



مروری بر عملکرد ضد خوردگی پلی آنیلین در پوشش اپوکسی

نیلوفر نطقی طاهری^۱، بهرام رمضانزاده^{۲*}، محمد مهدویان احدی^۲

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه پوشش‌های سطح و خوردگی، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵.

۲- استادیار، گروه پوشش‌های سطح و خوردگی، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵.

تاریخ دریافت: ۹۶/۰۹/۱۲ تاریخ بازبینی نهایی: ۹۷/۰۴/۰۱ تاریخ پذیرش: ۹۷/۰۴/۰۲ در دسترس به صورت الکترونیک: ۹۷/۰۵/۰۳

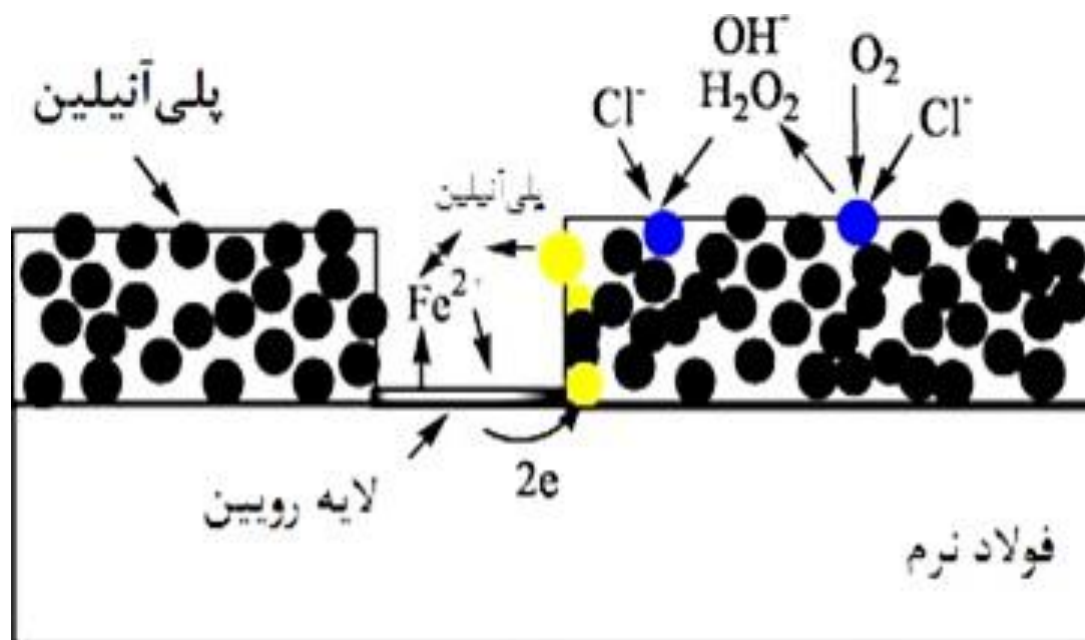
چکیده

پلیمرهای رسانا نظیر پلی آنیلین به عنوان موادی با ساختار مزدوج و خاصیت الکتریکی، ترکیباتی جذاب برای کاربرد در صنایع الکترونیکی، پوشش‌های ضدالکتریسیته ساکن و پوشش‌های ضد خوردگی هستند و به دلیل خواص الکتریکی چشم‌گیر از قابلیت‌های فراوانی برای کاربرد در زمینه‌های مختلف به خصوص نانوکامپوزیت‌های پلیمری برخوردار هستند. در این مطالعه، به معرفی پلیمرهای هادی و روش‌های تولید آنها، چگونگی ساخت نانوکامپوزیت‌های پلیمر و عملکرد ضد خوردگی آن‌ها در پوشش‌های آلی پرداخته می‌شود. نتایج تحقیقات نشان می‌دهد که حضور الیاف پلی آنیلین در فرمول بندی پوشش آلی با گذر زمان منجر به تشکیل لایه اکسید آهن متراکم در سطح فلز شده که این پوشش تشکیل شده، نه تنها چسبندگی پوشش اپوکسی را به زیرآیند بهبود بخشیده و از جدایش کاتدی جلوگیری می‌کند، بلکه میزان پیشرفت محصولات خوردگی در زیر پوشش را محدود و نقش حفاظت فعال را ایفا نموده است.

واژه‌های کلیدی

پلیمر هادی، پلی آنیلین، رسانایی الکتریکی، حفاظت فعال، بهبود دهنده چسبندگی، پوشش آلی.

چکیده تصویری



● نمک امراالدین اکسید شده ● لوکوامرالدین احیا شده



A Review on the Anti-corrosion Performance of Epoxy Coating Containing Polyaniline

Niloufar Notghi Taheri¹, Bahram Ramezanzadeh², Mohammad Mahdavian²

Department of Surface Coating and Corrosion, Institute for Color Science and Technology, P. O. Box: 16765-654, Tehran, Iran.

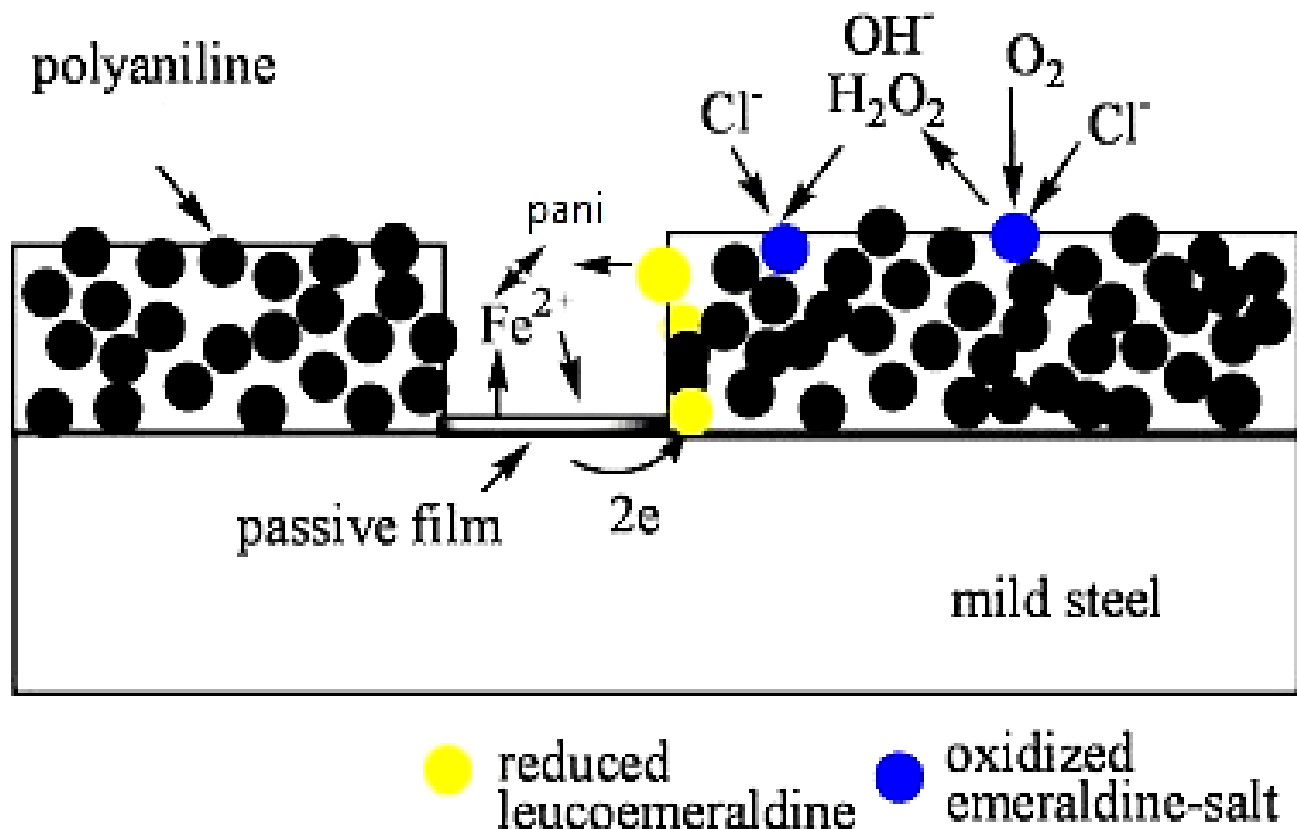
Abstract

Conductive polymers, such as polyaniline, which have conjugate structure and electrical properties, are attractive compounds for using in the electronic industry, anti-static coatings and anti-corrosive coatings. Due to their perfect electrical properties, they are widely used for various applications, especially polymer nanocomposites. In this study, the introduction of conductive polymers and their synthesis methods, fabrication of polymer nanocomposites and their anti-corrosion performance in organic coatings are discussed. The results showed that the presence of polyaniline in the organic coating formulations caused a thick and dense iron oxide layer formation on the metal surface so that this coating did not only improve the adhesion of the epoxy coating to the substrate and prevent the cathodic delamination, but also the development of corrosion products under the coating can be limited because of the active role of polyaniline.

Keywords

Conductive polymer, Polyaniline, Conductivity, Active protection, Adhesion promoter, Organic coating.

Graphical abstract



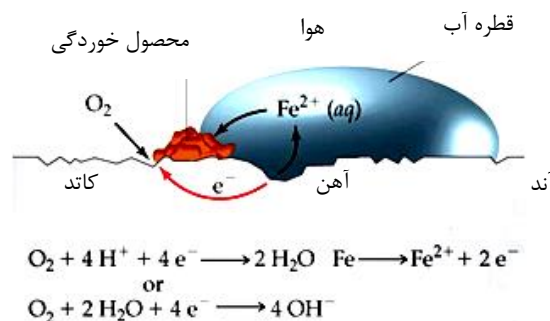
۱- مقدمه

حفاظت طولانی‌تری را بر سطح زیرآیند خود (فلز) ایجاد کند [۲]. به علاوه، وجود عوامل بازدارنده خوردگی نیز عملکرد ضدخوردگی پوشش‌ها را به شکل قابل توجهی بهبود می‌بخشد. با توجه به توضیحات فوق هدف اصلی از انجام این پژوهش معرفی پلیمرهای هادی و روش‌های تولید آنها، چگونگی ساخت نانوکامپوزیت‌های پلیمری و عملکرد ضدخوردگی آن‌ها در پوشش‌های آلی می‌باشد.

۱-۱- خوردگی

خوردگی، تخریب و از بین رفتن ماده در اثر واکنش شیمیایی یا الکتروشیمیایی با محیط پیرامون خود می‌باشد. یک سامانه خوردگی را می‌توان همانند یک مدار الکتروشیمیایی در نظر گرفت که در آن واکنش آندی، شامل انحلال یون آهن در الکترولیت و واکنش کاتدی، در واقع احیا آب و همچنین محلول الکترولیت شامل یون هیدروژن یا یون فلزات می‌باشد. در شکل ۱ نمایی از فرآیند خوردگی فلز به همراه واکنش کاتدی و آندی نشان داده شده است [۳]. بر اساس شکل ۱ خوردگی فلز زمانی اتفاق می‌افتد که اتم‌های فلز اکسید شده و شبکه‌ی فلزی را به صورت یون ترک کنند. اکسایش فلز در نتیجه یک واکنش الکتروشیمیایی صورت می‌گیرد. نیم‌واکنش اکسایش به واکنش آندی معروف است و به ناحیه‌ای از فلز که این واکنش در آنجا انجام می‌گیرد، آند گفته می‌شود. احیا گونه‌های فعال شیمیایی در الکترولیت به نیم‌واکنش کاتدی معروف بوده و به ناحیه‌ای از فلز که این اتفاق در آنجا صورت می‌گیرد، کاتد اطلاق می‌شود [۴]. پدیده خوردگی سبب خسارات مالی فراوان در کارایی سامانه‌ها و نیز صرف هزینه چشمگیری در صنایع مختلف می‌شود، به طور مثال هزینه‌های ناشی از خوردگی لوله‌های انتقال گاز و محصولات پتروشیمی در آمریکا سالانه حدود ۷ میلیارد دلار برآورد شده است [۵]. با توجه به این موضوع روش‌های مختلفی جهت کاهش خسارات ناشی از خوردگی ارائه شده است که از جمله آنها می‌توان به انتخاب مناسب مواد، تغییر محیط خورنده، طراحی مناسب سامانه، حفاظت کاتدی و آندی، استفاده از بازدارنده‌ها، و پوشش‌های محافظ اشاره نمود. استفاده از پوشش‌های محافظ، با توجه به این‌که ۷۵٪ کل روش‌های حفاظتی را در برمی‌گیرد، مهم‌ترین روش برای جلوگیری از خوردگی به‌شمار می‌رود. پوشش‌های محافظ را می‌توان به سه دسته کلی پوشش‌های فلزی، غیرآلی و آلی دسته‌بندی کرد [۶].

امروزه فلزات نقش عمده‌ای در صنایع مختلف دارند. در این راستا، استفاده از آهن به عنوان ششمین عنصر موجود بر روی زمین که حدود ۵ درصد از پوسته‌ی زمین را تشکیل می‌دهد، توانسته توجه زیادی را به خود جلب کند. منشاء فلزات، سنگ معدن آن‌ها بوده که به روش‌های شیمیایی و الکتروشیمیایی استخراج می‌شوند. فلزات استخراج‌شده تمایلی شدیدی به برگشت به حالت اکسیدی در اولین فرصت مناسب دارند و فلزاتی مانند آهن به دلیل داشتن خواص نامطلوبی مانند واکنش‌پذیری شیمیایی و خوردگی گالوانیکی محدودیت‌هایی را برای استفاده در صنعت ایجاد می‌کنند [۱]. امروزه خوردگی شیمیایی فلزات از جمله مشکلات اساسی و پرهزینه در صنایع بزرگ به خصوص نفت، گاز، پتروشیمی، نیروگاهی، آب و فاضلاب می‌باشد. لوله‌های انتقال و توزیع سوخت و آب، اسکله‌ها، کشتی‌ها، کندانسورها، دکل‌های انتقال نیرو، مخازن ذخیره سوخت و دیگر سازه‌های مدفون (غوطه‌ور) در یک محیط خورنده متناسب با شرایط موجود و با توجه به ساختار متالورژیکی خود، دچار خوردگی شده و بعد از مدتی منجر به زیان‌های غیرقابل پیش‌بینی می‌شوند. این امر، انگیزه انجام تحقیقات وسیعی در این زمینه، ایجاد نموده است تا روش‌های عملی مقابله با خوردگی شیمیایی فلزات به عرصه ظهور برسد. سالانه بیش از میلیون‌ها دلار صرف جبران خسارات ناشی از پدیده‌ی خوردگی می‌شود. این خسارات شامل هزینه‌های از دست رفتن مواد و انرژی و نیز استفاده از روش‌های مختلف حفاظتی است. به منظور برطرف کردن این خواص نامطلوب آهن و افزایش مقاومت آن در برابر خوردگی چندین راه‌حل بررسی و پیشنهاد شده است. با به‌کارگیری روش‌های کنترل خوردگی می‌توان تا میزان حداقل ۲۵٪ از این خسارات را کاهش داد. امروزه استفاده از پوشش‌های آلی به عنوان یک روش رایج و موثر در جهت حفاظت فلزات در برابر خوردگی کاربرد گسترده‌ای در صنایع مختلف پیدا کرده است. وظیفه اصلی پوشش‌های پلیمری در حفاظت از خوردگی، فراهم ساختن یک لایه‌ی چگال سدکننده در برابر نفوذ عوامل خورنده است. علاوه بر این خاصیت، مقاومت در برابر انتقال بار و یون نیز بسیار حائز اهمیت می‌باشد چراکه خوردگی فرآیندی است که با انتقال بار همراه می‌باشد. بنابراین با بروز نقص در پوشش، مسیر مستقیم برای نفوذ عوامل خورنده به سطح فلز باز می‌شود و فرآیند خوردگی با از بین رفتن لایه سدکننده با سرعت بالاتری پیشروی می‌کند. لذا در پوشش‌ها، نیاز به خواص حفاظت فعال در مقابل نقص‌های ایجادشده احساس شده است تا بتواند



شکل ۱- تصویر نمایی از فرآیند خوردگی و تشکیل مناطق آندی و کاتدی به هنگام تماس آب با سطح فلز [۳].

مقاله

۱-۲- پوشش های آلی

به طور کلی پوشش های آلی بر روی زیرآیندهای فلزی به منظور جلوگیری از اثر زیان آور خوردگی اعمال شده و کارایی ضد خوردگی آن وابسته به چند عامل مستقل به مانند چسبندگی به فلز، ضخامت، نفوذپذیری، آماده سازی، چگالی پیوندهای عرضی، میزان و نوع پرکننده و بازدارنده های مورد استفاده در پوشش است. در اغلب موارد، لایه آستری وظیفه حفاظت از زیرآیند فلزی و چسبیدن به دیگر لایه های پوشش را داشته و لذا آماده سازی سطح جهت ایجاد چسبندگی مطلوب میان لایه آستری و سطح زیرآیند الزامی می باشد [۷]. پوشش های پلیمری نظیر اپوکسی، پلی یورتان و وینیل کلراید به دلیل صرفه اقتصادی، به طور گسترده ای در صنعت به کار گرفته می شوند. عملکرد ضد خوردگی آن ها به این صورت است که به عنوان سدی در برابر نفوذ عوامل خوردنده نظیر آب، اکسیژن و یون های خوردنده عمل می کنند و نفوذ آن ها به سطح فلز را به تاخیر می اندازند [۸]. از پرکاربردترین پوشش های پلیمری می توان به پوشش اپوکسی اشاره داشت که به دلیل خواص منحصر به فرد نظیر چسبندگی مناسب به سطح فلز، سختی، استحکام، مقاومت رطوبتی بالا و برخورداری از چگالی پیوندهای عرضی بالا، خواص حفاظت از خوردگی مناسبی بر روی سطح فلز در محیط های خوردنده از خود نشان می دهد. در حالی که این پوشش، نمی تواند خواص حفاظتی مناسبی در زمان تماس بالا با محیط خوردنده از خود نشان دهد. بالا بودن پیوندهای اتصالات عرضی پوشش اپوکسی می تواند مدت زمان قرارگیری در محیط خوردنده را به شکل چشمگیری کاهش دهد، در این صورت، چسبندگی پوشش به زیرآیند از بین رفته و پوشش تخریب می شود. بنابراین افزودن انواع پرکننده ها و رنگدانه های ضد خوردگی در سامانه این پوشش ها، می تواند کارایی ضد خوردگی آن را بهبود دهد. استفاده از پوشش های آلی به همراه رنگدانه های ضد خوردگی یک روش رایج در جهت حفاظت فلزات در برابر خوردگی بوده که امروزه از کاربرد گسترده ای در صنایع مختلف برخوردار است [۹، ۱۰]. رنگدانه های

ضد خوردگی با توجه به سازوکارهای حفاظت به ۳ گروه رنگدانه های سدکننده^۱ [۱۱، ۱۲]، رنگدانه های فداشونده^۲ [۱۳-۱۵] و رنگدانه های بازدارنده^۳ [۱۶، ۱۷] تقسیم می شوند. در سال های اخیر استفاده از پلیمرهای هادی به عنوان رنگدانه بازدارنده جهت بهبود خواص ضد خوردگی فلزات و نیز پوشش های پلیمری مورد توجه قرار گرفته است [۱۸-۲۰].

۱-۳- پلیمرهای هادی

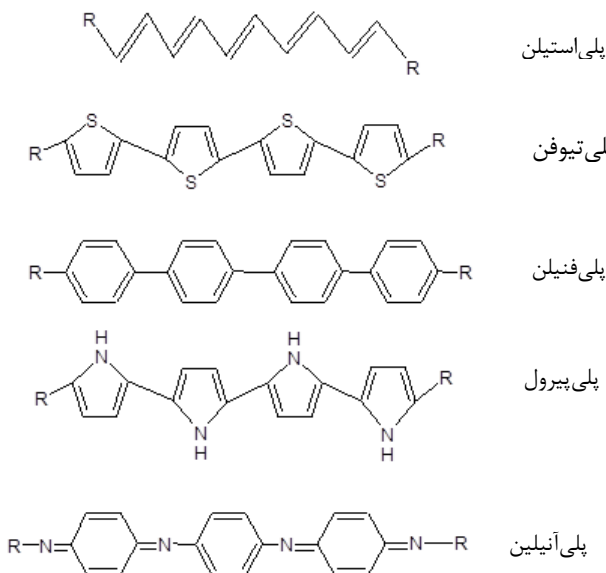
پلیمرهای هادی، پلیمرهایی با الکترون های π مزدوج (مانند پیوندهای مزدوج $C=C$) بوده که خواص هدایت الکتریکی ویژه ای دارند. این گروه از پلیمرها نسبت به پلیمرهای معمول، قابلیت اکسایش و کاهش داشته و توانایی انتقال و ذخیره ی بار را دارا هستند. خواص الکتریکی، کاربردی در صنایع الکترونیکی، ذخیره سازی انرژی در سلول های خورشیدی، پوشش های ضدالکتریسته ساکن و پوشش های ضد خوردگی تبدیل کرده است. پلیمرهای هادی برخلاف تشابه با یکدیگر می توانند از خواص متفاوتی برخوردار باشند و بسته به نوع پلیمر و روش سنتز آن از پایداری محیطی، انحلال پذیری و هدایت الکتریکی متفاوتی بهره مند باشند. پلی استیلن، پلی پیرول، پلی تیوفن و پلی آنیلین به دلیل خواص مطلوبشان مورد توجه قرار گرفته اند و دارای ساختارهای دینامیکی پیچیده ای بوده و مواد هوشمند محافظ^۴ نامیده می شوند (شکل ۲) [۲۱].

¹ Barrier pigments

² Sacrificial pigments

³ Inhibitive pigments

⁴ Smart protection materials



شکل ۲- ساختار برخی از پلیمرهای هادی رایج [۲۱].

می‌شوند نظیر Li^+ و Na^+ (اصلاح از نوع n)، NO_3^- و HSO_4^- و ClO_4^- (اصلاح از نوع p) و نیز آنیون‌هایی مانند کامفورسولفونیک‌اسید^۲ و اسیدفسفونیک و پلی‌استایرن‌سولفونات به کار گرفته می‌شوند. اصلاح‌کننده‌ها با ایجاد نقص‌هایی که مانع از عبور الکترون‌ها در طول زنجیر می‌شوند، تحرک الکترونی را تحت تاثیر قرار داده و به طور کلی، فرآیند اصلاح پلیمر سبب شده که انتقال بار در پلیمر صورت گیرد و بار مخالف به درون شبکه پلیمر نفوذ کند. در مورد پلی‌انیلین سازوکار اصلاح بر پایه اسید- باز می‌باشد. پلی‌انیلین دارای حالات اکسایش مختلفی است. شکل ۳ سه شکل پایه پلی‌انیلین را نشان می‌دهد.

جدول ۱- مقایسه خواص برخی از پلیمر های هادی [۲۱].

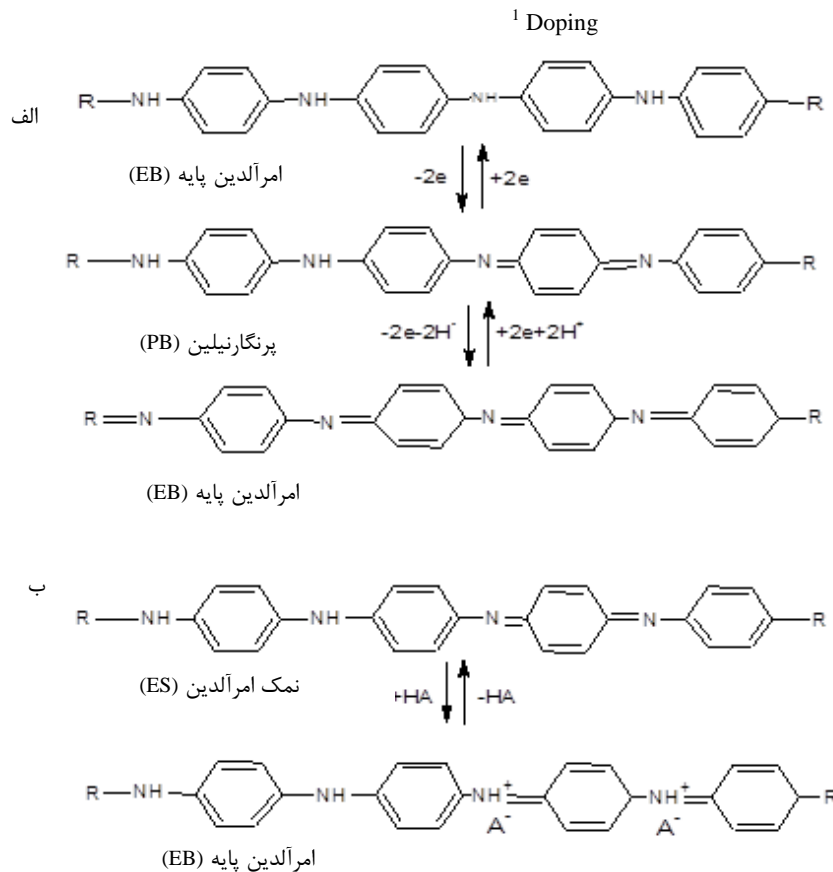
پلیمر	هدایت الکتریکی ($S.Cm^{-1}$)	پایداری محیطی
پلی‌استیلن	$10^5 - 10^{30}$	ضعیف
پلی‌فنیلن	۱۰۰۰۰	ضعیف
پلی‌فنیلین وینیلن	۱۰۰۰	ضعیف
پلی‌فنیلین سولفید	۱۰۰	ضعیف
پلی‌پیرول	۱۰۰	خوب
پلی‌تیوفن	۱۰۰	خوب
پلی‌انیلین	۱۰	خوب

اولین و ساده‌ترین پلیمر هادی که تنها دارای پیوندهای مزدوج $C=C$ می‌باشد، پلی‌استیلن بوده که بیشترین هدایت الکتریکی ($10^5 S.Cm^{-1}$ - 10^{30}) (جدول ۱) را داراست و برای اولین بار در سال ۱۹۷۷ مورد توجه قرار گرفته اما به دلیل پایداری محیطی ضعیف، چندان مورد استفاده قرار نگرفت. در سال ۲۰۰۳، پلی‌انیلین، پلی‌پیرول و پلی‌تیوفن با وجود آنکه از هدایت الکتریکی کمتری نسبت به پلی‌استیلن برخوردار می‌باشند، اما به دلیل مطلوب بودن ویژگی پایداری محیطی مورد توجه قرار گرفته که حتی در میان سه پلیمر مذکور، پلی‌انیلین به دلیل ارزان تر بودن مونومر، بیشتر بودن پایداری حرارتی و خواص ضد خوردگی کاربرد بیشتری دارد [۲۱]. به طور کلی، طبیعت پلیمرهای رسانا دارای هدایت ضعیفی بوده که در حد مواد عایق یا نیمه‌رسانا می‌باشد، لذا می‌توان به کمک فرآیند اصلاح سطحی و وارد نمودن یون به زنجیر پلیمری^۱ و انجام تغییرات در ساختارشان، آنها را به پلیمرهای رسانای الکتریکی تبدیل نمود [۲۲].

۱-۳-۱- اصلاح سطحی پلیمرهای هادی

همان‌طور که اشاره شد، هدایت الکتریکی پلی‌انیلین $10 S.Cm^{-1}$ و برای پلی‌پیرول و پلی‌تیوفن برابر $100 S.Cm^{-1}$ می‌باشد و جهت افزایش هدایت آنها، از فرآیند اصلاح سطحی استفاده شده که عملی برگشت پذیر بوده و به معنای کاهش و اکسایش شیمیایی و وارد کردن اصلاح‌کننده به مواد نیمه‌هادی می‌باشد. یون‌های مختلفی به عنوان اصلاح‌کننده استفاده

² Camphorsulfonic acid (CSA)



شکل ۳-الف) حالت های اکسایش (شکل پایه) پلی‌انیلین و ب) انتقال از شکل نارسا EB به شکل ES رسانا توسط اسید پروتون [۲۳].

مقاله

کلی جهت پلیمریزاسیون پلیمرهای هادی بیشتر از دو روش پلیمریزاسیون شیمیایی و الکتروشیمیایی استفاده می‌شود.

۱-۲- پلیمریزاسیون شیمیایی آنیلین

همان‌گونه که در شکل ۴ نشان داده شده است، در این روش محلول آبی اسیدی حاوی مونومر آنیلین همراه با آمونیم پرسولفات به عنوان اکسیدکننده و عامل اصلاح‌کننده، در دمای صفر درجه سانتی‌گراد در حمام یخ توسط همزن هم زده شده و در نهایت پلی آنیلین به صورت رسوب سبز رنگ حاصل و پس از جداسازی و شستشو با آب دیونیزه و استن در آن به مدت ۳ ساعت در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد خشک می‌شود [۲۳].

۲-۲- پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی آنیلین

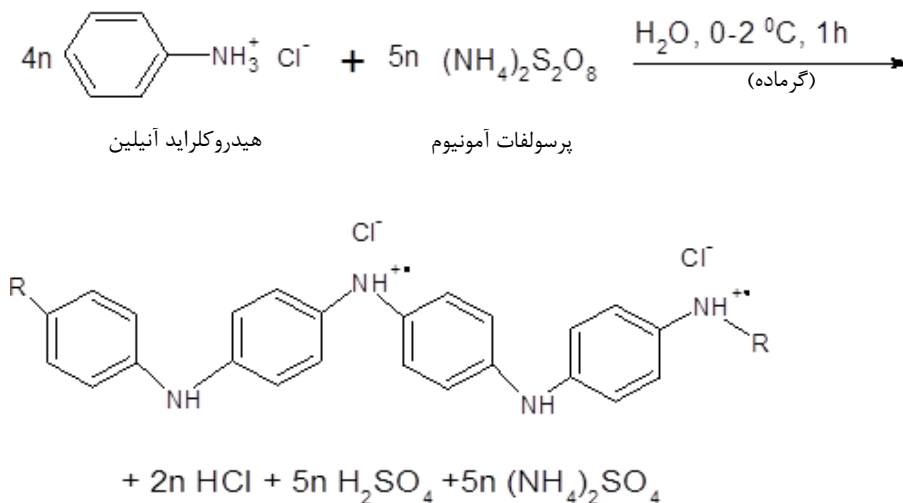
در این روش مطابق شکل ۵، از ۳ الکتروود (الکتروود کار، الکتروود مرجع، الکتروود کمکی) استفاده می‌شود به طوری که جنس الکتروود کمکی پلاتین و طلا می‌باشد. محلول پلیمریزاسیون شامل مونومر و الکتروولیت در دمای اتاق می‌باشد. در مرحله اول پلیمریزاسیون، با اعمال پتانسیل مناسب (پتانسیل استاندارد مونومر) به الکتروود مورد نظر جهت رسوب پلیمر، بر روی سطح آن اکسایش رخ داده و الکترون از الکتروود کنده شده و مونومر آنیلین از محلول الکتروولیت بر روی سطح الکتروود رفته و به کاتیون رادیکالی تبدیل می‌شود. در مرحله دوم، رادیکال‌ها با هم ترکیب و به صورت سر به دم به هم متصل شده و تشکیل الیگومر می‌دهند و در نهایت زنجیرها رشد کرده و پلیمر آنیلین بر روی الکتروود کار رسوب می‌کند [۲۳].

حالت بی‌رنگ^۱، یک شکل به طور کاملاً احیا شده است؛ شکل پایه امرالدین^۲ آبی، یک حالت نیمه‌اکسیدی و پایه بنفش^۳ کاملاً اکسیدی می‌باشد. هر سه حالت اکسیدی پلی آنیلین عایق یا نیمه‌هادی می‌باشند [۲۳]. فرآیند پروتونه شدن شکل ۳ (ب)، در واقع انتقال LS^۴ آبی به نمک امرالدین^۵ (ES) سبز با بار مثبت در هر واحد تکرار شونده، بدون هیچ‌گونه تغییر در تعداد الکترون‌ها در سیستم π مزدوج پلی آنیلین، می‌باشد. این بدان معنا بوده که گروه نیتروژن با اسیدهای قوی پروتونه شده و ترکیب اسید-باز حاصل می‌شود. در حالتی که ES در تماس با محیط قلیایی قرار گیرد، به فرم LS برگشته و فرآیند بازگشتی اصلاح^۶ انجام می‌شود. در نتیجه، در میان پنج حالت اکسایش پلی آنیلین، تنها حالت ES هادی می‌باشد [۲۳].

۲-روش‌های سنتز پلیمرهای هادی

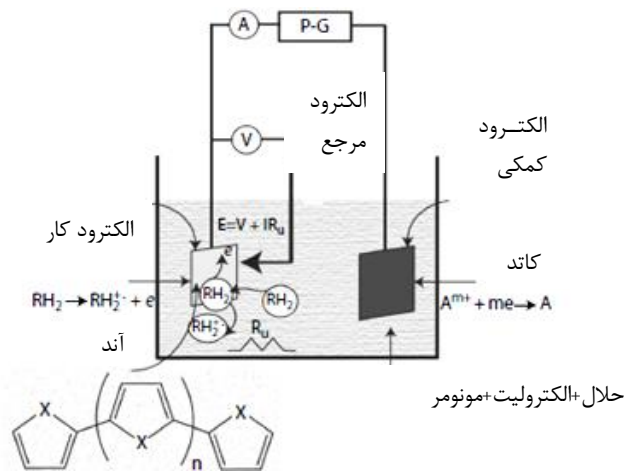
پلیمریزاسیون پلی آنیلین، از نوع پلیمریزاسیون اضافی (رادیکالی) می‌باشد. به طور کلی، پلی آنیلین با روش‌های مختلفی از جمله پلیمریزاسیون شیمیایی، پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی، پلیمریزاسیون الگودار^۷ و پلیمریزاسیون آنزیمی بدست می‌آید. روش شیمیایی خود به چندین زیر مجموعه شامل پلیمریزاسیون محلولی^۸، چند فاز^۹، بین سطحی^{۱۰}، دانه‌ای^{۱۱}، جانشینی متقابل^{۱۲} تقسیم می‌شود [۲۳]. به طور

- 1 Leucoemeraldine(LB)
- 2 Emeraldine base(EB)
- 3 Pernigraniline(PB)
- 4 Leucoemeraldine Salt (LS)
- 5 Emeraldine salt (ES)
- 6 Dedoping
- 7 Template
- 8 Solution
- 9 Heterophase
- 10 Interfacial



شکل ۴- پلیمریزاسیون شیمیایی پلی آنیلین [۲۳]

¹¹ Seeding
¹² Metathesis



شکل ۵- پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی پلیمر هادی [۲۳].

علاوه بر آستری از لایه‌ی رویین نیز پوشش استفاده شود، حفاظت خوردگی افزایش می‌یابد [۲۳]. نتایج یک تحقیق [۷] نشان داد که پلی‌آنیلین به عنوان افزودنی ضد خوردگی به اندازه‌ی یک درصد وزنی در محلول نمکی به مدت ۴۸۰ ساعت مقاومت خوردگی پوشش اپوکسی را بهبود می‌دهد. اگر پلیمر هادی به عنوان افزودنی روی سطح ذره‌ای مثل اکسید گرافن قرار داده شود، باعث پخش شدن بهتر ذره در پوشش شده و همچنین صفحات اکسید گرافن با بستر پلیمری واکنش بهتری می‌دهند و پلیمر هادی در سطح مشترک پوشش و فلز می‌تواند نقش بازدارنده‌ی خوردگی را ایفا کند. پلیمرهای هادی اگر به صورت کامپوزیت استفاده شوند، هدایت الکتریکی را به صورت قابل توجهی افزایش داده و برای کاربردهایی که هدایت بالا نیاز است، مورد مصرف قرار می‌گیرند. به طور کلی، پوشش‌های بر پایه‌ی پلیمرهای هادی می‌توانند از طریق روش‌های مختلفی، حفاظت را انجام دهند که عبارتند از حفاظت سدگری، حفاظت کاتدی، حفاظت آندی (تشکیل لایه غیرفعال) و کنترل آزاد شدن بازدارنده [۲۳]. در ادامه حفاظت آندی (تشکیل لایه غیرفعال) در پوشش‌های بر پایه پلیمر هادی مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۳-۱- حفاظت آندی توسط پلی‌آنیلین

به صورت کلی، سازوکار حفاظت از خوردگی توسط پلیمرهای هادی در سطح مشترک فلز و پلیمر رخ می‌دهد و پلی‌آنیلین به عنوان پلی میان مناطق آندی و کاتدی عمل کرده که در رابطه ۱ این سازوکار نشان داده شده است [۲۴، ۲۷] و با توجه به آن، با غوطه‌وری زمینه‌ی استیل پوشش داده شده با پلی‌آنیلین در محیط خورنده، آب و یون‌های خورنده به پوشش نفوذ کرده و سپس فلز اکسید شده و فلز، الکترون از دست داده و به Fe^{2+} تبدیل می‌شود (واکنش آندی). الکترون‌های آزاد شده با اکسیژن و آب واکنش داده و OH^- آزاد و پلی‌آنیلین نیز احیا می‌شود (واکنش کاتدی). سپس LS، یون H^+ را از محیط گرفته و باعث زیاد شدن غلظت OH^- شده و pH بالا می‌رود و Fe_2O_3 در pH قلیایی در سطح مشترک فلز و پلیمر هادی تشکیل می‌شود.

۳-۲- مقایسه پلیمریزاسیون شیمیایی و الکتروشیمیایی

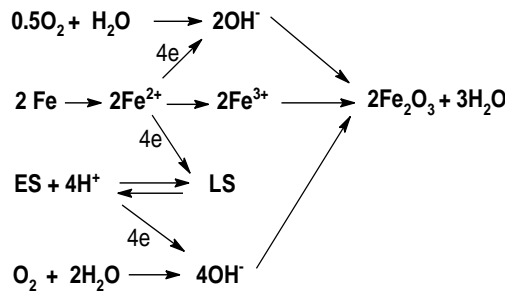
در روش پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی به دلیل آنکه پلیمر بر روی سطح الکتروود رسوب می‌کند، ممکن است با جدا کردن رسوب، مقداری از پلیمر از بین برود که این امر جهت پوشش سطوح بزرگ مناسب نبوده و برای تشکیل یک پوشش یکنواخت چسبنده به فلز مناسب است. با تغییر پتانسیل اعمالی می‌توان ضخامت پوشش و سرعت پلیمریزاسیون را کنترل نمود. نکته مهم دیگر در پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی آن است که مرحله اول (تشکیل کاتیون رادیکالی روی سطح الکتروود) تعیین کننده سرعت واکنش بوده که به پتانسیل اعمالی و pH محلول پلیمریزاسیون وابسته است. در این روش، بر خلاف روش شیمیایی از اکسیدکننده استفاده نشده که برای محیط‌زیست مناسب می‌باشد. همچنین از محلول الکتروولیت می‌توان چندین بار جهت پلیمریزاسیون استفاده نمود و مشکلات پخش شدن مونومر در محلول اسیدی نیز وجود ندارد. روش پلیمریزاسیون شیمیایی نسبت به روش الکتروشیمیایی ساده‌تر و ارزان‌تر بوده اما در این روش اکسیدکننده باقی‌مانده هم می‌تواند نمونه پلیمر را آلوده کنند و بر خواص آن اثر گذاشته و برای محیط زیست مضر باشد. در این روش می‌توان از دستگاه فراصوت برای افزایش سرعت پلیمریزه شدن استفاده نمود. [۲۳].

۳-۳- نحوه بکارگیری پلیمرهای هادی در حفاظت از خوردگی فلزات

پلیمر هادی با هدف مقابله با خوردگی به سه صورت می‌تواند استفاده شود:

- ۱- به صورت پوشش آستری بر روی سطح فلز
- ۲- به صورت افزودنی (۱/۵ - ۰/۳ درصد وزنی) و به عنوان اصلاح‌کننده در ساختار پوشش پلیمری
- ۳- به صورت نانوکامپوزیت‌های بر پایه پلیمر هادی در پوشش [۲۳]

پوشش پلیمرهای هادی هم به عنوان لایه‌ی آستری و هم به عنوان آستری همراه با لایه‌ی رویین معمولی استفاده می‌شوند. پلیمرهای هادی به عنوان لایه آستری به صورت مستقیم روی سطح فلز توسط روش شیمیایی و الکتروشیمیایی رسوب داده و مشاهده شده است که فرآیند پخت آنها دشوار بوده در حالی که توانایی حفاظت در زمان‌های کوتاه را دارند و اگر



رابطه ۱- سازوکار حفاظت پلی آنیلین و تشکیل لایه‌ی غیرفعال اکسیدی [۲۴، ۲۷].

جدول ۲- هدایت الکتریکی نمونه‌های پلی آنیلین با اسیدهای پروتونیک مختلف [۲۴].

اصلاح‌کننده	هدایت پذیری (S/Cm)
EB	۰/۰۰۰۰۵
H ⁺	۲/۴۳
HCl	۷۱/۹۰
HNO ₃	۱۰۹/۰۴
HClO ₄	۹۲/۱۳
H ₂ SO ₄	۰/۰۲

حد مشخصی به یکدیگر نزدیک شوند، زوج الکترون‌های نیتروژن آنها با هم درگیر شده و انتقال بار را ضعیف‌تر می‌کنند. پس هرچه عامل اصلاح‌کننده ساختار پلیمر را منظم‌تر و بلوری‌تر کند، هدایت الکتریکی آن کاهش می‌یابد. به طور مثال، هدایت الکتریکی پلی آنیلین در حالت اصلاح‌نشده S/cm ۱۰ و در حالت اصلاح‌شده با CSA به S/cm ۴۰۰ می‌رسد. این بدان دلیل است که ساختار پلیمر از حالت زنجیر فشرده شده به ساختار گسترده تغییر می‌کند. به طور کلی، گروه‌های اصلاح‌کننده‌ی آلکیل، آمین، اسید سولفونیک می‌توانند به ساختار پلیمر حمله کرده و به صورت زنجیره جانبی پلیمر درآیند و زنجیرهای دارای گروه عاملی، باعث افزایش فضای بین زنجیری در پلی آنیلین شده و هدایت الکتریکی را افزایش می‌دهند [۲۴]. به عنوان مثال در یک تحقیق [۲۴]، پلی آنیلین در شکل ES با اسیدهای پروتونیک مختلف دوپ شد و هدایت الکتریکی آنها اندازه‌گیری و نتایج آن در جدول ۲ ارائه شده است. همانطور که در جدول ۲ مشاهده می‌شود، بالاترین هدایت پلی آنیلین در حالتی است که با HNO₃ دوپ شده است چراکه اتم نیتروژن و گوگرد در یک ردیف از جدول تناوبی قرار دارند و الکترون‌دوستی^۱ اتم گوگرد بیشتر از نیتروژن می‌باشد و تمایل به از دست دادن الکترون کمتری نسبت به نیتروژن دارد و انتقال بار کمتری انجام می‌دهد. از طرفی اتم نیتروژن نسبت به اتم کلر شعاع اتمی کمتری دارد و تداخل ابر الکترونی کمتری در زنجیر ایجاد نموده و هدایت بیشتری را ایجاد می‌کند. در نتیجه اصلاح‌کننده اسید نیتریک می‌تواند هدایت بیشتری را ایجاد کند.

از طرف دیگر، پلی آنیلین Fe²⁺ را به Fe³⁺ تبدیل می‌کند و تشکیل Fe₂O₃ را سرعت بخشیده و در واقع به صورت کاتالیزور عمل می‌کند. بدون حضور پلی آنیلین نیز Fe₂O₃ تشکیل می‌شود اما تشکیل آن سخت و زمان‌بر بوده و حضور پلی آنیلین سرعت غیرفعال شدن فلز را بالا می‌برد و حفاظت تا جایی ادامه می‌یابد که پلی آنیلین بتواند احیا شود و تبدیل ES به LS امکان‌پذیر باشد (در محیط قلیایی). این تبدیل خاصیت حفاظت فعال را بیان می‌کند. به طور کلی پوشش پلیمر هادی، علاوه بر بهبود چسبندگی در فصل مشترک فلز و پوشش و نیز ایجاد خاصیت سدگری، حفاظت فعالی را از خود نشان می‌دهد. زمانی که یک نقص در پوشش ایجاد گردد یا زمانی که پوشش در حین استفاده صدمه بیند، حفاظت فعال مشاهده می‌شود و پوشش می‌تواند نقص خود را برطرف کند و به عبارت دیگر، دارای خاصیت خودترمیم‌شوندگی می‌باشد که در واقع با احیا و اکسید شدن متوالی پلی آنیلین این خاصیت حاصل می‌شود [۲۳].

۳-۲- تاثیر یون‌های عامل اصلاح‌کننده بر روی عملکرد و خواص پلیمرهای هادی

اصطلاح درجه اصلاح، به نسبت یون‌های اصلاح‌کننده گنجانده شده در واحد منومر برآورد می‌شود. بسته به ماهیت شیمیایی اصلاح‌کننده، درجه اصلاح نمی‌تواند بالاتر از یک مقدار مشخص، که حداکثر حدود ۳۰-۴۰٪ برای بسیاری از پلیمرهای هادی است، باشد. در اصل اصلاح‌کننده‌ها باعث انتقال بار راحت‌تر در زنجیر می‌شوند که منجر به افزایش هدایت الکتریکی می‌گردد. به طور کلی، هر چه شعاع اتمی عامل اصلاح‌کننده بیشتر باشد، فاصله بین زنجیری افزایش یافته و در این حالت، ابر الکترونی زنجیرها تداخل کمتری با هم داشته و در نتیجه، درجه اصلاح بیشتر شده و هدایت الکتریکی افزایش می‌یابد. از طرف دیگر، اگر زنجیرهای پلیمری از

^۱ Electronegativity

علاقه دانشمندان و مهندسان را به خود جلب نموده است. شکل ۶، برخی از کاربردهای مهم پلیمرهای هادی را نشان می‌دهد [۲۳].

خواص نوری و الکتریکی پلیمرهای هادی در دستگاه‌های الکتروکرومیک و ال‌ای‌دی (LED) استفاده شده است. از دیگر کاربردهای پلیمرهای هادی می‌توان به حسگرها و داروهای بر پایه‌ی خواص منحصر به فرد پلیمرهای هادی اشاره داشت. مطالعات اولیه بر روی حفاظت خوردگی فلزات توسط پلیمرهای هادی، نشان از جذب علاقه دانشمندان و مهندسان به خود می‌باشد. ایده این کاربرد خاص، استفاده از خواص نیمه‌هادی پلیمرهای هادی در جهت فراهم نمودن حفاظت فعال به عنوان جایگزین رنگدانه‌های سمی نظیر کرم می‌باشد [۲۳].

آرمیلین^۳ و همکارانش در یک تحقیق در سال ۲۰۰۹ [۲۶]، حفاظت در برابر خوردگی توسط پوشش اپوکسی اصلاح شده با افزودنی پلی‌آنیلین EB (۳/۰ درصد وزنی) و $Zn_3(PO_4)_2$ (۱۰ درصد وزنی) مورد بررسی و مقایسه قرار دادند. مطابق شکل های ۷ و ۸ نتایج نشان داد که نمونه‌های پوشش داده شده با پلی‌آنیلین EB نسبت به پوشش اپوکسی اصلاح نشده، مقاومت در برابر خوردگی قابل توجهی را از خود نشان دادند.

همچنین، ارزیابی ناحیه خورده شده در زیر پوشش نشان داد که کمترین پیشرفت خوردگی برای پوشش اپوکسی/پلی‌آنیلین EB تا ۷۲۰ ساعت غوطه‌وری اتفاق افتاده است. به علاوه، اثبات شد که پوشش اپوکسی /پلی‌آنیلین EB حفاظت بیشتری از اپوکسی/ پلی‌آنیلین ES و اپوکسی $Zn_3(PO_4)_2$ فراهم می‌کند. مصطفایی^۴ و همکارانش در پژوهش انجام شده در سال ۲۰۱۴ [۲۷]، رفتار ضد خوردگی پوشش اپوکسی مخلوط با نانوکامپوزیت PANI-اکسید روی در محلول NaCl ۳/۵٪، را بررسی نمودند.

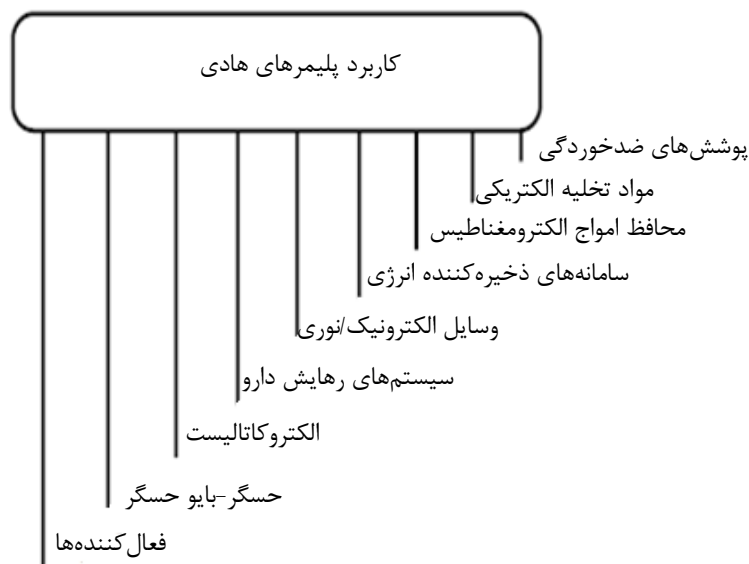
به طور کلی، پلی‌آنیلین در حلال آلی حل شده در حالی که در حلال‌های آبی حل نمی‌شود. برای حل شدن در حلال‌های آبی باید اسید پروتونه قوی نظیر اسید سولفوریک اضافه یا از عوامل فعال سطح برای پخش شدن پلی‌آنیلین استفاده شود. همچنین اصلاح‌کننده‌ها بر روی حلالیت پلیمر تاثیر گذاشته و هرچه اصلاح‌کننده‌ها دارای گروه عاملی اسید سولفونیک اسید باشند، حل شدن پلیمر در حلال‌های آبی را سبب می‌شوند (مانند^۱ DBSA، CSA). هر چه زنجیر جانبی پلیمر بلندتر باشد، فاصله بین زنجیرهای پلی‌آنیلین بیشتر شده و حلالیت در حلال‌های آلی بیشتر می‌شود. در مقایسه‌ی حلالیت پلی‌آنیلین اصلاح‌شده با دو اسید پروتونیک، اسید هیدروکلریک^۲ و DBSA، زمانی که اصلاح‌کننده اسید هیدروکلریک استفاده می‌شود، زنجیر جانبی ایجاد شده کوچک بوده ولی اصلاح‌کننده‌ی DBSA زنجیر جانبی بزرگ‌تری ایجاد کرده و فضای بین مولکول آنیلین زیاد شده و منجر به حلالیت بیشتر پلی‌آنیلین در حلال آلی می‌شود.

۴- مروری بر کاربرد پوشش‌های بر پایه پلیمرهای هادی در کاهش نرخ خوردگی فلزات

کاربردهای متعدد پلیمرهای هادی در طول ۱۵ سال گذشته، سبب ایجاد انگیزه‌ی زیادی در به کارگیری از این فن‌آوری جدید شده است تا جایی که اخیراً، نانوساختارها و نانوکامپوزیت‌های پلیمر هادی بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. نانو ساختارهایی بر پایه‌ی پلیمر هادی در جهت کاربردهای مختلف تجاری استفاده و به روش‌های مختلفی تولید می‌شوند. هدایت الکتریکی پلیمرهای هادی در رابطه با خواص پردازشی مواد پلیمری،

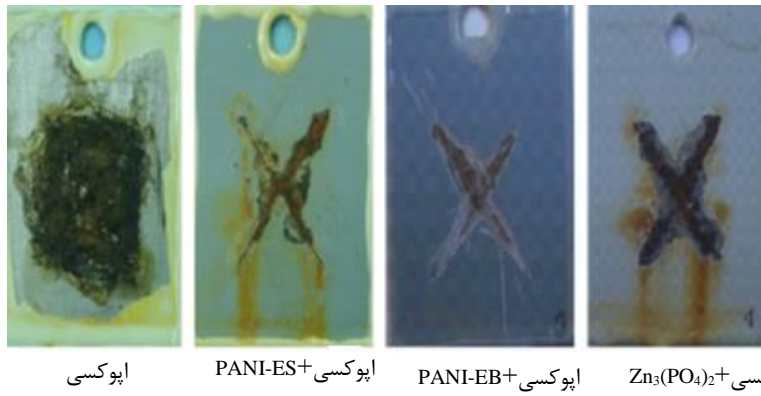
³ Armelin
⁴ Mostafaei

¹ Dodecyle benzene sulfonic acid
² HCl

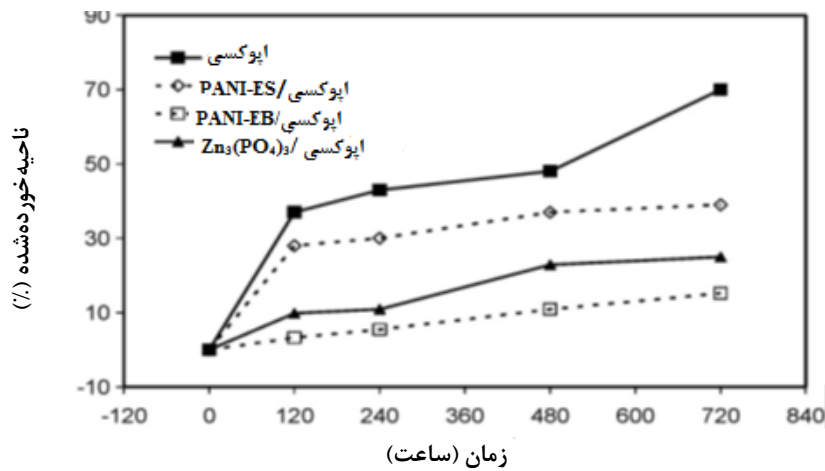


شکل ۶- مثال‌هایی از کاربرد پلیمرهای هادی [۲۳].

مقاله



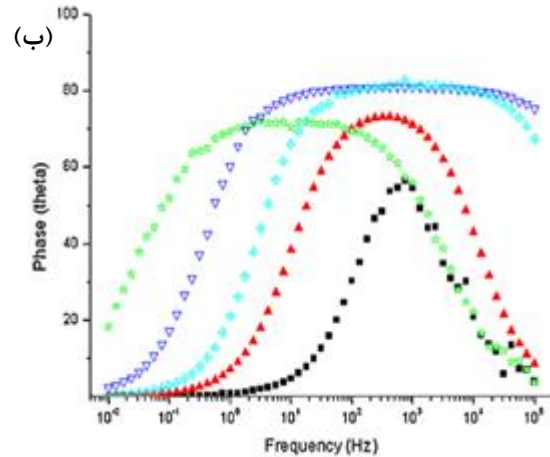
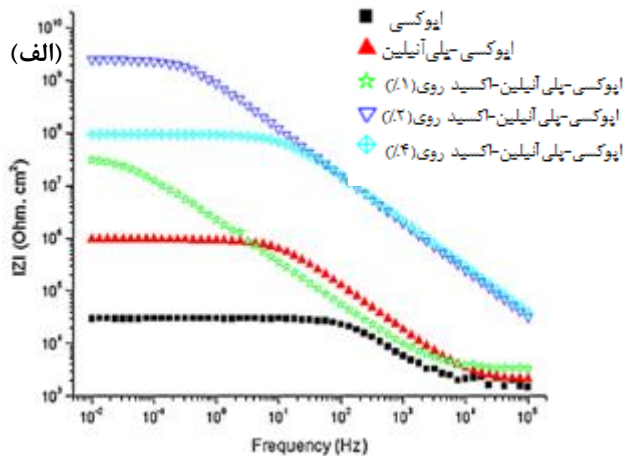
شکل ۷- آزمون مهنمکی برای نمونه‌های خراش‌دار اپوکسی، اپوکسی/PANI-ES، اپوکسی/PANI-EB و اپوکسی/ $Zn_3(PO_4)_2$ پس از ۷۲۰ ساعت غوطه‌وری [۲۶].



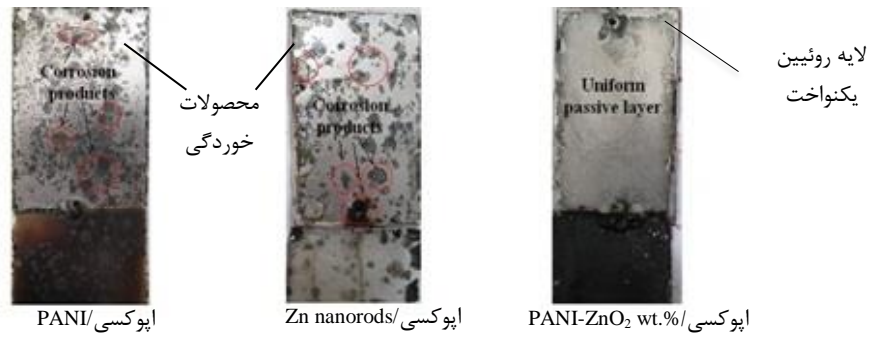
شکل ۸- ارزیابی پیشرفت ناحیه خورده شده در زیر سطح پوشش در زمان‌های مختلف غوطه‌وری در آزمون مهنمکی برای پوشش‌های نمونه‌های خراش‌دار اپوکسی، اپوکسی/PANI-ES، اپوکسی/PANI-EB و اپوکسی/ $Zn_3(PO_4)_2$ [۲۶].

اپوکسی و اپوکسی-پلی آنیلین را فراهم آورده است. علاوه بر این نتایج بصری (شکل ۱۰) پوشش‌های غوطه‌ور در محلول ۳/۵٪ NaCl اثبات می‌کند که پوشش اپوکسی حاوی نانو کامپوزیت PANI-ZnO مقاومت در برابر خوردگی بالاتری از خود نشان داده و خواص سدکنندگی بهتر در مقایسه با اپوکسی خالص و اپوکسی/PANI از خود نشان داد.

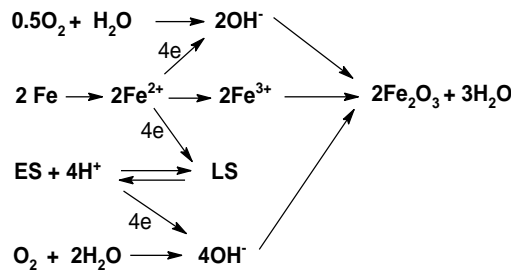
شکل ۹ الف و ب به ترتیب منحنی‌های باد و نایکوئیست مربوط به پوشش‌های غوطه‌ور شده در محلول ۳/۵٪ NaCl پس از مدت ۳۰ روز غوطه‌وری نشان می‌دهد که مقادیر امپدانس در تمامی نمونه‌ها کاهش یافته، با این حال این تغییرات در مورد پوشش‌های اپوکسی حاوی نانو کامپوزیت PANI-ZnO پایین‌تر بود و عملکرد محافظتی بهتر در مقایسه با پوشش‌های



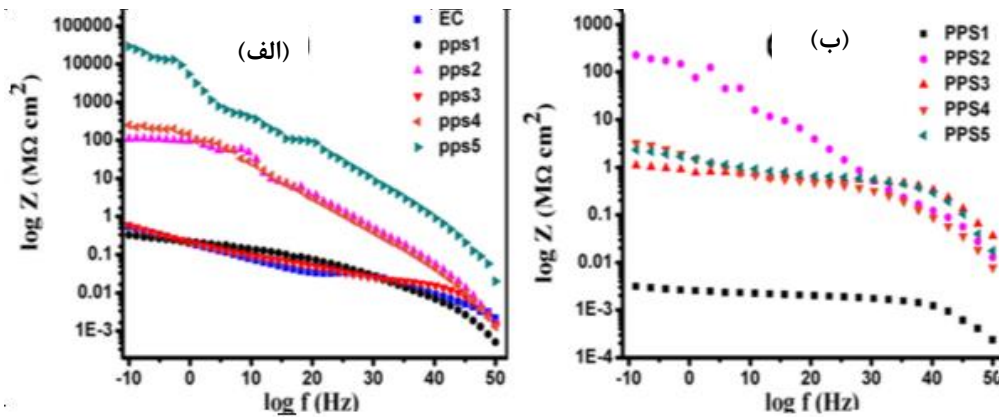
شکل ۹- منحنی‌های باد و نایکوئیست مربوط به پوشش‌های مختلف پس از ۳۰ روز غوطه‌وری در محلول ۳/۵٪ NaCl [۲۷].



شکل ۱۰- پوشش‌های مختلف بعد از ۳۶۰ ساعت غوطه‌وری در ۳٪ NaCl [۲۷].



رابطه ۲- سازوکار حفاظت پلی‌آنیلین و تشکیل لایه غیرفعال اکسیدی [۲۷، ۲۴].



شکل ۱۱- منحنی‌های باد مربوط به پوشش اپوکسی و پوشش کامپوزیت اپوکسی با ۴ تا ۱ درصد از poly(aniline-co-phenetidide)/SiO₂ (الف) بعد از ۲۴ ساعت و (ب) بعد از ۲۰ روز غوطه‌وری در محلول ۳٪ NaCl [۲۸].

poly(aniline-co-phenetidide)/SiO₂ در محلول ۳٪ NaCl پرداختند. (شکل ۱۱) با مشاهده منحنی‌های باد (PPS = co phenetidide)/SiO₂ پوشش‌های اپوکسی و اپوکسی با ۱ تا ۵ درصد وزنی از PPS اثبات کردند که پوشش اپوکسی حاوی ۲ درصد وزنی نانو کامپوزیت PPS بیشترین مقدار امپدانس در کمترین فرکانس را تا زمان ۲۰ روز غوطه‌وری داشته است که نشان‌دهنده بهترین عملکرد سدگری می‌باشد و بهترین رفتار ضد خوردگی را در بین نمونه‌های دیگر از خود نشان داده است. همچنین با انجام آزمون مهنکی (شکل ۱۲) مشاهده کردند که پوشش اپوکسی حاوی ۲ تا ۴ درصد وزنی نانو کامپوزیت PPS مقاومت در برابر خوردگی

هم‌چنین نتایج نشان داد که استفاده از نانوکامپوزیت‌های پلیمر هادی می‌تواند هم به عنوان یک مانع فیزیکی در برابر محیط‌های خورنده و هم به عنوان رنگدانه‌ی بازدارنده با تغییر پتانسیل خوردگی بستر فلزی به مقادیر بالاتر و کاهش نرخ خوردگی عمل نماید. پلی‌آنیلین با سازوکار ارائه شده در رابطه ۲ از طریق تشکیل لایه‌ی اکسیدی بر روی سطح فلز، آن را به پتانسیل‌های نجیب‌تر سوق می‌دهد. سمبیل^۱ و همکارانش نیز در سال ۲۰۱۵ [۲۸] به بررسی رفتار ضد خوردگی پوشش اپوکسی (EC) روی زمینه استیل همراه با مقادیر مختلف نانوکامپوزیت poly(aniline-

¹ Sambyal

مقاله

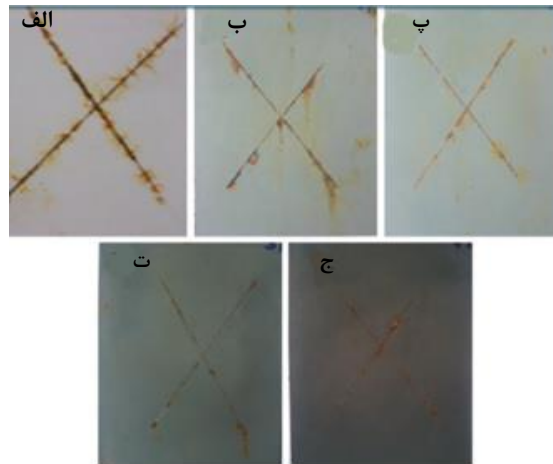
اصلاح شده با پلی آنیلین (GO-PAni) از سازگاری بیشتری با بستر پلیمری برخوردار خواهد بود.

در تحقیقی از رمضانزاده و همکارانش در سال ۲۰۱۷ [۲۹] نشان داده شد که افزودن نانوصفحات اکسید گرافن اصلاح شده با پلی آنیلین بدست آمده از روش‌های مختلف، همچنین پلی آنیلین و بازدارنده گیاهی گزنه به روش لایه‌نشانی بر روی صفحات گرافن جذب شده و یک سیستم ضد خوردگی GO-Pani-GI ساخته شد و عملکرد بازدارندگی آن‌دی در محلول استخراجی شد که مخلوط بازدارندگی (آن‌دی و کاتدی) به‌مراه خاصیت سدگری، عملکرد فوق‌العاده‌ی ضد خوردگی را به دنبال خواهد داشت.

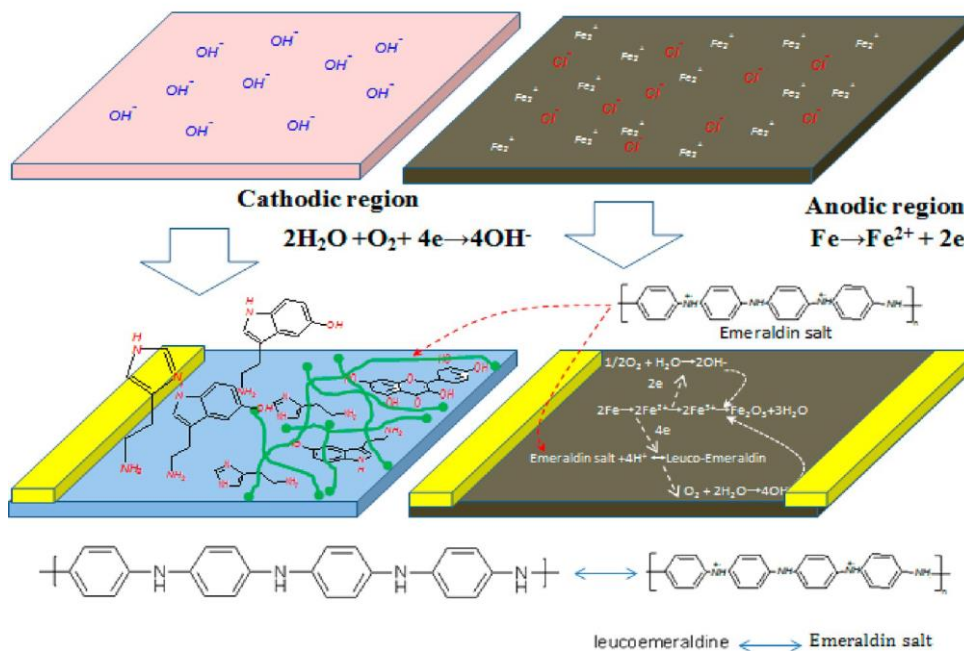
بالتری نسبت به مقادیر کمتر و خواص سدکنندگی بهتر در مقایسه با اپوکسی خالص و اپوکسی/PANI از خود نشان داد.

پلی آنیلین به عنوان یک پلیمر هادی با بار سطحی مثبت، بهترین و ارزان‌ترین گزینه برای لایه‌نشانی^۱ بر روی اکسید گرافنی است که ابرالکترونی حاکم بر آن، بار منفی را القای می‌کند. تحقیقات نشان داده است که با تشکیل رسوب پلی آنیلین بر روی سطح اکسید گرافن، طبیعت آبدوست آن به آب‌گریز تغییر یافته که در نتیجه این عمل، اکسید گرافن

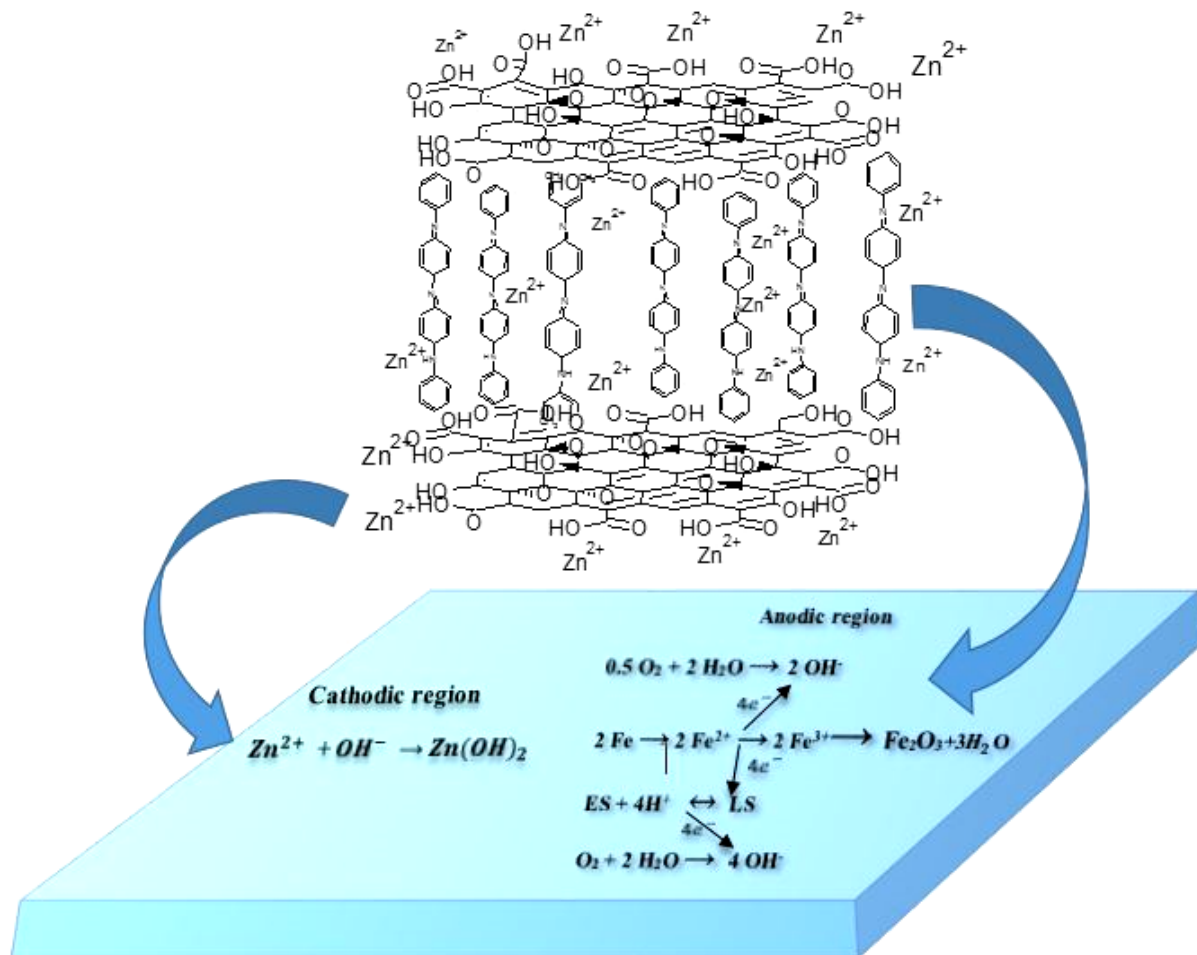
^۱ Layer by layer assembly (LbL)



شکل ۱۲- الف) پوشش اپوکسی و اپوکسی با ب) ۱٪، پ) ۲٪، ت) ۳٪ و ج) ۴٪ SiO_2 / $\text{poly}(\text{aniline-co-phenetidine})$ پوشش کامپوزیت روی نمونه‌های استیل در آزمون مه‌نمکی بعد از ۶۰ روز [۲۸].



شکل ۱۳- سازوکار تاثیر افزودن نانوصفحات اکسید گرافن اصلاح شده با پلیمر هادی بر خواص ضد خوردگی آن [۲۹].



شکل ۱۴- سازوکار واکنش غیرفعال شدن سطح آهن توسط پلی‌انیلین و هیدروکسید روی در محلول استخراجی GO-PANI-Zn [۳۰].

خوردگی را دارا باشد و می‌تواند از طریق تشکیل لایه‌ی اکسیدی بر روی سطح فلز، آن را به پتانسیل‌های نجیب‌تر سوق دهد. به طور کلی، جذب مولکول پلی‌انیلین بر روی سطح فلز می‌تواند واکنش‌های آندی را کند نموده و نقش بازدارنده‌ی خوردگی را ایفا کند. هم‌چنین اصلاح‌کننده‌های مختلف روی هدایت الکتریکی پلی‌انیلین و در نهایت در عملکرد بازدارندگی آن تاثیرگذار بوده و هرچه عامل اصلاح‌کننده سبب نزدیک‌تر شدن زنجیره‌های پلی‌انیلین به یکدیگر شوند و ساختار بلوری شود، تداخل ابر الکترونی زنجیرها بیشتر شده و انتقال بار ضعیف‌تر، هدایت کمتر و عملکرد بازدارندگی خوردگی کاهش می‌یابد. پلی‌انیلین بر روی زیرآیندهای فلزی همچون فولاد، فولاد زنگ نزن، آهن، مس، آلومینیم و روی به عنوان پوشش محافظ عملکرد خوبی را از خود نشان می‌دهد. هم‌چنین استفاده از پوشش‌های پلیمری به همراه رنگدانه‌های ضدخوردگی مانند نانو ذرات اکسید گرافن، یک روش رایج در جهت حفاظت فلزات در برابر خوردگی بوده که امروزه از کاربرد گسترده‌ای در صنایع مختلف برخوردار می‌باشد و می‌توان توسط روش لایه‌نشانی، پلی‌انیلین با بار سطحی مثبت را بر روی صفحات منفی گرافن نشانند و در فرمول‌بندی پوشش اپوکسی به‌کارگرفت و خواص بازدارندگی فعال را حاصل نمود.

در تحقیقی از طاهری و همکارانش در سال ۲۰۱۸ [۳۰] با تهیه کامپوزیت GO-PANI-Zn اثبات کردند که به دلیل حضور پلی‌انیلین در محلول استخراجی که می‌تواند تمام سطح اکسید گرافن را بپوشاند، یک لایه‌ی چگال حاوی اکسید فلزی می‌تواند بر روی سطح فلز تشکیل می‌شود که مناطق آندی غیرفعال را به وجود می‌آورد (شکل ۱۴). هم‌چنین کاتیون‌های روی که در محلول آزاد می‌شوند بر روی واکنش‌های کاتدی تاثیرگذار می‌باشند و نواحی کاتدی را از طریق تشکیل هیدروکسید روی می‌پوشانند. تمامی نتایج نشان می‌دهند که خواص بازدارندگی فعال صفحات اکسید گرافن می‌توانند از طریق جذب پلی‌انیلین و کاتیون روی بر روی مراکز فعال نانوصفات اکسید گرافن بهبود یابند.

۵- نتیجه‌گیری

جهت کاهش نرخ خوردگی می‌توان از پلیمرهای هادی در فرمول‌بندی پوشش اپوکسی به روش‌های ذکر شده استفاده نمود. پلی‌انیلین، در شکل‌های مختلف خود، خواص بازدارندگی متفاوتی دارد. از میان حالت‌های مختلف پلی‌انیلین، به نظر می‌رسد شکل نمک امراالدین پلی‌انیلین، به دلیل انتقال بار راحت‌تر و سریع‌تر، بهترین بازدارندگی

1. N. O. Eddy, S. K. Sharma, "Green corrosion chemistry and engineering: opportunities and challenges", John Wiley & Sons, **2011**.
2. R. J. Jiang, Y. F. Cheng, "Mechanism of electrochemical corrosion of steel under water drop", *Electrochem. Commun.* 35, 8-11, **2013**.
3. E. Bardal, "corrosion and protection", engineering materials and processes, springer, **2003**.
4. Z. Ahmad, "Principles of corrosion engineering and corrosion control", Butterworth Heinemann, 2006.
5. P. R. Robeerge, "Handbook of corrosion engineering", 128, McGraw-Hill New York, **2000**.
6. P. J. Gellings, "Introduction to corrosion prevention and control", Delft University Press, **1985**.
7. S. Jafarzadeh, M. Claessona, P. Sundell, E. Tyrodea, J. Pana., "Active corrosion protection by conductive composites of polyaniline in a UV-cured polyester acrylate coat", *Prog. Org. Coat.* 90, 154-162, **2016**.
8. B. Ramezanzadeh, E. Ghasemi, "Covalently-grafted graphene oxide nanosheets to improve barrier and corrosion protection properties of polyurethane coatings", *Carbon.* 93, 555-573, **2015**.
9. ب. رمضان‌زاده، ع. جاویدپور، ا. قاسمی، "مروری بر خواص ضد خوردگی نانورنگدانه‌های بر پایه‌ی اکسید آهن"، نشریه‌ی علمی-ترویجی مطالعات در دنیای رنگ، ۶، ۶۰-۴۷، **۱۳۹۳**.
10. A. Kalendova, "Alkalizing and neutralizing rameza of anticorrosive pigments containing Zn, Mg, Ca and Sr cations", *Prog. Org. Coat.* 38, 199-206, **2000**.
11. م. یگانه، م. مرعشی، ن. محمدی، "پوشش‌های هوشمند ضد خوردگی: انواع سازو کار حفاظت از خوردگی"، نشریه‌ی علمی-ترویجی مطالعات در دنیای رنگ، ۵، ۴۶-۲۹، **۱۳۹۶**.
12. A. Kalendova, "Alkalizing and neutralizing rameza of anticorrosive pigments containing Zn, Mg, Ca and Sr cations", *Prog. Org. Coat.* 38, 199-206, **2000**.
13. P. A. Sorensen, S. Kiil, K. Dam-Johansen, C. E. Weinell, "Anticorrosive coatings: A review", *J. Coatings. Techno. Res.* 6, 135-176, **2009**.
14. N. Kouloumbi, P. Moundoulas, "Anticorrosive performance of organic coatings on steel surfaces exposed to deionized water", *Pigment. Resin. Technol.* 31, 206-215, **2002**.
15. N. Kouloumbi, P. Pantazopoulou, P. Moundoulas, "Anticorrosion performance of epoxy coatings on steel surface exposed to deionised water", *Pigment. Resin. Technol.* 32, 89-99, **2003**.
16. H. Wang, F. Presuel, and R. G. Kelly, "computational modeling of inhibitors release and transport from multifunctional organic coatings", *Electrochim. Acta.* 49, 239-255, **2004**.
17. م. مهدویان احدی، ر. عبدالله‌زاده، "مروری بر بازدارنده‌های خوردگی سبز پایه گیاهی"، نشریه‌ی علمی-ترویجی مطالعات در دنیای رنگ، ۸، ۷۰-۶۱، **۱۳۹۴**.
18. P. A. Sorensen, S. Kiil, K. Dam-Johansen, C. E. Weinell, "Anticorrosive coatings review", *J. Coat. Techno. Res.* 6, 135-176, **2009**.
19. N. Kouloumbi, P. Moundoulas, "Anticorrosive performance of organic coatings on steel surfaces exposed to deionized water", *Pigment. Resin. Technol.* 31, 206-215, **2002**.
20. H. Wang, F. Presuel, R. G. Kelly, "computational modeling of inhibitors release and transport from multifunctional organic coatings", *Electrochim. Acta.* 49, 239-255, **2004**.
21. S. Bhadraa, D. Khastgir, N. K. Singha, J. H. Lee, "Progress in preparation, processing and applications of polyaniline", *Prog. Polym. Sci.* 34, 783-810, **2009**.
22. G. Kaur, R. Adhikari, P. Cass .M. Bown, P. Guntillake, "Electrically conductive polymers and composites for biomedical application", *RSC. Adv.* 5, 37553-37567, **2015**.
23. P. P. Deshpande, D. Sazou, "Corrosion protection of metals intrinsically conducting polymer", CRC Press, **2016**.
24. B. Wessling, S. Schröder, S. Gleeson, H. Merkle, S. Schröder, F. Baron Reaction scheme for the passivation of metals by polyaniline, *Mater. Corros.* 47, 439-445, **1996**.
25. . Catedral, A. K. G. Tapia, R. V. Sarmago, "Effect of Dopant Ions on the Electrical Conductivity and Microstructure of Polyaniline (Emeraldine Salt)", *Science Diliman*, 16, 41-46, **2004**.
26. E. Armelin, C. Alemán, J. I. Iribarren, "Anticorrosion performances of epoxy coatings modified with polyaniline, A comparison between the emeraldine base and salt forms", *Prog. Org. Coat.* 65, 88-93, **2009**.
27. A. Mostafaei, F. Nasirpour, "Epoxy/polyaniline -ZnO nanorods hybrid nanocomposite coatings: Synthesis, characterization and corrosion protection performance of conducting paints", *Prog. Org. Coat.* 77, 146-159, **2014**.
28. P. Sambyal, G. Ruhi, R. Dhawan, K. Dhawan, "Designing of smart coatings of conducting polymer poly(aniline-co-phenetidine)/SiO₂ composites for corrosion protection in marine environment", *Surf. Coat. Technol.* 303, 362-371, **2015**.
29. B. Ramezanzadeh, P. Kardar, G. Bahlake, Y. Hayatgheib, M. Mahdavian, "Fabrication of a Highly Tunable Graphene Oxide Composite through Layer-by-Layer Assembly of Highly Crystalline Polyaniline Nanofibers and Green Corrosion Inhibitors: Complementary Experimental and First-Principles Quantum-Mechanics Modeling Approaches", *J. Phys. Chem. C*, 121, 20433-20450, **2017**.
30. N. N. Taheri, B. Ramezanzadeh, M. Mahdavian, G. Bahlakeh, "In-situ synthesis of Zn doped polyaniline on graphene oxide for anti-corrosive reinforcement of epoxy coating", *J. Ind. Eng. Chem.* 63, 322-339, **2018**.