

# CONCLUSIONS

---

## 4. CONCLUSIONS

The following general conclusions are drawn from the above mentioned results:

1. Schiff's bases are produced from condensation of hydroxybenzaldehyde with phenylenediamine and can be converted to difunctional and polyfunctional epoxy resins having epoxy functionalities ranged from 1.8 to 4.9.
2. Using p-phenylenediamine (PDA) group, to prepare both Schiff base monomers and their epoxy resins, instead o-phenylenediamine (ODA) would significantly increase the thermal stability of the prepared resins.
3. The thermal stability of resins was increased with introducing OHB > MHB > PHB for both Schiff base monomers and their epoxy resins. This can be referred to the ease of degradation of OH group between two molecules by dehydration at p- position more than m- and o- positions.
4. The cured epoxy resins based on PDA possess high thermal stability than that cured with PEHA networks. The initial decomposition of cured resins with PDA begins at 300 °C and the maximum decomposition was observed around 550 °C. While cured Schiff base monomers with PEHA begins at

---

250 °C and its maximum decomposition was observed around 450 °C.

5. The cured epoxy resins with PDA show an exothermic peak and endothermic peak. The cured epoxy resins with PEHA show only exothermic peak. The endothermic peak at 142 °C is produced from melting of PDA. The exothermic peak was observed at 218 °C and 250 °C for cured epoxy resins with PDA and PEHA, respectively. The exothermic peak comes from curing reaction of epoxy resins with amine.
6. Tg data of the prepared Schiff base epoxy resins of I-VII reveal that the prepared epoxy resins have high values more than 100 °C except polymer VII and III that have 90.3 and 54.21 °C. This can be referred to introducing of CH<sub>2</sub> groups as spacer groups of polymer backbone will induce some flexibility in the resin backbone.
7. The epoxy resin III that possesses lower Tg value and that was referred to the lower interactions of epoxy groups at P- position when imine groups at o- position (structure III).
8. The cured epoxy resins with PDA have high conversion percentage values than that determined for PEHA at higher temperatures.

- 
9. The cured epoxy resins crosslinked with PDA have high crosslink density than that cured with PEHA at elevated temperature.
  10. It was also found that cured epoxy resins based on Schiff base polymer VII have excellent adhesion of steel. This can be attributed to the high epoxy functionality of this resin, which produces high hydroxyl groups when cured with PDA or PEHA hardeners.
  11. The good mechanical properties, chemical resistance and excellent salt spray – duration (500 h) and high thermal stability for cured Schiff's base epoxy resins with aromatic amine (PDA) indicate the possibilities to use these derivatives as anticorrosive coatings for steel protection in the petroleum field.

# REFERENCES

---

## 5. REFERENCES

1. J.A. Nunn, *FBE Line Coatings Perform Well*, ***Oil Gas J.*** (11 May 1987).
2. G. Connelly, G. Gaillard, Y. Provou, B. Cavalit, C. Lemaire and R. Locatelli, Three layer epoxy – polypropylene pipe coatings for use at elevated service temperatures, ***8th Int. BHRA Conf. Internal and External Protection of pipes, Florence, Italy*** (1989).
3. G. Friberg, Mill applied coating, ***2nd Int. Conf. Corrosion Prevention of the European Gas Grid System, Dusseldorf, Germany*** (1993).
4. B. M. Punj and G. Singh, Current trends in pipe coating technology and application , ***8th Int. BHRA Conf. Internal and External Protection of pipes, , Italy*** (1989).
5. G. Friberg and P.A. Blome, Environmental and economical aspects of multilayer coatings, ***1st Int. BHRA Conf. Corrosion Prevention of the European Gas Grid System, Amsterdam, Netherlands*** (1992).
6. T. Arai and M. Ohkita, Application of polypropylene coating system to pipeline for high temperature service, ***8th Int. BHRA Conf. Internal and External Protection of Pipes, Florence, Italy*** (1989).
7. U. Sabia, V. Loconsole, C. Cinti and M. Guidi, Characterization and selection criteria for polyethylene

- 
- and polypropylene external coatings of pipelines applied by extrusion process with three layer system, *8th Int. BHRA Conf. Internal and External Protection of Pipes, Florence, Italy* (1989).
8. S. Eliassen and E. Nilsen, Selection and experience with different pipeline coatings, *10th Int. BHRA Conf., Pipe Protection, Amsterdam, Netherlands* (1993).
  9. P. Bufalini, U. Sabia, N. Viri, F. Colaiacovo and V. Di Stefano, High quality polyethylene coatings to prevent steel pipe corrosion, *2nd Int. CEECOR Conf., Naples, Italy* (1989).
  10. G.P. Guidetti, R. Locatelli, R. Marzola and L. Rigosi, Heat resistant polypropylene coating for pipelines, *7th Int. BHRA Conf., Internal and External Protection of Pipes, London, UK* (1987).
  11. G. Connelly, G. Gaillard, Y. Provou, B. Cavalié, C. Lemaire and R. Locatelli, *Pipe Line Ind.*, (Mar.) 53-58 (1990).
  12. G. Gaillard and G. Connelly, 3 Layer polyolefin pipe coatings, *7th Int. BHRA Conf., Internal and External Protection of Pipes, London, UK* (1987).
  13. R. Marzola and G.L. Rigosi, Process for repairing exposed or damage parts of a plastic coating on metal tubing by coating or patching the area with an adhesive

- 
- polymer composition, US *Patent No. 5256226* (6Feb.1990).
14. P.M. Bond and B.C. Goff, Novel field joint coating techniques match the latest multi-layer polymeric factory applied coatings, *10th Int. BHRA Conf., Pipe Protection, Amsterdam, Netherlands* (1993).
  15. B. C. Goff, *Pipe Line Ind.*, (Mar.) 23-27 (1990).
  16. T. Arai, M. Ohkita and M. Yoshiiwa, A study of the service temperature ranges for modern developed line pipe coatings, *6<sup>th</sup> Int. BHRA Conf., Internal and External Protection of Pipes, Nice, France* (1985).
  17. L. Woolf, Coating standards for pipeline protection, *2nd Int.Conf. Corrosion Prevention of the European Gas Grid System, Dusseldorf, Germany* (1993).
  18. G. Friberg and B. Cavalit, Polypropylene for piping protection, *3rd Int. Conf. European Gas Grid System, London, UK* (1994).
  19. M.H. Collins and A.R. Lyle, Recent developments in thermal insulation for subsea flow lines, *8th Int. BHRA Conf., Internal and External Protection of Pipes, Florence, Italy* (1989).
  20. T. Meland, PP foam as thermal insulation for subsea flow lines. Measuring relevant creep properties, *Pipeline Conf., Orkanger, Norway* (1994).

- 
21. T.R. Pallesen, M.W. Braestrup, O. Jorgensen and J.B. Andersen, Insulated pipeline design for the Danish North Sea, *6th Int. BHRA Conf., Internal and External Protection of Pipes, Nice, France* (1985).
  22. G. Baldascino, M. Brambilla and E. Raffaelli, DPIS: special technique for pipeline insulation to guarantee high reliability in heavy oil transportation, case histories, *8th Int. BHRA Conf. Internal and External Protection of Pipes, Florence, Italy* (1987).
  23. G. L. Anther, D. Haldane and T.A. Maclean, An assessment of the 'wrapping' method of applying concrete weight coating to offshore pipelines, *6th Int. BHRA Conf., Internal and External Protection of Pipes, Nice, France* (1985).
  24. E. G. Kiernan and F.E. Blake, Advances in concrete coating of submarine pipelines, *3rd Int. BHRA Conf., Internal and External Protection of Pipes, London, UK* (1979).
  25. P. R. Johnston, B. Ross and E.L. Tolles, Investigation of separation of concrete coated pipe during offshore laying operations, *6th Int. BHRA Conf. Internal and External Protection of Pipes, Nice, France* (1985).
  26. Z. Masilela and M. Sherratt., *Paper presented at the Pipeline Interest Group "PIG" Seminar. Eskom Megawatt Park, Sandton, South Africa, August* (1996).

- 
27. J. D. Slatter, M.C. Davidson, J.P. Grapiglia, and W. T.Wong, *Journal of Materials Performance* (1993).
  28. M. Yaseen and W. Fure, *J. Oil Color Chem. Assoc.*, **61,284** (1978).
  29. J. E. O. Mayne and J. Mills, *J. Oil Color Chem. Assoc.*, **58,155** (1975).
  30. J. F. McIntyre and H. Leidheiser Jr., *J. Electrochem. Soc.*, **133, 43** (1986).
  31. J. Parks and H. Leidheiser Jr., *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Da.*, **25, 1** (1986).
  32. H. Corti and R. Fernsandez-Prini, *Prog. Org. Coat.*, **10, 5** (1982).
  33. W. Funke and H. Haagen, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **17, 50** (1978).
  34. J. E. O. Mayne and J. Mills, *J. Oil Color Chem. Assoc.*, **59,351** (1976).
  35. E. M. Kinsella, J. E. O. Msine end J. D. Scantelebury, *Br. Poly. J.*, **3, 41** (1971).
  36. B. McBsne, *J. Paint Technol.*, **12,730** (1970).
  37. H. Hasgen and W. Funhe, *J. Oil Color Chem. Assoc.*, **58, 359** (1975).
  38. R. Fernsandez-Prini and H. Cork, *J. Coat. Technol.*, **49, 62** (1977).
  39. J. O. Mayne and J. D. Scantlebury, *Polymer. J.*, **2, 240** (1970).

- 
40. F. Belhtcci, L. Nicodento and R. M. Lstanision, *J. Mater. Sci.*, **25**, 1097 (1990).
41. F. Msnsfeld and M. Kending, *Proc. Iti. Congr. & Fetal. Coos. Toronto, Canada*, **3**, 74 (1984).
42. F. M. Geenen, J. H. W. De Wit and E. P. M. Van Westing, *Prog. Org. Coat.*, **18**,299 (1990).
43. K. S. Ennor and J .Oxley, *J. Oil Color Chem. Assoc.* **50**, 577 (1967).
44. A. Hase and S.Pajkkala, *Lipid Technol* **6** (5), 110 (1994).
45. E.S. Lower, *Manufacturing Chemist* **52** (12), 50 (1981).
46. Victor Wolff, *British Patent*, **1,141,690** (1969), Pacific Vegetable Oil Corporation, *United States Patent* **3,278,567** (1966).
47. D.J.Love, *Polym Paint Col.J.*, **175**,436 (1985).
48. H. Wexler, *Chem. Rev.*, **64**, 591 (1964).
49. W.J. Muizeblet, J.C. Hubert and R.A.H. Vender Bosch, *J. Coating Tech.*, **70**, 88 (1998).
50. C. Carr, I.S.Drying and N.A.R. falla, in: Proc **XVI international conference Organic Coatings**, Athens (1990).
51. K.E.J. Barrett, *J. Oil Color Chem. Assoc.* **49**, 443 (1966).

- 
52. R. A. Hancock , N.J. Leeves and P.F. Nicks, *Progr Org Coat* **17**, 321-337 (1989).
53. N. J. Leeves Autoxidative Degradation of Unsaturated Fatty Acid Esters, Thesis, Royal Hollowing College, Bingham, UK (1985).
54. S.E.L.K. Davison, Chemical Processes Accompanying the Autoxidation of paint films, Thesis, Royal Holloway & Bedford New College, Bingham, UK (1989).
55. M. C. Shukla, and Vasishtha,A.K., *J. Oil Color Chem. Assoc.***69,3** (1986).
56. Chandra , Sushil ,Batra, Keran (Def.Oil Paint Technol.,Harcout Butler Technol Inst., Kanpur, India ) *Pigm.Resin.Technol.* **9 (6)**, 3-15 (1980).
57. F.A. Nassar , M. Moustafa, and A.M.Naser, , *J. Oil Color Chem. Assoc.*,**60, 18** (1977).
58. A.M. Naser, M.A. El - Azmirly, and A.Z.Gomma, *J. Oil Color Chem. Assoc.*, **60, 18** (1977).
59. A. M. Naser and A.Z. Gomma, *J. Oil Color Chem. Assoc.*,**61** (1978).
60. M. Moustafa, I.A.Sabbah, A.M. Naser, and F. Abd El Hai, *Pigment and resin Technology*, **16, No. 12**, 4-8 (1987).
61. F. Abd El-Hai, M.Moustafa, A.M. Naser and. Abd El-Rehim N.S *Al-Azhar J.of Pharmaceutical Sci.***Vol.15.June**, 52-63 (1995).

- 
62. Encyclopedia of polymer science and technology, volume I, John Wiley & Sons, Inc.N.Y. (1964).
63. J.F Rooney, Official Digest,36 (475 part 2), 32 (1964).
64. E. Vogelazag, *J. Oil Color Chem. Assoc.*, **46**, 89 (1963).
65. G.P.A.Turner,Introductionof paint Chemistry,Chapman and Hall Ltd., London,228-229 (1967).
66. N. Obioma,U. Onongobu, C. Ikependu and J Nat Rubber *Ref 8,(1),63-65 (1995)*.
67. F. Okieimen and E.Aigbodion *Journal of Applied Polymer Science*, **67 (12)**, 1987-1992 (1998).
68. Nightingal, Edward British Patent 2,294,938 (1994), C: A 125,171025r (1996).
69. M. A. Abd El Ghaffar,Yousef,E.A.M.,Abo-Shosha M.M.H,Ibrahim, N.A. Anti -corrosion Method and Materials,43,(6), (1996).
70. Jianmin, LU,Hua,Gui,Guantai,Jin,Zhary,Study of sorbitol modified medium oil alkyd resin , Beijing Huagong Daxue Xuebao,26,3,17-20 (1999).
71. China Patent 9,401,448,(1994),Chem.Abstr. 132,349051f (2000).
72. China Patent 1, 154,395,(1997), Chem.Abstr.132,65454 q (2000).
73. Ostberg gunilla,Bergnstahl-Bjorn, *Journal of Coating Technology*, **68**, 39-45 (1996).

- 
74. Makarewiaz - Edwin progress in Organic Coating 28, 2,125-132 (1996).
75. W. H. Brown & T.L. Miranada, **Official digest 36 (475 part 2), 92** (1964).
76. P.K.T. Oldering & P. K. H. Lam (eds), Waterborne and Solvent Based Acrylics and their End User Applications, Wiley / SITA, London (1996).
77. J R Taylor & Price T I, *J.Oil Color Chem. Assoc.* **50**,139 (1967).
78. J.R Vaidya,, And Nadkarin, V.M.J. *Appl Polym. Sci.*, **35(3), 755** (1988).
79. D.Brown, ,*Rubb.Ind.*, **9 (3)** 102 (1975).
80. G.K.Hoeschele, , *Polym.Sci.* **14 (12)**, 848 (1974).
81. M., Romer, *Kunststoffe*, 10, 40 (1993).
82. W. J.Jackson, , and Kuhfuss, H.F., *J. Polym.Sci., Polym.Chem.Ed.*, **14,2043** (1976).
83. H. Raech Allylic resins and Monomers, Reinhold publishing Co., New York (1965).
84. P.Babyevsky, Gillham *J. Appl.Polym. Sci.*, **17**, 2067 (1973).
85. D.S.Sadafula , , and Panda,S.P., *J. Appl.Polym. Sci.*, **24,511** (1979).
86. I.J. Alexander, and Scott, R.J., *Polym.Br. J.*, **15, 30** (1983).
87. Fradet A & Marechal E, *Adv Polym Sci* **43, 51** (1981).

- 
88. L.E.Gast, W.J. Schneider, and J.C Cowan, *Am. Oil Chem.Soc.*,**43**,418 (1966).
89. L.E Gast, W.J Schneider.,Mc Mains,G.E. and Cowan,J.C.,*J.Am. Oil Chem.Soc.*, 46,360 (1969).
90. L.E Gast, W.J Schneider and J.C Cowan, , *J. Am. Oil Chem.Soc.* 45,534 (1968).
91. F. A. Nassar, M.Moustafa, and A.M.Naser, *J. Oil Color Chem. Assoc.* **65**,143-147 (1982).
92. Van Hemersveld, EMS, Van ES ,J.J.G.S.,German,A.L., Cuperus F.,P., Weissenborn,P.,Hellgren,A,Prog. Org.Coat.354,235,246(1999).,Chem. Abstr.132, 4080 t (2000).
93. Zezeaya Sh.A.Baser A.S.,Shabiua G.M,and Masio-Zhir,Prom 1969, 35,(11),2325,(RUSS),Chem.Abstr. 72,5492 g (1972).
94. U. S. Patent:3,244,734,Chem.Abstr.64,19465 f (1966).
95. H.J Hawood and Krik-Othmer, Encycl.Chem.Techno.2<sup>nd</sup> Ed.2, 72-75 Chem. Abstr.64, 20016 a (1966).
96. Brit. Patent 1, 0001,668, (1965), Chem. Abstr.64, 1970 d (1966).
97. M. Moustafa , I.A.Sabbah , A.M.Naser, and F.Abd El Hai, ,Pigment and Resin Technology ,16, No. 12, pp : 4-8 (1987).
98. H. F., Payne, Organic Coating Technology, John Wiley & Sons, Inc. New York 272 (1954).

- 
99. Japan Patent KOKAI: 74.44,098, (1972).  
Chem.Abstr.81, 1704840 m (1974).
100. G. H Hutchinson, *J. of Oil and Color Chemists Association*, **56**, 44 (1973).
101. A. Takahashi, *Polymer Chem. Prep.*, **18 (1)**, 751-756 (1977).
102. Mukherjea, R.N. Pals. K. and Sinyal, S.K., *J. of Applied Polymer Science* **28**, 3029-40 (1983).
103. M. Moustafa, F. Abd-El Hai, I.A. Sabbah, , and Ezz El-Din M. Mohamed, *Al-Azhar J. of Pharmaceutical Science*, **15** June, 35-51 (1995).
104. M. Moustafa, *Journal Pigment and Resin Technology*, **12**, 4-7 (1992).
105. G. G. Parekh *J. Coating Technol* **51 (658)**, 101 (1979).
106. B. Fawer, *Coating World* **1 (1)**, 57 (1996).
107. PKT Oldering (Ed.) *The chemistry and Application of Phenolic Resins or Phenoplasts*, Wiley /SITA, London (1998).
108. K. A. Pigott, *Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol.*, 2nd ed., vol.21, 56 (1970).
109. M. Bock & Casselmann H, *21 st Waterborne High Solids and Powder Coatings Symposium*, New Orleans, p 65 (1993).

- 
110. Thomas P (Ed), Waterborne and Solvent Based Polyurethanes and Their End User Applications, Wiley / SITA, London (1998).
111. D. Blundell & Bryan H H, *J. of Oil Color Chem Assoc.* **61** (769), 39 (1989).
112. Othmen K (ed), Encyclopedia of Chemical Technology, Vol 7, Composite Materials to Detergency, 4<sup>th</sup> edn, John Willey, New York (1993).
113. H. Lee; Neville, K. Eds., Handbook of Epoxy Resins; McGraw-Hill: New York, 1972.
114. J. N. Sultan; Handbook of Composites; Van Nostrand –Reinhold: New York, 1982.
115. J.N. Sultan, R. C. Laible, F. J. MacGarry, *J. Appl. Polym. Sci.* **16**, 127 (1971).
116. W. D. Bascom, R. L. Cottington, P. Peyser, *J. Appl. Polym. Sci.* **19**, 2545 (1975).
117. V. A. Rozenberg. *Adv. Polym. Sci.* **75**, 113 (1986).
118. K. Dusek, *Adv. Polym. Sci.* **78**, 1 (1986).
119. Fedtke, M. *Macromol. Chem., Macromol. Symp.* **7**, 153 (1987).
120. Zelenka, J. Ilavsky, M.; Spacek, V.; Stokrova, S.; Klaban. J.; Dusek. K. *Colloid Polym. Sci.*, **269**, 1013 (1991).
121. T. Viswanathan, Q. Feng, A. Toland, *Polym. Pre.* **38** (1) 141 (1995).

- 
122. E. M. Kinsella, J. E. O. Msine and J. D. Scantlebury, *Br. Polym J.*, 3, 41 (1971).
123. R. Fernandez-Prini and H. Cork and *J. Coat. Technol.*, 49, 62 (1977).
124. F. Belhtcci, L. Nicodento and R. M. Lstanision, *J. Mater. Sci.*, 25, 1097 (1990).
125. F. Msnsfeld and M. Kending, Proc. Int. Congr. & fetal. Coos., Vol. 3, 74 (1984).
126. J. O. Mayne and J. D. Scantlebury *Br. Polym. J.* 2, 240 (1970).
127. J. Parks and H. Leidheiser Jr., *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Da.*, 25, 1 (1986).
128. H. Corti and R. Fernandez-Prini, *Frog. Org. Coat.*, 10, 5 (1982).
129. F.M. Geenen, J. H. W. De Wit and E. P. M. Van Westing, *Prog. Org. Coat.*, 18, 299 (1990).
130. F.M. Geenen, *Ph.D. Thesis*, Delft University of Technology (1990).
131. C. A. May and Y. Tanaka, *Epoxy Resins*, Marcel Dekker, New York, 1973.
132. H. Lee and K. Neville, *Handbook of Epoxy Resins*, McGraw-Hill, New York (1957).
133. J. Mleziva and I. JamSek, 10th *FATIPEC Congress 1970*, Verlag Chemie, Weinheim, Germany, p.249 (1970).

- 
134. M. Pilnf and J. Mleziva, *Kunststoffe*, 67, 12 (1977).
135. J. Mleziva, *Farbe and Lack*, 92,589 (1986).
136. J. Mleziva and M. VeEeia, *Farbe& Lack*, 98, 14 (1992).
137. J. Mleziva, R. MiliE, L. Svoboda, J. Cernq, Z. Hhjek, F. Kadletek and M. VeEeia, *Angew. Macromol Chem.*127, 115 (1984).
138. Y. Iwai, K. Nambu, *Wear* 210,211 (1997).
139. J. X. Zhang, M.O.W. Richardson, G.D. Wilcox, et al., *Wear* 194,149 (1996).
140. G. I. Parslow, D.J. Stephenson, J.E. Strutt, et al., *Wear* 212,103 (1997).
141. J. X. Zhang, *FRP/Composites* 5, 21 (1993).
142. H. Chen, H. Zhao, J. Qu, H. Shao, S. Zhao, *Wear* 223–235, 431(1999).
143. R. Schwalm, L. Häuling, W. Eeich, et al., *Prog. Org. Coat.* 32,191 (1997).
144. M. Shimbo, M. Ochi, K. Arai, *J. Coat. Technol.* 56, 45(1984).
145. S. Luo, Y. Zheng, J. Li, W. Ke, *Wear* 249,733 (2001).
146. Y. Zheng, Z. Yao, K.L.S. Li, W. Ke, *Corr. Sci. Protect Tech.* 5, 286 (1993).
147. Y. Zheng, Z. Yao, X. Wei, W. Ke, *Wear* 186–187,555 (1995).
148. G. P. Bierwagen, *Prog. Org. Coat.* 28, 43 (1996).

- 
149. W. Kaiser, S. Pietsch, A. Rudolf, **Farbe Lack** **98,182** (1992).
150. W. Funke, H. Leidheiser, R. Dickie, H. Dinger, W. Fischer, H. Haagen, K. Mosle, W. Oechsner, J. Ruf, J. Scantlebury, M. Svoboda, J. Sykes, *J. Coat. Technol.* **58**, 79 (1986).
151. N. L. Thomas, *Prog. Org. Coat.* **19**,101 (1991).
152. H. Yamabe, A. Tsutsumi, **Farbe Lack** **99** (1),16 (1993).
153. W. Funke, ACS Symp. Ser. Polym. Mater. Corros Control **322,222** (1986).
154. W. Fuürbeth, G. Grandmeier, M. Stratmann, **Farbe Lack** **102** (1),78 (1996).
155. H. Leidheiser, W. Funke, *J. Oil Col. Chem. Assoc.* **70** (5),121 (1987).
156. J. E.O. Mayne, D.J. Mill, **Surf. Coat. Int.** **77** (4),154 (1994).
157. A.C. Rouw, *Progress in Organic Coatings* **34,181–192** (1998).
158. S. Al-Bahar and E. Attiobe, Proc. Int. Conf.Consec'95, Sapporo, Japan, 1, 564-573 (1995).
159. J. Carew and A. Hadi, Delamination of coal tar epoxy mastic paint on steel pilings, **Technical Report, KISR 1900**, (1985).

- 
160. American Petroleum Institute (API) Recommended practice for internal coating of line pipe for non-corrosive gas transmission 5L2 (RP 5L2) third edition, MAY 31, 1987 (REAFFIRMED JANUARY 1, 1994).
161. AGIP PROTECTIVE COATING AND HOT DIP GALVANISING SPECIFICATION 20000.VAR.PAI.FUN. September 1999.
162. J. Economy and A.G. Andreopoulos *Polym. Adv. Technol* **77,562-570** (1996).
163. S.J. Pichering, M. Benson Plastic recycling meeting at challenge, RPI 2<sup>nd</sup> International Conference on Recycling Plastics, London,13-14, (1991).
164. O.S. Woo, N. Ayala and L.J. Broadbelt *Catal Today* **55 1-2, 161-171**(2000).
165. M. Toselli, M. Impagnatiello, C. Stramigioli, F.Pilati, G. Mazzoli and G. Benuzzi *Polym. Recycling* **2 (1), 27-33** (1996).
166. T. Yoshioka, K. Furukawa and A. Okuwaki *Polym Degrad stab* **67 (2), 285-290** (2000).
167. K. Troev, G. Grancharov, R. Tsevi and A. Tsekova, *Polymer* **41 (19), 7017-7022** (2000).
168. K. H. Yoon, A.T.DiBenedetto and S.J.Huang, *Polymer* **38 (9), 2281- 2285**(1997).
169. H. Lee and K. Neville *Handbook of Epoxy Resins*, McGraw-Hill, New York (1967).

- 
170. L.V. McAdams and J.A. Gannon Encyclopedia of Polymer science and engineering (2<sup>nd</sup> ed.), Wiley, New York p. 323- 82 (1986).
171. S.L. Buchwalter and L. L. Kosbar *J. Poly. Sci. Part A: Polym. Chem* **34 (2)**, 249- 260 (1996).
172. Tsuda K, Kubouchi M, Nishiyama T, Ono S, Hojo H. Proceedings 10<sup>th</sup> International Conference on Composite Materials, vol. VI. Whistler, p. 215-222 (1995).
173. M. Kubouchi, K. Tsuda, T. Nishiyama and H. Hojo, *Adv Compos Lett* **4 (1)**, 13-15 (1995).
174. M. M. Kubouchi, H. Sembokuya, S. Yamamoto, K. Arai and K. Tsuda, *J. Soc. Mater. Sci. Japan* **49 (5)** , 488-493 (2000).
175. J.A. Brotons, M.F. Olea-Serrano, M. Villalobos, V. Pedraza and N. Olea, *Environmental Health Perspectives*, **103**, 608-612 (1995).
176. S.R.Howe, L. Borodinsky, R.S. Lyon, "Potential Exposure to Bisphenol A from Food-Contact Use of Epoxy Can Coatings," *Journal of Coatings Technology*, vol. **70**, no. 877, 69-74 (1998).
177. R.M. Sharpe, G. Majdic, J. Fisher, P. Parte, M.R. Millar and P.T.K. Saunders, 1996, "Effects on Testicular Development and Function," Abstract # S23-4, 10th International Congress of Endocrinology,

---

San Francisco, June 1996 (The Endocrine Society, Washington, D.C.).

178. R.M. Sharpe, K.J. Turner and J.P. Sumpter, "Endocrine Disruptors and Testis Development," *Environmental Health Perspectives*, vol. 106, pages A220-A221 (1998).
179. S.C. Nagel, F.S. vom Saal, K.A. Thayer, M.G. Dhar, M. Boehler and W.V. Welshons, "Relative Binding Affinity-Serum Modified Access (RBA-SMA) Assay Predicts the Relative in Vivo Bioactivity of the Xenoestrogens Bisphenol A and Octylphenol," *Environmental Health Perspectives*, vol. 105, pages 70-76 (1997).
180. National Institute of Environmental Health Sciences (NIEHS) U.S. Department of Health and Human Services, Jan. 1997.
181. ASTM D 974-93
182. ASTM Method, D 1544-80 (Reapproved 1989).
183. ASTM Method, D 609-95
184. ASTM Method, D 1640-95
185. ASTM Method, D 1005-95
186. ASTM Method, D3363-92a
187. ASTM Method, D 3359-95a
188. ASTM D 4541 – 95, ISO 4624
189. ASTM Method, D 522-93a

- 
190. ASTM D 2794-93
  191. Howard, M.J., International Plastic Sector, Cordura Publication, Lajolh, California, (1977).
  192. ASTM Method, D 870-92
  193. Indian Standard Specification, I.S.158 (1950)
  194. Indian Standard Specification, I.S. 159 (1950)
  195. ASTM Method, D 2792-69 (Reapproved 1993)
  196. ASTM Method, B117-90
  197. ASTM Method, D714-87 (Reapproved 1994)
  198. ASTM Method , D1654-92
  199. ASTM Method, D610-95
  200. G. Schmitt, **Br. Corros. J.** 19,1656 (1984).
  201. M. Hukovic-Metikos, R. Babic, Z. Grutac, *J. Appl. Electrochem* 32,35 (2002).
  202. M.N. Desai, M.B. Desai, C.B. Shah, S.M. Desai, **Corros. Sci.** 26,827 (1986).
  203. S. Bilgiç, N. Çalışkan, **J. Appl. Electrochem.** 31,79 (2001).
  204. H. Shokry, M. Yuasa, I. Sekine, R.M. Issa, H.Y. El-Baradie, G.K. Gomma, **Corros. Sci.** 40 ,2173 (1998).
  205. S. Li, S. Chen, S. Lei, H. Ma, R. Yu, D. Liu, **Corros. Sci.** 41,2173 (1999).
  206. C.S. Marvel and N.J. Tarkoy **Chem.Soc.** 79,6000 (1957).

- 
207. R.P. Bell, K.N. Bascombe and J.C.H. Jeautery. **Chem. Soci., 1286** (1956)
208. Adams, MC, and, L.V., Gannon, J.A.,” Epoxy Resins,” in Encyclopedia of polymer science and Engineering, 2nd ed., vol. 6, Wiley, New York, p3 22-382 (1986).
209. P.S Sheih, and Massingill, J.L, *J. Coat. Technol* **62**, 25 (1990).
210. Arridge, R., J. Speake, **Polymer, 13 , 443** (1972).
211. A.M Atta, A.M. Alsabagh, , N.E. Maysour, and A.A. Abdel- Azim , **polymer Recycling, 3, 189** (1997).
212. B. Bog, Wesslen and Wesslen, K., *J. polym. Sci., part A poly. Chem.* **30, 1799** (1992).
213. K.s Gan Doi, L.H., Goh and Cheek, S.H., *J. Appl. Polym. Sci.*, **46, 329** (1992).
214. Mustata, F., and Bicu, I. *J. Appl. Polym. Sci.*, **77, 2430** (2000).
215. Zahir, S.A. and Bantle, S., ACS, **Symp. Ser. 221 , 245** (1983).
216. Batzer, H. and Zahir, S.A., *J. Appl. Polym. Sci.*, **19 , 601** (1975).
217. DiBenedetto, M., *J. coat. Technol.*, **52, 65** (1980).
218. C. D. Doyle, **Anal. Chem., 33, 77** (1961).
219. D. Kershaw, R. H. Still and V. G. Bashford, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19, 983** (1975).

- 
220. C. J. Keattch, an Introduction to Thermogravimetry.  
Heyden Son Ltd. In cooperation with Sadler Research  
Laboratories Inc., (1969).
221. H. G. Wiedemann and G. Bayer, Trends and  
application of thermogravimetry in Topics in Current  
Chemistry 77, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg,  
New York p67-140 (1978).
222. L. Reich and D. W. Levi, in N. M. Bikales,  
characterization of polymers, Wiley-Interscience, New  
York, London, Sydney, Toronto, p 221 (1971).
223. Kovacs, E. Talas-Rohonczy and F. Horkay, **Farbe  
Lack, 78,304** (1972)
224. E. Ties, *Plaste and Kautschuk*, 22,669 ( 1975).
225. T. Audykowski and R. Schmid, *Defaret*, 33,246  
(1979).
226. W. Roth, **Plaste and Kautschuk, 27,132** (1980).
227. D. W. van Krevelen, C. van Heerden and F. J.  
Huntjens, **Fuel, 30,253** (1951).
228. E. S. Freeman and B. Carroll, *J. Phys. Chem*,**62,394**  
(1958).
229. H. C. Anderson, **Kolloid-Z.,26, 184** (1961).
230. L. M. Lukashenko, R. A. Khmelinskii, E. S. Brodskii,  
G. A. Kalinkevich, N. M. Kovaleva and V. P. Batizat.  
*Vysokomolek. Soedin. A-lfl*, 1133 (1976).

- 
231. G. A. Kalinkevich, L. M. Lukashenko, R. A. Khmelinskii, E.S. Brodskii, N. M. Kovaleva and V. P. Batizat. *Plast. Massy* 8, 16 (1977).
232. C. N. Cacaval, I. Agherghinei and D. Rou. *J. Thermal. Anal.* 39, 585 (1993).
233. M. B. Neiman, L. I. Golubenkova, B. M. Kovarskaya, A. S. Strizhkova, I. Levantovskaya, M. S. Akutin and V. D. Moiseev. *Visokomolek. Soedin. A-1*, 1531 (1959).
234. Lee J.B., Kato T., Ujiie S., Imura K. and Uryu T., *Macromolecules*, 28,2115 (1995).
235. Berlinova I.V., Dimitrov I.V. and Gitosv I., *J. polym. Sci A: Polym. Chem.*, 35, 673 (1997).
236. G. Lombardi (ICTA), For better thermal analysis, Institute di Mineralogia Petrografia dell'UniversitP di Roma, (1980).
237. H. Batzer, F. Lohse and R. Schmid, *Angew. Makromol. Chemie*, 29130,349 (1973).
238. M. Krieg, K. Mebes and J. Obermeyer, *Defaret*, 29,256 (1975).
239. E. D. Pierron and G. E. Bobos, *J. Electronic Mat.*, 6, 333 (1977).
240. Hakala, K., Vatanparast, R., L: S., peinado C., Bosch P., Catalino F., Lemmelyiness H., *Macromolecules*, 33, 5954 (2000).

- 
241. Ishii, Y., and Ryan, A.J., **Macromolecules** **33**, 167 (2000).
242. Mijovic, J., and Tsay, L., **Polymer** **22**, 903 (1981).
243. Deank., W.D. Cook , J. Reyl. Galy and Sautereau, **Macromolecules**, **33**, 6623 (2000).
244. J. M. Barton, **J. Macromol. Sci.-Chem.**, **A8** (1), 25 (1974).
245. J, M. Barton, **Brit. Polym. J.**, **11** (3) ,116 (1979).
246. J. Charlesworth, **J. Polym. Sci.: Part A: Polym Chem.**, **18**, 621 (1980).
247. N. Levy, ACS Div. of ORPL. **Papers** **45** , 485 (1981)..
248. Stevenson, W. T. K., Garton, A. & Wiles, D. M., **J.Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. Ed.**, **24** ,717 (1986).
249. M.N. Sathyanarayana and M. Yassen, *Prog. Org. Coat.*, 26,275 (1995).
250. R . Arridge and J. Speake **Polymer**, **13** , 443 (1972).
251. P. Babuyevsky and J.K. Gillham, **J. Appl. Polym. Sci.**, 17, 2067 (1973).
252. Line, K., D.E.J. **Appl. Polymer. Sci.**, 4, 123 (1960).
253. M.J.Howard, International Plastic Sector, Cordura Publications, 1a Joih, California, (1977).
254. K.Meyersen, , “Solvents and Non Solvents For Polymers in Brandrup J. and E.H. Immergut Eds.,

- 
- Polymer Handbook, Interscience New York p. 185  
(1966).
255. I. T. Dima, , Miura S, Fukuda W. and Tomoi M., Eur.  
*Polym. Chem. J.*, **29**, 1103 (1993).
256. R.W.Tess, , in Epoxy Resins Chemistry and  
Technology”, 2<sup>nd</sup> ed., (C.A. May, Ed.) Marcel Dekker,  
New York, P 723 (1988).
257. M. Dibenedetto, Mod. **Paint Coat**, **7180**, **39** (1980).
258. Helloan, Paper Presented at the Epoxy Resins  
Formulators Division of SPI Meeting, Atlanta, Ga., the  
Society of Plastic Industry, New York. Nov. (1983).
259. P.K.T.Oldring, (Ed.), The Chemistry and Application  
of Phenolic Resins or Phenoplasts, Wiley ISITA,  
London (1998).
260. J.H.Lupinsky, in Applied Polymer Science R.W. Tess  
and pochlein, G.W., ACS symposium series 285, ACS,  
Washington, DC, p. 22 (1982).
261. D. Feldman, and Barbalata, A., “Syn That Polymers  
“Published By Chapmen, London (1990).
262. K. Masashi, Kazuhikon, Koichiro, O., and Takeshi, E.,  
*J. Ploym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **37**, 3686 (1997).
263. M. Dibenedetto, *J. Coat. Technol.*, **52**, 65 (1980).
264. J.A.Capp, Proc. *Amer. Soc. Test. Mater.*, **14**, 474  
(1914).

- 
265. La Que, F.L., Proc. *Amer. Soc. Test. Mater.*, **51** 495 (1951).
266. La Que, F.L., *Mater and Meth.*, **35**, 77 (1952).
267. Sample, C.H., Bull. *Amer. Soc. Test. Mater.*, **123**, 19 (1943).
268. Bullett, T.R., and Prossor, J.L., **Problems in Adhesion to Metals**, Adhesion Fundamentals and Practice, 1666 m 37 (1969).
269. W.H. Slabaugh, , and G.H.Kennedy , *Amer. Chem. Soc., Org. Coatings Div.*, **26**, 1 (1966).
270. W. Sabaugh, and Chan, E.J., *Official Digest* , **38**, 417 (1966).
271. J.E.O. *Mayne*, , *J. Oil Col. Chem. Ass.*, **3**, 183 (1957).
272. D.U.Gelfer, “ Comparison Of Organic and Inorganic Systems As Protective for Steel, ACS, Division of Organic Coating and Plastic Chemistry, Coating and Plastics Preprints, February (1958).
273. E. Panl, Industrial Maintenance painting, NACE, Honston, Texas, (1973).
274. D.A. Meldrum , and Lin, C.T., *J. coat. Techn*, **65** (818) , 47 (1993).
275. F. Mansfeld, *Corrosion*, **36** (5), 301 (1981).
276. Bullett, T., Rl, Symposium on Painting of Steel Organised by Zinc Development Assoc. and Others, Sutton Coldfield, (1968).

---

277. Wallington, R.H., **Br. Corros. J.**, **2**, 72 (1974).

# **ARABIC SUMMARY**

# تحضير وتقييم بعض الراتنجات الايبوكسية لحماية الأسطح المعدنية فى قطاع البترول

رسالة مقدمه

من

محمد عبد الفتاح مصطفى النادى  
(ماجستير علوم - كيمياء)

للحصول على  
درجة الدكتوراه  
فى

الكيمياء التطبيقية

الى

كلية العلوم - جامعة الأزهر  
القاهرة

٢٠٠٥-٥١٤٢٦م



جامعة الأزهر - كلية العلوم (بين)

الدراسات العليا والبحوث

اسم مقدم الرسالة: محمد عبد الفتاح مصطفى النادى

فى موضوع : " SYNTHESIS AND EVALUATION OF SOME EPOXY RESINS FOR STEEL PROTECTION IN THE PETROLEUM FIELD"

"تحضير وتقييم بعض الراتجات الايبوكسية لحماية الأسطح المعدنية فى قطاع البترول"

لجنة الاشراف:

- (1) أ.د. عبد الرحمن مختار ناصر الوظيفة: أستاذ الكيمياء العضوية المتفرغ بعلوم الأزهر التوقيع:
- (2) أ.د. ماهر عباس السكرى الوظيفة: أستاذ الكيمياء التطبيقية ومدير معهد بحوث البترول السابق التوقيع:

- (3) أ.د. ايمن محمدى عطا الوظيفة: أستاذ كيمياء البوليمرات بمعهد بحوث البترول التوقيع:
- (4) د. محمود ابراهيم عبده الوظيفة: أستاذ مساعد بقسم الأنتاج بمعهد بحوث البترول التوقيع:

أعضاء لجنة الحكم:

- (1) أ.د. عبد الرحمن مختار ناصر الوظيفة: أستاذ الكيمياء العضوية المتفرغ بعلوم الأزهر التوقيع:
- (2) أ.د. ماهر عباس السكرى الوظيفة: أستاذ الكيمياء التطبيقية ومدير معهد بحوث البترول السابق التوقيع:

- (3) أ.د. السيد محمد عبد البارى الوظيفة: أستاذ الكيمياء العضوية بعلوم المنصوره التوقيع:
- (4) أ.د. ابراهيم عبد اسلام صباح الوظيفة: أستاذ الكيمياء العضوية بعلوم الأزهر التوقيع:

مدير ادارة الكلية

شئون التعليم

المختص



## تحضير وتقييم بعض الراتنجات الإيبوكسية لحماية الأسطح المعدنية في قطاع البترول

تحتل راتنجات الإيبوكسي المرتبة الأولى لحماية الأسطح المعدنية في قطاع البترول سواء المنشآت البرية أو البحرية ويرجع ذلك إلى أن راتنجات الإيبوكسي ممتازة جداً من ناحية الالتصاق لأنها تستطيع أن تكون رابطة كيميائية مع الأسطح المعدنية وأيضاً تقاوم الأحماض والقلويات بالإضافة إلى مرونتها المناسبة مع صلابتها العالية ويبلغ إنتاج راتنجات الإيبوكسي من ٤٥ إلى ٥٠% من إجمالي الراتنجات المنتجة في العالم. ويعيب الإيبوكسيات عدم ثباتها لدرجات الحرارة العالية وفي بعض الأحيان الصلابة العالية.

وتهدف الرسالة إلى تحضير راتنجات إيبوكسية لها ثبات حراري وقوة إلتصاق

عالية بالحديد حتى يمكن إستخدامها في حماية المنشآت البترولية.

ولتحقيق هذا الغرض إهتمت الدراسة بالنقاط الآتية:

١- تحضير راتنجات إيبوكسية عن طريق تكثيف أرثو فينيلين ثنائي أمين مع

كل من ( ٢- هيدروكسي بنزالدهيد و ٣- هيدروكسي بنزالدهيد و ٤-

هيدروكسي بنزالدهيد) .

وبذلك تم الحصول على مقابل ثنائي الفينول - أ مع إدخال مجموعة

-C = N- وتم تفاعل الناتج مع إيبكلوهيدرين في وسط من الصودا الكاوية

لإنتاج مادة الإيبوكسي تبع ذلك إستبدال أرثو فينيلين ثنائي أمين ببارا فينيلين

ثنائي أمين وإستكمال نفس التفاعلات للحصول على مركبات إيبوكسية

مشابهة.

٢- تحضير البوليمر المقابل وذلك عن طريق تفاعل السلسيلالدهيد مع ١ و

٣ و ٥ ثلاثي أوكزان في وجود حمض الخليك وبذلك تم إدخال مجموعة

مثيلين وتبع ذلك التفاعل مع أرثو فينيلين ثنائي أمين وبذلك أمكن تحضير

بوليمر يحتوى على مجموعتي -C = N- و -CH<sub>2</sub>- الذي يتفاعل مع

إيبكلورهيدرين في وسط من الصودا الكاوية لإنتاج مادة الإيبوكسي.

تم توصيف الإيبوكسيات التي تم تحضيرها بواسطة الأشعة تحت الحمراء

والرنين النووي المغناطيسي وذلك لإثبات التركيب الكيميائي لهذه المواد وتم

تعيين الرقم الهيدروكسيلي والوزن الإيبوكسي المكافئ وذلك لتعيين عدد

مجموعات الإيبوكسي في المواد الإيبوكسية المحضرة.

وحيث أن الغرض الأساسي من هذه الدراسة هو تحضير راتنجات إيبوكسية

لها ثبات حراري فقد تم تحليل ودراسة الثبات الحراري للإيبوكسيات المحضرة

عن طريق جهاز تعيين الثبات الحراري وتعيين درجة التشابك للراتنجات عن طريق دراسة الخواص الحرارية للراتنجات.

وتبع ذلك عملية تصليد (إنضاج) راتنجات الإيبوكسي بنسب وزنية تتراوح بين ١ و ١ الى ٤ بالوزن من المصلد إلى راتنجات الإيبوكسي.

وحيث أن الأمينات تسرع من إنضاج راتنجات الإيبوكسي عن الأميدات فقد تم استخدام أمين أليفاتي (خماسي إيثيل سداسي أمين) وأمين أروماتي (بارافينيلين ثنائي أمين) مع راتنجات الإيبوكسي المحضرة للحصول على أفلام يمكن دراسة الخواص الميكانيكية والمقاومة الكيميائية للأغطية الناتجة مع الحديد وتم ذلك عن طريق قياس مقاومة التصادم والإنشاء وقياس قوة الالتصاق والخدش كما تم قياس المقاومة الكيميائية للأفلام عن طريق تعرضها إلى محاليل هيدروكسيد الصوديوم وحمض الهيدروكلوريك ومحلول ملح كلوريد الصوديوم.

وقد أثبتت الدراسة النتائج الآتية:

١- أن الثبات الحراري لراتنجات الإيبوكسي المصلدة مع الأمين الأروماتي أعلى من الأمين الأليفاتي. و أثبتت الدراسة أن الأفلام لها ثبات حراري يصل لدرجة ٥٠٠ م.

٢- الثبات الحراري للبوليمرات أعلى من المونومرات المقابلة

٣- درجة تشابك راتنجات الإيبوكسي والمصلد الأروماتي أعلى من درجة تشابكها مع المصلد الأليفاتي.

٤- الخواص الميكانيكية: الالتصاق - مقاومة الصدمات - الإحناء - الخدش تزداد بزيادة المحتوى الإيبوكسي.

٥- الخواص الكيميائية: مقاومة الماء والأحماض والقلويات والمذيبات العضوية أفضل في حالة استخدام المصلد الأروماتي عن المصلد الأليفاتي.

٦- إمتدت الدراسة لتشمل اختبار مقاومة الصدا لمدة ٥٠٠ ساعة فوجد أن المونومرات والبوليمرات المصنعة بواسطة مصلد أروماتي لها مقاومة عالية الصدا ويرجع ذلك إلى وجود مجموعة  $-C = N-$  وزيادة المحتوى الإيبوكسي.

وبالتالي يمكن استخدام راتنجات الإيبوكسي المحضرة في عملية حماية المنشآت المعدنية في قطاع البترول والمتمثلة في خطوط الأنابيب والمنصات البحرية ومحطات الإنتاج.