

سنتز و بهینه‌سازی پوشش‌های کامپوزیت بر پایه‌ی پلیمرهای رسانای الکتریکی پلی - آنیلین و پلی‌ایندول جهت حفاظت ضد خوردگی استیل کربن

داریوش قاسمی^۱، احمد روح‌الهی*^۱، فاطمه رسولی^۱
دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۹۷/۱۱/۱۶ تاریخ تصحیح: ۹۷/۱۲/۰۱ تاریخ پذیرش: ۹۷/۱۲/۰۷

چکیده

در این کار از پلیمرهای رسانای الکتریکی پلی‌آنیلین و پلی‌ایندول برای حفاظت از خوردگی استیل کربن با درجه‌ی API5LX52 استفاده شده است. الکتروپلیمریزاسیون کامپوزیت حاوی پلی‌آنیلین و پلی‌ایندول روی استیل کربن در محیط آبی حاوی اگزالیک اسید، به روش ولتامتری چرخه‌ای (CV) انجام شده است. به‌طور معمول جهت سنتز پلی‌ایندول از حلال استونیتریل استفاده می‌شود؛ ولی در این کار از حلال آب استفاده شده است که هم هزینه را کاهش داده و هم آب خطری برای محیط زیست ندارد و در اصطلاح شیمی سبز است. با استفاده از طیف‌بینی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) مشخص شد که پوشش کامپوزیت حاصل، حفاظت بهتری نسبت به پوشش‌های پلی‌آنیلین تنها و پلی‌ایندول تنها، در مقابل مواد خورنده (در این کار ۳/۵٪ NaCl)، برای استیل کربن ایجاد می‌کند. برای شناسایی مواد سنتز شده از روش FTIR استفاده شده است. پیک‌های شاخص موجود در FTIR های پلی‌آنیلین و پلی‌ایندول سنتز شده، با پیک‌های شاخص FTIR مربوط به آن‌ها در مراجع مطابقت می‌کند. پیک‌های شاخص حاصل در FTIR پوشش کامپوزیت نیز نشان دهنده‌ی این است که پوشش هم حاوی پلی‌آنیلین و هم حاوی پلی‌ایندول است.

کلمات کلیدی: خوردگی استیل کربن، پلی‌آنیلین، پلی‌ایندول، حفاظت خوردگی.

۱- مقدمه

خوردگی یک زیان اقتصادی بزرگ را به صنایع مختلف تحمیل می‌کند و برای کاهش آن باید تدابیری اندیشیده شود. طی چند دهه‌ی اخیر مطالعات و تحقیقات وسیعی در زمینه‌ی راه‌های مقابله با خوردگی انجام شده است و متخصصان و مهندسان علم خوردگی اقدام به ابداع و گسترش تکنیک‌های مختلفی در زمینه‌ی بررسی فرایند خوردگی نموده‌اند.

پلی‌آنیلین در فرم رسانا از پایداری حرارتی و شیمیایی خوبی در محیط بر خوردار است و در محیط اسیدی به سادگی قابل سنتز است [۱].

برای اولین بار دیبری، در سال ۱۹۸۵، سنتز الکتروشیمیایی پلی‌آنیلین را بر روی سطح استیل در محیط حاوی HClO_4 انجام داد. وی دریافت که پلی‌آنیلین سنتز شده بر روی سطح استیل موجب حفاظت آندی می‌شود و به میزان قابل ملاحظه‌ای سرعت خوردگی استیل را کاهش می‌دهد. او همچنین به این نتیجه رسید که سنتز الکتروشیمیایی پلی‌آنیلین بر روی سطح استیل با تشکیل یک لایه‌ی روئین اکسید شده، بر روی سطح استیل همراه است. در این حالت لایه‌ی پلی‌آنیلین دوپ شده که در تماس با سطح استیل است سبب پایدار کردن لایه‌ی روئین در مقابل محیط خورنده می‌شود [۲].

پلی‌ایندول هم به طریق شیمیایی و هم الکتروشیمیایی قابل تهیه است. رسانش پلی‌ایندول حاصل از سنتز الکتروشیمیایی از پلی‌ایندول حاصل از سنتز شیمیایی بیشتر است. این پلیمر در هوا پایدار است و در دمای اتاق میزان رسانش آن نزدیک به $10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$ می‌باشد. میزان رسانش پلی‌ایندول به دوپنت و از آن مهم‌تر به قدرت اکسندگی اکسندگی بستگی دارد [۳].

یک مشخصه‌ی رایج برای پلیمرهای رسانا این است که با دوپ کردن و ددوپ کردن آن‌ها پارامترهایی از جمله رسانش، آب دوستی سطح پلیمر، رنگ، حساسیت نسبت به pH و الکتروکرومیک تغییر می‌کند. چون فرایند دوپ شدن و ددوپ شدن یک فرایند برگشت پذیر است، ویژگی‌هایی از جمله میزان رسانش و رنگ پلیمر به راحتی قابل تغییر است [۴]. الکترو-پلیمریزاسیون پلیمرهای رسانا روی استیل کربن نیازمند یک اسید آلی ضعیف است. چون در صورت استفاده از اسیدهای معدنی مثل سولفوریک اسید، پوششی که حاصل می‌شود چسبندگی لازم را روی سطح ندارد.

در این کار از پلیمرهای رسانای الکتریکی پلی‌آنیلین و پلی‌ایندول برای حفاظت از خوردگی استیل کربن با درجه‌ی API5LX52 استفاده شده است. الکتروپلیمریزاسیون کامپوزیت حاوی پلی‌آنیلین و پلی‌ایندول روی استیل کربن در محیط آبی حاوی اگزالیک اسید، به روش ولتامتری چرخه‌ای (CV) انجام شده است.

۲- بخش تجربی

۲-۱ مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

آنیلین، ایندول و اگزالیک اسید به ترتیب از شرکت‌های LOBA Chemie PVT، Central Drug House و Merck خریداری و مورد استفاده قرار گرفتند. برای تهیه همه محلول‌ها از آب مقطر استفاده شد.

تمامی آزمایش‌های الکتروشیمیایی با دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات Autolab PGSTAT30 و با نرم افزار-GPES-FRA 4.9 انجام گرفت. از یک بشر ۵۰ میلی‌لیتر به عنوان سل برای مطالعات و آزمایش‌های الکتروشیمیایی استفاده شد. در این سل الکتروشیمیایی از یک الکتروود استیل کربن با قطر ۱ میلی‌متر و مساحت ۰/۵ سانتی‌متر مربع به عنوان الکتروود کار، یک میله‌ی پلاتینی به عنوان الکتروود کمکی و یک الکتروود AgCl/Ag اشباع به عنوان الکتروود مرجع استفاده شد. پردازش داده‌های امپدانس نیز با نرم افزار Zview مدل C 3.1 انجام شد.

۲-۲ نحوه سنتز الکتروشیمیایی نمونه‌ها

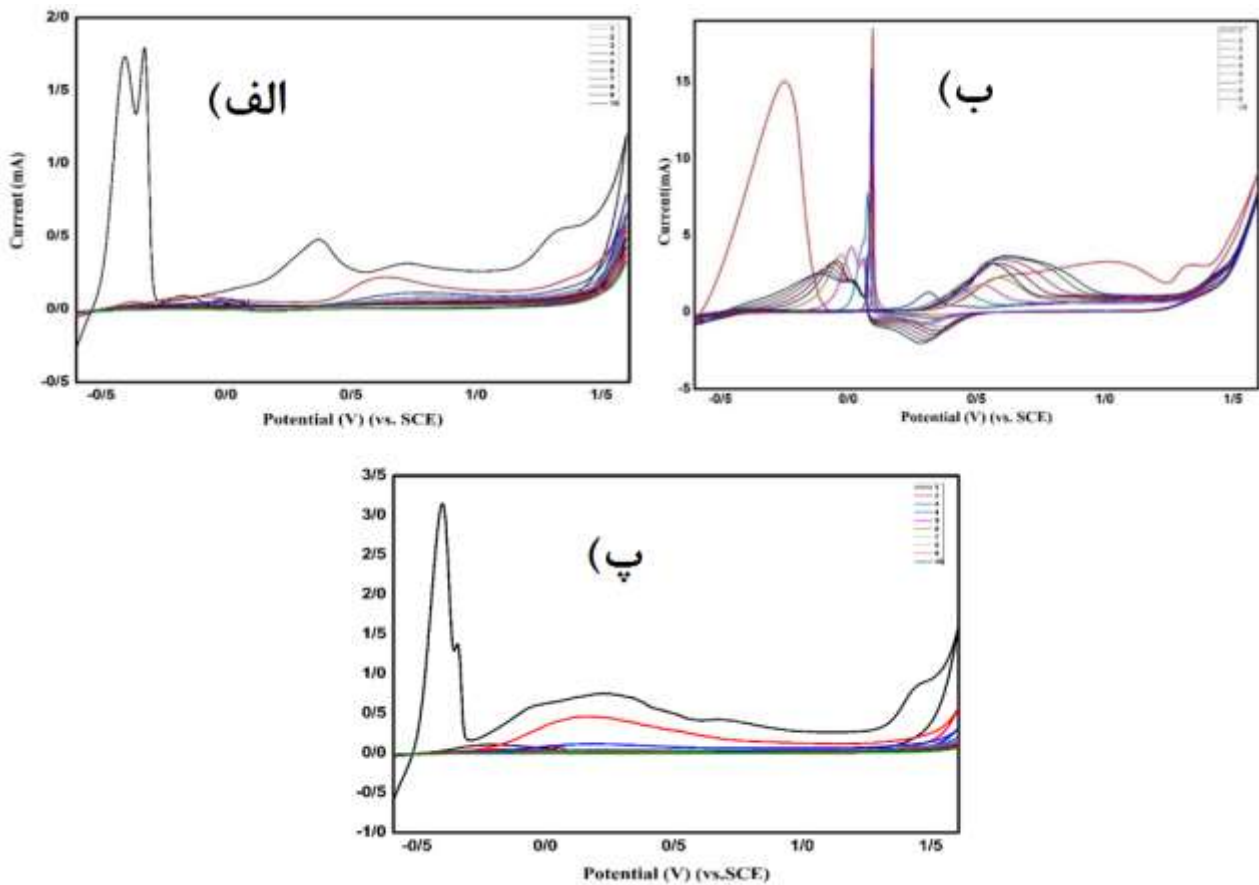
در این کار پوشش‌های پلی‌آنیلین، پلی‌ایندول و کامپوزیت حاوی پلی‌آنیلین و پلی‌ایندول به روش ولتامتری چرخه‌ای، در بازه پتانسیل $V - 0.16$ تا $V 1/6$ ، با سرعت روبش پتانسیل 20.0 mV/s و با غلظت‌های مونومرهای آنیلین و ایندول و همچنین اگزالیک اسید به ترتیب 0.05 ، 0.02 و 0.20 M ، روی استیل کرین با درجه‌ی API5LX52 به صورت الکتروشیمیایی ترسیب شدند و خواص ضد خوردگی آن‌ها توسط روش اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی در محلول $3/5 \text{ NaCl}$ مورد بررسی قرار گرفت. جهت شناسایی پوشش کامپوزیت سنتز شده از آنالیز FTIR استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

شکل (۱) ولتاموگرام‌های مربوط به ولتامتری چرخه‌ای سنتز پوشش‌های پلی‌آنیلین، پلی‌ایندول و کامپوزیت حاوی پلی‌آنیلین و پلی‌ایندول را نشان می‌دهد.

در ولتامتری چرخه‌ای حاصل از الکتروپلیمریزاسیون پلی‌آنیلین، پلی‌ایندول و کامپوزیت حاوی پلی‌آنیلین و پلی‌ایندول چند پیک اکسایشی و کاهش‌ی مشاهده می‌شود. در مقالات به‌طور مفصل پیک‌های حاصل از سنتز الکتروشیمیایی پلی‌آنیلین در محلول اگزالیک اسید را بررسی کرده‌اند، اما تاکنون گزارشی از تحلیل و بررسی پیک‌های حاصل از سنتز الکتروشیمیایی پلی‌ایندول، به روش ولتامتری چرخه‌ای، در محلول حاوی اگزالیک اسید ارائه نشده است. اگر مکانیسم سنتز آن مشابه سنتز

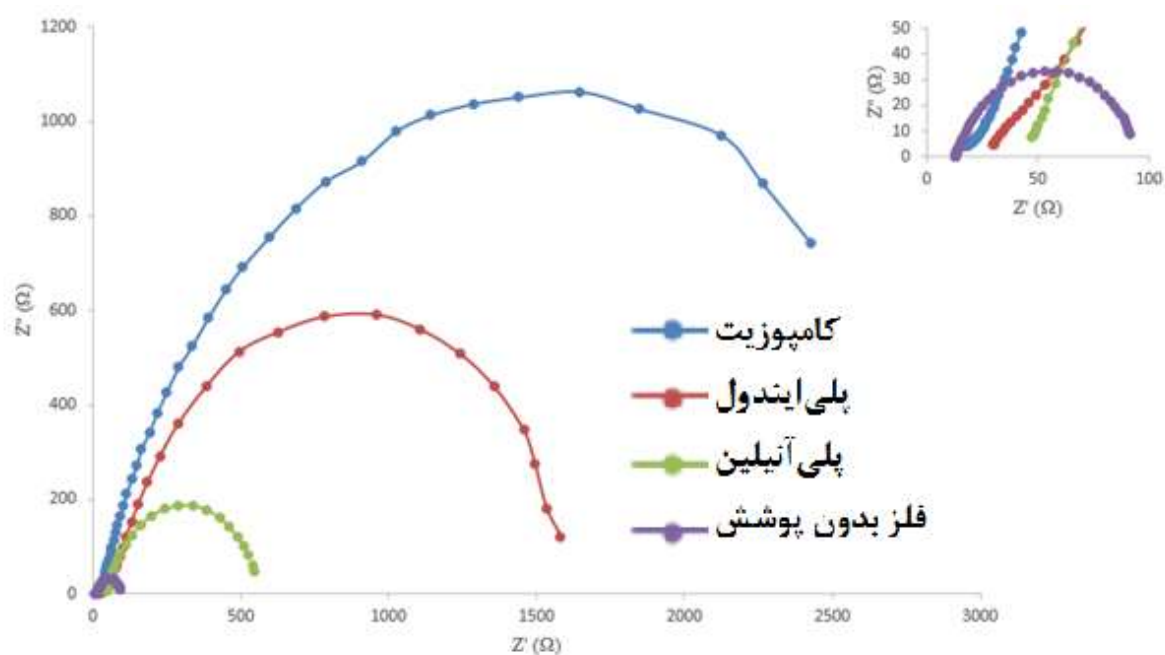
پلی‌آنیلین باشد، می‌توان فرایند انجام شده طی تشکیل این پیک‌ها را تا حدودی گمانه‌زنی کرد.



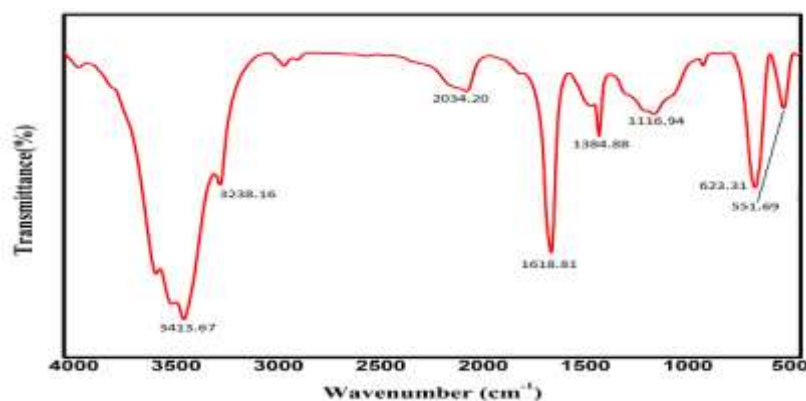
شکل (۱): ولتامتری چرخه‌ای سنتز الکتروشیمیایی پوشش‌های (الف) پلی‌ایندول، (ب) پلی‌آنیلین و (پ) کامپوزیت حاوی پلی‌آنیلین و پلی‌ایندول با غلظت مونومری ۰/۰۵۰ M آنیلین، ۰/۰۲۰ M ایندول و ۰/۲۰ M اگزالیک اسید. سرعت روبش: ۲۰/۰ mV/s، مساحت سطح الکتروود: ۰/۵۰ cm²، در دمای اتاق

شکل (۲) نمودار نایکویست حاصل از اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی پوشش‌های الکتروسنتز شده را نشان می‌دهد. همان‌طور که از نمودار مشخص است، استیل کربن با پوشش کامپوزیت حفاظت بهتری نسبت به استیل کربن با پوشش پلی-ایندول، و استیل کربن با پوشش پلی‌ایندول هم حفاظت بهتری نسبت به استیل کربن با پوشش پلی‌آنیلین دارد. مقاومت الکتریکی استیل کربن بدون پوشش و استیل کربن با پوشش‌های پلیمری کامپوزیت، پلی‌ایندول و پلی‌آنیلین به ترتیب ۹۴/۷، ۲۹۵۷، ۱۴۴۷ و ۵۸۷ Ω می‌باشد.

شکل (۳) طیف FTIR حاصل از کامپوزیت حاوی پلی‌آنیلین و پلی‌ایندول سنتز شده می‌باشد؛ که در آن هم پیک‌های شاخص FTIR مربوط به پلی‌آنیلین (۳۴۰۰، ۱۳۰۰، ۱۱۴۸ و ...) و هم مربوط به پلی‌ایندول (۳۳۸۰، ۳۰۰۰، ۱۵۶۰، ۱۳۰۰ و ...) دیده می‌شود.



شکل (۲): منحنی‌های نایکویست مربوط به پوشش‌های پلی‌آنیلین، پلی‌ایندول و کامپوزیت در محلول ۳/۵ % NaCl در بازه‌ی فرکانس ۰/۰۱ Hz تا ۱۰۰ kHz



شکل (۳): طیف FTIR پوشش کامپوزیت حاوی پلی‌آنیلین و پلی‌ایندول

۴- نتیجه‌گیری

با استفاده از طیف بینی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) مشخص شد که پوشش کامپوزیت حاصل حفاظت بهتری نسبت به پوشش‌های پلی‌آنیلین تنها و پلی‌ایندول تنها، در مقابل مواد خورنده (در این کار ۳/۵ % NaCl)، برای استیل کربن ایجاد می‌کند. این آزمایش نشان می‌دهد که پوشش کامپوزیت حاوی پلی‌آنیلین و پلی‌ایندول، مقاومت خوردگی استیل کربن را به مقدار 2800Ω افزایش می‌دهد. پیک‌های شاخص حاصل در FTIR پوشش کامپوزیت نشان دهنده‌ی این است که پوشش هم حاوی پلی‌آنیلین و هم حاوی پلی‌ایندول است.

۵- مراجع

- [1] C. L. Getting, A. J. Heeger, D. J. Pine and Y. Cao, *Synth. Met.* **74** (1995) 81.
- [2] Dominis, A. J., Spinks, G. M., & Wallace, G. G. (2003). Comparison of polyaniline primers prepared with different dopants for corrosion protection of steel. *Progress in Organic Coatings*, **48**(1), 43.
- [3] D. Billaud, E. B. Maarouf , E. Hannecart, *Materials Research Bulletin*, **29** (12), (1994) 1239.
- [4] Billaud, D., Humbert, B., Thevenot, L., Thomas, P., & Talbi, H. (2003). Electrochemical properties and Fourier transform-infrared spectroscopic investigations of the redox behaviour of poly(indole-5-carboxylic acid) in LiClO₄-acetonitrile solutions. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **59**(1), 163.