

بررسی تاثیر خواص ویسکوالاستیک بر رفتار حفاظتی پوشش اپوکسی با استفاده از مدل آزمون خزش

۴ المانه

شادی منتظری^{۱*}، زهرا رنجبر^۱، سعید رستگار^۲

۱ پژوهشگاه رنگ، پژوهشکده‌ی پوشش‌های سطح و فناوری‌های نوین، گروه پژوهشی پوشش‌های سطح و خوردگی، تهران، ایران

۲ شرکت دانش بنیان رادسیس پوشش، تهران، ایران



تاریخ دریافت:

۹۹/۰۶/۲۲

تاریخ پذیرش:

۹۹/۱۱/۰۳

مجله

آزمون خزش و بازیابی، پاسخ پلیمرها را در برابر نیروی ثابت اعمال شده و نحوه‌ی بازخورد پلیمر پس از حذف نیرو نشان می‌دهد و به همین دلیل یکی از آزمونهای مهم در زمینه‌ی دوام پوشش‌های سطح به شمار می‌آید. در این پژوهش سعی شده‌است که تاثیر خواص ویسکوالاستیک و شاخصه‌های رئولوژیکی پوشش‌های اپوکسی بر رفتار حفاظتی آنها بررسی شود. برای تحلیل رفتار حفاظتی از دوام چسبندگی پوشش در دوره‌های خشک و تر استفاده گردید. برای رسیدن به پوشش‌هایی با رفتار ویسکوالاستیک متفاوت از یک نوع رزین اپوکسی و چهار نوع سخت کننده‌ی پلی آمینی، پلی آمیدوآمینی، پلی اتر پلی آمینی و سیکلوالیفاتیکی پلی آمینی استفاده گردید. چسبندگی اولیه‌ی پوشش‌ها به زیرآبند در ابتدا و پس از قرارگیری در محفظه‌ی رطوبت در فواصل زمانی معین اندازه‌گیری و میزان افت و بازیابی چسبندگی طی زمان بررسی شد. تغییرات رفتار حفاظتی در طول زمان رطوبت‌دهی با دستگاه EIS تحلیل گردید. نتایج به دست آمده نشان داد که نمونه‌هایی که دارای مدول الاستیک بالاتری بودند افت چسبندگی بیشتری در دوره‌های خشک و تر نشان دادند. تغییر شکل برگشت ناپذیر در آزمون خزش با دوام چسبندگی رابطه‌ی مستقیمی نشان داد. سپس رفتار ویسکوالاستیک در آزمون خزش مدل شد و برای اولین بار مولفه‌های رئولوژیکی سهم ویسکوز و الاستیک برای هر نمونه استخراج گردید. نتایج نشان داد که دوام چسبندگی در دوره‌های رطوبتی، با بالا رفتن سهم ویسکوز در رفتار ویسکوالاستیک کاهش می‌یابد. تحلیل نمودارهای باد و زاویه‌ی فاز در آزمون امپدانس الکتروشیمیایی نشان داد که پوششی که در ابتدا خواص سدگری و حفاظتی بسیار خوبی دارد به دلیل نقص در چسبندگی دچار افت خواص حفاظتی می‌شود. آزمون تراوایی نشان داد که پوششی که جذب آب و تراوایی بالاتری دارد بر خلاف انتظار رفتار حفاظتی خود را در طول زمان حفظ خواهد کرد و دلیل این امر دوام چسبندگی می‌باشد که تابع شاخصه‌های رئولوژیکی پوشش می‌باشد.

آزمون خزش و بازیابی، رفتار حفاظتی، پوشش اپوکسی، مدلسازی خزش، پارامترهای رئولوژیکی

واژگان کلیدی

The effect of Rheological Parameters on the Protective performance of the Epoxy Coatings Using Creep-Recovery Modeling

Sh. Montazeri¹, Z. Ranjbar^{1*}, S. Rategar²

1. Department of Surface Coatings and Corrosion, Institute for Color Science and Technology, Tehran, Iran

2. Radsys co. Tehran, Iran

Abstract

Creep-recovery testing is a very powerful analytical tool demonstrating a polymer response to constant load and its effect on durability of a polymer. Investigation of rheological parameters on the protective performance of an epoxy coating through wet and dry cycles has been studied using creep-recovery modeling. For this purpose, an epoxy resin was cured with four types of hardeners (Polyamine-based, Polyamidoamine-based, Polyether polyamine-based, and Cycloaliphatic Polyamine-based hardener) to achieve various adhesion behaviors and viscoelastic properties. The storage modulus, viscoelastic creep-recovery, permeability, electrochemical parameters, and glass transition temperature were determined. Samples were exposed to humidity chamber and adhesion was measured at wet and dry conditions over time. After drying, adhesion loss and recovery were evaluated by the pull-off test. The electrochemical behavior of coatings was studied by electrochemical impedance spectroscopy (EIS).

It was found that the higher the elastic module, the more the adhesion loss. Recovery of adhesion after wet and dry cycles correlated with the reversible element of creep and recovery data.

After that, creep recovery data were modeled and for the first time, two rheological parameters (viscose ratio and the elastic ratio of the viscoelastic behavior) were defined for predicting adhesion durability. A coating with a higher viscose property in creep recovery behavior shows weak adhesion recovery. It may be referred to irreversible strain in a coating that cannot be recovered after the elimination of stress. Additionally, it was found that a sample with excellent initial protective properties, higher elastic modulus, and low initial water permeability may quickly fail because of the adhesion failure after wet cycles.

Keywords

Rheological parameters, Creep-recovery modeling, protective performance, Epoxy coating

۱- مقدمه

شرایط جوی به صورت دوره‌های خشک و تر تاثیر زیادی بر پوشش‌های سطح دارد که مهمترین آنها را می‌توان در دو مرحله خلاصه کرد: در مرحله اول و در شرایط تر، آب به داخل پوشش نفوذ می‌کند و در فصل مشترک پوشش و فلز باعث تخریب پیوندهای چسبندگی می‌شود. در مرحله دوم و در حین خشک شدن پوشش، پیوندهای چسبندگی شروع به بازبایی می‌کنند اما این بازبایی بطور کامل انجام نمی‌شود و در نتیجه چسبندگی افت خواهد کرد [۲۱]. عوامل متعددی دوام چسبندگی و رفتار حفاظتی پوشش‌ها را تحت تاثیر قرار می‌دهد. مطالعات اخیر بیانگر این است که خواص ویسکوالاستیک پوشش می‌تواند تاثیرات چندگانه‌ای بر رفتار حفاظتی و دوام چسبندگی داشته باشد [۳ و ۴]. پایین بودن مدول الاستیک و دمای انتقال شیشه‌ای از یک سو باعث می‌شود که پوشش در برابر صدمات فیزیکی مقاومت مکانیکی کمتری داشته باشد در عین حال انتظار می‌رود که در چنین پوششی، نفوذپذیری و تراوایی نسبت به آب و عوامل خورنده بیشتر باشد [۵]. در نتیجه افت چسبندگی چنین پوششی در دوره‌ی سرویس امری بدیهی به نظر می‌رسد. از سوی دیگر پایین بودن مدول الاستیک و دمای انتقال شیشه‌ای باعث می‌شود که پوشش در دوره‌ی عمر مفید خود کمتر تحت تاثیر تنش‌های داخلی و خارجی قرار بگیرد و کمتر دچار افت چسبندگی شود و انتظار می‌رود که رفتار حفاظتی پایداری در طول زمان داشته باشد [۶ و ۷]. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که تاثیر خواص ویسکوالاستیک و شاخصه‌های رئولوژیکی پوشش بر دوام و رفتار حفاظتی دو حالت متناقض را در بر می‌گیرد که تا کنون بررسی جامعی روی آن صورت نگرفته است. در این پژوهش سعی شده به تحلیل دقیق‌تر این تاثیرات پرداخته شود و برای اولین بار مولفه‌هایی از خواص ویسکوالاستیک (اجزای ویسکوز و الاستیک) پوشش استخراج گردد تا با کمک آن بتوان دوام چسبندگی و رفتار حفاظتی پوشش را برآورد نمود.

بنابر آنچه بیان گردید یکی از مهم‌ترین خصوصیات پوشش‌های آلی که می‌تواند رفتار حفاظتی آنها را در برابر خوردگی تضمین نماید، دوام چسبندگی می‌باشد. به عبارت دیگر در پوشش‌های آلی افت چسبندگی به معنی تماس مستقیم زیرآیند با رطوبت و عوامل خورنده‌ی محیطی است که منجر به خوردگی می‌گردد.

در پژوهش‌هایی که در مورد کارایی کلی پوشش‌های سطح انجام شده، پژوهشگران به اهمیت ویژه‌ی چسبندگی تر پی بردند. آنها نشان دادند که یک عامل کلیدی در مورد طول عمر پوشش‌ها چسبندگی تر می‌باشد. و چسبندگی تر بالاتر، معادل کارایی بیشتر در پوشش‌ها می‌باشد. و دوام چسبندگی کاملاً با کارایی پوشش در حفاظت از خوردگی در ارتباط است [۸].

پدیده‌ی چسبندگی اگرچه به ظاهر فقط به خواص فصل مشترک دو فاز ربط دارد اما در مورد پوشش‌های سطحی که خواص ویسکوالاستیک دارند، رفتار چسبندگی بسیار پیچیده‌تر خواهد بود [۸]. تا کنون مطالعات

فراوانی در مورد تاثیر خواص ویسکوالاستیک بر چسبندگی بین دوسطح انجام شده و مدل‌هایی پیشنهاد گردیده است. [۹-۱۲]. بررسی‌های اخیر با بهینه‌سازی روابط و مدل‌های قبلی، توانسته است چالش‌های موجود را تا حدود زیادی مرتفع نماید [۱۳-۱۴] اما هیچ یک از مدل‌ها و روابط پیشنهادی، دوام چسبندگی را در بر نمی‌گیرد. بیشتر مطالعات انجام شده در زمینه دوام چسبندگی عمدتاً افت چسبندگی و چسبندگی تر را بررسی کرده‌اند [۱۵ و ۱۶] و در مورد بازبایی چسبندگی و عوامل موثر بر آن مقالات کمی به چاپ رسیده است و در کل، در باره‌ی تاثیر پارامترهای رئولوژیکی بر دوام چسبندگی و رفتار حفاظتی پوشش از دیدگاه یک متغیر مستقل تا کنون تحقیقی منتشر نشده است.

بر اساس آنچه ذکر شد در این پژوهش بررسی دقیق چسبندگی در حالت تر و فرآیند بازبایی چسبندگی پس از دوره‌های خشک و تر مورد نظر می‌باشد. استفاده از دوره‌های خشک و تر بعنوان یکی از پرکاربردترین آزمون‌های شتاب یافته برای ارزیابی عملکرد پوشش‌ها در دوره‌ی عمر موثر اهمیت ویژه‌ی دارد. این آزمون‌ها در زمان کوتاه و در کنار آزمون‌های الکتروشیمیایی، دورنمایی از نحوه‌ی عملکرد پوشش در شرایط واقعی و در درازمدت را ارائه می‌کنند [۱۷-۲۰].

پوشش‌های سطحی به عنوان مواد ویسکوالاستیک در محدوده‌ای از خواص قرار می‌گیرند که بین دو حد ویسکوز و الاستیک قرار دارد. مواد ویسکوز از قانون نیوتون و مواد الاستیک از قانون هوک پیروی می‌کنند. بنابراین می‌توان رفتار پوشش‌های سطح را به دو جز ویسکوز و الاستیک تجزیه نمود. با استفاده از مدل‌های پیشنهادی برای آزمون خزش و بازبایی می‌توان اجزای ویسکوز و الاستیک را در رفتار ویسکوالاستیک شبکه‌های پلیمری از یکدیگر جدا نمود و ارتباط هر جز را جداگانه با رفتار حفاظتی تعیین کرد.

آزمون خزش و بازبایی ابزار آنالیزی توانمندی است که پاسخ پلیمرها را در برابر نیروی ثابت اعمال شده نشان می‌دهد. این آزمون همچنین نحوه‌ی بازخورد پلیمر پس از حذف نیرو را نیز مشخص می‌کند و از آزمون‌های مهم در زمینه‌ی دوام شبکه‌های پلیمری به شمار می‌آید. این آزمون اطلاعات مفیدی درباره‌ی رفتار بازگشت‌پذیر و بازگشت ناپذیر پوشش‌ها در حضور تنش‌های داخلی و خارجی نشان می‌دهد [۲۱-۲۳]. در این بررسی آزمون خزش و بازبایی در کنار سایر آزمون‌های خواص ویسکوالاستیک و ترمودینامیک انجام شد تا رفتار ویسکوالاستیک پوشش‌ها بررسی گردد و نحوه‌ی تاثیر خواص ویسکوالاستیک بر دوام چسبندگی تعیین گردد.

ویژگی این پژوهش تجزیه و تحلیل خواص ویسکوالاستیک پوشش‌ها و تبیین سهم ویسکوز و الاستیک، در بازبایی و دوام چسبندگی و رفتار حفاظتی پوشش می‌باشد. در بین آزمون‌های خواص ویسکوالاستیک، یکی از آزمون‌هایی که با کمک آن می‌توان مولفه‌های ویسکوز و الاستیک رفتار شبکه‌های پلیمری را معین نمود مدل‌سازی آزمون خزش و بازبایی می‌باشد [۲۱-۲۶].

۲- تجربی

بود. ضخامت فیلم خشک مورد قبول برای پوشش‌ها، محدوده‌ی $5 \pm$ میکرون در نظر گرفته‌شد و نمونه‌های خارج از این محدوده از آزمون حذف گردید. در مورد نمونه‌هایی که بر روی کاغذ سیلیکونی اعمال شدند، آماده سازی شامل یک بار شستشو با استون بود. نمونه‌ها پس از پخت بصورت فیلم آزاد از روی کاغذ جدا شدند (ASTM D4708). ضخامت فیلم‌های آزاد معادل 30 ± 30 میکرون در نظر گرفته‌شد و نمونه‌های خارج از این محدوده از آزمون حذف گردید.

۲-۲-۱- آزمون‌های خواص ویسکوالاستیک

برای بررسی خواص ویسکوالاستیک پوشش‌ها از دستگاه DMTA ساخت شرکت NETZSCH آلمان مدل DMA242 استفاده شد. فیلم‌های آزاد به روش (۲-۳) تهیه شد و در دستگاه قرار گرفت و تنش کششی با فرکانس یک هرتز از دمای ۱۵ تا ۲۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد با سرعت افزایش دمای ۳ درجه بر دقیقه بر آنها اعمال شد. از میزان جابجایی نمونه‌ها منحنی مدول ذخیره (E') و اتلاف (E'') و از اختلاف فاز حاصل، ضریب اتلاف ($\tan \delta$) و دمای انتقال شیشه‌ای نمونه‌ها محاسبه گردید. آزمون خزش و بازیابی بر روی همه‌ی فیلم‌های آزاد بر اساس معادله‌ی (۱) انجام شد [۲۲].

$$\epsilon_e = f(t, \sigma, T) \quad (1)$$

که در آن ϵ_e تغییرات طول آزمون خزش، تابعی از t زمان، σ تنش وارد شده به نمونه و T دما می‌باشد. شکل ۱ شماتیکی از مراحل آزمون خزش و بازیابی را نشان می‌دهد.

بر اساس شکل ۲ آزمون خزش و بازیابی شامل دو مرحله می‌باشد. در مرحله‌ی اول نمونه تحت کشش با نیروی ثابت و معینی قرار می‌گیرد و تغییرات طول نمونه بر حسب زمان محاسبه می‌گردد. سپس در زمان معین تنش وارد شده به نمونه ناگهان صفر می‌گردد (مرحله‌ی ۲) و تغییرات طول نمونه بر حسب زمان اندازه‌گیری می‌شود.

در این پژوهش برای رسیدن به خواص متفاوت، یک نوع رزین اپوکسی با چهار نوع سخت کننده‌ی مختلف پخت گردید سپس فیلم‌های آزاد و ورق‌های پوشش داده‌شده، تهیه گردید. خواص ویسکوالاستیک، خزش و بازیابی، رفتار چسبندگی و خواص ضد خوردگی نمونه‌ها تعیین شد. برای شبیه‌سازی دوره‌های رطوبتی و بررسی دوام چسبندگی، نمونه‌ها داخل کابین رطوبت قرار گرفت و در طول زمان رطوبت‌دهی، تغییرات در ویژگی‌های فوق مورد بررسی قرار گرفت.

۲-۲-۱- مواد اولیه

در این پژوهش از رزین اپوکسی آرالدیت GY783 شامل بیس فنل A و F و رقیق کننده فعال تک عاملی، تولید شرکت هانسن آمریکا استفاده شد. این رزین، اپوکسی اکسی‌والان گرمی معادل gr/mol ۱۸۵-۱۹۵ دارد. برای پخت رزین اپوکسی از هار نوع سخت کننده آرادور ساخت شرکت هانسن آمریکا استفاده شده است که مشخصات فنی آنها، نحوه‌ی کدگذاری و شماتیکی از ساختار آنها در جدول ۱ ارائه می‌گردد.

۲-۲-۲- روش‌های آزمون

برای تهیه‌ی پوشش‌ها، اختلاط دو جزء به نسبت استوکیومتری انجام شد. برای محاسبه‌ی نسبت استوکیومتری، به ازای هر اکسی‌والان گرم اپوکسی از رزین، یک هیدروژن فعال از هاردنر در نظر گرفته‌شد و مقدار اضافی از اجزا لحاظ نگردید. مخلوط تهیه شده توسط فیلم کش بر روی سطوح فلزی و کاغذ سیلیکونی اعمال شد. جهت آماده سازی سطوح فلزی قبل از اعمال پوشش بر روی آن‌ها، ابتدا سطح فلز سنباده زده شد، سپس سطح فلز چربی‌گیری و در نهایت با استن شستشو داده شد (ASTMD2651). شرایط پخت پوشش‌ها شامل یک هفته در دمای محیط و یک ساعت در دمای ۱۰۰ درجه‌سانتی‌گراد

جدول ۱: مشخصات فنی عوامل پخت، شماتیکی از ساختار شیمیایی و کدگذاری نمونه‌ها

نام تجاری	ساختار شیمیایی	هیدروژن فعال (gr/mol)	شماتیک ساختار شیمیایی	کد نمونه
Aradur 10 B	پلی آمین	۴۰		pa
Aradur 125	پلی آمیدوآمین	۱۳۰		pada
Aradur 76 BD	پلی اتر پلی آمین	۲۵۰		pepa
Aradur 43	سیکلوآلیفاتیک پلی آمین	۱۱۵		capa

۲-۲-۲- آزمون چسبندگی جدایش کششی

برای بررسی چسبندگی از آزمون جدایش کششی استفاده گردید. این آزمون با دستگاه پوزی آزمون ساخت شرکت دفلسکو آمریکا و بر اساس استاندارد (ASTM D4541) انجام شد. برای این منظور، برای هر نمونه در ۳ نقطه‌ای مختلف از یک ورق (با ضخامت‌های یکسان 5 ± 70 میکرون برای همه‌ی نمونه‌ها)، دالی‌ها به کمک چسب سیانواکریلات شرکت اهو چسبانده شده و پس از یک ساعت، آزمون انجام گرفت. میانگین اعداد استحکام چسبندگی اندازه‌گیری شدند و بر حسب مگاپاسکال گزارش گردیدند.

چسبندگی در حالت تر و بعد از قرار گرفتن پوشش‌ها در دستگاه کابین رطوبت اندازه‌گیری شد. نمونه‌ها بلافاصله بعد از خارج شدن از دستگاه با دستمال کاغذی و در دمای محیط خشک شدند، سپس آزمون چسبندگی مطابق روش ذکر شده در بالا انجام شد. چسبندگی بازیابی شده بعد از قرار گرفتن نمونه در دمای محیط به مدت ۲۴ ساعت اندازه‌گیری شد. دما و رطوبت محیط آزمایشگاه در تمام آزمون‌های چسبندگی تر و خشک $23 \pm 2^\circ\text{C}$ و $45 \pm 5\%$ گزارش گردید. صحت آزمون‌های گزارش شده برابر $0.25 \pm \text{Mpa}$ می‌باشد.

۲-۲-۳- طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

آزمون اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی در آب معمولی با ۳ بار تکرار انجام شد. دلیل انتخاب آب به‌عنوان الکترولیت یکسان سازی شرایط رطوبت‌دهی با آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی برای مقایسه نتایج افت چسبندگی با داده‌های رفتار ضد خوردگی می‌باشد. این آزمون به کمک دستگاه ایویوم ساخت کشور آمریکا، در محدوده فرکانسی ۱۰ کیلو هرتز تا ۱۰ میلی هرتز و با دامنه اغتشاش ۱۰ میلی‌ولت و به کمک یک سیستم سه الکترودی شامل الکترو

کار (نمونه‌های پوشش داده شده)، الکترو مرجع کالومل (کالومل اشباع) برای کنترل پتانسیل اعمالی و الکترود کمکی پلاتینی برای برقراری جریان انجام شد. داده‌های حاصل با استفاده از نرم افزار ایویوم تجزیه و تحلیل شدند. برای انجام آزمون‌ها از نمونه‌های فولادی با ابعاد $10 \times 3/5$ سانتی‌متر استفاده شد. ضخامت نهایی پوشش برای این آزمون معادل $3 \pm 70 \mu\text{m}$ تعیین شد و نمونه‌های خارج از این محدوده حذف گردید. سپس به وسیله‌ی مخلوط موم/ کلوپونی با نسبت ۳ به ۱/۲ تمام سطح نمونه به جز قسمتی از آن به شکل مربعی به مساحت ۱ سانتی متر مربع پوشش داده‌شد. نمونه‌های پوشش داده‌شده در زمان اولیه و در زمان‌های معینی پس از قرار گرفتن در کابین رطوبت مورد آزمون قرار گرفت. منحنی‌های باد (لگاریتم مدول امپدانس $|Z|$ و زاویه‌ی فاز بر حسب تابعی از فرکانس f) رسم گردید.

۲-۲-۴- آزمون تراوایی

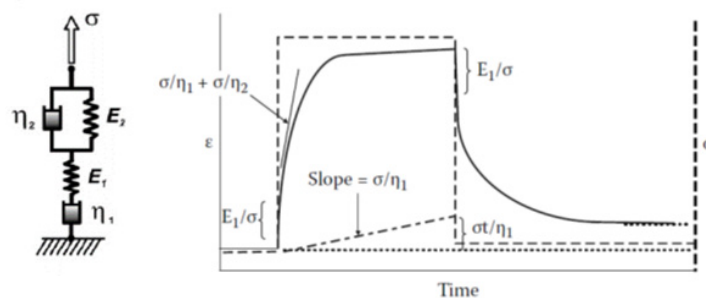
برای اندازه‌گیری میزان تراوایی، فیلم‌های آزاد پوشش‌ها مورد استفاده قرار گرفت. بر اساس روش وزن‌سنجی در استاندارد ASTM D1653 فیلم‌های آزاد بر لبه‌ی بشرهای ۱۰۰ میلی لیتری که داخل آنها مواد جاذب رطوبت قرار داشت با دقت بسته شدند. و به وسیله‌ی موم و کلوپونی درزگیری شد. سپس وزن این سیستم به سرعت اندازه‌گیری شد و در دستگاه کابین رطوبت قرار گرفت. وزن اضافه شده به سیستم در طول زمان رطوبت‌دهی برای اندازه‌گیری سرعت عبور بخار آب از فیلم آزاد مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۲-۵- مدل‌سازی خزش و بازیابی

برای تحلیل رفتار ویسکوالاستیک نمونه‌ها از داده‌های آزمون خزش به عنوان یک آزمون استاتیکی دو مرحله‌ای، برای مدل‌سازی اجزای



شکل ۱: شماتیک آزمون خزش و بازیابی [۲۱]



شکل ۲: طرحواره‌ای از ثوابت فنر و ضربه‌گیر در مدل چهار جزئی [۲۴]

ویسکوز و الاستیک پوشش‌ها استفاده شد.

شکل ۲ یک الگوی عمومی از اجزای مدار معادل در مدل چهار جزئی را نشان می‌دهد. در منطقه‌ی اول که مربوط به تغییرات ناگهانی می‌باشد بلافاصله بعد از این که تنش σ به نمونه اعمال می‌شود یک بازخورد آنی در پلیمر ایجاد می‌شود. زمان اعمال تنش σ معادل زمان صفر آزمون خزش است. (در بخش بازیابی نیز زمان صفر، زمان حذف تنش می‌باشد) ارتفاع این جهش اولیه تقسیم بر تنش σ معادل ثابت فنر غیر وابسته‌ی E_1 می‌باشد. پس از این که فنر کشیده شد ضربه‌گیر غیر وابسته عکس‌العمل نشان می‌دهد. بعد از آن در زمانی که نیرو حذف می‌شود یک بازیابی آنی اتفاق می‌افتد که معادل همان σ/E_1 در قسمت خزش می‌باشد. از دیدگاه مولکولی ثابت فنر به تغییر شکل الاستیک زنجیرهای پلیمری، زوایا و پیوندهای مولکولی ارتباط دارد. ثابت غیر وابسته‌ی ضربه‌گیر، η_1 از شیب منحنی کرنش در محدوده‌ی رسیدن به حالت تعادل به‌دست می‌آید. این شیب معادل بخشی از کرنش است که به واسطه‌ی تنش σ و توسط ویسکوزیته‌ی η_1 به‌وجود می‌آید. همین مقدار را می‌توان از بخش دیگری از منحنی با برون‌یابی خطی که از زمان صفر، t_0 ، به زمانی که تنش صفر می‌شود، t_f ، و کرنش غیر برگشت‌پذیر باقی می‌ماند، متصل می‌شود، به دست آورد. خط راستی که از این نقطه به t_0 رسم می‌شود شیبی معادل رابطه‌ی ۲ دارد.

$$(2) \quad \sigma(t_f)/\eta_1 = \text{شیب خط}$$

ثابت ضربه‌گیر به‌دست آمده از این رابطه بیانگر بخشی از کرنش است که بازیابی نمی‌شود زیرا نیرویی ذخیره نمی‌شود و از نظر مولکولی می‌توان آن را به سر خوردن زنجیرهای پلیمری بر روی یکدیگر مرتبط دانست. بخشی از منحنی که بین بازخورد الاستیک اولیه و محدوده‌ی حالت تعادل قرار دارد با مدل برگر تعریف شده‌است. در این محدوده یک فنر، E_2 ، و ضربه‌گیر، η_2 ، دیگر به صورت موازی به مدار اضافه می‌گردد. این محدوده بیان می‌کند که در حالی که فنر تا انتها کشیده می‌شود ضربه‌گیر نیز به آرامی نیرو را تعدیل می‌کند. حضور فنر باعث می‌شود که بازیابی آهسته‌ای در این محدوده صورت بگیرد در حالی که بخشی از ضربه‌گیر به موقعیت اولیه‌ی خود بر می‌گردد. از نظر مولکولی ضربه‌گیر در این قسمت مقاومت زنجیرهای درهم‌تنیده را در برابر باز شدن نشان می‌دهد در حالی که فنر در این حالت لرزش حرارتی قطعاتی از زنجیرهای پلیمر می‌باشد که برای رسیدن به پایین‌ترین سطح انرژی صورت می‌گیرد. بنابر آنچه ذکر شد تغییر شکل کلی (کرنش) در این مدل از معادله‌ی ۳ به‌دست می‌آید.

$$(3) \quad \varepsilon(f) = (\sigma/E_1) + (\sigma/\eta_1) + (\sigma/E_2)(1 - e^{-t/(\eta_2/E_2)})$$

برای به‌دست آوردن دو مولفه‌ی مدل برگر، رابطه‌ی بالا را می‌توان به شکل ۴ بیان کرد.

$$(4) \quad \varepsilon(f) - (\sigma/E_1) - (\sigma/\eta_1) = (\sigma/E_2)(1 - e^{-t/(\eta_2/E_2)})$$

تابع نمایی E_2/η_2 در پلیمرها همان زمان تاخیر، τ ، می‌باشد. زمان تاخیر زمان مورد نیاز برای دو جز مدل برگر است تا به $63/21\%$ از

کل کرنش برسد ($1-1/e$). با ترسیم لگاریتم کرنش بر حسب لگاریتم زمان منحنی خزش به صورت زیگمودال در می‌آید و قسمت نزولی منحنی بیانگر زمان تاخیر می‌باشد. با گرفتن مشتق از این منحنی زمان تاخیر در بیشینه‌ی آن مشخص می‌شود. با به‌دست آوردن زمان تاخیر معادله‌ی ۸ بر حسب E_2 و η_2 حل می‌شود [۲۱-۲۳]. بر اساس مفروضات بالا و با کمک نرم افزار متلب، منحنی‌های خزش و بازیابی به‌دست آمده، بر مدل چهارجزیی منطبق شد. این مدل را می‌توان بر منحنی‌های حاصل از اغلب پلیمرها منطبق کرد. منحنی منطبق بر این مدل شامل یک منطقه‌ی کوچک از تغییرات ناگهانی، یک منطقه‌ی یکنواخت (رسیدن به حالت تعادل) و یک منطقه‌ی گسترده‌ی بازیابی می‌باشد. علاوه بر آن به این مدل می‌توان اجزای دیگری افزود تا بر منحنی واقعی خزش کاملاً منطبق گردد [۲۳-۲۶]. سپس مولفه‌های ثابت فنر و ضربه‌گیر مربوط به نمونه‌های pada, pa, capa, pepa محاسبه شد. با توجه به سطح مقطع نمونه‌ها و نیروی کششی یک نیوتون، تنش σ در محاسبات معادل 30 Mpa در نظر گرفته شد.

۳- نتایج و بحث

در این بخش ابتدا به تحلیل و مدلسازی رفتار ویسکوالاستیک نمونه‌ها خواهیم پرداخت و سپس سعی خواهیم کرد که ارتباط بین مولفه‌های رفتار ویسکوالاستیک مواد را با رفتار حفاظتی آنها در زمان قرارگیری کابین رطوبت بیان کنیم و برای تحلیل دقیق‌تر از داده‌های چسبندگی پوشش‌ها استفاده خواهیم کرد.

۳-۱- خواص ترمودینامیکی و رفتار ویسکوالاستیک

پوشش‌ها

۳-۱-۱- آزمون استاندارد DMTA

آزمون DMTA بر روی رزین اپوکسی پخت شده با سخت کننده‌ی پلی آمینی (pa)، پلی آمیدوآمینی (pada)، سیکلوالیفاتیک آمینی (capa) و پلی اتر پلی آمینی (pepa) در محدوده‌ی دمایی $20-200^\circ\text{C}$ انجام شد و نتایج حاصل به صورت مدول ذخیره (E') و اتلاف (E'') در دمای 25°C محاسبه شد. دمای انتقال شیشه‌ای نمونه‌ها نیز از قله‌ی منحنی ضریب اتلاف ($\tan \delta$) محاسبه گردید که در جدول ۲ مشاهده می‌گردد.

بر اساس داده‌های جدول ۱ و ۲ با کاهش هیدروژن فعال در ساختار سخت کننده به دلیل بالا رفتن عاملیت رزین، مدول الاستیک نیز افزایش یابد. نتایج نشان می‌دهد که نمونه‌ی پخت شده با سخت کننده‌ی پلی اتر پلی آمینی (pepa) دارای کمترین مدول الاستیک در دمای 25°C (۵۰ MPa) می‌باشد. در حالی که نمونه‌ی پخت شده با سخت کننده‌ی پلی آمینی (pa) بالاترین مدول الاستیک (MPa) (۲۷۵۷) را در همان دما دارد که این نتایج با عاملیت سخت کننده‌ها انطباق دارد. ولی نمونه‌ی capa با وجود عاملیت بیشتر نسبت به نمونه‌ی pada مدول الاستیک کوچک‌تری دارد و این می‌تواند بیانگر

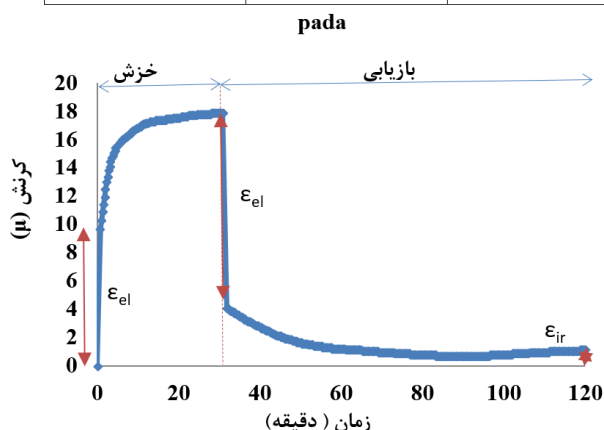
این بخش به تحلیل داده‌های این آزمون می‌پردازیم. نتایج آزمون‌های خزش و بازیابی نمونه‌های pa, capa, pepa در شکل‌های ۳ الی ۶ بصورت نمودارهای تغییرات طول بر حسب زمان آزمون رسم شده‌است. این منحنی‌ها پاسخ ویسکوز و الاستیک پوشش‌های مورد آزمون را در دمای 25°C نسبت به تنش معین بیان می‌کند. در جدول ۳ مولفه‌های برگشت پذیر و برگشت ناپذیر آزمون خزش و بازیابی بر اساس نمودارها تعیین شده‌است.

مطابق نتایج ارائه شده در جدول ۳ نمونه‌ی pa در برابر تنش ثابت وارد شده، بیشترین و برگشت پذیرترین تغییر شکل را نشان می‌دهد. این نمونه در ازای نیروی ثابت ۱ نیوتون ۹۸۷ میکرومتر ازدیاد طول پیدا می‌کند در حالی که ازدیاد طول برگشت‌ناپذیر در این نمونه ۰/۷ میکرون است و در واقع کمتر از ۰/۱٪ از تغییر شکل ایجاد شده در انتها و پس از حذف تنش، باقی می‌ماند. در حالت کلی و در زیر دمای انتقال شیشه‌ای شبکه‌های پلیمری، رفتار پلیمر را میزان فضای آزاد و قابلیت تحرک زنجیرهای پلیمری تعیین می‌کند. ساختار شیمیایی و آرایش فضایی یک پلیمر تعیین کننده‌ی حجم فضای آزاد و محدودیت تحرک زنجیرهای آن است. چگالی پیوندهای عرضی در یک پلیمر از عوامل محدود کننده‌ی حرکت زنجیرهاست. ساختارهای شاخه‌ای در پلیمرها به دلیل ایجاد ممانعت فضایی، فضای آزاد بیشتری به وجود می‌آورند [۲۱].

مطابق جدول ۱ نمونه‌ی pa بیشترین اکسی والان هیدروژن فعال

جدول ۲: خواص ویسکوالاستیک نمونه‌های pa, capa, pepa و pa

کد نمونه	دمای انتقال شیشه‌ای ($^{\circ}\text{C}$)	مدول ذخیره (MPa)	مدول اتلاف (MPa)	هیدروژن فعال (gr/mol)
pa	۸۱/۴	۲۷۵۷	۱۲۸	۴۰
capa	۷۳	۱۷۵۳	۹۵	۱۱۵
pada	۱۰۰/۸	۲۶۰۵	۱۵۴	۱۳۰
pepa	۳۶/۶	۵۰	۲۷	۲۵۰



شکل ۴: خزش و بازیابی نمونه‌ی pa در اثر اعمال نیروی ثابت یک نیوتون و پس از حذف آن

این نکته باشد که تاثیر گروه‌های عاملی آمیدی در ساختار پلیمر بر روی تحرکات بلند دامنه و بالا رفتن Tg بیشتر از تاثیر اتصالات عرضی می‌باشد. علاوه بر آن ایجاد پیوندهای هیدروژنی قوی‌تر در نمونه‌ی pa به دلیل حضور گروه‌های آمیدی در ساختار، می‌تواند علت بالاتر بودن دمای انتقال شیشه‌ای در این نمونه نسبت به نمونه‌ی capa باشد [۲۷].

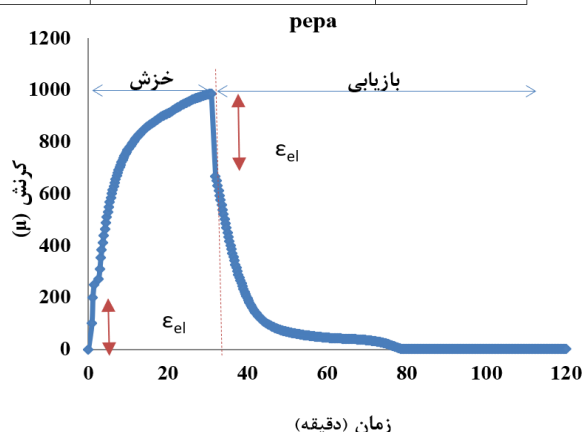
دمای انتقال شیشه‌ای نمونه‌ی pepa نیز کمترین مقدار در جدول ۲ می‌باشد ($36/6^{\circ}\text{C}$). پایین بودن عاملیت سخت کننده‌ی پلی‌اترپلی‌آمینی و در نتیجه پایین بودن چگالی پیوندهای عرضی در این نمونه و نیز وجود زنجیرهای جانبی بلند در ساختار سخت کننده (جدول ۱) می‌تواند باعث افت قابل توجه در مدول الاستیک و دمای انتقال شیشه‌ای در این نمونه باشد [۲۸].

علاوه بر آن حضور عنصر اکسیژن در ساختار سخت کننده نیز می‌تواند با ایجاد ممانعت فضایی، در واکنش پخت اختلال ایجاد نماید که این امر دلیل دیگری برای پایین بودن مدول الاستیک و دمای انتقال شیشه‌ای در نمونه‌ی pepa می‌باشد [۲۹].

مدول اتلاف و دمای انتقال شیشه‌ای در نمونه‌ی pa بیشترین مقدار است که این موضوع به دلیل حضور گروه‌های آمیدی در ساختار سخت کننده می‌باشد.

۳-۱-۲- آزمون خزش و بازیابی

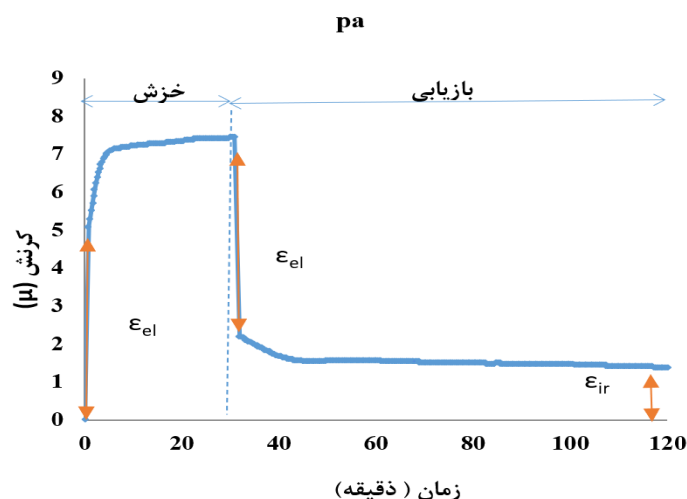
با توجه به این که آزمون خزش و بازیابی رابطه‌ی مناسبی بین ساختار شیمیایی و مورفولوژی سطح با کارایی پوشش ارائه می‌کند [۳۰] در



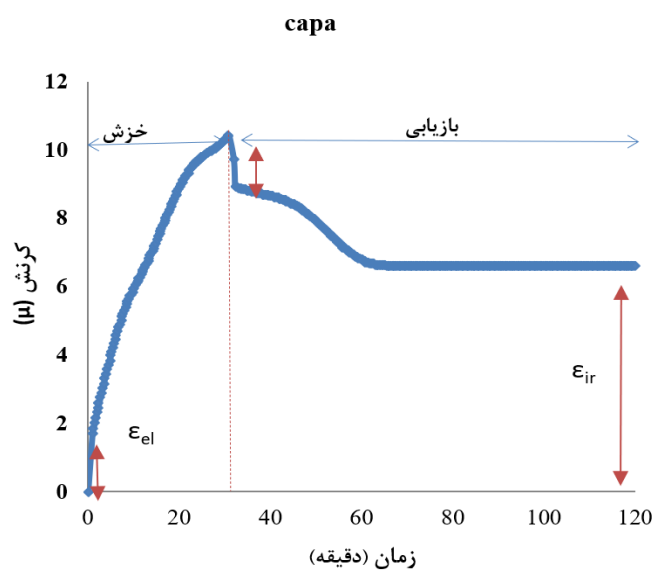
شکل ۵: خزش و بازیابی نمونه‌ی pepa در اثر اعمال نیروی ثابت یک نیوتون و پس از حذف آن

دامنه برای زنجیره‌های پلیمری در نمونه‌ی pepa بیشتر فراهم است. بنابراین الاستیک بودن و برگشت پذیر بودن خزش در نمونه‌ی pepa نسبت به سایر نمونه‌ها کاملاً توجیه‌پذیر است. جدول ۳ نشان می‌دهد که نمونه‌ی capa که دارای ساختار سیکلوآلیفاتیک همراه با استخلاف‌های کوتاه در بخش سخت‌کننده می‌باشد رفتار

و در نتیجه کمترین دانسیته‌ی شبکه‌ای شدن را دارد که باعث می‌شود توانایی حرکت زنجیره‌های پلیمری در آن از نمونه‌های دیگر بیشتر باشد. شماتیک ساختاری آن نیز پلیمری با شاخه‌های طویل را نشان می‌دهد که بیانگر وجود فضای آزاد بیشتر در این نمونه است. همه‌ی این موارد بیانگر این است که امکان تحرکات بلند



شکل ۵: خزش و بازیابی نمونه‌ی pa در اثر اعمال نیروی ثابت یک نیوتون و پس از حذف آن



شکل ۶: خزش و بازیابی نمونه‌ی capa در اثر اعمال نیروی ثابت یک نیوتون و پس از حذف آن

جدول ۳: مولفه‌های آزمون خزش و بازیابی برای نمونه‌های pa, capa, pada

کد نمونه	کل ازدیاد طول خزش (μm)	ازدیاد طول الاستیک ϵ_{el} (μm)	ازدیاد طول غیر برگشت پذیر ϵ_{ir} (μm)	زمان بازیابی کامل (min)	نسبت ازدیاد طول غیر برگشت پذیر به کل ازدیاد طول (%)
pa	۷/۵	۵	۱/۴	۱۰	۱۹
capa	۱۰/۴	۲/۱	۶/۶	۴۰	۶۳/۵
pada	۱۷/۹	۱۰/۸	۱	۳۰	۵/۵
pepa	۹۸۷	۲۷۰	۰/۷	۳۰	۰/۱

خزشی کاملاً وابسته به زمان دارد. در این نمونه ۶/۶ میکرون از ازدیاد طول ۱۰/۴ میکرونی اولیه، پس از بازیابی باقی می‌ماند. این مقدار معادل ۶۳/۵٪ از کل ازدیاد طول است و بیانگر این است که رفتار خزش نمونه‌ی capa کاملاً پلاستیک و برگشت‌ناپذیر می‌باشد. نمونه‌ی capa در دسته‌ی پلیمرهای سیکلوالیفاتی قرار می‌گیرد. که این موضوع همانند شبکه‌ای شدن از عوامل محدود کننده‌ی حرکات بلند دامنه‌ی زنجیرها می‌باشد. علاوه بر آن وجود استخلافهای کوتاه بر زنجیر اصلی از فضای آزاد کاسته و همین امر باعث پلاستیک بودن رفتار خزش و بازگشت‌ناپذیری آن در این نمونه می‌باشد.

بر اساس روش ارائه شده در بخش ۲-۲-۵ و منحنی‌های خزش و بازیابی، داده‌ها بر مدل چهارجزیی منطبق شد و مولفه‌های ثابت فنر و ضربه‌گیر مربوط به نمونه‌های pada, pa, capa, pepa در جدول ۵ به‌دست آمد.

بر اساس جدول ۵ نمونه‌ی pepa کمترین ثابت فنر را دارد و این موضوع نشان می‌دهد که این پلیمر کمترین مقاومت را در برابر ازدیاد طول و تغییر شکل دارا می‌باشد. این رفتار با نتایج به‌دست آمده از جدول ۴ کاملاً مطابقت دارد. نمونه‌ی پخت شده با سخت‌کننده‌ی پلی‌اتر پلی آمینی کمترین مدول الاستیک و دمای انتقال شیشه‌ای را در بین نمونه‌ها دارد. علاوه بر آن در جدول ۳ بیشترین ازدیاد طول الاستیک و برگشت‌پذیر را در آزمون خزش نشان می‌دهد. از سوی دیگر نمونه‌ی pepa بیشترین ثابت ضربه‌گیر (ویسکوزیته‌ی بی‌نهایت) را در بین نمونه‌های مورد آزمون دارا می‌باشد. این بدان معنی می‌باشد که نمونه‌ی مذکور بیشترین مقاومت را در برابر جاری شدن و رفتار برگشت‌ناپذیر نشان می‌دهد. در مقیاس مولکولی می‌توان بیان نمود که در نمونه‌ی pepa حرکات الاستیک زنجیرها و چرخش و جمع‌شدگی آن‌ها در مقایسه با سرخوردن آنها بر روی هم، راحت‌تر انجام می‌شود. این موضوع با ساختار دارای شاخه‌های جانبی بلند، چگالی کم پیوندهای عرضی و دمای پایین انتقال شیشه‌ای در این پلیمر انطباق دارد. نمونه‌ی capa بالاترین ثابت فنر را در بین نمونه‌ها دارا می‌باشد که بیانگر این است که نمونه‌ی پخت شده با سخت‌کننده‌ی سیکلوالیفاتی

در برابر تغییر شکل الاستیک بیشترین مقاومت را دارد. متقابلاً این نمونه در برابر جاری شدن و تغییر شکل برگشت‌ناپذیر کمترین مقاومت (ویسکوزیته‌ی بی‌نهایت) را دارا می‌باشد. این موضوع را می‌توان به ساختار غیر منعطف این پلیمر و حضور استخلاف‌های کوچک بر زنجیر اصلی ربط داد که باعث سرخوردن زنجیرها بر روی همدیگر می‌شود [۳۰] اما نکته‌ی قابل توجه این است که در جدول ۲ نمونه‌ی capa بیشترین مدول ذخیره یا مدول اتلاف را در بین نمونه‌ها نشان نداده‌بود. لذا تمام موارد مذکور نشان می‌دهد جداسازی اجزای ویسکوز از الاستیک در آزمونهای خواص ویسکوالاستیک روش مناسب‌تری برای تحلیل بازخورد پلیمرها در برابر تنش می‌باشد.

در ادامه برای این که بتوان سهم رفتار ویسکوز را از سهم رفتار الاستیک در هر نمونه معین نمود مفروضات زیر در نظر گرفته می‌شود.

• با توجه به این که پایین‌تر بودن مدول الاستیک و ثابت فنر به معنای رفتار برگشت‌پذیرتر پلیمر می‌باشد، $\frac{1}{E_1 + E_2}$ را تابعیت الاستیک یا EC فرض کرده و $\frac{1}{\eta_1 + \eta_2}$ را تابعیت ویسکوز یا VC فرض می‌کنیم.

• برای بدست آوردن سهم رفتار الاستیک (برگشت‌پذیری - برگشت‌ناپذیری) و سهم رفتار ویسکوز (جریان‌پذیری - جریان‌ناپذیری) در رفتار ویسکوالاستیک پلیمر، $\frac{EC}{EC + VC}$ را به اختصار سهم الاستیک ER و $\frac{VC}{EC + VC}$ را سهم ویسکوز VR فرض نمودیم. بر اساس این مفروضات سهم رفتار ویسکوز و الاستیک برای هر نمونه محاسبه شد که در جدول ۵ مشاهده می‌گردد.

نتایج جدول ۵ نشان می‌دهد که نمونه‌ی pepa بیشترین سهم الاستیک را در رفتار ویسکوالاستیک دارا می‌باشد و بیشترین سهم ویسکوز در بین نمونه‌ها متعلق به نمونه‌ی capa می‌باشد. نمونه‌های pa و pada نیز به ترتیب سهم ویسکوز بیشتری از نمونه‌ی pepa دارند. از مقایسه‌ی داده‌های آزمون خزش و بازیابی و مدلسازی داده‌ها بر اساس مدل چهار جزیی با نتایج جدول ۵ ارتباط چشمگیری بین درصد ازدیاد طول برگشت‌ناپذیر با سهم ویسکوز مشاهده می‌شود.

جدول ۴: اجزای مدل چهار جزئی در آزمون خزش و بازیابی برای نمونه‌های pada, pa, capa, pepa

کد نمونه	ثابت فنر اول E_1 (MPa)	ثابت ضربه‌گیر اول η_1 (GPas)	ثابت فنر دوم E_2 (MPa)	ثابت ضربه‌گیر دوم η_2 (GPas)	زمان تاخیر τ (s)
pada	۳۲۴۰	۵۴۰۰	۱۵۶۰	۹۲۰	۱۸۰۰
pa	۶۱۵۰	۳۸۵۷۱	۲۹۹۵	۴۲۷	۱۶۰۰
capa	۱۵۶۳۰	۸۱۸۱	۵۱۵۰	۶۷۵	۲۴۰۰
pepa	۱۱۰	۷۷۱۴۲	۶۳	۱۰۳۲	۱۶۰۰

۳-۲- چسبندگی، چسبندگی تر و بازیابی چسبندگی

آزمون چسبندگی بر روی همه‌ی نمونه‌ها در زمان اولیه و پس از پخت کامل انجام شد که نتایج بدست آمده در جدول ۶ ارائه می‌شود. در این نتایج داده‌های چسبندگی که در آنها شکست در داخل پوشش اتفاق افتاده و نقص چسبندگی بصورت نقص پیوستگی می‌باشد حذف شده‌است تا امکان مقایسه‌ی همه‌ی داده‌ها با هم میسر گردد. پس از اندازه‌گیری چسبندگی اولیه، برای بررسی دوام چسبندگی، نمونه‌ها به مدت ۱۰۰ روز در دستگاه کابین رطوبت قرار گرفتند و در این مدت در زمان‌های معین از دستگاه خارج شده و آزمون چسبندگی تر و بازیابی چسبندگی روی آنها انجام شد که به صورت روند افت چسبندگی در طول زمان و رفتار بازیابی چسبندگی در جدول ۶ در کنار خلاصه‌ای از خواص ویسکوالاستیک بررسی شده‌است.

بر اساس جدول ۶ بیشترین افت چسبندگی مربوط به نمونه‌ی pa می‌باشد. این نمونه بالاترین مدول الاستیک (۲۷۵۷ MPa) را دارد. کمترین افت چسبندگی در نمونه‌ی pepa مشاهده می‌شود. این نمونه پایین‌ترین مدول الاستیک (۵۰ MPa) را دارد. بررسی‌های پژوهشگران نشان داده که مدول الاستیک با تنش داخلی در پوشش‌ها یک رابطه‌ی مستقیم دارد و بنابراین هرچه مدول یک پوشش بالاتر باشد تنش داخلی ایجاد شده در پوشش افزایش می‌یابد و در واقع تنش داخلی عکس چسبندگی عمل می‌کند [۳۱ و ۲ و ۴]. از بررسی داده‌های بازیابی چسبندگی در

جدول ۶ مشخص می‌شود که کمترین بازیابی چسبندگی در مورد نمونه‌ی capa روی داده است. این نمونه همچنین دارای رفتار خزش کاملاً پلاستیک می‌باشد به این معنا که بیشتر تغییرات رخ داده‌شده در اثر تنش در این پوشش برگشت ناپذیر است. بنابراین بازیابی پیوندهای چسبندگی بین پوشش و زیرآیند در سطح مشترک مشکل‌تر خواهد بود. زیرا وقتی پوشش در معرض رطوبت قرار می‌گیرد تنش داخلی در آن ایجاد می‌گردد و این تنش تغییر شکل غیر قابل برگشتی به پوشش تحمیل می‌کند که پس از خشک شدن باعث می‌شود بازیابی پیوندهای چسبندگی قابل انجام نباشد و در واقع فاصله‌ای بین پوشش و زیرآیند ایجاد می‌شود که برگشت پذیر نیست. نمونه‌ی capa با این که نسبت به سایر نمونه‌ها مدول الاستیک و دمای انتقال شیشه‌ای بالاتری ندارد اما به راحتی و در حضور رطوبت دچار نقص چسبندگی می‌شود.

در مقابل نمونه‌ی pepa به دلیل دمای انتقال شیشه‌ای پایین و برگشت پذیری بالا در آزمون خزش این توانایی را دارد که ۸۸٪ از افت چسبندگی را بازیابی کند. مطابق با جدول ۶ توانایی بازیابی چسبندگی کاملاً با بازگشت پذیری تغییرات طول در آزمون خزش انطباق دارد. به بیان دیگر می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش بخش ویسکوز در رفتار ویسکوالاستیک دوام چسبندگی افت می‌کند و با افزایش جز الاستیک دوام چسبندگی بهبود می‌یابد. در نهایت می‌توان این بحث را به این صورت جمع‌بندی کرد که سهم ویسکوز بالاتر در رفتار ویسکوالاستیک پوشش‌ها معادل با

جدول ۵: سهم ویسکوز و الاستیک در آزمون خزش و بازیابی برای نمونه‌های pa, capa, pepa, pada

کد نمونه	سهم ویسکوز (%)	سهم الاستیک (%)
pada	۹	۹۱
pa	۲۰	۸۰
capa	۶۷	۳۳
pepa	۰/۲	۹۹/۸

جدول ۶: داده‌های چسبندگی و خواص ویسکوالاستیک نمونه‌های pa, capa, pepa, pada در معرض رطوبت پس از ۲۰۰۰ ساعت

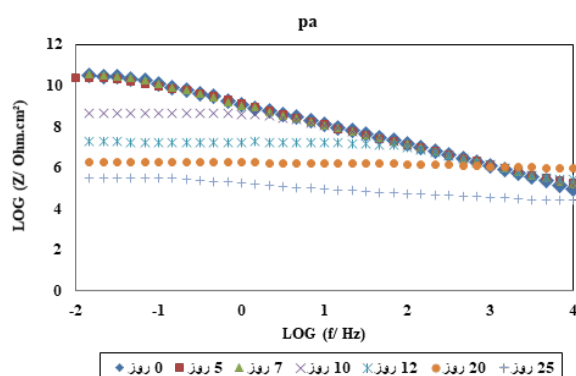
کد نمونه	چسبندگی اولیه (MPa)	افت چسبندگی (%)	بازیابی چسبندگی (%)	دمای انتقال شیشه‌ای Tg (°C)	تغییر طول غیربرگشت پذیر در خزش (%)	مدول ذخیره E' (MPa)
Pada	۱/۸۳	۳۸	۵۴	۱۰۰/۸	۵/۵	۲۶۰۵
Pa	۱/۸	۴۵	۳۴	۸۱/۴	۱۹	۲۷۵۷
Capa	۲/۲۸	۲۵	۲۸	۷۳	۶۳/۵	۱۷۵۳
Pepa	۲/۴۵	۱۲	۸۸	۳۶/۶	۰/۱	۵۰

اولیه مشاهده شد که تاییدی برای تشکیل کمپلکس‌های اولیه‌ی محصولات خوردگی در سطح مشترک می‌باشد.

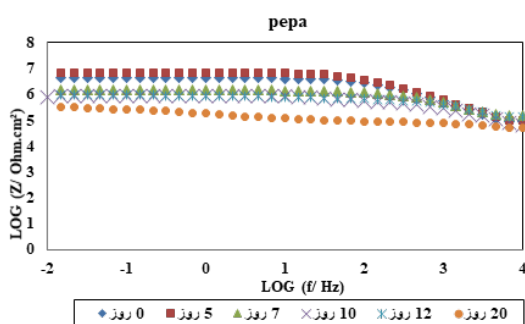
۳-۳-۲- بررسی تغییرات امپدانس در فرکانس‌های پایین

برای بررسی خواص حفاظتی پوشش‌ها یکی از پارامترهای مهمی که مطالعه می‌شود امپدانس در فرکانس‌های پایین می‌باشد. در فرکانس‌های بالا در مدار الکتریکی جریان بیشتر از خازن عبور می‌کند اما در فرکانس‌های پایین خازن پر می‌شود و جریان از مقاومت عبور می‌کند و در این حالت امپدانس بیانگر مقاومت پوشش می‌باشد [۳۲-۳۴].

شکل ۱۱ روند کاهش امپدانس پوشش را در نمونه‌های pada, pa, capa, pepa در طول دوره‌ی رطوبت دهی نشان می‌دهد. شکل ۱۲ بعد از ۵ روز کاهش قابل ملاحظه‌ای در امپدانس نمونه‌های pada و capa نشان می‌دهد. در مورد نمونه‌ی pa این کاهش کمتر است. این موضوع به این معنی می‌باشد که اگر چه نمونه‌های pada و capa در ابتدا رفتار حفاظتی مناسبی دارند اما در طول زمان دچار افت شدید می‌شوند در حالی که نمونه‌ی pepa که از ابتدا رفتار حفاظتی بالایی نشان نداده‌است، در طول دوره‌ی رطوبتی دچار افت شدید نمی‌شود.



شکل ۸: رفتار حفاظتی نمونه‌ی pa در معرض رطوبت در زمان ۲۵ روز



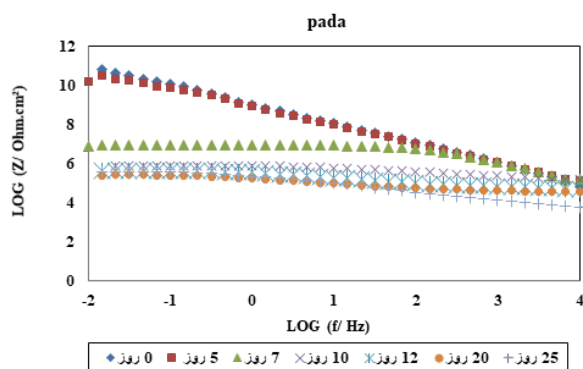
شکل ۱۰: رفتار حفاظتی نمونه‌ی pepa در معرض رطوبت در زمان ۲۵ روز

دوام چسبندگی پایین‌تر در دوره‌های رطوبتی می‌باشد و هرچه سهم الاستیک در رفتار ویسکوالاستیک پوشش بیشتر می‌شود دوام چسبندگی بیشتر خواهد شد.

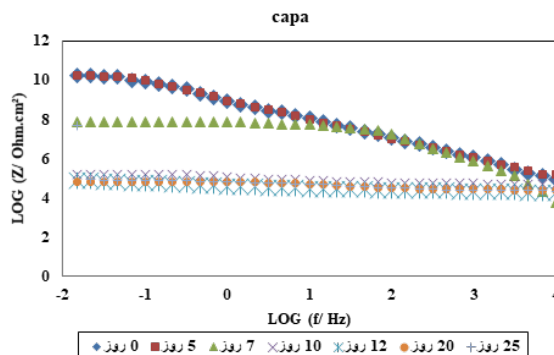
۳-۳-۳- بررسی رفتار حفاظتی با استفاده از امپدانس الکتروشیمیایی

۳-۳-۱- بررسی افت مقاومت و نمودارهای باد

خواص حفاظت از خوردگی پوشش‌های اپوکسی بر اساس نمودارهای باد در طول مدت قرارگیری در معرض رطوبت (۲۵ روز) مورد مطالعه قرار گرفت. شکل ۷ الی ۱۰ نمودارهای باد مربوط به نمونه‌های pada, pa, capa, pepa را نشان می‌دهد. بر اساس نمودارهای ۷ الی ۱۰ در ابتدای آزمون مدول امپدانس در فرکانس‌های پایین $|Z|$ در همه‌ی نمونه‌ها غیر از pepa مقدار بسیار بالایی می‌باشد ($>10^7 \Omega/\text{cm}^2$). با بررسی خواص سدگری نمونه‌ها تنها یک ثابت زمانی در همه‌ی نمودارها مشاهده می‌شود. نمونه‌ی pepa در ابتدا مدول امپدانس پایین‌تری دارد ($>10^6 \Omega/\text{cm}^2$). بعد از قرارگیری در معرض رطوبت، رطوبت کم کم به داخل پوشش نفوذ می‌کند و خواص سدگری افت پیدا می‌کند. البته همه‌ی نمونه‌ها در زمان ۴ روز یک افزایش جزئی در مدول امپدانس را نشان می‌دهند. این افزایش جزئی در نمودار چسبندگی تر پوشش‌ها نیز در روزهای



شکل ۷: رفتار حفاظتی نمونه‌ی pada در معرض رطوبت در زمان ۲۵ روز



شکل ۹: رفتار حفاظتی نمونه‌ی capa در معرض رطوبت در زمان ۲۵ روز

نفوذپذیری و انحلال‌پذیری در پلیمرها است. بنابراین تراوایی کاملاً وابسته به ساختار شیمیایی پوشش می‌باشد. از عوامل موثر بر تراوایی پوشش‌ها نسبت به آب و بخار آب می‌توان به قطبیت، تقارن و نظم در زنجیر اصلی، چگالی پیوندهای عرضی، توانایی ایجاد پیوندهای هیدروژنی، بلورینگی، نوع و اندازه‌ی استخلافها و زنجیرهای جانبی، دمای انتقال شیشه‌ای، درجه‌ی اشباع و انعطاف‌پذیری زنجیرها اشاره کرد [۱، ۳۸ و ۵۰].

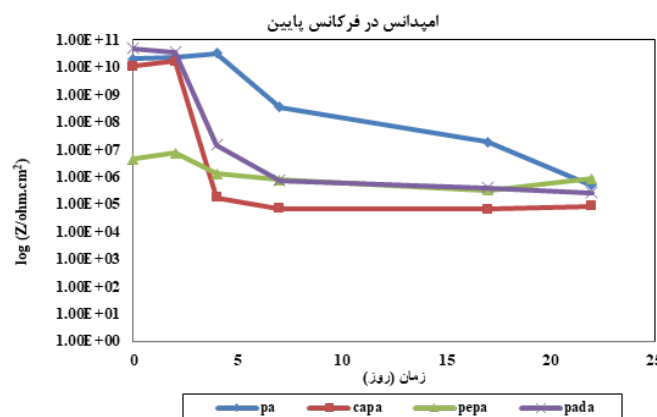
بر اساس جدول ۷ نمونه‌ی pepa بیشترین تراوایی و نمونه‌ی capa کمترین تراوایی را نسبت به بخار آب دارند. باتوجه به این که نمونه‌ی پلی اتر پلی آمینی در ساختار خود گروههای اتری دارد از قطبیت بالایی برخوردار بوده و توانایی ایجاد پیوندهای هیدروژنی با آب را دارد. علاوه بر آن، این نمونه کمترین مدول الاستیک، کمترین دمای انتقال شیشه‌ای و کمترین چگالی پیوندهای عرضی را بین نمونه‌ها دارا می‌باشد. بنابراین تراوایی این شبکه‌ی پلیمری از سایر نمونه‌ها بیشتر است. نمونه‌ی capa کمترین تراوایی را دارد. ساختار سیکلوالیفاتیک، متقارن، منظم، غیرمنعطف و غیر قطبی سخت‌کننده‌ی این نمونه باعث می‌شود که جاذبه‌ای نسبت به آب نداشته‌باشد و آب و بخار آب به سختی به داخل آن نفوذ کند. نمونه‌ی pada پس از capa کمترین تراوایی را دارد و دلیل آن چگالی پیوندهای عرضی بالا، مدول و دمای انتقال شیشه‌ای بالاتر نسبت به سایر نمونه‌ها می‌باشد که باعث می‌شود با وجود

از نمودارهای باد همچنین برای ارزیابی رفتار چسبندگی پوشش‌ها نیز استفاده می‌شود [۳۵-۳۷]. شکل ۸ تا ۱۱ رفتار کاملاً خازنی برای نمونه‌های pada, pa, capa در زمان اولیه نشان می‌دهد. بعد از ۷ روز رفتار pada و capa مقاومتری می‌شود. برای نمونه‌ی pa این پدیده بعد از ۲۰ روز اتفاق می‌افتد. نمونه‌ی pepa از ابتدا رفتار مقاومتی و مدول امپدانس پایین‌تری دارد. همه‌ی این شواهد نشان می‌دهد که تراوایی نمونه‌ی pepa نسبت به آب بسیار بالا بوده و در طول آزمون تغییر نمی‌کند. اما نمونه‌های pada, pa, capa دچار افت چسبندگی می‌شوند.

۳-۴- تراوایی نسبت به بخار آب

در این پژوهش افت و بازیابی چسبندگی نمونه‌ها در حضور بخار آب (در محفظه‌ی رطوبت) و پس از خشک شدن بررسی شده‌است. بنابراین اندازه‌گیری و مقایسه‌ی میزان تراوایی نمونه‌ها نسبت به بخار آب در تحلیل داده‌های چسبندگی و رفتار حفاظتی پوشش‌ها نقش تعیین‌کننده‌ای خواهد داشت. به همین دلیل تراوایی نمونه‌ها نسبت به بخار آب به روش وزن‌سنجی اندازه‌گیری شد که نتایج در جدول ۷ مشاهده می‌شود.

تراوایی و خواص سدگری در پوشش‌های سطح دو روی یک سکه می‌باشند. پارامترهای کنترل‌کننده‌ی هر یک، دیگری را نیز کنترل می‌کند. درحالت کلی تراوایی معادل برآیند دو متغیر



شکل ۱۱: تغییرات امپدانس در فرکانس‌های پایین برای پوشش‌های pa, capa, pepa, pada در معرض رطوبت

جدول ۷: تراوایی نسبت به بخار آب برای نمونه‌های pa, capa, pepa, pada

کد نمونه	تراوایی (± 0.1 , gr/m ² hr)
pada	۱/۰۳
pa	۱/۸
capa	۰/۲۶
pepa	۳/۰۸

۵- مراجع

- [1] D. Y. Perera, Water transport in organic coatings, Progress in Organic Coatings, 1 (1973) 57-80
- [2] O. Negele, W. Funke, Internal stress and wet adhesion of organic coatings, progress in organic coatings 28 (1996) 285-289
- [3] S. Lajevardi Esfahani, Z. Ranjar, S. Raftegar, An electrochemical and mechanical approach to the corrosion resistance of cathodic electrocoatings under combined cyclic and DC polarization conditions, Progress in Organic Coatings 77 (2014) 1264-1270
- [4] Sh. Montazeri, Correlation between Viscoelastic Properties and Durability of Adhesion of Epoxy-Based Coatings on Mild Steel Substrate, Ph.D. dissertation, Institute for Color Science and Technology, Iran, 2017.
- [5] N. S. Sangaj, V.C. Malshe, Permeability of polymers in protective organic coatings, Progress in Organic Coatings 50 (2004) 28-39.
- [6] L. Tam, D. Lau, Moisture effect on the mechanical and interfacial properties of epoxy bonded material system: An atomistic and experimental investigation, Polymer 57 (2015) 132-142.
- [7] D. Y. Perera, on adhesion and stress in organic coatings, Progress in Organic Coatings 28 (1996) 21-23.
- [8] R. Lacombe, Adhesion Measurement Methods, theory and practical, (2005), Taylor & Francis.
- [9] A. Alizadeh Razin, B. Ramezanzadeh, H. Yari, Detecting and estimating the extent of automotive coating delamination and damage indexes after stone chipping using electrochemical impedance spectroscopy, Progress in Organic Coatings 92 (2016) 95-109.
- [10] F. Saulnier, T. Ondarc, A. Aradian, E. Raphael, Adhesion between a Viscoelastic Material and a Solid Surface, Macromolecules, 37 (2004) 1067-1075.
- [11] A. N. Gent, Adhesion and Strength of Viscoelastic Solids. Is There a Relationship between Adhesion and Bulk Properties?, Langmuir, 12(19) (1996) 4492-4496.
- [12] M. Nardin and J. Schultz, Relationship between Work of Adhesion and Equilibrium Interatomic Distance at the Interface, Langmuir, 12 (17) (1996) 4238-4242.

پیوندهای هیدروژنی این نمونه تراوایی نسبتاً پایینی داشته باشد. پس از آن نمونه‌ی pa تراوایی نسبتاً بیشتری نسبت به دو نمونه‌ی قبل دارد. اما نکته‌ی بسیار حائز اهمیت در بررسی تراوایی در این پژوهش این است که از مقایسه‌ی داده‌های مربوط به تراوایی نمونه‌ها با روند افت خواص حفاظتی مشاهده می‌گردد که کاهش رفتار حفاظتی تابعیتی از تراوایی نمونه‌ها ندارد. حتی افت و بازیابی چسبندگی نیز از تراوایی پوشش نسبت به بخار آب پیروی نمی‌کند. به عبارت دیگر انتظار می‌رود در مورد پوششی که تراوایی کمتری دارد به دلیل نفوذ کمتر آب به سطح مشترک خواص حفاظتی و چسبندگی افت کمتری داشته‌باشد اما در سیستم مورد بررسی در این پژوهش مشاهده می‌شود که امپدانس نمونه‌های دارای کمترین تراوایی (capa و pda)، بیشترین افت را داشته است (۱۰^۵ الی ۱۰^۶ مرتبه). علاوه بر آن چسبندگی نمونه‌ی capa که تراوایی کمتری دارد در پایان ۲۰۰۰ ساعت تنها ۲۸٪ بازیابی شده‌است و این در حالی است که نمونه‌ی pepa با بیشترین تراوایی نسبت به بخار آب ۸۸٪ بازیابی چسبندگی و تنها ۱۰۲ مرتبه افت امپدانس نشان داده‌است. این نتایج نشان می‌دهد که بازیابی چسبندگی و دوام چسبندگی در رفتار حفاظتی پوشش‌ها نقش موثرتری نسبت به تراوایی و خواص سدگری پوشش دارد.

۴- نتیجه‌گیری

از مباحث بیان شده می‌توان نتیجه گرفت که در تعیین رفتار حفاظتی پوشش‌های مورد بررسی بیشتر از این که تراوایی و نفوذ الکترولیت مطرح باشد "دوام چسبندگی" موثر است. نتیجه‌ی جالب توجه دیگر این است که سرعت و شدت نفوذ الکترولیت به سطح مشترک پوشش و زیرآیند تعیین کننده‌ی دوام چسبندگی پوشش نمی‌باشد بلکه خواص ویسکوالاستیک پوشش بخصوص "سهام ویسکوز و الاستیک" در این رفتار تعیین کننده‌ی دوام چسبندگی می‌باشد. پوشش با رفتار الاستیک‌تر (سهام الاستیک بیشتر) در دوره‌های خشک و تر قابلیت بازیابی چسبندگی بیشتری دارد زیرا در مقابل تنش داخلی تغییر شکل برگشت‌پذیرتری دارد و پس از خشک شدن، پیوندهای چسبندگی به راحتی بازیابی می‌شوند. این موضوع در دوام رفتار حفاظتی پوشش در دراز مدت موثر است.

- [13] H. Yazdani-Ahmadabadi, S. Rastegar, Z. Ranjbar, A modified De-Gennes's trumpet model for the prediction of practical adhesion of dynamically and structurally heterogeneous polymeric networks on solid surfaces, *RSC Adv.*, 5 (2015) 49400-4407.
- [14] B. Lorenz, B. A. Krick, N. Mulakaluri, M. Smolyakova, S. Dieluweit, W. G. Sawyer, B. N. J. Persson, Adhesion: role of bulk viscoelasticity and surface roughness, *J. Phys. Condens. Matter*, 25 (2013) 225004-225020.
- [15] N.N.A.H. Meis, L.G.J. van der Ven, R.A.T.M. van Benthem, G. de With, Extreme wet adhesion of a novel epoxy-amine coating on aluminum alloy 2024-T3, *Progress in Organic Coatings* 77 (2014) 176–183.
- [16] T.H. Wu, A. Foyet, A. Kodentsov, L.G.J. van der Ven, R.A.T.M. van Benthem, G. de With, Wet adhesion of epoxy amine coatings on 2024-T3 aluminum alloy, *Materials Chemistry and Physics* 145 (2014) 342-349.
- [17] G. Bierwagen, D. Tallman, J. Li, L. He, C. Jefcoate, EIS studies of coated metals in accelerated exposure, *Progress in Organic Coatings* 46 (2003) 148–157.
- [18] X. Shi, S. G. Croll, Recovery of surface defects on epoxy coatings and implications for the use of accelerated weathering, *Progress in Organic Coatings* 67 (2010) 120–128.
- [19] F. Deflorian, S. Rossi, L. Fedrizzi, C. Zanella, Comparison of organic coating accelerated tests and natural weathering considering meteorological data, *Progress in Organic Coatings* 59 (2007) 244–250.
- [20] L. Fedrizzi, A. Bergo, M. Fanicchia, Evaluation of accelerated aging procedures of painted galvanised steels by EIS, *Electrochimica Acta* 51 (2006) 1864–1872.
- [21] P. K. Menard, *Dynamic mechanical analysis: a practical introduction*, second edition, Taylor & Francis, New York, 2008.
- [22] P. Majda, J. Skrodzewicz, A modified creep model of epoxy adhesive at ambient temperature, *International Journal of Adhesion & Adhesives* 29 (2009) 396–404.
- [23] G. Dean, Modelling non-linear creep behaviour of an epoxy adhesive, *International Journal of Adhesion & Adhesives* 27 (2007) 636–646.
- [24] O. Starkova, S.T. Buschhorn, E. Mannov, K. Schulte, A. Aniskevich, Creep and recovery of epoxy/MWCNT nanocomposites, *Composites: Part A* 43 (2012) 1212–1218.
- [25] J. Kaschta, F. Schwarzl, Calculation of discrete retardation spectra from creep data: Analysis of measured creep curves, *Rheologica Acta*, 33, (1994) 17–28.
- [26] G.C. Papanicolaou, S.P. Zaoutsos, *Viscoelastic constitutive modelling of creep and stress relaxation in polymers and polymer matrix composites, Creep and Fatigue in Polymer Matrix Composites*, (Second Edition), 2019, 3-59
Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering,
- [27] Q. M. Jia, M. Zheng, Y. C. Zhu, J. B. Li, and C. Z. Xu, "Effects of organophilic montmorillonite on hydrogen bonding, free volume and glass transition temperature of epoxy resin/polyurethane interpenetrating polymer networks" *Eur. Polym. J.*, 43 (2007) 35–42.
- [28] V.R. Gumena, F.R. Jonesa, D. Attwood, Prediction of the glass transition temperatures for epoxy resins and blends using group interaction modeling, *Polymer* 42 (2001) 5717-5725.
- [29] J. Wana, b. Cheng Li, a. Zhi-Yang Bua, C. Xuc, B. Li a, , H. Fan, A comparative study of epoxy resin cured with a linear diamine and a branched polyamine, *Chemical Engineering Journal* 188 (2012) 160–172.
- [30] S. Mitra, A. Ahire, B.P. Mallik, Investigation of accelerated aging behaviour of high performance industrial coatings by dynamic mechanical analysis, *Prog. Org. Coat.* 77 (2014) 1816-1825.
- [31] M. Piens, H. De Deurwaerder, Effect of coating stress on adherence and on corrosion prevention, *Prog. Org. Coat.* 43 (2001) 18–24.
- [32] E. Alibakhshi1, E. Ghasemi, M. Mahdavian, B. Ramezanzadeh, Corrosion Inhibitor Release from Zn-Al-[P3O4-]-[CO2-] Layered Double Hydroxide Nanoparticles, *Progress in Color Colorants Coatings*, 9 (2016), 233-248.
- [33] M. S. Dehghan, M. M. Attar, Enhancement of Adhesion Properties, Corrosion Resistance and Cathodic Disbonding of Mild Steel-Epoxy Coating Sys-

tems by Vanadium Conversion Coating, Prog. Color Colorants Coat. 13 (2020), 223-238.

[34] M. Maadani, S. H. Jafari, M. R. Saeb, B. Ramezanzadeh, F. Najafi, D. Puglia, Studying the Corrosion Protection Behavior of an Epoxy Composite Coating Reinforced with Functionalized Graphene Oxide by Second and Fourth Generations of Poly(amidoamine) Dendrimers (GO-PAMAM-2, 4), Prog. Color Colorants Coat. 13 (2020), 261-273.

[35] F. Mahdavi, M. Y.J. Tan, M. Forsyth, Electrochemical impedance spectroscopy as a tool to measure cathodic disbondment on coated steel surfaces: Capabilities and limitations, Progress in Organic Coatings 88 (2015) 23–31.

[36] A. Alizadeh Razin, B. Ramezanzadeh, H. Yari, Detecting and estimating the extent of automotive coating delamination and damage indexes after stone chipping using electrochemical impedance spectroscopy, Progress in Organic Coatings 92 (2016) 95–109.

[37] T.C. da Silva, S. Mallarino, S. Touzain, I.C.P. Margarit-Mattos, DMA, EIS and thermal fatigue of organic coatings, Electrochimica Acta, 318 (2019) 989-999.

[38] W. Funke, New aspects of paint films with inhomogeneous structure, Prog. Org.Coat. 2 (1974) 289–313.