

# Preparation and Characterization of Conducting Polymer Latices by Chemical Polymerization of Aniline or Anisidine in Presence of Latex: Study of Their Electroactivity and Anti-Corrosion Properties

Bakhshali Massoumi\*<sup>1</sup> and Ommolbanin Badalkhani<sup>2</sup>

1. Department of Chemistry, Payame Noor University, P.O. Box: 19395-3697, Tehran, Iran

2. Department of Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, Bu-Ali-Sina University,  
P.O. Box: 65178-38695, Hamedan, Iran

Received 17 March 2013, accepted 26 June 2013

## ABSTRACT

**P**oly (vinylacetate-*co*-butylmethacrylate) was prepared in presence of potassium persulphate as an oxidizing agent in aqueous solution of dodecylbenzene sulfonate sodium as an emulsifying agent. Then, aniline was polymerized by chemical oxidation method at three different concentrations of aniline monomer (0.1, 0.2 and 0.3 M) in toluene in presence of poly(vinylacetate-*co*-butylmethacrylate) in order to obtain polyaniline/poly(vinylacetate-*co*-butylmethacrylate). To prepare conducting-latex of polyanisidine/poly(vinylacetate-*co*-butylmethacrylate) the same method was employed as above for aniline monomer in obtaining conducting polyaniline/poly(vinylacetate-*co*-butylmethacrylate) latex. In addition, the purification of conducting-latex polymers, polyaniline/poly(vinylacetate-*co*-butylmethacrylate) and polyanisidine/poly(vinylacetate-*co*-butylmethacrylate) was conducted and preparation of tin layer films of conducting-latex polymers was carried out by casting method on glassy lames. The electroactivity properties of the prepared latex-polymers, polyaniline/poly(vinylacetate-*co*-butylmethacrylate) and polyanisidine/poly(vinylacetate-*co*-butylmethacrylate) were investigated by cyclic voltammetry (CV). The voltamograms showed that the latex films were electroactive. Because of conductivity and electroactivity, the obtained films may find applications in anti-corrosion coatings. The anti-corrosion properties of conducting-latex polymers were studied on aluminum surface by impedance technique. The structure of the prepared conducting-latex polymers was confirmed by Fourier transform infrared (FTIR). Finally, the electrical conductivity of synthesized conducting-latex polymers, polyaniline/poly(vinylacetate-*co*-butylmethacrylate) and polyanisidine/poly(vinylacetate-*co*-butylmethacrylate) was measured by four probe technique.

### Keywords:

conducting-latex polymer,  
poly(vinylacetate-*co*-butyl  
methacrylate),  
polyaniline,  
polyanisidine,  
anti-corrosion coating

(\*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: [b\\_massoumi@pnu.ac.ir](mailto:b_massoumi@pnu.ac.ir)

# تهیه و شناسایی پلیمرهای لاتکس رسانا با پلیمر شدن آنیلین یا آنیزیدین در مجاورت لاتکس: بررسی الکتروفعالیت و خواص ضد خوردگی آنها

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،  
سال بیست و ششم، شماره ۴،  
صفحه ۳۲۵-۳۱۷، ۱۳۹۲  
ISSN: 1016-3255  
Online ISSN: 2008-0883

بخشعلی معصومی\*<sup>۱</sup>، ام‌البنین بدل‌خانی<sup>۲</sup>

۱- تهران، دانشگاه پیام نور، گروه شیمی، صندوق پستی ۳۶۹۷-۱۹۳۹۵

۲- همدان، دانشگاه بوعلی سینا، دانشکده شیمی، گروه شیمی آلی، کد پستی ۳۸۶۹۵-۶۵۱۷۸

دریافت: ۹۱/۱۲/۲۷، پذیرش: ۹۲/۴/۵

## چکیده

در این پژوهش، ابتدا پلی(وینیل استات-کو-بوتیل متاکریلات) در مجاورت پتاسیم پرسولفات به عنوان اکسنده در محلول آبی سدیم دودسیل بنزن سولفونات به عنوان امولسیون‌کننده تهیه شد. از روش تقطیر با بخار آب برای جداسازی مونومرهای باقی‌مانده در کوپلیمر تهیه شده استفاده شد. سپس، آنیلین در محلول تولوئن حاوی پلی(وینیل استات-کو-بوتیل متاکریلات) در سه غلظت ۰/۱، ۰/۲ و ۰/۳ M (مولار) مونومر از راه اکسایش شیمیایی پلیمر شد. به روش مشابه آنیزیدین از محلول کوپلیمر (وینیل استات-کو-بوتیل متاکریلات) در حلال تولوئن پلیمر و تهیه شد. از پلیمرهای لاتکس رسانای تهیه شده پس از خالص‌سازی به روش قالب‌ریزی، فیلم‌های نازکی روی لام‌های شیشه‌ای با ضخامت معین تهیه شد. خواص الکتروفعالیت پلیمرهای لاتکس رسانای پلی آنیلین-پلی(وینیل استات-کو-بوتیل متاکریلات) و پلی آنیزیدین-پلی(وینیل استات-کو-بوتیل متاکریلات) به روش ولت‌سنجی چرخه‌ای (CV) بررسی و به کمک نمودارهای ولتاگرام حاصل، الکتروفعالیت پلیمرهای مزبور تأیید شد. فیلم‌های تهیه شده به دلیل داشتن خواص الکتروفعالیت و رسانایی می‌توانند به عنوان پوشش ضد خوردگی به کار برده شوند. خاصیت ضد خوردگی فیلم‌های تهیه شده روی سطح فلز آلومینیم بررسی و به روش امپدانس به اثبات رسید. همچنین، ساختار پلیمرهای لاتکس رسانای پلی آنیلین-پلی(وینیل استات-کو-بوتیل متاکریلات) و پلی آنیزیدین-پلی(وینیل استات-کو-بوتیل متاکریلات) تهیه شده از طیف‌سنجی تبدیل فوریه زیرقرمز بررسی و ساختار شیمیایی آنها تأیید شد. در نهایت رسانایی الکتریکی پلیمرهای لاتکس رسانای تهیه شده به روش رسانایی‌سنجی چهارنقطه‌ای اندازه‌گیری شد.

## واژه‌های کلیدی

پلیمر لاتکس رسانا،  
پلی(وینیل استات-کو-بوتیل  
متاکریلات)،  
پلی آنیلین،  
پلی آنیزیدین،  
پوشش ضد خوردگی

\* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

b\_massoumi@pnu.ac.ir

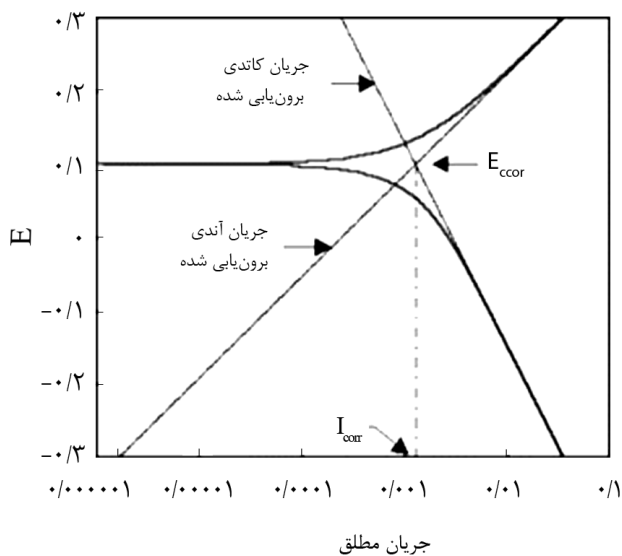
## مقدمه

محللول الکترولیت، می‌تواند ناشی از رطوبت موجود در سطح فلز باشد. بسیاری از خوردگی‌ها در آب اتفاق می‌افتد، اما خوردگی در سامانه غیرآبی نیز ناشناخته نیست [۱۳، ۱۴]. جریان خوردگی را نمی‌توان به‌طور مستقیم اندازه‌گیری کرد. در بیشتر موارد، می‌توان از داده‌های شدت جریان نسبت به ولتاژ، آن را تخمین زد. در فرایند خوردگی فرض بر این است که سرعت واکنش آندی و کاتدی از راه سینتیک واکنش، یعنی انتقال الکترون در سطح فلز معین شود که مختص واکنش‌های خوردگی است. واکنش الکتروشیمیایی خوردگی در شرایط سینتیکی از معادله تافل پیروی می‌کند (معادله ۱) [۱۵، ۱۶]:

$$I = I_0 \exp[2.303(\varepsilon - \varepsilon_0)/b] \quad (1)$$

در این معادله،  $I$  شدت جریان حاصل،  $I_0$  ثابت واکنش که شدت جریان مبادله‌ای نامیده می‌شود،  $\varepsilon$  پتانسیل الکتروود،  $\varepsilon_0$  پتانسیل تعادل (ثابت برای واکنش داده شده) و  $b$  شیب تافل (ثابت برای واکنش داده شده) است. تغییرات شدت جریان نسبت به پتانسیل، نمودار تافل نامیده می‌شود. نمودار تافل نشان داده شده در شکل ۱ به‌طور مستقیم از معادله Butler-Volmer به‌دست آمده است [۱۷، ۱۸].

بسیاری از سامانه‌های خوردگی به روش سینتیکی کنترل می‌شوند. اگر تغییرات لگاریتم شدت جریان نسبت به پتانسیل، در دو طرف نمودار خطی باشد، نشان‌دهنده کنترل سینتیکی سامانه مورد مطالعه است. اما، برخی پیچیدگی‌ها می‌تواند وجود داشته باشد که عبارت‌اند از قطبش غلظتی، تشکیل لایه اکسید، حل شدن یک جزء، فرایند کنترل ترکیبی که در آن بیش از یک واکنش آندی یا کاتدی هم‌زمان رخ دهد.



شکل ۱- تجزیه کلاسیکی تافل.

در سال ۱۹۹۰ با کشف راهی ساده برای تهیه نانوذرات کامپوزیت سیلیکا - پلی‌آنیلین، ساخت لاتکس‌های پوشیده شده با پلیمرهای رسانا توسعه بسیاری یافت [۴-۱]. در ۱۹۹۸ گروه Mangeney لاتکس پلی‌آنیلین - پلی‌استیرن را برای نخستین بار سنتز کرد [۵]. در دهه‌های اخیر، پژوهش‌های جالب توجهی درباره رسوب‌گذاری کنترل شده پلیمرهای رسانای آلی پایدار با ذرات کلوییدی همانند سیلیکا [۶] یا لاتکس‌های آلی انجام شده است. لاتکس‌های پلیمری رسانا در تهیه رنگ‌های ضدخوردگی و در تهیه کامپوزیت‌های جاذب رادار کاربرد دارند. تا مدت‌ها رنگ‌های بر پایه کرومات به عنوان ضدزنگ مرسوم بودند که بعدها رنگ‌های ضدخوردگی بر پایه پلیمرهای ذاتاً رسانا به عنوان ترکیبات جایگزین استفاده شدند [۷، ۸]. از پلیمرهای رسانای متداول می‌توان به پلی‌آنیلین، پلی‌پیرول و پلی‌تیوفن اشاره کرد که اهمیت عمده‌ای در خواص ضدخوردگی پوشش‌ها دارند. به عنوان مثال، بین پوشش‌های پلی‌آنیلین پراکنده شده و سطوح فلزی، لایه‌ای از اکسید آهن روی فلز به‌وجود می‌آید [۹]. همچنین، در بررسی سازوکار واکنش، پلی‌آنیلین به عنوان کاتالیزور در واکنش‌های اکسایش - کاهش عمل کرده و واکنش آهن با اکسیژن و آب را برای تشکیل لایه اکسید خنثی، کاتالیز می‌کند [۱۰]. رنگ‌های ضدزنگ حاوی پلی‌آنیلین، باید خواصی به شرح زیر داشته باشند:

- ابعاد ذرات پلی‌آنیلین پراکنده شده در رنگ باید بین ۷۰ nm تا ۱۰۰ nm باشند.
- رسانا باشند.
- پلی‌آنیلین‌های پوشش داده شده روی سطوح مختلف فلزات، باید ویژگی چسبندگی داشته باشند.
- رنگ‌ها در سطح فلز خواص فلزی نشان دهند.
- رنگ‌ها از لحاظ شیمیایی غیرفعال یا خنثی باشند.
- رنگ‌ها و کل سامانه پوششی از لحاظ شیمیایی و مکانیکی پایدار باشند.

از سال ۱۹۷۰ شرکت Chukar اقدام به ساخت مواد جاذب رادار (RAM) کرد. این شرکت ماده‌ای به نام به Signa Flux تولید کرد که در آن پلی‌آنیلین با رشته‌هایی از کربن که اصطلاحاً ویسکرسیانات (Whisker cyanate) نامیده می‌شدند، مخلوط شده بود. رشته‌های مزبور نقش کلیدی در جذب امواج رادار داشتند. ویسکرسیانات در پلی‌آنیلین پراکنده شده و محصول به‌دست آمده به شکل افشانه در بدنه هواپیما، به عنوان پوشش عایق در برابر امواج رادار به‌کار رفت [۱۱، ۱۲]. خوردگی فلزات از راه واکنش‌های الکتروشیمیایی در سطح فلز و محللول الکترولیت روی می‌دهد. خوردگی در مجاورت هوا و

**تئیه کوپلیمر (وینیل استات - بوتیل متاکریلات)**

در بالنی سه‌دهانه، ۳۰ mL آب یون‌زدوده، یک پنجم مخلوط مونومرها شامل ۰/۹۴ mol بوتیل متاکریلات با نسبت واکنش‌پذیری ۳/۵ و ۰/۴۴ mol وینیل استات با نسبت واکنش‌پذیری ۰/۱، در پلیمر شدن رادیکالی، ۰/۷۵ g سدیم هیدروژن کربنات و ۰/۹۶ g سدیم دودسیل بنزن سولفونات ریخته شد. ظرف واکنش تا دمای ۷۰°C گرم و باقی‌مانده مخلوط مونومر به محلول پتاسیم پرسولفات (۰/۷۵ g) در ۲۰ mL آب یون‌زدوده) منتقل شد. سپس، محلول حاوی مونومرها و اکسنده با سرعت ۰/۴ mL/min با آمپول برم به محتویات داخل بالن اضافه شد. محلول با سرعت ۱۰۰ rpm همزده شد. پس از حدود ۶ h، محلول امولسیون شیری‌رنگ حاصل شد.

برای خالص‌سازی و جداسازی لاتکس کوپلیمر (وینیل استات - بوتیل متاکریلات) از هموپلیمر وینیل استات، ۲۰ mL متانول به محلول امولسیونی به‌دست آمده اضافه شد که باعث حل شدن هموپلیمر وینیل استات شد. سپس، محلول هموپلیمر از رسوب جداسازی شد. با افزودن ۱۰ mL تتراهیدروفوران به باقی‌مانده محلول امولسیونی، هموپلیمر پلی‌بوتیل متاکریلات در حلال THF حل و از کوپلیمر تئیه شده به روش استخراج، جداسازی شد [۸].

برای خالص‌سازی و جداسازی مونومرهای واکنش‌نداده از کوپلیمر لاتکس (وینیل استات - بوتیل متاکریلات) به‌دست آمده، از روش تقطیر با بخار آب استفاده شد. برای تشخیص مونومرهای واکنش‌نداده در محلول حاصل از تقطیر با بخار آب، از محلول آبی پتاسیم پرمنگنات استفاده شد. پتاسیم پرمنگنات با پیوند دوگانه مونومر وینیل استات و بوتیل آکریلات طی انجام واکنش افزایشی باعث تغییر رنگ محلول می‌شود. در نتیجه فرایند تقطیر با بخار آب تا زمانی ادامه یافت که رنگ پتاسیم پرمنگنات ثابت بماند و تمام مونومرهای واکنش‌نداده از محلول امولسیونی کوپلیمر خارج شوند. طیف FTIR کوپلیمر سنتز شده با انحلال کوپلیمر در حلال کلروفرم و سپس با روش قالب‌ریزی روی قرص پتاسیم برمید گرفته شد. طیف حاصل، ساختار کوپلیمر مربوط را تأیید کرد.

**تئیه فیلم کوپلیمر (وینیل استات - بوتیل متاکریلات)**

ابتدا سطح لام شیشه‌ای به ابعاد ۸×۲ cm با محلول آبی ۱ M (مولار) پتاسیم هیدروکسید تمیز شد. سپس، با مقدار زیادی آب مقطر شست‌وشو داده شد. پس از آن، در گرم‌خانه به حالت عمودی قرار داده شد تا کاملاً خشک شود.

۰/۲ g از کوپلیمر تئیه شده در ۳ mL حلال N-متیل پیرولیدون حل و روی سطح لام شیشه‌ای پس از تراز کردن ریخته شد. ابتدا نمونه در

این عوامل منجر به افت پتانسیل و در نتیجه عبور شدت جریان پیل از مقاومت محلول پیل شده و موجب بروز خطا در مدل سینتیکی می‌شود. در پژوهش حاضر، از مونومر بوتیل متاکریلات برای اولین بار در تئیه لاتکس کوپلیمر (وینیل استات - بوتیل متاکریلات) استفاده شده است. تئیه لاتکس مزبور به روش امولسیونی با استفاده از سدیم هیدروژن کربنات، سدیم دودسیل بنزن سولفونات و پتاسیم پرسولفات انجام شد.

در بخش دوم، پلی‌آنیلین و پلی‌آنیزیدین با استفاده از آمونیوم پرسولفات روی لاتکس کوپلیمر (وینیل استات - بوتیل متاکریلات) برای اولین بار در نسبت‌های مولی مختلف تئیه و خاصیت ضد خوردگی آنها مطالعه شد. پلیمر لاتکس رسانای تئیه شده به دلیل پایداری و الکتروفعالیت، می‌تواند به عنوان پوشش ضد خوردگی در سطح فلزات استفاده شود. بدین منظور، اثر غلظت مونومرهای آنیلین و آنیزیدین بر رسانایی، الکتروفعالیت پلیمر لاتکس رسانای حاصل و نیز خاصیت ضد خوردگی آن روی سطح فلز آلومینیم بررسی شد.

**تجربی****مواد**

آنیلین، آنیزیدین، بوتیل متاکریلات و وینیل استات از شرکت Merck (کشور آلمان) خریداری شدند. پیش از استفاده برای خالص‌سازی، تقطیر و در جای خنک نگهداری شدند. پتاسیم پرسولفات، سدیم هیدروژن کربنات، سدیم دودسیل بنزن سولفونات، پاراتولوئن سولفونیک اسید، کلریدریک اسید ۳۷٪ و آمونیوم پرسولفات از شرکت Fluka (کشور آمریکا) خریداری و به همان شکل استفاده شدند. حلال‌های تولوئن، تتراهیدروفوران، N-متیل پیرولیدون، کلروفرم، استون و متانول از شرکت Merck (کشور آلمان) خریداری و پس از تقطیر استفاده شدند.

**دستگاه‌ها و روش‌ها**

برای اندازه‌گیری رسانایی الکتریکی به روش چهارنقطه‌ای از سلول ساخته شده توسط شرکت آذرالکترو، با منبع ولتاژ-جریان، ساخت شرکت ریزپردازان تبریز استفاده شد. طیف‌های FTIR نمونه‌ها پس از تئیه به شکل قرص با KBr به وسیله دستگاه Shimadzu-8400S ساخت ژاپن گرفته شدند. برای انجام ولت‌سنجی چرخه‌ای دستگاه AutoLab مدل 4/9006 ساخت کشور سوئیس با سامانه سه‌الکترودی به‌کار گرفته شد.

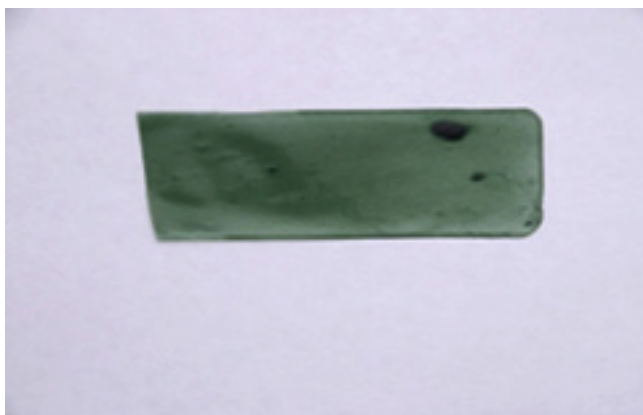
شد. دمای محلول با سرد کردن روی  $5^{\circ}\text{C}$  - تنظیم شد. به محلول مزبور در حال همزدن، محلول  $0/1\text{ M}$  آنیزیدین در کلریدریک اسید ( $0/86\text{ g}$ ) آنیزیدین در  $7\text{ mL}$  کلریدریک اسید ( $0/5\text{ M}$ ) اضافه و سپس آمونیوم پرسولفات هم مول با آنیزیدین قطره قطره با آمپول برم به محلول افزوده شد. محلول داخل بالن به مدت  $6\text{ h}$  در دمای آزمایشگاه همزده شد. رنگ محلول داخل بالن رفته رفته به سبز تیره تغییر یافت. این مخلوط پلیمری لاتکس رسانا در دو غلظت دیگر از مونومر آنیزیدین ( $0/2$  و  $0/3\text{ M}$ ) نیز تهیه شد.

#### تهیه فیلم پلیمری از پلیمرهای لاتکس رسانا

پلیمرهای لاتکس رسانا به دست آمده پس از خالص‌سازی، در حلال N-متیل پیرولیدون (NMP) حل شدند و روی لام شیشه‌ای با ابعاد  $8 \times 2\text{ cm}$  فیلم‌هایی با ضخامت معین به روش قالب‌گیری تهیه شد. در شکل ۳ تصویر نمونه‌ای از فیلم‌های تهیه شده آمده است.

#### ولت‌سنجی چرخه‌ای پلیمرهای لاتکس رسانا تهیه شده

فیلم‌هایی از پلیمرهای لاتکس رسانا، روی الکتروود کربن - شیشه (GC) به روش قالب‌گیری تهیه شدند. سپس، ولتاموگرام‌های چرخه‌ای فیلم‌های مزبور روی الکتروود کار کربن - شیشه در محدوده  $0/1$  - تا  $0/9$  + و سرعت‌های متفاوت ( $150$  -  $25\text{ mV/s}$ ) در محلول الکتروولیت  $1\text{ M}$  سولفوریک اسید به دست آمده و از داده‌های پتانسیل اکسایش ولتاموگرام‌ها، نمودارهای شدت جریان بر حسب سرعت‌های پویش رسم شدند. ولتاموگرام‌های حاصل از ولت‌سنجی چرخه‌ای و نمودار تغییرات شدت جریان بر حسب سرعت پویش، تأییدی بر الکتروفعالیت فیلم‌های پلیمری سنتز شده بودند.



شکل ۳ - تصویر رقمی نمونه‌ای از فیلم پلیمری لاتکس پلی آنیلین - پلی (وینیل استات - کو - بوتیل متاکریلات).

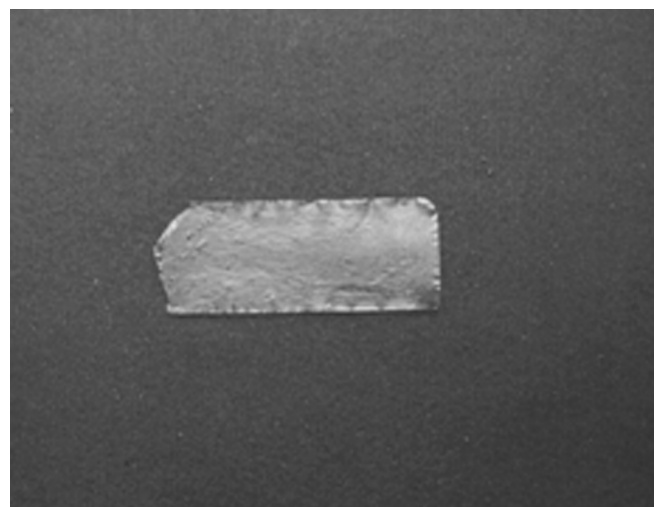
دمای آزمایشگاه به مدت دو روز و پس از آن، در گرم‌خانه با دمای  $60^{\circ}\text{C}$  قرار داده شد تا فیلم مزبور، کاملاً خشک شود. سپس فیلم تهیه شده، در آب مقطر قرار داده شد تا به آرامی از سطح شیشه جدا شود. تصویر فیلم کوپلیمر تهیه شده با خواص لاتکس در شکل ۲ آمده است.

#### سنتز لاتکس رسانا پلی آنیلین - پلی (وینیل استات - کو - بوتیل متاکریلات)

ابتدا  $2/6\text{ g}$  از لاتکس کوپلیمر وینیل استات - بوتیل متاکریلات در  $6/5\text{ mL}$  حلال تولوئن حل شد. محلول حاصل به بالنی دوده‌مانه منتقل و دمای محلول روی  $5^{\circ}\text{C}$  - تنظیم شد. محلول  $0/1\text{ M}$  آنیلین در کلریدریک اسید ( $0/65\text{ g}$ ) آنیلین در  $7\text{ mL}$  هیدروکلریک اسید ( $0/5\text{ M}$ ) در حال همزدن، به محلول موجود در داخل بالن دوده‌مانه به تدریج اضافه شد. در مرحله بعد، آمونیوم پرسولفات هم مول با آنیلین ( $0/159\text{ g}$ ) آنیلین در  $6/5\text{ mL}$  آب) نیز قطره قطره به محلول در حال همزدن با قیف دکانتور افزوده شد. همزدن محلول به مدت  $6\text{ h}$  ادامه یافت. طی این مدت، رنگ محلول داخل بالن به سبز تیره تغییر یافت. مخلوط پلیمری تهیه شده پس از صاف‌شدن با کاغذ صافی، چند مرتبه با آب و متانول تا بی‌رنگ‌شدن محلول زیر صافی شست‌وشو داده شد. مخلوط پلیمری در دو غلظت متفاوت دیگر از آنیلین، یعنی  $0/2$  و  $0/3\text{ M}$  تهیه و ساختار شیمیایی لاتکس رسانا پلی آنیلین - پلی (وینیل استات - کو - بوتیل متاکریلات) به روش طیف‌سنجی FTIR تأیید شد.

#### سنتز لاتکس رسانا پلی آنیزیدین - پلی (وینیل استات - کو - بوتیل متاکریلات)

ابتدا  $2/6\text{ g}$  از لاتکس کوپلیمر وینیل استات - بوتیل متاکریلات در  $6/5\text{ mL}$  تولوئن حل و سپس محلول به بالن دوده‌مانه منتقل



شکل ۲ - تصویر رقمی فیلم پلیمری (وینیل استات - کو - بوتیل متاکریلات).

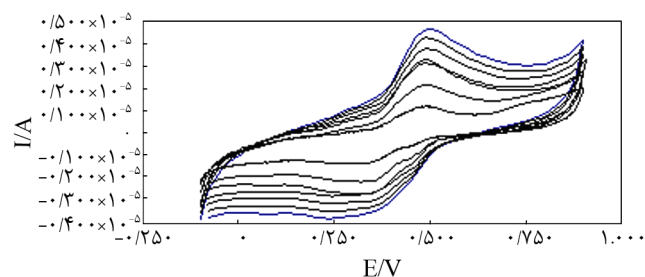
جدول ۲ - اثر افزایش غلظت مونومر آنیزیدین روی رسانایی لاتکس پلی آنیزیدین- پلی(وینیل استات - کو - بوتیل متاکریلات).

غلظت آنیزیدین (M)	رسانایی (S/cm)
۰/۰	۰/۰
۰/۱	۰/۰۱
۰/۲	۰/۰۱۸
۰/۳	۰/۰۲۹

به پلیمرهای آنیلین و آنیزیدین موجود در آنهاست، با افزایش غلظت مونومر آنیلین و آنیزیدین از ۰/۱ به ۰/۳ M در تهیه پلیمرهای لاتکس رسانا، افزایش در مقدار رسانایی الکتریکی آنها مشاهده شد. این موضوع تأییدی بر تشکیل پلی آنیلین یا پلی آنیزیدین به شکل مخلوط پلیمری در بستر پلی(وینیل استات - کو - بوتیل متاکریلات) است.

#### بررسی الکتروفعالیت پلیمرهای لاتکس رسانای تهیه شده با استفاده از ولت‌سنجی چرخه‌ای

برای بررسی الکتروفعالیت پلیمرهای لاتکس رسانای پلی آنیلین- پلی(وینیل استات-کو-بوتیل متاکریلات) و پلی آنیزیدین-پلی(وینیل استات-کو-بوتیل متاکریلات) فیلمی از پلیمرهای لاتکس رسانا روی الکتروود GC، به روش قالب‌گیری تهیه شد. بدین ترتیب، هریک از کوپلیمرهای تهیه شده در حلال NMP حل و پس از همزدن محلول‌های مزبور، با قطره چکان روی الکتروود کار قرار داده شدند. سپس، ولتاموگرام‌های آنها به روش ولت‌سنجی چرخه‌ای در سرعت‌های پویش مختلف رسم شدند. ولتاموگرام‌های چرخه‌ای رسم شده با غلظت ۰/۳ M هریک از مونومرها به عنوان نمونه در شکل‌های ۴ و ۵ آمده است.



شکل ۴- ولتاموگرام چرخه‌ای حاصل از لاتکس تهیه شده با غلظت ۰/۳ M از مونومر آنیلین با سرعت‌های پویش ۲۵، ۵۰، ۷۵، ۱۰۰، ۱۲۵، ۱۵۰ و ۱۷۵ mV/s در محلول آبی سولفوریک اسید ۱ M.

#### بررسی خواص ضد خوردگی پوشش پلیمرهای لاتکس رسانای تهیه شده روی سطح فلز آلومینیم

برای ایجاد پوشش یکنواختی روی سطح قطعات، ابتدا سطح آنها چربی‌زدایی شد. بدین منظور، سطح قطعه پس از شست‌وشو با مایع ظرف‌شویی در دمای ۷۵°C داخل محلول چربی‌زدا قرارداد شده و به مدت ۱۵ min با همزن مغناطیسی همزده شد. سپس، سطح قطعه چند مرتبه با آب مقطر شست‌وشو داده شد. محلول پلیمر لاتکس رسانای تهیه شده، روی سطح فلز آلومینیم به ابعاد ۱×۱ cm<sup>2</sup> به روش قالب‌گیری پوشش داده شد. مقاومت در برابر خوردگی نمونه در محلول ۲۰٪ نمک طعام اندازه‌گیری شد. نتایج حاصل نشان‌دهنده خاصیت ضد خوردگی فیلم‌های پلیمری بودند.

همچنین، ترکیب محلول چربی‌زدا شامل ۵ g/L سدیم هیدروکسید، ۳۰ g/L سدیم هیدروژن کربنات و ۲۰ g/L سدیم هیدروژن فسفات (Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> · 10H<sub>2</sub>O) بود. برای قطبش نافلی دستگاه Electro Analyzer System مدل SAMA500 به کار گرفته شد. برای بررسی پایداری خوردگی پوشش‌ها از یک سلول در محلول حاوی ۲۰٪ نمک طعام به عنوان الکتروود کار، الکتروود پلاتین صفحه‌ای به عنوان الکتروود کمکی و الکتروود کالومل اشباع شده به عنوان الکتروود مرجع استفاده شد.

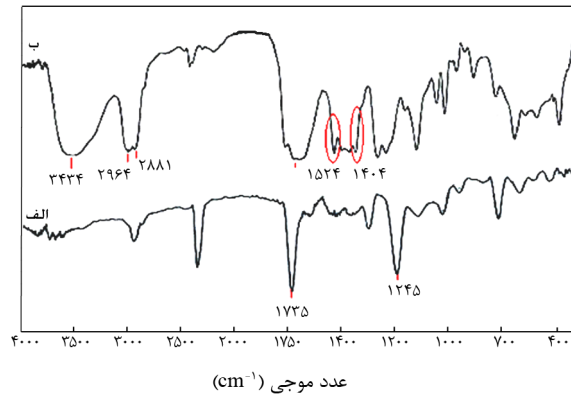
#### نتایج و بحث

#### بررسی اثر غلظت آنیلین و آنیزیدین بر رسانایی پلیمرهای لاتکس رسانای تهیه شده

برای بررسی اثر غلظت آنیلین و آنیزیدین روی رسانایی پلیمرهای لاتکس رسانای تهیه شده، این پلیمرها با سه غلظت متفاوت از آنیلین و آنیزیدین تهیه شدند. نتایج حاصل از اندازه‌گیری رسانایی محصولات به روش چهارنقطه‌ای در جدول‌های ۱ و ۲ آمده است. با توجه به اینکه کوپلیمر لاتکس اولیه رسانا نیست و رسانایی مربوط

جدول ۱- اثر افزایش غلظت مونومر آنیلین روی رسانایی لاتکس پلی آنیلین- پلی(وینیل استات - کو - بوتیل متاکریلات).

غلظت آنیلین (M)	رسانایی (S/cm)
۰/۰	۰/۰
۰/۱	۰/۰۱۹
۰/۲	۰/۰۳۲
۰/۳	۰/۰۴۰

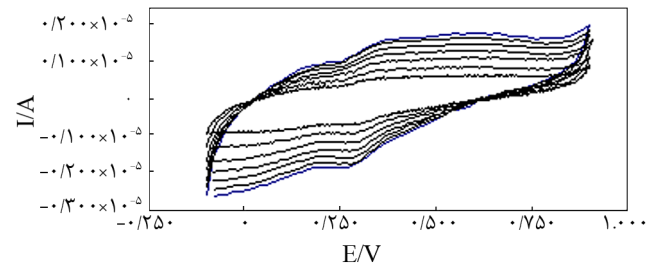


شکل ۷- طیف‌های FTIR: (الف) کوپلیمر وینیل استات - بوتیل متاکریلات و (ب) لاتکس پلی آنیلین - پلی (وینیل استات - کو - بوتیل متاکریلات).

کاتدی به سمت پتانسیل‌های آندی تغییر داده شد. نتایج آزمون‌ها، به شکل نمودارهای قبطش رسم شد. با توجه به نمودارهای رسم شده، روی سطح فلز پوشش داده شده با پلیمر لاتکس رسنا جریان خوردگی کاهش یافته و باعث افزایش مقاومت در برابر خوردگی شده است. همچنین، پوشش پلیمری از خوردگی سطح فلز در برابر عوامل خوردنده محلول مورد آزمون تا اندازه‌ای جلوگیری کرده است. در شکل ۶ که مقاومت در برابر خوردگی دو پلیمر لاتکس رسنای پلی آنیلین و پلی آنیزیدین مقایسه شده است، پلیمر لاتکس رسنای پلی آنیلین، بازدارندگی خوردگی، بیشتر از پلیمر لاتکس رسنای پلی آنیزیدین داشته که این موضوع می‌تواند ناشی از الکتروفعالیت بیشتر پلیمر لاتکس رسنای پلی آنیلین باشد.

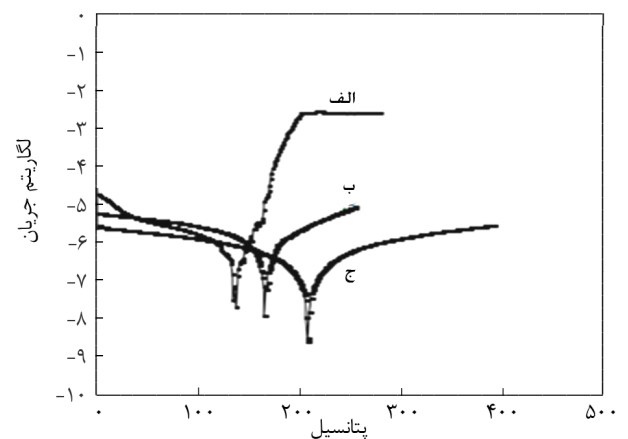
#### بررسی طیف FTIR کوپلیمر لاتکس (وینیل استات - بوتیل متاکریلات) و پلیمر لاتکس رسنای پلی آنیلین - (وینیل استات - کو - بوتیل متاکریلات)

طیف‌های FTIR کوپلیمر لاتکس و پلیمر لاتکس رسنای پلی آنیلین - (وینیل استات - کو - بوتیل متاکریلات) در شکل ۷ آمده است. نوار جذب گروه کربونیل در کوپلیمر (بوتیل متاکریلات - وینیل استات) در حدود  $1735 \text{ cm}^{-1}$ ، پیوند استری (C-O) در  $1245 \text{ cm}^{-1}$  و هیدروژن‌های آلیفاتیک در  $2962$  و  $2787 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده‌اند. در پلیمر لاتکس رسنای پلی آنیلین - پلی (وینیل استات - کو - بوتیل متاکریلات) نوارهای جذبی ظاهر شده در  $3434 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش‌های کششی N-H،  $2964$  و  $2881 \text{ cm}^{-1}$  C-H آلیفاتیک،  $1720 \text{ cm}^{-1}$  گروه‌های کربونیل (C=O)،  $1524 \text{ cm}^{-1}$  ارتعاش‌های حلقه کینوئیدی،  $1404 \text{ cm}^{-1}$  ارتعاش حلقه بنزنی و  $1280 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به



شکل ۵- ولتاموگرام چرخه‌ای حاصل از لاتکس تهیه شده با غلظت  $0.3 \text{ M}$  از مونومر آنیزیدین با سرعت‌های پوشش ۲۵، ۵۰، ۷۵، ۱۰۰، ۱۲۵ و  $150 \text{ mV/s}$  در محلول آبی سولفوریک اسید  $1 \text{ M}$ .

**بررسی خواص ضدخوردگی پلیمرهای لاتکس رسنای پلی آنیلین - پلی (وینیل استات - کو - بوتیل متاکریلات) و پلی آنیزیدین - پلی (وینیل استات - کو - بوتیل متاکریلات) روی سطح فلز آلومینیم**  
برای بررسی خواص ضدخوردگی پلیمرهای لاتکس رسنا، محلولی از آنها روی سطح آلومینیم به ابعاد  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  قرارداد شد. پس از تبخیر حلال، پوششی از آنها روی سطح فلز قرار گرفت. سپس، خواص ضدخوردگی آنها بررسی شد. نمودار حاصل از بررسی خواص ضدخوردگی روی سطح آلومینیم در شکل ۶ آمده است. این روش محاسبه بر مبنای معادله Butler-Volmer انجام شده است. قبطش تافلی در مطالعات خوردگی به کار می‌رود. در کار حاضر، برای انجام مطالعات قبطش پس از غوطه‌وری نمونه آلومینیمی پوشش‌یافته با فیلم پلیمری لاتکس رسنا در محیط خوردنده، که حاوی محلول ۲۰٪ آبی سدیم کلرید است، پتانسیل نمونه فلزی از پتانسیل‌های



شکل ۶- نمودار مقاومت در برابر خوردگی برای نمونه: (الف) فلز بدون پوشش، (ب) فلز با پوشش لاتکس رسنای پلی آنیزیدین و (ج) فلز با پوشش لاتکس رسنای پلی آنیلین.

از پلی آنیزیدین نشان داد. پلیمرهای لاتکس رسانای تهیه شده در مقادیر کم از پلی آنیلین یا پلی آنیزیدین، الکتروفعال بوده و رسانایی نسبتاً خوبی داشته‌اند. بررسی خاصیت ضد خوردگی این پلیمرها در محلول سدیم کلرید، نیز نشان‌دهنده ایجاد خاصیت ضد خوردگی این مخلوط پلیمری در برابر خوردگی فلز است. تهیه فیلم پلیمری به روش قالب‌گیری از پلیمرهای لاتکس رسانا، ناشی از خواص چسبندگی و انعطاف‌پذیری پلی (وینیل استات-کو-بوتیل متاکریلات) بوده است. همچنین، داشتن خواص الکتروفعالیت و ضد خوردگی در برابر محلول آبی سدیم کلرید که به علت وجود پلی آنیلین یا پلی آنیزیدین در مخلوط پلیمر رسانای لاتکس است، تأییدی بر سنتز پلیمرهای لاتکس رسانای تهیه شده است.

## مراجع

- Li C.Y., Chiu W.Y., and Don T.M., Polyurethane/Polyaniline and Polyurethane-Poly(methyl methacrylate)/Polyaniline Conductive Core-shell Particles: Preparation, Morphology and Conductivity, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **45**, 3902-3911, 2007.
- Trlica J., Sába P., Quadrat O., and Stejskal J., Electrorheology of Polyaniline-coated Silica Particles in Silicone Oil, *J. Phys. Appl. Phys.*, **33**, 1773-1780, 2000.
- Massoumi B., Najafian Sh., Saraie M., and Entezami A.A., Studies on Electroactivity and Solubility of 2-Anilinoethanol Homopolymer and Its Aniline Copolymers Using Oxidation and Electrochemical Methods, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, **22**, 447-455, 2010.
- Daronkola Rostami M. and Semsarzadeh M.A., Kinetic Study of Atom Transfer Radical Polymerization of Methacrylate with Polyvinyl Acetate Macroinitiator, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, **24**, 181-193, 2011.
- Mangency C., Bousalem S., Connan C., Vaulay M.J., Bernard S., and Chehimi M.M., Latex and Hollow Particles of Reactive Polypyrrole: Preparation, Properties, and Decoration by Gold Nanospheres, *Langmuir*, **22**, 10163-10169, 2006.
- Stejskala J., Trchová M., and Prokeš J., Poly(2-bromoaniline) and Its Colloidal Dispersions, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **67**, 393-404, 2002.
- Sobral A.V.C., Ristow W. (Jr.), Domenech S.C., and Franco C.V., Characterization and Corrosion Behavior of Injection Molded 17-4 PH Steel Electrochemically Coated with Poly[trans-dichloro (4-vinylpyridine) ruthenium], *J. Solid State Electrochem.*, **4**, 417-423, 2000.
- Mirmohsenie A.R., Valieghal K., and Wallace G.G., Preparation and Characterization of a Polyaniline/Poly(butylacrylate-vinyl acetate) Composite as a Novel Conducting Polymer Composite, *J. Appl. Polym. Sci.*, **90**, 2525-2531, 2003.
- Alam J., Riaz U., Ashraf S.M., and Ahmad S., Corrosion-protective Performance of Nano Polyaniline/Ferrite Dispersed Alkyd Coatings, *J. Coat. Technol. Res.*, **5**, 123-128, 2008.
- <http://www.st.nasa.gov/puls/star>. The Space Technology, 2012.
- Entezami A.A and Massoumi B., Artificial Muscles, Biosensors and Drug Delivery Systems Based on Conducting Polymers: A Review, *Iran. Polym. J.*, **15**, 13-30, 2006.
- Noari M., Haghightakish M., and Entezami A.A., Comparison of the Electrical Conductivity of Textile Fibers Coated with Polyaniline and Polypyrrole, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, **18**, 203-209, 2005.
- Sun Y. and Ruckenstein E., Poly(3-methylthiophene)-rubber-conductive Composite Prepared via an Inverted Emulsion Pathway, *Synth. Met.*, **74**, 145-150, 1995.
- Badea G.E., Caraban A., Sebesan M., Dzitac S., Cret P., and



- Setel A., Polarization Measurements Used for Corrosion Rates Determination, *J. Renew. Sust. Energ.* **1**, 2067-5538, 2010.
15. Matyushov D.V., Standard Electrode Potential, Tafel Equation, and the Solvation Thermodynamics, *J. Chem. Phys.*, **130**, 234704-234713, 2009.
16. Gutman E.M., Can the Tafel Equation be Derived from First Principles, *Corrol. Sci.*, **47**, 3086-3096, 2005.
17. Mann R.F., Amphlett J.C., Peppley B.A., and Thurgood C.P., Application of Butler–Volmer Equations in the Modelling of Activation Polarization for PEM Fuel Cells, *J. Power Sources*, **161**, 775-781, 2006.
18. Ju H., Wang C.Y., Cleghorn S., and Beuscher U., Non Isothermal Modeling of Polymer Electrolyte Fuel Cells, II. Parametric Study of Low-Humidity Operation, *J. Electrochem. Soc.*, **153**,