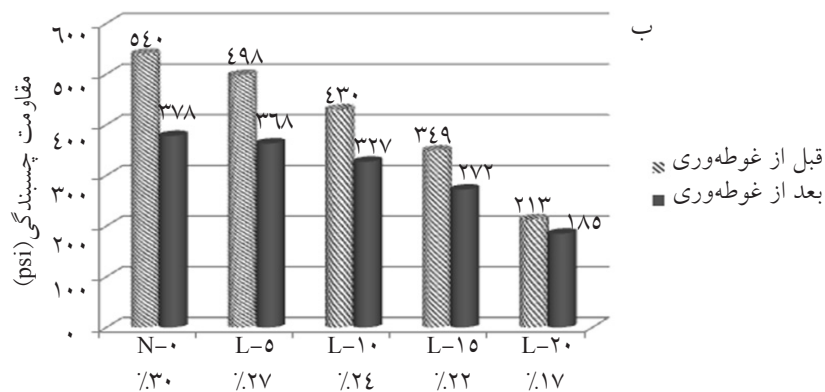
بالتر در مرحله سنتز کپسول کاهش می‌یابد که با مقایسه نتایج حاصل از آزمون Pull-Off بر روی نمونه‌های حاوی کپسول‌های سنتز شده در دور ۵۰۰ rpm (شکل ۴-ب) و نمونه‌های حاوی کپسول‌های سنتز شده در دور ۷۰۰ rpm (شکل ۴-الف) کاملاً مشهود است.

## بررسی مقاومت در برابر خوردگی پوشش‌ها

مقاومت پوشش‌های X-YY در بازه زمانی یک ماهه به وسیله طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) مانیتور شد. نتایج حاصل در شکل‌های ۵ و ۶ رسم شده است. مطابق این شکل‌ها، به مرور زمان مقاومت به خوردگی پوشش‌ها به دلیل نفوذ الکترولیت به درون پوشش و ایجاد رخنه در پوشش کاهش می‌یابد. افت مقاومت پوشش اپوکسی فاقد کپسول، بیشتر از پوشش‌های حاوی کپسول بود، به گونه‌ای که تقریباً در روزهای پایانی انجام تست، پوشش به صورت کامل تخریب گردید.

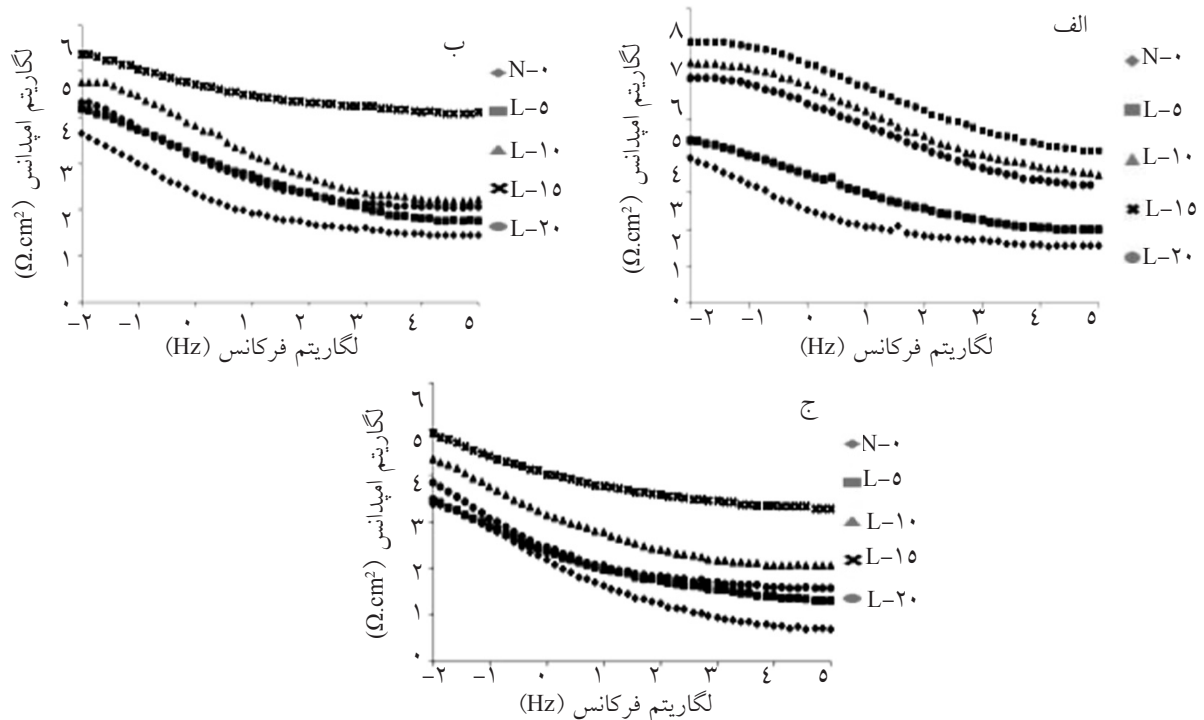


درصد کاهش چسبندگی به زیر لایه پس از غوطه‌وری در محیط تشدید شده برحسب موجودی داخل پوشش

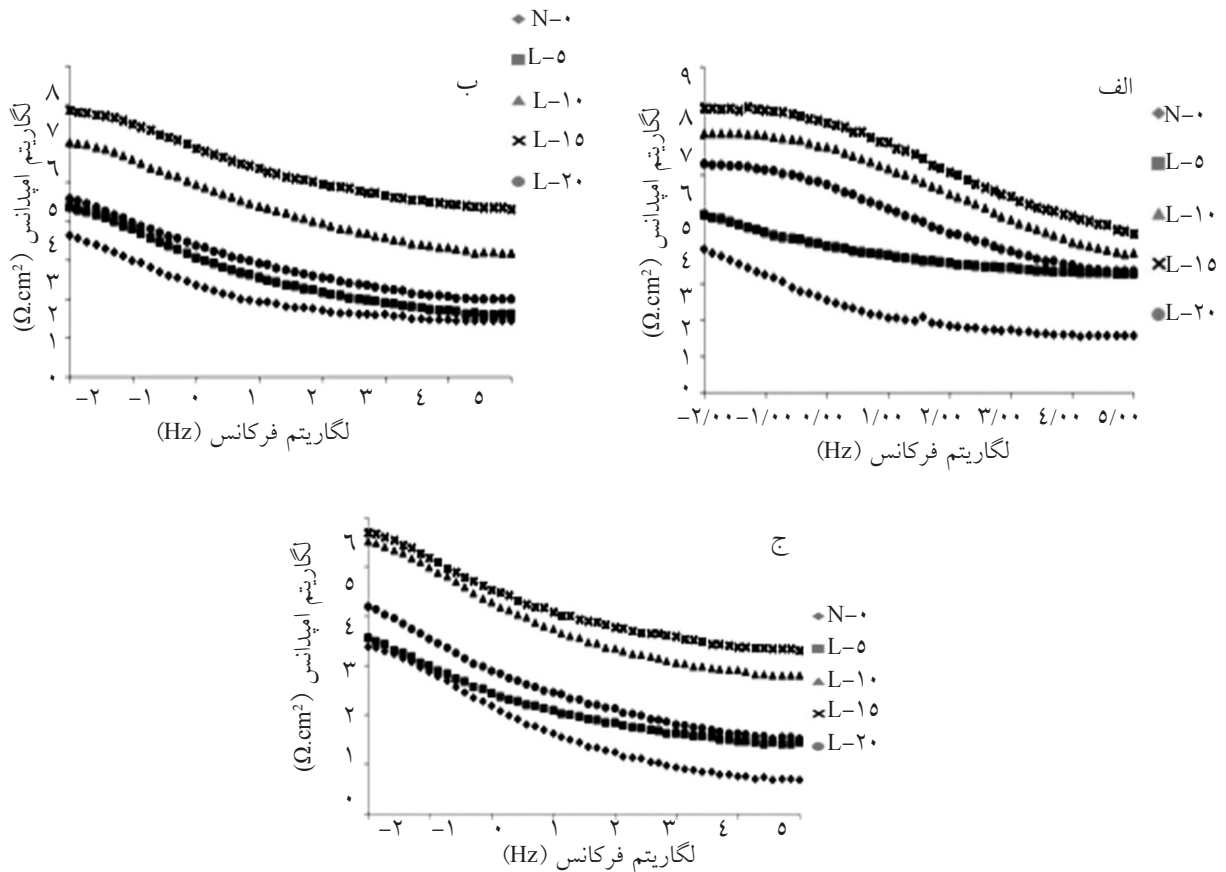


درصد کاهش چسبندگی به زیر لایه پس از غوطه‌وری در محیط تشدید شده برحسب موجودی داخل پوشش

شکل ۴-آزمون چسبندگی قبل و پس از غوطه‌وری به مدت ۵۰ روز در محلول ۳/۵٪ وزنی NaCl، الف) برای کپسول‌های H-YY و ب) برای کپسول‌های L-YY



شکل ۵- نمودار Bode مربوط به داده‌های حاصل از تست EIS، پس از قرار گرفتن در معرض محلول ۳/۵٪ وزنی کلرید سدیم برای دور ۵۰۰ rpm و واحد  $Z$  ( $\Omega.cm^2$ ) و واحد  $f$  (Hz) می‌باشد، الف) به مدت ۷ روز، ب) به مدت ۲۱ روز و ج) به مدت ۳۰ روز



شکل ۶- نمودار Bode مربوط به داده‌های حاصل از تست EIS پس از قرار گرفتن در معرض محلول ۳/۵٪ وزنی کلرید سدیم برای دور ۷۰۰ rpm و واحد  $Z$  ( $\Omega.cm^2$ ) و واحد  $f$  (Hz) می‌باشد، الف) به مدت ۷ روز، ب) به مدت ۲۱ روز و ج) به مدت ۳۰ روز



زیادتر بودن مقاومت نمونه‌های H-YY نسبت به L-YY را می‌توان به پخش یکنواخت‌تر آنها در ساختار پوشش نسبت داد. زیرا کپسول‌های H-YY به دلیل ریزتر بودن و داشتن وزن کمتر نسبت به نمونه‌های L-YY، جهت رسیدن به یک ترکیب درصد وزنی خاص در پوشش، تعداد بیشتری داشته و احتمال حضور آنها در مجاورت با ترک ایجاد شده افزایش می‌یابد. به‌علاوه نمونه‌های H-YY چسبندگی بهتری نسبت به نمونه‌های L-YY داشتند که این مطلب به قابلیت محافظت‌کنندگی پوشش کمک نمود. پس می‌توان نتیجه گرفت که قابلیت مقاومت در برابر خوردگی تا حدی به چسبندگی پوشش به زیر لایه وابسته می‌باشد.

#### جذب آب

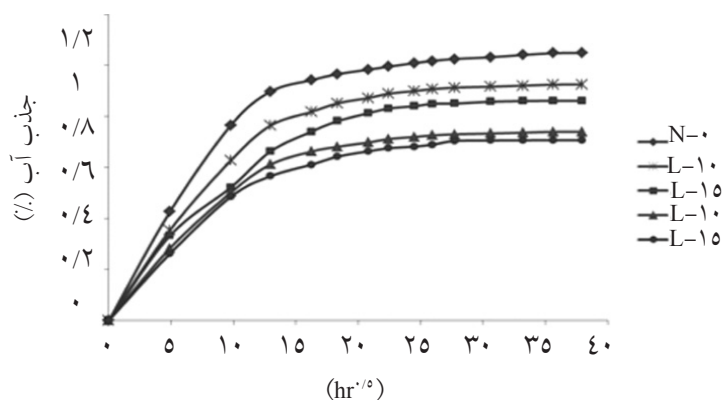
نمودار مربوط به مقدار آب جذب شده که با اندازه‌گیری وزن نمونه‌ها در یک بازه زمانی ۶۰ روزه به‌دست آمده، در شکل ۷ نشان داده شده است. شیب اولیه این نمودار به ثابت نفوذ آب در پلیمر مربوط می‌باشد و قسمت مسطح به عنوان تابعی از ریشه دوم زمان غوطه‌وری، با میزان آب اشباع در درون پلیمر در ارتباط است. نتایج مربوط به ضریب نفوذ، میزان آب جذب شده در شرایط تعادلی و وزن نمونه‌ها قبل از غوطه‌وری و پس از رسیدن به حالت تعادل در جدول ۳ آورده شده است. همان‌طور که از نمودارهای جذب آب نیز مشخص است، شیب نمودار با افزایش دور هم‌زدن جهت سنتز کپسول‌ها و به عبارتی استفاده از کپسول‌های ریزتر در پوشش کاهش می‌یابد که این امر نشان‌دهنده ضریب نفوذ پایین‌تر این پوشش‌ها می‌باشد. همچنین شیب نمودارهای حاوی کپسول از نوع فاقد کپسول کمتر است که این مطلب نتایج به‌دست آمده از آزمون EIS را تأیید می‌نماید.

اما پوشش‌های حاوی کپسول توانایی بیشتری در حفظ مقاومت اولیه از خود نشان دادند. نتایج به‌دست آمده از نمودارهای فوق، تأییدکننده این مطلب است که روغن خارج شده از کپسول‌ها در تماس با هوا پلیمریز شده و منجر به بسته شدن ترک می‌گردد. بدیهی است که خواص مکانیکی قسمت ترمیم شده همانند اپوکسی نمی‌باشد، اما ایجاد مانعی بین هوا و زیر لایه منجر به افزایش طول عمر پوشش در تماس با عوامل محیطی خواهد شد. همچنین با مراجعه به نمودارها می‌توان دریافت که با افزایش دور هم‌زدن و ریزتر شدن کپسول‌ها، به دلیل پخش یکنواخت‌تر کپسول در ساختار، مقاومت پوشش نیز افزایش یافته است. جهت مقایسه بهتر، مقاومت پوشش‌ها در ۰/۰۱ Hz در جدول ۲ گزارش شده است. از میان تمامی پوشش‌ها، پوشش H-۱۵ قابلیت محافظت‌کنندگی بهتری از خود نشان داد. پایین بودن محافظت‌کنندگی پوشش‌های X-۰۵ را می‌توان به کم بودن عامل ترمیم‌کننده و عدم ترمیم مناسب ترک نسبت داد. پوشش‌های X-۲۰ نیز به دلیل بالا بودن میزان کپسول‌ها، رفتار خوردگی پوشش را تغییر داده و قابلیت محافظت‌کنندگی را کاهش داده‌اند. همان‌گونه که ذکر گردید از میان تمامی پوشش‌های یاد شده پوشش‌های حاوی ۱۰ و ۱۵٪ وزنی از کپسول در هر ۵۰۰ rpm و ۷۰۰ rpm، بالاترین میزان قابلیت محافظت‌کنندگی را با استفاده از تست‌های EIS از خود نشان دادند. در حقیقت در درصد‌های یاد شده اخیر، حجم مناسبی از روغن تانگ به درون ترک آزاد شده و ترمیم به صورت نسبتاً کامل‌تری صورت گرفته است. نمونه‌های بهینه جهت مقاومت در برابر خوردگی به این ترتیب رتبه‌بندی می‌شوند:

$$H-15 > H-10 > L-15 > L-10$$

جدول ۲- امپدانس در ۰/۰۱ Hz برای نمونه‌های N-۰۰، L-YY و H-YY بر حسب  $k(\Omega.cm^2)$

نمونه	پس از ۷ روز غوطه‌وری	پس از ۲۱ روز غوطه‌وری	پس از ۳۰ روز غوطه‌وری
N-۰۰	۸/۶۵	۴/۳۷	۲/۴
L-۵	۲۶/۳	۱۴/۴۵	۲/۸۷
L-۱۰	۳۲۵۸/۳۷	۵۵/۵۹	۲۲/۶۵
L-۱۵	۱۲۱۶۱/۸۶	۲۲۶/۹۹	۸۲/۰۴
L-۲۰	۱۲۸۸/۲۵	۲۰/۷	۷/۰۵
H-۰۵	۷۷/۲۷	۲۱/۹۸	۳/۶۵
H-۱۰	۱۳۹۵۷/۲۵	۱۰۵۴/۱۴	۳۱۷/۳۹
H-۱۵	۷۱۱۲۱/۳۵	۷۳۱۱/۳۹	۴۹۴/۳۱
H-۲۰	۲۰۰۶/۳۲	۳۷/۶۷	۱۵/۲۵



شکل ۷- نمودار جذب آب برای پوشش‌های حاوی و فاقد کپسول در بازه‌های زمانی خاص

جدول ۳- درصد جذب آب تعادلی، ضریب نفوذ و وزن نمونه قبل و پس از غوطه‌وری

مقادیر محاسبه شده		وزن نمونه (gr)		نمونه‌ها
ضریب نفوذ (cm <sup>2</sup> /s)	جذب آب تعادلی (%)	در حالت تعادل	قبل از غوطه‌وری	
$1/44 \times 10^{-9}$	۱/۰۴۹	۸/۳۲۷۹	۸/۲۴۱۵	N-۰۰
$1/35 \times 10^{-9}$	۰/۸۸۸	۸/۳۶۸۸	۸/۲۹۵۱	L-۱۰
$1/30 \times 10^{-9}$	۰/۸۶۱	۸/۵۵۱۵	۸/۴۷۸۵	L-۱۵
$1/27 \times 10^{-9}$	۰/۷۴۰	۸/۴۰۴۹	۸/۳۴۳۲	H-۱۰
$1/20 \times 10^{-9}$	۰/۷۰۷	۸/۶۵۷۹	۸/۵۹۷۱	H-۱۵

### نتیجه‌گیری

پوشش H-۱۵ مشاهده شد. به‌علاوه روغن تانگ موجود در کپسول‌ها منجر به ترمیم‌کنندگی مناسب پوشش بدون نیاز به کاتالیست شد. چون این روغن در مجاورت هوا پلیمریزه شده و منجر به بسته شدن ترک می‌گردد. همچنین پوشش فاقد کپسول در شرایط قبل از غوطه‌وری در محیط تشدید شده، چسبندگی بیشتری را به زیر لایه نشان داد، اما پس از قرارگیری به مدت ۵۰ روز در محلول آب نمک، پوشش‌های حاوی کپسول افت کمتری را در چسبندگی نسبت به نوع فاقد کپسول نشان دادند. این مطلب را می‌توان به افزایش مسیر نفوذ در اثر افزودن کپسول‌ها نسبت داد.

### تشکر و قدردانی

از پرسنل محترم آزمایشگاه‌های شیمی، فیزیک، رنگ و خوردگی دانشکده نفت آبادان به خاطر راهنمایی فراوان تشکر می‌شود. همچنین از شرکت باژاک جهت تهیه مواد مورد نیاز تشکر و قدردانی می‌گردد.

فرآیند پلیمریزاسیون درجا، روشی مناسب جهت قراردادن روغن تانگ درون کپسول می‌باشد. اندازه کپسول‌های سنتز شده در دور ۵۰۰ rpm در محدوده ۷۵۰ nm تا ۶ μm و برای دور ۷۰۰ در محدوده ۴۵۰ nm تا ۲ μm بود. کپسول‌ها دارای سطح زبر و ناهموار بودند که موجب اتصال مناسب آنها با ساختار رنگ می‌شود این مطلب را می‌توان از نتایج تست‌های چسبندگی دریافت. به‌علاوه کپسول‌های موجود در ساختار رنگ، عامل ترمیم‌کننده را طی ایجاد ترک آزاد کرده و به صورت مؤثر باعث ترمیم ترک می‌شوند که از مقاومت به خوردگی بیشتر این پوشش‌ها نسبت به نوع فاقد کپسول و همچنین تصویر به‌دست آمده از SEM می‌توان به آن پی برد. همچنین با ریزتر شدن کپسول‌ها (استفاده از دوره‌های بالاتر هم‌زدن)، پوشش مقاومت بیشتری در مقابل عوامل خوردنده از خود نشان داد. استفاده از درصد‌های مختلف کپسول در ساختار بر روی قابلیت محافظت‌کنندگی و همچنین چسبندگی پوشش‌ها به زیر لایه موثر بود و بالاترین میزان محافظت‌کنندگی در مورد

## مراجع

- [1]. Revie R. W. and Uhlig H. H., *Corrosion and Corrosion Control An Introduction to Corrosion Science and Engineering*, 4nd. Ed., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken New Jersey, 2-3, 2008.
- [2]. Kutz M., *Handbook of Environmental Degradation of Materials*, 2nd Ed., William Andrew, 2005.
- [3]. Baker A. A., Jones R. and Callinan R.J., "Damage tolerance of graphite/epoxy composites", *Compos. Struct.*, 4, pp. 15–44, 1985.
- [4]. Chang T. M. S., "Artificial cells with emphasis on bioencapsulation in biotechnology", *Biotechnol. Annu. Rev.* 1, pp. 267–295, 1995.
- [5]. Wu D. Y., Meure S. and Solomon D., "Self-healing polymeric materials: A review of recent developments", *Prog. Polym. Sci.*, 33, pp. 479–522, 2008.
- [6]. Wool R. P. and O'Connor K. M., "A theory of crack healing in polymers", *Appl. Phys.*, 52, pp. 5953–5963, 1981.
- [7]. Ghosh S. K., (ed.), *Self-healing materials fundamentals*, Design Strategies, and Applications Weinheim, Germany, 2009.
- [8]. Thies C., "Microencapsulation, in encyclopedia of polymer science and engineering", John Wiley & Sons, Inc, NewYork, 9, pp. 724–745, 1987.
- [9]. White, S.R., Sottos, N.R., Moore, J.S., Geubelle, P.H., Kessler, M.R., Brown, E.N., *Nature*, 409, 794–797, 2001.
- [10]. Jackson A. C., Bartelt J. A., Marczewski K., Sottos N. R. and Braun P. V., "Silica-Protected Micron and Sub-Micron Capsules and Particles for Self-Healing at the Microscale", *Macromol. Rapid Commun.*, 32, 1, pp. 82–87, 2011.
- [11]. Lee J. K., Hong S. J., Liu X. and Yoon S. H., "Characterization of dicyclopentadiene and 5-ethylidene-2-norbornene as self-healing agents for polymer composite and its microcapsules", *Macromol. Res.*, 12, pp. 478–483, 2004.
- [12]. Li Y., Liang G. Z., Q X.J. and Gou J., Li L., "Thermal stability of microencapsulated epoxy resins with poly (urea-formaldehyde)", *Polym. Degrad. Stab.*, 91, pp. 2300–2306, 2006.
- [13]. Brown E. N., Kessler M. R., Sottos N. R. and White S. R., "In situ poly(urea-formaldehyde) microencapsulation of dicyclopentadiene", *J. Microencapsul.*, 20, pp. 719–730, 2003.
- [14]. Suryanarayana C., ChowdjiRao K. and Kumar D., "Preparation and characterization of microcapsules containing linseed oil and its use in self-healing coatings", *Prog. Org. Coat.*, pp. 63, 72, 2008.
- [15]. Kouhi M., Mohebbi A. and Mirzaei M., *Evaluation of the corrosion inhibition effect of micro/nanocapsulated polymeric coatings: a comparative study by use of EIS and Tafel experiments and the area under the Bode plot*, *Res. Chem. Intermed.*, DOI 10.1007/s11164-012-0736-1, 2012.
- [16]. Yang J., Keller M. W., Moore J. S., White S. R. and Sottos N. R., "Microencapsulation of Isocyanates for Self-Healing Polymers", *Macromolecules*, 41, pp. 9650-9655, 2008.
- [17]. Deasy P. B., "Microencapsulation and Related Drug Processes", Marcel Dekker, New York, pp. 119–219, 1984.
- [18]. Fan C. and Zhou X., "Influence of operating conditions on the surface morphology of microcapsules prepared by in situ polymerization", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 363, pp. 49–55, 2010.
- [19]. Mallécol J., Lemaire J. and Gardette J. L., "Drier influence on the curing of linseed oil", *Progress in Organic Coatings*, 39, pp. 107–113, 2000.