

بهبود خواص آبگریزی و سایش مکانیکی پوشش پلی یورتان تقویت شده با هیبرید نانولوله کربنی اصلاح

شده با نانوسیلیکا جهت کاربری در خط لوله انتقال گاز

علیرضا بهرامیان^۱، وحید حمیدی پسند^۲، رضا مظاهری^۳

۱ دانشیار مهندسی شیمی، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی همدان، همدان، ایران

۲ کارشناس و مسئول اجرای طرح‌های شبکه، شرکت گاز استان همدان، همدان، ایران

۳ کارشناس حوزه پژوهش، شرکت گاز استان همدان، همدان، ایران

چکیده

پوشش ماستیکی پلی یورتان (PU) طبق استاندارد IGS-M-TP-020-2 شرکت گاز ایران بعنوان یکی از روش‌های عایقکاری لوله‌ها و اتصالات در کنار سایر روش‌های عایقکاری بکار می‌رود. در این پژوهش پوشش‌های نانوکامپوزیت هیبریدی حاصل از اختلاط PU با ۰/۳ درصد وزنی نانولوله کربنی چند دیواره اصلاح شده با درصد‌های وزنی مختلف نانوسیلیکا در بازه ضخامتی $1000-1500 \mu m$ تهیه شدند. مطابق آنالیز میکروسکوپ الکترونی عبوری مقدار بهینه یک درصد وزنی نانوسیلیکا منجر به پراکندگی مناسب نانوذرات درون ساختار پلیمر شد. بالا بودن مقاومت پوشش نانوکامپوزیتی در برابر نفوذ رطوبت و ایجاد خاصیت آبگریزی آن با کاهش زاویه‌ی سرش به ۱۷ درجه و افزایش میزان کروییت قطرات آب روی سطح پوشش توجیه شد. مقادیر کمتر از ۱۰۰ میلی گرم جرم اتلافی ناشی از سایش مکانیکی و افت ناچیز میزان چسبندگی پوشش روی سطح فولادی (کمتر از ۱۵ درصد) و میزان ازدیاد طول تحت کشش استاندارد در بازه ۱۵-۱۰ درصد نسبت به پوشش PU خالص، استفاده از آن را بعنوان یک پوشش نوین جهت افزایش عمر لوله‌های فولادی گاز قابل توجیه می‌سازد. نتایج این تحقیق در خصوص آزمون‌های یاد شده، حاکی از رعایت استانداردهای فنی شرکت گاز ایران توسط پوشش پیشنهادی است. بررسی سایر الزامات فنی پوشش نظیر میزان جدایش کاتدی و مقادیر چگالی شدت جریان مورد نیاز با توجه به عمر خط لوله، مقاومت در برابر ضربه حین قرارگیری در شرایط دمایی و محیطی مختلف و مطابقت با ایستگاه‌های حفاظت کاتدی مورد استفاده در صنعت گاز در پژوهش‌های آتی امری ضروری است.

تاریخ دریافت:

۱۴۰۰/۰۵/۰۲

تاریخ پذیرش:

۱۴۰۰/۰۷/۲۵

پوشش نانوکامپوزیت، پلی یورتان تقویت شده، نانولوله کربنی اصلاح شده
با نانوسیلیکا، خاصیت آبگریزی، سایش مکانیکی، خط لوله انتقال گاز

واژگان کلیدی

Improving the hydrophobic properties and mechanical abrasion of hybrid reinforced polyurethane coating with nanosilica-modified carbon nanotubes for use in gas pipelines

A. Bahramian^{1*}, V. Hamidi Pasand², R. Mazaheri³

1. Department of Chemical Engineering, Hamedan University of Technology, Hamedan, Iran

2. Hamedan Gas Company, Hamedan, Iran

3. Hamedan Gas Company, Hamedan, Iran

Abstract

Abstract: Polyurethane mastic coating (PU) according to IGS-M-TP-020-2 standard Iran Gas Company is used as one of the insulation methods for pipes and fittings along with other insulation methods. In this study, hybrid nanocomposite coatings were prepared by mixing PU with 0.3 wt% by weight of multi-walled carbon nanotubes modified with different weight percentages of nanosilica in the thickness range of 1500-1000 μm . Characteristic tests were performed for coating application in gas transmission pipelines and the results were compared with pure PU sample. According to the analysis of transmission electron microscopy, the optimal amount of 1% by weight of nanosilica led to the proper dispersion of nanoparticles within the polymer structure. The high resistance of nanocomposite coating against moisture penetration and its hydrophobicity was justified by reducing the glide angle to 17° and increasing the sphericity of water droplets on the coating surface. Less than 100 mg of mass loss due to mechanical abrasion and a slight decrease in the adhesion of the coating on the steel surface (less than 15%) and the elongation (%) under standard tension in the range of 10-15% compared to pure PU coating, justifies its use as a new coating to increase the life of steel gas pipes. The results of this research regarding the mentioned tests indicate the observance of the technical standards of Iran Gas Company by the proposed coverage. Investigation of other technical requirements of the coating such as cathodic separation rate and current intensity density values according to the life of the pipeline, impact resistance during exposure to different temperature and environmental conditions and compliance with cathodic protection stations used in the gas industry is essential in research futures.

Keywords

Nanocomposite Coating, Reinforced Polyurethane, Nanosilica Modified Carbon Nanotube, Hydrophobicity, Mechanical Abrasion, Gas Transmission Pipeline

۱- مقدمه

پوشش دو جزئی بر پایه رزین پلی یورتان (PU) آروماتیک، با قابلیت اعمال روی سطوح به کمک فرآیند پاششی، بعنوان یکی از روش‌های عایقکاری و محافظت خطوط انتقال سیال در برابر خوردگی و محیط‌های مرطوب طراحی شده است [۱]. عایقکاری توسط PU جهت حفاظت از خوردگی لوله‌ها، اتصالات، سطوح فلزی مدفون در خاک و یا روی زمین، سطوح فلزی مغروق در آب‌های شور یا شیرین، تجهیزات نیروگاهی، پتروشیمی و پالایشگاهی و پوشش سرجوش‌ها اجرا می‌شود [۲]. خواص مناسب پوشش PU از قبیل مقاومت شیمیایی بالا، میزان نفوذپذیری و جذب پایین آب، مقاومت خمشی بالا، چسبندگی فوق العاده و سختی قابل قبول در عین انعطاف پذیری بالای این پوشش در کنار روش ساده اعمال آن روی سطوح سبب شده تا امروزه بطور گسترده‌ای از آن در عایقکاری لوله‌ها و اتصالات استفاده شود [۳، ۲]. از لحاظ فرآیندی، زمان ژل شدن پوشش PU در دمای ۲۵ درجه سلسیوس و رطوبت نسبی ۵۴ درصد برابر ۲/۵ دقیقه و زمان خشک شدن سطحی آن در بازه ۱۵-۱۰ دقیقه است.

در کنار مزایای پوشش PU، این پوشش از لحاظ استحکام مکانیکی و مقاومت در برابر ضربه ضعیف عمل می‌کند. بر این اساس تلاش‌های زیادی جهت رفع عیوب آن با اضافه کردن مواد افزودنی متجانس به ساختار پلیمر انجام شده است. عمده این تحقیقات به جهت افزایش خواص آبریزی، افزایش مقاومت کششی و مقاومت در برابر ضربه پوشش انجام شده است [۴-۶]. استفاده از پودرهای سرامیکی بعنوان یکی از روش‌های افزایش خواص مکانیکی پوشش PU شناخته شده است [۷]. این ماده افزودنی دارای خاصیت کششی نزدیک به پوشش اصلی است. پوشش PU حاوی پودرهای سرامیکی از خود مقاومت بالایی در برابر ضربه و خوردگی نشان می‌دهند [۷].

استفاده از نانولوله‌های کربنی (CNTs) و نانوذرات اکسید فلزی به ماتریس PU حین فرآیند تولید یا پس از فرآیند بسپارش بعنوان یکی از راه‌های موثر بهبود خواص پوشش بحساب می‌آیند [۸-۱۰]. تحقیقات نشان داده‌اند استفاده از CNTs در ماتریس پلیمر می‌تواند تا حد زیادی مقاومت آن در برابر ضربه و حساسیت بالای آن در برابر تنش‌های خاک (بویژه حین وقوع زلزله و فرونشست زمین) را افزایش دهد [۱۱]. ژو و همکارانش [۸] ترکیب نانوکامپوزیتی PU/CNT با پراکندگی عالی نانوذرات CNTs درون ماتریس پلیمر را با استفاده از نانوفیبرهای سلولزی (NFC) به عنوان تثبیت کننده طراحی کردند. نتایج تحقیق آنها نشان داد نانوکامپوزیت PU/NFC@CNTs دارای خواص مکانیکی و هدایت الکتریکی بهتری در مقایسه با نانوکامپوزیت PU/CNTs (در مقادیر کشش‌های بالاتر از ۳۰۰ درصد) است. همچنین آنها دریافتند مقاومت کششی عالی نانوکامپوزیت حاصل تابع عواملی از جمله حضور NFC، پراکندگی بالای CNTs و تقویت تعامل بین NFC و ماتریس PU به دلیل سازگاری ساختاری این دو ترکیب است. مارتینز-روبی و همکارانش [۹] ترکیب پوشش PU و

CNTs را از طریق یک روش فیلتراسیون تک مرحله‌ای (شامل استفاده از ترکیب حلال/غیر حلال) تهیه کردند. این روش اجازه داد تا ترکیب درصد مواد و شرایط فرآیندی بین اجزاء واکنش بخوبی کنترل شود. در نتیجه زمان فیلتراسیون و همچنین حجم حلال مورد نیاز برای جداسازی CNTs به میزان قابل توجهی کاهش یابد. آنها توانستند از طریق انتخاب حلال مناسب و تنظیم نسبت جزء حلال به غیر حلال، تعامل ساختاری بین CNTs و زنجیره پلیمری را افزایش داده و در نتیجه خواص شیمیایی و مکانیکی محصول را بهبود بخشند. طبق نتایج بدست آمده در این تحقیق، بالاترین میزان خواص کششی نمونه در نسبت وزنی CNT:PU برابر ۳۵:۶۵ بدست آمد [۹]. در این ترکیب درصد وزنی پوشش نانوکامپوزیتی حاصل دارای مدول الاستیسیته یانگ ۱۲۷۰ مگاپاسکال، تنش تحت ۵۰ درصد کشش ۳۵ مگاپاسکال و استحکام کششی ۴۱ مگاپاسکال بود. این مقادیر به ترتیب منجر به حدود ۱۰ برابر بهبود در مدول الاستیسیته و ۷ برابر بهبود در میزان تنش تحت ۵۰ درصد کشش با حفظ خصوصیات استحکام کششی پوشش گردید. در همان ترکیب درصد، استفاده از CNT با نسبت طولی بالاتر منجر به ساخت پوششی با استحکام کشش ۹۹ مگاپاسکال گردید [۹].

ادغام اکسیدهای فلزی معدنی (ZnO , SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2)، $CaCO_3$) در ابعاد نانومتری، درون پلیمرهای آلی می‌تواند خواص فیزیکی پوشش نانوکامپوزیتی حاصل (نظیر خواص حرارتی، مکانیکی، شیمیایی، دی الکتریک و مغناطیسی) را دستخوش تغییر نماید [۱۴-۱۲]. سبزی و همکارانش [۱۲] دریافتند استفاده از نانوذرات TiO_2 در ماتریس پلیمر، مقاومت پوشش نهایی را در برابر خوردگی و همچنین عبور اشعه مضر UV افزایش دهد. در تحقیقات پیشین استفاده از نانوذرات سیلیکا در ساختار PU جهت بهبود خواص فیزیکی و مکانیکی نانوکامپوزیت گزارش شده است [۱۵]. نانوسیلیکا به دلیل سطح ویژه و استحکام مکانیکی بالایی که دارد به عنوان پرکننده درون ساختار پلیمر بکار گرفته شده است [۱۳]. نانوسیلیکا برای تقویت ماتریس پلیمری، جهت کاهش چروکیدگی در پخت، کاهش ضریب انبساط گرمایی، بهبود مقاومت در برابر خوردگی نیز مورد استفاده قرار گرفته است [۱۴]. توستنسن و همکاران [۱۶] دو سری از فیلم‌های نازک نانوکامپوزیت PU بر پایه پلی‌اتر حاوی ذرات نانوسیلیکا با درصدهای وزنی متفاوت (صفر، ۰/۵، ۱/۰ و ۳/۰ درصد وزنی) تهیه نمودند. نتایج تحقیقات آنها نشان داد حضور نانوذرات سیلیکا منجر به بهبود خواص مکانیکی و افزایش مقاومت کششی نانوکامپوزیت حاصل در مقابل PU خالص می‌گردد. ژو و همکارانش [۱۳] دریافتند افزودن نانوسیلیکا می‌تواند خواص حرارتی، رئولوژیکی، مکانیکی و چسبندگی PU پایه پلی‌استری را به دلیل برقراری پیوندهای هیدروژنی بین گروه سیلانول سطحی نانوسیلیکا و گروه استر کربونیل در بخش نرم پلی‌یورتان بهبود بخشد. تحقیقات وگابادریت و همکارانش [۱۷] نشان داد حضور نانوسیلیکا منجر به بهبود خواص مکانیکی نظیر مدول یانگ

۲- تجربیات

۲-۱- مواد

در پژوهش حاضر پلی یورتان (PU) خالص با ویسکوزیته ۷۵ سانتی پواز، غلظت ترکیبات آلی فرار ۲۵۳ گرم بر لیتر و محتوای جزء جامد ۳۵ درصد از شرکت Jining Huakai چین خریداری شد. نانولوله کربنی چند جداره (MWCNT) مورد استفاده در این تحقیق با قطر nm ۳۰-۱۵، طول ۱۵-۵ میکرومتر و مساحت سطحی ویژه ۳۵۰-۹۰ متر مربع بر گرم از شرکت US NANO خریداری شد. نانوذرات سیلیکا با قطر متوسط ۱۶ نانومتر، مساحت سطحی ویژه ۵۰-۳۵ متر مربع بر گرم و خلوص ۹۹/۵ درصد از شرکت Evonik آلمان خریداری گردید. ماده فعال سطحی سدیم دودسیل سولفات (SDS) با خلوص بالای ۹۹/۰ درصد و اسید کلریدریک ۳۷ درصد از شرکت Merck آلمان خریداری شدند.

۲-۲- روش ساخت نانوکامپوزیت

پوشش نانوکامپوزیت PU تقویت شده با MWCNT (که سطح آن توسط نانوسیلیکا با درصدهای وزنی مختلف اصلاح شده بود) تهیه گردید. به منظور تهیه هیبرید MWCNT اصلاح شده توسط نانوسیلیکا از ماده فعال سطحی SDS استفاده شد. ابتدا ۰/۰۵ گرم SDS را داخل ظرفی حاوی ۳۰ میلی لیتر اتانول ریخته و به مدت ۱۰ دقیقه توسط همزن هم می‌زنیم. سپس دمای محلول را به ۶۰ درجه سلسیوس رسانده و ۱/۵ گرم MWCNT (برای رسیدن به مقدار ۰/۳ درصد وزنی) با استفاده از همزن مکانیکی به آرامی (سرعت چرخش ۲۰۰ دور بر دقیقه) به مدت ۱۵ دقیقه به محلول اول اضافه شد. در ادامه محلول ثانویه به دمای محیط رسیده و بصورت قطره قطره محلول اسید کلریدریک ۱۰ درصد حاوی نانوذرات سیلیکا با مقادیر مختلف وزنی (صفر، ۰/۵، ۱/۰، ۱/۵ و ۲/۰ درصد) به مدت ۲۰ دقیقه به آن اضافه شد. همزمان محتویات ظرف بوسیله همزن مکانیکی با سرعت ۶۵۰ دور بر دقیقه طی ۱۰ دقیقه کاملاً هموژن گردید. در ادامه محلول بدست آمده از واکنش را در سانتریفیوژ با سرعت ۲۰۰۰ دور بر دقیقه قرار داده و محلول شفاف روی آن را دور ریختیم. رسوب باقیمانده را با آب مقطر شستشو داده و سانتریفیوژ نمودیم. این کار را سه بار تکرار کرده و رسوب نهایی در دمای ۸۰ درجه سلسیوس به مدت ۶۰ دقیقه حرارت دهی شد تا کاملاً خشک شود. نانوهیبرید نهایی به کمک هموژنایزر اولتراسونیک طی مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۴۰ درجه سلسیوس به طور کامل درون فاز پلیمری پخش شد. به منظور معرفی نتایج حاصل از هر یک از نمونه‌ها نمونه PU تقویت شده با MWCNT اصلاح شده با هر یک از درصدهای وزنی صفر، ۰/۵، ۱/۰، ۱/۵ و ۲ را با نام اختصاری PU0، PU1، PU2، PU3 و PU4 نامگذاری می‌کنیم.

و سختی نانوکامپوزیت از طریق افزایش ساختار اتصال متقاطع بین زنجیره پلیمری نانوکامپوزیت نسبت به حالت خالص پلیمر می‌شود. آنها همچنین دریافتند افزودن ۳ درصدوزنی نانوسیلیکا منجر به بهبود خواص کشسانی فیلم‌های پلیمری می‌شود. میلز و همکارانش [۱۸] تاثیر نانوذرات سیلیکا با مقادیر مختلف (صفر، ۵ و ۱۰ درصدهای وزنی نانوسیلیکا) به پیش‌پلیمر PU در سه دمای پخت ۲۰، ۷۰ و ۱۱۰ درجه سلسیوس را مورد بررسی قرار دادند. بررسی مقاومت در برابر آب نمونه نانوکامپوزیت حاصل بیانگر کاهش جذب آب در پوشش‌های حاوی ۵ درصد نانوسیلیکا به همراه مقاومت یونی بالای نمونه توسط ایجاد یک شبکه با تراکم و چگالی بیشتر و کاهش تجمع مولکول‌های آب درون ساختار حاصل را به همراه داشت. آنها دریافتند افزودن مقادیر ۱۰ درصد وزنی و بالاتر نانوسیلیکا به ساختار پلیمری منجر به کلوخه شدن و تجمع ناحیه‌ای نانوذرات گردیده که منجر به کاهش مقاومت یونی نانوکامپوزیت حاصل می‌شود. آزمون سایش نشان داد دو عامل وجود نانوسیلیکا و دمای بالای پخت بالاتر از ۷۰ درجه سلسیوس مقاومت سایشی نانوکامپوزیت را افزایش می‌دهد [۱۸].

با وجود تحقیقات گسترده صورت گرفته در زمینه ساخت و مشخصه‌یابی انواع پوشش نانوکامپوزیت PU با نانومواد مختلف، الزامات و استانداردهای پوشش مورد استفاده در صنایع مختلف از جمله موضوعات مهمی است که بایستی در طراحی و ساخت پوشش‌های نوین مورد توجه قرار داد. استفاده از پوشش PU به منظور عایقکاری خطوط لوله و اتصالات در صنایع نفت و گاز نیازمند رعایت استانداردهای EN-10290 و IGS-M-TP-020-2 شرکت ملی گاز ایران است. بنابراین رعایت الزامات پوشش PU در خصوص لوله‌های فولادی گاز می‌تواند منجر به کاربرد و تجاری سازی پوشش در این صنعت شود. این پژوهش با هدف ساخت، مشخصه‌یابی و تقویت پوشش نانوکامپوزیت حاصل از اختلاط PU با ترکیب CNTs اصلاح شده با نانوسیلیکا در درصدهای وزنی مختلف انجام شده است. آزمون‌های شناسایی و مشخصه‌یابی پوشش حاصل به جهت رعایت استانداردهای پوشش در خطوط لوله انتقال گاز انجام شده و نتایج با نمونه PU خالص مقایسه گردید. بررسی ساختاری پوشش نانوکامپوزیت هیبریدی و نحوه توزیع نانوذرات درون ساختار پلیمر، خاصیت آبریزی پوشش و مقاومت آن در برابر نفوذ رطوبت، میزان سایش مکانیکی و چسبندگی پوشش روی سطح فولادی از موارد مهمی بودند که در این تحقیق به جهت افزایش عمر خطوط لوله انتقال گاز مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج این تحقیق حاکی از رعایت استانداردها و الزامات فنی شرکت ملی گاز ایران در خصوص پوشش PU، توسط پوشش نانوکامپوزیتی پیشنهادی بود. بهبود خواص آبریزی و سایش مکانیکی پوشش در کنار افت جزئی میزان چسبندگی سطحی، استفاده از آن را جهت عایقکاری خطوط لوله گاز بویژه در مناطق مرطوب توجیه پذیر می‌سازد.

۲-۳- روش آماده‌سازی زیرلایه فلزی

ورقه‌های فولادی از جنس استیل ضدزنگ (SS 304) با اندازه‌های ۳ mm × ۳ × ۵۰ برش داده شده تا بتوانند بعنوان پایه فلزی مورد استفاده قرار گیرند. میزان زبری سطحی فلز با استفاده از اندازه‌گیر زبری سطحی پرتابل (مدل PCE-RT 1200 شرکت PCE، آلمان) تعیین گردید. ابتدا سطوح فولادی مطابق با استاندارد IPS-C-TP-101 شرکت گاز از هرگونه آلودگی پاک شدند. درجه آماده‌سازی سطح مطابق استاندارد ISO ۱۸۵۰۱ به کمک روش سندبلاستینگ با شناسه (۲/۲۱ Sa) توسط دستگاه سندبلاست اتوماتیک (Bai-Tong مدل ۳-۱۰۱۰، چین) انجام شد. در فرآیند سندبلاست، فشار هوا در مقادیر کنترل شده ۰/۸-۰/۶ مگاپاسکال تنظیم شده و زمان انجام فرآیند در محدوده ۴۰-۳۰ ثانیه در نظر گرفته شد. جهت عاری نمودن ورقه‌های استیل از هرگونه چربی و روغن، بعد از عمل سندبلاست سطح ورقه‌های فلزی بطور کامل با تینر ۱۵۰۰۰ اتومبیل شستشو داده شدند. درنهایت ورقه‌ها مجدداً بطور کامل با محلول آب و صابون شسته شده و کاملاً خشک شدند.

۲-۴- نحوه پوشش دهی نمونه‌ها

به منظور دستیابی به پوشش‌هایی با ضخامت یکنواخت از دستگاه پاششی الکتروستاتیک (مدل NEW KCL-CU801 ساخت شرکت Shenzhen Honghaida Instrument چین) استفاده شد. فرآیند پاشش در ولتاژ ۶۰-۵۰ کیلو ولت، آمپراژ ۰/۱ میلی آمپر و فشار هوای ۰/۶-۰/۷ مگاپاسکال انجام شد. فاصله بین سطح قرارگیری نمونه تا نازل پاشش در محدوده ۱۲۰-۱۰۰ میلی متر تنظیم گردید. نرخ پاشش ماستیک نانوکامپوزیت روی سطح فلز برابر ۲ میلی لیتر بر دقیقه و زمان پاشش بسته به ضخامت پوشش‌های مورد نیاز بین ۹۰-۷۰ ثانیه متغیر بود. پوشش‌ها در دو سطح ضخامت در بازه‌های ۱۲۰۰-۱۰۰۰ میکرومتر (با نام اختصاری IT) و ۱۵۰۰-۱۳۰۰ میکرومتر (با نام اختصاری 2T) طبق استاندارد EN 10290 مورد پذیرش شرکت ملی گاز ایران تهیه شدند. طبق استاندارد (IGS-R-TP-029(0) وزارت نفت در خصوص دستورالعمل عایقکاری انشعابات و اتصالات فولادی با PU حداقل ضخامت پوشش یاد شده نبایستی از ۹۵۰ میکرون کمتر باشد. جهت حصول از خشک شدن نمونه‌ها، ابتدا به مدت ۱۰ روز در دمای محیط قرار گرفته و پس از آن در دمای ۷۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت در آن قرار داده شدند تا از خشک شدن کامل آنها اطمینان حاصل شود.

۲-۵- مشخصه‌یابی پوشش

۲-۵-۱- تعیین ساختار و مورفولوژی سطحی

ساختار و مورفولوژی سطحی پوشش و توزیع نانوذرات درون ساختار پلیمر توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، مدل PHILIPS EM 208 در ولتاژ ۱۱۰ کیلو ولت مورد بررسی قرار گرفت. برای

این منظور لایه نازکی از هر یک از نمونه‌ها (۹۰ nm) توسط دستگاه الترامیکروتوم مجهز به Cryo (با قابلیت برشگیری نازک در محدوده ۷۰-۱۰۰ nm مدل UC7 ساخت شرکت Leica microsystems آمریکا) و قرار دادن لایه نازک حاصل روی شبکه مسی پوشیده شده توسط کربن انجام شد. فرآیند آماده سازی نمونه‌ها و تصویربرداری در پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران انجام شد.

۲-۵-۲- آزمون تعیین ضخامت و زبری

ضخامت لایه خشک پوشش توسط دستگاه ضخامت سنج پرتابل (مدل Qnic 8500p ساخت آلمان) طبق استاندارد EN 10290 اندازه‌گیری شد. کلیه آزمایشات تعیین ضخامت در ۵ نقطه مختلف سطح هر کدام از پوشش‌ها انجام شده و نتیجه نهایی از میانگین داده‌های حاصل بدست آمد. میزان زبری سطحی نمونه‌ها توسط زبرسنج از نوع دیجیتالی تعیین گردید. لازم به ذکر است حداقل و حداکثر مجاز زبری سطح فلز پایه مورد استفاده جهت پوشش‌دهی طبق استاندارد (IGS-R-TP-029(0) برای خطوط لوله انتقال گاز برابر ۶۰ و ۱۰۰ μm است.

۲-۵-۳- آزمون تعیین سختی سطحی

سختی سطحی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه پرتابل LX-A Shore durometer (مدل HUATEC ساخت چین) در محدوده HA ۱۰۰-۰ انجام شد. کلیه آزمایشات در ۴ نقطه مختلف هر کدام از پوشش‌ها انجام شده و نتیجه نهایی برای هر یک از ضخامت‌های یاد شده از میانگین داده‌های حاصل بدست آمد.

۲-۵-۴- آزمون چسبندگی سطحی

میزان چسبندگی سطحی پوشش توسط دستگاه چسبندگی کششی دیجیتالی مبتنی بر آزمون pull-off انجام شد. نیروی ایجاد شده در این روش توسط فشار هیدرولیکی روی سطح پوشش اعمال شد که دارای درجه‌بندی‌های مشخص جهت تامین نیروی جدایش عمودی است. این آزمون مطابق استانداردهای ASTM 4541D و ISO 4624 اجرا گردید.

۲-۵-۵- آزمون مقاومت در برابر جذب آب و خاصیت

آب‌گریزی

آزمون مقاومت در برابر جذب آب فیلم‌های تهیه شده مطابق استاندارد ASTM D570 طی مدت زمان ۴۸ ساعت در دمای ۵۰ درجه سلسیوس انجام شد. معیار تعیین مقاومت پوشش در برابر جذب آب در این روش، ثبات وزنی نمونه و عدم تغییر ابعاد آن بود. بر اساس آزمایشات، متوسط جرم اولیه پوشش‌ها با ضخامت IT و 2T بترتیب برابر ۱۰ ± ۲۴۸۰ و ۱۰ ± ۲۶۹۵ میلی گرم بدست آمد. ضخامت پوشش در محدوده قابل قبول پوشش‌های PU مورد استفاده در صنایع

۹۰۰ میلی‌متر بود. جهت دستیابی به داده‌های با صحت بالا، آزمایشات روی هر نمونه پوشش سه بار تکرار گردید.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مورفولوژی و ساختار سطحی پوشش

شکل ۱ تصاویر TEM سطح مقطع پوشش PU خالص (الف)، 0PU (ب) و پوشش‌های 1PU (ج)، 2PU (د)، 3PU (ر) و 4PU (ز) با ضخامت T1 را نشان می‌دهد. مطابق شکل ۱ الف، سطح پوشش PU خالص کاملاً صاف و یکنواخت است. مطابق شکل ۱ ب، نانولوله‌های کربنی با ابعاد ۳۰-۱۵ نانومتر که در سطح پلیمر بخوبی پراکنده شده‌اند قابل ملاحظه هستند. عدم وجود کلوخگی در ساختار نانوکامپوزیت نشان‌دهنده این است که مقدار ۰/۳ درصد وزنی نانولوله کربنی بطور صحیح انتخاب شده است. مطابق شکل ۱ ب، وجود ساختارهای متقاطع نانولوله‌های کربنی در سطح پلیمر می‌تواند در بهبود خواص مکانیکی پوشش موثر باشد [۶]. تصاویر TEM نشان داد در نمونه 1PU توزیع نسبتاً یکنواختی از نانوسیلیکا در محدوده اندازه ۲۵-۱۶ نانومتر در سطح نانولوله‌های کربنی وجود دارد (شکل ۱ ج). با افزایش درصد وزنی نانوسیلیکا به یک (نمونه 2PU)، تا حدود زیادی پراکندگی نانوذرات در ماتریس پلیمر حفظ شده است (شکل ۱ د). وجود نقاط تیره در شکل ۱ د، نشان‌دهنده کلوخگی جزئی نانوسیلیکا در ساختار PU است. هرچند کلوخگی نانوذرات به اندازه‌ای مشهود نیست که ساختار سطحی و در نتیجه خواص نانوکامپوزیت را تحت تاثیر خود قرار دهد. آنالیز TEM نشان داد در مقادیر ۱/۵ درصد وزنی نانوسیلیکا و بالاتر از آن، پدیده کلوخگی و تجمع جزئی نانوذرات در سطح نانولوله کربنی مشاهده می‌شود (شکل ۱ ر). پدیده کلوخگی در سطح پوشش منجر به افت خواص فیزیکی-مکانیکی و شیمیایی پوشش می‌گردد [۹، ۱۳]. بروز پدیده کلوخگی در ابعاد وسیع در مقدار ۲/۰ درصد وزنی نانوسیلیکا منجر به غیریکنواختی سطحی نانوکامپوزیت می‌گردد (شکل ۱ ز). کلوخگی نانوذرات در حین فرآیند اختلاط و تولید

نفت و گاز طبق استانداردهای (1) IPS-E-TP-270 و EN 10290 قرار داشت.

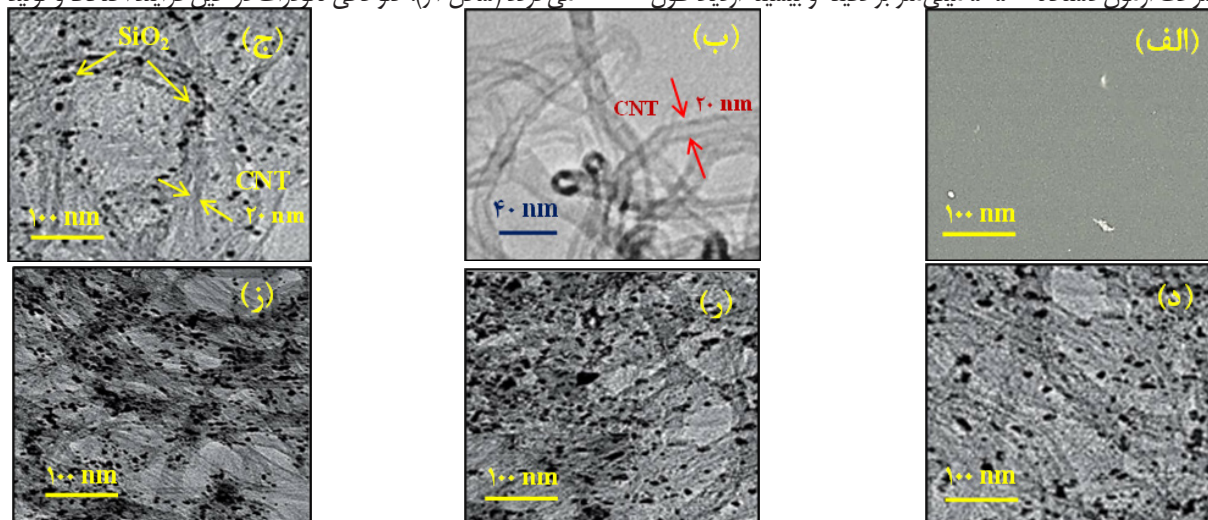
تعیین قابلیت ترشوندگی سطحی از طریق اندازه‌گیری زاویه تماس بین سطح زیر لایه و قطره مایع مرجع (آب مقطر) در نقطه تماس سه فاز (جامد، مایع و هوا) امکان‌پذیر است. جهت بررسی خاصیت آب‌گریزی و مقایسه پوشش PU0 با پوشش‌های PU0-4، زاویه‌ی سرش و میزان کرویت قطرات آب روی سطح نمونه‌ها مورد بررسی قرار گرفت. قطر هر یک از قطرات آب مقطر به طور متوسط ۴ میلی‌متر بود. جهت تعیین زاویه‌ی سرش، نمونه‌ها در جهت طولی از یک سمت و با سرعت ثابت افزایش شیب داده شدند و به محض شروع سرش (سر خوردن قطره) آزمایش متوقف و زاویه ثبت گردید.

۲-۵-۶- آزمون سایش مکانیکی

میزان سایش مکانیکی توسط آزمون سایش Taber به کمک روش پین روی دیسک (سازنده شرکت تجهیز صنعت نصر، اصفهان، ایران) مطابق استاندارد CS17 (توسط چرخ‌های لاستیکی مقاوم به ساییدگی) انجام شد. آزمایشات با سرعت چرخش ساینده برابر ۴۰ دور بر دقیقه با تعداد چرخش برای هر سایش منطقه‌ای برابر ۵۰ تحت اعمال نیروی ۱۰ نیوتنی با موتور AC، ولتاژ ۲۳۰ ولت و فرکانس ۴۰ هرتز با سه بار تکرار در ۵ نقطه متفاوت از هر پوشش انجام شد.

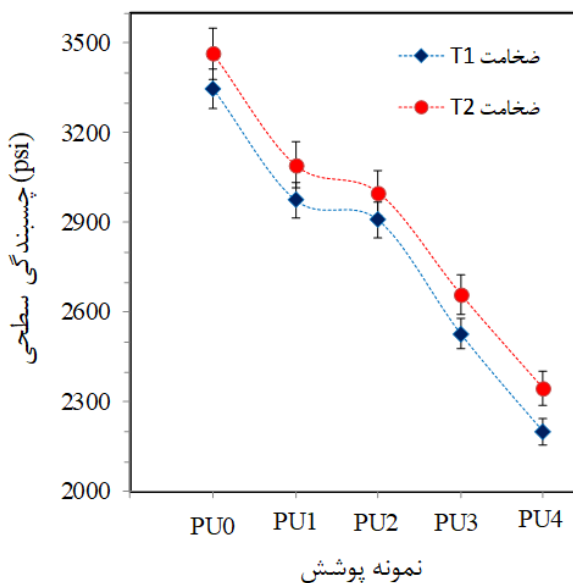
۲-۵-۷- آزمون تعیین خواص کشسانی

به منظور تعیین خاصیت کشسانی PU خالص و نانوکامپوزیت‌های تهیه شده، نمونه پوشش‌ها به ابعاد ۱۰×۱۰ سانتیمتر مربع با ضخامت‌های T1 و T2 مطابق ASTM 570 تحت نیروی کشش ثابت ۱۰ نیوتن قرار گرفته و درصد ازدیاد طول پارگی آنها تحت کشش اعمال شده به کمک دستگاه Universal Testing Machine موجود در آزمایشگاه مرکزی پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران اندازه‌گیری شد. محدوده سرعت آزمون دستگاه ۵۰۰-۵ میلی‌متر بر دقیقه و بیشینه ازدیاد طول



شکل ۱: تصاویر TEM سطح مقطع پوشش PU خالص (الف)، 0PU (ب) و پوشش‌های 1PU (ج)، 2PU (د)، 3PU (ر) و 4PU (ز) با ضخامت IT

درخصوص زبری نسبی پوشش PU مورد تأیید خطوط لوله نفت و گاز در تطابق خوبی قرار داشت. در خصوص نمونه پوشش‌های نانوکامپوزیتی با مقادیر بالاتر از یک درصد وزنی نانوسیلیکا (4PU و 3PU) زبری سطحی به بالاتر از ۲۵۰ میکرومتر می‌رسید. شکل ۲ میزان سختی پوشش‌های PU خالص و نمونه‌های نانوکامپوزیت با درصد‌های وزنی مختلف نانوسیلیکا (0-4 PU) و ضخامت T 1 را نشان می‌دهد. نقاط نشان داده شده در شکل، مقادیر میانگین داده‌ها و خطوط عمودی روی هر داده مقادیر کمینه و بیشینه بدست آمده برای هر اندازه‌گیری را نشان می‌دهند. همانطوری که ملاحظه می‌شود میزان سختی سطحی پوشش OPU در مقایسه با PU خالص به طرز قابل ملاحظه‌ای افزایش یافته است. با افزایش درصد وزنی نانوسیلیکا از صفر به ۵/۰ و سپس از ۵/۰ به ۱۰/۰، میزان سختی نمونه‌ها به ترتیب ۴ و ۸ درصد افزایش پیدا می‌کند. میزان سختی پوشش‌ها با افزایش درصد وزنی نانوسیلیکا از ۱۰/۰ به ۲۰/۰ با افزایش چشمگیری همراه است. بطوریکه میزان سختی نمونه‌های 3PU و 4PU به ترتیب ۱۵ و ۲۰ درصد نسبت به نمونه OPU افزایش پیدا کرده‌اند. دلیل این افزایش بویژه در خصوص نمونه 4PU را می‌توان به وجود توده‌های مجتمع و کلوخه‌های نانوذرات سیلیکا در ساختار سطحی نانوکامپوزیت مرتبط دانست (شکل ۱ز). نتایج آزمایشات تعیین سختی نمونه‌ها با ضخامت T2 نشان داد که افزایش ضخامت تأثیر معنی‌داری بر نتایج سختی پوشش ندارد. لذا از ذکر داده‌های آن خودداری می‌شود. از آنجا که مقادیر سختی قابل قبول برای پوشش‌های PU در صنایع نفت و گاز بالاتر از مقادیر 2 ± 78 shore D است. لذا در تمامی موارد پوشش نانوکامپوزیتی می‌تواند عملکرد قابل قبولی داشته باشد.



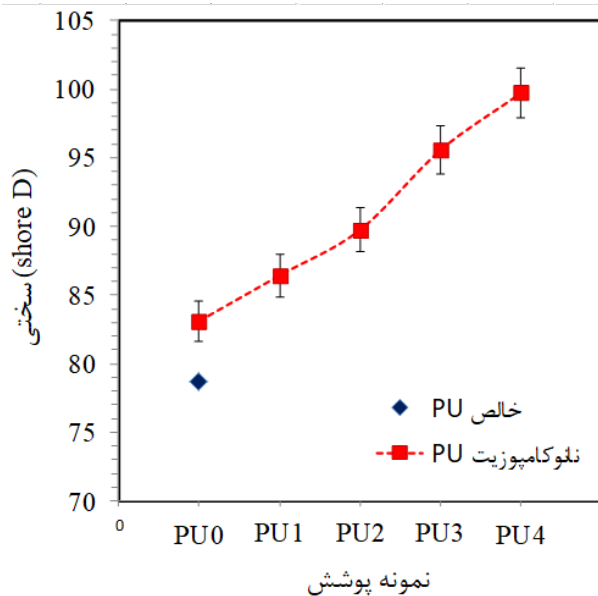
شکل ۳: نتایج میزان چسبندگی سطحی پوشش PU خالص و نانوکامپوزیت با درصد‌های وزنی مختلف نانوسیلیکا (0-4 PU) در ضخامت‌های T 1 و T 2 در طی بازه زمانی یک هفته [آوار خطا بیانگر بازه تغییرات داده‌ها می‌باشد]

نانوکامپوزیت می‌تواند رئولوژی محلول را افزایش داده و حرکت پلیمر مایع در فضاها خالی مابین نانوذرات را مسدود نماید [۱۴]. توده‌های مجتمع نانوذرات با ابعادی در حدود ۱۰۰ نانومتر و بالاتر در درصد‌های وزنی بالای نانوسیلیکا، عموماً در اطراف زنجیره نانولوله‌های کربنی قابل مشاهده است (شکل ۱ز).

مقایسه نتایج نمونه پوشش OPU (شکل ۱ب) با نمونه PU 1 (شکل ۱ج) با مقادیر یکسان ۵/۰ درصد وزنی از نانولوله کربنی و نانوسیلیکا نشان داد، نانوذرات سیلیکای آبریز در مقایسه با نانولوله‌های کربنی تقابل بهتری با ماتریس PU دارند. تحقیقات نشان داده، ذرات نانوسیلیکا و ماتریس PU از طریق پیوند هیدروژنی بین گروه سیلانول سطحی نانوسیلیکا و گروه عاملی کربونیل ساختار PU (که منجر به تشدید نیروهای بین سطحی دو ترکیب نامتجانس بر اساس تئوری پیوند شیمیایی در مورد چسبندگی) به یکدیگر متصل شده‌اند [۱۶، ۱۹]. در مقابل نانولوله کربنی بصورت موضعی با تشکیل ساختارهای شبکه‌ای حاوی اتصال متقاطع درون ساختار PU توزیع شده‌اند. با افزایش درصد وزنی نانوسیلیکا از ۱۰/۰ به ۱۵/۰، تأثیر شبکه ایجاد شده در ساختار نانوکامپوزیت بر اثر حضور نانولوله کربنی کاهش چشمگیری پیدا می‌کند. این یافته نشان می‌دهد ساختار سطحی نانوکامپوزیت هیبریدی در ترکیب درصد‌های ۱۵/۰ و بالاتر نانوسیلیکا تا حدود زیادی تابع درصد وزنی آن است.

۳-۲- زبری سطحی و سختی پوشش

میزان زبری سطحی نمونه پوشش PU خالص در محدوده ۷۰-۵۰ میکرومتر و در نمونه‌های 0-2 PU با درصد‌های وزنی نانوسیلیکای آبریز یک و کمتر از آن بین ۱۲۰-۷۰ میکرومتر قرار داشت. این مقادیر با استانداردهای AWWA-C-222 و BS EN 10290



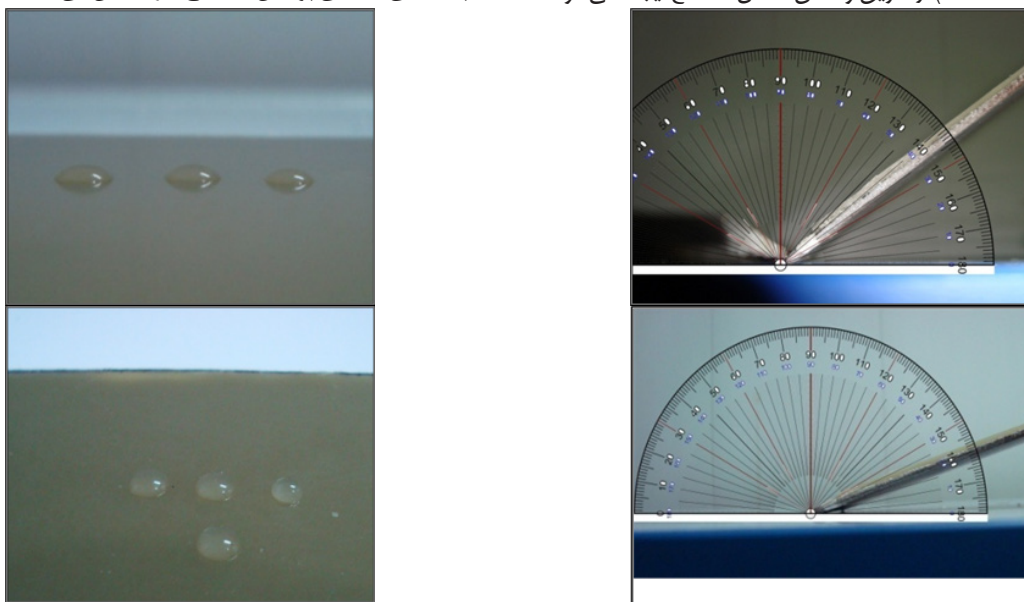
شکل ۴: میزان سختی سطحی پوشش‌های PU خالص و نمونه‌های نانوکامپوزیت با درصد‌های وزنی مختلف نانوسیلیکا (0-4 PU) و ضخامت T 1 [آوار خطا بیانگر بازه تغییرات داده‌ها می‌باشد]

۳-۳- چسبندگی سطحی

شکل ۳ نتایج میزان چسبندگی سطحی پوشش PU خالص و پوشش‌های نانوکامپوزیت با درصد‌های وزنی مختلف نانوسیلیکا (4-OPU) را در ضخامت‌های T 1 و T 2 طی بازه زمانی یک هفته نشان می‌دهد. همانطور که ملاحظه می‌شود با افزایش درصد وزنی نانوذرات سیلیکا، میزان چسبندگی فیلم به سطح فولادی آماده سازی شده کاهش پیدا می‌کند. میزان چسبندگی سطحی پوشش به عوامل مختلفی از جمله سختی زیر لایه، زبری، ضخامت پوشش، تنش پسماند داخلی و تنش در منطقه فصل مشترک پوشش و زیر لایه وابسته است [۲۰]. چسبندگی سطحی در محدوده مقادیر ۰/۵ و ۱/۰ درصد وزنی نانوذرات سیلیکا در هر دو ضخامت پوشش روند نسبتاً ثابتی نشان داد، لیکن با افزایش ضخامت فیلم نانوکامپوزیتی میزان چسبندگی فیلم به سطح نمونه نیز افزایش نسبی داشت. دلیل این موضوع را می‌توان به کاهش میزان تنش پسماند داخل پوشش نسبت داد. فلسفین و اشرفی زاده نشان دادند با کاهش ضخامت پوشش، تنش‌های داخلی پوشش بوجود آمده در بازه ضخامت کمتری توزیع می‌شود [۲۰]. آنها دریافتند با افزایش میزان تنش در واحد ضخامت پوشش، میزان احتمال جوانه‌زنی ترک‌ها و ایجاد معایب سطحی در فصل مشترک بین پوشش و زیرلایه آن افزایش یافته و منجر به پوسته پوسته شدن پوشش و کنده شدن سریع آن می‌شود. نتایج این آزمون نشان داد در درصد‌های وزنی یک و بالاتر از آن درخصوص نانوسیلیکا، میزان چسبندگی سطحی پوشش بشدت افت داشته لذا برای پوشش‌دهی مناسب نیستند. از آنجا که نانولوله کربنی دارای سطح ویژه و انرژی سطحی بالایی هستند، لذا پیوند فیزیکی قوی بین اجزاء قطبی ساختار PU و گروه‌های قطبی نظیر هیدروکسیل در سطح ساختار زنجیره‌ای نانولوله کربنی (که از طریق فرآیند جذب سطحی ایجاد شده‌اند) از طریق واکنش اتصال متقاطع ایجاد می‌شود.

این یافته با تحقیقات وانگ و همکارانش [۶] همخوانی داشت به گونه‌ای که انتظار می‌رود نانوکامپوزیت حاصل ساختار منظم‌تر و سازمان‌یافته‌تری نسبت به ماتریس PU خالص داشته باشد. طبق استاندارد ASTM D4541 برای پوشش حاوی PU خالص در دمای ۲۴ درجه سلسیوس، چسبندگی پوشش پس از گذشت یک هفته برای پوشش‌هایی با ضخامت T 1 و T 2 به ترتیب برابر ۳۶۵۰ و ۳۵۰۰ psi بود. در مورد پوشش OPU با ضخامت‌های T 1 و T 2 به ترتیب ۵/۰۵ و ۴/۳۳ درصد افت در میزان چسبندگی سطحی مشاهده گردید. همچنین در خصوص پوشش 2PU با ضخامت‌های T 1 و T 2 ترتیب ۱۴/۹ و ۱۴/۵ درصد افت در میزان چسبندگی پوشش نانوکامپوزیتی در مقایسه با پوشش PU خالص ثبت شد. همانطور که ملاحظه می‌شود تاثیر افزایش نانوسیلیکا در کاهش میزان چسبندگی پوشش نانوکامپوزیتی چشمگیر است.

بر اساس شکل ۳، شیب افت چسبندگی پوشش‌ها با افزایش درصد وزنی نانوسیلیکا در محدوده 2PU و 1PU تقریباً روند ثابتی دارد. دلیل این موضوع را می‌توان به عدم کاهش محسوس در میزان تنش پسماند هر یک از پوشش‌های نانوکامپوزیتی در محدوده ۰/۵ تا ۱/۰ درصد وزنی نانوذرات سیلیکا نسبت داد. با افزایش درصد وزنی نانوذرات از ۱/۰ به ۱/۵، ساختار شبکه‌ای نانوکامپوزیت حاصل به دلیل ایجاد توده‌های حاصل از اجتماع و کلوخگی نانوذرات دستخوش تغییر و ناهمگنی ساختاری شده و در نتیجه میزان چسبندگی سطحی پوشش به پایه فلزی کاهش می‌یابد. کاهش میزان چسبندگی سطحی پوشش با افزایش درصد وزنی نانوذرات را می‌توان اینگونه توجیه نمود که با افزایش درصد نانوذرات سیلیکای آبریز، منجر به افزایش پیوندهای درون شبکه‌ای بین نانوذرات و ساختار PU می‌شود و به نوعی تعامل پیوندی درون ساختاری ماتریس پلیمری تقویت شده، در عوض چسبندگی سطحی پوشش به سطح فلز کاهش می‌یابد. از آنجا که هیچ

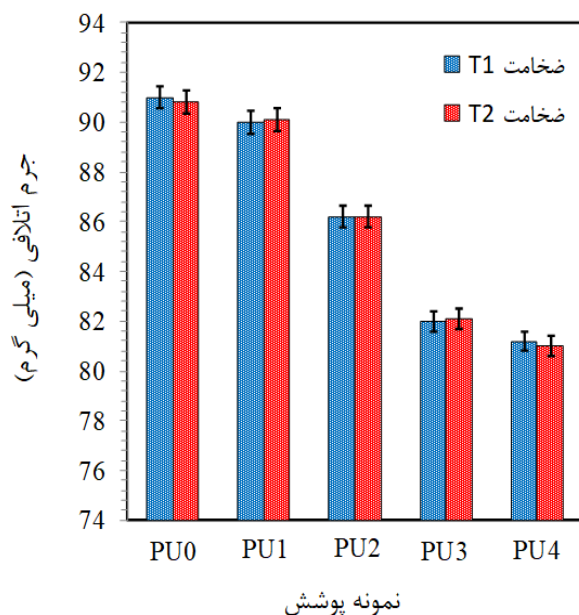


شکل ۴: نتایج تغییرات زاویه سرش (الف و ج) و هیستریزس (ب و د) پوشش PU خالص (الف و ب) و نمونه 2PU (ج و د) با ضخامت T 1

قطرات آب در حضور نانوسیلیکا و در نتیجه افزایش خاصیت آبریزی پوشش نانوکامپوزیتی است. از آنجاکه افزایش درصد وزنی نانوسیلیکا تاثیر قابل ملاحظه‌ای بر میزان آبریزی پوشش نداشت، لذا نتایج آزمون تعیین زاویه سرش و هیستریزس نمونه پوشش‌های با مقادیر بالاتر از یک درصد وزنی سیلیکا در اینجا آورده نشده‌اند. بنابراین مقدار یک درصد وزنی نانوسیلیکا در نمونه PU2 بعنوان مقدار بهینه جهت ایجاد خاصیت آبریزی پوشش در نظر گرفته شد. بدیهی است ایجاد خاصیت آبریزی پوشش منجر به افزایش دوام مکانیکی و ساختاری آن در محیط‌های مرطوب می‌شود، لذا انتظار می‌رود عمر پوشش نانوکامپوزیتی آبریز در مقایسه با PU خالص افزایش چشمگیری یابد.

۳-۵- میزان جذب آب توسط پوشش

ملاک آزمون جذب آب، ثبات وزنی پوشش غوطه‌ور در آب و میزان آب جذب شده توسط هر یک از پوشش‌های نانوکامپوزیتی نسبت به پوشش PU خالص است. هر چه درصد تغییر جرم ناشی از جذب آب کمتر باشد، بیانگر مقاومت بیشتر پوشش در برابر جذب آب است. شکل ۵ نتایج درصد میزان تغییر جرم ناشی از جذب آب توسط پوشش‌های غوطه‌ور در آب با جرم‌های اولیه 24800 ± 10 و 26950 ± 10 میلی‌گرم را طی بازه زمانی ۴۸ ساعته برای نمونه‌هایی با دو ضخامت T1 و T2 را نشان می‌دهد. با افزایش $0/3$ درصد وزنی نانولوله‌های کربنی میزان تغییر جرم ناشی از جذب آب در نمونه با ضخامت T1 به میزان $0/75$ درصد کاهش پیدا می‌کند. با تغییر میزان درصد وزنی نانوذرات سیلیکا از $0/5$ به یک درصد، میزان درصد تغییر جرم ناشی از جذب آب توسط فیلم نانوکامپوزیتی از $0/54$ به $0/35$ کاهش پیدا می‌کند. مشابه چنین نتایجی در مورد پوشش‌های با ضخامت T2

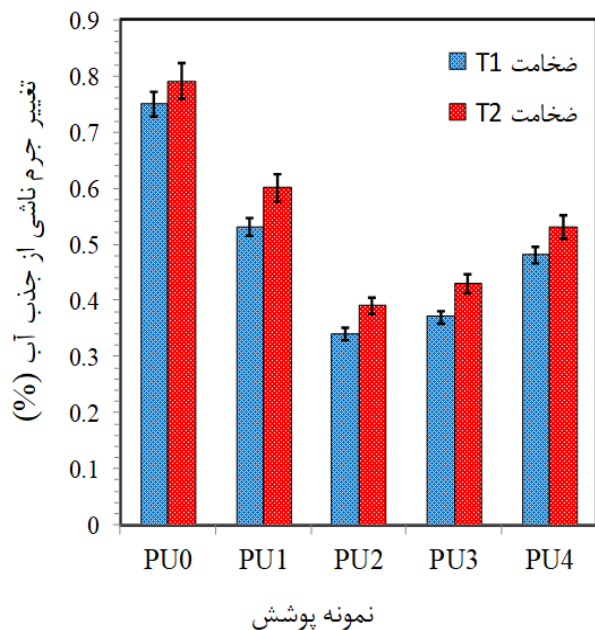


شکل ۵: نتایج میزان جرم اتلاقی (برحسب میلی‌گرم) نمونه پوشش‌های کامپوزیت (نسبت به نمونه پوشش PU خالص) در دو ضخامت T1 و T2 [نوار خطا بیانگر بازه تغییرات داده‌ها می‌باشد]

یک از پوشش‌های نانوکامپوزیتی طی بازه زمانی یک هفته‌ای از سطح پایه فلزی جدا نشدند. لذا می‌توان از آن بعنوان پوشش مناسب جهت عایقکاری خطوط لوله گاز پیشنهاد نمود. از آنجاکه میزان چسبندگی سطحی پوشش نانوکامپوزیتی در مقادیر بالاتر از یک درصد وزنی سیلیکا بشدت کاهش پیدا می‌یابد، لذا میزان یک درصد وزنی نانوسیلیکا بعنوان مقدار بهینه برای جلوگیری از افت چسبندگی سطحی پوشش در نظر گرفته شد. با توجه به روند کاهش چسبندگی سطحی پوشش با افزایش درصد وزنی نانوذرات، توجیه پذیری استفاده از نانوسیلیکا در ساختار PU را بایستی بر اساس الزامات پوشش‌های مورد استفاده در خطوط لوله صنایع نفت و گاز و سایر مزایای پوشش نانوکامپوزیت (نظیر خاصیت آبریزی و میزان جذب آب توسط پوشش) ارزیابی نمود. جهت قضاوت در این خصوص، در ادامه پارامترهای یاد شده مورد بررسی قرار می‌گیرند.

۳-۴- بررسی خاصیت آبریزی پوشش

شکل ۴ نتایج بررسی میزان آبریزی پوشش PU خالص (الف) و نانوکامپوزیت 2PU (ج و د) را نشان می‌دهد. شکل‌های "الف" و "ج" تغییرات زاویه سرش و شکل‌های "ب" و "د" تصاویر حالت هیستریزس نمونه‌های نانوکامپوزیت با ضخامت T1 را نشان می‌دهند. مطابق شکل‌های ۲ الف و ۲ ج، زاویه سرش برای پوشش PU خالص برابر ۳۶ درجه و برای پوشش 2PU به ۱۷ درجه کاهش یافت. بررسی خاصیت آبریزی نمونه پوشش‌ها با مقایسه میزان کرویت قطرات آب بر روی سطوح نمونه‌های OPU (شکل ۲ب) و 2PU (شکل ۲د) به وضوح نشان‌دهنده افزایش میزان کرویت



شکل ۶: نتایج درصد تغییر جرم ناشی از جذب آب توسط پوشش‌های غوطه‌ور در آب با جرم‌های اولیه 24800 ± 10 و 26950 ± 10 میلی‌گرم (نسبت به پوشش PU خالص) طی بازه زمانی ۴۸ ساعته در دو ضخامت T1 و T2 [نوار خطا بیانگر بازه تغییرات داده‌ها می‌باشد]

بالتر نمونه در برابر سایش مکانیکی است. طبق استاندارد ASTM D-4060 مقادیر کمتر از ۱۰۰ میلی گرم جرم اتلافی ناشی از سایش مکانیکی پوشش‌های PU مورد استفاده در صنایع نفت و گاز بعنوان مقدار پذیرفته شده بحساب می‌آید. شکل ۶ نتایج میزان جرم اتلافی (برحسب میلی گرم) نمونه پوشش را در دو ضخامت T 1 و T 2 نشان می‌دهد. با توجه به شکل می‌توان دریافت که با حضور نانولوله کربنی درون ماتریس پلیمری PU میزان درصد جرم از دست رفته در آزمون سایش نسبت به نمونه PU خالص به ۹۱ میلی گرم می‌رسد که در حد مجاز مقدار پذیرفته برای پوشش PU بحساب می‌آید. همچنین با افزایش درصد نانوسیلیکا به ساختار پلیمر درصد میزان جرم از دست رفته پوشش کاهش یافته و از ۹۰/۱ میلی‌گرم برای نمونه 1PU به ۸۳/۲ میلی‌گرم برای پوشش با ۱/۵ درصد وزنی می‌رسد. دلیل افزایش مقاومت نمونه نانوکامپوزیتی در برابر سایش را می‌توان به نیروی جاذبه قوی بین گروه‌های سیلانول سطحی نانوسیلیکای مجاور یکدیگر نسبت داد. همچنین ایجاد پیوند قوی بین اجزاء قطبی ساختار PU و گروه‌های قطبی سطحی در ساختار زنجیره‌ای نانولوله کربنی از طریق واکنش اتصال متقاطع می‌تواند به ایجاد ساختار منظم نانوکامپوزیت حاصل کمک نماید [۱۶۶]. لازم به ذکر است با افزایش مقدار درصد وزنی نانوسیلیکا از ۱/۵ به ۲ میزان جرم از دست رفته نمونه نانوکامپوزیت حاصل تغییر قابل ملاحظه‌ای نشان نداد. نتایج آزمون سایش مکانیکی نشان داد تفاوت معنی داری بین ضخامت پوشش‌های حاصل با میزان مقاومت آنها در برابر سایش مکانیکی وجود ندارد.

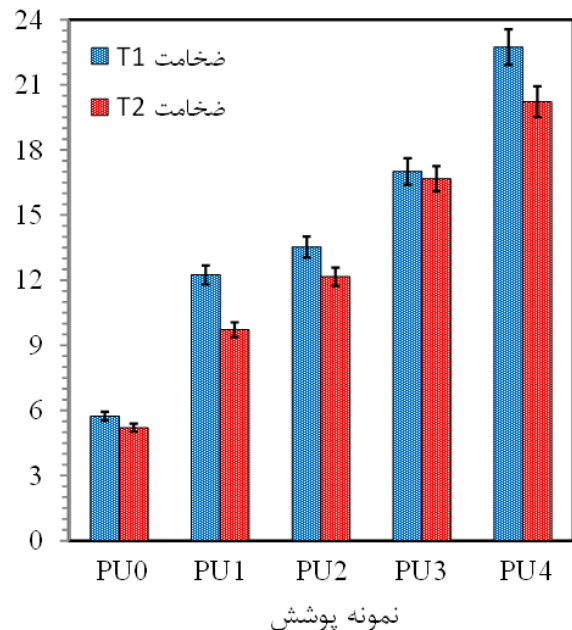
۳-۷- خاصیت کشسانی

عموماً تنش‌ها و رانش‌های خاک می‌توانند پوشش خطوط لوله انتقال گاز را تخریب نمایند. لذا انعطاف‌پذیری و استحکام کششی مناسب پوشش در برابر این عوامل می‌تواند میزان صدمات احتمالی را به حداقل برساند. طبق استاندارد EN-10290 جهت رعایت الزامات پوشش PU مورد استفاده در خطوط لوله انتقال نفت و گاز، درصد ازدیاد طول پارگی تحت اعمال کشش پوشش PU در بازه ۵ تا ۲۰ درصد در وضعیت مورد قبول و در بازه ۱۰ الی ۱۵ درصد در شرایط ایده‌آل قرار دارد [۱۶۸]. شکل ۷ نتایج میزان درصد ازدیاد طول تحت کشش با نیروی ثابت در پوشش‌های نانوکامپوزیتی (نسبت به نمونه پوشش PU خالص) با دو ضخامت T 1 و T 2 را نشان می‌دهد. با بررسی تأثیر میزان ضخامت بر خاصیت کشسانی نمونه‌ها مشخص شد که با افزایش ضخامت پوشش، درصد ازدیاد طول نمونه‌ها بطور نسبی کاهش می‌یابد. مطابق شکل ۷ می‌توان دریافت، خواص کشسانی پوشش‌های 1PU و 2PU با ضخامت 1T و 2T به بازه استاندارد نزدیک است. میزان انحراف نتایج پوشش‌های 1PU و 2PU با ضخامت 1T به ترتیب برابر ۱۲/۲۰ و ۱۳/۵۳ درصد و در مورد نمونه‌های با ضخامت 2T به ترتیب برابر ۹/۷۱ و ۱۲/۲۴ درصد تعیین شد. مقادیر درصد ازدیاد طول پارگی

نیز یافت شد. هرچند میزان تغییر جرم پوشش‌های با ضخامت T 2 به طور میانگین در حدود ۱۰ درصد بیشتر از نمونه‌های با ضخامت T 1 بود. نتایج آنالیز میزان جذب آب توسط پوشش نشان داد طی بازه زمانی ۴۸ ساعته عملکرد پوشش 2PU و 3PU از لحاظ درصد تغییر جرم بر اثر غوطه‌وری در آب مناسب بود. ایجاد اتصالات قوی پیوندی بین اجزا قطبی زنجیره PU و گروه‌های سیلانول سطحی نانو سیلیکا منجر به ایجاد یک سد آبریز در ساختار نانوکامپوزیت حاصل می‌شود [۱۶۶]. پایین بودن میزان جذب آب توسط پوشش‌های نانوکامپوزیتی با درصد‌های وزنی یک و ۱/۵ می‌تواند مؤثر این موضوع باشد که پوشش نانوکامپوزیتی پیشنهادی بخوبی می‌تواند در محیط‌های مرطوب عملکرد مناسبی از خود نشان دهند. افزایش درصد تغییر جرم ناشی از جذب آب پوشش 4PU نسبت به مقادیر بدست آمده برای پوشش‌های 2PU و 3PU را می‌توان به دلیل کلوخگی نانوذرات سیلیکا و عدم توزیع مناسب آن در اتصال بین نانولوله‌های کربنی و ساختار پلیمر نسبت داد. تحقیقات قبلی نشان داد کلوخگی نانوذرات می‌تواند سبب افزایش محلی ویسکوزیته مایع فیلم شده و مانع توزیع‌پذیری و امتزاج‌پذیری مناسب نانوسیلیکا و ایجاد خلل و حفره‌هایی در ساختار پلیمر می‌گردد که خشک شدن کامل نانوکامپوزیت را مختل می‌کند و در هنگام قرارگیری در معرض رطوبت منجر به جذب آب می‌شود. تاخیر در زمان خشک شدن نمونه پوشش 4PU کاملاً موید این موضوع بود.

۳-۶- سایش مکانیکی

آزمون سایش مکانیکی بر اساس میزان جرم از دست رفته‌ی از سطح هر کدام از پوشش‌ها (در مقایسه با نمونه پوشش PU خالص) طراحی شد. لذا هر چه میزان جرم اتلافی کمتر باشد بیانگر مقاومت



شکل ۷: نتایج میزان درصد ازدیاد طول تحت کشش با نیروی ثابت در پوشش‌های نانوکامپوزیتی (نسبت به نمونه پوشش PU خالص) در دو ضخامت T 1 و T 2 [آوار خطا بیانگر بازه تغییرات داده‌ها می‌باشد]

نانوکامپوزیتی در مقادیر یک تا ۱/۵ درصد وزنی نانوسیلیکا را نسبت به سایر نمونه‌ها تأیید نمود.

افزایش تغییر جرم ناشی از جذب آب پوشش نانوکامپوزیتی در مقادیر ۲ درصد وزنی نانوسیلیکا به پدیده کلوخگی و عدم توزیع مناسب نانوذرات سیلیکا در ساختار پوشش نسبت داده شد. همچنین نتایج نشان داد با افزایش ضخامت پوشش میزان جذب آب توسط نمونه نیز افزایش یافته هرچند تاثیر آن به اندازه افزایش درصد وزنی نانوسیلیکا به ماتریس پلیمر نیست. نتایج آزمون سایش مکانیکی نشان داد میزان جرم اتلافی پوشش با افزایش درصد وزنی نانوسیلیکا کاهش چشمگیری پیدا می‌کند. هرچند در محدوده ۱/۵ تا دو درصد وزنی نانوسیلیکا روند میزان مقاومت نمونه در برابر سایش مکانیکی نسبتاً یکسان است. همچنین تفاوت معنی داری بین میزان سایش مکانیکی داده‌های حاصل از دو ضخامت یافت نشد. با توجه به مقادیر کمتر از ۱۰۰ میلی گرم جرم اتلافی ناشی از سایش مکانیکی و افت ناچیز میزان چسبندگی پوشش روی سطح فولادی (کمتر از ۱۵ درصد) و میزان ازدیاد طول تحت کشش استاندارد در بازه ۱۵-۱۰ درصد نسبت به نمونه PU خالص، استفاده از این پوشش هیبریدی نانوکامپوزیتی بعنوان یک پوشش نوین جهت افزایش عمر لوله‌های فولادی گاز پیشنهاد می‌شود. نتایج این تحقیق در خصوص آزمون‌های یاد شده، حاکی از رعایت استانداردهای فنی شرکت گاز ایران توسط پوشش نانوکامپوزیتی است. هرچند ضروری است رعایت سایر الزامات فنی پوشش (نظیر میزان جدایش کاتدی و مقادیر چگالی شدت جریان مورد نیاز با توجه به عمر خط لوله، مقاومت در برابر ضربه حین قرارگیری در شرایط دمایی و محیطی مختلف) در پژوهش‌های آتی مورد توجه قرار گیرد.

تقدیر و تشکر

این پژوهش با حمایت مالی مشترک بین دانشگاه صنعتی همدان و شرکت گاز استان همدان انجام شده است. از کلیه کارکنان بخش فنی آن شرکت به جهت کمک در آماده‌سازی نمونه‌ها جهت آنالیز پوشش مطابق استانداردهای شرکت ملی گاز ایران قدردانی می‌شود.

تحت کشش ذکر شده می‌تواند مقاومت پوشش را در موقعیت مدفون در خاک، حین بروز تنش‌های زمین (نظیر رانش خاک و زلزله) افزایش داده و مانع از پارگی و ایجاد ترک در سطح پوشش شود. درخصوص پوشش 3PU با ضخامت‌های 1T و 2T، نتایج درصد ازدیاد طول پارگی نشان داد که با مقدار ایده‌آل تعیین شده برای پوشش برترتیب در حدود ۱۱/۸ و ۱۰/۶۶ درصد اختلاف داشت. با افزایش مقدار نانوسیلیکا به ۲ درصد وزنی، درصد ازدیاد طول تحت کشش نمونه‌های حاصل به طرز چشمگیری افزایش یافت که با بالاترین مقدار مجاز تعریف شده برای پوشش PU بیشتر از ۶ درصد اختلاف وجود داشت. تفاوت در نتایج بدست آمده را می‌توان به افزایش میزان شبکه‌ای شدن ساختار نانوکامپوزیت، ناشی از افزایش سرعت واکنش‌های اتصال متقاطع، با افزایش درصد وزنی نانوسیلیکا نسبت داد. این موضوع می‌تواند خاصیت کشسانی پوشش حاصل را نیز تحت تاثیر خود قرار دهد که لازم است در مطالعات آتی بطور مفصل مورد بررسی قرار گیرد.

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش ساخت و مشخصه یابی پوشش ماستیکی پلی یورتان (PU) تقویت شده با هیبرید نانولوله کربنی چند جداره اصلاح شده با نانوسیلیکای آبریز با درصدهای وزنی متفاوت به جهت کاربری در خطوط لوله انتقال گاز مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور پوشش نانوکامپوزیت هیبریدی در دو بازه ۱۲۰۰-۱۰۰۰ میکرومتر (به عنوان ضخامت 1T) و ۱۵۰۰-۱۳۰۰ میکرومتر (به عنوان ضخامت 2T) طبق استاندارد EN ۱۰۲۹۰ تهیه شدند. بررسی مورفولوژی سطحی نمونه‌ها نشان‌دهنده تشکیل ساختار نسبتاً یکنواخت نانوکامپوزیت هیبریدی با پراکندگی مناسب نانوذرات درون ساختار PU بود. بررسی توزیع قطر نانوذرات حاکی از وجود زنجیره‌های متقاطع حاصل از نانولوله‌های کربنی با قطر ۳۰-۱۵ نانومتر و طول ۱۵-۵ میکرومتر و نانوسیلیکا در محدوده اندازه ۲۵-۱۶ نانومتر است که در حد فاصل بین نانولوله‌های کربنی و ماتریس پلیمر بخوبی پراکنده شده‌اند. عدم وجود کلوخگی در ساختار نانوکامپوزیت نشان‌دهنده این است که انتخاب مقدار ۰/۳ درصد وزنی نانولوله کربنی مناسب بود. نتایج آزمایشات نشان داد با افزایش درصد وزنی نانوسیلیکا به ماتریس PU میزان سختی سطحی پوشش را افزایش می‌دهد. میزان تغییرات سختی نمونه‌ها در مقادیر یک و دو درصد وزنی نانوسیلیکا به ترتیب ۱۵ و ۲۰ درصد نسبت به نمونه نانوکامپوزیت PU بدون حضور نانوسیلیکا افزایش نشان داد. نتایج نشان داد با افزایش درصد وزنی نانوسیلیکا میزان چسبندگی پوشش حاصل کاهش می‌یابد، لیکن میزان چسبندگی آن نسبتاً مستقل از ضخامت است. بالا بودن مقاومت پوشش نانوکامپوزیتی حاوی یک درصد وزنی نانوذرات سیلیکا در برابر نفوذ رطوبت و ایجاد خاصیت آبریزی پوشش با کاهش زاویه‌ی سرش به ۱۷ درجه و افزایش میزان کرویت قطرات آب روی سطح پوشش توجیه شد. آزمون جذب میزان آب توسط فیلم غوطه ور ثبات وزنی نسبی نمونه پوشش‌های

- مراجع

- [1] A. Samimi, Use of polyurethane coating to prevent corrosion in oil and gas pipelines transfer, *Int. J. Innovation Appl. Stud.* 1(2012), 186-193.
- [۲] استاندارد مهندسی برای پوشش‌های حفاظتی و سازه‌های مدفون در خاک و غوطه ور در آب، ویرایش اول، اسفند ۱۳۸۷.
- [3] M. Joshi, B. Adak, B.S. Butola, Polyurethane nanocomposite based gas barrier films, membranes and coatings: A review on synthesis, characterization and potential applications, *Prog. Mat. Sci.*, 97(2018), 230-282.
- [4] J.M. Kim, J.H. Kim, J.H. Ahn, J.D. Kim, S. Park, K.H. Park, J.M. Lee, Synthesis of nanoparticle-enhanced polyurethane foams and evaluation of mechanical characteristics. *Compos. Part B Eng.* 136(2018), 28-38.
- [۵] شهریار فر، حسین؛ حسن زاده، مهدی؛ بهبود خواص ضد آب و تنفس پذیری غشای نانولیفی هیبریدی پلی یورتان-پلی(وینیلیدین فلوراید)، نشریه علمی-پژوهشی مواد پیشرفته و پوشش‌های نوین، دوره ۳۶ (۱۴۰۰) ۲۶۳۰-۲۶۳۲.
- [6] F. Wang, L. Feng, M. Lu, Mechanical properties of multi-walled carbon nanotube/waterborne polyurethane conductive coatings prepared by electrostatic spraying, *Polymers* 11(2019), 1-11.
- [7] W. WendelWohlleben, M.W. Meier, S. Vogel, R. Landsiedel, G. Cox, S. Hirth, Z. Tomovi, Elastic CNT-polyurethane nanocomposite: synthesis, performance and assessment of fragments released during use, *Nanoscale*, 5(2013), 369-380.
- [8] Sh. Xu, W. Yu, M. Jing, R. Huang, Zhang Q., FuQ., Largely enhanced stretching sensitivity of polyurethane/carbon nanotube nanocomposites via incorporation of cellulose nanofiber, *J. Phys. Chem. C* 121(2017), 2108-2117.
- [9] Y. Martinez-Rubi, B. Ashrafi, M.B. Jakubinek, Sh. Zou, K. Laqua, M. Barnes, B. Simard, Fabrication of high content carbon nanotube-polyurethane sheets with Tailorable properties, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9(2017), 30840-30849.
- [10] N.W. Khun, G.S. Frankel, Cathodic delamination of polyurethane/multiwalled carbon nanotube composite coatings from steel substrates. *Prog. Org. Coat.* 99(2016), 55-60.
- [11] M.Y. Dong, Q. Li, H. Liu, C.T. Liu, E.K. Wujcik, Q. Shao, T. Ding, X.M. Mai, C.Y. Shen, Z.H. Guo, Thermoplastic polyurethane-carbon black nanocomposite coating: Fabrication and solid particle erosion resistance. *Polymer*, 158(2018), 381-390.
- [12] M. Sabzi, S.M. Mirabedini, J. Zohuriaan-Mehr, M. Atai, Surface modification of TiO₂ nano-particles with silane coupling agent and investigation of its effect on the properties of polyurethane composite coating, *Prog. Org. Coat.* 65(2009), 222-228.
- [13] S.-X. Zhou, L.-M. Wu, J. Sun, W.-D. Shen, Effect of nano-silica on the properties of polyester-based polyurethane. *J. Appl. Polym. Sci.*, 88(2003), 189-93.
- [14] P. Krol, Synthesis methods, chemical structures and phase structures of linear polyurethanes. Properties and applications of linear polyurethanes in polyurethane elastomers, copolymers and ionomers. *Prog Mater Sci.*, 52(2007), 915-1015.
- [۱۵] ب. مداح، ع. یآوری پور، س. حسنی رمذانی، ح. حسینی، م. حسن زاده، بهبود جذب گاز سولفید هیدروژن در غشاهای نانولیفی پلی یورتان با استفاده از نانولوله‌های کربنی اصلاح شده با نانوذرات اکسید فلزی، نشریه علمی-پژوهشی مواد پیشرفته و پوشش‌های

نوین، دوره ۸، شماره ۳۰، ۲۱۳۰-۲۱۳۸، پاییز ۱۳۹۸.

- [16] E.T. Thostenson, C. Li, T.W. Chou, Nanocomposites in context, *Composite Sci. Technol.* 65(2005), 491-516.
- [17] J. Vega-Baudrit, V. Navarro-Banon, P. Vasquez, J.M. Martin-Martinez Addition of nanosilicas with different silanol content to thermoplastic polyurethane adhesives. *Int. J. Adhes. Adhes.*, 5(2006), 378-387.
- [18] D.J. Mills, S.S. Jamali, K. Paprocka, Investigation into the effect of nano-silica on the protective properties of polyurethane coatings, *Surf. Coat. Technol.* NN2 6JD, 209(2012), 137-142.
- [19] M.L. Maminski, A.M. Wicław-Midor, P.G. Parzuchowski, The effect of silica-filler on polyurethane adhesives based on renewable resource for wood bonding. *Polymers* 12(2020), 1-13.

[۲۰] م. فلسفین، ف. اشرفی زاده، ارزیابی چسبندگی و بارپذیری پوشش نانوساختار CrN-CrAlN به روش رسوب فیزیکی بخار، فصلنامه علمی-پژوهشی مواد پیشرفته در مهندسی، سال ۳۷، شماره ۲، ۹۲-۸۱، تابستان ۱۳۹۷