

بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ



مرکز بین‌المللی علوم و فناوری شرفیت و علوم محیطی

International Center for Science, High
Technology & Environmental Sciences

پژوهشکده علوم محیطی



دانشگاه شاهرود

دانشکده فنی و مهندسی

گروه مهندسی شیمی

پایان نامه تحصیلی برای دریافت درجه کارشناسی ارشد رشته مهندسی شیمی

گرایش محیط زیست

ساخت پوشش های میکرو/نانو هوشمند خود ترمیم شونده و بررسی
برخی از پارامترهای موثر بر عملکرد آنها

مؤلف :

معصومه کوهی

استادان راهنما :

دکتر علی محبی

دکتر محمد میرزایی

دکتر محمود پیکری

آذر ماه ۱۳۹۰

تقدیم به

پدر و مادرم، سرمایه های ماندگار زندگی ام که دستم را گرفته و در فراز و نشیب زندگی همگام با من بوده اند و دین من به آنها خارج از حد تصور است. آنانکه وجودم برایشان همه رنج بود و وجودشان برایم همه مهر. توانشان رفت تا به توانایی برسم، سپید موی گشتند تا سپید روی بمانم. آنانکه فروغ نگاهشان و گرمی کلامشان و روشنی دلهایشان سرمایه زندگی من است. راستی قامتم در شکستگی قامتشان تجلی یافت. در برابر وجود گرامیشان زانوی ادب بر زمین می نهم و با دلی مملو از عشق و محبت و خضوع بر دستانشان بوسه می زنم.

تشکر و قدردانی

از استادان راهنما آقایان دکتر محبی، دکتر میرزایی و دکتر پیکری بخاطر هدایت علمی این تحقیق و آقایان دکتر دانایی و دکتر زارع به جهت راهنمایی های فراوان و پرسنل محترم آزمایشگاه های شیمی، فیزیک، رنگ و خوردگی تشکر می شود. همچنین از شرکت محترم باژاک و آقای مهندس حسینی جهت تهیه مواد مورد نیاز تشکر و قدردانی می گردد.

در این مطالعه، دسته ای از پوشش های هوشمند بر پایه میکرو/نانو کپسول ها مورد بررسی قرار گرفت که عامل ترمیم کننده را در پاسخ به آسیب وارد آمده رها می سازند. ساختار پوشش از جنس اپوکسی، پوسته و هسته کپسول ها به ترتیب از جنس پلی اوره فرمالدهید (PUF) و روغن بزرک (Linseed oil) و زیر لایه از جنس کربن استیل بود. این عامل در تماس با هوا پلیمریز شده و ترک را حتی در قسمت هایی که تشخیص و مداخله دستی سخت و هزینه بر و یا غیر ممکن است ترمیم نمود. جهت اثبات صحت این مطلب نتایج نهایی بدست آمده از آزمایشات مختلف، شامل اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی، آزمون پلاریزاسیون تافل، محاسبه سطح زیر نمودار بد، آزمون جذب آب و غوطه وری در محیط تشدید شده این پوشش ها با پوشش شاهد فاقد کپسول مقایسه گردید. نتایج نشان دهنده کارایی مناسب این پوشش ها در حفاظت از خوردگی و به موازات آن نشر فلزات سنگین بود. همچنین سه پوشش حاوی کپسول های سنتز شده در سه سرعت هم زدن مختلف با ضخامت یکسان جهت یافتن دور بهینه مقایسه گشته و در این دور ضخامت بهینه سازی شد. اثر منفی احتمالی افزودن میکرو/نانو کپسول ها بر چسبندگی پوشش به زیر لایه و همچنین انعطاف پذیری پوشش در دمای بالا و دمای محیط نیز به ترتیب با آزمون چسبندگی (Pull-off) و جامی شدن (Cupping test) بررسی گردید. جهت مطالعه مورفولوژی سطحی و تعیین اندازه کپسول ها در سرعت های هم زدن و همچنین pH های مختلف از میکروسکوپ الکترونی رویشی استفاده شد. همچنین طیف حاصله از پوسته و هسته کپسول های سنتز شده پس از استخراج با دستگاه سوکسله (Soxhlet) به کمک طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه جهت تایید این مطلب که روغن بزرک بصورت موفقیت آمیز در پوسته ای از جنس اوره فرمالدهید کپسوله شده است ثبت شد. نتایج حاصله از تمامی آزمون ها نشان دهنده بهبود خواص پوشش در اثر افزودن کپسول ها بود.

کلمات کلیدی: میکرو/نانو کپسول، خود ترمیم کنندگی، پوشش، خوردگی، بهینه سازی

تقدیر و تشکر.....الف

چکیدهب

فهرست عناوینج

فهرست اشکالد

فهرست جداوله

فصل ۱

مقدمه ۱

فصل ۲

مبانی نظری موضوع ۴

۱-۲- مروری بر رنگ ها و پوشش ها ۴

۲-۲- برخی از مواد مضر موجود در پوشش ها تا به امروز ۵

۲-۳- روش حذف و یا کاهش آلودگی پوشش های بر پایه سرب و پوشش های حاوی سایر فلزات سنگین ۹

۲-۴- آسترکشی با پوشش های پلیمری بر روی پوشش های قدیمی و روش های سنتی تعمیر این پوشش ها ۱۱

۲-۵- پوشش های خود ترمیم کننده ۱۳

۲-۵-۱- جاسازی میکرو/نانوکپسول ها ۱۶

۲-۵-۱-۱- مزایای استفاده از میکرو/نانوکپسول ها ۱۸

۲-۵-۱-۲- معایب و محدودیت های استفاده از میکرو/نانوکپسول ها ۱۸

۲-۵-۱-۳- ساخت میکرو/نانوکپسول ها ۱۹

۲-۵-۱-۴- بهبود قابلیت خود ترمیم کنندگی ۲۲

۲-۵-۲- جاسازی فیبرها و لوله های توخالی ۲۴

۲-۵-۲-۱- مزایای استفاده از فیبرها و لوله های توخالی ۲۵

- ۲۵..... ۲-۲-۵-۲- معایب استفاده از فیبرها و لوله های توخالی
- ۲۶..... ۳-۵-۲- خودترمیم کنندگی بر اساس سیستم مشابه رگ های خونی
- ۲۷..... ۶-۲-۶-۲- مروری بر برخی از آزمون های انجام شده
- ۲۷..... ۱-۶-۲- بررسی خواص کپسول ها
- ۲۷..... ۱-۱-۶-۲- بررسی اندازه و مورفولوژی سطحی کپسول ها
- ۲۸..... ۲-۱-۶-۲- طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه
- ۲۸..... ۲-۶-۲- بررسی خواص مکانیکی پوشش
- ۲۸..... ۱-۲-۶-۲- آزمون چسبندگی
- ۲۸..... ۲-۲-۶-۲- آزمون جامی شدن
- ۲۹..... ۳-۶-۲- بررسی مقاومت در برابر خوردگی پوشش های آلی
- ۲۹..... ۱-۳-۶-۲- امپدانس و ثابت زمانی
- ۳۱..... ۲-۳-۶-۲- نمودارهای بد و نایکوئیست
- ۳۴..... ۴-۶-۲- مدار معادل فلزات پوشش دار
- ۳۵..... ۵-۶-۲- اجزاء مدار معادل و مفهوم فیزیکی و الکتروشیمیایی آنها
- ۳۵..... ۱-۵-۶-۲- مقاومت پوشش R_p
- ۳۶..... ۲-۵-۶-۲- ظرفیت پوشش C_c
- ۳۷..... ۳-۵-۶-۲- مقاومت انتقال بار R_{ct}
- ۳۸..... ۴-۵-۶-۲- ظرفیت لایه دوگانه C_{dl}
- ۳۸..... ۵-۵-۶-۲- مقاومت اهمی الکترولیت R_s
- ۳۸..... ۶-۵-۶-۲- عنصر فاز ثابت CPE
- ۳۹..... ۷-۵-۶-۲- امپدانس واربرگ Z_w
- ۴۰..... ۶-۶-۲- پارامترهای مربوط به نمودار بد
- ۴۰..... ۱-۶-۶-۲- فرکانس نقطه شکست f_b
- ۴۱..... ۲-۶-۶-۲- امپدانس ماگزیمم Z_{max}
- ۴۱..... ۳-۶-۶-۲- فرکانس زاویه فاز ماگزیمم $Z_{\theta max}$

فصل ۳

- ۴۲..... مروری بر کارهای گذشته

فصل ۴

- روش تحقیق ۴۵
- ۴-۱- مواد و دستگاه ها ۴۵
- ۴-۱-۱- مواد ۴۵
- ۴-۱-۲- دستگاه ها ۴۵
- ۴-۲- فرآیند درون کپسول قراردعی روغن بزرک و پارامترهای موثر بر آن ۴۶
- ۴-۲-۱- تعیین سایز و مورفولوژی کپسول ها با استفاده از SEM ۵۱
- ۴-۲-۲- استخراج هسته و بررسی محتوی پوسته و هسته با استفاده از طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) ۵۲
- ۴-۲-۳- بررسی اثر pH بر روی فرآیند سنتز ۵۵
- ۴-۳- اعمال پوشش بر روی سطوح ۵۵
- ۴-۴- اندازه گیری مقاومت چسبندگی ۵۶
- ۴-۴-۱- بررسی چسبندگی پوشش به زیر لایه پس از غوطه وری ۵۶
- ۴-۵- آزمون جامی شدن ۵۷
- ۴-۶- بررسی مقاومت در برابر خوردگی ۵۸
- ۴-۶-۱- جذب آب توسط پوشش ۵۸
- ۴-۶-۲- آزمون غوطه وری ۵۸
- ۴-۶-۳- بررسی مقاومت به خوردگی نمونه ها با استفاده از اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی ۵۹
- ۴-۶-۷- آزمون پلاریزاسیون خطی ۶۰

فصل ۵

- نتایج و بحث ۶۲
- ۵-۱- پلیمریزاسیون روغن بزرک ۶۲
- ۵-۲- آنالیز سطحی و تعیین توزیع اندازه کپسول ها ۶۴
- ۵-۳- استخراج با دستگاه سوکسله ۶۵
- ۵-۳-۱- تعیین نسبت هسته به پوسته کپسول ها ۶۵

۵-۳-۲- تعیین محتوی پوسته و هسته کپسول های سنتز شده با طیف سنج مادون قرمز تبدیل فوریه	۶۷
۵-۴- سنتز کپسول ها در pH های مختلف	۷۰
۵-۵- مقاومت چسبندگی نمونه ها قبل و پس از غوطه وری در محیط تشدید شده	۷۱
۵-۶- آزمون جامی شدن	۷۲
۵-۷- بررسی مقاومت به عوامل محیطی پوشش ها با طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی .	۷۳
۵-۷-۱- نمونه های خراش داده شده	۷۳
۵-۷-۱-۱- مقایسه مقاومت در مقابل عوامل محیطی با نرم افزار Matlab برای نمونه های خراش دار	۷۸
۵-۷-۲- نمونه های بدون خراش	۷۹
۵-۷-۳- مدار معادل الکتریکی برای پوشش های اعمال شده	۸۳
۵-۸- بررسی قابلیت خود ترمیم کنندگی با پلاریزاسیون تافل	۸۴
۵-۹- بررسی مقاومت به عوامل محیطی نمونه ها با استفاده از آزمون غوطه وری	۸۶
۵-۱۰- جذب آب	۸۷

فصل ۶

نتیجه گیری و پیشنهادات	۸۹
۶-۱- نتیجه گیری	۸۹
۶-۲- پیشنهادات	۹۲
منابع	۹۴
پیوست ۱	۱۰۱
پیوست ۲	۱۰۲
پیوست ۳	۱۰۴
پیوست ۴	۱۱۲

- شکل ۱-۲) دیاگرام مربوط به میزان مصرف کادمیم در رنگ ها و پوشش ها ۹
- شکل ۲-۲) موارد مهم جهت بهبود فرآیند پوشش دهی ۱۲
- شکل ۳-۲) برخی از روش های رایج جهت فرآیند خودترمیم کنندگی ۱۵
- شکل ۴-۲) شمایی از یک کپسول ۱۷
- شکل ۵-۲) شمایی از فرآیند انتشار و ترمیم ترک در ساختار توسط کپسول ها ۱۷
- شکل ۶-۲) دیاگرام مربوط به فرآیند توده سازی ۲۰
- شکل ۷-۲) میکروکپسول سازی همراه با انبساط سریع محلول فوق بحرانی ۲۰
- شکل ۸-۲) دیاگرام مربوط به فرآیند چند تراکمی ۲۱
- شکل ۹-۲) دیاگرام مربوط به فرآیند کپسول سازی توسط پاشش - خشک کردن ۲۱
- شکل ۱۰-۲) دیاگرام مربوط به یک پوشش دهنده بستر سیال ۲۱
- شکل ۱۱-۲) دیاگرام مربوط به تشکیل کپسول ها با استفاده از دیسک چرخان ۲۲
- شکل ۱۲-۲) شمایی از انتشار و ترمیم ترک توسط فیبرها و لوله های توخالی ۲۵
- شکل ۱۳-۲) دیاگرام مربوط به مواد خود ترمیم کننده با شبکه مشابه رگ های خونی سه بعدی ۲۷
- شکل ۱۴-۲) منحنی نایکوئیست و بردار امیدانس ۳۲
- شکل ۱۵-۲) مدار معادل ساده با یک ثابت زمانی ۳۲
- شکل ۱۶-۲) نمودار بد با یک ثابت زمانی ۳۳
- شکل ۱۷-۲) مدار معادل با یک ثابت زمانی ۳۴
- شکل ۱۸-۲) مدار معادل برای فلزات پوشش دار ۳۵
- شکل ۱۹-۲) مدار معادل برای پوشش با رفتار خازنی صرف ۳۵
- شکل ۲۰-۲) پارامترهای بدست آمده از نمودار بد ۴۰
- شکل ۱-۴) همزن مکانیکی و حمام آب مورد استفاده جهت سنتز ۴۹
- شکل ۲-۴) فرآیند فیلتراسیون تحت خلاء جهت جداسازی کپسول ها ۴۹
- شکل ۳-۴) همگن کننده آلتراسونیک جهت ساخت کپسول ها در ابعاد نانو ۵۱
- شکل ۴-۴) سمت راست دستگاه SEM و سمت چپ دستگاه پوشش دهنده مورد استفاده ۵۲
- شکل ۵-۴) شمایی از استخراج کننده سوکسله مورد استفاده جهت استخراج روغن بزرک به کمک زایلن ۵۴

- شکل ۴-۶) ابزارهای مورد استفاده جهت اعمال پوشش روی سطوح و تعیین ضخامت خشک پوشش ۵۵
- شکل ۴-۷) دستگاه مورد استفاده جهت بررسی چسبندگی پوشش ۵۶
- شکل ۴-۸) دستگاه مورد استفاده جهت بررسی انعطاف پذیری پوشش ۵۷
- شکل ۴-۹) دستگاه مورد استفاده جهت تست های خوردگی و سل الکتروشیمیایی بکار رفته ۶۰
- شکل ۵-۱) مکانیزم خشک شدن روغن بزرک ۶۳
- شکل ۵-۲) تصاویر SEM بدست آمده از کپسول های سنتز شده در دوره های مختلف ۶۴
- شکل ۵-۳) طیف FTIR مربوط به مواد پوسته (اوره فرمالدهید) ۶۸
- شکل ۵-۴) طیف FTIR مربوط به اوره فرمالدهید استاندارد ۶۸
- شکل ۵-۵) طیف FTIR مربوط به مواد هسته (روغن بزرک) ۶۹
- شکل ۵-۶) طیف FTIR مربوط به روغن بزرک استاندارد ۶۹
- شکل ۵-۷) تصاویر مربوط به کپسول های سنتز شده در pH های اولیه متفاوت (a) ۳ (b) ۳/۵ (c) ۴/۵ ۷۰
- شکل ۵-۸) دیاگرام آزمون چسبندگی قبل و پس از غوطه وری به مدت ۵۰ روز در محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl ۷۱
- شکل ۵-۹) دیاگرام آزمون جامی شدن برای پوشش های خشک شده در دمای محیط و دمای بالا ۷۳
- شکل ۵-۱۰) نمودار بد فلزات پوشش داده شده خراش دار با و بدون میکرو/نانو کپسول های سنتز شده در دوره های مختلف پس از قرارگیری به مدت ۱ روز در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلراید جهت یافتن دور بهینه ۷۵
- شکل ۵-۱۱) نمودار بد فلزات پوشش داده شده خراش دار با و بدون میکرو/نانو کپسول های سنتز شده در دوره های مختلف پس از قرارگیری به مدت ۱ روز در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلراید ۷۵
- شکل ۵-۱۲) نمودار بد فلزات پوشش داده شده خراش دار با و بدون میکرو/نانو کپسول های سنتز شده در دوره های مختلف پس از قرارگیری به مدت ۷ روز در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلراید ۷۶

شکل ۵-۱۳) نمودار بد فلزات پوشش داده شده خراش دار با و بدون میکرو/نانو کپسول های سنتز شده در دوره های مختلف پس از قرارگیری به مدت ۲۱ روز در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلراید ۷۶

شکل ۵-۱۴) نمودار بد فلزات پوشش داده شده خراش دار با و بدون میکرو/نانو کپسول های سنتز شده در دوره های مختلف پس از قرارگیری به مدت ۳۰ روز در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلراید ۷۷

شکل ۵-۱۵) نمودار بد فلزات پوشش داده شده فاقد خراش با و بدون میکرو/نانو کپسول های سنتز شده در دوره های مختلف پس از قرارگیری به مدت ۱ روز در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلراید ۸۰

شکل ۵-۱۶) نمودار بد فلزات پوشش داده شده فاقد خراش با و بدون میکرو/نانو کپسول های سنتز شده در دوره های مختلف پس از قرارگیری به مدت ۷ روز در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلراید ۸۰

شکل ۵-۱۷) نمودار بد فلزات پوشش داده شده فاقد خراش با و بدون میکرو/نانو کپسول های سنتز شده در دوره های مختلف پس از قرارگیری به مدت ۲۱ روز در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلراید ۸۱

شکل ۵-۱۸) نمودار بد فلزات پوشش داده شده فاقد خراش با و بدون میکرو/نانو کپسول های سنتز شده در دوره های مختلف پس از قرارگیری به مدت ۳۰ روز در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلراید ۸۱

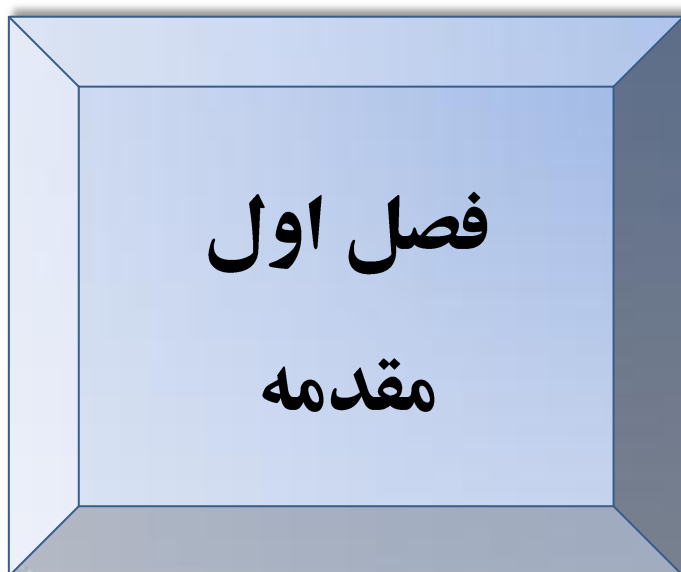
شکل ۵-۱۹) مدار معادل مورد استفاده جهت زمان های متفاوت غوطه وری (a) قبل از رسیدن الکترولیت به زیرلایه (b) پس از شروع خوردگی بدلیل نفوذ الکترولیت ۸۳

شکل ۵-۲۰) نمودار تافل مربوط به نمونه ها ۸۵

شکل ۵-۲۱) نمونه ها پس از ۱۰ روز قرار گرفتن در محلول ۳/۵ wt% کلرید سدیم ۸۶

شکل ۵-۲۲) نمودار جذب آب برای پوشش های حاوی و فاقد کپسول در بازه های زمانی خاص ۸۸

- جدول ۱-۲) روش های قابل قبول تر جهت حذف پوشش های حاوی فلزات سنگین ۱۰
- جدول ۲-۲) روش های مختلف استفاده شده جهت فرآیند کپسول سازی ۱۹
- جدول ۳-۲) آزمون های مختلف چسبندگی ۲۸
- جدول ۱-۴) خواص برخی از مواد ۴۵
- جدول ۲-۴) مواد متشکله روغن بزرک ۴۵
- جدول ۱-۵) درصد وزنی عمده ترین اسیدهای چرب موجود در روغن بزرک ۶۲
- جدول ۲-۵) نتایج حاصل از استخراج کپسول ها با دستگاه سوکسله ۶۶
- جدول ۳-۵) اثر pH بر مورفولوژی سطحی ۷۰
- جدول ۴-۵) مقاومت در ۰/۰۱ هرتز برای نمونه های با و بدون کپسول بر حسب $k\Omega cm^2$ ۷۸
- جدول ۵-۵) سطح زیر نمودارهای بد محاسبه شده با نرم افزار Matlab بر حسب $\Omega cm^2/s$ ۷۹
- جدول ۶-۵) مقاومت در ۰/۰۱ هرتز برای نمونه های با و بدون کپسول بر حسب $k\Omega cm^2$ ۸۲
- جدول ۷-۵) سطح زیر نمودارهای بد محاسبه شده با نرم افزار Matlab بر حسب $\Omega cm^2/s$ ۸۲
- جدول ۸-۵) داده های بدست آمده از پلاریزاسیون پس از ۱ روز قرارگیری در محلول ۳/۵ درصد
وزنی NaCl ۸۵
- جدول ۹-۵) درصد جذب آب تعادلی و وزن نمونه ها قبل و پس از غوطه وری ۸۷



مقدمه

از موارد بسیار مهمی که تا به حال در مورد خوردگی چندان مورد توجه قرار نگرفته، یا اگر هم گرفته بنا به دلایلی مسکوت مانده، مشکلات زیست محیطی ای است که به سبب خوردگی به وجود می‌آیند. درصد بسیار زیادی از حوادث مربوط به خوردگی را می‌توان پیشگیری نمود و از اتلاف جان و مال و وارد آمدن زیان به محیط زیست جلوگیری کرد. با نشت و وارد شدن مواد سمی و خطرناک در محیط زیست و به مخاطره افتادن سلامتی انسان و محیط، دیگر تخمین زیان‌ها در قالب اعداد و ارقام نمی‌گنجد.

در سال‌های اخیر از بین رفتن ساختمان‌ها، پل‌ها، سازه‌های فلزی و غیرفلزی، آثار باستانی و ... در اثر خوردگی همراه با افزایش خطرات ناشی از نشت مواد، انفجار مخازن یا راکتورهای مواد شیمیایی و آلودگی‌های محیطی و خطرات بهداشتی برای محیط و افراد، مشکلات جدی و متعددی برای نسل بشر بوجود آورده است. تحلیل داده‌های حاصل از ضایعات هیدروکربن‌ها نشان می‌دهد که خوردگی به لحاظ آماری دومین عامل ایجاد این ضایعات می‌باشد.

بر اساس آمار منتشره، خسارت ناشی از خوردگی در دنیا به بیش از ۱/۸ تریلیارد دلار می‌رسد که بر این اساس میزان خسارات وارده در اثر خوردگی در آمریکا سالانه بالغ بر ۲۷۶ بیلیون دلار و در آلمان نزدیک به ۱۰۰ میلیارد یورو می‌باشد [۱]. متأسفانه در ایران برآورد دقیقی از میزان خسارات خوردگی انجام نشده و تنها بر این اساس که خسارات خوردگی ۲-۴٪ تولید ناخالص ملی (GNP) می‌باشد، اکتفا می‌شود. طبق آخرین بررسی بر اساس خسارت ۴٪ تولید ناخالص ملی، میزان خسارت سالانه خوردگی در ایران ۱۸۰۰۰ میلیارد تومان اعلام شده است [۲].

با توجه به عمق فاجعه و برای باقی ماندن در رقابت با بازار جهانی بایستی برنامه‌های کنترلی، تحقیقاتی، مدیریتی و آموزشی متناسب با تمامی اقشار جامعه تدوین و بکار گرفته شود. روش‌های مختلفی جهت ممانعت در برابر خوردگی وجود دارد؛ که از میان تمامی این روش‌ها، استفاده از پوشش‌ها، خصوصاً انواع آلی آنها رایج‌ترین، آسانترین و در بسیاری از موارد کم‌هزینه‌ترین روش جهت به تعویق انداختن و ایجاد مانعی قوی در مقابل عوامل خورنده می‌باشد که از دیرباز تاکنون توجه خاصی را به خود معطوف ساخته به گونه‌ای که هم اکنون ۹۰٪ از هزینه‌های روش‌های جلوگیری از خوردگی صرف استفاده از پوشش‌ها می‌گردد [۳].

¹ - Gross National Product

اما این پوشش ها نیز با مرور زمان به دلیل شرایط محیطی و آسیب های مکانیکی و شیمیایی وارده قادر به محافظت کامل نبوده و گاهاً سطوح آسیب دیده بدتر از یک سطح بدون پوشش عمل خواهند نمود. از طرفی نیز برخی از این پوشش های آلی حاوی پیگمنت های معدنی می باشند که در ساختار آنها پراکنده می شود. پوشش های حاوی فلزات سمی از قبیل سرب، کروم، کادمیم و... دسته ای از این پوشش ها بوده که با وجود ممنوعیت های شدیدی که بر روی استفاده از آنها به دلیل مولد آلودگی هوا و مخاطره آمیز بودن برای سلامتی وضع شده هنوز هم بصورت گسترده در سراسر جهان استفاده می گردند.

از آنجایی که پوشش های مذکور به مرور زمان باعث نشر فلزات سنگین به محیط اطراف شده و از طرفی دفع و حذف این قبیل پوشش ها با استفاده از سایش و... از روی سطوح حجم عظیمی از فلزات مذکور را در هوا منتشر می کند که تا مدت زمان مدیدی این آلودگی در محیط اطراف باقی مانده و سلامت فردی و محیط زیست را با مشکلات جدی مواجه می نماید، لذا باید به دنبال یافتن پوششی بود که علاوه بر ممانعت طولانی مدت در برابر عوامل خورنده با کشیده شدن بر روی سطوح به جای سایش آنها از نشر فلزات سمی نیز جلوگیری نماید. استفاده از پوشش هایی که دارای قابلیت ترمیم خودکار آسیب می باشند می تواند به عنوان یک راه حل کاربردی جهت رفع این مشکلات بکار گرفته شود.

پوشش های خود ترمیم شونده، پوشش هایی با قابلیت ترمیم خودکار آسیب می باشند که عامل ترمیم کننده را در پاسخ به آسیب وارد آمده رها می سازند. بحث پوشش های خودترمیم شونده از سال ۲۰۰۱ با درون کپسول قراردعی دی سیکلوپنتادین توسط پلیمریزاسیون در جا اوره فرمالدهید و پخش کردن کاتالیست در ساختار پلیمر شروع شد [۴]. پس از آن پیشرفت های عمده ای در این زمینه صورت گرفت. استراتژی های مختلفی جهت تامین قابلیت خودترمیم کنندگی وجود دارد که می توان به مواردی از قبیل، میکرو/نانو کپسول ها، فیبرها/لوله های توخالی، شبیه سازی سیستم گردش خون، خود ترمیم کنندگی ذاتی و... اشاره نمود.

در این تحقیق خودترمیم کنندگی بر اساس میکرو/نانو کپسول ها مورد بررسی قرار گرفته است. پوسته کپسول ها از جنس پلی اوره فرمالدهید می باشد که روغن بزرک را به عنوان عامل ترمیم کننده درون خود قرار می دهند؛ سپس کپسول ها برای تامین قابلیت خود ترمیم کنندگی درون اپوکسی پراکنده می شوند. پس از آن اثر سرعت هم زدن براندازه کپسول ها و نسبت مواد پوسته به هسته مورد بررسی قرار گرفته و ضخامت پوشش بهینه سازی می گردد. همچنین سایر خواص پوشش ها از قبیل چسبندگی

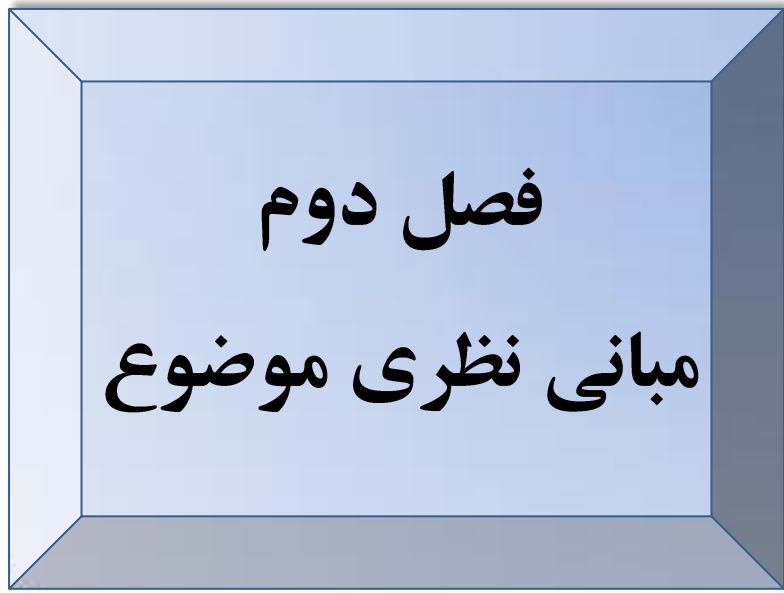
اولیه و پس از قرار گیری در محیط تشدید شده، انعطاف پذیری برای پوشش های خشک شده در دمای محیط و دمای بالا و مقاومت به خوردگی در محیط خورنده مورد بررسی قرار می گیرد. مطالعات آزمایشگاهی با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی^۲ جهت بررسی تاثیر سرعت هم زدن بر روی اندازه و مورفولوژی سطحی کپسول ها و همچنین اثر pH بر مورفولوژی سطحی استفاده می گردد. همچنین دستگاه سوکسله جهت جداسازی محتوی پوسته و هسته با خلوص بالا و تعیین کمیت پوسته و هسته که معیاری از قابلیت ترمیم کنندگی می باشد به کار رفته و طیف پوسته و هسته کپسول های سنتز شده پس از جداسازی توسط دستگاه طیف سنج مادون قرمز تبدیل فوریه^۳ ثبت می گردد. سپس آزمون های چسبندگی و جامی شدن به ترتیب جهت بررسی مقاومت چسبندگی و انعطاف پذیری پوشش به کار می روند. برای بررسی مقاومت پوشش در مقابل عوامل محیطی نیز از پنج آزمون اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی^۴، آزمون پلاریزاسیون تافل، غوطه وری در محیط تشدید شده برای مدت زمان خاص، آزمون جذب آب و همچنین نرم افزار Matlab جهت محاسبه سطح زیر نمودارهای بده^۵ که معیاری از مقاومت پوشش در مقابل شرایط محیطی می باشد استفاده می گردد.

^۲ - FESEM

^۳ - FTIR

^۴ - EIS

^۵ - Bode



فصل دوم

مبانی نظری موضوع

۱-۲- مروری بر رنگ ها و پوشش ها

رنگ ها و پوشش ها بصورت پودری، خمیری و خصوصاً مایع هستند که پس از خشک شدن بر روی سطح فیلمی پیوسته و یا غیر پیوسته تشکیل می دهند. مورد کاربرد و نوع فیلم خشک نتیجه شده بسیار به نوع پوشش انتخابی وابسته است.

تشکیل فیلم می تواند بصورت فیزیکی و یا شیمیایی اتفاق افتد. تشکیل فیلم خشک از پوشش مایع بصورت فیزیکی از طریق فرآیند خشک کردن و برای پوشش های پودری از طریق فرآیند ذوب است. خشک شدن معمولاً با تبخیر حلال آلی و یا آب صورت می پذیرد که در این حالت تنها مواد جامد پوشش بر روی سطح باقی می ماند.

تشکیل فیلم بصورت شیمیایی هنگامی کارایی دارد که اجزای پوشش به حالت مایع، چسبنده یا خمیری باشند. تبدیل به فیلم جامد فاقد چسبندگی با واکنش شیمیایی بین اجزا امکان پذیر است. اجزای واکنش دهنده همان مواد متشکله پوشش بوده و واکنش با اعمال انرژی (حرارت یا تابش) پس از اعمال پوشش، و برای رنگ های چند جزئی با افزودن یک کمک واکنشگر آغاز می گردد.

یک مورد خاص در تشکیل فیلم، اکسیداسیون جزء یا اجزای پوشش با اکسیژن موجود در اتمسفر است که به این عمل خشک شدن در هوا^۱ گویند [۵].

اجزای متشکله رنگ عبارتند از رنگ پایه^۲، ترکیبات فرار^۳، رنگدانه ها^۴ و افزودنی ها^۵ (کاتالیست، خشک کننده ها، اصلاح کننده های جریان^۶ و...) [۶].

رنگ های پایه (پلیمر یا رزین) ماکرو مولکول هایی با وزن مولکولی ۵۰۰ تا ۳۰۰۰۰۰۰ گرم بر مول هستند که فیلمی پیوسته و چسبنده به سطح تشکیل داده و رنگدانه ها و پرکننده ها^۷ را در فیلم جامد نگه می دارند. اجزای فرار، حلال هایی هستند که برای تنظیم گرانشی رنگ های پایه با گرانشی بالا و حل کردن جامدات جهت کاربرد آسان استفاده می شوند. اکثر حلال ها هیدروکربن های آروماتیک و آلیفاتیک، استرهای استیک اسید، گلایکول اترها، الکل ها و برخی از کتون ها هستند [۵].

رنگدانه ها در پوشش مسئول رنگ دهی بوده و در برخی از موارد به پوشش خاصیت ضد خوردگی

^۱ - Air drying

^۲ - Binders

^۳ - Volatile Components

^۴ - Pigments

^۵ - Additives

^۶ - Flow Modifiers

^۷ - Fillers

می بخشند. رنگدانه‌ها جامدات کریستالی می‌باشند که در رنگ پراکنده شده و دارای انواع غیر آلی، آلی، اورگانومتالیک^۱ و فلزی هستند. رنگدانه‌ها به رنگ خاصیت درخشندگی، پایداری، استحکام و ضد خوردگی می‌دهند.

افزودنی‌ها مواد کمکی‌ای هستند که به رنگ به مقدار خیلی جزئی اضافه می‌گردند و مشخصات فنی فیلم پوشش و یا رنگ را بهبود می‌بخشند. افزودنی‌ها بر اساس کاربردها نام گذاری می‌شوند [۵]. بر اساس ترکیبات موجود، رنگ‌ها به سه دسته تقسیم بندی می‌شوند؛ بر پایه حلال، بر پایه آب و بدون حلال (۱۰۰٪ جامد).

رنگ‌های بر پایه حلال حاوی رزین، افزودنی‌ها و رنگدانه‌ها بوده که در حلال آلی پخش و یا حل می‌شوند. بصورت مشابه در مورد رنگ‌های بر پایه آب، اجزا در آب پراکنده شده در حالی که در رنگ‌های بدون حلال یا آب اجزا بصورت مستقیم با رزین مخلوط می‌گردند.

پوشش‌ها به دو صورت آلی و غیرآلی بوده که پوشش‌های غیرآلی کاربرد محافظتی داشته در حالی که پوشش‌های آلی دارای قابلیت زینتی و کاربردی^۲ هستند. به مخلوطی از پوشش‌های آلی و غیرآلی که جهت موارد خاص استفاده می‌شوند پوشش‌های هیبرید گویند [۷].

همانطور که ذکر شد پوشش‌ها جهت دستیابی به خواص زینتی، محافظتی و کاربردی بر روی سطوح اعمال می‌شوند و به عبارت بهتر در اکثر اوقات دستیابی به مجموعه‌ای از این عوامل مدنظر می‌باشد [۸]. ترم "پوشش‌های کاربردی" بیان‌کننده سیستم‌ای است که علاوه بر دارا بودن قابلیت محافظتی و زینتی پوشش‌های قدیمی دارای قابلیت‌های دیگری از قبیل خود تمیز کنندگی [۹]، به آسانی تمیز شدن [۱۰]، ضد خش، ضد جرم [۱۱]، حس لطافت [۱۲] و ضد باکتری می‌باشند [۱۳].

انتظار می‌رود که پوشش‌های کاربردی دارای قابلیت‌های چندی از قبیل؛ دوام طولانی مدت، قابلیت تولید مجدد، کاربرد آسان و صرفه جویی در هزینه‌ها، مورفولوژی سطحی مناسب و دوستدار محیط زیست باشند [۱۴]. برخی از پوشش‌های کاربردی در پیوست ۱ ذکر شده است.

۲-۲- برخی از مواد مضر موجود در پوشش‌ها تا به امروز

عناصر چندی از قبیل سرب، مس، کروم، کلسیم، سولفور، منیزیم، روی، تیتانیوم، استرانسیم، نیکل، سیلیکون، آهن، آلومینیوم، باریم، سدیم، پتاسیم، زیرکونیم، سلنیوم، کادمیم، جیوه، آرسنیک و

^۱- organometallic

^۲- Functional