

مشخصه‌یابی و مطالعه رفتار خوردگی پوشش‌های نانو کامپوزیتی اکسید روی / مشتقات آنیلین تهیه شده به روش الکتروفورز

حامد کاظمی^{۱*}، هادی عادل‌خانی^۲، خدیجه دیده‌بان^۳

^۱دکتری،^۲استاد، گروه شیمی، دانشگاه پیام نور تهران، تهران، ایران

^۲دانشیار، پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، تهران، ایران

* نویسنده مسئول: h.kazemi@student.pnu.ac.ir

تاریخ ارسال : ۱۴۰۰/۱۲/۲۰ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۳/۲۰

چکیده

در این پژوهش ابتدا پوشش‌های نانو کامپوزیتی بر پایه اکسید روی و همو پلیمرهای آنیلین، آنیزیدین، تولوئیدین و آمینوفنول به روش الکتروفورز در سطح فلز فولاد زنگ نزن ۳۰۴ ایجاد و سپس ضمن مشخصه‌یابی، مقاومت خوردگی پوشش‌ها بررسی شده است. مشخصه‌یابی نانو کامپوزیت‌ها با استفاده از تکنیک‌های FTIR, XRD, SEM انجام شد. رفتار خوردگی پوشش در محلول ۳/۵٪ وزنی سدیم کلرید به روش‌های پتانسیو دینامیکی در دمای محیط ارزیابی شد. بر اساس نتایج آزمون خوردگی، اگرچه پوشش نانو کامپوزیت اکسید روی و هر یک از همو پلیمرهای آنیلین، آنیزیدین، تولوئیدین و آمینوفنول باعث کاهش سرعت خوردگی می‌شود اما پوشش بر پایه پلی آنیلین بهترین رفتار را از نظر مقاومت خوردگی از خود نشان می‌دهد. به طوری که جریان خوردگی در نمونه بدون پوشش ($2.54551E-06 \mu A.cm^{-2}$) است اما در حضور پوشش کامپوزیتی پلی آنیلین جریان خوردگی به کاهش $1.50023E-06 \mu A.cm^{-2}$ می‌یابد. بر این اساس می‌توان گفت که افزایش مقاومت خوردگی ناشی از پوشش هر یک از کامپوزیت‌ها وابسته به گروه استخلافی روی حلقه بنزنی پلیمر آن است.

کلیدواژه: خوردگی، پلی آنیلین، نانو کامپوزیت، نانو اکسید روی

Characterization and Study of Corrosion Behavior of Zinc Oxide Nanocomposite Coatings/Aniline Derivatives Prepared by Electrophoresis on the Surface of 304 Stainless Steel

H.Kazemi^{1*}, H.Adelkhani², Kh. Didehban³

¹ Ph.D., ³ Professor, Department of Chemistry, Payam Noor University Tehran, Tehran, Iran

² Assistant Professor, Materials and Nuclear Fuel Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, Tehran, Iran

* **Corresponding Author:** h.kazemi@student/pnu.ac.ir

Submission: 2022, 03, 11 **Acceptance:** 2022, 06, 10

Abstract

In this research, nanocomposite coatings based on zinc oxide and homopolymers of aniline, anisidine, toluidine and aminophenol were prepared by electrophoresis on the surface of 304 stainless steel and their corrosion resistance was studied while characterizing the coatings. Polymerization took place in an acidic medium using ammonium persulfate as the oxidizing agent. The nanocomposites were characterized using FTIR, XRD and SEM techniques. The corrosion behavior of the coating in 3.5 wt% sodium chloride solution was evaluated by dynamic methods at ambient temperature. The results showed that the conductive nanocomposite as a coating reduces the rate and intensity of corrosion flow. The anti-corrosion effect of each polymer depends on the extraction group on the benzene ring and with increasing the lethality of each extraction group, the anti-corrosion effect of the polymer decreases.

Keywords: Corrosion, polyaniline, nanocomposite, nano zinc oxide, electrophoresis, 304 stainless steel

۱- مقدمه

پلی آنیلین به دلیل روش سنتزی ساده، خواص قابل تنظیم، پایداری بهتر، ارزانی و سمیت کم منومر در مقایسه با سایر پلیمرهای رسانا، کاربرد بیشتری دارد. بنابراین مطالعات گسترده‌ای در زمینه تهیه، مشخصه‌یابی و کاربرد پلیمر کامپوزیت پلی آنیلین و دیگر مشتقات آن انجام گرفته است. کاربردهای پلیمرهای رسانا از قبیل پلی آنیلین، پلی اورتو - آنیزیدین، پلی اورتو - تولوئیدین و پلی اورتو - آمینوفنول در جداسازی فلزات سنگین، حسگرها، غشاها و پوشش‌های مقاوم در برابر خوردگی در حال تکمیل و توسعه است [۱-۳].

افزودن نانوذرات مواد معدنی مانند نانو اکسید روی در ساختار پلی آنیلین موجب بهبود خواص مکانیکی و افزایش استحکام پلیمرهای رسانا می‌شود. همچنین پایداری آن‌ها در برابر نفوذ عوامل خوردنده افزایش مناسبی دارد. از نانوکامپوزیت پلی آنیلین و اکسیدروی به عنوان یک پوشش مقاوم به خوردگی مناسب برای آلیاژ منیزیم / لیتیم استفاده شده است [۴-۷]. استفاده از نانو کامپوزیت پلی آنیلین / اکسید روی اصلاح شده برای تهیه پوشش مقاوم به خوردگی در سطح فولاد کربنی گزارش شده است [۷-۱۱]. تحقیقات گسترده‌ای در زمینه مقاومت خوردگی نانو کامپوزیت پلی آنیلین و ترکیبات اکسید روی بر کربن استیل انجام شده است. از چالش‌های کار با این دسته پلیمرهای رسانا انحلال پذیری کم در حلال‌های متداول و ذوب نشدن آن‌هاست که شکل پذیری آن‌ها را مشکل می‌کند. همچنین این پلیمرها در مجاورت هوا، آب و محیط‌های اسیدی و قلیایی مقاوم و پایدار نیستند، در نتیجه کاربرد صنعتی آن‌ها محدود است. روش‌های متفاوتی برای پوشش‌دهی پلیمرهای رسانا روی سطح فلزات وجود دارد. بسته به شرایط پلیمر شدن و هدفی که از کاربرد آن‌ها مد نظر است، می‌توان پوشش‌هایی به روش‌های الکتروپلیمریزه شدن در حلال‌های مناسب در سلول الکتروشیمیایی تهیه کرد و هم زمان پوشش‌دهی بر سطح فلز انجام شود یا با مخلوط پلیمر رسانا در غلظت‌های کم با یک پلیمر دیگر مانند آلکاید، اپوکسی یا آکریلیک انجام شود یا با حل کردن پلیمر رسانا در حلال مناسب و گستراندن بر سطح فلز

پوشش‌دهی پلیمر رسانا صورت گیرد. برای حل کردن پلی آنیلین از حلال‌هایی مانند نرمال متیل پیرولیدون استفاده می‌شود که به دلیل قیمت بالا و فراریت کم برای مقاصد صنعتی و تولید انبوه مقرون به صرفه نیست. مسئله مهم پیش‌رو یکی داشتن پوشش همگن، یکنواخت، صاف و غیرمتخلخل و دیگری انتخاب حلال مناسب برای حل کردن پلیمرهای رسانا است. دست‌یابی به راه حل مناسب در این راستا نیازمند کار بیشتر است چرا که پوشش با ویژگی خوب، دقت و تکنیک بالا می‌طلبد. در شیوه جدید از تکنیک جدید الکتروفوریتیک برای پوشش‌دهی پلی آنیلین روی سطح فلز استفاده شده است. رسوب‌دهی الکتروفوریتیک مزیت‌هایی از جمله زمان کوتاه فرایند پوشش‌دهی، تجهیزات ساده، محدودیت کم نسبت به شکل زیر لایه، عدم نیاز به بایندر، امکان تهیه لایه‌های یکنواخت با ضخامت‌های متنوع (در مقیاس میکرومتر و نانومتر) و مورفولوژی متفاوت (بر حسب ولتاژ اعمالی) و امکان استفاده از حلال‌های دوستدار محیط زیست (شیمی سبز) را دارد [۱۶-۱۲].

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱ - مواد

آنیلین، آنیزیدین، تولوئیدین، آمینوفنول با خلوص ۹۹٪، آمونیوم پرسولفات، کلریدریک اسید از شرکت Merc آلمان تهیه شدند. از نانو ذرات اکسید روی با اندازه ۲۰ nm و خلوص ۹۹٪ از شرکت USnano استفاده شد. همه مواد شیمیایی به کار برده شده دارای خلوص کافی بودند و بدون خالص‌سازی مصرف شدند. به جز منومرهای آنیلینی که هر بار پیش از استفاده دوبار تقطیر شد. همچنین، آب مقطر یون زدوده برای شست و شو و ساخت بعضی از محلول‌ها استفاده شد.

۲-۲ - دستگاه‌ها

برای انجام آزمون طیف‌سنجی زیرقرمز از طیف سنج FTIR مدل ۲۱ IRprestige- شیماتزو و برای بررسی اندازه ذرات و پخش آن در ماتریس پلیمری از میکروسکوپ‌های الکترونی پویشی (SEM) مدل CamScan MV ۲۳۰۰ و EDAX مدل آکسفورد ساخت آلمان استفاده شد.

پلیمر رسانا باقیمانده بر روی کاغذ صافی چندین مرتبه با اسید کلریدریک ۰/۱ مولار و آب مقطر تا بی رنگ شدن کامل زیر صافی شسته شد. آنگاه به مدت ۲۴ ساعت در آون خلا در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد خشک شد. نمونه‌های دیگر به همین روش و با تغییر منومر سنتز شد.

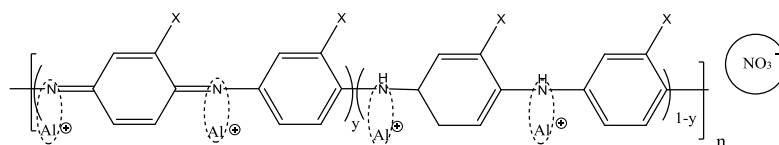
۲-۴ - لایه نشانی به روش الکتروفورتیک

برای انجام فرایند الکتروفورز، ابتدا پلی آنیلین تهیه شد و سپس ۱ میلی گرم از آن در ۲۰ میلی لیتر اتانول ریخته و ۵ دقیقه سونیک می‌شود. سپس ۰/۰۱ میلی گرم نترات آلومینیوم به آن افزوده و تا حل شدن کامل، مخلوط هم زده می‌شود. ست آب الکتروفورز با یک الکتروود گرافیتی در قطب مثبت و الکتروود فلزی نمونه (که توسط صفحه سیلیسیم کاربید، صیقل زده شده و توسط اسید، آب و استون شستشو می‌شود) در قطب منفی ساخته شد و هر دو به فاصله یک سانتیمتر ثابت می‌شود و سپس در ظرف سوسپانسیون قرار داده شدند. دستگاه الکتروفورز قابل برنامه‌ریزی با جریان ثابت ۲۰۰ میلی آمپر و ولتاژ قابل تغییر استفاده شد.

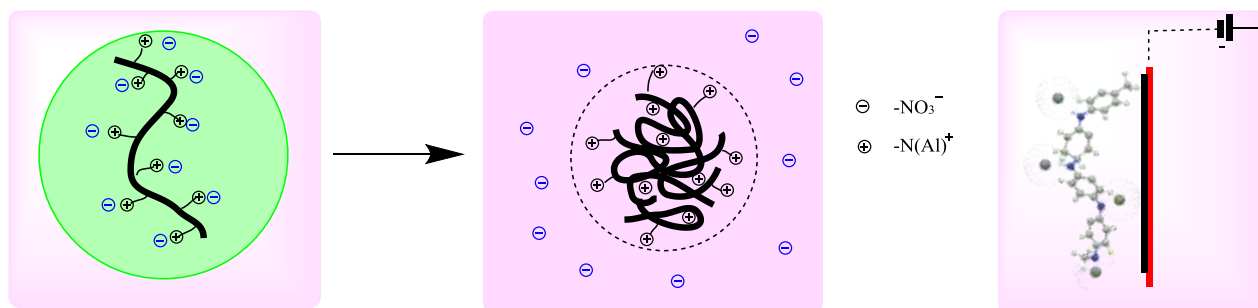
نمونه‌های فولاد زنگ نزن ۳۰۴ از شرکت فولاد اصفهان تهیه شده که پس از برش به ابعاد ۱×۱×۰/۳ سانتی متر برای پوشش دهی ابتدا به وسیله کاغذ سمباده ۱۰۰ پرداخت و سپس با آب مقطر و استون شستشو داده شده اند.

۲-۳ - سنتز نانو کامپوزیت پلیمر رسانا / نانو اکسید روی

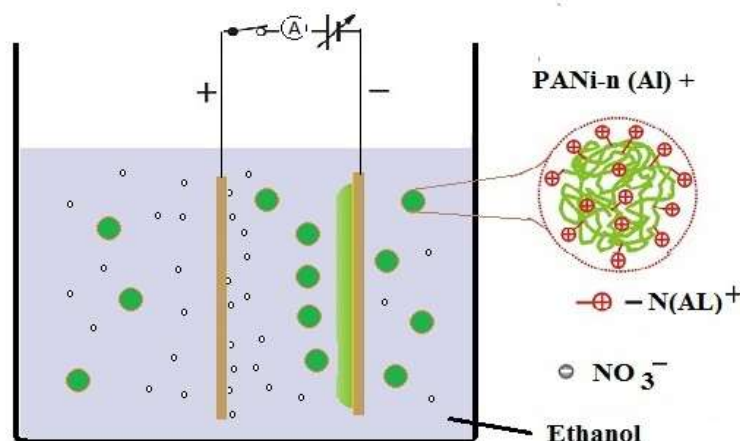
در ابتدا (۰/۰۱ mol) از منومر تقطیر شده (برای آنیلین ۰/۹۱ میلی لیتر) به ۵۰ میلی لیتر اسید کلریدریک ۰/۵ مولار اضافه شد و ظرف واکنش در حمام یخ و کلرید سدیم قرار گرفت تا دما به ۵- الی صفر درجه سانتی گراد برسد. پس از این که ۱۵ دقیقه مخلوط را برای پراکنش منومر سونیک کردیم مقدار ۰/۱ گرم اکسید روی را به محلول فوق افزودیم و نیم ساعت سونیک شد تا پراکندگی انجام شود. آنگاه (۰/۰۱ mol) معادل ۲/۲۸ گرم آمونیوم پرسولفات به عنوان آغازگر پلیمریزاسیون در ۵۰ میلی لیتر آب مقطر حل و به تدریج در طی یک ساعت به محلول افزوده شد. در شرایط حمام یخ محلول به مدت ۶ ساعت همزده شد. در پایان این زمان سوسپانسیون صاف شده و رسوب به دست آمده توسط قیف بوختر صاف و رسوب نانو کامپوزیت



شکل ۱- ساختار مشتقات پلی آنیلین طی فرایند الکتروفورتیک [نویسنده]



شکل ۲ - تشکیل کلونید پلی آنیلین در حلال اتانول با پراکنش نانوذرات پلیمری در حلال اتانول و حضور نترات آلومینیوم
 [نویسنده]



شکل ۳- شمای ست آپ پوشش الکتروود فلزی در کلونید سوسپانسیون پلی آنیلین به روش الکتروفرز [نویسنده]

که در این شکل مشاهده می شود باند ارتعاشی N-H در ناحیه 3446 cm^{-1} ظاهر شده است. پیک موجود در ناحیه 1558 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی C=C حلقه کینوئید و پیک موجود در ناحیه 1490 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی C=N حلقه بنزوئید است. پیک موجود در ناحیه 1222 cm^{-1} و 1363 cm^{-1} مربوط به C-N حلقه آروماتیک است. پیک موجود در ناحیه 1091 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات خمشی درون صفحه اتصال C-N بنزن و پیک موجود در ناحیه 828 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات خمشی خارج از صفحه اتصال C-N بنزن است. مقایسه طیف‌های نمونه پوشش داده شده نسبت به پلیمر خالص نشان داد که برخی از پیک‌ها اندکی به سمت اعداد موجی پایین‌تر جابجا شده اند. این جابجایی به برهم‌کنش‌های ایجاد شده بین پلی آنیلین و عامل باردار کننده مربوط است. همچنین به علت این برهم‌کنش‌ها و پیوند H-N زنجیر پلیمری پیک پهنی در ناحیه 507 cm^{-1} نانو کامپوزیت مشاهده می‌شود.

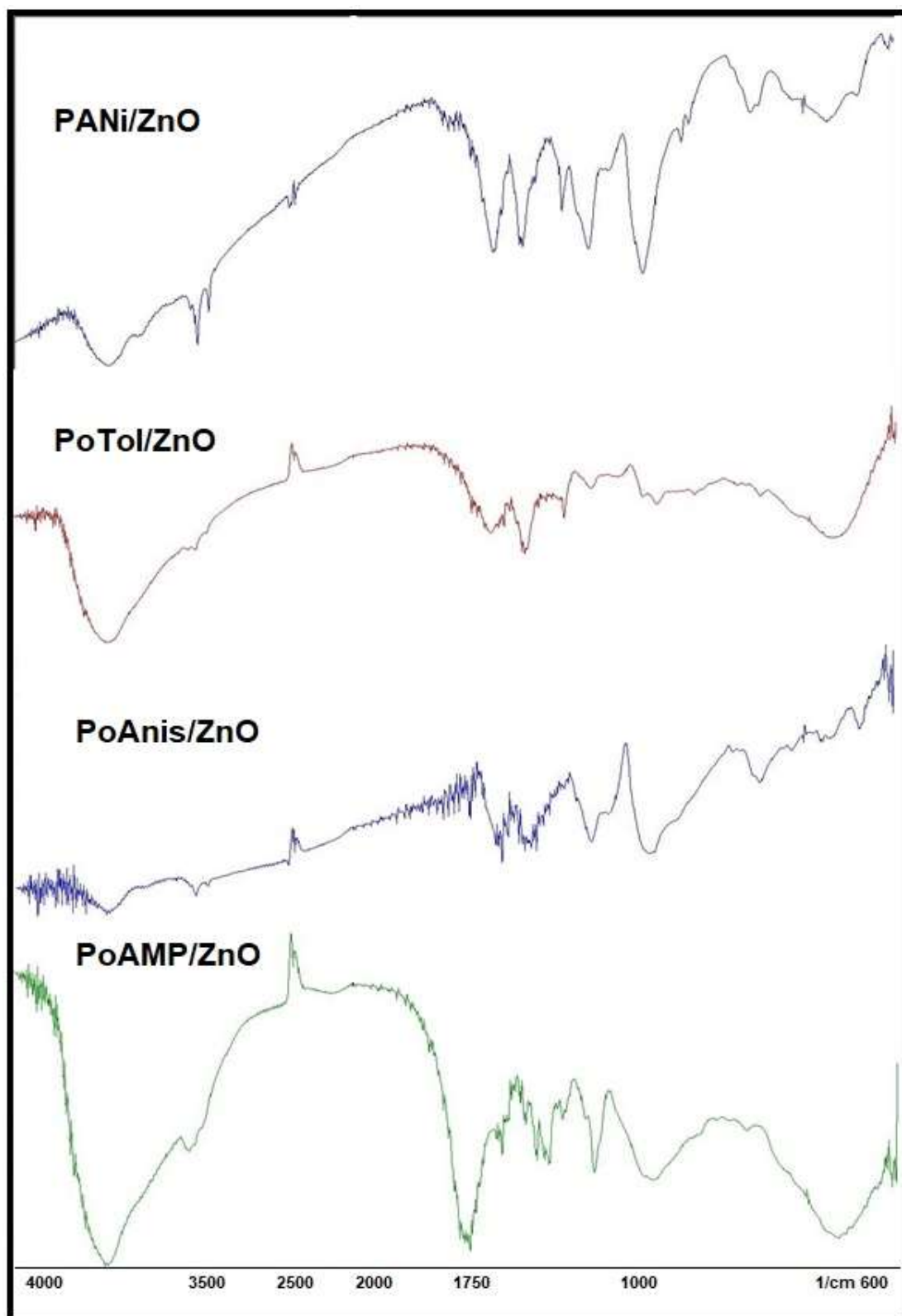
۲-۵- مطالعه خوردگی

آزمون‌های الکتروشیمیایی خوردگی در دمای محیط و نمودار پتانسیودینامیکی با استفاده از دستگاه پتانسیوستات - گالوانوستات و نیز الکتروود مرجع AgCl/Ag اشباع، الکتروود کمکی پلاتین و نمونه‌های آزمون به عنوان الکتروود کار انجام شد. خوردگی فلزات واکنشی الکتروشیمیایی است. در این پژوهش فولاد زنگ نزن ۳۰۴ در حالت با پوشش و بدون پوشش ابتدا به مدت ۳۰ دقیقه در محلول ۳/۵٪ وزنی سدیم کلرید قرار داده شد تا پتانسیل مدار باز نمونه ثابت شود. سپس، تحت آزمون‌های تافل قرار گرفت.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی طیف زیر قرمز:

به منظور بررسی ساختار پلیمر طیف FTIR از نمونه‌ها تهیه و نتایج در شکل (۴) و جدول به نمایش درآمده است. همچنان



شکل ۴ - طیف زیر قرمز نانو کامپوزیت پلیمر رسانا / اکسید روی

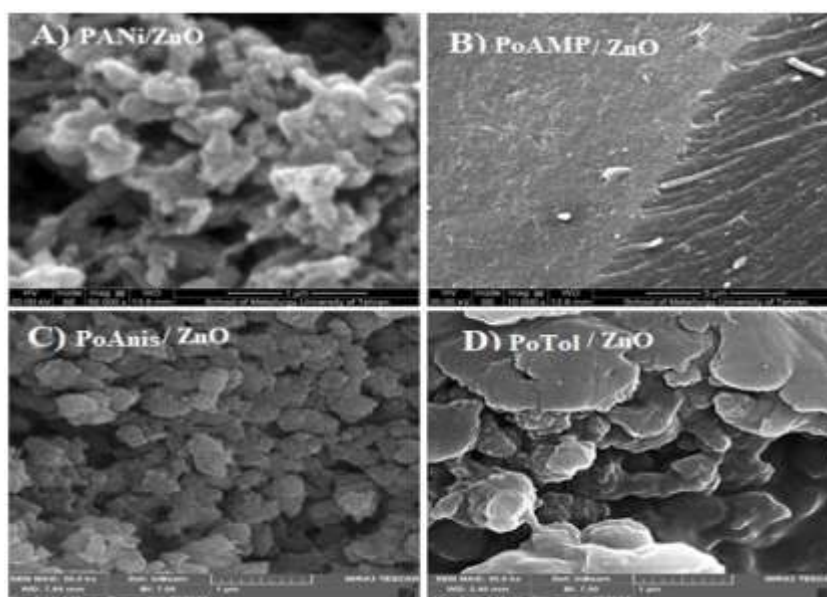
جدول ۱ - داده های زیر قرمز نانو کامپوزیت پلیمر رسانا / اکسید روی

	PANi/ZnO	PoAnis/ZnO	PoAP/ZnO	PoT/ZnO
N-H	3429	3446	3446	3419
C=C quinoid	1590	1598	1570	1589
C=C benzoid	1489	1490		1490
C-N, C=N	1363	1206	1182	1211
C-H(in-of-paper)	1105	1103	582 ,767	1107 1002
C-H(out-of-paper)	827	788	856	804
C-O-CH ₃	--	1292	--	--
C-O-C	--	--	1417	--
-OH	--	--	3267	--
-CH ₃				1319

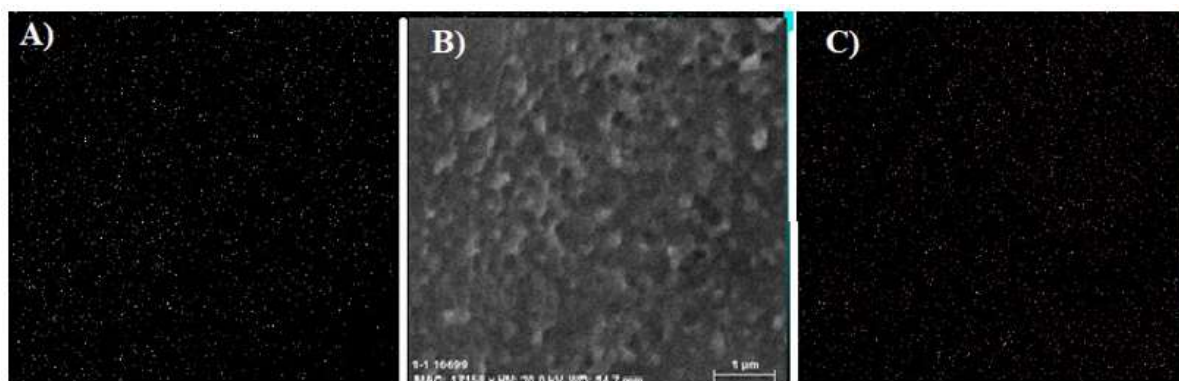
۳-۲ - بررسی تصاویر SEM

شکل (۵) تصاویر SEM پلیمر روی سطح نمونه پوشش دار با الکتروفورز را نشان می دهد. در این تصاویر اندازه ذرات زیر ۱۰۰ نانومتر برآورد می شود و این داده ها اثبات می کند پلیمر رسانای سنتز شده با استفاده از امواج اولتراسونیک در مقیاس نانو هستند. تصاویر دیگر پوشش پلیمری یکنواخت، صاف و بدون شکست و روزنه که به روش الکتروفورتیک تهیه شده است را نشان می دهد.

شکل (۶) نتایج EDX نانو کامپوزیت را نشان می دهد. آنالیز عنصری EDX اطلاعات مناسبی از اجزای پلیمر بیان می کند که حضور عامل باردارکننده یون آلومینیوم و توزیع یکنواخت نانو ذرات اکسید روی در سطح فلز همراه اجزای پلیمر شامل کربن و نیتروژن نشان دهنده موفقیت الکتروفورتیک است.



شکل ۵ - تصاویر میکروسکوب الکترونی روبشی نانو کامپوزیت پلیمر رسانا / اکسید روی



شکل ۶ - تصویر map نانو کامپوزیت پلیمر رسانا / اکسید روی (A) نانوذرات آلومینیوم (B) تصویر map (C) نانوذرات روی

۳-۳- رفتار مشتقات آنیلین در فرایند الکتروفورز :

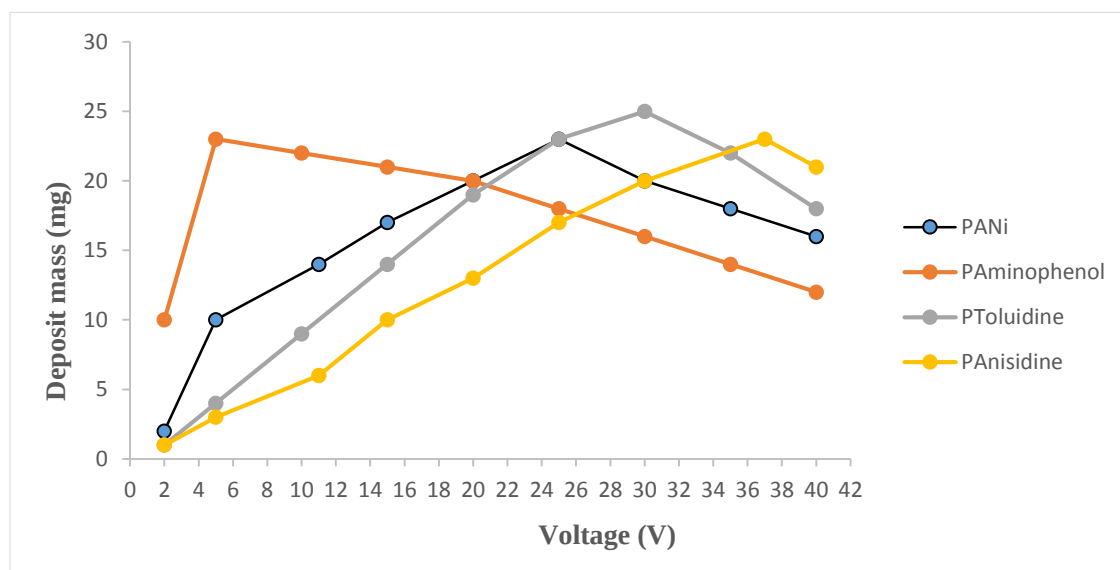
همانطور که در شکل شماره (۷) دیده می‌شود با افزایش ولتاژ DC اعمال شده از صفر تا ۲۵ ولت توده رسوب کرده روی الکتروود افزایش می‌یابد. وقتی ولتاژ سیستم را از این بالاتر می‌بریم با تصاعد گاز هیدروژن روی الکتروود و افزایش ضخامت لایه و همچنین ایجاد تخلخل در برخی نواحی روی الکتروود، ریزش توده مشاهده می‌شود که در نتیجه آن از حجم رسوب روی الکتروود کاسته می‌شود. این روند نیز با افزایش ولتاژ بیشتر می‌شود. برای پلی آنیلین، فرایند پوشش الکتروفورز از صفر تا ۲۵ ولت روند افزایشی دارد ولی بعد از آن با کاهش روبرو هستیم و زمان بهینه نیز برای فرایند ۱۲ دقیقه گزارش شده است. پلی آمینوفنول نیز رفتاری مشابه پلی آنیلین دارد ولی زمان کمتری را برای کار صرف می‌کنیم چنانچه در هشت تا ده دقیقه پوشش مناسب داریم. ضمن اینکه چسبندگی و پایداری بهتر را همراه دارد. پلی تولوئیدین ولتاژ بالاتر حدود ۳۰ ولت و زمان بیشتر را برای پوشش طلب می‌کند. پلی آنیزیدین نیز به ولتاژ بیشتر در حدود ۳۷ ولت و زمان ۲۰ دقیقه برای تکمیل پوشش الکتروفورز نیاز دارد.

۳-۴ - مطالعه رفتار خوردگی: به منظور دستیابی به

خواص حفاظت از خوردگی پوشش نانو کامپوزیت، منحنی‌های پلیمریزاسیون این پوشش و همچنین منحنی‌های مربوط به الکتروود بدون پوشش در محلول سدیم کلرید ۳/۵٪ ثبت شدند. منحنی‌های پلیمریزاسیون و نتایج حاصل مربوط به نمونه بدون پوشش (شاهد) و با نمونه با پوشش نانو کامپوزیتی در شکل (۴) و جدول (۲) ارائه شده است.

همانطور که مشاهده می‌شود مقدار جریان خوردگی در الکتروود بدون پوشش و پوشیده شده با نانو کامپوزیت متغیر است. این پوشش‌ها فیلمی متراکم مشابه پوشش‌های سدگر را روی سطح فلز تشکیل می‌دهد. همچنین سبب می‌شود پتانسیل فلز افزایش یافته و به سمت حالت روین جابجا شود. در این پژوهش نانو کامپوزیت (PANi/ZnO) خاصیت حفاظت از خوردگی خوبی نشان داد. وجود نانوذرات اکسید روی در ماده پلیمری پوششی باعث کاهش چشمگیر خوردگی شده است.

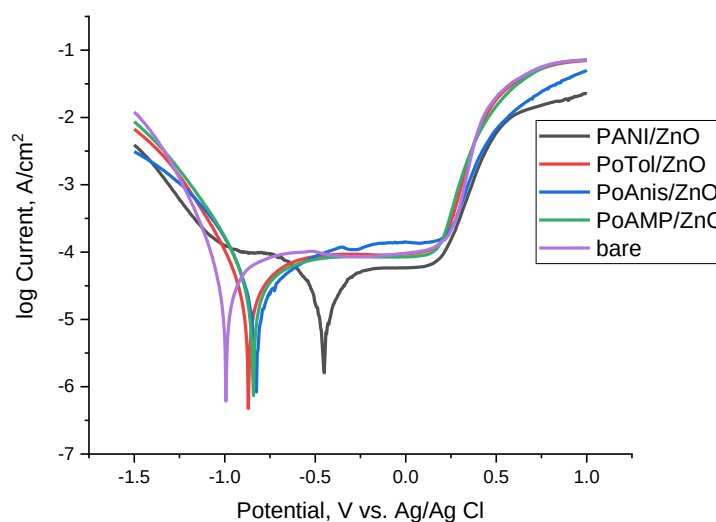
گروه‌های استخلافی روی حلقه به دلیل اثرات دهندگی بار الکتریکی حلقه بنزنی، موجب کاهش رسانایی حلقه می‌شوند. پلی آنیلین به دلیل نداشتن استخلاف الکترون‌دهنده بیشترین مقاومت به خوردگی را نشان داد، به ترتیب قدرت الکترون‌دهندگی گروه استخلافی و سپس کاهش تقارن و تعادل در بار الکتریکی حلقه بنزنی اثرات مقاومت به خوردگی پوشش کاسته می‌شود. گروه متیل در پلی تولوئیدین دهندگی کمتری دارد و بعد از پلی آنیلین قرار می‌گیرد. در مورد پلی اورتوآنیزیدین هم عامل ازدحام فضایی اطراف زنجیر پلیمر توسط گروه متوکسی حائز اهمیت است و هم اثر دهندگی این استخلاف که از دانسیته بار کم می‌کند لذا در فرایند مقاومت به خوردگی فعالیت کمتری از آن مشاهده می‌شود. پلی اورتو آمینوفنول به دلیل ساختار ویژه و متفاوت زنجیره پلیمری اثر الکترون‌دهندگی را بیشتر درک می‌کند و تحرکات الکترونی در آن کمتر است لذا نسبت به دیگر مشتقات آنیلین خوردگی را کمتر کاهش داده است.



شکل ۷ - نمودار جرم پوشش داده شده روی الکتروود ۱*۱ فولاد زنگ نزن ۳۰۴ در مدت زمان ۱۰ دقیقه

جدول ۲ - داده های خوردگی پلاریزاسیون پوشش‌های نانو کامپوزیت / اکسید روی

Sample	I_{corr} I_{corr} ($\mu A.cm^{-2}$)	B_a (v.dec-1)	B_c (v.dec-1)	R_p ($\Omega.cm^2$)
PANi	1.50E-06	0.021	0.026	3428.1
PoToloidin	1.60E-06	0.023	0.014	2392.8
PoAnisidin	1.71E-06	0.032	0.018	2969.2
PoAMP	1.89E-06	0.020	0.016	2111.8
bare	2.541E-06	0.021	0.015	1807.4



شکل ۸ - نمودار پلاریزاسیون خوردگی پوشش‌های نانو کامپوزیت / اکسید روی

نتیجه‌گیری

در این پژوهش نانو کامپوزیت مشتقات پلی آنیلین و اکسید روی به روش شیمیایی سنتز شد و به روش الکتروفوریتیک روی زیر لایه استیل ۳۰۴ لایه نشانی شد. داده‌های آزمون‌ها نشان داد فیلم ایجاد شده پوششی متراکم با تخلخل پایین و چسبندگی در حد پوشش-های سدگر روی سطح فلز ایجاد می‌کند. نتایج مطالعات خوردگی نشان داد که پوشش ایجاد شده پتانسیل خوردگی را به سمت کاهش جابجا می‌کند. این کاهش متأثر از گروه استخلافی روی حلقه بنزن است که نسبت به قدرت دهندگی استخلاف از مقاومت خوردگی نانو کامپوزیت کاهش می‌یابد. بیشترین مقاومت به خوردگی مربوط به پلی آنیلین بدون استخلاف و پس از آن به ترتیب پلی اورتوتولوئیدین و پلی اورتوآنیزیدین و پلی اورتوآمینوفنول قرار دارد. نانوذرات اکسید روی در نانو کامپوزیت به دلیل بهبود خواص مکانیکی و کاهش نفوذ مواد خوردنده به درون پلیمر مقاومت به خوردگی پوشش را می‌افزاید.

مراجع

- [1] E. Asgari, A. Estrafili, A. Jonidi jafari, R. Rezaei Kalantary, H. Nourmoradi, M. Farzadkia, The comparison of ZnO/polyaniline nanocomposite under UV and visible radiations for decomposition of metronidazole: Degradation rate, mechanism and mineralization. *Process Safety and Environmental Protection*. Vol.128, 2019, Pp 65-76.
- [2] Tereza Bautkinová, Adam Sifton, E. M. Kutorglo, M. Dendisová, D. Kopecký, P. Ulbrich, P. Mazúr, A. Laachachi, F. Hassouna, New approach for the development of reduced graphene oxide/polyaniline nanocomposites via sacrificial surfactant-stabilized reduced graphene oxide. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 589, 2020: Pp124415..
- [3] A.G. Yavuz, A. Uygün, and V.R. Bhethanabotla, Substituted polyaniline/chitosan composites: Synthesis and characterization. *Carbohydrate Polymers*, Vol. 75, 2009. 75 No.3, Pp. 448-453.
- [4] B. Wessling, Passivation of metals by coating with polyaniline: corrosion potential shift and morphological changes. *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)*, Vol. 6, 1994, Pp 226-228..
- [5] J.M. D'Arcy, H.D. Tran, V.C. Tung, A.K. Tucker-Schwartz, R.P. Wong, Y. Yang, R.B. Kaner. Versatile solution for growing thin films of conducting polymers. *Proc. Natl Acad. Sci. USA* Vol.107, 2010, Pp. 19673 – 19678,
- [6] A. Dominis, G. Spinks, Kane-Maguire LAP. A de-doping/re-doping study of organic soluble polyaniline: impact on corrosion protection. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* Vol. 41, 2000, Pp. 1748 – 1749..
- [7] L.M. Liu, K. Levon, Undoped polyaniline-surfactant complex for corrosion prevention. *J. Appl. Polym. Sci*, Vol. 73, 1999. Pp. 2849 – 2856..
- [8] W. Li, Y. Yan, G. Chen, F. Zhang, The development of a new type aluminum anode for deepwater cathodic protection. *Adv. Mater. Res.*, Vol. 317, 2011. Pp. 189 – 193..
- [9] E. Akbarinezhad, M. Ebrahimi, F. Sharif, M.M. Attar, Synthesis and evaluating corrosion protection effects of emeraldine base PANI/clay nanocomposite as a barrier pigment in zinc-rich ethyl silicate primer. *Prog. Org. Coat.* Vol. 70, 2011, Pp.39 – 44..
- [10] M. Shabani-Nooshabadi, S.M. Ghoreishi, M. Behpour. Direct electrosynthesis of polyaniline-montmorillonite nanocomposite coatings on aluminum alloy 3004 and their corrosion protection performance. *Corros. Sci.* Vol. 53, 2011. Pp. 3035 – 3042..
- [11] P.J. Kinlen, Y. Ding, D.C. Silverman. Corrosion protection of mild steel using sulfonic and phosphonic acid-doped polyanilines. *Corrosion*, Vol. 58, 2002. Pp. 490 – 497..
- [12] J.J. Hwang, C. Soto, D. Lafaurie, M. Stephen, D.M. Sarno. Porous microspheres of polyaniline, poly(o-toluidine), and poly(m-toluidine) prepared from double emulsions stabilized by toluidine isomers as the single surfactant. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 513, 2018. Pp 331–341.
- [13] E.P. Koval'chuk, N.V. Stratan, O.V. Reshetnyak, J. Błażejowski, M.S. Whittingham. Synthesis and properties of the polyanisidines. *Solid State Ionics*, Vol 142–141: 2001. Pp 217–224.
- [14] A.Verma, U. Riaz, Sonolytically intercalated poly(anisidine-co-toluidine)/bentonite nanocomposites: pH responsive drug release characteristics. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, Vol. 48, 2018. Pp. 49-59
- [15] P. Amrollahi, Handbook of Nanoelectrochemistry: Electrochemical Synthesis Methods, Properties and Characterization Techniques. 2016, Pp 1-27
- [16] Y. Fukada, Electrophoretic deposition—mechanisms, myths and materials. Vol. 39, No. 3, 2004. Pp 787-801.