

مروری بر نانومواد دوبعدی برای پوشش‌های پلیمری ضد خوردگی

ترجمه و تلخیص: سپیده گماری

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده فرایند، صندوق پستی ۱۴۹۷۵-۱۱۲

برای رفع نقص‌های پوشش‌ها و دستیابی به پوشش‌های ضد خوردگی سبک و گران‌کار، انواع نانومواد دوبعدی (۲D) به پوشش‌های پلیمری افزوده می‌شوند تا پوشش‌های ضد خوردگی کارایی بلندمدت تهیه شوند. در این مقاله، ایده‌های کلی طراحی پوشش‌های پلیمری کامپوزیتی مقاوم به خوردگی برای طیف گسترده‌ای از نانومواد دوبعدی ارائه شده و به‌طور نمونه توسعه گرافن، بور نیتريد (BN)، مولیبدن دی‌سولفید (MoS_2)، زیرکونیم فسفات ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$)، Mxene (ZrP) و نانورقه‌های هیبریدی دوتایی ($0\text{D}/2\text{D}$ ، $1\text{D}/2\text{D}$ ، $2\text{D}/2\text{D}$ و $3\text{D}/2\text{D}$) در پوشش‌های ضد خوردگی پلیمری مرور می‌شود. در نهایت براساس بحث انجام‌شده، چالش‌ها و چشم‌اندازهای این حوزه امیدبخش از منظر مهندسی شیمی ارائه می‌شود.

چکیده



سپیده گماری

واژگان کلیدی

پوشش کامپوزیتی پلیمری،
مواد دوبعدی،
نانوذرات،
ضد خوردگی،
گران‌کار

منبع:

Huang H., Sheng X., Tian Y., Zhang L., Chen Y., and Zhang X., Two-Dimensional Nanomaterials for Anticorrosive Polymeric Coatings: A Review, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **59**, 15424–15446, 2020.

مقدمه

خطوط لوله نفت و گاز فراساحلی، تأسیسات بندری، تأسیسات نیروگاه بادی فراساحلی و کشتی‌های بزرگ همگی از ساختارهای فولادی جدایی‌ناپذیرند. در این تجهیزات در حین کار، شوری و رطوبت زیاد محیط طبیعی اقیانوس و فراساحل به‌طور جدی خوردگی و شکست فولاد را شتاب می‌دهند و ایمنی تجهیزات مهندسی دریایی و سازه‌های فراساحلی را تهدید می‌کنند. در این صورت خسارات و تلفات اقتصادی مستقیم یا غیرمستقیم بارآمده قابل اندازه‌گیری نخواهد بود [۱].

خوردگی الکتروشیمیایی از عوامل طبیعی است که باعث زوال فلز می‌شود. در میان راهبردهای مختلف جلوگیری از خوردگی الکتروشیمیایی، استفاده از پوشش‌های پلیمری آلی روی سطوح فلزی راحت‌ترین، مستقیم‌ترین و مقرون به‌صرفه‌ترین راه است، زیرا نه تنها برای تأسیسات و زیرساخت‌های تازه‌ساخت، بلکه برای تجهیزات قدیمی و کشتی‌های موجود و در حال کار نیز مناسب است.

به‌طور کلی، به‌منظور تأمین نیازهای انبارش و کاربرد رنگ‌ها، پوشش‌های ضدخوردگی حلال پایه و آب پایه حاوی مقدار زیادی حلال هستند. بنابراین، بروز جمع‌شدگی‌ها، شکست‌ها و نقص‌های داخلی در پوشش‌ها در اثر تبخیر حلال طی فرایند تشکیل پوشش اجتناب‌ناپذیر است [۲]. این مشکلات ذاتی می‌تواند مقاومت پوشش‌ها در برابر محیط خورنده را به‌شدت تضعیف کند، در نتیجه عمر پوشش بسیار کاهش می‌یابد. بنابراین، نیاز مبرم به افزایش خواص ضدخوردگی پوشش‌های آلی وجود دارد. افزون بر این، با توجه به هزینه انرژی تجهیزات مهندسی دریایی در حین کار، ضخامت و وزن پوشش ضدخوردگی باید کنترل شود. تولید و توسعه نوع جدیدی از پوشش ضدخوردگی با وزن کم، مقادیر اندک افزودنی و کارایی زیاد، به اصلی‌ترین مسئله در تهیه تجهیزات مهندسی دریا تبدیل شده است.

با کشف گرافن در سال ۲۰۰۴ با نسبت قطر به ضخامت زیاد، خاصیت سدگری قوی در برابر آب و اکسیژن، نفوذناپذیری یونی و پایداری شیمیایی، استفاده از آن به تدریج افزایش پیدا کرده است [۳]. ترکیب مواد دوبعدی با اثر نانوسدگری (nano-barrier effect) در پوشش‌های آلی در ایجاد اثر پیچال (labyrinth effect) در درون پوشش برای گسترش مسیر نفوذ محیط خورنده بسیار سودمند است و موجب تولید پوشش‌های کامپوزیتی محافظ جدید می‌شود. این پوشش‌ها دارای بارگذاری کم اجزای غیرآلی بوده و از وزن سبک، خواص مکانیکی عالی و مقاومت بلندمدت به خوردگی و هوازدهی برخوردارند [۴]. نانومواد دوبعدی جدید که در حال

حاضر برای پوشش‌های پلیمری ضدخوردگی استفاده می‌شوند، شامل گرافن، گرافن اکسید (GO)، مولیبدن دی‌سولفید (MoS_2)، بور نیتريد (BN)، میکا، زیرکونیم فسفات (ZrP)، هیدروتالسیست لایه‌ای (LDH)، خانواده MXene ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$) و کربن نیتريد است. هرچند، پراکنش پایدار و غیرمخرب در مقیاس بزرگ از نانومواد لایه‌ای و سازگاری آن‌ها با رزین ماتریس، اغلب موانعی را در کاربرد این مواد در زمینه پوشش‌های کامپوزیتی ضدخوردگی ایجاد می‌کند. برای پرداختن به این موارد، درک روشنی از وضعیت فعلی پژوهش درباره پوشش‌های پلیمری ضدخوردگی کامپوزیتی با نانومواد دوبعدی به‌منظور دست‌یابی به راه‌حل‌های مشکلات و اقدامات متقابل، لازم است.

شایان ذکر است، در این مقاله به سنتز، پراکنش و عامل‌دارکردن مواد دوبعدی ماتریس پلیمری پرداخته نمی‌شود. این مقاله فقط بر آخرین تحولات مواد دوبعدی در پوشش‌های آلی (پلی‌یورتان و رزین اپوکسی) متمرکز است که معمولاً در صنعت استفاده می‌شوند.

ایده‌های کلی طراحی پوشش‌های پلیمری ضدخوردگی با نانومواد دوبعدی

پژوهشگران و مهندسان از روش‌های آزمون مؤثر استفاده کرده‌اند تا نشان دهند، ناهمگنی پوشش آلی دلیل اصلی شکست خوردگی آن است [۲]. پوشش‌های ضدخوردگی برپایه نانومواد دوبعدی، به تدریج به راه‌حل مهمی برای مشکل کم‌وزنی در پوشش‌های ضدخوردگی گران‌کار بلندمدت و سخت تبدیل شده‌اند.

بهبود عملکرد سدگری پوشش

پوشش ضدخوردگی اساساً نوعی پوشش کامپوزیتی بوده که از افزودنی‌های عاملی جامد مجزای مختلف که اغلب رنگ‌دانه نامیده می‌شوند و یک فاز پلیمری پیوسته با نام پیونده تشکیل شده است. در این سامانه، قسمت مهم رزین پلیمر به‌عنوان چسب است ($\leq 50\%$)، بنابراین عملکرد سدگری پوشش تا حد زیادی به اثر چسبندگی رزین پلیمر به رنگ‌دانه، پرکننده و زیرآیند بستگی دارد. از این رو، بهبود چگالی اتصالات عرضی پوشش، چسبندگی و پراکنش پرکننده و کاهش نقص‌های پوشش برای بهبود عملکرد ضدخوردگی سدگر مفید است. نقاط شروع استفاده از مواد دوبعدی برای بهبود عملکرد سدگری پوشش‌ها به شرح زیر است:

پراکندگی خوب پرکننده ضد خوردگی

اصلاح نانومواد دوبعدی با اصلاح سطح غیرکوالانسی یا کوالانسی برای کاهش ناسازگاری آن ها با سطح مشترک ماتریس رزین پلیمری ضروری است تا قابلیت پراکنش آن ها در پوشش بهبود یابد و از جمع شدگی منافذ و نقص های ذاتی پوشش جلوگیری شود [۵].

گردایش موازی نانومواد دوبعدی

تحقق خودگردایش نانومواد دوبعدی به موازات سطح زیرآیند در طول فرایند آماده سازی پوشش، می تواند پوشش محافظ متراکم با ساختار بیونیک (bionic) پوستانه ای ایجاد کند [۶]. Zhu و همکاران [۷]، نانورقه های گرافن اکسید کاهش یافته با دوپامین ($DRGO^+$) را به کمک پلیمرشدن دوپامین و تشکیل نمک تهیه کردند و به عنوان پرکننده برای پوشش های اپوکسی به کار بردند. به دلیل وجود گروه های NH_3^+ در $DRGO^+$ ، این نانورقه ها می توانند با یک میدان الکتریکی در پوشش کامپوزیتی به طور موازی خودگردایش کنند. بدین ترتیب، مقاومت به خوردگی پوشش کامپوزیتی به دلیل آرایش خودگردایشی موازی فشرده نانورقه های $DRGO^+$ در پوشش رزین اپوکسی به طور درخور توجهی بهبود می یابد. Li و همکاران [۸]، گرافن سولفونات (SG) را به پوشش های اپوکسی پایه آبی (WEP) افزودند. آن ها مشاهده کردند، وقتی مقدار پرکننده به ۱ wt% می رسد، گردایش موازی ورقه های SG به طور خودبه خود در اثر خودگردایش نانورقه های SG در سطح مشترک روغن-آب در امولسیون WEP و نیز دافعه الکتروستاتیکی گروه سولفونیک اسید اتفاق می افتد.

افزایش نیروی چسبندگی مرطوب پوشش

پیوندزنی گروه های عاملی مانند گروه های سیلوکسان، اپوکسی، آمینو، مرکاپتو و هیدروکسیل بر سطح نانومواد دوبعدی [۹]، نیروی چسبندگی مرطوب میان پوشش و زیرآیند را افزایش می دهد. این کار می تواند مقاومت انتقال جرم محیط خورنده را در سطح مشترک پوشش-فلز افزایش داده و احتمال لایه لایه شدن کاتد را کاهش دهد.

بهبود چگالی شبکه ای شدن پوشش

گروه های عاملی که می توانند با ماتریس پلیمری واکنش شیمیایی دهند، بر سطح نانومواد دوبعدی پیوند می خورند (مانند استفاده از مواد دوبعدی اصلاح شده با گروه های آمینی در رزین اپوکسی

[۱۰]). بدین ترتیب یک ساختار شبکه سه بعدی با چگالی اتصالات عرضی و ابعاد پیوندزنی عرضی بیشتر و وسیع تر درون پوشش ایجاد می شود تا ترک خوردگی تنشی در اثر نقص های حین کار را برطرف کند.

تقویت خواص آب گریزی پوشش

بهبود آب گریزی پوشش یا ابرآبگریز کردن آن می تواند با روش های زیر انجام شود:

الف- با استفاده از مشخصه های صلیبت و نسبت منظر مواد دوبعدی برای تشکیل میکرو-نانوساختار روی سطح پوشش به وسیله اصلاح کننده های با انرژی سطحی کم، می توان به اثر ضدخوردگی ابرآب گریزی دست یافت.

ب- پیوندزنی مولکول های آلی با انرژی سطحی کم به سطح ماده دوبعدی و سپس افزودن آن به رزین پلیمر، دفع آب داخلی پوشش را بهبود می بخشد، مانند گرافن اصلاح شده فلوئوردار شده [۱۱] و گرافن اصلاح شده با POSS [۱۲].

پ- از روش الگوی لیتوگرافی برای ایجاد ساختار برگ نیلوفر آبی بر سطح رزین اصلاح شده با نانوماده دوبعدی می توان استفاده کرد تا سطح ضدخوردگی ابرآب گریز ایجاد شود. به عنوان مثال، پوشاندن سطح با لایه ای از کاغذ سنباده SiC [۱۳] یا برگ نیلوفری [۱۴] پیش از پخت رزین اپوکسی.

ایجاد خواص خودترمیمی ذاتی در پوشش

استفاده از پلیمرهای خودترمیم با پیوندهای کوالانسی برگشت پذیر یا پلیمرهایی با عملکرد حافظه شکلی به عنوان یک پوشش ضدخوردگی آلی، یکی از راه حل های مؤثر در برابر ترک خوردگی پوشش در زمان از دست رفتن خواص سدگری آن است. در هر دو نوع خودترمیمی، پوشش خودترمیم هوشمند باید در پاسخ به محرک های خارجی ترمیم شود. استفاده از نانومواد دوبعدی می تواند به طور مؤثر محرک های خارجی را از راه اثرهای نور گرمایی، گرمای مغناطیسی (magnetocaloric effect) و الکترو گرمایی تقویت کند. Du و همکاران [۱۵]، کامپوزیت های پلی یورتان-گرافن اکسید عامل دار شده ای (FGO) را تهیه کردند که دارای پیوندهای دی سلنید ($-S-S-$) بودند. با توجه به اثرهای نور گرمایی و القای بلورینگی FGO و خواص تبادل پذیر پیوند دی سلنید، پوشش کامپوزیتی هنگام قرارگیری در معرض تابش زیرقرمز نزدیک (NIR)، هم عملکرد حافظه شکلی و هم خودترمیمی تکرارپذیر نشان می دهد.

خوردگی نخواهد داشت.

رهایش بازدارنده‌های خوردگی

به طور کلی، پوشش‌های خودترمیم دو معنی دارند. یکی خودترمیم عملکرد سدگری ذاتی پوشش است که با واکنش شیمیایی پیوند کووالانسی برگشت‌پذیر رزین حاصل می‌شود (همان‌طور که پیش‌تر توضیح داده شد). مورد دیگر به رهایش بازدارنده‌های خوردگی برای جلوگیری از واکنش خوردگی فلز خودترمیم اشاره دارد. در حالت دوم، ضدخوردگی خودترمیم بدین معنی است که هنگامی که پوشش ترک می‌خورد و فلز زیرین در معرض قرار می‌گیرد، بازدارنده خوردگی در پوشش به طور خودبه‌خود جذب سطحی فلز می‌شود، فلز را غیرفعال می‌کند و قابلیت خودخوردگی فلز را برای اجرای ضدخوردگی افزایش می‌دهد. از آنجا که پراکنش مستقیم بازدارنده‌های خوردگی در پوشش بر عملکرد آن اثر می‌گذارد، بنابراین اغلب آن‌ها نانوکپسولی یا میکروکپسولی می‌شوند که پاسخگوی محرک‌های خارجی هستند. ترکیب مواد دوبعدی و نانوکپسول‌ها راه‌حلی برای پراکنش بهتر نانوکپسول‌ها در ماتریس است. در عین حال، مواد دوبعدی نیز می‌توانند به عنوان یک نانوظرف برای بارگذاری بازدارنده‌های خوردگی، برای مثال گرافن اکسید پاسخگو به pH، استفاده شوند.

پایش و تشخیص خوردگی

تشخیص خوردگی در مراحل اولیه بسیار اساسی است و می‌تواند هزینه حفاظت در برابر خوردگی را کاهش دهد. متأسفانه، مشاهده ساده بصری نمی‌تواند آسیب خوردگی رخ داده در مناطق پنهان یا به شکل خوردگی‌های موضعی را تعیین کند. بنابراین لازم است، فناوری‌های حسگری مختلف برای آشکارسازی خوردگی توسعه یابند [۱۹].

از لحاظ نظری، می‌توان پوشش‌های حساس به خوردگی را با استفاده از ترکیب مستقیم نشانگرهای خوردگی با پوشش تهیه کرد. نشانگرهای تشخیص خوردگی شامل انواع شاخص‌های کاهشی برای تشخیص انتقال الکترون، شاخص‌های pH برای تشخیص تغییرات pH و شاخص‌های یونی برای شناسایی یون‌های فلزی هستند. ماده دوبعدی می‌تواند به عنوان حامل برای نشانگر تشخیص استفاده شود تا کارایی پیش‌بینی خوردگی را بهبود بخشد. Yang و همکاران [۲۰]، به‌طور شیمیایی گرافن اکسید را با ۱، ۱۰-فئاترولین-۵-آمین (phen) اصلاح کردند که می‌تواند با Fe^{2+} کمپلکس قرمز رنگ تشکیل دهد و در نتیجه یک سیگنال

تغییر حالت الکتروشیمیایی فلز پوشش‌یافته

در واکنش خوردگی الکتروشیمیایی، تغییر پتانسیل خوردگی فلز یا علامت‌گذاری محل خوردگی می‌تواند به ترتیب از واکنش خوردگی جلوگیری کرده یا سرعت آن را کاهش دهد و بدین ترتیب زمان نجات ارزشمندی را فراهم کند. یک پوشش آلی که از این پدیده برای دست‌یابی به محافظت در برابر خوردگی استفاده می‌کند، پوشش مقاوم به خوردگی با گروه‌های عاملی ویژه بوده که فراتر از خواص سدگری اصلی پوشش است.

ضدخوردگی رسانای دوپه‌شده

پوشش ضدخوردگی رسانای الکترونیکی به پوشش آلی حاوی پرکننده‌های رسانا اطلاق می‌شود. در حال حاضر، رسانندگی پرکننده بخش نسبتاً بحث‌برانگیزی است. منبع اختلاف این است که در سال ۲۰۱۳، Zhou و همکاران [۱۶] و Schriver و همکاران [۱۷]، به‌طور مستقل به ترتیب دریافتند، پوشش‌های گرافن تهیه شده با CVD روی زیرآیندهای Cu، هنگام غوطه‌وری در محیط نمکی برای مدت زمان طولانی، از حفاظت مطلق در برابر خوردگی به شتاب در خوردگی تغییر می‌کنند. سپس، فرضیه اثر پیش‌برندگی خوردگی گرافن ارائه شد. Huang و همکاران [۱۸]، این فرضیه را در سال ۲۰۱۷ به تفصیل شرح داده‌اند. وی اشاره کرد، این اثر گرافن مشابه خوردگی بین‌دانه‌ای کربن و آهن در فولاد کربن است. از آنجا که گرافن رساناتر از فلزات است، پس از ایجاد نقص حتی به اندازه یک ذره کوچک، پدیده کاتد بزرگ (گرافن) و آند کوچک (فلز) باعث شتاب‌دهی خوردگی فلز می‌شود.

او برای حل این مشکل سه راه‌حل پیشنهاد کرد: (۱) گرافن نمی‌تواند با زیرآیند تماس داشته باشد، (۲) گرافن رسانا نیست و (۳) یک شبکه رسانای مؤثر نمی‌تواند میان نانورقه‌های گرافن تشکیل شود.

Sun و همکاران مطالعه سامانندتری را درباره سازوکار پیش‌برندگی خوردگی گرافن و اقدامات بازدارندگی منطبق با آن، با استفاده از اصل غیرفعال‌سازی (passivation) برای تضعیف یا حتی از بین بردن رسانندگی گرافن و برطرف کردن اثر پیش‌برندگی خوردگی فلز انجام دادند، مانند استفاده از اصلاح با فلوئوردارکردن، عمل‌آوری با عامل جفت‌کننده سیلانی، پوشش‌دهی با سیلیکا و اصلاح با پلی‌آنیلین کم‌رسانا. به‌طور نظری، تا زمانی که گرافن اصلاح سطح شود و مقدار گرافن اضافه‌شده به کمتر از ۱٪ wt کاهش یابد، نه تنها شبکه رسانای مؤثری در ماتریس پوشش ایجاد نمی‌کند، بلکه اثر پیش‌برندگی

پاسخ خوردگی سریع منتشر کند.

استفاده از ضد خوردگی کاتدی نورتولیدی

حفاظت کاتدی نورتولیدی (photogenerated) به انتقال الکترون های نوربرانگیخته به فلز جفت شده گفته می شود که باعث غیرفعال شدن فلز می شود. در چنین پوششی، نیمه رساناهای نورحساس مانند TiO_2 به عنوان آند فداشونده عمل می کنند و از اتلاف زیاد ناشی از آندهای فلزی (مانند منیزیم، روی و آلومینیم) جلوگیری می کنند که در روش حفاظت آندی سنتی فداشونده استفاده می شود. استفاده از نانومواد دوبعدی با مساحت سطحی بزرگ و تحرک الکترونی زیاد، مانند گرافن و MXene، می تواند جداسازی الکترون ها و حفره های نورتولیدی را بهبود بخشد. که این بهبود برای حفاظت کاتدی نورتولیدی از فلزات مناسب است [۲۱].

ایجاد سامانه های پوششی حاوی هم افزای چند ترکیب در یکی

در کارهای عملی، وادادگی پوشش اغلب، نه تنها در اثر خوردگی، بلکه نتیجه جامع پیرسازی هماهنگ عوامل طبیعی چندگانه است. بنابراین، باید الزامات هم افزایی با عملکرد و دوام زیاد را برای پوشش های آلی کامپوزیتی رعایت کرد.

مقاومت سایشی و ضد خوردگی

به طور کلی، پوشش های ضد خوردگی گران کاروری زیرساخت های فولادی که در محیط های دریایی کار می کنند، پلیمرهای گرماسخت با چگالی اتصالات عرضی زیاد، مانند رزین های اپوکسی هستند. اگرچه پلیمرهای گرماسخت می توانند خواص سدگری و دفع آب را بهبود بخشند، اما ریزساختار به شدت شبکه ای شده به شکنندگی نامطلوب پوشش منجر می شود. شکنندگی پوشش باعث شکست آن در اثر اصطکاک و ایجاد ترک به دلیل تغییر شکل پلاستیک می شود، در نتیجه موجب کاهش خوردگی پوشش کلی می شود. با توجه به این موضوع، پوشش دارای ترکیبی از مقاومت سایشی و مقاومت به خوردگی، انتخابی اجتناب ناپذیر برای داشتن دوام زیاد است. نانومواد دوبعدی به دلیل خواص مکانیکی ایده آل، پایداری گرمایی خوب، نفوذ ناپذیری فوق العاده و سطح ویژه بزرگ می توانند به طور مؤثر ضریب اصطکاک (COF) و اتلاف سایشی پوشش را کاهش دهند [۲۲]. با این حال، اصلاح کووالانسی نانومواد دوبعدی باعث ایجاد نقص های زیادی در سطح آن می شود و عملکرد مقاومت در برابر سایش را تحت تأثیر قرار می دهد. بنابراین، استفاده از عوامل فعال سطحی غیرکووالانسی کارا برای پراکنش مواد دوبعدی در ماتریس

پلیمر و تشکیل پوشش مقاوم در برابر سایش کارا ضروری است [۲۳].

مقاومت به هوازگی و ضد خوردگی

در فضای باز، افزون بر فرسایش پوشش های آلی موجود بر اجزای فولادی تأسیسات مهندسی فراساحلی و کشتی ها با آب دریا، اغلب در معرض تابش فرابنفش قوی نیز قرار دارند. پیرشدگی و تخریب پوشش به خوردگی فلز منجر می شود. از پوشش های اپوکسی اغلب در پوشش های گران کار استفاده می شود که از نظر مقاومت به هوازگی بسیار ضعیف بوده و زردشدگی و پودرشدن آن ها بسیار آسان است. بنابراین، ترکیب مقاومت به هوازگی و مقاومت به خوردگی پوشش های آلی در کارهای بلندمدت بسیار ضروری است. از آنجا که نانومواد دوبعدی قابلیت اصلاح شیمیایی زیادی دارند، می توانند به صورت کووالانسی یا غیرکووالانسی اصلاح شوند تا ضد اکسند ها و افزودنی های ضد زردشدگی در سطح آن ها پیوند خورده و الزامات مقاومت به هوازگی و ضد خوردگی بلندمدت را برآورده کنند. رمضان زاده و همکاران، از پلی اترآمین [۲۴]، پلی آنیلین [۲۵] و نانوذرات سریم [۲۶]، برای اصلاح سطح گرافن و دستیابی به پوشش اپوکسی کامپوزیتی با مقاومت به هوازگی و خوردگی استفاده کردند.

ضد خزه و ضد خوردگی

در محیط های دریایی و خاکی، افزون بر خوردگی با آب دریا، چسبندگی میکروارگانیسم های شناور در آب دریا و رشد و تولیدمثل باکتری ها در خاک نیز به طور بازگشت ناپذیری به پوشش آلی آسیب می رساند. از این رو، تهیه پوشش ضد خوردگی از اهمیت عملی بسیار زیادی برخوردار است. به طور کلی، عامل ضد خزه که بر پلانکتون دریایی متصل به پوشش پلیمری اثرگذار است، برای رهایش آهسته و خودپرداخت (self-polishing)، درون پوشش ضد خزه دوپه می شود. با این حال، این کار باعث مشکلات ساختاری مانند ناپایداری شیمیایی و چگالی اتصالات عرضی کم می شود. ثابت شده است، نانومواد دوبعدی به عنوان یک جزء تقویت کننده عالی مواد کامپوزیتی، به دلیل نفوذناپذیری در برابر مواد خورنده مانند اکسیژن، آب و یون های کلرید، خواص سدگری عالی دارند. هم زمان، گروه های زیادی روی سطح نانوماده دوبعدی وجود دارند که می توانند با مواد ضد خزه اصلاح شیمیایی شوند. اخیراً تلاش شده است، نانوذرات Ag [۲۷]، مالئیک انیدرید [۲۸]، نانوذرات ZnO [۲۹] و PANI [۳۰] بر سطح گرافن اکسید

(GO) پیوندزنی شده تا نانوپرکننده‌های دوکاره ضدخوردگی و ضدخزه تهیه شود.

ضدخوردگی خودترمیم دوگانه

دو نوع خودترمیمی در پوشش‌ها وجود دارد که پیش‌تر توضیح داده شد. اگر این دو نوع سازوکار خودترمیمی بتوانند به‌طور هم‌زمان ترکیب شده و عمل کنند [۳۱]، خطرهای حین کار تا حد زیادی کاهش یافته و عمر کاربری پوشش افزایش می‌یابد. Zhang و همکاران [۱۴]، از ماده حافظه شکلی پلی‌کاپرولاکتون (PCL) برای لفاف‌پیچی بازدارنده خوردگی ۸-هیدروکسی کوینولین (8-HQ) استفاده کردند. هنگامی که پوشش ترک خورد و گرمای خارجی اعمال و PCL ذوب شد، 8-HQ آزاد می‌شود که به ترتیب فرایندهای نافع‌سازی فلز (به‌وسیله 8-HQ) و ترمیم ترک (به‌وسیله PCL) انجام می‌گیرد. خواص تبدیل نور به گرما و اصلاح شیمیایی نانومواد دوبعدی می‌تواند به‌طور مؤثری این دو فرایند خودترمیمی را تقویت کند. در عین حال، پوشش‌های خودترمیم می‌توانند خواص سدگری قوی تری داشته باشند.

ساخت پوشش‌های پلیمری ضدخوردگی با مواد دوبعدی

گرافن-GO

از زمان کشف گرافن توسط Geim و Novoselov در سال ۲۰۰۴، گرافن به دلیل نازکی بسیار با ضخامت تک‌اتمی، رسانندگی الکتریکی و خواص مکانیکی عالی، بی‌اثری شیمیایی زیاد و سدگری کامل در برابر گازها و یون‌ها مورد توجه جهانی قرار گرفته است. این خواص خارق‌العاده، گرافن را به یکی از امیدبخش‌ترین نانوپرکننده‌های مقاوم در برابر خوردگی تبدیل کرده است. با وجود این، به دلیل اثر نانومتري و ناسازگاری آن با پلیمرها، مشکل جدی انبوهش نانوذرات گرافن و GO در پوشش‌ها مانع بزرگی را برای دستیابی به مقاومت به خوردگی تقویت‌شده ایجاد کرده است. بنابراین، برای تحقق بخشیدن به اثر تقویت‌کنندگی آن در پوشش‌های ضدخوردگی، گرافن یا GO باید با روش کووالانسی یا غیرکووالانسی اصلاح شود.

روش‌های بسیار متفاوتی برای اصلاح گرافن وجود دارد که در دسته‌های زیر طبقه‌بندی می‌شوند:

۱- اصلاح غیرکووالانسی

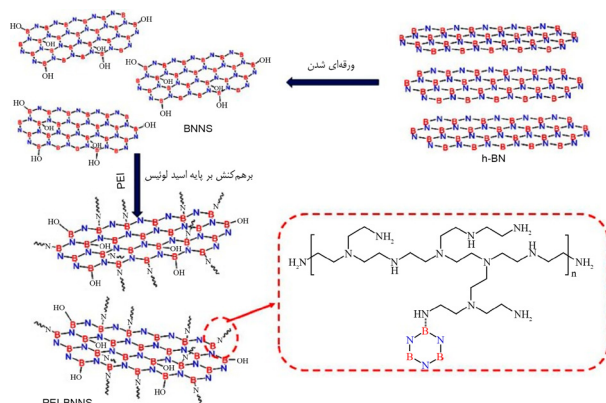
- نیروی آب‌گریزی،
- برهم‌کنش $\pi-\pi$
- جذب سطحی الکتروستاتیک و
- برهم‌کنش پیوند هیدروژنی.
- ۲- اصلاح کووالانسی
- اصلاح پیوند گروه عاملی آلی،
- اصلاح مولکولی پلیمر،
- اصلاح با نانوذرات غیرآلی و
- واکنش کاهش.

بورنیتريد

تاکنون مقالات و ثبت اختراعات زیادی در زمینه استفاده از گرافن به‌عنوان یک نانوپرکننده ضدخوردگی ارائه شده است. با وجود این، رسانندگی الکتریکی زیاد گرافن ممکن است، باعث خوردگی گالوانی بین گرافن و زیرآیند فلزی زیرین پس از غوطه‌وری بلندمدت در محیط خورنده شود که تخریب فلزات را شتاب دهد. نانورقه‌های شش‌گوشه‌ای بورنیتريد (h-BN) که به‌عنوان گرافن سفید نیز شناخته می‌شوند، دارای ویژگی‌هایی مشابه گرافن مانند نفوذپذیری، خواص مکانیکی و رسانندگی گرمایی زیاد است [۳۲]. تفاوت مهم میان BN و گرافن این است که به دلیل الکترون‌کشانی (electronegativity) زیاد نیتروژن، BN عایق الکتریکی با یک نوار گاف بزرگ است. بنابراین، احتمال کمی برای خوردگی گالوانیک بین BN و زیرآیند فلزی زیرین وجود دارد. افزون بر این، BN دارای خروجی تولید بزرگی است و می‌تواند به‌عنوان جایگزینی برای گرافن به‌عنوان پرکننده ضدخوردگی استفاده شود [۳۳]. با این حال برخلاف GO، عدم وجود گروه‌های عاملی در سطح نانورقه‌های BN باعث پراکنش بسیار چالش‌برانگیز آن‌ها در آب و ماتریس‌های پلیمری می‌شود.

همانند گرافن، اصلاح عاملی نانورقه‌های BN را می‌توان به اصلاح کووالانسی و غیرکووالانسی تقسیم کرد. با این حال، برخلاف گرافن یا GO که به تک‌لایه ورقه‌ای می‌شوند، نانورقه‌های BN دارای ساختار چندلایه هستند [۳۴]. از این رو، ورقه‌ای شدن به حالت کم‌تر لایه‌ای نانورقه‌های BN لازم است تا نسبت قطر به ضخامت مؤثر آن‌ها افزایش یابد. به‌طور کلی، اصلاح غیرکووالانسی مربوط به فرایند ورقه‌ای شدن نانورقه‌های BN و اصلاح کووالانسی مربوط به فرایند اصلاح سطح بعدی است.

براساس تعداد زیاد ابرهای الکترونی مزدوج روی سطح نانورقه‌های BN، پژوهشگران معمولاً از ترکیبات دارای حلقه‌های

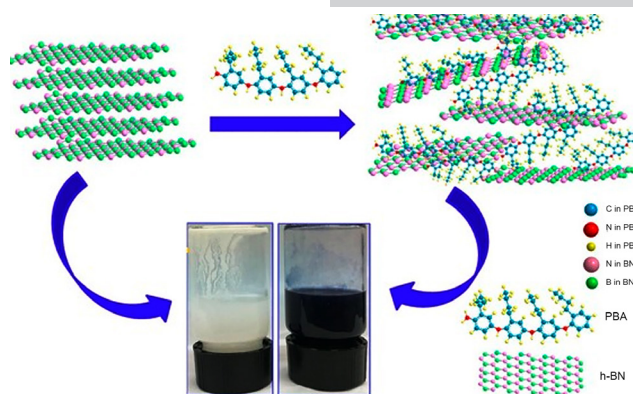


شکل ۲- نمایی از روش سنتز PEI-BNNS [۴۱].

سنتز هیدروگرمایی h-BN@PDA را با نانوذرات Fe_3O_4 آراستند و به عنوان پرکننده‌های ضدخوردگی هم‌افزا در پوشش‌های اپوکسی استفاده کردند.

مولیدن دی‌سولفید

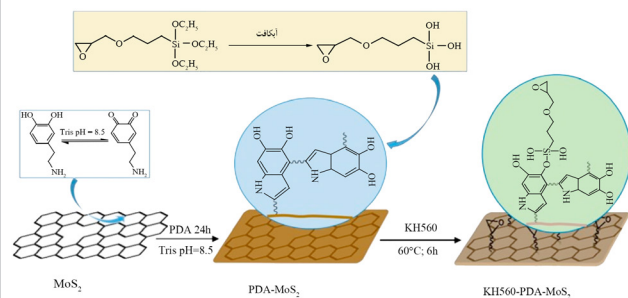
دی‌کالکونیدهای فلزات واسطه دوبعدی (TMDC) دارای خواص مشابه زیادی با گرافن یا حتی بهتر از آن هستند و دسته‌ای از مواد نیمه‌رسانای امیدوارکننده هستند که می‌توانند برای تهیه وسایل الکترونیکی، اپتوالکترونیکی و ذخیره انرژی، حسگرها و کاتالیزورها استفاده شوند [۳]. با این حال، پژوهش‌های فعلی درباره TMDC ها هنوز در مراحل ابتدایی است. TMDC های لایه‌ای، ساختاری لایه‌ای مانند گرافن دارند که می‌تواند با فرمول مولکولی MX_2 بیان شود. در این فرمول M نشان‌دهنده عناصر فلزی واسطه است (Ni، Re، Nb، Mo، W، V) و X نشانگر عناصر گروه VI جدول تناوبی (S، Se، Te) است. TMDC ها ساختارهای بلوری شش گوشه‌ای هستند که با لایه‌های واحد MX_2 و با تکیه بر تجمع نیروی وان‌دروالسی تشکیل می‌شوند. از آنجا که نیروی وان‌دروالسی میان لایه‌های TMDC ضعیف است، تک‌لایه MX_2 را می‌توان به راحتی با ورقه‌ای کردن مکانیکی و فاز مایع به دست آورد. بسیاری از مطالعات اخیر نشان داده است، MX_2 تک‌لایه می‌تواند پرکننده‌ای عالی باشد، زیرا دارای خواص مکانیکی عالی و رسانندگی گرمایی خوبی است. بیشترین مورد بررسی TMDC ها در پوشش‌های ضدخوردگی آلی، نانوذرات مولیدن دی‌سولفید (MoS_2) هستند. از آنجا که MoS_2 از پایداری شیمیایی و گرمایی خوبی برخوردار است، این موضوع به مقاومت به خوردگی پوشش کمک می‌کند [۴۲]. با این حال، نانوماده MoS_2 لایه‌ای تمایل به انبوهش شدید در کامپوزیت‌های پلیمری دارند. بنابراین،



شکل ۱- نمایی از پراکنش h-BN در THF با کمک PBA تصویر سمت چپ، h-BN در THF و تصویر سمت راست، h-BN در THF با کمک PBA [۳۵].

آروماتیک برای میان‌لایه‌ای شدن و جداسازی لایه‌های BN به کمک فراصوت استفاده می‌کنند. Cui و همکاران [۳۵]، یک اولیگومر آنیلین، پلی(۲-بوتیل آنیلین) (PBA)، را سنتز و از آن برای ورقه‌ای شدن h-BN در فاز مایع استفاده کردند، همان‌طور که در شکل ۱ نشان داده شده است. نتایج نشان داد، h-BN انباشته می‌تواند لایه‌های اتمی کمی را ورقه‌ای کند و در عین حال، PBA می‌تواند به غیرفعال‌سازی لایه‌های فلزی کمک کند تا خوردگی فلز به تأخیر بیفتد.

اگرچه در سطح BN گروه‌های عاملی کمی وجود دارند، اما اتم‌های بور روی سطح به دلیل کمبود الکترون می‌توانند به راحتی مشخصه‌های اسید لوئیس را نشان دهند. سطح BN را می‌توان با یک ماده قلیایی قوی از طریق اصل جفت‌سازی اسید-باز لوئیس اصلاح کرد. Li و همکاران [۳۶]، نانورقه‌های BN را با محلول سدیم هیدروکسید (NaOH) اصلاح کردند تا آب‌دوستی و سازگاری آن با پوشش پلی‌یورتانی را افزایش دهند. Shi و همکاران [۳۷]، از پلی‌اتیلن ایمین (PEI) برای ورقه‌ای کردن و عامل‌دار کردن نانورقه‌های h-BN در آب استفاده کردند (همان‌طور که در شکل ۲ توضیح داده شده است). سپس از آن به عنوان پرکننده‌های ضدخوردگی کارا برای پوشش اپوکسی پایه‌آبی (WEP) استفاده کردند. Yu و همکاران [۳۸]، BN را با ۳-آمینوپروپیل تری‌اتوکسی سیلان (APTES) اصلاح کردند و آن را به یک پوشش WEP مقاوم به خوردگی افزودند. به منظور افزایش نسبت پیوندزنی APTES، Wu و همکاران [۳۹] از NaOH استفاده کردند تا نانورقه‌های BN هیدروکسیل‌دار شود و سپس BN-OH را با APTES اصلاح شیمیایی کردند. افزون بر این، Zhang و همکاران [۴۰]، از طریق



شکل ۳- طرحواره روش تهیه مواد هیبریدی KH560-PDA-MoS_2 [۴۳].

سدگری به منظور تأخیر در نفوذ محیط خورنده مناسب است [۴۹]. Sue و همکاران [۵۰]، پوشش‌های نانوکامپوزیتی اپوکسی حاوی نانورق‌های ZrP خودگردایشی اسمکتیک را روی زیرآیندهای آلومینیمی با روش پاشش، با موفقیت تهیه کردند (شکل ۴). در مقایسه با پوشش‌های سطح فلزات از رزین اپوکسی پرنشده، زیرآیندهای آلومینیمی با پوشش‌های رزین اپوکسی اسمکتیک ZrP بهبود درخور توجهی در مقاومت به خوردگی نشان می‌دهند.

$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx MXene}$

اولین بار ماده فوق‌العاده نازک دوبعدی MXene توسط Gogotsi و همکاران در سال ۲۰۱۱ کشف شد. این ماده نوع جدیدی از نانومواد فلز واسطه کاربید-نیتريد هستند. به‌طور کلی، MXene با فرایند حکاکی (etching) گزینشی لایه A در لایه پیش‌ساخته فاز MAX (یا $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$)، که در آن M یک فلز واسطه ابتدایی است، A اساساً عناصر IIIA و IVA، عنصر کربن یا نیتروژن و n برابر با ۱، ۲ یا ۳ است. در میان آن‌ها، MA به‌صورت پیوندهای فلزی، کووالانسی یا یونی وجود دارد، در حالی که MX به‌صورت پیوندهای کووالانسی است.

نانورقه‌های MXene دارای نسبت جانبی بزرگ، شیمی سطح غنی، رسانندگی‌های الکتریکی و گرمایی عالی و قابلیت زیاد در ساخت سپرهای نانوکامپوزیتی پلیمری برای تداخل‌های الکتریکی و الکترومغناطیسی (EMI) هستند [۵۱]. افزون بر این، نانورقه‌های لایه‌ای MXene می‌توانند از راه افزایش خواص سدگری در برابر محیط‌های خورنده، کامپوزیت‌های پلیمری با مقاومت به خوردگی عالی ایجاد کنند.

Yan و همکاران [۵۲]، با حکاکی لایه اتمی آلومینیم پیش‌ماده Ti_3AlC_2 و افزودن آن‌ها به پوشش اپوکسی به‌عنوان سدگر فیزیکی، چند لایه از نانورقه‌های $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx MXene}$ را با موفقیت آماده کردند. مقاومت به خوردگی پوشش کامپوزیتی از طریق افزایش خواص

عامل‌دارکردن آلی سطح MoS_2 (شامل اصلاح غیرکووالانسی و کووالانسی) معمولاً برای بهبود پراکنش آن استفاده می‌شود (شکل ۳) [۴۳].

Zhao و همکاران [۴۴]، ابتدا نانورقه‌های MoS_2 را با سدیم دودسیل بنزن سولفونات (SDBS) اصلاح کرده و اثر MoS_2 اصلاح‌شده را بر عملکرد خوردگی پوشش‌های اپوکسی ارزیابی کردند. آن‌ها دریافتند، MoS_2 به بهبود استحکام چسبندگی بین پوشش کامپوزیتی و ماتریس آهن کمک می‌کند تا برای پوشش‌نهایی حفاظت از خوردگی افزایش‌یافته‌ای حاصل شود. Xia و همکاران [۴۵]، از پلی‌دوپامین (PDA) برای اصلاح مولیبدن دی‌سولفید (MoS_2) به‌منظور بهبود پراکنش‌پذیری آن و مقاومت به خوردگی پوشش‌های رزینی اپوکسی استفاده کردند. در مقایسه با پوشش اپوکسی خالص، مقاومت به خوردگی پوشش اپوکسی $\text{MoS}_2@\text{PDA}$ تقریباً ۳ برابر افزایش پیدا کرد. همچنین، استحکام چسبندگی پوشش اپوکسی $\text{MoS}_2@\text{PDA}$ در حدود ۳ MPa بهبود یافت.

زیرکونیم فسفات

ساختار مولکولی نانورقه‌های زیرکونیم فسفات (ZrP) از اتم‌های زیرکونیم (IV) به‌صورت نیم‌صفحه تشکیل شده است که هر کدام از آن‌ها در بالا و پایین صفحه متوسط قرار گرفته‌اند. هر یک از سه اتم اکسیژن گروه فسفات به زیرکونیم متفاوتی متصل شده است و بدین ترتیب شبکه به هم پیوسته‌ای تشکیل می‌شود. گروه OH باقی‌مانده از گروه فسفریک اسید به سمت لایه میانی متمایل است. فاصله بین لایه‌های ZrP تقریباً ۰/۷۶ nm است [۴۶]. فاصله کل شامل ضخامت لایه (۰/۶۶ nm) است و مولکول‌های آب موجود در شکاف، ۰/۱ nm باقی‌مانده را تشکیل می‌دهند. در همان لایه، اتم‌ها با پیوندهای کووالانسی به هم متصل می‌شوند، در حالی که دو لایه مجاور با نیروی نسبتاً ضعیف وان‌دروالسی جذب یکدیگر می‌شوند. بنابراین، ورقه‌ای کردن ZrP به یک لایه تک‌اتمی آسان است [۴۷].

در مقایسه با نانوپرکننده‌های دوبعدی متداول مانند گرافن و BN در دهه اخیر، نانورقه‌های ZrP با سابقه پژوهش طولانی (با موفقیت توسط Clearfield و همکاران در سال ۱۹۷۸ تهیه شد [۴۸]) مشخصات بسیار کمی دارند، اما اندازه و ضخامت آن‌ها به‌شکل بسیار دقیقی قابل کنترل است. به‌طور هم‌زمان، مطالعات نشان داده است، کامپوزیت‌های پلیمری- ZrP دارای خواص سدگری گاز قوی هستند. بنابراین، به‌عنوان یک نانوپرکننده برای بهبود مقاومت به خوردگی پوشش‌های پلیمری از طریق افزایش خواص

(binary) شامل روش نشانندن شیمیایی، روش حلال گرمایی الگویی، خودگردایش نیروی $\pi-\pi$ خودگردایش جذب سطحی الکتروستاتیک، روش تکلیس درجا، روش رشد درجا و روش رسوب الکترونشانی است.

در زمینه ضد خوردگی، ترکیب مواد دوبعدی و نانومواد با سایر ابعاد، نه تنها می تواند از انبوهش در ماتریس پلیمری مواد دوبعدی جلوگیری کند، بلکه می تواند نسبت منظر مؤثر این مواد را نیز بهبود بخشد تا بهتر بتواند اثر نانو سدرگی را در برابر محیط خوردگی تحقق بخشد. افزون بر این، عمل مزبور می تواند مواد دوبعدی را با عملکردهای هم افزایی ویژه تر مانند خودتمیزشوندگی، بازدارندگی خوردگی، رسانندگی گرمایی، رسانندگی الکتریکی و کارایی بازیافت مغناطیسی مجهز کند. در ادامه، با توجه به ابعاد مختلف نانومواد بارگذاری شده بر پایه نانوذرات دوبعدی، تقسیم بندی های 0D/2D، 1D/2D، 2D/2D و 3D/2D برای مواد نانوکامپوزیتی در نظر گرفته می شود.

نانومواد دوتایی 0D/2D

مواد 0D به معنای آن است که تمام ابعاد آن ها نانومقیاس است (کمتر از 100 nm)، معمولاً مواد 0D به نانوذرات اشاره دارند. ترکیبی از مواد 0D کروی یا کروی مانند و مواد 2D بیش از همه مطالعه شده است، زیرا کره ها پایدارترین حالت در طبیعت بوده و سنتز آن ها راحت تر است. سه روش برای هیبرید کردن مواد وجود دارد، جذب سطحی فیزیکی، رشد درجا و پیوند شیمیایی. افزودن نانو هیبرید 2D بارگذاری شده با نانوذرات 0D به پوشش آلی می تواند درجه بیشتری از پراکنش را به دست دهد. نانوذرات (کمتر از 100 nm) می توانند به عنوان فاصله گذار میان نانومواد 2D عمل کرده و از انبوهش آن ها در پوشش پلیمری جلوگیری کنند. این کار می تواند با مسدود کردن بهتر میکرو حفره های ذاتی پوشش، مقاومت به خوردگی پوشش کامپوزیتی را به طور درخور توجهی افزایش دهد. در کاربردهای ضد خوردگی، نانوذرات استفاده شده برای نانومواد هیبریدی 0D/2D شامل Al_2O_3 ، TiO_2 ، MoS_2 ، SiO_2 ، Si_3N_4 ، CaCO_3 ، Ag ، CeO_2 ، MOF ، ZrO_2 ، Fe_3O_4 ، هیدروکسی آپاتیت، پلی پیرول، فولرن، ZnO، ZSM-5، Ni و V_2O_5 هستند.

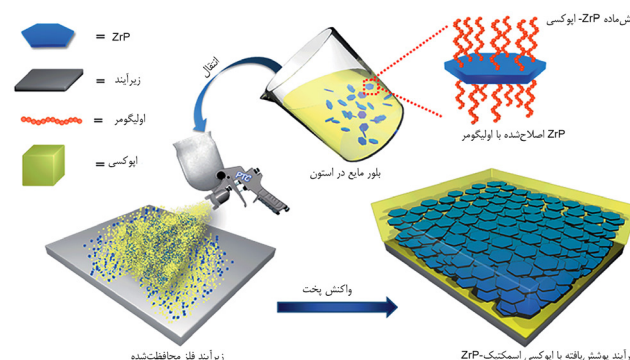
نانومواد دوتایی 1D/2D

برخلاف نانوذرات 0D، نشانندن یا رشد درجای نانومواد 1D روی سطح نرم 2D کار دشواری است، بنابراین معمولاً از روش خودگردایش یا آمیخته سازی برای تهیه نانوکامپوزیت هایی مانند

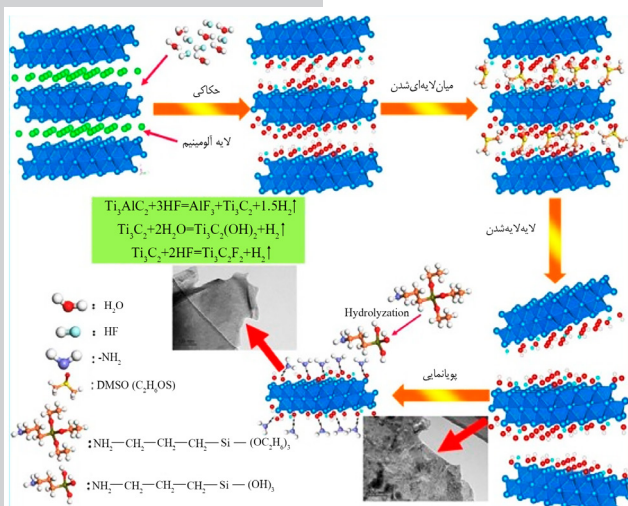
پتانسیل قطبش، طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و جذب آب به طور مفصل بررسی شد. مقدار جریان خوردگی پوشش کامپوزیتی اپوکسی- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ در حدود 1 تا 2 مرتبه بیش از پوشش اپوکسی خالص است. مقدار پتانسیل خوردگی از 0.18 V (vs SCE) تا 0.42 V (vs SCE) مثبت تغییر می کند. بازده حفاظت پوشش کامپوزیتی MXene بیش از 99% است. Yan و همکاران [53]، چند لایه از $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ MXene را از طریق حکاکی Ti_3AlC_2 MAX با اسید HF و سپس فناوری میان لایه ای شدن-ورقه ای شدن از طریق دی متیل سولفوکسید (DMSO) و فراصوت دهی به دست آوردند. این مراحل در شکل 5 نشان داده شده است. سپس، ورق MXene تهیه شده با 3-آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان عمل آوری شده تا با گروه های عاملی آمینی عامل دار شود (f-M). از آنجا که گروه انتهایی آمینی در f-M می تواند با گروه های اپوکسی موجود در رزین اپوکسی واکنش دهد، استحکام چسبندگی بین پوشش و زیرآیند فلزی می تواند بهبود یابد. پوشش کامپوزیتی حاوی 0.5% wt از ورق های MXene عامل دار شده آمینی، مقاومت به خوردگی عالی (حداقل امپدانس فرکانس $109 \Omega \text{ cm}^2 \times 3/12$) و مقاومت سایشی (72/74% کاهش در سرعت سایش) را نشان داد.

نانومواد دوتایی

با توجه به نسبت قطر به ضخامت، رسانندگی و پایداری شیمیایی زیاد ماده دوبعدی، انواع نانومواد به سطح آن پیوند می خورند تا تشکیل ساختار ناجورپیوند (heterojunction)، بارگذاری کاتالیزگر، جداسازی الکترون ها و حفره های نور تولیدی، افزایش خواص حفاظ مغناطیسی و بهبود پایداری چرخه ای باتری محقق شود. این همیشه یک راهبرد معمول در باتری ها، الکتروتجزیه، کاتالیزگر و مواد فیزیکی جامد بوده است. ساخت نانومواد دوتایی



شکل 4- نمایی از فرایند استفاده شده در تهیه پوشش های اپوکسی اسمکتیک-ZrP روی زیرآیند فلزی [50].



شکل ۵- طرحواره روش تهیه Ti_3C_2Tx عامل دار شده با آمین [۵۳].

نانوکپسول ها و مواد دوبعدی، نه تنها می تواند باعث کاهش مقدار استفاده از نانوکپسول ها شود، بلکه می تواند با بهبود خواص مکانیکی و مقاومت به خوردگی پوشش، نوعی نانوپوشش هوشمند تشکیل دهد که ترکیبی از دفاع فعال و سپر غیرفعال است. در حال حاضر، موارد موفق این نوع از نانومواد دوتایی شامل بازدارنده خوردگی در MOF-گرافن، بازدارنده خوردگی در سیلیکاتی مزومتخلخل-گرافن، بازدارنده خوردگی در هیدروتالسیست-گرافن، بازدارنده خوردگی در لوله هالوسیت-گرافن، بازدارنده خوردگی در پلی پیرول-گرافن، بازدارنده خوردگی در پلی آنیلین-گرافن، بازدارنده خوردگی در سیکلودکسترین-گرافن و بازدارنده خوردگی در فسفات روی-گرافن است.

نتیجه گیری

به طور خلاصه، پیشرفت های پژوهشی در زمینه چند ماده دوبعدی و نانومواد هیبریدی دوتایی در پوشش های ضد خوردگی پلیمری مرور شد. افزون بر این، نقش نانومواد دوبعدی در پوشش ها از جنبه های خواص سدگری، ضد خوردگی عاملی و هم افزایی ترکیب چند ماده مختلف تجزیه و تحلیل شد. از مرور مطالب می توان دریافت، پژوهش های آزمایشگاهی فعلی درباره پوشش های ضد خوردگی حاوی نانومواد دوبعدی بسیار رشد یافته است. استفاده و توسعه انواع فناوری های اصلاح آلی-غیرآلی و کووالانسی-غیرکووالانسی، با موفقیت مشکل انبوهش نانومواد دوبعدی را در پوشش های آلی حل کرده است. به طور هم زمان،

گرافن و نانولوله های کربن استفاده می شود [۵۴]. از آنجا که نانولوله های کربن و گرافن دارای سطوح مشابه هستند، می توانند یکدیگر را جذب کرده و از ایجاد انبوه ها در ماتریس پلیمری جلوگیری کنند تا مقاومت به خوردگی بهبود یابد. نانوالیاف پلی آنیلین (PANI) را می توان با پلیمر شدن اکسایشی درجا بر سطوح مواد 2D نرم تولید کرد. پرکننده ضد خوردگی هیبریدی حاصل اصلاح شده با نانوالیاف پلی آنیلین، نه تنها می تواند به خوبی در پوشش رزینی پراکنده شود، بلکه می تواند باعث شود تا پوشش کامپوزیتی عملکرد ضد خوردگی عالی داشته باشد. این موضوع با سازوکار ضد خوردگی هم افزایی اثر نافع سازی بسیار غیرمتمرکز PANI و اثر پیچ و خم مواد 2D ایجاد می شود [۵۵].

نانومواد دوتایی 2D/2D

از آنجا که نانومواد 2D و نانورقه های 2D دارای ابعاد مشابهی هستند، بهتر می توان آن ها را گرد هم آورد یا با استفاده از روش حلال گرمایی با الگو سنتز کرد. نسبت مؤثر قطر به ضخامت و صلبیت ساختار نانوکامپوزیت هیبریدی 2D/2D در پوشش آلی بزرگ تر و بسیار قوی تر از نانومواد هیبریدی 0D/2D یا 1D/2D است. از این رو، این نانوذرات می توانند یک اثر نانوسدگر مؤثر داشته باشند تا مسیر نفوذ پیچیده ای از الکترولیت و اکسیژن در پوشش تشکیل دهند و اثر پیچال را در ماتریس پوشش ایجاد کنند. در حال حاضر، نانومواد هیبریدی 2D/2D که به طور موفقیت آمیز در پرکننده های ضد خوردگی استفاده می شوند، شامل گرافن-مونت موریلونیت، گرافن-بور نیتريد، گرافن-هیدروتالسیست لایه ای، گرافن-گرافن اکسید، گرافن-MXene، گرافن-نانوپرک CeO_2 و گرافن-نیتريد کربن است.

نانومواد دوتایی 3D/2D

در زمینه پرکننده ضد خوردگی، نانومواد 3D معمولاً به ساختارهای نانوکپسولی و میکروکپسولی اطلاق می شود. در دو سال گذشته، تلاش های زیادی برای ترکیب نانومواد 2D و نانوکپسول های پر شده با بازدارنده های خوردگی (بازدارنده خوردگی در نانوکپسول-نانورقه 2D) انجام شده است. از آنجا که حجم نانوکپسول ها بسیار کوچک است، به منظور اطمینان از رهایش سریع بازدارنده خوردگی از نانوکپسول به سطح زیر آلودگی در هنگام شکسته شدن پوشش، باید تعداد زیادی از نانوکپسول ها (بیش از ۱۰٪ wt) اضافه شود. استحکام مکانیکی، براقیت و هزینه نانوکپسول-پوشش به خوبی پوشش خالص بدون نانوکپسول نخواهد بود. بنابراین، ترکیب

اثر ضد خوردگی، پوشش پلیمری می تواند خواص دیگری همچون ضدخزه، مقاومت به هوازدگی، مقاومت سایشی، آشکارسازی خوردگی و هشدار سریع و عملکردهای خودترمیمی نشان دهد.

مراجع

1. Olajire A.A., Recent Advances on Organic Coating System Technologies for Corrosion Protection of Offshore Metallic Structures, *J. Mol. Liq.*, **269**, 572-606, 2018.
2. Lyon S.B., Bingham R., and Mills D.J., Advances in Corrosion Protection by Organic Coatings: What We Know and What We Would Like to Know, *Prog. Org. Coat.*, **102**, 2-7, 2017.
3. Tan C., Cao X., Wu X.-J., He Q., Yang J., Zhang X., and Chen J., Recent Advances in Ultrathin Two-dimensional Nanomaterials, *Chem. Rev.*, **117**, 6225-6331, 2017.
4. Ding R., Chen S., Lv J., Zhang W., Zhao X.-D., Liu J., Wang X. et al., Study on Graphene Modified Organic Anti-corrosion Coatings: A Comprehensive Review, *J. Alloy. Compd.*, **806**, 611-635, 2019.
5. Tian Y., Xie Y., Dai F., Huang H., Zhong L., and Zhang X., Ammonium-grafted Graphene Oxide for Enhanced Corrosion Resistance of Waterborne Epoxy Coatings, *Surf. Coat. Technol.*, **383**, 125227, 2020.
6. Cui M., Wang B., and Wang Z., Nature-Inspired Strategy for Anticorrosion, *Adv. Eng. Mater.*, **21**, 1801379, 2019.
7. Zhu X., Yan Q., Cheng L., Wu H., Zhao H., and Wang L., Self-alignment of Cationic Graphene Oxide Nanosheets for Anticorrosive Reinforcement of Epoxy Coatings, *Chem. Eng. J.*, **389**, 124435, 2020.
8. Li Z., Li J., Cui J., Qiu H., Yang G., Zheng S., and Yanga J., Dispersion and Parallel Assembly of Sulfonated Graphene in Waterborne Epoxy Anticorrosion Coatings, *J. Mater. Chem. A*, **7**, 17937-17946, 2019.
9. Parhizkar N., Shahrabi T., and Ramezanzadeh B., Synthesis and Characterization of a Unique Isocyanate Silane Reduced Graphene Oxide Nanosheets; Screening the Role of Multifunctional Nanosheets on the Adhesion and Corrosion Protection Performance of an Amido-amine Cured Epoxy Composite, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **82**, 281-299, 2018.
10. Parhizkar N., Shahrabi T., and Ramezanzadeh B., A New Approach for Enhancement of the Corrosion Protection Properties and Interfacial Adhesion Bonds Between the Epoxy Coating and Steel Substrate through Surface Treatment by Covalently Modified Amino Functionalized Graphene Oxide Film, *Corros. Sci.*, **123**, 55-75, 2017.
11. Lei F., Wu B., Sun H., Jiang F., Yang J., and Sun D., Simultaneously Improving the Anticorrosion and Antiscratch Performance of Epoxy Coatings with Graphite Fluoride via Large-Scale Preparation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **57**, 16709-16717, 2018.
12. Ye Y., Yang D., Zhang D., Chen H., Zhao H., Lia X., and Wang L., POSS-tetraaniline Modified Graphene for Active Corrosion Protection of Epoxy-based Organic Coating, *Chem. Eng. J.*, **383**, 123160, 2020.
13. Zhang D., Li H., Chen X., Qian H., and Li X., Effect of Surface Microstructures on Hydrophobicity and Barrier Property of Anticorrosive Coatings Prepared by Soft Lithography, *Adv. Mater. Sci. Eng.*, **2014**, 2014.
14. Qian H., Xu D., Du C., Zhang D., Li X., Huang L., and Deng L., Dual-action Smart Coatings with a Self-healing Superhydrophobic Surface and Anti-corrosion Properties, *J. Mater. Chem. A*, **5**, 2355-2364, 2017.
15. Du W., Jin Y., Lai S., Shi L., Fan W., and Pan J., Near-infrared Light Triggered Shape Memory and Self-healable Polyurethane/functionalized Graphene Oxide Composites Containing Diselenide Bonds, *Polymer*, **158**, 120-129, 2018.
16. Zhou F., Li Z., Shenoy G.J., Li L., and Liu H., Enhanced Room-temperature Corrosion of Copper in the Presence of Graphene, *ACS Nano*, **7**, 6939-6947, 2013.
17. 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.
18. Cui C., Lim A.T.O., and Huang J., A Cautionary Note on

- Graphene Anti-corrosion Coatings, *Nat. Nanotechnol.*, **12**, 834, 2017.
19. Maia F., Tedim J., Bastos A.C., Ferreira M.G.S., and Zheludkevich M.L., Active Sensing Coating for Early Detection of Corrosion Processes, *RSC Adv.*, **4**, 17780-17786, 2014.
20. Li J., Jiang Z., Gan L., Qiu H., Yang G., and Yang J., Functionalized Graphene/polymer Composite Coatings for Autonomous Early-warning of Steel Corrosion, *Compos. Commun.*, **9**, 6-10, 2018.
21. Lu X., Liu L., Xie X., Cui Y., Oguzie E.E., and Wang F., Synergetic Effect of Graphene and Co(OH)_2 as Cocatalysts of TiO_2 Nanotubes for Enhanced Photogenerated Cathodic Protection, *J. Mater. Sci. Technol.*, **37**, 55-63, 2020.
22. Wang X., Tang F., Qi X., and Lin Z., Mechanical, Electrochemical, and Durability Behavior of Graphene Nano-platelet Loaded Epoxy-resin Composite Coatings, *Compos. Part: B Eng.*, **176**, 107103, 2019.
23. Qiu S., Liu G., Li W., Zhao H., and Wang L., Noncovalent Exfoliation of Graphene and its Multifunctional Composite Coating with Enhanced Anticorrosion and Tribological Performance, *J. Alloy. Compd.*, **747**, 60-70, 2018.
24. Li J., Shan W., Cui J., Qiu H., Guangzhi Y., Zheng S., and Yang J., Enhanced Corrosion Resistance and Weathering Resistance of Waterborne Epoxy Coatings with Polyetheramine-functionalized Graphene Oxide, *J. Coat. Technol. Res.*, **17**, 171-180, 2020.
25. Amrollahi S., Ramezanzadeh B., Yari H., Ramezanzadeh M., and Mahdavian M., Synthesis of Polyaniline-modified Graphene Oxide for Obtaining a High Performance Epoxy Nanocomposite Film with Excellent UV Blocking/Anti-oxidant/Anti-corrosion Capabilities, *Compos. Part: B Eng.*, **173**, 106804, 2019.
26. Amrollahi S., Ramezanzadeh B., Yari H., Ramezanzadeh M., and Mahdavian M., In-situ Growth of Ceria Nanoparticles on Graphene Oxide Nanoplatelets to be Used as a Multifunctional (UV Shield/radical Scavenger/anticorrosive) Hybrid Compound for Exterior Coatings, *Prog. Org. Coat.*, **136**, 105241, 2019.
27. Z. Liu, S. Tian, Q. Li, J. Wang, J. Pu, G. Wang, W. Zhao et al., Integrated Dual-Functional ORMOSIL Coatings with AgNPs@ rGO Nanocomposite for Corrosion Resistance and Antifouling Applications, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **8**, 6786-6797, 2020.
28. Chilkoor G., Sarder R., Islama J., ArunKumar K.E., Ratnayake I., Star S., Jasthi B.K. et al., Maleic Anhydride-functionalized Graphene Nanofillers Render Epoxy Coatings Highly Resistant to Corrosion and Microbial Attack, *Carbon*, **159**, 586-597, 2020.
29. Ayyaru S., Dinh T.T.L., and Ahn Y.-H., Enhanced Antifouling Performance of PVDF Ultrafiltration Membrane by Blending Zinc Oxide with Support of Graphene Oxide Nanoparticle, *Chemosphere*, **241**, 125068, 2020.
30. Fazli-Shokouhi S., Nasirpour F., and Khatamian M., Polyaniline-modified Graphene Oxide Nanocomposites in Epoxy Coatings for Enhancing the Anticorrosion and Antifouling Properties, *J. Coat. Technol. Res.*, **16**, 983-997, 2019.
31. Leal D.A., Riegel-Vidotti I.C., Ferreira M.G.S., and Marino C.E.B., Smart Coating Based on Double Stimuli-responsive Microcapsules Containing Linseed Oil and Benzotriazole for Active Corrosion Protection, *Corros. Sci.*, **130**, 56-63, 2018.
32. Husain E., Narayanan T.N., Taha-Tijerina J.J., Vinod S., Vajtai R., and Ajayan P.M., Marine Corrosion Protective Coatings of Hexagonal Boron Nitride thin Films on Stainless Steel, *ACS Appl. Mater. Interf.*, **5**, 4129-4135, 2013.
33. Gao X., Bilal M., Ali N., Yun S., Wang J., Ni L., and Cai P., Two-dimensional Nanosheets Functionalized Water-borne Polyurethane Nanocomposites with Improved Mechanical and Anti-corrosion Properties, *Inorg. Nano-Met. Chem.*, **50**, 1358-1366, 2020.
34. Zou B., Chang X., Yang J., Wang S., Xu J., Wang S., Samukawa S. et al., Plasma Treated h-BN Nanoflakes as Barriers to Enhance Anticorrosion of Acrylic Coating on Steel, *Prog. Org. Coat.*, **133**, 139-144, 2019.
35. Cui M., Ren S., Qin S., Xue Q., Zhao H., and Wang L., Processable Poly(2-butylaniline)/hexagonal Boron Nitride Nanohybrids for Synergetic Anticorrosive Reinforcement of Epoxy Coating, *Corros. Sci.*, **131**, 187-198, 2018.
36. Li J., Gan L., Liu Y., Mateti S., Lei W., Chen Y., and Yang J., Boron Nitride Nanosheets Reinforced Waterborne Polyurethane Coatings for Improving Corrosion Resistance and Antifriction Properties, *Eur. Polym. J.*, **104**, 57-63, 2018.
37. Shi H., Liu W., Liu C., Yang M., Xie Y., Wang S., Zhang F. et al., Polyethylenimine-Assisted Exfoliation of h-BN in Aqueous Media for Anticorrosive Reinforcement of Waterborne Epoxy Coating, *Prog. Org. Coat.*, **142**, 105591, 2020.

38. Yu J., Zhao W., Liu G., Wu Y., and Wang D., Anti-corrosion Mechanism of 2D Nanosheet Materials in Waterborne Epoxy Coatings, *Surf. Topogr. Metrol. Prop.*, **6**, 34019, 2018.
39. Wu Y., Yu J., Zhao W., Wang C., Wu B., and Lu G., Investigating the Anti-corrosion Behaviors of the Waterborne Epoxy Composite Coatings with Barrier and Inhibition Roles on Mild Steel, *Prog. Org. Coat.*, **133**, 8-18, 2019.
40. Zhang C., He Y., Li F., Di H., Zhang L., and Zhan Y., h-BN Decorated with Fe₃O₄ Nanoparticles through Mussel-inspired Chemistry of Dopamine for Reinforcing Anticorrosion Performance of Epoxy Coatings, *J. Alloy. Compd.*, **685**, 743-751, 2016.
41. Wu Y., He Y., Zhou T., Chen C., Zhong F., Y. Xia, P. Xie et al., Synergistic Functionalization of h-BN by Mechanical Exfoliation and PEI Chemical Modification for Enhancing the Corrosion Resistance of Waterborne Epoxy Coating, *Prog. Org. Coat.*, **142**, 105541, 2020.
42. ArunKumar S., Jegathish V., Soundharya R., JesyAlka M., Arul C., Sathyanarayanan S., and Sundar Mayavan Evaluating the Performance of MoS₂ Based Materials for Corrosion Protection of Mild Steel in an Aggressive Chloride Environment, *RSC Adv.*, **7**, 17332-17335, 2017.
43. Jing Y., Wang P., Yang Q., He Y., and Bai Y., Molybdenum Disulfide with Poly(dopamine) and Epoxy Groups as an Efficiently Anticorrosive Reinforcers in Epoxy Coating, *Synth. Met.*, **259**, 116249, 2020.
44. F. Gao, A. Du, R. Ma, C. Lv, H. Yang, Y. Fan, X. Zhao et al., Improved Corrosion Resistance of Acrylic Coatings Prepared with Modified MoS₂ Nanosheets, *Colloid. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, **587**, 124318, 2020.
45. Xia Z., Liu G., Dong Y., and Zhang Y., Anticorrosive Epoxy Coatings Based on Polydopamine Modified Molybdenum Disulfide, *Prog. Org. Coat.*, **133**, 154-160, 2019.
46. Pica M., Zirconium Phosphate Catalysts in the XXI Century: State of the Art From 2010 to Date, *Catalysts*, **7**, 190, 2017.
47. Xiao H. and Liu S., Zirconium Phosphate (ZrP)-based Functional Materials: Synthesis, *Properties and Applications*, *Mater. Design.*, **155**, 19-35, 2018.
48. Mosby B.M., Díaz A., Bakhmutov V., and Clearfield A., Surface Functionalization of Zirconium Phosphate Nanoplatelets for the Design of Polymer Fillers, *ACS Appl. Mater. Interf.*, **6**, 585-592, 2014.
49. Li S., Zhao C., Gou H., Li Y., He X., and Zhao L., Advanced Anticorrosion Coatings Prepared from Polybenzoxazine/ α -zirconium Phosphate Nanocomposites, *Int. J. Electrochem. Sci*, **13**, 2661-2675, 2018.
50. Li P., He X., Huang T.-C., White K.L., Zhang X., H. Liang, R. Nishimura et al., Highly Effective Anti-corrosion Epoxy Spray Coatings Containing Self-assembled Clay in Smectic Order, *J. Mater. Chem. A*, **3**, 2669-2676, 2015.
51. Sheng X., Zhao Y., Zhang L., and Lu X., Properties of Two-dimensional Ti₃C₂ MXene/thermoplastic Polyurethane Nanocomposites with Effective Reinforcement via Melt Blending, *Compos. Sci. Technol.*, **181**, 107710, 2019.
52. Yan H., Li W., Li H., Fan X., and Zhu M., Ti₃C₂ MXene Nanosheets Toward High-performance Corrosion Inhibitor for Epoxy Coating, *Prog. Org. Coat.*, **135**, 156-167, 2019.
53. Yan H., Cai M., Li W., Fan X., and Zhu M., Amino-functionalized Ti₃C₂Tx with Anti-corrosive/wear Function for Waterborne Epoxy Coating, *J. Mater. Sci. Technol.*, **54**, 144-159, 2020.
54. Harb S.V., Pulcinelli S. H., Santilli C.V., Knowles K.M., and Hammer P., A Comparative Study on Graphene Oxide and Carbon Nanotube Reinforcement of PMMA-Siloxane-Silica Anticorrosive Coatings, *ACS Appl. Mater. Interf.*, **8**, 16339-16350, 2016.
55. Situ Y., Ji W., Liu C., Xu J., and Huang H., Synergistic Effect of Homogeneously Dispersed PANI-TiN Nanocomposites Towards Long-term Anticorrosive Performance of Epoxy Coatings, *Prog. Org. Coat.*, **130**, 158-167, 2019.