

臺灣二〇〇三年國際科學展覽會

科 別：化學科

作品名稱：奈米防蝕專家-微乳液法製備聚苯胺奈米粒子及
其在防蝕應用研究

得獎獎項：化學科佳作

儲備代表

學 校：國立桃園高級中學

作 者：鍾茵竹

作者簡介



鍾茵竹，目前就讀國立桃園高中。從小就很喜歡自然科學，尤其是做實驗，常幻想有天能成爲偉大的科學家。家中排行最小，由於父母都是學化工的，所以家裡有不少化工的書籍。耳濡目染之下，對化學方面有極大興趣。上了高中，在同學的鼓勵下參加了這次的國際科展，也很慶幸有一對開明的父母，對我的決定也全面支持我。使我在整個過程中，雖累卻不覺苦，還有老師辛苦的指導下，從實驗中真了學到很多東西，也明白在科學的領域中還有很多是我所要學習的，我想如果還有機會，我會一直努力下去。

奈米防蝕專家一

微乳液法製備聚苯胺奈米粒子及其在防蝕應用研究

中文摘要：

導電高分子在各面之應用非常廣泛，其中聚苯胺因價格便宜，製作簡便，使其應用潛力更為突出。聚苯胺在鐵系及非鐵系金屬之防蝕能力已被證實，但由於聚苯胺與金屬之附著力不良使其應用受到限制。奈米粒子所具有的表面效應、小尺寸效應及宏觀量子隧道效應，使得奈米微粒材料之應用蓬勃發展。但在高分子奈米微粒之製備仍屬有限。本文以微乳液法製備聚苯胺奈米粒子，以提高聚苯胺與金屬間之附著力，使其防蝕能力充分發揮。國外雖已有廠家製作聚苯胺防蝕塗料，但屬於商業機密無從得知其製備方法。本文所研發的微乳液法則是國內首創！

關鍵字：奈米聚苯胺、微乳液法、防蝕

Abstract :

The development and application of the conducting polymer polyaniline is getting prosperous and popular. The capability of polyaniline in corrosion protection has been proved. But due to the adhesion of polyaniline on the metal is poor, the applications are restricted. By the way, the nanoparticles have the special effects such as the surface effect, the small size effect and the macro-quantum channeling effect make its applications are prosperous.

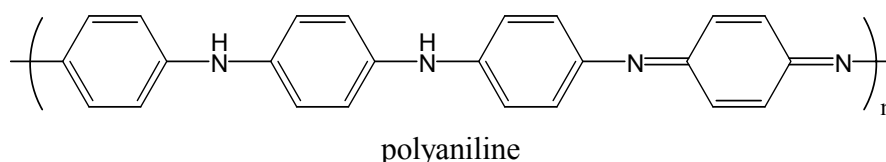
In this paper, the authors utilized the microemulsion method to produce the polyaniline, to modify the adhesion of polyaniline on the metal in order to improve the effect of the corrosion protection of polyaniline in ferrous metal. The experimental results show that the nano-polyaniline has good adhesion on metal. The metal coated a layer of nano-polyaniline has the great ability of anticorrosion under different corrosion situations after weeks. The nano-polyaniline produced by the microemulsion method add the recipes invented by the authors has great potential to use in scale-up production in industry.

keywords : nano-polyaniline 、 microemulsion 、 anticorrosion

壹、 研究動機

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^[1,2]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^[3-6]。

其中聚苯胺(結構如下圖)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^[8]。

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？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。

聚苯胺的合成方法一般分成(1)化學合成法(2)電化學合成法^[9]。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。且實用上也不易將大物件金屬電鍍。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。

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

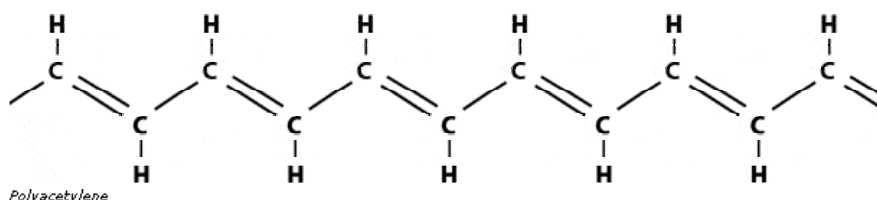
- (一) 微乳液法製備聚苯胺奈米粒子
- (一) 聚苯胺奈米粒子與金屬之附著力測試
- (二) 聚苯胺奈米粒子與金屬之防蝕能力測試

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，

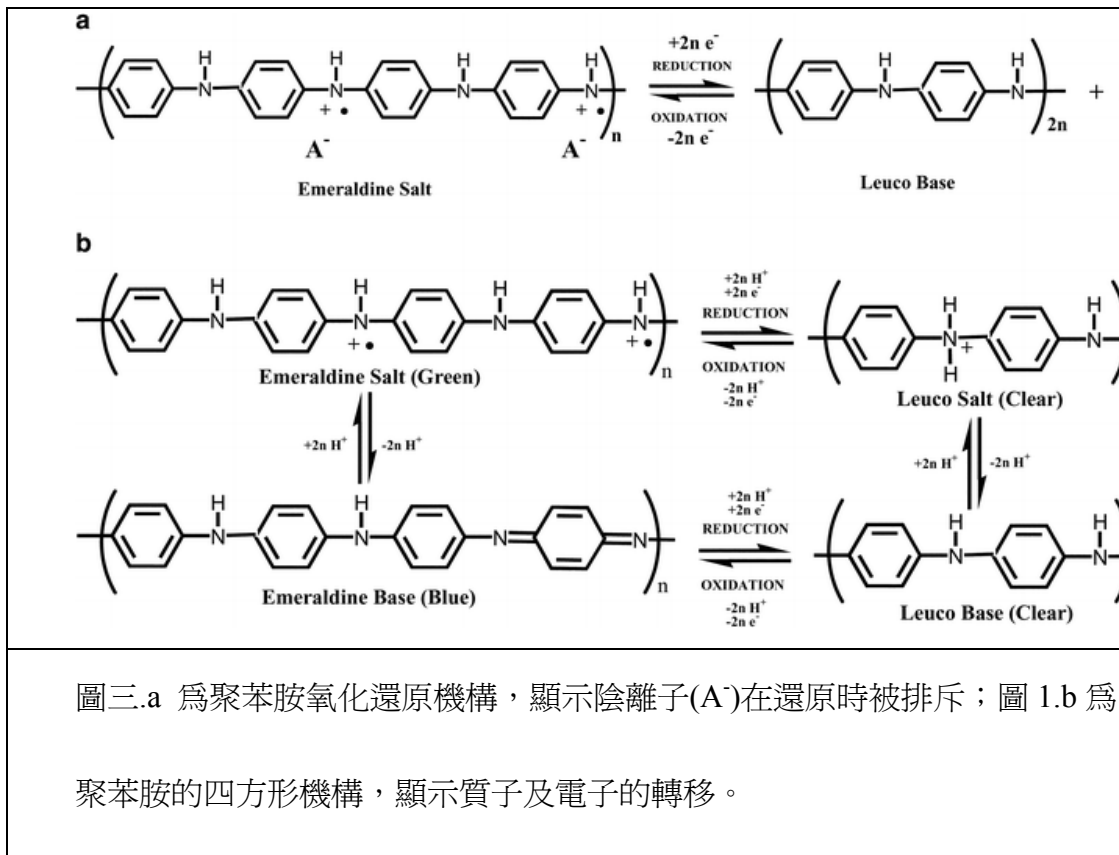
在分子主鏈上具有單鍵、雙鍵(或參鍵)交替之共軛結構，使電荷或電子可沿著分子鏈或跨分子鏈運動，因而具導電性的高分子量物質，及謂之共軛導電高分子(Conjugated Conducting Polymer)。而所有的導電高分子都屬於所謂的”共軛高分子”。共軛高分子最簡單的例子是聚乙炔。它由長鏈的碳分子以 sp^2 鍵鏈結而成(見圖)。由於 sp^2 鍵結的特性，使得每一個碳原子有一個價電子未配對，且在垂直於 sp^2 面上形成未配對鍵。我們可以想像，相鄰原子的未配對鍵的電子雲互相接觸，會使得未配對電子很容易沿著長鏈移動。



爲了使共軛高分子導電，必須要做參雜。這和半導體經過參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)，導電度的變化可由參雜(Doping)前的 $10^{-12} \sim 10^{-9}$ S/cm 增加至參雜後的 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 π 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、聚苯胺導電原理探討

一般而言，本質態的聚苯胺不具導電性。經參雜酸部分氧化後的聚苯胺(正一參雜)對整體之電中性而言，具有相對陰離子使造成其導電性。此種正參雜的機構，對於聚苯胺而言爲質子與電子參雜入高分子內，如下圖所示：



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

三、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，在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**：常用的氧化劑爲 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 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：

表二 氧化劑對聚苯胺狀態及導電度的影響

(NH ₄) ₂ S ₂ 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：1MHCl，(NH₄)₂S₂O₈/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。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。

表三 聚苯胺酸摻雜效應比較表

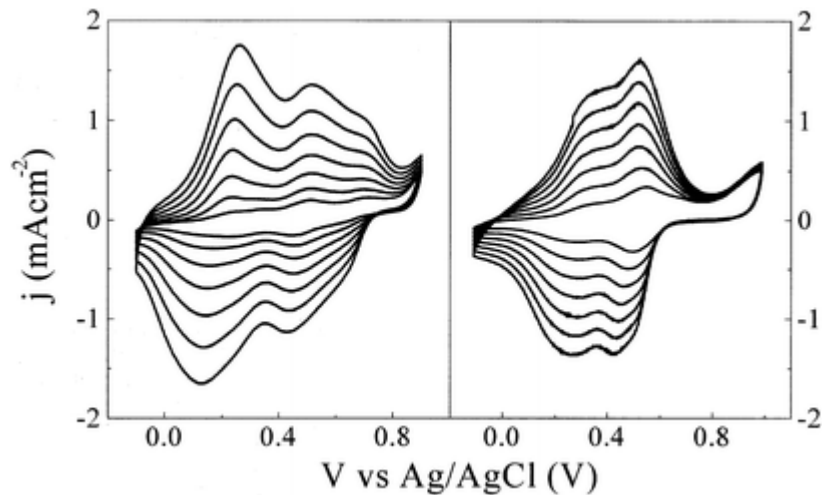
無機酸/小分子有機酸摻雜：加工性不佳，少有溶劑可溶解，室溫或以上蒸發導電度下降	強酸(苯環-苯環聚合)	HCl：聚合速率慢，平滑狀
		HClO ₄ ：聚合速率慢，平滑狀
		H ₂ SO ₄ ：聚合速率快，顆粒或網狀
		HBF ₄ ：聚合速率快，顆粒或網狀
	弱酸/中性(氮-苯環聚合)	
	鹼性(氮-氮聚合)	
高分子酸：酸摻雜劑、聚電解質可溶於水。結合力：氫鍵、長距離靜電吸引力	聚苯乙烯磺酸、聚丙烯酸、PAMPSA、CSA、丙烯醯胺 (AAM)、十二烷基苯磺酸、雙硫二苯胺、PAPSAH/V2O5、烷基衍生物、有機硫化物 DMcT、環上取代的 sulfonated polyaniline (SPAN)、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

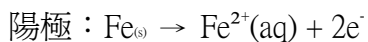
3. **聚苯胺的電化學性質**：以循環伏安法(cyclic voltammetry)進行測試，即改變電壓，測量電流。所得循環伏安圖如下所示。



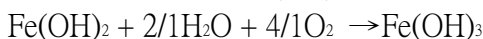
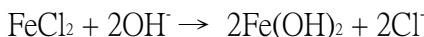
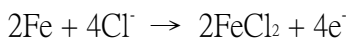
圖二. 聚苯胺循環伏安圖

四、導電高分子聚苯胺之防蝕原理

(一) 鐵金屬腐蝕現象及原理：高中化學第三測實驗二十三述及鐵生鏽之機構如下：



當外界存在氯離子實之腐蝕反應式如下：



(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：

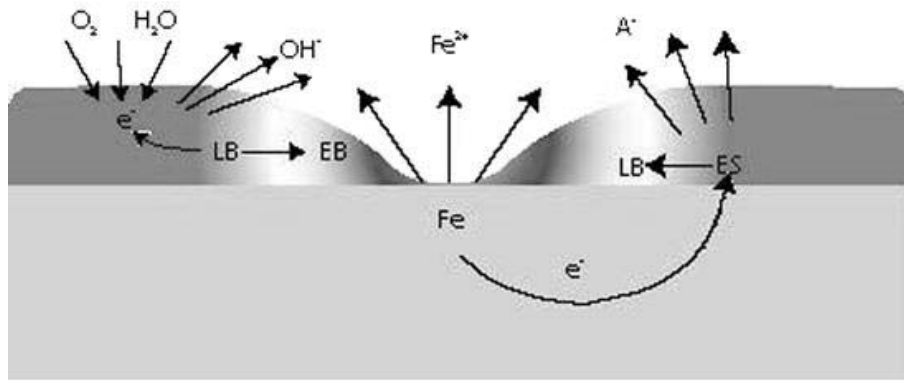
1. 阻隔保護：如同傳統塗漆一般，聚苯胺高分子亦具有阻隔效應。但無法看出聚苯胺防蝕效果為何優於一般油漆。

(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：

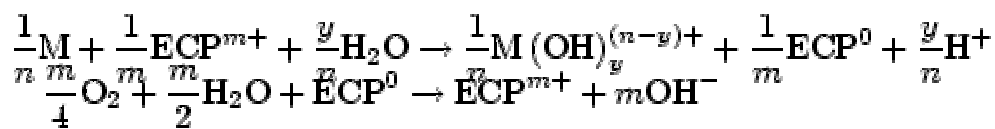


(3) 陽極保護：如下圖所示，氧化態聚苯胺（ES，綠色）接受由鐵釋出的電子並同時去摻雜（失去 H^{+} ）及排出對陰離子而成還原態聚苯胺（LB，無色），同時使鐵氧化成氫氧化鐵，對陰離子與鐵形成不可溶的鐵錯合物以保護鐵的表面。還原態聚苯胺釋出電子給水及溶氧，使還原成 OH^{-} ，使局部的 pH 值升高，同時本身及去摻雜（失去 H^{+} ）成為氧化態聚苯胺（EB，藍色）。



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。

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。

五、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 $1 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$ 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

奈米粒子的特性為

- 【1】具有與一般固體晶體向或非晶質結構不同之原子結構。
- 【2】具有和其成分相同，但為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

奈米粒子的製備方法可分為

1. 化學法：

化學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

2. 物理法：

物理法製成前後化學組成並無改變，是利用機械力將固體塊材微細化，或藉固相經氣相重新析出的過程中控制粒徑及晶態而獲得微粉。

其大致又分：【1】粉碎法

- 【2】濺鍍法
- 【3】鹽析結晶法
- 【4】電弧放電法
- 【5】流動油面上真空蒸鍍法
- 【6】氣相蒸發法

六、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良好的界面活性劑配合。

(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制造奈米材料的原料，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。

微乳法制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納米微粒團聚的問題。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。

七、界面活性劑

(一) 特質及其原理

基本性質：

- (1) 表面吸附性。
- (2) 表面面膜形成性及排列性。
- (3) 表面張力降低性。
- (4) 微胞 (micell) 形成性。

界面活性劑分子可分為親油基 (lipophilic group)、連結基與親水基 (hydrophilic group) 三部分，溶於水後可視親油部分解離成陰離子、陽離子、兩性離子 (因水溶液之 pH 而解離成陽或陰離子) 或不解離成離子。

(二) 其種類可分：

(1) 依溶解性來區分可分成：

1. 水溶性界面活性劑
2. 油溶性界面活性劑

(2) 依分子構造來區分可分成：

1. 陰離子界面活性劑 (ANIONICS)

若界面活性劑的分子為可解離，而解離後，具有界面活性的一端帶有負電荷的就稱為陰離子界面活性劑。其典型用途是用於清潔、乳化和起泡。

2. 陽離子界面活性劑 (CATIONICS)

若界面活性劑的分子為可解離，而解離後，具有界面活性的一端帶有正電荷的就稱為陽離子界面活性劑。其典型用途是用於抗靜電及柔軟毛髮及增加對髮膚的吸附性。有些也具有起泡、清潔及殺菌作用。

3.非離子界面活性劑 (NONIONICS)

若界面活性劑的分子為不解離，而具有界面活性的整個分子都不帶電荷，則稱為非離子界面活性劑。典型用途為乳化、分散及溶化。

4.兩性離子界面活性劑 (AMPHOTERIC)

若界面活性劑在同一分子中，具有解離成陰離子的酸根存在，也同時具有解離成陽離子的胺基存在，隨溶液的 PH 值而變化，在酸性時呈陽離子性；在鹼性時呈陰離子性，就稱為兩性離子界面活性劑。這種界面活性劑通常較其他界面活性劑溫和，對頭髮皮膚的刺激性較低。典型的用途是溫和的洗劑用品。

(三)功能：

(1) 清潔作用 (CLEANSING OR DETERGENCY)

舉凡所有的個人衛生清潔用品，如香皂、洗髮精、洗面乳、沐浴乳、牙膏等，都是以具清潔作用的界面活性劑為其主要原料。其中，以陰離子界面活性劑為主劑，而非離子、兩性離子及陽離子，則視產品的特性作適當添加為輔劑。

(2) 起泡作用 (FOAMING)

有些界面活性劑，容易包覆空氣成穩定的薄膜，而具有起泡作用。起泡作用雖然與清潔作用沒有直接關聯，但是有些梳粧品，像洗髮精及牙膏、沐浴乳等清潔用品，其產品的起泡力對消費者的消費心理很重要。因此，只有具有優良的起泡力的界面活性劑才適合於製造洗髮精、沐浴乳。

(3) 乳化作用 (EMULSIFICATION)

所有含有油脂與水的各種化粧品，都需要藉著適當的界面活性劑來使油和水乳化成穩定的均勻物質。

(4) 溶化作用 (SOLUBILIZATION)

有時以水當溶劑，無法溶解油溶性的成份。此時有些非離子界面活性劑就擔任將油性成份溶化於水的角色。具有這種溶化作用的界面活性劑並不多，主要以醚類 (ETHERS) 的界面活性劑為主。是以環氧乙烷或環氧丙烷與脂肪酸酯反應而得。例如，POLYSORBATE 20, POLYSORBATE 80 及一些 ETHER 類活性劑像 PPG-10 CETYL ETHER。

溶化作用與乳化作用的不同點是，溶化作用通常成透明液狀或膠狀，而乳化作用是呈乳白色的不透明液狀或霜狀。溶化作用是界面活性劑將油脂以極細微的液滴分散在水溶液中。因為光線可以通過而呈透明狀。乳化作用，其油脂的分散液滴顆粒較大，可折射或反射光線，因而呈白色。

(5) 分散作用 (DISPERSING)

用於化粧的彩粧品 (MAKE-UP)的製造，最重要原料就是各種粉體，例如，

滑石粉、高嶺土、矽酸鹽、碳酸鹽、二氧化鈦、氧化鋅等，以及各種有機與無顏料、色澱等粉狀固體。無論是製造成液狀、膏狀或餅狀的彩粧品，各種不同性質的粉末具有不同的比重和界面特性。尤其是色料，在製造上必須分散得非常均勻，否則在色彩的品質控制和產品的安定性上將會出現問題。因此藉用界面活性劑的界面活性，可以將不同的粉末和色料做有效的均勻分散，使製得的產品分散的顆粒越細越好。

(6) 濡濕作用 (WETTING)

濡濕作用是藉由界面活性劑可以降低界面張力的作用，使不易吸附、附著的物質易於吸附附著。例如，油性表面要滲透水性物質，或水性表面要滲透油性物質，則界面活性劑可以改善其滲透力。

八、廷得耳效應

均勻液態介質中若有微粒懸浮，這些微粒都是漫無規律的隨機分布，當光線通過時，可作為次波源。又因為粒子間的間隔遠大於光波波長，次波之間沒有固定的周相關係，所以不會出現干涉相消的現象，因而出現向各個方向傳播的散射光，稱為廷得耳散射。

光線通過膠體溶液時，因為膠質粒子散射光線的緣故，顯出一條明亮的光束，此現象稱為廷得耳效應，真溶液則沒有這種現象。不同粒徑範圍的膠質粒子所散射的可見光頻率會有所不同，能使可見光發生散射現象的微粒多為奈米微粒。

肆、 研究設備器材

一、儀器：

一般研究室以 Transmission electron microscopy (TEM)觀察級測定奈米粒子粒徑大小，以 TGZ-3 particle size analyzer 分析粒徑分布，利用 DELSA 440SX instrument 分析聚苯胺奈米粒子 electrophoretic mobility。但限於校內設備不足無法使用前述儀器進行分析。由文獻回顧得知奈米粒子具有膠體粒子的三大特性：廷得耳效應、布朗運動及帶有電荷。所以設計一簡單裝置測定實驗中所製備的粒子是否具有廷得耳效應？藉此定性判斷所製的的粒子是否為奈米粒子。

廷得耳效應測定裝置如下所述：自製暗箱內部糊成黑色，在其中放置一盛裝聚苯胺溶液，左側以雷射筆照射，觀察光源散射現象。

二、實驗藥品

表三 實驗藥品

藥品名稱	分子式	備註
乙基苯磺酸 ethylbenzenesulfonic acid		摻雜劑
苯胺 Aniline		
過硫酸銨	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	氧化劑

界面活性劑		混合型
-------	--	-----

三、實驗設備：

電子秤
磁石攪拌機
水流抽氣過濾器

四、實驗過程：

(一)準備工作：

- 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。

表五 反應物與氧化用量

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

- 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。

表六 鹽酸配製

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

- 實驗計劃：如表七。

表七 實驗計劃

實驗編號	摻雜酸	界面活性劑	反應溫度 (°C)
E1	HCl	無	3-5
E2	HCl	無	19
E3	HCl	混合型	3-5
E4	無	混合型	3-5

註：反應條件：(1) 反應物：苯胺單體 (2) 氧化劑：過硫酸銨 (3) 反應物/氧化劑 (莫耳數比)：1：1

(二)聚苯胺的化學合成

實驗步驟：

- 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。
- 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。
- 冰浴下，AB 溶液混合倒入反應盒攪拌。
- 攪拌放置 20~30 分鐘。剛開始粉紅色，數分鐘後呈現淡紫色，約

- 10 分鐘後呈現藍色，深藍色，最後轉變為深綠色。
5. 將反應盒中聚苯胺粉末沉澱過濾分離出來，以大量去離子水洗去殘餘反應物，再以稀酸清洗，直至濾液無色為止，可得鹽式聚苯胺。聚苯胺呈現黏稠狀深綠色。濾液呈現紫紅色。
 6. 將聚苯胺連同濾紙置於坩鍋內，放入烘箱內烘乾（烘箱溫度設定為 80°C ）。經 1 小時後取出，刮下乾燥的聚苯胺置入研鉢內，以杵磨成粉末。

(三) 微乳液法製備聚苯胺奈米粒子

實驗步驟：

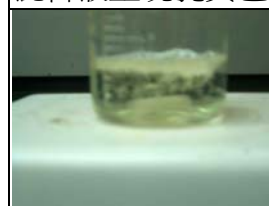
1. 取 1.2M 鹽酸 10ml 加入過硫酸銨 0.417g，冰浴下攪拌 10min 以上，得溶液 A。過硫酸銨溶於鹽酸水溶液中，呈現透明無色。
2. 取 1.2M 鹽酸 26ml 加入苯胺 0.17g，界面活性劑 0.5g，冰浴下攪拌 10min 以上，得溶液 B。苯胺溶於鹽酸水溶液中，呈現淡黃色。
3. 冰浴下，AB 溶液混合倒入反應盒攪拌。
4. 攪拌放置 20~30 分鐘。剛開始粉紅色，數分鐘後呈現淡紫色，約 10 分鐘後呈現藍色，最後轉變為深藍色。
5. 將反應盒中聚苯胺粉末沉澱過濾分離出來，以大量去離子水洗去殘餘反應物及界面活性劑，再以稀酸清洗，直至濾液無色為止，可得鹽式聚苯胺。聚苯胺呈現顆粒狀藍綠色。濾液呈現淡藍色。
6. 將聚苯胺連同濾紙置於坩鍋內，放入烘箱內烘乾（烘箱溫度設定為 80°C）。經 1 小時後取出，刮下乾燥的聚苯胺置入研鉢內，以杵磨成粉末。



苯胺、過硫酸銨及混合型界面活性劑溶液，苯胺完全溶解



混合液呈現乳黃色



混合液呈現乳黃色



混合液呈現紫色



混合液呈現深藍色



過濾(濾液呈紫色)且有泡沫產生



以去離子水清洗後聚苯胺呈深藍色

(四) 本質態聚苯胺奈米粒子製備

1. 配製表一至表四各藥品溶液備用。
2. 將界面活性劑溶於 500ml 去離子水。
3. 將前述溶液攪拌並慢慢加入苯胺。
4. 加入去離子水使溶液總體積至 1000ml。
5. 最後緩慢加入 400g/L 的氧化劑(NH₄)₂S₂O₈，觀察溶液顏色變化。攪拌 1hr。
6. 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，可得本質態聚苯胺。聚苯胺呈現黏稠狀黑色。濾液呈現淡黃色。
7. 將聚苯胺連同濾紙置於坩鍋內，放入烘箱內烘乾（烘箱溫度設定為 80°C）。經 1 小時後取出，刮下乾燥的聚苯胺置入研鉢內，以杵磨成粉末。

(五) 聚苯胺在有機溶劑中的溶解性測試

實驗步驟：

準備 50ml 的錐形瓶 20 個，並貼上標籤註明聚苯胺合成法及有機溶劑名稱。

將前述各實驗所得聚苯胺粉末個取 0.1 克置入錐形瓶內，再加入 25ml 有機溶劑，觀察溶解現象。

(六) 苯胺的電聚合

1. 配製 0.1M 鹽酸溶液 500ml，倒入 1000ml 燒杯中，加入 30ml 苯胺。（此步驟分成兩部分，一杯加入少許界面活

- 性劑，另一杯不加)
2. 將燒杯置入磁石，置於磁石攪拌器上，攪拌 30 分鐘。
 3. 連接電源供應器，正極為鐵片，負極為石墨棒，將正負極置入前述溶液中。
 4. 開啓電源，電壓設定為 7.5 伏特，電流為 0.1—0.2 安培，電鍍時間為 10 分鐘。

(七) 聚苯胺在鐵片上薄膜製程與附著力測試

1. 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，進行質子酸摻雜，取得過濾後之酸式中間態聚苯胺。(E.S.，墨綠) 取二分之一當做 E.B.與 E.S.的防蝕效果對照組，並先行烘乾後磨成粉末再溶於 THF 中待用。
- (3) 將剩下的酸式中間態聚苯胺加入 0.5M 的氨水，再過濾一次，進行去質子化，取得過後之 鹼式中間態聚苯胺。(E.B.，藍)
- (4) 將鹼式中間態聚苯胺加入 1000ml 的蒸餾水攪拌後過濾後，烘乾後磨成粉末再溶於 THF 中。
- (5) 改善方法：於 4.5.間原應先真空乾燥後烘乾 24 小時，今省略此步驟。原利用「水流抽氣過濾」，為提高過濾速度，改良為『馬達抽氣機』。

2. 溶液物性調整：為提高配置完成的溶液與鐵之間的附著力，嘗試使用下列方法

(1) 加入一些調整黏度及潤濕性的溶劑，如乙二醇、甘油，以增加和基板的附著力。

(2) 鐵片表質改善：將鐵浸漬於醇氧化物，如 TEOS，以使鐵片表面形成—OH 基，以使聚苯胺與鐵片形成共價建。

(3) 以低濃度的界面活性劑溶液浸漬鐵片 2 小時，再於鐵片表面塗佈聚苯胺溶液。

比較以上三種方法的優劣。

3. 鐵片處理：

- (1) 以砂紙磨除鐵鏽。
- (2) 用 0.1M 鹽酸溶液除去殘餘鐵鏽。
- (3) 用 0.1M 氫氧化鈉清洗—洗去鹽酸。
- (4) 用大量去離子水清洗。
- (5) 將鐵片浸泡於丙酮中—除去殘餘水分。
- (6) 將鐵片置於燒杯中陰乾待用。

4. 鐵片上塗佈聚苯胺溶液：使用浸鍍與旋鍍法。將處理後之鐵片置於燒杯中，以滴管吸取聚苯胺溶液緩慢滴於鐵片上，使聚苯胺溶液均勻分布於鐵片表面，形成薄膜。觀察聚苯胺是否與鐵片附著？

- (1) 取聚苯胺之 THF 溶液 25ml 加入 12.5ml 乙二醇，混合攪拌均勻，再塗佈於鐵片上。
- (2) 取聚苯胺之 THF 溶液 25ml 加入 12.5ml 甘油，混合攪拌均勻，再塗佈於鐵片上。

- (3) 配製 $4 \times 10^{-3} \text{g/L}$ 界面活性劑溶液潤溼鐵片 2hr。將潤溼鐵片置入聚苯胺懸浮液，觀察附著性隨時間的變化。
5. 熱處理：熱處理的目的在使薄膜和薄膜/基板間的鍵結增強，以提供適當的強度。將塗佈聚苯胺之鐵片於抽風櫃中抽氣自然陰乾後，放入烘箱內烘烤約 24 小時，以增加聚苯胺薄膜之附著度。

表八 聚苯胺溶液物性調整與附著力的關係

附著力現象觀察	Pani + THF + 乙二醇 (體積比 2:1)	Pani + THF + 甘油 (體積比 2:1)	Pani + 界面活性劑溶液	電聚合 (加界面活性劑)	電聚合 (不加界面活性劑)
不經熱處理	尚可 	不良 	尚可 	良好 	良好 
經熱處理 2 小時	尚佳 	尚可 	尚可 	尚佳 	良好 
經熱處理 24 小時	尚可 	不良 	尚佳 	良好 	良好 

(七) 聚苯胺的防蝕性能測試：

1. 腐蝕性溶液配製

- (1) 配製 3% 氯化鈉 1000 克。
- (1) 配製 0.5M 鹽酸 1000 克。
- (2) 配製 1M 鹽酸 1000 克。

2. 防蝕性能測試

- (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) 將純鐵、鍍鋅鐵、不鏽鋼 (SS304) 各一片浸泡於 E.B. 及 E.S. 溶液後風乾再浸泡再風乾，重複數次。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。

(八) 聚苯胺奈米粒子特性分析：

廷得耳效應測試：因為膠體粒子具有廷得耳效應，以自製廷得耳效應觀測器觀察廷得耳效應，以此印證所製得之聚苯胺為奈米粒子。

伍、 實驗結果與討論

(一) 微乳液法製備聚苯胺與其他方法之比較與探討

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，故兩項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。

微乳液法則是藉介面活性劑特有的親水端與疏水端，使苯胺單體均勻分散於水溶液中形成微胞屬於熱力學平衡。在微胞表面中的苯胺單體受到水相中氧化劑作用，彼此之間開始聚合。因微胞中苯胺單體數量有限，故聚合所成的聚苯胺其聚合數量預估如下：若微胞粒徑為 100nm，苯胺單體粒徑為 0.5nm，每一聚苯胺由 200 個苯胺單體所聚合。以滲透壓法測定其分子量，應可判斷其聚合度。

實驗結果如表八，微乳液法所得聚苯胺為藍綠色顆粒狀，一般化學法所得聚苯胺為墨綠色黏稠狀，兩者性狀完全不同，初步顯示兩者聚合度差異極大。也證明微乳液法製備所得之聚苯胺可能為奈米粒子。

微胞粒徑小，表面積大，故苯胺單體與氧化劑接觸機會大，預估形成聚苯胺的反應速率也較大。但實驗結果顯示反應速率反而較慢，其原因仍有待探討。

表九 微乳液法與其他方法製備聚苯胺產物性狀比較

實驗編號	界面活性劑	反應現象
E1	無	顏色變化較快，反應速率較快；濾液呈紫紅色；聚苯胺呈黏稠狀，深墨綠色
E2	無	顏色變化較慢，反應速率較慢；濾液呈藍色；聚苯胺呈黏稠狀，深墨綠色
E3	混合型	顏色變化較慢，反應速率較慢；濾液呈藍色；聚苯胺呈顆粒狀，淡藍綠色
E4	混合型	顏色變化較快，反應速率較快；濾液呈淡黃色；聚苯胺呈黏稠狀，黑色

(二) 聚苯胺在有機溶劑中的溶解性測試

實驗結果如表九，顯示一般化學合成法與微乳液法所製得的聚苯胺粉末皆不溶於正己烷與丙酮。前者微溶於 DMSO 與 THF，但在 THF 中溶解性較佳。後者皆溶於 DMSO 與 THF，但在 THF 中溶解性較佳。結果證明微乳液法所製備的聚苯胺的確有較佳的溶解性。也證實奈米聚苯胺由於顆粒較小，表面積較大致使聚苯胺與溶劑有較多的接觸機會，因此也提高了溶解度。因此後續實驗皆以 THF

為溶劑。

微乳液法中所使用的各種界面活性劑，又以混合型界面活性劑的效果最好。

表十 聚苯胺在有機溶劑中的溶解性測試

實驗編號	界面活性劑	四氫呋喃 (THF)	二甲基亞風 (DMSO)	正己烷	丙酮
E1	無	微溶	不溶	不溶	不溶
E2	無	微溶	可溶	不溶	不溶
E3	混合型	可溶性佳	可溶	不溶	不溶
E4	混合型	可溶	可溶	不溶	不溶

(三) 聚苯胺在鐵片上附著力測試

實驗結果如表十，顯示微乳液法所製得的聚苯胺的 THF 溶液可均勻塗佈於鐵片上，優於一般化學合成法。


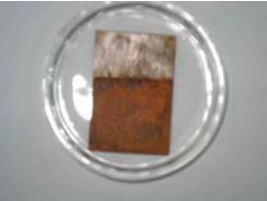
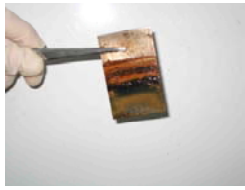
表十一 聚苯胺在鐵片上附著性測試 溶劑：四氫呋喃(THF)



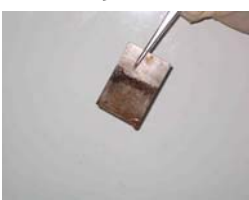
實驗編號	界面活性劑	附著力 (成膜現象)	耐磨性
E1	無	差，幾乎無法附著	易刮除
E2	無	差，幾乎無法附著	易刮除
E3	混合型	良好，薄膜均勻	不易刮除
E4	混合型	尚可	尚可

(四) 聚苯胺的防蝕性能測試

實驗結果如表十，顯示微乳液法所製得的聚苯胺的 THF 溶液可均勻塗佈於鐵片上，浸漬於本文中所配置的腐蝕性溶液：3%氯化鈉溶液、0.5M 鹽酸溶液及 1M 鹽酸 1000 克，經數星期都只有少量產生腐蝕現象，證明聚苯胺具有防蝕功能。

表十二 聚苯胺的防蝕性能測試 溶劑：四氫呋喃(THF)

實驗編號	界面活性劑	3%氯化鈉	0.5M 鹽酸	1M 鹽酸
E1	無	30 分鐘後在空氣與溶液界面明顯生鏽 	產生鏽蝕 	立即產生鏽蝕 
E2	無			

E3	混合型	生鏽少 	生鏽不多 	生鏽不多 
E4	混合型			

陸、 結論

- 一、以微乳液法製備之聚苯胺具有廷得耳效應，可能為奈米粒子，但仍需藉研究單位所提供原子力顯微儀測定後才能確定。
- 二、一般聚苯胺的導電機構與導電高分子類似，但奈米聚苯胺的導電機構則是凝絮現象。
- 三、國外雖已有廠家製作聚苯胺防蝕塗料，但屬於商業機密無從得知其製備方法。本文所研發的微乳液法則是國內首創！

柒、 未來展望

- 一、申請國內外專利。
- 二、大量生產後極具工業應用潛力。

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
3. 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
4. 廖建勳，導電高分子之防蝕應用，化工資訊，1997.5，1-7。
5. 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
6. 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
7. 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

8. 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
9. 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
10. 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
11. 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
12. 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
13. 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
14. 陳昫聖，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
15. 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
16. 郭鎮鉸，2000，聚苯胺及三氧化鎢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
17. 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
18. A. Zelenev, W. Sonnenberg, E. Matijevic', Preparation, characterization, and adhesion of monodispersed polypyrrole particles, *Colloid Polym Sci* 276 :838-841 (1998), Steinkopff Verlag 1998
19. 高中化學第三冊實驗二十三，國立編譯館，1999
20. Schauer T, Joos A, Dulog L, Eisenbach CD (1998) *Prog Org Coat* 33:20-27
21. 陳三元，黎嘉豪，溶膠凝膠法製備二氧化鈦薄膜式平面光波導增幅器，工業材料雜誌，170 期，90 年 2 月，p169-174
22. 陳恆毅，導電高分子的奈米分散機制，紡織速報，111 期，p29-34
23. 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

24. 李祐慈，2002，加拿大二〇〇二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
25. 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
26. 林鴻明，2002，奈米材料的發展趨勢，科技發展政策報導，SR9109，648～659

玖、 附錄：實驗日誌

一、2002/11/8(五)

前置作業： 1. 對急救器材之認識

2. 實驗之必備裝束：口罩、實驗衣、護目

鏡及手套

開始實驗(16:00)

(一) 製備聚苯胺奈米－參照聚吡咯製法

(二)

~16:40 苯胺、過硫酸胺及混合型界面活性劑溶液配製完成

~17:00 混合聚苯胺(用磁石攪拌器攪拌)－混合液由乳黃→黃橙→褐→黑褐(快速變化)

~17:30 混合物變濃稠(顏色－棕黑色)，速度 fast

~17:50 瓶身四周出現附著物(持續攪拌)

(三) 製備聚苯胺奈米－參照聚苯胺聚合法並加界面活性劑(19:00)……加過濃的鹽酸

~19:20 顏色轉綠

~20:10 顏色轉為深藍綠色(停止改變)

(四) 過濾－以流水抽器過濾

將前述兩項實驗過濾

實作前探討：可能出現情形(1)濾紙上濾不出東西－應為成功製出奈米。

面臨問題：如何析出聚苯胺奈米

(2)非奈米。面臨問題：

需改步驟或界面活性劑

實作結果：實驗一濃稠難濾－濾液為褐色，有物質析出

實驗二聚苯胺呈細小顆粒狀－濾液為藍紫色，有物質析出

探討：接下來將製備四組不同方法製備之聚苯胺，和此

二組對照溶入有機溶劑中情形

四組分別為：以 1.2M 鹽酸作溶劑

不加鹽酸製備

不加界面活性劑

界面活性劑改為十二烷基苯磺酸鈉

P.S 實驗二之聚苯胺在有機溶劑 THF 中溶解良好

二、2002/11/9(六)

(一) 以 1.2M 鹽酸作溶劑製備聚苯胺(11:17)

~11:23 苯胺、過硫酸胺及混合型界面活性劑溶液配製完成(冰浴 10min)

~11:34 混合製聚苯胺(用磁石攪拌器攪拌 1h)－持續冰浴

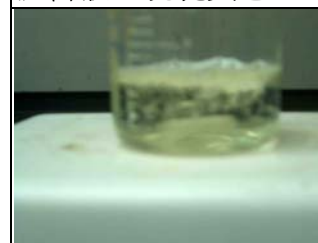
~11:40 從開始的粉紅色顏色漸加深



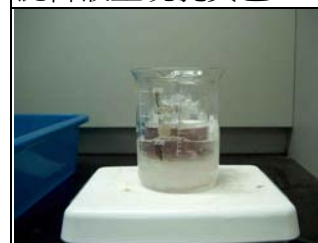
苯胺、過硫酸胺及混合型界面活性劑溶液，苯胺完全溶解



混合液呈現乳黃色



混合液呈現乳黃色



混合液呈現紫色

~11:45 微轉紫色
~11:54 轉藍色
~11:59 深藍色
~12:04 藍黑色
~12:23 轉綠色
~14:41 墨綠色

拿起過濾(濾液呈紫色)

(二) 以去離子水作溶劑製備聚苯胺

~15:07 苯胺、過硫酸胺及混合型界面活性劑溶液
配製完成(冰浴 10min)

~15:28 混合製聚苯胺(用磁石攪拌器攪拌 1h)－持續
冰浴

~15:32 黃棕色
~15:37 棕色
~15:42 棕褐色
~15:47 褐色
~15:52 黑褐色
~15:57 黑褐色(有些綠)
~16:22 色澤持續加深
~16:27 色澤不再加深
~16:32 停止攪拌

拿起過濾(濾液呈褐色)

(三) 不加界面活性劑製備聚苯胺

17:08 混合製聚苯胺(用磁石攪拌器攪拌 1h)－持續
冰浴

~17:13 轉黑
~17:18 墨綠色(燒杯周圍有附著聚苯胺)
~17:33 外表呈現金屬光澤的紫色
~17:43 外－紫 內－綠
~17:48 外－酒紅 內－墨綠
~17:53 顏色不再改變
~18:08 拿起過濾

三、2002/11/10(日)

(一) 以十二烷基苯磺酸鈉作為界面活性劑

9:40 苯胺、過硫酸胺及十二烷基苯磺酸鈉溶液配製完成(冰浴 10min)
~10:10 混合製聚苯胺(用磁石攪拌器攪拌 1h)－持續冰浴
~10:15 粉紅色
~10:20 紫色
~10:30 變藍
~10:35 轉微綠
~10:40 藍綠色
~10:45 加深
~10:50 顏色不再改變
~11:40 取出過濾並烘乾



混合液呈現深藍色



過濾(濾液呈紫色)且有
泡沫產生





以去離子水清洗後聚苯
胺呈深藍色

(二) 比較在有機溶劑溶解之情形

溶劑種類 溶解度 製備 方法	丙酮	THF	DMSO	正己烷
以 1.2M 鹽酸作溶劑	差	可	可	差
不加鹽酸製備				
不加界面活性劑	不溶	差	不溶	不溶
界面活性劑改為十二烷基苯磺酸鈉	差	佳	差	差

取 20 個 25mL 的錐形瓶，將聚苯胺分成四等分放入，在加入有機溶劑 10ml

將之前溶在 THF 中加過濃鹽酸的聚苯胺塗在處理過的鐵片上，放進 NaCl+10mlHCl 的溶液中觀察，和沒塗聚苯胺的對照。

	塗聚苯胺	沒塗聚苯胺	
14 : 44	無反應	開始生鏽 	
15 : 00	開始生鏽	更多 	

四、2002/11/16

10:54 將一鐵片浸至十二烷基苯磺酸鈉溶液中 (13:36 收)

14:00 過濾 pani

14:24 分別在兩片鐵片上塗佈加甘油的聚苯胺溶液 (分別烘乾兩小時和 48 小時)

15:50 分別在兩片鐵片上塗佈加乙二醇的聚苯胺溶液 (分別烘乾兩小時和 48 小時)

16:24 收塗佈加甘油的聚苯胺溶液烘乾兩小時之鐵片，放入 3% 的 NaCl 溶液中

17:50 收塗佈加乙二醇的聚苯胺溶液烘乾兩小時之鐵片，放入 3% 的 NaCl 溶液中



五、2002/11/23

(一) 記錄上次塗佈聚苯胺之鐵片的防蝕情形

編	處理方法	鏽蝕情形	塗佈聚苯胺後未浸於	浸於腐蝕液一星期
---	------	------	-----------	----------

號			腐蝕液表面狀況	後取出水洗後表面狀況
1	鐵片：不塗佈任何物質 溶液：NaCl 溶液 3% + 10ML 的 HCl	鐵片：附著很厚的一層鐵鏽。顏色為紅褐色。溶液：十分渾濁不透明，呈紅褐色。		
2	鐵片：以風乾方式，不塗佈任何物質 溶液：NaCl 溶液 3%	鐵片：附著大量不均勻之鐵鏽，表面有黑色不明附著物。溶液：呈深褐色不透明。		
3	鐵片：以烘乾方式，不塗佈任何物質 溶液：NaCl 溶液 3%	鐵片：有片狀蝕鏽。溶液：呈黃褐色不透明。		
4	鐵片：塗不以過濃鹽酸所製備的聚苯胺 溶液：NaCl 溶液 3% + 10mL 的 HCl	鐵片：附著很厚的一層鐵鏽。顏色為紅褐色，且有片狀蝕鏽。溶液：呈深褐色不透明。		
5	鐵片：將聚苯胺溶液+乙二醇混合後塗佈於鐵片上風乾 溶液：NaCl 溶液 3%	鐵片：有些許鐵鏽和黑色不明附著物。溶液：呈深且不透明之綠褐色。		
6	鐵片：將聚苯胺溶液+乙二醇混合後塗佈於鐵片上烘乾 2h 溶液：NaCl 溶液 3%	鐵片：片狀鏽蝕和黑色不明附著物。溶液：渾濁不透明。		
7	鐵片：將聚苯胺溶液+乙二醇混合後塗佈於鐵片上烘乾 48h 溶液：NaCl 溶液 3%	鐵片：有片狀蝕鏽。溶液：有些透明和沉澱物，液面上方漂浮片狀蝕鏽。		

8	鐵片：將聚苯胺溶液+甘油混合後塗佈於鐵片上風乾 溶液：NaCl 溶液 3%	鐵片：片狀鏽蝕和黑色不明附著物。 溶液：渾濁有沉澱液面上方漂浮片狀蝕鏽。		
9	鐵片：將聚苯胺溶液+甘油混合後塗佈於鐵片上烘乾 2h 溶液：NaCl 溶液 3%	鐵片：片狀鏽蝕和黑色不明附著物。 溶液：十分渾濁液面上方漂浮片狀蝕鏽。		
10	鐵片：將聚苯胺溶液+甘油混合後塗佈於鐵片上烘乾 48h 溶液：NaCl 溶液 3%	鐵片：片狀鏽蝕和黑色不明附著物。 溶液：透明褐色有沉澱物。		
11	鐵片：以微乳液法製備得的聚苯胺塗佈上去 溶液：NaCl 溶液 3% 加界面活性劑少許	鐵片：有片狀鏽蝕 溶液：透明，有沉澱物		
12	鐵片：以電聚合方式使聚苯胺附著上去（未加界面活性劑） 溶液：NaCl 溶液 3%	鐵片：鐵片上有些許生鏽 溶液：透明有沉澱		
13	鐵片：以電聚合方式使聚苯胺附著上去（未加界面活性劑） 溶液：NaCl 溶液 3%	鐵片：生鏽情形不算嚴重，但仍有明顯生鏽 溶液：液面為透明狀		
14	鐵片：以電聚合方式使聚苯胺附著上去（有加界面活性劑） 溶液：NaCl 溶液 3%	鐵片：沉澱物質不多液面透明 溶液：液面透明		

15	鐵片：以電聚合方式使聚苯胺附著上去（有界面活性劑） 溶液：NaCl 溶液 3%	鐵片：鐵表面生鏽極少 溶液：液面透明		
----	--	-----------------------	--	---

結論：(1) 發現塗佈後之鐵片放置烘乾 48 小時以上，腐蝕情形較輕。推測此步驟可使聚苯胺附著力增加。

(2) 加入乙二醇和甘油的鐵片會形成類似電聚合之薄膜。推測此應為聚苯胺膜。

六、2002/11/24(日)

9:28 收 E.S

9:48 濾洗完成（放烘乾箱）

10:13 開始製備不加界面活性劑之聚苯胺

10:23 混合苯胺及過硫酸胺(紅)

10:33 藍紫色

10:43 藍黑色

10:53 轉綠

11:03 墨綠（四周有附著物）

11:13 拿起過濾

11:25 濾洗完成（進行質子酸參雜）

12:25 濾洗溶液（放烘乾箱）

14:00 收烘乾物並取 1g 放入 50mL 的 THF 溶液中(溶解後將鐵片浸入 1h)

15:00 拿起鐵片陰乾，放入 3% 的 NaCl 溶液中

評語

本作品用微乳液法製備聚苯胺目的是要將聚苯胺薄膜固定在金屬表面作防蝕處理，克服薄膜不易附著在金屬表面的缺點，作者開發各種不同的合成方法以探討薄膜的附著特性，也使用簡易的腐蝕技術探究表面受化學藥物的影響。

腐蝕的表面以目視的方法作粗略的定性比較是本作品之缺憾，作品可以在加強，一方面探討聚苯胺的合成，另外也可以建立金屬表面鏽蝕定量的機制以便作為作品改進之方向，建議給予佳作並推薦為儲備代表。