بیستمین کنگره ملی خوردگی
۳ تا ۵ اسفندماه ۱۴۰۰
بیستمین کنگره ملی خوردگی
انجمن خوردگی ایران
Iranian Corrosion Association
دانشگاه صنعت نفت

اثر نسبت گروه‌های عاملی ایزوسیانات به هیدروکسیل بر خواص ضدخوردگی پوشش پلی‌یورتانی در محلول اسیدی با استفاده از روش طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

الهه آبیل[۱]، رضا عارفی‌نیا[۱]*، علی خانی[۲]

[۱] دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی شیمی

[۲] معاونت بهره برداری برق منطقه‌ای خراسان رضوی

*E-mail: arefinia@um.ac.ir

چکیده

در این تحقیق پوشش ضدخوردگی دوجزئی از جنس پلی‌یورتان با استفاده از رزین آکریلیک پلی‌اُل و هاردنر ایزوسیانات با نسبت‌های مختلف NCO/OH ساخته شد. عملکرد ضدخوردگی این پوشش‌ها با استفاده از روش طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) با زمان در محیط اسید سولفوریک یک مولار بررسی شد. برای مقایسه کمی تأثیر نسبت NCO/OH بر عملکرد ضدخوردگی پوشش پلی‌یورتان از مدل‌های مدار معادل استفاده شد. نتایج نشان داد که با افزایش مقدار هاردنر، مقاومت به خوردگی پوشش ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌یابد و بهترین عملکرد ضدخوردگی مربوط به پوشش دارای نسبت NCO/OH برابر با ۱/۲ است.

واژه‌های کلیدی: پلی‌یورتان، پلی آکریلیک، ایزوسیانات، طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

۱ـ مقدمه

خوردگی فلزات به‌عنوان یک مشکل مهم، فرآیندی طبیعی با پیامدهای اقتصادی، زیست محیطی و فنی است زیرا منجر به کاهش و از بین رفتن منابع طبیعی می‌شود [۱]. یکی از مفیدترین راه‌ها برای محافظت از فلزات در برابر خوردگی و آلودگی جوی، استفاده از پوشش‌های آلی است [۲]. پوشش‌های آلی اعمال شده بر روی سطوح فلزی دارای خاصیت سدکنندگی خوبی هستند و با ایجاد یک مانع در برابر خوردگی از فلزات محافظت می‌کنند.

پوشش پلی‌یورتان در حال حاضر یکی از رایج‌ترین و پرکاربردترین مواد در جهان است و تحقیقات بسیاری در مورد انجام شده است [۳]. پوشش پلی‌یورتان دارای خصوصیات برجسته‌ای مانند مقاومت در برابر ضربه، مقاومت در برابر سایش، مقاومت شیمیایی، انعطاف پذیری در دمای پایین و مقاومت در برابر اشعه ماوراء بنفش می‌باشد [۴-۵] و به همین دلیل کاربردهای گسترده‌ای در صنایع مختلف مانند ساخت پوشش‌ها، لاستیک‌ها، الیاف و منسوجات دارد [۴].

پوشش‌های پلی‌یورتان از طریق واکنش بین گروه‌های هیدروکسیل رزین پلی‌اُل و گروه‌های ایزوسیانات هاردنر بعنوان عامل پخت ساخته می‌شود [۶] و سیستم‌های پوشش دو جزئی پلی‌یورتان به دلیل انعطاف پذیری در فرمولاسیون نسبت به سایر سیستم‌ها ترجیح داده می‌شوند. کارایی و خواص پوشش پلی‌یورتان به نوع رزین، نوع هاردنر و نسبت گروه‌های عاملی ایزوسیانات به هیدروکسیل (NCO/OH) وابسته است. در خصوص اثر نسبت NCO/OH بر خواص ضدخوردگی پوشش پلی‌یورتان مطالعات مختلفی صورت گرفته است: نگیم و همکاران [۷]، اثر افزایش نسبت NCO/OH را بر خواص پوشش پلی‌یورتان بررسی کردند. نتایج آن‌ها نشان داد که افزایش نسبت NCO/OH، سبب افزایش سختی و مقاومت کششی پوشش پلی‌یورتان می‌شود. میشرا و همکاران [۸] گزارش کردند که افزایش نسبت NCO/OH موجب افزایش پایداری حرارتی پوشش می‌شود. پاپاج و همکاران [۹] اثر غلظت‌های مختلف هاردنر

آلیفاتیک را بر خواص محافظتی پوشش پلی‌یورتان تهیه شده از رزین آکریلیک بررسی کردند. آن‌ها بر اساس نتایج آزمون‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی[1](EIS) گزارش کردند که بیشترین مقدار امپدانس مربوط به پوشش با بیشترین مقدار هاردنر (NCO/OH =1.5) است. آن‌ها دلیل این رفتار را افزایش تعداد شبکه‌های تشکیل شده و در نتیجه سخت‌تر شدن پوشش در نسبت برابر با ۱/۵ عنوان کردند. اُلیوریا و همکاران [۱۰] نیز افزایش این نسبت را تا ۱/۲ برای پوشش پلی‌یورتان تهیه شده از پلی تترا متیلن گلایکول و هاردنر آروماتیک متیلن دی فنیل دی ایزوسیانات را در محلول ۳/۵ درصد سدیم کلرید بررسی کردند و به نتایج مشابهی رسیدند و علت را افزایش زاویه تماس و آبگریزی پوشش با افزایش نسبت NCO/OH بیان کرده‌اند.

طبق تحقیقات انجام شده، با افزایش مقدار ایزوسیانات تا بیشتر از مقدار استوکیومتری (تا حدود ۱/۵ برابر)، زمان خشک شدن پوشش کاهش می‌یابد و زاویه تماس، پایداری حرارتی پوشش و برخی از خواص مکانیکی مانند مقاومت کششی، سختی و چسبندگی افزایش می‌یابد [۸, ۱۱]. محققین علت را به این صورت بیان کردند که با افزایش مقدار ایزوسیانات، تعداد پیوندهای یورتان تشکیل شده و مقاومت بتدریج افزایش می‌یابند. البته، باید به این نکته نیز اشاره کرد که، اگر مقدار هاردنر بیشتر از حد معینی افزایش یابد، مقاومت در برابر ضربه در پوشش پلی‌یورتان کاهش می‌یابد زیرا با افزایش مقدار ایزوسیانات، تعداد پیوندهای یورتان و شبکه‌های عرضی بشدت افزایش می‌یابند و منجر به مقاومت پوشش در برابر تغییر شکل و کاهش مقاومت در برابر ضربه می‌شود [۱۲].

بررسی منابع علمی نشان می‌دهد که اثر نسبت NCO/OH بر عملکرد ضدخوردگی پوشش پلی‌یورتان توسط آزمون‌های EIS در محیط اسیدی تاکنون بخوبی بررسی نشده است. در این پژوهش، چهار نوع پوشش پلی‌یورتان بر اساس رزین آکریلیک پلی‌اُل و هاردنر ایزوسیانات با نسبت‌های مختلف NCO/OH (۱، ۱/۱، ۱/۲ و ۱/۳) روی سطح فولاد st37 اعمال شد. سپس رفتار ضدخوردگی آن‌ها و تغییرات پارامترهای پوشش نسبت به زمان با استفاده از آزمون‌های EIS تا ۷ روز بررسی شد.

۲ـ مواد و روش تحقیق

از رزین آکریلیک پلی‌اُل شرکت تاک رزین با درصد گروه عاملی هیدروکسیل برابر با ۴/۵ و هاردنر ایزوسیانات Desmodur N75 با درصد گروه عاملی برابر با ۱۶/۵ تولید شرکت بایر آلمان، بعنوان سخت کننده استفاده شد. رزین و هاردنر با نسبت NCO/OH برابر با ۱، ۱/۱، ۱/۲ و ۱/۳ با استفاده از همزن ترکیب شدند. ورقه‌های فولاد st37 با ابعاد ۷×۷ سانتی‌متر تهیه شدند و با استفاده از سنباده با شماره ۱۲۰ تا ۱۲۰۰ پولیش و سپس با استون و آب مقطر شستشو داده شدند. اعمال پوشش به روش پاششی با استفاده از و پیستوله بادی بر روی سطح نمونه‌های فولادی انجام شد. نمونه‌های پوشش داده شده ابتدا به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط قرار گرفتند و سپس به مدت ۲۴ ساعت در آون با دمای ۶۰ درجه سانتی گراد بمنظور تکمیل فرایند پخت قرار داده شدند. سپس ضخامت سنجی پوشش‌ها با استفاده از دستگاه ضخامت سنج انجام شد و نمونه‌های با ضخامت حدود ۷۰ میکرون برای انجام آزمون‌های الکتروشیمیایی انتخاب شدند.

آزمون‌های طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی با استفاده از دستگاه پتانسیواستات-گالوانواستات شرکت Autolab مدل PGSTAT-302N و سل الکتروشیمیایی شیشه‌ای محتوی حدود ۶۵ میلی‌لیتر اسید سولفوریک یک مولار انجام شد. در این آزمون‌ها از الکترودهای گرافیت و کالومل اشباع[2] (SCE) به ترتیب بعنوان الکترودهای کمکی و مرجع استفاده شد. قبل از انجام آزمون‌های EIS، مقدار پتانسیل مدار باز[3] (OCP) اندازه‌گیری شد. آزمون EIS در محدوده فرکانس ۰/۰۱ هرتز تا ۱۰۰ کیلوهرتز در محدوده تغییرات دامنه پتانسیل برابر ۱۰ میلی ولت برای مدت ۷ روز غوطه‌وری انجام شد.

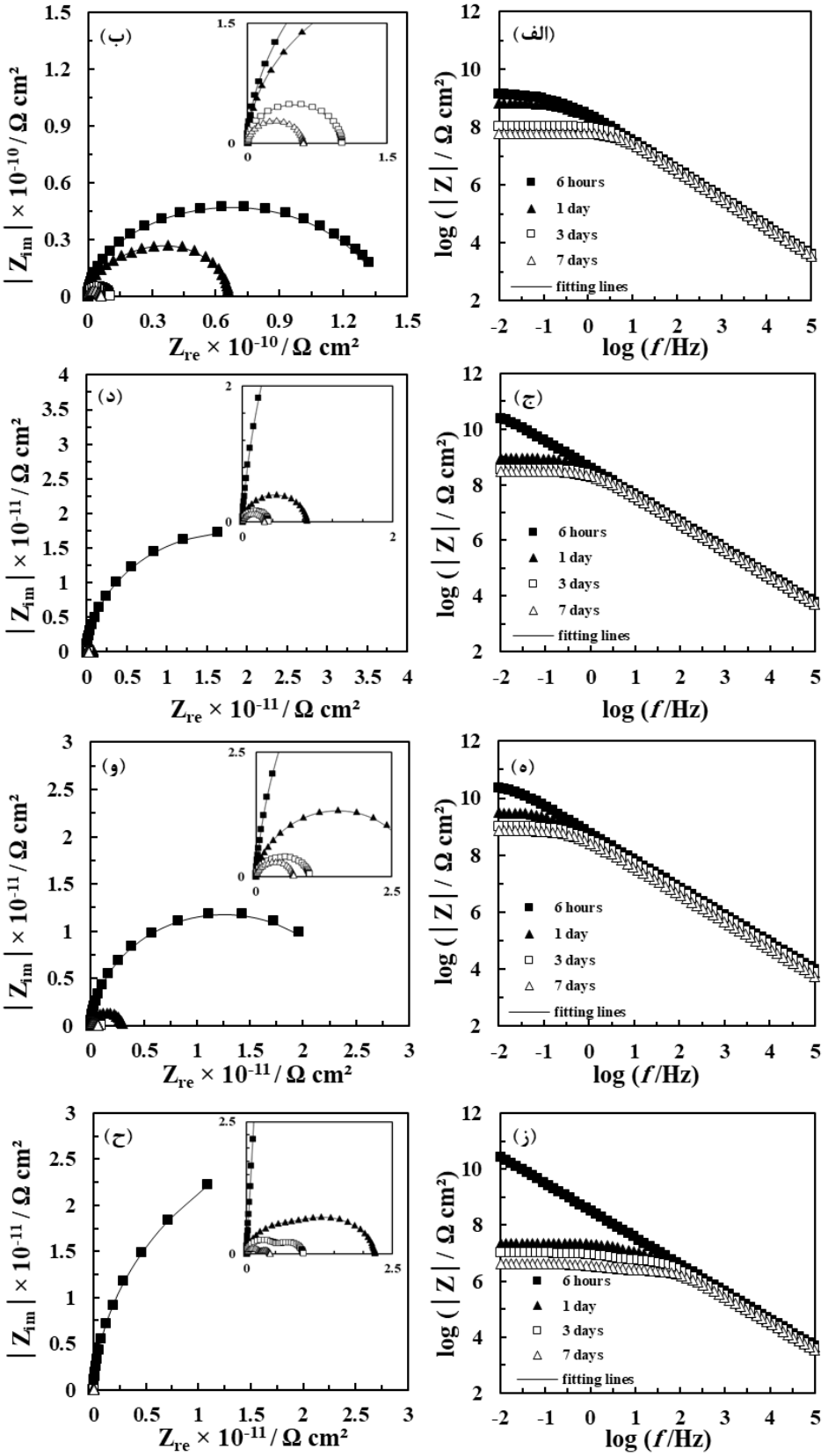
۳ـ نتایج و بحث

[1] Electrochemical impedance spectroscopy
[2] Saturated calomel electrode
[3] Open circuit potential

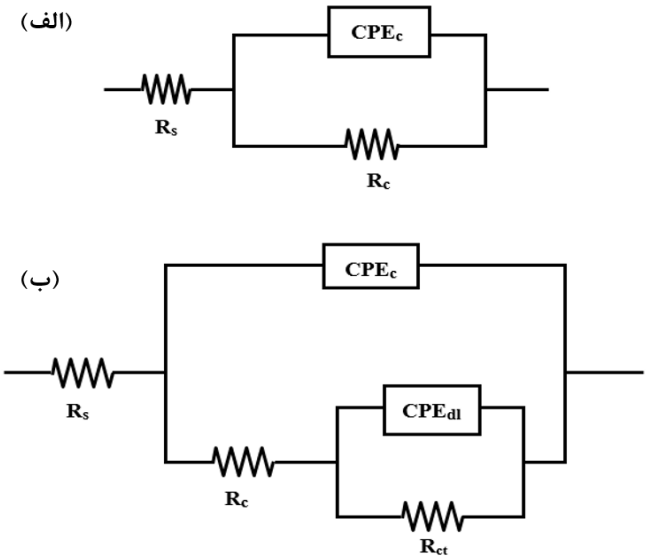
بمنظور بررسی اثر نسبت NCO/OH بر خواص ضدخوردگی پوشش پلی‌یورتان از تکنیک EIS استفاده شد. داده‌های حاصل بصورت نمودار نایکوئیست[۴] و بد مقداری[۵] برای پوشش‌های دارای نسبت‌های NCO/OH مختلف (۱، ۱/۱، ۱/۲ و ۱/۳) در پوشش پلی‌یورتان تا ۷ روز غوطه‌وری در محلول اسید سولفوریک یک مولار در شکل ۱ نمایش داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود در طول ۷ روز غوطه‌وری، نمودارهای نایکوئیست متفاوتی برای پوشش‌ها بدست آمده است و نشان می‌دهد که مقدار هاردنر بر خواص فیزیکی مکانیکی پوشش و خواص ضدخوردگی آن تأثیر گذار است. مطابق با شکل ۱ مشاهده می‌شود که نمودار نایکوئیست برای پوشش‌های پلی‌یورتان تهیه شده با نسبت NCO/OH برابر با ۱، ۱/۲ و ۱/۳ پس از ۶ ساعت غوطه‌وری از یک نیم دایره تشکیل شده است که نشان می‌دهد عوامل خورنده موفق به نفوذ در پوشش نشده‌اند. نمودار نایکوئیسیت تمام پوشش‌ها پس از ۱ روز غوطه‌وری در محلول اسید سولفوریک یک مولار از دو نیم دایره بزرگ به صورت ترکیبی از دو نیم دایره کوچک تشکیل شده است. در این حالت مولکول‌های محلول موفق به نفوذ در پوشش شده‌اند و به سطح فلز رسیده‌اند. تغییرات در قطر نیم دایره‌ها نیز به خواص حفاظتی پوشش‌ها مرتبط است و این موضوع به طور کامل در بخش‌های مربوط به پارامترهای امپدانس بحث شده است. همانطور که در شکل ۱ (ه ، و) مشاهده می‌شود مقدار مقاومت در نمودار نایکوئیست و نمودار بُد مربوط به پوشش تهیه شده با نسبت NCO/OH برابر با ۱/۲، بیشتر از سایر پوشش‌ها است.

برای بررسی کمی فرایند خوردگی از شبیه سازی سیستم توسط مدل های مدار معادل[۶] (ECM) استفاده شد. داده‌های حاصل از آزمون‌های EIS توسط ECM های نشان داده شده در شکل ۲ در نرم افزار Zview مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. بدین منظور المان‌های الکتریکی مقاومت و خازن با استفاده از فیزیک سیستم خوردگی و شکل نمودارهای نایکوئیست به گونه‌ای به یکدیگر متصل شده است که انطباق مناسبی بین نتایج اندازه‌گیری شده و مدل سازی بوجود آید. ECM دارای یک ثابت زمانی مربوط به پوشش سالم و نمودارهای نایکوئیست دارای یک نیم دایره می‌باشد (شکل ۲ (الف)). مدار معادل الکتریکی دارای دو ثابت زمانی مربوط به پوشش آسیب دیده و نمودارهای نایکوئیست دارای دو نیم دایره است (شکل ۲ (ب)). حلقه بیرونی در مدار معادل دو حلقه، نشان دهنده خصوصیات پوشش اعمال شده است و حلقه داخلی نشان دهنده خصوصیات لایه دوگانه موجود در فصل مشترک فلز و پوشش است. در این مدارها R_s، R_c و R_{ct} به ترتیب نشان دهنده مقاومت محلول، مقاومت پوشش و مقاومت انتقال بار[۷] لایه تشکیل شده بین پوشش و فلز می‌باشند. پارامترهای CPE_c و CPE_{dl} نیز به ترتیب نشان دهنده عنصر فاز ثابت[۸] پوشش و عنصر فاز ثابت لایه دوگانه می‌باشند.

[4] Nyquist
[5] Bode plot
[6] Equivalent circuit models
[7] Charge transfer resistance
[8] Constant phase element



شکل ۱. نمودارهای نایکوئیست و بُد پوشش‌های پلی‌یورتان ساخته شده با نسبت‌های مختلف NCO/OH: (الف ، ب) NCO/OH = 1 و (ج ، د) NCO/OH = 1.1، (ه ، و) NCO/OH = 1.2 و (ز ، ح) NCO/OH = 1.3 غوطه‌ور شده در محلول اسید سولفوریک یک مولار در زمان‌های مختلف و در دمای محیط.



شکل ۲. مدارهای معادل مورد استفاده در شبیه سازی نتایج آزمون‌های EIS. (الف) مدار تک حلقه و (ب) مدار دو حلقه.

امپدانس CPE طبق رابطه زیر بیان می‌شود:

$$Z_{CPE} = (Y\ (j\omega)^{n})^{-1}$$ رابطه (۱)

در این معادله Y نشان دهنده ضریب ادمیتانس (معادل هدایت الکتریکی)، ω فرکانس زاویه‌ای، n ثابت توانی و j عدد مبهم و برابر با $\sqrt{-1}$ است. پارامتر CPE معیاری از ناهمگنی و تخلخل می‌باشد. ظرفیت خازنی خالص C نیز از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$C = (Y\ /R^{n-1})^{1/n}$$ رابطه (۲)

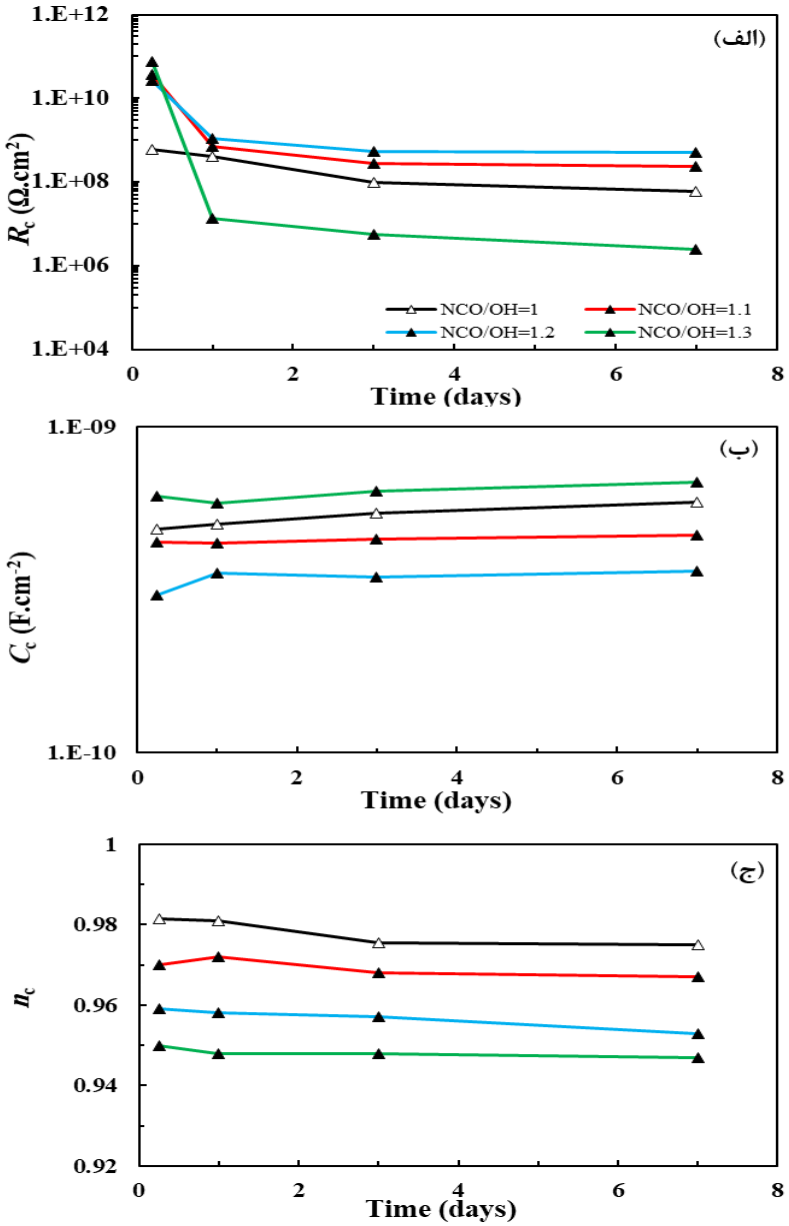
تغییرات پارامترهای امپدانس پوشش شامل R_c، C_c و n_c برای پوشش پلی‌یورتان با نسبت‌های مختلف NCO/OH در طول ۷ روز غوطه‌وری در اسید سولفوریک یک مولار در شکل ۳ نشان داده شده است.

مطابق با شکل ۳ (الف)، مقدار R_c مربوط به تمام پوشش‌های تهیه شده با گذشت زمان کاهش یافته و نمودارهای متفاوتی بدست آمده است. همچنین سرعت کاهش در زمان‌های ابتدایی بیشتر بوده است که مربوط به تغییر وضعیت پوشش از حالت سالم به آسیب دیده است. همچنین مقاومت برای پوشش پلی‌یورتان با نسبت NCO/OH برابر با ۱/۳ در ابتدای غوطه‌وری از سایر پوشش‌ها بیشتر است اما با گذشت زمان به سرعت کاهش یافته است و تقریباً به کمترین مقدار مقاومت قابل قبول برای یک پوشش یعنی $10^{6}\ \Omega.cm^{2}$ رسیده است. این کاهش شدید می‌تواند به دلیل وجود نقص و تخلخل در پوشش و افزایش نفوذ عوامل خورنده باشد. زیرا افزایش اتصالات عرضی می‌تواند منجر به کاهش مقاومت و افزایش سختی پوشش شود [۱۲]. احتمال دارد با افزایش تعداد اتصالات عرضی و کاهش زمان خشک شدن پوشش، چسبندگی پوشش به سطح فلز کاهش یابد. کمترین کاهش مقاومت با گذشت زمان نیز مربوط به پوشش تهیه شده با نسبت NCO/OH برابر با ۱/۲ می‌باشد.

شکل ۳ (ب) تغییرات پارامتر ظرفیت خازنی پوشش با زمان را برای پوشش‌های پلی‌یورتان ساخته شده نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود مقدار C_c برای تمام پوشش‌ها با گذشت زمان غوطه‌وری رو به افزایش است که این پدید ه را می‌توان به افزایش جذب آب مرتبط دانست. زیرا با افزایش مقدار ثابت دی الکتریک پوشش به علت افزایش نفوذ آب، مقدار ثابت دی الکتریک و در نتیجه مقدار C_c افزایش می‌یابد. با توجه به نتایج بدست آمده می‌توان گفت با افزایش نسبت NCO/OH مقدار C_c ابتدا افزایش و سپس کاهش یافته است. نتایج امپدانس می‌تواند معیاری از خواص آبگریزی پوشش نیز باشد [۷]. در ابتدا با افزایش مقدار هاردنر و تعداد اتصالات

عرضی ایجاد شده افزایش می‌یابد و مانع از نفوذ عوامل خورنده به درون پوشش می‌شود و در نتیجه خواص آبگریزی پوشش بهبود می‌یابد. اما با افزایش مقدار هاردنر و تعداد اتصالات عرضی بیش از حد معین، سختی و زمان پخت پوشش به ترتیب افزایش و کاهش می‌یابد و در نتیجه چسبندگی آن به سطح فلز کمتر می‌شود [۱۰, ۱۲]. روند تغییرات C_c برعکس روند تغییرات R_c است و بخوبی با هم مطابقت دارند. نتایج نشان می‌دهد پوششی که بیشترین مقدار آب را جذب کرده است، دارای کمترین مقدار مقاومت است.

تغییرات ضریب یکنواختی پوشش (n_c) با گذشت زمان غوطه‌وری برای پوشش‌های مختلف در شکل ۳ (ج) نمایش داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود مقدار n_c با گذشت زمان تقریباً کاهش یافته است و از مقدار واحد که مربوط به مشخصات پوشش ایده آل می‌باشد، فاصله گرفته است. مقدار کاهش در ابتدای غوطه‌وری بیشتر است زیرا با گذشت زمان عوامل خورنده نفوذ می‌کنند و پوشش از حالت سالم به آسیب دیده تغییر می‌کند. همچنین مقدار n_c با افزایش مقدار نسبت NCO/OH، کاهش یافته است.



شکل ۳. بررسی تغییرات پارامترهای امپدانس پوشش: (الف) R_c، (ب) C_c و (ج) n_c برای پوشش‌های تهیه شده با نسبت‌های مختلف NCO/OH غوطه‌ور شده در اسید سولفوریک یک مولار.

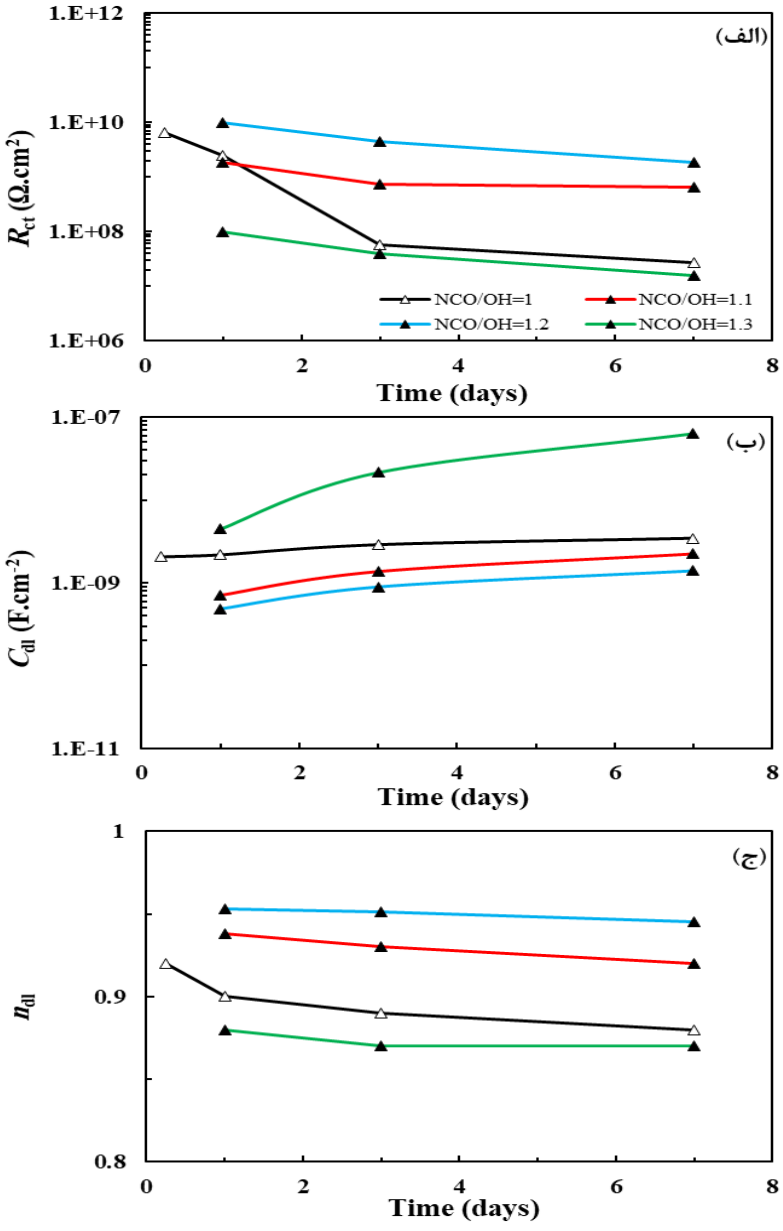
در نمودارهای نایکوئیستی که دو نیم دایره مشاهده می‌شود، ایجاد لایه دوگانه در فصل مشترک فلز و پوشش قابل پیش بینی هست. در شبیه سازی نمودارهای نایکوئیسیت دارای دو نیم دایره از مدار معادل الکتریکی ارائه شده در شکل ۲ (ب) استفاده شده است. مطابق با شکل ۴ (الف) بطور کلی مقدار R_{ct} با گذشت زمان کاهش یافته است که ناشی از نفوذ آب و عوامل خورنده به درون پوشش می‌باشد. همانطور که مشاهده می‌شود شیب کاهش مقاومت برای پوشش‌های تهیه شده با نسبت NCO/OH برابر با ۱ و ۱/۳ بیشتر است و بیشترین مقدار مقاومت مربوط به پوشش با نسبت NCO/OH برابر با ۱/۲ است.

روند تغییرات C_{dl} در شکل ۴ (ب) نشان داده شده است. پارامتر C_{dl} معیاری از حضور مولکول‌های الکترولیت در لایه دوگانه است و همانطور که مشاهده می‌شود مقدار C_{dl} با گذشت زمان افزایش یافته است که نشان دهنده افزایش تدریجی نفوذ آب و عوامل خورنده درون پوشش است. روند تغییرات C_{dl} نتایج حاصل از R_{ct} را بخوبی تأیید می‌کند و نشان می‌دهد کمترین مقدار R_{ct} متعلق به پوششی است که عوامل خورنده بیشتر در آن نفوذ کرده‌اند. با توجه به اینکه بیشترین مقادیر C_{dl} متعلق به پوشش تهیه شده با نسبت

NCO/OH برابر با ۱/۳ است، می‌توان گفت احتمالاً افزایش تعداد اتصالات عرضی بیش از حد معین به علت افزایش سختی پوشش و کاهش زمان پخت منجر به کاهش چسبندگی پوشش به سطح فلز و تسهیل ورود عوامل خورنده در زیرلایه می‌شود [۱۲].

بر اساس شکل ۴ (ج)، می‌توان دریافت که مقدار n_{dl} با گذشت زمان کاهش می‌یابد. در واقع با افزایش زمان غوطه‌وری مقدار محصولات خوردگی افزایش یافته و n_{dl} که معیاری از تجمع محصولات خوردگی می‌باشد، کاهش می‌یابد. روند تغییرات n_{dl} کاملاً روند تغییرات C_{dl} و R_{ct} را تأیید می‌کند و نشان می‌دهد کمترین مقدار n_{dl} مربوط به پوششی است که بیشترین مقدار عوامل خورنده موفق به نفوذ در آن شده‌اند و کمترین مقاومت را دارد.

نتایج آزمون‌های امپدانس بخوبی نشان داد که بیشترین مقدار مقاومت پوشش (R_c) و مقاومت لایه دوگانه (R_{ct}) متعلق به پوششی است که کمترین مقدار جذب آب و عوامل خورنده (یعنی کمترین مقدار C_{dl} و C_C) در آن رخ داده است.



شکل ۴. پارامترهای امپدانس مربوط به لایه دو گانه: (الف) R_{ct}، (ب) C_{dl} و (ج) n_{dl} برای پوشش تهیه شده با نسبت‌های مختلف NCO/OH غوطه‌ور شده در اسید سولفوریک یک مولار.

نتیجه‌گیری

نتایج آزمون‌های طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی برای پوشش‌های پلی‌یورتان تهیه شده از رزین آکریلیک پلی‌اُل و هاردنر ایزوسیانات با نسبت‌های NCO/OH مختلف در محیط اسیدسولفوریک یک مولار نشان داد:

- با افزایش نسبت NCO/OH تا ۱/۲ ابتدا مقاومت پوشش افزایش و سپس با افزایش بیشتر این نسبت، کاهش می یابد.
- با توجه به اینکه بیشترین مقادیر C_{dl} متعلق به پوشش تهیه شده با نسبت NCO/OH برابر با ۱/۳ است، می‌توان گفت احتمالاً افزایش تعداد اتصالات عرضی بیش از حد معین منجر به افزایش سختی پوشش، کاهش زمان خشک شدن و در نتیجه کاهش چسبندگی آن به سطح فلز و تسهیل ورود عوامل خورنده می‌شود.
- بنابراین، پوشش پلی‌یورتان تهیه شده با نسبت NCO/OH برابر با ۱/۲، در محیط اسیدی دارای بیشترین مقاومت است و این مقدار بعنوان نسبت بهینه برای ساخت پوشش‌ها در نظر گرفته شد.

تشکر و قدردانی

از شرکت برق منطقه ای خراسان رضوی برای حمایت مالی این تحقیق سپاسگزاری می شود. همچنین از شرکت تاک رزین، بازرگانی مکرر و رنگ سازی روشان فام نیز به جهت همکاری در تهیه مواد اولیه تشکر می‌شود.

مراجع

[1] A.C.S.D.O.P. Ma, G.P. Bierwagen, A.C.S.D.o.P.M.S. an, A.C.S.D.o.P.M. Science, Engineering, A.C.S. Meeting, Organic Coatings for Corrosion Control, American Chemical Society, 1998.
[2] P.A. Schweitzer, Paint and Coatings: Applications and corrosion resistance, CRC Press, 2005.
[3] K.M. Zia, S. Anjum, M. Zuber, M. Mujahid, T. Jamil, Synthesis and molecular characterization of chitosan based polyurethane elastomers using aromatic diisocyanate, International Journal of Biological Macromolecules, 66 (2014) 26-32.
[4] D. Chattopadhyay, R.V. Kothapalli, Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications, Prog. Polym. Sci., 32 (2007) 352-418.
[5] B. Yu, X. Wang, W. Xing, H. Yang, L. Song, Y. Hu, UV-Curable Functionalized Graphene Oxide/Polyurethane Acrylate Nanocomposite Coatings with Enhanced Thermal Stability and Mechanical Properties, Ind. Eng. Chem. Res., 51 (2012) 14629-14636.
[6] Z.S. Petrović, J. Ferguson, Polyurethane elastomers, Prog. Polym. Sci., 16 (1991) 695-836.
[7] E.-S. Negim, L. Bekbayeva, G.A. Mun, Z.A. Abilov, M.I. Saleh, Effects of NCO/OH ratios on physico-mechanical properties of polyurethane dispersion, World Applied Science Journal, 14 (2011) 402-407.
[8] A. Mishra, R. Narayan, R.V. Kothapalli, T. Aminabhavi, Hyperbranched polyurethane (HBPU)-urea and HBPU-imide coatings: Effect of chain extender and NCO/OH ratio on their properties, Prog. Org. Coat., 74 (2012) 134–141.
[9] E.A. Papaj, D.J. Mills, S.S. Jamali, Effect of hardener variation on protective properties of polyurethane coating, Prog. Org. Coat., 77 (2014) 2086-2090.
[10] M. Oliveira, R. Antunes, I. Costa, Effect of the NCO/OH Molar Ratio on the Physical Aging and on the Electrochemical Behavior of Polyurethane-Urea Hybrid Coatings, International Journal of Electrochemical Science, 8 (2013) 4679-4689.
[11] R.H. Patel, V.K. Mishra, Effect of increasing NCO ratio on properties of flame retardant di-phosphorous based polyether ester urethanes, Prog. Org. Coat., 141 (2020) 105533.
[12] H. Zhao, S. Li, R. Lin, B. Yang, L. Zhang, Effect of curing agent content on properties of zinc-rich epoxy primer nano-coating, IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 252 (2019) 022047.

Effect of ratio of isocyanate to hydroxyl functional groups on the anticorrosion properties of polyurethanecoating in acidic solution using electrochemical impedance spectroscopy

Elaheh Abil[1], Reza Arefinia*[1], Ali Khani[2]
[1] Ferdowsi University of Mashhad, Faculty of Engineering, Department of Chemical Engineering
[2] Deputy operation Khorasan Razavi regional electricity

*Email: arefinia@um.ac.ir

Abstract
In this research, a two-component anti-corrosion coating based on polyurethane was made using polyacrylic resin and isocyanate hardener with different NCO/OH ratios. The anti-corrosion performance of these coatings was investigated using electrochemical impedance spectroscopy (EIS) with time in 1 M sulfuric acid. Equivalent circuit models were used to quantitatively compare the effect of the NCO/OH ratio on the anti-corrosion performance of polyurethane coatings. The results showed that with increasing the amount of hardener, the corrosion resistance of the coating first increases and then decreases and hence the best anti-corrosion performance of the coating was obtained at NCO/OH ratio of 1.2.

Keywords:
Polyurethane, Acrylic polyol, Isocyanate, Electrochemical impedance spectroscopy