

تأثیر نانوذرات مس بر عملکرد محافظت از خوردگی فیلم‌های پلیمری

یاسر امانی^{۱*}، عباس محمدی^۲، حسین رئوفی‌راد^۳

تاریخ دریافت مقاله: اردیبهشت ماه ۱۳۹۷

تاریخ پذیرش مقاله: شهریور ماه ۱۳۹۷

چکیده

مقاله حاضر به مطالعه فیلم‌های پلیمری فعال با قابلیت محافظت خوردگی پرداخته است. این مواد به دلیل واکنش‌پذیری جزء فعالشان در ترکیب با عوامل خوردنده، پلیمرهای فعال نامیده می‌شوند. ساختار این ترکیبات، متشکل از یک بستر پلیمری (نظیر پلی‌اتیلن، پلی‌پروپیلن و یا پلی‌استایرن) حاوی نانوذرات مس می‌باشد که در اثر واکنش و ختنی‌سازی گازهای خوردنده، مانع از نفوذ عوامل نامطلوب به داخل بسته‌بندی می‌گردد. نانوکامپوزیت‌های حاوی مس منجر به آلودگی قطعه محافظت‌شده نمی‌گردد. از مهم‌ترین ویژگی این فیلم‌ها، می‌توان به قابلیت حذف و ختنی‌سازی گازهای خوردنده محبوس در اتمسفر بسته‌بندی اشاره نمود. همچنین، این ترکیبات به صورت هم‌زمان و تنها با استفاده از یک فیلم تک‌لایه، قابلیت حفاظت از خوردگی، رطوبت و خطرات ناشی از تجمع بار الکتریکی ساکن را در یک دوره نسبتاً طولانی (بیش از ۷ سال) دارا می‌باشند. با وجود امکان استفاده از روش‌های تولید متداول، امروزه تلاش‌هایی به منظور توسعه روش‌های تولید جهت کاربرد ساده‌تر این فیلم‌ها در صنایع مختلف در حال اجرا می‌باشد. در مقاله حاضر، به تشریح مفاهیم، کاربردها، روش‌های تولید، خواص محافظت خوردگی و الکتریکی و همچنین مکانیزم حاکم بر عملکرد فیلم‌های حاوی نانوذرات مس پرداخته شده است.

۱- مقدمه

خوردگی و هزینه‌های سنگین ناشی از این پدیده، همواره در صنایع مختلف مورد توجه بوده است. از این رو، روش‌های مقابله با این گروه از عوامل مخرب، از دیرباز چالش اساسی بسیاری از متخصصان صنعتی محسوب گردیده و روش‌های مختلف و متفاوتی به منظور جلوگیری از خوردگی تجهیزات صنعتی توسعه یافته است. در این میان، استفاده از انواع فیلم‌های پلیمری به عنوان یکی از روش‌های نوین، ساده و زیست‌سازگار به‌شدت توصیه می‌گردد. به‌منظور افزایش و ارتقاء کارایی این دسته از فیلم‌های محافظ، استفاده از گروه‌های مختلفی از ترکیبات فعال (نظیر بازدارنده‌های خوردگی) در بسترهای

واژه‌های کلیدی

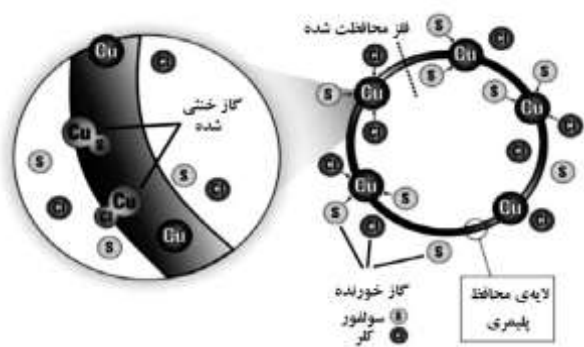
نانوذرات مس، خوردگی، فیلم‌های پلیمری فعال، بسته‌بندی، نانوکامپوزیت پلیمری

۱- کارشناسی ارشد مهندسی فرایند پلیمریزاسیون، استان قم، قم، مجتمع بعثت

(x نویسنده مسئول: yaser.amani@gmail.com)

۲- دکتری مهندسی شیمی- طراحی فرآیند، استان قم، قم، مجتمع بعثت (mohammadi.abs@gmail.com).

۳- کارشناسی ارشد مهندسی شیمی- بیوتکنولوژی، استان قم، قم، مجتمع بعثت (h_rauofi@yahoo.com).



شکل ۱- مکانیزم عملکرد فیلم پلیمری حاوی نانوذرات مس در محیط‌های حاوی کلر و سولفور.

۲- روش تهیه نانوکامپوزیت پلیمر- مس

به طور کلی، دو جزء مهم در این گروه از نانوکامپوزیت‌ها، بستر پلیمری و ذرات مس هستند. غالب پلیمرهای معمول در ساخت فیلم‌های موجود، قابلیت استفاده در این زمینه را نیز دارا می‌باشند. اگرچه واضح است که استفاده از پلیمرهای با قابلیت نفوذپذیری کمتر در برابر گازها، برای محافظت از خوردگی مناسب‌تر هستند. علاوه بر این امر، ساختار فیزیکی ذرات مس، اندازه، نحوه پراکنش و جزء وزنی آن‌ها در بستر پلیمری نیز بر روی میزان محافظت از خوردگی محصول، هدف اثرگذار خواهد بود. بر همین اساس، گستره وسیعی از تحقیقات به مطالعه فرآیندها و روش‌های ارتقاء بازدهی نانوذرات در بستر پلیمری پرداخته‌اند که از آن جمله می‌توان به استفاده از افزودنی‌های سازگارکننده اشاره نمود [۶].

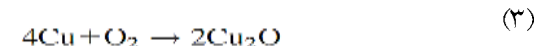
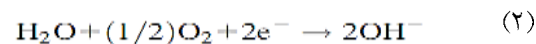
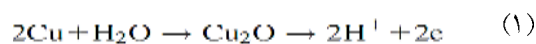
پلی‌الفین‌های مالئیک که از متداول‌ترین سازگارکننده‌ها هستند. این مواد از طریق شاخه‌ای کردن زنجیر پلی‌اتیلن یا پلی‌پروپیلن با مالئیک انیدرید تهیه می‌شوند. شاخه‌های مالئیک سازگاری با نانوذرات را بر عهده دارند، در حالی که زنجیر اصلی، با پلی‌الفین‌ها سازگار است [۹].

فرآیند تولید این فیلم‌ها به روش‌های مختلفی قابل اجرا می‌باشد، اگرچه روش اختلاط مذاب به دلیل مزایای ویژه، از کاربری و اقبال بیشتری نسبت به سایر روش‌ها برخوردار است. مرحله نخست در این روش، آماده‌سازی ذرات مس می‌باشد. برای این منظور، نانوذرات در دمای

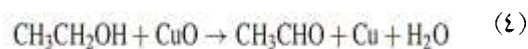
پلیمری گزارش شده است [۱]. در این راستا، تحقیقات گسترده‌ای مبنی بر استفاده از نانوذرات در بهبود خواص مقاومت به خوردگی فیلم پلیمری انجام شده است [۲ و ۵] که می‌توان به نتایج چشمگیر مطالعات صورت پذیرفته در استفاده از نانوذرات مس در فیلم پلیمری اشاره نمود [۶]. بر خلاف روش‌های مشابه دیگر نظیر بازدارنده‌های خوردگی فاز بخار که از مواد فرار برای حفاظت فلز استفاده می‌گردد [۷]، نانوذرات مس پخش شده در فیلم پلیمری، با ایجاد یک لایه جدید فعال، مانع از ورود گازهای مخرب و خوردنده به داخل بسته‌بندی می‌شود. وجود شبکه‌ای از مس در ساختار پلیمر، مقاومت الکتریکی آن را کاهش داده و آن را برای استفاده در محیط‌هایی که خطر الکتریسته ساکن وجود دارد، (نظیر قطعات الکترونیکی) نیز کارآمد نموده است [۳]. مقاله حاضر به بررسی روش‌های تولید، مکانیزم محافظت خوردگی حاکم بر آن، تحلیل اثر نانوذرات مس بر خواص الکتریکی و محافظتی این فیلم‌ها پرداخته است.

۲- مکانیزم محافظت از خوردگی

استفاده از ذرات مس در مقیاس نانو، مساحت سطح این ذرات را افزایش داده و این ذرات را در برابر خوردگی مستعدتر می‌نماید. در این فرآیند، ذرات با اکسیژن و آب در حال عبور از تخلخل‌های فیلم پلیمری واکنش داده و مطابق واکنش‌های زیر با تشکیل اکسید مس از رسیدن آن‌ها به ماده محافظت شده جلوگیری به عمل می‌آورند [۵]. طرحواره این پدیده در (شکل) آمده است.



بالا (معمولاً حدود 600°C) برای چند دقیقه کلسینه^۱ شده و محصول بلافاصله در اتانول^۲ خالص قرار داده می‌شوند تا واکنش زیر انجام پذیرد [۸ و ۱۰].

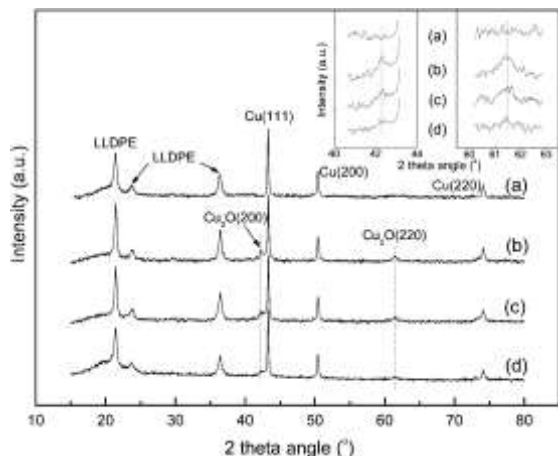


محصولات شکل گرفته در مرحله قبل، پس از جداسازی، برای چند ساعت در اسید سولفوریک^۳ رقیق قرار داده می‌شوند و پس از جداسازی ثانویه و شستشو با اتانول خالص، تحت شرایط خلأ خشک می‌گردد. در مرحله بعد، توسط اکسترودر^۴ و یا دستگاه‌های اختلاط و تحت شرایط مناسب، نانوذرات در ماتریس پلیمری پخش شده و در نهایت، توسط دستگاه اکستروژن و یا سایر روش‌های تولید، فیلم نهایی تهیه می‌گردد.

۴- اثر نانوذرات مس بر خواص محافظت از خوردگی فیلم پلیمری

محققان [۸]، با استفاده از روش XRD^۵ به مطالعه تغییرات عمق‌های مختلف فیلم حاوی ذرات مس، پس از اجرای آزمون مه‌نمکی پرداخته‌اند. برای این منظور، این محققین فیلمی با ضخامت 0.1 mm (تهیه شده توسط پرس داغ) را تا عمق‌های مختلف سایش دادند. بخش (a شکل ۱) نتایج آزمون XRD یک فیلم پلیمری LLDPE حاوی ۱۵ درصد وزنی نانوذرات مس را نمایش داده است. بخش (b) تا (d) نیز نتایج آزمون XRD را پس از اجرای آزمون مه‌نمکی بر روی نمونه فیلم مورد بررسی نمایش داده است. همانگونه که مشاهده می‌شود، نمودارها در این حالت به وضوح شامل زمان‌های مرتبط با ترکیب Cu_2O می‌باشند. حضور این ترکیب به علت نفوذ اکسیژن و بخار آب به پلیمر و

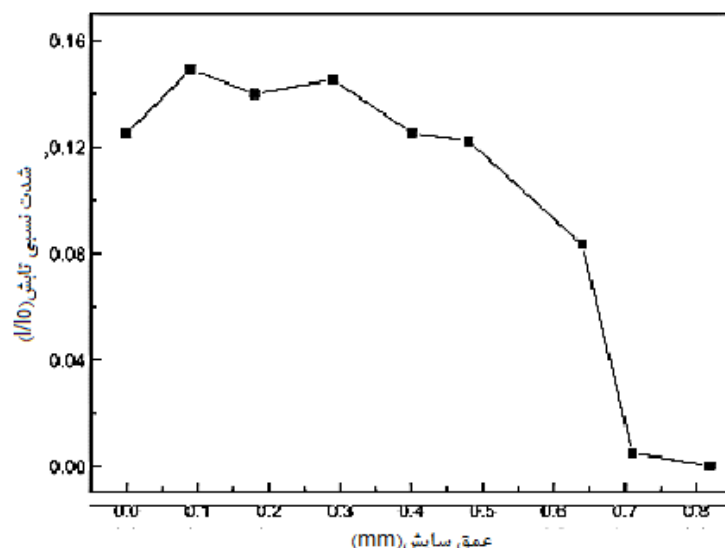
خوردگی ذرات مس است. شدت پیک Cu_2O در اعماق بالاتر فیلم (به عبارت دیگر، میزان سایش بیشتر فیلم)، به مراتب کمتر از سطح فیلم است که این امر به خوبی در (شکل ۲) قابل مشاهده می‌باشد. حضور Cu_2O بیانگر مصرف اکسیژن نفوذ کرده به فیلم و در نتیجه حفاظت کاتدی از خوردگی آهن (محصول هدف بسته‌بندی) است.



شکل ۱- نتایج آزمون XRD سطح بیرونی فیلم LLDPE حاوی ۱۵ درصد وزنی مس: (a) قبل از آزمون مه نمکی (b) پس از آزمون نمکی (c) پس از آزمون نمکی و در عمق 0.164 mm (d) پس از آزمون نمکی و در عمق 0.071 mm [۸]

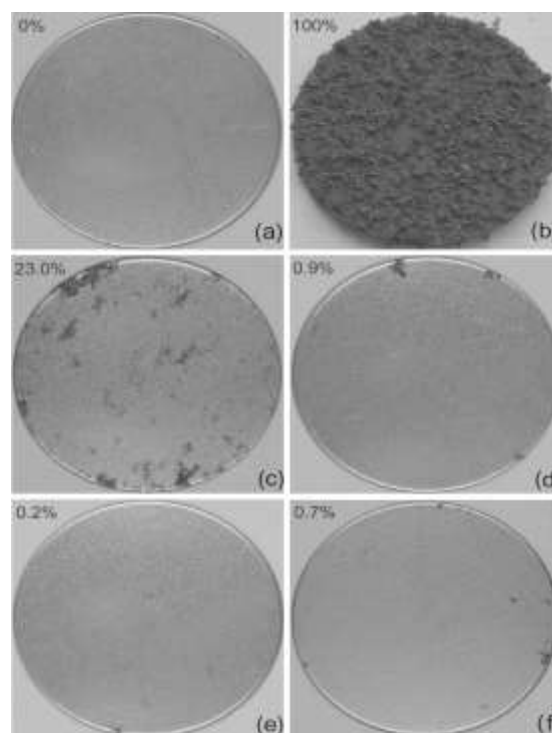
شکل (۳) محتوای نانو ذرات مس مورد استفاده، به شدت بر میزان محافظت خوردگی فیلم تأثیرگذار می‌باشد. محتوای پایین این ذرات، مانع از جذب و گیر انداختن اکسیژن نفوذی به فیلم شده و در نقطه مقابل آن، کاربرد مقادیر بالای این ذرات، علاوه بر کاهش محسوس خواص مکانیکی فیلم، منجر به ایجاد تخلخل و نفوذ ساده‌تر و بیشتر اکسیژن از میان فیلم می‌گردد. (شکل ۴) از نتایج تأثیر محتوای ذرات مس بر میزان خوردگی فلز هدف را پس از آزمون مه‌نمکی نمایش داده است.

- 1- Calcination
- 2- Ethanol
- 3- Sulfuric acid
- 4- Extruder
- 5- X-ray Diffraction
- 6- Linear Low Density Polyethylene



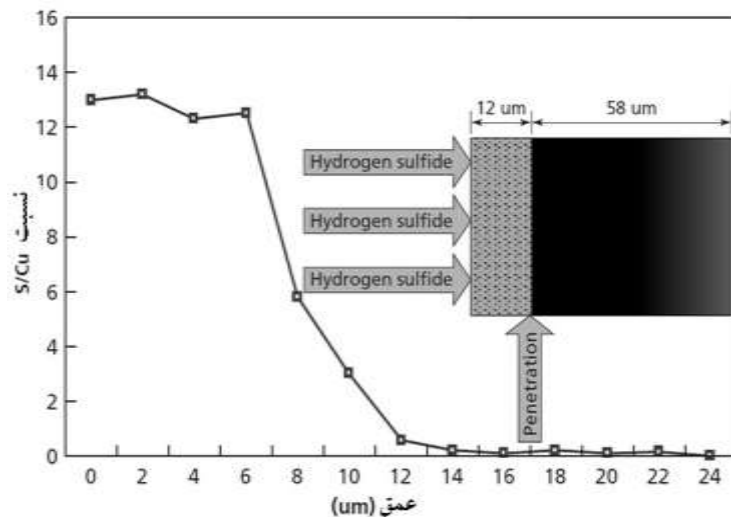
شکل ۳- کاهش شدت پیک مربوط به Cu_2O در آزمون XRD با افزایش عمق سایش فیلم [۸].

در تحقیقی دیگر، محققان^۱ به منظور بررسی میزان محافظت، ورق مسی را در درون این فیلم قرار داده و پس از گرمابند نمودن آن، نمونه را در یک دوره زمانی معادل ۱۰ سال، در محفظه‌ای حاوی گاز خورنده H_2S قرار داده‌اند [۳]. این محققین با استفاده از روش‌های SEM^2 و EDX به تعیین میزان نفوذ ترکیب سولفور^۳ در فیلم پلیمری مورد استفاده پرداخته‌اند. نتایج حاصل بیانگر نفوذ سولفور فقط تا عمق ۱۷ درصدی ضخامت فیلم می‌باشد که این امر در (شکل) نیز قابل مشاهده می‌باشد. همچنین نتایج این تحقیق بیانگر آن است که نرخ نفوذ سولفور در فیلم پلیمری خالص در مقایسه با فیلم حاوی نانو ذرات مس، در حدود ۱۰۰۰ بار سریع‌تر می‌باشد.



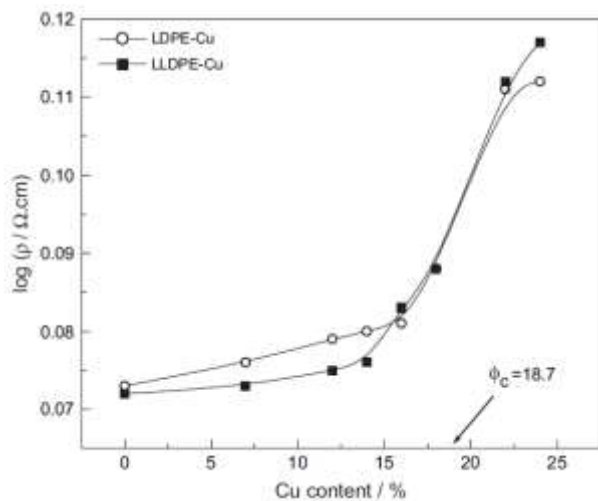
شکل ۴- (a) نمونه ورق آهنی قبل از آزمون؛ نمونه‌های ورق آهنی پس از آزمون مهنمکی و (b) بدون فیلم محافظ (c) با فیلم LLDPE محافظت شده با فیلم LLDPE حاوی ۵ درصد نانو ذرات مس (e) محافظت شده با فیلم LLDPE حاوی ۱۵ درصد نانو ذرات مس (f) محافظت شده با فیلم LLDPE حاوی ۳۰ درصد نانو ذرات مس [۸].

1-Franey and ete
2- Scanning Electron Microscopy
3- Sulfur



شکل ۵- میزان نفوذ سولفور در فیلم ۷۰ میکرونی حاوی نانو ذرات مس در یک دوره زمانی معادل ۱۰ سال در معرض گاز H_2S [۶].

نانوذرات افزایش یافته و آستانه نفوذ در ۱۸٪ وزنی حاصل شده است. لازم به ذکر است که با توجه به نتایج حاصل، محتوای آستانه ذرات به شدت وابسته به شکل و مورفولوژی^۴ این ذرات وابسته است. سایر منابع موجود [۱۳، ۱۲] آستانه نفوذ برای این نانوذرات در بستر پلیمری را در حدود ۱۰ تا ۳۰ درصد گزارش نموده‌اند.



شکل ۶- تأثیر افزایش محتوای نانوذرات مس بر میزان رسانایی الکتریکی فیلم‌های LDPE و LLDPE [۱۱]

۵- اثر نانوذرات مس بر خواص الکتریکی فیلم

با افزایش میزان رسانایی یک پلیمر و به عبارت دیگر، کاهش مقاومت الکتریکی آن، قابلیت تجمع بار الکتریسیته ساکن و خطرات ناشی از ایجاد جرقه در بسته‌بندی تجهیزات حساس کاهش می‌یابد. از مناسب‌ترین روش‌های کاهش مقاومت الکتریکی در پلیمرها، استفاده از نانو ذرات رسانا می‌باشد. این کاهش تنها با تشکیل یک شبکه از ذرات رسانا در بستر پلیمری با عنوان آستانه نفوذ، انجام می‌شود. هرچه نانوذرات مورد استفاده دارای نسبت طول به عرض (قطر) بیشتری باشد، آستانه نفوذ در درصدهای پایین‌تری از محتوای ذرات اتفاق می‌افتد. محققانی چون [۸] در مطالعه خواص الکتریکی نانوکامپوزیت‌های شامل ذرات مس و بر پایه پلیمر LDPE و LLDPE، با استفاده از روش اختلاط مذاب به کاربرد درصدهای مختلف از این ذرات پرداخته‌اند. همانگونه که در (شکل) نیز مشاهده می‌گردد، خواص الکتریکی نانوکامپوزیت‌های حاصل با افزایش محتوای

تأثیر نانوذرات مس بر عملکرد محافظت از خوردگی فیلم‌های پلیمری

- 1- Percolation Thershold
- 2- Luyt and ete
- 3- Low Density Polyethylene

4- Morphology

اگرچه، برخی از معایب این محصولات عبارتند از:
 - گران بودن محصول به علت گران بودن نانو ذرات مس
 - کدورت فیلم به واسطه حضور ذرات مس

۷- کاربردها

این فیلم ها قابلیت محافظت طیف بالایی از مواد فلزی و غیر فلزی را دارا می باشند. وجود ذرات مس در ساختار پلیمری باعث ایجاد یک شبکه و در نهایت کاهش مقاومت الکتریکی و افزایش رسانایی فیلم شده است، لذا، یکی از بهترین زمینه های کاربری آنها، بسته بندی تجهیزات حساس به الکتریسیته ساکن نظیر قطعات الکترونیکی است. امروزه، این فیلم ها کاربردهای وسیعی را در صنایع مختلف دریایی، نظامی، نفت و گاز، معدن و غیره پیدا نموده اند. شکل نمونه ای از کاربری محصول را نمایش داده است.

همچنین، همانگونه که در (شکل ۶) نیز مشاهده می گردد، رسانایی نانوکامپوزیت تهیه شده با LDPE در مقایسه با نانوکامپوزیت حاصل از LLDPE بیشتر می باشد که مهم ترین دلیل این امر، آمورف تر بودن LDPE و در نتیجه حرکت راحت تر ذرات مس در بستر LDPE می باشد.

۶- مزایا و معایب فیلم های پلیمری محافظ خوردگی حاوی نانو ذرات مس

مهم ترین مزایای این دسته از فیلم های محافظ عبارت است از:

- قابلیت استفاده در بازه دمایی گسترده
- قابلیت محافظت طولانی برای بازه های بیشتر از ۷ سال
- ایمنی بالا به علت عدم استفاده از مواد شیمیایی خطرناک
- محافظت طیف بالایی از مواد
- قابلیت استفاده مجدد
- محافظت در برابر الکتریسیته ساکن
- استفاده و بکارگیری سریع و آسان
- قابلیت تولید با دستگاه های مرسوم تولید فیلم



شکل ۷- نمونه هایی از کاربرد فیلم های پلیمری حاوی ذرات مس.

۸- نتیجه گیری

فیلم‌های حاوی نانوذرات مس به علت حضور ذرات مس در ساختار خویش، هم‌زمان دو خاصیت بسیار مطلوب محافظت در برابر خوردگی و محافظت در برابر بار الکتریسیته ساکن را دارا می‌باشند. البته مورفولوژی، اندازه، نحوه پراکنش و جزء وزنی ذرات، به شدت بر روی این ویژگی‌ها مؤثر می‌باشد. در مقایسه با سایر فیلم‌های فعال نظیر فیلم‌های پلیمری حاوی بازدارنده‌های خوردگی فاز بخار، این فیلم‌ها محافظت خوردگی طولانی‌تری را در محیط‌های مختلف اتمسفری، سولفور و یا کلری ارائه می‌نمایند.

با وجود افزایش هزینه‌های تولید ناشی از گران بودن ذرات مس مورد استفاده، وجود قابلیت‌های ویژه‌ای چون استفاده چندین‌باره و یا محافظت‌های طولانی مدت‌تر در مقایسه با سایر روش‌های موجود، منجر به توجیه‌پذیری اقتصادی این گروه از روش‌های بسته‌بندی و محافظت شده است.

در این راستا، امروزه شرکت‌های معتبر بسیاری در دنیا از این روش در حفاظت از خوردگی تجهیزات خویش بهره می‌برند که نشان از کارآمدی این روش محافظتی می‌باشد.

۹- منابع

3. Aly K., Younis O., Mahross M., Tsutsum O., Mohamed M., Sayed M., (2018), "Novel conducting polymeric nanocomposites embedded with nanoclay: synthesis, photoluminescence, and corrosion protection performance," Polym. Jour., Vol. 18, 1-14.
4. Merachtsaki D., Xidas P., Giannakoudakis P., Triantafyllidis K., Spathis P., (2017), "Corrosion Protection of Steel by Epoxy-Organoclay Nanocomposite Coatings," Coatings, Vol. 7, 84-103.
5. Saji V.S., Cook R., (2012), "Corrosion protection and control using nanomaterials," United Kingdom, Woodhead publications.
6. Franey P., Sutton D., (2006), "Static Intercept* Technology: A New Packaging Platform for Corrosion and ESD Protection," Bell Labs Tech, Vol. 11, 137-146.
7. Bastidas D., Cano E., Mora E., (2005), "Volatile corrosion inhibitors: a review," Anti-Corros. Methods & Mater., Vol. 52, 71-77.
8. Xue B., Jiang Y. Liu D., (2010), "Preparation and Characterization of a Novel Anticorrosion Material: Cu/LLDPE Nanocomposites," Materials Transactions, Vol. 52, No. 1, 96-101.
9. Nicolais L., Carotenuto G., (2005), "Metal-Polymer nanocomposites, New Jersey," John Wiley & Sons Publications.
10. Xue B., Li F., Xing Y., (2011), "Preparation of Cu/OMMT/LLDPE nanocomposites and synergistic effect study of two different nano materials in
1. Goldade V.A., Pinchuk L.S., Makarevich A.V., Kestelman V.N., (2005), "Plastic for Corrosion Inhibition," Germany, Springer.
2. Kumar A.M., Khan A., Suleiman R., Qamar M., Saravanan S., Dafalla H., (2018), "Bifunctional CuO/TiO₂ nanocomposite as nanofiller for improved corrosion resistance and antibacterial protection," Progress in Organic Coatings, Vol. 114, 9-18.

- polymer matrix,” Polym. Bull., Vol. 67, 1463–1481.
11. Luyt A.S., Molefi J.A., Krump H., (2011), “**Thermal, mechanical and electrical properties of copper powder filled low-density and linear low-density polyethylene composites,**” Polym. Degradation and Stability, Vol. 91, 1629–1636.
 12. Alvarez M.P., Poblete V.H., Pilleux M.E., (2008). “**Submicron copper-low-density polyethylene Conducting composites: Structural, electrical, and percolation threshold.**” J. Applied polym. Science., Vol. 99, 3005–3008.
 13. Poblete V.H., Alvarez M.P., Fuenzalida V.M., (2009), “**Conductive copper-PMMA Nanocomposites: Microstructure, electrical behavior, and percolation threshold as a function of metal filler concentration.**” Polym. Compos., Vol. 30, 328–333.

آدرس نویسنده

استان قم - قم - شرکت بعثت