

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

Please cite this article using:

Ghodsieh M.R., Mohammadi A., Doctorsafae A.H., Waterborne Polyurethanes Enriched with Graphene-Based Nanostructures: Fabrication, Properties, and Exploring Their Anti-Corrosion Performance, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **37**, 101-125, 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^{*}، امیر حسین دکتر صفایی، محمدرضا قدسیه

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

دریافت: ۱۴۰۳/۲/۱۷، پذیرش: ۱۴۰۳/۱۰/۲۲

چکیده

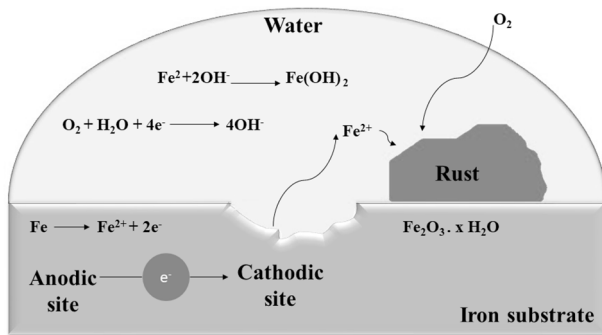
خوردگی فلزات به‌عنوان تهدیدی جهانی سبب ایجاد مشکلات اقتصادی و زیست‌محیطی شایان توجهی شده است. پژوهش‌های گسترده‌ای به‌منظور توسعه راه‌حل‌های کارآمد و مقرون‌به‌صرفه برای جلوگیری از خوردگی ضمن توجه به مقررات زیست‌محیطی انجام شده است. اخیراً از پلی‌یورتان‌های آب‌پایه که از پراکنش پلی‌یورتان‌ها با روش‌های 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

^{*} 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

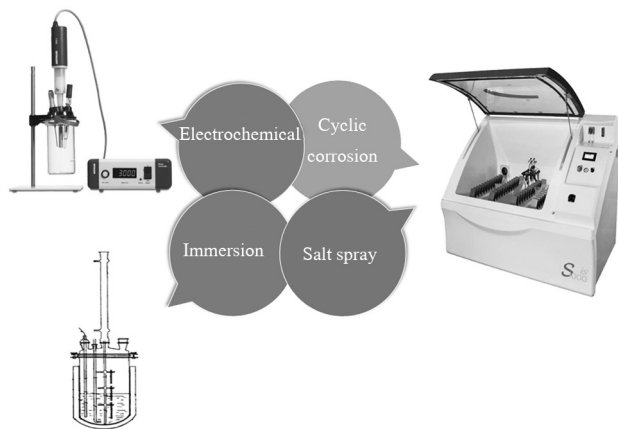
فهرست مطالب

۱- مقدمه	۱۰۳
۲- خوردگی و روش‌های بررسی آن	۱۰۴
۳- روش‌های کنترل خوردگی	۱۰۵
۴- پلی‌یورتان‌های آب‌پایه	۱۰۶
۵- پوشش‌های ضدخوردگی بر پایه پلی‌یورتان‌های آب‌پایه	۱۰۷
۶- پوشش‌های ضدخوردگی پلی‌یورتانی آب‌پایه دارای نانوذرات	۱۰۸
۷- نانوساختارهای گرافنی	۱۰۸
۱-۷ گرافن	۱۰۸
۲-۷ گرافن اکسید	۱۰۹
۳-۷ گرافن اکسید کاهش‌یافته	۱۱۰
۸- اصلاح نانوساختارهای گرافنی	۱۱۰
۹- پوشش‌های ضدخوردگی بر پایه پلی‌یورتان‌های آب‌پایه و نانوساختارهای گرافنی	۱۱۰
۱-۹ پوشش‌های ضدخوردگی بر پایه پلی‌یورتان‌های آب‌پایه و گرافن	۱۱۱
۲-۹ پوشش‌های ضدخوردگی بر پایه پلی‌یورتان‌های آب‌پایه و گرافن اکسید	۱۱۲
۳-۹ پوشش‌های ضدخوردگی بر پایه پلی‌یورتان‌های آب‌پایه	۱۱۳
۱-۱۰ پوشش‌های ضدخوردگی پلی‌یورتان آب‌پایه-نانوساختارهای گرافنی با مشخصه‌های ساختاری ویژه	۱۱۴
۱-۱۰ پوشش‌های خودترمیمی	۱۱۴
۲-۱۰ پوشش‌های تابش‌پز	۱۱۵
۱۱- پوشش‌های چندمنظوره	۱۱۶
۱۲- نتیجه‌گیری	۱۱۸
۱۳- مراجع	۱۱۹

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 کلرید سدیم) 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].

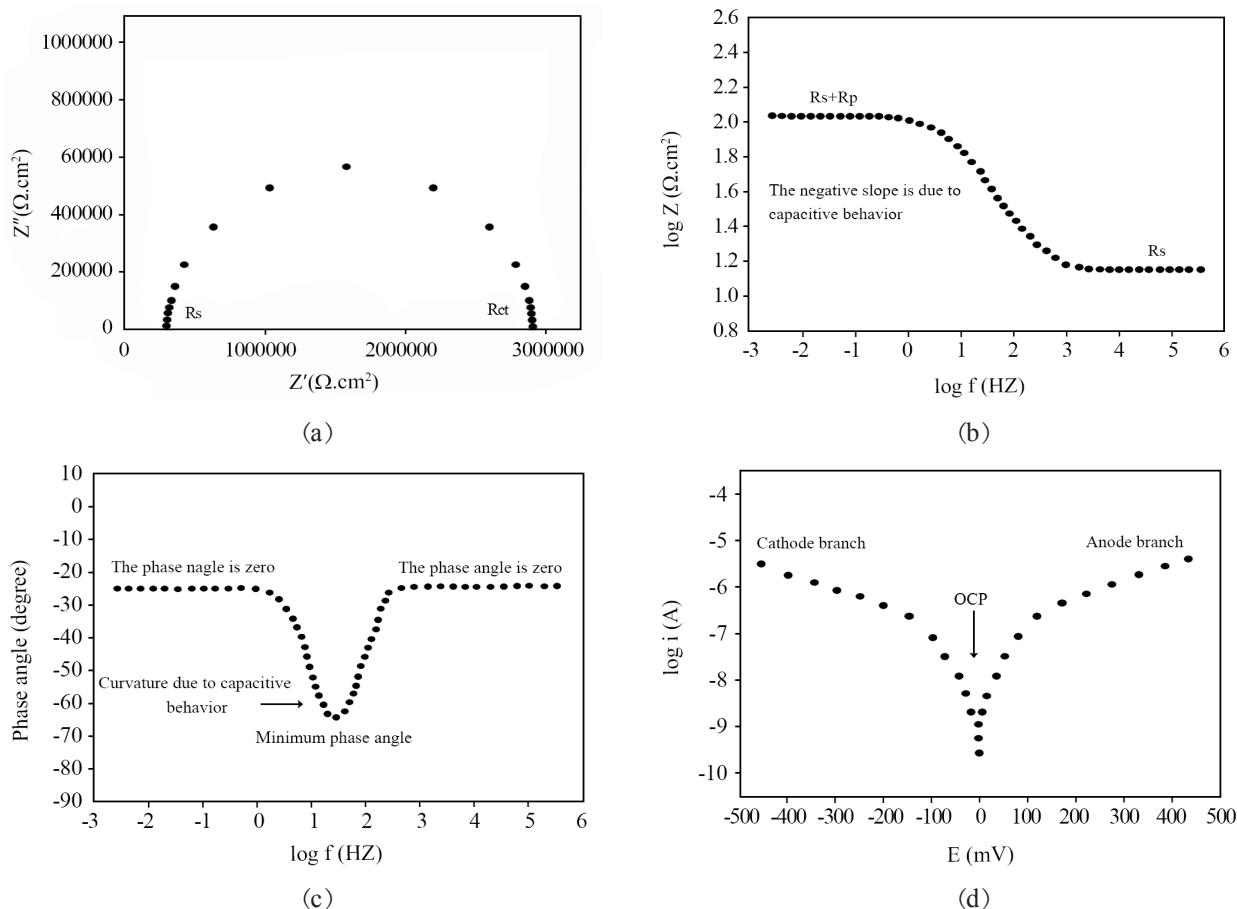
آزمون‌های الکتروشیمیایی به منظور تعیین خواص خوردگی فلزات و ارزیابی سازوکارها، سرعت و محیط‌های خورنده به کار می‌روند. این آزمون‌ها نیازمند تجهیزات ویژه‌ای شامل محلول الکترولیت، الکترود مرجع، الکترود کمکی و الکترود کار هستند. یکی از روش‌های رایج در این حوزه، طیف‌نمایی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) است. در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

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

۲- خوردگی و روش‌های بررسی خوردگی

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، شیار، بین‌دانه‌ای، بین‌فازی، توأم با تنش، سایشی و خوردگی میکروبی اشاره کرد [۱۲].

به‌دلیل محدودیت‌های زمانی و نبود امکان بررسی خاصیت ضد خوردگی 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.

قطبش الکتروود کار 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

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

شیمیایی، پایداری گرمایی زیاد و انرژی سطحی کم، کاربرد گسترده‌ای در پوشش‌های 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 به‌عنوان 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 منحصربه‌فرد 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 حفاظت 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 منحصربه‌فرد 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،

فلز، محیط و شرایط اقتصادی بستگی دارد. تغییر و کنترل محیط، با وجود سادگی، اغلب در اختیار طراح سامانه‌ها نیست. روش‌های دیگری مانند تغییر پتانسیل فلز و محافظت کاتدی، به 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]، ژاپوکسی [۲۸]، آکریلی، پوشش‌های پلیمری رسانا [۲۹] و پوشش‌های پلی‌یورتانی [۳۰] اشاره کرد.

پوشش‌های فلوئوروپلیمری، مانند پلی‌وینیلیدن فلوئورید (PVDF)، به دلیل داشتن خواص منحصربه‌فرد از جمله مقاومت

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 دسته یونی و غیریونی 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 به‌کار گرفته می‌شوند. در فرایند اختلاط پیش‌پلیمر، زنجیرافزاهای دی‌آمین 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 مقدار 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 آب‌کافت‌شده و دی‌آمین یا هیدرازین آزادشده 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 به‌دلیل 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 بیان‌شده برای WPU این پوشش‌ها افزون بر عملکرد ضد خوردگی می‌توانند خواصی نظیر ضدباکتریایی، ضدجرم‌گرفتگی، ابرآب‌گریزی، خودترمیمی و قابلیت پخت با پرتو فرابنفش را نیز داشته باشند (شکل ۴). پوشش‌های ضدباکتری، به‌دلیل قابلیت ترکیب عوامل ضد میکروب مانند ترکیبات آمونیوم چهارتایی و نانوذرات نقره به‌طور مستقیم در فرمول‌بندی خود، به‌عنوان گزینه امیدوارکننده‌ای در کارکرد بهتر

پوشش‌های فلئوئوروپلیمر مناسب هستند. اگر هزینه و مقاومت مکانیکی مهم باشد، پوشش‌های اپوکسی و نیز اگر انعطاف‌پذیری و مقاومت در برابر سایش و چسبندگی مدنظر باشد، پوشش‌های پلی‌یورتانی مناسب هستند. در این میان پوشش‌های پلی‌یورتانی، به‌دلیل 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 به‌دلیل اشتعال‌پذیری و سمی بودن، تهدیدی جدی برای محیط‌زیست و سلامت انسان به‌شمار می‌آیند. در سال‌های اخیر، پلی‌یورتان‌های حلال‌پایه به‌تدریج 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 به‌دلیل 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 داروسازی، 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 به‌هم متصل می‌کنند و سبب افزایش جرم مولکولی پلی‌یورتان‌ها می‌شوند. امولسیون‌کننده‌ها

دارد. بنابراین استفاده از نانوذرات می‌تواند به بهبود موارد نام‌برده کمک کند. در فرایند ضدخوردگی، نانوذرات به‌طور عمده با ایجاد سد محافظتی از رسیدن عوامل خوردنده مانند آب، اکسیژن و نمک‌ها 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 ضدخوردگی را فراهم می‌کند، بلکه خواص ضدباکتریایی نیز نشان می‌دهد [۴۰].

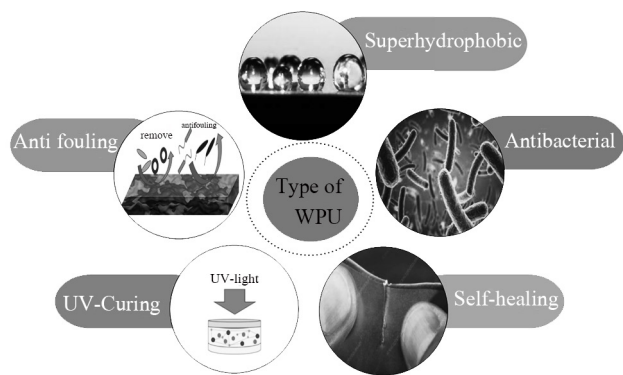
WPU به دلیل گرانروی کم، قابلیت پخش مطلوب نانوذرات را دارد. تاکنون از نانوذرات متعددی به‌منظور بهبود خواص ضدخوردگی WPU استفاده شده است. برخی از مهم‌ترین نانوذرات مصرفی در این زمینه در جدول ۱ خلاصه شده‌اند.

۲- 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 کاهش‌یافته (rGO) نشان داده‌اند که می‌توانند در پوشش‌های ضدخوردگی به‌طور شایان توجهی مؤثر باشند. این نانوساختارها مسیر پیچیده و طولانی را برای نفوذ عوامل خوردنده ایجاد می‌کند و به‌طور چشمگیری خواص سدگری پوشش‌ها را بهبود می‌بخشند. عامل دارکردن سطح این ترکیبات، سازگاری و برهم‌کنش آن‌ها را با ماتریس پلیمری تقویت می‌کند و به توزیع بهتر در ماتریس پلیمری منجر می‌شود [۵۰].

۲-۱ گرافن

هندسه منحصر به فرد و خواص فیزیکی مطلوب نظیر مساحت سطحی زیاد، مدول یانگ بسیار زیاد و هزینه کم مواد اولیه، موجب توجه ویژه به ترکیبات گرافنی شده است. یکی از روش‌های تولید گرافن، ورقه‌ورقه‌شدن فاز مایع است که در آن گرافیت در محیط مایع پراکنده شده و سپس با روش مرکزگریزی گرافن از گرافیت جداسازی می‌شود [۵۱].



شکل ۴- برخی از پرکاربردترین پوشش‌هایی پلی‌یورتان آب پایه در فرایند ضدخوردگی.

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

پوشش‌های ضدخوردگی مطرح شده‌اند. این عوامل می‌توانند به‌طور مؤثر از رشد و فرار گرفتن باکتری‌ها و تشکیل زیست‌فیلم و کاهش مقاومت خوردگی پوشش‌های پلیمری جلوگیری کنند. در پوشش‌های ضدجرم‌گرفتگی 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 ضدخوردگی بهبود می‌یابد. در ادامه، برخی از مهم‌ترین پژوهش‌های انجام‌شده در زمینه‌های نام‌برده بررسی می‌شود [۳۹].

۶- پوشش‌های ضدخوردگی پلی‌یورتانی آب پایه دارای نانوذرات

حفاظت خوردگی تحت تأثیر عوامل کلیدی متعددی از جمله خواص سدکنندگی، چسبندگی، پایداری شیمیایی و خواص مکانیکی قرار

جدول ۱- پرکاربردترین نانوذرات استفاده شده در پوشش های ضد خوردگی پلی یورتان آب پایه.

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

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

داشتن گروه های عاملی هیدروکسیل، اپوکسی و کربوکسیلیک اسید، افزون بر پراکنش و پایداری بهتر در حلال های مختلف، امکان اصلاح سطحی بهتری نسبت به گرافن دارد. نانوذرات گرافن اکسید به دلیل رسانندگی الکتریکی کمتر نسبت به گرافن و گرافن اکسید کاهش یافته در بلندمدت محافظت از خوردگی بهتری را به پوشش های پلیمری می بخشد [۵۷].

GO به طور عمده از اکسایش شیمیایی گرافیت سنتز می شود (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 حل شده در سولفوریک اسید غلیظ به اکسید گرافیت تبدیل کنند. روش Hummers برای تهیه گرافن اکسید نیز توسعه یافت، اما محدودیت هایی نظیر تولید گازهای سمی NO₂ و N₂O₄، بهره کم و باقی ماندن نیترات را داشت. برای رفع این مسائل، طی چند سال گذشته تلاش هایی در زمینه اصلاح روش

به دلیل برهم کنش های قوی و اندروالسی π - π بین صفحه های گرافنی و نبود برهم کنش مناسب این صفحه ها با ماتریس پلیمری، معمولاً پراکنندگی مناسبی از صفحه های گرافنی در ماتریس پلیمری حاصل نمی شود. این نبود سازگاری مانع از عملکرد مطلوب نانوذرات و بهبود مقاومت خوردگی می شود. برای رفع این مشکل، معمول ترین و مناسب ترین راهکار، اصلاح سطحی است [۵۵-۵۲]. بی اثر بودن شیمیایی و مقاومت گرافن در برابر عوامل محیطی به پایداری شیمیایی پوشش کامپوزیتی کمک می کند. استحکام و سختی مکانیکی زیاد آن می تواند پوشش ها را تقویت کند و خواصی مانند سختی، استحکام کششی و مقاومت در برابر سایش را بهبود بخشد. افزون بر این، گرافن می تواند انعطاف پذیری پوشش ها را افزایش دهد و از ایجاد ترک جلوگیری کرده و به حفظ یکپارچگی لایه محافظ کمک کند. عامل دار کردن گرافن با گروه های آب گریز می تواند آب گریزی پوشش را افزایش داده و در نتیجه جذب آب را کاهش دهد [۵۶].

۲-۷ گرافن اکسید

گرافن اکسید (GO)، مشتق گرافنی اکسیژن دار بوده که دارای گروه های عاملی هیدروکسیل و اپوکسی روی صفحه ها و گروه های عاملی کربوکسیلیک اسید در لبه صفحه هاست. گرافن اکسید، به دلیل

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 [۷۱،۷۰].

۸- اصلاح نانوساختارهای گرافنی

اصلاح سطحی مشتقات گرافنی نه تنها باعث کاهش برهم‌کنش‌های بین صفحه‌های گرافنی و کاهش کلوخگی آن‌ها می‌شود، بلکه با افزایش برهم‌کنش 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].

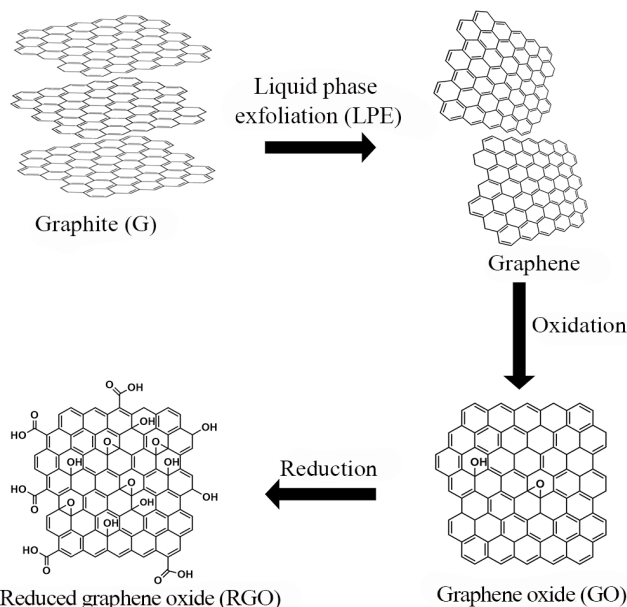
نانوذرات اصلاح‌شده گرافنی نقش مؤثرتری در حفاظت از خوردگی ایفا می‌کنند، در حالی که نانوذرات گرافنی اصلاح‌نشده ممکن است، در تماس بلندمدت با محیط‌های خورنده سبب افزایش سرعت اکسایش فلزات شوند. بنابراین، اصلاح سطحی این نانوذرات ضروری به‌نظر می‌رسد. اصلاح سطحی نانوذرات گرافنی نه تنها باعث کاهش برهم‌کنش‌های بین صفحه‌های گرافنی و کاهش کلوخگی شده، بلکه با افزایش برهم‌کنش 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 اصلاح‌کننده 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 به‌همراه تشریح نقش عوامل اصلاح‌کننده در جدول ۲ خلاصه شده است [۷۲].

۹- پوشش‌های ضدخوردگی بر پایه پلی‌یورتان‌های آب پایه و

نانوساختارهای گرافنی

پلی‌یورتان‌های آب پایه به‌دلیل مزایایی نظیر استفاده از طیف گسترده از مواد اولیه نظیر مواد طبیعی، گران‌روی کم، چسبندگی مناسب به سطوح، قابلیت افشانش و پوشش‌دهی آسان، سازگاری با محیط‌زیست، امکان تشکیل سریع فیلم و مقاومت مناسب در برابر سایش و خراش،



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

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 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 به‌جای پتاسیم پرمنگنات از K_2FeO_4 استفاده شد [۶۷،۶۸]. اخیراً، Marciano و همکاران [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.

۲-۳ گرافن اکسید کاهش‌یافته

از کاهش گرافن اکسید (GO) با عوامل کاهش مانند هیدرازین یا سدیم بور هیدرید، می‌توان گرافن اکسید کاهش‌یافته (rGO) را به‌دست 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

جدول ۲- اصلاح نانوساختارهای گرافنی.

Table 2. Modification of graphene nanostructures.

Graphene-Based Nanostructures	Surface modifying agent	Role of Surface modifying agent	References
Graphene	Titanate based coupling agent	Increasing the barrier effect	[54]
Graphene	AIPO ₄	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	dioctylpyrophosphate	Increase physical properties	[75]
rGO	PVP	Increasing the barrier effect	[78]
rGO	CTAB	Increasing the physical properties	[79]

زیست‌سازگاری WPUها و خواص برتر گرافن، می‌تواند موجب محافظت بیشتری از سطوح فلزی در کاربردهای مختلف، از جمله صنایع دریایی و زیرساختی شود.

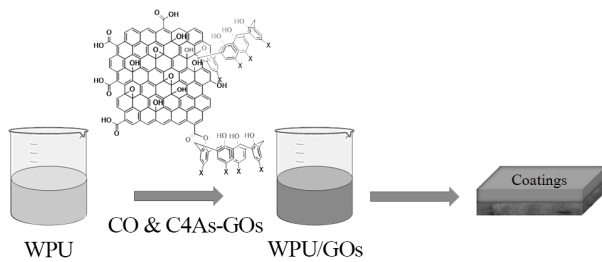
قراردادن گرافن درون ماتریس‌های پلیمری مختلف پلیمری به تشکیل نانوکامپوزیت‌هایی با خواص بازدارنده برجسته در برابر خوردگی منجر شده است. پراکندگی گرافن درون ماتریس پلیمری، مسیرهای انتشار پیچیده‌ای ایجاد می‌کند که نفوذ گونه‌های خوردنده را دشوار می‌سازد و بدین ترتیب از زیرلایه محافظت شایان توجهی به‌عمل می‌آورد. در پژوهشی سازوکارهای عملکرد ضدخوردگی این نوع نانوکامپوزیت‌ها بررسی شد. از عوامل کلیدی برای بهبود خواص ضدخوردگی و پراکندگی بهتر نانوذرات، توسعه برهم‌کنش‌های π - π بین گرافن و ماتریس پلیمری است [۸۲].

گرافن، با وجود خواص منحصر به فرد، به‌تنهایی در پوشش‌های ضدخوردگی آب‌پایه کمتر استفاده می‌شود، زیرا به‌دلیل 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 (به‌عنوان مثال، با گروه‌های مختلف عامل‌دار می‌شود) که مقاومت در برابر خوردگی و سازگاری آن با

در تهیه پوشش‌های ضدخوردگی به‌طور گسترده مورد توجه قرار گرفته‌اند. در خصوص ترکیب WPU با نانوساختارهای گرافنی برای ساخت پوشش‌های ضدخوردگی مؤثر با ویژگی‌های خاصی نظیر سدگری عالی، استحکام مکانیکی و مقاومت گرمایی و شیمیایی مطالعات فراوانی انجام شده است. همچنین قابلیت اصلاح این نانوساختارهای گرافنی می‌تواند سبب پخش یکنواخت نانوذرات، افزایش آب‌گریزی، بهبود خواص فیزیکی مکانیکی، بازدارندگی خوردگی یا ایجاد خواص جدید مانند ضدباکتریایی، ضدرسوب و خودتمیزشوندگی در پوشش نهایی ضدخوردگی شود. در ادامه، به‌طور مجزا مطالعات مرتبط با ساخت پوشش‌های ضدخوردگی بر پایه WPU و انواع نانوساختارهای گرافنی مانند گرافن، گرافن اکسید و گرافن اکسید کاهش‌یافته بررسی می‌شود [۸۰، ۸۱].

۹-۱ پوشش‌های ضدخوردگی بر پایه پلی یورتان‌های آب‌پایه و گرافن

گرافن، لایه منفرد از اتم‌های کربن است که در شبکه‌ای دوبعدی قرار گرفته و به‌دلیل 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 ضدخوردگی پوشش‌ها را به‌طور شایان توجهی بهبود بخشد، زیرا ماهیت



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.

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 اکسید گرافن (GO) با دو مشتق پارا-ترشیو-بوتیل کلکس [۴] آر (CGO) و سدیم پارا-سولفوناتوکلکس [۴] آر (SGO) را بررسی کردند. اصلاح سطحی گرافن اکسید باعث کاهش کلوخگی و بهبود خواص مکانیکی و ضد خوردگی نانوکامپوزیت‌های پلی‌یورتانی می‌شود. نتایج نشان داد، پوشش‌های WPU/CGO و WPU/SGO نسبت به نمونه WPU/GO خواص ضد خوردگی بیشتری دارند. نمونه WPU/CGO به دلیل آب‌گریزی زیاد، بهترین خواص ضد خوردگی 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 و مانع از خوردگی سطح فلز می‌شود.

در مطالعه‌ای پوشش‌هایی از تریمر آنیلین دوپه 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 WPU/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 ضد خوردگی کمک می‌کنند [۸۶].

ماتریس پلیمری را افزایش می‌دهد. یکی از روش‌های اصلاح گرافن استفاده از عوامل اتصال‌دهنده تیتانیومی است. افزودن مقادیر متفاوتی از نانوذرات گرافن عامل دار 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 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 سولفون دار کردن نانوذرات گرافن است. در پژوهشی اصلاح نانوذرات گرافن سولفون دار 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 سولفونات دار-آلومینیم فسفات در پوشش‌های WPU نیز بررسی شده است که حاکی از بهبود خواص ضد خوردگی 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 ضد خوردگی بر پایه پلی‌یورتان‌های آب پایه و 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 ضد خوردگی بر پایه پلی‌یورتان‌های آب پایه برتری دارند که امکان پراکندگی بهتر در پوشش‌ها را فراهم می‌کند. گروه‌های عاملی اکسیژن دار روی GO سازگاری شیمیایی آن را با ماتریس پلی‌یورتان افزایش می‌دهد که به پیوند سطحی قوی‌تر و یکپارچگی پوشش نهایی منجر می‌شود. افزون بر این، باز شدن صفحه‌های GO، واکنش پذیری 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]،

۳-۹ پوشش‌های ضد خوردگی بر پایه پلی‌یورتان‌های آب‌پایه و گرافن اکسید کاهش یافته

قراردادن گرافن اکسید کاهش یافته (rGO) در فرمول‌بندی WPU به‌عنوان راهکار نویدبخشی در بهبود عملکرد ضد خوردگی این پوشش‌ها مطرح شده است. rGO ساختاری دوبعدی دارد که به دلیل استحکام مکانیکی زیاد و خواص سدی برجسته شناخته می‌شود. هنگامی که rGO با WPU ترکیب می‌شود، نه تنها خواص مکانیکی پوشش را تقویت می‌کند، بلکه به‌طور چشمگیری مقاومت آن در برابر خوردگی را نیز افزایش می‌دهد. این افزایش به دلیل نسبت ابعادی زیاد rGO است که موجب ایجاد مسیرهای پر پیچ‌وخم می‌شود و از نفوذ عوامل خوردنده جلوگیری می‌کند. همچنین، rGO به دلیل پراکندگی مطلوب در WPU، کاهش تداخل در تشکیل پوشش (گروه‌های عاملی GO گاهی اوقات می‌توانند در پخت و تشکیل پوشش‌های پلی‌یورتان اختلال ایجاد کنند، اما rGO با داشتن گروه‌های عاملی کمتر، اثر مخرب کمتری بر ماتریس پلیمری دارد) و آب‌گریزی بیشتر نسبت به GO، که ناشی از وجود گروه‌های آب‌دوست کمتر است، عملکرد ضد خوردگی بهتری نشان می‌دهد [۸۹].

با وجود کاهش گروه‌های فعال سطحی rGO نسبت به GO قابلیت اصلاح سطحی rGO همچنان پابرجاست. در پژوهش‌های زیادی از rGO اصلاح‌شده با ترکیبات مختلف مانند افزودن سترونیوم برمید (CTAB) [۷۷]، پلی‌آنیلین [۹۰] و دی‌اکتیل‌پیروفسفات [۹۱] برای اصلاح سطح و پراکنش در WPU به‌عنوان پوشش‌های ضد خوردگی استفاده شده است. اصلاح نانوصفحه‌های rGO با افزودن سترونیوم برمید به دلیل پخش یکنواخت نانوذرات در ساختار پلیمری به تهیه نانوکامپوزیت گرافن-پلیمر آب‌پایه با یکنواختی و پایداری زیاد منجر می‌شود. نتایج نشان داد، استفاده از این نانوساختار در WPU باعث افزایش مقاومت در برابر آب، افزایش استحکام کششی و افزایش مقاومت خوردگی می‌شود [۷۳].

در مطالعه‌ای به‌منظور مقایسه اثر ضد خوردگی سه نوع نانوذره گرافن اکسید، گرافن کاهش‌یافته و گرافن عامل‌دارشده، این نانوذرات با استفاده از عوامل اتصال‌دهنده تیتانیومی اصلاح‌شده و در پلی‌یورتان‌های آب‌پایه تجاری ارزیابی شدند. نتایج نشان داد، گرافن اکسید و گرافن کاهش‌یافته به دلیل پراکندگی بهتر در ماتریس پلیمری، عملکرد بهتری در محافظت در برابر خوردگی نسبت به گرافن عامل‌دارشده دارند [۹۲].

در پژوهشی به‌منظور بهبود مقاومت در برابر خوردگی و رسانایی الکتریکی پوشش‌های پلی‌یورتان بر پایه روغن آفتابگردان با استفاده

همچنین خواص ضد خوردگی نانوذرات GO اصلاح‌شده با استفاده از پلیمر که از تری‌اتیلن تتراآمین پلی‌اتیلن گلیکول دی‌گلیسیدیل اتر تشکیل شده بود، بررسی شد. از این نانوذره اصلاح‌شده (TDPG) به‌منظور بهبود خواص ضد خوردگی در پوشش WPU استفاده شد. نتایج نشان داد، کامپوزیت WPU/TDPG مقاومت در برابر خوردگی زیادی دارد. استحکام چسبندگی WPU/TDPG نیز پس از آزمون غوطه‌وری کاهش کمی نشان داد که حاکی از دوام کامپوزیت است. این پژوهش قابلیت GO اصلاح‌شده را در بهبود عملکرد ضد خوردگی پوشش‌های WPU برجسته می‌کند و بینش‌های ارزشمندی در زمینه توسعه پوشش‌های محافظ پیشرفته ارائه می‌دهد [۸۷].

در مقاله‌ای رویکرد نوینی برای بهبود خواص ضد خوردگی پوشش‌های WPU با GO پلیمرشده معرفی شده است. هدف این پژوهش بهبود پراکندگی و سازگاری نانوکامپوزیت‌های پلیمری بر پایه گرافن در ماتریس WPU است. نانوذرات دودسیل‌بزن سولفونیک اسید-پلی‌آنیلین-گرافن اکسید فسفردار (DPPGO) با روش تک‌مرحله‌ای سنتز شدند. مطالعه نشان می‌دهد، سنتز موفق DPPGO که از روش‌های مختلفی مانند FTIR، TEM، طیف‌سنجی رامان، XRD، TGA و XPS تأیید شده است، به بهبود پراکندگی و سازگاری در ماتریس WPU در مقایسه با GO و پلی‌آنیلین-گرافن اکسید فسفریل‌دار (PPGO) منجر می‌شود.

عملکرد ضد خوردگی پوشش کامپوزیت DPPGO/WPU با آزمایش‌های الکتروشیمیایی ارزیابی شد. نتایج نشان داد، مقاومت در برابر خوردگی به‌طور شایان توجهی بهبود یافته است که این موضوع به پراکندگی و قرارگیری عالی DPPGO در ماتریس WPU نسبت داده می‌شود. این بهبود به دلیل قابلیت DPPGO در تشکیل فیلمی یکنواخت روی سطح فلز است که به‌عنوان مانع فیزیکی مؤثر در برابر نفوذ عوامل خوردنده مانند یون‌های کلرید، آب و اکسیژن عمل می‌کند [۸۸].

در پژوهش دیگری گرافن اکسید اصلاح‌شده (FGO) و کامپوزیت‌های پلی‌آنیلین (PANI) از پلیمر شدن کاهش‌دهنده در محل درون محلول فیتیک اسید (PA) سنتز شدند. کامپوزیت‌های حاصل FGO/PANIPA نام‌گذاری شدند. این مطالعه اثر هم‌افزایی ترکیب FGO با PANI و PA را در بهبود خواص ضد خوردگی پوشش‌ها برجسته می‌کند. به‌طور خاص، افزودن ۲/۵٪ از FGO به PANIPA نشان داد، می‌توان مقاومت خوردگی بلندمدت را هنگام آزمایش روی فولاد در محلول ۳/۵٪ سدیم کلرید با استفاده از طیف‌نمایی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) به‌دست آورد [۲۸].

پوشش‌های تابش‌پز با ایجاد اتصالات عرضی موجب افزایش پایداری پوشش نهایی می‌شوند [۹۴،۹۵].

۱-۱۰ پوشش‌های خودترمیم

برای افزایش پایداری پوشش‌های ضدخوردگی، پوشش‌های ضدخوردگی خودترمیم به‌عنوان جایگزین‌های امیدوارکننده ظاهر شده‌اند که قابلیت تعمیر خودکار عیوب جزئی و حفظ حفاظت در برابر خوردگی را در خود جای داده‌اند.

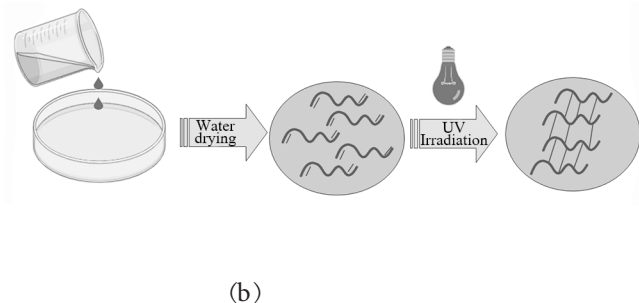
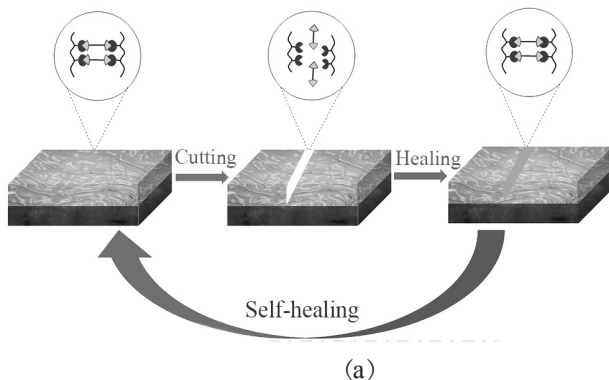
شکل ۷ (a) نمایی از یک سامانه خودترمیم را نشان می‌دهد. خواص خودترمیمی در پوشش‌های PU به‌شدت تحت تأثیر مشخصه‌های ساختاری ویژه و محرک‌های خارجی قرار می‌گیرد که به این مواد امکان می‌دهد، به‌طور خودکار آسیب را ترمیم کرده و عملکرد اولیه خود را بازیابی کنند. خواص ساختاری اصلی که به قابلیت‌های خودترمیمی پوشش‌های 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 اتصالات‌های 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

از گرافن اکسید-گرافن کاهش‌یافته، با هدف ارتقای خواص پوشش‌های پلی‌یورتان (PU) به‌کمک گرافن، ترکیب گرافن اکسید (GO) و گرافن اکسید کاهش‌یافته (rGO) استفاده شد. پلی‌یورتان بر پایه روغن آفتابگردان سنتز شد و GO/rGO به‌طور موفقیت‌آمیز به آن افزوده شد، که این موضوع با روش‌های طیف‌سنجی مختلف تأیید شد. وجود GO و rGO در ماتریس PU با میکروسکوپی 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 ارزیابی شده 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].

۱-۱۰ پوشش‌های ضدخوردگی پلی‌یورتان آب پایه-نانوساختارهای

گرافنی با مشخصه‌های ساختاری ویژه

پوشش‌های ضدخوردگی 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 ضدخوردگی می‌توان با ایجاد خواص ویژه در ماتریس پلیمری موجب افزایش دوام و پایداری پوشش نهایی شد. پوشش‌های خودترمیم با سازوکارهای مختلف ترمیم پوشش و



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

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

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 هیدروتالسیت میان‌لایه‌شده با فسفات (phosphate intercalated) (PIH), hydroxylapatite بر خواص ضد خوردگی و خودترمیمی پوشش‌های WPU بررسی شد. نتایج مقاومت در برابر خوردگی و قابلیت خودترمیمی عالی را نشان می‌دهد که به تشکیل لایه محافظ متراکم و انتشار عوامل ترمیمی از نانوهیبریدهای 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٪ 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

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 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].

پلی یورتان‌های آب‌پایه به دلیل خواص مناسبی مانند استحکام مکانیکی و قابلیت تشکیل فیلم‌های انعطاف‌پذیر و بادوام، به عنوان 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 نشان‌دهنده مقاومت بسیار خوبی 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 است. آب‌گریزی به دلیل اسکلت اصلی

۱۱- پوشش‌های چندمنظوره

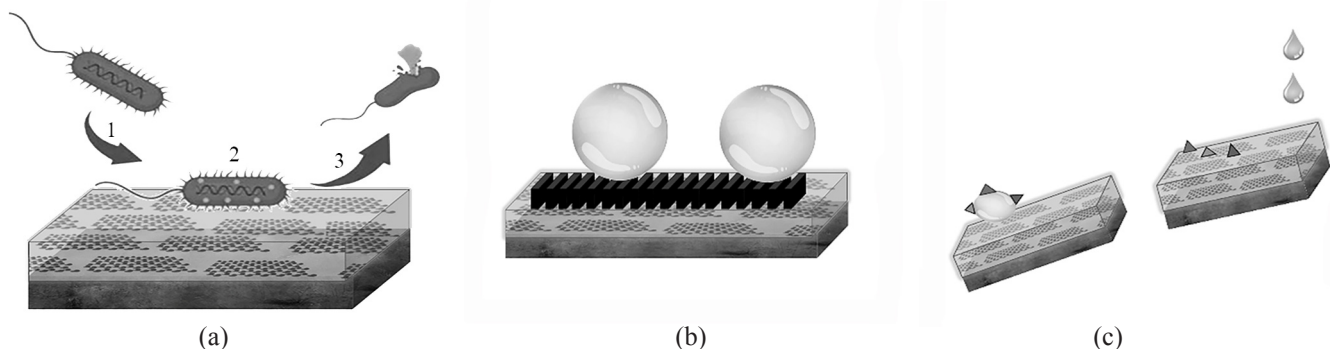
یکی از نکات مهم در حوزه پوشش‌های ضدخوردگی، شرایط محیطی استفاده از این پوشش‌هاست. باید توجه داشت، پوشش‌های ضدخوردگی نه تنها باید قابلیت حفظ ویژگی بازدارندگی خوردگی را داشته باشند، بلکه باید در محیط خاص مورد استفاده نیز از مقاومت لازم برای حفظ عملکرد و دوام‌پذیری مطلوب برخوردار باشند. در این خصوص مطالعات 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 به طور 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. به عنوان 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 الکتروسیسی که الیاف بسیار نازک را روی سطح ایجاد می‌کند، روش‌های حکاکی روی فلز برای ایجاد

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 استفاده از WPU تابش‌پز فراینش 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 به دلیل 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 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 به دلیل 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].



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

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

WPU نشان می دهد و رویکرد نویدبخشی را برای کاهش آثار محیطی و اقتصادی خوردگی فلزات ارائه می کند و نیز مزایای پوشش های آب پایه را حفظ می کند [۸۷].

در پژوهش دیگری بر توسعه پوشش های WPU تقویت شده با GO اصلاح شده با سیلسکویی اکسان اولیگومری چندوجهی (POSS-NH-NH₂) تمرکز دارد، روشی که به دلیل دوستدار محیط زیست بودن و قابلیت بهبود آب گریزی و پراکندگی GO انتخاب شده است. در این پژوهش GO با POSS-NH-NH₂ با فرایند پیوند شیمیایی یک مرحله ای ساده اصلاح شد که اضافه کردن POSS-NH-NH₂ به طور شایان توجهی آب گریزی و پراکندگی GO را در ماتریس WPU بهبود بخشید. پوشش های کامپوزیتی WPU دارای GO اصلاح شده (که به عنوان PNNG نامیده می شوند) روی فولاد اعمال و برای مقاومت در برابر خوردگی آزمایش شدند. آزمون های طیف نمایی امپدانس الکتروشیمیایی و قطبش پتانسیودینامیک نشان داد، پوشش های کامپوزیتی فقط با ۰/۱° وزنی PNNG مقاومت خوردگی برتری نسبت به پوشش های WPU خالص دارند. کارایی حفاظت برای پوشش های کامپوزیتی حتی پس از ۲۱ روز غوطه وری در محلول ۳/۵٪ وزنی NaCl به ۹۹/۷۹٪ رسید، در نتیجه این مطالعه پتانسیل GO اصلاح شده با POSS-NH-NH₂ را در بهبود خواص ضد خوردگی پوشش های WPU نشان می دهد [۱۰۲].

در کاربردهای دریایی و آبی، خواص ضد جرم گرفتگی برای جلوگیری از تجمع ارگانیک هایمانند جلبک ها، صدف ها و خزها ضروری است. به عنوان مثال در سکوی نفتی دریایی می توان از پوشش های ضد جرم گرفتگی بهره مند شد، زیرا عملکرد تجهیزات زیر آب را حفظ می کنند و نیاز به تعمیرات پرهزینه را کاهش می دهند. خواص ضد باکتری به ویژه در محیط هایی که بهداشت اهمیت زیادی دارد، مانند مراکز بهداشتی، کارخانه های فراوری مواد غذایی و سامانه های تصفیه آب، ضروری است. پوشش های دارای قابلیت ضد باکتری، از رشد و انتشار باکتری های مضر جلوگیری می کنند و به ایجاد محیطی ایمن تر و تمیزتر کمک می کنند. به عنوان مثال، در بیمارستان ها، پوشش های ضد خوردگی با خواص ضد باکتری می توانند روی تجهیزات پزشکی و سطوح اعمال شوند تا از زنگ زدگی و نیز از تکثیر باکتری ها جلوگیری کنند.

به طور خلاصه، پوشش های ضد خوردگی اغلب باید خواص اضافی مانند ابر آب گریزی، ضد جرم گرفتگی و ضد باکتری را برای برآوردن نیازهای خاص محیط های کاربردی خود داشته باشند. این پوشش های چند منظوره محافظت جامعی را فراهم می کنند و دوام، عملکرد و ایمنی مواد پوشش یافته را افزایش می دهند. ترکیبات

زبری میکرو و نانومتری در سطح و پوشش دهی لایه به لایه که برای کنترل دقیق خواص پوشش هستند. هر یک از این روش ها با توجه به نیازهای خاص کاربرد، نظیر سطح ابر آب گریز، دوام، شفافیت و مقیاس پذیری، انتخاب می شوند [۱۱۰].

Zhang و همکاران [۱۱۱] کاربردهای پلی دی متیل سیلوکسان-گرافن اکسید آب گریز را در بهبود قابلیت ضد خوردگی WPU مطالعه کردند. آن ها نشان دادند، NH₂-PDMS-GO، زمانی که در WPU قرار می گیرد، چندین خواص مهم از جمله ترشوندگی، مقاومت در برابر آب و مقاومت در برابر خوردگی را بهبود می بخشد. زاویه تماس آب با پوشش WPU/NH₂-PDMS-GO به طور شایان توجهی به ۱۱۷° افزایش یافته که در مقایسه با ۷۶/۲۵° برای WPU خالص، نشان دهنده بهبود چشمگیر در آب گریزی است. این تغییر همچنین مقدار جذب آب را از ۸/۳۴ وزنی در WPU خالص به ۴/۰۳٪ وزنی در WPU/NH₂-PDMS-GO کاهش داد. از نظر عملکرد ضد خوردگی، WPU/NH₂-PDMS-GO خواص عالی را نشان داد. نتایج طیف نمایی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) نیز مقاومت خوردگی بلندمدت WPU/NH₂-PDMS-GO را تأیید کرد و مدول امپدانس Z ۰/۱ Hz × ۱۰۷ Ω cm² رسید. این مطالعه اثربخشی استفاده از NH₂-PDMS-GO برای رفع محدودیت های رایج WPU، مانند نفوذ پذیری زیاد آب و مقاومت خوردگی ضعیف، با بهبود خواص آب گریزی و مانع سازی آن را برجسته می کند.

در مقاله دیگری کاربرد گرافن اکسید اصلاح شده با پلی اتر آمین به عنوان پرکننده برای بهبود آب گریزی، پایداری گرمایی، خواص مکانیکی و ضد خوردگی پلی یورتان آب پایه بررسی شد. نویسندگان استفاده از گرافن اکسید اصلاح شده با پلی اتر آمین (PAFG) به عنوان 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. یافته ها نشان دهنده بهبود شایان توجه در چند خاصیت کامپوزیت های 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 نشان دهنده بهبود شایان توجهی در آب گریزی پوشش است. همچنین استحکام کششی با اضافه کردن ۰/۰۵٪ وزنی PAFG به مقدار ۹۲/۱۳٪ بهبود یافت و طیف نمایی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) نشان داد، خواص سدی پوشش WPU با اضافه کردن PAFG به طور شایان توجهی بهبود یافته است. در مجموع، این مطالعه کارایی PAFG را به عنوان پرکننده کاربردی در تقویت ویژگی های حفاظتی و عملکردی

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

جیانگ و همکاران [۴۱] نانوکامپوزیت‌های 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 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 CuZnO روی سطح rGO و سطح ویژه زیادی هستند. افزین بر این، خواص ضدباکتریایی نانوکامپوزیت‌های CuZnO@R در برابر باکتری‌های *E. coli* و *S. aureus* 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 کرده و نشت پروتئین‌های داخل یاخته‌ای را افزایش می‌دهند. خواص ضدباکتریایی نانوکامپوزیت‌های 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 CuZnO@RGO تهیه شد که خواص ضدباکتریایی و مقاومت به خوردگی مناسبی نشان داد. در این پژوهش نانوکامپوزیت جدیدی با نام CuZnO@RGO تهیه شد که با داشتن خواص ضدباکتریایی قوی می‌تواند به‌عنوان ماده مؤثری در تهیه پوشش کامپوزیت پلی‌یورتان با خواص ضدباکتریایی 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

ضدجرم‌گرفتگی با سازوکارهای مختلفی کار می‌کنند، از جمله:

۱. فعالیت زیست‌کشی (biocidal activity): برخی از ترکیبات ضدجرم‌گرفتگی به‌طور مستقیم از رشد ریزاندمگان (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 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 پلاسما 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 کند. 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 کاهش یافته پلی‌آیلین-کاتیونی (P-rGO+) و اثر آن‌ها بر خواص ضدخوردگی، ضدایستا و ضدباکتریایی پوشش‌های WPU بررسی

پوشش‌ها و صنعتی شدن این محصولات وجود دارد. با وجود این، انتظار می‌رود، با تداوم پژوهش‌ها و نوآوری‌ها، پوشش‌های ضد خوردگی پلی یورتانی آب‌پایه دارای نانوساختارهای بر پایه گرافن 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. این پوشش‌ها از مواد و فناوری‌های پیشرفته‌ای استفاده می‌کنند 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 ضد خوردگی پلی یورتانی 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.

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 ضد خوردگی پلی یورتانی 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 منحصر به فرد 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 پلی یورتان می‌تواند خواص ضد خوردگی، 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. پلی یورتان‌ها 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 پلی یورتان و مشتقات گرافن به‌طور گسترده برای اهداف مرتبط با خوردگی شناخته شده است. جایگزینی حلال‌های آلی با آب در پوشش‌های پلی یورتان نه تنها هزینه‌های کلی بلکه آلودگی محیطی را نیز کاهش می‌دهد.

مطالعات نشان می‌دهند، پوشش‌های ضد خوردگی 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

علائم اختصاری

APU	Azide polyurethane	CTAB	Cetrimonium bromide
APTES	(3-Aminopropyl)triethoxysilane	CGR	Cationic graphene
APTMS	(3-Aminopropyl)trimethoxysilane	CED	Cathodic electrophoretic deposition
AC	Alternating Current	GR	Graphene
CGO	4-tert-Butylcalix[4]arene- graphene oxide	GO	Graphene Oxide
CB	Carbon black	rGO	Reduced Graphene Oxide

EIS	Electrochemical impedance spectroscopy	PPU	Propargyl polyurethane
FGO	Functionalized graphene oxide	PANI	Polyaniline
FG	Functionalized graphene	FPUA	Fluorinated acrylate polyurethane
LPE	Liquid-Phase Exfoliation	P-rGO+	Polyaniline/cationic reduced graphene oxide
CED	Cathodic electrophoretic deposition	SGO	Sodium para sulfonato calix[4]arene- graphene oxide
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidone	T2	Two branch dioctylpyrophosphate
PUT	Poly(urethane-tyrazole)	T3	Tree branch dioctylpyrophosphate
PTMEG	Polytetramethylene Ether Glycol	VOCs	Volatile organic compounds
PV-GO	<i>p</i> -Vinylbenzoic acid- graphene oxide	WPUA	Waterborne anionic poly(urethane-acrylate)
PVA	Poly(vinyl alcohol)	WPU	Waterborne polyurethane
P-GO	<i>p</i> -Phenylenediamine-graphene oxide	ZP	Zinc phosphate
PIH	Phosphate intercalated hydroxalcite		

۱۴- 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., Pournaghshband-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. S*, **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.
20. Instruments G., Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy, G. Instruments, *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 MoS₂ 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 Pourmoghshband-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 Ti3C2Tx 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/Na₂MoO₄/8-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@Fe₃O₄, *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-SiO₂ 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 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 α,ω -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.

