



## بررسی اثر ویژگی‌های فیزیکی رزین بر استحکام چسبندگی و مقاومت خوردگی پوشش‌های لاتکس در زیرآیندهای آهنی

سارا خیرآبادی<sup>۱</sup>، منوچهر خراسانی<sup>۲\*</sup>، علی اصغر سرابی داریانی<sup>۳</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد جنوب، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۷۷۷۶۱۳۶۵۱

۲- استادیار، پژوهشکده رنگ و پلیمر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۵۸۷۵-۴۴۱۳

۳- استادیار، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی ۱۵۸۷۵-۴۴۱۳  
تاریخ دریافت: ۹۰/۶/۲۸ تاریخ پذیرش: ۹۱/۵/۲۳ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۲/۳/۲۰

### چکیده

نومر sipomer pam 100sp محصول Rhodia به عنوان عامل بهبود دهنده چسبندگی سیستم‌های اکریلیکی معرفی شده است. در این تحقیق یک لاتکس بر پایه اکریلیک - استایرن سنتز شد. نومر sp در محدوده ۱۰٪-۱٪ وزنی نومرها استفاده شد. سایر نومرها عبارت بودند از استایرن، متیل متاکریلات، اتیل اکریلات و اسید اکریلیک. در لاتکس نرم با محتوای ۱۰٪ sp بهترین نتایج چسبندگی و خوردگی به دست آمد. افزایش sp تاثیر مثبتی بر چسبندگی لاتکس سخت نداشت. در مرحله بعدی با به کارگیری قانون FOX اثر تغییرات Tg بر چسبندگی و خوردگی لاتکس بدون حضور sp بررسی شد. بهترین نتیجه چسبندگی در دمای انتقال شیشه‌ای ۳۰-۲۰ °C و کمترین خوردگی در ۱۰ °C- به دست آمد. در بخش سوم این تحقیق لاتکس‌های سنتز شده بدون sp با عوامل سود، آمونیاک و آمین خنثی‌سازی و با فرم اسیدی مقایسه گردید. بهترین چسبندگی از نمونه خنثی‌سازی شده با سود و کمترین خوردگی از نمونه خنثی شده با آمونیاک حاصل شد. بررسی چسبندگی توسط کراس کات و خوردگی با آزمون مه نمکی طبق استانداردهای ASTM D3359 و ASTM D714 صورت گرفت.

واژه‌های کلیدی: چسبندگی، خوردگی، پلیمر یزاسیون امولسیون، sipomer pam 100.

## Investigation on the Effect of Physical Properties on Adhesion and Corrosion of Latex Paints Applied on Ferrous Substrates

S. Kheirabadi<sup>1</sup>, M. Khorassani<sup>2\*</sup>, A. A. Sarabi<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Department of Polymer Engineering, Islamic Azad University, South Tehran Branch, P.O. Box:1777613651, Tehran, Iran

<sup>2</sup> Color and Polymer Research Center, Amirkabir University of Technology, P.O. Box:15875-4413, Tehran, Iran

<sup>3</sup> Department of Polymer Engineering and Color Technology, Amirkabir University of Technology, P.O.Box 15875-4413, Tehran, Iran

Received: 17-09-2011

Accepted: 13-08-2012

Available online: 10-06-2013

### Abstract

The sipomer Pam 100(sp100) monomer is introduced by Rodia company as adhesion promoter of lattices. In this research, an acrylic- styrene latex is synthesized. Sp100 was included in the range of 1-10% by the weight of the monomers. The other monomers were styrene methyl methacrylate (MMA), ethyl acrylate(EA) and acrylic acid(AA). Optimum content of sp100 was obtained at 10%. In the next step the effect of Tg on corrosion and adhesion in the absence of sp 100 was investigated using Fox equation. The best result of adhesion was obtained at Tg 30°C; and the least corrosion occurred at -10°C. In the third step of this research the synthesized lattices were neutralized with different bases: NaOH, ammonia and monoethanolamine then they compared with their acid form. The best adhesion and corrosion resistance was obtained by the sample which neutralized by NaOH and ammonia respectively. Adhesion evaluated by cross cut test and corrosion was studied by salt spray under the standards ASTM D3359 and ASTM D714 respectively. J. Color Sci. Tech. 7(2013), 53-59 © Institute for Color Science and Technology.

**Keywords:** Adhesion, Corrosion, Emulsion polymerization, Sipomer pam 100.

## ۱- مقدمه

امروزه کاربرد مواد حلالی در صنایع رنگ به دلایل زیست محیطی محدود شده است و سیستم‌های پوششی سازگار با محیط زیست گسترش یافته‌اند [۱]. طی سال‌های اخیر از میان پوشش‌های صنعتی سازگار با محیط زیست پوشش‌های اکریلیکی آب پایه جهت حفاظت و تزئین فلزات نیز مورد توجه قرار گرفته‌اند [۲].

مطالعات مختلف، سازوکار تشکیل فیلم لاتکس را در سه مرحله بیان می‌کنند: مرحله اول آب با گذشت زمان تبخیر می‌شود و ذرات لاتکس به هم نزدیک می‌شوند در مرحله دوم با ادامه تبخیر آب و غلبه بر نیروهای حاصل از خشک شدن بر مقاومت مکانیکی ذرات، تغییر شکل ذرات آغاز می‌گردد در پایان این مرحله یک فیلم برگشتناپذیر و بدون حفره تشکیل می‌شود در مرحله سوم نفوذ زنجیرهای پلیمری در مرز بین ذرات اتفاق می‌افتد و آب اضافی از کانال‌های مویینه بین ذرات و لایه‌های سطح پلیمر خارج می‌گردد [۳-۵]. قابلیت نفوذ متقابل زنجیرهای پلیمری به عواملی مانند وزن مولکولی پلیمر، میزان شبکه‌ای بودن فیلم، توزیع فضایی انتهای زنجیرها، زمان و دمای تشکیل فیلم بستگی دارد [۲].

در پوشش‌های پایه آبی نیز مانند سایر سیستم‌های پوششی درک و پیش‌بینی رفتار سیستم نیازمند اطلاعات کافی راجع به چسبندگی می‌باشد [۶]. چسبندگی عبارت است از برهم‌کنش‌های بین اتمی یا مولکولی که در فصل مشترک دو سطح وجود دارند [۷، ۸]. شیمی فصل مشترک پوشش/زمینه در مراحل ابتدایی تشکیل فیلم نقش اساسی را بر عهده دارد. طبیعت واکنش‌های فصل مشترک به ساختار مواد پوششی و شرایط سطح زمینه و شرایط فرآیندی که پوشش-زمینه در آن قرار گرفته است بستگی دارد [۹، ۱۰]. باید توجه داشت که چگونگی تشکیل فیلم لاتکس بر انرژی سطح و در نتیجه چسبندگی پوشش تأثیر بسزایی دارد. در سیستم‌های لاتکس فرآیند تشکیل فیلم توسط پارامتر حداقل دمای تشکیل فیلم (MFT) مشخص می‌گردد [۱۱]. این دما معمولاً با دمای انتقال شیشه لاتکس (Tg) ارتباط مستقیم دارد [۱۲].

کاهش چسبندگی به معنای کاهش ویژگی‌های حفاظتی پوشش می‌باشد [۱۳]. ورود رطوبت به داخل فصل مشترک پلیمر/فلز می‌تواند سبب تورم پوشش و جدا شدن آن از سطح زمینه و در نتیجه آغاز خوردگی شود. مجموعه‌ای از پیوندهای هیدروژنی و واندروالس میان پوشش و زمینه که عامل چسبندگی هستند بر اثر رطوبت ضعیف می‌گردند و دسترسی آب به زمینه را تسهیل می‌نماید [۱۴]. آب بر اثر پدیده نفوذ با عبور از داخل پوشش به ناحیه فصل مشترک وارد می‌شود. تضعیف چسبندگی سطوح فلزی می‌تواند به علت جدایش کاتدی باشد که آب و یون‌ها در فصل مشترک حضور دارند [۷]. زمانی که پوشش در محیط خورنده قرار می‌گیرد الکترولیت با جمع شدن در

فصل مشترک یک سل گالوانیکی تشکیل می‌دهد که آند آن همان فلز زمینه و در کاتد مولکول‌های اکسیژن احیا می‌گردند ایجاد هیدروکسیدهای تشکیل شده سبب افزایش pH می‌گردد. برای جبران بار، سیستم به محل‌های معیوب انتقال می‌یابد و پوشش از سطح جدا می‌شود [۱۵، ۱۰]. تحقیقات جدید نشان داده‌اند که سرعت انتقال یون‌ها در فصل مشترک لاتکس/اکسید آهن / آهن با ترکیب منومری پلیمر ارتباط مستقیم دارد [۲].

تحقیقات مختلفی برای بهبود چسبندگی پوشش‌های پایه آبی بر فلزات انجام شده است مانند استفاده از مواد افزودنی ارتقا دهنده چسبندگی و استفاده از مواد ضد خوردگی [۱۶]. پیش‌عملیات‌های فسفات و کرومات که امروزه به دلایل زیست محیطی با روش‌های دیگر جایگزین شده‌اند [۱۷]. همچنین تحقیقات دیگری بر مبنای شرکت دادن گروه عاملی فسفات با استفاده از منومر فسفات در لاتکس اکریلیک خالص انجام گرفته است. از جمله استفاده از پلیمرهایی با گروه‌های فسفات معلق مرتبط با نمک‌های فلزی چند ظرفیتی محلول در آب سبب بهبود چسبندگی پوشش آب پایه بر سطح فلزی شده‌اند [۱۸] و افزایش این منومرها نه تنها سبب بهبود چسبندگی شده‌اند بلکه مقاومت به خوردگی و سایش بهتری نیز از پوشش به دست آمده است [۱۹، ۲۰].

منومر<sup>۱</sup> سیپومر به عنوان یکی از عوامل بهبوددهنده چسبندگی در پوشش‌های لاتکس گزارش شده است [۱۴]. در این تحقیق تأثیر این منومر بر چسبندگی و مقاومت به خوردگی پوشش بر پایه اکریلیک - استایرن نرم و سخت مورد بررسی قرار گرفته است. ساختار این منومر در شکل ۱ نشان داده می‌شود.

در بخش بعدی این تحقیق با قانون Fox نمونه رزین‌هایی با Tgهای مختلف بدون حضور منومر سیپومر تهیه و تأثیر تغییرات دمای انتقال شیشه‌ای بر چسبندگی و خوردگی بررسی گردید. قانون Fox مطابق رابطه ۱ عبارت است از:

$$1/T_g = w_1/T_{g1} + w_2/T_{g2} + \dots \quad (1)$$

در این رابطه  $w_1$  و  $w_2$  جزء وزنی منومرها و  $T_{g1}$  و  $T_{g2}$  دمای انتقال شیشه‌ای هموپلیمر مربوطه می‌باشند.

در بخش نهایی این پژوهش تأثیر خنثی‌سازی لاتکس با عوامل مختلف بر میزان چسبندگی و خوردگی پوشش حاصل مورد بررسی قرار گرفته است.

بیشتر تحقیقاتی که تاکنون به بررسی چسبندگی پوشش‌های اکریلیکی آب پایه بر سطوح فلزی پرداخته‌اند، تأثیر واکنش‌های شیمیایی و یا استفاده از افزودنی‌های بهبوددهنده چسبندگی و

1- Sipomer pam 100

سیماب رزین توسط محلول ۰.۵٪ مولار سود انجام گرفت. به این صورت که پس از تهیه محلول سود، هر مونومر، یک بار با محلول سود و دو بار با آب مقطر شستشو داده شد. در هر مرحله به نسبت مساوی از مونومر و محلول سود و یا آب مقطر در داخل قیف جداکننده ریخته شد و برای اطمینان از جدا شدن تمام مواد بازدارنده از طریق سود مصرفی، قیف جداکننده به شدت تکان داده شد و سپس حداقل ۱۰ دقیقه به آن زمان داده شد تا کاملاً دو فاز از یکدیگر جدا شود. به دلیل بیشتر بودن چگالی آب، در حین فرآیند جدایی فاز، آب و یا محلول سود در قسمت پایینی قیف جداکننده قرار گرفت که می‌توان با باز کردن شیر، آنها را به خارج هدایت نمود. پس از بازدارنده‌زدایی و جدانمودن مواد بازدارنده مونومرها داخل یخچال نگهداری شدند.

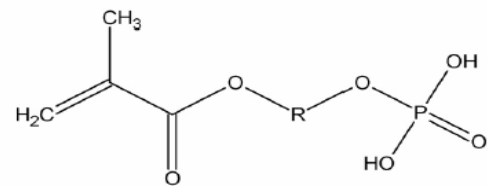
تهیه رزین اکریلیک - استایرن طبق روش زیر انجام شده است: جدول‌های ۱ و ۲ فرمولاسیون لاتکس‌های نرم و سخت اکریلیک - استایرن با درصد‌های مختلف سیپومر پم ۱۰۰ را نشان می‌دهد.

جهت سنتز نمونه‌ها ابتدا ۰.۵ گرم تعلیق‌کننده در ۴۵ گرم آب در راکتور شیشه‌ای حل شد و دمای آن در  $20 \pm 80^\circ\text{C}$  تنظیم گردید. مونومرها با یکدیگر مخلوط و وارد یک ظرف شیردار استوانه‌ای شدند. ۰.۵ گرم پتاسیم پر سولفات در ۵ گرم آب حل و وارد بورت گردید. مخلوط مونومری و محلول آغاز گر در ده بخش مساوی و هر کدام به فاصله ۱۰ دقیقه وارد راکتور شدند. پس از آن مخلوط واکنش به مدت یک ساعت در دمای  $20 \pm 80^\circ\text{C}$  نگه داشته شد، سپس در صورت نیاز با باز خنثی و تخلیه گردید.

جدول ۱: فرمولاسیون سنتز رزین اکریلیک - استایرن نرم.

مواد اولیه	sp %۰	sp %۲,۵	sp %۵	sp %۱۰
استایرن	۲۰	۲۰	۲۰	۱۷
متیل متاکریلات	۷	۷	۶	۵
اتیل اکریلات	۲۰	۱۷,۵	۱۶	۱۵
اسید اکریلیک	۲	۲	۲	۲
سیپومر پم ۱۰۰ (sp)	۰	۲,۵	۵	۱۰
پتاسیم پر سولفات	۰,۵	۰,۵	۰,۵	۰,۵
سدیم لوریل سولفات	۰,۵	۰,۵	۰,۵	۰,۵
آب بدون یون	۵۰	۵۰	۵۰	۵۰

ضد خوردگی را مورد توجه قرار داده‌اند. در این پژوهش برای نخستین بار تاثیر خنثی‌سازی لاتکس بر میزان چسبندگی و خوردگی این پوشش‌ها بررسی شد. همچنین در یک سیستم رزینی واحد همه عامل‌های ذکر شده در کنار هم مورد بررسی قرار گرفته‌اند.



شکل ۱: ساختار شیمیایی sipomer pam 100.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد

مونومرهای استایرن (پتروشیمی ارومیه)، متیل متاکریلات، اتیل اکریلات (Arkema)، اسید اکریلیک (Lucite) و مونومر فسفات سیپومر پم ۱۰۰ (Rhodia) استفاده شدند. سدیم دو دسیل بنزن سولفونات (Merck) به عنوان امولسیفایر، پتاسیم پر سولفات (Bayer آلمان) به عنوان آغازگر، سولفات آهن ۵ مول آب<sup>۱</sup> (Merck) و سدیم بی‌سولفیت<sup>۲</sup> (Merck) مورد استفاده قرار گرفتند. در ساخت پوشش تیتانیوم دی اکساید (Kronos 2190) تیلوز (WACKER)M4000، زینک فسفات (Hubach)، کربنات کلسیم (زاگرس)، ضدکف (Troykid D720)، پراکنش‌کننده BYK151 و حلال منعقدکننده پروپیلن گلیکول (کیمیاگران امروز) به کار رفتند.

### ۲-۲- روش کار

#### ۲-۲-۱- پلیمریزاسیون

در این پژوهش از راکتور یک لیتری از نوع شیشه‌ای دو جداره استفاده شد. راکتور مجهز به پیچ تخلیه مواد از پایین بود. و درب بالایی آن دارای پنج ورودی شامل محل اتصال هم‌زن مکانیکی، ستون خنک‌کننده، لوله ورود گاز نیتروژن، دریچه استقرار دماسنج و محل ورود مواد اولیه بود. برای تزریق درصدی مونومرها از قیف افزاینده در محل ورودی مواد استفاده شد. چسبندگی پوشش‌ها توسط کراس کات و آزمون خوردگی مه نمکی انجام شد.

به دلیل حضور عامل بازدارنده در مونومرها، پیش از استفاده عمل بازدارنده‌زدایی انجام شد. این عمل طبق دستورالعمل داخلی شرکت

1- Promoter  
2- Activator

جدول ۲: فرمولاسیون سنتز اکریلیک - استایرن سخت.

مواد اولیه	sp %۰	sp %۰,۵	sp %۲,۵	sp %۱۰
استایرن	۲۰	۲۰	۲۰	۱۷
متیل متاکریلات	۲۰	۱۷,۵	۱۶	۱۵
اتیل اکریلات	۷	۷	۶	۵
اسید اکریلیک	۲	۲	۲	۲
سیپومر پم ۱۰۰ (sp)	۰	۲,۵	۵	۱۰
پتاسیم پر سولفات	۰,۵	۰,۵	۰,۵	۰,۵
سدیم لوریل سولفات	۰,۵	۰,۵	۰,۵	۰,۵
آب بدون یون	۵۰	۵۰	۵۰	۵۰

جدول ۳: فرمولاسیون تهیه پوشش‌ها.

مواد	مقدار (گرم)
آب	۲۶
آمونیاک ۲۸٪	۰,۲
پراکنش‌کننده (BYK151)	۰,۵
تیتانیوم دی اکساید	۱۰
ضدکف (TROYKID D720)	۰,۱
تیلوز	۰,۱
کربنات کلسیم	۱۰
زینک فسفات	۷
پروپیلن گلیکول	۳
وایت اسپریت	۱
رزین	۳۳

جهت بررسی تأثیر خنثی‌سازی لاتکس بر میزان چسبندگی و خوردگی پوشش، سنتز لاتکس طبق فرمولاسیون و روش مذکور انجام شد و در مرحله آخر از عوامل هیدروکسید سدیم، آمونیاک و آمین جهت خنثی‌سازی استفاده و با لاتکس به فرم اسیدی مقایسه گردید.

### ۲-۲-۲-۲ ساخت پوشش

پس از اینکه رزین‌ها سنتز شدند، با هر یک از این نمونه رزین‌ها، پوشش تهیه گردید. برای تهیه پوشش‌ها از فرمولاسیون یکسانی استفاده شده است. نمونه‌های رنگ با استفاده از هم‌زن با دور ۲۵۰۰ تهیه شدند. فرمولاسیون تهیه پوشش در جدول ۳ مشاهده می‌شود. ابتدا مخلوطی از رزین‌ها و سایر مواد به جز رنگدانه‌ها و پرکننده‌ها پیش‌اختلاط شدند. مخلوط رنگدانه‌ها که نیاز به اختلاط بیشتری دارد جداگانه تهیه گردید و پس از اینکه اندازه ذرات به مقدار زیر ۳۰ میکرون رسید رزین با پیش‌اختلاط مخلوط شد و سپس نمونه‌های رنگ جهت پاشش بر صفحات آهنی آماده گردید.

### ۲-۲-۲-۳ آماده‌سازی قطعات فلزی

صفحات آهنی پس از سمباده‌ای نرم به شماره ۱۲۰ با آب و صابون شسته و خشک شدند و سپس با پارچه آغشته به استون و پس از آن با اتانول تمیز شدند. جهت پاشش رنگ‌ها از پیستوله رنگ‌پاش با نازل ۱,۸ استفاده شد و صفحات رنگ شده با ضخامت ۷۰ میکرون به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق قرار گرفت.

### ۲-۲-۲-۴ آزمون چسبندگی

چسبندگی خشک پوشش به روش کراس کات طبق استاندارد ASTM D3395 انجام شد.

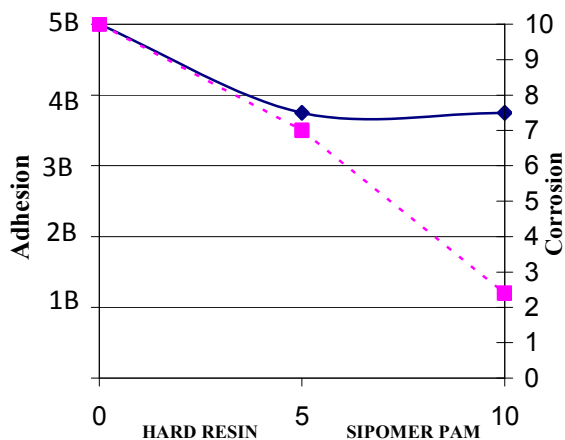
### ۲-۲-۵ آزمون خوردگی

آزمون خوردگی پوشش‌ها به روش مه نمکی طبق استاندارد ASTM B117 و بررسی نتایج آن طبق ASTM D714 انجام شد. در نتایج آزمون مه نمکی عدد ۱ کمترین و عدد ۱۰ بیشترین خوردگی را نشان می‌دهد.

در آزمون مه نمکی برش‌ها توسط تیغ انجام شد این آزمون به مدت ۲۴ ساعت صورت گرفت.

### ۳- نتایج و بحث

شکل‌های ۲ و ۳ چگونگی چسبندگی و خوردگی را در مقابل درصد منومر سیپومر در سیستم اکریلیک- استایرن نرم و سخت نمایش می‌دهد. همان‌طور که در این تصاویر مشخص است در پوشش بر پایه استایرن - اکریلیک نرم با افزایش درصد منومر فسفات‌ها سیپومر چسبندگی بهبود یافته است؛ به طوری که لاتکس با محتوای ۱۰٪ سیپومر چسبندگی بین 4B- 5B را ارائه کرده است. در لاتکس نرم به دلیل غنی بودن بخش ترمو پلاستیک پلیمری و تحرک‌پذیری بهتر زنجیرها، منومر سیپومر موقعیت مناسب‌تری یافته است و توانسته نقش اصلی خود را بیشتر آشکار سازد همان‌طور که ساختار آن در شکل ۱ نشان داده شده، این منومر از قطبیت بالاتری نسبت به سایر منومرها برخوردار است. گروه فسفات‌ها این منومر به سمت زیرآیند جهت‌گیری کرده و با سطح فلز برهم‌کنش خواهد داشت. افزایش غلظت گروه‌های قطبی در فصل مشترک پلیمر / اکسید فلز سبب



Adhesion:◆ Corrosion:■

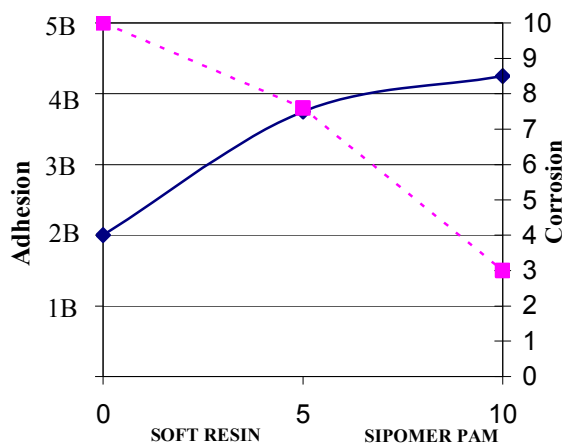
شکل ۳: تأثیر منومر سیپومر بر چسبندگی و مقاومت به خوردگی سیستم اکریلیک - استایرن سخت.

شکل ۴ اثر Tg بر ویژگی‌های چسبندگی و خوردگی پوشش بر پایه اکریلیک - استایرن را نمایش می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود در Tg های پایین که پلیمر نرم است، به علت تحرک زیاد زنجیرهای پلیمری گروه‌های عاملی بیشتر صرف هم‌چسبی زنجیر پلیمری شدند و جهت‌گیری آنها بیشتر به سمت یکدیگر بوده و در نتیجه چسبندگی خوبی به سطح نداشتند. دلیل آن ایجاد فیلمی پیوسته و یک پارچه با چسبندگی ضعیف به سطح است که همین پیوستگی خوب سبب نفوذپذیری کم نسبت به عوامل بیرونی و کم شدن میزان خوردگی است. با افزایش تدریجی Tg جهت‌گیری گروه‌های عاملی بیشتر به سمت سطح صورت گرفته است زیرا پلیمر از نظر میزان تحرک در وضعیت متعادلی بوده به طوری که در حدود  $20^{\circ}\text{C}$  -  $30^{\circ}\text{C}$  چسبندگی خوبی ارائه کرده است [۲۲]. اما با افزایش بیشتر Tg از آنجا که زنجیر سخت و انعطاف‌ناپذیر می‌گردد گروه‌های عاملی که سبب چسبندگی به سطح می‌باشند قادر نبودند به خوبی به سمت سطح جهت‌گیری نموده یا به آن نزدیک شوند. و این امر موجب کاهش چسبندگی شده است [۲۳]. در Tg های بالا که فیلم شکننده شده چسبندگی ضعیفی حاصل شده است.

همان‌طور که انتظار می‌رفت با افزایش Tg یکپارچگی و پیوستگی فیلم کاهش یافت. با سخت شدن پلیمر نفوذ متقابل ذرات محتوی ماکرومولکول‌ها در یکدیگر کم شده است و به علت پیوستگی ضعیف فیلم، تماس فصل مشترک میان پوشش وزمینه کمتر شده است. حجم‌های آزاد که هنگام تشکیل فیلم باقی‌مانده، سبب تشدید انتقال یون‌ها و افزایش دانسیته جریان احیا اکسیژن و در نتیجه افزایش خوردگی شده است [۲۹].

تقویت برهم‌کنش‌های ثانویه و بهبود استحکام چسبندگی می‌گردد [۱۴].

این روند مثبت در میزان مقاومت به خوردگی فیلم نیز مشاهده می‌شود. به طوری که افزایش منومر سیپومر سبب کاهش قابل ملاحظه خوردگی شده است و نمونه سنتز شده با ۱۰٪ سیپومر مقاومت به خوردگی بسیار بهتری از نمونه بدون منومر فسفات‌ارائه می‌کند. پیشرفت گرم‌آزایی پلیمریزاسیون و عدم ایجاد ژل نشانه‌های ابتدایی خوبی از واکنش‌پذیری مناسب منومر سیپومر با منومرهای نرم بود.

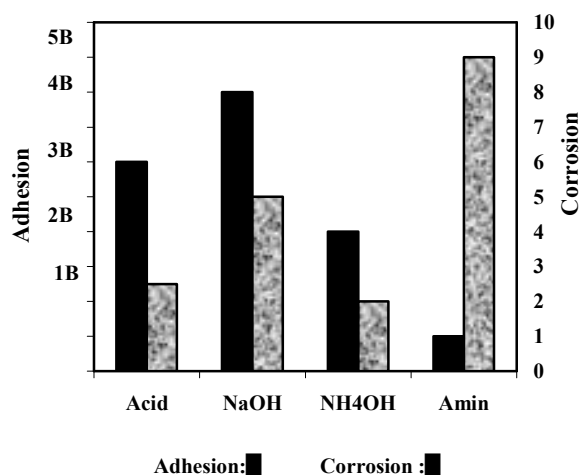


Adhesion:◆ Corrosion:■

شکل ۴: تأثیر منومر سیپومر بر چسبندگی و مقاومت به خوردگی سیستم اکریلیک - استایرن نرم.

اما در مورد اکریلیک استایرن سخت همان‌گونه که در شکل ۳ مشاهده می‌گردد استحکام چسبندگی روند افزایشی ندارد و پس از یک کاهش اولیه ثابت می‌ماند. به نظر می‌رسد در سیستم استایرن - اکریلیک سخت، منومر سیپومر دارای نسبت واکنش‌پذیری مناسبی با سایر منومرها نیست. به همین دلیل با افزایش میزان آن در این سیستم، نظم داخلی مولکول‌ها در زنجیرهای پلیمری به هم خورده و کاهش چسبندگی را به همراه داشته است. منومر سیپومر آزاد احتمالاً سبب شبکه‌ای شدن گروه‌های کربوکسیلیک می‌شود. غیر قابل انحلال بودن پلیمر در چند حلال شاخص گواهی بر این مدعی می‌باشد. گروه‌های کربوکسیلیک مسئول افزایش چسبندگی در پلیمرهای اکریلیک می‌باشند و کم شدن آنها به کاهش چسبندگی منجر شده است.

شبکه‌ای شدن جزئی پلیمر به هنگام پلیمریزاسیون و تشکیل فیلم پیوسته موجب شده به عنوان مانع در برابر نفوذ عوامل خوردنده عمل کند و با وجود ضعیف شدن چسبندگی، بهبود هم‌چسبی فیلم حاصل سبب کاهش نفوذپذیری نسبت به عوامل خوردگی شده است.



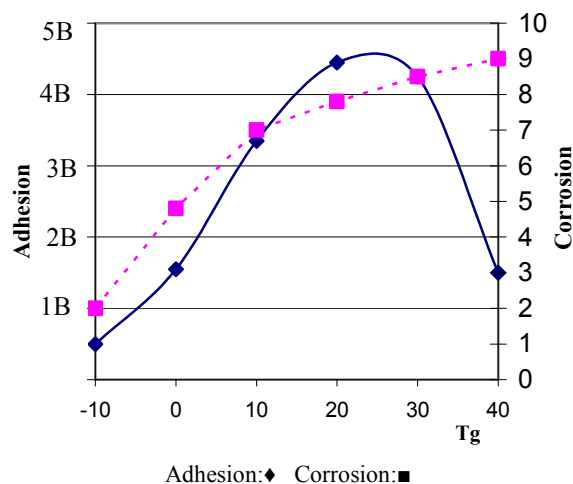
شکل ۶: تاثیر خنثی‌سازی رزین اکریلیک -استایرن بر چسبندگی و مقاومت به خوردگی پوشش.

هیدروژنی موجب افزایش نیروهای هم‌چسبی در سیستم شود. فیلم پیوسته و یکپارچه حاصل، از سرعت نفوذ عوامل خوردنده به پوشش کاسته و کمترین خوردگی نسبت به سایر عوامل خنثی‌کننده حاصل شده است. فیلم پیوسته حاصل از پیوند هیدروژنی در نمونه حاصل از رزین به فرم اسیدی نیز به همین ترتیب مقاومت به خوردگی قابل قبولی ارائه داده است. در نمونه خنثی‌شده با سود یون  $\text{Na}^+$  به آسانی خارج نمی‌شود و علیرغم چسبندگی خوب به سطح، میزان خوردگی آن بالاتر از پوشش حاصل از فرم اسیدی و آمونیاک است. نمونه خنثی شده با آمین فیلمی ضعیف با چسبندگی کم ایجاد می‌کند که مقاومت به خوردگی آن نیز بسیار کم شده است. نتایج خنثی‌سازی با قلیاهای مختلف در شکل ۶ آمده است.

#### ۴- نتیجه‌گیری

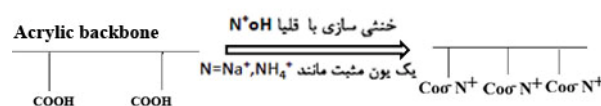
در این تحقیق اثر افزایش مونومر فسفات‌ها سیبومر پم ۱۰۰، تغییرات Tg و عامل خنثی‌کننده لاتکس بر ویژگی‌های چسبندگی و مقاومت به خوردگی پرایمر حاصل از رزین اکریلیک -استایرن بر سطوح آهنی بررسی گردید. افزایش مونومر فسفات‌ها سبب بهبود چسبندگی و کاهش میزان خوردگی پوشش بر پایه لاتکس اکریلیک -استایرن نرم شد و از نمونه با محتوای ۱۰٪ مونومر سیبومر بهترین نتیجه به دست آمده است. افزایش این مونومر بر پوشش حاصل از استایرن -اکریلیک سخت اثر مثبتی ندارد و پس از کاهش اولیه چسبندگی با افزایش درصد مونومر میزان چسبندگی حاصل ثابت خواهد ماند ولی خوردگی پوشش کاهش می‌یابد. این نتایج نشان‌دهنده اهمیت واکنش‌پذیری مناسب مونومر فسفات‌ها با ترکیب منومری می‌باشد.

در Tgهای بالاتر تحرک‌پذیری زنجیره پلیمری کم می‌شود و گروه‌های عاملی نمی‌توانند جهت‌گیری صحیحی برای ایجاد پیوند



شکل ۴: تاثیر تغییرات Tg بر چسبندگی و مقاومت به خوردگی پوشش اکریلیک -استایرن.

در بخش بعدی از این تحقیق، اثر خنثی‌سازی لاتکس بر میزان چسبندگی و خوردگی پوشش حاصل بررسی گردید. شکل شمایی واکنش خنثی‌سازی در شکل ۵ نشان داده شده است. هر یک از عوامل خنثی‌کننده به اندازه‌ای افزوده شد که pH امولسیون به حدود ۷ برسد. تغییر عامل خنثی‌کننده سبب حضور گروه‌های کربوکسیلیک و منفی شدن زنجیره پلیمری شد و با توجه به مثبت بودن سطح و جذب الکتروستاتیک، سبب بهبود چسبندگی می‌گردد. پوشش حاصل از رزین به فرم اسیدی نیز به همین ترتیب چسبندگی متوسطی ارائه می‌دهد.



شکل ۵: شکل شمایی واکنش خنثی‌سازی.

آمین با ماهیت آلی خود نسبت به عوامل دیگر منجر به غیر قطبی شدن پلیمر شده و چسبندگی بسیار ضعیفی را با خود به ارمغان می‌آورد [۲۳، ۲۴]. زمانی که از آمونیاک به عنوان عامل خنثی‌کننده استفاده شد بار منفی پلیمر کمتر است و همچنین، از آنجا که آمونیاک فرار است، خروج سریع آن پس از تشکیل فیلم موجب کاهش pH در فصل مشترک فلز - پوشش شده است و تعداد گروه‌های عاملی کربوکسیلات پروتونه‌شده افزایش می‌یابد. گروه کربوکسیلات پروتونه‌شده تشکیل دایمر می‌دهد و به سختی می‌تواند در برهم‌کنش‌های با اتم فلز شرکت کند [۲]. از آنجا که گروه‌های کربوکسیلیک عامل اصلی چسبندگی پوشش‌های اکریلیکی [۲۱] به زمینه می‌باشند چسبندگی کاهش یافته است. فراریت بالای آمونیاک سبب شده است که گروه کربوکسیلیک تشکیل شده، با برقراری پیوند

آنها با فرم اسیدی بهترین نتیجه چسبندگی از نمونه خنثی شده با سود حاصل شد، که نتیجه افزایش قدرت یونی پوشش و تاثیر آن بر بار کلی لاتکس بود. کمترین خوردگی مربوط به نمونه خنثی شده با آمونیاک بود که علت آن فراریت آمونیاک و تشکیل پیوند هیدروژنی توسط گروه‌های کربوکسیلیک پروتونه شده و ایجاد فیلمی با پیوستگی بالا و مقاوم در مقابل نفوذ عوامل خوردنده می‌باشد.

#### 1- Coalescence

مناسب با سطح داشته باشند و این امر سبب کاهش چسبندگی می‌گردد. همچنین افزایش Tg بر فرآیند تشکیل فیلم تاثیر می‌گذارد. در Tg های بالاتر، نفوذ متقابل ذرات پلیمری به خوبی انجام نمی‌شود و به همین علت با افزایش آن مقاومت به خوردگی پوشش کاهش یافت در Tg های پایین، به علت تسهیل در ادغام<sup>۱</sup> ذرات لاتکس، نیروهای همچسبی سبب تشکیل فیلم پیوسته تر شدند که در برابر نفوذ عوامل بیرونی ممانعت نشان دادند.

با خنثی‌سازی لاتکس با عوامل آمونیاک، آمین و سود و مقایسه

#### ۵- مراجع

- E. Almeida, D. Santos, J. Uruchurtu, Corrosion performance of water borne coatings for structural steel. *Prog. Org. Coat.* 37(1999), 131-140.
- R. Ponsner, M. Marazita, S. Amthor, K. J. Roschmann, G. Grundmeier, Influence of interface chemistry and network density on interfacial ion transport kinetics for styrene/acrylate copolymer. *Corr. Sci.* 52(2010), 754-760.
- Y. Reyes, F. J. Rodriguez, J. M. delRio, M. Corea, F. Vazquez, Characterisation of an anticorrosive phosphated surfactant and its use in water-borne coatings. *Prog. Org. Coat.* 52(2005), 366-371.
- P. Ihalainen, K. Eackfolk, P. Sirvio, Topographical, chemical, thermal and electrostatic properties of latex films. *Colloids Surf. A.* 354(2010), 320-330.
- C. S. Chern, Emulsion polymerization mechanisms and kinetics. *Prog. Polym. Sci.* 31(2006), 443-486.
- A. Olah, M. A. Hempenius, Sh. Zou, G. Julius, Adhesion studies of latex film formation on the meso-and nanoscale. *Appl. Surf. Sci.* 252(2006), 3714-3728.
- F. Awaga, M. Gilbert, G. Kellv, E. Fox, P. G. Pigram, Adhesion of polymers. *Prog. Polym. Sci.* 34(2009), 948-968.
- R. A. Dickie, Paint adhesion, corrosion protection, and interfacial chemistry. *Prog. Org. Coat.* 25(1994), 3-22.
- R. Ponsner, K. Wapner, S. Amthor, K. J. Roschmann, G. Grundmeier, Electrochemical investigation of the coating/substrate interface stability for styrene/acrylate copolymer films applied on iron. *Corr. Sci.* 52(2010), 37-44.
- R. Posner, G. Giza, R. Vlasak, G. Grundmeier, In situ electrochemical scanning Kelvin probe blister-tets studies of the de-adhesion kinetics at polymer/zinc oxide/zinc interfaces. *Electro. Acta.* 54(2009), 4837-4843.
- S. Lepizzera, C. Lhommeau, G. Dilger, T. Pith, M. Lamblla, Film formation ability and mechanical properties of coalesced latex blends. *J. Poly. Sci. part B.* 35(1997), 2093-2101.
- D. Juhue, Y. Wang, J. Nang, Surfactant exudation in the presence of a coalescing aid in latex films. *J. Polym. Sci. part B.* 33(1995), 1123-1133.
- A. Miszczyk, T. Schauer, Electrochemical approach to evaluate the interlayer adhesion of organic coatings. *Prog. Org. Coat.* 52(2005), 298-305.
- I. Gonzalez, D. Mestach, J. R. Leiza, J. M. Asua, Adhesion enhancement in water borne acrylic latex binders synthesized with phosphate methacrylate monomers. *Prog. Org. Coat.* 61(2008), 38-44.
- J. Wielant, R. Posner, R. Hausbramd, G. Grundmeier, H. Terryn, Cathodic delamination on oxide covered steel-combined adhesion and interface electrochemical studies. *Corr. Sci.* 51(2009), 1664-1670.
- F. Galliano, D. Landolt, Evaluation of corrosion protection properties of additives for water borne epoxy coatings on steel. *Prog. Org. Coat.* 44(2002), 217-225.
- Sh. Maeda, M. Yamamoto, The role of chromate after phosphating in paint adhesion. *Prog. Org. Coat.* 33(1998), 83-89.
- T. Del Donno, US Patent no. 5,191,029, 1993.
- I. Betremieux, B. Duque, L. Saija. FR Patent no. 2,867,478, Cray Valley, 2005.
- H. Yang, H. Adam, M. Balastre, A. Cadix, C. Bonnet-Gonnet, Proceedings of the 26th Annual Meeting of the Adhesion Society (2003), 151- 167
- A. Baldan, Adhesively-bonded joints and repairs in metallic allos, polymers and composite material: Adhesives, adhesion theories and surface pretreatment. *J. Materials Sci.* 39(2004), 1-49.
- J. Kajtna, J. Golob, M. Krajnc, The effect of polymer molecular weight and crosslinking reactionson the adhesion properties of microsphere water-based acrylic pressure-sensitive adhesivesInternational *J. Adhesion & Adhesives.* 29(2009), 186- 194.
- K. L. Mittal, A. Pizzi, Adhesion promotion techniques, Marcel Dekker Inc, 273, 1999
- D. E. Packham, Surface energy, surface topography and adhesion. *Int.J.Adhesion and Adhesives.* 30(2003), 437-448.