



## سنتز نانوکامپوزیت سلف دوپ پلی آنیلین-رس در محیط دی اکسید کربن فوق بحرانی و کاربرد آن در یک پوشش اپوکسی غنی از روی

اسماعیل اکبری نژاد<sup>۱\*</sup>، مرتضی ابراهیمی<sup>۲</sup>، فرهاد شریف<sup>۲</sup>، محمدرضا محمدزاده عطار<sup>۲</sup>  
۱- استادیار، گروه پژوهش پوشش، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۴۶۶۵-۱۹۹۸  
۲- دانشیار، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۵۸۷۵-۴۴۱۳  
تاریخ دریافت: ۹۱/۶/۲۸ تاریخ پذیرش: ۹۲/۳/۸ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۲/۱۲/۲۰

### چکیده

نانو کامپوزیت سلف دوپ پلی آنیلین-رس از طریق واکنش کوپلیمریزاسیون منومر آنیلین و ۳-آمینو بنزن سولفونیک اسید در محیط دی اکسید کربن فوق بحرانی در حضور ذرات نانو رس Cloisite 30B و در محیط دی اکسید کربن فوق بحرانی سنتز شد. سلف دوپ پلی آنیلین نیز در شرایط مشابه سنتز شد. سلف دوپ پلی آنیلین و نانو کامپوزیت سلف دوپ پلی آنیلین-رس به صورت جداگانه به پوشش اپوکسی و اپوکسی غنی از روی افزوده شدند و خواص ضد خوردگی نمونه‌ها از طریق تعیین میزان عبور بخار آب و ارزیابی‌های الکتروشیمیایی شامل تعیین پتانسیل خوردگی ( $E_{corr}$ ) و اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) تعیین شد. نتایج بررسی‌ها نشان داد که بهترین خواص ضد خوردگی با استفاده از نانوکامپوزیت سلف دوپ پلی آنیلین-رس حاصل می‌شود.

واژه‌های کلیدی: سلف دوپ پلی آنیلین، نانو کامپوزیت، محیط فوق بحرانی، اپوکسی غنی از روی.

## Synthesis of Self Doped Polyaniline-Clay Nanocomposites in $ScCO_2$ for Application in a Zinc Rich Epoxy Coating

E. Akbarinezhad<sup>\*1</sup>, M. Ebrahimi<sup>2</sup>, F. Sharif<sup>2</sup>, M. M. Attar<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Coating Research Center, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), P.O. Box: 14665-1998, Tehran, Iran

<sup>2</sup> Polymer Engineering and Color Technology Department, Amirkabir University of Technology, P.O. Box: 15875-4413, Tehran, Iran

Received: 18-09-2013

Accepted: 29-05-2013

Available online: 11-03-2014

### Abstract

Self doped polyaniline-clay nanocomposite was synthesized via copolymerization of aniline and 3-amino benzene sulfonic acid with ammonium peroxydisulfate in  $ScCO_2$  in the presence of Cloisite 30B nano-clay. Self doped polyaniline was synthesized in the same procedure. The synthesized self doped polyaniline and self doped polyaniline-clay nanocomposite were added into the epoxy and zinc rich epoxy coatings, separately. Corrosion protective properties of synthesized products were analyzed via determination of water vapor transmission and determining free corrosion potential ( $E_{corr}$ ) and electrochemical impedance spectroscopy. Results revealed that the best protective performances were achieved by using self doped polyaniline-clay nanocomposite. *J. Color Sci. Tech.* 7(2014), 275-280©. Institute for Color Science and Technology.

**Keywords:** Self doped polyaniline, Nanocomposite, Supercritical medium, Zinc rich epoxy.

## ۱- مقدمه

نمونه‌های سنتز شده در فرمولاسیون یک نمونه لاک اپوکسی و یک نمونه پرایمر اپوکسی غنی از روی (ZRP) استفاده شده، عملکرد سدکنندگی پوشش‌های نهایی مورد بررسی و مقایسه قرار گرفت.

## ۲- بخش تجربی

### ۱-۲- مواد

در این پژوهش از آنیلین، آمونیم پرسولفات و هیدروکلریک اسید ساخت شرکت مرک، ۳-آمینو بنزن سولفونیک اسید ساخت شرکت Fluka و نانو رس نوع Cloisite 30B ساخت شرکت Southern استفاده شد. رزین اپوکسی و پوشش اپوکسی غنی از روی تجاری نیز توسط شرکت رنگ‌سازی رنگین زره در اختیار قرار گرفت.

اعمال پوشش‌ها به روش پاششی با هوا و با استفاده از دستگاه ساخت شرکت بینکس<sup>۱</sup> انجام شد. از دستگاه ضخامت سنج فیلم خشک مدل Minitest 2000 جهت تعیین ضخامت نمونه استفاده شد. کاپ تعیین میزان عبور بخار آب ساخت شرکت اریچسن<sup>۲</sup> جهت تعیین میزان عبور آب استفاده گردید. آزمون‌های الکتروشیمیایی نیز با کمک دستگاه EG&G مدل 273A انجام شد.

### ۲-۲- روش کار

#### ۱-۲-۲- سنتز در محیط دی اکسیدکربن فوق بحرانی

کوپلیمریزاسیون به روش اکسیداسیون شیمیایی با استفاده از آمونیم پرسولفات به عنوان عامل اکسیدکننده و در محیط دی‌اکسید کربن فوق بحرانی انجام شد. شرایط سنتز پلی‌آنیلین هیدروکلراید، سلف دوپ پلی‌آنیلین و نانوکامپوزیت سلف دوپ پلی‌آنیلین- رس قبلا در مرجع [۱۸] ارائه شده است. نتایج هویت‌شناسی و طیف‌سنجی‌های مختلف تایید کردند که نمونه نانوکامپوزیت سنتز شده از نوع ورقه ورقه بوده و صفحات نانو رس به طور کامل در بستر پلیمر پخش شده‌اند [۱۸].

#### ۲-۲-۲- تهیه نمونه‌های پوششی و بررسی خواص

نمونه‌های سنتز شده به صورت جداگانه و به میزان یک درصد وزنی به لاک اپوکسی و آستری اپوکسی غنی از روی اضافه شدند تا مواد پوششی اصلاح شده حاصل شود. جهت تعیین خاصیت سدکنندگی، مواد پوششی حاصل شده با استفاده از پاشش هوا و با ضخامت فیلم خشک ۷۰ میکرون بر روی ورقه‌های پلی‌اتیلن اعمال شدند. ورقه‌ها به مدت ۲۴ ساعت در محیط آزمایشگاه قرار گرفتند تا خشک شوند. سپس فیلم خشک شده از سطح ورقه‌های پلی‌اتیلن جدا شد تا فیلم آزاد پوشش حاصل شود. نمونه‌های فیلم آزاد به مدت ۷ روز در شرایط آزمایشگاهی نگهداری شده، سپس جهت انجام آزمایش تعیین میزان

در بین انواع مختلف پلیمرهای هادی، پلی‌آنیلین به علت پایداری شیمیایی بالا، هدایت الکتریکی مناسب، مواد اولیه در دسترس و روش سنتز ارزان و نسبتا ساده در کاربردهای مختلفی از قبیل حسگرها [۱]، خازن‌ها [۲]، شیشه‌های الکتروکروم [۳]، باتری‌های قابل شارژ [۴] و غشاهای جداکننده مورد استفاده است [۵]. علاوه بر این در سال‌های اخیر مطالعات زیادی پیرامون امکان استفاده از پلی‌آنیلین به عنوان رنگدانه در پوشش‌های ضد خوردگی انجام شده است [۶-۱۰]. نتایج حاصله حاکی از آن است که این پلیمر قادر است با انجام واکنش‌های برگشت‌پذیر اکسایش-کاهش و تغییر آرایش مولکولی سبب تشکیل لایه اکسیدی محافظ و پایدار در سطح فولاد شود و بنابراین می‌تواند به عنوان ماده افزودنی ضد خوردگی عمل کند [۱۱، ۱۲]. با توجه به این قابلیت، در صورت استفاده از این پلیمر به عنوان رنگدانه در فرمولاسیون ماده پوششی، پوشش حاوی این پلیمر قادر خواهد بود از طریق ایجاد فیلم اکسیدی محافظ و پایدار، خوردگی زیرآیند فولادی را کاهش دهد.

از نقاط ضعف و چالش‌های اساسی در زمینه کاربرد پلی‌آنیلین می‌توان به وابستگی شدید هدایت الکتریکی به pH محیط، پراکنش ضعیف آن در اغلب حلال‌ها و پلیمرهای متداول، وجود حفره‌های زیاد در فیلم حاصل از آن و پایداری حرارتی و شیمیایی ضعیف به دلیل وجود گروه‌های غیر اشباع در زنجیره اصلی اشاره کرد [۱۳]. برخی از این نقاط ضعف را می‌توان از طریق استفاده از مشتقات سلف دوپ پلی‌آنیلین و اصلاح آن با مواد معدنی و تهیه کامپوزیت‌ها برطرف نمود [۱۴]. به عنوان مثال سلف دوپ پلی‌آنیلین‌ها دارای حلالیت بالایی در محیط‌های آبی بوده، در محیط‌های خنثی و قلیایی دارای فعالیت الکتروشیمیایی بالایی هستند و هدایت الکتریکی آن در pH‌های بالاتر از ۴ تغییر نمی‌کند [۱۵]. اعتقاد بر این است که استفاده از نانو رس به همراه پلی‌آنیلین و تهیه نانو کامپوزیت پلی‌آنیلین- رس می‌تواند باعث بهبود خواص مکانیکی، پایداری حرارتی، کاهش تخلخل پوشش حاصله و در نتیجه کاهش میزان نفوذپذیری گاز و مایع در فیلم حاصل از نانو کامپوزیت و بهبود خواص ضد خوردگی شود [۱۶، ۱۷]. یاه و همکاران برای اولین بار در سال ۲۰۰۱ از نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین- رس جهت حفاظت از خوردگی کربن استیل در محلول ۵ درصد وزنی کلرید سدیم در آب استفاده کرده و نشان داده‌اند که خواص ضد خوردگی نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین- رس بهتر از پلی‌آنیلین بوده به میزان ۴۰۰ درصد نسبت به پلی‌آنیلین بهبود یافته است [۱۷].

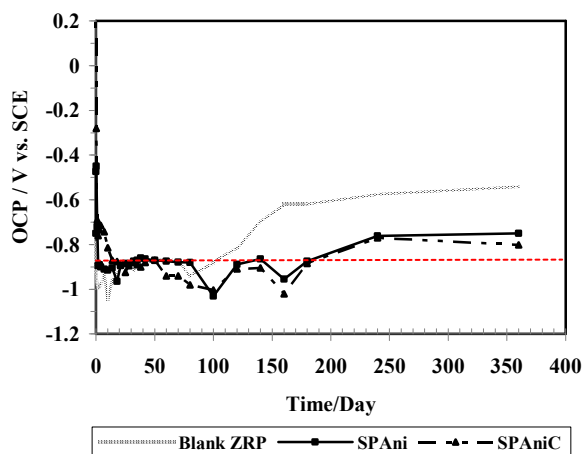
در این کار تحقیقاتی با انجام واکنش کوپلیمریزاسیون آنیلین و ۳-آمینو بنزن سولفونیک اسید در محیط دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی، نمونه‌های سلف دوپ پلی‌آنیلین و نانوکامپوزیت سلف دوپ پلی‌آنیلین- رس اکسولیت شده سنتز شد. به منظور اثبات کارایی محیط دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی جهت سنتز نانوکامپوزیت پخش شده،

1- Binks  
2- Erichsen

نسبت داد که باعث ایجاد منافذ ریز در فیلم پوششی می‌شود. با افزایش محصولات سنتز شده به این پوشش میزان عبور بخار آب کاهش یافته است. میزان کاهش عبور بخار آب در مورد نمونه حاوی نانوکامپوزیت از نمونه‌ی حاوی سلف دوپ پلی‌آنیلین بیشتر است که دلیل آن نیز به علت حضور ذرات نانو رس اکسفولیت شده در نانوکامپوزیت می‌باشد که به عنوان سدی در برابر نفوذ آب عمل می‌کنند.

جهت بررسی عملکرد ضد خوردگی نمونه‌های سنتز شده و تعیین میزان عملکرد کاتدی پوشش‌های اصلاح شده، تغییرات پتانسیل مدار باز ورقه‌های فولادی پوشش شده با مواد پوششی مختلف طی یک سال غوطه‌وری در محلول کلرید سدیم ۳٫۵ درصد اندازه‌گیری شد. چنانکه در شکل ۲ مشاهده می‌شود در لحظه شروع غوطه‌وری (یک ساعت اول)، مقادیر پتانسیل مدار باز پوشش‌های اصلاح شده از پوشش مرجع مثبت‌تر و خارج از محدوده پتانسیل ایمن برای نمونه فولادی غوطه‌ور در محلول کلرید سدیم ۳٫۵ درصد (منفی‌تر از ۰٫۸۶- ولت نسبت به الکتروود مرجع کالومل اشباع) می‌باشد [۱۹]. دلیل این امر این است که در زمان‌های اولیه، پودر روی موجود در فیلم خشک فعال بوده و در صورت نفوذ عوامل خوردنده به داخل پوشش، واکنش‌های الکتروشیمیایی شروع شده و پتانسیل تا رسیدن به محدوده ایمن کاهش می‌یابد. در نمونه پوشش اصلاح نشده به علت وجود منافذ ریز در پوشش، به محض غوطه‌ورسازی، آب به داخل پوشش نفوذ کرده باعث شروع واکنش خوردگی پودر روی و در نتیجه کاهش پتانسیل مدار باز می‌شود.

اما در مورد نمونه‌های اصلاح شده، به دلیل کاهش سرعت نفوذ عوامل خوردنده، فرآیند انحلال پودر روی به تاخیر می‌افتد و پتانسیل در مقادیر مثبت باقی می‌ماند و افزایش پتانسیل در مورد نمونه اصلاح شده با سلف دوپ پلی‌آنیلین-رس از سایر نمونه‌ها بیشتر است. اما با گذشت زمان و نفوذ اکسیژن و آب به داخل فیلم پوشش‌ها و فعال شدن پودر روی، پتانسیل به سمت مقادیر منفی تغییر کرده و در

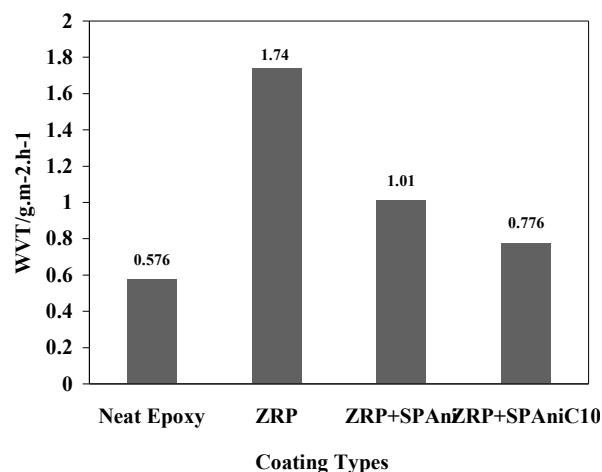


شکل ۲: تغییرات پتانسیل مدار باز پوشش‌ها در زمان‌های مختلف غوطه‌وری در محلول کلرید سدیم ۳٫۵ درصد.

عبور بخار آب طبق روش استاندارد (ASTM D1653-03) مورد استفاده قرار گرفتند. به منظور تعیین خواص ضدخوردگی مواد پوششی اصلاح شده، نمونه‌ها با استفاده از پاشش هوا بر روی ورقه‌های فولادی آماده‌سازی شده تا درجه تمیزی Sa3 و زبری ۲۰ تا ۳۰ میکرون (قله به قله) اعمال شدند. ضخامت فیلم خشک شده نمونه‌ها ۷۰ میکرون تعیین شد. ورقه‌های پوشش شده به مدت ۷ روز در محیط آزمایشگاه قرار گرفتند تا کاملاً خشک شوند و سپس مورد آزمایش‌های الکتروشیمیایی قرار گرفتند. بررسی‌های الکتروشیمیایی در یک سل شیشه‌ای سه الکتروودی شامل نمونه فولادی پوشش دار به عنوان الکتروود کار، گرافیت میله‌ای به عنوان الکتروود کمکی و الکتروود کالومل اشباع به عنوان الکتروود مرجع انجام شد. طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی با اعمال پتانسیل متناوب با دامنه ۱۰ میلی ولت در محدوده پتانسیل خوردگی و در بسامد بین ۱۰ کیلو هرتز تا ۱۰ میلی هرتز انجام گرفت.

### ۳- نتایج و بحث

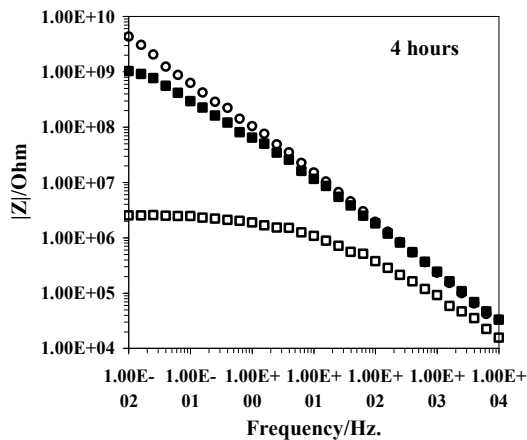
با توجه به اینکه صفحات نانو رس به طور کامل در بستر پلیمر پخش شده‌اند پیش‌بینی اولیه این بود که نانوکامپوزیت سنتز شده در شرایط فوق بحرانی دارای خواص سدکنندگی مناسبی باشد. جهت بررسی خاصیت سدکنندگی، از روش تعیین میزان عبور بخار آب از فیلم خشک حاوی نمونه‌ها استفاده شد. در شکل ۱ میزان عبور بخار آب از فیلم‌های آزاد پوشش‌های مختلف حاوی سلف دوپ پلی‌آنیلین و نانوکامپوزیت سلف دوپ پلی‌آنیلین-رس در قیاس با رزین اپوکسی خالص و پوشش اپوکسی غنی از روی نشان داده شده است. همانگونه که از قبل نیز پیش‌بینی می‌شد میزان عبور بخار آب از فیلم پوشش غنی از روی در مقایسه با لاک اپوکسی بسیار بالا می‌باشد (حدود ۳ برابر). افزایش میزان عبور بخار آب در فیلم پوشش غنی از روی نسبت به لاک اپوکسی را می‌توان به درصد بالای پودر روی موجود در این پوشش



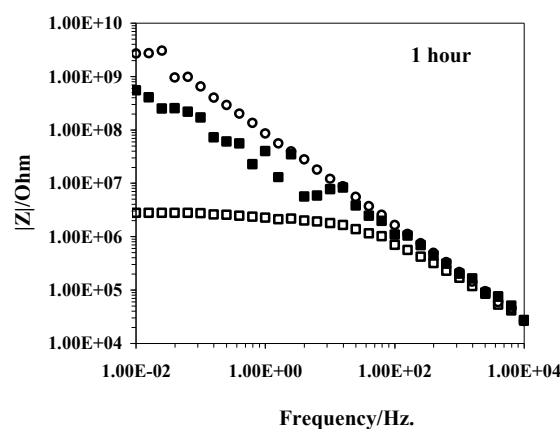
شکل ۱: میزان عبور بخار آب از فیلم‌های پوششی مختلف.

ایمن خارج شده است. در شکل ۳ منحنی‌های باد<sup>۱</sup> پوشش‌های مختلف در فاصله زمانی یک سال غوطه‌وری در محلول کلرید سدیم ۳٫۵ درصد در مقایسه با یکدیگر نشان داده شده است.

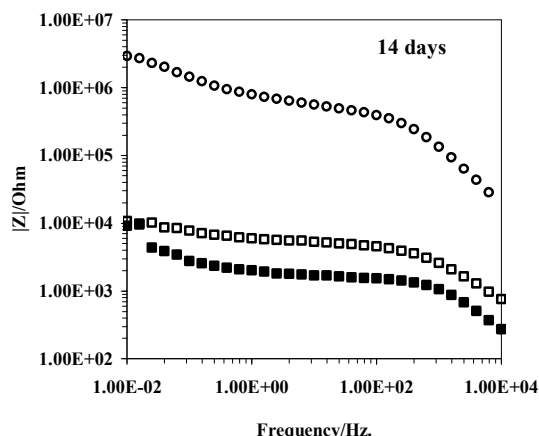
1- Bode



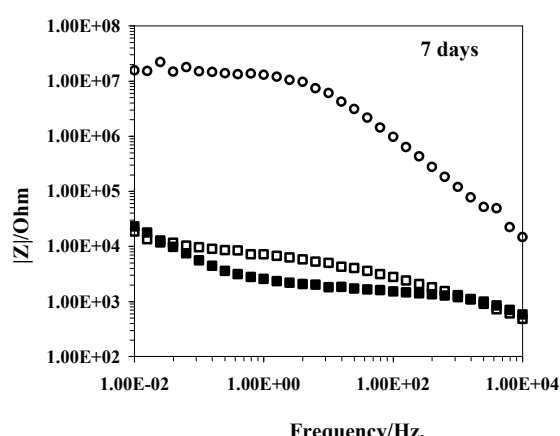
□ Blank ■ SPAni ○ SPAniC



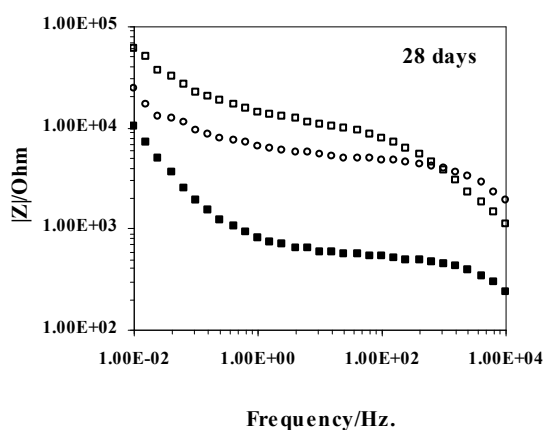
□ Blank ■ SPAni ○ SPAniC



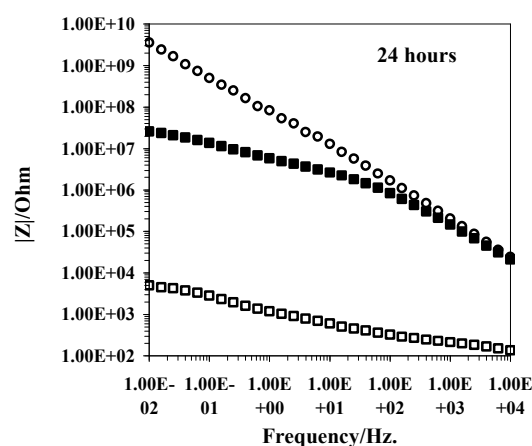
□ Blank ■ SPAni ○ SPAniC



□ Blank ■ SPAni ○ SPAniC



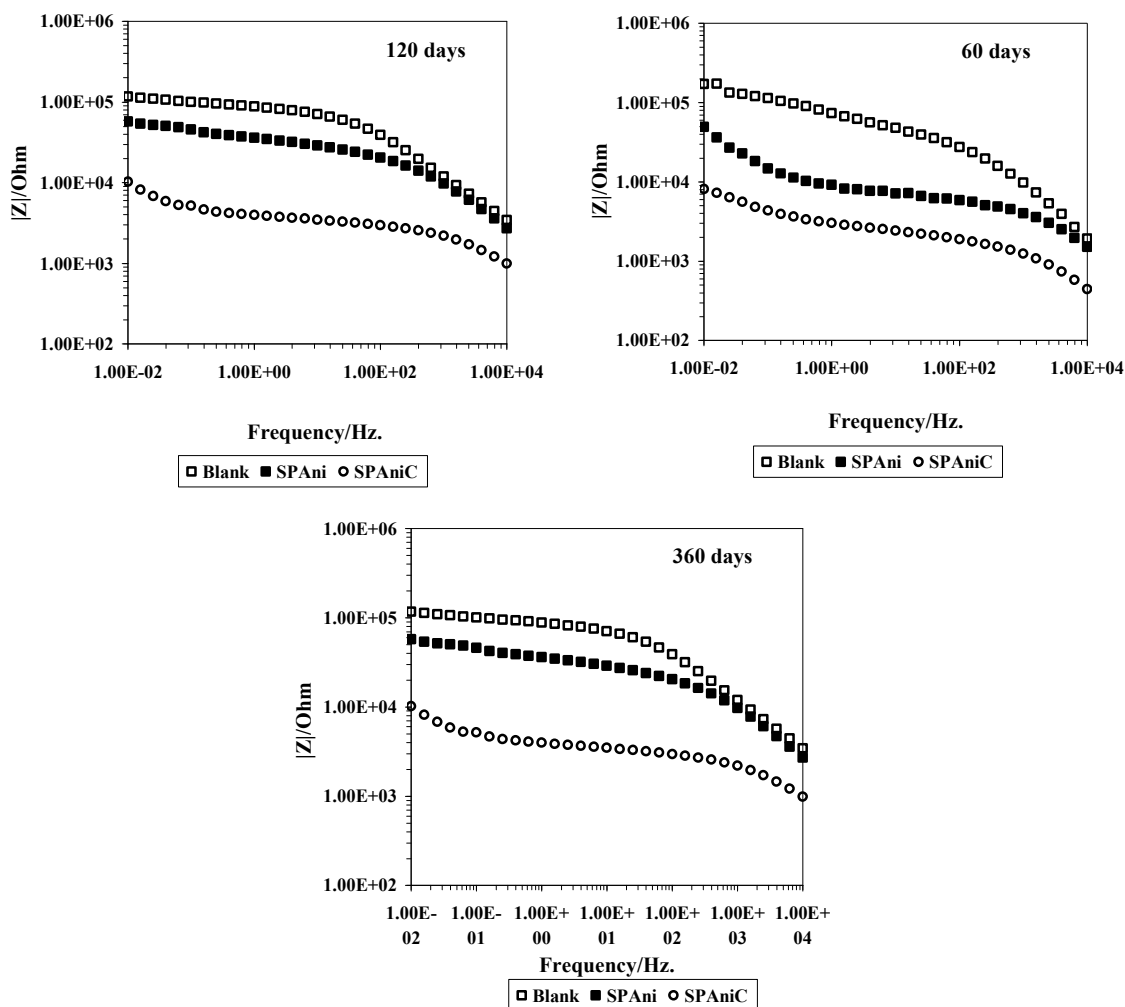
□ Blank ■ SPAni ○ SPAniC



□ Blank ■ SPAni ○ SPAniC

شکل ۳: منحنی‌های باد پوشش‌ها در زمان‌های مختلف بعد از غوطه‌وری در محلول کلرید سدیم ۳٫۵ درصد.

محدوده ایمن قرار می‌گیرد. با توجه به اینکه محصول خوردگی پودر روی غیرهادی است با گذشت زمان پتانسیل نمونه‌ها افزایش می‌یابد. چنانکه در شکل ۲ مشاهده می‌شود پتانسیل نمونه مرجع زودتر از سایر نمونه‌ها از محدوده ایمن خارج شده (بعد از حدود ۱۰۰ روز)، در حالیکه در نمونه‌های اصلاح شده، بعد از ۱۸۰ روز پتانسیل از محدوده



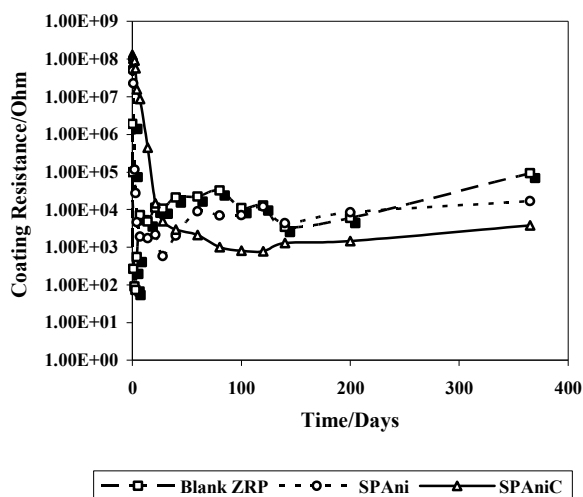
شکل ۳: ادامه.

برابر بیشتر از پوشش مرجع می‌باشد. نکته قابل توجه دیگر در شکل ۴ این است که با افزایش مدت زمان غوطه‌وری و با توجه به نفوذ عوامل خوردنده به داخل فیلم پوششی و انحلال روی فلزی، مقاومت پوشش‌ها کاهش یافته است. در مورد نمونه پوشش اصلاح نشده، بعد از گذشت ۷۲ ساعت و به دلیل تشکیل اکسید روی که می‌تواند باعث بسته‌شدن منافذ پوشش شود مقاومت پوشش مجدداً افزایش یافته است. اما در مورد پوشش اصلاح شده با سلف دوپ پلی آنیلین شروع افزایش مقاومت پوشش بعد از ۲۱ روز اتفاق افتاده و در مورد پوشش اصلاح شده با نانوکامپوزیت، مقاومت پوشش تا ۱۲۰ روز بعد از غوطه‌وری همچنان روند کاهشی داشته است و در مرحله افزایش مقاومت نیز شیب تغییرات به مراتب از پوشش مرجع منفی‌تر است. تاخیر در زمان شروع افزایش مقاومت را می‌توان به خاصیت سدکنندگی بالای این پوشش نسبت داد که باعث کاهش سرعت مصرف پودر روی و تشکیل اکسید روی کمتر و در نتیجه افزایش طول عمر پوشش خواهد شد.

با توجه به نتایج ارائه شده در شکل ۳ می‌توان گفت در مورد پوشش اصلاح نشده، بعد از یک ساعت غوطه‌وری عوامل خوردنده به داخل فیلم پوششی نفوذ کرده و دو ثابت زمانی در منحنی مشاهده می‌شود که این نتیجه با نتایج حاصل از اندازه‌گیری میزان عبور بخار آب و تعیین پتانسیل مدار باز کاملاً همخوان است. اما در مورد نمونه‌های اصلاح شده با سلف دوپ پلی آنیلین و نانوکامپوزیت سلف دوپ پلی آنیلین-رس نفوذ عوامل خوردنده در فیلم پوششی به ترتیب به مدت ۲۴ ساعت و ۱۶۸ ساعت به تاخیر افتاده است. جهت تفسیر رفتار الکتروشیمیایی نمونه‌های دارای یک ثابت زمانی از مدار معادل رندلس استفاده می‌شود که شامل مقاومت محلول، مقاومت پوشش و خازن پوشش می‌باشد [۲۰]. در مورد منحنی‌های با دو ثابت زمانی از مدار معادل فیلم‌های متخلخل استفاده می‌شود [۲۱]. در شکل ۴ تغییرات مقاومت پوشش‌ها در طول یک سال غوطه‌وری ارائه شده است. نتایج ارائه شده در شکل ۴ نشان می‌دهد که در ۱۴ روز اول غوطه‌وری، مقاومت پوشش اصلاح شده با نانوکامپوزیت سنتز شده حداقل ۱۰

#### ۴- نتیجه گیری

استفاده از سلف دوپ پلی آنیلین و نانو کامپوزیت سلف دوپ پلی آنیلین-رس در ماده پوششی اپوکسی و اپوکسی غنی از روی سبب کاهش میزان عبور بخار آب از فیلم پوششی و افزایش مقاومت به خوردگی پوشش غوطه‌ور شده در محیط نمکی گردید. کاهش میزان عبور دهی بخار آب را می‌توان به کاهش میزان تخلخل فیلم و افزایش طول مسیرهای نفوذ مربوط دانست که در نهایت منجر به بهبود خاصیت سدکنندگی فیلم پوششی می‌شود. نتایج اندازه‌گیری تغییرات پتانسیل مدار باز پوشش‌ها نیز تایید کننده خواص سدکنندگی بهتر نمونه‌های اصلاح شده بود و بهترین خواص سدکنندگی پوشش هنگام استفاده از نانو کامپوزیت سلف دوپ پلی آنیلین-رس حاصل شد.



شکل ۴: تغییرات مقاومت پوشش‌ها در زمان‌های مختلف غوطه‌وری در محلول کلرید سدیم ۳٫۵ درصد وزنی.

#### ۵- مراجع

- H. Sangodkar, S. Sukeerthi, R. S. Srinivasa, R. Lal, A. Q. Contractor, A biosensor array based on polyaniline. *Anal. Chem.* 68 (1996) 779-783.
- V. Gupta, N. Miura, High performance electrochemical supercapacitor from electrochemically synthesized nanostructured polyaniline. *Mater. Lett.* 60(2006), 1466-1469.
- R. Prakash, K. S. V. Santhanam, Electrochromic window based on polyaniline. *J. Solid State Electrochem.* 2(1998), 123-125.
- H. Karami, M. F. Mousavi, M. Shamsipur, A new design for dry polyaniline rechargeable batteries. *J. Power Sources.* 117(2003), 255-259.
- Y. Liu, M. J. OKeefe, A. Beyaz, T. P. Schuman, Synthesis and characterization of aluminum-polyaniline thin films and membranes. *Surf. Interface Anal.* 37(2005), 782-791.
- E. Armelin, R. Pla, F. Liesa, X. Ramis, J. I. Iribarren, C. Aleman, Corrosion protection with polyaniline and polypyrrole as anticorrosive additives for epoxy paint. *Corros. Sci.* 50(2008), 721-728.
- K. Saravanan, S. Sathiyarayanan, S. Muralidharan, S. Syed Azim, G. Venkatachari, Performance evaluation of polyaniline pigmented epoxy coating for corrosion protection of steel in concrete environment. *Prog. Org. Coat.* 59(2007), 160-167.
- A. Kalendova, D. Vesely, J. Stejskal, Organic coatings containing polyaniline and inorganic pigments as corrosion inhibitors. *Prog. Org. Coat.* 62(2008), 105-116.
- A. Kalendova, D. Vesely, I. Sapurina, J. Stejskal, Anticorrosion efficiency of organic coatings depending on the pigment volume concentration of polyaniline phosphate. *Prog. Org. Coat.* 63(2008), 228-237.
- S. Sathiyarayanan, S. Syed Azim, G. Venkatachari, Corrosion protection coating containing polyaniline glass flake composite for steel. *Electrochim. Acta.* 53(2008), 2087-2094.
- E. Armelin, C. Aleman, J. I. Iribarren, Anticorrosion performances of epoxy coatings modified with polyaniline: A comparison between the emeraldine base and salt forms. *Prog. Org. Coat.* 65(2009), 88-93.
- S. Sathiyarayanan, S. Muthkrishnan, G. Venkatachari, Corrosion protection of steel by polyaniline blended coating. *Electrochim. Acta.* 51(2006), 6313-6319.
- S. Bhadra, N. K. Singha, D. Khastgir, Effect of aromatic substitution in aniline on the properties of polyaniline. *Eur. Polym. J.* 44(2008), 1763-1770.
- D. Lee, K. Char, Thermal degradation behavior of polyaniline in polyaniline/Na<sup>+</sup>-montmorillonite nanocomposites. *Polym. Degrad. Stab.* 75(2002), 555-560.
- A. G. C. Marquez, L. M. T. Rodriguez, A. M. Rojas, Synthesis of fully and partially sulfonated polyanilines derived from ortanilic acid: An electrochemical and electromicrogravimetric study. *Electrochim. Acta.* 52(2007), 5294-5303.
- K. C. Chang, G. W. Jang, C. W. Peng, C. Y. Lin, J. C. Shieh, J. M. Yeh, J. C. Yang, W. T. Li, Comparatively electrochemical studies at different operational temperatures for the effect of nanoclay platelets on the anticorrosion efficiency of DBSA-doped polyaniline/Na<sup>+</sup>-MMT clay nanocomposite coatings. *Electrochim. Acta.* 52(2007), 5191-5200.
- J. M. Yeh, S. J. Liou, C. Y. Lai, P. C. Wu, T. Y. Tsai, Enhancement of corrosion protection effect in polyaniline via the formation of polyaniline-Clay nanocomposite materials. *Chem. Mater.* 12(2001), 1131-1136.
- E. Akbarinezhad, M. Ebrahimi, F. Sharif, Preparation of polyaniline and self-doped polyaniline-clay nanocomposites in supercritical CO<sub>2</sub>: Synthesis and conductivity study. *Synth. Met.* 162(2012), 1879-1886.
- A. Meroufel, C. Deslouis, S. Touzain, Electrochemical and anticorrosion performances of zinc-rich and polyaniline powder coatings. *Electrochim. Acta.* 53(2008), 2331-2338.
- B. R. Hinderliter, S. G. Croll, D. E. Tallman, Q. Su, G. P. Bierwagen, Interpretation of EIS data from accelerated exposure of coated metals based on modeling of coating physical properties. *Electrochim. Acta.* 51(2006), 4505-4515.
- F. Deflorian, L. Fedrizzi, P. L. Bonora, Impedance study of the corrosion protection properties of fluoropolymer coatings. *Prog. Org. Coat.* 23(1993), 73-88.