تهیه نانوکامپوزیت پلی یورتان‌های پراکنده شده در آب بر پایه نانوصفحات گرافن اکساید اصلاح شده با ماکروسیکل‌های کلیکس[۴]آرنی: تهیه به روش درجا، شناسایی و خواص ضدخوردگی آن‌ها

عباس محمدی*[۱]، امیرحسین دکترصفایی[۱]

[۱] اصفهان، دانشگاه اصفهان، دانشکده شیمی، گروه شیمی‌پلیمر
*a.mohammadi@sci.ui.ac.ir

چکیده

پارا ترشیوبوتیل‌کریکس[۴] آرن(BC4A) اصلاح شده و نانوذرات گرافن‌اکساید (C4A-GO) تهیه شد. این محصول به عنوان پوشش ضدخوردگی جدید معرفی شد. برر سی ساختاری، حرارتی و مورفولوژیکی نانو ساختارها با ا ستفاده از روش‌های FT-IR، XRD، Raman، TGA و SEM، موفقیت سنتز آن‌ها را تایید کرد. علاوه براین، خواص مختلف فیلم WPU/GOs نیز توسط ATR-FTIR، XRD، SEM، زاویه تماس، TGA، DSC و تست کشش مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج حاصل نشان می‌دهد که اصلاح نانوصفحات GO با ماکروسیکل‌های BCG4A نه تنها بر مشکل انعقاد و لختگی ناشی از پراکندگی نانوصفحات GO درWPU (WPU/GO) غلبه می‌کند، بلکه خواص مکانیکی بهتری برای نانوکامپوزیت‌ها ایجاد می‌کند. بررسی مورفولوژیکی SEM نشان داد که درجه جداسازی، میکروفاز و کیفیت پراکندگی نانوساختارها در نانوکامپوزیت‌ها، به شدت به نوع نانوصفحه‌های استفاده شده در سیال وابسته است. در مورد نانوکامپوزیت‌های WPU/C4A-GO، نانو صفحات C4A-GO منجر به افزایش زمان پایداری و پراکندگی در مقایسه با نانو صفحات GO ا صلاح نشده در نمونه WPU/GO می شوند. کارایی ضدخوردگی نمونه‌ها نیز با تکنیک های PDS و EIS ارزیابی شد و نتایج نشان داد که نمونه WPU/C4A-GO به عنوان یک پو شش ضدخوردگی بسیار منا سب برای فولاد معمولی عمل می‌کند و می‌تواند به عنوان پو شش محافظتی سبز با بازده بازداری ۹۹/۹۷ استفاده شود.

کلید واژگان: پلی‌یورتان‌های پایه آبی، نانوکامپوزیت یورتانی، گرافن‌اکساید اصلاح شده، پوشش‌های ضدخوردگی

۱- مقدمه

خوردگی، تخریب اجتناب‌ناپذیر ساختارهای فلزی است و اثرات اصلی آن در صنایع شیمیایی، حمل و نقل و صنایع تولید قابل مشاهده ا ست. یکی از روش‌های منا سب برای پیشگیری از خوردگی، پو شش‌های محافظتی مقاوم در برابر خوردگی ا ست. در این استراتژی، پلیمرها به عنوان یک مانع فیزیکی در برابر جابه‌جایی رطوبت، اکسیژن، آب و یون‌های خورنده عمل می‌کنند. برخی از پوشش‌های پلیمری مانند: رزین‌های اپوکسی و پلی‌یورتان، پلیمرهای مورد نظر هستند که به‌طور مؤثر از سطح فلز در مقابل محیط خوردنده محافظت می‌کنند [۱]. محصولات پو شش پلیمری سنتی دارای ترکیبات فرار سمی (VOCs) قابل ملاحظه‌ای هستند که به تدریج با پلیمرهای پایه آبی با انتشار (VOCs) کمتر جایگزین می شوند. ا ستفاده از WPUها به عنوان پو شش‌های ضدخوردگی دارای بعضی از ویژگی‌ها مانند ایمن بودن برای محیط‌زیست، چسبندگی خوب به زیرساخت‌ها، مقاومت شیمیایی مناسب، چقرمگی و انعطاف‌پذیری بالا، ویسکوزیته پراکندگی پایین و فیلم‌سازی آسان است. افزودن نانوذرات به ساختارهای WPU روشی مفید برای بهبود عملکرد ضدخوردگی پوشش‌های WPU از طریق بهبود خواص در سطوح فلز است. در سال‌های اخیر، تلاش‌هایی برای سنتز نانوساختارهایی از جمله نانولوله‌های کربنی ، عاملدار کردن سطح گرافن‌اکساید ، پلی‌وینیل‌الکل (PVA) اصلاح شده با گرافن‌اکساید/زینک (GO/ZnO) انجام شده است. نانوکامپوزیت‌های کربن فعال/ZnO (CB/ZnO) و نانوذرات نقره پراکنده در WPU، برای افزایش ویژگی ضدخوردگی پو شش‌های WPU ا ستفاده می شوند. نانو ساختارهای گرافن‌اکساید (GO)، با آرایش اتم کربن دو بعدی شبه لانه زنبوری با گروه‌های هیدروکسیل، اپوکسی و گروه‌های عاملی کربوکسیل توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند و به

علت ویژگی‌های خاص خود، از جمله ساختار ورقه‌مانند، سطح ویژه زیاد ، عایق الکتریکی، قدرت مکانیکی بالا و خصوصیت‌هایی مانند مانع در برابر آب، اکسیژن و یون‌های خورنده مورد توجه قرار گرفته‌اند. علاوه‌براین، به دلیل سطح فعال بالا و تعامل واندروالس قوی، نانوذرات GO تمایل دارند در داخل ماتریس پلیمری تجمع پیدا کنند. در این راستا، راحت‌ترین استراتژی برای بهبود تعامل بین‌فضایی بین نانوذرات و ماتریس پلیمری و در نتیجه افزایش کیفیت پراکندگی، اصلاح فیزیکی یا شیمیایی GOs می‌باشد[۲]. کلیکس[۴]آرن‌ها (C4As) ترکیبات جالبی با ویژگی‌های برتر مانند پایداری حرارتی بالا، ویژگی میزبان مهمان و ساختار قابل تغییر هستند که باعث می‌شود آن‌ها گزینش‌های جذابی برای بسیاری از کاربردها مانند تشخیص مولکولی، شیمی بزرگ‌ملکول‌ها و جدایی مولکولی باشند. اخیرا کلیکس[۴]آرن‌ها نیز به علت توانایی‌شان برای ارتباط با سطوح فلز از طریق الکترون‌های پای اروماتیک خود، به عنوان مهارکننده‌های خوردگی جدید معرفی شده‌اند [۳].

در این پژوهش، از مشتق پاراتر شیوبوتیل‌کلیکس[۴]آرن برای اصلاح سطح گرافن‌اکساید، به عنوان یک استراتژی امیدوارکننده و توسعه‌یافته برای غلبه بر مشکل انعقاد ناشی از واکنش گرافن‌اکساید با WPU، افزایش ثبات پایداری نانوکامپوزیت‌ها، پراکندگی خوب GO در ماتریس‌های پلی‌یورتان، بهبود ویژگی ممانعت عبور پوشش و در نهایت تقویت توانایی ضدخوردگی پوشش استفاده شد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- تهیه نانوذرات پارا- ترشیو- بوتیل‌کلیکس[۴]آرن و گرافن‌اکساید

تهیه پارا- ترشیو- بوتیل‌کلیکس[۴]آرن بر اساس روش ارائه شده توسط گوتچه[1] و همکارانش تهیه شد [۴]. تهیه گرافن‌اکساید از اکسیداسیون شیمیایی ورقه‌های گرافیت به روش بهبودیافته Hummers انجام شد [۵].

۲-۲- سنتز گرافن اکساید اصلاح شده با کلیکس[۴]آرن

ابتدا ۲۰۰ میلی‌گرم GO در ۲۰ میلی‌لیتر حلال THF[2] با استفاده از حمام اولتراسونیک به مدت ۲ ساعت برای به‌دست آوردن یک مخلوط هموژن، پراکنده شد. سپس ۴۰۰ میلی‌گرم BC4A به تدریج به این مخلوط هموژن افزوده شد و مخلوط به مدت ۷۲ ساعت در دمای اتاق همزده شد. سرانجام مخلوط حاصل سانتریفوژ شد و رسوبات با آب مقطر و اتانول شست و شو داده شده تحت خلاء خشک گردید.

۲-۳- سنتز WPU، WPU/GOs و تهیه فیلم از پلی‌یورتان‌های پایه آبی

پلی‌یورتان‌های پراکنده شده در آب WPU و نانوکامپوزیت‌های WPU/GOs (WPU/GO، WPU/C4A-GO) ۳۰٪ جامد مطابق فرمولاسیون داده شده در جدول ۱ تهیه گردید؛ تمامی مراحل سنتز WPU، WPU/GOs و تهیه فیلم از پلی‌یورتان‌های پایه آبی بر اساس روش ارائه شده توسط دکتر محمدی و همکارانش تهیه شد [۶].

جدول ۱. مشخصات و فرمولاسیون پراکنه‌های آبی تهیه شده

نمونه‌ها	نانوصفحات	نسبت مولی (PTMO: Caster Oil: IPDI: DMPA: BDO: HBD)
WPU	-	۱ :۱ :۵ :۱/۵ :۰/۵ :۰/۵
WPU/GO	GO	۱ :۱ :۵ :۱/۵ :۰/۵ :۰/۵
WPU/C4A-GO	C4A-GO	۱ :۱ :۵ :۱/۵ :۰/۵ :۰/۵

[1] Gutsche
[2] Tetrahydrofuran

۳- نتایج و بحث

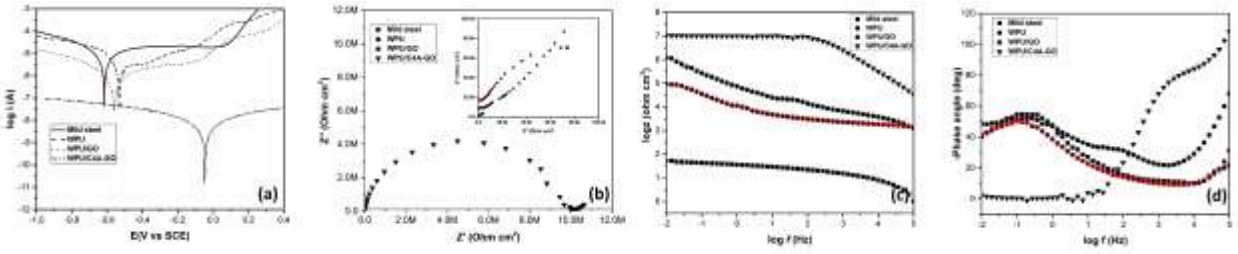
۳-۱- شناسایی نانوذرات GOs، پراکنه‌های WPU/GOs و فیلم‌های آن‌ها

نانوذرات سنتز شده با آزمون‌های FTIR، XRD، XPS، FE-SEM، TGA و پتانسیل زتا مورد بررسی قرار گرفت، سنتز آن‌ها تایید شد و خواص آن‌ها شناسایی گردید؛ همچنین خواص پراکنه‌های WPU/GOs با اندازه‌گیری ویسکوزیته، PH، پتانسیل زتا و پایداری مانایی مورد بررسی قرار گرفت. فیلم‌های تشکیل شده از پراکنه‌های پایه آبی با آزمون‌های FTIR، XRD، FE-SEM، TGA، DSC و زاویه تماس مورد بررسی قرار گرفتند و خواص آن‌ها شناسایی شد.

۳-۲- بررسی عملکرد ضدخوردگی نمونه‌های تهیه شده

در این پژوهش میزان خوردگی استیل‌های معمولی بدون پوشش و پوشش داده شده با نمونه‌های تهیه شده، پس از یک روز غوطه‌وری[3]در محلول آبی ۳/۵ درصد وزنی NaCl با استفاده از روش قطبش پتانسیودینامیکی (PDS) و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) مورد مطالعه قرار گرفت (شکل ۱).

با توجه به نمودار Tafel (شکل ۱-a) کاهش I_{corr} و افزایش E_{corr} برای نمونه WPU/C4A-GO نسبت به دیگر نمونه‌ها نشان‌دهنده بهبود خواص خوردگی این نمونه نسبت به سایر نمونه‌ها است. همچنین با توجه به منحنی نیکویست[4](شکل ۱-b) حاصل از آزمون (EIS) افزایش R_c و R_{ct} برای این نمونه تاییدکننده خواص خوب این پوشش برای پوشش مقاوم در برابر خوردگی می‌باشد. به‌طورکلی در منحنی مدول بد[5]در ثابت‌های زمانی[6]که در محدوده فرکانس بالا ظاهر می‌شوند به تاثیر لایه‌های پوششی[7]نسبت داده می‌شوند و ضمنا زاویه‌های فازی[8]نزدیک به ۹۰ درجه در فرکانس‌های بالا، نشان دهنده ظرفیت[9]پوشش‌ها در منحنی فاز بد[10] است که تمام این موارد برای نمونه WPU/C4A-GO در این نمودارها قابل مشاهده است.



شکل ۱. نمودار تافل(a) نایکوست(b) مدول بد(c) و مدول فاز (d) نمونه‌های استیل معمولی بدون پوشش و پوشش داده شده با نمونه‌های تهیه شده در محلول آبی ۳/۵ درصد وزنی NaCl

۴- نتیجه‌گیری

هدف از این پژوهش، تهیه‌ی نانوکامپوزیت‌های پلی‌یورتانی بر پایه‌ی روغن کرچک پخش شده در آب و تقویت‌شده با نانوصفحات GO اصلاح شده با پارا ترشیوبوتیل‌کلیکس[۴]آرن (BC4A) به عنوان پوشش ضدخوردگی سازگار با محیط‌زیست بوده است. اصلاح

[3] Immersion
[4] Niquest
[5] Bode modulus
[6] Time constants
[7] Coating layers
[8] phase angles
[9] Capacitance
[1] Bode phase [0]

سطح نانوصفحات با استفاده از آزمون‌های FT-IR، XRD، TGA، SEM، XPS، HRTEM و آزمون ترشوندگی بررسی شد. با توجه به نتایج، اصلاح نانوصفحات GO نه تنها مشکل لختگی و انعقاد نانوکامپوزیت پخش شده در آب WPU/GO را برطرف می‌کند بلکه خواص مکانیکی فیلم‌های نانوکامپوزیتی WPU/C4A-GO را نیز نسبت به فیلم WPU/GO بهبود می‌بخشد. این بهبود خواص به پخش یکنواخت‌تر C4A-GO در ماتریس‌های پلی‌یورتان ارتباط داده می‌شود. وجود روغن کرچک در فرمولاسیون WPU به‌علت خاصیت آب‌گریزی آن، باعث پخش بهتر نانوذرات آب‌گریز C4A-GO در ماتریس پلیمر می شود همچنین فیلم سنتز شده با روغن کرچک خود خاصیت آب‌گریزی دارد. استفاده از روش اضافه کردن نانوذرات طی سنتز WPU، به‌جای اضافه کردن آن پس از سنتز کامل، باعث پخش بهتر و یکنواخت‌تر نانوذرات در ماتریس پلیمری می‌شود که خواص مقاومت در برابر خوردگی و همچنین پایداری دیسپرژن را افزایش می‌دهد. بعد از یک هفته غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl، پوشش WPU/CC4A-GO بر روی سطح فولاد معمولی به علت کاهش I_{corr} و افزایش E_{corr}، R_c و R_{ct} خواص ضدخوردگی بیشتری نسبت به نمونه WPU/GO نشان داد. علاوه‌براین، بررسی خواص ضدخوردگی نشان داد که نمونه WPU/C4A-GO به‌دلیل آب‌گریزی بالای آن که سبب بهبود خاصیت سدکنندگی در برابر نفوذ الکترولیت می‌گردد، دارای بهترین خواص ضد خوردگی است؛ در نتیجه، این نانوکامپوزیت پلی‌یورتانی پخش شده در آب را می‌توان به عنوان یک پوشش ضدخوردگی استیل معمولی با کارایی بازدارندگی بالا (۹۹/۹۷ درصد) درنظر گرفت.

مراجع

[1] Cowie, J. M. G.; Arrighi, V. Polymers: chemistry and physics of modern materials; CRC press.2007

[2] Jayakumar, R.; Nanjundan, S.; Prabaharan, M., Developments in Metal-Containing Polyurethanes, Co-polyurethanes and Polyurethane Ionomers, *Journal of Macromolecular Science Part C: Polymer Reviews*, ***45***, 231-261,2005.

[3] Mahato, B.; Voora, S.; Shemilt, L., Steel pipe corrosion under flowconditions—I. An isothermal correlation for a mass transfer model, *Corros. Sci.*, ***8***, 173-193,1968.

[4] Palimi, M.; Rostami, M.; Mahdavian, M.; Ramezanzadeh, B., A study on the corrosion inhibition properties of silane-modified Fe 2 O 3 nanoparticle on mild steel and its effect on the anticorrosion properties of the polyurethane coating, *Journal of Coatings Technology and Research*, ***12***, 277-292,2015.

[5] Ramezanzadeh, B.; Attar, M., Studying the corrosion resistance and hydrolytic degradation of an epoxy coating containing ZnO nanoparticles, *Mater. Chem. Phys.*, ***130***, 1208-1219,2011.

[6] [6] Mohammadi A. Barikani M. (2018). Aqueous dispersion of polyurethane nanocomposites based on calix [4] arenes modified graphene oxide nanosheets: Preparation, characterization, and anti-corrosion properties.