



فصلنامه علمی ((دفاع هوافضایی))

دوره ۱، شماره ۴، اسفند ۱۴۰۱

عنوان مقالات

مقاله پژوهشی

سنتز و مشخصه‌یابی پوشش‌های نانو کامپوزیت پلی‌یورتانی بر پایه گرافن و پلی‌ال‌گیاهی

جهت محافظت خوردگی

محمدعلی رنجبر^۱، علیرضا پورمؤید^۲

۱. استادیار هوافضا، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه پدافند هوایی خاتم‌الانبیاء (ص)، تهران، ایران.

۲. استادیار هوافضا، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه پدافند هوایی خاتم‌الانبیاء (ص)، تهران، ایران.

چکیده

حفظ آمادگی تجهیزات پدافند هوایی عامل به‌عنوان یکی از مهم‌ترین بازوهای نیروهای مسلح کشور، امری اجتناب‌ناپذیر است. تسلیحات پدافندی نیازمند آمادگی کامل به منظور اجرای آتش در کسری از ثانیه هستند. در کشور ایران، به‌دلیل استقرار این تجهیزات در مناطق با رطوبت بالا (مانند نواحی ساحلی خلیج فارس)، لزوم حفاظت خوردگی ضروری می‌باشد. به همین منظور، تولید پوشش محافظ پلی‌یورتان/گرافن بر روی فولاد ماریچینگ بررسی شد و در این راستا سه نوع پلی‌ال با پایه گیاهی (روغن کرچک) سنتز گردیدند. همچنین از اکسید گرافن، گرافن متخلخل و گرافن متخلخل آمینی به‌عنوان نانوفیلرهای پوشش استفاده شد. هدف از آمین‌دار کردن و ایجاد تخلخل در گرافن، افزایش سازگاری و سطح تماس آن با پلی‌یورتان بود. پس از سنتز نمونه‌ها، بر روی آن‌ها آزمون‌های حرارتی، چسبندگی، استحکام کششی و غوطه‌وری آب نمک انجام و از میکروسکوپ الکترونی روبشی برای مطالعه سطوح و پراکندگی ذرات بهره گرفته شد. در نهایت، مشخص شد نانو کامپوزیت سنتز شده از پلی‌ال نیمه‌سخت به همراه گرافن متخلخل آمینی خواص مطلوب‌تری نسبت به سایر نمونه‌ها دارد و می‌تواند از بدنه توپ‌های ضد هوایی در برابر محیط‌های خورنده با رطوبت بالا، محافظت مناسبی انجام دهد.

اطلاعات مقاله

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۱۱/۲۳

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۸/۱۲

کلمات کلیدی:

پدافند هوایی، پوشش ضد خوردگی، پلی‌یورتان، گرافن اکسید، گرافن متخلخل آمینی.



نویسنده مسئول:

محمدعلی رنجبر

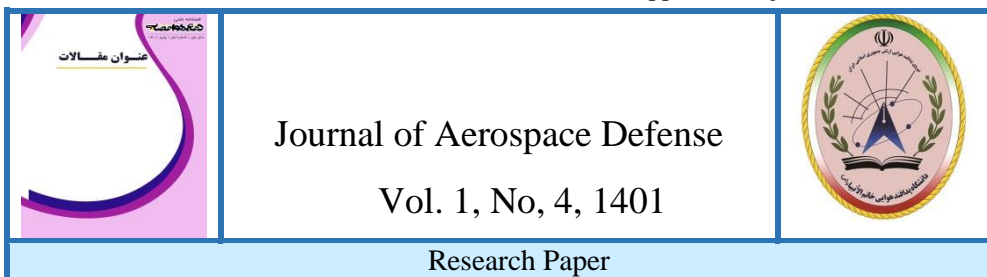
ایمیل:

M_A_Ranjbar@Hotmail.com

استناد به مقاله: محمدعلی رنجبر، علیرضا پورمؤید، سهند سراجیان، سنتز و مشخصه‌یابی پوشش‌های نانو

کامپوزیت پلی‌یورتانی بر پایه گرافن و پلی‌ال‌گیاهی جهت محافظت خوردگی، مجله علمی دفاع هوافضایی، دوره ۱،

شماره ۴، اسفند ۱۴۰۱.



Journal of Aerospace Defense

Vol. 1, No, 4, 1401

Research Paper

Synthesis and Characterization of Graphene and Plant Polyol -Based Polyurethane Nanocomposite Coatings to Protect Against Corrosion

Mohammad Ali Ranjbar¹, Ali Reza Pourmoayed²

1 Assistant Professor of Aerospace, Department of Mechanic Engineering, Khatam Ol Anbia (PBU) University, Tehran, Iran.

2. Assistant Professor of Aerospace, Department of Mechanic Engineering, Khatam Ol Anbia (PBU) University, Tehran, Iran.

Article Information

Accepted: 1401/11/23

Received: 1401/07/12

Keywords:

Air defense, Anti-corrosion coating, Polyurethane, Graphene oxide, Amino porous graphene.



Corresponding author:

Mohammad Ali Ranjbar

Email:

M_A_Ranjbar@Hotmail.com

Abstract

Maintaining the readiness of operating air defense equipment as one of the most important arms of the country's armed forces, it is inevitable. Defensive weapons require full readiness to fire in a fraction of a second. In Iran, due to the installation of this equipment in areas with high humidity (such as the coastal areas of the Persian Gulf), the need for corrosion protection is essential. For this purpose, the production of polyurethane / graphene protective coating on simulated steel from the body of conventional defense cannons (23 and 35 mm) was investigated. In this regard, three types of polyols with plant base (castor oil) were synthesized. Graphene oxide, porous graphene and amine porous graphene were also used as coating nano fillers. The purpose of amino acidification and porosity in graphene was to increase its compatibility and contact surface with polyurethane. The parameters that were studied as variables in the experiments are the type of polyol, the type and amount of nanoparticles applied to the system. After the samples were synthesized, thermal, adhesion, tensile strength and immersion tests of salt water were performed on them and scanning electron microscopy (FE-SEM) was used to study the surfaces and particle dispersion. Finally, it was found that the nanocomposite synthesized from semi-rigid polyol with porous amine porous graphene has better properties than other samples and can withstand the body of anti-aircraft cannons against corrosive environments with high humidity.

HOW TO CITE: Mohammad Ali Ranjbar, Ali Reza Pourmoayed, Sahand Serajian, Synthesis and Characterization of Graphene and Plant Polyol -Based Polyurethane Nanocomposite Coatings to Protet Against Corrosion of Anti-Aircraft Artillery, Journal of Aerospace Defense. Vol. 1, No, 4, 1401.

۱. مقدمه

در دکترین دفاعی جمهوری اسلامی ایران، پدافند هوایی به‌عنوان اصلی‌ترین نیروی دفاعی از آسمان کشور جایگاه ویژه‌ای دارد. به همین سبب، حفظ و نگهداری مطلوب امکانات لجستیکی به‌عنوان یکی از مهم‌ترین بازوهای این نیرو، امری اجتناب‌ناپذیر می‌باشد. تجهیزات پدافندی کشور، به‌خصوص توپ‌های ضد هوایی، اکثراً در موقعیت‌هایی مستقر می‌باشند که در معرض شدیدترین خوردگی‌های ناشی از جو زدگی هستند (مانند سواحل خلیج فارس) و در عین حال، به‌منظور اجرای آتش در کسری از ثانیه نیاز به آماده‌باش کامل دارند. بنابراین لزوم حفاظت خوردگی آن‌ها ضروری می‌باشد.

در سال‌های اخیر، پلیمرها جایگاه مهمی در حوزه‌های مختلف به خود اختصاص داده‌اند که در این میان پلی‌یورتان نقشی تأثیرگذار در پاسخ به نیازهای صنعت ایفا نموده است. این مواد با داشتن خواص ویژه، پیشرفت بسیار زیادی را در انواع صنایع به وجود آورده‌اند.

علاوه بر موارد مذکور یکی از بارزترین خواص پلی‌یورتان، مقاومت خوردگی بالای آن می‌باشد که ویژگی‌های متعددی از جمله مقاومت در برابر اشعه فرا بنفش، پایداری حرارتی در دامنه گسترده دمایی، مقاومت در برابر سایش و ضربه، عدم ترک خوردگی با افزایش عمر در پیدایش آن دخیل هستند [۲،۱].

با جمع‌بندی خواص ذکر شده، این نتیجه حاصل می‌گردد که ماده پلی‌یورتان گزینه‌ای مناسب برای پوشش‌دهی محافظتی انواع سازه‌های فلزی اعم از سازه‌های ساحلی، فراساحلی و غیره می‌باشد. با این حال، این پوشش در صورتی که به مدت طولانی در معرض عوامل زیست تخریب از جمله رطوبت و آب نمک قرار بگیرد، نقص‌هایی از خود نشان می‌دهد. به همین منظور کارشناسان از روش‌های مختلفی جهت ارتقای خواص آن بهره گرفته‌اند که نانو ذرات غیر آلی یکی از آن‌هاست [۳،۴]. اما با توجه به استفاده مکرر از این ذرات، تحقیقات در این زمینه به حالت اشباع رسیده و ارتقای خواص حفاظتی پوشش‌های پلی‌یورتان نانو ذره غیر آلی (به‌خصوص مقاومت جوی)، تا محدوده معینی ممکن گشته است. بنابراین، مطالعه بر روی نانو ذرات آلی جدید و ناشناخته می‌تواند منجر به دستیابی به خواص جدید شود [۵-۸]. نانو ذرات گرافن، ذرات جدیدی هستند که به دلیل ساختار کربنی منظم و ضخامت تک اتمی صفحات، خواص مناسبی از خود نشان می‌دهند (مخصوصاً در مقاومت کششی) که قبلاً در مقیاس نانو مشاهده نشده است [۹-۱۳].

در تحقیق پیش‌رو، بر روی تولید کامپوزیت پلی‌یورتان با پایه پلی‌ال استری گیاهی گرافن با روشی جدید، تمرکز شد که با ارتقای کارایی حفاظتی منجر به بهبود عملکرد پوشش گردید. دلیل انتخاب پلی‌ال استری، مزایای متعدد پلی‌یورتان حاصل از آن نسبت به مشابه حاصل از پلی‌ال اتری بود. مشاهده شده است که سگمنت یورتانی پلی‌یورتان بر پایه پلی استر، ساختار کریستالی بهتری نسبت به ساختار اکثراً بی‌نظم نمونه پلی اتری دارد که علت آن، نیروهای جاذبه بین مولکولی (واندروالس) قوی‌تر

بین زنجیره‌های پلی استری و همچنین مقاومت به حرارت، آتش و حلال بالاتر پلی‌یورتان پلی استری نسبت به مشابه پلی اتری می‌باشد [۱۴،۱۵].

یگانه و همکاران [۱۶] در پژوهشی دریافتند که با تغییر فرمولاسیون، الاستومرهای پلی‌یورتان بدست آمده از روغن کرچک (پروپیلن گلیکول) خواص فیزیکی و مکانیکی متنوعی را از خود نشان می‌دهند. در مقایسه با نمونه‌های نفتی، الاستومرهای پلی‌یورتان بر پایه روغن کرچک، مقاومت کششی، فشاری و ارتجاعی مشابه و مقاومت سایشی نسبتاً کمتری از خود نشان داده است.

جیگو و همکاران [۱۷]، دو سیلیکای فوم شده (یکی آب‌دوست و یکی آب‌گریز) را بطور مستقیم در پوشش‌های پلی‌یورتان بر پایه آکرلیک جامد متراکم، مخلوط کرده و نتایج حاصل را گزارش نمودند. با افزایش سیلیکا فوم شده، زبری سطح پوشش‌ها افزایش یافت. با این حال، سطح پوشش‌های پلی‌یورتان حاوی سیلیکا فوم شده آب‌گریز، زبری بیشتری نسبت به نمونه مشابه حاوی سیلیکای آب‌دوست داشت. نوراجه و همکاران [۱۸]، ذرات اکسید گرافن را در درصد‌های وزنی مختلف به روکش‌های پلی‌یورتان تجاری اضافه کرده و پوشش را نسبت به دو محیط آزمایشگاهی مختلف مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که افزودن گرافن باعث بهبود مقاومت پوشش در برابر تخریب از جمله خوردگی ناشی از اشعه ماوراء بنفش شد.

ژانگ و همکاران [۱۹]، نانوکامپوزیت سیلیکا- کربن سیاه- رزین اپوکسی را مورد بررسی قرار داده و خواص الکتریکی آن را تعیین کردند. ترک‌هایی در نانوکامپوزیت مشاهده گردید که منجر به هدایت الکتریکی پایین شد. در این نانوکامپوزیت‌ها، فضای اشغال شده توسط ذرات سیلیکا و کربن سیاه، باعث افزایش فاصله بین واکنش‌دهنده‌ها شده و طی واکنش نوکلئوفیلی بین پلیمر رزین اپوکسی و دی‌ایزوسیانات ایزوفورون، اتصالات عرضی کاهش می‌یافتند.

هیو و همکاران [۲۰]، نانو کامپوزیت‌های پلی‌استایرن حاوی صفحات گرافنی را به صورت پلیمریزاسیون امولسیون درجا، سنتز نموده و خواص آن‌ها را مورد بررسی قرار دادند.

طبق بررسی‌های صورت گرفته در عمده کارهای مرتبط با پژوهش حاضر، یا از نانو ذرات معدنی مانند سیلیکا استفاده شده است و یا پلی‌یورتان مورد استفاده، از نوع تجاری موجود در بازار بوده که پس از افزودن ذرات گرافنی (عمدتاً از نوع اکسید گرافن) رفتار آن‌ها مورد مطالعه قرار گرفته است. از طرفی، علی‌رغم توجه ویژه به گرافن، در زمینه پوشش پلی‌یورتان بر پایه پلی‌ال استری گیاهی و گرافن، اقدامات محدودی صورت گرفته است. اما نوآوری پروژه حاضر در سنتز پوشش نانوکامپوزیت جدیدی می‌باشد که حاصل ترکیب ذرات جدید گرافن متخلخل با پلی‌یورتان است. همچنین در سنتز پوشش نانوکامپوزیت از روش جدیدی استفاده شده است، بدین صورت که افزودن و پراکندگی ذرات در سیستم همزمان با پخت پلی‌یورتان صورت پذیرفته که این امر موجب تولید پوششی یکنواخت، فاقد فوم و با پراکندگی مناسب ذرات در ماتریس پوشش، گردیده است.

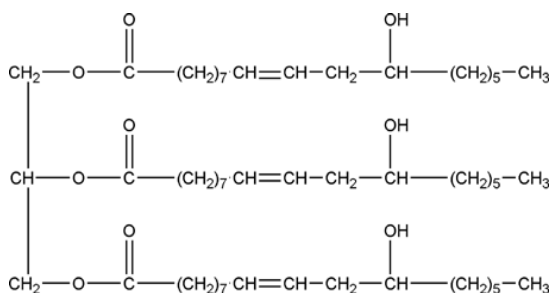
۲. روش تحقیق آزمایشگاهی

۲-۱- آماده سازی زیرلایه

از آنجایی که کاربرد اصلی مورد نظر، پوشش دهی مناسب سطوح فولادی بدنهٔ توپ‌های ضد هوایی بود، ورق فولادی ماریچینگ به عنوان سطح زیرلایه انتخاب شد که نسبت به نوع ضد زنگ در معرض عوامل محیطی، بیشتر خورده شده و امکان بررسی مناسب تر خوردگی را فراهم می نمود. بدین منظور ورق هایی به ابعاد $100 \times 100 \times 0.7$ میلی متر تهیه شدند. با توجه به سطح صیقلی ورق ها، برای افزایش سطح تماس و ممانعت از شره گی پوشش از روی سطح، سمباده زنی سطح در جهت های مختلف انجام شد. این عمل موجب یکنواختی و چسبندگی بیشتر به ورق گردید [۲۱].

۲-۲- سنتز پلی ال ها

به منظور مطالعات جامع بر روی پلی یورتان با ویژگی های متفاوت، سه نوع پلی ال استری پایه گیاهی (بدست آمده از اصلاح شیمیایی روغن کرچک) مورد استفاده قرار گرفتند. روغن کرچک، تری گلیسریدی است که به صورت طبیعی دارای گروه های فعال هیدروکسیلی بوده (شکل ۱) و سنتز آن تحت واکنش تشکیل الیگومر در حضور گلائیکول ها و آمین ها و سپس واکنش استریفیکاسیون با اسید های آلی دو عاملی (مانند آدیپیک اسید، انیدرید فتالیک) صورت می گیرد. در جدول ۱ خلاصه ای از مشخصات سه گرید سنتز شده پلی ال نمایش داده شده است [۲۲، ۲۳].



شکل ۱: ساختار روغن کرچک [۱۶]

جدول ۱: مشخصات پلی ال ها

گریدها	μ (CPS)	درصد (OH)	وزن اکی والان	میزان رطوبت (درصد)	تابع میانگین
۲۷۰	۱۱۰۰-۸۵۰	۶/۳	۲۷۰	<۰/۰۵	۲/۵
۱۹۰	۱۰۰۰-۷۵۰	۸/۹-۹	۱۹۰	<۰/۰۵	۲/۷
۱۴۰	۲۰۰۰-۱۵۰۰	۱۲/۱- ۱۲/۱	۱۴۰	<۰/۰۵	۳

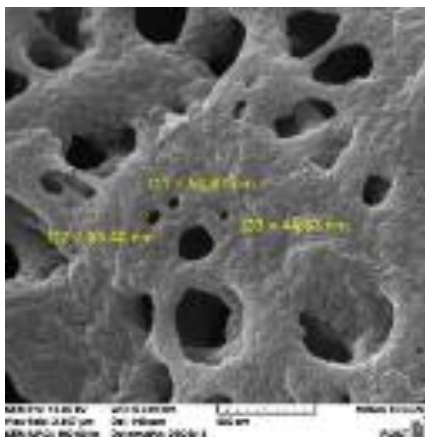
۳-۲- سنتز نانوگرافن

۳-۲-۱- تهیه گرافن اکسید

نانوگرافن اکسیدهای تهیه شده با استفاده از روش هامرز سنتز شدند [۲۴].

۳-۲-۲- تهیه گرافن متخلخل

سنتز توسط روش CVD داخل پایه کاتالیزوری و در یک کوره الکتریکی متشکل از یک لوله کوارتز انجام گردید. واکنش با استفاده از متان به‌عنوان منبع کربن و همچنین هیدروژن به‌عنوان گاز حامل در نسبت ۱ به ۴ انجام شد. گاز هیدروژن با اعمال به داخل لوله کوارتز و فعال‌سازی سطح کاتالیزورهای لوله، برای نشان دادن کربن‌های گاز متان زمینه را فراهم کرد و مواد سنتز شده خالص شدند. به‌منظور حذف نانوکاتالیست فلزی، هم‌زدن محصول در محلول اسید کلریدریک ۱۸٪ به مدت ۱۶ ساعت در دمای محیط انجام گردید. سپس نمونه چند بار با آب مقطر شسته شد تا مواد خنثی بدست بیایند. محصول نهایی تحت حرارت ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد خشک و در نهایت گرافن متخلخل استحصال شد [۲۵،۲۶] (شکل ۲).



شکل ۲: تصویر SEM نانوگرافن متخلخل

۳-۳-۲- تهیه گرافن متخلخل عامل‌دار آمینی

گرافن متخلخل پس از استحصال، در آب حل شده و به مدت سی دقیقه بر روی محلول آن، فرآیند پراکنش اولتراسونیک انجام گردید. سپس، محلول آمونیاک (۲۵ درصد وزنی در آب) اضافه و پس از انتقال مخلوط به یک اتوکلاو، در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت نگهداری شد. پس از آن، با محلول ۰/۱ مولار اسید کلریدریک شسته شد تا محلول آمونیاک باقی مانده حذف گردد. در انتها، محصول نهایی پس از شستشوی چندین باره، توسط سانتریفیوژ جمع‌آوری و در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک شبانه روز تحت خلاء خشک شد [۲۷،۲۸].

۲-۴- سنتز نانوکامپوزیت پلی یورتانی

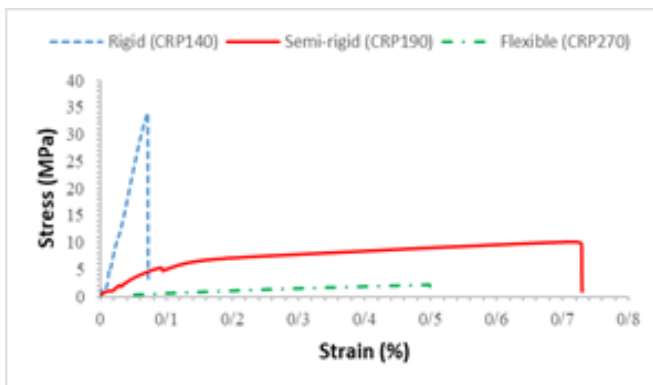
ابتدا ۱۰ گرم پلی‌ال با ۲ گرم جاذب رطوبت مخلوط و سپس نانو (به صورت محلول سوسپانسیون در استون) در درصدهای مختلف به سیستم اضافه گردید. بعد از هم زدن مخلوط و رسیدن به یکنواختی، برای خروج حلال از سیستم، بشر به مدت ۲۴ ساعت داخل آون خلا تحت فشار ۷ بار و دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد گذاشته شد. سپس سیستم تحت اولتراسونیک حمامی قرار گرفته و پس از آن سفت‌کننده MDI اضافه گردید تا سنتز کامپوزیت صورت پذیرد. در انتها، محصول نهایی بر روی ورق فولادی و قالب سیلیکونی اعمال شد. این رویه به صورت مجزا برای سایر پوشش‌ها نیز به کار گرفته شد.

۳- نتایج و تحلیل

برای بررسی استحکام کششی از آزمون تنش-کرنش، خواص حرارتی از دستگاه TGA، چسبندگی به زیرلایه از آزمون پلی‌یورتان Pull-Off، مشاهده ساختار میکروسکوپی از FE-SEM و در نهایت خوردگی از آزمون غوطه‌وری محلول آب نمک و میکروسکوپ نوری، بهره جسته شد.

۱-۳- آزمون تنش-کرنش

به منظور بررسی خواص مکانیکی، نمونه‌های پلی‌یورتان بر روی قالب‌های سیلیکونی دمبلی شکل ریخته شده و پس از خشک شدن و قالب‌گیری، با استفاده از دستگاه تست کشش آزمون‌های کششی انجام و نمودارهای تنش-کرنش بدست آمدند. قبل از شروع تست، ابعاد طولی، عرضی و ضخامت هر دمبل توسط یک کولیس اندازه‌گیری و وارد نرم افزار دستگاه می‌شد. از هر محصول سه نمونه مشابه دمبلی شکل تهیه و نتایج آزمایشات پس از سه بار تکرار و معدل‌گیری از نتایج ثبت گردیدند.



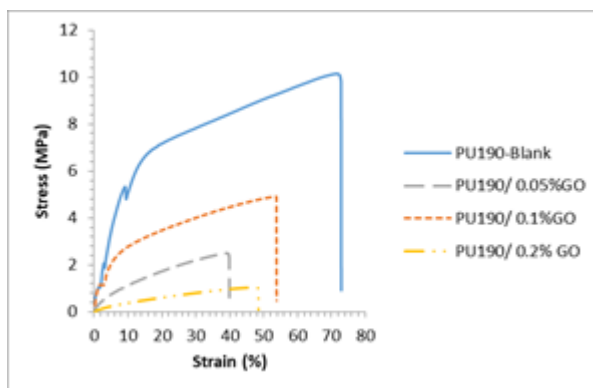
شکل ۳: نمودار تنش-کرنش پلی‌یورتان‌های شاهد

با تحلیل شکل ۳ و جدول ۲ مشاهده شد پلی‌یورتان سخت، کرنش کمتر اما استحکام پارگی بالاتری داشت. اما نمونه نیمه سخت با وجود استحکام کمتر، کرنش بیشتری از خود نشان داد و بنابراین، نمونه

۱۹۰ در بین سایر نمونه‌ها با داشتن مقاومت کششی مطلوب، به‌عنوان مناسب‌ترین پلی‌یورتان برای کاربرد پوشش‌دهی برگزیده شد.

جدول ۲: مشخصات مکانیکی پلی‌یورتان‌های شاهد

نمونه	مدول الاستیک (مگا پاسکال)	تنش در پارگی (مگا پاسکال)	کرنش در پارگی (درصد)
پلی‌یورتان ۲۷۰ (منعطف)	۰/۰۴	۲/۱۷	۴۹/۹۲
پلی‌یورتان ۱۹۰ (نیمه سخت)	۰/۵۴	۱۰/۱۴	۷۲/۹۳
پلی‌یورتان ۱۴۰ (سخت)	۸/۸۱	۳۴/۲۱	۷/۲۲

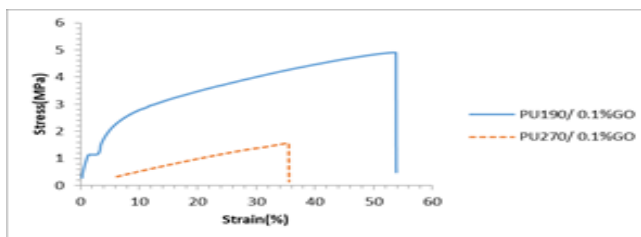


شکل ۴: مقایسه تنش-کرنش ۱۹۰ پلی‌یورتان شاهد با نانو کامپوزیت‌های حاوی درصد‌های مختلف GO

جدول ۳: مشخصات مکانیکی نانوکامپوزیت‌های نیمه سخت حاوی درصد‌های مختلف GO

نمونه	مدول الاستیک (مگا پاسکال)	تنش در پارگی (مگا پاسکال)	کرنش در پارگی (درصد)
پلی‌یورتان ۱۹۰	۵۴/۰	۱۴/۱۰	۹۳/۷۲
پلی‌یورتان ۱۹۰ با GO ۰/۰۵ درصد	۴۴/۰	۴۹/۲	۹۶/۳۹
پلی‌یورتان ۱۹۰ با GO ۰/۱ درصد	۹۳/۰	۹۰/۴	۸۷/۵۳
پلی‌یورتان ۱۹۰ با GO ۰/۲ درصد	۱۱/۰	۰۳/۱	۴۹/۴۸

در شکل ۴ شاهد افت خواص مکانیکی در اثر افزودن GO بودیم که علت، ناسازگاری نانو با بستر پلی‌یورتان و تمایل بالا به خوشه‌سازی بود که موجب پراکندگی نامناسب شده بود. در نتیجه، هنگام اعمال نیرو تمرکز تنش ایجاد و پارگی زودتری مشاهده گردید. با این حال در این بین نمونه ۰/۱ درصد رفتار مطلوبی از خود نشان داد. لازم به ذکر است بررسی نمونه با GO ۰/۵ درصد میسر نشد زیرا نمونه به هنگام سنتز، در داخل قالب دمبلی استاندارد به شدت حالت فومی گرفت و افزایش شدید ضخامت پیدا کرد که باعث مردودی نمونه و منتفی شدن انجام آزمایش گردید.

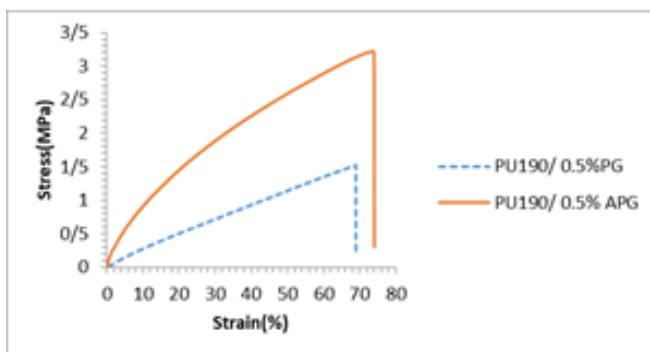


شکل ۵: مقایسه تنش-کرنش پلی‌یورتان ۲۷۰ با GO ۰/۱ درصد و پلی‌یورتان ۱۹۰ با GO ۰/۱ درصد

جدول ۴: مشخصات مکانیکی نانوکامپوزیت‌های با درصد یکسان GO و پلی‌ال متفاوت

نمونه	مدول الاستیک (مگا پاسکال)	تنش در پارگی (مگا پاسکال)	کرنش در پارگی (درصد)
پلی‌یورتان ۱۹۰ با GO ۰/۱ درصد	۹۳/۰	۹۰/۴	۸۷/۵۳
پلی‌یورتان ۲۷۰ با GO ۰/۱ درصد	۰۵/۰	۵۶/۱	۵۸/۳۵

در شکل ۵ مشاهده شد که نانوکامپوزیت ۰/۱ درصد، رفتار مکانیکی مطلوبی داشت. با توجه به رفتار مناسب مقاومت تخریب از دو پلی‌یورتان ۱۹۰ و پلی‌یورتان ۲۷۰ سعی شد تا امکان‌سنجی کشف درصد مطلوب در این نوع پلی‌یورتان نیز بررسی شود که این نتیجه حاصل شد که همانند نمونه‌های شاهد، نمونه نیمه‌سخت برتری نسبی در خواص مکانیکی از خود به نمایش گذاشت.

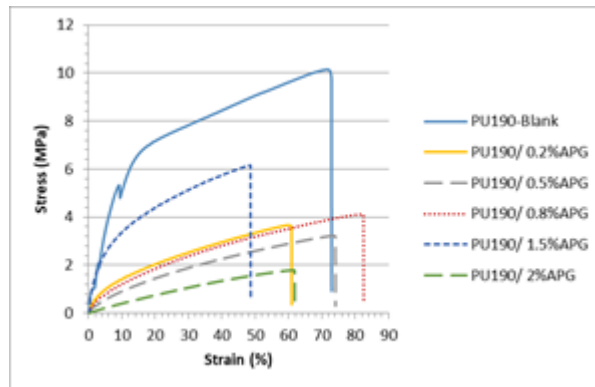


شکل ۶: بررسی تنش-کرنش دو پوشش با پلی‌ال مشابه ولی گرافن‌های متخلخل متفاوت

جدول ۵: مشخصات مکانیکی دو پوشش با پلی‌ال مشابه و گرافن‌های متخلخل متفاوت

نمونه	مدول الاستیک (مگا پاسکال)	تنش در پارگی (مگا پاسکال)	کرنش در پارگی (درصد)
پلی‌یورتان ۲۷۰ با PG ۰/۵ درصد	۰۴/۰	۵۲/۱	۹۶/۶۸
پلی‌یورتان ۱۹۰ با APG ۰/۵ درصد	۳۲/۰	۲۲/۳	۰۹/۷۴

به جهت مقایسه دو ذره متخلخل، از دو پوشش مشابه با درصدهای نانو یکسان یکی حاوی APG و دیگری PG آزمون تنش-کرنش گرفته شد (جدول ۵). همان‌گونه که در شکل ۶ مشاهده می‌شود APG در این آزمون نیز عملکرد بهتری داشت و برتری نسبی به PG داشت. با توجه به این که APG در آزمون چسبندگی نیز خواص بهتری از PG نشان داده بود، برتری APG به PG محرز گردید. لذا تصمیم بر این شد تا از ادامه انجام آزمایشات و سنتز پوشش‌ها با PG صرف نظر گردد.



شکل ۷: مقایسه تنش-کرنش پلی‌یورتان ۱۹۰ شاهد با نانوکامپوزیت‌های با درصدهای مختلف APG

جدول ۶: مشخصات مکانیکی پلی‌یورتان ۱۹۰ شاهد و نانوکامپوزیت‌ها با درصدهای مختلف APG

نمونه	مدول الاستیک (مگا پاسکال)	تنش در پارگی (مگا پاسکال)	کرنش در پارگی (درصد)
پلی‌یورتان ۱۹۰	۵۴/۰	۱۴/۱۰	۹۳/۷۲
لی‌یورتان ۱۹۰ با ۰/۲ APG درصد	۴۷/۰	۶۶/۳	۹۶/۶۰
لی‌یورتان ۱۹۰ با ۰/۵ APG درصد	۳۲/۰	۲۲/۳	۰۹/۷۴
لی‌یورتان ۱۹۰ با ۰/۸ APG درصد	۳۶/۰	۱۰/۴	۵۵/۸۲
لی‌یورتان ۱۹۰ با ۱/۵ APG درصد	۴۲	۱۵	۶۶/۴
لی‌یورتان ۱۹۰ با ۲ APG درصد	۰۵۹	۷۸	۹۲/۱

پس از محرز شدن برتری APG برای بدست آوردن درصد مطلوب آن چندین تست انجام شد که به شرح نمودار بالا می‌باشد. همان‌گونه که مشاهده می‌گردد، با افزودن نانو، مقاومت کششی کاهش یافته است اما در نمونه ۱/۵ درصد این پارامتر مقدار بهتری را نسبت به نمونه‌های دیگر دارا می‌باشد و با توجه به این که مقاومت کششی پارامتری تأثیرگذار در بحث پوشش‌دهی بوده و پایداری ابعادی را سبب می‌شود، این درصد به‌عنوان درصد بهینه انتخاب گردید.

۳-۲- آزمون پلی‌یورتان Pull-Off

آزمون چسبندگی به سطح بر روی شش نمونه پوشش داده شده بر روی ورق‌های فولادی طبق استاندارد ASTM D4541 صورت پذیرفت. در بین نمونه‌های پلی‌یورتان شاهد، بالاترین چسبندگی متعلق به پلی‌یورتان سخت و پس از آن پلی‌یورتان نیمه‌سخت و در نهایت نمونه منعطف بود. با توجه به درصد بسیار ناچیز نمونه مطلوب GO در پلی‌یورتان و عدم بدست آمدن نمونه‌ای یکنواخت، نیاز به این آزمون در مورد فوق تشخیص داده نشد. برای مقایسه تأثیر دو نانو PG و APG بر چسبندگی پوشش پلی‌یورتان بر زیرلایه فولادی، از دو نمونه با درصد‌های مشابه نانو یکی پر شده با PG و دیگری با APG، آزمون پلی‌یورتان pull-Off گرفته شد. با مقایسه نتایج زیر می‌توان نتیجه گرفت که در بحث چسبندگی به سطح فولادی، APG نسبت به PG بر پلی‌یورتان تأثیر بهتری داشته است و به همین سبب از انجام ادامه آزمایشات با PG صرف نظر شد. پس از سنتز پوشش‌ها با APG و مشخص شدن درصد نهایی که با مقایسه داده‌های آزمون تنش-کرنش بدست آمد، این نمونه نیز تحت آزمون قرار گرفت که نتایج به شرح جدول ۷ می‌باشند.

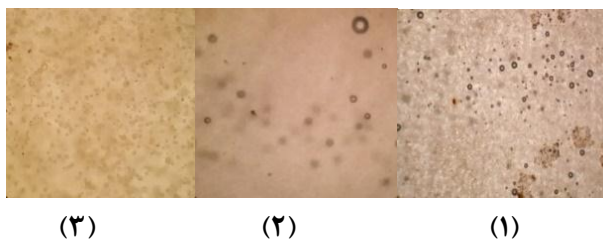
جدول ۷: نتایج آزمون چسبندگی به سطح (پلی‌یورتان Pull-Off)

گريدها	استحکام چسبندگی (مگا پاسکال)	دفعات تکرار
پلی‌یورتان ۲۷۰ (منعطف)	۱۲/۲	۳
پلی‌یورتان ۱۹۰ (نیمه سخت)	۴۳/۲	۳
پلی‌یورتان ۱۴۰ (سخت)	۷۹/۳	۳
پلی‌یورتان ۱۹۰ با PG ۰/۵ درصد	۵۴/۲	۳
پلی‌یورتان ۱۹۰ با APG ۰/۵ درصد	۷۱/۲	۳
پلی‌یورتان ۱۹۰ با APG ۱/۵ درصد	۰۶/۳	۳

۳-۳- آزمون غوطه‌وری آب نمک

توپ‌های پدافندی کاربرد گسترده‌ای در نواحی دریایی و فراساحلی (مانند جزایر خلیج فارس) و ساحلی (حاشیه دریاها) دارند که به دلیل شرایط خاص منطقه، پوشش مورد استفاده نیاز به مقاومت بالا در

برابر عوامل جوردگی و به خصوص رطوبت دارد. بدین منظور، آزمون شبیه‌سازی خوردگی ناشی از آب نمک (طبق استاندارد جهانی **ASTM B117-03**) بر روی نمونه‌ها انجام گردید. از نمونه‌های شاهد مقاومت خوردگی مناسبی مشاهده شد ولی میزان خوردگی، در قسمت برش زده شده پلی‌یورتان سخت، کمی بیشتر می‌باشد. اما در این بین می‌توان نمونه‌های منعطف و نیمه سخت را نسبت به نمونه سخت دارای مقاومت بهتر دانست که با توجه به تصاویر میکروسکوپ نوری، فوم شدگی آن‌ها کمتر بوده و سطح فلز زیرلایه، تخریب آنچنانی را شاهد نبود. به همین دلیل، این دو پوشش برتر شناخته شدند که از این بین، با توجه به آزمون قبلی چسبندگی به زیرلایه پوشش‌ها، نمونه نیمه سخت به‌عنوان پلی‌یورتان برتر انتخاب شد.



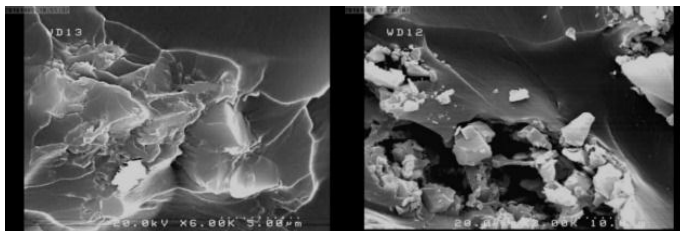
شکل ۸: مقایسه سطوح سه نمونه شاهد پس از سه هفته تخریب زیر میکروسکوپ نوری (۱) پلی‌یورتان سخت، (۲) پلی‌یورتان نیمه سخت، (۳) پلی‌یورتان منعطف

به منظور مطالعه دو گرافن متخلخل غیر عامل‌دار و عامل‌دار، تأثیر آن‌ها بر پوشش‌های پلی‌یورتان مورد مقایسه قرار گرفت. در بخش‌های قبلی دو نانوکامپوزیت ۱۹۰ با درصد مشابه یکی گرافن متخلخل غیرعامل‌دار و دیگری عامل‌دار، در آزمون مکانیکی و چسبندگی به سطح بررسی شدند و مشخص گردید که برتری متعلق به نانوی عامل‌دار می‌باشد. با توجه به برتری مطلق APG جهت اطمینان، آزمون خوردگی نیز گرفته شد. زیرلایه هر دو مانند نمونه شاهد به خوبی محافظت گردید ولی در نمونه PG زنگ‌زدگی و خوردگی از میان خطوط برش دیده شد که در نمونه APG این میزان به مراتب کمتر بود. بنابراین برتری APG نسبت به PG به جهت استفاده در نانوکامپوزیت‌های پلی‌یورتان محرز شده و در ادامه از سنتز بیشتر نانوکامپوزیت‌های PG صرف نظر شد.

۳-۴- میکروسکوپ FE-SEM

به منظور بررسی مورفولوژی سطح و پراکنش نانوذرات در نمونه‌های سنتز شده مذکور میکروسکوپ FE-SEM با سازوکار نشر میدانی مورد استفاده قرار گرفت. همانطوری که در تصاویر زیر آمده، پراکنش صفحات گرافنی به وضوح در بستر پلی‌یورتان دیده شد که با افزایش درصد نانو، تراکم بیشتری از این صفحات مشاهده گردید. هر دو نوع نانو ذرات APG و PG پراکنش نسبتاً مناسبی نشان دادند و اثری از خوشه‌سازی در تصاویر دیده نشد. با توجه به این‌که پراکنش نامناسب GO در میکروسکوپ نوری (و

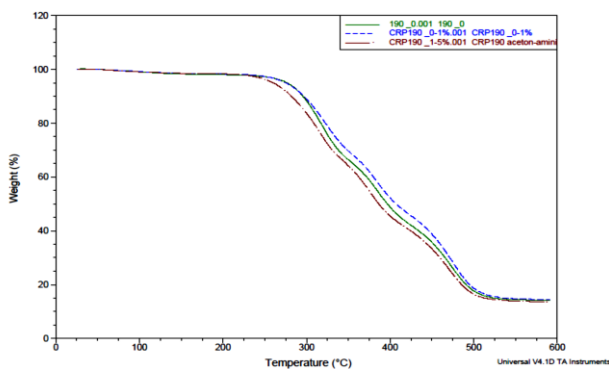
حتی به صورت بصری) محرز شده بود، نیازی به مطالعه کامپوزیت GO زیر میکروسکوپ دیده نشد. در ادامه تصویر FE-SEM پوشش بهینه APG قید شده است (شکل ۹).



شکل ۹: نانو کامپوزیت پلی‌یورتان ۱۹۰ با APG ۱/۵ درصد

۳-۵- آزمون TGA

برای بررسی مقاومت حرارتی نمونه‌های بهینه‌ی نهایی از دستگاه TGA استفاده شد. علاوه بر دو نمونه بهینه APG و GO، نمونه شاهد آن‌ها (پلی‌یورتان نیمه سخت) نیز مورد آزمایش قرار گرفت. در جدول ۸ به میزان درصد کاهش وزن هر نمونه بر اثر حرارت اشاره شده است.



شکل ۱۰: نتایج آزمون حرارتی TGA

جدول ۸: کاهش وزن ناشی از آزمون TGA

نمونه	کاهش وزن (درصد)
پلی‌یورتان شاهد	۸۵/۸۷
پلی‌یورتان ۱۹۰ با APG ۱/۵ درصد	۸۶/۴۱
پلی‌یورتان ۱۹۰ با GO ۰/۱ درصد	۸۵/۵۹

با توجه به نمودار آزمون آنالیز حرارتی سه نمونه منتخب، مشاهده می‌شود که نتایج قرابت بالایی به هم دارند و مقادیر بسیار نزدیک به هم می‌باشند. با این حال روند شروع تخریب حرارتی در نمونه حاوی GO در دمای بالاتر شروع شده است و در نهایت هم کاهش وزن کمتری نسبت به دو نمونه دیگر پیدا نموده است. البته با توجه به این که اختلاف مقادیر کمتر از یک درصد می‌باشد و کاهش وزن در نمونه حاوی APG بیشتر از نمونه شاهد می‌باشد. استدلال خاصی برای تخریب چند دهم درصد بیشتر نمونه APG نسبت به نمونه شاهد و GO قابل نتیجه‌گیری نیست، مگر این نکته که به دلیل گروه‌های آمینی موجود در **APG** (این گروه‌ها در اثر حرارت تخریب می‌شوند) و همچنین ساختار متخلخل و اسفنجی این ذرات، احتمال کاهش بیشتر وزن در اثر حرارت محتمل می‌باشد.

با مقایسه سه نمودار مشاهده می‌گردد که شیب کاهشی و نقاط عطف دو نمونه گرافن‌دار شبیه هم بوده و نشانگر این است که رفتار تخریب حرارتی دو نمونه شبیه هم می‌باشد. در عین حال، نمونه شاهد شیب کاهشی بیشتری داشته و نشانگر این است که روند کاهش وزن در اثر افزایش حرارت شدیدتر و در نتیجه آسیب‌پذیری حرارتی بیشتر می‌باشد که به دلیل عدم حضور ذرات آلی کربنی است.

۴- نتیجه‌گیری

هدف پژوهش جاری، سنتز پوشش محافظ سطوح فلزی توپ‌های ضد هوایی ۲۳ و ۳۵ میلی‌متری بود. برای تولید پلی‌یورتان سه نوع پلی‌ال استری و سه نوع نانو ذره استفاده شد. GO با روش هامرز تهیه شده و گرافن‌های متخلخل PG و APG با روش CVD سنتز گردیدند. پلی‌یورتان‌های حاصل از پلی‌ال-های ۲۷۰، ۱۹۰ و ۱۴۰ به ترتیب منطع، نیمه سخت و سخت بودند. با انجام آزمون کشش، بیشترین استحکام کششی و مدول الاستیک به ترتیب متعلق به پلی‌یورتان سخت، نیمه سخت و منعطف بود. آزمون پلی‌یورتان **Pull-Off** برای بررسی چسبندگی پوشش به زیرلایه فولادی گرفته شده و بیشترین نیروی لازم برای جداسازی پوشش از زیرلایه به ترتیب متعلق به پلی‌یورتان سخت، نیمه سخت و منعطف بود. با توجه به خواص برتر، ابتدا نمونه سخت به‌عنوان پوشش مناسب تشخیص داده شد، اما پس از سنتز نمونه‌های مختلف، مشاهده گردید که واکنش‌پذیری بالایی با هر سه نوع ذره دارد و امکان افزودن نانو به این گرید وجود ندارد. همچنین با مطالعه پوشش سخت، غیریکنواختی بیشتر در سطح مشاهده شد. بدین ترتیب استفاده از گرید سخت منتفی و استفاده از پلی‌ال بعدی یعنی ۱۹۰ مد نظر قرار گرفت. افزودن GO در تمامی گریدهای پلی‌یورتان منجر به فوم‌شدگی بالا شد که دلایل آن باقی ماندن بخشی از حلال در سیستم و همچنین برهم کنش بین گروه‌های عاملی ماتریس پلی‌یورتان و GO می‌باشد. علاوه بر GO، تأثیر خواص نانوذرات جدید PG و APG نیز بررسی شد. در ابتدا با بررسی نمونه‌های مشابه از دو نانو مشاهده شد که پوشش‌های حاوی APG خواص بهتری نسبت به PG نشان دادند. به‌عنوان مثال در دو نمونه پلی‌یورتان مشابه یکی پر شده با APG و دیگری PG، نمونه اول چسبندگی بهتری به زیر لایه نشان داد. همچنین در درصد‌های مشابه نمونه APG دار خواص مکانیکی

بهتری داشت که در نمودار تنش- کرنش به آن اشاره شد. در نهایت با افزایش پله‌ای درصد‌های نانو، پوشش APG ۱/۵ درصد ۱۹۰ پلی‌یورتان حاوی بهترین خواص شناخته شد. پس از مقایسه چند پارامتر اندازه‌گیری شده از دو نمونه بهینه حاوی GO و APG از جمله آزمون حرارتی TGA مشخص شد که هر سه پوشش تقریباً در یک رده می‌باشند و نمونه حاوی GO برتری نسبی دارد. در رابطه با مقاومت UV می‌توان گفت به طور کلی نانو ذرات کربنی از جمله گرافن مقاومت بالای UV دارند و در صورت اعمال، باعث بهبود مقاومت سیستم می‌گردند.

۵. منابع

- [1] H.S. Park, H.J. You, H.-J. Jo, I. I. W. Shim, H.-S. Hahm, S.K. Kim, "Preparation of modified polyesters containing triphosphorous and their applications to flame-retardant coatings," JCT Research, vol. 3, 2006, pp. 53-60.
- [2] V. Mičić, M. Jokić, M. Jotanović, I. Ristić, S. Cakić, T. Erecg, and J.B. Simendić, "The influence of bio-based chain extender on the polyurethane properties," Contemporary Materials, vol. 8, 2018, pp.157-163.
- [3] K. Roy, M. N. Alam, S. K. Mandal, and S. C. Debnath, "Silica-coated nanocalcium carbonate reinforced polychloroprene rubber nanocomposites: influence of silica coating on cure, mechanical and thermal properties," Journal of Nanostructure in Chemistry, vol. 6, 2016, pp. 15-24.
- [4] S. Saxena and U. Saxena, "Development of bimetal oxide doped multifunctional polymer nanocomposite for water treatment," International Nano Letters, vol. 6, 2016, pp. 223-234.
- [5] S. I. K. N. Nuraje, H. Misak, R. Asmatulu, "The Addition of Graphene to Polymer Coatings for Improved Weathering," 2013, p. 8.
- [6] S. M. Fatemi and M. Foroutan, "Recent developments concerning the dispersion of carbon nanotubes in surfactant/polymer systems by MD simulation," Journal of Nanostructure in Chemistry, vol. 6, 2016, pp. 29-40.
- [7] M. Faraji, "Recent analytical applications of magnetic nanoparticles," Nanochemistry Research, vol. 1, 2016, pp. 264-290.
- [8] R. Jahanmardi, B. Kangarlou, and A. R. Dibazar, "Effects of organically modified nanoclay on cellular morphology, tensile properties, and dimensional stability of flexible polyurethane foams," Journal of Nanostructure in Chemistry, vol. 3, 2013, p. 82.
- [9] Y. R. Lee, A. V. Raghu, H. M. Jeong, and B. K. Kim, "Properties of Waterborne Polyurethane/Functionalized Graphene Sheet Nanocomposites Prepared by an in situ Method," Macromolecular Chemistry and Physics, vol. 210, 2009, pp. 1247-1254.

- [10] H. Wang, H. Zhang, W. Zhao, W. Zhang, and G. Chen, "Preparation of polymer/oriented graphite nanosheet composite by electric field-inducement," *Composites Science and Technology*, vol. 68, 2008, pp. 238-243.
- [11] E. M. Elnaggar, K. I. Kabel, A. A. Farag, and A. G. Al-Gamal, "Comparative study on doping of polyaniline with graphene and multi-walled carbon nanotubes," *Journal of Nanostructure in Chemistry*, vol. 7, 2017, pp. 75-83.
- [12] A.K. Appel, R. Thomann, and R. Mülhaupt, "Polyurethane nanocomposites prepared from solvent-free stable dispersions of functionalized graphene nanosheets in polyols," *Polymer*, vol. 53, 2012, pp. 4931-4939.
- [13] M. S. A. Bhuyan, M. N. Uddin, M. M. Islam, F. A. Bipasha, and S. S. Hossain, "Synthesis of graphene," *International Nano Letters*, vol. 6, 2016, pp. 65-83.
- [14] M. Ionescu, *Chemistry and technology of polyols for polyurethanes* (Rapa Technology Limited Shawbury, UK, 2005).
- [15] M. Szycher, *Szycher's Handbook of Polyurethanes*, Ed. by B. Raton (CRC Press, FL, USA, 1999).
- [16] H. Yeganeh, M. R. Mehdizadeh, "Synthesis and properties of isocyanate curable millable polyurethane elastomers based on castor oil as a renewable resource polyol," *European Polymer Journal*, vol. 40, 2004, pp. 1233-1238.
- [17] L. W. S. Zhou, W. Shen, and G. Gu, "Study on the morphology and tribological properties of acrylic based polyurethane/fumed silica composite coatings," *Journal of Materials Science*, vol. 39, 2004, pp. 1593-1600.
- [18] S. I. K. Nurxat Nuraje, H. Misak, R. Asmatulu, "The Addition of Graphene to Polymer Coatings for Improved Weathering," *Hindawi*, vol. 2013, 2013, pp. 1-8.
- [19] W. Zhang, R. S. Blackburn, and A. Dehghani-Sanij, "Electrical conductivity of epoxy resin-carbon black-silica nanocomposites: Effect of silica concentration and analysis of polymer curing reaction by FTIR," *Scripta Materialia*, vol. 57, 2007, pp. 949-952.
- [20] H. Hu, X. Wang, J. Wang, L. Wan, F. Liu, H. Zheng, et al., "Preparation and properties of graphene nanosheets-polystyrene nanocomposites via in situ emulsion polymerization," *Chemical Physics Letters*, vol. 484, 2010, pp. 247-253.
- [21] D. Peckner and I.M. Bernstein. *Handbook of Stainless Steels*. McGraw Hill, 1977.
- [22] Y. Li, X. Luo, and S. Hu, "Polyols and Polyurethanes from Vegetable Oils and Their Derivatives," *Bio-based Polyols and Polyurethanes*, 2015, pp. 15-43.
- [23] U. Stirna, B. Lazdiņa, D. Vilsons, M. J. Lopez, M. del Carmen Vargas-Garcia, F. Suárez-Estrella, et al., "Structure and properties of the polyurethane and polyurethane foam synthesized from castor oil polyols," *Journal of Cellular Plastics*, vol. 48, 2012, pp. 476-488.
- [24] W. S. Hummers and R. E. Offeman, "Preparation of Graphitic Oxide," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 80, 1958, pp. 1339-1339.
- [25] M. M. R. Arasteh, A.M. Rashidi, L. Moradi, V. Samimi, S.T. Mostafavi, vol. 256, 2010, pp. 4447-4455.

- [26] S. Pourmand, M. Abdouss, and A. Rashidi, "Fabrication of nanoporous graphene by chemical vapor deposition (CVD) and its application in oil spill removal as a recyclable nanosorbent," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 22, 2015, pp. 8-18.
- [27] C. Zhang, R. Hao, H. Liao, and Y. Hou, "Synthesis of amino-functionalized graphene as metal-free catalyst and exploration of the roles of various nitrogen states in oxygen reduction reaction," *Nano Energy*, vol. 2, 2013, pp. 88-97.
- [28] M. Lü, J. Li, X. Yang, C. Zhang, J. Yang, H. Hu, et al., "Applications of graphene-based materials in environmental protection and detection," *Chinese Science Bulletin*, vol. 58, 2013, pp. 2698-2710.