

Anti-Corrosion Waterborne Polyurethane Coatings Based on Castor Oil and Graphene Oxide Nanosheets Modified with *p*-tert-Butylcalix[4]arene

Amir Hossein Doctorsafaei, Abbas Mohammadi*, Mohammad Reza Ghodsiyeh

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

Received: 13 November 2024, accepted: 14 July 2025

ABSTRACT

Hypothesis: Metal corrosion, an inevitable and detrimental phenomenon, poses significant economic, environmental, and engineering challenges across various industries. Polyurethane coatings, renowned for their excellent adhesion to metal surfaces, mechanical strength and chemical resistance, have emerged as a cost-effective and efficient solution to mitigate corrosion. Recent research has focused on advancing these coatings to eliminate volatile organic compounds (VOCs), incorporate natural materials, and enhance their corrosion resistance through the integration of nanoparticles.

Methods: In this study, waterborne polyurethanes (WPU) were initially synthesized using renewable and biocompatible castor oil as a polyol. To enhance the corrosion resistance of the prepared coatings, two waterborne samples containing pristine graphene oxide (GO) nanoparticles and graphene oxide (GO) nanoparticles modified with *p*-tert-butylcalix[4]arene (BC4A) were prepared via in-situ polymerization. The structural properties of the nanocomposites were characterized using ATR-FTIR, XRD, contact angle measurements, SEM, and TGA. Subsequently, the corrosion resistance of these coatings was investigated using EIS and PDS techniques.

Findings: DLS analysis confirmed the stability of the dispersions. SEM images revealed that C4A-GO nanosheets exhibited superior dispersion within the polymer matrix compared to unmodified GO nanosheets. To assess the corrosion resistance of the coatings, EIS and PDS tests were conducted. The corrosion current density (I_{corr}) and charge transfer resistance (R_{ct}) values for the WPU/C₄A-GO sample were 8×10^{-9} A/cm² and 629610 Ω.cm², respectively, indicating its potential as a corrosion-inhibiting filler. Overall, the in-situ synthesis of polyurethane with nanoparticles significantly enhanced the corrosion resistance of the coatings. This improvement is attributed to the incorporation of nanoparticles into the polymer matrix, the formation of cross-links within the polyurethane structure, and increased surface hydrophobicity.

Keywords:

waterborne polyurethane,
castor oil,
graphene oxide,
in situ synthesis,
anti-corrosion coating

(*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: a.mohammadi@sci.ui.ac.ir

Please cite this article using:

Doctorsafaei A.H., Mohammadi A., Ghodsiyeh M.R., Anti-Corrosion Waterborne Polyurethane Coatings Based on Castor Oil and Graphene Oxide Nanosheets Modified with *p*-tert-Butylcalix[4]arene, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, 37, 493-511, 2025.

پوشش‌های ضد خوردگی آب‌پایه پلی‌یورتانی دارای روغن کرچک و نانوصفحه‌های گرافن اکسید اصلاح‌شده با پاراترشیوبوتیل‌کلیکس [۴]آرن

امیر حسین دکتر صفایی، عباس محمدی*، محمدرضا قدسیه

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

دریافت: ۱۴۰۳/۸/۲۳، پذیرش: ۱۴۰۴/۴/۲۳

دسترس‌پذیر در نشانی: <http://jips.ippi.ac.ir>

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال سی و هفتم، شماره ۶،

صفحه ۵۱۱-۴۹۳، ۱۴۰۳

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2025.35598.2353

چکیده

فرضیه: خوردگی فلزات به‌عنوان پدیده‌ای اجتناب‌ناپذیر و مخرب، چالش‌های اقتصادی، زیست‌محیطی و مهندسی شایان‌توجهی را در صنایع مختلف به‌وجود می‌آورد. پوشش‌دهی فلزات با پلی‌یورتان‌ها به‌دلیل خواصی نظیر چسبندگی مناسب به سطح فلزات، مقاومت شیمیایی به‌عنوان راه‌حلی کارآمد و مقرون‌به‌صرفه، نقشی کلیدی در پیشگیری از خوردگی ایفا می‌کند. توسعه این پوشش‌ها در راستای حذف مواد آلی فرار (VOCs) و استفاده از مواد اولیه طبیعی و بهبود کارایی ضد خوردگی آن‌ها با استفاده از نانوصفحه‌ها بسیار مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است.

روش‌ها: در این پژوهش ابتدا پلی‌یورتان‌های آب‌پایه (WPU) دارای پلی‌ال زیست‌تجدیدپذیر و زیست‌سازگار روغن کرچک تهیه شد. به‌منظور بهبود مقاومت خوردگی پوشش‌های تهیه‌شده، دو نمونه پراکنه آب‌پایه دارای نانوصفحه‌های گرافن اکسید (GO) خالص و نانوصفحه‌های گرافن اکسید (GO) اصلاح‌شده با پاراترشیوبوتیل‌کلیکس [۴]آرن (BC4A) به روش پلیمرشدن درجا (in situ) تهیه شد. ویژگی‌های ساختاری نانوکامپوزیت‌ها با استفاده از طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه بازتاب کلی تضعیف‌شده (ATR-FTIR)، پراش پرتو X (XRD)، اندازه‌گیری زاویه تماس، میکروسکوپی الکترونی پویشی (SEM) و گرماوزن‌سنجی (TGA) بررسی شد. در ادامه با استفاده از روش‌های PDS و EIS خاصیت ضد خوردگی این پوشش‌ها بررسی شد.

یافته‌ها: آزمون پراکندگی نور دینامیکی (DLS) پایداری پراکنه‌ها را تأیید کرد. براساس تصاویر SEM، نانوصفحه‌های C4A-GO در مقایسه با نانوصفحه‌های GO اصلاح‌نشده، پراکندگی بهتری را در ماتریس پلیمری نشان داد. به‌منظور بررسی خواص ضد خوردگی پوشش‌ها آزمون‌های PDS و EIS انجام شد. چگالی جریان خوردگی (I_{corr}) و مقادیر مقاومت انتقال بار (R_{ct}) برای نمونه WPU/C4A-GO به ترتیب $8 \times 10^{-9} \text{ A.cm}^{-2}$ و $629610 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ بود که نشان‌دهنده قابلیت بالقوه آن به‌عنوان پوشش ضد خوردگی است. به‌طور کلی تهیه درجای پلی‌یورتان با نانوصفحه‌ها خواص ضد خوردگی پوشش‌ها را به‌طور شایان توجهی بهبود می‌دهد که این موضوع به قرارگرفتن نانوصفحه‌ها در ساختار پلیمری و ایجاد پیوندهای عرضی در ساختار پلی‌یورتان و افزایش آب‌گریزی سطح نسبت داده می‌شود.

واژه‌های کلیدی

پلی‌یورتان آب‌پایه،
روغن کرچک،
گرافن اکسید،
تهیه درجا،
پوشش ضد خوردگی

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
a.mohammadi@sci.ui.ac.ir

مقدمه

خوردگی به معنای تخریب مواد (فلزی یا غیرفلزی) در اثر واکنش با محیط اطراف است که براساس اصول ترمودینامیک، مواد تمایل به رسیدن به حالت با انرژی کمتر و پایدارتر دارند. در نتیجه، اتم‌های فلزی تمایل دارند، به حالت ترکیبی شیمیایی تبدیل شوند که خوردگی را تشدید می‌کند. سرعت خوردگی فلزات بسیار زیاد است و به توجه ویژه‌ای نیاز دارد [۱،۲]. این پدیده افزون بر اثرهای فنی، هزینه اقتصادی زیادی را متوجه صنایع کرده است. به‌عنوان مثال، هزینه مستقیم جهانی خوردگی سالانه حدود ۳۰۰ میلیارد دلار برآورد شده است [۳،۴]. افزون بر هزینه‌های مستقیم، اثرهای غیرمستقیم گسترده‌ای مانند فرسایش زیرساخت‌ها، افزایش مصرف انرژی و تهدیدات ایمنی عمومی نیز به این بار اقتصادی افزوده می‌شود.

استفاده از پوشش‌های محافظ یکی از روش‌های مؤثر برای کاهش خوردگی به‌شمار می‌آید. پوشش‌های آلی پلیمری با ایجاد سد فیزیکی در سطح فلز، نفوذ عوامل خوردنده را کاهش می‌دهند. این پوشش‌ها به دلیل استفاده نکردن از ترکیبات سمی مانند کرومات‌ها، فرایند تهیه ساده و چسبندگی زیاد به سطوح فلزی، به‌طور گسترده در کاربردهای ضد خوردگی استفاده می‌شوند [۵،۶]. از میان پلیمرها، پلی‌یورتان‌ها به دلیل مقاومت زیاد در برابر آب، اسید، باز و حلال‌ها و نیز چسبندگی و سختی مکانیکی مطلوب، گزینه مناسبی برای پوشش‌های ضد خوردگی هستند. این ویژگی‌ها موجب شده است تا پلی‌یورتان‌ها به‌عنوان گزینه‌ای جامع و کارآمد در فرمول‌بندی پوشش‌های ضد خوردگی نوین مطرح شوند [۷-۹]. پلی‌یورتان‌های آب‌پایه (waterborne polyurethane, WPU) به دلیل مزایایی مانند کاهش یا حذف حلال‌های آلی، سرعت خشک شدن زیاد، انعطاف‌پذیری خوب، مقاومت سایشی و شیمیایی زیاد و چسبندگی عالی به زیرلایه‌های فلزی، در پوشش‌های ضد خوردگی جایگاه ویژه‌ای یافته‌اند [۱۰-۱۴]. این نوع پوشش‌ها به دلیل آب‌پایه بودن، انتشار ترکیبات آلی فرار (VOC) را به‌طور شایان توجهی کاهش می‌دهند که از دیدگاه زیست‌محیطی برتری شایان توجهی به‌شمار می‌آید. استفاده از پلی‌ال‌های زیستی مانند روغن کرچک در فرمول‌بندی پوشش‌ها، ضمن افزایش سازگاری با محیط‌زیست، خواص مکانیکی و گرمایی محصول نهایی را بهبود می‌بخشد [۱۵-۱۸]. روغن کرچک به دلیل ساختار منحصربه‌فرد خود، خاصیت آب‌گریزی ذاتی دارد که مقاومت پوشش را در برابر نفوذ آب افزایش می‌دهد. افزون بر این، پلی‌ال‌های مشتق از روغن کرچک می‌توانند چگالی شبکه پلی‌یورتان را افزایش دهند و خواص مکانیکی و گرمایی پوشش را بهبود بخشد [۱۹،۲۰]. در پژوهشی از اسید چرب روغن کرچک هیدروژن‌دار برای اصلاح گرافن اکسید (GO) استفاده شده و نانوپرکننده گرافن اکسید

اصلاح شده با روغن کرچک هیدروژن‌دار (HMGO) برای استفاده به‌عنوان پرکننده در پلی‌یورتان آب‌پایه تهیه شد. ترکیب HMGO در پوشش‌های WPU ویژگی‌های جریان‌پذیری و مقاومت خوردگی پوشش نهایی را بهبود داد [۲۱]. در مطالعه دیگری با عنوان پوشش پلی‌یورتان آب‌پایه زیستی، برگرفته از روغن کرچک، با استفاده از پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان پوشش جدیدی گزارش شد که ضمن بهبود شفافیت و انعطاف‌پذیری، سطح آب‌گریز زیادی ایجاد کرد [۲۲]. پژوهش‌های زیادی نشان داده‌اند، به‌کارگیری نانومواد کربنی و فلزی در ماتریس‌های پلیمری نیز می‌تواند نفوذ عوامل خوردگی را کاهش دهد و خواص حفاظتی پوشش‌ها را تقویت کند. به‌ویژه، گرافن و مشتقات آن نقش مهمی در بهبود عملکرد پوشش‌های ضد خوردگی ایفا می‌کنند. گرافن اکسید (GO) به دلیل داشتن سطح ویژه زیاد، رسانایی گرمایی زیاد و گروه‌های عاملی قطبی فراوان، استحکام چسبندگی، پایداری گرمایی و خاصیت سدکنندگی پوشش را افزایش می‌دهد [۲۳-۲۵]. GO با ایجاد سد فیزیکی در برابر نفوذ آب و اکسیژن و نیز افزایش چسبندگی سطح، اثر محافظتی پوشش را تقویت می‌کند. افزون بر این، ساختار GO به‌گونه‌ای است که حتی مقادیر کم آن نیز به دلیل سطح ویژه زیاد، اثرهای ضد خوردگی چشمگیری را در پوشش ایجاد می‌کند. به‌عنوان مثال، ساختار لایه‌ای GO مسیر نفوذ یون‌ها و مولکول‌های خوردنده را طولانی‌تر و پیچیده‌تر کرده و نقش سد مکانیکی مؤثری را در پوشش ایجاد می‌کند [۲۶-۲۹]. با وجود این، صفحه‌های GO به دلیل انرژی سطحی زیاد و برهم‌کنش‌های قوی بین‌لایه‌ای تمایل به تجمع دارند که پراکندگی یکنواخت آن را دشوار می‌سازد [۲۷]. برای غلبه بر این مشکل، اصلاح سطح GO با مواد مناسب به‌منظور افزایش برهم‌کنش با ماتریس پلیمری پیشنهاد شده است [۲۸،۲۹]. افزون بر این، مطالعات مروری نشان داده‌اند، افزایش آب‌گریزی پوشش می‌تواند پراکندگی یکنواخت‌تر GO و بهبود خواص حفاظتی را به‌همراه داشته باشد [۲۹]. کلیکس‌آرن‌ها خانواده‌ای از ترکیبات درشت‌حلقه‌ای با پایداری گرمایی زیاد و ساختار قابل اصلاح هستند که به‌عنوان بازدارنده‌های خوردگی امیدوارکننده معرفی شده‌اند [۱۵]. این مولکول‌ها با تشکیل فیلم‌های محافظ روی سطح فلز و ایجاد کمپلکس‌های پایدار با یون‌های فلزی، می‌توانند فرایند خوردگی را کند کنند [۷]. این ویژگی جذب یون‌های فلزی، با افزایش ظرفیت محافظتی ماده پوشش همراه است. با وجود این، حل‌پذیری کم کلیکس‌آرن‌ها در محیط‌های آبی [۱۶] کاربرد مستقیم آن‌ها را در پوشش‌های آب‌پایه محدود کرده است. ترکیب GO اصلاح‌شده با کلیکس‌آرن‌ها می‌تواند ضمن بهبود پراکندگی نانوپرکننده‌ها در پوشش‌های آبی، اثربخشی هم‌افزایی آن‌ها

است. نتایج کلی الکتروشیمیایی نشان‌دهنده برتری شایان توجه خواص ضد خوردگی پوشش نانوکامپوزیت در مقایسه با نمونه‌های مرجع است. بنابراین، ترکیب منحصربه‌فرد پاراترشیوبوتیل‌کلیکس [۴] آرN با GO اصلاح‌شده و روش تهیه درجا، به‌عنوان رویکردی نوآورانه و مؤثر برای توسعه پوشش‌های ضد خوردگی با عملکرد زیاد مطرح می‌شود. افزون بر این، استفاده از مواد تجدیدپذیر (روغن کرچک) و فرایند درجا، این راهکار را از نظر زیست‌محیطی و اقتصادی نیز پایدار می‌سازد. اتصال‌های عرضی گسترده در ساختار پلیمری، سختی و پایداری مکانیکی زیادی به پوشش می‌بخشد و موجب ایجاد پوششی بسیار مقاوم و بادوام می‌شود. این بهبود عملکرد نسبت به پوشش‌های مرجع، نشان‌دهنده کارایی زیاد این نانوکامپوزیت در کاربردهای صنعتی است. همچنین، پوشش‌های حاصل در برابر تنش‌های مکانیکی و شرایط محیطی سخت، پایداری بسیار خوبی نشان می‌دهند. در نهایت، استفاده از این پوشش‌ها می‌تواند عمر سرویس‌دهی سازه‌های فلزی را افزایش دهد.

تجربی

مواد

برای تهیه پراکنه‌های پلی‌یورتان آب‌پایه (WPU)، روغن کرچک (وزن مولکولی ۹۹۸ g/mol) (شرکت نوین سپهر سانیا)، پلی‌(تترامیلن اکسید) (PTMO، وزن مولکولی ۲۰۰۰ g/mol)، ایزوفورون دی‌ایزوسیانات (IPDI) و دی‌متیلول پروپیونیک اسید (DMPA) از شرکت Merck تهیه شد. افزون بر این، از ۴،۱- بوتان‌دی‌ال (BDO)، هگزامتیلن‌دی‌آمین (HMDA) و محلول فرمالدهید (۳۷٪ وزنی در H₂O) محصول Aldrich و تری‌اتیل آمین (TEA) و N-متیل پیرولیدون (NMP)، دی‌فنیل اتر، سدیم هیدروکسید و اتیل استات محصول Merck استفاده شد. برای تهیه گرافن اکسید اصلاح‌شده و اصلاح‌نشده (GOs)، از پودر گرافیت (۲۰۰ مش، DAEJUNG)، هیدروژن پراکسید (۳۰٪ وزنی)، پتاسیم پرمنگنات (۹۹٪ وزنی) و ارتوفسفریک اسید (۸۵٪ وزنی) محصول Merck و سولفوریک اسید (۹۸٪ وزنی، CARLO ERBA)، استفاده شد. در تهیه پاراترشیوبوتیل‌کلیکس [۴] آرN، از پاراترشیوبوتیل فنول (ACROS Organics)، استفاده شد. تمام این معرف‌ها بدون خلص سازی بیشتر به کار گرفته شدند.

دستگاه‌ها و روش‌ها

تهیه پاراترشیوبوتیل‌کلیکس [۴] آرN (p-BC4A)

BC4A بر اساس روش ارائه‌شده توسط Gutsche و همکاران تهیه شد [۲۸].

را در کاهش خوردگی تقویت کند [۷،۳۰]. خواص ضد خوردگی نانوکامپوزیت‌های دارای ماتریس PU، کلیکس آرN و GO به اثر متقابل این اجزا نسبت داده می‌شود. ماتریس PU با ایجاد بستری آب‌گزیز، نفوذ عوامل خوردنده را کند می‌کند؛ کلیکس آرN‌ها با تشکیل کمپلکس‌های پایدار با یون‌های فلزی، واکنش‌های خوردگی را کاهش می‌دهند و GO با ایجاد مسیر پیچیده نفوذ برای عوامل خوردنده، خاصیت سدکنندگی پوشش را بهبود می‌بخشد. این اثر هم‌افزایی به افزایش دوام و عملکرد بلندمدت پوشش منجر می‌شود.

در این پژوهش، برای اصلاح سطح GO از پاراترشیوبوتیل‌کلیکس [۴] آرN (PTB-calix[4]arene) استفاده شده است. GO که از اکسایش لایه‌های گرافن حاصل می‌شود و به‌دلیل گروه‌های عاملی اکسیژنی فراوان، در بسیاری از حلال‌ها و ماتریس‌های پلیمری پراکندگی خوبی دارد. این ترکیب به‌دلیل داشتن ساختار منحصربه‌فرد، افزون بر بهبود پراکندگی GO در ماتریس WPU، موجب افزایش خاصیت آب‌گریزی پوشش نیز می‌شود. همچنین، نانوصفحه‌های GO به‌صورت درجا (in-situ) در فرایند پلیمرشدن WPU افزوده شده‌اند تا پراکندگی یکنواخت‌تری حاصل شود و درصد پیوندهای عرضی شبکه در پوشش افزایش یابد. مطالعات پیشین نشان داد، اصلاح GO با ایزوسیانات و روش تهیه درجا، پراکندگی یکنواخت نانوصفحه‌های GO و بهبود چشمگیر مقاومت پوشش در برابر خوردگی را به‌همراه دارد [۳۱]. همچنین، پژوهش‌های پیشین همین گروه نشان می‌دهد، نانوکامپوزیت‌های دارای GO اصلاح‌شده با کلیکس آرN (CGO/WPU) می‌توانند مقاومت فولاد در برابر خوردگی را به‌طور شایان توجهی افزایش دهند [۷]. پلی‌یورتان آب‌پایه به‌دست‌آمده در این مطالعه که از روغن کرچک طبیعی تهیه شده است، دارای چگالی زیاد اتصال‌های عرضی و خاصیت آب‌گریزی زیادی است. افزودن GO اصلاح‌شده به‌صورت درجا افزون بر افزایش یکنواختی پراکندگی نانوصفحه‌ها، موجب تقویت خواص حفاظتی پوشش می‌شود. نتایج آزمایش‌های الکتروشیمیایی، از جمله آزمون‌های پتانسیودینامیک و طیف‌سنجی امپدانس نشان می‌دهد، مقاومت پوشش در برابر خوردگی نسبت به نمونه‌های بدون نانوپوشش به‌طور چشمگیری بهبود یافته است. افزون بر این، آزمون‌های پتانسیودینامیک قطبش نشان‌دهنده افزایش قابل ملاحظه در پتانسیل خوردگی (E_{corr}) و کاهش چشمگیر در جریان خوردگی (I_{corr}) برای پوشش نانوکامپوزیت نسبت به نمونه مرجع است که حاکی از بهبود عملکرد حفاظتی پوشش است. به‌طور خاص، نمودار نایکوئیست پوشش نانوکامپوزیت دارای نیم‌دایره بزرگ‌تری است و زاویه فاز بزرگ‌تری در بازه بسامد وسیع‌تر حفظ می‌کند که نشان‌دهنده بهبود چشمگیر خاصیت سدکنندگی پوشش

شود. پس از آن، ۴۰۰ mg از BC4A به تدریج به پراکنه اضافه شد و محلول حاصل به مدت ۷۲ h در دمای ۲۵ °C هم‌زده شد. سپس، مخلوط با روش مرکزگریزی جداسازی شده و با آب مقطر و اتانول شسته شد و در نهایت در شرایط خلأ خشک شد.

تهیه امولسیون WPU و WPU-نانوکامپوزیتی

در این پژوهش، نانوکامپوزیت‌های پلی‌یورتان آب‌پایه (WPU) با تقویت‌کننده‌های نانوصفحه‌های گرافن اکسید (GO) و نانوصفحه‌های C4As-GO، به ترتیب WPU/GO و WPU/C4AGO، با نسبت‌های مشخص شده در جدول ۱ تهیه شد. فرایند تهیه به صورت طرح‌وار در شکل ۱ نشان داده شده است. ابتدا، پیش‌پلیمری با انتهای ایزوسیانات (NCO) از واکنش تراکمی بین PTMO، روغن کرچک، ایزوفورون دی‌ایزوسیانات (IPDI) و دی‌متیلول پروپیونیک اسید (DMPA) حل شده در حلال NMP تهیه شد. پس از آن، با افزودن BDO زنجیره‌های پلی‌یورتان گسترش یافتند و سپس TEA برای خنثی‌سازی DMPA افزوده شد. در مرحله نهایی، با افزودن آب یون‌زدوده و HMDA، پلی‌یورتان آب‌پایه با مقدار جامد ۳۰٪ به دست آمد. برای تهیه پراکنه‌های WPU-GO و WPU-C4AGO دارای ۱٪ وزنی نانوصفحه‌ها، مقادیر مشخص شده نانوصفحه‌های GO و C4A-GO در مخلوطی از روغن کرچک و PTMO به مدت ۲۴ h هم‌زده شد تا پراکنده‌گی کامل حاصل شود. سپس، این مخلوط از پلی‌ال‌ها و نانوصفحه‌ها به بالن واکنش منتقل شده و واکنش با روشی مشابه با پراکنه‌های WPU انجام شد. انتخاب غلظت ۱٪ وزنی نانوصفحه‌ها بر پایه مطالعات پیشین موجود در منابع علمی انجام شده، به طوری که در بسیاری از پژوهش‌ها، این مقدار به عنوان مقدار بهینه و مؤثر در سامانه‌های نانوکامپوزیتی پایه پلیمری گزارش شده است [۳۷-۳۹]. این مطالعات نشان داده‌اند، در این غلظت، نانوصفحه‌ها به خوبی درون ماتریس پراکنده می‌شوند و برهمکنش

طبق این روش در بالن ۲۵۰ mL مجهز به چگالنده بازروانی، همزن مکانیکی و سامانه عبور گاز نیتروژن، ۱۰ g پاراترشیوبوتیل فنول، ۱۲/۵ mL فرمالدهید و ۰/۱۵ g سدیم هیدروکسید (NaOH) به کمک همزن مغناطیسی با گرمادهی ملایم مخلوط شدند. در ادامه، دمای واکنش طی ۱ h به ۱۲۰ °C رسید و به مدت ۲ h در همین دما باقی ماند. با خروج بخار آب از محیط واکنش، رنگ مخلوط واکنش به زرد تیره تغییر یافت. سپس، مخلوط سرد شده و ۵۰ mL دی‌فنیل اتر به آن اضافه شد و به مدت ۲ h مخلوط حاصل در دمای ۱۲۰ °C هم‌زده شد. سپس، دما را به ۲۶۰ °C رسانده و اجازه داده شد، واکنش ۴ h دیگر تحت بازروانی و دمش N₂ ادامه یابد. در نهایت، با اضافه کردن ۵۰ mL اتیل استات رنگ مخلوط به قهوه‌ای تیره تغییر یافت و سپس به مدت ۳۰ min صبر کرده و اجازه داده شد تا رسوب تشکیل شود. رسوب حاصل با صافی سیلیسی صاف شد. پس از صاف کردن، محصول با اتیل استات، استون، آب و استیک اسید شسته تا رسوب سفیدرنگ حاصل شود. رسوب سفیدرنگ به مدت ۲ h در خلأ در دمای ۱۰۰ °C خشک شد. در نهایت محصول سفیدرنگ با بازده ۴۸٪ به دست آمد [۳۵-۳۶].

تهیه گرافن اکسید (GO)

گرافن اکسید (GO) با موفقیت از روش بهبودیافته Hummers تولید شد [۳۶]. به طور خلاصه ابتدا، گرافیت و پرمنگنات پتاسیم در اسیدهای غلیظ ترکیب شد و مخلوط با هم‌زدن تا دمای ۵۰ °C گرم شد و واکنش به مدت ۲۴ h ادامه یافت. پس از سرد شدن، مخلوط با آب ۰ °C رقیق شد و مرحله نهایی اکسایش گرافیت با اضافه کردن هیدروژن پراکسید انجام شد. رسوب با روش مرکزگریزی جدا شد. رسوب جدا شده با آب، اسید و اتانول به طور کامل شسته شد. در نهایت، گرافن اکسید حاصل درون آن خلأ خشک شد [۷].

تهیه گرافن اکسید اصلاح شده با کلیکس [۴] آر (C4A-GO)

گرافن اکسید اصلاح شده با کلیکس [۴] آر (C4As-GOs) با استفاده از روش مستند شده در پژوهش پیشین این گروه تهیه شد [۷]. این فرایند شامل اتصال پاراترشیوبوتیل کلیکس [۴] آر (BC4A) به سطح GO به کمک واکنش با زدن حلقه است که در آن گروه‌های هیدروکسیل فنولی BC4A با گروه‌های اپوکسید موجود در صفحه GO برهمکنش کرده و نانوصفحه‌ها C4As-GO تولید می‌شود.

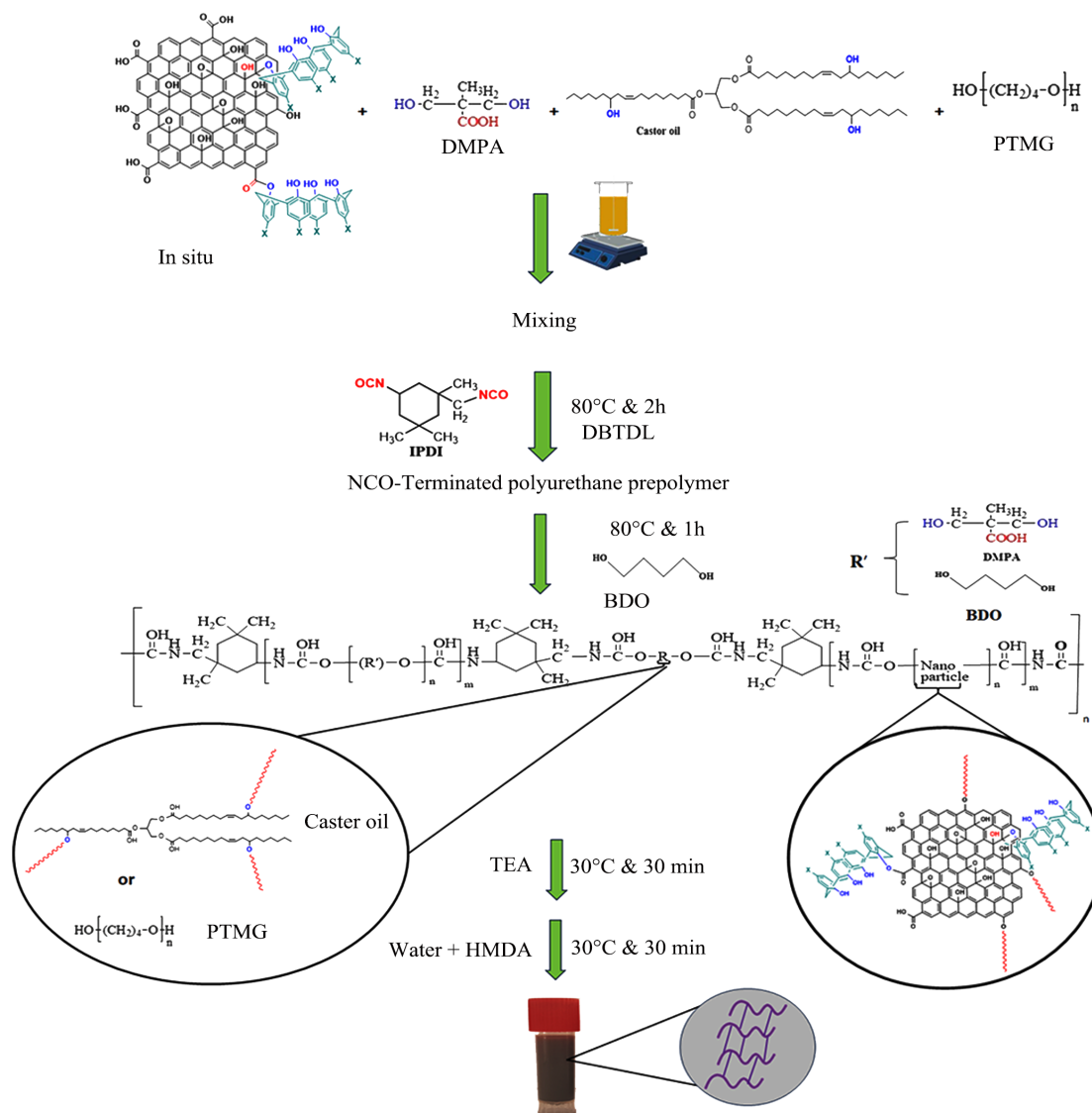
در روش تهیه C4As-GO، مقدار اولیه ۲۰۰ mg گرافن اکسید (GO) در ۲۰ mL تتراهیدروفوران (THF) از راه حمام همگن‌ساز (حمام فراصوت) به مدت ۲ h پراکنده شد تا پراکنده‌گی همگنی حاصل

جدول ۱- کد و فرمول‌بندی پراکنه‌های تهیه شده.

Table 1. Code designation and formulation of the prepared dispersions.

Sample	Nanosheets	Molar ratio*
WPU	-	1:1:5:1.5:0.5:0.5
WPU/GO	GO	1:1:5:1.5:0.5:0.5
WPU/C4AGO	C4A-GO	1:1:5:1.5:0.5:0.5

*CO:PTMO:IPDI:DMPA:BDO:HMDA



شکل ۱- طرح‌واره تهیه پلی‌یورتان‌های آب‌پایه.

Fig. 1. The synthesis schematic of the waterborne polyurethanes.

باقی‌مانده به‌طور کامل از فیلم‌ها خارج شده است. در نهایت، فیلم‌ها از قالب جدا و درون خشکانه نگهداری شد.

شناسایی پراکنه پلی‌یورتان آب‌پایه-نانوصفحه‌ها و فیلم‌های آن‌ها

pH پراکنه‌های پلی‌یورتان در دمای ۲۵ °C با pHسنج AZ8665 تعیین شد. گرانروی این پراکنه‌ها نیز با گرانروی‌سنج Brookfield DV-II + Pro در دمای ۲۵ °C اندازه‌گیری شد. ساختار شیمیایی فیلم‌های پلی‌یورتان آب‌پایه به‌کمک طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) و روش بازتاب کلی تضعیف‌شده (ATR) به‌کمک طیف‌نورسنج JASCO FTIR-4600 بررسی شد. طیف‌های FTIR-ATR در محدوده عدد موجی ۴۰۰۰ cm⁻¹ تا ۴۰۰ cm⁻¹ ثبت شد.

سطحی مناسبی ایجاد می‌کنند، بدون آنکه موجب تجمع بیش از حد یا مشکلات رئولوژیکی جدی در سامانه شوند. بر این اساس و به‌منظور تطابق با یافته‌های معتبر پیشین و امکان مقایسه نتایج، در مطالعه حاضر نیز از مقدار ۱٪ وزنی استفاده شده است.

تهیه فیلم‌های نانوکامپوزیت

امولسیون‌های پلی‌یورتان آب‌پایه روی قالب‌های تترافلوئورواتیلن ریخته شده و به‌مدت ۴۸ h در دمای محیط نگهداری شد تا فرایند تبخیر حلال و تشکیل فیلم‌های نانوکامپوزیتی پایان یابد. سپس، قالب‌ها به‌همراه فیلم‌های تشکیل‌شده به‌مدت ۲۴ h در دمای ۸۰ °C درون آن قرار گرفت تا اطمینان حاصل شود که تمام حلال‌های

در محدوده بسامدی ۰/۱ kHz تا ۱۰۰ kHz انجام شد. افزون بر این، منحنی‌های قطبش مربوط به الکترودها در شرایط پتانسیودینامیکی و در بازه پتانسیل ۱ V- تا ۱ V+ نسبت به پتانسیل مدار باز، با سرعت روبش ۱۰ mV/s به دست آمد [۴۰].

نتایج و بحث

مشخصه‌یابی نانوصفحه‌های گرافن اکسید

شناسایی جامع و دقیق نانوساختارهای گرافن با روش‌های FTIR, TGA, FE-SEM, XRD, رامان، طیف‌سنجی فوتوالکترون پرتو X (XPS) و میکروسکوپ الکترونیکی عبوری با وضوح زیاد (HRTEM) انجام شد که به‌طور کامل در پژوهش‌های پیشین توضیح داده شده است [۷]. به‌طور خلاصه، شامل آزمون جامع گرافن اکسید (GO) و گرافن اکسید عامل‌دار شده (C4A-GO) با استفاده از ترکیبی از روش‌های طیفی سنجی و میکروسکوپی است. طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) نوارهای جذبی مشخصی را نشان می‌دهد که نشان‌دهنده گروه‌های عاملی مختلف در نانوصفحه‌های GO و C4A-GO است. در FTIR نانوصفحه‌های C4A-GO مشاهده نوارهای جذبی مربوط به درشت‌حلقه‌های BC4A و حذف نوار اپوکسی GO نشان‌دهنده اصلاح موفقیت‌آمیز درشت‌حلقه‌های BC4A روی سطح GO است. آزمون گرماوزن‌سنجی (TGA) پایداری گرمایی بیشتر C4A-GO را نشان می‌دهد که به دلیل جایگزینی گروه‌های ناپایدار گرمایی با درشت‌حلقه‌های کلیکس [۴] آرن است. آزمون پراش پرتو X (XRD) افزایش فاصله بین‌لایه‌ای در C4A-GO را نشان می‌دهد که نشان‌دهنده قرارگرفتن موفقیت‌آمیز مولکول‌های C4A بین صفحه‌های گرافن اکسید است. طیف‌سنجی رامان افزایش بی‌نظمی ساختاری در C4A-GO را نشان می‌دهد که به دلیل اصلاح با درشت‌حلقه‌های BC4A است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری با وضوح زیاد (HRTEM) و میکروسکوپ الکترونی پوششی گسیل میدانی (FE-SEM) شواهد بصری برای اصلاح موفق سطح در نانوکامپوزیت C4A-GO ارائه کرد. این یافته‌ها به‌طور جمعی اصلاح سطح مؤثر GO با C4A را تأیید می‌کند.

پلیمر شدن در جای پلی‌یورتان‌های آب‌پایه و شناسایی آن

نانوکامپوزیت‌های پلی‌یورتان آب‌پایه (WPU) با ترکیب گرافن اکسید (GO) و نانوصفحه‌های گرافن اکسید اصلاح‌شده با پاراترشیوبوتیل کلیکس [۴] آرن (C4A-GO) تهیه شد. روش آماده‌سازی شامل افزودن

آزمون‌های پراش پرتو X (XRD) با دستگاه Bruker D8 Advance انجام شد. بررسی‌های شکل‌شناسی سطح نمونه‌ها با شکستن درون نیتروژن مایع و سپس پوشش‌دادن با طلا با استفاده از میکروسکوپی الکترونی پوششی (FE-SEM) Hitachi S-4800 تصویربرداری شد. بررسی خواص ترشوندگی با روش قطره ساکن به کمک دستگاه Krüss G10 در دمای اتاق انجام شد. برای تعیین زاویه تماس، سه اندازه‌گیری جداگانه برای هر نمونه انجام شد تا مقداری متوسط به دست آید.

پایداری گرمایی با گرماوزن‌سنجی (TGA) و مشتق‌گیری وزنی (DTG) با گرماوزن‌سنج Rigaku Thermo plus EVO2 ارزیابی شد. این آزمایش‌ها در جو نیتروژن با سرعت گرمایش ۱۰ °C/min و در محدوده دمای معمولی تا ۷۰۰ °C انجام شد. در نهایت، پتانسیل زتای پراکنه‌های کامپوزیتی با دستگاه Malvern Instruments Ltd در شرایط دمای معمولی و pH برابر ۷ اندازه‌گیری شد. شایان ذکر است، شناسایی کلیکس [۴] آرن‌ها مطابق پژوهش محمدی و همکاران انجام شده است [۷].

رفتار ضد خوردگی پوشش WPU- نانوصفحه‌ها روی فولاد نرم

خوردگی الکتروشیمیایی روی زیرلایه‌های فولادی نرم در دمای معمولی انجام شد. پوشش‌ها با طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و روش قطبش پتانسیودینامیک بررسی شد. بدین منظور، نمونه‌های فولاد نرم پوشش‌یافته با پلی‌یورتان‌های آب‌پایه به‌عنوان الکترودهای کار آماده شد. پوشش‌ها با روش غوطه‌وری اعمال شد و سپس به مدت ۷۲ h در دمای ثابت ۲۵ °C پخت شد. نمونه‌های فولادی با ابعاد ۴۰×۲۰ mm تهیه شد و با پلی‌یورتان‌های آب‌پایه پوشش یافت. سپس، مساحتی با اندازه ۱ cm² از قسمت مرکزی هر نمونه، برای تماس با الکترولیت انتخاب شد و بقیه سطح نمونه با استفاده از موم عایق‌بندی شد. پیش از انجام آزمون‌های خوردگی، الکترودهای آماده‌شده به مدت ۲۴ h در محلول آبی دارای ۳/۵٪ وزنی سدیم کلرید به‌عنوان محیط خورنده قرار گرفت.

به‌منظور انجام آزمون‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) و قطبش پتانسیودینامیکی (PDS)، از دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات مدل PGSTAT 30 Autolab و یک سلول الکتروشیمیایی سه‌الکترودی استاندارد استفاده شد. در این سامانه، از الکتروکالومل اشباع (SCE) به‌عنوان الکتروکالومل مرجع، الکتروکالومل پلاتینی به‌عنوان الکتروکاتود و نمونه‌های فولاد زنگ‌نزن پوشش‌یافته به‌عنوان الکتروکاتود استفاده شد. الکترولیت استفاده‌شده در این آزمون‌ها، محلول آبی دارای ۳/۵٪ وزنی سدیم کلرید بود. آزمون EIS در پتانسیل مدار باز (OCP) و

pH مشاهده شده در پراکنه WPU/C4A-GO به غلظت کمتر گروه‌های کربوکسیلیک روی نانوصفحه‌ها C4A-GO نسبت داده می‌شود. برخی از خواص نانوکامپوزیت‌های WPU و WPU/GO به‌طور خلاصه در جدول ۲ آمده است.

مشخصه‌یابی فیلم‌های WPU/GO، WPU/C4A-GO و WPU

آزمون طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FT-IR) برای بررسی ساختار شیمیایی و برهم‌کنش‌ها در پلی‌یورتان آب‌پایه خالص (WPU) و نانوکامپوزیت‌های آن، WPU/GO و WPU/C4A-GO انجام شد (شکل ۲ (b)). پیک‌های 2855 و 2935 cm^{-1} به ارتعاش کششی متقارن و نامتقارن CH در گروه‌های CH_3 و CH_2 نسبت داده می‌شود. جذب در 3327 cm^{-1} به پیوند NH گروه یورتانی مربوط است. افزون بر این، ارتعاش‌های کششی مربوط به گروه کربونیل یورتانی در 1701 و 1710 cm^{-1} مشاهده شد که به ترتیب به گروه کربونیل دارای پیوند هیدروژنی و آزاد مربوط است. ناحیه 1640 cm^{-1} تا 1670 cm^{-1} دارای پیوندهای پهن به دلیل ارتعاش‌های همپوشانی اوره آزاد و درگیر پیوند هیدروژنی و گروه‌های کربونیل اسید DMPA است. افزون بر این، پیک در 1535 cm^{-1} به ارتعاش خمشی خارج از صفحه N-H مرتبط است. پیک در 1463 و 1307 cm^{-1} به ترتیب به ارتعاش خمشی و پیچشی CH_2 نسبت داده شد، در حالی که جذب در 1365 cm^{-1} به ارتعاش کششی C-N مربوط است. پیک‌ها در 1101 و 1201 cm^{-1} به ترتیب نشان‌دهنده ارتعاش کششی متقارن و نامتقارن C-O-C است که به بخش‌های اتری در پلی (تترامتیلن اکسید) (PTMO) مربوط است. به دلیل درصد وزنی کم نانوصفحه‌های وارد شده به پراکنه‌های WPU، نتایج آزمون نانوکامپوزیت‌های WPU/GO و WPU/C4A-GO با ماتریس WPU یکسان است [۷].

برای ارزیابی ساختاری فیلم‌های حاصل از پراکنه‌ها، الگوهای پراش پرتو X (XRD) پلی‌یورتان آب‌پایه (WPU)، گرافن اکسید-پلی‌یورتان آب‌پایه (WPU/GO) و گرافن اکسید اصلاح‌شده با پاراترشیوتیل کلیکس [۴] آر-ن-پلی‌یورتان آب‌پایه (WPU/C4A-GO) بررسی شد (شکل ۲ (c)). در WPU پیک‌های پراش مشابه با WPU/GO و WPU/C4A-GO مشاهده شد، الگوهای پراش تمام نمونه‌ها پیک پهن با شدت‌های مختلف در $19/9^\circ$ نشان می‌دهد. شدت‌های مختلف اثر نوع نانوصفحه‌ها بر بلورینگی را در بستر پلی‌یورتان‌ها نشان می‌دهد. مشاهده پیک‌های پهن برای همه نمونه‌ها بدین معنی است که آن‌ها به دلیل درجه کمی از جدایی فاز، دارای ساختار نیمه‌بلوری هستند [۳۸]. طبق مطالعات در منابع، الگوی پراش XRD پلی‌ال PTMO پیک در $19/9^\circ$ نشان می‌دهد [۳۹]. با وجود این، پیک‌های پراش WPU/C4A-GO

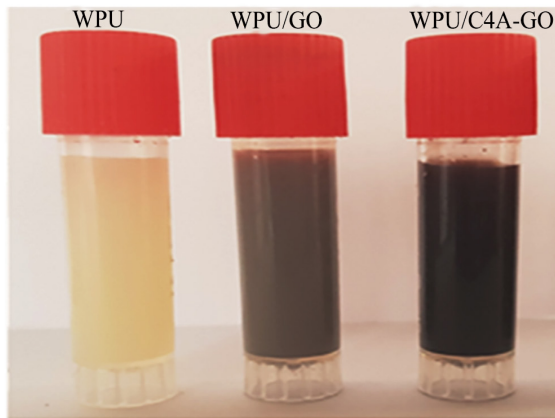
GO یا C4A-GO به جزء پلی‌ال استفاده شده در تهیه پیش‌پلیمر است. نسبت مواد اولیه استفاده شده و طرح‌واره کلی تهیه این مواد به ترتیب در جدول ۱ و شکل ۱ نشان داده شده است. طی پلیمر شدن، GO و C4A-GO قابلیت واکنش با دی‌ایزوسیانات ایزوفورون (IPDI) را دارد که به قرار گرفتن این نانوصفحه‌ها در زنجیرهای پلیمری منجر می‌شود. این سازوکار باعث سازگاری بهتر بین نانوصفحه‌ها و ماتریس پلیمری می‌شود. اثرهای ناشی از وجود نانوصفحه‌ها در فیلم‌های WPU با در نظر گرفتن جنبه‌هایی مانند شکل‌شناسی، ساختار، تَرشوندگی و پایداری گرمایی به‌طور گسترده قابل مشاهده است. فیلم‌های نانوکامپوزیت WPU، WPU/GO و WPU/C4A-GO روی زیرلایه فولاد اعمال شده و عملکرد ضد خوردگی آن‌ها ارزیابی شد [۷].

شناسایی پراکنه‌های WPU، WPU/GO و WPU/C4A-GO

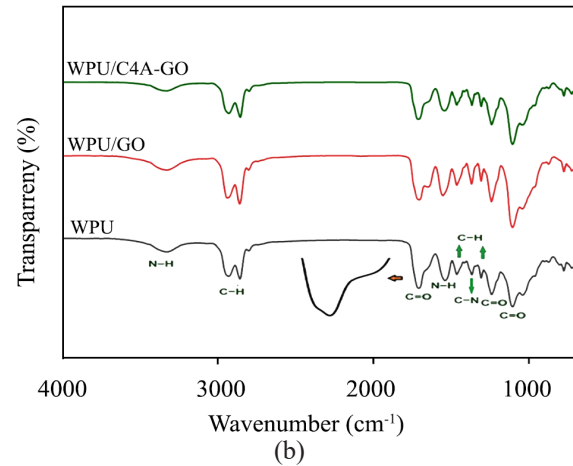
در این مطالعه، اثر گرافن اکسید (GO) و گرافن اکسید اصلاح‌شده با پاراترشیوتیل کلیکس [۴] آر-ن (C4A-GO) بر خواص پراکنه‌های پلی‌یورتان آب‌پایه (WPU) بررسی شد. پارامترهای بررسی شده شامل اندازه صفحه‌ها، پایداری و pH بود. WPU اصلاح‌نشده دارای اندازه صفحه‌های متوسط $79/5$ nm است. افزودن GO، اندازه صفحه‌های متوسط نانوکامپوزیت WPU/GO را به $152/4$ nm افزایش می‌دهد. در مقابل، افزایش نانوصفحه‌های C4A-GO به افزایش چشمگیر اندازه صفحه‌های WPU منجر نشد و در نتیجه پراکنه WPU/C4A-GO با اندازه صفحه‌های متوسط $81/5$ nm حاصل شد. شایان توجه است، WPU/C4A-GO دارای اندازه صفحه‌های بسیار کوچک‌تر نسبت به WPU/GO بوده که حاکی از سازگاری C4A-GO و برهم‌کنش‌های قوی آن در ماتریس پلیمری است. افزایش اندازه صفحه‌های WPU/GO را می‌توان تا حدودی به برهم‌کنش‌های بین گروه‌های اپوکسی موجود در GO اصلاح‌نشده در واکنش با زنجیر پلی‌یورتانی نسبت داد که به افزایش اندازه صفحه‌های پراکنه WPU/GO منجر می‌شود.

ارزیابی‌های پایداری مانایی طی ۶ ماه انجام شد (شکل ۲ (a)). نتایج نشان داد، فرایند پلیمر شدن درجا باعث پایداری کامل پراکنه‌های WPU/GO و WPU/C4A-GO شده است و به‌طور مؤثر مشکلات مرتبط با لخته شدن و ته‌نشینی را رفع می‌کند.

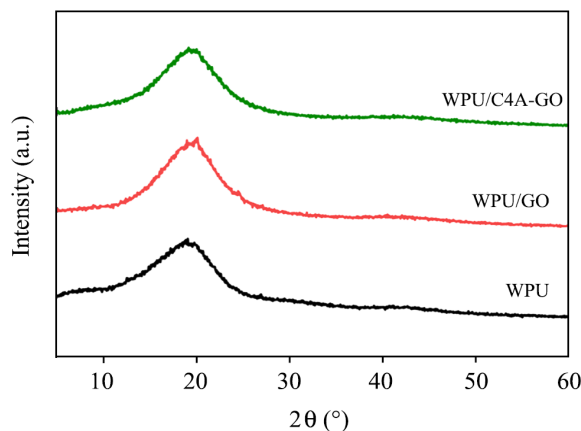
پایداری امولسیون نمونه‌های نام‌برده با اندازه‌گیری پتانسیل زتا تأیید شد که تمام نمونه‌ها دارای مقادیر کمتر از 30 mV- بودند و نشان‌دهنده سامانه کلئیدی پایدار است. با اندازه‌گیری‌های pH مشاهده شد، افزودن GO و C4A-GO به کاهش مقدار pH در پراکنه منجر می‌شود که می‌تواند به ماهیت اسیدی گروه‌های کربوکسیلیک موجود در لبه‌های نانوصفحه‌ها نسبت داده شود. مقادیر نسبی بیشتر



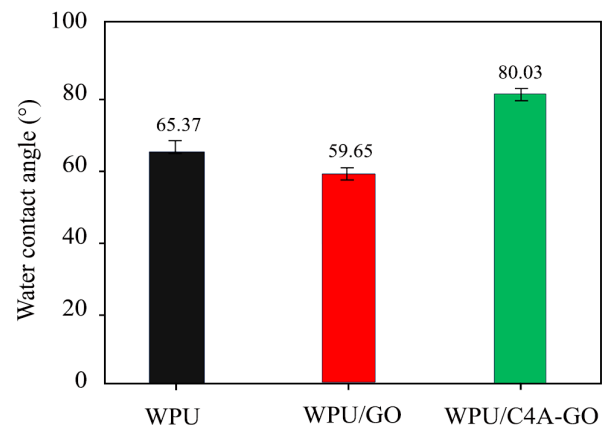
(a)



(b)



(c)



(d)

شکل ۲- (a) پایداری پراکنه‌های آبی پس از ۶ ماه، (b) طیف‌های FTIR فیلم‌های WPU، WPU/GO و WPU/C4A-GO، (c) الگوهای پراش XRD فیلم‌های WPU، WPU/GO و WPU/C4A-GO و (d) زاویه تماس فیلم‌های WPU، WPU/GO و WPU/C4A-GOs.

Fig. 2 (a) Stability of aqueous dispersions after 6 months, (b) FTIR spectra of WPU, WPU/GO, and WPU/C4A-GO films, (c) XRD diffraction patterns of WPU, WPU/GO, and WPU/C4A-GO films, and (d) contact angle of WPU, WPU/GO, and WPU/C4A-GO films.

ماهیت آب‌گریز نانوصفحه‌های C4A/GO نسبت داد که موجب بهبود برهم‌کنش‌ها با ماتریس WPU در نمونه WPU/C4A-GO می‌شود. در نتیجه، درجه کمتری از قابلیت اختلاط بین نانوصفحه‌های C4A/GO و

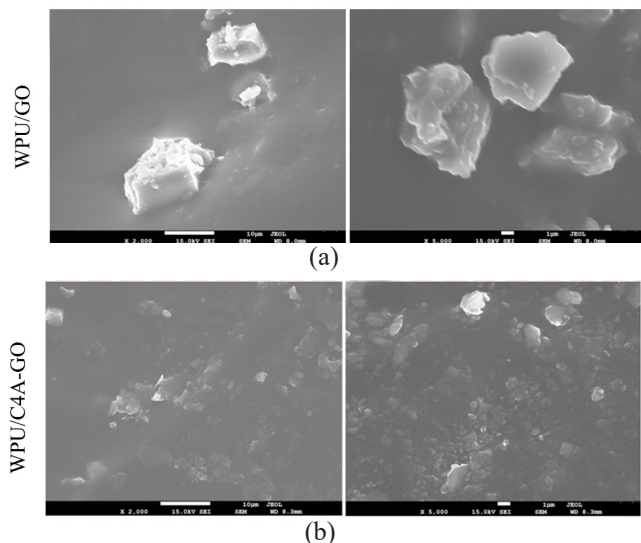
در مقایسه با WPU و WPU/GO شدیدتر است. شدت بیشتر پیک‌ها در WPU/C4A-GO حاکی از برهم‌کنش ساختاری بیشتر در این کامپوزیت با بخش‌های نرم پلی‌یورتان است. این پدیده را می‌توان به

جدول ۲- برخی از خواص نانوکامپوزیت‌های WPU و WPU/GOs.

Table 2. Some properties of WPU and WPU/GOs nanocomposites.

Samples	Particle size (nm)	Zeta potential (mv)	pH	Storage stability ^a
WPU	79.5	-71	7.30	Stable
WPU/GO	152.4	-55	5.50	Stable
WPU/C4A-GO	81.5	-63	7.00	Stable

^a Storage stability during six months storage at room temperature.



شکل ۳- تصاویر SEM: (a) فیلم‌های WPU/GO و (b) فیلم‌های WPU/C4A-GO.

Fig. 3. SEM images of: (a) WPU/GO films and (b) WPU/C4A-GO films.

کمتر و سازگاری بهتر با ماتریس WPU کمک می‌کند [۷]. پایداری گرمایی پوشش WPU و نانوکامپوزیت‌های WPU/GO و WPU/C4A-GO با آزمون گرماوزن‌سنجی (TGA) و مشتق‌گیری گرماوزن‌سنجی (DTG) ارزیابی شد. نتایج آزمون‌ها در منحنی‌های TGA و DTG (شکل ۴ (a) و (b)) و نیز جدول ۳ آمده است. آزمون‌ها در جو نیتروژن انجام شد تا رفتار کاهش وزن و پایداری گرمایی این مواد بررسی شود.

بر اساس نتایج، پایداری گرمایی پلی‌یورتان‌ها به شدت به پایداری گرمایی قطعه‌های سخت بستگی دارد، زیرا این بخش‌ها در مقایسه با قطعه‌های نرم، بیشتر مستعد تخریب گرمایی هستند. دمای کاهش وزن ۱۰٪ (T10٪) که نشان‌دهنده شروع واپلیم‌شدن اتصال‌های یورتانی

جدول ۳- نتایج آزمون‌های TGA و DTG فیلم WPU و نانوکامپوزیت‌های آن

Table 3. TGA and DTG test results of WPU and nano-composites.

Samples	T10% (°C)	T50% (°C)	T _{max,1} (°C)	T _{max,2} (°C)
WPU	293	361	342	385
WPU/GO	285	362	344	393
WPU/C4A-GO	287	359	343	391

بخش‌های سخت پلی‌یورتان دیده می‌شود.

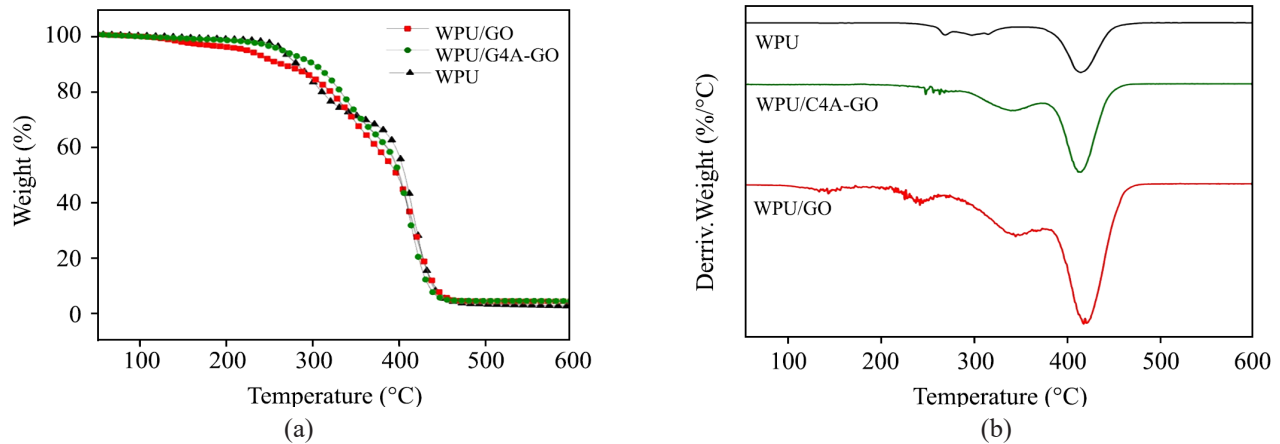
برای ارزیابی آب‌گریزی سطحی، زاویه تماس فیلم‌های WPU، WPU/GO و WPU/C4A-GO اندازه‌گیری شد. نتایج نشان داد، برخلاف GO، با افزودن نانوصفحه‌های C4A-GO، زاویه تماس افزایش می‌یابد. این رفتار را می‌توان به ماهیت ذاتی آب‌گریز نانوصفحه‌های C4A-GO نسبت داد که آن‌ها را به موانع مؤثری در برابر نفوذ عوامل خوردنده تبدیل کرده و از جذب آب در فیلم‌های نانوکامپوزیتی جلوگیری می‌کند.

در مقابل، افزودن نانوصفحه‌های GO به پراکنه آب‌پایه به کاهش مقاومت در برابر آب منجر می‌شود که این پدیده می‌تواند به دو عامل ماهیت ذاتی آب‌دوست GO و احتمال تجمع این نانوصفحه‌ها درون ساختار نانوکامپوزیت نسبت داده شود. شکل ۲ (d) زاویه تماس اندازه‌گیری شده فیلم‌های نانوکامپوزیتی را نشان می‌دهد [۷].

در این پژوهش، در مقایسه با مطالعه پیشین (محمدی و همکاران)، افزایش شایان توجهی در زاویه تماس فیلم‌های WPU خالص و نانوکامپوزیت‌های آن مشاهده شد. به‌طور مشخص، زاویه تماس نمونه WPU از ۶۲° به ۶۵°، در نمونه WPU/GO از ۵۱° به ۵۹° و در نمونه WPU/C4A-GO از ۷۱° به ۸۰° افزایش یافت. این بهبود را می‌توان به دو عامل آب‌گریزی روغن کرچک به‌کاررفته در فرمول‌بندی WPU و بهبود پراکندگی نانوصفحه‌ها به‌واسطه استفاده از روش سنتز درجا نسبت داد [۷].

ویژگی‌های شکل‌شناسی نانوکامپوزیت پلی‌یورتان آب‌پایه با میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) بررسی شد، همان‌طور که در شکل ۳ نشان داده شده است. تصاویر SEM امکان بررسی کیفیت پراکندگی نانوصفحه‌ها در فیلم‌های نانوکامپوزیت WPU را فراهم می‌کند. با توجه به تصاویر SEM تجمع گرافن اکسید (GO) در فیلم WPU مشاهده شد (شکل ۳ (a)). در فیلم‌های WPU/GO در مقایسه با فیلم WPU/C4A-GO درجه زیادی از صفحه‌های تجمع‌یافته قابل مشاهده است. مقدار تجمع صفحه‌ها در WPU/GO را می‌توان به افزایش اندازه صفحه‌ها نسبت داد که در نتیجه به کاهش پایداری ذرات پلی‌یورتان منجر می‌شود و با تشکیل پیوندهای هیدروژنی بین گروه‌های یورتان و گروه‌های قطبی روی سطح GO اصلاح‌شده ایجاد می‌شود.

در فیلم‌های WPU/C4A-GO شکل‌شناسی همگن‌تری قابل مشاهده است (شکل ۳ (b)) که خواص سدکنندگی مواد را افزایش می‌دهد. پراکندگی بهبودیافته مشاهده‌شده در فیلم‌های WPU/C4A-GO به‌دلیل ساختار بسیار لایه‌ای C4A-GO در مقایسه با GO است و نیز کاهش گروه‌های قطبی روی سطح GO اصلاح‌شده، که به تنش سطحی



شکل ۴- گرمانگاشت‌های فیلم‌های WPU، WPU/GO و WPU/C4A-GO: (a) TGA و (b) DTG

Fig. 4. Thermograms curves of WPU, WPU/GO, and WPU/C4A-GO films: (a) TGA and (b) DTG.

در هر دو مرحله قابل مشاهده است [۷]. با وجود این، نانوکامپوزیت WPU/C4A-GO به دلیل اثرهای تقویت‌کننده ناشی از ساختار ورق‌های آب‌گریز C4A-GO، از پایداری گرمایی بهتری نسبت به WPU/GO برخوردار بود؛ به طوری که وجود این ورق‌ها نه تنها باعث تضعیف خواص گرمایی نشد، بلکه با کاهش اختلاط آن‌ها با قطعه‌های سخت قطبی، به حفظ یکپارچگی گرمایی کلی کامپوزیت کمک کرد. نتایج کلی نشان داد، افزودن نانوصفحه‌های GO و C4A-GO به پوشش‌های پلی‌یورتانی می‌تواند تا حدودی به بهبود پایداری گرمایی و رفتار تخریب آن‌ها کمک کند، به ویژه زمانی که نانوصفحه‌های اصلاح شده C4A-GO به کار گرفته می‌شوند.

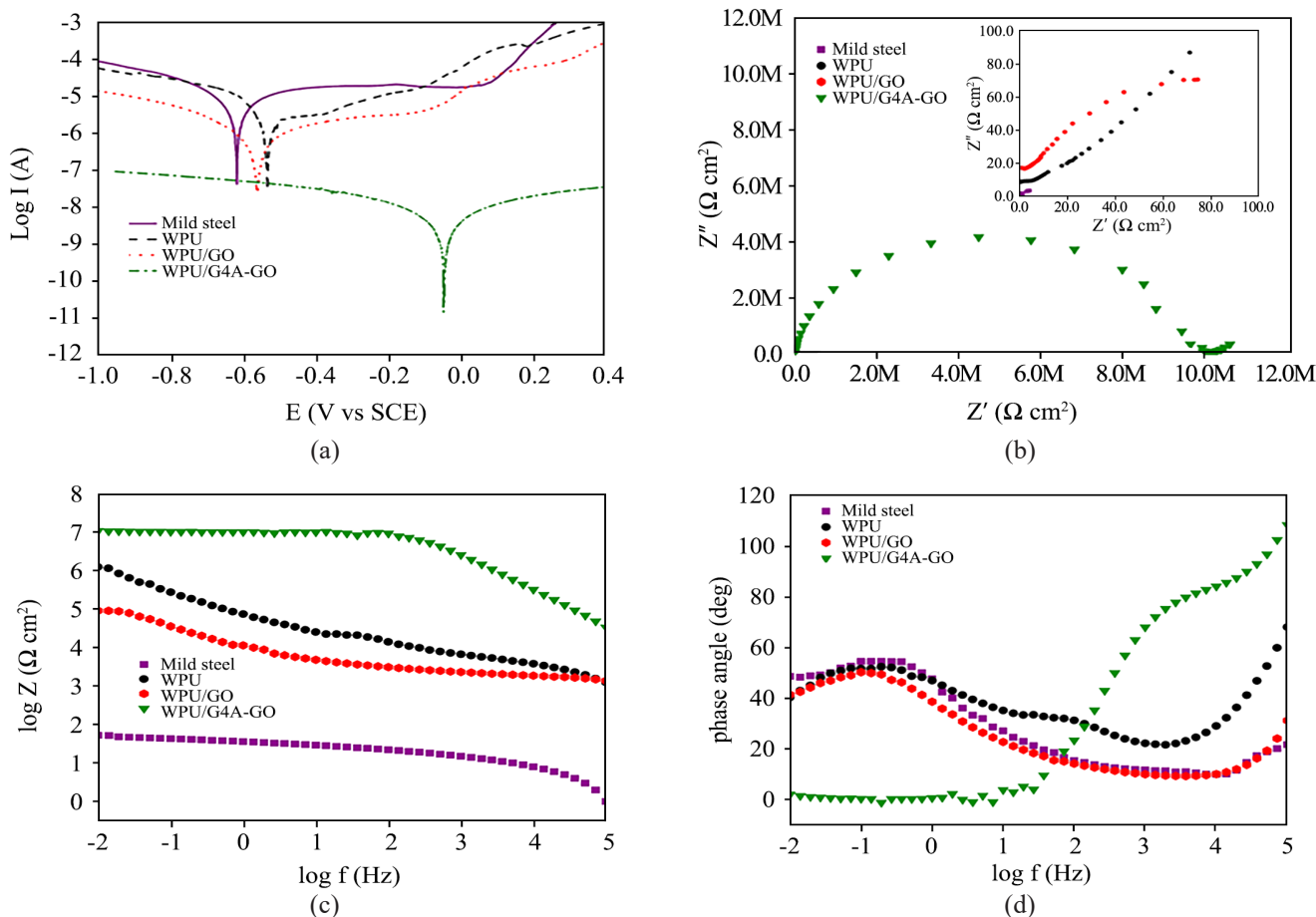
تحلیل مقاومت به خوردگی پوشش‌های WPU، WPU/GO و WPU/C4A-GO

طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) و منحنی‌های قطبش پتانسیودینامیک روش‌های شناخته‌شده‌ای هستند که در مشخصه‌یابی رفتار خوردگی استفاده می‌شوند. در این مطالعه، عملکرد محافظت در برابر خوردگی پوشش‌های WPU، WPU/GO و WPU/C4A-GO بررسی شد. منحنی‌های قطبش پتانسیودینامیک، که در محلول ۳/۵٪ وزنی NaCl به دست آمده است (شکل ۵ (a))، همراه با نتایج منحنی تافل برای تعیین پارامترهای ضروری مانند پتانسیل خوردگی (E_{corr}) و چگالی جریان خوردگی (I_{corr}) استفاده می‌شود که در جدول ۴ آمده است. ارزیابی این پارامترها نشان می‌دهد، پوشش‌های نانوکامپوزیتی WPU/C4A-GO در مقایسه با پوشش‌های WPU و WPU/GO خالص و نیز فولاد بدون پوشش، مقاومت به خوردگی بیشتری دارد. این افزایش با مقادیر نسبی E_{corr} ، I_{corr} نشان داده شد. پوشش

است و معیاری برای ارزیابی پایداری گرمایی به شمار می‌رود، برای نمونه WPU خالص 293°C گزارش شد. با وجود این، افزودن نانوصفحه‌های GO به ماتریس WPU به کاهش ۱۰٪ T10 منجر شد که می‌تواند به کاهش برهم‌کنش‌های پیوند هیدروژنی در بخش‌های سخت به دلیل وجود نانوصفحه‌های GO با پایداری گرمایی کم نسبت داده شود. در مقابل، نمونه‌های WPU/C4A-GO دمای ۱۰٪ T10 بیشتری نسبت به WPU/GO نشان دادند که این موضوع به دلیل مقدار بیشتر جدایی میکروفاز در این نمونه‌ها شایان توجه است.

کاهش وزن نمونه‌ها تا دمای 150°C به حذف آب جذب شده به وسیله پوشش‌ها مربوط است. این کاهش وزن در نمونه WPU/GO، به دلیل وجود نانوصفحه‌های آب‌دوست گرافن اکسید (GO)، بیشتر از سایر نمونه‌ها مشاهده می‌شود. با وجود این، در نمونه دارای نانوصفحه‌های C4A-GO، مقدار جذب آب نسبت به GO کاهش یافته است که دلیل آن به افزایش آب‌گریزی با اصلاح سطح نانوصفحه‌های گرافن اکسید مربوط است. در ادامه، فرایند تخریب گرمایی پلی‌یورتان‌ها طی دو مرحله اصلی رخ می‌دهد. مرحله اول، در بازه دمایی 200°C تا 350°C ، به تخریب بخش‌های سخت اختصاص دارد. نتایج نشان داد، افزودن نانوصفحه‌های GO و C4A-GO به ماتریس WPU باعث افزایش $T_{max,1}$ (دمایی که بیشترین سرعت تخریب بخش‌های سخت در آن رخ می‌دهد) شد. این افزایش می‌تواند به اثر سدکنندگی نانوصفحه‌ها نسبت داده شود که انتقال گرما را کنترل کرده و یکپارچگی گرمایی نمونه را بهبود می‌بخشد.

مرحله دوم تخریب که در بازه دمایی 350°C تا 500°C رخ می‌دهد، به تخریب بخش‌های نرم مربوط است. داده‌های DTG نشان داد، تمام نمونه‌ها الگوهای تخریب مشابهی دارند و تخریب



شکل ۵- (a) نمودارهای تافل، (b) نمودارهای نایکوئیست، (c) نمودارهای مدول بُد و (d) نمودارهای فاز بُد فولادهای نرم بدون پوشش و پوشش‌دار در محلول ۳/۵٪ وزنی NaCl.

Fig. 5. (a) Tafel plots, (b) Nyquist plots, (c) Bode modulus plots, and (d) Bode phase plots of bare and coated mild steels in 3.5 wt% NaCl solution.

نشان‌دهنده مقادیر چگالی جریان خوردگی پوشش‌های $I_{corr(i)}$ نانوکامپوزیتی است. مقادیر IE در جدول ۴ آمده است. عملکرد یک پوشش از نظر محافظت در برابر خوردگی معمولاً در صورتی که دارای مقادیر I_{corr} کم (چگالی جریان خوردگی) و E_{corr} زیاد (پتانسیل خوردگی) باشد، بهتر در نظر گرفته می‌شود [۴۰]. در مقایسه با فولاد بدون پوشش، منحنی‌های تافل پتانسیودینامیک پوشش‌های محافظ به سمت مثبت جابه‌جا می‌شوند که نشان می‌دهد این پوشش‌ها به‌عنوان موانع مؤثر در برابر فرایند خوردگی روی زیرلایه‌های فولاد عمل می‌کنند. شایان توجه است، مقدار I_{corr} برای WPU/C4A-GO کمترین مقدار در بین پوشش‌های آزمایش شده است و E_{corr} در 0.450 V - ثابت شده است که مثبت‌ترین پتانسیل در مقایسه با سایر نمونه‌هاست. درصد بازده بازدارندگی (IE) همبستگی قوی با روندهای مشاهده‌شده در

WPU/C4A-GO دارای مقادیر E_{corr} بیشتر و I_{corr} کمتر است که نشان‌دهنده خواص ضد خوردگی بهبودیافته پوشش‌های نانوکامپوزیتی WPU/C4A-GO است. فیلم‌های WPU به‌طور مؤثر از خوردگی جلوگیری می‌کنند. بازده مقاومت خوردگی این پوشش‌ها با بازده بازدارندگی (IE) محاسبه شد که با استفاده از معادله (۱) تعیین می‌شود. مقادیر IE بیشتر مشاهده شده برای پوشش‌های نانوکامپوزیتی WPU/C4A-GO قابلیت محافظت در برابر خوردگی بهبودیافته آن را تأیید می‌کند.

$$\% IE = \frac{I_{corr(0)} - I_{corr(i)}}{I_{corr(0)}} \times 100 \quad (1)$$

$I_{corr(0)}$ نشان‌دهنده مقادیر چگالی جریان خوردگی فولاد بدون پوشش و

جدول ۴- داده‌های حاصل از قطبش پتانسیودینامیکی.

Table 4. Data from potentiodynamic polarization.

Samples	I_{corr} ($A\ cm^{-2}$)	E (V)	IE (%)
Mild steel	5.43×10^{-6}	-0.606	-
WPU	2.76×10^{-6}	-0.529	49.1
WPU/GO	4.09×10^{-7}	-0.561	92.4
WPU/C4A-GO	8.0×10^{-9}	-0.04	99.97

I_{corr} دارد، نتایج در جدول ۴ نشان داده شده است.

پوشش WPU/C4A-GO بیشترین مقدار $IE/$ را نشان می‌دهد که نشان‌دهنده بهترین خواص سدکنندگی است. در مقایسه با گرافن اکسید اصلاح‌نشده (GO)، نانوصفحه‌های گرافن اکسید اصلاح‌شده با کلیکس [۴] آرN (C4A-GO) عملکرد مؤثرتری در عمل به‌عنوان سدهای فیزیکی دارند. C4A-GO از ورود الکترولیت‌های خوردنده در بین پوشش-فلز جلوگیری می‌کند و در نتیجه کارایی محافظت در برابر خوردگی پوشش‌های اعمال‌شده روی سطوح فولاد را به‌طور شایان توجهی افزایش می‌دهد. این بهبود را می‌توان به وجود گروه‌های کلیکس [۴] آرN نسبت داد که سازگاری و پراکندگی نانوصفحه‌های GO در ماتریس WPU را افزایش می‌دهد و در نتیجه ساختار پوشش همگن‌تری ایجاد می‌کند. اثر هم‌افزایی ماتریس WPU به‌دلیل اتصال‌های عرضی پوشش و نانوصفحه‌ها C4A-GO با ایجاد خواص سدکنندگی و پراکندگی مناسب به مقاومت خوردگی بیشتر در پوشش‌های نانوکامپوزیتی WPU/C4A-GO کمک می‌کند.

طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) به‌عنوان روش پرکاربرد برای ارزیابی رفتار خوردگی مطرح است [۴۱]. نمودارهای نایکویست، مدول بُد و فاز بُد نمونه‌ها که به‌مدت هفت روز در حلال ۳/۵٪ NaCl قرار گرفته‌اند. در شکل ۵ (a)، (b)، (c) و (d) نشان داده شده است. در منحنی نایکویست، محور X و Y به‌ترتیب بخش حقیقی و موهومی امپدانس را نشان می‌دهند. هر نقطه از این منحنی به بسامد خاصی مربوط است. اندازه‌گیری از بسامد زیاد (سمت چپ نمودار) شروع می‌شود و تا بسامدهای کم ادامه می‌یابد. در بسامدهای زیاد امپدانس در بخش حقیقی و نیز در بخش موهومی صفر است، اما در بسامدهای کم مدار بیشتر تحت تأثیر بخش حقیقی امپدانس قرار می‌گیرد. هر دو بخش امپدانس در محدوده بسامدهای متوسط وجود دارد. اگر بردار از مبدأ منحنی نایکویست به هر نقطه‌ای از نمودار گرفته شود، هر بردار نشان‌دهنده امپدانس و تصویر آن در محور X و Y بخش

حقیقی و موهومی را نشان می‌دهد. علت به‌وجود آمدن نیم‌دایره در این نمودار به‌دلیل وجود خازن در مدار الکتریکی است [۴۲].

در منحنی بُد محور X نشان‌دهنده لگاریتم بسامد و محور Y نشان‌دهنده لگاریتم امپدانس کل است. در این نوع نمودار، برخلاف منحنی نایکویست، مقادیر بسامد آشکار است [۴۳]. در منحنی فاز بُد محور X بیانگر لگاریتم بسامد کل و محور Y بیانگر زاویه فاز است و از این منحنی هنگامی که زاویه فازی صفر می‌شود، می‌توان مقادیر مقاومت‌ها را تعیین کرد [۴۴]. برای تعیین سازوکارهای حاکم بر فرایندهای خوردگی، مدارهای الکتریکی معادل (EECs) طراحی شده است. همان‌طور که در شکل‌های ۶ (a) و ۶ (b) قابل مشاهده است، در این مدارها، مقاومت محلول با R_p و مقاومت پوشش با R_c نشان داده می‌شود. این پارامترها به‌عنوان شاخص حیاتی برای ارزیابی خواص سدکنندگی پوشش، به‌ویژه از نظر ظرفیت آن برای جلوگیری از نفوذ عوامل خوردنده عمل می‌کند. مقدار بیشتر R_c معمولاً با کاهش تخلخل و مقدارهای تخریب همراه است که نشان‌دهنده مقاومت زیاد در برابر محیط‌های خوردگی است [۴۵-۴۷]. مقاومت انتقال بار (R_{CT}) به مقاومت در بین پوشش نانوکامپوزیتی و الکترولیت مربوط است. این پارامتر به‌طور مستقیم با واکنش الکتروشیمیایی بین پوشش نانوکامپوزیتی و الکترولیت مرتبط است و رابطه‌ای معکوس با سرعت خوردگی دارد.

در زمینه طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، ظرفیت خازنی پوشش و ظرفیت خازنی لایه دوگانه الکتریکی به‌ترتیب با Q_{dl} و Q_c نشان داده می‌شوند. هنگامی که ظرفیت خازنی کم باشد، نشان‌دهنده این است که پوشش هنوز سالم است و قابلیت جلوگیری از نفوذ یون‌ها و الکترولیت به سطح فلز را دارد. با گذشت زمان و آسیب به پوشش، ضخامت مؤثر کاهش می‌یابد و ممکن است، ترک‌ها و نقص‌هایی ایجاد شود. این باعث می‌شود، ظرفیت خازنی افزایش یابد، چون راه عبور الکترولیت به سطح فلز کوتاه‌تر می‌شود و پوشش قابلیت عایق‌بودن را از دست می‌دهد [۴۸]. پارامترهای به‌دست‌آمده برای فولادهای نرم، WPU، WPU/GO و پوشش‌های WPU/C4A-GO در جدول ۵ آمده است. مدار الکتریکی معادل A (EEC) در موادی استفاده شد که الکترولیت به زیرلایه فلزی نفوذ نکرده بود، در حالی که B (EEC) زمانی استفاده شد که خوردگی به سطح تماس بین پوشش-فلز رسیده بود.

مقادیر R_{CT} و R_c برای WPU/C4A-GO به‌طور شایان توجهی بیشتر از سایر پوشش‌های بررسی شده است. افزون بر این، WPU/C4A-GO کمترین مقادیر Q_{dl} و Q_c را نشان می‌دهد. مقادیر زیاد R_c و مقادیر کم Q_c نشان می‌دهد، پوشش‌های WPU/C4A-GO دارای خواص

جدول ۵- نتایج آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی.

Table 5. Results from electrochemical impedance spectroscopy testing.

Samples	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_c ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	Q_c ($F \text{ cm}^{-2}$)	Q_{ct} ($F \text{ cm}^{-2}$)
Mild steel	171.8	-	4975	-	17.32×10^{-5}
WPU	773.2	528148	6287	2.542×10^{-6}	2.83×10^{-9}
WPU/GO	1903.0	4091	85904	1.991×10^{-6}	40.74×10^{-6}
WPU/C4A-GO	9584.0	9.256E6	629610	75.51×10^{-12}	0.133×10^{-9}

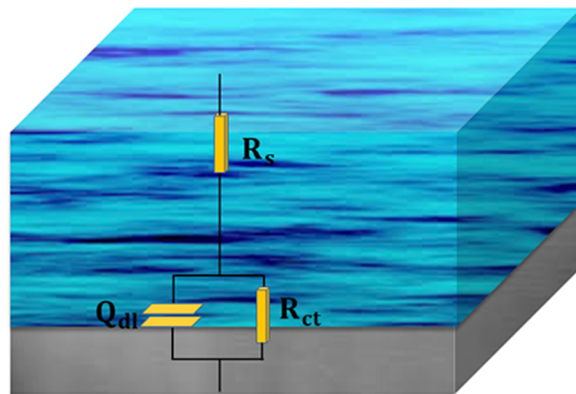
تحلیل شکل ۵ نشان می‌دهد، مقادیر مدول امپدانس نیز که در بسامدهای کم نشان‌دهنده ظرفیت پوشش‌ها در ممانعت از عبور جریان بین آند و کاتد است، برای پوشش WPU/C4A-GO افزایش یافته است که با افزایش شایان توجه شعاع منحنی نایکوئیست و زاویه فاز بیشتر در بسامدهای زیاد متناسب است. بنابراین، افزایش زاویه فاز در بسامدهای زیاد، افزایش ضریب امپدانس در بسامدهای کم و افزایش شعاع منحنی نایکوئیست، همگی بهبود خواص ضد خوردگی پوشش‌های WPU/C4A-GO را تأیید می‌کند که نشان‌دهنده وجود کارآمد نانوصفحه‌های C4A-GO در جلوگیری از نفوذ محیط خورنده به سطح فولاد است.

در شکل ۶ (c) اثر زمان غوطه‌وری بر امپدانس ($\log Z$) قابل مشاهده است. مقادیر امپدانس برای پوشش‌های WPU، WPU/GO و WPU/C4A-GO با افزایش زمان غوطه‌وری کاهش می‌یابد. این مشاهده تأیید می‌کند، الکترولیت خورنده به تدریج در پوشش نفوذ می‌کند. نمونه WPU/C4A-GO با کمترین کاهش در بازدهی ضد خوردگی پس از سه هفته غوطه‌وری بهترین عملکرد را نشان می‌دهد. کاهش کمتر در بازدهی ضد خوردگی پوشش نانوکامپوزیتی WPU/C4A-GO پس از سه هفته غوطه‌وری را می‌توان به ساختار آب‌گریز صفحه‌های C4A-GO نسبت داد که به‌طور شایان توجهی از نفوذ الکترولیت خورنده جلوگیری می‌کند.

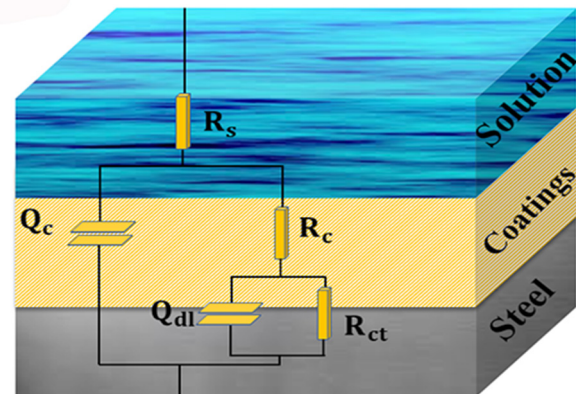
استحکام چسبندگی پوشش‌های WPU/GO، PU و WPU/C4A-GO روی زیرلایه فولاد پس از دوره غوطه‌وری یک و سه هفته‌ای به‌کمک آزمون چسبندگی (pull off) ارزیابی شد و نتایج در شکل ۶ (d) آمده است. استحکام چسبندگی پوشش‌ها تحت تأثیر انواع نانوصفحه‌ها قرار گرفته است. پس از یک هفته غوطه‌وری، استحکام چسبندگی کششی پوشش‌های WPU، WPU/GO و WPU/C4A-GO به ترتیب ۴/۸۹، ۳/۸۲ و ۵/۲۵ MPa است. پس از سه هفته غوطه‌وری، کمترین کاهش چسبندگی برای پوشش نانوکامپوزیتی

سدکنندگی عالی در برابر نفوذ الکترولیت هستند. این مشاهدات با نتایج حاصل از آزمایش‌های پوشش پتانسیودینامیک (PDS) سازگار است. اصلاح گرافن اکسید (GO) آب‌گریزی پوشش‌های WPU/C4A-GO را افزایش می‌دهد، در نتیجه جذب آب را کاهش می‌دهد و خواص سدکنندگی در برابر نفوذ الکترولیت به زیرلایه را بهبود می‌بخشد. استفاده از روغن کرچک در ماتریس پلی‌یورتان و افزودن نانوصفحه‌های آب‌گریز C4A-GO به افزایش آب‌گریزی پوشش WPU/C4A-GO کمک می‌کند. این عوامل نقش مهمی در افزایش مقاومت پوشش در برابر نفوذ آب و خوردگی دارند.

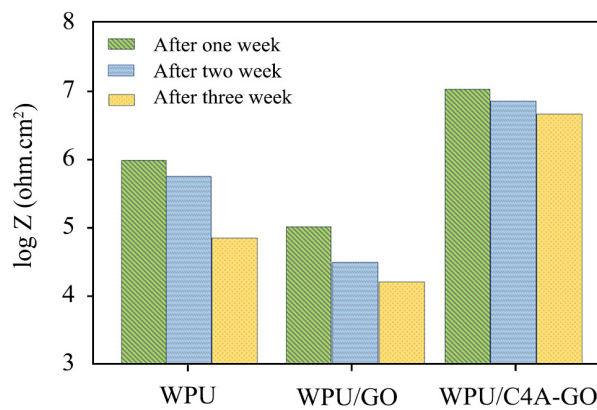
رفتار الکتروشیمیایی پوشش‌ها با استفاده از طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) ارزیابی شد. همان‌طور که در شکل ۵ (b) نشان داده شده است، نمودار نایکوئیست برای پوشش WPU/C4A-GO نیم‌دایره‌ای بسیار بزرگ‌تر نسبت به سایر پوشش‌ها نشان می‌دهد که نشان‌دهنده مقاومت خوردگی بیشتر است. در شکل ۵ (c) مقادیر مدول امپدانس نیز که در بسامدهای کم نشان‌دهنده ظرفیت پوشش‌ها در ممانعت از عبور جریان بین آند و کاتد است، برای پوشش WPU/C4A-GO بیشترین مقدار را نشان می‌دهد که با نتایج نمودارهای نایکوئیست همخوانی دارد. در مقابل، زاویه فاز برای پوشش‌های کامپوزیتی WPU و WPU/GO در بسامدهای زیاد به شدت کاهش می‌یابد که نشان‌دهنده تخریب سریع‌تر پوشش و خواص سدکنندگی آن است. این رفتار را می‌توان به ماهیت آب‌دوست و رسانایی الکتریکی گرافن اکسید (GO) نسبت داد. افزون بر این، تجمع GO در داخل پوشش می‌تواند مسیر الکتروشیمیایی ایجاد کند که فرایندهای خوردگی را روی سطح زیرلایه تسریع می‌کند [۴۹]. نمودار فاز بُد، نشان داده‌شده در شکل ۵ (d)، وجود ثابت زمانی مشخص در مجاورت الکترولیت را برای پوشش WPU/C4A-GO نشان می‌دهد. همچنین زاویه فازی نزدیک 90° در بسامدهای زیاد نشان‌دهنده ظرفیت پوشش‌هاست که در نمونه WPU/C4A-GO بیشتر از سایر نمونه‌هاست.



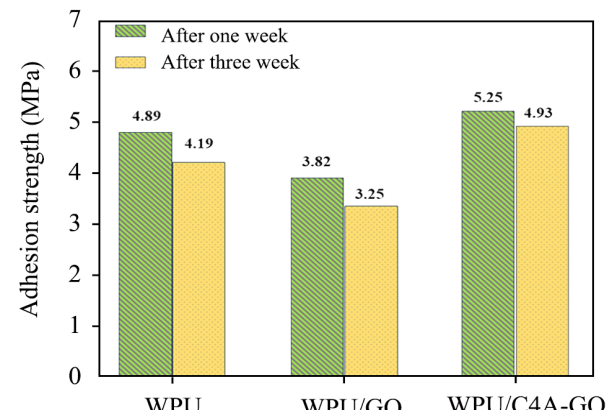
(a)



(b)



(c)



(d)

شکل ۶- مدل مدار پیشنهادی برای (a) فولاد و (b) فولادهای نرم پوشش‌دار، (c) اثر زمان غوطه‌وری بر مقدار امپدانس ($\log Z$) در بسامد 0.1 Hz و (d) استحکام چسبندگی پوشش‌های اعمال شده روی سطح فولاد نرم.

Fig. 6. Proposed circuit model for (a) steel and (b) coated mild steels, (c) effect of immersion time on impedance ($\log Z$) at a frequency of 0.1 Hz , (d) adhesion strength of the coatings applied on the surface of mild steel.

افزون بر این، شیوه درجا با افزایش پیوندهای عرضی و آب‌گریزی سطحی سد مؤثری در برابر نفوذ الکترولیت‌ها ایجاد می‌کند که عملکرد ضد خوردگی پوشش را تقویت می‌کند. همچنین تصاویر SEM پراکندگی همگن‌تر نانوصفحه‌های C4A GO را در ماتریس WPU به‌وضوح نشان می‌دهد. در جدول ۶ پژوهش‌های اخیر در این زمینه با دو پژوهش انجام‌شده توسط این گروه مقایسه شده است. به‌طور کلی در پژوهش انجام‌شده در مقایسه با پژوهش پیشین افزایش زاویه فاز در بسامدهای زیاد، افزایش ضریب امپدانس در بسامدهای کم، افزایش شعاع منحنی نایکوئیست و افزایش R_c از $2.576 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ به $9.256 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ مشاهده شد که همگی بیانگر بهبود عملکرد ضد خوردگی پوشش حاصل است.

WPU/C4A-GO مشاهده شد. این مشاهده را می‌توان به ساختار آب‌گریز نانوصفحه‌های C4A-GO نسبت داد که به‌طور شایان توجهی از نفوذ الکترولیت‌های خورنده جلوگیری می‌کند [۵۰]. این پژوهش در مقایسه با مطالعه پیشین این گروه [۷]، با بهره‌گیری از روغن کرچک تجدیدپذیر به‌عنوان پلی‌ال در فرایند سنتز درجا، روشی زیست‌سازگار و عاری از VOC برای تهیه WPU ارائه می‌دهد که افزون بر کاهش اثرهای زیست‌محیطی، پیوستگی ماتریس پلیمری و پراکندگی یکنواخت نانوصفحه‌های C4A GO را تضمین می‌کند. پوشش‌های تولیدشده به‌دلیل افزایش آب‌گریزی و افزایش اتصال عرضی در پوشش‌ها، عملکرد بهتری دارند. افزایش اتصال عرضی را می‌توان به استفاده از پلی‌ال روغن کرچک با عاملیت $2/7$ و نیز تهیه درجای پلی‌یورتان در مجاورت نانوصفحه‌ها نسبت داد.

جدول ۶- نتایج کلیدی پژوهش حاضر با برخی از مهم‌ترین مطالعات اخیر.

Table 6. Key results of the present study with some of the most important recent works in the field.

Research	Type of additive	Corrosion current density, I_{corr} (A/cm ²)	Inhibition efficiency, IE (%)	Ref.
In this study	Graphene oxide (GO) modified with <i>p</i> - <i>tert</i> -butylcalix[4]arene (BC4A) in castor oil (in situ)	8.0×10^{-9}	99.97	-
WPU/CGO	Graphene oxide (GO) modified with <i>p</i> - <i>tert</i> -butylcalix[4]arene (BC4A) (ex situ)	3.16×10^{-9}	99.8	[7]
WPU-g-BTA-C	WPU-graft-BTA-C (benzotriazole)	2.0×10^{-8}	99.972	[51]
GO-EDA/WPU	Graphene oxide modified with ethylenediamine (GO-EDA) at a concentration of 0.01 wt%	3.70×10^{-9}	99.60	[52]
GO/WPU	GO (0.2 wt%)	1.74×10^{-8}	95.6	[53]
Zinc phosphate/WPU	Zinc phosphate	1.2×10^{-7}	97-99	[54]

نتیجه‌گیری

الکتروشیمیایی (EIS) و آزمون پوشش پتانسیودینامیک (PDS) نشان داد، کامپوزیت WPU/C4A-GO مقاومت به خوردگی بیشتری نسبت به سایر نمونه‌ها دارد. پوشش WPU/C4A-GO دارای کمترین چگالی جریان خوردگی I_{corr} 8×10^{-9} A/cm² و بیشترین مقاومت انتقال بار (R_{CT}) $629610 \Omega \cdot \text{cm}^2$ است که بیشترین سطح عملکرد ضد خوردگی را در مقایسه با سایر پوشش‌ها نشان می‌دهد. این مقادیر نشان‌دهنده بهبود شایان توجه مقاومت در برابر خوردگی و طول عمر پوشش است. به عبارت دیگر، این کامپوزیت به‌عنوان سدی بسیار مؤثر در برابر فرایندهای الکتروشیمیایی خوردگی عمل می‌کند. در مجموع، نتایج این پژوهش به‌وضوح نشانگر پتانسیل زیاد نانوکامپوزیت‌های ارائه‌شده برای بهبود عملکرد پوشش‌های ضد خوردگی است. این نوآوری نه تنها به‌عنوان دستاورد علمی است، بلکه قابلیت کاربرد گسترده این کامپوزیت را در صنایع مختلف مانند صنعت نفت، گاز و ساخت‌وساز نشان می‌دهد.

در این پژوهش کامپوزیت WPU/C4A-GO با موفقیت به روش درجا تهیه شد که گروه‌های آب‌گریز روغن کرچک را در ساختار خود قرار داده است. آزمون میکروسکوپی الکترونی پوششی (SEM) نشان می‌دهد، C4A-GO تهیه‌شده دارای سطح ویژه گسترده با فاصله بیشتر بین صفحه‌های گرافن اکسید (GO) است. این ویژگی به‌وضوح اثر مثبتی بر خواص چسبندگی و شیمیایی کامپوزیت دارد (خاصیت سدکنندگی بیشتر، آب‌گریزی و ممانعت از نفوذ الکترولیت و مواد خوردنده به سطح فلز). ادغام روغن کرچک به‌عنوان پلی‌ال در ماتریس پلیمر، به بهبود پراکندگی نانوصفحه‌ها کمک می‌کند که خواص ضد خوردگی پوشش را به‌شکل معناداری افزایش می‌دهد. این ویژگی نه تنها کیفیت پوشش را ارتقا می‌بخشد، بلکه قابلیت جدیدی را در کاربردهای صنعتی و مهندسی فراهم می‌کند. پژوهش‌های بیشتر با استفاده از طیف‌سنجی امپدانس

مراجع

- Li L., Chakik M., Prakash R., A Review of Corrosion in Aircraft Structures and Graphene-Based Sensors for Advanced Corrosion Monitoring, *Sensores*, **21**, 2908, 2021.
- Sedriks A.J., Corrosion of Stainless Steels, *Encycl. Mater., Sci. Technol.*, 1707-1708, 2001.
- Koh E., Kim N.-K., Shin J., Kim Y.-W., Polyurethane Micro-capsules for Self-Healing Paint Coatings, *RSC Adv.*, **4**, 16214-16223, 2014.
- Amiri A.A., Toor I.U., Shams A., Understanding Stress Corrosion Cracking (SCC), Affecting Variables and Prevention Strategies in Nuclear Power Plants-A Review, *Arab. J. Sci. Eng.*, 1-34, 2024.

5. Forsgren A. and Knudsen O.Ø., *Corrosion Control Through Organic Coatings*, CRC, Boca Raton, 2017.
6. Kanwal S., Akhter Z., Ali N.Z., Hussain R., Qamar S., Corrosion Protection of Aluminum Alloy (AA2219-T6) Using Sulfonic Acid-Doped Conducting Polymer Coatings, *New J. Chem.*, **46**, 14557-14564, 2022.
7. Mohammadi A., Barikani M., Doctorsafaei A.H., Isfahani A.P., Shams E., 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.
8. Kazemi M., Karimi A., Goli A., Hajikarimi P., Mohammadi A., Doctorsafaei A., Fini E., Biobased Polyurethane: A Sustainable Asphalt Modifier with Improved Moisture Resistance, *J. Mater. Civ. Eng.*, **36**, 04023505, 2024.
9. Mohammadi A., Doctorsafaei A., Ghodsieh M., Beigi-Boroujeni S., Polyurethane Foams, In *Polymeric Foams: Fundamentals and Types of Foams* (Volume 1), ACS Publications, 143-159, 2023.
10. Honarkar H., Waterborne Polyurethanes: A Review, *J. Dispersion Sci. Technol.*, **39**, 507-516, 2018.
11. Noreen A., Zia K.M., Zuber M., Tabasum S., Saif M.J., Recent Trends in Environmentally Friendly Water-Borne Polyurethane Coatings: A Review, *Korean J. Chem. Eng.*, **33**, 388-400, 2016.
12. Mohammadi A., Gonceirani Z.S., Fatahi A., A Review on Chitosan-Containing Polyurethanes: Synthesis, Properties and Applications, *Iran. J. Polym. Sci. Technol (Persian)*, **36**, 3-22, 2023.
13. Mohammadi A., Lakouraj M.M., 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.
14. Mohammadi A., Hosseini D., Isfahani A.P., Dehghani Z., Shams E., Waterborne Polyurethane Nanocomposite Incorporated with Phytic Acid Intercalated Layered Double Hydroxides: A Highly Stable Aqueous Dispersion with Desired Corrosion Protection Capability, *Polym. Adv. Technol.*, **32**, 4014-4028, 2021.
15. McKervey M.A., Calixarene-Based Sensing Agents, *Chem. Soc. Rev.*, **25**, 15-24, 1996.
16. Zhou J., Chen M., Diao G., Calix[4,6,8]arenesulfonates Functionalized Reduced Graphene Oxide with High Supramolecular Recognition Capability: Fabrication and Application for Enhanced Host-Guest Electrochemical Recognition, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**, 828-836, 2013.
17. Mohammadi A., Doctorsafaei A.H., Burujeny S.B., Rudbari H.A., Kordestani N., Najafabadi S.A.A., Silver(I) Complex with a Schiff Base Ligand Extended Waterborne Polyurethane: A Developed Strategy to Obtain a Highly Stable Antibacterial Dispersion Impregnated with In Situ Formed Silver Nanoparticles, *Chem. Eng. J.*, **381**, 122776, 2020.
18. Mohammadi A., Hosseinipour M., Abdolvand H., Najafabadi S.A.A., Sahraneshin Samani F., Improvement in Bioavailability of Curcumin Within the Castor-Oil Based Polyurethane Nanocomposite through Its Conjugation on the Surface of Graphene Oxide Nanosheets, *Polym. Adv. Technol.*, **33**, 1126-1136, 2022.
19. Rosthauser J.W. and Nachtkamp K., Waterborne Polyurethanes, *Adv. Urethane Sci. Technol.*, **10**, 121-162, 1987.
20. Zhou M., Ha Z., Lei L., Xia Y., Mao P., Chen X., Fan B., Shi S., Castor Oil-Based Transparent and Omniphobic Polyurethane Coatings with High Hardness, Anti-Smudge and Anti-Corrosive Properties, *Prog. Org. Coat.*, **172**, 107120, 2022.
21. Liu Q., Lei Y., Zeng Q., Li C., Sun G., You B., Ren W., Hydrogenated Castor Oil Modified Graphene Oxide as Self-Thixotropic Nanofiller in High Solid Polyaspartic Coatings for Enhanced Anti-Corrosion Performance, *Prog. Org. Coat.*, **167**, 106836, 2022.
22. Ha Z., Lei L., Zhou M., Xia Y., Chen X., Mao P., Shi S., Bio-Based Waterborne Polyurethane Coatings with High Transparency, Antismudge and Anticorrosive Properties, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **15**, 7427-7441, 2023.
23. Tang L.C., Wan Y.J., Yan D., Pei Y.B., Zhao L., Li Y.B., Wu L.B., Jiang J.-X., Lai G.-Q., The Effect of Graphene Dispersion on the Mechanical Properties of Graphene/Epoxy Composites, *Carbon*, **60**, 16-27, 2013.
24. Balandin A.A., Ghosh S., Bao W., Calizo I., Teweldebrhan D., Miao F., Lau C.N., Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene, *Nano Lett.*, **8**, 902-907, 2008.
25. Lee C., Wei X., Kysar J.W., Hone J., Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene, *Science*, **321**, 385-388, 2008.
26. Li X., Zhao Z., Wang Y., Yan H., Zhang X., Xu B., Highly Efficient Flame Retardant, Flexible, and Strong Adhesive Intumescent Coating on Polypropylene Using Hyperbranched Polyamide, *Chem. Eng. J.*, **324**, 237-250, 2017.
27. Alamgir M., Tiwari S.K., Mallick A., Nayak G.C., Graphene Oxide and TiO₂ Based PMMA Nanocomposites for Dental Applications: A Comprehensive Study of the Mechanical Properties, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, **377**, 012082, 2018.
28. Li Y., Yang Z., Qiu H., Dai Y., Zheng Q., Li J., Yang J., Self-

- Aligned Graphene as Anticorrosive Barrier in Waterborne Polyurethane Composite Coatings, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 14139-14145, 2014.
29. Cui J., Bao Y., Sun Y., Wang H., Li J., Critical Factors on Corrosion Protective Waterborne Coatings Containing Functionalized Graphene Oxide: A Review, *Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf.*, **174**, 107729, 2023.
 30. Kaddouri M., Cheriaa N., Souane R., Bouklah M., Aouniti A., Abidi R., Hammouti B., Vicens J., Novel Calixarene Derivatives as Inhibitors of Mild C-38 Steel Corrosion in 1 M HCl, *J. Appl. Electrochem.*, **38**, 1253-1258, 2008.
 31. Wen J.G., Geng W., Geng H.Z., Zhao H., Jing L.C., Yuan X.T., Wu L., Improvement of Corrosion Resistance of Waterborne Polyurethane Coatings by Covalent and Noncovalent Grafted Graphene Oxide Nanosheets, *ACS Omega*, **4**, 20265-20274, 2019.
 32. CGutsche C.D., Iqbal M., Stewart D., Calixarenes. 19. Syntheses Procedures for *p-tert*-Butylcalix[4]arene, *J. Org. Chem.*, **51**, 742-745, 1986.
 33. Gutsche C.D., Dhawan B., No K.H., Muthukrishnan R., Calixarenes. 4. The Synthesis, Characterization, and Properties of the Calixarenes from *p-tert*-Butylphenol, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 3782-3792, 1981.
 34. Böhmer V., Calixarenes, Macrocycles with (Almost) Unlimited Possibilities, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **34**, 713-745, 1995.
 35. Fatahi A., Mohammadi A., Pournaghshaband Isfahani A., Multi-functional, 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. Marcano D.C., Kosynkin D.V., Berlin J.M., Sinitiskii A., Sun Z., Slesarev A., Alemany L.B., Lu W., Tour J.M., Improved Synthesis of Graphene Oxide, *ACS Nano*, **4**, 4806-4814, 2010.
 37. Zafar S., Kahraman R., Shakoor R.A., Silane Functionalization of Titania-Graphene Oxide Nanocomposite for Superior Anticorrosion Polyurethane Coatings on Steel, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, **703**, 135434, 2024.
 38. Jeeva N., Thirunavukkarasu K., Xavier J.R., Multilayer Functional Polyurethane Nanocomposite Coating Containing Graphene Oxide and Silanized Zirconium Nitride for the Protection of Aluminum Alloy Structures in Aerospace Industries, *J. Mater. Eng. Perform.*, **34**, 4169-4189, 2025.
 39. Chen C., Wei S., Xiang B., Wang B., Wang Y., Liang Y., Yuan Y., Synthesis of Silane Functionalized Graphene Oxide and Its Application in Anti-Corrosion Waterborne Polyurethane Composite Coatings, *Coatings*, **9**, 587, 2019.
 40. Tait W.S., *An Introduction to Electrochemical Corrosion Testing for Practicing Engineers and Scientists*, PairODocs, 1994.
 41. Haghayegh M., Mirabedini S., Yeganeh H., Preparation of Microcapsules Containing Multi-Functional Reactive Isocyanate-Terminated-Polyurethane-Prepolymer as Healing Agent, Part II: Corrosion Performance and Mechanical Properties of a Self-Healing Coating, *RSC Adv.*, **6**, 50874-50886, 2016.
 42. Wang C., Li W., Wang Y., Yang X., Xu S., Study of Electrochemical Corrosion on Q235A Steel under Stray Current Excitation Using Combined Analysis by Electrochemical Impedance Spectroscopy and Artificial Neural Network, *Constr. Build. Mater.*, **247**, 118562, 2020.
 43. Jang J. and Yoo J., Equivalent Circuit Evaluation Method of Lithium Polymer Battery Using Bode Plot and Numerical Analysis, *IEEE Trans. Energy Convers.*, **26**, 290-298, 2011.
 44. Nishikata A., Ichihara Y., Tsuru T., An Application of Electrochemical Impedance Spectroscopy to Atmospheric Corrosion Study, *Corros. Sci.*, **37**, 897-911, 1995.
 45. Sun W., Liu Y., Li T., Cui S., Chen S., Yu Q., Wang D., Anti-Corrosion of Amphoteric Metal Enhanced by MAO/Corrosion Inhibitor Composite in Acid, Alkaline and Salt Solutions, *J. Colloid Interface Sci.*, **554**, 488-499, 2019.
 46. Jiang M.-Y., Wu L.-K., Hu J.-M., Zhang J.-Q., Silane-Incorporated Epoxy Coatings on Aluminum Alloy (AA2024). Part 1: Improved Corrosion Performance, *Corros. Sci.*, **92**, 118-126, 2015.
 47. El-Hajjaji F., Messali M., De Yuso M.M., Rodríguez-Castellón E., Almutairi S., Bandoz T.J., Algarra M., Effect of 1-(3-Phenoxypropyl) Pyridazin-1-ium Bromide on Steel Corrosion Inhibition in Acidic Medium, *J. Colloid Interface Sci.*, **541**, 418-424, 2019.
 48. Luo X., Zhong J., Zhou Q., Du S., Yuan S., Liu Y., Cationic Reduced Graphene Oxide as Self-Aligned Nanofiller in the Epoxy Nanocomposite Coating with Excellent Anticorrosive Performance and Its High Antibacterial Activity, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 18400-18415, 2018.
 49. Schriver M., Regan W., Gannett W.J., Zaniwski A.M., Crommie M.F., Zettl A., Graphene as a Long-Term Metal Oxidation Barrier: Worse than Nothing, *ACS Nano*, **7**, 5763-5768, 2013.
 50. Suresh K.I. and Harikrishnan M., Effect of Cardanol Diol on the Synthesis, Characterization, and Film Properties of Aqueous Polyurethane Dispersions, *J. Coat. Technol. Res.*, **11**, 619-629, 2014.

51. Bibi A., Tsai E., Lan Y.X., Chang K.C., Yeh J.M., Preparation and Characterization of Water-Borne Polyurethane Based on Benzotriazole as Pendant Group with Different N-Alkylated Chain Extenders and Its Application in Anticorrosion, *Molecules*, **27**, 7581, 2022.
52. Aramayo M.A.F., Fernandes Ferreira R., Santos Dias M., Bozzo S., Steinberg D., Rocha Diniz da Silva D., Castro Silva de Carvalho, Eco-Friendly Waterborne Polyurethane Coating Modified with Ethylenediamine-Functionalized Graphene Oxide for Enhanced Anticorrosion Performance, *Molecules*, **29**, 4163, 2024.
53. Zhang F., Liu W., Liang L., Wang S., Shi H., Xie Y., The Effect of Functional Graphene Oxide Nanoparticles on Corrosion Resistance of Waterborne Polyurethane, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, **591**, 124565, 2020.
54. Ping L.Y.U., Kaiyuan C.H.E., Mingliang M.A., Xiaofei J.I.N.G., Weibo H.U.A.N.G., Advance in Research on Modification of Polyurethane Coating, In *2018 IEEE International Conference on Advanced Manufacturing (ICAM)*, 354-358, IEEE, 2018.