

Colloidal Preparation of Polyaniline-Poly(vinyl alcohol)- SiO₂ Nanocomposite and Study of its Anti-corrosive Properties

Mohsen Khademian¹, Hossein Eisazadeh¹, Mohsen Ghorbani¹, and Alireza Shakeri^{2*}

1. Department of Chemical Engineering, Babol Noshirvani University of Technology, P.O. Box 484, Babol, Iran
2. School of Chemistry, College of Science, University of Tehran, P.O. Box: 11155-4563, Tehran, Iran

Received: 19 May 2014, accepted: 30 September 2014

ABSTRACT

Polyaniline (PANI) is one of the most interesting conducting polymers due to its low cost and easy availability of raw materials, easy synthesis, good environmental stability and controllable electrical conductivity and redox properties. In recent years it has been shown that electrically conducting polymers such as polyaniline in integrated coating applications are able to protect steel from corrosion due to formation of passive oxide layer on the metal surface. In this report, a nanocomposite of polyaniline–nanoSiO₂ (PSC) has been prepared by using poly (vinyl alcohol) (PVA) as surfactant and ammonium persulfate as an oxidant in the aqueous media. The prepared materials were characterized and compared by Fourier transformation infrared (FTIR) spectroscopy, transmission electron microscopy (TEM) and X-ray diffraction (XRD). In this method different concentrations (1, 3 and 5wt%) of emulsion nanocomposite were each mixed with polyvinyl acetate (PVAc) binder. SEM image showed good distribution of nanocomposite in the polyvinyl acetate matrix. The anti-corrosive properties of this blend on carbon steel in 3.5% NaCl and HCl (1M) were evaluated by Tafel slope analysis. The corrosion inhibition performance study was carried out at room temperature in aqueous solution of 1.0 M HCl and 3.5% NaCl by using Tafel method. Experiments were carried out in a conventional three electrode cell assembly using Autolab Potentiostat/Galvanostat. The results showed that addition of nanocomposite to PVAc decreased the corrosion rate and corrosion current density. According to the results, the blend of 3 wt% of this nanocomposite with polyvinyl acetate has the best corrosion protection for steel St 37 in both media.

Keywords:

polyaniline,
anti-corrosion,
colloid,
nanocomposite,
Tafel

(*)To whom correspondence should be addressed.
E-mail: alireza.shakeri@khayam.ut.ac.ir

تهیه کلوئیدی نانوکامپوزیت پلی آنیلین - پلی وینیل الکل - سیلیسیم دی اکسید و بررسی خواص ضد خوردگی آن

محسن خادهمیان^۱، حسین عیسی زاده^۱، محسن قربانی^۱، علی رضا شاکری^{۲*}

۱- بابل، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، دانشکده مهندسی شیمی، صندوق پستی ۴۸۴

۲- تهران، دانشگاه تهران، پردیس علوم، دانشکده شیمی، صندوق پستی ۴۵۶۳-۱۱۱۵۵

دریافت: ۹۳/۲/۲۹، پذیرش: ۹۳/۷/۸

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال بیست و هشتم، شماره ۱،

صفحه ۴۶-۳۹، ۱۳۹۴

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

چکیده

پلی آنیلین (PANI) به دلیل قیمت کم، راحتی دسترسی به مواد اولیه، سنتز آسان، پایداری محیطی خوب، رسانایی الکتریکی قابل کنترل و خواص اکسایشی، از جالبترین پلیمرهای رساناست. در سالهای گذشته نشان داده شد، پلیمرهای رسانای الکتریکی نظیر پلی آنیلین می توانند به عنوان پوشش محافظ خوردگی فولاد زنگ نزن (استیل) به دلیل تشکیل لایه اکسید روی سطح فلز، استفاده شوند. فرایندپذیری ضعیف پلی آنیلین به سبب خواص ضعیف مکانیکی و استحکام کم از معایب اصلی آن به شمار می آید. در این پژوهش، کلوئیدی از نانوکامپوزیت پلی آنیلین - سیلیسیم دی اکسید (PSC) در محیط آبی با استفاده از پایدارکننده پلی وینیل الکل و اکسنده آمونیوم پرسولفات تهیه شد. نانوکامپوزیت حاصل به روش های FTIR، XRD و میکروسکوپی الکترونی عبوری (TEM) بررسی شد. امولسیون حاصل در غلظت های ۱، ۳ و ۵٪ وزنی با پلی وینیل استات (PVAc) مخلوط شد. تصویر SEM نشان داد، ذرات نانوکامپوزیت به خوبی در ماتریس پلی وینیل استات پخش شده اند. مقدار حفاظت از خوردگی پوششی از این مخلوط روی فلز در محلول های ۱ مولار کلریدریک اسید و ۳/۵٪ وزنی سدیم کلرید به روش های الکتروشیمی تافل در دمای محیط ارزیابی شد. آزمون خوردگی با دستگاه پتانسیوستات- گالوانوستات با سه الکتروود انجام شد. نتایج نشان داد، افزودن نانوکامپوزیت رسانا به ماده زمینه پوشش باعث کاهش شدید سرعت و شدت جریان خوردگی می شود. پلی وینیل استات حاوی مقدار ۳٪ وزنی نانوکامپوزیت در محلول های کلریدریک اسید و سدیم کلرید دارای خاصیت حفاظت از خوردگی بهتری برای فلز فولاد زنگ نزن St 37 است.

واژه های کلیدی

پلی آنیلین،
ضد خوردگی،
کلوئید،
نانوکامپوزیت،
تافل

* مسئول مکاتبات، پیام نگار:
alireza.shakeri@khayam.ut.ac.ir

مقدمه

پلی آنیلین به دلیل تولید آسان، خواص تنظیم‌شدنی، پایداری بهتر، ارزانی و سمی نبودن مونومر در مقایسه با سایر پلیمرهای رسانا، کاربرد بیشتری دارد. از این رو، مطالعات گسترده‌ای در زمینه تهیه، مشخصات و کاربرد پلی آنیلین و کامپوزیت‌های آن انجام شده است [۱]. کاربرد پلیمرهای رسانا از قبیل پلی پیرو و پلی آنیلین در جداسازی فلزات سنگین [۲]، حسگرها [۳] و غشاهای [۴] در حال تکمیل و توسعه است. پلی آنیلین سیاه صد سال پیش با اکسایش مونومر در مجاورت سولفوریک اسید تولید شد. در سال ۱۹۸۵ Mac Diarmid و همکاران به خواص ضد خوردگی پلی آنیلین و پایداری آن در برابر عوامل محیطی نظیر آب، گرما و اکسیژن پی‌بردند [۵]. تاکنون، سازوکار حفاظت خوردگی در این پلیمرها به درستی شناخته نشده است. شواهد زیادی نشان‌دهنده حفاظت از خوردگی مناسب بسیاری از فلزات به وسیله پلیمرهای رساناست. اثر پلی آنیلین و کامپوزیت‌های آن به طور گسترده در پوشش‌های محافظ در برابر خوردگی آلومینیم [۶]، فولاد نرم [۷]، فولاد ضدزنگ [۸،۹] و روی [۱۰] مطالعه شده است. افزودن نانوذراتی مانند مواد معدنی، الیاف طبیعی، گرافیت و نانوذرات خاک رس در ساختار پلی آنیلین موجب بهبود خواص مکانیکی پلیمرهای رسانا می‌شود [۱۱]. انحلال‌پذیری کم و ذوب‌نشدن پلیمرهای رسانا موجب می‌شود، شکل‌پذیری آنها مانند پلیمرهای متداول امکان‌پذیر نباشد. همچنین، این پلیمرها در مجاورت هوا، آب و محیط‌های اسیدی و قلیایی مقاوم و پایدار نیستند، در نتیجه، کاربرد صنعتی آنها محدود است. استفاده از روش کلونیدی در سنتز پلیمرهای رسانا برای غلبه بر مشکلات موجود در فرایند تهیه پلیمرهای رسانا مناسب است [۱۲]. در تهیه محلول‌های کلونیدی از ماده پایدارکننده استفاده می‌شود تا از بهم پیوستن و بزرگ شدن ذرات جلوگیری کند [۱۳]. در نتیجه، به علت ریزبودن ذرات پلیمری در محلول، از ته‌نشینی ذرات جلوگیری و سبب یکنواختی محلول می‌شود [۱۴]. در محلول‌های کلونیدی اندازه ذرات کمتر از میکرومتر است [۱۵].

روش‌های متفاوتی برای پوشش‌دهی پلیمرهای رسانا روی سطح فلزات وجود دارد. بسته به شرایط پلیمرشدن و هدفی که از کاربرد آنها مدنظر است، می‌توان فیلم‌هایی به روش‌های الکتروپلیمرشدن در حلال‌های مناسب در سلول الکتروشیمیایی تهیه کرد و هم‌زمان پوشش‌دهی بر سطح فلز انجام شود [۱۶] یا با مخلوط رنگدانه‌های پلیمر رسانا در غلظت‌های کم با اپوکسی یا آکرلیک انجام شود [۱۷] یا آنکه با حل کردن پلیمر رسانا در حلال مناسب و گستراندن بر سطح فلز پوشش‌دهی پلیمر رسانا انجام شود. مسئله مهم در این روش انتخاب حلال مناسب برای حل کردن پلیمرهای رساناست. همچنین، در بیشتر گزارش‌های منتشر

شده برای تهیه محلول پلی آنیلین از حلال‌های گران‌قیمتی چون نرمال متیل پیرولیدون (NMP) استفاده شده است [۱۸]. استفاده از این حلال‌ها به دلایل متعدد مثل قیمت، فراریت کم برای مقاصد صنعتی و تولید انبوه مقرون به صرفه نیست. اگرچه الکتروپلیمرشدن روش پیشرفته‌ای است و خواص بهتری می‌دهد، اما محدودیت‌های پوشش‌دهی در مقیاس‌های بزرگ سبب می‌شود، روش مخلوط با رنگ در صنعت رنگ سازه‌های بزرگ همانند کشتی‌ها اهمیت بیشتری داشته باشد [۱۹]. Talu و همکاران بیان کردند، پوشش‌دهی به وسیله پلی آنیلین با انتخاب اسیدهای پروتون‌ی مناسب بهبود می‌یابد، پوشش‌دهی با اپوکسی روی فولاد نرم در حالی که آنیلین نارساناست، حالت حفاظتی بهتری نسبت به پلی آنیلین رسانا در محلول سدیم کلرید دارد [۲۰]. همچنین، ذرات کلونیدی به علت اندازه ریز پتانسیل خوبی برای پخش شدن یکنواخت و همگن در ساختار اپوکسی دارند [۲۱]. سنتز نانوکامپوزیت‌های پلی آنیلین به شکل کلونیدی با استفاده از پایدارکننده‌هایی نظیر پلی وینیل پیرولیدون، پلی وینیل متیل اتر و پلی آنیلین اکسید گزارش شده است [۲۲، ۲۳]. Li و همکاران [۲۴] روش پلیمرشدن امولسیون را برای تولید نانورسانای پلی آنیلین به کار برده و برای پوشش‌دهی سطح فلز از رزین آکرلیکی و نانوکامپوزیت حاصل استفاده کرده‌اند. از مزیت این روش می‌توان به پوشش‌دهی خوب و خواص ضد خوردگی آن اشاره کرد. بیش از ۹۰٪ رزین پلی وینیل استات در مقیاس صنعتی به روش امولسیون تولید می‌شود، این رزین‌ها فاقد حلال آلی، اشتعال‌ناپذیر، ارزان و غیرسمی‌اند. کاربرد مهم رزین پلی وینیل استات افزون بر چسب‌سازی و نساجی، در صنعت رنگ‌سازی است. هنگامی که لایه نازکی از امولسیون روی سطحی کشیده می‌شود، آب موجود در آن به سرعت تبخیر می‌شود و فیلم شفاف، مقاوم و پیوسته‌ای به دست می‌آید. در این پژوهش، امولسیون از نانوکامپوزیت پلی آنیلین سیلیسیم دی اکسید با استفاده از پایدارکننده پلی وینیل الکل و آمونیوم پرسولفات به‌عنوان اکسنده تهیه شد. سپس کلونید حاصل با نسبت‌های ۱، ۳ و ۵٪ وزنی با پلی وینیل استات مخلوط و مقدار حفاظت از خوردگی پوششی از این مخلوط روی فلز کربن فولاد نوع St 37 در محلول‌های ۱ مولار کلریدریک اسید و ۳/۵٪ وزنی سدیم کلرید به روش الکتروشیمی تافل ارزیابی شد. همچنین، با استفاده از دستگاه‌های FTIR، TEM، XRD و SEM نانوکامپوزیت حاصل بررسی شد.

تجربی

مواد

آنیلین با خلوص ۹۹٪، آمونیوم پرسولفات، سولفوریک اسید ۹۸٪ و

در محلول آمونیاک ۰/۵ نرمال به مدت ۲۴ h قرار گرفت تا نمک امرالدین رسانا (یکی از چهار شکل نمک اکسید شده پلی آنیلین رسانا) به باز عایق تبدیل شود. در نهایت، محصول چند مرتبه با آب مقطر شسته و به روش مرکزگریزی جداسازی شد. نانوکامپوزیت با نسبت های ۱، ۳ و ۵٪ با پلی وینیل استات و آب یون زدوده مخلوط شد. سپس به منظور پوشش دادن، روی سطح فلز St 37 افزوده و در دمای محیط خشک شد. ضخامت متوسط فیلم های خشک با ضخامت سنج $5 \pm 0.65 \mu\text{m}$ محاسبه شد.

مطالعه خوردگی

آزمون های الکتروشیمیایی خوردگی در دمای محیط و نمودار تافل با استفاده از دستگاه پتانسیوستات - گالوانوستات و نیز الکترومد مرجع Ag/AgCl اشباع، الکترومد کمکی پلاتین و نمونه های آزمون به عنوان الکترومد کار با سرعت روبش ۲ V/s در محدوده پتانسیل $\pm 0.8 \text{ V}$ انجام شد. خوردگی فلزات واکنشی الکتروشیمیایی است. در این پژوهش، فلز St 37 در حالت پوشش داده شده و بدون پوشش ابتدا به مدت ۳۰ min در محلول های ۱ مولار کلریدریک اسید و ۳/۵٪ وزنی سدیم کلرید قرار داده شد تا پتانسیل مدار باز فلز ثابت شود. سپس، تحت آزمون های تافل قرار گرفت.

نتایج و بحث

بررسی طیف FTIR

شکل ۱ طیف FTIR حاصل از پلی آنیلین (شکل ۱-الف) و نانوکامپوزیت پلی آنیلین- پلی وینیل الکل- سیلیسیم دی اکسید (شکل ۱-ب) را نشان می دهد. پیک 811 cm^{-1} مربوط به پیوند کربن-هیدروژن در حلقه بنزنی [۲۵]، پیک 1566 cm^{-1} پیوند دوگانه کربن-کربن حلقه کتوانید، پیک 1480 cm^{-1} مربوط به پیوند دوگانه کربن-کربن حلقه بنزنی [۲۶]، پیک 1301 cm^{-1} مربوط به پیوند کربن-نیتروژن، پیک 1142 cm^{-1} مربوط به پیوند کربن-هیدروژن در حلقه کتوانید و پیک کوچک 3348 cm^{-1} مربوط به پیوند نیتروژن-هیدروژن است. وجود پیک های 1142 و 1566 cm^{-1} که بیانگر وجود حلقه کتوانید در محصول بوده، تأییدکننده تشکیل پلی آنیلین است. افزودن پلی وینیل الکل و نانوذرات به ماتریس پلی آنیلین، سبب جابه جایی این پیک ها می شود. جابه جایی مزبور به دلیل نفوذ این مواد در ساختار پلی آنیلین و اثر متقابل بر انرژی پیوندهای پلیمر سنتز شده است. به عنوان مثال، پیک 1566 cm^{-1} پیوند دوگانه کربن-کربن حلقه کتوانید به 1581 cm^{-1} و پیک

پلی وینیل الکل نوع آزمایشگاهی از شرکت Merck آلمان تهیه شدند. از نانوذرات سیلیسیم دی اکسید با اندازه 10 nm و خلوص ۹۹٪ و پلی وینیل استات با وزن مولکولی ۵۰۰۰۰۰ هر دو محصول شرکت Aldrich استفاده شد. همه مواد شیمیایی به کار برده شده دارای خلوص زیاد بوده و بدون خالص سازی مصرف شدند، به جز مونومر آنیلین که هر بار پیش از استفاده دوبار تقطیر شد. همچنین، آب مقطر یون زدوده برای شست و شو و ساخت بعضی از محلول ها استفاده شد. تمام واکنش ها در دمای محیط انجام شد.

دستگاه ها

برای انجام آزمون طیف سنجی زیرقرمز از طیف سنج FTIR مدل Himadzu 4100 و برای بررسی اندازه نانوذرات و پخش آن در ماتریس پلیمری از میکروسکوپ های الکترونی پویشی (SEM) مدل XL30 و عبوری (TEM) مدل Zeiss-EM10C - 80 KV ساخت آلمان استفاده شد. از دستگاه پتانسیوستات - گالوانوستات SAMA500 ساخت ایران برای آزمون خوردگی و دستگاه XRD برای آزمون پراش پرتو X استفاده شد.

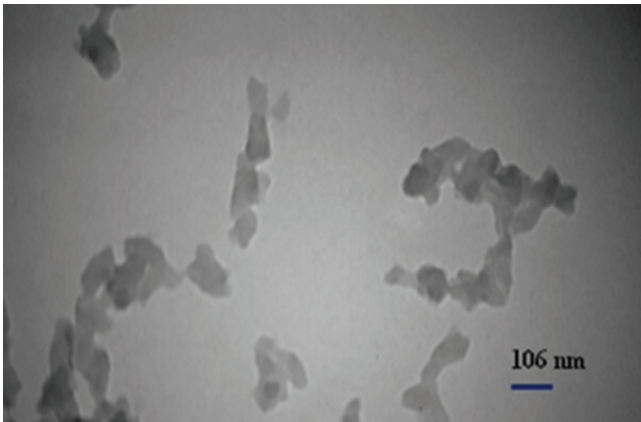
روش ها

آماده سازی نمونه های فلزی

از پوشش مخلوط نانوکامپوزیت و پلی وینیل استات روی آلیاژ St 37، تهیه شده در شرکت فولاد اهواز با ابعاد $2 \times 2 \times 0.3 \text{ cm}$ استفاده شد که به وسیله کاغذ سمباده ۱۰۰ پرداخت و سپس با آب مقطر و استون شست و شو داده شد.

تهیه کلونیدی نانوکامپوزیت پلی آنیلین- پلی وینیل الکل- نانوذرات سیلیسیم دی اکسید و پوشش دهی

ابتدا مقدار ۱ g پلی وینیل الکل توزین و داخل ارلن ریخته شد. سپس، ۷۰ mL اسید ۱ مولار به آن اضافه و به مدت ۸ h در دمای 65°C به هم زده شد تا به طور کامل با اسید ۱ مولار مخلوط شود. سپس، ۱ g آمونیوم پرسولفات به عنوان عامل اکسنده که در ۳۰ mL سولفوریک اسید ۱ مولار حل شده بود، به محلول های اولیه اضافه شد. پس از گذشت چند دقیقه و یکنواختی محلول، 0.2 g نانوذرات سیلیسیم دی اکسید به محلول اضافه شد. سپس، ۱ mL مونومر آنیلین تازه تقطیر شده به محلول اضافه شد. محلول تغییر رنگ داد و به رنگ سبز درآمد که با گذشت زمان تیره تر شد. پس از ۲۴ h کلونید آماده شد و نانوکامپوزیت حاصل به روش مرکزگریزی با سرعت ۶۰۰۰ rpm جداسازی و چند مرتبه با آب مقطر شسته شد تا اولیگومرها و محصولات آلی جانبی از پلیمر رسوب داده شده حذف شوند. سپس نانوکامپوزیت،



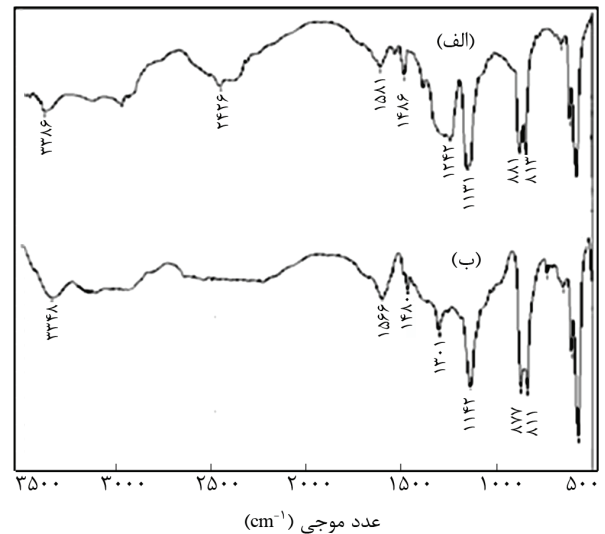
شکل ۳- تصویر TEM مخلوط پلی‌وینیل‌الکل-سیلیسیم دی‌اکسید و نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین-پلی‌وینیل‌الکل-سیلیسیم دی‌اکسید.

پیک‌های پراش در ۲۰ برابر ۱۹ و ۲۵° مربوط به پلی‌آنیلین (۲-الف) در الگوی پراش کامپوزیت تضعیف شده است و به ۲۰ بزرگ‌تر جابه‌جا شده است. این موضوع بیانگر این است که وجود سیلیسیم دی‌اکسید در مراحل پلیمرشدن، روی رفتار تبلور پلی‌آنیلین مؤثر است و برهم‌کنش بین پلی‌آنیلین و سیلیسیم دی‌اکسید باعث کاهش بلورشدن پلی‌آنیلین شده است. همچنین الگوی پراش مزبور تأیید می‌کند، دربرگیری نانوذرات سیلیسیم دی‌اکسید با پلی‌آنیلین، اثری بر رفتار تبلور ذرات سیلیسیم دی‌اکسید نداشته است (شکل ۲-ب).

بررسی شکل‌شناسی نانوکامپوزیت

تصویر TEM حاصل از نانوکامپوزیت کلونید پلی‌آنیلین - پلی‌وینیل‌الکل - نانوذرات سیلیسیم دی‌اکسید در شکل ۳ نشان داده شده است. نوع و مقدار ماده اثر اساسی روی اندازه و یکنواختی ذرات نانوکلوئید دارد. پایدارکننده‌ها اثر اساسی روی خواص فیزیکی و شیمیایی دارند و به شکل لایه نازکی در حد آنگستروم سطح مونومر را احاطه کرده که بدین ترتیب از به هم پیوستن و لخته‌شدن آنها جلوگیری می‌کنند. همچنین، غلظت زیاد پایدارکننده سبب توقف رشد زنجیر و عدم تشکیل زنجیر پلیمری می‌شود. افزودن نانوذرات سیلیسیم دی‌اکسید باعث کوچک‌تر شدن اندازه ذرات و افزایش پراکندگی آنها و همچنین یکنواختی شکل‌شناسی حاصل می‌شود. به‌نظر می‌رسد، این نانوذرات خود به‌عنوان نقطه شروع تشکیل فاز جامد و به‌علت اندازه ریز پتانسیل خوبی برای پخش شدن یکنواخت و همگن داشته و منجر به پراکنش مناسب در ماتریس می‌شوند.

پراکنش مناسب کلونیدها نیز سبب یکنواختی سطح می‌شود. اندازه متوسط ذرات در حدود ۵۰-۳۰ nm محاسبه شد. در شکل ۴ تصویر SEM مخلوط پلی‌وینیل‌الکل و نانوکامپوزیت کلونید پلی‌آنیلین-

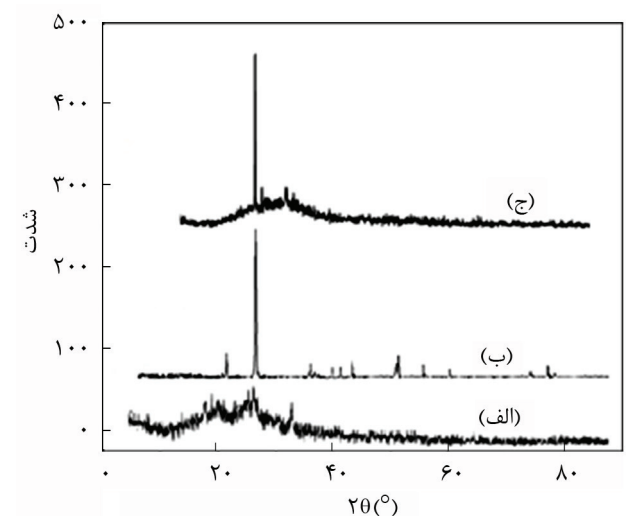


شکل ۱- طیف FTIR: (الف) پلی‌آنیلین در محیط آبی و (ب) پلی‌آنیلین - پلی‌وینیل‌الکل-سیلیسیم دی‌اکسید.

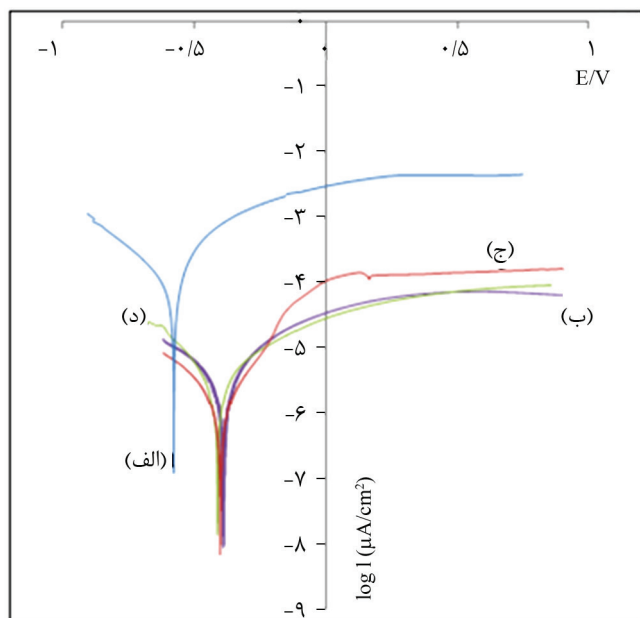
1301 cm^{-1} مربوط به پیوند کربن-نیترژن به 1244 cm^{-1} جابه‌جا شده است (شکل ۱-ب). نتایج مشابهی را Mahulikar و همکاران [۲۷] و Li و همکاران گزارش کرده‌اند.

بررسی الگوی XRD

الگوی پراش پرتو X پلی‌آنیلین، نانوذرات سیلیسیم دی‌اکسید و کامپوزیت دارای پلی‌آنیلین و نانوذرات سیلیسیم دی‌اکسید در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۲-ج مشاهده می‌شود،



شکل ۲- الگوی XRD HGT: (الف) پلی‌آنیلین، (ب) نانوذرات سیلیسیم دی‌اکسید و (ج) نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین - پلی‌وینیل‌الکل-سیلیسیم دی‌اکسید.



شکل ۴- تصویر SEM حاصل از نانوکامپوزیت پلی آنیلین - پلی وینیل الکل - سیلیسیم دی اکسید در ماتریس پلی وینیل استات.

پلی وینیل الکل-سیلیسیم دی اکسید مشاهده می شود. این مخلوط ساختاری یکنواخت و متراکم دارد و نانوذرات در فاز ماتریس به خوبی پراکنده شده اند.

بررسی خوردگی

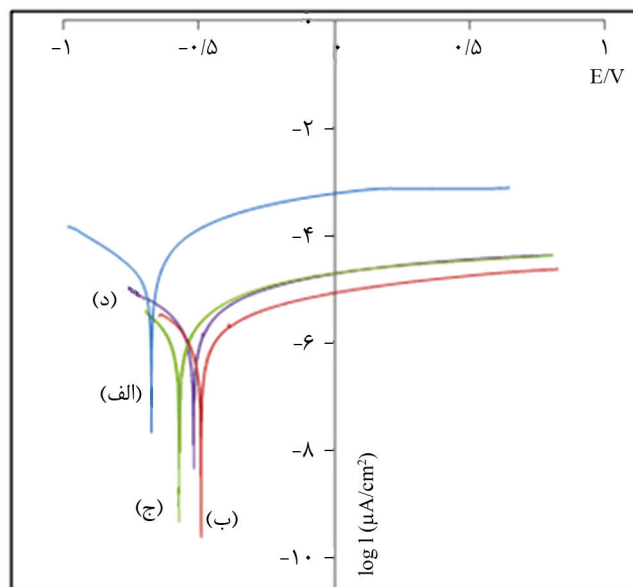
شکل های ۵ و ۶ نشان می دهند، وجود نانوکامپوزیت پلی آنیلین - پلی وینیل الکل-سیلیسیم دی اکسید در ماتریس پلی وینیل استات موجب کاهش سرعت خوردگی می شود. این پوشش فیلمی متراکم با چسبندگی قوی مشابه پوشش های سدگر را روی سطح فلز تشکیل

شکل ۶- نمودارهای تافل در محلول HCl (1 M): (الف) نمونه بدون پوشش و پوشش یافته با PANI/PVA/SiO₂ با غلظت (ب) ۱٪، (ج) ۳٪ و (د) ۵٪ وزنی در ماتریس پلی وینیل استات.

می دهد. همچنین سبب می شود، پتانسیل فلز افزایش یافته و به سمت حالت رویین جابه جا شود. در این پژوهش، نانوکامپوزیت پلی آنیلین با مقدار ۳٪ وزنی در ماتریس پلی وینیل استات نسبت به نمونه بدون نانوکامپوزیت و نمونه های دارای ۱ و ۵٪ وزنی از آن خاصیت حفاظت در برابر خوردگی بهتری نشان داد. با توجه به شکل ۵ و جدول ۱ مشاهده می شود، در محلول سدیم کلرید - پلی وینیل استات دارای ۳٪ نانوکامپوزیت ΔE حدود 0.177 eV به سمت کاهش جابه جا شده است. وجود نانوکامپوزیت در ماده پلیمری پوشش باعث کاهش سرعت خوردگی شد، به طوری که

جدول ۱- سرعت خوردگی (C_R)، پتانسیل خوردگی (E_{Corr}) و شدت جریان خوردگی (I_{Corr}) نمونه بدون پوشش و پوشش یافته با PANI/PVA/SiO₂ با غلظت ۱، ۳ و ۵٪ وزنی در ماتریس پلی وینیل استات در محلول NaCl (۳/۵ wt %).

C_R (mm/year)	I_{Corr} (μAcm^{-2})	E_{Corr} (V)	پوشش
۲/۱	۱۷/۸	-۰/۶۷	St37
۰/۱۲۱	۱/۰۴	-۰/۵۷۳	1%PANI/PVAc
۰/۰۹۸	۰/۸۳	-۰/۴۹۳	3%PANI/PVAc
۰/۱۷۶	۱/۲۰۳	-۰/۵۹۱	5%PANI/PVAc



شکل ۵- نمودارهای تافل در محلول NaCl (۳/۵ wt %): (الف) نمونه بدون پوشش و پوشش یافته با PANI/PVA/SiO₂ با غلظت (ب) ۱٪، (ج) ۳٪ و (د) ۵٪ وزنی در ماتریس پلی وینیل استات.

خوردگی و شدت جریان خوردگی شد، به طوری که وجود ۳٪ وزنی نانوکامپوزیت باعث کاهش ۹۸/۵٪ شدت جریان و ۹۹٪ سرعت خوردگی شد.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین به روش کلونیدی تهیه شد. استفاده از پایدارکننده موجب شد، اندازه ذرات کاهش یابد و نانوکامپوزیت اختلاط بهتری در ساختار پلی‌وینیل استات پیدا کند. نتایج مطالعه خوردگی نشان می‌دهد، وجود پلی‌آنیلین-پلی‌وینیل‌الکل-نانوذرات سیلیسیم دی‌اکسید در ساختار پلی‌وینیل استات، سبب می‌شود، پتانسیل فلز به سمت کاهش جابه‌جا شود. همچنین، این پوشش فیلمی مترکم با تخلخل کم و چسبندگی قوی مشابه پوشش‌های سدگر روی سطح فلز ایجاد کرد. از طرفی، وجود نانوکامپوزیت در ماتریس PVAc سبب تشکیل لایه‌های محافظ از اکسید فلزی روی سطح فلز می‌شود. در این پژوهش، ترکیب ۳٪ وزنی نانوکامپوزیت در PVAc در محلول‌های کلریدریک اسید و سدیم کلرید خاصیت حفاظت در برابر خوردگی بهتری نشان داد.

مراجع

1. Araujo W.S., Margarit I.P., Ferreira M., Mattos O.R., and Neto P.L., Undoped Polyaniline Anticorrosive Properties, *Electrochimica Acta*, **46**, 1307-1312, 2001.
2. Eisazadeh H., Removal of Arsenic in Water Using Polypyrrole and Its Composites, *World Appl. Sci. J.*, **3**, 10-13, 2008.
3. Ram M.K., Yavuz O., Lahsangah V., and Aldissi M., CO Gas Sensing from Ultrathin Nano-Composite Conducting Polymer Film, *J. Sensor. Actuator. B: Chem.*, **106**, 750-757, 2005.
4. Misoska V., Ding J., Davey J.M., Price W.E., Ralph S.F., and Wallace G.G., Polypyrrole Membranes Containing Chelating Ligands: Synthesis Characterization and Transport Studies, *Polymer*, **42**, 8571-8579, 2001.
5. MacDiarmid A.G., *Short Course on Electrically Conductive Polymers*, New Paltz, New York, 1985.
6. Epstein A.J., Smallfield J.A.O., Guan H., and Fahlman M., Corrosion Protection of Aluminum and Aluminum Alloys by Polyanilines: A Potentiodynamic and Photoelectron Spectroscopy Study, *Synth. Met.*, **102**, 1374-1376, 1999.
7. Deshpande P.P., Vagge S.T., Jagtap S.P., Khairnar R.S., and More M., Conducting Polyaniline based Paints on Low Carbon Steel for Corrosion Protection, *Protec. Met. Phys. Chem. Surf.*, **48**, 356-360, 2012.
8. Ozyilmaz A.T., Erbi M., and Yazici B., The Corrosion Behaviors of Polyaniline Coated Stainless Steel in Acidic Solutions, *Thin Solid Films*, **496**, 431-437, 2006.
9. Sazou D. and Kosseoglou D., Corrosion Inhibition by Nafion®-Polyaniline Composite Films Deposited on Stainless Steel in a Two-Step Process, *Electrochimica Acta*, **51**, 2503-2509, 2006.
10. Paliwoda-Porebska G., Rohwerder M., Stratmann M., Rammelt U., Due L.M., and Plieth W., *J. Solid State Electrochem.*, **10**, 730-736, 2006.
11. Morawiec J., Pawlak A., Slouf M., Galeski A., Piorkowska

جدول ۲- سرعت خوردگی (C_R)، پتانسیل خوردگی (E_{Corr}) و شدت جریان خوردگی (I_{Corr}) نمونه بدون پوشش و پوشش‌یافته با PANI/PVA/SiO₂ با غلظت ۱، ۳ و ۵٪ وزنی در ماتریس پلی‌وینیل استات در محلول HCl (1M).

C_R (mm/year)	I_{Corr} (μAcm^{-2})	E_{Corr} (V)	پوشش
۱۲/۳	۱۰۵	-۰/۵۷	St37
۰/۳۴	۲/۹۵	-۰/۳۸۹	1%PANI/PVAc
۰/۱۳۵	۱/۵۳	-۰/۳۹۸	3%PANI/PVAc
۰/۳۶	۳/۱	-۰/۴۱	5%PANI/PVAc

سرعت خوردگی برای پلی‌وینیل استات بدون نانوکامپوزیت از ۲/۵ mm به ۰/۰۹۸ mm در سال با وجود ۳٪ نانوکامپوزیت به مقدار ۹۵٪ کاهش یافت. همچنین، شدت جریان خوردگی با وجود نانوکامپوزیت کاهش زیادی (بیش از ۹۵٪) نشان داد. شکل ۶ نمودار تافل نمونه‌های پوشش‌یافته را در محلول کلریدریک اسید ۱ مولار نشان می‌دهد. نتایج جدول ۲ حاصل از شکل ۶ نشان می‌دهد، در محلول کلریدریک اسید ۱ مولار پلی‌وینیل استات دارای ۳٪ نانوکامپوزیت ΔE حدود ۰/۱۸۱ eV به سمت کاهش جابه‌جا شده است. همچنین، وجود نانوذرات کامپوزیت در ماده زمینه پوشش باعث کاهش شدید سرعت

- E., and Krasnikowa N., Preparation and Properties of Compatibilized LDPE/Organo-Modified Montmorillonite Nanocomposites, *Eur. Polym. J.*, **41**, 1115-1122, 2005.
12. Foot P.J.S., Mohammed F., Calvert P.D., and Billingham N.C., Diffusion in Conducting Polymers, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **20**, 1354, 1987.
 13. Stejskal J., Colloidal Dispersions of Conducting Polymers, *J. Polym. Mater.*, **18**, 225-231, 2001.
 14. Aldissi M., Is there a Colloid in Every Solution-Processable Conducting Polymer, *Adv. Mater.*, **5**, 60-68, 1993.
 15. *Dendrimers, Assemblies, Nanocomposites*, Stejskal J., Arshady R., and Guyot A. (Eds.), Citus Books, London, 195-281, 2002.
 16. Mattoso L.H.C., Polianillinas: Sinteseestrutur e Propriedades *Quím. Nova*, **4**, 388-399, 1996.
 17. Dominis A.J., Spink G.M., and Wallace G.G., Comparison of Polyaniline Primers Prepared with Different Dopants for Corrosion Protection of Steel, *Prog. Org. Coat.*, **48**, 43-49, 2003.
 18. Mirmohseni A. and Oladegaragoze A., Anti-Corrosive Properties of Polyaniline Coating on Iron, *Synth. Met.*, **114**, 105-111, 2000.
 19. Li P., Tan T.C., and Lee J.Y., Corrosion Protection of Mild Steel by Electroactive Polyaniline, *Synth. Met.*, **88**, 237-242, 1997.
 20. Talo A., Forsen O., and Ylasaari S., Corrosion Protective Polyaniline Epoxy Blend Coatings on Mild Steel, *Synth. Met.*, **102**, 1394-1395, 1999.
 21. Stejskal J., Kratochvil P., Gospodinova N., Terlemezyan L., and Mokreva P., Polyaniline Dispersions: Preparation of Spherical Particles and their Light-Scattering Characterization, *Polymer*, **33**, 4857-4863, 1992.
 22. Banerjee P. and Mandal B.M., Conducting Polymer Nanocomposite Polyanilincolloid Particle, *Macromolecules*, **28**, 3940-3943, 1995.
 23. Eisazadeh H., Gilmore K.J., and Hodgson A., Electrochemical Production of Conducting Polymer Colloids, *J. Colloid. Surf. A*, 10281-10288, 1995.
 24. Huh J.H., Oh E.J., and Cho J.H., Investigation of Corrosion Protection of Iron by Polyaniline Blend Coatings, *Synth. Met.*, **137**, 965-966, 2003.
 25. Wen L. and Kocherginsky N.M., Doping-dependent Ion Selectivity of Polyaniline Membranes, *Synth. Met.*, **106**, 19-27, 1999.
 26. Tang J., Jing X., Wang B., and Wang F., Infrared Spectra of Soluble Polyaniline, *Synth. Met.*, **24**, 231-236, 1988.
 27. Mahulikar P.P., Jadhav R.S., and Hundiware D.G., Performance of Polyaniline/TiO₂ Nanocomposites in Epoxy for Corrosion Resistant Coatings, *Iran. Polym. J.*, **20**, 367-376, 2011.