

سنتز میکروکپسول‌های پلی‌آنیلین حساس به واکنش کاهش - اکسایش محتوی بازدارنده ۸- هیدروکسی

کوئینولین به‌منظور حفاظت پوشش‌ها در برابر خوردگی

ملیحه طاهری^۱، علی اصغر سربابی داریانی^{۲*}، شمیم روشن^۳

۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

۲ دانشیار، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

۳ دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

تاریخ دریافت:

۹۹/۰۳/۱۱

تاریخ پذیرش:

۹۹/۰۸/۰۱

در پژوهش حاضر میکروکپسول‌های پلی‌آنیلین به روش پلیمریزاسیون اکسیداسیونی آنیلین در مینی‌مولسیون مستقیم تهیه شدند. از ۸- هیدروکسی کوئینولین (8-HQ) به‌عنوان بازدارنده خوردگی در هسته میکروکپسول‌ها استفاده شد که می‌تواند به‌عنوان یک شناساگر فلورسنسی نیز عمل کند. شناسایی میکروکپسول‌های سنتز شده با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM)، آزمون تفرق نور پویا (DLS)، طیف‌سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه (FTIR)، آزمون توزین حرارتی (TGA) و طیف‌سنجی نور مرئی - فرابنفش (UV-Vis) انجام شد. بررسی کیفی رفتار مقاومت به خوردگی پوشش‌های حاوی میکروکپسول با استفاده از آزمون مه نمکی انجام شد. تصاویر FE-SEM برای بررسی سطح میکروکپسول‌ها مورد استفاده قرار گرفت. با توجه به تصاویر، شکل ظاهری میکروکپسول‌ها در حضور و عدم حضور 8-HQ تفاوت چندانی ندارند و میکروکپسول‌های سنتز شده، کروی شکل و با اندازه ۵-۶ میکرومتر هستند. نتایج آزمون DLS، نشان داد که میکروکپسول‌های تهیه شده تک پراکنشی هستند و توزیع اندازه ذرات باریکی را دارند. ساختار شیمیایی میکروکپسول‌ها با استفاده از آزمون FTIR مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آزمون TGA، شکل‌گیری میکروکپسول‌های پلی‌آنیلین را تأیید کرد. نتایج آزمون UV-Vis نشان داد که میکروکپسول‌های پلی‌آنیلین به عوامل کاهنده و اکسنده حساس هستند و با انجام واکنش‌های کاهش - اکسایش رهایش می‌یابند. از آنجا که میکروکپسول‌های PANI می‌توانند پاسخ کاهش - اکسایشی در برابر محرک‌های الکتریکی یا شیمیایی نشان دهند، این ذرات انتخاب مناسبی برای کاربردهای ضد خوردگی و خودترمیم‌شوندگی در سامانه‌های فلزی هستند. نتایج آزمون مه نمکی نشان داد که پوشش اپوکسی حاوی ۵ درصد وزنی میکروکپسول، مقاومت به خوردگی بهتری نسبت به پوشش اپوکسی دارد.

میکروکپسول پلی‌آنیلین، خودترمیم‌شونده، شناساگر فلورسنسی، ۸- هیدروکسی کوئینولین، مینی‌مولسیون

واژگان کلیدی

Synthesis of redox- responsive polyaniline microcapsules containing 8-hydroxyquinoline for corrosion protection of coatings

M. Taheri¹, A. A. Sarabi Daryani^{2*}, Sh. Roshan³

1. M. Sc. Student, Faculty of Polymer Engineering & color Technology, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

2 Associate Professor, Faculty of Polymer Engineering & color Technology, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

3 Ph.D. Student, Faculty of Polymer Engineering & color Technology, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

Abstract

In this work, polyaniline (PANI) microcapsules were successfully synthesized by the oxidative polymerization in the direct mini-emulsion method. 8-hydroxyquinoline (8-HQ) was used as a corrosion inhibitor in the core of microcapsules, which can also act as a fluorescent indicator. The synthesized microcapsules were characterized by Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM), Dynamic Light Scattering (DLS), Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR), Thermal Gravimetric Analysis (TGA) and Ultraviolet-Visible spectroscopy (UV-Vis) techniques. The qualitative study of the corrosion resistance behavior of coatings containing microcapsules was performed using the salt spray test. The FE-SEM images were used to study the morphology of the surface of the microcapsules. According to FE-SEM images, the microcapsules with and without 8-HQ were almost identical in appearance, and the diameter of the spherical microcapsules was approximately 0.6-5 μm . The results of the DLS showed that the synthesized microcapsules are monodisperse and have a narrow distribution of particle size. The chemical structure of the microcapsules was investigated using FTIR spectroscopy. The results of the TGA analysis confirmed the formation of polyaniline microcapsules. The UV-Vis spectroscopy showed that polyaniline microcapsules are sensitive to reducing and oxidizing agents and are released by reduction-oxidation reactions. Since PANI microcapsules can exhibit an oxidation-reduction response to electrical or chemical stimuli, these particles could be an appropriate choice to be used in anti-corrosion and self-healing applications in metallic systems. The results of the salt spray test showed that the epoxy coating containing 5 wt.% of the microcapsules, has better corrosion resistance than the epoxy.

Keywords

Polyaniline microcapsules, Self-healing, Fluorescent indicator, 8-Hydroxyquinoline, Mini-emulsion

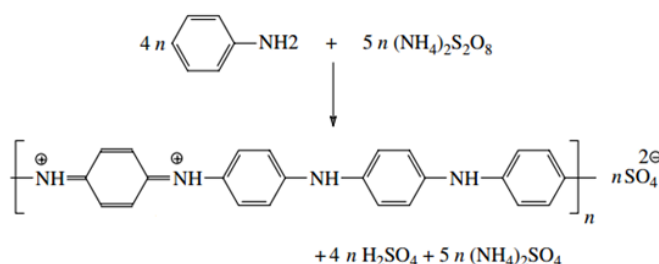
۱- مقدمه

خوردگی سازه‌های فلزی در مقیاس اقتصادی و زیست‌محیطی به مشکل بزرگ در سراسر جهان تبدیل شده است. برای حفاظت فلزات در برابر خوردگی روش‌های مختلفی وجود دارد که از میان آن‌ها پوشش‌های پلیمری خودترمیم شونده به‌عنوان دسته‌ای از مواد هوشمند، توجه بسیاری را به خود جلب کرده است [۱]. طبق مطالعات انجام‌شده متداول‌ترین و مناسب‌ترین روش برای تهیه پوشش‌های خودترمیم شونده، کپسوله کردن عامل ترمیم‌کننده است. کپسول‌ها شامل یک ماده فعال در حالت جامد، مایع و گاز هستند که با یک جداره پوشیده می‌شوند. به مواد درونی، هسته و به مواد بیرونی، پوسته گفته می‌شود. کپسول تا زمان مناسب از عامل فعال در برابر محیط اطراف محافظت می‌کند. هدف از کپسوله کردن، ممانعت از وقوع واکنش بین ماده فعال و محیط اطراف، طولانی شدن زمان ذخیره‌سازی عامل فعال و انتشار کنترل شده مواد است [۲].

روش‌های مختلفی از جمله جدایی فازی ناشی از پلیمریزاسیون مینی‌مولسیون، جدایی فازی ناشی از پلیمریزاسیون بین سطحی و جدایی فازی ناشی از تبخیر حلال برای میکروکپسوله کردن مواد فعال وجود دارد [۳-۶]. در میان روش‌های ذکر شده، پلیمریزاسیون مینی‌مولسیون به‌عنوان یک فناوری توانمند و متنوع برای تهیه طیف وسیعی از نانو ذرات پلیمری با ساختارهای مختلف، شناخته شده است [۷]. اولین قدم در تهیه میکروکپسول‌ها، تعیین نوع و نسبت مواد هسته به پوسته است. پوسته‌ها اغلب از مواد پلیمری ساخته می‌شوند و باید از نظر شیمیایی با هسته سازگار باشند. موادی مثل پلی متیل متاکریلات، پلی اوره فرمالدهید، پلی مالامین فرمالدهید، پلی استایرن، پلیمرهای رسانا و غیره به عنوان پوسته انتخاب می‌شوند. طیف وسیعی از مواد را می‌توان به‌عنوان هسته میکروکپسول در نظر گرفت. از جمله این مواد روغن‌های خشک‌شونده، مرکاپتو بنزو تiazول، کاتیون سریم، فسفات، ایدئال، هسته در فاز پراکنده محلول بوده و با دیواره وارد واکنش نمی‌شود. برای رهایش مواد هسته، چندین محرک خارجی از جمله خراش مکانیکی، تغییر موضعی اسیدیته (pH)، واکنش‌های کاهش- اکسایش و غیره وجود دارد. ایجاد خراش و تنش‌های مکانیکی سبب شکسته شدن میکروکپسول‌ها در محل آسیب دیده و رهایش ماده داخل کپسول می‌شود. برای مثال روغن‌های هوا خشک در حضور

اکسیژن هوا می‌توانند یک فیلم جامد در ناحیه خراش یافته ایجاد کنند [۹]. همچنین با ایجاد ترک در فلزات و شروع فرایند خوردگی، pH به‌صورت موضعی تغییر می‌کند. تغییرات pH باعث تغییر ساختار پوسته و در نتیجه رهایش هسته میکروکپسول در محل‌های آسیب‌دیده می‌شود و بعد از ترمیم نواحی آسیب دیده به علت برگشت به pH اولیه، رهایش بازدارنده متوقف خواهد شد [۹، ۱۱]. اکسیداسیون شیمیایی در میکروکپسول‌هایی که دارای خواص کاهش- اکسایش هستند، سبب تورم دیواره میکروکپسول و تغییر شدید در نفوذپذیری آن می‌شود. در نتیجه مواد داخل میکروکپسول رهایش یافته و فرآیند خودترمیم شوندگی آغاز می‌شود [۸]. رهایش عامل خودترمیم شونده در پاسخ به واکنش کاهش- اکسایش برای کاربردهای خاص مانند حفاظت در برابر خوردگی بسیار حائز اهمیت است. از میان پلیمرهای در دسترس با خواص کاهش- اکسایش، پلیمرهای رسانا به دلیل هدایت الکتریکی بالا، پایداری محیطی و حرارتی خوب، به‌طور ویژه‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۲]. این پلیمرها در زمینه‌های الکتریکی، الکترونیکی، الکترومغناطیسی و غیره کاربرد دارند [۱۳، ۱۴]. در میان پلیمرهای رسانا، پلی‌آنیلین (PANI) به دلیل سهولت سنتز، ارزان بودن مونومر، پایداری مناسب و حالت‌های مختلف اکسیداسیونی و پروتونه‌شدن، مطالعات بسیاری را به خود اختصاص داده است و برای محافظت در برابر خوردگی آلیاژهای فولادی و غیر فولادی استفاده می‌شود [۱۳]. PANI به راحتی از طریق پلیمریزاسیون اکسیداسیونی شیمیایی مونومر آنیلین به وسیله آمونیوم پرسولفات (APS) به‌عنوان آغازگر، تهیه می‌شود. در شکل ۱ واکنش پلیمریزاسیون اکسیداسیونی آنیلین همراه با آمونیوم پرسولفات برای تهیه PANI نشان داده شده است. آمونیوم سولفات و سولفوریک اسید نیز محصولات جانبی این پلیمریزاسیون هستند [۱۵].

سازوکارهای فراوانی برای عملکرد ضد خوردگی پوشش‌های بر پایه PANI روی سطوح آهنی پیشنهاد شده است که اساس و ماهیت همه آن‌ها کاهش- اکسایش PANI است. یکی از این سازوکارها شکل‌گیری لایه محافظ و چگال متشکل از اکسید فلزی است که فلز را در حالت غیرفعال نگه می‌دارد و سرعت خوردگی آهن را کاهش می‌دهد [۱۶]. ساده‌ترین سازوکار مطرح شده برای پوشش‌های حاوی PANI، حفاظت سدگونه است. به طوری که PANI به‌عنوان یک سد فیزیکی، از نفوذ یون‌های خورنده در امتداد پوشش جلوگیری می‌کند



شکل ۱: واکنش پلیمریزاسیون اکسیداسیونی آنیلین [۱۵]

[۱۷]

استفاده شد. برای این منظور ابتدا مخلوطی از آنیلین و اتیل بنزن با نسبت حجمی ۳۰ به ۷۰ به ظرف حاوی محلول آبی ۰/۰۳۶ مولار SDS اضافه شد. مخلوط تهیه شده به مدت سه ساعت تحت همزن مکانیکی با سرعت ۱۰۰۰ دور بر دقیقه در دمای اتاق قرار داده شد. پس از آن به مدت ۵ دقیقه تحت سونیکیت با توان ۳۰۰ وات قرار گرفت. سپس محلول ۱۰ درصد وزنی PVA به آن اضافه شد. برای شروع پلیمریزاسیون، محلول آبی ۲/۶۹ مولار APS، در دمای اتاق قطره قطره به محلول امولسیون اضافه شد و محلول مینی امولسیونی ابتدا به قهوه‌ای تیره و سپس به سبز تیره تغییر رنگ یافت. در نهایت نمونه به مدت ۲۲ ساعت در دمای اتاق تحت همزن مغناطیسی با سرعت ۱۰۰۰ دور بر دقیقه قرار گرفت. میکروکپسول‌های تهیه شده چندین بار با آب دی‌یونیزه شسته و با استفاده از سانتریفیوژ با سرعت ۸۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۵ دقیقه فیلتر و در نهایت در دمای اتاق خشک شدند [۱۸].

برای کپسوله کردن 8-HQ به عنوان هسته در میکروکپسول‌های PANI، مخلوط آنیلین و اتیل بنزن با نسبت حجمی ۳۰ به ۷۰ به همراه 8-HQ با غلظت ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر به محلول آبی ۰/۰۳۶ مولار SDS اضافه شد و بقیه مراحل همانند فرآیند شکل‌گیری میکروکپسول‌ها در عدم حضور 8-HQ که پیش‌تر گفته شد، انجام گرفت.

۲-۲-۲ افزودن میکروکپسول‌ها به رزین

اضافه نمودن میکروکپسول‌ها به رزین به روش مستقیم صورت گرفت. بدین صورت که میکروکپسول‌ها با درصد وزنی‌های مختلف به تدریج به رزین اپوکسی اضافه و به مدت ۲۰ دقیقه تحت همزن مغناطیسی با سرعت ۸۰۰ دور بر دقیقه هم‌زده شد. پس از آن عامل پخت رزین (نسبت وزنی رزین به عامل پخت ۱۰۰ به ۵۰ است) به مخلوط رزین و میکروکپسول اضافه شد و در نهایت به مدت ۱۰ دقیقه‌ی دیگر تحت همزن مغناطیسی با سرعت ۵۰۰ دور بر دقیقه قرار گرفت.

۲-۲-۳ اعمال پوشش‌های مختلف بر سطح فولاد آماده‌سازی شده

ابتدا ورقه‌های فولاد St-12 تهیه شده از شرکت فولاد مبارکه در اندازه‌های ۱۰۰ × ۷۰ × ۱ میلی‌متر برش داده شدند. برای آماده‌سازی نمونه‌ها از کاغذ سنباده با مش ۴۰۰، ۸۰۰ و ۱۲۰۰ استفاده شد و پس از هر مرحله پولیش، با یک دستمال سطح فلز را تمیز کرده و برای چربی‌زدایی با استون شستشو داده شدند. فیلم‌هایی با ضخامت فیلم 50 ± 10 میکرومتر با فیلم کش Multi-Applicator ۲۳۱۲ بر روی زمینه فولاد آماده‌سازی شده اعمال شد. پوشش‌های اعمال شده به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط قرار داده شدند تا پخت کامل انجام شود. ضخامت‌های فیلم خشک با استفاده از ضخامت‌سنج، 30 ± 20 میکرومتر اندازه‌گیری شد.

با توجه به مطالب گفته شده می‌توان نتیجه گرفت که کپسول‌های پلی آنیلین انتخاب مناسبی برای رهایش هوشمند عوامل خود ترمیم شونده و بازدارنده‌های خوردگی هستند. بر اساس دانش ما و بررسی مقالات، تا کنون استفاده از 8-HQ به عنوان هسته‌ی میکروکپسول‌های PANI گزارش نشده است. هم‌چنین با استفاده از این روش سنتز، به جای ساختار کره‌های توخالی به ریخت‌شناسی یکپارچه از میکروکپسول‌هایی کروی شکل با اندازه ذرات یکنواخت رسیدیم که دستیابی به این نوع از ریخت‌شناسی به منظور پراکنش یکنواخت میکروکپسول‌ها در پوشش بسیار حائز اهمیت است. در این پژوهش ابتدا شکل‌گیری میکروکپسول‌های پلی آنیلین به عنوان پلیمر رسانا نشان داده شده است و در نهایت ۸-هیدروکسی کوئینولین به عنوان هسته در میکروکپسول‌ها استفاده شده است. این بازدارنده خوردگی می‌تواند جهت شناسایی خوردگی سطوح آهنی عمل کند چرا که حساسیت زیادی به یون آهن داشته و در مقادیر بسیار کم قادر است خوردگی را شناسایی کند و خواص مقاومت به خوردگی پوشش را بهبود بخشد.

۲- بخش تجربی

۲-۱ مواد

به منظور سنتز میکروکپسول‌های پلی آنیلین، مواد شیمیایی شامل اتیل بنزن (EB، ۹۹/۸٪)، آنیلین، پلی وینیل الکل (PVA) با وزن مولکولی ۲۷۰۰۰ گرم بر مول و درصد هیدرولیز ۹۸-۹۹٪، سدیم دودسیل سولفات (SDS، ۹۹٪)، آمونیوم پرسولفات، ۸-هیدروکسی کوئینولین، هیدرازین (۸۰ درصد محلول در آب) از شرکت مرک تهیه شدند. N-متیل-۲-پیرولیدون (NMP) و هیدروژن پراکسید (H_2O_2)، ۳۴/۵٪ نیز به ترتیب از شرکت‌های سیگما آلد ریچ و Samchun فراهم شدند. رزین اپوکسی با نام تجاری KER-215 از شرکت کامپو کره با محتوای جامد ۶۰ درصد، عدد اکی والان اپوکسی معادل (eq/g) ۲۰۸-۱۹۲ و گرانی ۱/۱-۰/۷ پاسکال ثانیه تهیه شد. هم‌چنین پلی سیکلوآلیفاتیک آمین با نام تجاری Jointmine-919 از شرکت اپوکسی تایوان به عنوان عامل پخت رزین (عامل ایجاد اتصالات عرضی) با گرانی ۶۰۰-۴۰۰ سانتی پوآز، دانسیته (gr/mL) 1.03 ± 0.02 و وزن اکی والان هیدروژنی (g/eq) ۱۰۰ استفاده شد. رزین و عامل پخت با نسبت وزنی ۱۰۰ به ۵۰ به هم مخلوط و پوشش‌های اعمال شده به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد پخت شدند.

۲-۲ روش کار

۲-۲-۱ روش تهیه میکروکپسول

در این پژوهش برای شکل‌گیری میکروکپسول‌های پلی آنیلین از پلیمریزاسیون اکسیداسیونی آنیلین در مینی امولسیون مستقیم

۲-۲-۴ مشخصات آزمون‌ها

جهت بررسی تشکیل میکروکپسول‌ها، ریخت‌شناسی سطح و ابعاد میکروکپسول‌ها، از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) مدل MIRA3 TESCAN استفاده شد. آزمون انتشار نور دینامیکی (DLS) به منظور بررسی توزیع و متوسط اندازه ذرات میکروکپسول‌ها با استفاده از دستگاه DLS مدل VASC02 شرکت Cordouan Tech ساخت کشور فرانسه انجام شد. به منظور بررسی ساختار شیمیایی و شناسایی گروه‌های عاملی میکروکپسول‌های تهیه شده، دستگاه طیف‌سنج مادون قرمز با تبدیل فوریه (FTIR) مدل MB102 ساخت شرکت BOMEN کانادا مورد استفاده قرار گرفت. در این آزمون نمونه‌ها بعد از اختلاط با پتاسیم برماید (KBr) تحت تابش نور قرار گرفتند. آزمون در محدوده‌ی عدد موجی ۴۰۰-۴۰۰۰ cm^{-1} انجام شد. از دستگاه طیف سنجی فرابنفش- مرئی (UV-Vis) مدل Lambda 850 شرکت Perkin Elmer برای دستیابی به طیف جذبی میکروکپسول‌های تهیه شده استفاده شد. هم‌چنین آنالیز حرارتی میکروکپسول‌ها با استفاده از دستگاه آنالیز حرارتی همزمان (STA) مدل STA 504 ساخت شرکت Bahr آلمان مورد بررسی قرار گرفت. بررسی کیفی رفتار مقاومت به خوردگی و اثر خودترمیم شوندگی پوشش‌های اعمال شده بر روی فولاد St-12، با استفاده از آزمون مه نمکی انجام شد. مطابق با استاندارد ASTM B117 بر روی نمونه‌ها خراشی اریب به طول ۴ سانتی‌متر و عرض تقریبی ۱۰۰ میکرومتر ایجاد شد. نواحی بدون پوشش بر روی زمینه‌ی فلزی با مخلوط رزین کلو فونی و موم پوشیده شدند و نمونه‌ها به مدت ۴ هفته در کابین دستگاه مه نمکی قرار گرفتند. غلظت نمک سدیم کلرید ۵ درصد وزنی و دمای آزمون ۳۵ درجه سانتی‌گراد بود. در نهایت از نمونه‌ها با دوربین دیجیتال عکس‌برداری شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱ تهیه میکروکپسول‌های پلی‌آنیلین

برای شکل‌گیری میکروکپسول‌های PANI، دو فاز جدا از هم که شامل فاز پیوسته و فاز پراکنده است، مورد نیاز است. در این روش کپسول‌ها به علت جدایی فازی بین حلال و پلیمرهای شکل گرفته در

طول پلیمریزاسیون، تشکیل می‌شوند. فاز پیوسته حاوی محلول آبی عامل فعال سطحی و فاز پراکنده حاوی مونومر و حلال غیر قطبی است. بعد از هم‌خوردن توسط همزن مکانیکی و سونیکیت، پراکنش مینی‌امولسیون تشکیل می‌شود که در آن قطره‌ها حاوی تعدادی مونومر و حلال غیر قطبی هستند که به‌وسیله عامل فعال سطحی پایدار شده‌اند [۱۸]. زمانی که پلیمریزاسیون در قطره‌های مینی‌امولسیونی شروع می‌شود، پلیمرهای تشکیل شده در روغن آب‌گریز، غیر قابل امتزاج می‌شوند. اگر زنجیره‌های پلیمری در فصل مشترک قطره‌ها رسوب‌گذاری داشته باشند، کپسول‌ها با پوسته پلیمری و هسته مایع تشکیل می‌شوند [۴، ۱۹].

۳-۲ آزمون‌های هویت‌شناسی میکروکپسول‌ها

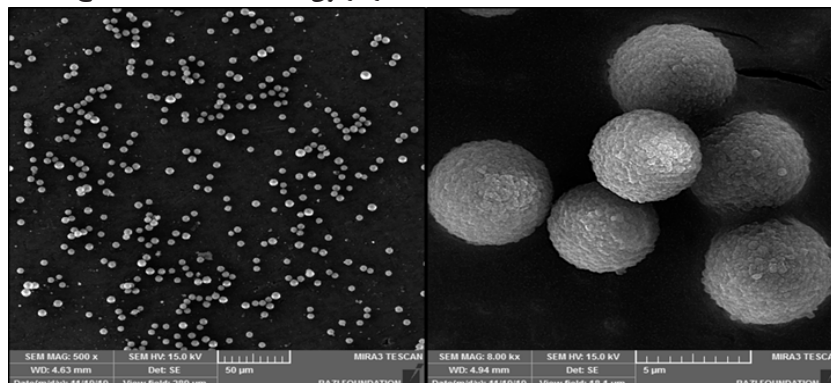
۳-۲-۱ میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی

به منظور بررسی ریخت‌شناسی سطح و اندازه میکروکپسول‌ها، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) تهیه شد. شکل ۲ تصاویر مربوط به میکروکپسول‌های PANI حاوی اتیل بنزن و بدون هیچ‌گونه بازدارنده را نشان می‌دهد. با توجه به این تصاویر، میکروکپسول‌ها با ساختار کروی شکل تهیه شدند و اندازه متوسط آن‌ها بین ۱ تا ۵ میکرومتر است.

در شکل ۳ نیز تصویر FE-SEM میکروکپسول‌های PANI حاوی بازدارنده 8-HQ آمده است. با توجه به این شکل میکروکپسول‌های کروی با موفقیت سنتز شدند. طبق مطالعات انجام شده، ریخت‌شناسی میکروکپسول‌ها معمولاً به فرآیند سنتز مثل نوع و مقدار عامل فعال سطحی، نسبت هسته به پوسته، نیروی برشی و سرعت همزن مکانیکی بستگی دارد [۲۰]. با توجه به یکسان بودن مقادیر مواد استفاده شده و شرایط حاکم بر آزمایش در حضور و عدم حضور 8-HQ، ریخت‌شناسی میکروکپسول‌ها با توجه به شکل‌های ۲ و ۳ تفاوت چندانی با هم ندارند.

۳-۲-۲ بررسی توزیع و اندازه ذرات میکروکپسول‌ها

برای اندازه‌گیری ابعاد میکروکپسول‌ها و توزیع اندازه ذرات آن‌ها از آزمون DLS استفاده شد. نتایج به‌دست آمده از این آزمون



شکل ۲: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی از میکروکپسول‌های پلی‌آنیلین

در شکل ۴ نمودارهای شدت پخش نور برحسب قطر برای میکروکپسول PANI در حضور و عدم حضور 8-HQ نشان داده شده است. با توجه به این شکل توزیع باریکی از اندازه ذرات برای هر دو نوع میکروکپسول مشاهده می‌شود.

۳-۲-۳ شناسایی ساختار میکروکپسول‌ها

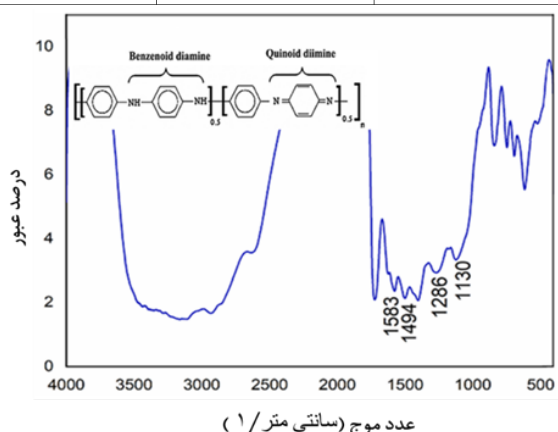
برای تعیین ساختار شیمیایی میکروکپسول‌های تهیه شده از طیف‌سنجی FTIR استفاده شد. همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، وجود پیک‌های ظاهر شده در فرکانس‌های مختلف نشان دهنده تشکیل میکروکپسول‌های پلی‌آنیلین است. با توجه به ساختار شیمیایی موجود در شکل ۵، نیتروژن موجود در حلقه کوئینوید (C=N) نیتروژن آمینی است. پیک‌های ظاهر شده در فرکانس‌های 1583 و 1494 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی C=N و C=C در حلقه‌های کوئینوید و بنزنوید است. همچنین ارتعاش فرکانس‌های 1494 cm^{-1} و 1583 cm^{-1} مشاهده می‌شود.

۳-۲-۴ طیف‌سنجی فرابنفش - مرئی

برای انجام این آزمون، از 0.1 میلی گرم بر میلی لیتر از میکروکپسول‌ها در حلال NMP استفاده شد. محلول‌های بسیار رقیق و شفاف تهیه شده در سه حالت مختلف مقایسه شدند. با توجه به شکل ۶، در نمونه اول که شامل پراکنشی شفاف از میکروکپسول‌های

جدول ۱: مقادیر PDI و -Z میانگین میکروکپسول‌های پلی‌آنیلین در حضور و عدم حضور 8-HQ

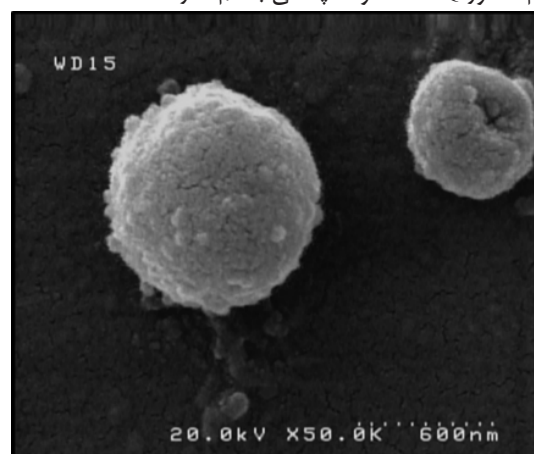
نمونه	-Z میانگین (nm)	PDI
PANI Caps	۶۴۵/۲۱	۰/۱۲۰۶
PANI Caps + 8-HQ	۴۶۷/۷۶	۰/۰۹۹۰۸



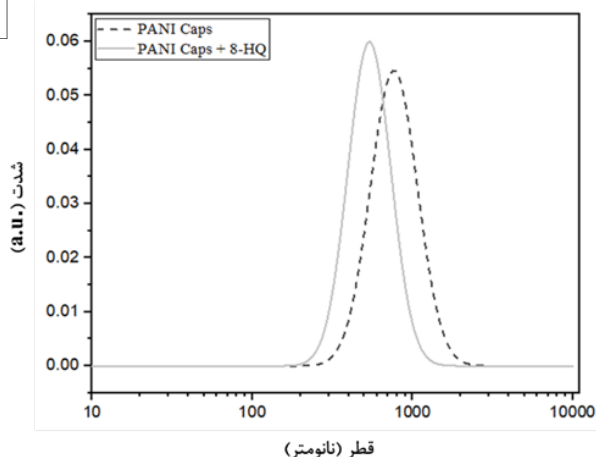
شکل ۵: طیف‌سنجی FTIR میکروکپسول‌های پلی‌آنیلین

با استفاده از الگوریتم Cumulant تحلیل شد. با توجه به این الگوریتم مقادیر -Z میانگین، شاخص پراکندگی ذرات (PDI) و نیز نمودار شدت پخش نور برحسب قطر ذرات به دست می‌آید. -Z میانگین همان میانگین قطر ذرات بر پایه شدت پخش نور است. شاخص پراکندگی ذرات نیز میزان پهن یا باریک بودن توزیع اندازه ذرات را تعیین می‌کند و مقدار آن بین ۰ تا ۱ است. اگر مقدار PDI برابر با 0.1 یا کمتر باشد نمونه تک‌پراکنشی است و توزیع باریکی از اندازه ذرات مشاهده می‌شود و اگر بیش از 0.7 باشد توزیع اندازه ذرات پهن می‌شود [۲۱].

مقادیر PDI و -Z میانگین میکروکپسول‌های پلی‌آنیلین در حضور و عدم حضور 8-HQ در جدول ۱ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، نتایج حاصل از آزمون DLS با اندازه ذرات به دست آمده از تصاویر FE-SEM هم‌خوانی دارد. با توجه به مقادیر PDI می‌توان گفت میکروکپسول‌های تهیه شده تک‌پراکنشی هستند و توزیع اندازه ذرات باریکی را دارند. همچنین نتایج -Z میانگین نشان می‌دهد که میانگین قطر میکروکپسول‌های تهیه شده در حضور و عدم حضور 8-HQ تفاوت چندانی با هم ندارند.



شکل ۳: تصویر FE-SEM از میکروکپسول پلی‌آنیلین حاوی بازدارنده 8-HQ



شکل ۴: نمودار شدت پخش نور برحسب قطر برای میکروکپسول‌های پلی‌آنیلین در حضور و عدم حضور 8-HQ

ساختار شیمیایی واحدهای کاهش و اکسایش و همچنین تصویر شماتیکی از رهایش میکروکپسول‌ها در دو حالت کاهش‌یافته و اکسایش‌یافته مشاهده می‌شود. با اکسیداسیون PANI بعضی از حلقه‌های بنزنویدی به طور جزئی به حلقه‌های کوئینوید، اکسید می‌شوند و اغلب نیتروژن‌ها توسط پیوندهای دوگانه به حلقه‌های آروماتیک وصل می‌شوند. پس می‌توان سختی افزایش‌یافته و فشرده‌تر شدن زنجیره‌های پلیمری در نمونه اکسید یافته را به پیوندهای دوگانه غیر قابل چرخش نسبت داد که منجر به کاهش نفوذپذیری پوسته PANI و کند شدن سرعت رهایش می‌شود. در PANI کاهش یافته، دی‌آمین بنزنوید بیش‌تری در زنجیر اصلی وجود دارد و بیشتر اتم‌های نیتروژن توسط پیوندهای یگانه قابل چرخش به حلقه‌های آروماتیک متصل‌اند. پس انتظار می‌رود در حالت کاهش‌یافته نفوذپذیری پوسته PANI و در نتیجه رهایش بازدارنده افزایش یابد. همچنین رهایش بازدارنده با اکسیداسیون مجدد پوسته میکروکپسول متوقف می‌شود [۲۴، ۲۵].

با توجه به رهایش میکروکپسول‌ها در حالت کاهش‌یافته، از آزمون FE-SEM برای بررسی ریخت‌شناسی میکروکپسول‌ها بعد از کاهش استفاده شد. پس از تهیه میکروکپسول‌ها و سانتیفریژ آن‌ها چند قطره از محلول آبی هیدرازین به آن اضافه شد. در شکل ۸ تصاویر FE-SEM میکروکپسول‌های PANI در حضور و عدم حضور بازدارنده ۸-HQ، بعد از کاهش به‌وسیله محلول آبی هیدرازین نشان داده شده است. از آنجا که دیواره میکروکپسول‌ها از جنس PANI است، با اضافه کردن عامل کاهنده، دیواره میکروکپسول‌ها تخریب می‌شوند و شروع به رهایش مواد خود می‌کنند. در شکل ۸ تخریب دیواره میکروکپسول در حضور عامل کاهنده، به وضوح دیده می‌شود.

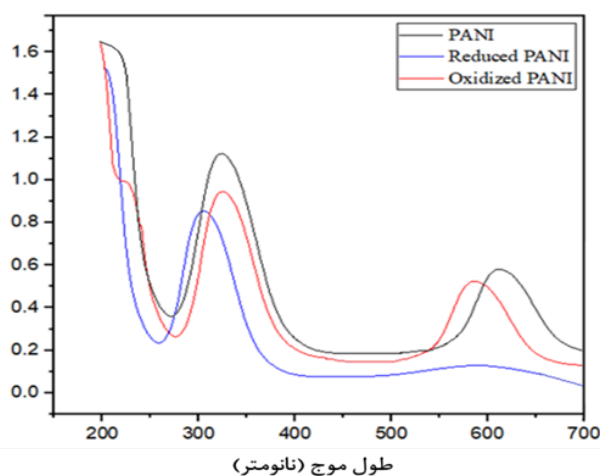
۳-۲-۶ پایداری حرارتی میکروکپسول‌ها

برای بررسی پایداری حرارتی میکروکپسول‌ها و چگونگی رفتار آن‌ها در مقابل تغییرات دما از آزمون TGA استفاده شد. مقدار

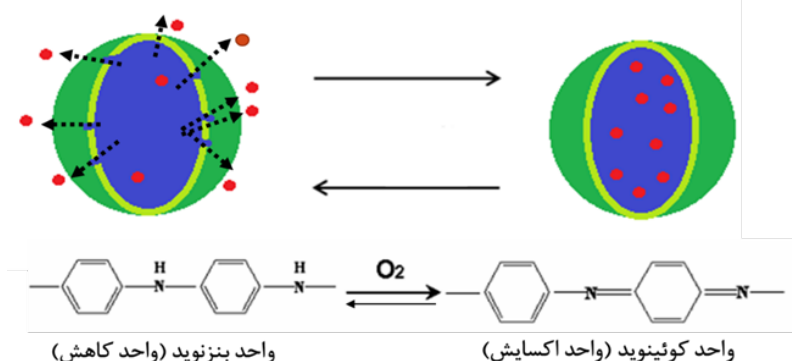
تهیه شده است، دو پیک جذبی قوی در طول موج‌های ۳۳۱ و ۶۲۸ نانومتر مشاهده می‌شود که به ترتیب مربوط به حلقه‌های بنزنوید و کوئینوید است. در نمونه اکسید یافته که شامل چند قطره هیدروژن پراکسید است، پیک جذبی در ۳۳۲ نانومتر مربوط به ساختار بنزنوید و پیک جذبی حدود ۵۹۰ نانومتر مربوط به ساختار کانجوگیت و انتقال تهییج‌یافته بین بالاترین اوربیتال مولکولی پر شده (HOMO) در حلقه بنزنوید و پایین‌ترین اوربیتال مولکولی پر شده (LUMO) در حلقه کوئینوید است. پس می‌توان این پیک را مربوط به انتقال بنزنوید به کوئینوید دانست. این پیک جذبی در نمونه کاهش یافته که شامل چند قطره هیدرازین است، ناپدید می‌شود و تنها یک پیک مربوط به حلقه بنزنوید در ناحیه ۳۰۰ نانومتر ظاهر می‌شود [۱۹، ۲۲، ۲۳].

۳-۲-۵ بررسی رهایش میکروکپسول‌ها

با توجه به پیک‌های جذبی ظاهر شده در نمودارهای UV-Vis می‌توان نتیجه گرفت که میکروکپسول‌های تهیه شده به عوامل کاهنده و اکسنده حساس هستند و با انجام واکنش‌های کاهش-اکسایش، هسته میکروکپسول‌ها رهایش می‌یابد. در شکل ۷



شکل ۶: نمودار UV-Vis مربوط به میکروکپسول‌های PANI قبل و بعد از کاهش و اکسایش به‌وسیله‌ی هیدرازین و هیدروژن پراکسید



شکل ۷: ساختار شیمیایی واحدهای کاهش و اکسایش در پلی‌آنیلین و تصویر شماتیک رهایش میکروکپسول‌ها در دو حالت کاهش‌یافته و اکسایش‌یافته [۲۴، ۲۵]

وزن بیش‌تری را در دمای ۳۰۰ تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد نشان می‌دهد که مربوط به حضور 8-HQ است. تأخیر حدود ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد در تخریب حرارتی میکروکپسول PANI همراه با 8-HQ در مقایسه با 8-HQ خالص در مشاهدات بالاسکاس، به‌وضوح بیان می‌کند که 8-HQ کاملاً در پوسته PANI محصور شده است و با مشاهدات بالاسکاس و همکارانش مطابقت دارد. با توجه به نتایج به دست آمده می‌توان گفت که حضور 8-HQ اثر منفی بر پایداری حرارتی میکروکپسول‌های PANI ندارد.

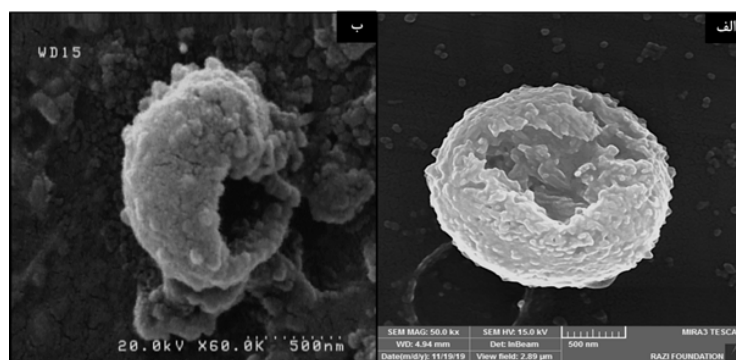
۳-۳ بررسی رفتار مقاومت به خوردگی

۳-۳-۱ آزمون مه نمکی

جهت بررسی کیفی رفتار مقاومت به خوردگی در پوشش‌های تهیه شده، از آزمون مه نمکی استفاده شد. شکل ۱۰ تصاویر نمونه‌های اپوکسی و اپوکسی حاوی ۵ درصد وزنی میکروکپسول همراه با عامل ترمیمی 8-HQ را قبل و پس از ۴ هفته قرارگیری در کابین مه نمکی نشان می‌دهد. همان‌طور که در تصاویر مشاهده می‌شود، خراش ایجاد شده در نمونه حاوی میکروکپسول، به‌تدریج بعد از ۴ هفته، به‌خوبی ترمیم شده است و اثری از محصولات خوردگی در ناحیه خراش‌یافته مشاهده نمی‌شود [۲۷]. در حالیکه در نمونه اپوکسی، محصولات خوردگی قرمز رنگ در ناحیه خراش‌یافته

ماده‌ی مورد نیاز برای انجام آزمون معمولاً در حد چند میلی‌گرم است. نرخ گرمایش در این آزمون ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه بود و نمونه تحت گاز آرگون قرار گرفت. شکل ۹ منحنی تغییرات جرم برحسب دما را برای میکروکپسول‌های PANI در حضور و عدم حضور 8-HQ نشان می‌دهد. کاهش وزن در دمای ۹۰ تا ۱۷۰ درجه سانتی‌گراد مربوط به تبخیر آب و عوامل شرکت نکرده در واکنش است که جذب سطحی میکروکپسول‌ها شده‌اند. کاهش وزن بعدی در دمای ۲۰۰ تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد مربوط به تجزیه حرارتی دیواره میکروکپسول‌ها یعنی پلی‌آنیلین است. این گستره دمایی را می‌توان به ریخت‌شناسی‌های متفاوت، طول متفاوت زنجیره پلیمری و اندازه متفاوت میکروکپسول‌ها نسبت داد.

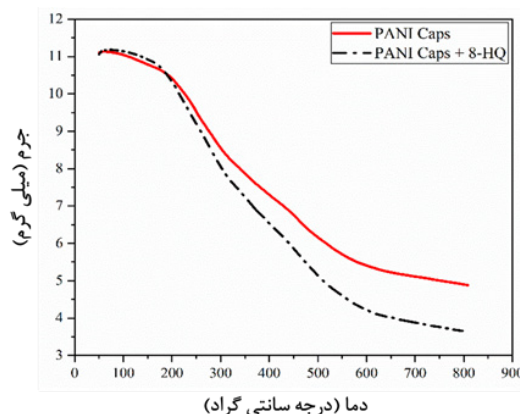
در پژوهشی که توسط بالاسکاس و همکارانش انجام شد، تخریب حرارتی 8-HQ خالص در دمای ۱۲۰ تا ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد اتفاق افتاد. درحالی‌که تخریب 8-HQ در نانو نگه‌دارنده‌های دی‌اکسید تیتانیوم همراه با 8-HQ، در دمای بالاتری بین ۲۵۰ تا ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد نشان داده شد. این تأخیر در تخریب حرارتی به دلیل محافظت ایجاد شده توسط پوسته‌ی تیتانیا است و به‌وضوح بیان می‌کند که 8-HQ کاملاً در نانو نگه‌دارنده‌های تیتانیا کپسوله شده است [۲۶]. همان‌طور که در شکل ۹ مشاهده می‌شود نمونه حاوی میکروکپسول PANI همراه با بازدارنده 8-HQ کاهش



شکل ۸: تصاویر FE-SEM میکروکپسول‌های PANI بعد از کاهش آن‌ها به‌وسیله محلول آبی هیدرازین در (الف) عدم حضور و (ب) حضور بازدارنده 8-HQ.



شکل ۱۰: تصویر دیجیتال نمونه‌های پوششی اپوکسی در حضور و عدم حضور میکروکپسول محتوی بازدارنده 8-HQ بعد از ۴ هفته قرارگیری در کابین مه نمکی



شکل ۹: منحنی TGA میکروکپسول پلی‌آنیلین در حضور و عدم حضور 8-HQ با نرخ گرمایش ۱۰ درجه سلسیوس بر دقیقه تحت گاز آرگون

۵- مراجع

- [1] Revie, R.W., Corrosion and corrosion control: an introduction to corrosion science and engineering. 2008: John Wiley & Sons.
- [2] Nazeer, A.A. and M. Madkour, Potential use of smart coatings for corrosion protection of metals and alloys: A review. *Journal of Molecular Liquids*, 2018. 253: p. 11-22.
- [3] Hong, Y., et al., Preparation of porous polylactide microspheres by emulsion-solvent evaporation based on solution induced phase separation. *Polymers for advanced technologies*, 2005. 16(8): p. 622-627.
- [4] Behzadi, S., Advanced polymer nanocapsules with enhanced capabilities for controlled-release of payloads. 2016, Johannes Gutenberg-Universität Mainz.
- [5] Saito, N., Y. Kagari, and M. Okubo, Effect of colloidal stabilizer on the shape of polystyrene/poly (methyl methacrylate) composite particles prepared in aqueous medium by the solvent evaporation method. *Langmuir*, 2006. 22(22): p. 9397-9402.
- [6] Okubo, M., et al., Incorporation of nonionic emulsifiers inside particles in emulsion polymerization: Mechanism and methods of suppression. *Langmuir*, 2006. 22(21): p. 8727-8731.
- [7] Crespy, D. and K. Landfester, Miniemulsion polymerization as a versatile tool for the synthesis of functionalized polymers. *Beilstein journal of organic chemistry*, 2010. 6(1): p. 1132-1148.
- [8] Binder, W.H., Self-healing polymers: from principles to applications. 2013: John Wiley & Sons.
- [9] Leal, D.A., et al., Smart coating based on double stimuli-responsive microcapsules containing linseed oil and benzotriazole for active corrosion protection. *Corrosion Science*, 2018. 130: p. 56-63.
- [10] Zheng, T. and S. Pilla, Encapsulation of hydrophilic payload by PU-PMF capsule: Effect of melamine-formaldehyde pre-polymer content, pH and temperature on capsule morphology. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018. 542: p. 59-67.
- [11] Tavandashti, N.P., et al., pH responsive Ce (III) loaded polyaniline nanofibers for self-healing corrosion protection of AA2024-T3. *Progress in Organic*

به وضوح مشخص است. با مقایسه تصاویر می‌توان فهمید که حضور میکروکپسول همراه با عامل ترمیمی در پوشش، مقاومت به خوردگی پوشش را افزایش می‌دهد، به طوری که بعد از سه ماه با چشم غیر مسلح و دوربین دیجیتالی، محصولات خوردگی در ناحیه خراش‌یافته مشاهده نمی‌شوند. این پدیده می‌تواند ناشی از واکنش‌های کاهش-اکسایش، حفاظت سدگونه و تشکیل لایه چگال اکسیدی به واسطه حضور PANI و هم‌چنین تشکیل کمپلکس به واسطه حضور بازدارنده 8-HQ باشد که در نتیجه نواحی فعال، مسدود و از فرآیند خوردگی جلوگیری می‌شود [۱۷، ۲۸، ۲۹].

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش میکروکپسول‌های پلی‌آنیلین به روش پلیمریزاسیون اکسیداسیونی آنیلین در مینی‌امولسیون مستقیم با موفقیت تهیه شدند. از ۸-هیدروکسی کوئینولین به‌عنوان هسته در میکروکپسول‌های PANI استفاده شد. این بازدارنده آلی نه‌تنها شناساگر فلورستنتی است بلکه می‌تواند به‌عنوان بازدارنده خوردگی نیز عمل کند.

تصاویر FE-SEM نشان داد که میکروکپسول‌های سنتز شده در حضور و عدم حضور بازدارنده، کروی شکل هستند و شکل ظاهری آن‌ها تفاوت چندانی با هم ندارند. نتایج آزمون طیف‌سنجی FTIR تایید کرد که دیواره میکروکپسول‌های سنتز شده از پلی‌آنیلین است. برای بررسی پایداری حرارتی میکروکپسول‌های تهیه شده از آزمون توزین حرارتی (TGA) استفاده شد و نتایج نشان داد که حضور 8-HQ اثر منفی بر پایداری حرارتی میکروکپسول‌های PANI ندارد. نتایج حاصل از آزمون تفرق نور پویا (DLS)، توزیع و متوسط اندازه ذرات تقریباً مشابهی را برای میکروکپسول‌های پلی‌آنیلین در حضور و عدم حضور بازدارنده ۸-هیدروکسی کوئینولین نشان داد. نتایج آزمون UV-Vis حاکی از آن بود که میکروکپسول‌های پلی‌آنیلین به عوامل کاهنده و اکسنده حساس هستند و با انجام واکنش‌های کاهش-اکسایش رهایش می‌یابند. با توجه به حساسیت میکروکپسول‌های پلی‌آنیلین به واکنش‌های کاهش-اکسایش، استفاده از این سامانه هوشمند برای شناسایی و کنترل خوردگی در پوشش‌های آلی بسیار حائز اهمیت است. نتایج آزمون مه نمکی نشان داد که پوشش حاوی ۵ درصد وزنی میکروکپسول نسبت به پوشش اپوکسی بدون میکروکپسول بعد از ۴ هفته قرارگیری در کابین مه نمکی رفتار مقاومت به خوردگی و اثر خود ترمیم شونده‌تری را دارد.

Coatings, 2016. 99: p. 197-209.

[12] Gracia, R. and D. Mecerreyes, Polymers with redox properties: materials for batteries, biosensors and more. *Polymer Chemistry*, 2013. 4(7): p. 2206-2214.

[13] Bhadra, S., et al., Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. *Progress in polymer science*, 2009. 34(8): p. 783-810.

[14] Jaymand, M., Recent progress in chemical modification of polyaniline. *Progress in Polymer Science*, 2013. 38(9): p. 1287-1306.

[15] Sapurina, I. and J. Stejskal, The mechanism of the oxidative polymerization of aniline and the formation of supramolecular polyaniline structures. *Polymer International*, 2008. 57(12): p. 1295-1325.

[16] Wessling, B., Scientific and commercial breakthrough for organic metals. *Synthetic metals*, 1997. 85(1-3): p. 1313-1318.

[17] Tian, Z., et al., Recent progress in the preparation of polyaniline nanostructures and their applications in anticorrosive coatings. *RSC Advances*, 2014. 4(54): p. 28195-28208.

[18] Lv, L.-P., et al., Redox responsive release of hydrophobic self-healing agents from polyaniline capsules. *Journal of the American Chemical Society*, 2013. 135(38): p. 14198-14205.

[19] Lv, L. P., Stimuli-responsive materials for self-healing in corrosion protection, PhD thesis, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Germany, 2014.

[20] Behzadnasab, M., et al., Preparation and characterization of linseed oil-filled urea-formaldehyde microcapsules and their effect on mechanical properties of an epoxy-based coating. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2014. 457: p. 16-26.

[21] Nobbmann, U., et al., Dynamic light scattering as a relative tool for assessing the molecular integrity and stability of monoclonal antibodies. *Biotechnology and Genetic Engineering Reviews*, 2007. 24(1): p. 117-128.

[22] Tavandashti, N.P., et al., Inhibitor-loaded conducting polymer capsules for active corrosion protection of coating defects. *Corrosion Science*, 2016. 112: p. 138-149.

[23] Yu, Y., et al., Full view of single-molecule force spectroscopy of polyaniline in oxidized, reduced,

and doped states. *Langmuir*, 2009. 25(17): p. 10002-10006.

[24] Vimalanandan, A., et al., Redox-responsive self-healing for corrosion protection. *Advanced Materials*, 2013. 25(48): p. 6980-6984.

[25] Zhang, Y.-S., et al., Oxidation-reduction reaction driven approach for hydrothermal synthesis of polyaniline hollow spheres with controllable size and shell thickness. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009. 113(20): p. 8588-8594.

[26] Balaskas, A., et al., Improvement of anti-corrosive properties of epoxy-coated AA 2024-T3 with TiO₂ nanocontainers loaded with 8-hydroxyquinoline. *Progress in Organic Coatings*, 2012. 74(3): p. 418-426.

[27] Cui, J., et al., A long-term stable and environmental friendly self-healing coating with polyaniline/sodium alginate microcapsule structure for corrosion protection of water-delivery pipelines. *Chemical Engineering Journal*, 2019. 358: p. 379-388.

[28] Mohammadloo, H.E., S. Mirabedini, and H. Pezeshk-Fallah, Microencapsulation of quinoline and cerium based inhibitors for smart coating application: Anti-corrosion, morphology and adhesion study. *Progress in Organic Coatings*, 2019. 137: p. 105339.

[29] Roshan, S., A.A.S. Dariani, and J. Mokhtari, Monitoring underlying epoxy-coated St-37 corrosion via 8-hydroxyquinoline as a fluorescent indicator. *Applied Surface Science*, 2018. 440: p. 880-888.