

واکنش پلی (متیل متاکریلات/مالئیک انیدرید) با فنیل هیدرازین و ۴-آمینو بنزوئیک اسید و استفاده از آن‌ها به عنوان بازدارنده خوردگی فولاد کم کربنه (ST-37)

فریبرز اتابکی*، شهرزاد جهانگیری

دانشگاه صنعتی مالک اشتر، دانشکده شیمی، شاهین شهر، اصفهان، ایران

چکیده: در این پژوهش، واکنش فنیل هیدرازین و ۴-آمینو بنزوئیک اسید با کوپلیمر (متیل متاکریلات / مالئیک انیدرید) انجام شد و در ادامه از آن به عنوان بازدارنده خوردگی فولاد ساده کربنی استفاده شد... ساختار شیمیایی کوپلیمرها با استفاده از طیف سنجی FT-IR و H-NMR، همچنین تیتراسیون و آزمون گرانی سنجی شناسایی شد. میزان پایداری گرمایی کوپلیمرهای سنتز شده، به وسیله آنالیز گرمایی TGA، DTG و DSC بررسی شد. نتیجه‌ها نشان داد که مقاومت گرمایی $P(MMA-MA)/PhH$ و $P(MMA-MA)/ABA$ نسبت به کوپلیمر $(MMA-MA)$ افزایش پیدا کرده است. همچنین با استفاده از آزمون‌های الکتروشیمیایی قطبش پتانسیودینامیک، EDX و FE-SEM عملکرد و قابلیت بازدارندگی خوردگی کوپلیمرها در محیط هیدروکلریک اسید ۰/۰۵ مولار مورد بررسی قرار گرفت که نتیجه‌ها نشان داد سرعت خوردگی کوپلیمرها به ترتیب به صورت $(MMA-MA) < P(MMA-MA)/PhH < P(MMA-MA)/ABA$ می‌باشند.

واژه‌های کلیدی: پلی (متیل متاکریلات)، مالئیک انیدرید، فنیل هیدرازین، ۴-آمینو بنزوئیک اسید، بازدارنده خوردگی، فولاد کم کربنه.

KEYWORDS: Poly (methyl methacrylate), Maleic anhydride, Phenylhydrazine, 4- aminobenzoic acid, Corrosion inhibitor, Mild steel.

مقدمه

مالئیک انیدرید به علت وجود گروه‌های انیدرید و کربوکسیلیک اسید یک مولکول بسیار واکنش پذیر می‌باشد که به عنوان مونومر اصلاح کننده در سنتز بسیاری از کوپلیمرها استفاده می‌شود [۹-۱۳]. مالئیک انیدرید به دلیل ساختار حلقه‌ای و صلب خود باعث افزایش دمای انتقال شیشه‌ای، مقاومت نسبت به سایش و افزایش سختی پلیمر می‌شود [۱۲]. یکی از موارد کاربرد پلیمرها از جمله پلی (متیل متاکریلات)، استفاده از آن‌ها به عنوان بازدارنده خوردگی می‌باشد [۱۹-۱۴]. بازدارنده‌های خوردگی به دودسته آلی و معدنی تقسیم می‌شوند [۱۵].

پلی (متیل متاکریلات)، پلیمری شفاف و ترموپلاستیک می‌باشد [۱،۲] و دارای ویژگی‌های برجسته‌ی مقاومت در برابر آب‌وهوا، مقاومت شیمیایی، خراش و خوردگی است [۲،۳]. همچنین پلی (متیل متاکریلات) به علت تخلخل در ساختار خود و قدرت مکانیکی و استحکام بالا، در ساخت غشا و پوشش دهی بر سطح فلزات در الکترولیت‌های پلیمری و پلیمرهای رسانا استفاده می‌شود [۴-۸]. افزایش جایگزین‌های سخت مانند مالئیک انیدرید در ساختار پلی (متیل متاکریلات)، منجر به افزایش دمای انتقال شیشه‌ای آن می‌شود [۴،۵،۸،۹].

*E- mail: atabaki@mut-es.ac.ir, f.atabaki@gmail.com

* عهده‌دار مکاتبات

طیف فروسرخ (FT-IR) به وسیله دستگاه FT-IR 470 Spectrophotometer ثبت شد. اندازه‌گیری رزونانس مغناطیسی هسته پروتون با استفاده از دستگاه Bruker Spectrophotometer 400 MHz انجام شد. بررسی رفتار گرمایی پلیمرهای سنتز شده با استفاده از دستگاه آنالیز گرمایی (TGA) و آنالیز گرماسنجی دیفرانسیلی (DSC) در حضور اتمسفر نیتروژن با سرعت گرمادهی $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ و دمای 50°C تا 550°C انجام شد. برای آزمون (FE-SEM) و (EDX) به ترتیب از دستگاه‌هایی با مدل MIRA3-LMU-Czech و SAMX استفاده شد.

همچنین آزمون الکتروشیمیایی توسط سلول الکتروشیمیایی دارای سه الکترود انجام شد. الکترود مرجع از جنس کالومل اشباع و الکترود کمکی از جنس پلاتین و الکترود کار از جنس فولاد کم کربن (ST-37) بوده است. برای اندازه‌گیری جریان خوردگی از سیستم الکتروشیمیایی A PARSTAT-2273 استفاده شد. الکترود کار در محلول آزمایشی به مدت زمان لازم جهت رسیدن پتانسیل به حالت پایدار پتانسیل مدار باز (EOCP) قرار داده شد. سپس منحنی‌های پتانسیودینامیکی پلاریزاسیون با سرعت روبشی 5 mV/s در محدوده پتانسیلی $(250 - 250)\text{ mV}$ نسبت به پتانسیل OCP به دست آمده است.

تهیه پلی (متیل متاکریلات)

نخست بهینه‌سازی و تهیه پلی (متیل متاکریلات) در زمان‌های (۶ و ۱۲ و ۲۴) ساعت انجام شد (مطابق شماتیک ۱) که ۲ گرم متیل متاکریلات همراه 0.02 گرم آغازگر بنزوئیل پراکساید (BPO) (۱ درصد وزنی) و 10 میلی‌لیتر حلال اتیل استات، در بالن 25 میلی‌لیتری مجهز به رفلاکس و همزن الکتریکی و دمای 90°C (۸۰-۹۰) تزریق شد. پس از پایان واکنش، رسوب‌گیری از پلیمر انجام شد و در داخل آون خشک شد.

تهیه پلی (متیل متاکریلات - مالتیک انیدرید) به روش رادیکالی در محلول

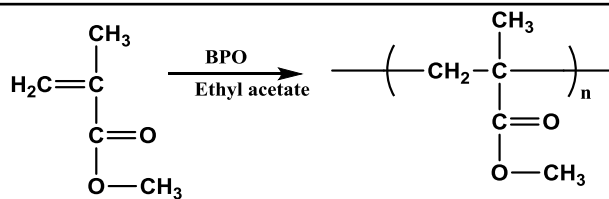
در این مرحله کوپلیمر براساس مونومرهای سازنده متیل متاکریلات و مالتیک انیدرید به روش رادیکالی و محلول در زمان‌های (۶ و ۱۲ و ۲۴) ساعت تهیه شد (مطابق شمای ۲). در این پژوهش نسبت مولی برابر از مونومرهای مالتیک انیدرید و متیل متاکریلات انتخاب شد [۱۰]. که با رعایت نسبت مولی یکسان، ۱ گرم متیل متاکریلات و 0.98 گرم مالتیک انیدرید با 0.02 گرم آغازگر بنزوئیل پراکساید و 8 میلی‌لیتر حلال اتیل استات در بالن 25 میلی‌لیتری یک دهانه مجهز به ساملنه بازروانی در دمای 90°C (۸۰-۹۰) تزریق شد. و پس از پایان واکنش در زمان‌های تعیین شده، رسوب‌گیری انجام شد.

بازدارنده‌های آلی بهترین و ارزاترین روش مقابله با خوردگی می‌باشند. سالانه هزینه‌های زیادی صرف خوردگی می‌شود [۲۲]. یکی از راه‌های جلوگیری از خوردگی استفاده از پلیمرهایی مانند پلی (متیل متاکریلات) و دیگر انواع پلیمرها و کوپلیمرها و یا ترپلیمرها به عنوان بازدارنده‌ی خوردگی می‌باشد [۱۵، ۲۳، ۲۴]. پلیمرها در مقایسه با یک ترکیب آلی کوچک، دارای قابلیت فیلم‌سازی هستند؛ به طوری که با ایجاد فیلم روی سطح فلز آن را به‌طور کامل پوشش می‌دهند [۱۶-۱۴]. با توجه به این قابلیت پلیمرها، از آن‌ها به‌عنوان پوشش و بازدارنده‌های خوردگی فلزها استفاده می‌شود. پلیمرها در مقایسه با ترکیب‌های آلی دارای گرانشی، ویژگی انعطاف‌پذیری و ثبات ذاتی بالاتری هستند و همچنین دارای مراکز فعال قطبی و گروه‌های هترواتم بر روی سطح خود می‌باشند؛ که توسط این مراکز فعال به‌راحتی با سطح فلز پیوند برقرار کرده و یک پوشش وسیع روی سطح فلز ایجاد می‌کنند [۲۰-۱۷]. سطح فلز متخلخل و دارای بار مثبت است و براساس گزارش‌های ارائه شده، تعامل مهارکننده‌های آلی با سطوح فلزی شامل پیوندهایی میان انتقال دهنده و گیرنده می‌باشد [۱۹]. با توجه به مزایای پلی (متیل متاکریلات) مانند استحکام مکانیکی و شفافیت، که سبب کاربردهای تجاری و صنعتی گسترده‌ی این پلیمر شده است؛ اما مقاومت گرمایی و دمای انتقال شیشه‌ای آن پایین می‌باشد. [۴، ۵، ۸]. لذا رفع محدودیت‌های این پلیمر از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. هدف از این پژوهش تهیه کوپلیمر براساس مونومرهای متیل متاکریلات و مالتیک انیدرید است. مالتیک انیدرید منجر به افزایش شفافیت پلیمر و دمای انتقال شیشه‌ای آن می‌شود. همچنین چون حلقه‌ی مالتیک انیدرید موجود در کوپلیمر بسیار واکنش‌پذیر می‌باشد به‌راحتی با نوکلئوفیل موجود در محیط، واکنش می‌دهد؛ و باعث افزایش گروه‌های قطبی در زنجیره پلیمر می‌شود. بنابراین در این پژوهش از دو نوکلئوفیل فنیل هیدرازین و ۴-آمینو بنزوئیک اسید برای واکنش با حلقه‌ی مالتیک انیدرید موجود در کوپلیمر استفاده شده است؛ و به عنوان بازدارنده‌های خوردگی مطلوب برای فولاد کم کربن به کار گرفته شده اند.

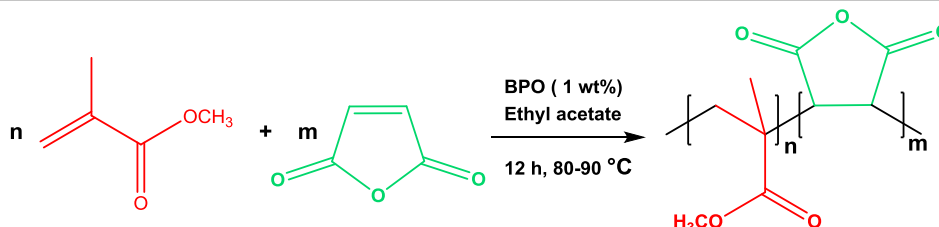
بخش تجربی

مواد و دستگاه‌های مورد استفاده

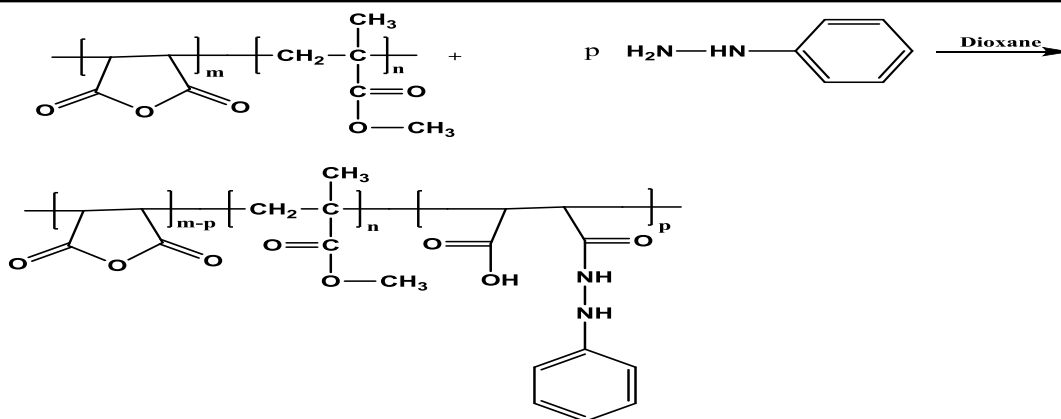
متیل متاکریلات، مالتیک انیدرید، فنیل هیدرازین، ۴-آمینو بنزوئیک اسید، استون، اتیل استات، بنزوئیل پراکساید، آنیلین، دی‌متیل فرامید، سدیم هیدروکسید، دی‌اکسان که از شرکت مرک خریداری شدند. اتانول ۹۶٪، متانول و تولوئن (صنعتی) بعد از دوبار تقطیر مورد استفاده قرار گرفتند.



شماتیک ۱- پلیمر شدن متیل متاکریلات



شماتیک ۲- تهیه P(MMA-MA)



شماتیک ۳- سنتز (متیل متاکریلات-مالئیک انیدرید) دارای فنیل هیدرازین

سپس این دو محلول به بالن ۵۰ میلی لیتری مجهز به همزن مکانیکی در دمای °C (۴۰-۵۰) افزوده شدند (شمای ۴). این واکنش زمان‌های (۴ و ۸ و ۱۲) ساعت انجام شد.

تعیین ویسکوزیته‌ی پلیمرها

برای تعیین ویسکوزیته پلیمرهای سنتز شده، از هر کدام از پلیمرها در حلال دی اکسان با غلظت ۰/۸ gr/dl تهیه شد [۲۵ و ۲۶]؛ و با استفاده از ویسکومتر استوالد میزان گرانروی یا گرانروی نسبی آن تعیین شد. [۲۷-۲۹].

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1$$

$$\eta_{red} = \eta_{sp}/C$$

$$[\eta] = (2^{0.5}/C)(\eta_{sp} - \ln \eta_r)^{0.5}$$

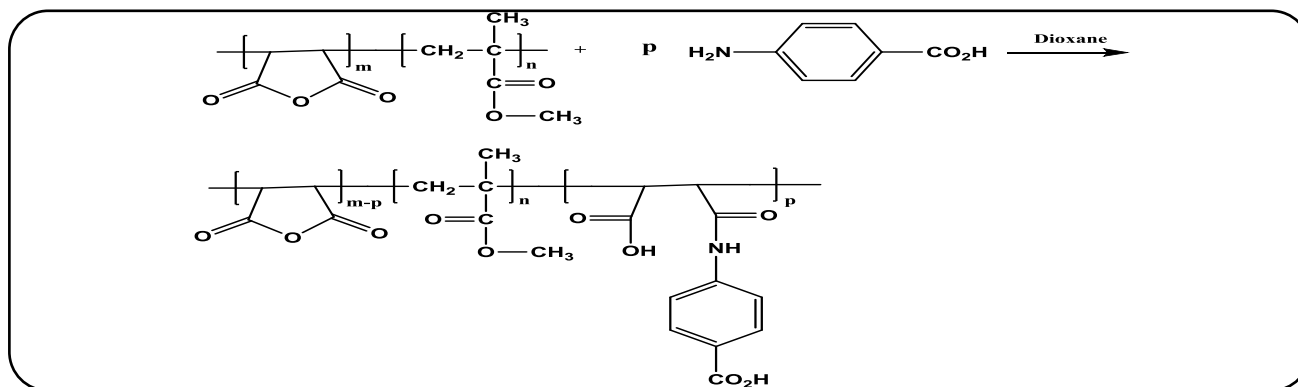
زمان تخلیه‌ی حلال / زمان تخلیه‌ی محلول = η_r

واکنش (متیل متاکریلات-مالئیک انیدرید) با فنیل هیدرازین

برای سنتز (متیل متاکریلات-مالئیک انیدرید) حاوی فنیل هیدرازین (شماتیک ۳) ۲ گرم (۰/۰۱ مول) (MMA-MA) تهیه شده در حلال دی اکسان حل شد. سپس ۱ میلی لیتر فنیل هیدرازین (۰/۰۱ مول) در حلال دی اکسان به صورت جداگانه حل شد. سپس دو محلول در بالن یک دهانه ۵۰ میلی لیتر به یکدیگر افزوده شد و در دمای °C (۴۰-۵۰) قرار گرفت. سنتز این کوپلیمر در سه زمان (۴ و ۸ و ۱۲) ساعت انجام شد. در ادامه بهینه‌سازی زمان واکنش صورت گرفت. پس از پایان واکنش، رسوب‌گیری از آن انجام شد.

واکنش (متیل متاکریلات-مالئیک انیدرید) با آمینو بنزوئیک اسید

۲ گرم (۰/۰۱ مول) (متیل متاکریلات-مالئیک انیدرید) در حلال دی اکسان، حل شد. همچنین مقدار ۱/۳۷ گرم (۰/۰۱ مول) از ۴-آمینوبنزوئیک اسید در دی اکسان به صورت جداگانه حل شد.



شما تیک ۴- سنتز کوپلیمر (متیل متاکریلات-مالئیک انیدرید) دارای ۴-آمینو بنزوئیک اسید

تعیین دلخواه‌ترین کوپلیمر

پس از بررسی نتیجه‌های ویسکوزیته و تیتراسیون کوپلیمرهای سنتز شده در سه زمان گوناگون، کوپلیمر تهیه شده در ۱۲ ساعت انتخاب شد.

تعیین محتوی مالئیک انیدرید در P(MMA-MAH) به روش تیتراسیون

به منظور تعیین درصد وزنی حلقه‌ی مالئیک انیدرید موجود در کوپلیمرهای تهیه شده، ۰/۳ گرم از هر یک از کوپلیمرها به صورت جداگانه به ۱۲ میلی لیتر از N و N-دی متیل فرمامید (DMF) افزوده شد و در دمای اتاق حل شد. سپس محلول به ۰/۳ میلی لیتر آنیلین در دمای ۲۵ °C و ۱ ساعت و نیم افزوده شد. مخلوط تهیه شده با سود ۰/۰۵ مولار از محلول اتانول و با استفاده از (۵-۶) قطره تیمول آبی به عنوان شناساگر، تیتراژ شد در پایان مقدار مالئیک انیدرید موجود در کوپلیمر با استفاده از معادله مربوطه محاسبه شد [۳۰، ۳۱].

انجام آزمون‌های خوردگی

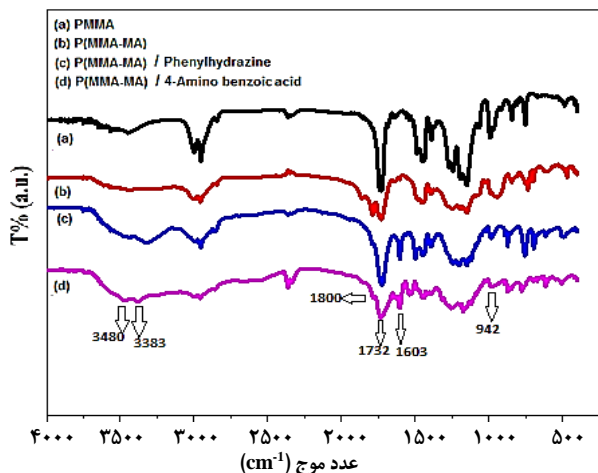
آماده‌سازی نمونه‌های فلزی

نخست فلزات دارای ابعاد ۲۰×۲۰ سانتی متر بوده است که برای استفاده از آن‌ها در آزمایش باید به ابعاد یک سانتی متر برش داده شوند. برای مطالعه‌های پلاریزاسیون باید قطعات فلزی را به شکلی طراحی نمود که امکان اتصال الکتریکی آن با دستگاه فراهم شود. ضمن این که تنها یک طرف از سطح قطعه فلزی با محلول خورنده در تماس باشد. برای دستیابی به این هدف نخست یک سیم مسی پوشش دار (که پوشش دو سمت انتهایی آن به اندازه ۱ سانتی متر بریده شده است) توسط سیم و روغن لحیم به قطعه فلزی به اندازه یک سانتی متر مربع لحیم شد. پس از اطمینان از اتصال سیم مسی با قطعه فلزی در یک جعبه با طول، عرض و ارتفاع ۱/۲۵ سانتی متر قرار داده شد و به گونه ای تنظیم شد که قطعه فلزی از چهار طرف

جعبه ۰/۲۵ سانتی متر فاصله داشته و در این حالت ثابت شد. سپس جعبه با رزین اپوکسی دو جزیی پر شد. بعد از ۴ الی ۵ ساعت رزین خشک شد و می توان جعبه را از رزین جدا نمود. پیش از هر اندازه گیری سطوح قطعات فلزی با کاغذ سمباده با شماره های ۲۵۰۰ تا ۸۰۰ سطح فلز به طور کامل یکنواخت شد و در استون و آب مقطر برای زدودن چربی‌ها به طور کامل شست و شو داده شده و خشک شدند. و آزمون الکتروشیمیایی پتانسیودینامیک در سه غلظت از کوپلیمرها و محلول بدون بازدارنده انجام شد. نمونه‌های فلزی برای مطالعات SEM و EDX مورد استفاده نیز قرار گرفتند.

دلیل استفاده از محیط HCl:

فولاد ساده کربنی به طور وسیعی در بخش های اسید شویی، صنایع پتروشیمی و خطوط انتقال نفت کاربرد دارد اما مشکل عمده آنها در استفاده از این فولادها، ضعف خوردگی و انحلال سریع آنها در محیط‌های اسیدی می‌باشد. تمیزکاری یکی از متداولترین فرآیندهای صنعتی می‌باشد و از جمله قسمتی از فرآیند پرداخت سطح قبل از اعمال پوشش است. این فرآیند در آبکاری، کارخانه‌های تولید اتومبیل، کارخانه‌های تولید فولاد و در هر کار صنعتی که شامل استفاده از یک پوشش برای فلز پایه باشد دیده می‌شود. برای فرآورده‌های فولاد ساده کربنی به طور معمول از هیدروکلریک اسید استفاده می‌شود که در حمام اسید شویی با HCl، (۱۰-۲۰) درصد حمام اسید است و در دمای اتاق از این اسید استفاده می‌شود. به این دلیل بیشتر تمرکز بر روی محیط اسیدی (HCl) می‌باشد. برای این که اسید مورد نظر بر فلزها تاثیر خوردگی نداشته باشد استفاده از بازدارنده ها ضروری است. بنابراین معرفی بازدارنده‌های با درصد بازدارندگی گوناگون یکی از نیازهای مبرم صنایع برای جلوگیری از تخریب فلزها در محیط های اسیدی می باشد.



شکل ۱- طیف FT-IR مربوط به PMMA و کوپلیمرهای به دست آمده از آن

بررسی و شناسایی به وسیله آزمون H-NMR

مطابق شکل ۲ پیک هیدروژن‌های CH_3 متعلق به متیل متاکریلات در ناحیه مورد نظر ۲-۳ ppm = δ و همچنین پیک هیدروژن‌های CH_2 متعلق به متیل متاکریلات در ناحیه مورد نظر ۳-۴ ppm = δ ظاهر می‌شوند. در ادامه دو هیدروژن متعلق به مالئیک انیدرید در ناحیه ۳-۴ ppm = δ ظاهر می‌شوند. هیدروژن‌های مربوط به گروه O-CH_3 مربوط به متیل متاکریلات دارای پیک قوی و بلند در ناحیه ۳-۴ ppm = δ ظاهر شده‌اند؛ بنابراین، کوپلیمر شدن MMA و MAH به خوبی انجام شده است. در ادامه وجود پیک‌های مربوط به دو هیدروژن متعلق به حلقه‌ی مالئیک انیدرید که به وسیله‌ی فنیل هیدرازین گسسته شده است، به دلیل معادل نبودن (دو ترکیب اسید و آمید) به صورت جداگانه در ناحیه ۳-۴ ppm = δ ظاهر می‌شوند. پیک‌های مربوط به هیدروژن‌های ترکیب N-H متعلق به فنیل هیدرازین در ناحیه ۶-۷ ppm = δ به صورت دو پیک دوشاخه ظاهر شده است. پیک هیدروژن‌های حلقه‌ی آروماتیک نیز در ناحیه ۷-۸ ppm = δ ظاهر شده‌اند؛ بنابراین وجود این پیک‌ها نشان دهنده‌ی واکنش نوکلئوفیل فنیل هیدرازین با حلقه‌ی مالئیک انیدرید و سنتز کوپلیمر (متیل متاکریلات-مالئیک انیدرید) دارای فنیل هیدرازین می‌باشد. در ادامه دو هیدروژن متعلق به حلقه‌ی مالئیک انیدرید که به وسیله‌ی ۴-آمینوبنزوئیک اسید باز شده است به دلیل نامعادل بودن (دو ترکیب اسید و آمید) به صورت جداگانه در ناحیه ۳-۴ ppm = δ ظاهر می‌شوند. پیک مربوط به هیدروژن ترکیب N-H متعلق به ۴-آمینوبنزوئیک اسید در ناحیه ۶-۷ ppm = δ به صورت یک پیک تک شاخه ظاهر شده است. پیک هیدروژن‌های حلقه‌ی آروماتیک نیز در ناحیه ۷-۸ ppm = δ ظاهر گشته‌اند؛ که به صورت دوپیک دوشاخه هستند؛ بنابراین وجود

عکس‌برداری با میکروسکوپ الکترونی (SEM) و طیف‌سنجی انرژی پراکنده پرتو X (EDX) با استفاده از عکس‌برداری سطح نمونه‌های فلزی و مطالعه‌های SEM و طیف‌سنجی پرتو X و تصویرهای EDX، می‌توان سطح نمونه‌ها را به طور کامل مورد بررسی قرار داد. از آنالیز EDX می‌توان اطلاعاتی در مورد ترکیب سطح نمونه و درصد میزان عنصرهای گوناگون در سطح نمونه‌های فولاد (ST-37) برش داده شده، در غیاب بازدارنده و حضور بازدارنده خوردگی به دست آورد.

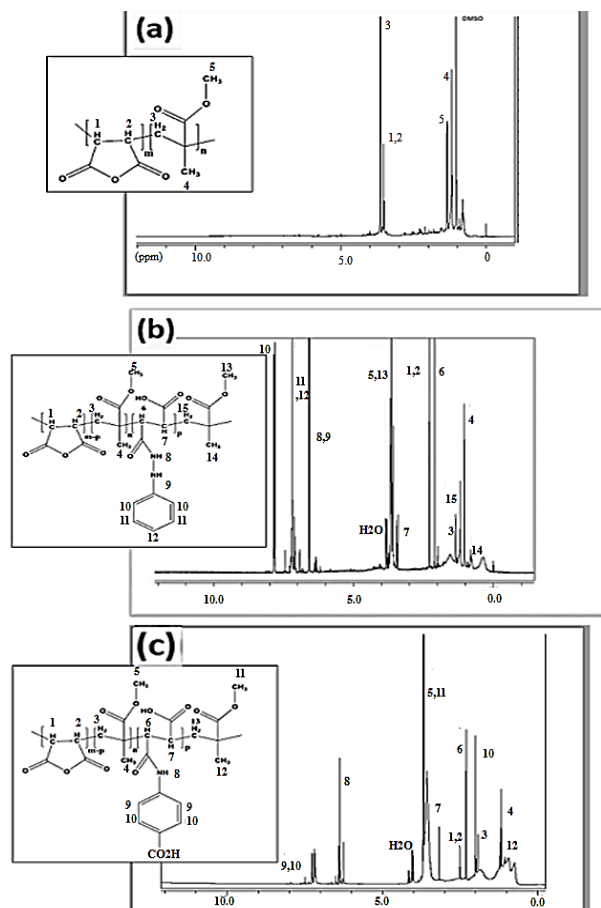
نتیجه‌ها و بحث

بررسی و شناسایی به وسیله آزمون FT-IR

با استفاده از FT-IR شناسایی کیفی کوپلیمرهای تهیه شده انجام شد. همان‌گونه که در شکل ۱ دیده می‌شود باندهای جذبی مهمی مربوط به کوپلیمر (متیل متاکریلات و مالئیک انیدرید) می‌باشد، که دو پیک در ناحیه 1786 cm^{-1} و 1859 cm^{-1} مربوط به C=O کششی انیدرید می‌باشد. همچنین پیک در ناحیه 1731 cm^{-1} مربوط به C=O کششی استر در واحدهای متیل متاکریلات موجود در کوپلیمر می‌باشد. پیک‌های ناحیه 1149 cm^{-1} و 1246 cm^{-1} مربوط به C-O کششی استر می‌باشد. پیک در ناحیه 942 cm^{-1} مربوط به حلقه‌ی مالئیک انیدرید است؛ بنابراین، کوپلیمر شدن MMA و MAH به خوبی انجام شده است. در ادامه پیک دیده شده در ناحیه 3318 cm^{-1} و 3450 cm^{-1} به ترتیب مربوط به O-H کششی و N-H کششی موجود در کوپلیمر (MMA-MA) دارای فنیل هیدرازین می‌باشد. پیک در ناحیه 1800 cm^{-1} مربوط به C=O کششی انیدرید و پیک قوی C=O در ناحیه 1724 cm^{-1} مربوط به گروه استر است. پیک در ناحیه 1603 cm^{-1} مربوط به N-H خمشی کوپلیمر می‌باشد. پیک‌هایی در نواحی (1119 cm^{-1} الی 1242 cm^{-1}) مربوط به C-O کششی استر است. پیک در ناحیه 983 cm^{-1} مربوط به حلقه‌ی مالئیک انیدرید و پیک ناحیه 753 cm^{-1} مربوط به حلقه‌ی آروماتیک موجود در کوپلیمر است؛ که وجود این پیک‌ها در طیف، سنتز (MMA-MA) شامل فنیل هیدرازین را به اثبات می‌رساند. پیک در ناحیه 3383 cm^{-1} و 3480 cm^{-1} به ترتیب مربوط به O-H کششی و N-H کششی موجود در (MMA-MA) حاوی ۴-آمینوبنزوئیک اسید می‌باشد. پیک در ناحیه 1800 cm^{-1} مربوط به C=O کششی انیدرید و پیک قوی C=O در ناحیه 1732 cm^{-1} مربوط به گروه استر می‌باشد. پیک در ناحیه 877 cm^{-1} مربوط به حلقه‌ی آروماتیک موجود در کوپلیمر است؛ بنابراین کوپلیمر مورد نظر با موفقیت سنتز شده است.

PMMA در حدود ۰/۸٪ در دمای حدود ۴۰۰°C می‌باشد که نشان‌دهنده تجزیه شدن کامل آن است. Tg دیده شده برای PMMA با توجه به نمودار DSC برابر با ۱۰۴°C می‌باشد که این مقدار برای برخی مصارف PMMA به نسبت پایین است و بهبود آن می‌تواند بسیار مؤثر باشد

با توجه به نمودارهای TGA و DTG، همچنین DSC مربوط به (MMA-MA)، می‌توان تخریب گرمایی آن را مورد بررسی قرارداد. همان‌طور که دیده می‌شود تخریب گرمایی در دو مرحله صورت گرفته است. مرحله اول در ناحیه‌ی ۱۱۰ الی ۱۲۵°C است که نشان‌دهنده‌ی از دست دادن حلال، رطوبت، الیگومرها و... می‌باشد. تخریب ثانویه در دمای ۳۰۸ الی ۳۳۵°C (مربوط به شروع تخریب زنجیره‌های پلیمری می‌باشد؛ در دمای ۴۱۵ الی ۴۳۰°C) کل مجموعه تخریب‌شده و تخریب پایان می‌یابد. T₁₀ و T₅₀ و T₉₀ برای این کوپلیمر به ترتیب ۱۶۵°C و ۳۵۱°C و ۴۰۶°C می‌باشد؛ و بیشترین درصد تخریب نیز در دمای ۲۵۷°C است که مونومرها به اجزای سازنده‌ی خود تبدیل شده‌اند. بازده زغالی شدن برای این کوپلیمر حدود ۴ درصد در دمای ۴۳۶°C می‌باشد. در ادامه با توجه به نمودار DSC، دمای انتقال شیشه‌ای آن، (Tg) ۱۳۴°C می‌باشد که افزایش آن نسبت به PMMA خالص به دلیل وجود مونومر مالئیک انیدرید بوده است که تحرک زنجیره‌های پلیمر را کاهش داده است. با توجه به نتیجه‌های به‌دست‌آمده از آنالیزهای گرمایی P(MMA-MA) /PhH و نمودارهای TGA و DTG کوپلیمر موردنظر، و همچنین نمودار DSC در شکل، می‌توان تخریب گرمایی آن را مورد بررسی قرارداد. همان‌گونه که دیده می‌شود تخریب گرمایی در دو مرحله شکل گرفته است. تخریب اول در ناحیه‌ی ۱۱۵ - ۱۴۰°C بوده است که شامل از دست دادن حلال، رطوبت، الیگومرها و... می‌باشد. تخریب ثانویه در دمای ۳۰۰ - ۳۵۰°C (مربوط به شروع تخریب زنجیره‌های پلیمری می‌باشد؛ و در دمای ۴۲۰ - ۴۵۰°C) کل مجموعه تخریب‌شده است و در دمای ۴۹۰°C تخریب پایان می‌یابد. T₁₀ و T₅₀ و T₉₀ برای این کوپلیمر به ترتیب ۱۵۵°C و ۳۶۶°C و ۴۴۰°C می‌باشد؛ و بیش‌ترین درصد تخریب نیز در دمای ۳۷۷°C می‌باشد که در اینجا مونومرها تجزیه می‌شوند. بازده زغالی شدن برای این کوپلیمر حدود ۸/۵٪ در دمای ۴۵۵°C می‌باشد. با توجه به مقدارهای به‌دست‌آمده می‌توان بهبود پایداری گرمایی آن را نسبت به (MMA-MA) گزارش کرد. دمای انتقال شیشه‌ای آن حدود ۱۳۶°C می‌باشد که تغییر چندانی نسبت به (MMA-MA) نداشته است.

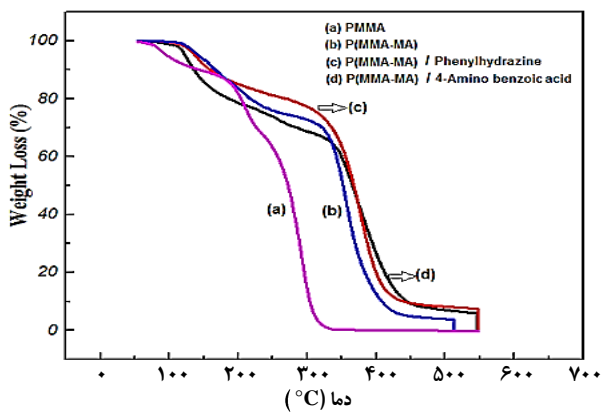


شکل ۲- طیف ¹H-NMR: (a) MMA-MA و (b) MA/PhH و (c) MMA-MA/ABA

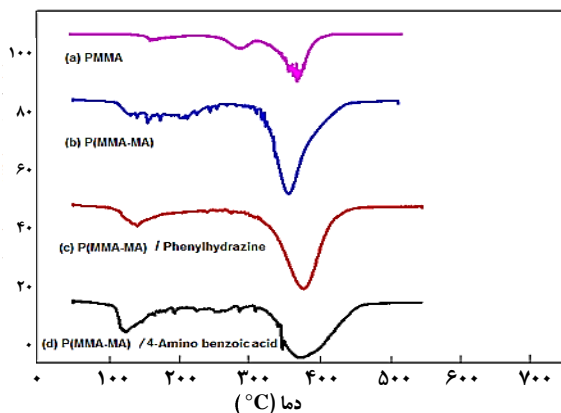
این پیک‌ها نشان‌دهنده‌ی واکنش نوکلئوفیل فنیل هیدرازین با حلقه‌ی مالئیک انیدرید و سنتز کوپلیمر (متیل متاکریلات - مالئیک انیدرید) دارای ۴-آمینوبنزوئیک اسید می‌باشد [۳۲-۳۴].

بررسی آنالیزهای گرمایی

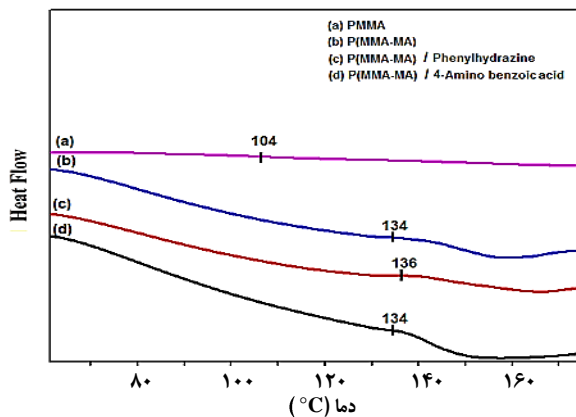
تجزیه گرمایی PMMA تهیه‌شده به روش رادیکالی در سه مرحله اتفاق می‌افتد. اولین مرحله در دمای ۷۰-۲۱۰°C صورت گرفته است؛ که به دلیل حذف رطوبت و حلال باقی‌مانده در پلیمر می‌باشد. دومین مرحله در ۲۳۰-۳۱۰°C شکل گرفته است که مربوط به اولین تخریب پلیمر می‌باشد که در آن زنجیره‌های انتهایی و اتصالات سرپه‌سر پلیمر غیراشباع درگیر می‌باشند؛ سومین کاهش وزن در ۳۱۰-۵۰۰°C رخ داده که مربوط به جدا شدن تصادفی زنجیره‌های پلیمری می‌باشد. دمای کاهش وزن ۱۰٪، ۵۰٪ و بیشینه مقدار کاهش وزن کل (T₁₀، T₅₀ و T_{max}) برای PMMA به ترتیب ۲۲۱°C، ۳۵۱°C و ۳۷۴°C می‌باشند. بازده زغالی شدن برای



شکل ۳- نمودار TGA پلی (متیل متاکریلات) و کوپلیمرهای مربوط به آن



شکل ۴- نمودار DTG پلی (متیل متاکریلات) و کوپلیمرهای مربوط به آن



شکل ۵- نمودار DSC پلی (متیل متاکریلات) و کوپلیمرهای مربوط به آن

متیل متاکریلات سازگار است؛ همچنین با روش تیتراسیون می توان میزان حلقه‌های مالئیک انیدرید که توسط دو نوکلئوفیل فنیل هیدرازین و ۴-آمینوبنزوئیک اسید گسسته شده‌اند را محاسبه و بررسی نمود. با توجه به داده‌ها، زمان سنتز، تأثیر چشمگیری در مقدار میانگین مالئیک انیدرید وارد شده در کل زنجیره پلیمر داشته است؛ و برعکس

با توجه به نمودارهای DSC، TGA و DTG مربوط به کوپلیمر P(MMA-MA)/ABA، می توان تخریب گرمایی آن را مورد بررسی قرار داد. همان گونه که دیده می شود تخریب گرمایی مانند کوپلیمر پیشین در دو مرحله صورت گرفته است. تخریب اول در ناحیه $110 - 120$ °C می باشد که شامل از دست دادن حلال، رطوبت، الیگومرها و... است. تخریب ثانویه که در دمای 310 تا 345 °C (مربوط به آغاز تخریب زنجیره‌های پلیمری است؛ در دمای 430 الی 465 °C) کل مجموعه تخریب شده و در دمای 495 °C تخریب پایان می یابد. T_{10} و T_{50} و T_{90} برای این کوپلیمر به ترتیب 133 ، 392 و 445 °C می باشد؛ و بیشترین درصد تخریب نیز در دمای $374/5$ °C می باشد. بازده زغالی شدن برای این کوپلیمر حدود 7% در دمای 458 °C می باشد. همچنین دمای انتقال شیشه‌ای کوپلیمر مورد نظر بر اساس نمودار DSC حدود 134 °C می باشد.

ممانعت فضایی به وجود آمده میان زنجیره‌ها به خاطر حضور گروه ۴-آمینوبنزوئیک اسید و فنیل هیدرازین باعث کاهش چرخش زنجیره‌ها حول محور خود می شود که این باعث افزایش T_g می شود. ولی از طرفی ممانعت فضایی به وجود آمده میان زنجیره‌های پلیمر باعث افزایش فاصله و فضای آزاد میان آن‌ها می شود که این دمای انتقال شیشه‌ای را کاهش می دهد. با توجه به این که T_g تغییر چندانی نداشته است می توان نتیجه گرفت که این دو اثر یکدیگر را خنثی کرده اند؛ ولی همان گونه که از مقدارها مشخص است پایداری گرمایی این کوپلیمر نسبت به کوپلیمر (MMA-MA) افزایش یافته است [۱۰].

با بررسی آزمون‌های TGA و DTG و همچنین DSC پلی (متیل متاکریلات) و کوپلیمرهای مربوط به آن می توان دریافت که پایداری گرمایی کوپلیمر (MMA-MA) نسبت به PMMA بهبود یافته است. همچنین دمای انتقال شیشه‌ای آن نیز نسبت به PMMA حدود 30 °C افزایش یافته است؛ که حضور حلقه‌ی سخت مالئیک انیدرید افزوده شده در زنجیره اصلی پلیمری را ثابت می کند [۹، ۱۲]. در ادامه پایداری گرمایی P(MMA-MA) / PhH و همچنین P(MMA-MA)/ABA در مقایسه با P(MMA-MA) نیز افزایش یافته است؛ که وجود گروه‌های قطبی مانند حلقه‌ی آروماتیک و پیوندهای هیدروژنی N-H و O-H اثبات می کند.

محاسبه و بررسی میزان محتوای مالئیک انیدرید در کوپلیمرهای تهیه شده

میزان MAH محاسبه شده پلیمرهای تهیه شده در جدول ۲ آورده شده است. از محاسبات انجام شده می توان دریافت مونومر مالئیک انیدرید به طور قابل توجهی در زنجیره پلیمری وارد شده و با

جدول ۱- بررسی آنالیزهای گرمایی پلی (متیل متاکریلات) و کوپلیمرهای مربوط به آن

بازده زغالی شدن %	T _g (°C)	T _{max} (°C)	T ₉₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	T ₁₀ (°C)	بررسی پایداری گرمایی
۸/۰ درصد در دمای ۴۰۰ °C	۱۰۴	۳۷۴	۳۹۰	۳۵۱	۲۲۱	PMMA
۴ درصد در دمای ۴۳۶ °C	۱۳۴	۳۵۷	۴۰۶	۳۵۱	۱۶۵	P(MMA-MA)
۵/۸ درصد در دمای ۴۵۵ °C	۱۳۶	۳۷۷	۴۴۰	۳۶۶	۱۵۵	P(MMA-MA) /Phenyl hydrazine
۷ درصد در دمای ۴۵۸ °C	۱۳۴	۳۷۴/۵	۴۴۵	۳۹۲	۱۳۲	P(MMA-MA) /4-Amino benzoic acid

جدول ۲- بررسی نتیجه‌های تیتراسیون کوپلیمرهای تهیه شده

بازده	درصد وزنی محاسبه شده	درصد وزنی مورد انتظار MAH	میزان سود مصرف شده	زمان سنتز P(MMA50-MA50)
۴۰ درصد	۰/۰۶	۰/۱۵	۸ میلی لیتر	۶ ساعت
۸۶ درصد	۰/۱۳	۰/۱۵	۱۸ میلی لیتر	۱۲ ساعت
۷۴ درصد	۰/۱۱	۰/۱۵	۱۴/۵ میلی لیتر	۲۴ ساعت

جدول ۳- بررسی نتیجه‌های تیتراسیون کوپلیمرهای تهیه شده

بازده	درصد وزنی محاسبه شده	درصد وزنی مورد انتظار PhH	میزان سود مصرف شده	زمان سنتز P(MMA50-MA50)/PhH
۲۵ درصد	۰/۰۲۵	۰/۱	۵ میلی لیتر	۴ ساعت
۲۰ درصد	۰/۰۲۰	۰/۱	۴ میلی لیتر	۸ ساعت
۲۰ درصد	۰/۰۲۰	۰/۱	۴ میلی لیتر	۱۲ ساعت

جدول ۴- بررسی نتیجه‌های تیتراسیون کوپلیمرهای تهیه شده

بازده	درصد وزنی محاسبه شده	درصد وزنی مورد انتظار ABA	میزان سود مصرف شده	زمان سنتز P(MMA50-MA50) / ABA
۳۴ درصد	۰/۰۳۴	۰/۱	۱۳/۵ میلی لیتر	۴ ساعت
۳۲ درصد	۰/۰۳۲	۰/۱	۱۲/۹ میلی لیتر	۸ ساعت
۳۴ درصد	۰/۰۳۴	۰/۱	۱۳/۵ میلی لیتر	۱۲ ساعت

*۱۰۰ درصد وزنی مورد انتظار / درصد وزنی محاسبه شده = بازده

در جدول‌های ۵ تا ۸، β_a و β_c به ترتیب شیب شاخه‌های آندی و کاتدی، E_{corr} پتانسیل خوردگی، i_{corr} دانسیته جریان خوردگی، R_p مقاومت پلاریزاسیون و $\%IE$ بازده بازدارندگی است که از رابطه زیر به دست می‌آید.

$$\%IE = 100 \times \theta \quad (1)$$

که در این معادله θ درجه‌ی پوشاندگی بوده که توسط رابطه زیر محاسبه می‌شود.

$$\theta = (i_{corr}^0 - i_{corr}) / i_{corr}^0 \quad (2)$$

در این معادله i_{corr}^0 دانسیته جریان خوردگی بدون بازدارنده و i_{corr} دانسیته جریان خوردگی دارای بازدارنده می‌باشد. دیده می‌شود که با افزایش غلظت بازدارنده راندمان بازدارندگی و مقاومت نسبت به خوردگی افزایش می‌یابد؛ که این به معنی ایجاد پوششی از بازدارنده بر روی سطح فلز و جلوگیری از تماس مستقیم الکترولیت با سطح مشترک

زمان بیشتر، تأثیری در افزایش واکنش نوکلئوفیل‌ها با حلقه‌ی مالئیک انیدرید نداشته است و واکنش در ۴ ساعت کامل شده است. نتیجه‌های تیتراسیون و تعیین میزان مالئیک انیدرید، فنیل هیدرازین و ۴-آمینو بنزوئیک اسید با نتیجه‌های به دست آمده از آزمون گرانروی سنجی مطابقت دارند. پس از بررسی نتیجه‌های تیتراسیون زمان سنتز کوپلیمر (MMA-MA) / PhH در ۱۲ ساعت و زمان سنتز (MMA-MA) / ABA و (MMA-MA) / ABA در ۴ ساعت به عنوان زمان بهینه ثبت شد.

بررسی آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک

پلاریزاسیون آندی، پتانسیودینامیک یک نمونه‌ی فلزی را توسط رابطه‌های جریان - پتانسیل توصیف می‌کند. پتانسیل نمونه به آهستگی به سمت مقادیر مثبت‌تر پوشش می‌کند و از این رو به‌عنوان آند عمل کرده و خورده شده و یا پوشش اکسیدی تشکیل می‌دهد. نمودار کامل جریان - پتانسیل یک نمونه می‌تواند در ساعاتی کم و در برخی موارد در اندک زمانی اندازه‌گیری شود.

جدول ۵ - نتیجه‌های به دست آمده از آزمون پلاریزاسیون نمونه بدون بازدارنده

Samples	$\beta_a(v.dec^{-1})$	$\beta_c(v.dec^{-1})$	$E_{corr} SCE(V)$	$R_p(ohm.cm^2)$	$i_{corr}(\mu A/cm^2)$	CR(mmy)
Ref	۰/۰۵۹	۰/۱۰۴	-۰/۴۶	۷۳/۳۳۵	۳۶/۵۶	۲/۵۳۰

جدول ۶ - نتیجه‌های به دست آمده از آزمون پلاریزاسیون نمونه‌های کوپلیمر (MMA-MA)

Samples	$\beta_a(v.dec^{-1})$	$-\beta_c(v.dec^{-1})$	$E_{corr} SCE(V)$	$R_p(Kohm.cm^2)$	$i_{corr}(\mu A/cm^2)$	%IE	CR(mmy)
۵۰ a ppm	۰/۰۶۲	۰/۱۰۱	۰/۴۴	۰/۷۴	۲۲/۵۸	۳۸/۲۳	۰/۲۵۶
۱۰۰ a ppm	۰/۰۶۴	۰/۱۳۲	۰/۴۵	۱/۵۴	۱۲/۱۳	۶۶/۸۲	۰/۱۳۸
۲۰۰ a ppm	۰/۱۲۲	۰/۱۷۲	۰/۴۷	۳/۲۴	۹/۵۷	۷۳/۸۲	۰/۱۰۹

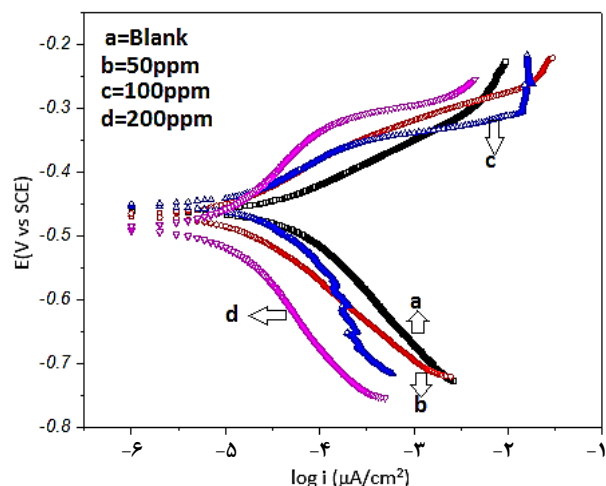
جدول ۷ - نتیجه‌های به دست آمده از آزمون پلاریزاسیون نمونه‌های کوپلیمر (MMA-MA) / PhH

Samples	$\beta_a(v.dec^{-1})$	$-\beta_c(v.dec^{-1})$	$E_{corr} SCE(V)$	$R_p(Kohm.cm^2)$	$i_{corr}(\mu A/cm^2)$	%IE	CR(mmy)
۵۰ b ppm	۰/۰۷۹	۰/۱۱۵	-۰/۴۷	۱/۳۴	۱۵/۱۴	۵۸/۵۹	۰/۱۷۲
۱۰۰ b ppm	۰/۰۷۵	۰/۰۸۵	-۰/۴۵	۲/۲۲	۷/۷۹	۷۸/۶۹	۰/۰۸۸
۲۰۰ b ppm	۰/۱۴۸	۰/۱۷۵	-۰/۴۹	۵/۵۱	۶/۳۲	۸۲/۷۱	۰/۰۷۲

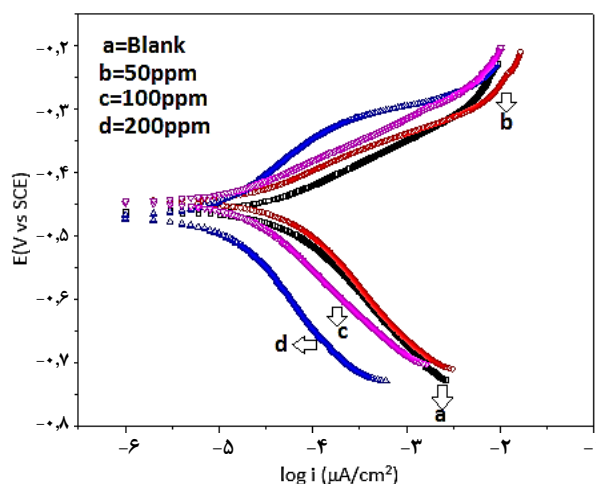
جدول ۸ - نتیجه‌های به دست آمده از آزمون پلاریزاسیون نمونه‌های کوپلیمر (MMA-MA) / ABA

Samples	$\beta_a(v.dec^{-1})$	$-\beta_c(v.dec^{-1})$	$E_{corr} SCE(V)$	$R_p(Kohm.cm^2)$	$i_{corr}(\mu A/cm^2)$	%IE	CR(mmy)
۵۰ c ppm	۰/۰۶۹	۰/۰۹۵	-۰/۴۶	۱/۱۵	۱۵/۰۴	۵۸/۸۶	۰/۱۷۱
۱۰۰ c ppm	۰/۰۸۰	۰/۱۲۸	-۰/۴۵	۱/۴۷	۱۴/۵۴	۶۰/۲۳	۰/۱۶۵
۲۰۰ c ppm	۰/۰۹۱	۰/۱۱۷	-۰/۴۷	۸/۲۶	۲/۶۹	۹۲/۶۴	۰/۰۳۰

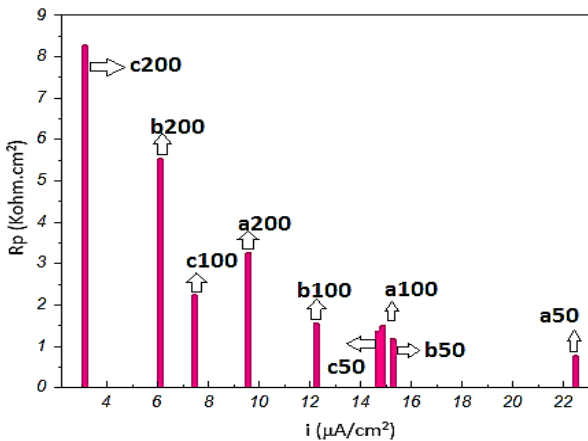
$\beta_a(v.dec^{-1})$: شیب آندی - $\beta_c(v.dec^{-1})$: شیب کاتدی - $E_{corr} SCE(V)$: پتانسیل خوردگی - $R_p(Kohm.cm^2)$: مقاومت خوردگی - $i_{corr}(\mu A/cm^2)$: جریان خوردگی - %IE: بازدهی بازدارنده نسبت به خوردگی - CR(mmy): سرعت خوردگی



شکل ۷ - نمودار پلاریزاسیون نمونه‌های کوپلیمر (MMA-MA) / PhH



شکل ۶ - نمودار پلاریزاسیون نمونه‌های کوپلیمر (MMA-MA)



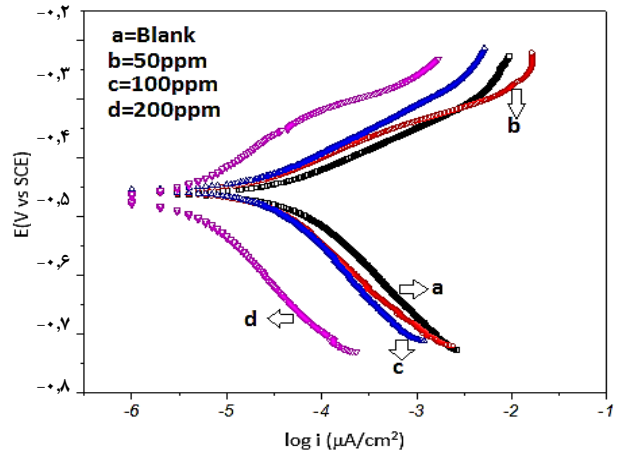
شکل ۹- مقایسه بین مقدارهای مقاومت پلاریزاسیون به دست آمده از نمونه‌ها

$(MMA-MA) < (MMA-MA)/PhH < (MMA-MA)/ABA$ می‌باشد [۳۶،۳۷].

بررسی سطح نمونه‌های فولاد کم کربن (St-37)

تجزیه و تحلیل سطح نمونه‌ها با استفاده از آزمون‌های EDX و FE-SEM

سطح نمونه‌ها به وسیله‌ی آزمون‌های FE-SEM و همچنین آزمون EDX مورد بررسی قرار گرفته است و میزان خسارات خوردگی نمونه‌ها و بازدهی بازدارنده‌ها به صورت کیفی تعیین شد. در شکل ۱۰ نمونه فلزی موجود در محلول بدون بازدارنده دارای خوردگی زیادی شده است؛ در ادامه با توجه به طیف EDX مطابق شکل ۱۲ در سطح فولاد بدون بازدارنده تنها عناصر آهن و کربن در سطح فلز وجود دارد. در شکل‌های ۱۱ و ۲ تصویر FE-SEM و طیف EDX نشان داده شده است که میزان خسارات خوردگی کاهش یافته است و سطح فلز یکنواخت‌تر شده است. همچنین در سطح فلز به جز عنصرهای آهن و کربن عنصر اکسیژن دیده شده است که نشان دهنده‌ی تشکیل فیلم محافظ بر سطح فلز می‌باشد و به تقریب فلز را از حمله‌ی عامل‌های خوردنده محافظت کرده است. در تصویر FE-SEM نمونه‌ی فولاد و طیف EDX نمونه‌های فولاد در محلول‌های حاوی بازدارنده $(MMA-MA)/PhH$ (کوپلیمر b) و $(MMA-MA)/ABA$ (کوپلیمر c) دیده شده است که به میزان مطلوبی خسارات خوردگی کاهش یافته است و سطح فلز صاف‌تر است. همچنین سطح نمونه‌ها افزون بر عنصرهای آهن، کربن و اکسیژن دارای هترواتم نیتروژن بوده است و میزان عنصرهای قطبی افزایش یافته است؛ (طول پیک عنصر آهن کاهش و طول پیک عناصر اکسیژن و نیتروژن افزایش یافته است) که این نشان دهنده‌ی تشکیل پوشش محافظ بر روی سطح فلز به صورت فیزیکی و شیمیایی است؛ و سطح فلز با این فیلم محافظت شده و درصد خوردگی کاهش یافته است.



شکل ۸- نمودار پلاریزاسیون نمونه‌های کوپلیمر $P(MMA-MA)/ABA$

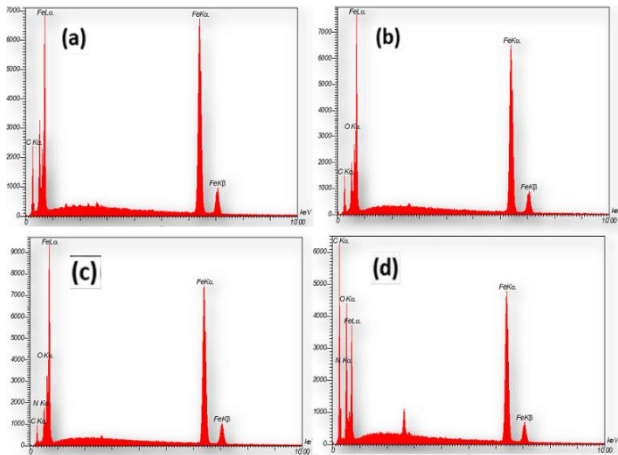
الکترولیت/ فلز است. نتیجه‌ها نشان داده است که نمونه‌ی ۲۰۰c دارای بازدهی ۹۲/۶۴٪ و ۸۲/۷۱٪ می‌باشند، که بازدارندگی چشمگیری می‌باشد. مطابق با شکل‌های بالا و همچنین مقدارهای گزارش شده در جداول بالا، تغییرات در شاخه‌های آندی و کاتدی چشمگیر است و بنابراین بازدارندگی این سیستم را می‌توان به صورت ترکیبی (Mix) در نظر گرفت اما با افزایش غلظت بازدارنده‌ها (۲۰۰ppm) و رفتن پتانسیل خوردگی نمونه‌ها به سمت شاخه کاتدی می‌توان بازدارندگی کاتدی را در این نمونه‌ها به عنوان مکانیزم بازدارندگی غالب در نظر گرفت. به طور کلی جریان خوردگی می‌تواند معیاری از سرعت خوردگی فلزات باشد. برای محاسبه سرعت خوردگی از معادله زیر استفاده می‌شود:

$$CR = 0.0032 \times i_{corr} \times (M.W) / n \times d \quad (3)$$

که در این معادله به ترتیب، CR: سرعت خوردگی (mm/y)، i_{corr} : دانسیته جریان خوردگی ($\mu A/cm^2$)، M.W: جرم مولکولی ماده خورده شده (gr/mole)، n: تعداد بار منتقل شده در حین فرآیند خوردگی d: دانسیته فلز خورده شده (gr/cm^3) می‌باشد. نتیجه‌ها بیانگر آن است که سرعت خوردگی نمونه‌های ۲۰۰c و ۲۰۰b به ترتیب دارای کمترین سرعت خوردگی هستند. یکی دیگر از پارامترهای قابل استخراج از نمودارهای تافل مقاومت پلاریزاسیون است. R_p (مقاومت پلاریزاسیون) از رابطه زیر به دست می‌آید.

$$R_p = \beta_a \beta_c / 2.3031 I_{corr} (\beta_a + \beta_c) \quad (4)$$

این مقدار بیانگر مقاومت سامانه در برابر خوردگی می‌باشد. در شکل ۹ نمودار زیر مقایسه‌ی مقاومت پلاریزاسیون نمونه‌ها را نشان می‌دهد؛ که در آن بیشینه مقاومت، نسبت به خوردگی به ترتیب به صورت



شکل ۱۲- طیف EDX نمونه ی بدون بازدارنده (a).
نمونه حاوی بازدارنده کوپلیمر (b) MMA-MA
و نمونه حاوی بازدارنده کوپلیمر (c) MMA-MA/PhH
و نمونه حاوی بازدارنده کوپلیمر (d) MMA-MA/ABA

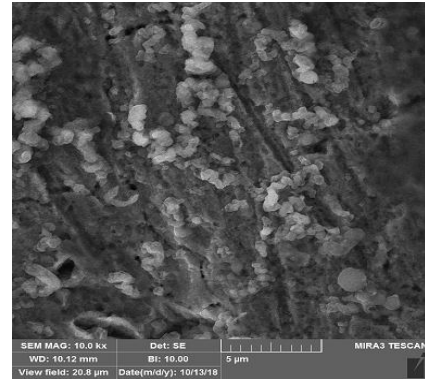
نیترژن و اکسیژن است. همچنین می توان دریافت نوکلئوفیل دارای دو سر قطبی، نوکلئوفیل مطلوب تری می باشد زیرا پلیمر از دو طرف قطبی شده است و راحت تر به سطح فلز نزدیک شده است و عمل فیلم سازی به صورت فیزیکی و شیمیایی را انجام می دهد. در نتیجه نوکلئوفیل دو سر قطبی ۴-آمینوبنزوئیک اسید نوکلئوفیل مطلوب تری از فنیل هیدرازین می باشد.

نتیجه گیری

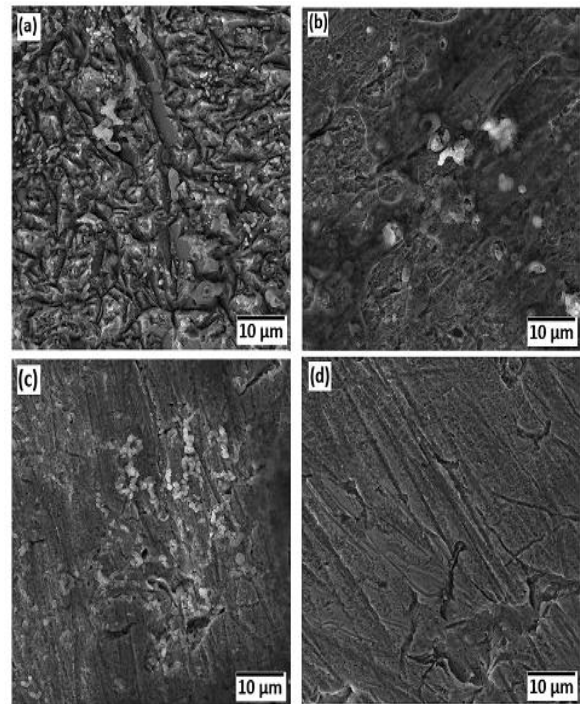
پایداری گرمایی کوپلیمرهای سنتز شده به وسیله آنالیز گرمایی TGA، DTG و DSC نشان داد، که مقاومت گرمایی P(MMA-MA)/PhH و P(MMA-MA)/ABA نسبت به (MMA-MA) افزایش یافته است؛ همچنین نتیجه ها نشان داده است که Tg کوپلیمرهای سنتز شده نسبت به PMMA حدود 30°C افزایش یافته است.

با توجه به نتیجه های مربوط به اثر ویسکوزیته و ساختار پلیمرها و محتوی مونومر مالئیک انیدرید و دو نوکلئوفیل فنیل هیدرازین و ۴-آمینوبنزوئیک اسید بر میزان مقاومت و پایداری آن ها نسبت به حرارت می توان دریافت که هرچه گروه های قطبی در ساختار پلیمر بیشتر شود مقاومت و پایداری گرمایی آن نیز بیشتر خواهد شد و ویسکوزیته و طول زنجیر اثر چشمگیری بر روی پایداری پلیمر نسبت به حرارت نداشته است.

با توجه به نتیجه های مربوط به آزمون پلاریزاسیون و تجزیه و تحلیل سطح نمونه های فولاد کم کربنه با استفاده از آزمون های FE-SEM و EDX می توان دریافت افزایش گروه های قطبی بر ساختار پلیمر، بازدارندگی خوردگی آن ها را افزایش داده است؛ به طوری که پلیمرها دارای راندمانی به ترتیب $(a < b < c)$ می باشند؛ که به دلیل حضور گروه های قطبی مانند حلقه ی آروماتیک و پیوندهای قطبی و عناصر هترواتم مانند



شکل ۱۰- تصویر FE-SEM سطح نمونه فلز و نمایش فیلم سازی کوپلیمر بر روی سطح آن



شکل ۱۱- تصویر FE-SEM نمونه ی بدون بازدارنده (a).
نمونه حاوی بازدارنده کوپلیمر (b) MMA-MA
و نمونه حاوی بازدارنده کوپلیمر (c) MMA-MA/PhH
و نمونه حاوی بازدارنده کوپلیمر (d) MMA-MA/ABA

با توجه به نتیجه های مربوط به آزمون پلاریزاسیون و تجزیه و تحلیل سطح نمونه های فولاد کم کربنه با استفاده از آزمون های FE-SEM و EDX می توان دریافت افزایش گروه های قطبی بر ساختار پلیمر، بازدهی بازدارندگی خوردگی آن ها را افزایش داده است؛ به طوری که پلیمرها دارای راندمانی به ترتیب $(a < b < c)$ می باشند؛ که به دلیل حضور گروه های قطبی مانند حلقه ی آروماتیک و پیوندهای قطبی و عناصر هترواتم مانند

پتانسیل خوردگی نمونه‌ها به سمت شاخه کاتدی می‌توان بازدارندگی کاتدی را در این نمونه‌ها به‌عنوان مکانیسم بازدارندگی غالب در نظر گرفت.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۱۲/۱۹؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۲/۱۳

به‌طوری‌که سرعت خوردگی کوپلیمرها به ترتیب به صورت $(P(MMA-MA)/ABA < P(MMA-MA)/PhH < (MMA-MA))$ می‌باشند.

در پایان ثابت شد کوپلیمرها، بازدارنده‌های خوردگی، از نوع ترکیبی هستند اما با افزایش غلظت بازدارنده‌ها (۲۰۰ ppm) و رفتن

منابع

- [۱] پورستار مرجانی، احمد، محمودیان، مهدی، نوزاد، احسان، محمدی، هانیه، اصلاح گرافن اکسید به روش پلیمریزاسیون درجا و استفاده از آن به عنوان نانو کامپوزیت پلی متیل متاکریلات، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۴) ۳۸: ۵۲ تا ۴۳ (۱۳۹۸).
- [2] Ali U., Karim K. J. B. A., Buang N. A., A Review of the Properties and Applications of Poly (Methyl Methacrylate)(PMMA), *Polym. Rev.*, **55**: 678-705 (2015)..
- [3] Atabaki F., Abdolmaleki A., Barati A., Free Radical Copolymerization of Methyl Methacrylate and N-2-Methyl-4-Nitro-Phenylmaleimide: Improvement in the T_g of PMMA, *Colloid. Polym. Sci.*, **294**: 455-462 (2016)..
- [4] Tagaya A., Lou L., Ide Y., Koike Y., Okamoto Y., Improvement of the Physical Properties of Poly (Methyl Methacrylate) by Copolymerization with N-Pentafluorophenyl Maleimide; Zero-Orientalional and Photoelastic Birefringence Polymers with High Glass Transition Temperatures, *Sci. China. Chem.*, **55**: 850-853 (2012)..
- [5] Babazadeh M., Synthesis, Characterization, and Thermal Behavior Study of Methyl Methacrylate Polymers Containing 4-Carbazole Substitutes, *Journal of applied Polymer Science*, **102**: 4989-4995 (2006)..
- [6] Sakurabayashi Y., Masaki T., Iwao T., Yumoto M., Surface Hardness Improvement of PMMA by Low-Energy Ion Irradiation and Electron Irradiation, *Electr. Commun. Jpn.*, **94**: 19-26 (2011)..
- [7] Jin W., Hao Q., Peng X., Chu P. K., Enhanced Corrosion Resistance and Biocompatibility of PMMA-Coated ZK60 Magnesium Alloy, *Mater. Lett.*, **173**: 178-181 (2016)..
- [8] Lou L., Koike Y., Okamoto Y., A Novel Copolymer of Methyl Methacrylate with Npentafluorophenyl Maleimide: High Glass Transition Temperature and Highly Transparent Polymer, *Polym*, **52**: 3560-3564 (2011)..
- [9] Chopra D., Kontopoulou M., Vlassopoulos D., Hatzikiriakos S. G., Effect of Maleic Anhydride Content on the Rheology and Phase Behavior of Poly (Styrene-Co-Maleic Anhydride)/Poly (Methyl Methacrylate) Blends, *Rheologica Acta*, **41**: 10-24 (2002).
- [10] Atabaki F., Shokrolahi A., Pahnavar Z., Methyl Methacrylate Based Copolymers and Terpolymers: Preparation, Identification, and Plasticizing Capability for a Poly (Methyl Methacrylate) Used in Aviation, *J. Appl. Polym. Sci.*, **135**: 4660 (2018).

- [11] Murillo E. A. López B. L., [Effect of the Maleic Anhydride Content on the Structural, Thermal, Rheological and Film Properties of the N-Butyl Methacrylate–Maleic Anhydride Copolymers](#), *Prog. Org. Coat.*, **78**: 96-102 (2015)..
- [12] Nasirtabrizi M. H, Ziaei Z. M., Jadid A. P., Fatin L. Z., [Synthesis and Chemical Modification of Maleic Anhydride Copolymers with Phthalimide Groups](#), *Int. J. Ind. Chem.*, **4**: 11 (2013).
- [13] Zhou J., Wang L., Wang C., Chen T., Yu H. Yang Q., [Synthesis and Self-Assembly of Amphiphilic Maleic Anhydride–Stearyl Methacrylate Copolymer](#), *Polym*, **46**: 11157-11164 (2005).
- [14] Syed J. A., Tang S., Lu H., Meng X., [Water-Soluble Polyaniline–Polyacrylic Acid Composites as Efficient Corrosion Inhibitors for 316SS](#), *Ind. Eng. Chem. Res.*, **54**: 2950-2959 (2015)..
- [15] Tiu B.D. B. Advincola R. C., [Polymeric Corrosion Inhibitors for the Oil and Gas Industry: Design Principles and Mechanism](#), *React. Func. Polym.*, **95**: 25-45 (2015)..
- [16] Kumar S., Vashisht H., Olasunkanmi L. O., Bahadur I., Verma H., Singh G., et al., [Experimental and Theoretical Studies on Inhibition of Mild Steel Corrosion by Some Synthesized Polyurethane Tri-Block Co-Polymers](#), *Sci. Rep.*, **6**: 30937 (2016).
- [17] Solomon M. M. Umoren S. A., [Performance Evaluation of Poly \(Methacrylic Acid\) as Corrosion Inhibitor in the Presence of Iodide Ions for Mild Steel in H₂SO₄ Solution](#), *J. Adhesion. Sci. Technol.*, **29**: 1060-1080 (2015).
- [18] Singh A., Lin Y.-h., Zhu C.-y., Wu Y.-p., Ebenso E. E., [Use of HPHT Autoclave to Determine Corrosion Inhibition Effect of Poly \(Methyl Methacrylate-Co-N-Vinyl-2-Pyrrolidone\) on Carbon Steels in 3.5% NaCl Solution Saturated with CO₂](#), *Chinese J. Polym. Sci.*, **33**: 339-348 (2015).
- [19] Vinutha M. Venkatesha T., [Review on Mechanistic Action of Inhibitors on Steel Corrosion in Acidic Media](#), *Portugaliae Electrochimica Acta*, **34**: 157-184 (2016).
- [20] Roy P., Karfa P., Adhikari U., Sukul D., [Corrosion Inhibition of Mild Steel in Acidic Medium by Polyacrylamide Grafted Guar Gum with Various Grafting Percentage: Effect of Intramolecular Synergism](#), *Corros. Sci.*, **88**: 246-253 (2014).
- [21] Umoren S. Solomon M., [Effect of Halide Ions on the Corrosion Inhibition Efficiency of Different Organic Species–A Review](#), *J. Ind. Eng. Chem.*, **21**: 81-100 (2015).
- [۲۲] عباسپور. سوگند، اشرفی. علی، صالحی. مهدی، سهیلی. راضیه، اثر مقدار میکروکپسول‌های اتیل سلولز بر مقاومت خوردگی پوشش خودترمیم شونده پایه پلی یورتان، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، **۳۵(۲): ۱۲۱-۱۳۰** (۱۳۹۵).
- [23] Goyal M., Kumar S., Bahadur I., Verma C., Ebenso E. E., [Organic Corrosion Inhibitors for Industrial Cleaning of Ferrous and Non-Ferrous Metals in Acidic Solutions: A Review](#), *J. Mol. Liq.* (2018).
- [24] Raja P. B., Ismail M., Ghoreishiamiri S., Mirza J., Ismail M. C., Kakooei S., et al., [Reviews on Corrosion Inhibitors: A Short View](#), *Chem. Eng. Commun.*, **203**: 1145-1156 (2016).
- [25] Boztuğ A. Basan S., [Modification and Characterization of Maleic Anhydride-Styrene-Methyl Methacrylate Terpolymer Using Various Alcohols](#), *Des. Monomers. polym*, **9**: 617-626 (2006).

- [26] Yousif E., Abdalla M., Ahmed A., Salimon J., Salih N., [Photochemical Stability and Photostabilizing Efficiency of Poly \(Methyl Methacrylate\) Based on 2-Thioacetic Acid-5-Phenyl-1, 3, 4-Oxadiazole Complexes](#), *Arab. J. Chem*, **9**: S595-S601 (2016).
- [27] Yousif E., Yusop R. M., Ahmed A., Salimon J., Salih N., [Photostabilizing Efficiency Of PVC Based On Epoxidized Oleic Acid](#), *Malaysian .J. Anal. Sci*, **19**: 213-221 (2015).
- [28] Yousif E., Salimon J., Salih N., [Mechanism of Photostabilization of Poly \(Methyl Methacrylate\) Films by 2-Thioacetic Acid Benzothiazol Complexes](#), *Arab. J. Chem*, **7**: 306-311 (2014).
- [29] Albuquerque M. C. C. d., Garcia O. P., Aquino K. A. d. S., Araujo P. L. B. d., Araujo E. S., [Stibnite Nanoparticles as a New Stabilizer for Poly \(Methyl Methacrylate\) Exposed to Gamma Irradiation](#), *Mate. Res*, **18**: 978-983 (2015).
- [30] Xiao L., Li Z., Dong J., Liu L., Shang L., Zhang X., et al., [Fabrication of Poly \(Methyl Methacrylate-Co-Maleic Anhydride\) Copolymers and Their Kinetic Analysis of the Thermal Degradation](#), *Colloid. Polym. Sci*, **293**: 2807-2813 (2015).
- [31] Becker D., Hage Jr E., Pessan L., [Synthesis and Characterization of Poly \(Methyl Methacrylate-Co-Maleic Anhydride\) Copolymers and Its Potential as a Compatibilizer for Amorphous Polyamide Blends](#), *J. appl. Polym. Sci*, **106**: 3248-3252 (2007).
- [32] Pauline S. A., Sahila S., Gopalakrishnan C., Nanjundan S., Rajendran N., [Synthesis, Characterization and Corrosion Protection Property of Terpolymers Derived from Poly \(MAn-co-MMA\) Containing Benzimidazole Derivative as Pendant Group](#), *Prog. Org. Coat*, **72**: 443-452 (2011).
- [33] Yue W.-W., Xiang T., Zhao W.-F., Sun S.-D., Zhao C.-S., [Preparation and Characterization of pH-Sensitive Polyethersulfone Membranes Blended with Poly \(Methyl Methacrylate-Co-Maleic Anhydride\) Copolymer](#), *Sep. Sci.Technol*, **48**: 1941-1953 (2013).
- [34] Kesim H., Rzaev Z. M., Dinçer S., Pişkin E., [Functional Bioengineering Copolymers. II. Synthesis and Characterization of Amphiphilic Poly \(N-Isopropyl Acrylamide-Co-Maleic Anhydride\) and Its Macrobranched Derivatives](#), *Polym*, **44**: 2897-2909 (2003).
- [35] Menczel J. D. Prime R. B., [Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications](#), *John Wiley & Sons*, 2009.
- [36] Nouri P. Attar M., [An Imidazole-Based Antifungal Drug as a Corrosion Inhibitor for Steel in Hydrochloric Acid](#), *Chem. Eng. Commun*, **203**: 505-515 (2016).
- [37] Zhang Z., Chen S., Li Y., Li S., Wang L., [A Study of the Inhibition of Iron Corrosion by Imidazole and Its Derivatives Self-Assembled Films](#), *Corros. Sci*, **51**: 291-300 (2009).