

## سنتز و بررسی خواص ضد خوردگی نانوکامپوزیت‌های پلی اورتو آمینو فنل / $Fe_3O_4$ تهیه شده به روش شیمیایی بر روی فولاد زنگ نزن ۳۰۴

خدیدجه دیده‌بان<sup>۱\*</sup>، حامد کاظمی<sup>۲</sup>، هادی عادلخانی<sup>۲</sup>

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

۲- دانشجوی دکترا، گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران، صندوق پستی: ۳۶۹۷-۱۹۳۹۵

۳- دانشیار، پژوهشگاه چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، تهران، ایران، صندوق پستی: ۳۶۹۷-۱۹۳۹۵  
تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۷/۲۷ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۴/۱۳ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۹/۸/۲۰

### چکیده

در این پژوهش، فیلم نانوکامپوزیت پلی‌آرتوآمینوفنل/نانوذرات اکسید آهن ده درصد وزنی ( $PoAP/Fe_3O_4$ ) به روش شیمیایی سنتز و تهیه شده است، سپس مخلوط پلیمری با پلیمرهای دیگر نظیر پلی وینیل الکل (PVA)، پلی وینیل پیرولیدون (PVP)، پلی وینیل استات (PVAc)، پلی آکریلات خالص (PA)، پلی آکریلات استایرن (PAS) در حلال N-متیل پیرولیدون تهیه شد. نتایج نشان داد که رفتار مقاومت خوردگی نانوکامپوزیت بستگی به بستر پلیمری افزوده شده دارد، به طوری که بهترین حفاظت زمانی به دست می‌آید که از پلی آکریلات خالص استفاده شده است. نانوکامپوزیت  $PoAP/Fe_3O_4$  با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف‌سنجی زیر قرمز (FT-IR) و پراش پرتو ایکس (XRD) برای تعیین ساختار و ریخت‌شناسی و مغناطیس‌سنج (VSM) برای تعیین خواص مغناطیسی مشخصه‌یابی و شناسایی شد. مقدار حفاظت از خوردگی پوشش‌ها روی فلز فولاد زنگ نزن ۳۰۴ در محلول ۳٫۵٪ وزنی کلرید سدیم به روش الکتروشیمیایی در دمای محیط ارزیابی شد. آزمون خوردگی با دستگاه پتانسیواستات-گالوانواستات و با سه الکتروود انجام گرفت.

واژه‌های کلیدی: نانوکامپوزیت، پوشش دهی، پلیمر رسانا، خوردگی.

## Synthesis and Investigation of Corrosion Properties of Polyortho-Aminophenol / $Fe_3O_4$ Nanocomposites Chemically Prepared on Stainless Steel 304

Kh. Didehban<sup>\*1</sup>, H. Kazemia<sup>1</sup>, H. Adelkhani<sup>2</sup>

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

2- Materials and Nuclear Fuel Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, P. O. Box: 3697-19395, Tehran, Iran

Received: 19-10-2019

Accepted: 03-07-2020

Available online: 10-11-2020

### Abstract

In this study, a 10% w/w PolyorthoAminophenol/Ferric oxide nanoparticle ( $PoAP / Fe_3O_4$ ) nanocomposite film was chemically prepared, then a polymer mixture with other polymers such as polyvinyl alcohol (PVA), polyvinyl pyrrolidone (PVP), polyvinylacetate (PVAc), pure polyacrylate (PA) and polyacrylate/styrene (PAS) was prepared in N-methylpyrrolidone solvent. The results showed that the corrosion resistance behavior of the nanocomposite depends on the added polymer matrix, so that the best protection is obtained when pure polyacrylate is used.  $PoAP / Fe_3O_4$  nanocomposite is characterized by the use of scanning electron microscopy (SEM), infrared spectroscopy (FT-IR) and X-ray diffraction (XRD) to determine the structure and morphology and magnetometry (VSM) to determine magnetic properties. Corrosion protection of coatings on stainless steel 304 metal in 3.5% sodium chloride solution was evaluated by electrochemical methods at ambient temperature. Corrosion test was performed with potentiostat-galvanostat apparatus with three electrodes. *J. Color Sci. Tech.* 14(2021), 319-327©. Institute for Color Science and Technology.

**Keywords:** Nanocomposite, Coating, Conductive polymer, Corrosion.

## ۱- مقدمه

موضوع خوردگی یکی از مهم‌ترین موضوعات علمی است که از دیدگاه‌های فنی و اقتصادی همواره مورد توجه دانشمندان بوده است. پدیده خوردگی، تخریب مواد در اثر واکنش با محیط اطراف می‌باشد که با افزودن بازدارنده‌های خوردگی به محیط و به کارگیری پوشش پلیمری می‌توان از آن جلوگیری کرد [۱-۳].

بسیاری از مواد آلی، معدنی و پلیمری برای محافظت از خوردگی به کار می‌روند که از این بین پلیمرهای رسانا [۴] نظیر پلی‌آنیلین [۵] و مشتقات آن که مورد توجه بیشتری بوده‌اند [۶]. این توجه ویژه به پلی‌آنیلین به خاطر سنتز راحت، قیمت پایین، کاربرد وسیع و بازده بالای پلیمریزاسیون می‌باشد [۷-۹]. اصلاح ساختار پلی‌آنیلین با به کارگیری گروه‌های استخلافی روی حلقه آروماتیک و مخلوط کردن پلی‌آنیلین با مواد تقویت کننده و تهیه کامپوزیت پلیمری از راهکارهایی می‌باشند که برای غلبه بر مشکلات استفاده از پلی‌آنیلین به کار می‌رود که در این بین مخلوط کردن پلی‌آنیلین با انواع پلیمرهای آلی با قدرت مکانیکی زیاد و تهیه آلیاژ و کامپوزیت آن، نظر مراکز آکادمیک و صنعتی را به خود جلب کرده است. آلیاژهای پلیمری عایق-رسانا، موادی مهم و قابل توجه هستند زیرا که ویژگی‌های الکترونی پلیمرهای رسانا همچون پلی‌آنیلین و ویژگی‌های مکانیکی پلیمرهای عایق را با هم دارا می‌باشند [۱۰-۱۳].

ارتوآمینوفنل یکی از مشتقات آنیلین بوده که به علت داشتن گروه عاملی هیدروکسیل خواص متفاوتی نسبت به آنیلین از خود نشان می‌دهد [۱۴]. استخلاف هیدروکسیل یک گروه الکترون دهنده است که در موقعیت اورتو با گروه آمین روی حلقه آروماتیک قرار دارد. به دلیل کشندگی هیدروکسیل، آن‌ها نسبت به پلی‌آنیلین دارای هدایت الکتریکی پایین‌تری می‌باشد. خواص الکتروشیمیایی این پلیمرها مشابه پلی‌آنیلین بوده ولی حلالیت آنها نسبت به پلی‌آنیلین بیشتر است. فرم نمک و باز این پلیمرها در بیشتر حلال‌های آلی به آسانی پخش می‌شود. پلیمر حاصل از آن امتزاج‌پذیری بهتری با پلیمرهای دیگر به ویژه آب پایه‌ها دارد و حلالیت آن در حلال‌های متداول و خواص فیزیکی آن بهبود چشمگیری دارد. این پلیمر در محیط‌های اسیدی فعالیت الکتروشیمیایی خوبی به علت تبادل پروتون در فرآیند اکسایش-احیا از خود نشان می‌دهد [۱۵-۱۸].

افزودن نانو ذرات معدنی درون ترکیبات آلی (پایه پلیمری رسانا) سبب تغییرات خواص و توسعه مواد جدید سنتزی برای استفاده‌های گوناگون در صنایع می‌شود. از جمله نانومگنتیت  $Fe_3O_4$  قابلیت استفاده در پوشش‌های ضد خوردگی را دارد [۱۹، ۲۰].

با وجود عملکرد مطلوب ضد خوردگی پلی‌ارتوآمینوفنل، به دلیل ضعف در دوام و چسبندگی بر سطوح فلزی کاربرد این پلیمر محدود شده است. بنابراین اصلاح و بهبود خواص این ماده با کامپوزیت کردن با افزودنی‌های پلیمری، ضروری به نظر می‌رسد [۲۰-۲۳، ۱۱].

۱۰، ۵ [پژوهشگران زیادی روی اثرات حفاظتی پلی‌ارتوآمینوفنل سنتز شده به روش شیمیایی و الکتروشیمیایی روی سطوح فلزی مطالعه کرده‌اند [۳۰-۲۴]. نتایج این پژوهش‌ها نشان می‌دهد که با مخلوط پلیمری و کامپوزیت کردن این پلیمر رسانا پوشش حاصل برای محافظت و نیز ترمیم فیلم‌های محافظت شده موضعی بر روی سطح فلز، از طریق کاهش سرعت خوردگی مناسب است [۳۱، ۳۲].

در این پژوهش عملکرد ضد خوردگی نانوکامپوزیت پلی‌ارتوآمینوفنل/اکسید آهن ( $PoAP/Fe_3O_4$ ) در بستری از مواد افزودنی پلیمری گوناگون از قبیل پلی‌وینیل الکل (PVA)، پلی‌وینیل پیرولیدون (PVP)، پلی‌وینیل استات (PVAc)، پلی‌آکریلات خالص (PA)، کوپلیمر پلی‌آکریلات استایرن (PAS)، محلول در حلال N-متیل پیرولیدون (NMP) بدون افزودنی مطالعه شد و با نمونه بدون پوشش مقایسه گردید.

## ۲- بخش تجربی

## ۲-۱- مواد

ارتوآمینوفنل، آمونیم پرسولفات، اتانل، کلرید آهن، آمونیاک، نیترات آلومینیم و اسید کلریدریک  $1000000$  PVP K90 Mw = از شرکت مرک تهیه شدند.

آزمون طیف‌سنجی زیرقرمز توسط دستگاه طیف‌سنج FT-IR مدل shimadzo IRprestige-21 و مورفولوژی، اندازه ذرات و پخش آن در ماتریس پلیمری توسط میکروسکوپ‌های الکترونی پویشی (SEM) مدل MIRA3, Tescan, Czech Republic ساخت جمهوری چک انجام شد. آزمون VSM با دستگاه مغناطومتر ارتعاشی مدل MDKFT گرفته شد. رفتار مقاومت به خوردگی نانوکامپوزیت‌ها توسط دستگاه Autolab مدل PAT 12/C/302 PGF نرم افزار GTEF، و با استفاده از سیستم سه الکترودی انجام شد که صفحات پوشش داده شده استیل  $3 \times 4$  به عنوان الکتروکد کار، الکتروکدکمی پلاتین و مرجع  $Ag/AgCl$  و محلول NaCl سه و نیم درصد مورد بررسی قرار گرفت.

## ۲-۲- روش کار

## ۲-۲-۱- سنتز نانوکامپوزیت پلی‌ارتوآمینوفنل / اکسید آهن

ابتدا  $1,091$  گرم از ارتوآمینوفنل در یک بشر ریخته شد، به آن  $50\text{ ml } 5\text{ HCl}$  مولار اضافه کرده و سپس بشر حاوی محلول در حمام یخ و کلرید سدیم در دمای  $5-0$  درجه سانتی‌گراد قرار داده شد و به مدت  $15$  دقیقه تحت اولتراسونیک قرار گرفت تا محلول یکنواخت حاصل شود. بعد به محلول حاصل میزان  $0,1$  گرم  $Fe_3O_4$  اضافه گردید و به مدت  $15$  دقیقه اولتراسونیک ادامه یافت. محلول حاصل روی هم‌زن مغناطیسی قرار داده شد و در این مرحله هم‌زدن توسط هم‌زن مغناطیسی ادامه یافت. سپس در یک ظرف جداگانه  $2,28$  گرم ( $0,101$  مول) پر اکسی سولفات آمونیم در  $50$  میلی‌لیتر

قطره در مدت ۱۲۰ دقیقه به راکتور تزریق می‌شود. این بار نیز پس از اتمام منومر مقدار ۰,۰۵ گرم پرسولفات آمونیم را در یک میلی لیتر آب دیونیزه حل کرده و به راکتور تزریق می‌گردد تا از کاهش منومرهای واکنش نداده در امولسیون اطمینان حاصل شود. پلیمر امولسیونی تولیدی به مدت یک ساعت دیگر هم‌زده می‌شود و بعد از خنک شدن از راکتور خارج می‌شود.

#### ۲-۲-۴- تهیه لاتکس آکریلات-استایرن

در راکتور شیشه‌ای به حجم ۵۰۰ میلی لیتر مقدار ۱۵۰ میلی لیتر آب دیونیزه ریخته و همچنان که هم‌زن با سرعت ۱۳۰ rpm می‌چرخد مقدار ۰,۱ گرم سدیم هیدروژن کربنات، ۱ گرم نونیل فنل ۴۰ مول اتوکسیله ۰,۵ گرم سدیم دودسیل بنزن سولفونات و ۰,۱۵ گرم پرسولفات آمونیم افزوده می‌گردد و حرارت تا دمای ۷۵ درجه سانتی‌گراد اعمال می‌شود. ظرف منومرها حاوی ۱۲۰ گرم استایرن، ۶۵ گرم متیل متاکریلات، ۵۰ گرم بوتیل آکریلات و ۵ گرم اسید متاآکریلیک، ۱۰۰ میلی لیتر آب دیونیزه، نیم گرم نونیل فنل ۴۰ مول اتوکسیله و نیم گرم سدیم دودسیل بنزن سولفونات است که در ابتدای واکنش مقدار ۴۰ میلی لیتر از مخلوط منومرها به صورت پیمانه‌ای به ظرف واکنش اضافه شد و بقیه واکنش مطابق بند ۲-۲-۳ ادامه می‌یابد.

#### ۲-۲-۳- تهیه فیلم

برای تهیه مخلوط مورد نظر مقدار ۰,۱ گرم از پلی اورتو آمینو فنل/اکسید آهن و ۰,۲ گرم از پلیمر افزودنی را در ۰,۵ ml حلال NMP حل کرده و به مدت ۱۵ دقیقه تحت فراصوت قرار داده شد. سپس برای بررسی خواص ضد خوردگی کامپوزیت‌های رسانا، پوشش از هر یک از آن‌ها روی سطح فولاد زنگ نزن ۳۰۴ (تهیه شده از شرکت فولاد مبارکه اصفهان) به ابعاد  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  اعمال شد و به مدت یک ساعت در آن دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد نگه داشته شد تا پس از تبخیر حلال، فیلمی از آنها روی سطح فلز ایجاد گردد. همه نمونه‌ها به این شیوه تهیه شد و سپس خواص ضد خوردگی آن‌ها ارزیابی گردید.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- نتایج FT-IR

طیف FT-IR مربوط به پلی اورتو آمینو فنل/اکسید آهن  $Fe_3O_4$  در شکل ۱ ارائه شده است.

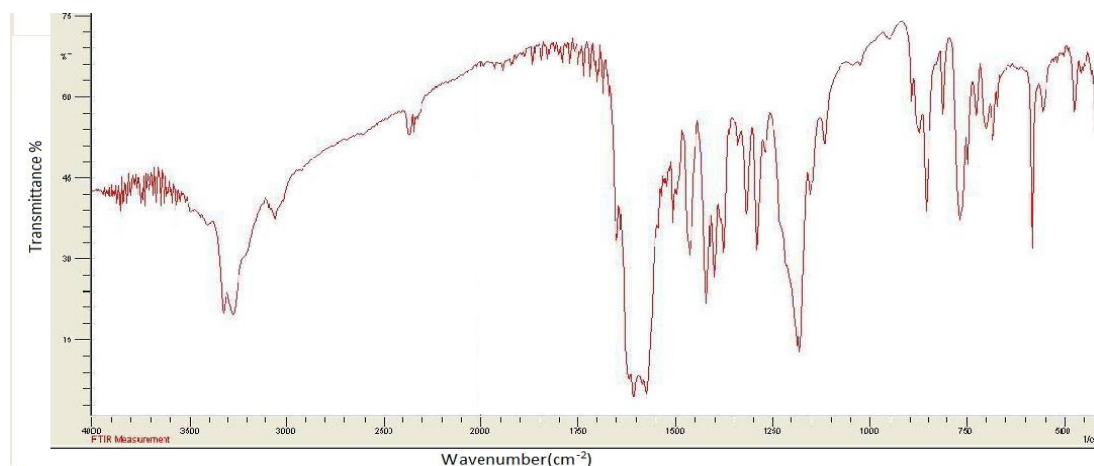
آب مقطر حل و بعد به عنوان آغازگر پلیمری شدن توسط بورت طی مدت زمان دو ساعت قطره قطره به محلول اضافه گردید. با استفاده از حمام یخ و کلرید سدیم هم‌زدن محلول به مدت ۶ الی ۸ ساعت ادامه یافت. پس از اینکه نانو کامپوزیت پلی اورتو آمینو فنل/نانو ذرات اکسید آهن (ده درصد) (PoAP/ $Fe_3O_4$  10%) به دست آمد توسط قیف بوختر محلول صاف گردید و کامپوزیت باقی مانده بروی کاغذ صافی چندین مرتبه با HCl ۰,۱ مولار و آب مقطر، تا زمان بی‌رنگ شدن کامل زیرصافی شستو داده شد. سپس به مدت ۲۴ ساعت در آن خلا در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد و در نهایت نانو کامپوزیت پلی اورتو آمینو فنل/اکسید آهن III تهیه شد.

#### ۲-۲-۲- تهیه لاتکس وینیل استات

در راکتور شیشه‌ای به حجم ۵۰۰ میلی لیتر مقدار ۲۵۰ میلی لیتر آب دیونیزه و ۱۵ گرم PVA ریخته و همچنان که محتویات راکتور با سرعت 100rpm هم‌زده می‌شود تا دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده می‌شود، پس از یک ساعت مقدار ۰,۱ گرم سدیم هیدروژن کربنات، ۱,۵ گرم نونیل فنل ۲۰ مول اتوکسیله و ۰,۲ گرم آمونیم پرسولفات افزوده می‌شود. مقدار ۲۵ گرم از منومر وینیل استات کم کم به ظرف واکنش تزریق می‌شود. شروع واکنش همراه کف بوده که پس از رفع کف از سطح آن تزریق ۲۲۵ گرم منومر باقی مانده طوری تنظیم می‌گردد که منومر در ۳ ساعت تمام شود. پس از اتمام منومر مقدار ۰,۰۵ گرم آمونیم پرسولفات در یک میلی لیتر آب دیونیزه حل شده و به راکتور افزوده می‌شود تا منومرهای واکنش نداده به کم‌ترین مقدار برسد. پلیمر امولسیونی تولیدی به مدت یک ساعت دیگر هم‌زده می‌شود و بعد از خنک شدن از راکتور خارج می‌شود.

#### ۲-۲-۳- تهیه لاتکس آکریلات خالص

در راکتور شیشه‌ای به حجم ۵۰۰ میلی لیتر مقدار ۱۵۰ میلی لیتر آب دیونیزه ریخته و همچنان که هم‌زن با سرعت ۱۳۰ rpm می‌چرخد مقدار ۰,۱ گرم سدیم هیدروژن کربنات، ۱ گرم نونیل فنل ۴۰ مول اتوکسیله ۰,۵ گرم سدیم دودسیل بنزن سولفونات و ۰,۱۵ گرم آمونیم پرسولفات افزوده می‌گردد و حرارت تا دمای ۷۵ درجه سانتی‌گراد اعمال می‌شود. ظرف منومرها حاوی ۱۶۵ گرم متیل متاکریلات، ۸۰ گرم بوتیل آکریلات و ۵ گرم متاآکریلیک اسید، ۱۰۰ میلی لیتر آب دیونیزه، نیم گرم نونیل فنل ۴۰ مول اتوکسیله و نیم گرم سدیم دودسیل بنزن سولفونات است که در ابتدای واکنش مقدار ۴۰ میلی لیتر از مخلوط منومرها به صورت پیمانه‌ای به ظرف واکنش افزوده شده، پس از گذشت پانزده دقیقه باقی مانده منومرها قطره



شکل ۱: طیف FT-IR نانوکامپوزیت PoAP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

را به دست آورد.

$$D = 0.94\lambda / \beta \cos\theta \quad (1)$$

در این رابطه  $\lambda$  طول موج پرتو X بر حسب نانومتر و  $\theta$  زاویه پراش پیک بیشینه و  $\beta$  پهنای پیک در نصف ارتفاع پیک بیشینه (FWHM) بر حسب درجه است که باید به واحد طول تبدیل شود. طول موج تابیده شده در دستگاه مورد استفاده برابر ۰٫۱۵۴ نانومتر می‌باشد. پیک اصلی در  $2\theta = 27,36^\circ$  با (FWHM) برابر با ۰٫۱۵۷۴ بوده است. پس از قرار دادن مقادیر در رابطه شر اندازه متوسط ذرات نانوکامپوزیت ۵۲ nm به دست آمد.

### ۳-۴- نتایج VSM

بررسی خواص مغناطیسی نانوکامپوزیت‌ها نشان می‌دهد که، خواص مغناطیسی خصوصاً مغناطش اشباع (Ms) و میدان وادارندگی (Hc) و مغناطش باقی‌مانده (Mr) شدیداً به اندازه و شکل ذرات بستگی دارد. نمونه‌ها تحت میدان مغناطیسی ۱۰۰۰۰- اورستد در دمای اتاق ارتعاش پیدا کردند. ظاهر منحنی مغناطیسی نانوکامپوزیت‌ها در شکل ۵ نشان می‌دهد که دارای خواص سوپراپارامغناطیس (به دلیل مقادیر Mr کوچک) و نیز اندکی خواص فرومغناطیس هستند (به دلیل حلقه هیستریزیس باریک). خواص مغناطیسی نانوکامپوزیت در میدان مغناطیسی خارجی ۱۰۰۰۰ Oe (اورستد) اندازه‌گیری شده است. منحنی نشان می‌دهد که نمونه به دلیل دارا بودن مغناطش اشباع (mr) کوچک دارای خواص سوپر پارا مغناطیس است و به دلیل داشتن حلقه هیستریزیس اندکی خواص فرومغناطیس از خود نشان می‌دهد.

### ۳-۵- نتایج TGA

برای تعیین پایداری حرارتی پلیمر رسانا و نانوکامپوزیت‌های آن آزمون TGA (شکل ۶) انجام شد.

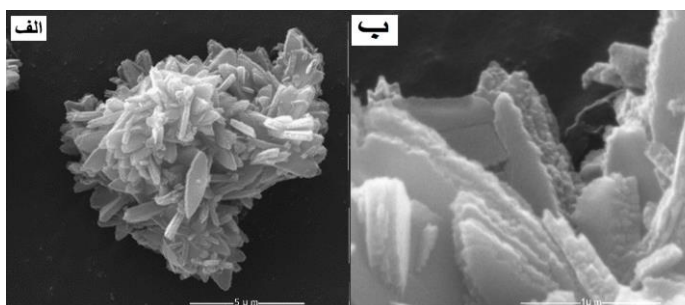
پیک‌های مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای H-N و H-C در ناحیه ۳۳۳۱، ۳۲۷۱ و ۳۰۵۵ cm<sup>-1</sup> ارتعاشات کششی پیوند C=C برای حلقه‌های کینوئیدی و بنزوئیدی به ترتیب در نواحی ۱۵۷۳ و ۱۶۰۶ cm<sup>-1</sup> ارتعاشات کششی پیوند C-N در ناحیه ۱۱۸۲ و ۱۳۷۷ cm<sup>-1</sup> ارتعاشات کششی پیوند C-O-C، ۵۸۲ و ۷۵۹، ۸۵۴ cm<sup>-1</sup> ارتعاشات خمشی خارج از صفحه دیگر نیز در نواحی کمتر از ۱۰۰۰ cm<sup>-1</sup> ظاهر می‌گردد. پیک‌های نانوکامپوزیت نسبت به طیف مربوط به پلی‌آنیلین خالص اندکی به سمت اعداد موجی پایین‌تر جابجا می‌شود. این جابجایی به برهم‌کنش‌های ایجاد شده مابین پلی‌آنیلین و نانو اکسید آهن Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> مربوط می‌باشد. در واقع اثرات پیوند هیدروژنی ناشی از اکسیژن مربوط به اکسید آهن و هیدروژن زنجیر پلیمری، موجب این جابجایی‌ها شده است. همچنین به علت پیوند هیدروژنی تشکیل شده بین اکسیژن سطح نانوذره و H-N زنجیر پلیمری پیک پهنی در ناحیه ۵۰۷ cm<sup>-1</sup> نانوکامپوزیت مشاهده می‌شود.

### ۳-۲- نتایج SEM

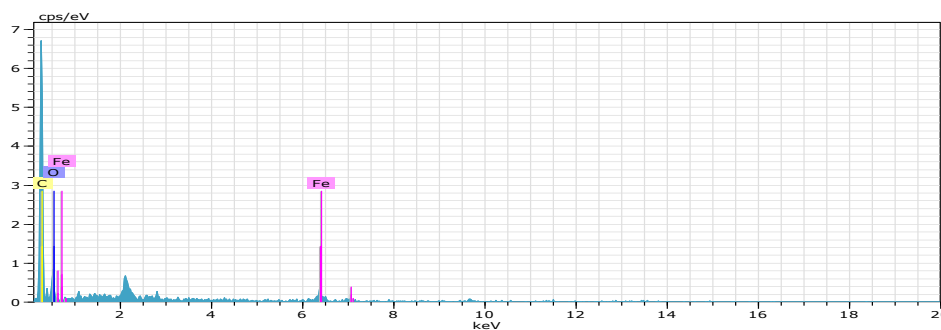
در شکل ۲ تصاویر SEM نانوکامپوزیت مشاهده می‌شوند که به صورت ورقه‌های یکنواختی توزیع شده‌اند. شکل ۳ نمودار EDX نانوکامپوزیت را نشان می‌دهد و حضور نانو ذرات اکسید آهن را اثبات و همچنین مقدار آن را در نانوکامپوزیت تخمین می‌زند.

### ۳-۳- نتایج XRD

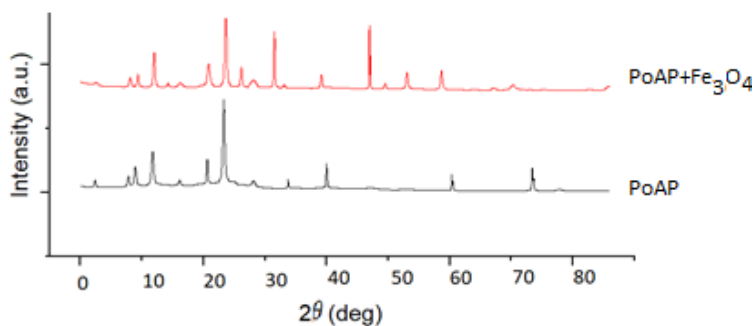
شکل ۴ طیف XRD پلی‌ارتوآمینوفنل/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> را نشان می‌دهد. پیک‌ها در نواحی ۱۵٫۹۶°، ۱۸٫۱۹°، ۲۰٫۳۸°، ۲۴٫۶۸°، ۲۷٫۵۹°، ۲۹٫۹۶°، ۳۵٫۴۳°، ۳۷٫۷۰°، ۴۲٫۹۶°، ۴۳٫۹۴°، ۵۶٫۸۶°، ۶۲٫۳۹° و ۷۷٫۳۹° مشاهده می‌شوند. با استفاده از مقادیر به دست آمده از XRD و قرار دادن آن‌ها در رابطه شر (رابطه ۱) می‌توان اندازه متوسط ذرات



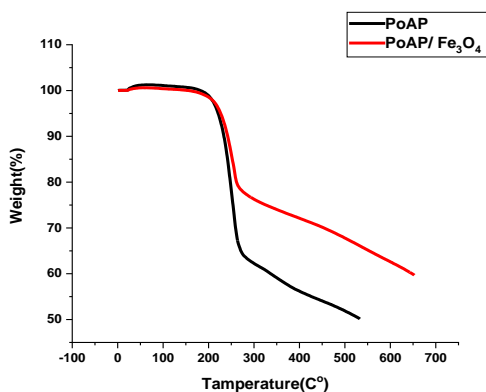
شکل ۲: تصاویر SEM نانوکامپوزیت  $PoAP/Fe_3O_4$  (الف) بزرگ‌نمایی ۵ μ و (ب) بزرگ‌نمایی ۱ μ.



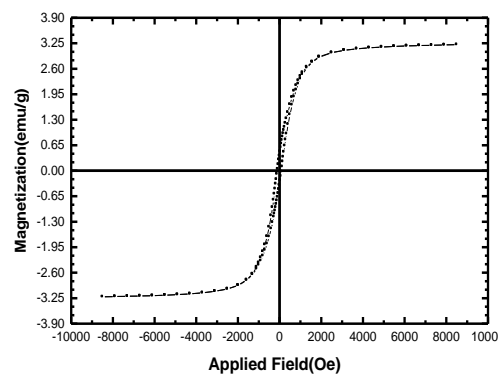
شکل ۳: نمودار EDX نانوکامپوزیت  $PoAP/Fe_3O_4$ .



شکل ۴: نمودار XRD نانوکامپوزیت  $PoAP/Fe_3O_4$ .



شکل ۶: نمودار TGA نانوکامپوزیت  $PoAP/Fe_3O_4$  و پلیمر خالص PoAP.



شکل ۵: نمودار vsm نانوکامپوزیت  $PoAP/Fe_3O_4$ .

الکتروود بدون پوشش و افزودنی‌های مختلف، متغیر است. این پوشش‌ها فیلمی متراکم با چسبندگی قوی مشابه پوشش‌های سدگر را روی سطح فلز تشکیل می‌دهد. همچنین سبب می‌شود پتانسیل فلز افزایش یافته و از پتانسیل کاتدی به سمت پتانسیل‌های آندی برود و به سمت حالت روپین جابجا شود. در این پژوهش نانوکامپوزیت (PoAP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) مخلوط شده با پلی‌آکریلات خالص با جریان ۷,۵۱ E-08، نسبت به دیگر نمونه‌ها جریان خوردگی کمتری دارد و خاصیت حفاظت از خوردگی بهتری نشان داد.

همچنین آزمون الکتروشیمیایی امیدانس انجام شد که در شکل‌های ۸ و ۹ نتایج آن مشهود است. همان طور که در جدول ۲ نشان داده شده است، مقاومت به عبور محلول خورنده و ایجاد خوردگی در نمونه‌های پوشش داده شده با پلی‌آکریلات خالص بیشتر از سایر نمونه‌ها است به صورتی که در مورد این نمونه مقاومت به عبور بار ۱/۱ بیشترین مقدار و در حدود ۱۱۰۰۰ Ω است که بیش از ۱۰ برابر بزرگ‌تر از مقدار مقاومت عبور بار شارژ نمونه بدون پوشش است که در حدود ۱۱۰۰ Ω می‌رسد.

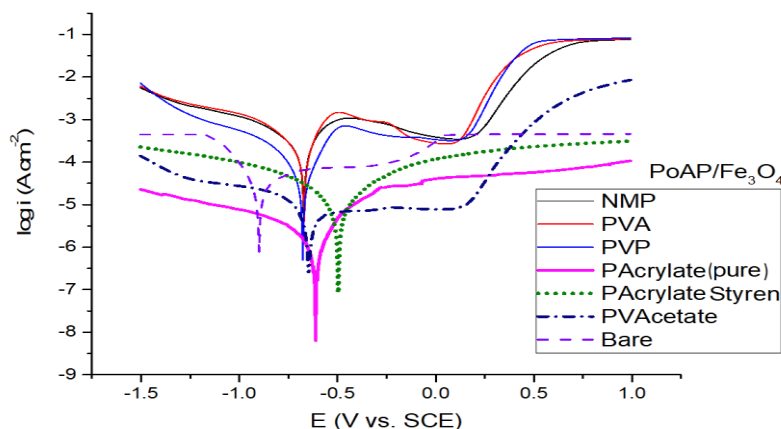
با توجه به داده‌های آزمون‌های خوردگی در جدول‌های ۱ و ۲ مقاومت به خوردگی در نمونه‌های پلی‌آکریلات، کوپلیمر آکریلات-استایرن و وینیل استات نتایج بهتری نسبت به پلی‌وینیل الکل، پلی‌وینیل پیرولیدون و نمونه نانوکامپوزیت محلول در NMP بدون افزودنی پلیمری دارد. عامل چسبندگی بستر پلیمری به سطح، آب‌گریزی و نفوذناپذیری رزین‌های آکریلاتی مزیت نسبی خواهد بود که آن را از دیگر نمونه‌ها متمایز نموده است. پلیمرهای رسانا به دلیل توانایی انجام واکنش‌های الکتروشیمیایی با سطح و ایجاد لایه اکسیدی پایدار در سطح مشترک بین پوشش و فلز همچنین به دلیل مقاومت زیاد نسبت به نفوذ یون‌های خورنده رفتار حفاظت خوردگی دارند.

با توجه به نتایج این آزمون سه ناحیه کاهش وزن ملاحظه می‌شود. کاهش وزن در دماهای نزدیک ۱۰۰ °C مربوط به خروج مولکول‌های آب و مولکول‌های فرار در شبکه پلیمری است. پله دوم در نمودار کاهش وزن در فاصله ۲۰۰ تا ۲۵۰ °C مربوط به از دست دادن دوپ کننده از شبکه پلیمری می‌باشد. کاهش وزن سوم در گستره دمایی ۲۹۰ تا ۴۹۰ °C اتفاق می‌افتد. میانگین دمایی بالای ۳۹۰ °C برای پلیمر خالص و دمای بالاتر برای نانوکامپوزیت بیانگر تجزیه و تخریب کامل ساختار اسکلت پلیمر می‌باشد.

از نتایج TGA مشخص می‌شود که پایداری حرارتی پلی‌ارتوآمینوفنل در حضور نانو ذرات اکسید آهن افزایش می‌یابد به طوری که کاهش وزن نانوکامپوزیت نسبت به پلیمر خالص در دمای نزدیک ۵۵۰ °C به طور چشمگیری کمتر است. این نتایج نشان می‌دهد نانو ذرات اکسید آهن با توجه به دارا بودن پایداری حرارتی بالا، گزینه بسیار مناسبی برای بهبود مقاومت حرارتی پلی‌ارتوآمینوفنل می‌باشد. به طوری که افزایش ده درصدی نانوذره به ماده زمینه باعث افزایش در دمای شروع تخریب و مقدار خاکستر باقی‌مانده نسبت به پلیمر بدون نانوذره شد.

### ۳-۶- نتایج آزمون‌های پلاریزاسیون و طیف‌سنجی امیدانس

به منظور دستیابی به خواص حفاظت از خوردگی پوشش کامپوزیت (PoAP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NPs) در ماتریس‌های پلیمری مختلف، منحنی‌های پلاریزاسیون این پوشش‌ها روی زیر لایه فلز استیل ۳۰۴ و همچنین منحنی‌های مربوط به زیرلایه بدون پوشش در محلول کلرید سدیم ۳,۵٪ ثبت شدند. منحنی‌های پلاریزاسیون مربوط به الکتروود بدون پوشش (شاهد) و با پوشش کامپوزیتی در شکل ۷ آورده شده است. همانطور که در شکل نشان داده شده است مقدار جریان خوردگی در



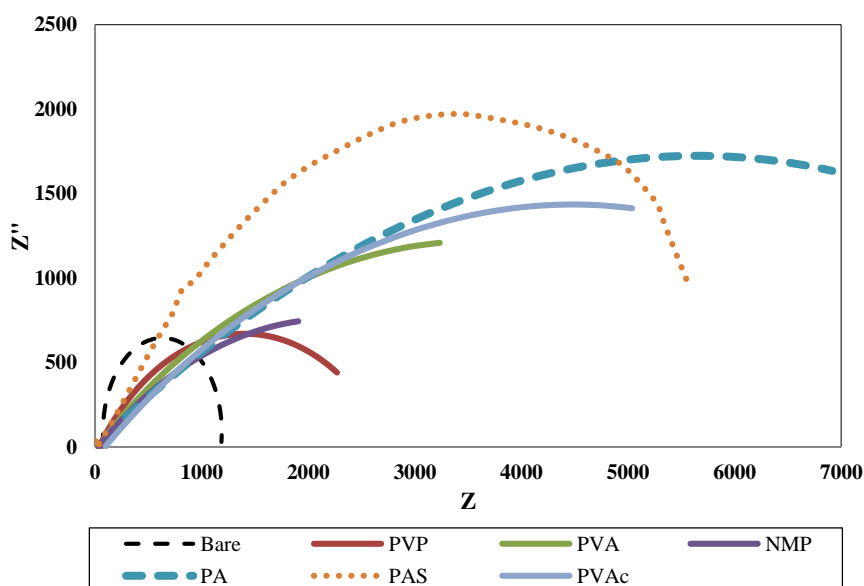
شکل ۷: نمودار تافل خوردگی پوشش‌های اعمال شده.

جدول ۱: داده‌های خوردگی پلاریزاسیون پوشش‌ها.

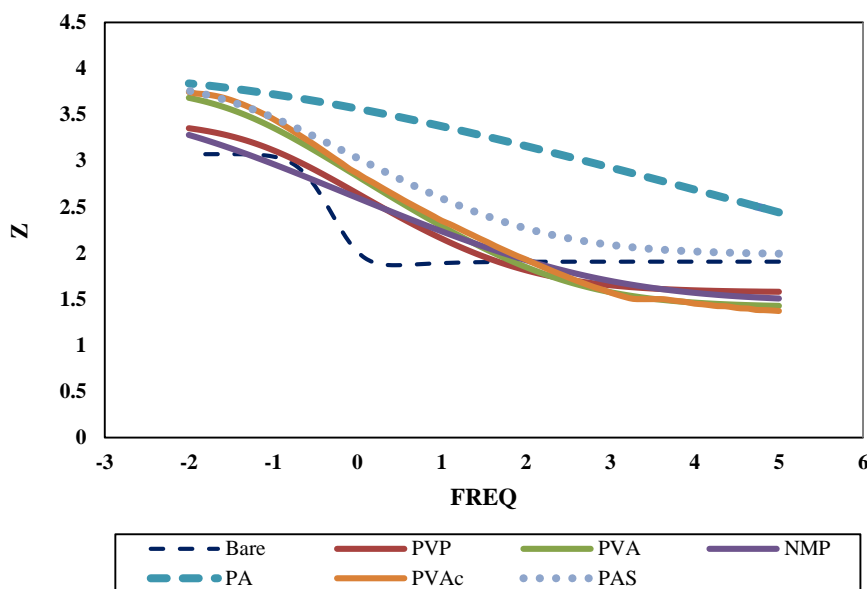
Ba (v.dec <sup>-1</sup> )	$\beta_c$ (v.dec <sup>-1</sup> )	Rp ( $\Omega.cm^2$ )	Icorr ( $\mu A.cm^{-2}$ )	
۰,۰۲۵۷۳۵	۰,۰۰۹۱۳۷	۳۸۹۸۰	$7,51 \times 10^{-8}$	پلی آکریلات (PA)
۰,۰۱۳۳۷۸	۰,۰۲۴۳۳۸	۹۶۰	$1,1169 \times 10^{-7}$	پلی استایرن آکریلات (PAS)
۰,۰۳۶۲۴۹	۰,۰۲۱۲۱۳	۹۲۲	$1,76179 \times 10^{-7}$	پلی وینیل استات (PVAc)
۰,۰۲۵۰۷۶	۰,۰۰۸۳۴۸	۵۹۵۹	$4,56 \times 10^{-7}$	پلی وینیل الکل (PVA)
۰,۰۲۴۹۰۷	۰,۰۲۶۸۷۱	۹۰۷۸	$6,18 \times 10^{-7}$	پلی وینیل پیرولیدون (PVP)
۰,۰۲۶۰۰۵	۰,۰۱۸۱۹۵	۴۷۳۴	$9,81851 \times 10^{-7}$	N متیل پیرولیدون (NMP)
۰,۰۲۳۳۷۷	۰,۰۱۷۳۲۴	۱۴۰۴	$3,08 \times 10^{-6}$	بدون پوشش (Bare)

جدول ۲: داده‌های خوردگی آزمون امپدانس.

% $\eta$	$\theta$	Rp	CPdl-p	CPdl-t	RS	
		۱۱۰۰	۱,۱	۰,۰۰۰۵	۸۱	بدون پوشش (Bare)
۹۰	۰,۹	۱۱۰۰۰	۰,۲۵۱۴	۰,۰۰۰۱۱۵۰۲	۰,۰۱۲۳۴۱	پلی آکریلات (PA)
۸۶	۰,۸۶	۶۱۰۸	۰,۶۱۸۷	۰,۰۰۰۳۰۷۲	۴۱,۰۸	پلی استایرن آکریلات (PAS)
۸۱	۰,۸۱	۸۲۴۱	۰,۵۲۲۶	۰,۰۰۰۲۴۴۳۳	۹۵,۸۴	پلی وینیل استات (PVAc)
۸۳	۰,۸۳	۶۶۷۶	۰,۵۷۷۵	۰,۰۰۰۳۳۵۷۱	۲۶,۰۴	پلی وینیل الکل (PVA)
۵۹	۰,۵۹	۲۷۳۷	۰,۵۷۹۳	۰,۰۰۰۵۳۵۹	۳۷,۵۱	پلی وینیل پیرولیدون (PVP)
۷۵	۰,۷۵	۴۴۰۸	۰,۴۲۱۷	۰,۰۰۰۵۵۲۴	۲۹,۱۲	N متیل پیرولیدون (NMP)



شکل ۸: نمودار نایکوئیست پوشش‌های اعمال شده.



شکل ۹: نمودار بد (BOD) پوشش‌های اعمال شده.

پلیمر یا پیوند شیمیایی است که بین پلیمر افزودنی و پلیمر رسانا برقرار می‌شود. در همه موارد حفاظت از خوردگی به نحو مطلوبی ایجاد شد ولی مقاومت به خوردگی در نمونه‌های دارای پلی آکریلات، کوپلیمر آکریلات-استایرن و وینیل استات نسبت به نمونه‌های دارای PVP، PVA و حلال NMP (بدون بستر پلیمری) بهتر است. نمونه مخلوط شده با پلی آکریلات خالص نسبت به دیگر نمونه‌ها خاصیت حفاظت از خوردگی بهتری نشان داد. عامل چسبندگی بستر پلیمری به سطح، آب‌گریزی و نفوذناپذیری رزین‌های آکریلاتی دلایلی است که آن‌ها را متمایز می‌نماید.

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش نانو کامپوزیت اورتوآمینوفنیل / اکسید آهن ( $PoAP/Fe_3O_4$ ) به روش شیمیایی سنتز شد و با پلیمرهای PA، PAS، PVAc، PVP و PVA مخلوط گردید و برای بررسی خواص مقاومت به خوردگی بر سطح فلز فولاد زنگ نزن ۳۰۴ مورد استفاده قرار گرفت. پوشش بدون افزودنی پلیمری و فلز بدون پوشش هم برای مقایسه تطبیقی برای آزمون خوردگی به کار گرفته شد. همانطور که از نتایج آزمون خوردگی پیداست نوع پلیمر افزودنی اثر زیادی روی حفاظت از خوردگی فیلم تشکیل شده دارد که احتمالاً به دلیل جذب سطحی

#### ۵- مراجع

1. S. Brossia, Handbook of environmental degradation of materials, William Andrew Publishing, New York. 2018, 27-50.
2. B. W. Darvell, Materials science for dentistry, Woodhead Publishing, New York. 2018, 382-398.
3. R. Singh, Pipeline integrity handbook, Gulf Professional Publishing. 2017, 241-270.
4. K. C. Chang, J. M. Yeh, Intelligent coatings for corrosion control, Butterworth-Heinemann: Boston. 2015, 557-583.
5. A. Adhikari, P. Claesson, J. Pan, C. Leygraf, A. D. EvaBlomberg, Electrochemical behavior and anticorrosion properties of modified polyaniline dispersed in polyvinylacetate coating on carbon steel. *Electrochim. Acta.* 53(2008), 4239-4247.
6. A. de Leon, R. C. Advincula, Intelligent coatings for corrosion control, Butterworth-Heinemann: Boston. 2015, 409-430.
7. A. V. Lezov, G. E. Polushina, A. A. Lezov, O. A. Pyskhina, A. N. Korovin, V. G. Sergeev, Molecular properties of sulfonated polyaniline. *Polym. Sci. Ser. A.* 52(2010), 679-683.
8. B. Massoumi, R. Mohammadi, Synthesis of nanostructured polyaniline via chemical oxidative polymerization: Investigation of morphology and conductivity of the prepared polymers. *Polym. Sci. Ser. B.* 55(2013) 593-600.
9. B. Massoumi, F. Ghashangpour Peivasti, M. Saraei, A. A. Entezami, Electrochemical and chemical synthesis of nanostructure copoly(aniline-o-anisidine-o-toluidine) and study of its electrochemical behavior in organic sulfonic acid media. *Polym. Sci. Ser. A.* 53(2011) 586-594.
10. N. Ezzati, E. Asadi, R. M. Leblanc, M. H. Ezzati, S. K. Sharma Polyaniline blends, composites, and nanocomposites, Elsevier. 2018, 279-303.
11. F. X Perrin, C. Oueiny, Polyaniline blends, composites, and nanocomposites, Elsevier. 2018, 117-147.
12. L. Zhihua, Zh. Xucheng, S. Jiyong, Z. Xiaobo, Preparation of conducting polyaniline/protoporphyrin composites and their



- application for sensing VOCs. *Food Chem.* 276(2019) 291-297.
13. Ansari, M. O., et al., *Functional Polymers*, Springer International Publishing: Cham. 2018, 1-30.
  14. M. E. Carbone, R. Ciriello, XPS, AFM, and electrochemical investigation on the inner composition of insulating poly(o-aminophenol), PoAP, deposited on platinum by CV, as a function of the number of cycles. *Surf. Interface Anal.* 48 (2016) 99-104.
  15. E. Ekinçi, A. A. Karagözler, A. E. Karagözler, The preparation and sensor application of poly(p-aminophenol). *Polym. Sci. Ser. A.* 8(1996), 571-574.
  16. S. M. Sayyah, M. El-Rabiey, S. S. Abd El-Rehim, E. Azooz, Electropolymerization kinetics of o-aminophenol and characterization of the obtained polymer films. *Appl. Polym.* 99(2006), 3093-3109.
  17. A. Shah, R. Holze, Poly(o-aminophenol) with two redox processes: A spectroelectrochemical study. *J. Electroanal. Chem.* 597(2006), 95-102.
  18. R. Tucceri, P. M. Arnal, A. N. Scian, Poly(o-aminophenol) Film Electrodes: Synthesis and Characterization and Formation Mechanisms. *Chem. Inform Abstract.* 44(2013), 30.
  19. M. Chigondo, H. Kamdem, P. Madhumita, B. Kriveshini, A. Maity, Hydrous  $CeO_2$ - $Fe_3O_4$  decorated polyaniline fibers nanocomposite for effective defluorination of drinking water. *J. Colloid Interface Sci.* 532(2018), 500-516.
  20. M. Izadi, T. Shahrabi, B. Ramezanzadeh, Synthesis and characterization of an advanced layer-by-layer assembled  $Fe_3O_4$ /polyaniline nanoreservoir filled with Nettle extract as a green corrosion protective system. *J. Ind. Eng. Chem.* 57(2018) 263-274.
  21. W. S. Barde, S. V. Pakade, S. P. Yawale, Ionic conductivity in polypyrrole-poly (vinyl acetate) films synthesized by chemical oxidative polymerization method. *J. Non-Cryst. Solids*, 353(2007), 1460-1465.
  22. Guo, R. Jiao Wang, Engineering the poly(vinyl alcohol)-polyaniline colloids for high-performance waterborne alkyd anticorrosion coating. *Appl. Surf. Sci.* 481(2019), 960-971.
  23. J. M. Gustavsson, P. C. Innis, Processable polyaniline-HCSA/poly(vinyl acetate-co-butyl acrylate) corrosion protection coatings for aluminium alloy 2024-T3: A SVET and Raman study. *Electrochim. Acta.* 54(2009), 1483-1490.
  24. S. Devikala, P. Kamaraj, M. Arthanareeswari, Corrosion resistance behavior of PVA/ $TiO_2$  composite in 3.5% NaCl. *Materials Today: Proceedings*, 5(2018), 8672-8677.
  25. M. A. Abd El-Ghaffar, N. M. Wahab, High performance anti-corrosive powder coatings based on phosphate pigments containing poly(o-aminophenol). *Prog. Org. Coat.* 78(2015), 42-48.
  26. E. Hür, G. Bereket, Electropolymerization of m-aminophenol on mild steel and its corrosion protection effect. *Prog. Org. Coat.* 60(2007), 153-160.
  27. A. A. Olajire, Corrosion inhibition of offshore oil and gas production facilities using organic compound inhibitors - A review. *J. Mol. Liq.* 248(2017), 775-808.
  28. J. M. Ortega, Conducting potential range for poly(o-aminophenol). *Thin Solid Films.* 371(2000), 28-35.
  29. J. Pishahang, H. B. Amiri, H. Heli, Synthesis of carbon nanoparticles-poly(ortho-aminophenol) nanocomposite and its application for electroanalysis of iodate. *Sens. Actuators. B.* 256 (2018) 878-887.
  30. D. Profeti, L. P. R. Profeti, P. Olivi, Effects of electrochemical synthesis conditions on poly(o-methoxyaniline) thin films formation. *Mater. Chem. Phys.* 213(2018), 96-101.
  31. J. Mohammadian, Synthesis and Investigation on Viscoelastic Properties of Urethane Acrylate Polyaniline. *Prog. Color Colorants Coat.* 11(2018), 241-252.
  32. Z. Hesari, B. Shirkavand Hadavand, Fabrication and Study of Structural, Optical and electrical properties of uv curable conductive polyurethane acrylate films containing polyaniline- $Co_3O_4$  nanocomposites. *Prog. Color Colorants Coat.* 9(2016), 41-52.
۳۳. ع. دهقانی، ب. رمضان زاده، بررسی عملکرد بازدارندگی خوردگی عصاره آبی دارچین روی فولاد ساده کربنی در محیط اسید کلریدریک. *نشریه علمی علوم و فناوری رنگ.* ۱۳(۱۳۹۸)، ۱۵۲-۱۴۱.
۳۴. ن. نطقی طاهری، ب. رمضان زاده، مروری بر عملکرد ضد خوردگی پلی آنیلین در پوشش اپوکسی. *نشریه علمی مطالعات در دنیای رنگ.* ۸(۱۳۹۷)، ۱-۱۴.
۳۵. م. احسان جو، س. محمدی، مروری بر نقش نانو مواد در بهبود خواص مقاومت به خوردگی پوشش های غنی از روی. *نشریه علمی مطالعات در دنیای رنگ.* ۹(۱۳۹۸)، ۲۷-۴۴.