

# 台灣二〇〇二年國際科學展覽會

科 別：化學科

作品名稱：聚苯胺導電高分子在鐵系金屬防蝕上的應用與研究

學 校：國立桃園高級中學

作 者：李翌翠 張育雯

## 作者簡介

我是張育雯，爸爸是老師，媽媽是家庭主婦，有一個弟弟一個妹妹，自從國小考過自然 100 分後，我對自然科學就有很深的興趣，課本裡每一個原理、實驗我都很喜歡去實地操作，上了國中又因為理化老師生動的教學方式，讓我下定了目標：要往自然科學方面做研究。那天注意到了公佈欄上的國際科展比賽，引起了我的興趣，能夠自己設計實驗、作實驗，真是難得的體驗！雖然作科展的當中，常常用到午休及假日，有些辛苦，但是這次科展對我而言真的是一個很好的學習，感謝陳孝誠老師辛苦的指導和父母的配合，我才能有這一次的學習機會。

我是李翌翠，求學過程順利，目前就讀於桃園高級中學二年級。出生於雙薪家庭，個性獨立；又由於是長女，頗具領導能力。喜歡閱讀，涉獵的書籍範圍甚廣，由文學至科學玄疑，最愛的是牛頓雜誌，足以滿足我的好奇心。高二時選讀第三類組，未來希望朝化學系或是生命科學系發展，將來想從事關於研究的工作。基於對導電高分子的應用上，是促使我參加科展的原因，感謝陳孝誠老師的指導、夥伴的幫忙與爸媽的支持，使我能順利完成此次參展報告，得到一個做科展寶貴經驗。

## 2002 臺灣國際科學展覽會作品說明書

科別：化學科

作品名稱：聚苯胺導電高分子在鐵系金屬防蝕上的應用與研究

### 中文摘要：

聚苯胺導電高分子的發展蓬勃迅速，其應用也愈趨廣泛，金屬防蝕為其可能應用之一。台灣四面環海，工業發達，造成金屬腐蝕損害嚴重。本文為探討聚苯胺導電高分子在鐵系金屬防蝕上之應用，針對以下各點進行研究：(1.) 探討導電高分子聚苯胺性質與合成方法 (2.) 探討聚苯胺導電原理 (3.) 測試不同腐蝕條件下聚苯胺的防蝕效果 (4.) 探討聚苯胺防蝕原理 (5.) 各種氧化還原態聚苯胺防蝕效果之比較。實驗結果顯示塗布聚苯胺與未塗布聚苯胺之鐵系金屬（生鐵、不鏽鋼、鍍鋅鐵）在 3% 氯化鈉、0.5M 鹽酸、1M 鹽酸溶液中之腐蝕狀況，以鹼式中間氧化態聚苯胺（Emeraldine base）最具防蝕效果。聚苯胺防蝕機構包含阻隔防護、腐蝕抑制劑、陽極保護、惰性化、形成保護性氧化物薄膜、阻礙離子擴散速率、電化學介面遷移等機構。

### Abstract :

The development and application of the conducting polymer polyaniline is getting prosperous and popular. One of the applications is corrosion protection. Because Taiwan is surrounded by sea and the pollution of industry is more and more serious than before, the damage of corrosion is greater and should be properly controlled.

In this paper, the authors attempted to study the effect of the corrosion protection of polyaniline in ferrous metal. This study could be divided into four parts: (1) the study of the property and synthesis methods for the conducting polymer polyaniline, (2) the conduction theory of the polymer polyaniline, (3) The corrosion protection effects of the polymer polyaniline under different corrosion situations, (4) the corrosion protection theory of the polymer polyaniline, and (5) the comparison of the corrosion protection effects of various polymer polyanilines. According to the experimental results, the Emeraldine-based polyaniline gets the best corrosion protection effect. The mechanism of corrosion protection may be the result of the following ones: barrier protection, corrosion inhibitor, anode protection, innobeling, chemical active layer, inhibition of diffusion rate, and the shift of electrochemical interface.

## 壹、研究動機：

2000 年諾貝爾化學獎頒給發現導電高分子聚乙炔的三位科學家，引起我們很大的好奇。在蒐集許多關於導電高分子的資料後，發現他們也可應用於防蝕。高中課本提及陰極保護防蝕原理，使我們想進一步了解聚苯胺防蝕原理與陰極保護有何不同？於是著手進行研究。

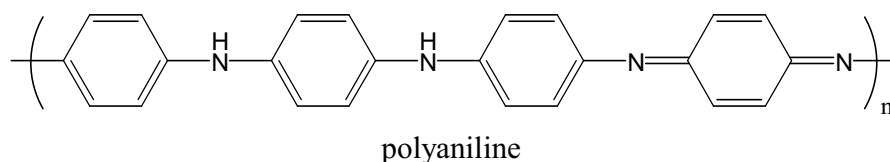
## 貳、研究目的：

- 一、探討導電高分子聚苯胺性質與合成方法
- 二、探討聚苯胺導電原理
- 三、測試不同腐蝕條件下聚苯胺的防蝕效果
- 四、探討聚苯胺防蝕原理
- 五、各種氧化還原態聚苯胺防蝕效果之比較

## 參、文獻回顧：

自從 1977 日本科學家白川英樹及美國科學家希格及麥克道密<sup>[1, 2]</sup>發現聚乙炔摻雜碘可使其導電性增加  $10^9$  後，各種導電高分子便陸續被發現及研究<sup>[3-6]</sup>。

其中聚苯胺(結構如圖一.)在空氣中具有良好的穩定性及價格便宜，因此更被視為最具潛力的導電高分子。



圖一. 聚苯胺結構

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<sup>[8]</sup>。

爲了探討導電高分子聚苯胺爲何可以防蝕？以及其防蝕效果與一般防蝕方法的優劣？我們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。

聚苯胺的合成方法一般分成(一.)化學合成法(二.)電化學合成法<sup>[9]</sup>。各種合成方法所得到的聚苯胺的性質隨著其製程條件及摻雜物所造成的不同氧化及還原態不同而有很大的差別。電化學合成法直接在

金屬或其它載體上形成薄膜，所需時間僅數十秒，但由於電解液通常具酸性，因此不適合以鐵片直接電鍍。且實用上也不亦將大物件金屬電鍍。因此我們採用化學合成法製備聚苯胺後，將其已有機溶劑溶解後，在以噴灑塗佈於金屬表面，再浸漬於各種酸、鹽液中，測試其不同時間的腐蝕現象。

## 肆、實驗藥品：

Aniline 苯胺(純化)、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  過硫酸銨、HCl 鹽酸(1.2M)、NaCl 氯化鈉、NaOH 氫氧化鈉、D.M.S.O.二甲基亞、 $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{O}$  四氫 o 夫喃、 $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  丙酮、 $(\text{NH}_4)\text{OH}$  氨水、 $\text{CHCl}_3$  氯仿、生鐵、不銹鋼、鍍鋅鐵

## 伍、儀器設備：

容量瓶、蒸餾瓶、電子天秤、磁石加熱攪拌器、瓷濾器、超音波振盪儀、安全吸球、烘箱、燒杯、量筒、分度吸量管、pH 計、滴管、橡皮管、濾紙、秤紙、抽氣機、蒸發皿、刮勺、溫度計、陶瓷纖維網、鑷子、鐵架、滴管夾、自由夾、漏斗、標籤、試管刷

## 陸、實驗：

### 一.聚苯胺的化學合成

#### 反應條件：

反應物	氧化劑	反應物/氧化劑(莫耳數比)	摻雜酸	反應溫度(°C)	比較
苯胺單體	過硫酸銨	1 : 1	HCl	3-5	顏色變化較快，反應速率較快； 濾液呈紫紅色
苯胺單體	過硫酸銨	1 : 1	HCl	19	顏色變化較慢，反應速率較慢； 濾液呈藍色

1.準備工作：


- (1)反應物秤取：苯胺， $C_6H_5NH_2 = 93$ ；過硫酸銨， $(NH_4)_2S_2O_8 = 228$ 。  
欲使兩者以莫耳數比 1：1 進行反應，取苯胺 0.17 克，相當於 0.00183 莫耳；則取過硫酸銨  $0.00183 \times 228 = 0.417$  克。





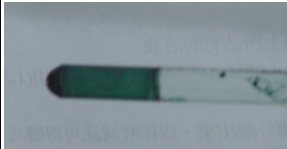

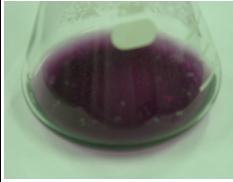
反應物	分子量	莫耳數	應取重量（克）
苯胺， $C_6H_5NH_2$	93	0.00183	0.17
過硫酸銨， $(NH_4)_2S_2O_8$	228	0.00183	0.417

- (2)配製 250ml(1.2M)鹽酸：配製所需 HCl 莫耳數 = 0.3 莫耳，應取比重 1.19，37% HCl 所需體積 =  $0.3 \times 36.5 \div 0.37 \div 1.19 = 24.86$ ml。

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

2.反應過程：

實驗步驟	實驗現象觀察	實驗照 片
(1)取 1.2M 鹽酸 10ml 加入過硫酸銨 0.417g，冰浴下攪拌 10min 以上，得溶液 A。	過硫酸銨溶於鹽酸水溶液中，呈現透明無色。	
(2)取 1.2M 鹽酸 26ml 加入苯胺 0.17g，冰浴下攪拌 10min 以上，得溶液 B。	苯胺溶於鹽酸水溶液中，呈現淡黃色。	
(3)冰浴下，AB 溶液混合倒入反應盒攪拌，混合後需立即將玻璃載體放入。		

(4) 攪拌放置 20~30 分鐘。	剛開始無色，數分鐘後呈現淡藍色，約 10 分鐘後呈現藍色，深藍色，最後轉變為深綠色。		
		反應前	反應中
			
		反應後	反應完畢
(5) 取出載體並用去離子水清洗其上所沾有的溶液。	載體取出時為深綠色。		
(6) 將載體浸入去離子水溶液 1~2 小時後，使用氮氣吹乾後，用(1.2M)的鹽酸進行質子酸參雜。	進入水中後轉變為深藍色。摻雜後呈現深綠色。	 	
(7) 將反應盒中聚苯胺粉末沉澱過濾分離出來，以稀酸清洗，直至濾液無色為止，可得鹽式聚苯胺。	聚苯胺粉末呈現深綠色。濾液呈現紫紅色。	 	

(註) 空氣下可直接進行

## 二.鐵系金屬腐蝕現象實驗：

### 1.鹽式中間態聚苯胺：

- (1) 將合成後的聚苯胺經過馬達抽器過濾後，得到本質態聚苯胺，呈墨綠色。
- (2) 【質子酸摻雜】將本質態聚苯胺加入 0.1M 鹽酸後過濾，再以蒸餾水水洗至濾液無色為止。
- (3) 烘乾後即為鹽式中間態聚苯胺，呈墨綠色。(Emeraldine Salt, 簡稱 E.S.)

(4)將鹽式中間態聚苯胺溶於 D.M.S.O.後，裝進錐形瓶中待用。

2. 鹼式中間態聚苯胺：

(1)取二分之一尙未烘乾之鹽式中間態聚苯胺加入 0.5M 的氨水，過濾後以蒸餾水水洗至濾液無色爲止。

(2)烘乾後即爲鹼式中間態聚苯胺，呈藍色。(Emeraldine Base，簡稱 E.B.)

(3)將鹼式中間態聚苯胺溶於 D.M.S.O.後，裝進錐形瓶中待用。

3. 純鐵處理：

(1)將純鐵浸泡於丙酮中－去油脂。

(2)以砂紙磨除鐵鏽。

(3)用鹽酸清洗－除鏽。

(4)用氫氧化鈉清洗－洗去鹽酸。

(5)用蒸餾水清洗。

(6)擦乾待用。

4. 溶液配置：

(1)配置 3%氯化鈉 1000 克。

(2)配置 0.5M 鹽酸 1000 克。

(3)配置 1M 鹽酸 1000 克。

5. 導電高分子的防蝕應用實驗：

(1)準備：純鐵、鍍鋅鐵、不鏽鋼 (SS304) 各 9 片；3%氯化鈉、0.5M 鹽酸、1M 鹽酸溶液各 1000 克；100 毫升燒杯 27 個。

(2)取純鐵、鍍鋅鐵、不鏽鋼 (SS304) 各一片分別浸泡於 E.B.及 E.S.溶液後風乾。會得到淡藍和淡綠色薄膜。

(3)分別浸入 3%氯化鈉、0.5M 鹽酸、1M 鹽酸溶液中。

(4)並同時置放對照組。

6. 實驗觀察：(見實驗結果照片)

(1)E.B.塗布之附著力比較：不鏽鋼 > 鍍鋅鐵 > 純鐵。

(2)E.S.塗布之附著力比較：純鐵 > 鍍鋅鐵 > 不鏽鋼。

(3)對於同一種鐵片的附著力比較：E.B. > E.S.。

(5)防蝕效果：E.B. > E.S.。

7. 實驗討論：

(1) 為什麼已在多年前所發現的導電高分子未能普遍應用於防蝕應用上？

> 需考慮到導電高分子的附著力佳或差；

由實驗結果得知聚苯胺的附著效果還尙待更深入的研究，因為我們做出來的聚苯胺對於鐵系金屬的附著效果並不好。

> 導電高分子在何種類、何狀態下能最安定；

由實驗結果得知聚苯胺於鹼式中間態聚苯胺及低溫的狀態下最穩定。

> 導電高分子是否適合大面積塗布，而不至脫落。

由實驗結果得知若要將聚苯胺大面積塗布實在很困難；聚苯胺的合成方法只有 (1) 電化學合成法 (2) 化學合成法，因為，不可能做出超大電鍍槽或使聚苯胺成功的附著其上而不脫落，因此聚苯胺並不適合大面積塗布。若研發成功，即可用於精密科技或高級電路板以達到防蝕的效果。

(2) 未普遍化的原因是因為製作過程太複雜嗎？

至於聚苯胺未普遍化的原因是製備過程過於繁雜、反應時間過長，因此聚苯胺並不適合大面積塗布。

#### 8. 實驗照片：

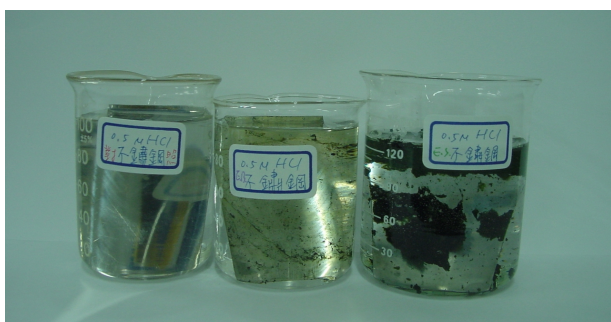


圖 1 (a) 不鏽鋼 SS304 塗布 PANi-EB、PANi-ES 浸於 0.5M HCl 3 分鐘後，顯示 PANi-ES 附著力最差。

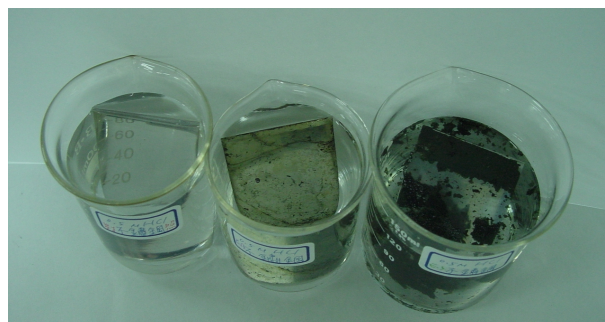


圖 1 (b) 為不鏽鋼 SS304 塗布 PANi-EB、PANi-ES 浸於 0.5M HCl 3 分鐘後，顯示 PANi-ES 附著力最差。

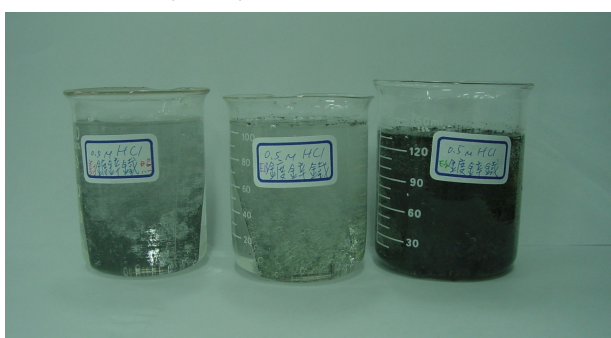


圖 2 (a) 鍍鋅鐵塗布 PANi-EB、PANi-ES 浸於 0.5M HCl 3 分鐘後，顯示表面鋅立即與鹽酸起反應，但內部鐵得到保護。

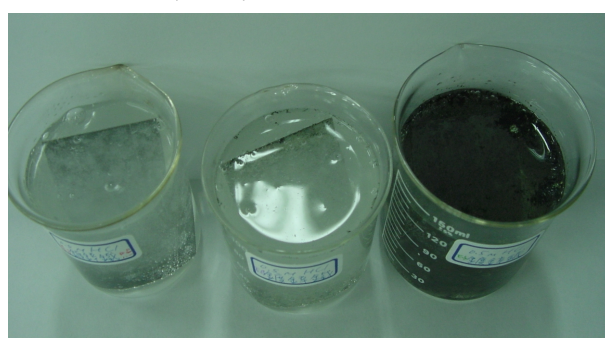


圖 2 (b) 鍍鋅鐵塗布 PANi-EB、PANi-ES 浸於 0.5M HCl 3 分鐘後，顯示表面鋅立即與鹽酸起反應，但內部鐵得到保護。

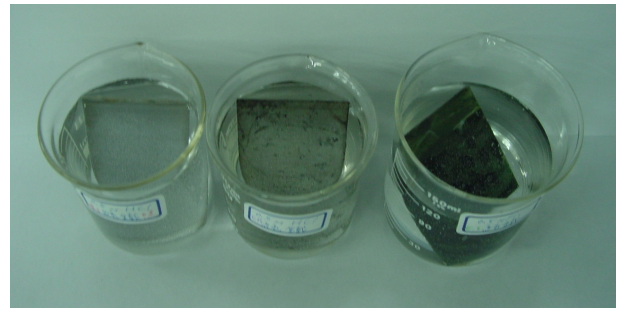
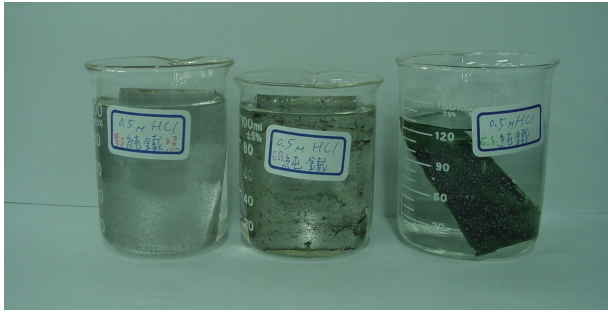


圖 3 (a) 純鐵塗布 PANi-EB、PANi-ES 浸於 0.5MHCl 3 分鐘後，顯示兩者附著力都很好。

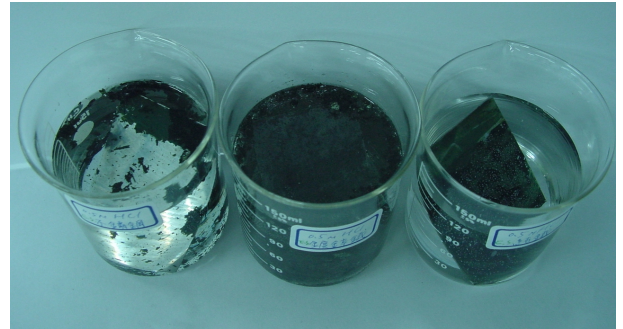
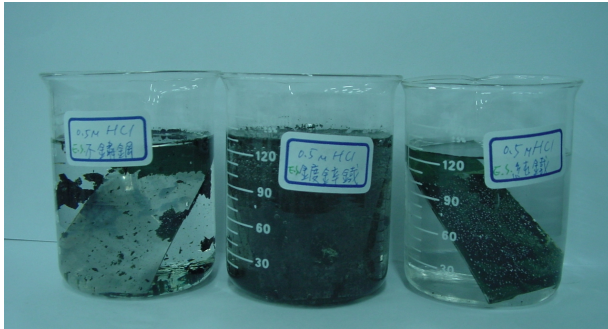


圖 4 (a) 不鏽鋼 SS304、鍍鋅鐵、純鐵塗布 PANi-ES 浸於 0.5MHCl 3 分鐘後，顯示純鐵附著力最好。

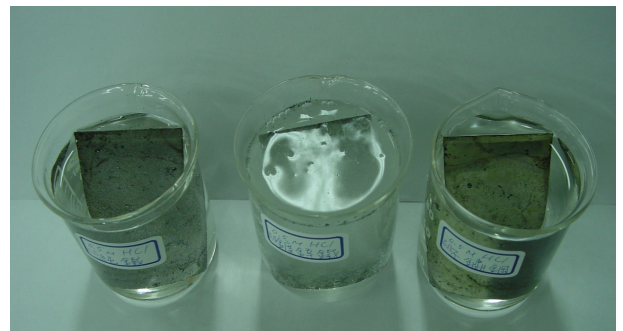
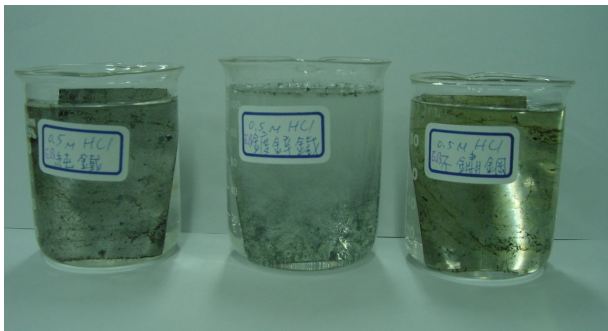


圖 5 (a) 不鏽鋼 SS304、鍍鋅鐵、純鐵塗布 PANi-EB 浸於 0.5MHCl 3 分鐘後，顯示不鏽鋼、純鐵附著力最好，鍍鋅鐵最差。

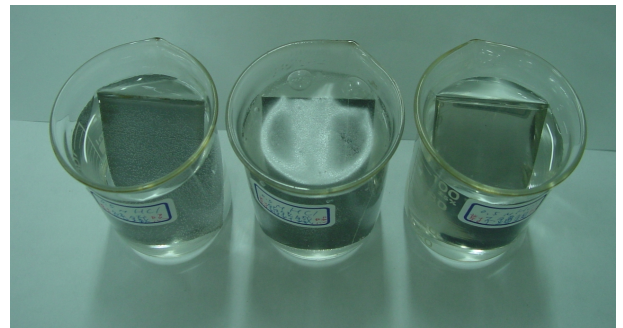
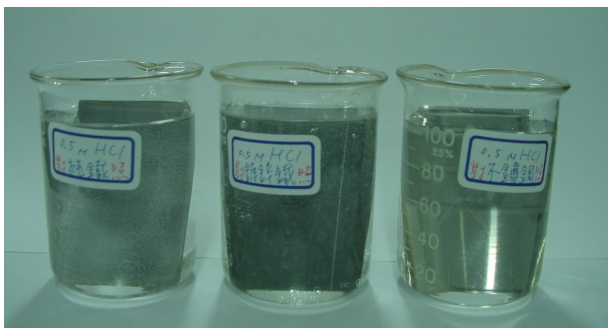


圖 6 (a) 不鏽鋼 SS304、鍍鋅鐵、純鐵浸於 0.5MHCl 3 分鐘後，顯示不鏽鋼耐腐蝕力最好，鍍鋅鐵最快反應，但內部鐵得到保護。

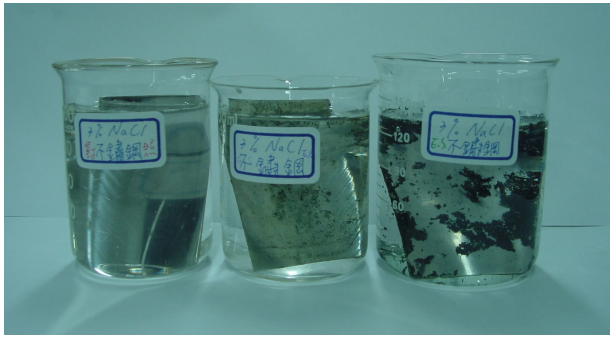


圖 7 (a) 不鏽鋼 SS304 塗布 PANi-EB、PANi-ES 浸於 3% NaCl 3 分鐘後，顯示 PANi-ES 附著力最差。

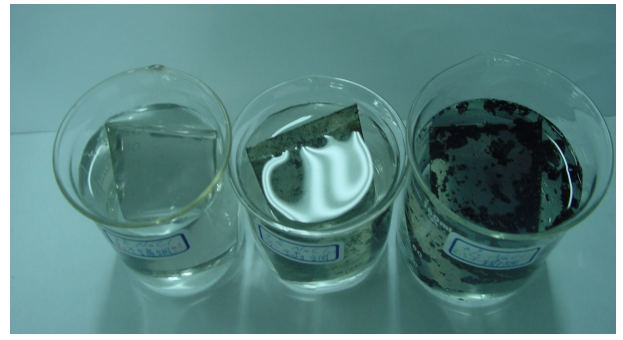


圖 7 (b) 不鏽鋼 SS304 塗布 PANi-EB、PANi-ES 浸於 3% NaCl 3 分鐘後，顯示 PANi-ES 附著力最差。

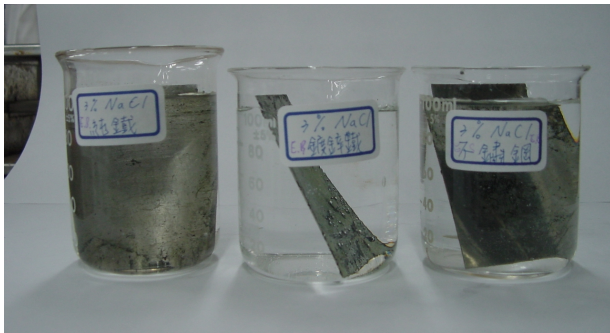


圖 8 (a) 不鏽鋼 SS304、鍍鋅鐵、純鐵塗布 PANi-EB 浸於 3% NaCl 3 分鐘後，顯示三者都算良好。

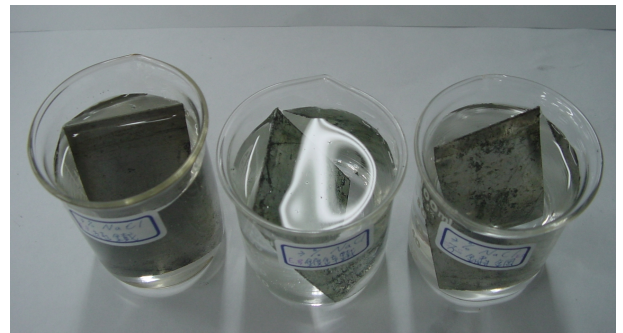


圖 8 (b) 不鏽鋼 SS304、鍍鋅鐵、純鐵塗布 PANi-EB 浸於 3% NaCl 3 分鐘後，顯示三者都算良好。

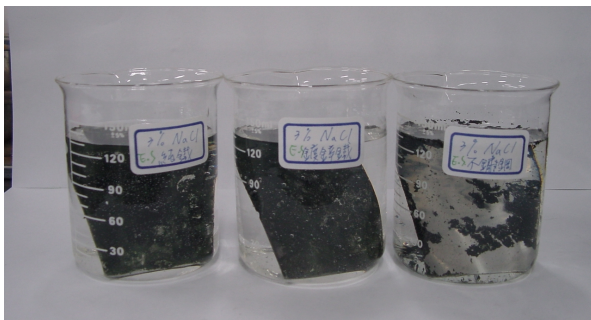


圖 9 (a) 不鏽鋼 SS304、鍍鋅鐵、純鐵塗布 PANi-ES 浸於 3% NaCl 3 分鐘後，顯示不鏽鋼最差。

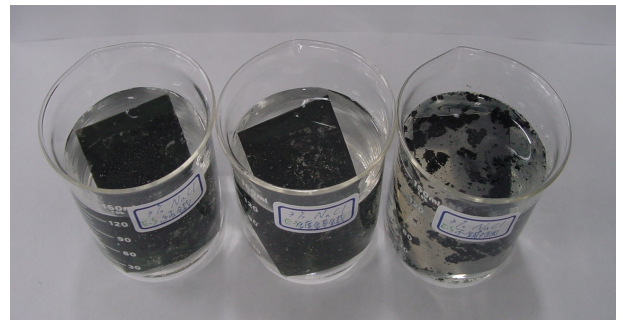


圖 9 (b) 不鏽鋼 SS304、鍍鋅鐵、純鐵塗布 PANi-ES 浸於 3% NaCl 3 分鐘後，顯示不鏽鋼最差。

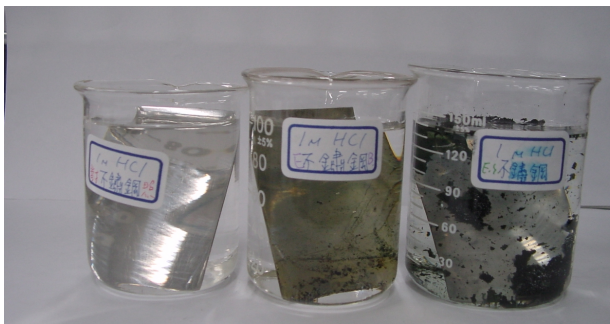


圖 10 (a) 不鏽鋼 SS304 塗布 PANi-EB、PANi-ES 浸於 1.0M HCl 3 分鐘後，顯示 PANi-ES 附著力最差。

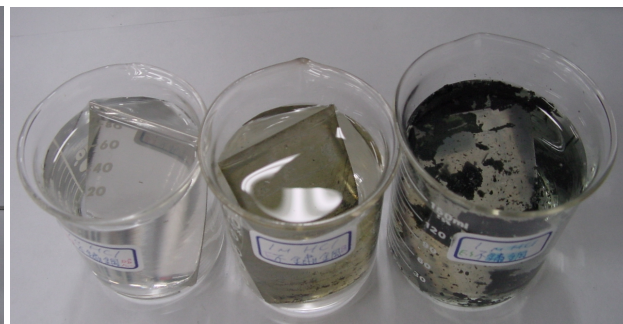


圖 10 (b) 不鏽鋼 SS304 塗布 PANi-EB、PANi-ES 浸於 1.0M HCl 3 分鐘後，顯示 PANi-ES 附著力最差。

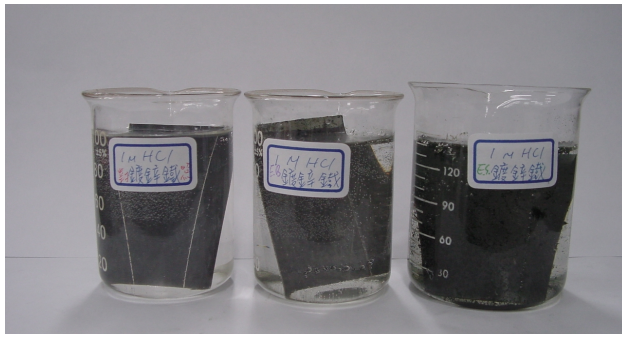


圖 11 (a) 鍍鋅鐵塗布 PANi-EB、PANi-ES 浸於 1.0MHCl 3 分鐘後，顯示表面鋅立即與鹽酸起反應，但內部鐵得到保護。

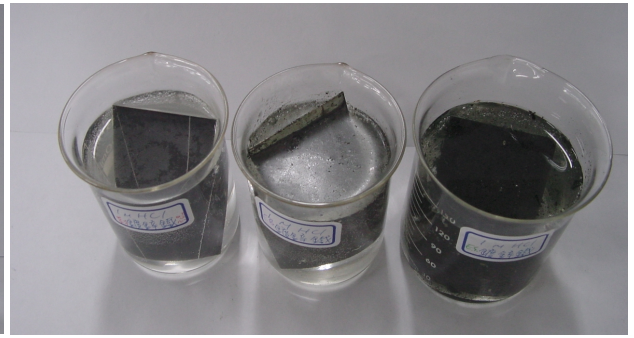


圖 11 (b) 鍍鋅鐵塗布 PANi-EB、PANi-ES 浸於 1.0MHCl 3 分鐘後，顯示表面鋅立即與鹽酸起反應，但內部鐵得到保護。

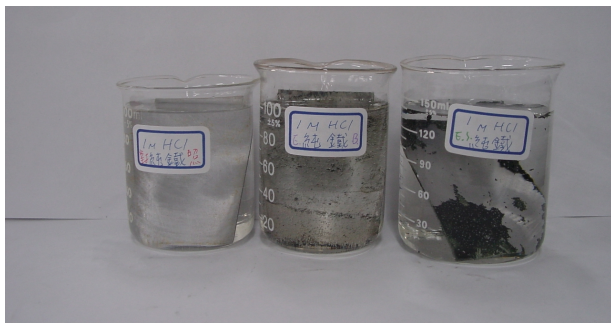


圖 12 (a) 純鐵塗布 PANi-EB、PANi-ES 浸於 1.0MHCl 3 分鐘後，顯示 PANi-EB 附著力較好。

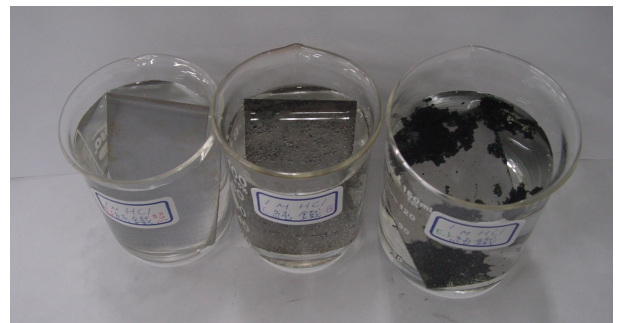


圖 12 (b) 純鐵塗布 PANi-EB、PANi-ES 浸於 1.0MHCl 3 分鐘後，顯示 PANi-EB 附著力較好。



圖 13 (a) 不鏽鋼 SS304、鍍鋅鐵、純鐵浸於 1.0MHCl 3 分鐘後，顯示不鏽鋼耐腐蝕力最好，鍍鋅鐵最快反應，但內部鐵得到保護。

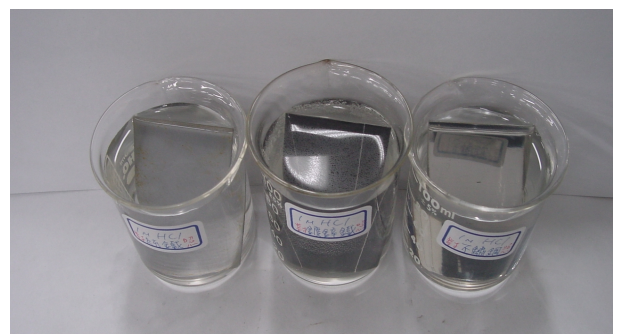


圖 13 (b) 不鏽鋼 SS304、鍍鋅鐵、純鐵浸於 1.0MHCl 3 分鐘後，顯示不鏽鋼耐腐蝕力最好，鍍鋅鐵最快反應，但內部鐵得到保護。

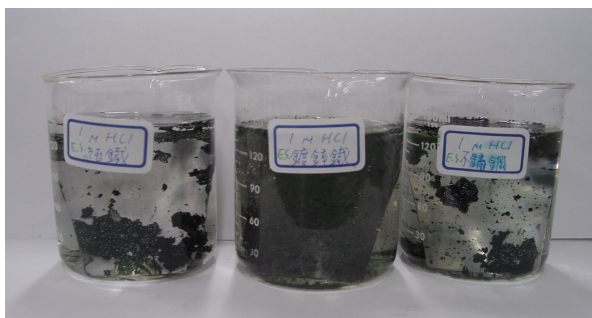


圖 14 (a) 不鏽鋼 SS304、鍍鋅鐵、純鐵塗布 PANi-ES 浸於 1.0MHCl 3 分鐘後，顯示三者附著力都不好。

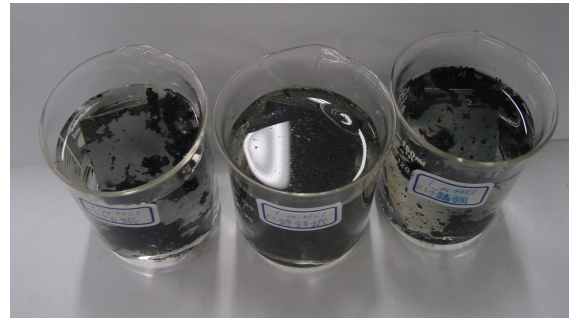


圖 14 (b) 不鏽鋼 SS304、鍍鋅鐵、純鐵塗布 PANi-ES 浸於 1.0MHCl 3 分鐘後，顯示三者附著力都不好。

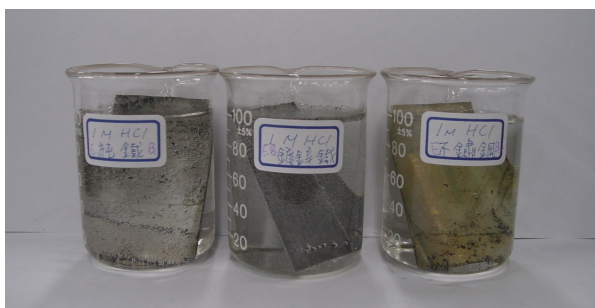


圖 15 不鏽鋼 SS304、鍍鋅鐵、純鐵塗布 PANi-EB 浸於 1.0MHCl 3 分鐘後，顯示不鏽鋼、純鐵附著力最好，鍍鋅鐵最差。

## 柒、結果討論：

### 一.導電高分子聚苯胺性質與合成方法探討<sup>【31-41】</sup>

文獻中有很多有關聚苯胺研究報告，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表所示：

#### 1.氧化劑：

常用的氧化劑為 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 。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一：

表一 氧化劑對聚苯胺狀態及導電度的影響

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	導電度高
1.25-2.0	高氧化態	導電度降低，酸性中易水解劣化

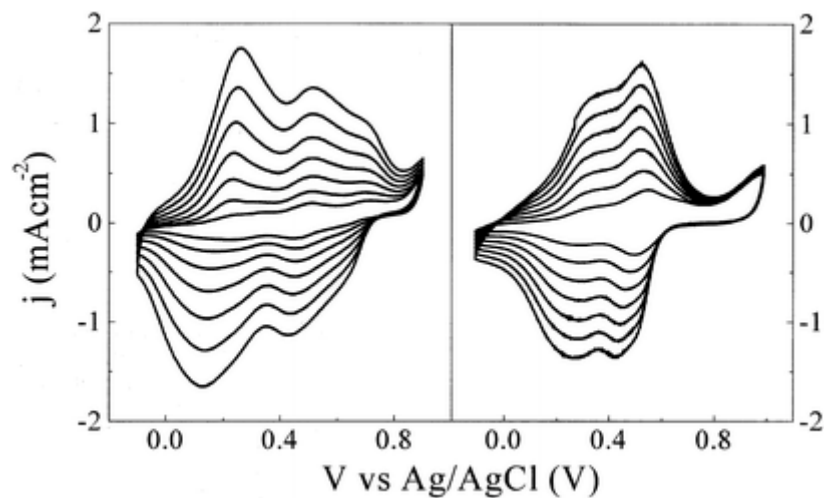
我們獲得以下結論：1MHCl， $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ /苯胺莫耳比 1：1 聚合所得為產物為頭對尾(氮-苯環聚合)鹽式中間氧化態聚苯胺。經丙酮及鹽酸水洗過濾乾燥後，為深綠色粉末產物；置於氨水或氫氧化鈉水溶液中，可得深藍色鹼式中間氧化態聚苯胺。

## 2. 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。

## 3. 聚苯胺的電化學性質：

以循環伏安法(cyclic voltammetry)進行測試，即改變電壓，測量電流。所得循環伏安圖二所示。



圖二. 聚苯胺循環伏安圖

## 4. 聚苯胺鹽酸鹽（置於緩衝液中）：

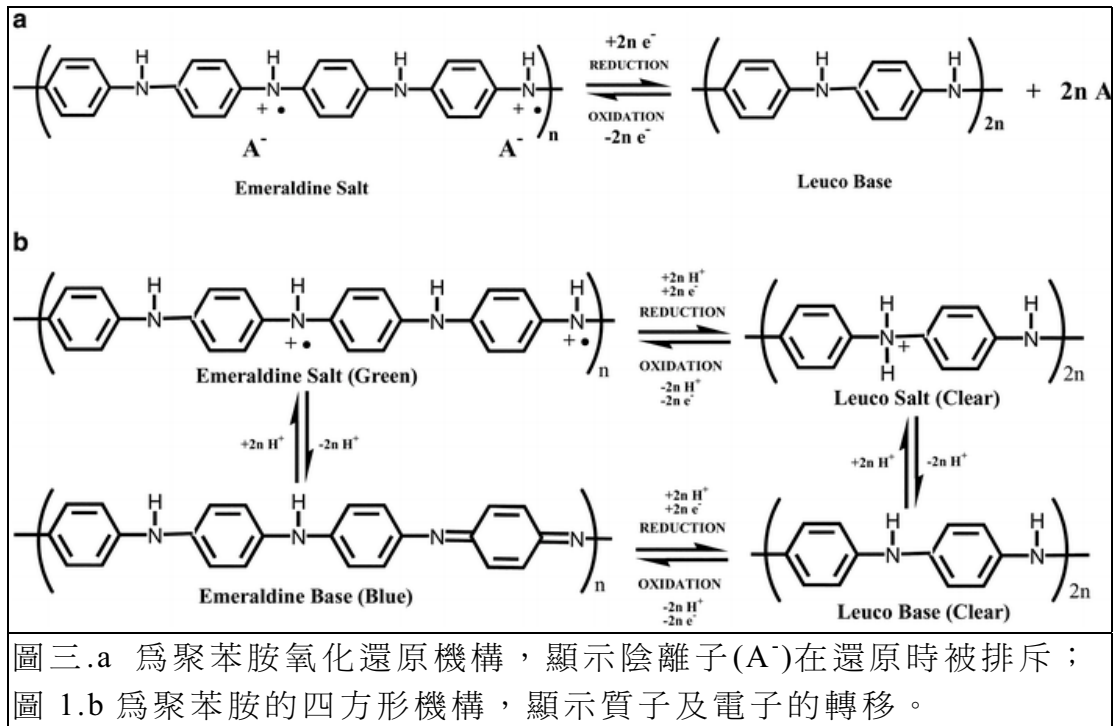
鹼式完全還原態聚苯胺（淡黃色） → 鹽式中間氧化態聚苯胺（綠色，可逆） → 鹼式完全氧化態聚苯胺（藍紫色，不可逆）

## 5. 化學合成法：

將苯胺單體溶於酸性溶液中，然後以三極法(工作、輔助、參考電極)在電解槽中施加電壓，以定電壓、定電流或定電位掃描方式氧化聚合聚苯胺。通常使用白金電極為工作電極及輔助電極，飽和乾汞（SCL）或 Ag/AgCl 電極為參考電極。聚合後可在工作電極表面上得到一層聚苯胺薄膜。

## 二.導電原理探討：

一般而言，本質態的聚苯胺不具導電性。經摻雜酸部分氧化後的聚苯胺（正－摻雜）對整體之電中性而言，具有相對陰離子使造成其導電性。此種正摻雜的機構，對於聚苯胺而言為質子與電子摻雜入高分子內，如下圖三.所示：



本質態聚苯胺 (Leuco Base, LB, 透明無色) 經摻雜酸後成為 Leuco Salt (LS, 透明無色)；LB 經氧化及去質子後成為氧化態聚苯胺 (Emeraldine Base, EB, 藍色)；LS 經氧化及去質子後成為 Emeraldine Salt (ES, 綠色)；EB 經酸摻雜成為 ES (顏色由藍變綠)。

## 三.測試不同腐蝕條件下聚苯胺的防蝕效果

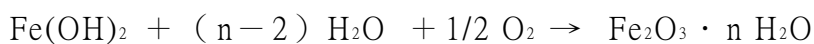
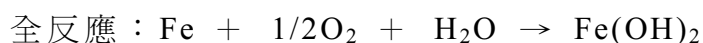
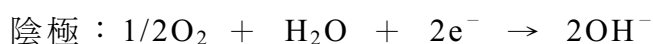
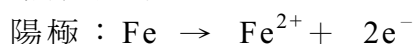
以聚苯胺塗佈於鐵、鍍鋅鐵、不銹鋼上的腐蝕抑制測試數，據文獻中，一般金屬以溶劑清洗、酸除銹斑、鹼液清洗、去油脂、超音波洗淨等方法預處理。高分子塗佈的方式：(1) PANi-ES 溶於甲苯，直接塗佈於金屬表面，不塗頂漆<sup>[13]</sup> (2) 只塗 PANi-ES、PANi-EB、PANi-ES：防蝕效果為 PANi-EB > PANi-ES<sup>[16]</sup> (3) 以 PANi 為底漆，塗以不同頂漆<sup>[18, 19]</sup>。

測試方法為：(1) 0.3MNaCl (2) 0.5MHCl (3) 1MHCl。浸漬時間由 100 時至 1000 時。腐蝕程度由目視或分析溶解的鐵離子濃度。

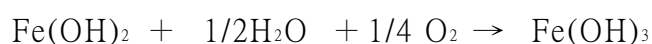
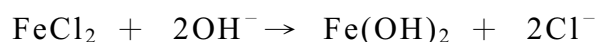
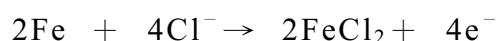
由實驗解果可證實文獻資料中聚苯胺 PANi-EB 的防蝕效果最好。實驗結果也顯示以 PANi-ES 塗佈在不鏽鋼、純鐵及鍍鋅鐵上之附著效果最差，因此無法達到保護防蝕作用。

#### 四.聚苯胺防蝕原理探討

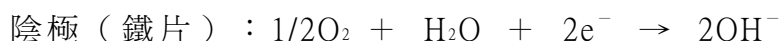
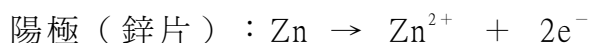
1.鐵金屬腐蝕現象及原理<sup>[20]</sup>：高中化學第三冊實驗二十三述及鐵生銹之機構如下：



當外界存在氯離子時之腐蝕反應式如下<sup>[21]</sup>：



2.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，使陽極金屬得到保護。



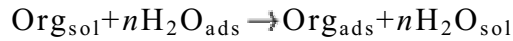
但是由表二聚苯胺導電高分子的還原電位（+0.4 to +1.0V）較鐵（-0.62V）高<sup>[7]</sup>，因此其防蝕原理不是陰極保護。而我們的實驗結果顯示鍍鋅鐵浸於酸液中馬上與酸起反應形成白色氧化膜以保護內層鐵，符合陰極保護原理。

表二. 還原電位表<sup>[7]</sup>

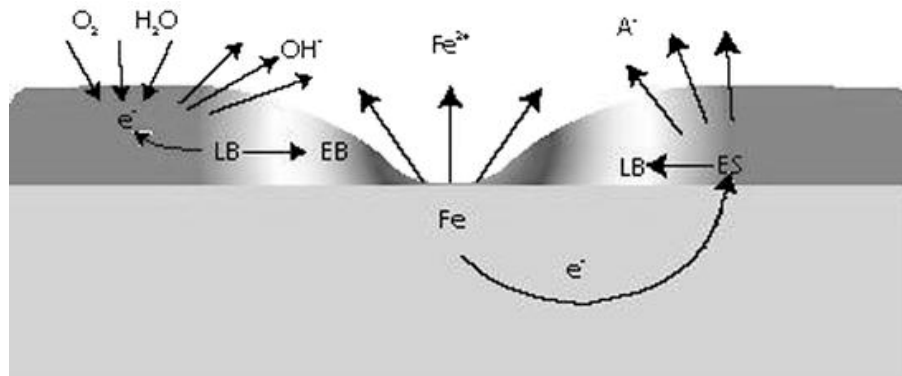
氧化還原對	還原電位(相對於標準氫電極在 pH 7)
Mg/Mg <sup>2+</sup>	-2.36
Al/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-1.96
Zn/Zn <sup>2+</sup>	-0.76
Fe/Fe <sup>2+</sup>	-0.62
H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	-0.41
H <sub>2</sub> O/O <sub>2</sub>	+0.82
CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	+0.42
Polypyrrole	-0.1 to +0.3 <sup>a</sup>
Polyaniline	+0.4 to +1.0 <sup>a</sup>
Polythiophene	+0.8 to +1.2 <sup>a</sup>

### 3. 聚苯胺防蝕機構及原理探討

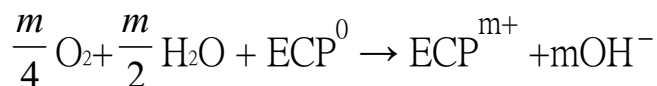
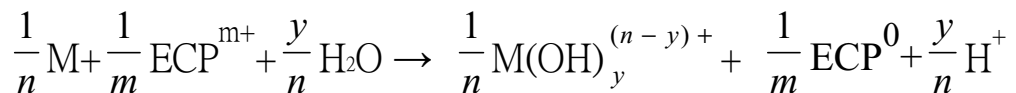
- (1) 阻隔保護：如同傳統塗漆一般，聚苯胺高分子亦具有阻隔效應。但無法看出聚苯胺為何防蝕效果優於一般油漆。
- (2) 腐蝕抑制劑：高分子有機物取代附著在鐵表面的水分子，如下式所示：



- (3) 陽極保護：如圖四所示，氧化態聚苯胺（ES，綠色）接受由鐵釋出的電子並同時去摻雜（失去  $\text{H}^+$ ）及排出對陰離子而成還原態聚苯胺（LB，無色），同時使鐵氧化成氫氧化鐵，對陰離子與鐵形成不可溶的鐵錯合物以保護鐵的表面。還原態聚苯胺釋出電子給水及溶氧，使還原成  $\text{OH}^-$ ，使局部的 pH 值升高，同時本身及去摻雜（失去  $\text{H}^+$ ）成為氧化態聚苯胺（EB，藍色）。

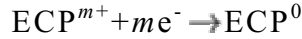
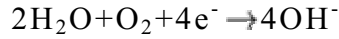


圖四．聚苯胺塗佈金屬表面孔洞的保護機構  
反應方程式如下：

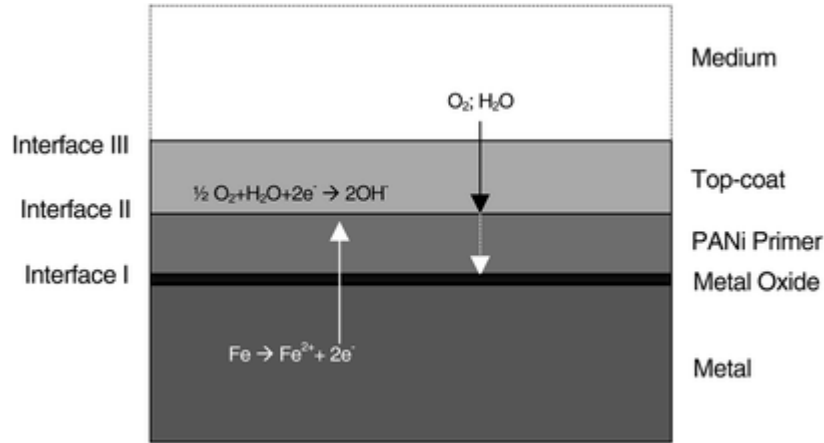


- (4) 惰性化：為了達到保護效果，使腐蝕電位向陽極遷移，即減少鐵與溶氧及水之間的電位差，降低腐蝕驅動力，進而減緩腐蝕的速率。
- (5) 形成保護性氧化物薄膜：當鐵表面塗上聚苯胺後會使鐵表面形成一層鐵氧化物薄膜。實驗顯示聚苯胺由透明轉為灰暗，且電荷傳送阻力也減小。
- (6) 阻礙離子擴散速率：學者認為當鐵表面塗佈聚苯胺時，鐵釋出電子給聚苯胺，造成金屬表面帶有正電荷，厚度約 0.1–1.0 埃。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  導電度為  $10^2\text{S/cm}$ ， $\text{Fe}_2\text{O}_3$  為半導體（導電度為  $<10^2\text{S/cm}$ ），因此正電荷建立於  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$  而非  $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的電子缺陷使其化學勢能改變，使其無法或更難氧化鐵離子而使對腐蝕更有抵抗力。

(7)電化學介面遷移：當鐵表面塗佈聚苯胺時，鐵釋出電子給聚苯胺，聚苯胺再釋出電子給水及溶氧。溶氧的還原反應發生於聚苯胺/電解液介面，而非聚苯胺/鐵介面（一般傳統塗漆溶氧的還原反應發生於油漆/鐵介面）。聚苯胺－ES 與  $\text{OH}^-$  反應形成聚苯胺－EB，對溶液的 pH 具有緩衝效應。



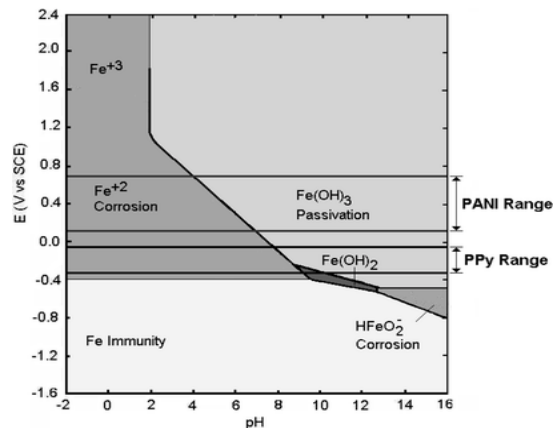
如下圖五鐵腐蝕機構：顯示陽極與陰極反應區藉聚苯胺而分開<sup>[17]</sup>。



圖五. 鐵腐蝕機構：顯示陽極與陰極反應區藉聚苯胺而分開 【17】

鐵在環境中的狀態改變可用 Pourbaix 圖六表示。圖中顯示鐵在高鹼性的環境中（約在  $\text{pH} = 12 \sim 13.5$ ），鐵的表面會形成一氧化膜（惰態膜），使鐵的腐蝕反應漸緩而停止。在酸性環境下，於一定的電位以上會產生腐蝕，因鐵將釋放  $\text{Fe}^{2+}$  而產生腐蝕反應。在一定電位以下，鐵將不會腐蝕，為圖中的免疫區。圖中水平線為聚苯胺及聚吡咯（polypyrrole）的還原電位。在  $\text{pH} > 4$  時，聚苯胺由 ES 轉變為 EB。 $\text{pH}$  愈大，在聚苯胺/鐵的表面使得經由陰極的攻擊失敗，因而使鐵不易腐蝕。

圖六. Pourbaix 圖：圖中水平線為聚苯胺及聚吡咯（polypyrrole）的還原電位。在  $\text{pH} > 4$  時，聚苯胺由 ES 轉變為 EB。



## 五.實驗成果：

- 1.完成鹽式中間態聚苯胺、鹼式中間態聚苯胺的合成。
- 2.完成聚苯胺在各種溶液中的測試，發現聚苯胺附著效果很差導致鐵片無法完全防蝕的結果。
- 3.完成鹽式中間態聚苯胺、鹼式中間態聚苯胺塗布在純鐵、鍍鋅鐵、不鏽鋼（SS304）的附著效果，發現對於同一種鐵片的附著力比較：E.B. > E.S.。
- 4.完成鹽式中間態聚苯胺、鹼式中間態聚苯胺塗布在純鐵、鍍鋅鐵、不鏽鋼（SS304）上浸漬於3%氯化鈉、0.5M 鹽酸、1M 鹽酸的腐蝕狀況測試，發現防蝕效果：E.B. > E.S.。
- 5.完成鹽式中間態聚苯胺、鹼式中間態聚苯胺防蝕研究機構的探討，發現防蝕研究機構為陽極保護。

## 捌、參考文獻：

- 1.KUNGL. VETENSKAPSAKADEMIEN, 2000.10.10, The 2000 Nobel Prize in Chemistry, THE ROYAL SWEDISH ACADEMY OF SCIENCES, <http://www.nobel.se/chemistry/laureates/2000/public.html>
- 2.陳永隆，2000 年諾貝爾化學獎介紹
- 3.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
- 4.陳壽安，導電高分子之研究
- 5.陳壽安，導電高分子與聚合反應動力學之研究
- 6.華沐怡，陳壽安，淺談共軛導電高分子及其光電應用
- 7.Dennis E. Tallman, Geoff Spinks, Anton Dominis and Gordon G. Wallace, Electroactive conducting polymers for corrosion control, Part 1. General

- introduction and a review of non-ferrous metals , Part 2. Ferrous metals ,  
Journal of Solid State Electrochemistry , © Springer-Verlag 2001 , DOI  
10.1007/s100080100212
8. 廖建勳，導電高分子之防蝕應用，化工資訊，1997.5，1-7。
  9. 王國華，本質型導電高分子於電腦塑殼電磁干擾消除應用研究，中國文化大學應用化學研究所碩士論文，2000
  10. Camalet JL, Lacroix JC, Aeiyaeh S, Chaneeching K, Lacaze PC (1998) Synth Met 93:133-142
  11. Wroblewski DA, Benicewicz BC, Thompson KG, Bryan CJ (1994) Polym Prepr (Am Chem Soc Div Polym Chem) 35:265-266
  12. Wroblewski DA, Benicewicz BC (1995) Conducting polymers as corrosion resistant coatings. Sandia National Laboratory, Los Alamos, pp 112-114
  13. Dominis A, Spinks GM, Wallace GG (1998) In: 56th Annu Tech Conf Soc Plast Eng, pp 1229-1233; (1998) Chem Abstr 130:44594
  14. Kinlen PJ, Silverman DC, Jeffreys CR (1997) Synth Met 85:1327-1332
  15. Lu WK, Elsenbaumer RL, Wessling B (1995) Synth Met 71:2163-2166
  16. McAndrew TP, Miller SA, Gilicinski AG, Robeson LM (1996) Polym Mater Sci Eng 74:204-206
  17. Schauer T, Joos A, Dulog L, Eisenbach CD (1998) Prog Org Coat 33:20-27
  18. Wessling B, Posdorfer J (1999) Synth Met 102:1400-1401
  19. Wessling B, Posdorfer J (1999) Electrochim Acta 44:2139-2147
  20. 高中化學第三冊實驗二十三，國立編譯館，1999
  21. 江明鴻，混凝土氫離子滲透行爲及腐蝕特性之研究，國立海洋大學，材料工程研究所，88
  22. 簡家淦、劉曉嶺，金屬腐蝕與防蝕，正言出版社，1971年。

- 23.賴耿陽、歐靜枝，螺紋、螺絲、螺帽，復文書局，1997年10月。
- 24.蕭以德、屈祖玉、盧燕平、李長榮，大氣環境對鍍鋅層腐蝕影響的區域分析，表面技術雜誌，1996年25卷6期。
- 25.盧燕平，金屬表面防蝕處理，冶金工業出版社，1995年5月。
- 26.廖光磊，螺絲防蝕處理，<http://www.tifi.org.tw/168-technology.htm>
- 27.高立衡，2001，本質導電性聚苯胺之防蝕研究，高雄醫學大學藥學研究所碩士在職專班碩士論文
- 28.金屬防蝕處理，機械工程師手冊(下)，中國機械工程師學會，1980年8月。
- 29.郭茂榮，導電高分子之直接鍍法，電路板資訊，61 民 82.02 頁 57-66
- 30.陳元慶，林淙敏，聚苯胺在直接電鍍之應用，電路板資訊，80 民 83.09 頁 96-102
- 31.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
- 32.李永明，萬梅香，浸漬聚合法制備透明導電聚苯胺薄膜的研究，高分子學報，ACTA POLYMERICA SINICA，1998 第2期
- 33.王宗雄，導電高分子聚苯胺之簡介及其應用，工業材料，175 民 90.07 頁 165-175
- 34.王宗雄，本質型導電高分子聚苯胺之簡介及其應用，塑膠資訊，54 民 90.05 頁 37-47
- 35.葉育睿，2000，ITO 電極上無電聚合聚苯胺膜及其在聚合物發光二極體的應用，國立中央大學化學研究所碩士論文
- 36.黃智峰，2000，主鏈含電子傳遞基發光高分子的合成及特性研究，國立成功大學化學工程學系碩士論文
- 37.黃柏昌，2000，TP-PPV 和 MEH-PPV 共聚物之製備和光電性質，國立臺灣大學材料科學與工程學研究所碩士論文

38. 陳昀聖，2000，水溶性硬桿式聚電解質的合成與電性，國立中山大學材料科學研究所碩士論文
39. 陳怡旦，2000，聚苯胺修飾膜之合成與電化學及材料特性，國立中正大學化學工程研究所碩士論文
40. 郭鎮鉸，2000，聚苯胺及三氧化錫互補式電變色元件電變色性質研究，國立中央大學化學工程研究所碩士論文
41. 柯惠琪，2000，含聚苯胺之電致色變元件之性質研究，國立臺灣大學化學工程學研究所碩士論文

## 附錄、實驗日誌：

**90年9月3日 星期一**

開學的第一天，開始了理組的學習課程。

**90年9月12日 星期三**

上課時老師提到新名詞「導電塑膠」引起了我們的興趣。

**90年9月17日 星期一**

利用納莉颱風放假的日子，我們互相討論什麼是「導電塑膠」。塑膠原是絕緣體，且具可塑性，塑膠遂深入世界的各個角落。萬一這種材料能導電的想法，早在1930年代、1940年代，有關「如果擁有某種特殊的分子結構（molecular structure），塑膠將像金屬一樣」的理論也相繼出現。

**90年9月19日 星期三**

在化學課裡，老師提到校內將籌辦科展研習，這個消息，讓我們感到興奮，這是個

學習的好機會，因此我們決定參加科展。

### **90年9月22日 星期六**

今天是科展研習的第一天，科展指導老師：陳孝誠老師讓我們了解了所謂的「科展」示怎麼一回事。首先，我們必擬定題目，接著搜尋資料、文獻整理、實驗設計、架設、進行實驗。陳老師將為我們上一連串有關化學的課程，讓我們對化學有更進一步的認識與瞭解及穩固的基礎。

### **90年9月26日 星期六**

上課內容：簡單的介紹導電高分子的種類及如何以導電高分子製成發光二級體、充放電池的應用（參考文獻：陳壽安——導電高分子:新世代電光材料）

### **90年10月1日 星期一**

上週上課的內容引起了我們很大的好奇心。高分子聚合物能導電？！假使此為事實，那麼，它亦可拿來應用在防蝕囉？因為，在防蝕的機構中，就有一項是利用金屬間活性大小不一而達到防鏽的目的。Ex：鐵管和鋅片。屬於陰極保護。

### **90年10月3日 星期三**

我們從查得的資料發現所謂導電塑膠最初是義大利的納達教授首先於1958年合成這種塑膠，那就是——聚乙炔。聚乙炔亦屬於導電高分子的一種，並有順式及反式聚乙炔之分別。（參考文獻：陳永隆——2000年諾貝爾化學獎介紹）

### **90年10月4日 星期四**

基於種種對導電分子的好奇之下，我們決定以網路搜查更多有關「導電分子的應用」方面。

其中有一偏正符合我們的興趣：本質導電性聚苯胺之防鏽研究！（參考文獻：高立衡）內容是：利用陽極防蝕原理，將摻雜態聚苯胺塗於鋼片上，利用其氧化及導電特性將鋼片表面迅速氧化，形成氧化層，再使之鹼化，而達到防蝕效果！

原來導電高分子真的能防蝕，而之前的推論被證實，更讓我們有股衝動要將它真實化。

### **90年10月6日 星期六**

確切的決定以「聚苯胺導電高分子在鐵系金屬上的應用與研究」為科展的題目。上台報告實驗粗流：1.須設置兩組實驗（對照組與實驗組）；2.製作聚苯胺導電高分子；3.將聚苯胺導電高分子塗於鐵片上，再測試其防鏽性！

### 90年10月20日 星期六

上課內容：導電高分子聚苯胺特性研究。包括其導電機構、參雜物、溶於何種有機溶劑、何謂水溶性聚苯胺、合成方法、合成所需藥品、合成步驟。

### 90年11月3日 星期六

擬定實驗步驟，準備聚苯胺的合成方法以及合成所需藥品。

### 90年11月17日 星期六

純鐵處理：

1. 將純鐵浸泡於丙酮中—去油脂。
2. 以砂紙磨除鐵鏽。
3. 用鹽酸清洗—除鏽。
4. 用氫氧化鈉清洗—洗去鹽酸。
5. 用蒸餾水清洗。
6. 烘乾待用。

### 90年11月22日 星期四

經實驗發現：苯胺具毒性，且難溶於水，溶於鹽酸。而聚苯胺無毒，溶於丙酮、氯仿、DMSO、THF。

### 90年11月24日 星期六

純化聚苯胺

- (1) 將合成後的聚苯胺經過水流抽氣過濾。(墨綠)
- (2) 加入 0.1M 的鹽酸，再行過濾，取得過濾後之鹽式中間態聚苯胺。(E.S.，墨綠)【質子酸參雜】
- (3) 將鹽式中間態聚苯胺加入 0.5M 的氨水，再過濾一次，取得過後之鹼式中間態聚苯胺。(E.S.，藍)【去質子化】
- (4) 將鹼式中間態聚苯胺加入 1000ml 的蒸餾水攪拌後過濾。
- (5) 以 D.M.S.O.溶解。

改良：

1. 於 4.5.間原應先真空乾燥後烘乾 24 小時，今省略此步驟。
2. 原利用「水流抽氣過濾」，為提高過濾速度，改良為『馬達抽氣機』。
3. 原先將純化後的聚苯胺真空乾燥後才可使用，今為直接溶於有機溶劑（丙酮）中，

再塗布於鐵片上後烘乾。

**90年12月8日 星期六**

溶液配置：

1. 配置 3%氯化鈉 1000 克。
2. 配置 0.5M 鹽酸 1000 克。
3. 配置 1M 鹽酸 1000 克。

導電高分子的防蝕應用 實驗：

1. 準備：純鐵、鍍鋅鐵、不鏽鋼（SS304）各 6 片；3%氫氧化鈉、0.5M 鹽酸、1M 鹽酸溶液各 1000 克；100 毫升燒杯 18 個。
2. 將純鐵、鍍鋅鐵、不鏽鋼（SS304）各一片浸泡於 E.B.（溶於 D.M.S.O.中）溶液後烘乾。
3. 烘乾後分別浸入 3%氯化鈉、0.5M 鹽酸、1M 鹽酸溶液中。
4. 並同時置放對照組。

**90年12月15日 星期六**

實驗檢討：

1. 是否應該試試其他溶液去溶解聚苯胺的狀況？例如：氯仿、環氧樹脂（需 E.S 狀態下）。
2. 溶於 D.M.S.O.的聚苯胺，是否有水分的存在，對於直接塗布於鐵片上，是否造成漏洞，而達不到較佳附著效果？
3. 合成聚苯胺時，數據上是否錯誤？

**90年12月22日 星期六**

實驗觀察：

1. E.B.塗布之附著力比較：不鏽鋼 > 鍍鋅鐵 > 純鐵。
2. E.S.塗布之附著力比較：純鐵 > 鍍鋅鐵 > 不鏽鋼。
3. 對於同一種鐵片的附著力比較：E.B. > E.S.

**90年12月29日 星期六**

實驗討論：

1. 爲什麼已在多年前所發現的導電高分子未能普遍應用於防蝕應用上？
  - ◎ 需考慮到導電高分子的附著力佳或差；
  - ◎ 聚苯胺在何種類、何狀態下能最安定；
  - ◎ 聚苯胺是否適合大面積塗布，而不至脫落。
2. 未普遍化的原因是因爲製作過程太複雜嗎？是不是可以試試其他的方法製作出同樣的聚苯胺？

**91年1月5日 星期六**

由實驗結果得知聚苯胺的附著效果還尙待更深入的研究，因爲我們做出來的聚苯胺對於鐵系金屬的附著效果並不好。

由實驗結果得知聚苯胺於鹼式中間態聚苯胺及低溫的狀態下最穩定。

由實驗結果得知若要將聚苯胺大面積塗布實在很困難；聚苯胺的合成方法只有（1）電化學合成法（2）化學合成法，因爲，不可能做出超大電鍍槽或使聚苯胺成功的附著其上而不脫落，因此聚苯胺並不適合大面積塗布。若研發成功，即可用於精密科技或高級電路板以達到防蝕的效果。

至於聚苯胺未普遍化的原因是製備過程過於繁雜、反應時間過長，因此聚苯胺並不適合大面積塗布。

**91年1月12日 星期六**

檢討實驗內容，於寒假時重新製作實驗。

**91年1月21日 星期一**

鹽式中間態聚苯胺：

- (1)將合成後的聚苯胺經過馬達抽器過濾後，得到本質態聚苯胺，呈墨綠色。
  - (2)【質子酸摻雜】將本質態聚苯胺加入 0.1M 鹽酸後過濾，再以蒸餾水水洗至濾液無色爲止。
- (1) 烘乾後即爲鹽式中間態聚苯胺，呈墨綠色。(Emeraldine Salt, 簡稱 E.S.)

**91年1月22日 星期二**

鹼式中間態聚苯胺：

- (1)取二分之一尙未烘乾之鹽式中間態聚苯胺加入 0.5M 的氨水，過濾後以蒸餾水水洗至濾液無色爲止。
- (2)烘乾後即爲鹼式中間態聚苯胺，呈藍色。(Emeraldine Base, 簡稱 E.B.)

**91年1月23日 星期三**

收拾前兩日實驗藥品及用具。

**91年1月24日 星期四**

將合成後的聚苯胺試著溶於氯仿、D.M.S.O.、T.H.F.。發現：其只溶於D.M.S.O.。將鹽式中間態聚苯胺、鹼式中間態聚苯胺分別溶於D.M.S.O.後，裝進錐形瓶中待用。

**91年1月25日 星期五**

取鐵片分別浸漬於E.B.和E.S.中。兩鐵片浸漬10分鐘，另兩鐵片浸漬30分鐘。週一觀察其結果。

**91年1月28日 星期一**

發現浸漬過E.B.和E.S.之鐵片生鏽。於是改成浸漬1小時及2小時，隔日觀察。

**91年1月29日 星期二**

發現又生鏽，於是根據文獻資料，改為浸漬100時至1000時。

**91年1月30日 星期三**

整理參展資料及書面報告。

科展負責老師正式幫我們測試口頭報告，訓練應變能力。

**91年1月31日**

製做海報內容（八頁）。校正書面資料。