

# Waterborne Polyurethanes Enriched with Graphene-Based Nanostructures: Fabrication, Properties, and Exploring Their Anti-Corrosion Performance

Abbas Mohammadi\*, Amir Hossein Doctorsafae, Mohammad Reza Ghodsieh

Department of Organic Chemistry and Polymer, Faculty of Chemistry, University of Isfahan,  
Postal Code 81746-73441, Isfahan, Iran

Received: 6 May 2024, accepted: 11 January 2025

## ABSTRACT

Metal corrosion poses a global threat, causing significant economical and environmental damage in various industries. Extensive research has been conducted to develop efficient and cost-effective solutions to prevent corrosion while adhering to environmental regulations. Recently, waterborne polyurethanes, prepared by dispersing polyurethanes in water through various methods, have been increasingly used for coating various surfaces due to their advantages such as low emission of volatile organic compounds (VOCs), environmental compatibility, low viscosity, rapid coating capability, and low production cost. Waterborne polyurethane coatings are considered suitable for anti-corrosion applications due to their mechanical strength, flexibility, high abrasion resistance, and the ability to design structures and incorporate various nanoparticles. Recent research has shown that graphene-based nanostructures, such as graphene, graphene oxide (GO), and reduced graphene oxide (rGO), are used as corrosion-inhibiting nanostructures in the formulation of anti-corrosion coatings due to their high surface area and resistance to oxygen, water, and corrosive agents. Incorporating these nanostructures into waterborne polyurethanes has enhanced the anti-corrosion properties of the resulting coatings. However, the application of these nanostructures in waterborne polyurethane matrices faces limitations such as non-uniform dispersion, low stability of aqueous dispersions, and the formation of agglomerates. This review paper elucidates the phenomenon of corrosion and various anti-corrosion testing methods, introducing waterborne polyurethanes and graphene-based nanostructures. Subsequently, it reviews related articles on the preparation of waterborne polyurethane coatings containing different graphene-based nanostructures and their anti-corrosion performance. Additionally, recent advancements in the development of waterborne polyurethane/graphene-based nanostructure anti-corrosion coatings with specific structural features, such as self-healing and ultraviolet curing capabilities, are examined. Furthermore, multi-functional anti-corrosion coatings with properties like anti-fouling, superhydrophobicity, and antibacterial characteristics for specific applications are described.

(\*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: [a.mohammadi@sci.ui.ac.ir](mailto:a.mohammadi@sci.ui.ac.ir)

### Please cite this article using:

Mohammadi A., Doctorsafae A.H., Ghodsieh M.R., Waterborne Polyurethanes Enriched with Graphene-Based Nanostructures: Fabrication, Properties, and Exploring Their Anti-Corrosion Performance, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **37**, 199-223, 2024.

### Keywords:

corrosion,  
coating,  
waterborne polyurethane,  
graphene-based  
nanostructures,  
application

# پلی یورتان‌های آب‌پایه غنی‌شده با نانوساختارهای گرافنی: ساخت، خواص و بررسی عملکرد ضد خوردگی

عباس محمدی<sup>\*</sup>، امیر حسین دکترصفایی، محمد رضا قدسیه

اصفهان، دانشگاه اصفهان، دانشکده شیمی، گروه شیمی آلی و پلیمر، کد پستی ۸۱۷۴۶-۷۳۴۴۱

دریافت: ۱۴۰۳/۲/۱۷، پذیرش: ۱۴۰۳/۱۰/۲۲

## چکیده

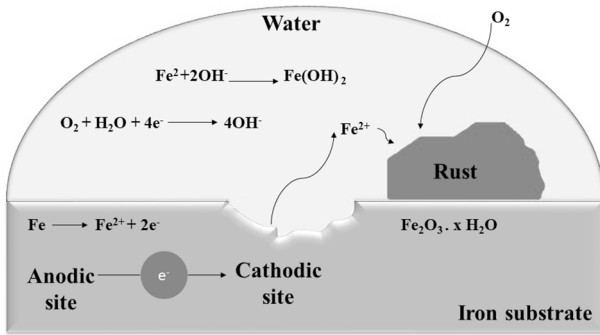
خوردگی فلزات به‌عنوان تهدیدی جهانی سبب ایجاد مشکلات اقتصادی و زیست‌محیطی شایان توجهی شده است. پژوهش‌های گسترده‌ای به‌منظور توسعه راه‌حل‌های کارآمد و مقرون‌به‌صرفه برای جلوگیری از خوردگی ضمن توجه به مقررات زیست‌محیطی انجام شده است. اخیراً از پلی‌یورتان‌های آب‌پایه که از پراکنش پلی‌یورتان‌ها با روش‌های گوناگون در آب تهیه می‌شوند، به‌دلیل برتری‌هایی همچون انتشار ناچیز حلال‌های آلی فرار و سازگاری با محیط‌زیست، گران‌روی کم، قابلیت پوشش‌دهی سریع و هزینه تولید کم، به‌طور فزاینده‌ای در پوشش‌دهی سطوح مختلف استفاده می‌شود. پوشش‌های پلی‌یورتانی آب‌پایه به‌دلیل ویژگی‌هایی نظیر استحکام مکانیکی، انعطاف‌پذیری و مقاومت سایشی زیاد و نیز امکان طراحی ساختاری و افزودن نانوذرات مختلف به‌عنوان ماتریس پلیمری مناسب در تهیه پوشش‌های ضد خوردگی مطرح هستند. طی پژوهش‌های اخیر، نانوساختارهای گرافنی مانند گرافن، گرافن اکسید و گرافن اکسید کاهش‌یافته به‌دلیل ویژگی‌هایی مانند سطح تماس و مقاومت زیاد در برابر نفوذ اکسیژن، آب و عوامل خوردنده، به‌عنوان نانوساختارهای بازدارنده خوردگی در ساخت پوشش‌های ضد خوردگی استفاده شده‌اند. استفاده از این نانوساختارها در پلی‌یورتان‌های آب‌پایه موجب بهبود خاصیت ضد خوردگی پوشش‌های تهیه‌شده نیز شده است. از محدودیت‌های استفاده از این نانوساختارها در ماتریس‌های پلی‌یورتان‌های آب‌پایه می‌توان به پراکنش نایک‌نواخت و نیز پایداری کم پراکنه‌های آبی و تشکیل کلوخه‌ها اشاره کرد. در این مقاله، پدیده خوردگی و روش‌های مختلف آزمون‌های مقاومت در برابر خوردگی بررسی شده و سپس پلی‌یورتان‌های آب‌پایه و نانوساختارهای گرافنی معرفی می‌شوند. همچنین در ادامه، مقالات مرتبط با تهیه پوشش‌های پلی‌یورتانی آب‌پایه دارای نانوساختارهای گرافنی متفاوت و عملکرد ضد خوردگی آن‌ها مرور می‌شوند. افزون بر این، پیشرفت‌های اخیر در ساخت پوشش‌های پلی‌یورتانی آب‌پایه-نانوساختارهای گرافنی ضد خوردگی با مشخصه‌های ساختاری ویژه نظیر قابلیت خودترمیمی و پخت با پرتو فرابنفش بررسی می‌شوند. پوشش‌های ضد خوردگی چندمنظوره با خواص ضد جرم‌گرفتنی، ابرآب‌گریزی و ضدباکتریایی نیز برای کاربردهای خاص تشریح می‌شوند.

## واژه‌های کلیدی

خوردگی،  
پوشش،  
پلی‌یورتان آب‌پایه،  
نانوساختارهای گرافنی،  
کاربرد

<sup>\*</sup> مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

a.mohammadi@sci.ui.ac.ir



شکل ۱- نمایش کلی از فرایند خوردگی فلزات.

Fig.1. General view of metal corrosion process.

تخمین زده می‌شود [۲،۳]. افزون بر هزینه خسارت‌های مستقیم این پدیده، خسارت‌های غیرمستقیم زیادی نیز متوجه جامعه شده است که با وجود اهمیت زیاد آن‌ها، در آمارها لحاظ نمی‌شود. از جمله این خسارت‌ها می‌توان به تخریب زیرساخت‌ها، ایجاد پسماندهای فلزات سنگین، آلودگی‌های محیطی، افزایش مقدار انرژی مصرفی، توقف خطوط تولید به منظور تعمیرات، به‌خطر افتادن جان افراد و موارد دیگر اشاره کرد [۴].

پلی‌یورتان‌ها به دلیل مقاومت خوب در برابر آب، اسیدها، بازها و حلال‌ها و نیز خواص مکانیکی مناسب و مقاومت زیاد در برابر سایش و خراش، به گزینه مناسبی در میان پلیمرها برای کاربرد در زمینه پوشش‌های پلیمری تبدیل شده‌اند [۵]. امروزه پلی‌یورتان‌های آب‌پایه به دلیل برتری‌هایی همچون حذف یا کاهش شایان توجه حلال‌های آلی و قیمت تمام‌شده کمتر ناشی از استفاده از آب به جای حلال آلی، سرعت خشک‌شدن زیاد و خواص فیزیکی-مکانیکی مطلوب، در صنعت پلی‌یورتان به جایگاه ویژه‌ای دست یافته‌اند [۶]. این پلیمرها در زمینه‌های مختلفی از جمله چسب، پوشش‌های الیاف، چوب، شیشه، کاغذ، بتن، چرم و پوشش‌دهی فلزات کاربرد دارند [۷،۸].

استفاده از نانوساختارهای گرافنی نظیر گرافن و مشتقات آن مانند گرافن اکسید (GO) و گرافن اکسید کاهش‌یافته (rGO) در پوشش‌های ضدخوردگی به‌طور چشمگیری خاصیت سدی را در برابر نفوذ عوامل خوردنده بهبود می‌بخشد. همچنین این نانوساختارها می‌توانند به تقویت خواص مکانیکی و بهبود مقاومت شیمیایی پوشش‌های ضدخوردگی کمک کنند و سبب عملکرد ضدخوردگی طولانی‌تر و مؤثر این پوشش‌های گرافنی شوند [۹،۱۰].

استفاده از نانوساختارهای گرافنی در پلی‌یورتان‌های آب‌پایه سبب بهبود خاصیت ضدخوردگی پوشش‌های آن‌ها نیز می‌شود. از محدودیت‌های استفاده از این نانوساختارها در ماتریس‌های پلی‌یورتان‌های آب‌پایه

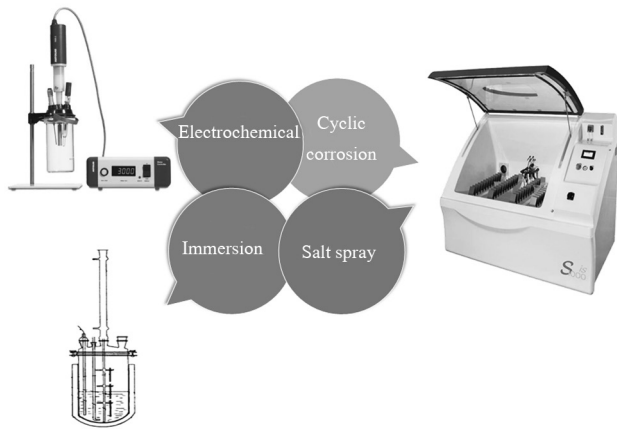
## فهرست مطالب

۱- مقدمه	۲۰۱
۲- خوردگی و روش‌های بررسی آن	۲۰۲
۳- روش‌های کنترل خوردگی	۲۰۳
۴- پلی‌یورتان‌های آب‌پایه	۲۰۵
۵- پوشش‌های ضدخوردگی بر پایه پلی‌یورتان‌های آب‌پایه	۲۰۵
۶- پوشش‌های ضدخوردگی پلی‌یورتانی آب‌پایه دارای نانوذرات	۲۰۶
۷- نانوساختارهای گرافنی	۲۰۶
۱-۷ گرافن	۲۰۶
۲-۷ گرافن اکسید	۲۰۷
۳-۷ گرافن اکسید کاهش‌یافته	۲۰۸
۸- اصلاح نانوساختارهای گرافنی	۲۰۸
۹- پوشش‌های ضدخوردگی پلی‌یورتانی آب‌پایه-نانوساختارهای گرافنی	۲۰۸
۱-۹ پوشش‌های ضدخوردگی پلی‌یورتانی آب‌پایه-گرافن	۲۰۹
۲-۹ پوشش‌های ضدخوردگی پلی‌یورتانی آب‌پایه-گرافن اکسید	۲۱۰
۳-۹ پوشش‌های ضدخوردگی پلی‌یورتانی آب‌پایه-گرافن اکسید کاهش‌یافته	۲۱۱
۱۰- پوشش‌های ضدخوردگی پلی‌یورتانی آب‌پایه-نانوساختارهای گرافنی با مشخصه‌های ساختاری ویژه	۲۱۲
۱-۱۰ پوشش‌های خودترمیم	۲۱۲
۲-۱۰ پوشش‌های تابش‌پز	۲۱۳
۱۱- پوشش‌های چندمنظوره	۲۱۴
۱۲- نتیجه‌گیری	۲۱۶
۱۳- مراجع	۲۱۸

## ۱- مقدمه

به‌طور کلی خوردگی به پدیده تخریب تدریجی فلزات و نافلزات به دلیل اثر عوامل محیطی گفته می‌شود. این فرایند معمولاً به‌واسطه واکنش‌های شیمیایی و الکتروشیمیایی بین مواد و محیط اطراف، مانند رطوبت، اکسیژن و مواد شیمیایی موجود در هوا یا آب، رخ می‌دهد. با وجود این، به دلیل شدت بیشتر خوردگی در فلزات، توجه بیشتری به آن‌ها شده است. گفتنی است، در فرایند خوردگی، فلزات به تدریج اکسید شده و به ترکیباتی مانند اکسید، کربنات، سولفید یا هیدروکسیدهای فلزی تبدیل می‌شوند. این فرایند به دلیل تمایل طبیعی فلزات به کاهش انرژی و رسیدن به حالت پایدارتر انجام می‌شود [۱]. شکل ۱ نمای کلی از فرایند شیمیایی خوردگی فلزات را نشان می‌دهد.

خوردگی به‌عنوان یکی از مشکلات اساسی، همواره گریبانگیر صنعت و زندگی روزمره بوده و از نظر مالی به‌طور مستقیم و غیرمستقیم بر صنعت و جوامع اثر گذاشته است. در سطح جهان، هزینه‌های مرتبط با پدیده خوردگی به حدود ۳۰۰ میلیارد دلار در سال



شکل ۲- انواع آزمون‌های خوردگی.

Fig. 2. Different types of corrosion tests.

وزن و سپس در محیط خورنده غوطه‌ور شده و در فاصله‌های زمانی مختلف و پس از حذف محصولات خوردگی دوباره وزن می‌شود. کاهش وزن فلز به سرعت خوردگی بستگی دارد. از معایب این روش می‌توان به زمان‌بر بودن و نبود امکان شبیه‌سازی شرایط واقعی اشاره کرد [۱۳].

آزمون افزایش نمک یکی از روش‌های استاندارد برای ارزیابی مقاومت به خوردگی مواد و پوشش‌های فلزی است. این آزمون معمولاً در شرایط آزمایشگاهی انجام می‌شود و با استفاده از محلول نمکی (معمولاً سدیم کلرید) و ایجاد شرایط مرطوب، آثار محیط‌های دریایی و مرطوب را شبیه‌سازی می‌کند و نتایج پس از اتمام آزمایش به صورت چشمی بررسی می‌شوند [۱۴، ۱۵]. آزمون خوردگی چرخه‌ای یکی از روش‌های پیشرفته برای ارزیابی مقاومت به خوردگی مواد و پوشش‌هاست. این آزمون به‌ویژه به منظور شبیه‌سازی شرایط واقعی محیطی طراحی شده است و می‌تواند به بهبود همبستگی میان نتایج آزمایش و شرایط واقعی کمک کند. این آزمون شامل دوره‌های متناوب تر و خشک است که شرایط واقعی را شبیه‌سازی می‌کند. این تغییرات باعث می‌شود تا آثار مختلف محیطی روی پوشش‌ها بهتر بررسی شود [۱۶].

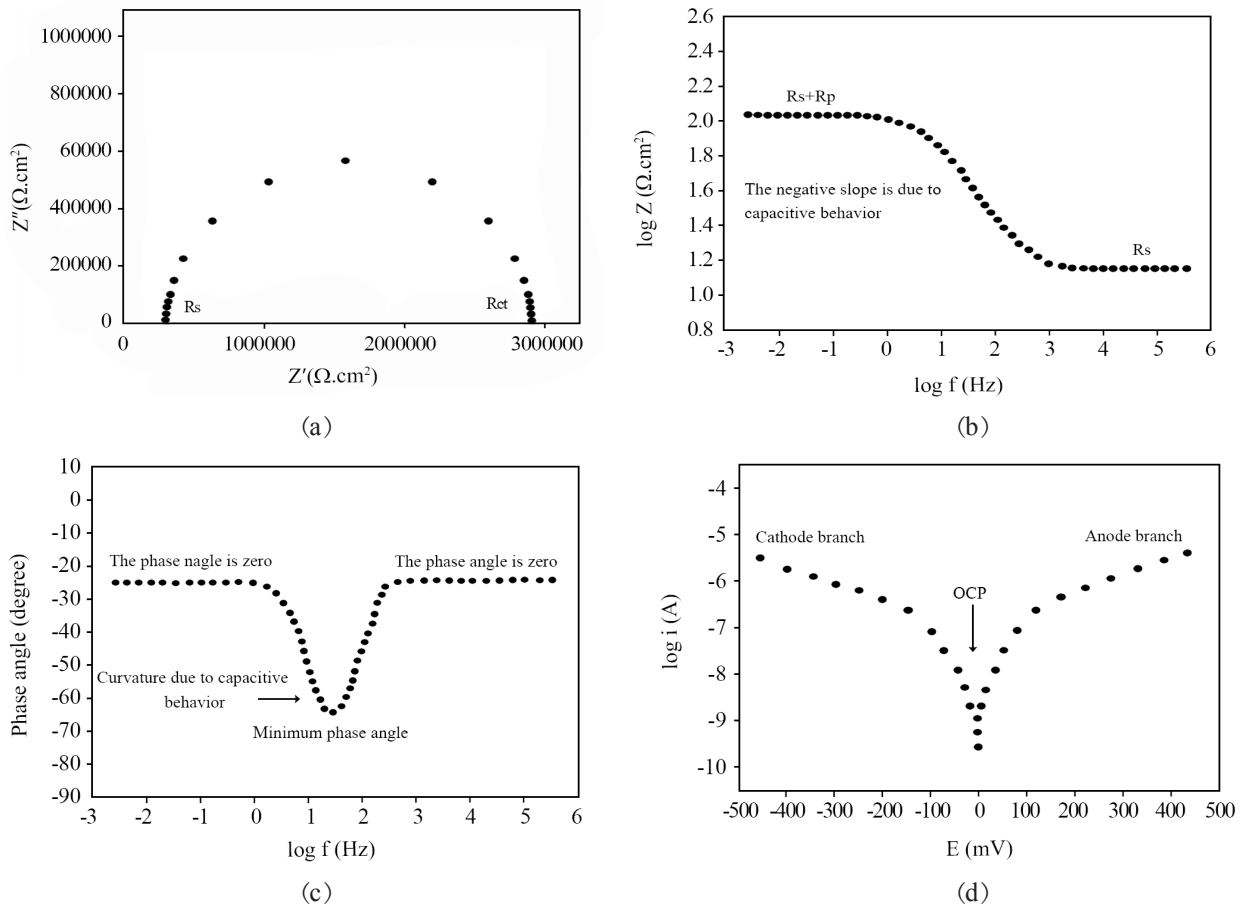
آزمون‌های الکتروشیمیایی به منظور تعیین خواص خوردگی فلزات و ارزیابی سازوکارها، سرعت و محیط‌های خورنده به کار می‌روند. این آزمون‌ها نیازمند تجهیزات ویژه‌ای شامل محلول الکترولیت، الکتروود مرجع، الکتروود کمکی و الکتروود کار هستند. یکی از روش‌های رایج در این حوزه، طیف‌نمایی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) است. در این روش، با اعمال پتانسیل جریان متناوب به الکتروود کار، مقاومت الکتریکی در برابر جریان متناوب اندازه‌گیری می‌شود. این

می‌توان به پراکنش نایک‌نواخت، پایداری کم پراکنه‌های آبی و تشکیل کلوخه اشاره کرد. در این مقاله ضمن معرفی پلی‌یورتان‌های آب‌پایه، نانوساختارهای گرافنی و عملکرد ضدخوردگی آن‌ها تشریح می‌شود. همچنین مقالات مرتبط با تهیه پوشش‌های پلی‌یورتانی آب‌پایه دارای نانوساختارهای گرافنی متفاوت و عملکرد ضدخوردگی آن‌ها مرور می‌شود. افزون بر این، پیشرفت‌های اخیر در ساخت پوشش‌های پلی‌یورتانی آب‌پایه-نانوساختارهای گرافنی ضدخوردگی با مشخصه‌های ساختاری ویژه نظیر قابلیت خودترمیمی و پخت با پرتو فرابنفش بررسی می‌شود. همچنین، پوشش‌های ضدخوردگی چندمنظوره با خواص ضدروسوبی، ابرآب‌گریزی و ضدباکتریایی برای کاربردهای ویژه تشریح می‌شود.

## ۲- خوردگی و روش‌های بررسی آن

خوردگی به‌طور کلی براساس محیط خوردگی و شکل و منشأ آن به دو دسته اصلی تقسیم‌بندی می‌شود. در تقسیم‌بندی براساس محیط‌های خوردگی، سه نوع عمده خوردگی شناخته شده‌اند: (۱) خوردگی مرطوب که الکتروشیمیایی است و در محیط آبی رخ می‌دهد و آب به‌عنوان الکترولیت عمل می‌کند، (۲) خوردگی در سیال‌های غیرآبی که محیط خورنده شامل سیال‌هایی همچون فلزات مایع، روغن‌ها و سوخت‌هاست و (۳) خوردگی خشک که محیط خورنده گاز است و اغلب به آن خوردگی شیمیایی گفته می‌شود [۱۱]. در تقسیم‌بندی دیگر براساس شکل و منشأ، خوردگی شامل دو دسته اصلی یکنواخت و موضعی است. در خوردگی یکنواخت، سرعت خوردگی در تمام بخش‌های قطعه فلزی که در معرض محیط خورنده قرار دارند، ثابت است و ضخامت قطعه به‌طور یکنواخت کاهش می‌یابد. این نوع خوردگی باعث کاهش وزن و ضخامت تجهیزات فلزی می‌شود و در عملکرد قطعه مشکل ایجاد می‌کند. به‌عنوان نمونه، خوردگی آلیاژهای مس در آب دریا نمونه‌هایی از این نوع تخریب است. در مقابل، خوردگی موضعی فقط بخشی از سطح را تحت تأثیر قرار می‌دهد و مقدار آن بیشتر از خوردگی یکنواخت است. از انواع مختلف خوردگی موضعی می‌توان به خوردگی گالوانی (galvanic-corrosion)، حفره‌ای، شیاری، بین‌دانه‌ای، بین‌فازی، توأم با تنش، سایشی و خوردگی میکروبی اشاره کرد [۱۲].

به‌دلیل محدودیت‌های زمانی و نبود امکان بررسی خاصیت ضدخوردگی در بلندمدت، از آزمون‌هایی نظیر خوردگی غوطه‌وری (immersion)، طیف‌نمایی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)، افزایش نمک و خوردگی چرخه‌ای در بررسی خوردگی طی زمان کوتاه‌تر استفاده می‌شود (شکل ۲). در روش غوطه‌وری، ابتدا فلز



شکل ۳- (a) الگوهایی از نمودار نایکوئیست، (b) منحنی بد و تفسیر نواحی مختلف آن، (c) منحنی فاز بد و تفسیر نواحی مختلف آن و (d) نمونه‌ای از منحنی تافل.

Fig. 3. (a) A view of the Nyquist diagram, (b) Bode curve and interpretation of its different areas, (c) Bode phase curve and interpretation of its different areas, and (d) a view of Tafel curve.

در شاخه‌های کاتدی و آندی به دست می‌آید و اطلاعات مهمی درباره رفتار خوردگی فلزات ارائه می‌دهد. نمودارهای نایکوئیست، بد و فاز-بد (شکل ۳ (c)) هر یک برای تحلیل‌های خاصی در طیف‌نمایی امپدانس الکتروشیمیایی به کار می‌روند و اطلاعاتی درباره وجود رفتار خازنی و مقاومت‌های مختلف در مدار الکتریکی ارائه می‌دهند [۲۰].

### ۳- روش‌های کنترل خوردگی

خوردگی، پدیده‌ای مخرب با پیامدهای اقتصادی است که با به‌کارگیری روش‌های مختلف می‌توان آن را کنترل کرد یا به حداقل رساند. این روش‌ها شامل تغییر و کنترل محیط، طراحی مناسب، تغییر پتانسیل فلز، محافظت کاتدی و پوشش‌های محافظ است. انتخاب روش مناسب برای کنترل خوردگی به عوامل مختلفی از جمله نوع فلز، محیط و شرایط اقتصادی بستگی دارد. تغییر و کنترل محیط، با

آزمون اطلاعات ارزشمندی درباره سینتیک واکنش‌های خوردگی و سازوکارهای کنترلی آن‌ها ارائه می‌دهد (شکل ۳) [۱۷].

روش EIS با اعمال سیگنال سینوسی کوچک به سلول الکتروشیمیایی و اندازه‌گیری جریان عبوری، مقاومت وابسته به بسامد را محاسبه می‌کند. داده‌های EIS با استفاده از دستگاه پتانسیل‌پا/گالوانوپا جمع‌آوری شده و برای تفسیر آن‌ها از مدل‌های ریاضی مانند مدارهای معادل استفاده می‌شود. نمودارهای نایکوئیست (Nyquist) (شکل ۳ (a)) و بد (Bode) (شکل ۳ (b))، که به ترتیب بخش‌های حقیقی و موهومی امپدانس و نیز لگاریتم بسامد و امپدانس کل را نشان می‌دهند، برای تحلیل داده‌های EIS به کار می‌روند [۱۸، ۱۹]. منحنی تافل (شکل ۳ (d)) با رسم لگاریتم جریان برحسب پتانسیل، امکان تعیین چگالی جریان خوردگی و تخمین سرعت خوردگی را فراهم می‌کند. این منحنی با قطبش الکتروکاترود کار

ضد خوردگی دارند. پیوندهای قوی کربن-فلوئور در ساختار مولکولی این پلیمرها، مقاومت شایان توجهی در برابر عوامل خوردنده، حلال‌ها و شرایط محیطی ایجاد می‌کند. پوشش‌های اپوکسی به دلیل خواص برجسته‌ای چون چسبندگی قوی، مقاومت شیمیایی زیاد و قابلیت اصلاح با انواع پرکننده‌ها، کاربرد گسترده‌ای در محافظت از خوردگی دارند. پوشش‌های آکریلی، مشتق‌شده از مونومرهای آکریلی مانند متیل متاکریلات، اتیل آکریلات و بوتیل آکریلات، به دلیل قابلیت ایجاد سد محافظتی پایدار بین سطح و محیط خوردنده، محافظت چشمگیری در برابر خوردگی نشان می‌دهند. مقاومت شیمیایی ذاتی این پوشش‌ها، آن‌ها را در برابر رطوبت، مواد شیمیایی و سایر عوامل خوردنده مقاوم می‌سازد. پوشش‌های پلیمرهای رسانا، به‌ویژه پلی‌آنیلین و پلی‌پیرول به دلیل قابلیت تشکیل لایه‌های اکسید غیرفعال، قابلیت شایان توجهی در محافظت از فلزات در برابر خوردگی نشان می‌دهند. خاصیت رسانایی این پلیمرها امکان عملکرد آن‌ها به عنوان آند قربانی را فراهم می‌کند. این بهبود عملکرد را می‌توان به دو عامل اصلی فعالیت اکسایش و کاهش پلیمرهای رسانا و قابلیت یون‌های دوپه‌شده در تشکیل کی‌لیت با یون‌های فلزی نسبت داد [۲۹].

پلی یورتان‌ها به‌عنوان گروهی از پلیمرها، به دلیل داشتن خواص ویژه و منحصر به فرد همواره مورد توجه جدی بوده‌اند. از محصولات یورتانی برای تولید گسترده‌ای از محصولات از جمله اسفنج‌های انعطاف‌پذیر و سخت، الاستومرها، پوشش‌ها و چسب‌ها استفاده می‌شوند. پوشش‌های پلی‌یورتانی به دلیل قابلیت تنظیم‌پذیری ساختار و خواص، در محافظت از خوردگی فلزات کاربرد گسترده‌ای داشته‌اند. این پوشش‌ها که از ترکیب گسترده‌ای از پلی‌ال‌ها و ایزوسیانات‌ها تشکیل می‌شوند، مقاومت شایان توجهی در برابر سایش، مواد شیمیایی و هوازدهی نشان می‌دهند. ساختار منحصر به فرد پلی‌یورتان‌ها، شامل قطعه‌های سخت و نرم، تعادل مطلوبی بین سختی و انعطاف‌پذیری ایجاد می‌کند که مقاومت در برابر تنش‌های فیزیکی را افزایش می‌دهد. افزون بر این، چسبندگی زیاد به طیف گسترده‌ای از بسترها، این پوشش‌ها را به گزینه‌ای ایده‌آل برای محافظت در برابر خوردگی تبدیل کرده است [۳۱، ۳۲]. مطالعات اخیر نشان داده‌اند، استفاده از نانوساختارها و پلیمرهای طبیعی به‌عنوان رویکردهای نوینی در توسعه راهکارهای پایدار محافظت از خوردگی مطرح است [۳۳].

استفاده از هر یک از پوشش‌های پلیمری مطرح‌شده به شرایط عملیاتی از جمله مقاومت شیمیایی، پایداری گرمایی و مکانیکی بستگی دارد. اگر مقاومت شیمیایی و انرژی سطحی کم مورد نیاز باشد، پوشش‌های فلوئوروپلیمر مناسب هستند. اگر هزینه و مقاومت مکانیکی مهم باشد، پوشش‌های اپوکسی و نیز اگر انعطاف‌پذیری و مقاومت در

وجود سادگی، اغلب در اختیار طراح سامانه‌ها نیست. روش‌های دیگری مانند تغییر پتانسیل فلز و محافظت کاتدی، از لحاظ فنی پیچیده و پرهزینه هستند [۲۱].

در گذشته، از بازدارنده‌های خوردگی در فاز محلول در اطراف فلز استفاده می‌شد. اما در این روش، زمان تماس بین عامل ضد خوردگی و سطح فلز بسیار کوتاه است. بنابراین، استفاده از پوشش‌های ضد خوردگی و معرفی عوامل ضد خوردگی در پوشش‌ها، روش مؤثری به‌شمار می‌رود. از جمله مهم‌ترین پوشش‌های ضد خوردگی می‌توان به پوشش‌های فلزی، پوشش‌های معدنی، پوشش‌های تبدیلی (conversion coatings) و پوشش‌های پلیمری اشاره کرد [۲۲].

پوشش‌های پلیمری، به دلیل سادگی، تنوع و مقرون به‌صرفه بودن، در بسیاری از موارد به‌عنوان راه‌حلی کارآمد و مناسب مورد توجه قرار می‌گیرند. این پوشش‌ها با داشتن خواص منحصربه‌فرد فیزیکی و شیمیایی، بستر مناسبی برای انواع افزودنی‌های ضد خوردگی فراهم کرده و از فلز در برابر عوامل خوردنده محافظت می‌کنند. در بسیاری از موارد، استفاده از پوشش‌های آلی ضد خوردگی، روشی مؤثر، متنوع و اقتصادی برای مقابله با این پدیده مخرب به‌شمار می‌رود. در این پوشش‌ها با تشکیل سدی فیزیکی و نیز ایجاد حفاظت آندی یا کاتدی، به‌طور مؤثری از خوردگی جلوگیری می‌شود. این روش در مقایسه با سایر روش‌ها، مقاومت به خوردگی بیشتری دارد و از لحاظ اقتصادی نیز مقرون به‌صرفه‌تر است [۲۳، ۲۴].

پوشش‌های پلیمری به دلیل ویژگی‌هایی نظیر ایجاد سدی فیزیکی، نبود کرومات‌های سمی، مراحل آماده‌سازی ساده، مقاومت شیمیایی زیاد و چسبندگی خوب به سطوح فلزی، به‌طور گسترده برای کاربردهای ضد خوردگی استفاده می‌شوند [۲۵]. این پلیمرها می‌توانند با کمپلکس شدن با یون‌های فلزی یا سطوح فلزی، سطح گسترده‌ای را پوشش دهند و از تماس عوامل خوردگی با فلز جلوگیری کنند. به‌عنوان مثال، پلیمرهای دارای گروه COOH با ایجاد کی‌لیت (chelate) با سطوح فلزی، مقاومت استثنایی در برابر خوردگی نشان می‌دهند. چگالی زیاد الکترون‌های ناپیوندی و گروه‌های عاملی قطبی در ساختار پلیمری، پتانسیل انتقال الکترون به سطح فلز و خاصیت ضد خوردگی را افزایش می‌دهند [۲۶]. از پوشش‌های ضد خوردگی پلیمری مرسوم می‌توان به پوشش‌های فلوئوروپلیمری [۲۷]، اپوکسی [۲۸]، آکریلی، پوشش‌های پلیمری رسانا [۲۹] و پوشش‌های پلی‌یورتانی [۳۰] اشاره کرد.

پوشش‌های فلوئوروپلیمری، مانند پلی(وینیلیدن فلوئورید) (PVDF)، به دلیل داشتن خواص منحصربه‌فرد از جمله مقاومت شیمیایی، پایداری گرمایی زیاد و انرژی سطحی کم، کاربرد گسترده‌ای در پوشش‌های

دسته یونی و غیر یونی می‌شوند. نوع یونی امولسیون‌کننده‌های داخلی دارای انواع آنیونی و کاتیونی هستند [۳۶].

چهار روش مختلف از جمله فرایندهای اختلاط پیش‌پلیمر، استون، مذاب داغ و کتامین-کتازین، برای تهیه پلی‌یورتان‌های آب‌پایه به کار گرفته می‌شوند. در فرایند اختلاط پیش‌پلیمر، زنجیرافزاهای دی‌آمینی یا دی‌الی در مجاورت آب با پیش‌پلیمر دارای گروه‌های انتهایی ایزوسیانات واکنش می‌دهند. این روش امکان استفاده از حلال‌های آلی با دمای جوش زیاد را برای کاهش گرانروی فراهم می‌کند و می‌توان پلی‌یورتان خطی یا شبکه‌ای تولید کرد. در فرایند استون از حلال استون برای کنترل گرانروی و تهیه پلی‌یورتان با وزن مولکولی زیاد استفاده می‌شود. این سامانه با آب رقیق شده و سپس استون با تقطیر جدا می‌شود. در این روش به واکنشگاه با حجم زیاد و مقداری زیادی حلال نیاز است، اما مزایایی نظیر رشد زنجیر در محیط همگن و کنترل گرانروی را دارد. فرایند مذاب داغ، روش بدون حلال است که در آن پیش‌پلیمرها با اوره در دمای زیاد واکنش داده و زنجیرهای با انتهای بی‌اوره تشکیل می‌دهند. افزایش طول زنجیر نیز با فرمالدهید در محیط آبی انجام می‌شود. این روش به حلال آلی نیاز ندارد. فرایند کتامین-کتازین مشابه فرایند اختلاط پیش‌پلیمر است، با این تفاوت که از دی‌آمین مهارشده به‌عنوان زنجیرافزا استفاده می‌شود. طی مرحله پراکنش در آب، کتامین یا کتازین آب‌کافت شده و دی‌آمین یا هیدرازین آزاد شده با پیش‌پلیمرهای دارای گروه انتهایی ایزوسیاناتی واکنش می‌دهند. این روش به‌طور عمده در تهیه WPU بر پایه دی‌ایزوسیانات‌های آروماتیکی کاربرد دارد [۳۷].

#### ۵- پوشش‌های ضد خوردگی بر پایه پلی‌یورتان‌های آب‌پایه

پلی‌یورتان‌های آب‌پایه به دلیل داشتن مزایای گسترده نسبت به سایر پلیمرها از جمله تنوع مواد اولیه و امکان استفاده از مواد آلی و نانوساختارهای ضد خوردگی گوناگون، در حوزه ضد خوردگی به‌طور فزاینده مورد توجه قرار گرفته‌اند. با توجه به ویژگی‌های بیان شده برای WPU این پوشش‌ها افزون بر عملکرد ضد خوردگی می‌توانند خواصی نظیر ضدباکتریایی، ضدجرم‌گرفتگی، ابرآب‌گریزی، خودترمیمی و قابلیت پخت یا پرتو فرابنفش را نیز داشته باشند (شکل ۴).

پوشش‌های ضدباکتری، به دلیل قابلیت ترکیب عوامل ضد میکروب مانند ترکیبات آمونیوم چهارتایی و نانوذرات نقره به‌طور مستقیم در فرمول‌بندی خود، به‌عنوان گزینه امیدوارکننده‌ای در کارکرد بهتر پوشش‌های ضد خوردگی مطرح شده‌اند. این عوامل می‌توانند به‌طور مؤثر از رشد و قرارگرفتن باکتری‌ها و تشکیل زیست‌فیلیم و کاهش مقاومت خوردگی پوشش‌های پلیمری جلوگیری کنند. در پوشش‌های

برابر سایش و چسبندگی مدنظر باشد، پوشش‌های پلی‌یورتانی مناسب هستند. در این میان پوشش‌های پلی‌یورتانی، به دلیل تنوع زیاد مواد اولیه استفاده‌شده در ساختار آن‌ها، امکان دستیابی به خواص متنوعی را فراهم می‌کنند. به همین دلیل به‌عنوان گزینه مناسبی برای پوشش‌های پلیمری ضد خوردگی مطرح می‌شوند.

#### ۴- پلی‌یورتان‌های آب‌پایه

پلی‌یورتان‌های متداول اغلب دارای ترکیبات آلی فرار (VOCs) هستند و به دلیل اشتعال‌پذیری و سمی بودن، تهدیدی جدی برای محیط‌زیست و سلامت انسان به‌شمار می‌آیند. در سال‌های اخیر، پلی‌یورتان‌های حلال‌پایه به تدریج با پلی‌یورتان‌های آب‌پایه (WPU) که ایمن‌تر و سازگارتر با محیط‌زیست هستند، جایگزین شده‌اند. پلی‌یورتان‌های آب‌پایه محصولاتی هستند که در آن‌ها به‌جای استفاده از حلال‌های آلی، پلیمر در آب پخش می‌شود. از مزایای این پلی‌یورتان‌ها، که سهم شایان توجهی در صنعت پلی‌یورتان دارند، می‌توان به حذف یا کاهش استفاده از حلال‌های آلی، هزینه تولید کمتر به دلیل قیمت زیاد حلال‌های آلی در پلی‌یورتان‌های پایه‌حلالی، خشک‌شدن سریع و کیفیت مطلوب آن‌ها برای کاربردهای گسترده اشاره کرد [۳۴].

WPU به‌عنوان چسب و پوشش با کمترین مقدار حلال یا بدون وجود حلال آلی می‌توانند استفاده شوند و قابلیت تشکیل فیلم در دمای محیط را دارند. از خواص مهم این پلی‌یورتان‌ها می‌توان به چسبندگی به سطوح مختلف، مقاومت خوب در برابر مواد شیمیایی و حلال‌ها، اشتعال‌پذیری کم، مقاومت سایشی مناسب و انعطاف‌پذیری و چقرمگی مطلوب اشاره کرد. پرکاربردترین مصرف ویژه WPU در زمینه ساخت پوشش‌های با خواص ضدباکتری، ضد خوردگی، ابرآب‌گریزی و خودترمیمی و در زمینه دارورسانی، رنگ‌ها و چسب‌هاست [۳۵].

WPU از دو بخش پیکره اصلی زنجیر پلی‌یورتان و امولسیون‌کننده تشکیل شده است. پیکره اصلی از واکنش بین دی‌ایزوسیانات‌ها و مواد دارای گروه‌های هیدروکسیل مانند پلی‌اترها و پلی‌استرها حاصل می‌شود. به‌منظور به‌دست‌آوردن زنجیرهای پیش‌پلیمر با انتهای ایزوسیاناتی، از دی‌ایزوسیانات‌ها به نسبت استوکیومتری بیشتر از پلی‌ال استفاده می‌شود. پیش‌پلیمرها با زنجیرافزاها که معمولاً شامل دی‌ال و دی‌آمین‌ها هستند، وارد واکنش می‌شوند.

زنجیرافزاها، زنجیرهای پیش‌پلیمر را به هم متصل می‌کنند و سبب افزایش جرم مولکولی پلی‌یورتان‌ها می‌شوند. امولسیون‌کننده‌ها نیز ترکیبات آب‌دوستی هستند که موجب پایداری ذرات آب‌گریز پلی‌یورتان در آب می‌شوند. این امولسیون‌کننده‌ها به دو دسته داخلی و خارجی تقسیم‌بندی می‌شوند. امولسیون‌کننده‌های داخلی خود شامل

به بستر زیرین جلوگیری می‌کنند. استفاده از نانوذرات در پوشش‌های پلیمری، به دلیل اندازه کوچک و سطح زیاد آن‌ها قابلیت نفوذ عوامل خوردنده را از فیلم پلیمری به شدت کاهش می‌دهد. افزون بر این، برخی از نانوذرات می‌توانند یون‌هایی را آزاد کنند که عوامل خوردنده را خنثی یا واکنش‌هایی را کاتالیز کنند و لایه‌های غیرفعال را روی فلزات تشکیل دهند. نمونه‌ای از نانوذرات با عملکرد چندگانه، نانوذره روی اکسید (ZnO) است. این نانوذره نه تنها با ایجاد سدی محافظ، محافظت ضد خوردگی را فراهم می‌کند، بلکه خواص ضدباکتریایی نیز نشان می‌دهد [۴۰].

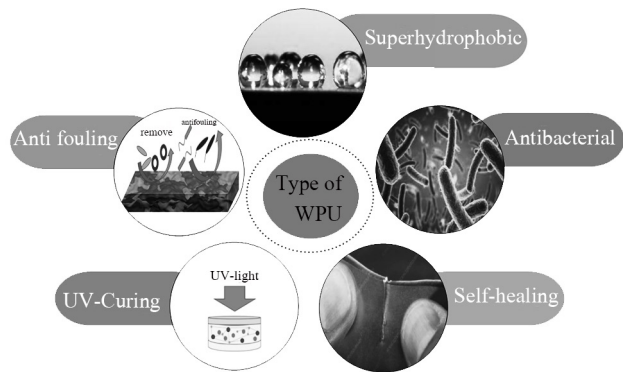
WPU به دلیل گرانروی کم، قابلیت پخش مطلوب نانوذرات را دارد. تاکنون از نانوذرات متعددی به منظور بهبود خواص ضد خوردگی WPU استفاده شده است. برخی از مهم‌ترین نانوذرات مصرفی در این زمینه در جدول ۱ خلاصه شده‌اند.

#### ۷- نانوساختارهای گرافنی

نانوساختارهای گرافنی به دلیل داشتن ویژگی‌های منحصر به فرد، از جمله سطح ویژه زیاد، خواص مکانیکی و الکتریکی برتر، مقاومت شیمیایی زیاد و ایجاد سد فیزیکی مؤثر، نسبت به سایر نانوذرات در زمینه خوردگی برتری شایان توجهی دارند. این ویژگی‌ها سبب می‌شوند، پوشش‌های دارای ترکیبات گرافنی عملکرد بهتری در جلوگیری از نفوذ عوامل خوردنده به سطح فلز داشته باشند. گرافن و مشتقات آن مانند گرافن اکسید (GO) و گرافن اکسید کاهش یافته (rGO) نشان داده‌اند که می‌توانند در پوشش‌های ضد خوردگی به طور شایان توجهی مؤثر باشند. این نانوساختارها مسیر پیچیده و طولانی را برای نفوذ عوامل خوردنده ایجاد می‌کنند و به طور چشمگیری خواص سدگری پوشش‌ها را بهبود می‌بخشند. عامل دار کردن سطح این ترکیبات، سازگاری و برهم‌کنش آن‌ها را با ماتریس پلیمری تقویت می‌کند و به توزیع بهتر در ماتریس پلیمری منجر می‌شود [۵۰].

#### ۷-۱ گرافن

هندسه منحصر به فرد و خواص فیزیکی مطلوب نظیر مساحت سطحی زیاد، مدول ینگ بسیار زیاد و هزینه کم مواد اولیه، موجب توجه ویژه به ترکیبات گرافنی شده است. یکی از روش‌های تولید گرافن، ورقه‌ورقه شدن فاز مایع است که در آن گرافیت در محیط مایع پراکنده شده و سپس با روش مرکزگریزی گرافن از گرافیت جداسازی می‌شود [۵۱]. به دلیل برهم‌کنش‌های قوی و اندروالسی  $\pi-\pi$  بین صفحه‌های گرافنی و نبود برهم‌کنش مناسب این صفحه‌ها با ماتریس پلیمری، معمولاً پراکندگی مناسبی از صفحه‌های گرافنی در ماتریس پلیمری حاصل



شکل ۴- برخی از پرکاربردترین پوشش‌های پلی یورتانی آب پایه در فرایند ضد خوردگی.

Fig. 4. Some of the most widely used waterborne polyurethane coatings in the anti-corrosion process.

ضد جرم‌گرفتگی سطح صاف و آب‌گریز این پوشش‌ها تماس سطحی را به حداقل می‌رساند و احتمال چسبندگی و فرسایش را کاهش می‌دهد. در پوشش‌های ابرآب‌گریز، با الهام از طبیعت و برگ نیلوفر آبی، سطوحی با زاویه‌های تماس بسیار زیاد توسعه یافته‌اند. سطح ابرآب‌گریز تماس با آب را به حداقل می‌رساند و از رسوب عوامل رسوب‌کننده و کاهش فرسایش ناشی از جریان سیال جلوگیری می‌کند [۳۸].

پوشش‌های WPU خودترمیم نیز می‌توانند عیوب و ترک‌های جزئی را ترمیم کنند و طول عمر عملکردی بیشتری داشته باشند. این پوشش‌ها می‌توانند قابلیت خودترمیمی خود را با داشتن پیوندهای کووالانسی پویا و برگشت‌پذیر یا وجود میکروکپسول‌های دارای عوامل پرکننده ناحیه ترک داشته باشند. WPU را می‌توان برای پخت پوشش‌های آن‌ها با پرتو فرا بنفش طراحی کرد. استفاده از این روش، فرایند پخت را سرعت می‌بخشد، نیاز به حلال‌ها و ترکیبات آلی فرار (VOCs) را از بین می‌برد و به حفظ محیط زیست کمک می‌کند. به دلیل وجود اتصال‌های عرضی در این نوع پوشش‌ها، دوام آن‌ها در برابر عوامل خوردنده و محیط‌های مرطوب برای کاربردهای ضد خوردگی بهبود می‌یابد. در ادامه، برخی از مهم‌ترین پژوهش‌های انجام‌شده در زمینه‌های نام‌برده بررسی می‌شود [۳۹].

#### ۶- پوشش‌های ضد خوردگی پلی یورتانی آب پایه دارای نانوذرات

حفاظت خوردگی تحت تأثیر عوامل کلیدی متعددی از جمله خواص سدکنندگی، چسبندگی، پایداری شیمیایی و خواص مکانیکی قرار دارد. بنابراین استفاده از نانوذرات می‌تواند به بهبود موارد نام‌برده کمک کند. در فرایند ضد خوردگی، نانوذرات به طور عمده با ایجاد سد محافظتی از رسیدن عوامل خوردنده مانند آب، اکسیژن و نمک‌ها



جدول ۱- پرکاربردترین نانوذرات استفاده‌شده در پوشش‌های ضد خوردگی پلی یورتان آب‌پایه.

Table 1. The most widely used nanoparticles used in anticorrosion WPU.

Nanoparticles	Major features	Ref.
Titanate nanotubes (TNTs)	TNTs were modified with $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilane (KH550) to obtain KTNTs with good dispersion properties	[41]
Ce <sup>3+</sup> functionalised halloysite nanotubes (HNTs)	HNTs were grafted by 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) to enhance Ce <sup>3+</sup> loading	[42]
Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> T <sub>x</sub> MXenes	Dopamine-grafted Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> T <sub>x</sub> MXene sheets to enhance the dispersibility and compatibility	[43]
Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	Anti-corrosion and initial corrosion-warning composite coating (MAO/Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> /8-HQ/PP/WPU)	[44]
SiO <sub>2</sub>	Bio-based waterborne polyurethane (WPU), chemical cross-linking of (APTES) combined with physical reinforcement of nano-SiO <sub>2</sub>	[45]
Ce-MMT	Tannic acid functionalized Ce-MMT nanocomposites, encapsulating corrosion inhibitors in pH-responsive nanocontainers	[46]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aluminum oxide (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) nanoparticles-reinforced graphene (G), Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /G/WPU coatings exhibited highly enhanced wear and corrosion resistance	[47]
Nano-boron carbide (nano-B <sub>4</sub> C)	The nano-B <sub>4</sub> C particles were treated with polyethylene glycol (PEG) or polypropylene glycol (PPG), increasing chemical interactions between nano-B <sub>4</sub> C in WPU	[48]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Chemical graft graphene oxide (GO) and Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , better dispersibility in WPU	[49]

رسانندگی الکتریکی کمتر نسبت به گرافن و گرافن اکسید کاهش یافته در بلندمدت محافظت از خوردگی بهتری را به پوشش‌های پلیمری می‌بخشند [۵۷].

GO به‌طور عمده از اکسایش شیمیایی گرافیت سنتز می‌شود (شکل ۵). در مطالعات کمی تهیه GO از اکسایش الکتروشیمیایی نیز گزارش شده است [۵۸]. برای اولین بار، Brodie در ۱۸۵۹ میلادی گرافیت اکسید را با افزودن پتاسیم کلرات به مخلوط گرافیت در نیتریک اسید دودکننده (fuming) تهیه کرد [۵۹]. حدود ۴۰ سال بعد، Staudenmaier این روش را با جایگزینی دو سوم نیتریک اسید دودکننده با سولفوریک اسید غلیظ بهبود بخشید. در ۱۹۵۸ میلادی، Hummers و همکاران موفق شدند، طی چند ساعت گرافیت را از اکسایش با نیتریک اسید و پتاسیم پرمنگنات حل‌شده در سولفوریک اسید غلیظ به اکسید گرافیت تبدیل کنند. روش Hummers برای تهیه گرافن اکسید نیز توسعه یافت، اما محدودیت‌هایی نظیر تولید گازهای سمی NO<sub>2</sub> و N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>، بهره کم و باقی‌ماندن نیترات را داشت. برای رفع این مسائل، طی چند سال گذشته تلاش‌هایی در زمینه اصلاح روش Hummers انجام شده است. در اولین اصلاح، سدیم نیترات از مواد اولیه حذف شد [۶۰، ۶۱]. در دومین روش اصلاح، سدیم نیترات حذف و واکنش پراکسیددارکردن پیش از واکنش با پتاسیم پرمنگنات

نمی‌شود. این نبود سازگاری مانع از عملکرد مطلوب نانوذرات و بهبود مقاومت خوردگی می‌شود. برای رفع این مشکل، معمول‌ترین و مناسب‌ترین راهکار، اصلاح سطحی است [۵۵-۵۲]. بی‌اثر بودن شیمیایی و مقاومت گرافن در برابر عوامل محیطی به پایداری شیمیایی پوشش کامپوزیتی کمک می‌کند. استحکام و سختی مکانیکی زیاد آن می‌تواند پوشش‌ها را تقویت کند و خواصی مانند سختی، استحکام کششی و مقاومت در برابر سایش را بهبود بخشد. افزون بر این، گرافن می‌تواند انعطاف‌پذیری پوشش‌ها را افزایش دهد و از ایجاد ترک جلوگیری کرده و به حفظ یکپارچگی لایه محافظ کمک کند. عامل دارکردن گرافن با گروه‌های آب‌گریز می‌تواند آب‌گریزی پوشش را افزایش داده و در نتیجه جذب آب را کاهش دهد [۵۶].

## ۲-۲ گرافن اکسید

گرافن اکسید (GO)، مشتق گرافنی اکسیژن‌دار بوده که دارای گروه‌های عاملی هیدروکسیل و اپوکسی روی صفحه‌ها و گروه‌های عاملی کربوکسیلیک اسید در لبه صفحه‌هاست. گرافن اکسید، به‌دلیل داشتن گروه‌های عاملی هیدروکسیل، اپوکسی و کربوکسیلیک اسید، افزون بر پراکنش و پایداری بهتر در حلال‌های مختلف، امکان اصلاح سطحی بهتری نسبت به گرافن دارد. نانوذرات گرافن اکسید به‌دلیل

## ۸- اصلاح نانوساختارهای گرافنی

اصلاح سطحی مشتقات گرافنی نه تنها باعث کاهش برهم کنش‌های بین صفحه‌های گرافنی و کاهش کلوخگی آن‌ها می‌شود، بلکه با افزایش برهم کنش بین صفحه‌های گرافنی و ماتریس پلیمری، از پیوندهای کووالانسی و غیرکووالانسی، سبب بهبود پراکندگی آن‌ها در ماتریس پلیمری و در نهایت عملکرد بهتر آن‌ها در محافظت از خوردگی می‌شود [۷۲].

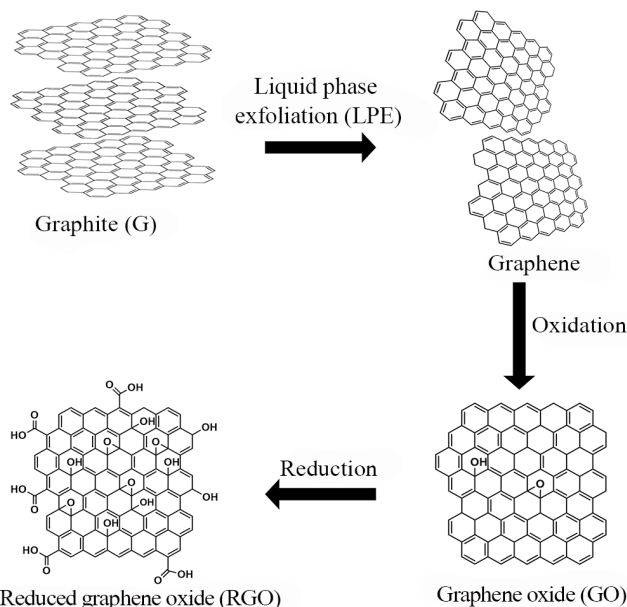
نانوذرات اصلاح شده گرافنی نقش مؤثرتری در حفاظت از خوردگی ایفا می‌کنند، در حالی که نانوذرات گرافنی اصلاح نشده ممکن است، در تماس بلندمدت با محیط‌های خورنده سبب افزایش سرعت اکسایش فلزات شوند. بنابراین، اصلاح سطحی این نانوذرات ضروری به نظر می‌رسد. اصلاح سطحی نانوذرات گرافنی نه تنها باعث کاهش برهم کنش‌های بین صفحه‌های گرافنی و کاهش کلوخگی شده، بلکه با افزایش برهم کنش بین صفحه‌های گرافنی و ماتریس پلیمری، از راه پیوندهای کووالانسی و غیرکووالانسی، موجب بهبود پراکندگی و عملکرد بهتر آن‌ها در حفاظت از خوردگی می‌شود. همچنین اصلاح سطحی این نانوساختارها می‌تواند به تقویت خواص مکانیکی، گرمایی و افزایش پایداری شیمیایی و طول عمر و کارایی پوشش‌ها در برابر عوامل خورنده منجر شود [۷۳].

به‌طور کلی، نانوذرات گرافنی قابلیت اصلاح با انواع مواد آلی و معدنی را دارند. عوامل اصلاح کننده با سازوکارهای مختلف می‌توانند سبب پراکنش یکنواخت نانوذرات، افزایش آب‌گریزی، بهبود بازدارندگی خوردگی یا ایجاد خواص جدیدی مانند ضدباکتریایی در پوشش نهایی ضدخوردگی شوند. برخی از مطالعات مربوط به اصلاح ساختارهای گرافنی به همراه تشریح نقش عوامل اصلاح کننده در جدول ۲ خلاصه شده است [۷۲].

## ۹- پوشش‌های ضد خوردگی پلی یورتانی آب پایه-نانوساختارهای

### گرافنی

پلی یورتان‌های آب پایه به دلیل مزایایی نظیر استفاده از طیف گسترده از مواد اولیه نظیر مواد طبیعی، گرانروی کم، چسبندگی مناسب به سطوح، قابلیت افشانش و پوشش دهی آسان، سازگاری با محیط زیست، امکان تشکیل سریع فیلم و مقاومت مناسب در برابر سایش و خراش، در تهیه پوشش‌های ضد خوردگی به‌طور گسترده مورد توجه قرار گرفته‌اند. در خصوص ترکیب WPU با نانوساختارهای گرافنی برای ساخت پوشش‌های ضد خوردگی مؤثر با ویژگی‌های خاصی نظیر سدگری عالی، استحکام مکانیکی و مقاومت گرمایی و شیمیایی مطالعات فراوانی انجام شده است. همچنین قابلیت اصلاح این



شکل ۵- طرح‌واره‌ای از سنتز گرافن اکسید و گرافن اکسید کاهش یافته.  
Fig. 5. An overview of the synthesis of reduced graphene oxide and graphene oxide.

انجام شد [۶۲،۶۳]. در سومین روش اصلاح، سدیم نیترات حذف و با مقادیر بیشتر پتاسیم پرمنگنات جایگزین شد [۶۴-۶۶]. در اصلاح بعدی، سدیم نیترات حذف و به جای پتاسیم پرمنگنات از  $K_2FeO_4$  استفاده شد [۶۷،۶۸]. اخیراً، پژوهشگران [۶۹] با جایگزینی سدیم نیترات با مقادیر بیشتر پتاسیم پرمنگنات و افزودن فسفریک اسید به سولفوریک اسید، بهره واکنش را افزایش دادند و کنترل دمایی واکنش را نیز تسهیل کردند.

## ۳-۷ گرافن اکسید کاهش یافته

از کاهش گرافن اکسید (GO) با عوامل کاهش مانند هیدرازین یا سدیم بور هیدرید، می‌توان گرافن اکسید کاهش یافته (rGO) را به دست آورد. تفاوت‌های زیادی از جمله تفاوت‌های ساختاری میان GO و rGO وجود دارد. مقدار گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار در GO زیاد و در rGO کم و بنابراین نظم بلوری rGO بهتر از GO است. این تفاوت‌های ساختاری به تفاوت در خواص شیمیایی و فیزیکی آن‌ها منجر می‌شود. به‌عنوان مثال، rGO دارای جذب نوری و رسانندگی الکتریکی بهتری نسبت به GO است، در حالی که آب‌دوستی و بار سطحی آن کمتر است. واکنش‌پذیری و قابلیت حل‌پذیری در آب rGO از گرافن بیشتر و از GO کمتر است. این تفاوت به گروه‌های عاملی مختلف اکسیژن‌دار در GO بازمی‌گردد. بنابراین، GO ماده‌ای آب‌دوست است، در حالی که گرافن به‌سختی در آب پراکنده می‌شود و ماده آب‌گریزی است [۷۰،۷۱].

## جدول ۲- اصلاح نانوساختارهای گرافنی.

Table 2. Modification of graphene nanostructures.

Graphene-based nanostructures	Surface modifying agent	Role of surface modifying agent	Ref.
Graphene	Titanate based coupling agent	Increasing the barrier effect	[54]
Graphene	AIPO <sub>4</sub>	Increasing the barrier effect	[74]
GO	APTES	Improving the dispersion quality of nanostructures	[72]
GO	APTMS	Improving the dispersion quality of nanostructures	[75]
GO	Glycidoxypolytrimethoxysilane	Improving the dispersion quality of nanostructures	[74]
GO	Vinylbenzoic acid	Improving the dispersion quality of nanostructures	[76]
GO	ZnO	Improving the anti-wear properties	[77]
rGO	Diocetylpyrophosphate	Increase physical properties	[75]
rGO	PVP	Increasing the barrier effect	[78]
rGO	CTAB	Increasing the physical properties	[79]

متجر شده است. پراکندگی گرافن درون ماتریس پلیمری، مسیرهای انتشار پیچیده‌ای ایجاد می‌کند که نفوذ گونه‌های خورنده را دشوار می‌سازد و بدین ترتیب از زیرلایه محافظت شایان توجهی به عمل می‌آورد. در پژوهشی سازوکارهای عملکرد ضد خوردگی این نوع نانوکامپوزیت‌ها بررسی شد. از عوامل کلیدی برای بهبود خواص ضد خوردگی و پراکندگی بهتر نانوذرات، توسعه برهم کنش‌های  $\pi$ - $\pi$  بین گرافن و ماتریس پلیمری است [۸۲].

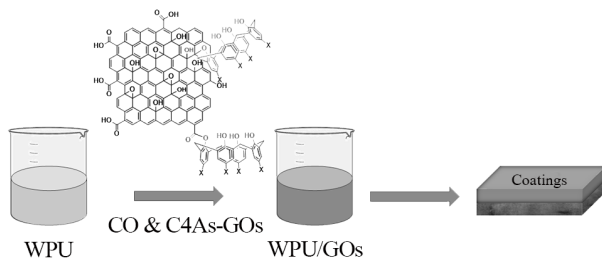
گرافن، با وجود خواص منحصر به فرد، به تنهایی در پوشش‌های ضد خوردگی آب پایه کمتر استفاده می‌شود، زیرا به دلیل آب‌گریزی زیاد تمایل به تجمع داشته و سازگاری ضعیفی با ماتریس پلیمری دارد که به کاهش اثربخشی در پوشش نهایی منجر می‌شود. برای بهبود پراکندگی و افزایش عملکرد کلی، گرافن پیش از استفاده از نظر شیمیایی اصلاح می‌شود (به عنوان مثال، با گروه‌های مختلف عامل‌دار می‌شود) که مقاومت در برابر خوردگی و سازگاری آن با ماتریس پلیمری را افزایش می‌دهد. یکی از روش‌های اصلاح گرافن استفاده از عوامل اتصال‌دهنده تیتانیومی است. افزودن مقادیر متفاوتی از نانوذرات گرافن عامل‌دار شده با عوامل اتصال‌دهنده تیتانیومی به پلی‌یورتان آب پایه نشان داد، پوشش‌های کامپوزیتی پلی‌یورتان آب پایه تقویت شده با ۰/۴٪ وزنی گرافن اصلاح شده روی سطوح

نانوساختارهای گرافنی می‌تواند سبب پخش یکنواخت نانوذرات، افزایش آب‌گریزی، بهبود خواص فیزیکی مکانیکی، بازدارندگی خوردگی یا ایجاد خواص جدید مانند ضدباکتریایی، ضد رسوب و خودتمیزشوندگی در پوشش نهایی ضد خوردگی شود. در ادامه، به طور مجزا مطالعات مرتبط با ساخت پوشش‌های ضد خوردگی بر پایه WPU و انواع نانوساختارهای گرافنی مانند گرافن، گرافن اکسید و گرافن اکسید کاهش یافته بررسی می‌شود [۸۰، ۸۱].

#### ۹-۱ پوشش‌های ضد خوردگی بر پایه پلی‌یورتان‌های آب پایه - گرافن

گرافن، لایه منفرد از اتم‌های کربن است که در شبکه‌ای دوبعدی قرار گرفته و به دلیل استحکام مکانیکی، رسانایی گرمایی و ویژگی‌های سدی خود در زمینه خوردگی مورد توجه قرار گرفته است. هنگامی که گرافن در WPU قرار داده می‌شود، می‌تواند عملکرد ضد خوردگی پوشش‌ها را به طور شایان توجهی بهبود بخشد، زیرا ماهیت زیست‌سازگاری WPUها و خواص برتر گرافن، می‌تواند موجب محافظت بیشتری از سطوح فلزی در کاربردهای مختلف، از جمله صنایع دریایی و زیرساختی شود.

قراردادن گرافن درون ماتریس‌های پلیمری مختلف به تشکیل نانوکامپوزیت‌هایی با خواص بازدارنده برجسته در برابر خوردگی



شکل ۶- طرح‌واره‌ای از نحوه اصلاح گرافن اکسید و فرایند خوردگی آن.  
Fig. 6. A view of how graphene oxide is modified and its corrosion process.

گرافن اکسید باعث کاهش کلوخگی و بهبود خواص مکانیکی و ضدخوردگی نانوکامپوزیت‌های پلی‌یورتانی می‌شود. نتایج نشان داد، پوشش‌های WPU/CGO و WPU/SGO نسبت به نمونه WPU/GO به دلیل خواص ضدخوردگی بیشتری دارند. نمونه WPU/CGO به دلیل آب‌گریزی زیاد، بهترین خواص ضدخوردگی را نشان داد. شکل ۶ طرح‌واره‌ای کلی از این فرایند را نشان می‌دهد که پوشش WPU دارای نانوذرات گرافن اکسید اصلاح شده روی سطح فلز را پوشانده است و مانع از خوردگی سطح فلز می‌شود.

در مطالعه‌ای پوشش‌هایی از تریمر آنیلین دوه‌په شده با فیتیک اسید (PA-AT) و GO در ماتریس WPU بررسی شدند. چالش مهم این مطالعه حفاظت در برابر خوردگی برای فولاد کربنی در محیط‌های دریایی با بهره‌گیری از اثرهای هم‌افزایی مواد بود. پژوهشگران، PA-AT را برای بهبود پراکندگی و پایداری GO در ماتریس WPU سنتز کردند. PA به دلیل داشتن گروه‌های فسفات فراوان انتخاب شد که برهم‌کنش‌های بین تریمر آنیلین و سطح فلز را بهبود می‌بخشد. نسبت بهینه GO به PA-AT، ۱:۳ تعیین شد. نتایج نشان داد، پوشش‌های WPU/PA-AT/GO در مقایسه با WPU خالص، حفاظت از خوردگی برتری دارند. بهترین عملکرد در مقدار ۰/۸ g از GO/PA-AT مشاهده شد که به طور شایان توجهی ویژگی‌های سدی پوشش را بهبود بخشید و مقدار خوردگی را کاهش داد. افزودن GO و PA-AT به ماتریس WPU خواص مکانیکی پوشش‌ها مانند چسبندگی و مقاومت ضربه را نیز بهبود بخشید که این بهبودها به دوام و کارایی کلی پوشش ضدخوردگی کمک می‌کنند [۸۶].

همچنین خواص ضدخوردگی نانوذرات GO اصلاح شده با استفاده از پلیمر که از تری‌اتیلن تترآمین پلی‌اتیلن گلیکول دی‌گلیسیدیل اتر تشکیل شده بود، بررسی شد. از این نانوذره اصلاح شده (TDPG) به منظور بهبود خواص ضدخوردگی در پوشش WPU استفاده شد. نتایج نشان داد، کامپوزیت WPU/TDPG مقاومت در برابر

فولاد، به دلیل رفتار سدی نانوذرات گرافن، بهبود شایان توجهی در مقاومت خوردگی از خود نشان دادند [۵۴].

روش دیگری برای پراکنش بهتر این نانوذرات در پلی‌یورتان‌های آب پایه سولفون‌دار کردن نانوذرات گرافن است. در پژوهشی اصلاح نانوذرات گرافن سولفون‌دار با روی فسفات بررسی شد و پس از آن نانوذره حاصل با درصد‌های مختلف در WPU پراکنده شدند. نتایج آزمون خوردگی، بازده زیاد کامپوزیت پلی‌یورتانی دارای ۰/۰۵٪ نانوذره را نشان داد [۷۹]. مقاومت خوردگی نانوذرات گرافن سولفونات‌دار-آلومینیم فسفات در پوشش‌های WPU نیز بررسی شده است که حاکی از بهبود خواص ضدخوردگی این پوشش بود. نتایج نشان داد، کامپوزیتی با ۲٪ وزنی این نانوذره بهبود چشمگیری در مقاومت خوردگی در مقایسه با رزین خالص دارد [۸۳].

#### ۹-۲ پوشش‌های ضدخوردگی پلی‌یورتانی آب پایه-گرافن اکسید

قراردادن گرافن اکسید (GO) در پوشش‌های WPU به عنوان راهکاری نویدبخش در بهبود ویژگی‌های محافظتی این پوشش‌ها مطرح شده است. گرافن اکسید که از گرافن مشتق شده است، دارای ویژگی‌های منحصر به فردی از جمله مساحت سطح زیاد، استحکام مکانیکی زیاد و قابلیت‌های سدی برجسته است. افزودن GO به ترکیبات WPU می‌تواند با ایجاد مسیرهای پیچیده‌تر برای عوامل خوردنده، به طور شایان توجهی مقاومت این پوشش‌ها را در برابر خوردگی افزایش دهد. افزودن GO می‌تواند نفوذ عوامل به سطح فلز زیرین را به تأخیر اندازد. نانوذرات GO به دلیل داشتن ماهیت آب دوست نسبت به گرافن در پوشش‌های ضدخوردگی بر پایه پلی‌یورتان‌های آب پایه برتری دارند که امکان پراکندگی بهتر در پوشش‌ها را فراهم می‌کند. گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار روی GO سازگاری شیمیایی آن را با ماتریس پلی‌یورتان افزایش می‌دهد که به پیوند سطحی قوی‌تر و یکپارچگی پوشش نهایی منجر می‌شود. افزودن بر این، بازشدن صفحه‌های GO، واکنش‌پذیری و قابلیت اصلاح سطح راحت‌تر به دلیل گروه‌های عاملی روی سطح آن باعث انجام پژوهش‌های فراوان در این زمینه شده است. اصلاح‌کننده‌های متداول عبارت‌اند از: سیلان برای اتصال سطحی بهتر، آب‌گریزی و پراکنش یکنواخت‌تر [۸۴]، پلیمرها برای افزایش سازگاری با ماتریس پلی‌یورتان [۸۵، ۸۶]، بازدارنده‌های خوردگی [۲۸] و نانوذرات فلزی مانند روی یا نقره به منظور افزایش خواص مکانیکی و اثرهای ضد میکروبی [۸۷].

محمدی و همکاران [۵] اصلاح نانوذرات گرافن اکسید (GO) با دو مشتق پارا-ترشیو-بوتیل کلکس [۴] آر (CGO) و سدیم پارا-سولفوناتوکلکس [۴] آر (SGO) را بررسی کردند. اصلاح سطحی

استحکام مکانیکی زیاد و خواص سدی برجسته شناخته می شود. هنگامی که rGO با WPU ترکیب می شود، نه تنها خواص مکانیکی پوشش را تقویت می کند، بلکه به طور چشمگیری مقاومت آن در برابر خوردگی را نیز افزایش می دهد. این افزایش به دلیل نسبت ابعادی زیاد rGO است که موجب ایجاد مسیرهای پر پیچ و خم می شود و از نفوذ عوامل خوردنده جلوگیری می کند. همچنین، rGO به دلیل پراکندگی مطلوب در WPU، کاهش تداخل در تشکیل پوشش (گروه های عاملی GO گاهی اوقات می توانند در پخت و تشکیل پوشش های پلی یورتان اختلال ایجاد کنند، اما rGO، با داشتن گروه های عاملی کمتر، اثر مخرب کمتری بر ماتریس پلیمری دارد) و آب گریزی بیشتر نسبت به GO، که ناشی از وجود گروه های آب دوست کمتر است، عملکرد ضد خوردگی بهتری نشان می دهد [۸۹].

با وجود کاهش گروه های فعال سطحی rGO نسبت به GO قابلیت اصلاح سطحی rGO همچنان پابرجاست. در پژوهش های زیادی از rGO اصلاح شده با ترکیبات مختلف مانند افزودن سترونیوم برمید (CTAB) [۷۷]، پلی آنیلین [۹۰] و دی اکسید پیروفسفات [۹۱] برای اصلاح سطح و پراکنش در WPU به عنوان پوشش های ضد خوردگی استفاده شده است. اصلاح نانوصفحه های rGO با افزودن سترونیوم برمید به دلیل پخش یکنواخت نانوذرات در ساختار پلیمری به تهیه نانوکامپوزیت گرافن-پلیمر آب پایه با یکنواختی و پایداری زیاد منجر می شود. نتایج نشان داد، استفاده از این نانوساختار در WPU باعث افزایش مقاومت در برابر آب، افزایش استحکام کششی و افزایش مقاومت خوردگی می شود [۷۳].

در مطالعه ای به منظور مقایسه اثر ضد خوردگی سه نوع نانوذره گرافن اکسید، گرافن کاهش یافته و گرافن عامل دار شده، این نانوذرات با استفاده از عوامل اتصال دهنده تیتانیومی اصلاح شده و در پلی یورتان های آب پایه تجاری ارزیابی شدند. نتایج نشان داد، گرافن اکسید و گرافن کاهش یافته به دلیل پراکندگی بهتر در ماتریس پلیمری، عملکرد بهتری در محافظت در برابر خوردگی نسبت به گرافن عامل دار شده دارند [۹۲].

در پژوهشی به منظور بهبود مقاومت در برابر خوردگی و رسانایی الکتریکی پوشش های پلی یورتان بر پایه روغن آفتابگردان با استفاده از گرافن اکسید-گرافن کاهش یافته، با هدف ارتقای خواص پوشش های پلی یورتانی (PU) به کمک گرافن، ترکیب گرافن اکسید (GO) و گرافن کاهش یافته (rGO) استفاده شد. پلی یورتان بر پایه روغن آفتابگردان سنتز شد و GO/rGO به طور موفقیت آمیز به آن افزوده شد، که این موضوع با روش های طیف سنجی مختلف تأیید شد. وجود GO و rGO در ماتریس PU با میکروسکوپی

خوردگی زیادی دارد. استحکام چسبندگی WPU/TDPG نیز پس از آزمون غوطه وری کاهش کمی نشان داد که حاکی از دوام کامپوزیت است. این پژوهش قابلیت GO اصلاح شده را در بهبود عملکرد ضد خوردگی پوشش های WPU برجسته می کند و بینش های ارزشمندی در زمینه توسعه پوشش های محافظ پیشرفته ارائه می دهد [۸۷].

در مقاله ای رویکرد نوینی برای بهبود خواص ضد خوردگی پوشش های WPU با GO پلیمر شده معرفی شده است. هدف این پژوهش بهبود پراکندگی و سازگاری نانوکامپوزیت های پلیمری بر پایه گرافن در ماتریس WPU است. نانوذرات دودسیل بنزن سولفونیک اسید-پلی آنیلین-گرافن اکسید فسفردار (DPPGO) با روش تک مرحله ای سنتز شدند. مطالعه نشان می دهد، سنتز موفق DPPGO که با روش های مختلفی مانند FTIR، TEM، طیف سنجی رامان، TGA، XRD و XPS تأیید شده است، به بهبود پراکندگی و سازگاری در ماتریس WPU در مقایسه با GO و پلی آنیلین-گرافن اکسید فسفیل دار (PPGO) منجر می شود. عملکرد ضد خوردگی پوشش کامپوزیت DPPGO/WPU با آزمایش های الکتروشیمیایی ارزیابی شد. نتایج نشان داد، مقاومت در برابر خوردگی به طور شایان توجهی بهبود یافته است که این موضوع به پراکندگی و قرارگیری عالی DPPGO در ماتریس WPU نسبت داده می شود. این بهبود به دلیل قابلیت DPPGO در تشکیل فیلمی یکنواخت روی سطح فلز است که به عنوان مانع فیزیکی مؤثر در برابر نفوذ عوامل خوردنده مانند یون های کلرید، آب و اکسیژن عمل می کند [۸۸].

در پژوهش دیگری گرافن اکسید اصلاح شده (FGO) و کامپوزیت های پلی آنیلین (PANI) از پلیمر شدن کاهش دهنده در محل درون محلول فیتیک اسید (PA) سنتز شدند. کامپوزیت های حاصل FGO/PANIPA نام گذاری شدند. این مطالعه اثر هم افزایی ترکیب FGO با PANI و PA را در بهبود خواص ضد خوردگی پوشش ها برجسته می کند. به طور خاص، افزودن ۲/۵٪ از FGO به PANIPA نشان داد، می توان مقاومت خوردگی بلندمدت را هنگام آزمایش روی فولاد در محلول ۳/۵٪ سدیم کلرید با استفاده از طیف نمایی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) به دست آورد [۲۸].

### ۳-۹ پوشش های ضد خوردگی پلی یورتانی آب پایه-گرافن اکسید کاهش یافته

قراردادن گرافن اکسید کاهش یافته (rGO) در فرمول بندی WPU به عنوان راهکار نویدبخشی در بهبود عملکرد ضد خوردگی این پوشش ها مطرح شده است. rGO ساختاری دوبعدی دارد که به دلیل

ضد خوردگی خودترمیم به‌عنوان جایگزین‌های امیدوارکننده ظاهر شده‌اند که قابلیت تعمیر خودکار عیوب جزئی و حفظ حفاظت در برابر خوردگی را در خود جای داده‌اند.

شکل ۷ (a) نمایی از یک سامانه خودترمیم را نشان می‌دهد. خواص خودترمیمی در پوشش‌های PU به‌شدت تحت تأثیر مشخصه‌های ساختاری ویژه و محرک‌های خارجی قرار می‌گیرد که به این مواد امکان می‌دهد، به‌طور خودکار آسیب را ترمیم کرده و عملکرد اولیه خود را بازیابی کنند. خواص ساختاری اصلی که به قابلیت‌های خودترمیمی پوشش‌های PU کمک می‌کنند، شامل پیوندهای کووالانسی دینامیک، پیوند هیدروژنی و میکروکپسول‌های دارای عوامل ترمیمی است. پیوندهای کووالانسی دینامیک مانند پیوندهای دی‌سولفیدی، پیوندهای دیلز-آلدر یا پیوندهای ایمینی نقش اساسی را در فرایند خودترمیمی پوشش‌های PU ایفا می‌کنند. پیوند هیدروژنی با ایجاد دوباره اتصالات فیزیکی در مناطق آسیب‌دیده از راه پیوند برگشت‌پذیر، به این فرایند کمک می‌کند. میکروکپسول‌های جاداده‌شده در ماتریس PU که دارای عوامل ترمیمی هستند، پس از آسیب‌دیدگی آزاد می‌شوند. هنگامی که پوشش ضربه می‌بیند، این میکروکپسول‌ها می‌ترکند و محتویات خود را آزاد می‌کنند که در نهایت پلیمر می‌شوند و ناحیه آسیب‌دیده را ترمیم می‌کنند [۹۶،۹۷]. محرک‌هایی که خودترمیمی را در پوشش‌های PU تحریک می‌کنند، شامل گرما، نور، رطوبت و تنش مکانیکی هستند. به‌عنوان مثال، محرک‌های گرمایی می‌توانند پیوندهای کووالانسی دینامیک را فعال کرده و باعث شکستن و بازسازی آن‌ها شوند و در نتیجه فرایند خودترمیمی را تسهیل کنند. گرافن و مشتقات آن مانند گرافن اکسید و گرافن اکسید کاهش‌یافته به‌طور شایان توجهی خواص خودترمیمی پوشش‌های PU را افزایش می‌دهند. رسانندگی گرمایی عالی گرافن همچنین توزیع مؤثر گرما در سراسر پوشش را آسان کرده و در نتیجه

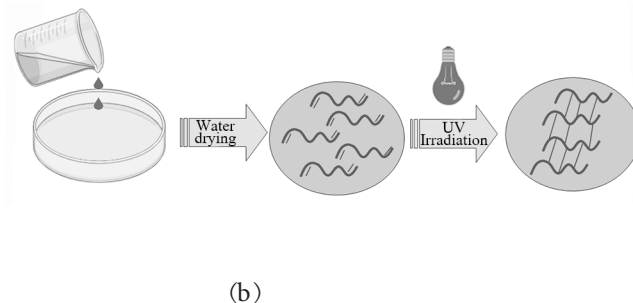
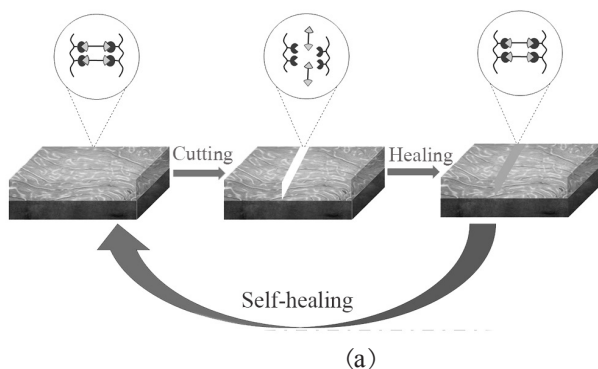
الکترونی پوشی تأیید شد که توزیع یکنواخت نانوذرات را نشان داد. این پراکندگی برای دستیابی به بهبودهای مطلوب در خواص پوشش بسیار مهم است. مقاومت در برابر خوردگی پوشش‌های ارزیابی‌شده نشان داد، افزودن GO و rGO به‌طور شایان توجهی مقاومت PU را در برابر محیط‌های خوردنده افزایش داده است. این بهبود به خواص سدی نانوذرات بر پایه گرافن نسبت داده می‌شود که از نفوذ عوامل خوردنده جلوگیری می‌کنند. رسانایی الکتریکی پوشش‌های PU نیز با ترکیب GO و rGO بهبود یافت. این موضوع به‌دلیل ماهیت رسانندگی ذاتی مشتقات گرافن است که مسیرهای رسانا را درون ماتریس پلیمر فراهم می‌کنند. در مجموع، این پژوهش قابلیت استفاده از GO و rGO برای توسعه پوشش‌های پلی‌یورتان با مقاومت در برابر خوردگی و رسانایی الکتریکی برتر را نشان می‌دهد [۹۳].

#### ۱۰- پوشش‌های ضد خوردگی پلی‌یورتانی آب‌پایه-نانوساختارهای گرافنی با مشخصه‌های ساختاری ویژه

پوشش‌های ضد خوردگی معمولی اغلب فقط بر موانع فیزیکی یا بازدارنده‌های شیمیایی تکیه می‌کنند که ممکن است، در طول زمان مستعد آسیب باشند و کارایی آن‌ها را کاهش دهند. برای رفع این محدودیت‌ها در پوشش‌های ضد خوردگی می‌توان با ایجاد خواص ویژه در ماتریس پلیمری موجب افزایش دوام و پایداری پوشش نهایی شد. پوشش‌های خودترمیم با سازوکارهای مختلف ترمیم پوشش و پوشش‌های تابش‌پز با ایجاد اتصالات عرضی موجب افزایش پایداری پوشش نهایی می‌شوند [۹۴،۹۵].

#### ۱-۱۰ پوشش‌های خودترمیم

برای افزایش پایداری پوشش‌های ضد خوردگی، پوشش‌های



شکل ۷ - طرح‌واره‌ای از (a) سامانه خودترمیم و (b) سامانه تابش‌پز فرابنفش.

Fig. 7. A view of (a) a self-healing system and (b) a UV radiation curable system.

هیدرو تالسیت میان‌لایه‌شده با فسفات (PIH) بر خواص ضد خوردگی و خودترمیمی پوشش‌های WPU بررسی شد. نتایج مقاومت در برابر خوردگی و قابلیت خودترمیمی عالی پوشش‌ها را نشان می‌دهد که به تشکیل لایه محافظ متراکم و انتشار عوامل ترمیمی از نانو هیبریدهای GO و PIH نسبت داده می‌شود. همچنین در پژوهشی، ساختار دولایه جدید از کامپوزیت‌های WPU خودترمیم تقویت‌شده با نانولوله‌های کربن ارائه شده است. این پوشش دارای خواص خودترمیمی و ضد خوردگی عالی است که با پوشش‌های بر پایه حلال معمولی قابل مقایسه است و نیز استفاده از حلال‌های مضر را حذف می‌کند [۳۹]. Xu و همکاران [۹۴] پوششی را با هدف افزایش عمر مفید زیرلایه‌های فولادی از راه بهبود مقاومت در برابر خوردگی و قابلیت‌های خودترمیمی بررسی کرده‌اند. این پژوهش بر پوشش هیبریدی WPU متمرکز است که با یک نانوپرکننده شامل پلی‌دوپامین، گرافن اکسید و پلی‌آنیلین (PDA/GO/PANI) اصلاح‌شده با گروه‌های فوران (f-PFP) ترکیب شده بود. نتایج مطالعه نشان داد، با افزودن ۵/۰٪ وزنی f-PFP به WPU اصلاح‌شده با مالئیمید، پوشش حاصل مقاومت در برابر خوردگی بلندمدت و خواص خودترمیمی شایان توجهی را نشان داد. ترکیب مواد هیبریدی آلی-معدنی در ماتریس WPU نه تنها خواص عملکردی پوشش را بهبود می‌بخشد، بلکه با اهداف پایداری محیط‌زیستی نیز همسو است و وابستگی به روش‌های مرسوم غیرقابل بازیافت ضد خوردگی را کاهش می‌دهد. ترکیبی از خواص مکانیکی عالی، خاصیت سدی و قابلیت خودترمیمی، این پوشش‌ها را برای گستره‌ای از کاربردها در صنایع مختلف نامزدی امیدوارکننده می‌سازد.

#### ۱۰-۲ پوشش‌های تابش‌پز

پوشش‌های سازگار با محیط زیست، به‌ویژه WPU در حوزه حفاظت از خوردگی توجه‌ها را به خود جلب کرده‌اند. این پوشش‌ها مقاومت چشمگیری در برابر عوامل جوی و چسبندگی مطلوبی به سطوح فولادی نشان می‌دهند. با وجود این و داشتن مزایای متعدد، WPها با چالش‌هایی نیز مواجه هستند. وجود گروه‌های آب‌دوست در ساختار این پوشش‌ها می‌تواند آثار نامطلوبی بر خواص سطحی، مقاومت در برابر آب و عملکرد بلندمدت آن‌ها داشته باشد که به نوبه خود می‌تواند کارایی محافظت از خوردگی را تا حدودی کاهش دهد. یکی از راهکارهای نوآورانه برای رفع این مشکلات، استفاده از WPU تابش‌پز است. این نوع پوشش‌ها ترکیبی از مزایای WPU و قابلیت پخت سریع فناوری تابش‌پز را ارائه می‌دهند [۱۰۲]. طرح‌واره‌ای از سامانه تابش‌پز در شکل ۷ (b) نشان داده شده است. از مزایا و اهمیت

سازوکارهای خودترمیمی تحریک‌شده با گرما را مؤثرتر می‌کند [۹۸]. افزون بر این، گرافن خواص سدی پوشش‌های PU را بهبود می‌بخشد و در نتیجه نفوذ آب، اکسیژن و سایر عوامل خوردنده را کاهش می‌دهد. گرافن نه تنها آسیب را به حداقل می‌رساند، بلکه مقدار خودترمیمی مورد نیاز را کاهش می‌دهد. فعالیت کاتالیزگری گرافن نیز می‌تواند پلیمرشدن عوامل خودترمیم را آسان کند [۹۹،۱۰۰].

پلی‌یورتان‌های آب‌پایه به دلیل خواص مناسبی مانند استحکام مکانیکی و قابلیت تشکیل فیلم‌های انعطاف‌پذیر و بادوام، به‌عنوان مواد پایه در پوشش‌های ضد خوردگی خودترمیم مورد توجه قرار گرفته‌اند. با وجود این، شکنندگی ذاتی و قابلیت محدود خودترمیمی آن‌ها را می‌توان از ترکیب نانوساختارهای گرافن، به‌ویژه گرافن اکسید افزایش داد. در چندین مقاله پژوهشی توسعه پوشش‌های ضد خوردگی خودترمیم بر پایه نانوساختارهای WPU و گرافن اکسید بررسی شده که در ادامه به چند نمونه اشاره شده است.

یگانه و همکاران [۱۰۱] تهیه پوشش آب‌پایه را با هدف مقاومت در برابر خوردگی و ویژگی خودترمیمی طراحی کردند. در این کار، برای تهیه پوشش مقاوم در برابر خوردگی قوی با قابلیت بهبود خراش و آسیب‌دیدگی‌ها، از سامانه آب‌پایه مناسب برای لایه‌نشانی روی سطح فلز با روش الکتروفورز کاتدی استفاده شده است. بدین منظور، دو ترکیب فعال پلی‌یورتانی با گروه‌های انتهایی فعال پروپاژیل و آزید با استفاده از آمین نوع سوم تهیه شد که به ترتیب PPU و APU نام‌گذاری شدند. سپس با دو محصول، محصولات PUT1 و PUT2 تهیه شد. این محصولات در یک حمام رسوب‌دهی الکتروفورز کاتدی با پروتون‌دار کردن مخلوط APU و PPU پراکنده‌شده در محیط‌های آبی تهیه شدند که این موضوع موجب افزایش بار مثبت ذرات و چسبیدن آن‌ها به سطح می‌شود. برای هر دو فرمول‌بندی تهیه‌شده، نسبت‌های مولی گروه آزید به پروپاژیل ۱:۱ تنظیم شد. تفاوت PUT1 و PUT2 در محتوای جامد مخلوط‌ها با درصد وزنی متفاوت و نوع متفاوت APU انتخاب شده بود. پوشش‌های حاصل دارای مقاومت بسیار خوب در برابر حلال، انعطاف‌پذیری مناسب، سختی مطلوب، مقاومت ضربه و نیز چسبندگی عالی به بستر فولاد و مقاومت خوردگی خوب پس از زمان‌های مختلف قرارگرفتن در معرض مواد خوردنده بودند. آب‌گریزی به دلیل اسکلت اصلی PTMEG در پلیمر از دلایل اصلی بهبود رفتار ضد خوردگی پوشش‌های تهیه‌شده بود. در نهایت، آزمون EIS قابلیت بهبود خراشیدگی و مقاومت در برابر خوردگی PUT2 را حتی پس از ۶۰ روز غوطه‌وری در الکترولیت NaCl تأیید کرد.

در مطالعه دیگری اثرهای هم‌افزایی GO اصلاح‌شده با کیتوسان و

این خصوص مطالعات متعددی به منظور ایجاد خواص جدیدی نظیر ضدباکتری (شکل ۸ (a))، ابرآب‌گریزی (شکل ۸ (b)) و ضدجرم‌گرفتگی (شکل ۸ (c)) در پوشش‌های ضدخوردگی WPU انجام شده است. پوشش‌های آب‌گریز برای محیط‌هایی که در مواجهه با آب فراوان است، مانند محیط‌های دریایی یا سطوح خارجی که تحت مواجهه با باران قرار دارند، بسیار مهم هستند. این پوشش‌ها به‌طور مؤثری آب را دفع می‌کنند و از تجمع رطوبت که می‌تواند فرایند خوردگی را آسان کند، جلوگیری می‌کنند. با تشکیل مانع آب‌گریز، پوشش‌های آب‌گریز خطر زنگ‌زدگی و سایر آسیب‌های ناشی از خوردگی را کاهش می‌دهند. به‌عنوان مثال، در بدنه کشتی‌ها، پوشش‌های ابرآب‌گریز نه تنها از فلز در برابر زنگ‌زدگی محافظت می‌کنند، بلکه با کاهش مقاومت در برابر آب، سبب کاهش مصرف سوخت می‌شوند و از نظر اقتصادی و زیست‌محیطی سودمند هستند [۱۰۹].

ایجاد پوشش‌های آب‌گریز شامل روش‌های مختلفی است که به دو دسته اصلی تقسیم می‌شوند: اصلاح شیمیایی سطح و ایجاد ساختارهای میکرو/نانومتر روی سطح. برخی از مهم‌ترین روش‌های ایجاد خاصیت ابرآب‌گریزی شامل بخارنشانی شیمیایی (CVD) که برای ایجاد پوشش‌های یکنواخت و مناسب با شکل‌های پیچیده کاربرد دارند، روش سل-ژل که در آن محلول کلئیدی به شبکه نانوذرات تبدیل می‌شود، روش الکتروریسی که الیاف بسیار نازک را روی سطح ایجاد می‌کند، روش‌های حکاکی روی فلز برای ایجاد زبری میکرو و نانومتری در سطح و پوشش‌دهی لایه‌به‌لایه که برای کنترل دقیق خواص پوشش هستند. هر یک از این روش‌ها با توجه به نیازهای خاص کاربرد، نظیر سطح ابرآب‌گریز، دوام، شفافیت و مقیاس‌پذیری، انتخاب می‌شوند [۱۱۰].

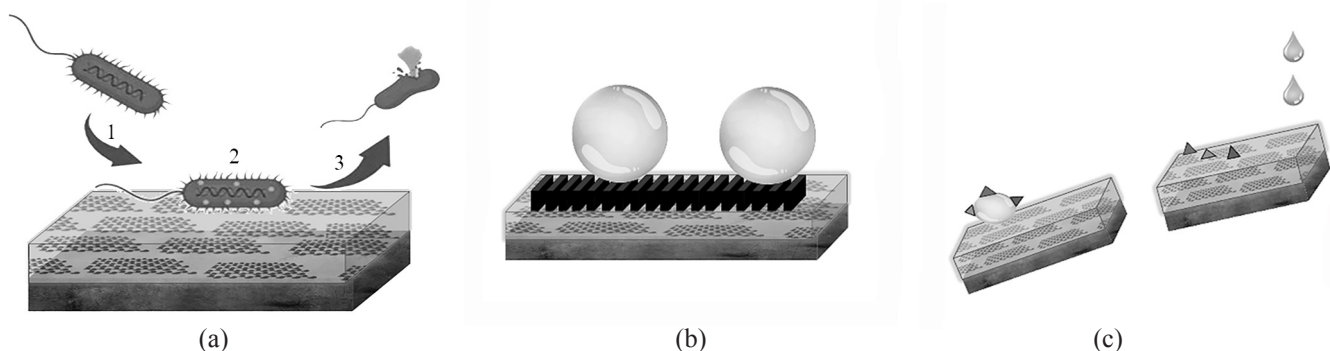
Zhang و همکاران [۱۱۱] کاربردهای پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان-گرافن اکسید آب‌گریز را در بهبود قابلیت ضدخوردگی WPU مطالعه

استفاده از WPU تابش‌پز فرابنفش در فرایند ضدخوردگی می‌توان به سازگاری با محیط‌زیست، فرایند پخت سریع، ماندگاری عالی، سد حفاظتی، فرمول‌بندی تنظیم‌پذیر و چسبندگی اشاره کرد [۱۰۳، ۱۰۴]. اگرچه فرایند پخت سریع به افزایش چشمگیر تولید منجر می‌شود، اما همراه با انقباض است و باعث ایجاد تنش‌های داخلی می‌شود که اثر منفی بر خواص مکانیکی دارد. برای رفع این مشکل، استفاده از نانوساختارهایی مانند گرافن و مشتقات آن پیشنهاد می‌شود [۱۰۵، ۱۰۶]. نانوساختارهای GO به‌دلیل خواص فیزیکی و مکانیکی برجسته و پراکندگی مناسب در آب، گزینه مناسبی برای استفاده در پوشش‌های WPU تابش‌پز به‌شمار می‌آیند [۱۰۷، ۱۰۸].

در پژوهشی از پوشش پلی‌یورتان آکریلات فلئوئوردار (FPUA) و GO اصلاح‌شده استفاده شد. هدف این مطالعه، بهبود عملکرد ضدخوردگی پوشش و تبدیل آن به راه‌حلی امیدوارکننده در کاربردهای مختلفی بود که نیازمند مقاومت در برابر خوردگی هستند. استفاده از GO در این پوشش به‌دلیل خواص فیزیکی و مکانیکی عالی آن شایان توجه است. افزون بر این، پلی‌یورتان آکریلات فلئوئوردار، خواص تابش‌پزی را به پوشش اضافه می‌کند و امکان سخت‌شدن سریع آن را هنگام قرارگیری در معرض نور فرابنفش فراهم می‌آورد. این ویژگی در کاربردهایی مفید است که نیازمند پخت سریع هستند [۹۵].

### ۱۱- پوشش‌های چندمنظوره

یکی از نکات مهم در حوزه پوشش‌های ضدخوردگی، شرایط محیطی استفاده از این پوشش‌هاست. باید توجه داشت، پوشش‌های ضدخوردگی نه تنها باید قابلیت حفظ ویژگی بازدارندگی خوردگی را داشته باشند، بلکه باید در محیط خاص مورد استفاده نیز از مقاومت لازم برای حفظ عملکرد و دوام‌پذیری مطلوب برخوردار باشند. در



شکل ۸- نمایی از سامانه (a) ضدباکتری، (b) ابرآب‌گریز و (c) ضدجرم‌گرفتگی.

Fig. 8. view of a system (a) antibacterial, (b) superhydrophobic, and (c) anti-fouling.



محیط‌زیست‌بودن و قابلیت بهبود آب‌گریزی و پراکندگی GO انتخاب شده است. در این پژوهش GO با POSS-NH-NH<sub>2</sub> با فرایند پیوند شیمیایی یک مرحله‌ای ساده اصلاح شد که اضافه کردن POSS-NH-NH<sub>2</sub> به‌طور شایان توجهی آب‌گریزی و پراکندگی GO را در ماتریس WPU بهبود بخشید. پوشش‌های کامپوزیتی WPU دارای GO اصلاح‌شده (که به‌عنوان PNNG نامیده می‌شوند) روی فولاد اعمال و برای مقاومت در برابر خوردگی آزمایش شدند. آزمون‌های طیف‌نمایی امپدانس الکتروشیمیایی و قطبش پتانسیودینامیک نشان داد، پوشش‌های کامپوزیتی فقط با ۰/۱° وزنی PNNG مقاومت خوردگی برتری نسبت به پوشش‌های WPU خالص دارند. کارایی حفاظت برای پوشش‌های کامپوزیتی حتی پس از ۲۱ روز غوطه‌وری در محلول ۳/۵٪ وزنی NaCl به ۹۹/۷۹٪ رسید، در نتیجه این مطالعه پتانسیل GO اصلاح‌شده با POSS-NH-NH<sub>2</sub> را در بهبود خواص ضدخوردگی پوشش‌های WPU نشان می‌دهد [۱۰۲].

در کاربردهای دریایی و آبی، خواص ضدجرم‌گرفتگی برای جلوگیری از تجمع ارگانسیم‌هایی مانند جلبک‌ها، صدف‌ها و خزها ضروری است. به‌عنوان مثال، در سکوی نفتی دریایی می‌توان از پوشش‌های ضدجرم‌گرفتگی بهره‌مند شد، زیرا عملکرد تجهیزات زیرآب را حفظ می‌کنند و نیاز به تعمیرات پرهزینه را کاهش می‌دهند. خواص ضدباکتری به‌ویژه در محیط‌هایی که بهداشت اهمیت زیادی دارد، مانند مراکز بهداشتی، کارخانه‌های فراوری مواد غذایی و سامانه‌های تصفیه آب، ضروری است. پوشش‌های دارای قابلیت ضدباکتری، از رشد و انتشار باکتری‌های مضر جلوگیری کرده و به ایجاد محیطی ایمن‌تر و تمیزتر کمک می‌کنند. به‌عنوان مثال، در بیمارستان‌ها، پوشش‌های ضدخوردگی با خواص ضدباکتری می‌توانند روی تجهیزات پزشکی و سطوح اعمال شوند تا از زنگ‌زدگی و نیز از تکثیر باکتری‌ها جلوگیری کنند.

به‌طور خلاصه، پوشش‌های ضدخوردگی اغلب باید خواص اضافی مانند ابرآب‌گریزی، ضدجرم‌گرفتگی و ضدباکتری را برای برآوردن نیازهای خاص محیط‌های کاربردی خود داشته باشند. این پوشش‌های چندمنظوره محافظت جامعی را فراهم می‌کنند و دوام، عملکرد و ایمنی مواد پوشش‌یافته را افزایش می‌دهند. ترکیبات ضدجرم‌گرفتگی با سازوکارهای مختلفی کار می‌کنند، از جمله:

۱. فعالیت زیست‌کشی (biocidal activity): برخی از ترکیبات ضدجرم‌گرفتگی به‌طور مستقیم از رشد ریزاندگان (microorganism) جلوگیری می‌کنند و اغلب این کار را از انتشار مواد سمی مانند یون‌های مس یا روی انجام می‌دهند.
۲. اصلاح سطح: سایر ترکیبات ضدجرم‌گرفتگی، خواص سطحی

کردند. آن‌ها نشان دادند، NH<sub>2</sub>-PDMS-GO، زمانی که در WPU قرار می‌گیرد، چندین خواص مهم از جمله ترشوندگی، مقاومت در برابر آب و مقاومت در برابر خوردگی را بهبود می‌بخشد. زاویه تماس آب با پوشش WPU/NH<sub>2</sub>-PDMS-GO به‌طور شایان توجهی به ۱۱۷° افزایش یافته که در مقایسه با ۷۶/۲۵° برای WPU خالص، نشان‌دهنده بهبود چشمگیر در آب‌گریزی است. این تغییر همچنین مقدار جذب آب را از ۸/۳۴٪ وزنی در WPU خالص به ۴/۰۳٪ وزنی در WPU/NH<sub>2</sub>-PDMS-GO کاهش داد. از نظر عملکرد ضدخوردگی، امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) نیز مقاومت خوردگی بلندمدت WPU/NH<sub>2</sub>-PDMS-GO را تأیید کرد و مدول امپدانس ۰/۰۱ Hz آن پس از ۸۰ روز غوطه‌وری به ۳/۱۴ × ۱۰۷ Ω cm<sup>2</sup> رسید. این مطالعه اثربخشی استفاده از NH<sub>2</sub>-PDMS-GO برای رفع محدودیت‌های رایج WPU، مانند نفوذپذیری زیاد آب و مقاومت خوردگی ضعیف، با بهبود خواص آب‌گریزی و مانع‌سازی آن را برجسته می‌کند.

در مقاله دیگری کاربرد گرافن اکسید اصلاح‌شده با پلی‌اترآمین به‌عنوان پرکننده برای بهبود آب‌گریزی، پایداری گرمایی، خواص مکانیکی و ضدخوردگی پلی‌یورتان آب‌پایه بررسی شد. نویسندگان استفاده از گرافن اکسید اصلاح‌شده با پلی‌اترآمین (PAFG) به‌عنوان نانوپرکننده را در بهبود عملکرد WPU ارزیابی کردند. در این مطالعه مشکلات WPU مانند مقاومت ضعیف در برابر آب، پایداری گرمایی، خواص مکانیکی و مقاومت در برابر خوردگی ارزیابی شد و با اضافه کردن PAFG از پلیمر شدن درجا این مشکلات رفع شده است. یافته‌ها نشان‌دهنده بهبود شایان توجه در چند خاصیت کامپوزیت‌های WPU است. زاویه تماس آب از ۷۰/۵° برای WPU خالص به ۹۸/۵° برای کامپوزیت WPU با ۰/۰۵٪ وزنی PAFG افزایش یافت که نشان‌دهنده بهبود شایان توجهی در آب‌گریزی پوشش است. همچنین، استحکام کششی با اضافه کردن ۰/۰۵٪ وزنی PAFG به مقدار ۹۲/۱۳٪ بهبود یافت و طیف‌نمایی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) نشان داد، خواص سدی پوشش WPU با اضافه کردن PAFG به‌طور شایان توجهی بهبود یافته است. در مجموع، این مطالعه کارایی PAFG را به‌عنوان پرکننده کاربردی در تقویت ویژگی‌های حفاظتی و عملکردی WPU نشان می‌دهد و رویکرد نویدبخشی را برای کاهش آثار محیطی و اقتصادی خوردگی فلزات ارائه می‌کند و نیز مزایای پوشش‌های آب‌پایه را حفظ می‌کند [۸۷].

در پژوهش دیگری بر توسعه پوشش‌های WPU تقویت‌شده با GO اصلاح‌شده با سیلسکوی اکسان اولیگومری چندوجهی (POSS-NH-NH<sub>2</sub>) تمرکز دارد، روشی که به‌دلیل دوستدار

مختلف، از جمله پوشش سطوح فلزی، دستگاه‌های پزشکی و بسته‌بندی مواد غذایی، در نظر گرفته شوند [۱۱۳].

Xiong و همکاران [۴۱] نانوکامپوزیت‌های  $\text{CuZnO@RGO}$  را تهیه و شناسایی کرده و خواص ضدباکتریایی آن‌ها را بررسی کردند. نویسندگان همچنین، کاربرد این نانوکامپوزیت‌ها را در پوشش کامپوزیت WPU بررسی کردند تا خواص ضدباکتریایی و مقاومت در برابر خوردگی پوشش را افزایش دهند. نانوکامپوزیت‌های  $\text{CuZnO@RGO}$  با استفاده از روش سل-ژل با ترکیب مس اکسید و روی با گرافن اکسید کاهش یافته (rGO) سنتز شدند. نتایج نشان داد، این نانوکامپوزیت‌ها دارای ساختار بلوری مشخص، پراکندگی مناسب نانوذرات  $\text{CuZnO}$  روی سطح rGO و سطح ویژه زیادی هستند. افزاین بر این، خواص ضدباکتریایی نانوکامپوزیت‌های  $\text{CuZnO@R}$  در برابر باکتری‌های *S. aureus* و *E. coli* ارزیابی شد. نتایج این بررسی‌ها نشان داد، نانوکامپوزیت‌ها اثر بازدارنده قوی بر رشد هر دو نوع باکتری دارند. همچنین مشاهده شد، این نانوکامپوزیت‌ها به غشای یاخته‌ای باکتری آسیب وارد می‌کنند و نشت پروتئین‌های داخل یاخته‌ای را افزایش می‌دهند. خواص ضدباکتریایی نانوکامپوزیت‌های  $\text{CuZnO@RGO}$  در شرایط صنعتی نیز بررسی شد و نتایج نشان داد، این نانوکامپوزیت‌ها حتی در مجاورت مواد آلی پیچیده، دارای فعالیت ضدباکتریایی زیادی هستند. این خواص ضدباکتریایی به تولید گونه‌های فعال اکسیژن نسبت داده شده است. همچنین، پوشش کامپوزیت پلی‌یورتان دارای نانوکامپوزیت‌های  $\text{CuZnO@RGO}$  تهیه شد که خواص ضدباکتریایی و مقاومت به خوردگی مناسبی نشان داد. در این پژوهش نانوکامپوزیت جدیدی با نام  $\text{CuZnO@RGO}$  تهیه شد که با داشتن خواص ضدباکتریایی قوی می‌تواند به‌عنوان ماده مؤثری در تهیه پوشش کامپوزیت پلی‌یورتان با خواص ضدباکتری و مقاومت در برابر خوردگی به‌کار رود.

## ۱۲- نتیجه‌گیری

خوردگی به‌عنوان فرایند ذاتی در مواد فلزی، آثار گسترده‌ای بر محیط‌زیست، اقتصاد و رفاه انسان دارد و موجب تخریب و عملکرد نادرست اجزای فلزی می‌شود. با وجود این، نتایج مطالعات متعدد نشان داد، با اجرای به‌موقع اقدام‌های پیشگیرانه، می‌توان از بروز خوردگی جلوگیری کرد. در این راستا، پوشش‌های ضدخوردگی پلی‌یورتانی آب‌پایه دارای نانوساختارهای بر پایه گرافن به‌عنوان موضوع پژوهشی پرکاربرد و جذاب در علم مواد و مهندسی پوشش‌ها مطرح شده‌اند. نانوذرات گرافن و مشتقات آن به‌دلیل ویژگی‌های

مواد را تغییر می‌دهند و چسبیدن و استقرار (colonization) ریزاندمگان را دشوارتر می‌کنند. این موضوع را می‌توان با ایجاد سطحی آب‌گریز یا مختل کردن ماتریس زیست‌فیلم به‌دست آورد. ۳. تشکیل سد (barrier formation): برخی از ترکیبات ضدجرم‌گرفتگی سدی فیزیکی تشکیل می‌دهند که از چسبیدن و رشد ریزاندمگان جلوگیری می‌کند. این موضوع را می‌توان با استفاده از پلیمرها، نانوذرات یا سایر موادی به‌دست آورد که پوششی متراکم و پیوسته ایجاد می‌کنند. این پوشش‌ها را می‌توان زیرمجموعه‌ای از پوشش‌های ابرآب‌گریز و ضدباکتری دانست [۱۱۲].

ایجاد پوشش‌های ضدباکتری به‌طور معمول شامل چندین روش برای مهار رشد میکروبی است. یکی از رویکردهای رایج، ترکیب عوامل ضد میکروب مانند نانوذرات نقره، یون‌های مس یا زیست‌کش‌ها به‌طور مستقیم در مواد پوششی است. روش دیگر استفاده از روش‌های اصلاح سطح، مانند اصلاح پلازما یا پیوند شیمیایی، برای افزایش خواص ضد میکروبی پوشش همراه با آزادسازی مواد ضد میکروب یا تغییر خواص سطح برای مقاومت در برابر چسبندگی باکتری‌هاست. افزون بر این، پوشش‌ها را می‌توان با نانوساختارها نیز طراحی کرد تا از نظر فیزیکی مانع از اتصال میکروبی به سطوح شود [۱۱۳]. عوامل ضدباکتری قادرند، به‌طور مؤثری رشد باکتری‌ها را از بین ببرند یا از توسعه آن‌ها جلوگیری کنند که این موضوع می‌تواند به کاهش تشکیل زیست‌فیلم روی سطوح پوشش یافته کمک کند. زیست‌فیلم‌ها تجمعاتی از باکتری‌ها هستند که در بستری خارج از یاخته قرار گرفته و می‌توانند فرایندهای خوردگی را تسریع کنند. ترکیب خواص ضدباکتریایی و مقاومت در برابر خوردگی، پوشش‌های پلی‌یورتان آب‌پایه را به دسته جدید و امیدوارکننده‌ای از مواد تبدیل کرده که قابلیت استفاده برای محافظت از انواع سطوح فلزی در برابر خوردگی را دارند. این پوشش‌ها به‌ویژه برای کاربردهایی که به هر دو ویژگی مقاومت ضدباکتریایی و ضدخوردگی نیاز دارند، نظیر دستگاه‌های پزشکی، تجهیزات پردازش مواد غذایی و سازه‌های دریایی، مناسب به‌نظر می‌رسند [۱۱۴].

به‌عنوان نمونه، در پژوهشی سنتز نانوهیبریدهای گرافن اکسید کاهش‌یافته پلی‌آیلین-کاتیونی (P-rGO+) و اثر آن‌ها بر خواص ضدخوردگی، ضدباکتریایی و ضدباکتریایی پوشش‌های WPU بررسی شد. نتایج این پژوهش نشان داد، نانوهیبریدهای P-rGO+ می‌توانند خواص ضدخوردگی پوشش‌های WPU را به‌واسطه تشکیل سدی محافظ روی سطح فلز بهبود بخشند. همچنین، این نانوهیبریدها قابلیت بهبود فعالیت ضدباکتریایی پوشش‌های WPU را در برابر باکتری‌های گرم مثبت و منفی دارند. این ویژگی‌ها موجب می‌شود، نانوهیبریدهای P-rGO+ به‌عنوان موادی امیدوارکننده در کاربردهای

به‌عنوان راه‌حل پایدار و کارآمد برای حفاظت از سطوح در برابر خوردگی، در صنایع مختلف استفاده شوند.

نسل آینده پوشش‌های خوردگی هوشمند که اغلب به آن‌ها پوشش‌های هوشمند یا پاسخگو گفته می‌شود، برای پاسخ به محرک‌های خارجی و سازگاری دینامیکی با شرایط متغیر محیطی طراحی می‌شوند. در این پوشش‌ها از مواد و فناوری‌های پیشرفته‌ای استفاده می‌شود که آن‌ها را قادر می‌سازد تا محرک‌های خاصی مانند تغییرات pH، دما، تنش مکانیکی یا وجود عوامل خوردنده را شناسایی کنند و به آن‌ها واکنش نشان دهند. به‌عنوان مثال، پوشش‌های حساس به pH می‌توانند بازدارنده‌های خوردگی را در پاسخ به تغییرات pH موضعی ناشی از شروع خوردگی آزاد کرده و در نتیجه محیط خوردنده را خنثی کنند. مثال دیگر استفاده از پلیمرهای رساناست که خواص پلیمر در پاسخ به سیگنال‌های الکتریکی می‌تواند تغییر کرده و محافظت فعال در برابر خوردگی ایجاد کند. این پوشش‌های هوشمند نه تنها با ارائه حفاظت غیرفعال بلکه با پاسخ فعال به تهدیدهای احتمالی، دوام و طول عمر را افزایش می‌دهند، بنابراین رویکردی قوی‌تر و سازگارتر برای مدیریت خوردگی ارائه می‌دهند.

این مقاله می‌تواند به‌عنوان منبعی ارزشمند برای پژوهشگران، مهندسان و صنعتگرانی که در زمینه حفاظت از سطوح در برابر خوردگی فعالیت می‌کنند، استفاده شود. پژوهش‌ها و نوآوری‌های در حال انجام در این زمینه، به‌طور مستمر در حال بهبود خواص و عملکرد این نوع پوشش‌ها و نیز کاهش هزینه‌های تولید آن‌ها هستند. پیش‌بینی می‌شود، با ادامه روند پژوهشی در این حوزه، پوشش‌های ضدخوردگی پلی‌یورتانی آب‌پایه دارای نانوساختارهای بر پایه گرافن به‌عنوان راهکار پایدار و کارآمد برای حفاظت از سطوح در برابر خوردگی، کاربردهای گسترده‌ای در صنایع مختلف پیدا کنند.

منحصربه‌فرد مکانیکی و شیمیایی، از جمله سطح فعال زیاد، قابلیت اصلاح سطح عالی، رسانندگی گرمایی زیاد و تحرک الکتریکی برتر، در کاربردهای گوناگون به‌کار گرفته می‌شوند.

پژوهش‌ها نشان داده است، افزودن نانوساختارهای گرافنی اصلاح‌شده به پلی‌یورتان می‌تواند خواص ضدخوردگی، ضد میکروبی و خودترمیمی را به‌طور شایان توجهی بهبود بخشد. این بهبود خواص، موجب افزایش عمر مفید و کارایی پوشش‌ها در برابر عوامل خوردگی می‌شود. پلی‌یورتان‌ها به‌دلیل مقاومت عالی در برابر آب، اسیدها، بازها و حلال‌ها و نیز کیفیت مکانیکی قوی و مقاومت زیاد در برابر سایش و خراش، گزینه مناسبی برای پوشش‌های پلیمری مقاوم در برابر خوردگی هستند. استفاده از کامپوزیت‌های پلی‌یورتان و مشتقات گرافن به‌طور گسترده برای اهداف مرتبط با خوردگی شناخته شده است. جایگزینی حلال‌های آلی با آب در پوشش‌های پلی‌یورتان نه تنها هزینه‌های کلی بلکه آلودگی محیطی را نیز کاهش می‌دهد.

مطالعات نشان می‌دهند، پوشش‌های ضدخوردگی با مزایایی مانند قابلیت نفوذپذیری کم، مقاومت شیمیایی زیاد، پایداری گرمایی مناسب و خواص مکانیکی مطلوب، گزینه‌های بسیار مناسبی برای حفاظت از سطوح مختلف در برابر خوردگی هستند. از برتری‌های اصلی استفاده از این نوع پوشش‌ها می‌توان به افزایش طول عمر سطوح با ایجاد لایه‌ای محافظ روی سطح، کاهش هزینه‌های تعمیر و نگهداری و افزایش ایمنی و بهداشت اشاره کرد. با وجود پیشرفت‌های چشمگیری که در زمینه پوشش‌های دارای نانوساختارهای گرافنی حاصل شده است، هنوز چالش‌هایی پیش‌روی استفاده از این نوع پوشش‌ها و صنعتی‌شدن این محصولات وجود دارد. با وجود این، انتظار می‌رود، با تداوم پژوهش‌ها و نوآوری‌ها، پوشش‌های ضدخوردگی پلی‌یورتانی آب‌پایه دارای نانوساختارهای بر پایه گرافن

## علائم اختصاری

APU	Azide polyurethane	CVD	Chemical vapor deposition
APTES	(3-Aminopropyl)triethoxysilane	GR	Graphene
APTMS	(3-Aminopropyl)trimethoxysilane	GO	Graphene oxide
AC	Alternating current	rGO	Reduced graphene oxide
CGO	4-tert-Butylcalix[4]arene- graphene oxide	EIS	Electrochemical impedance spectroscopy
CB	Carbon black	FGO	Functionalized graphene oxide
CTAB	Cetrimonium bromide	FG	Functionalized graphene
CGR	Cationic graphene	LPE	Liquid-phase exfoliation
CED	Cathodic electrophoretic deposition	NMP	N-Methyl-2-pyrrolidone

PUT	Poly(urethane-tyrazole)	P-rGO+	Polyaniline/cationic reduced graphene oxide
PTMEG	Polytetramethylene ether glycol	SGO	Sodium para sulfonato calix[4]arene- graphene oxide
PV-GO	<i>p</i> -Vinylbenzoic acid- graphene oxide	T2	Two branch dioctylpyrophosphate
PVA	Poly(vinyl alcohol)	T3	Tree branch dioctylpyrophosphate
P-GO	<i>p</i> -Phenylenediamine-graphene oxide	VOCs	Volatile organic compounds
PIH	Phosphate intercalated hydrotalcite	WPUA	Waterborne anionic poly(urethane-acrylate)
PPU	Propargyl polyurethane	WPU	Waterborne polyurethane
PANI	Polyaniline	ZP	Zinc phosphate
FPUA	Fluorinated acrylate polyurethane		

### ۱۳- مراجع

- Scamans G.M., Birbilis N., and Buchheit R.G., Corrosion of Aluminum and Its Alloys, *In Shreir's Corrosion*, 1974-2010, 2010.
- Soares C.G., Garbatov Y., Zayed A., and Wang G., Influence of Environmental Factors on Corrosion of Ship Structures in Marine Atmosphere, *Corros. Sci.*, **51**, 2014-2026, 2009.
- Deshpande P.P., Jadhav N.G., Gelling V.J., and Sazou D., Conducting Polymers for Corrosion Protection: A Review, *J. Coat. Technol. Res.*, **11**, 473-494, 2014.
- Angst U.M., A Critical Review of the Science and Engineering of Cathodic Protection of Steel in Soil and Concrete, *Corrosion*, **75**, 1420-1433, 2019.
- Mohammadi A., Barikani M., Doctorsafaei A.H., Pour-naghshband-Isfahani A., Shams E., and Ghalei B., Aqueous Dispersion of Polyurethane Nanocomposites Based on Calix[4]-arenes Modified Graphene Oxide Nanosheets: Preparation, Characterization, and Anti-Corrosion Properties, *Chem. Eng. J.*, **349**, 466-480, 2018.
- Honarkar H., Waterborne Polyurethanes: A Review, *J. Dispersion Sci. Technol.*, **39**, 507-516, 2018.
- Noble K.L., Waterborne Polyurethanes, *Prog. Org. Coat.*, **32**, 131-136, 1997.
- Noreen A., Zia K.M., Zuber M., Tabasum S., and Saif M.J., Recent Trends in Environmentally Friendly Water-Borne Polyurethane Coatings: A Review, *Korean J. Chem. Eng.*, **33**, 388-400, 2016.
- Kim H., Miura Y., and Macosko C.W., Graphene/Polyurethane Nanocomposites for Improved Gas Barrier and Electrical Conductivity, *Chem. Mater.*, **22**, 3441-3450, 2010.
- Zhu Y., Murali S., Cai W., Li X., Suk J.W., Potts J.R., and Ruoff R.S., Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications, *Adv. Mater.*, **22**, 3906-3924, 2010.
- Wright R.F., Lu P., Devkota J., Lu F., Ziomek-Moroz M., and Ohodnicki Jr P.R., Corrosion Sensors for Structural Health Monitoring of Oil and Natural Gas Infrastructure: A Review, *Sensors*, **19**, 3964, 2019.
- Ohtsuka T., Nishikata A., Sakairi M., and Fushimi K., *Electrochemistry for Corrosion Fundamentals*, Springer Singapore, 79-96, 2018.
- Mei D., Lamaka S.V., Lu X., and Zheludkevich M.L., Selecting Medium for Corrosion Testing of Bioabsorbable Magnesium and Other Metals - A Critical Review, *Corros. Sci.*, **171**, 108722, 2020.
- Kadry S., Corrosion Analysis of Stainless Steel, *Eur. J. Sci. Res.*, **22**, 508-516, 2008.
- Song W., Martin H.J., Hicks A., Seely D., Walton C.A., Lawrimore II W.B., Wang T.P., and Horstemeyer M.F., Corrosion Behaviour of Extruded AM30 Magnesium Alloy under Salt-Spray and Immersion Environments, *Corros. Sci.*, **78**, 353-368, 2014.
- Ansari K.R., Singh A., Younas M., Ali I.H., and Lin Y., Natural and Synthetic Polymers as Effective Corrosion Inhibitors: A Concise Review, *Chem. Pap.*, 1-14, 2024.
- Sekar N. and Ramasamy R.P., Electrochemical Impedance Spectroscopy for Microbial Fuel Cell Characterization, *J. Microb. Biochem. Technol.*, **6**, 1-14, 2013.
- Chang B.Y., and Park S.M., Electrochemical Impedance Spectroscopy, *Annu. Rev. Anal. Chem.*, **3**, 207-229, 2010.
- Xia D.H., Deng C.M., Macdonald D., Jamali S., Mills D., Luo J.L., and Hu W., Electrochemical Measurements Used for Assessment of Corrosion and Protection of Metallic Materials in the Field: A Critical Review, *J. Mater. Sci. Technol.*, **112**, 151-183, 2022.
- Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy, Instruments G., *Complex Impedance in Corrosion*, **1**, 1-30, 2007.

21. Popoola A.P.I., Olorunniwo O.E., and Ige O.O., Corrosion Resistance through the Application of Anti-Corrosion Coatings, *Dev. Corros. Prot.*, **13**, 241-270, 2014.
22. Lazorenko G., Kasprzhitskii A., and Nazdracheva T., Anti-Corrosion Coatings for Protection of Steel Railway Structures Exposed to Atmospheric Environments: A Review, *Constr. Build. Mater.*, **288**, 123115, 2021.
23. Medupin R.O., Ukoba K.O., Yoro K.O., and Jen T.C., Sustainable Approach for Corrosion Control in Mild Steel Using Plant-Based Inhibitors: A Review, *Mater. Today Sustain.*, **22**, 100373, 2023.
24. Rashidi A.M., Packnezhad M., Moshrefi-Torbati M., and Walsh F.C., Erosion-Corrosion Synergism in an Alumina/Sea Water Nanofluid, *Microfluid. Nanofluid.*, **17**, 225-232, 2014.
25. Nazari M.H. and Shi X., Polymer-Based Nanocomposite Coatings for Anticorrosion Applications, *Ind. Appl. Intell. Polym. Coat.*, 373-398, 2016.
26. Subramania A., Kalyanasundaram N.T., Sathiyapriya R., Muralidharan V.S., and Vasudevan T., Polymeric Corrosion Inhibitors – An Overview, *Bull. Electrochem.*, **20**, 49-58, 2004.
27. AlGhamdi J.M., Alqahtani H.A., Mu'azu N.D., Zubair M., Haladu S.A., and Manzar M.S., Revolutionizing Corrosion Protection in Seawater Using Innovative Layered Double Hydroxide/Polyvinylidene Fluoride LDH@PVDF Composite Coatings, *Arab. J. Chem.*, **17**, 105775, 2024.
28. Gao F., Du A., Ma R., Lv C., Yang H., Fan Y., and Cao X., Improved Corrosion Resistance of Acrylic Coatings Prepared with Modified MoS<sub>2</sub> Nanosheets, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, **587**, 124318, 2020.
29. Kanwal S., Akhter Z., Ali N.Z., Hussain R., and Qamar S., Corrosion Protection of Aluminum Alloy (AA2219-T6) Using Sulfonic Acid-Doped Conducting Polymer Coatings, *New J. Chem.*, **46**, 14557-14564, 2022.
30. Wang X., Nayanathara R.O., Leng W., Caldona E.B., Liu L., Advincula R.C., and Zhang X., Corrosion-Resistant Polyurethane Coatings from Structure-Homogenized Biorefinery Lignin through Fractionation and Oxypropylation, *J. Agric. Food Res.*, **10**, 100452, 2022.
31. Raczyńska A., Góra A., and André I., An Overview on Polyurethane Degrading Enzymes, *Biotechnol. Adv.*, 108439, 2024.
32. Mohammadi A., Doctorsafaei A., Ghodsieh M., and Beigi-Boroujeni S., Polyurethane Foams, in Polymeric Foams: Fundamentals and Types of Foams, *ACS, Am. Chem. Soc.*, 143-159, 2023.
33. Arthur D.E., Jonathan A., Ameh P.O., and Anya C., A Review on the Assessment of Polymeric Materials Used as Corrosion Inhibitors of Metals and Alloys, *Int. J. Ind. Chem.*, **4**, 1-9, 2013.
34. Mohammadi A., Lakouraj M.M., and Barikani M., Waterborne Polyurethanes Based on Macrocyclic Thiacalix[4]arenes as Novel Emulsifiers: Synthesis, Characterization and Anti-Corrosion Properties, *RSC Adv.*, **6**, 87539-87554, 2016.
35. Fatahi A., Mohammadi A., and Pournaghshband-Isfahani A., Multifunctional, Robust, and Self-Healable Polyurethane Coatings Cross-Linked by Diels-Alder Reaction of Calix[4]arenes Containing Furan Groups, *J. Appl. Polym. Sci.*, **141**, e54825, 2024.
36. Kim B.K., Aqueous Polyurethane Dispersions, *Colloid Polym. Sci.*, **274**, 599-611, 1996.
37. Yin L., Zhang B., Tian M., Ning N., and Wang W., Synthesis and Applications of Bio-Based Waterborne Polyurethane: A Review, *Prog. Org. Coat.*, **186**, 108095, 2024.
38. Jiang G., Li X., Che Y., Lv Y., Liu F., Wang Y., and Wang X., Antibacterial and Anticorrosive Properties of CuZnO@RGO Waterborne Polyurethane Coating in Circulating Cooling Water, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **26**, 9027-9040, 2019.
39. Kong H., Luo X., Zhang P., Feng J., Li P., Hu W., and Liu X., Self-Healing, Solvent-Free, Anti-Corrosion Coating Based on Skin-Like Polyurethane/Carbon Nanotubes Composites with Real-Time Damage Monitoring, *Nanomaterials*, **13**, 124, 2022.
40. Zhang J., Li Y., Hu C., Huang W., and Su L., Anti-Corrosive Properties of Waterborne Polyurethane/Poly(*o*-Toluidine)-ZnO Coatings in NaCl Solution, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **33**, 1047-1065, 2019.
41. Wang X., Li X., Xu L., Zhang Q., and Gu Y., Preparation and Corrosion Resistance of KTNT-Waterborne Polyurethane Coatings, *Surf. Innov.*, **12**, 106-115, 2023.
42. Lei B., Li J., Liu L., Lian L., Chen S., Zhang S., and Meng G., A New Strategy to Improve the Anticorrosion Performance of Waterborne Polyurethane Coating on AA7075, *Corros. Eng. Sci. Technol.*, **59**, 223-235, 2024.
43. Li X., Wu R., Shi Y., Ding S., Li M., Xu S., and Wang Q., Enhanced Corrosion and Wear Resistance via Dopamine-Functionalized Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene/Waterborne Polyurethane Coating on Magnesium Alloy, *Mater. Today Chem.*, **39**, 102142, 2024.
44. Zhang S., Li G., Xu L., Liao B., Wan S., and Guo X., Initial Corrosion Warning and Protection Mechanism of MAO/Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>/8-HQ/PP/WPU on AZ31B Magnesium Alloy, *Prog. Org. Coat.*, **192**, 108511, 2024.
45. Chen W., Wu Z., Xie Y., He X., Su Y., Qin Y., and Oh S.K., Fabrication of Silane and Nano-Silica Composite Modified

- Bio-Based WPU and Its Interfacial Bonding Mechanism with Cementitious Materials, *Constr. Build. Mater.*, **371**, 130819, 2023.
46. Li S., Wang S., Du X., Wang H., Cheng X., and Du Z., Waterborne Polyurethane Coating Based on Tannic Acid Functionalized Ce-MMT Nanocomposites for the Corrosion Protection of Carbon Steel, *Prog. Org. Coat.*, **163**, 106613, 2022.
  47. Chang X., Chen X., Zhang Q., Lei Y., Wang D., Li J., and Sun S., Alumina Nanoparticles-Reinforced Graphene-Containing Waterborne Polyurethane Coating for Enhancing Corrosion and Wear Resistance, *Corros. Commun.*, **4**, 1-11, 2021.
  48. Sun Y., Wu Y., Yang F., Wu X., and Ding G., A Novel Waterborne Polyurethane Coating Modified by Highly Dispersed Nano-Boron Carbide Particles, *J. Appl. Polym. Sci.*, **138**, 50214, 2021.
  49. Bai T., Liu Z., Pei Z., Fang W., and Ma Y., Tribological Performance Studies of Waterborne Polyurethane Coatings with Aligned Modified Graphene Oxide@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, *ACS Omega*, **6**, 9243-9253, 2021.
  50. Deng J.H., Deng L.N., Liu R.N., Han A.L., Li D.J., and Cheng G.A., Vapor-Solid Preparation of Densely Distributed and Small-Sized Graphene Nanoflakes on One-Dimensional Nanomaterials for Low-Field and Highly Stable Field Emission, *Carbon*, **102**, 1-9, 2016.
  51. Moosa A. and Abed M., Graphene Preparation and Graphite Exfoliation, *Turk. J. Chem.*, **45**, 493-519, 2021.
  52. Ramezanzadeh B., Niroumandrad S., Ahmadi A., Mahdavian M., and Moghadam M.M., Enhancement of Barrier and Corrosion Protection Performance of an Epoxy Coating through Wet Transfer of Amino Functionalized Graphene Oxide, *Corros. Sci.*, **103**, 283-304, 2016.
  53. Schriver M., Regan W., Gannett W.J., Zaniewski A.M., Crommie M.F., and Zettl A., Graphene as a Long-Term Metal Oxidation Barrier: Worse than Nothing, *ACS Nano*, **7**, 5763-5768, 2013.
  54. Li Y., Yang Z., Qiu H., Dai Y., Zheng Q., Li J., and Yang J., Self-Aligned Graphene as Anticorrosive Barrier in Waterborne Polyurethane Composite Coatings, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 14139-14145, 2014.
  55. Mo M., Zhao W., Chen Z., Liu E., and Xue Q., Corrosion Inhibition of Functional Graphene Reinforced Polyurethane Nanocomposite Coatings with Regular Textures, *RSC Adv.*, **6**, 7780-7790, 2016.
  56. Mohammadi A., Doctorsafaei A.H., and Zia K.M., Alginate/Calix[4]arenes Modified Graphene Oxide Nanocomposite Beads: Preparation, Characterization, and Dye Adsorption Studies, *Int. J. Biol. Macromol.*, **120**, 1353-1361, 2018.
  57. Edrisi A., Khazaei B.A., Babaahmadi V., and Derakhshan A.A., RTV/GO-SiO<sub>2</sub> Anti-Corrosion Nanocomposite Coating, *Surf. Coat. Technol.*, **488**, 131029, 2024.
  58. Ambrosi A. and Pumera M., Electrochemically Exfoliated Graphene and Graphene Oxide for Energy Storage and Electrochemistry Applications, *Chem.-Eur. J.*, **22**, 153-159, 2016.
  59. Wazir A.H. and Kundi I.W., Synthesis of Graphene Nano-Sheets by the Rapid Reduction of Electrochemically Exfoliated Graphene Oxide Induced by Microwaves, *J. Chem. Soc. Pak.*, **38**, 2016.
  60. Chen J., Yao B., Li C., and Shi G., An Improved Hummers Method for Eco-Friendly Synthesis of Graphene Oxide, *Carbon*, **64**, 225-229, 2013.
  61. Chen J., Li Y., Huang L., Li C., and Shi G., High-Yield Preparation of Graphene Oxide from Small Graphite Flakes via an Improved Hummers Method with a Simple Purification Process, *Carbon*, **81**, 826-834, 2015.
  62. Kovtyukhova N.I., Ollivier P.J., Martin B.R., Mallouk T.E., Chizhik S.A., Buzaneva E.V., and Gorchinskiy A.D., Layer-by-Layer Assembly of Ultrathin Composite Films from Micron-Sized Graphite Oxide Sheets and Polycations, *Chem. Mater.*, **11**, 771-778, 1999.
  63. Sun J., Yang N., Sun Z., Zeng M., Fu L., Hu C., and Hu S., Fully Converting Graphite into Graphene Oxide Hydrogels by Preoxidation with Impure Manganese Dioxide, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 21356-21363, 2015.
  64. Marcano D.C., Kosynkin D.V., Berlin J.M., Sinitiskii A., Sun Z., Slesarev A., and Tour J.M., Improved Synthesis of Graphene Oxide, *ACS Nano*, **4**, 4806-4814, 2010.
  65. Liou Y.J., Tsai B.D., and Huang W.J., An Economic Route to Mass Production of Graphene Oxide Solution for Preparing Graphene Oxide Papers, *Mater. Sci. Eng. B*, **193**, 37-40, 2015.
  66. Hu Y., Song S., and Lopez-Valdivieso A., Effects of Oxidation on the Defect of Reduced Graphene Oxides in Graphene Preparation, *J. Colloid Interface Sci.*, **450**, 68-73, 2015.
  67. Peng L., Xu Z., Liu Z., Wei Y., Sun H., Li Z., Zhao X., and Gao C., An Iron-Based Green Approach to 1-h Production of Single-Layer Graphene Oxide, *Nat. Commun.*, **6**, 5716, 2015.
  68. Yu C., Wang C.F., and Chen S., Facile Access to Graphene Oxide from Ferro-Induced Oxidation, *Sci. Rep.*, **6**, 17071, 2016.
  69. Yu H., Zhang B., Bulin C., Li R., and Xing R., High-Efficient Synthesis of Graphene Oxide Based on Improved Hummers Method, *Sci. Rep.*, **6**, 1-7, 2016.

70. Bagri A., Mattevi C., Acik M., Chabal Y.J., Chhowalla M., and Shenoy V.B., Structural Evolution during the Reduction of Chemically Derived Graphene Oxide, *Nat. Chem.*, **2**, 581-587, 2010.
71. Zhang B., Wang Y., and Zhai G., Biomedical Applications of the Graphene-Based Materials, *Mater. Sci. Eng. C*, **61**, 953-964, 2016.
72. Mo M., Zhao W., Chen Z., Yu Q., Zeng Z., Wu X., and Xue Q., Excellent Tribological and Anti-Corrosion Performance of Polyurethane Composite Coatings Reinforced with Functionalized Graphene and Graphene Oxide Nanosheets, *RSC Adv.*, **5**, 56486-56497, 2015.
73. Li J., Zheng H., Liu L., Meng F., Cui Y., and Wang F., Modification of Graphene and Graphene Oxide and Their Applications in Anti-corrosive Coatings, *J. Coat. Technol. Res.*, **18**, 311-331, 2021.
74. Haghdadeh P., Ghaffari M., Ramezanzadeh B., Bahlakeh G., and Saeb M.R., The Role of Functionalized Graphene Oxide on the Mechanical and Anti-Corrosion Properties of Polyurethane Coating, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **86**, 199-212, 2018.
75. Selvaraj V., Rhagavarshini T.R., and Krishnadevi K., An Escalation of Anticorrosion and Microelectrical Properties of Polyurethane Nanocomposites from Green Brassica Nigra Oil, *Polym. Bull.*, **76**, 469-494, 2019.
76. Yu Y.H., Lin Y.Y., Lin C.H., Chan C.C., and Huang Y.C., High-Performance Polystyrene/Graphene-Based Nanocomposites with Excellent Anti-Corrosion Properties, *Polym. Chem.*, **5**, 535-550, 2014.
77. Wang H., Qin S., Yang X., Fei G., Tian M., Shao Y., and Zhu K., A Waterborne Uniform Graphene-Poly(urethane-acrylate) Complex with Enhanced Anticorrosive Properties Enabled by Ionic Interaction, *Chem. Eng. J.*, **351**, 939-951, 2018.
78. Zhang Z., Zhang W., Li D., Sun Y., Wang Z., Hou C., and Liu Y., Mechanical and Anticorrosive Properties of Graphene/Epoxy Resin Composites Coating Prepared by In-Situ Method, *Int. J. Mol. Sci.*, **16**, 2239-2251, 2015.
79. Wu Y., Wen S., Chen K., Wang J., Wang G., and Sun K., Enhanced Corrosion Resistance of Waterborne Polyurethane Containing Sulfonated Graphene/Zinc Phosphate Composites, *Prog. Corrosion Resistance Org. Coat.*, **132**, 409-416, 2019.
80. Gao X., Zhu Y., Zhou S., Gao W., Wang Z., and Zhou B., Preparation and Characterization of Well-Dispersed Waterborne Polyurethane/CaCO<sub>3</sub> Nanocomposites, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, **377**, 312-317, 2011.
81. Lu M.G., Lee J.Y., Shim M.J., and Kim S.W., Synthesis and Properties of Anionic Aqueous Polyurethane Dispersions, *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**, 3461-3465, 2002.
82. Kausar A., Polymer/Graphene Nanocomposite for Corrosion Protection Application: From Design to Technical Trends, *Polym.-Plast. Technol. Mater.*, **61**, 1521-1543, 2022.
83. Wang C., Wang J., Wen S., Wang G., Chen Y., Wang Y., and Zhang J., Study on the of Sulfonated Graphene/Aluminum Phosphate Composites in Waterborne Polyurethane Coatings, *Corros. Rev.*, **39**, 339-349, 2021.
84. Zhang X., Wen J., Hu B., Yuan J., Wang J., Zhu L., and Pan M., Dispersity Control and Anti-Corrosive Performance of Graphene Oxide Modified by Functionalized Nanosilica in Waterborne Polyurethane, *Nanotechnology*, **31**, 205708, 2020.
85. Christopher G., Kulandainathan M.A., and Harichandran G., Comparative Study of Effect of Corrosion on Mild Steel with Waterborne Polyurethane Dispersion Containing Graphene Oxide versus Carbon Black Nanocomposites, *Prog. Org. Coat.*, **89**, 199-211, 2015.
86. Lu H., Feng H., Zhou Y., and Qiu H., Synthesis of Phytic Acid Doped Trimer Aniline/Graphene Oxide Waterborne Coatings for Cooperatively Enhanced Corrosion Protection in 3.5% NaCl Solution, *Prog. Org. Coat.*, **187**, 108186, 2024.
87. Zhang F., Liu W., Liang L., Wang S., Shi H., Xie Y., and Pi K., The Effect of Functional Graphene Oxide Nanoparticles on Corrosion Resistance of Waterborne Polyurethane, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, **591**, 124565, 2020.
88. Ning Y.J., Zhu Z.R., Cao W.W., Wu L., Jing L.C., Wang T., and Geng H.Z., Anti-Corrosion Reinforcement of Waterborne Polyurethane Coating with Polymerized Graphene Oxide by the One-Pot Method, *J. Mater. Sci.*, **56**, 337-350, 2021.
89. Xiao Y.K., Ji W.F., Chang K.S., Hsu K.T., Yeh J.M., and Liu W.R., Sandwich-Structured rGO/PVDF/PU Multilayer Coatings for Anti-Corrosion Application, *RSC Adv.*, **7**, 33829-33836, 2017.
90. Cai K., Zuo S., Luo S., Yao C., Liu W., Ma J., and Li Z., Preparation of Polyaniline/Graphene Composites with Excellent Anti-Corrosion Properties and Their Application in Waterborne Polyurethane Anticorrosive Coatings, *RSC Adv.*, **6**, 95965-95972, 2016.
91. Wang H., He Y., Fei G., Wang C., Shen Y., Zhu K., and Wallace G.G., Functionalizing Graphene with Titanate Coupling Agents as Reinforcement for One-Component Waterborne Poly(urethane-acrylate) Anticorrosion Coatings, *Chem. Eng. J.*, **359**, 331-343, 2019.
92. Li J., Ecco L., Fedel M., Ermini V., Delmas G., and Pan J., In-Situ AFM and EIS Study of a Solventborne Alkyd Coating with Nanoclay for Corrosion Protection of Carbon Steel, *Prog.*

- Org. Coat.*, **87**, 179-188, 2015.
93. Oguz B., Hayri-Senel T., Kahraman E., and Nasun-Saygili G., Improving Corrosion Resistance and Electrical Conductivity of Sunflower Oil-Based Polyurethane Coatings by Graphene Oxide/Reduced Graphene Oxide, *Polym. Test.*, **124**, 108057, 2023.
  94. Xu J., Gao F., Wang H., Dai R., Dong S., and Wang H., Organic/Inorganic Hybrid Waterborne Polyurethane Coatings with Self-Healing Properties for Anticorrosion Application, *Prog. Org. Coat.*, **174**, 107244, 2023.
  95. Dadkhah S., Gharieh A., and Khosravi M., Eco-friendly UV-Curable Graphene Oxide/Fluorinated Polyurethane Acrylate Nanocomposite Coating with Outstanding Anticorrosive Performance, *Prog. Org. Coat.*, **186**, 108020, 2024.
  96. Zhou X., Hu B., Xiao W., Jiang H., Zhang L., Wang Z., and Zhao X., Preparation and Properties of Composites of Polyvinyl Alcohol Grafted Graphene Oxide/Thermoplastic Polyurethane, *Cailiao Yanjiu Xuebao/Chin. J. Mater. Res.*, **31**, 874-880, 2017.
  97. Liu C., Zhao H., Hou P., Qian B., Wang X., Guo C., and Wang L., Efficient Graphene/Cyclodextrin-Based Nanocontainer: Synthesis and Host-Guest Inclusion for Self-Healing Anticorrosion Application, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 36229-36239, 2018.
  98. Cordier P., Tournilhac F., Soulié-Ziakovic C., and Leibler L., Self-Healing and Thermoreversible Rubber from Supramolecular Assembly, *Nature*, **451**, 977-980, 2008.
  99. Liu H., Huang W., Yang X., Dai K., Zheng G., Liu C., and Guo Z., Organic Vapor Sensing Behaviors of Conductive Thermoplastic Polyurethane-Graphene Nanocomposites, *J. Mater. Chem. C*, **4**, 4459-4469, 2016.
  100. Wu Y., Song Y., Wu D., Mao X., Yang X., Jiang S., and Guo R., Recent Progress in Modifications, Properties, and Practical Applications of Glass Fiber, *Molecules*, **28**, 2466, 2023.
  101. Babaei N., Yeganeh H., and Gharibi R., Anticorrosive and Self-Healing Waterborne Poly(urethane-triazole) Coatings Made through a Combination of Click Polymerization and Cathodic Electrophoretic Deposition, *Eur. Polym. J.*, **112**, 636-647, 2019.
  102. Zhang F., Wang S., Liu W., Shi H., Liang L., Liu C., and Zeng J., Design on the Corrosion Protection of Eco-Friendly and Multifunctional Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Functionalized Graphene Oxide Reinforced Waterborne Polyurethane, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, **640**, 127718, 2022.
  103. Najafi-Shoa S., Barikani M., Ehsani M., Ghaffari M., and Vandalvand M., Efficient and Eco-Friendly UV-Cured Polyurethane Coating: Harnessing Thiol-Yne Systems for Corrosion Protection, *Mater. Today Commun.*, **39**, 109037, 2024.
  104. Deflorian F., Fedel M., DiGianni A., Bongiovanni R., and Turri S., Corrosion Protection Properties of New UV Curable Waterborne Urethane Acrylic Coatings, *Corros. Eng. Sci. Technol.*, **43**, 81-86, 2008.
  105. Aizpurua J., Martin L., Fernández M., González A., and Irusta L., Recyclable, Remendable and Healing Polyurethane/Acrylic Coatings from UV Curable Waterborne Dispersions Containing Diels-Alder Moieties, *Prog. Org. Coat.*, **139**, 105460, 2020.
  106. Xia Y. and Larock R.C., Castor-Oil-Based Waterborne Polyurethane Dispersions Cured with an Aziridine-Based Crosslinker, *Macromol. Mater. Eng.*, **296**, 703-709, 2011.
  107. Bernard C., Goodwin D.G., Gu X., Celina M., Nyden M., Jacobs D., and Nguyen T., Graphene Oxide/Waterborne Polyurethane Nanocoatings: Effects of Graphene Oxide Content on Performance Properties, *J. Coat. Technol. Res.*, **17**, 255-269, 2020.
  108. Yu B., Wang X., Xing W., Yang H., Song L., and Hu Y., UV-Curable Functionalized Graphene Oxide/Polyurethane Acrylate Nanocomposite Coatings with Enhanced Thermal Stability and Mechanical Properties, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **51**, 14629-14636, 2012.
  109. Zhao Z., Guo L., Feng L., Lu H., Xu Y., Wang J., and Zou X., Polydopamine Functionalized Graphene Oxide Nanocomposites Reinforced the Corrosion Protection and Adhesion Properties of Waterborne Polyurethane Coatings, *Eur. Polym. J.*, **120**, 109249, 2019.
  110. Zhao H., Gao W.C., Li Q., Khan M.R., Hu G.H., Liu Y., and Li R.K., Recent Advances in Superhydrophobic Polyurethane: Preparations and Applications, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **303**, 102644, 2022.
  111. Zhang F., Liu W., Liang L., Liu C., Wang S., Shi H., and Pi K., Applications of Hydrophobic  $\alpha,\omega$ -Bis(amino)-Terminated Polydimethylsiloxane-Graphene Oxide in Enhancement of Anti-Corrosion Ability of Waterborne Polyurethane, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, **600**, 124981, 2020.
  112. Wu J., Wang C., Lin W., and Ngai T., A facile and Effective Approach for the Synthesis of Fluorinated Waterborne Polyurethanes with Good Hydrophobicity and Antifouling Properties, *Prog. Org. Coat.*, **159**, 106405, 2021.
  113. Mirmohseni A., Azizi M., and Dorraji M.S.S., Cationic Graphene Oxide Nanosheets Intercalated with Polyaniline Nanofibers: A Promising Candidate for Simultaneous Anticorrosion, Antistatic, and Antibacterial Applications, *Prog. Org. Coat.*, **139**, 105419, 2020.



114. Cai J., Murugadoss V., Jiang J., Gao X., Lin Z., Huang M., and Kathiresan M., Waterborne Polyurethane and Its Nanocomposites: A Mini-Review for Anti-Corrosion Coating, Flame Retardancy,

and Biomedical Applications, *Adv. Compos. Hybrid Mater.*, **5**, 641-650, 2022.