

聚苯胺製備改良及其在防蝕應用研究

壹、研究動機：

聚苯胺的應用除了電致變色、抗靜電、發光二極體外，在非鐵系及鐵系金屬防蝕上的應用也愈趨廣泛。台灣本島由於四面環海，金屬腐蝕造成工業、建築、橋樑的腐蝕損失非常龐大，因此如何利用最新科技以減少腐蝕所造成的損害，也逐漸引起各界重視。

為了探討導電高分子聚苯胺為何可以防蝕？以及其防蝕效果與一般防蝕方法的優劣？本文首先研究聚苯胺的性能及合成方法。其次，探討金屬腐蝕機構及防蝕機構。最後，探討聚苯胺在金屬防止腐蝕的機構，並進行實驗以印證防蝕機構及比較防蝕效果。

化學合成法製備的聚苯胺與鐵系金屬的防蝕測試結果，顯示聚苯胺在有機溶劑中的溶解度不佳，且與鐵系金屬的附著力也不良，因此，如何改善前述缺點將是這次研究重點。

貳、研究目的：

- 一、聚苯胺的製備研究與顆粒大小分析
- 二、聚苯胺與金屬之防蝕能力測試

參、文獻回顧：

一、導電高分子：

高分子(Polymer)，望名思義就是分子結構龐大、分子量高的物質；換言之，在分子主鏈上具有單鍵、雙鍵(或參鍵)交替之共軛結構，使電荷或電子可沿著分子鏈或跨分子鏈運動，因而具導電性的高分子量物質，即謂之共軛導電高分子(Conjugated Conducting Polymer)。而所有的導電高分子都屬於所謂的“共軛高分子”。共軛高分子最簡單的例子是聚乙炔。它由長鏈的碳分子以 sp^2 鍵鏈結而成(見圖 1)。由於 sp^2 鍵結的特性，使得每一個碳原子有一個價電子未配對，且在垂直於 sp^2 面上形成未配對鍵。我們可以想像，相鄰原子的未配對鍵的電子雲互相接觸，會使得未配對電子很容易沿著長鏈移動。

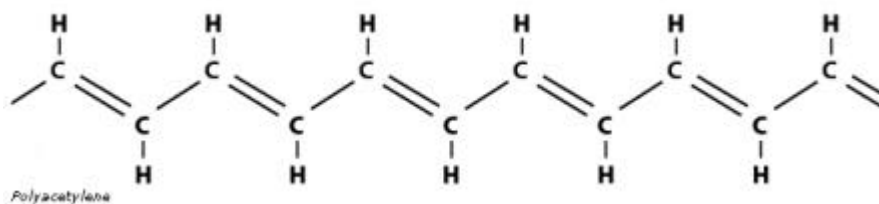


圖 1

為了使共軛高分子導電，必須要做摻雜。這和半導體經過摻雜後可以經由荷電載子提高導電度類似。共軛導電高分子具本質導電性(Intrinsic Conductivity)，導電度的變化可由摻雜(Doping)前的 $10^{-12} \sim 10^{-9}$ S/cm 增加至摻雜後的 10^3 S/cm，或者更高。導電度的高低視共軛結構上非定域化(Delocalized)之電子的濃度及其移動速度而定。換言之，共軛導電高分子主鏈結構的本質特性、規則性、分子量分佈，以及側鏈官能基的大小、立體形狀、推拉電子的能力等都是影響導電度高低的因素；這和傳統無機材料的導電機制不同。由於具有導電能力以及對光透明、薄、質輕、抗拉強度強、可在常溫加工等有機高分子材料的特性，使其正積極地被研發在前瞻且具創新性之光電及生化產業。

二、導電高分子聚苯胺性質及合成方法：

文獻中有很多有關聚苯胺研究的報告，包括合成方法，結構鑑定方法，氧化還原特性測定，導電度測定，發光強度測定等。本質性聚苯胺因在水及有機溶劑的溶解度不良，促使研究人員著手利用摻雜小分子無機酸、高分子有機酸，或在共軛高分子的主鏈或側鏈上接上官能基，或以共聚合的方式，試圖提高其溶解度及導電度。

聚苯胺性質與合成方法有關，其中化學合成法是先將苯胺單體溶於酸性溶液中，再加入氧化劑進行氧化聚合。將文獻資料整理如下所示：

- (一)氧化劑：常用的氧化劑為 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 FeCl_3 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 H_2O_2 。其中苯胺與過硫酸銨聚合時，兩者莫耳比造成聚苯胺氧化還原狀態及導電度之差異性如下表 1：

表 1 氧化劑對聚苯胺狀態及導電度的影響

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ /苯胺 莫耳比	聚苯胺氧化還原狀態	導電度
0.25-1.25	中間氧化態	
1.25-2.0	高氧化態	導電度降低，酸性中易水解劣化

我們獲得以下結論：1 M HCl, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ /苯胺莫耳比 1 : 1 聚合所得為產物為頭對尾(氮-苯環聚合)鹽式中間氧化態聚苯胺。經丙酮及鹽酸水洗過濾乾燥後，為深綠色粉末產物；置於氨水或氫氧化鈉水溶液中，可得深藍色鹼式中間氧化態聚苯胺。

- (二)摻雜酸：本質性聚苯胺進行酸摻雜可分成無機酸/小分子有機酸及高分子有機酸。本質性聚苯胺以無機酸/小分子有機酸摻雜後，加工性不佳，少有溶劑可溶解，室溫或以上蒸發，導電度下降；而以高分子酸摻雜後，可提高其在有機溶劑中的溶解度，甚至可溶於水。在 NMP、THF 及 Acetone 等有機溶劑的溶解度為：聚鄰甲基苯胺 > 聚苯胺 > 聚鄰乙基苯胺 > 聚鄰丙基苯胺。

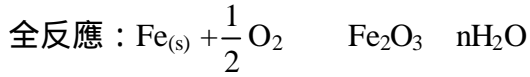
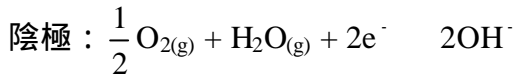
表 2 聚苯胺酸摻雜效應比較表

無機酸/小分子有機酸摻雜：加工性不佳，少有溶劑可溶解，室溫或以上蒸發導電度下降	強酸(苯環-苯環聚合)	HCl: 聚合速率慢，平滑狀
		HClO ₄ : 聚合速率慢，平滑狀
		H ₂ SO ₄ : 聚合速率快，顆粒或網狀
		HBF ₄ : 聚合速率快，顆粒或網狀
	弱酸/中性(氮-苯環聚合)	
	鹼性(氮-氮聚合)	
高分子酸：酸摻雜劑、聚電解質可溶於水。結合離靜電吸引力	聚苯乙烯磺酸、聚丙烯酸、PAMPSA、CSA、丙烯醯胺 (AAM)、十二烷基苯磺酸、雙硫二苯胺、PAPSAH/V ₂ O ₅ 、烷基衍生物、有機硫化物 DMcT、環上取代的 sulfonated polyaniline (SPAN)、氮上取代之 poly (aniline-co-N-propane sulfonic acid aniline) (PAPSAH)、o-sulfobenzoic anhydride PABSAH、PAPSAH poly(aniline-co-3-[(2-aminophenyl)sulfanyl]-1-propanesulfonic acid) (MPS-PAN)、負型摻雜(n-type 摻雜) 以 LiH、NaH、KH、CaH ₂ 為摻雜物在聚苯胺的 DMSO(dimethyl sulfoxide,DMSO)溶液中進行摻雜	

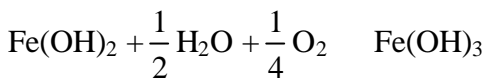
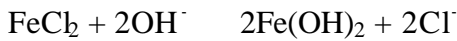
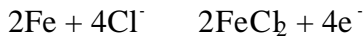
註：PAMPSA：聚 2-丙醯胺-2-甲基-1-丙烯磺酸 poly(2-acrylamino-2-methyl-1-propanesulfonic acid)
CSA：DL-10-Camphorsulfonic acid AAm：acrylamide

三、導電高分子聚苯胺之防蝕原理：

(一)鐵金屬腐蝕現象及原理：高中化學第三冊實驗二十三述及鐵生鏽之機構如下：



當外界存在氯離子時之腐蝕反應式如下：

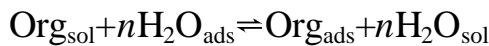


(二)陰極保護原理探討：犧牲陰極金屬的還原電位較陽極金屬為高，因此易放出電子造成氧化，使陽極金屬受到保護。

(三)聚苯胺防蝕機構及原理探討：

1.阻隔保護：如同傳統塗漆一般，聚苯胺高分子亦具有阻隔效應。但無法看出聚苯胺防蝕效果為何優於一般油漆。

2.腐蝕抑制劑：高分子有機物取代附著在鐵表面的水分子，如下式所示：



3.聚苯胺具有氧化還原催化的性質，因此會在高碳鋼的表面生成一鐵氧化物 (Fe_2O_3 及 Fe_3O_4) 的惰性防護層，以避免腐蝕的繼續發生。聚苯胺催化 Fe 氧化成 Fe^{2+} 而本身則還原成 leucoemeraldine (LE), Fe^{2+} 進一步氧化成 Fe_2O_3 ，而 O_2 則將聚苯胺的 LE form 再氧化成 emeraldine salt (ES)，如此地循環下去，而避免了鏽蝕的發生。

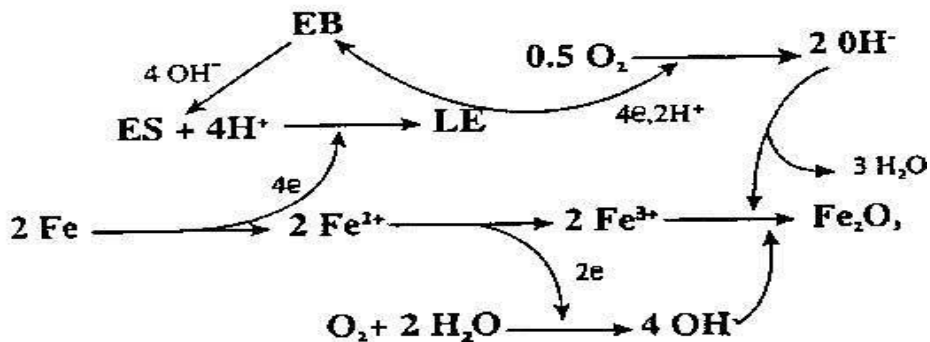


圖 2 聚苯胺防蝕反應機構

4.惰性化：為了達到保護效果，使腐蝕電位向陽極遷移，即減少鐵與溶氧及水之間的電位差，降低腐蝕驅動力，進而減緩腐蝕的速率。

5.形成保護性氧化物薄膜：當鐵表面塗上聚苯胺後會使鐵表面形成一層鐵氧化物薄膜。實驗顯示聚苯胺由透明轉為灰暗，且電荷傳送阻力也減小。

四、奈米粒子的特性：

(一)何謂奈米：

奈米為對一物質尺度的描述， $1\text{ nm}=10^{-9}\text{ m}$ ，奈米粒子的定義即為介於 1 nm — 100 nm 之間的的粒子，包括金屬、半導體、非金屬、有機、無機和生物等多種顆粒材料。此時的物質性質會呈現所謂的介觀現象，電子、光子、聲子自身和彼此的交互作用及其體積效應與表面效應所造成的電器、化學、熱傳、擴散、磁性和光學等性質，會呈現和相同材質的較大粒子全然不同的物理、化學及生物特性和現象。

(二)奈米的特性：

奈米粒子的特性如下：

- 【1】具有與一般固體晶體相或非晶質結構不同之原子結構。
- 【2】具有和其成分相同，但與傳統晶粒或非晶質不同的性質。
- 【3】可使原本無法混合的金屬或聚合物混合而成合金。由於其粒徑極小，可增大其表面效應，用以克服金屬與離子或金屬與聚合物無法在平常狀態下混合成體之困境。
- 【4】具有較大的表面能量和體積效應。
- 【5】交互作用：粒子內部因凡得瓦力、強磁性磁場、離子電場等，造成較易黏結及出現結晶構造改變或穿隧效應等現象。

(三)奈米粒子製備方法：

奈米粒子的化學製備方法係經控制化學反應生成固相成品之過程中的析出條件，以產生奈米粒子。其大致又分：

- 【1】沉澱法 【2】加水分解法 【3】氧化還原法 【4】雷射合成法
- 【5】水熱合成法 【6】溶劑乾燥法 【7】溶膠凝膠法 【8】微乳化法
- 【9】化學氣相沉積法

以化學法製備奈米粒子時，常加入保護劑以控制粒徑成長及粒子聚集。保護劑可分為三類：

- 【1】可溶性高分子 【2】界面活性劑 【3】偶合劑

五、微乳液法製備奈米

(一)微乳液和乳液：

由於油分子和水分子之間的高作用能（兩者不喜歡在一起），兩者的混合物通常會選擇分成油和水兩相以減少兩者間的接觸面積，並達到降低系統自由能的目的，所以們常稱油水不相容。但若在系統中加入具雙親性(同時親油和親水)，即界面活性劑，則油水便能混合成一均勻相。這種現象可能是乳液或微乳液。其兩者均由水、油、界面活性劑等至少三種成份以上所形成的混合物系統。從微觀的角度看，微乳液和乳液皆呈較複雜的組織結構，例如許多奈米大小的水滴分散在油相中。

微乳液和乳液在微觀結構上很相似，但微乳液是熱力學上穩定的，所以當系統受到一些干擾，如溫度和攪拌等，微乳液受到影響的改變不大，反之，乳液一旦受到干擾便無法回復互溶狀態。而穩定的微乳液有賴適當的界面活性劑配合。

(二)以微乳液製備奈米粒子：

奈米材料是目前材料科學研究的一個熱點，而奈米級超細顆粒是加工和製造奈米材料的原料，同時在催化、磁性材料、發光材料以及精密陶瓷等諸多領域得到了廣泛的應用。

微乳法製備奈米顆粒一般利用反膠束微乳液，反膠束微乳液是熱力學穩定體系，微乳內的水核實質上是一微型反應器，反應物於其中反應生成固相。微反應器控制反應物之成核、生長、聚結與團聚等過程，故形成外表被覆一層表面活性劑，且具一定凝聚形態結構之奈米微粒，而此表層可避免微粒間之相互再度凝結。可以通過選擇合適的微乳體系來控制水核的大小，且保證表面活性劑界面層有一定強度，從而控制微型反應器的尺寸，達到控制奈米微粒粒徑大小和分布的目的。同時表面活性劑包膜也解決了奈米微粒團聚的問題。此法可控制微粒之大小、結構與形態，且微粒之物化性較穩定，故頗受學者專家矚目。

肆、研究設備器材及實驗過程：

一、儀器：

- (一)原子力顯微鏡 (Atomic Force Microscope : AFM), 型號 : Seiko SPA400 & SPI 3800N
- (二)循環伏特安培儀

二、實驗藥品：如下表 3。

表 3 實驗藥品一覽

藥品名稱	分子式	備註	藥品名稱	分子式	備註
鹽酸	HCl	摻雜劑	過硫酸銨	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	氧化劑
苯胺 Aniline	C ₆ H ₅ NH ₂		十二烷基苯磺酸鈉		界面活性劑

三、實驗設備：

- (一)電子秤
- (二)磁石攪拌機
- (三)水流抽氣過濾器
- (四)真空乾燥箱

四、實驗過程：

(一)準備工作：

- 1.反應物秤取：苯胺，C₆H₅NH₂ = 93；過硫酸銨，(NH₄)₂S₂O₈ = 228。欲使兩者以莫耳數比 1：1 在酸中進行反應，可取苯胺 0.17 克 (相當於 0.00183 莫耳)，並取過硫酸銨 0.00183 × 228 = 0.417 克於酸中進行反應。

表 4 反應物與氧化用量表

反應物	分子量	莫耳數 (在酸中)	應取重量 (克)	莫耳數 (在水中)	應取重量(克)
苯胺, C ₆ H ₅ NH ₂	93	0.00183	0.17	0.01	0.93
過硫酸銨, (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	228	0.00183	0.417	0.01	2.28

- 2.配製 250 ml (1.2 M) 鹽酸：配製所需 HCl 莫耳數 = 0.3 莫耳，應取比重 1.19，37 % HCl 體積 (= 0.3 × 36.5 ÷ 0.37 ÷ 1.19) 24.86 ml，以純水稀釋至 250 mL 即可。

表 5 鹽酸配製表

配製鹽酸 濃度 (M)	配製鹽酸 體積 (ml)	莫耳數	應取 1.19，37 % HCl 體積 (ml)
1.2	250	0.3	24.86
1.2	1000	1.2	99.44

3.界面活性劑用量：十二烷基苯磺酸鈉, $C_{12}H_{25} \cdot C_6H_4 \cdot SO_3Na$, 分子量 348.98。取和反應物莫耳比 1 : 1 的質量。即：

在酸中： $348.98 \times 0.00183 = 0.6386$ 克

在水中： $348.98 \times 0.01 = 3.4898$ 克

4.苯胺單體的還原（純化）：苯胺單體在空氣中會逐漸氧化而呈紅棕色，使用前通常需要進行還原反應。以 9.3 g aniline (0.1 mol): 6.54 g Zn powder(0.1 mol)比例共同置入圓底燒瓶中還原並蒸餾純化，加溫至 184 後冷凝出透明無色液體即為純苯胺。實驗裝置圖如下：

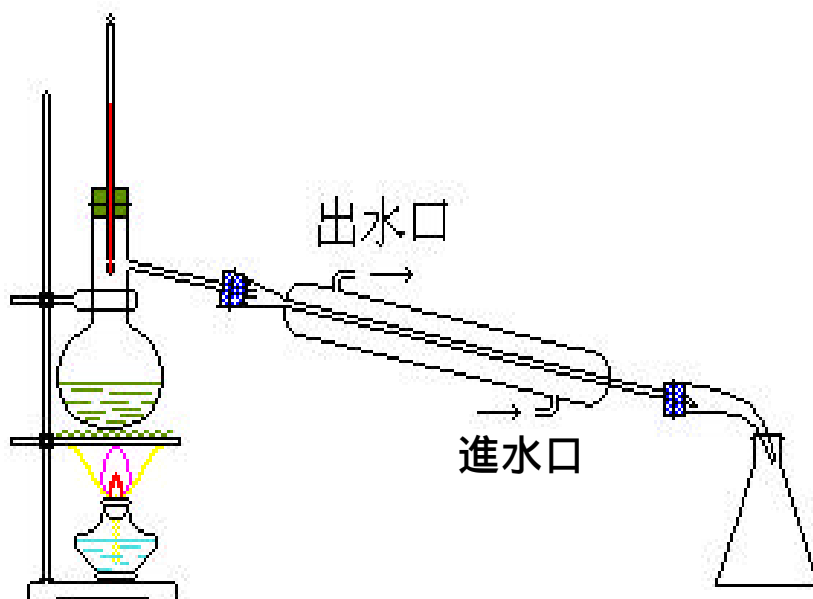


圖 3 純化苯胺單體裝置圖。

(二)實驗計畫：如下表 6。

表 6 實驗計畫

實驗編號	反應條件	摻雜酸	界面活性劑	反應溫度()	附註
E1	在鹽酸中反應	HCl	無	3-5	一般化學合成法
E2	在鹽酸中反應	HCl	無十二烷基苯磺酸鈉	3-5	微乳液法(水相)
E3	在氯仿中反應	HCl	十二烷基苯磺酸鈉	3-5	有機相
E4	在鹽酸中反應	HCl	無十二烷基苯磺酸鈉	3-5	微乳液法改良(水相)

註：反應條件：1 反應物：苯胺單體，2 氧化劑：過硫酸銨，3 界面活性劑：十二烷基苯磺酸鈉，4 反應物/氧化劑/界面活性劑(莫耳數比): 1 : 1 : 1。

5 氯仿和 HCl 比例 4 : 1

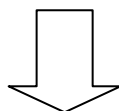
實驗流程 1：傳統製備聚苯胺法 (E1)

(溶液 A)
1.2 M 鹽酸 10 mL
+
過硫酸銨 0.417 g

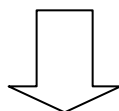
(溶液 B)
1.2 M 鹽酸 26 mL
+
苯胺 0.17 g



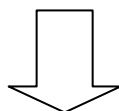
冰浴下將溶液 A、B 攪拌 10 min 以上



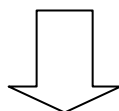
冰浴下，A、B 溶液混合倒入反應盒攪拌。



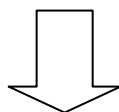
攪拌放置 20~30 分鐘。剛開始溶液呈粉紅色，數分鐘後轉為淡紫色，約 10 分鐘後再轉呈綠色，最後轉變為墨綠色。攪拌至溶液不再變色(約 1 hr)後，停止攪拌並進行抽濾。



停止反應並以大量氨水中和使之狀態轉變為氧化態聚苯胺 (E.B)

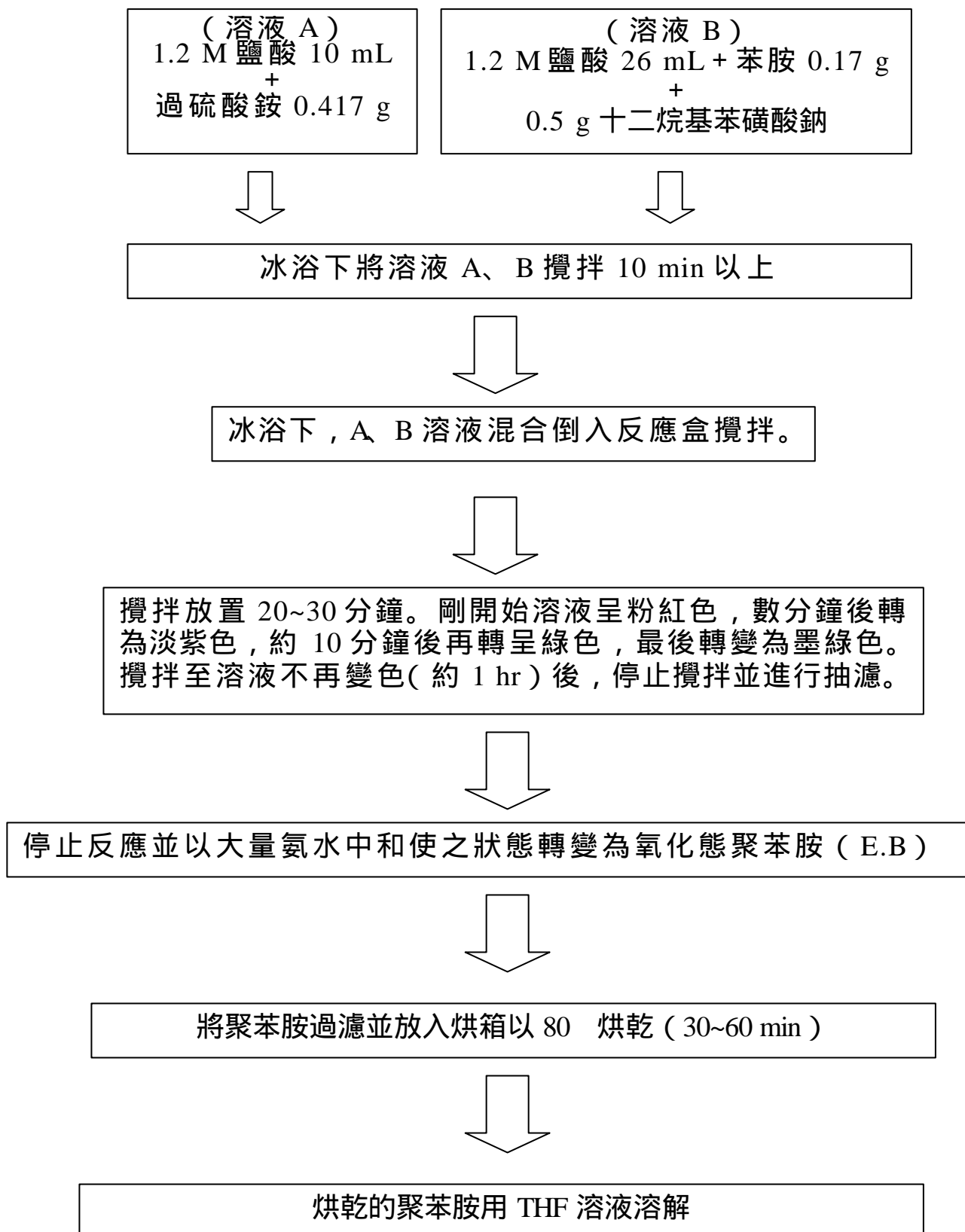


將聚苯胺過濾並放入烘箱以 80 烘乾 (30~60 min)



烘乾的聚苯胺用 THF 溶液溶解 (濃度：約 1.8 %)

實驗流程 2：微乳液法製備聚苯胺 (E2)



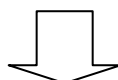
實驗流程 3：在有機相（氯仿）中製備聚苯胺（E3）

(溶液 A)
1.2 M 鹽酸 10 mL
+
過硫酸銨 0.417 g

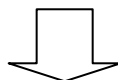
(溶液 B)
1.2 M 鹽酸 26 mL
+
苯胺 0.17 g



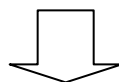
冰浴下攪拌 10 min 以上



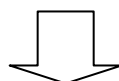
取 144 mL 的氯仿加入 0.6386 g 的十二烷基苯磺酸鈉



冰浴下，AB 溶液分別以滴定管緩緩滴入氯仿溶液中。以高速攪拌直到 AB 溶液全部滴完，且溶液轉至深綠色不再變色。



將反應盒中聚苯胺粉末沉澱過濾分離出來，以去離子水洗去殘餘反應物及界面活性劑，直至濾液無色為止，可得鹽式聚苯胺。聚苯胺呈現顆粒狀墨綠色。濾液呈現紫色。



將聚苯胺連同濾紙置於培養皿內，放入烘箱內烘乾(烘箱溫度設定為 80)。經 1 小時後取出，刮下乾燥的聚苯胺置入錐形瓶中並加入氯仿使聚苯胺溶解其中。

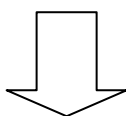
實驗流程 4：奈米級聚苯胺的製備

(溶液 A)
1.2 M 鹽酸 10 mL
+
過硫酸銨 0.417 g

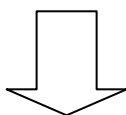
(溶液 B)
1.2 M 鹽酸 26 mL
+
純化過的苯胺 0.17 g
+
0.6386 g 十二烷基苯磺酸鈉



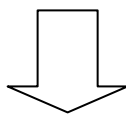
冰浴下將溶液 A 攪拌 10 min 以上，溶液 B 以電磁攪拌器攪拌約 30 分鐘，使十二烷基苯磺酸鈉和苯胺均勻散佈於水中。



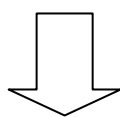
冰浴下，A、B 溶液混合倒入反應盒攪拌。



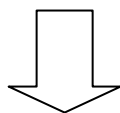
攪拌放置 20~30 分鐘。剛開始溶液呈粉紅色，數分鐘後轉為淡紫色，約 10 分鐘後再轉呈綠色，最後轉變為墨綠色。攪拌至溶液不再變色（約 1 hr）後，停止攪拌並進行抽濾。



停止反應並以氨水中和使之狀態轉變為氧化態聚苯胺 (E.B)



將聚苯胺過濾並放入烘箱以 80 烘乾 (30~60 min)



烘乾的聚苯胺用 THF 溶液溶解成溶液

(三) PAN 顆粒大小分析：

將聚苯胺溶液以旋轉塗佈機塗佈於載玻片上，以 AFM 觀察其表面高低起伏狀況，以判定其顆粒大小。操作原理如圖 4：

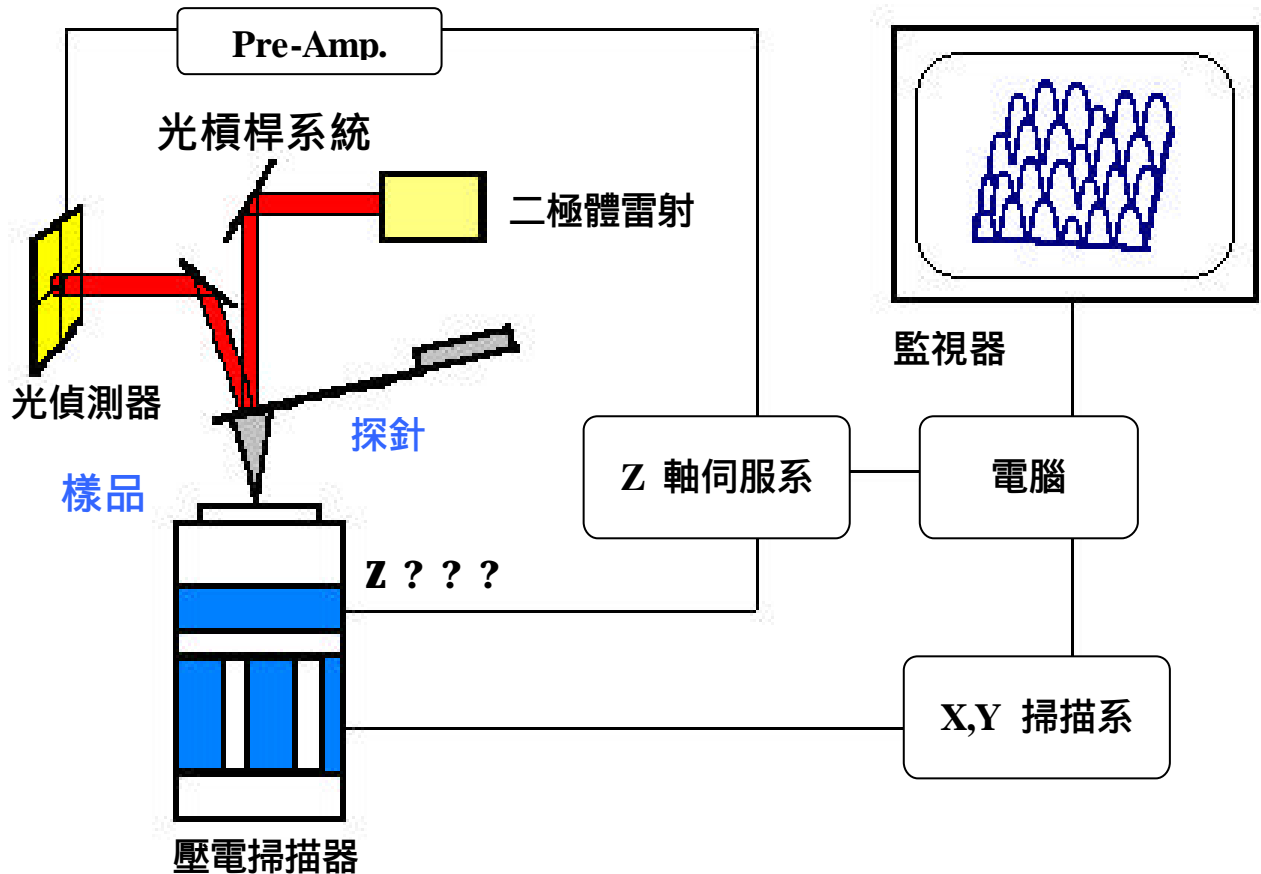


圖4 AFM的成像原理示意圖

(四) PAN 與金屬防腐蝕測試：

1. 冷捲鋼 (cold-rolled steel, CRS) 處理：
 - (1) 以砂紙磨除鐵鏽。
 - (2) 將 CRS 裁成長寬各約 1 cm 的正方形。
2. 將 PAN coating 在事前放置在加熱板上裁好之約 1 cm² 的冷捲鋼 (cold-rolled steel, CRS), 微微加熱至乾。量測 coating 的厚度後，將冷捲鋼片安置在自製的工作電極 (Working Electrode) 上, 連接 CV 儀器，以飽和甘汞電極 (Saturated Calomel Electrode, SCE) 為參考電極 (Reference Electrode), 碳棒為輔助電極 (Counter Electrode), 並以 5 wt-% NaCl_(aq) 為電解質 (Electrolyte)。其工作裝置如圖 5：

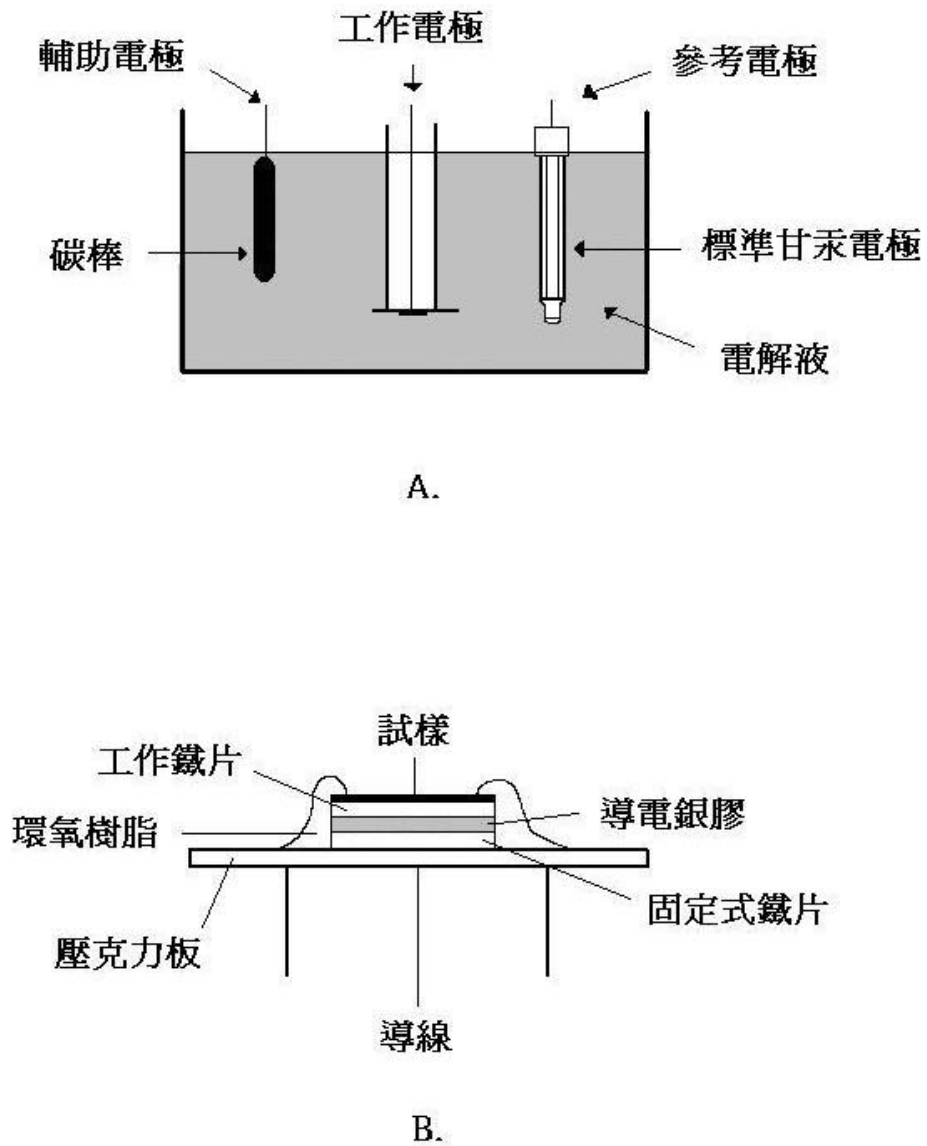


圖 5 A.循環伏特安培儀工作裝置圖；B.工作電極剖面圖

- 3.取另一片乾淨的 CRS，不經任何特殊處理以同樣方式進行量測，和步驟 2 作比較。
- 4.藉由量測腐蝕電位 (E_{corr}) 極化電阻 (R_p) 腐蝕電流 (I_{corr}) 和腐蝕速率 (R_{corr}) 來印證 PAN 是否具有防蝕性。

伍、實驗結果與討論：

一、實驗結果：

(一)微乳液法 (E2) 與傳統方法 (E1) 的比較：

為了實際瞭解微乳液法是否能夠有效降低聚苯胺粒子的粒徑，因此實際進行了兩組實驗。第一組實驗 (實驗過程如實驗流程 1) 以傳統的方法進行苯胺的聚合，並未加入界面活性劑。而第二組實驗 (實驗過程如實驗流程 2) 中，則於苯胺聚合過程中，加入界面活性劑。實驗結果如圖 6 圖 7 所示。由 AFM 圖可以看出，未加入界面活性劑時，聚苯胺的粒徑頗大，而加入界面活性劑後，粒徑明顯下降。因此可知微乳液法確實可有效減小聚苯胺粒徑，不過仍未達到理想的大小，故仍須繼續研究。

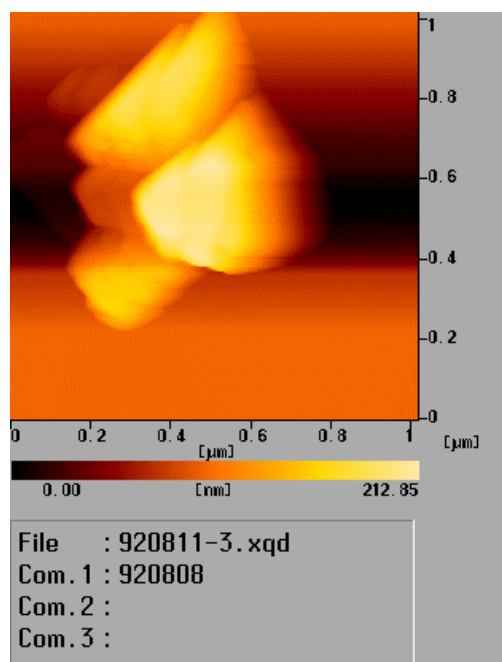


圖 6 傳統方法製備聚苯胺之 AFM 圖

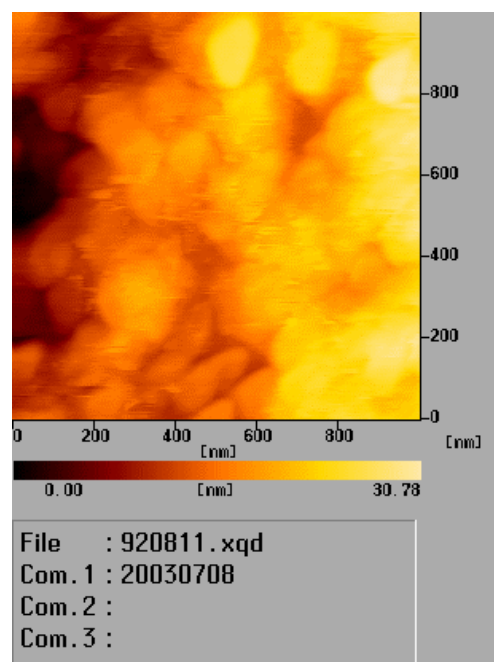


圖 7 微乳液法製備聚苯胺之 AFM 圖

(二)有機相 (E3) 與水相 (E2) 的比較：

我們根據文獻資料得知，在有機相中界面活性劑會形成親油端向外的鏈狀，並使苯胺鑲嵌其中和氧化劑反應，使其合成之聚苯胺顆粒大幅縮小。而資料也顯示氯仿會使合成出來的聚苯胺形成捲曲狀，正好符合我們要的聚苯胺顆粒。

然而上述皆為理論上推理，於是我們設計一在有機相反應合成聚苯胺的實驗。實驗結果並不如我們預期，和理論並不相符。且聚苯胺顆粒未明顯減少，反而有變大趨勢，因此放棄在有機相中進行實驗，往後的實驗均選擇在水溶液中進行。

(三)聚苯胺製備方法的改善：

為了成功降低聚苯胺粒徑的大小，因此對實驗進行了進一步的研究。主要的改善方向有二：首先，在先前的實驗中，苯胺的取得是來自於一般的高中實驗室，其外觀呈黃褐色，純度較低，為改善實驗，將苯胺以減壓蒸餾法純化之。其次，先前的實驗中，界面活性劑的添加量並未仔細估算，為改善實驗結果，將界面活性劑添加量加以改變以求得最佳實驗比例。實驗結果發現，苯胺與界面活性劑以 1 : 1 的比例可以得到最佳的效果。此外，因為苯胺可溶於界面活性劑溶液中，我們進一步的探討在實驗中是否可以不添加 HCl。為此，設計了兩個實驗，第一個實驗中，以純化後的苯胺，添加最佳比例的界面活性劑，製備聚苯胺。不過，此實驗中並不以 HCl 為溶劑，而改用純水為溶劑，且直接將合成後墨綠色的聚苯胺水溶液以旋轉塗佈機塗在載玻片上，以 AFM 測試粒徑大小，並不使用 THF 溶解聚苯胺，其結果如圖 8 所示。第二個實驗與前述實驗相同，不過卻於實驗中使用 HCl 為溶劑（即以微乳液法製備），其結果如圖 9 所示。由圖 8 及圖 9 可知，在製備聚苯胺粒子時，使用純水及使用 HCl 並沒有太大差別，但比傳統化學合成法所製備出的聚苯胺顆粒小很多。實驗至此，聚苯胺粒子已可成功的減少至約 200 nm 了。離奈米級的目的往前跨越了一步。

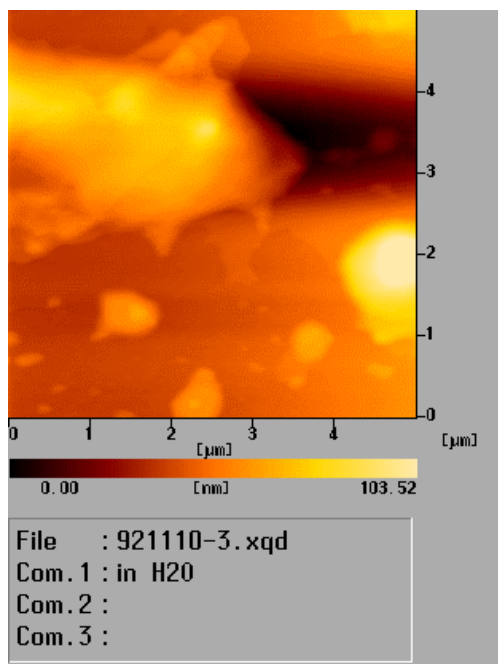


圖 8 以純化過的聚苯胺添加最佳比例之界面活性劑製備的聚苯胺 AFM 圖（未使用 HCl）

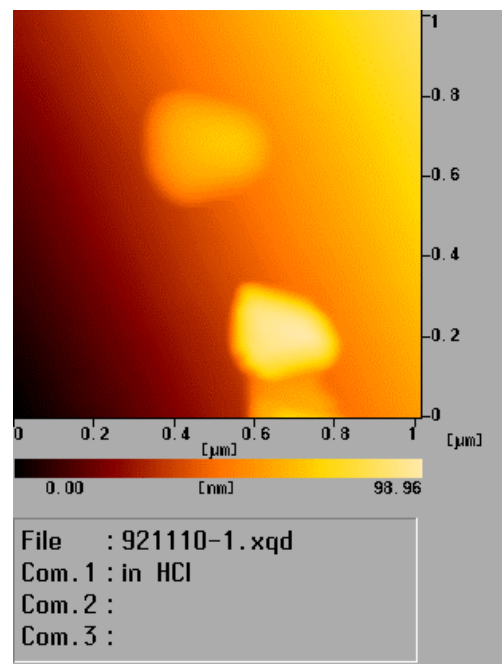


圖 9 以純化過的聚苯胺添加最佳比例之界面活性劑製備的聚苯胺 AFM 圖（使用 HCl）

(四)奈米級聚苯胺的製備：

由上述的實驗結果，聚苯胺的製備已經很接近奈米級。不過，上述實驗是直接將聚苯胺溶液直接以 AFM 分析，並未進一步以適當的有機溶劑溶解。因此，以適當有機溶劑溶解聚苯胺粒子是否有助於減小粒徑便成為一個有趣的問題。為了瞭解這個問題，進行了如實驗流程 4 的實驗，實驗結果如圖 10 所示。由圖 10 可知，以此方法所製備的聚苯胺粒子，其粒徑可達 100 nm 以下，已達到奈米級的程度。

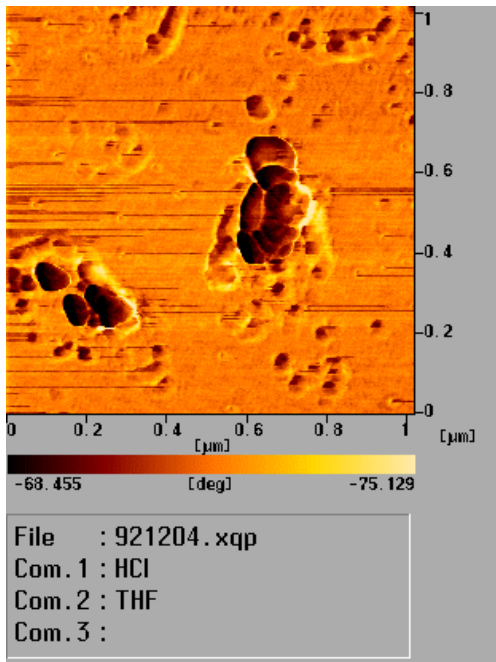


圖 10 以純化過的聚苯胺添加最佳比例之界面活性劑製備的聚苯胺 AFM 圖
(以 THF 溶解聚苯胺粒子)

(五)防蝕效果分析 - 腐蝕液 (3 % NaCl_(aq)) 測試：

本研究的主要目的有二：其一是奈米級聚苯胺的製備研究，另一則是聚苯胺粒子的防腐蝕測試。上述實驗中，已成功的製備出奈米級的聚苯胺了，接下來要研究的則是其防腐蝕的能力。為了測試聚苯胺的防蝕能力，將製備出的聚苯胺塗佈於一片鐵片上，並將之置入 3 % NaCl_(aq) 中作為實驗組，同時，將一片未經修飾的鐵片同樣置入 3 % NaCl_(aq) 中作為對照組，觀察兩者的鏽蝕情況。實驗的結果如圖 11 圖 16 所示。由圖可知，經塗佈聚苯胺的鐵片在二週的時間內，完全無鏽蝕現象發生，而未塗佈聚苯胺的鐵片，卻不斷的鏽蝕，足見聚苯胺確實具有防止鐵片鏽蝕的能力。

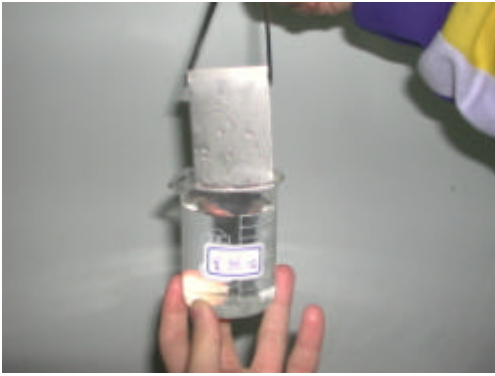


圖 11 以聚苯胺修飾的鐵片浸泡 3 % $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$ 一天後，無鏽蝕。

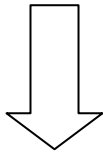


圖 13 以聚苯胺修飾的鐵片浸泡 3 % $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$ 一週後，仍無鏽蝕。

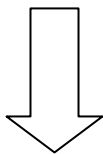


圖 15 以聚苯胺修飾的鐵片浸泡 3 % $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$ 二週後，仍無鏽蝕。

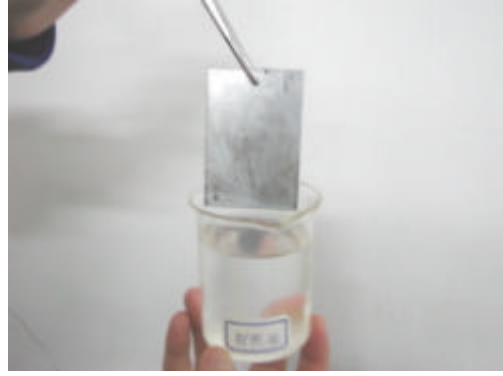


圖 12 未經修飾的鐵片浸泡 3 % $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$ 一天後，出現少量鏽斑。

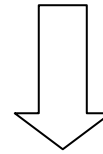


圖 14 未經修飾的鐵片浸泡 3 % $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$ 一週後，鏽斑增加許多。

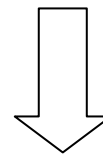


圖 16 未經修飾的鐵片浸泡 3 % $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$ 二週後，鏽蝕嚴重，且有剝落現象發生。

(六)防蝕效果分析 - 電化學實驗測試：

為了進一步驗證聚苯胺的防蝕能力，因此使用電化學的方式加以研究。實驗的方法詳述於第 9 及第 10 頁（(四)PAN 與金屬防蝕測試）中，實驗結果如表 7 及圖 17 所示。由實驗結果可以看出，鐵金屬塗佈聚苯胺後，會有較大的氧化電位及較小的電流，由此驗證聚苯胺可有效抑制氧化作用的發生。

表 7 防蝕測試結果

Compound Code	Coating thickness (mm)	Electrochemical Corrosion Measurement			
		E_{corr} (mV)	R_p (k cm^2)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	R_{corr} (MPY)
Bare	--	-641.0	0.80	44.4	20.72
PAN	0.006	-561.3	11.94	3.91	1.82

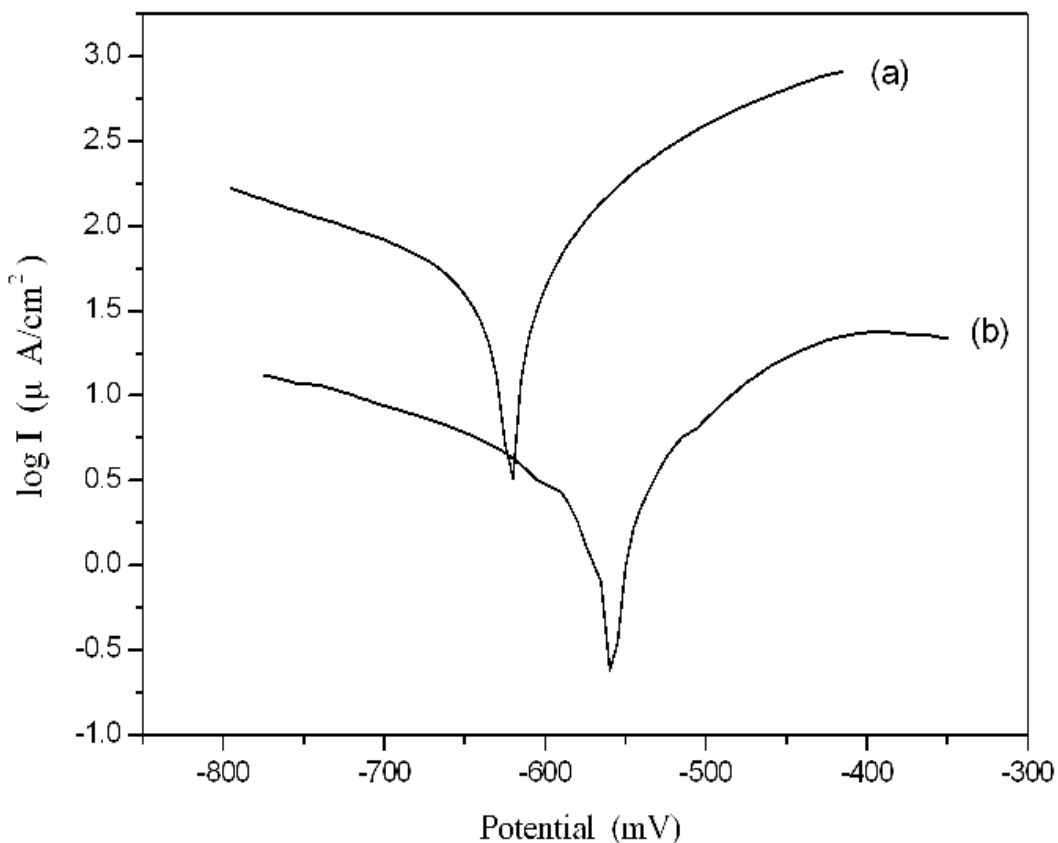


圖 17 Tafel Plot

註：Tafel Plot 中 (a)是空白鐵片；(b)是 coating polyaniline 的鐵片

二、討論：

(一)聚苯胺製備與溶解度：

一般化學合成法將苯胺單體置於水溶液中攪拌，利用機械力使苯胺單體分散成液滴，停止攪拌後苯胺單體液滴會再度凝聚，苯胺與水溶液形成兩連續相，故兩相在攪拌狀態中屬於動力學平衡。苯胺單體液滴大小隨攪拌力而變化。

由於實驗使用方法之原理為微乳液法，此法是利用界面活性劑特有的親水端與疏水端在溶液中形成微胞，使親油的苯胺被包裹其中進行合成，使其成為顆粒較小的聚苯胺顆粒。目前所合成出來的聚苯胺粒徑已可達 100 nm 左右，比純粹化學合成法所製備的聚苯胺顆粒小，並達到奈米之等級。和各文獻資料相互對比結果，更加應證我們所實驗結果和多數學說理論相符。

而在溶解度方面，首先我們已經能將難溶於水的聚苯胺溶解在水溶液中，並且提高了聚苯胺再有機溶劑中的溶解度。這是由於聚苯胺的外層多了一層界面微胞，能有效增加和或有機溶劑的吸引力，使得溶解量增大。

(二)防腐蝕測試：

我們量測開放循環電位 (Open circuit potential, OCP) 待穩定平衡狀態時相對於 SCE 的電位即為腐蝕電位 (E_{corr})。極化電阻則是以 500 mV/min 的掃描速率掃描至超過 E_{corr} ，將變化以電位-電流為座標繪圖，所得到的斜率即為極化電阻 (R_p)。而我們由 -250 mV 掃描至 +250 mV 所得到的數據以 $\log I$ 跟 E 作圖 (此圖稱作 Tafel Plot)，可得到兩條曲線 (anodic plot & cathodic plot)，這兩曲線的切線與 E_{corr} 的位置會交會於一點，那點外推出去所得到的電流值便是腐蝕電流 (I_{corr})。而腐蝕速率 (R_{corr} , in milli-inches per year, MPY) 則須代入下列公式計算得之。

$$R_{corr}(\text{MPY}) = [0.13 I_{corr}(\text{E.W.})] / [A \times d]$$

註：E.W. 為當量重 (g / eq)，A 為 CRS 之面積 (cm^2)，d 為 CRS 之密度 (g / cm^3)

腐蝕電位愈高，極化電阻愈大，腐蝕電流愈小，則材料愈具有防蝕性。由表 7 中可得知，有 coating PAN 的 CRS 比未 coating 的 CRS 有較高的腐蝕電位，從圖 17 的 Tafel Plots 中可看出由 anodic curve 和 cathodic curve 所組成的雙曲線有向右下延伸的趨勢，也就是說腐蝕電位有變大、腐蝕電流有變小的趨勢，亦表示防蝕性質的提升。

陸、結論：

因為聚苯胺的防蝕機制至今仍有很多種說法，故我們僅能以現有資料作為探討。根據文獻，聚苯胺的防蝕機制有阻隔保護這一層機制，因此我們還必須考慮到是否會受微胞影響，因為顆粒數越多，在表面形成的間隙相對於也更多，因此會影響其防蝕效果，實驗也證實此方法的防腐蝕效果並不如預期。故雖然形成微胞會增加其與金屬附著力，但我們最後仍選擇以較大的聚苯胺進行防腐蝕研究，其防蝕效果較未經修飾者提高約 20 倍。

而在進行聚苯胺的合成及溶解部分則已有所突破，聚苯胺可有效的懸浮在水溶液中，且顆粒明顯縮小，甚至可達到奈米程度。

柒、參考文獻：

1. 王順程 曾文良 曹恆光，2000，微乳液簡介，化工，第 47 卷 第三期，P.53 67
2. 林鴻明，2002，奈米材料的發展趨勢，科技發展政策報導，SR9109，648 659
3. 李翌翠，張育雯，防蝕專家 - 聚苯胺，中華民國第四十一屆科展，應用科學科，91.7.23
4. 李祐慈，2002，加拿大二 OO 二年科學展覽會化學組第一名 - 界面活性劑對硫奈米微粒形成機制的影響
5. 吳茂昆，2002，美好的未來不是夢 - 簡介奈米國家型科技計畫，科技發展政策報導，SR9109，643 647
6. 周文俊，1999，度膜厚度對 TiN 薄膜結構及性質之影響研究，國立清華大學碩士論文，P.42~P.46
7. 陳壽安，導電高分子：新世代光電材料，物理雙月刊，23:2 民 90.04 頁 312-321
8. 喬慶東，王勝，王巍，雷良才，新型共混十二烷基苯磺酸摻雜的聚苯胺導電膠的合成，精細化工 FINE CHEMICALS，1999 年，第 16 卷，第 2 期
9. 喬慶東，王勝，王巍，雷良才，新型共混十二烷基苯磺酸摻雜的聚苯胺導電膠的合成，精細化工 FINE CHEMICALS，1999 年，第 16 卷，第 2 期
10. Moon Gyu Han, Seok Ki Cho, Seong Geun Oh, Seung Soon Im, 2002, Preparation and characterization of polyaniline nanoparticles synthesized from DBSA micellar solution, Synthetic Metals 126, p.53~60