



بررسی خواص ویسکو الاستیک نانو خاک رس - پوشش های پلی یورتان با جامد حجمی ۱۰۰ درصد

مجید تقوی^۱، سید محمود کثیریه^{۲*}، علی اصغر سرابی^۳، حسین نازک دست^۴

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۵۹۱۴-۴۴۱۳

۲- مربی، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۵۹۱۴-۴۴۱۳

۳- استادیار، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۵۹۱۴-۴۴۱۳

۴- استاد، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۵۹۱۴-۴۴۱۳

تاریخ دریافت: ۸۹،۲،۲۰ تاریخ پذیرش: ۸۹،۱۰،۲۹ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۰،۶،۲۰

چکیده

نانو خاک رس Cloisite 20A به میزان ۰،۵، ۱، ۲ و ۳ درصد وزنی در محمل پلی استر - اتر پلی ال تحت شرایط یکسان توسط همزن مکانیکی و فراصوت پراکنده شد و سپس با افزودن جزء ایزوسیانات آروماتیک بدون حلال به نسبت استوکیومتری، نانو کامپوزیت های با درصد های وزنی فوق حاصل گردید. با استفاده از آزمون تفرق اشعه ایکس و میکروسکوپ الکترونی عبوری، پراکنش لایه لایه ای نانو خاک رس در پوشش پلی یورتان بدون حلال تأیید گردید. نتایج حاصل از آزمون حرارتی دینامیکی - مکانیکی نشان می دهد که با افزایش درصد وزنی نانو در پوشش، دمای انتقال شیشه ای نانو کامپوزیت ها افزایش یافته است در حالی که به دلیل کاهش چگالی شبکه ای نانو کامپوزیت ها، مدول الاستیک آنها با افزایش درصد وزنی نانو خاک رس، کاهش یافته است.

واژه های کلیدی: پلی یورتان با جامد حجمی ۱۰۰٪، نانو خاک رس، ویسکو الاستیک، نانو کامپوزیت.

Investigation into Visco-elastic Properties of 100% Solids Polyurethane-Nanoclay Coating

M. Taghavi, S. M. Kassiriha*, A. A. Sarabi, H. Nazokdast

Polymer Engineering and Color Technology Department, Amirkabir University of Technology, P.O. Box: 15875-413, Tehran, Iran

Received: 10-05-2010

Accepted: 19-11-2010

Available online: 11-09-2011

Abstract

Nanoclay, Cloisite 20A, in 0, 0.5, 1, 2 and 3 w% were dispersed by mechanical and Ultra sonic mixing method in polyester-ether vehicle in the same conditions. Then solvent free aromatic isocyanate hardener was added in the above specimens stoichiometrically in order to synthesize nanocomposites. The X-Ray Diffraction (XRD) analysis and Transmission Electron Microscopy (TEM) indicate that the nanoclay has intercalated in the 100% Solid Polyurethane. Results of Dynamic Mechanical Thermal Analysis (DMTA) show that nanoclay content increases the thermal transition (Tg) for nanocomposite specimens, while the storage modulus decreases due to decrease of cross linking density of nanocomposites. J. Color Sci. Tech. 5(2011), 129-135 © Institute for Color Science and Technology.

Keywords: 100% Solids polyurethane, Nanoclay, Visco-elastic, Nanocomposite.

۱- مقدمه

به عنوان پرکننده نانویی در تولید نانو کامپوزیت‌ها استفاده می‌شود و خواص مکانیکی بی نظیری را از خود نشان می‌دهد [۶، ۷]. تاکنون مطالعات فراوانی بر روی خواص فیزیکی - مکانیکی نانو کامپوزیت‌های پلی‌یورتان - نانو خاک رس صورت گرفته شده است. در تحقیقی، با افزایش میزان درصد وزنی نانو خاک رس به بستر پلی‌اتر - یورتان، کاهش هدایت حرارتی مشاهده شده است [۸]. در تحقیقی دیگر پی برده شد که با افزایش ذرات خاک رس به پلی‌یورتان، مقاومت خوردگی نانو کامپوزیت به علت شکل پرکی آن و ممانعت از نفوذ عوامل خوردنده، بهبود می‌یابد [۹]. به منظور بهبود استحکام کششی [۱۰] و مقاومت حرارتی [۱۱] پلی‌یورتان‌ها به وسیله نانو سیلیکات‌ها، ذرات نانو خاک رس مونتموریلونیت با عوامل فعال‌کننده حاوی یک تا سه گروه هیدروکسیل اصلاح و آماده‌سازی گردید تا قادر به واکنش با گروه‌های ایزوسیاناتی گردند. این تحقیق قصد دارد برای اولین بار به بررسی چگونگی تغییرات خواص ویسکو الاستیکی پوشش‌های پلی‌یورتان با جامد حجمی ۱۰۰٪ حاوی درصد‌های مختلف وزنی از ذرات نانو خاک رس بپردازد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

پلی‌ال بدون حلال استفاده شده در این مقاله یک نوع پلی‌استر اتر پلی‌ال با نام تجاری DESMOPHEN 1150 ساخت شرکت بایر آلمان، با گرانی ۴۰۰۰ mPa.s می‌باشد. همچنین از پلی‌ایزوسیانات آروماتیک بدون حلال بر پایه دی‌فنیل متان و با نام تجاری DESMODUR VL ساخت شرکت بایر آلمان به عنوان عامل پخت پلی‌ال استفاده گردید. نانو خاک رس استفاده شده از نوع مونت موریلونیت آماده‌سازی شده با نمک‌های آلکیل آمونیوم نوع چهارم با نام تجاری Cloisite 20A می‌باشد که از شرکت Southern Clay Products تهیه گردید. مشخصات نانو خاک رس استفاده شده به شرح ذیل می‌باشد.

- 1- On-shore & off-shore
- 2- Curing
- 3- Cathodic disbonding
- 4- Nano clay

بررسی و مطالعه بر روی نانو کامپوزیت‌های آلی - معدنی یکی از زمینه‌های مهم علمی در سال‌های اخیر می‌باشد. افزودن یک ماده معدنی در مقیاس نانو در یک بستر پلیمری می‌تواند خواص فیزیکی (حرارتی - نفوذ پذیری) و مکانیکی غیر منتظره در نانو کامپوزیت‌ها سبب گردد. یکی از مهم‌ترین نانو کامپوزیت‌های رایج در دنیا، هیبرید بر پایه پلیمرهای آلی و نانو ذرات خاک رس می‌باشد [۱].

پلی‌یورتان‌ها یکی از مواد پلیمری مهم در دنیا می‌باشند که به علت تنوع فراوان در اجزا سازنده آنها، در صنایع مختلفی همچون چسب، پوشش فوم و الاستومرها کاربردهای گسترده یافته‌اند. پلی‌یورتان‌های آروماتیک با جامد حجمی ۱۰۰٪ نسل نوینی از این مواد پلیمری در صنایع پوشش می‌باشند [۲].

امروزه پوشش‌های پلی‌یورتان بدون حلال در حفاظت از خوردگی مخازن، خطوط لوله، تأسیسات آب، نفت، گاز، پتروشیمی، پل‌های بزرگ فلزی و بتونی، کشتی‌ها و سازه‌های دریایی^۱ نقش بسزایی دارند که از بارزترین خصوصیات آن: عمر و ماندگاری طولانی، مقاومت مناسب در برابر محیط‌های خوردنده، مقاومت سایشی مناسب، انعطاف‌پذیری و ضربه‌پذیری عالی، قابلیت پخت شدن^۲ سریع در دمای پایین، مقاومت مناسب در برابر جدایش کاتدی^۳، اعمال سریع و تک لایه در ضخامت‌های ۳۰۰ - ۶۵۰ میکرون و سازگاری با محیط زیست (VOC=0) می‌باشد [۳، ۴].

نانو خاک رس^۴ یکی از مواد معدنی در مقیاس نانو می‌باشند که به دلیل شکل پرکی و نسبت وجهی بالا (طول و عرضی در حدود چند صد نانومتر و ضخامتی در حد ۱ nm) در صورت پراکنش مناسب در بسترهای پلیمری، سبب بهبود چشمگیری در خواص مکانیکی و مقاومت خوردگی بستر می‌گردند. این ذرات نانو به دلیل ساختار ویژه‌ای که دارند - برخلاف اغلب پلیمرها که به دلیل داشتن ساختار آلی، آب‌گریز هستند - بسیار آبدوست می‌باشند، لذا اختلاط آنها به سختی انجام می‌شود. به منظور سازگاری و پراکنش مناسب نانو ذرات خاک رس در بسترهای پلیمری، سطح این ذرات به کمک مواد سطح فعال به روش‌های مختلف، غیر قطبی و یا اصلاح می‌گردد [۵-۷].

در حال حاضر مونتموریلونیت یکی از پراهمیت‌ترین ذرات معدنی مورد مصرف بر پایه خاک رس در فرآیندهای پلیمری می‌باشد که

جدول ۱: مشخصات فنی مربوط به نانو خاک رس‌های مونت موریلونیت استفاده شده.

نام تجاری خصوصیات	نام اصلاح‌کننده آلی ^۱	غلظت اصلاح‌کننده آلی	فاصله صفحات خاک رس (d-Spacing)	درصد اتلاف وزن بر اثر احتراق
Cloisite 20A	2M2HT	۹۵ meq/۱۰۰ g clay	۲۴،۲ Å	٪۳۸

(1) HT is Hydrogenated Tallow (~65% C18; ~30% C16; ~5% C14)
2M2HT: dimethyl, dehydrogenated tallow, quaternary ammonium

با استفاده از یک میکروسکوپ نوری که قابلیت تبدیل نور غیر پلاریزه به پلاریزه را داراست می توان به مقایسه پراکنش نانو ذرات خاک رس با درصدهای وزنی مختلف در بستر پلی ال پرداخت. در این مقاله از یک میکروسکوپ نوری Leica DMR مجهز به دوربین با بزرگنمایی ۱۰۰۰ برابر استفاده شد.

مطالعات اشعه ایکس توسط تکنیک تفرق و با استفاده از دستگاه PHILIPS X'PERT صورت پذیرفت. این آزمون با استفاده از یک تفرق ساز اصلاح شده از نوع HZG-3 هدایت می شد. منبع تولید اشعه ایکس یک لوله اندود شده با آند مس و صافی نیکل ($\lambda = 0.154178 \text{ nm}$) تأمین شده با ژنراتور TUR M62 (40kV, 40mA) بود. اندازه گیری تفرق با زاویه 2θ از ۰٫۵ الی ۱۰ درجه با سرعت روبش ۲ درجه بر دقیقه انجام می گردید. فاصله میان صفحه های خاک رس (d-spacing) با استفاده از معادله براگ به دست آمد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی نتایج آنالیز میکروسکوپ نوری

در شکل ۱ مقایسه پراکنش نانو ذرات Cloisite 20A در بستر پلی ال DESMOPHEN 1150 با درصدهای وزنی ۰٫۵، ۱، ۲ و ۳ درصد و با بزرگنمایی ۱۰۰۰ برابر نشان داده شده است. همان طوری که مشاهده می گردد تصاویر میکروسکوپی نمونه های حاوی ۰٫۵ تا ۲ درصد وزنی تقریباً با هم مشابه بوده ولی در نمونه حاوی ۳ درصد وزنی، تجمعاتی به وضوح مشاهده می گردد که می تواند نشان از تجمع نانو ذرات و یا پراکنش ضعیف تر (Partial Intercalation) نمونه ۳ درصد نسبت به نمونه های با درصدهای وزنی پایین تر باشد.

برای آزمون میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، ابتدا آماده سازی و برش نمونه ها با ابزار برش اولترامیکروتومی (Reichert OMU3 Austria) مجهز به یک چاقوی الماس در ضخامت های ۷۰ تا ۱۰۰ نانومتر صورت پذیرفت و سپس نمونه ها بر روی توری مسی ۳۰۰ مش قرار داده شدند. تصاویر با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری ZEISS-30EM902A با ولتاژ شتاب دهی ۲۵۰ کیلو ولت تهیه شدند.

۳-۲- بررسی نتایج حاصل از تفرق اشعه ایکس

با افزودن Cloisite 20A به بستر پلی یورتان بدون حلال آروماتیک، به دلیل نفوذ زنجیرهای پلی ال در بین صفحات ذرات خاک رس و سپس واکنش با جزء ایزوسیانات، در نمونه های حاوی ۰٫۵، ۱ و ۲ درصد وزنی از ذرات خاک رس، d-spacing نانو ذره Cloisite 20 A از ۲۴٫۲ آنگسترم، به ۳۷-۴۰ آنگستروم افزایش می یابد به طوری که می توان گفت نوع پراکنش نانو خاک رس در بستر پلیمری مورد نظر، لایه لایه ای^۱ می باشد [۱۲].

به منظور بررسی نانو ذره خاک رس بر خصوصیات ویسکو الاستیکی نانوکامپوزیت ها، آزمون آنالیز گرمایی دینامیکی - مکانیکی (DMTA) با استفاده از دستگاه Tritac 2000 DMA با نیروی اعمالی به صورت Bending، محدوده دمایی ۵۰- تا ۲۰۰ درجه سانتی گراد، بسامد اعمالی ۱۰ هرتز، سرعت دمایی ۳ درجه سانتی گراد بر دقیقه صورت پذیرفت. با استفاده از این آزمون خواصی نظیر چگالی شبکه ای، مدول ذخیره و دمای انتقال شیشه ای مورد بررسی قرار خواهد گرفت. نمونه های کامپوزیتی به صورت فیلم آزاد و در ابعاد 1×3 سانتی متر و به ضخامت متوسط ۹۰۰ میکرون تهیه شدند.

با توجه به نتایج حاصل از آزمون تفرق اشعه ایکس (شکل ۲ و ۳)، کاهش قابل توجه d-spacing در نمونه 3% Nanocomposite به دلیل افزایش شدید گرانشی رزین، مشاهده می گردد.

۳-۳- بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری

از نمونه نانو کامپوزیت های پخت شده، تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) تهیه شدند. تصاویر به دست آمده از میکروسکوپ الکترونی عبوری نمونه های حاوی ۲ و ۳ درصد وزنی از نانو ذرات خاک رس در بستر پلی یورتان بدون حلال با بزرگنمایی یکسان برای مقایسه میزان لایه لایه ای شدن در شکل ۴ نشان داده شده است. همان طوری که از نتایج آزمون میکروسکوپ نوری و آزمون تفرق اشعه ایکس حاصل شد به طور آشکارا نمونه نانو کامپوزیت حاوی ۲ درصد وزنی به دلیل گرانشی پایین تر، دارای درجه پراکنش و لایه لایه ای شدن بسیار مطلوب تری نسبت به نمونه حاوی ۳ درصد وزنی از نانو خاک رس می باشد. یکی از عوامل بسیار مهم در پراکنش نانو ذرات خاک رس در رزین، گرانشی بستر حاوی نانو ذره خاک رس می باشد به طوری که با افزایش گرانشی، نفوذ زنجیرهای پلیمری در داخل صفحات مابین ذرات خاک رس نیز کاهش می یابد [۱۳].

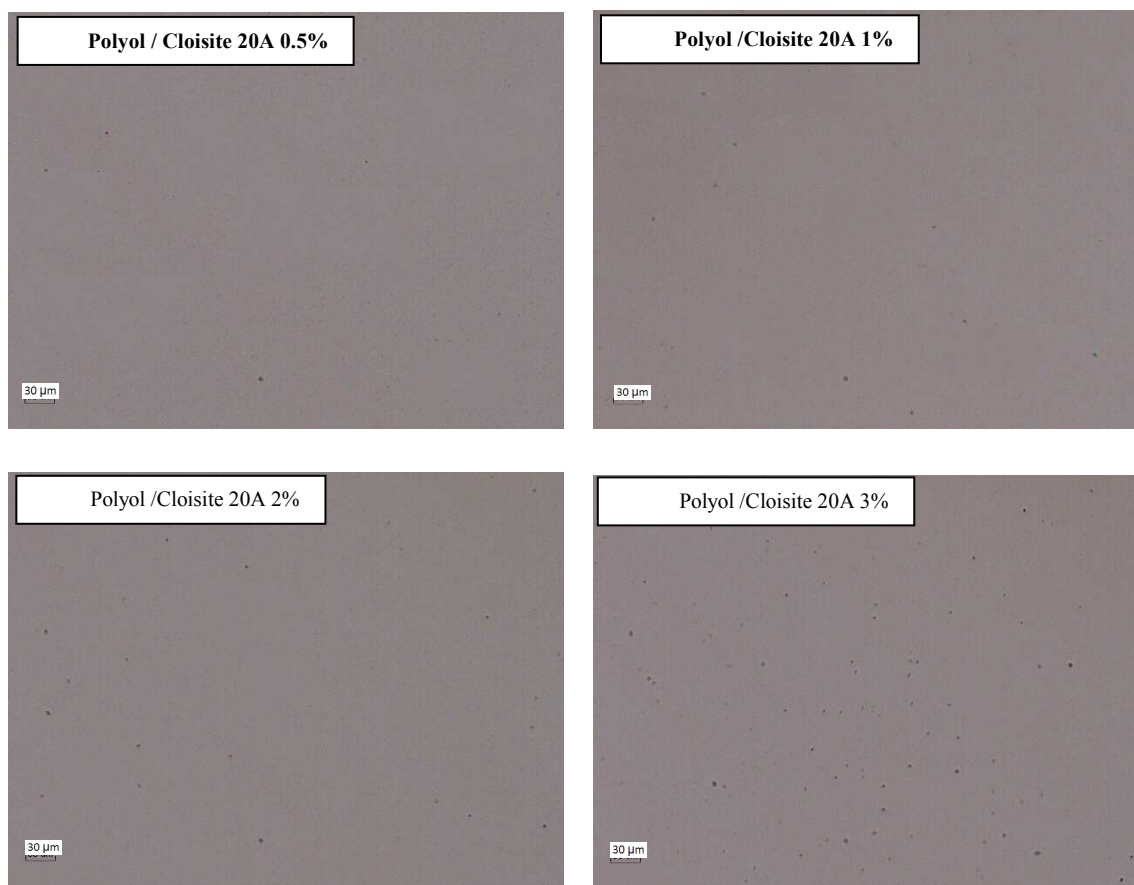
۲-۲- روش کار

نانو خاک رس Cloisite 20A به میزان ۰٫۵، ۱، ۲ و ۳ درصد وزنی نسبت به درصد جامد پوشش، در بستر پلی ال DESMOPHEN 1150 توسط همزن مکانیکی و فراصوت تحت شرایط یکسان به مدت ۶۰ و ۳۰ دقیقه مخلوط شدند و سپس مورد ارزیابی توسط میکروسکوپ نوری قرار گرفتند.

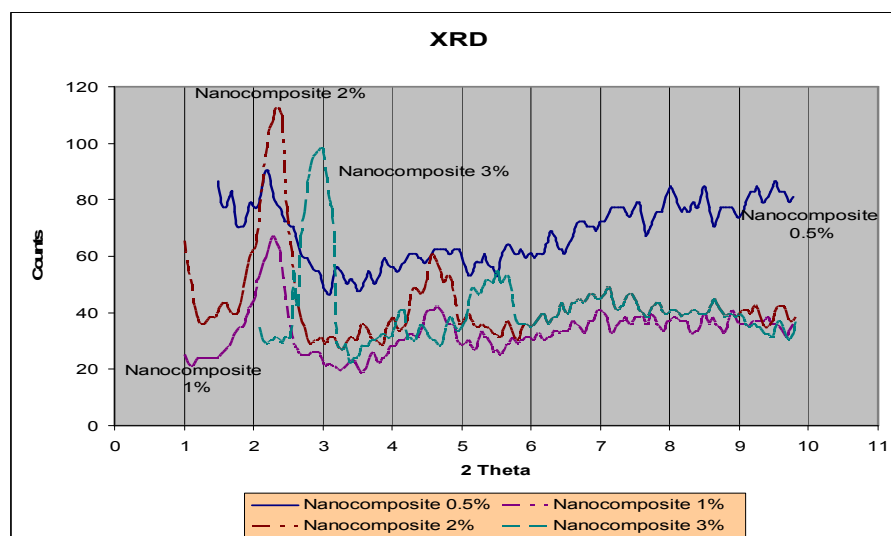
برای تهیه فیلم های نانو کامپوزیتی جهت آزمون تفرق اشعه ایکس و آنالیز حرارتی دینامیکی - مکانیکی، جزء ایزوسیانات آروماتیک DESMODUR VL به نسبت استوکیومتری به بستر پلی ال حاوی ذرات نانو اضافه گردید. پخت نمونه ها در دمای محیط به مدت ۳۰ روز صورت پذیرفت.

نام گذاری نمونه های تهیه شده بسته به درصد نانو ذرات به ترتیب Nanocomposite 3%, Nanocomposite 2%, Nanocomposite 1% &

1- Intercalation



شکل ۱: تصاویر مربوط به آزمون میکروسکوپ نوری نانو ذره Cloisite 20A در درصدهای وزنی مختلف در بستر پلی‌ال.



شکل ۲: منحنی حاصل از تست تفرق اشعه ایکس.

۴-۳- بررسی آنالیز گرمایی دینامیکی - مکانیکی

به منظور بررسی خصوصیات ویسکو الاستیک نانوکامپوزیت و تاثیر نانو ذره خاک رس بر روی پارامترهای ویسکو الاستیکی آن، آزمون DMTA مورد استفاده قرار گرفت. با استفاده از این آزمون خواص نظیر چگالی شبکه‌ای شدن، مدول ذخیره و دمای انتقال شیشه‌ای مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

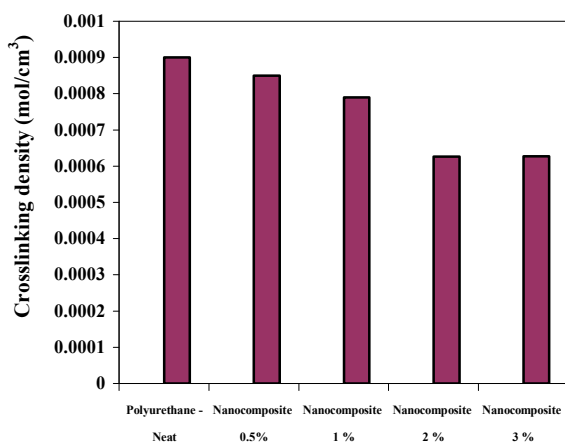
۴-۳-۱- بررسی چگالی شبکه‌ای شدن

نانو ذرات مورد استفاده در پوشش‌ها با توجه به ساختار و نوع آماده‌سازی سطحی آنها، بر فرآیند پخت پوشش توسط ساز و کارهای مختلفی تأثیرگذار می‌باشند. چگالی شبکه‌ای پوشش به عنوان نمادی از چگونگی پخت با استفاده از منحنی مدول ذخیره در ناحیه خطی بعد از دمای انتقال شیشه‌ای پوشش قابل محاسبه می‌باشد. چگالی شبکه‌ای با استفاده از رابطه ۱ محاسبه شده است [۱۴] و نتایج به دست آمده بر حسب درصد وزنی نانو ذره خاک رس در شکل ۵ مقایسه گردیده‌اند. قابل ذکر است که در محاسبه چگالی شبکه‌ای، دمای ناحیه خطی برای هر نمونه به طور مستقل از منحنی مدول ذخیره آن (نمودار شکل ۶) استخراج شده است.

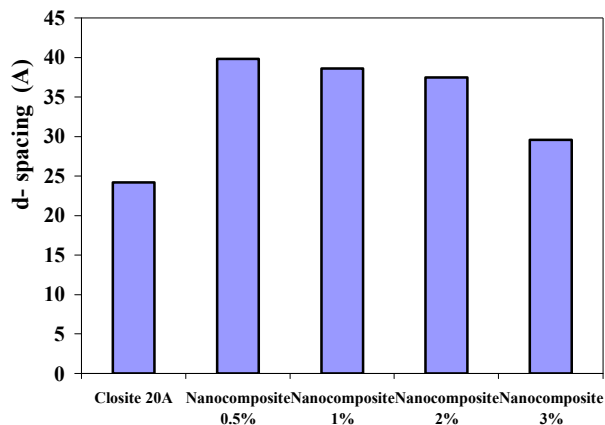
$$v_e = E' / 3RT \quad (1)$$

که در آن $R =$ ثابت گازها که برابر 8.314×10^7 ، $T =$ دما بر حسب درجه کلوین ($^{\circ}K$) ، $E' =$ مدول ذخیره بر حسب پاسکال (Pa) و $v_e =$ چگالی شبکه‌ای شدن (mol/cm^3) می‌باشند.

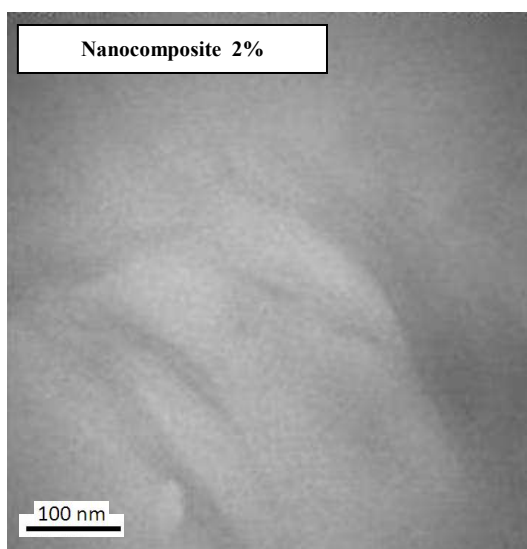
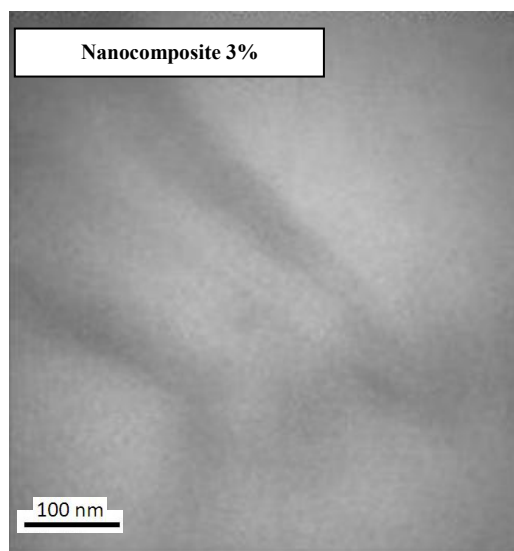
همان طوری که شکل ۵ نشان می‌دهد استفاده از ذرات نانو خاک رس در ساختار پوشش پلی‌یورتان، منجر به کاهش چگالی شبکه‌ای نانو کامپوزیت می‌گردد. به طوری که با افزایش درصد وزنی از نانو ذره، چگالی شبکه‌ای نیز کاهش می‌یابد.



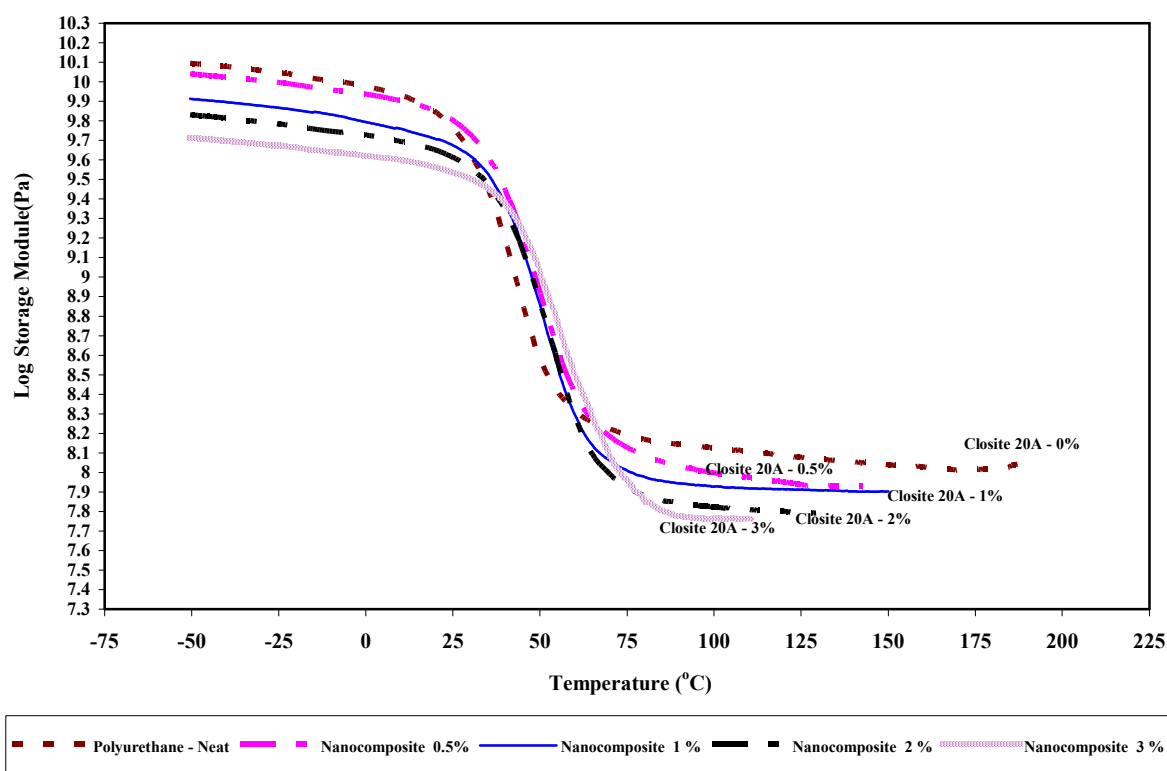
شکل ۵: نمودار حاصل از چگالی شبکه‌ای بر اساس تست آنالیز مکانیکی - دینامیکی حرارتی (DMTA).



شکل ۳: نمودار مقایسه میزان پراکنش نانو ذره خاک رس در محمل پلی‌ال.

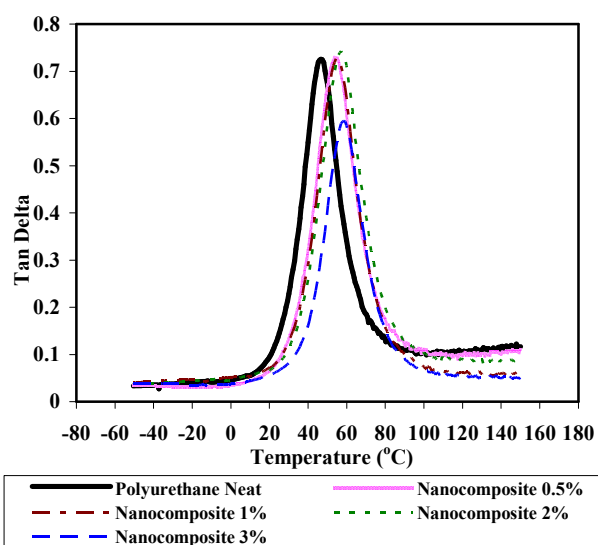


شکل ۴: تصاویر مربوط به میکروسکوپ الکترونی عبوری نانو ذره Closite 20A در درصدهای وزنی ۲ و ۳ درصد در پلی‌یورتان.



شکل ۶: نمودار مدول الاستیک نمونه‌ها.

بر حسب دما برای نانو کامپوزیت‌ها حاوی درصدهای مختلف وزنی از نانو ذرات خاک رس حاصل شد که در شکل ۷ قابل مشاهده می‌باشد.



شکل ۷: منحنی تغییرات تانژانت اتلاف ($\tan \delta$) بر حسب دما.

کاهش چگالی شبکه‌ای نانو کامپوزیت‌ها می‌تواند به علت حبس گروه‌های عاملی در فضای مابین صفحات خاک رس و یا ممانعت فضایی ناشی از طول زنجیر بلند گروه‌های Tallow در آلکیل آمونیوم موجود بر روی سطح نانو باشد که می‌تواند منجر به تغییر طول باند عرضی نانو کامپوزیت‌ها و کاهش چگالی شبکه‌ای آنها گردد [۱۵].

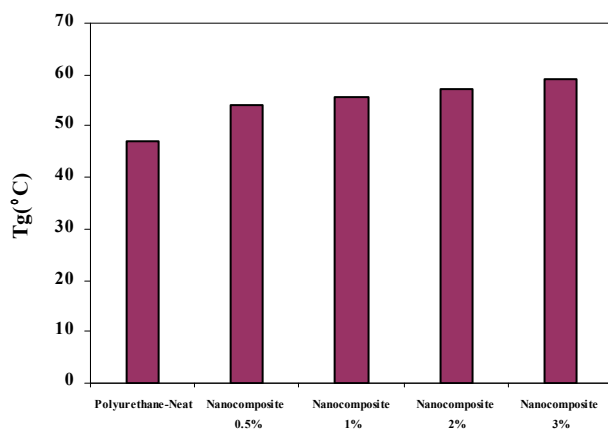
۳-۴-۲- بررسی مدول ذخیره یا الاستیک

بررسی تغییرات مدول ذخیره نانو کامپوزیت‌های با درصدهای مختلف وزنی و مقایسه آن با پوشش بدون ماده نانو در ناحیه قبل از دمایی انتقال شیشه‌ای و همچنین بعد از دمایی انتقال شیشه‌ای در شکل ۶ نشان می‌دهد که افزودن نانو ذره خاک رس سبب کاهش مدول الاستیک در این نوع از نانو کامپوزیت‌ها می‌گردد.

در پوشش‌های ترموست، مدول الاستیک با چگالی شبکه‌ای پلیمر ارتباط مستقیمی دارد. همان طوری که اشاره گردید با افزایش درصد نانو ذره در بستر، چگالی شبکه‌ای نیز کاهش می‌یابد که این امر می‌تواند منجر به کاهش مدول الاستیک نانو کامپوزیت‌ها گردد [۱۶].

۳-۴-۳- بررسی دمایی انتقال شیشه‌ای

با استفاده از آزمون DMTA منحنی تغییرات تانژانت اتلاف ($\tan \delta$)



شکل ۸: مقایسه نتایج Tg حاصل از منحنی δ Tan بر اساس تست آنالیز مکانیکی - دینامیکی حرارتی (DMTA).

به دلیل افزایش میزان برهم کنش بین نانو خاک رس با پلیمر و به تاخیر انداختن حرکت زنجیرهای پلیمری در بین صفحات خاک رس، بهبود می یابد. همچنین کاهش مدول الاستیک و کاهش چگالی شبکه ای نانو کامپوزیت ها نیز به علت طولی بودن زنجیرهای آلکیل آمونیوم استفاده شده جهت اصلاح سطح Cloisite 20A و احتمال عدم واکنش گروه های حبس شده در فضای مابین صفحات خاک رس مشاهده گردید.

ناحیه میانی در منحنی تانژانت اتلاف یک ناحیه انتقالی است که در آن معمولاً δ Tan به بیشینه مقدار خود می رسد و این نقطه که همان دمای انتقال شیشه ای می باشد، نقطه ای است که بیشترین اتلاف در آن صورت می پذیرد. با افزایش درصد ذره نانو در بستر پلی یورتان، Tg نانو کامپوزیت علی رغم کاهش چگالی شبکه ای و مدول الاستیک افزایش می یابد (شکل ۸). این امر می تواند به دلیل افزودن جزء معدنی و صفحه ای شکل نانو، افزایش میزان برهم کنش بین نانو خاک رس با پلیمر و به تاخیر انداختن حرکت زنجیرهای پلیمری در بین صفحات خاک رس باشد که با افزایش درصد بالاتر از ذرات معدنی نانو، Tg نیز افزایش یافته است [۱، ۱۵].

۴- نتیجه گیری

نتایج آزمون میکروسکوپ الکترونی عبوری و تفرق اشعه ایکس نشان داد که افزایش نانو ذره Cloisite 20A تا ۲ درصد وزنی در بستر پلی یورتان بدون حلال، به دلیل نفوذ زنجیرهای پلی ال در فواصل بین لایه ای نانو خاک رس، سبب پراکنش لایه لایه ای آنها می گردد ولی با افزایش درصد وزنی آنها به دلیل افزایش گرانیروی و کاهش نفوذ زنجیرها، تجمعات و پراکنش جزئی از نانو ذره در داخل بستر اتفاق می افتد. نتایج آزمون DMTA نانو کامپوزیت ها نسبت به نمونه بدون نانو نشان می دهد که با افزایش نانو ذرات خاک رس در پوشش پلی یورتان بدون حلال آروماتیک، دمای انتقال شیشه ای نانو کامپوزیت ها

۵- مراجع

- S. Ray, M. Okamoto, Polymer/layered silicate nanocomposites: A review from preparation to processing. *Prog. Polym. Sci.* 28(2003), 1539-1641.
- D. K. Chattopadhyay, K. V. S. N. Raju, Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications. *Prog. Polym. Sci.* 32(2007).
- S. W. Guan, The selection, application and inspection of 100% solids polyurethane coatings for corrosion protection, SSPC Conference, USA, Tennessee, (2000), 12-16.
- Standard for polyurethane coatings for the interior and exterior of steel water pipe and fittings, ANSI/AWWA C222, 2000.
- L.B. de Paiva, A.R. Morales, F.R.V. Díaz, Organoclays: Properties, preparation and applications. *Appl. Clay Sci.* 42(2008), 8-24.
- F. Uddin, Clays, nanoclays, and montmorillonite minerals. *Metall. Mater. Trans.* 39A(2008).
- F. Bergaya, G. Lagaly, Surface modifications of clay minerals. *Appl. Clay Sci.* 19(2001), 1-3.
- Y. KJ, M. Song, H. DJ, L. DZ., Polymer/layered clay nanocomposites: 2 polyurethane nanocomposites. *Polym.* 43(2002), 1017-1020.
- Y. W. Chen-Yang, H. C. Yang, G. J. Li, Y. K. Li, Thermal and anticorrosive properties of polyurethane/clay nanocomposites. *J. Polym. Res.* 11(2004), 275-283.
- T. YI, W. KH., High-tensile-property layered silicates/polyurethane nanocomposites by using reactive silicates as pseudo chain extenders. *Macromol.* 34(2001), 9045-9052.
- T. YI, W. KH., The effect of nano-sized silicate layers from montmorillonite on glass transition, dynamic mechanical and thermal degradation properties of segmented polyurethane. *J. Appl. Polym. Sci.* 86(2002), 1741-1748.
- P. C. LeBaron, Z. Wang, T. J. Pinnavaia, Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview. *Appl. Clay Sci.* 15(1999), 11-29.
- N. Gupta, T. C. Lin, M. Shapiro, Clay-epoxy nanocomposites: Processing and properties. *JOM.* 59(2007), 3.
- K. P. Menard, Dynamic mechanical analysis, CRC, Press LLC, 1999.
- D.R. Paul, L.M. Robeson, Polymer nanotechnology: nanocomposites. *Polym.* 49(2008), 3187-3204.
- R. K. Bharadwaj, A. R. Mehrabi, C. Hamilton, C. Trujillo, M. Murga, R. Fan, A. Chavira, A. K. Thompson, Structure-property relationship in crosslinked polyester clay nanocomposites. *Polym.* 3(2002), 3699-3705.