



化工新型材料
New Chemical Materials
ISSN 1006-3536, CN 11-2357/TQ

《化工新型材料》网络首发论文

题目： 导电聚苯胺的改性方法及其在防腐涂层中的应用
作者： 徐海东，苗丛丛，卢勇，冯辉霞
收稿日期： 2021-03-04
网络首发日期： 2021-05-11
引用格式： 徐海东，苗丛丛，卢勇，冯辉霞. 导电聚苯胺的改性方法及其在防腐涂层中的应用. 化工新型材料.
<https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2357.tq.20210511.1301.126.html>



网络首发：在编辑部工作流程中，稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定，且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式（包括网络呈现版式）排版后的稿件，可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定；学术研究成果具有创新性、科学性和先进性，符合编辑部对刊文的录用要求，不存在学术不端行为及其他侵权行为；稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准，正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性，录用定稿一经发布，不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容，只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认：纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊（光盘版）》电子杂志社有限公司签约，在《中国学术期刊（网络版）》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版，以单篇或整期出版形式，在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊（网络版）》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物（ISSN 2096-4188，CN 11-6037/Z），所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

收稿日期：2021-03-04

导电聚苯胺的改性方法及其在防腐涂层中的应用

徐海东¹ 苗丛丛² 卢勇³ 冯辉霞^{1*}

(1.兰州理工大学, 兰州 730050; 2.西北师范大学, 兰州 730070; 3.兰州石化职业技术学院, 兰州 730060)

摘要：传统防腐涂层对以点蚀为主的电化学腐蚀无能为力，而导电聚苯胺及复合材料因其优异的导电性、化学稳定性和自发钝化特性在金属防腐领域受到广泛关注，尤其在导电聚苯胺中引入超疏水性后，不仅实现了同时高效减缓化学腐蚀和电化学腐蚀的目的，而且弥补了传统防腐涂层不能抗点蚀的不足。论文介绍了导电聚苯胺的结构性质、导电聚苯胺的改性方法和超疏水导电聚苯胺复合材料的防腐理论，重点综述了导电聚苯胺的改性方法，分析总结了不同改性方法的优点及可能存在的问题，并对超疏水导电聚苯胺的未来改性研究方向提出了展望。

关键词：导电性，超疏水性，聚苯胺，改性，防腐蚀

中图分类号：TQ638

Modification Methods and Applications of Conductive Polyaniline in Anti-corrosion Coating

Xu Haidong¹ Miao Congcong² Lu Yong³ Feng Huixia^{1*}

(1.Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050; 2.Northwest Normal University, Lanzhou 730070; 3.Lanzhou Petrochemical Polytechnic, Lanzhou 730060)

Abstract: Traditional anti-corrosion coatings are inefficient to pitting corrosion, which is the main type of electrochemical corrosion. Conductive polyaniline and its composite materials have caused extensive attentions in metal anti-corrosion fields due to the excellent conductivity, chemical stability and spontaneous passivation, especially, when the superhydrophobicity is introduced into the conductive polyaniline, the purpose of reducing chemical corrosion and electrochemical corrosion at the same time can be achieved, which can make up for the shortcomings of traditional anti-corrosion coatings that cannot resist pitting corrosion. The structures and properties of conductive polyaniline, the modification methods of conductive polyaniline and the anti-corrosion theories of superhydrophobic-conductive polyaniline composite materials were introduced in this paper. It focused on the modification methods of conductive polyaniline, the advantages and possible problems of different modification methods were analyzed and summarized, furthermore, the modification research directions of superhydrophobic-conductive polyaniline were proposed the research prospects.

Key words: Conductivity, Superhydrophobicity, Polyaniline, Modification, Anti-corrosion

基金项目：国家自然科学基金面上项目(21664009)

作者简介：徐海东(1986年-)，男，博士研究生，主要从事导电高分子材料的制备、改性及应用。

联系人：冯辉霞(lzfenghx123@sina.com)，教授，通讯地址为甘肃省兰州市七里河区兰工坪路287号，主要从事材料的功能化研究。

腐蚀每年造成大量经济损失^[1],主要有化学腐蚀和电化学腐蚀^[2],传统涂层对电化学腐蚀/点蚀无能为力^[3],而点蚀不易察觉,可能酿成重大的安全事故。导电聚苯胺(PANI)因其易合成和良好的导电性等而受到广泛关注^[4],尤其在金属防腐中具有减缓点蚀的特性^[5]。然而其差的加工性限制了实际应用^[6]。超疏水表面在腐蚀介质中会自发形成空气膜层,能阻隔腐蚀介质的浸入。因此,通过对 PANI 进行改性研究制备超疏水导电聚苯胺复合防腐涂层(SPANI)具有重要研究意义,可以基于超疏水性主要降低化学腐蚀,基于导电性主要减缓电化学腐蚀。本文将从导电 PANI 的结构性能、改性方法和 SPANI 防腐机理三个方面进行介绍,期待为后续研究提供参考。

1 导电 PANI 的结构性能

1997年,MacDiarmid首次提出了导电 PANI 的化学结构(图 1a)^[7],包括完全氧化态(PAB, $x=1$)、完全还原态(LEB, $x=0$)和中间氧化态(EB, $x=0.5$),EB 可以通过酸掺杂转变为导体,图 1a 表示 PANI 的基态,图 1b 表示经酸掺杂后得到的导电 PANI^[8]。

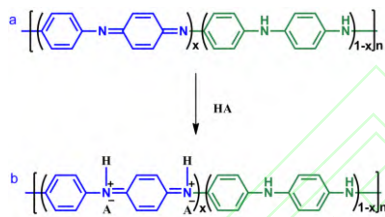


图 1. 质子酸掺杂的导电 PANI

Figure 1. The protic acid doped conductive PANI.

PANI 的合成方法有电化学法和化学氧化法,电化学氧化适合在导体表面直接构筑 PANI 涂层^[9],化学氧化法适合大量制备及复合应用。反应引发后先生成苯胺二聚体,之后进入自加速阶段,快速生成沉淀并大量放热。

2. 导电 PANI 的改性研究

导电 PANI 的实际应用因其差的加工性而受到限制,以下将从不同改性方法综述其对于 PANI 相容性、导电性和防腐性能的作用,并分析其优劣势。

2.1 质子无机酸掺杂改性

质子无机酸和 PANI 掺杂配位能提升其在水溶液中的溶解性,且其低电荷解离能有利于提升导电性。已报道的掺杂 PANI 无机酸主要盐酸、硫酸、硝酸和高氯酸。2012年,Gomes采用化学氧化法制备了盐酸掺杂的 PANI,其电导率达到 0.143 S cm^{-1} ^[10]。1998年,Motheoa采用化学氧化法制备了盐酸掺杂的 PANI^[11],发现在 NaCl 溶液中对不锈钢没有保护作用。2011年,Vivekanandan通过电化学法制备了

硫酸掺杂的 PANI^[12],其电导率为 0.58 S cm^{-1} 。2006年,Sathiyarayanan采用电化学法制备了硫酸掺杂的 PANI^[13],发现在 NaCl 溶液中没有保护作用。2019年,Mariatti采用化学氧化法制备了硝酸掺杂的 PANI^[14],其电导率近似为 0.0078 S cm^{-1} 。2007年,Vera通过化学氧化法制备了硝酸掺杂的 PANI^[15],在 0.1 mol/L 的氯化钠溶液中对碳钢的保护效率达到 94%。2020年,Prasutiyo研究了硝酸、盐酸和高氯酸掺杂的 PANI 电学性能^[16],发现同等条件下高氯酸掺杂的 PANI 具有最佳的电导率(13.496 S cm^{-1}),但高氯酸掺杂的 PANI 耐腐蚀性未见报道。质子无机酸掺杂的导电 PANI 优点是普遍具有良好的导电性,且掺杂酸的电荷解离能越低,其电导率越高。缺点是未能解决加工性差的问题,以及对金属基体较差的防腐性能可能是表面钝化所致。

2.2 质子有机酸掺杂改性

有机酸具有比无机酸更宽泛的溶解性,掺杂方式分为分子间掺杂和分子内自掺杂。分子间掺杂的质子有机酸主要有醋酸、草酸、柠檬酸、酒石酸、十二烷基苯磺酸和植酸等。2003年,Viswanath通过化学氧化法分别制备了醋酸、柠檬酸、草酸和酒石酸掺杂的 PANI 中^[17],电导率分别为 0.0421 S cm^{-1} 、 0.8043 S cm^{-1} 、 18.17 S cm^{-1} 和 0.2453 S cm^{-1} 。2018年,Jin通过化学氧化法制备了醋酸掺杂的 PANI^[18],同环氧树脂复合后自腐蚀电流从原环氧树脂的 $6.501 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 降低为 $6.412 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ 。2004年,Ozyilmaz采用电化学法在低碳钢表面制备了草酸掺杂的 PANI 涂层^[19],发现在 NaCl 溶液中自腐蚀电流降低了 1 个数量级。1996年,ZILBERMAN通过热熔法制备了十二烷基苯磺酸掺杂的 PANI^[20],具有良好的电导率($1-10 \text{ S cm}^{-1}$)。1996年,Noriyuki通过化学氧化法制备了十二烷基苯磺酸苯胺盐掺杂的聚苯胺悬浮液^[21],可以用水进行稀释。2017年,Hao采用植酸掺杂的 PANI 和环氧树脂混合均匀后得到复合涂层对 Q235 表现出优秀的保护效率^[22]。分子间有机酸掺杂的优点是可以获得和无机酸掺杂近似的高电导率,而且能够提升 PANI 的相容性和防腐性能,植酸掺杂还可以获得良好阻燃性。

分子内自掺杂有机酸是以苯胺和羧基/磺酸基为取代基的苯胺衍生物为单体进行共聚合反应引入。2002年,Rivas通过化学氧化法制备的聚苯胺和聚(苯胺-co-2-氨基苯甲酸),电导率分别为 $1 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 和 $3 \times 10^{-3} \sim 3 \times 10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$,且 2-氨基苯甲酸的摩尔比越高则电导率越低^[23]。2016年,Mohammad通过电化学法在不锈钢表面沉积了聚(3-氨基苯甲酸)涂层^[24],保护效率达到 77%。1998年,Tang课题组制备的聚

(苯胺-co-2,5-二氨基苯二磺酸)在 pH 最高可达 9 时仍具有导电性^[25]。2000 年, MAV 课题组通过化学法制备的聚(苯胺-co-3-氨基苯磺酸)中^[26], 3-氨基苯磺酸的含量越大, 电导率(0.0036 S cm^{-1})越小。2019 年, Wang 报道了 3-氨基苯磺酸/苯胺/对苯二胺三元共聚物和水性醇酸树脂丙烯酸酯复合涂层对马口铁的保护效率达到 94.3%^[27]。羧基和磺酸基自掺杂的 PANI 优点是在碱性环境中仍具有的导电性, 且能提升其防腐性能。缺点是自掺杂的高电负性羧基和磺酸基降低了 PANI 的电导率。

2.3 卤素原子取代改性

带有孤电子对的卤素原子可能会提高 PANI 在金属表面的附着力和防腐性能, 常以苯胺和氟、氯、溴和碘为取代基的苯胺衍生物为单体通过共聚反应引入。2018 年, Vijayanand 通过化学氧化法制备的聚(苯胺-co-3-三氟甲基苯胺)具有极低的电导率($2.86 \times 10^{-11} \text{ S cm}^{-1}$)^[28]。2020 年, Li 发现 3 wt% 氟代聚苯胺使环氧树脂具有长期的防腐性能^[29]。2009 年, Molina 通过化学氧化法制备了聚(苯胺-co-间氯苯胺), 发现电导率随间氯苯胺含量的增加而急剧下降^[30]。2006 年, Gozen Bereket 通过电化学法制备了 PANI、聚(苯胺-co-邻氯苯胺)和聚邻氯苯胺^[31], 发现防腐性能依次变差。2002 年, Yucel Sahin 通过电化学法制备了聚苯胺、聚(苯胺-co-2-溴苯胺)和聚(2-溴苯胺)^[32], 电导率分别为 2.1 S cm^{-1} 、 $6.5 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 和 $9.3 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$, 溴代 PANI 在金属防腐方面未见报道。然而, 2003 年, Yücel 制备的聚(苯胺-co-2-碘苯胺)电导率相对于纯 PANI 有所提高^[33]。2005 年, Gozen Bereket 采用电化学法在不锈钢表面构筑了聚苯胺、聚(2-碘苯胺)和聚(苯胺-co-2-碘苯胺)^[34], 自腐蚀电流分别为 $3.98 \times 10^{-7} \text{ A cm}^{-2}$ 、 $6.3 \times 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$ 和 $2.5 \times 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$ 。卤素原子取代 PANI 的优点是可以不同电负性的卤素原子取代调控 PANI 分子的电导率大小, 电负性大的 F、Cl 和 Br 原子会降低 PANI 的电导率, 而电负性较小的 I 原子会增加 PANI 的电导率。缺点是在 PANI 分子中引入卤素原子后其防腐性能降低了。F 原子的引入会增加 PANI 的疏水性, 从而提高了其防腐性能。

2.4 烷氧基/烷基取代改性

烷氧基/烷基的良好溶解性和不同电负性可以用来调节 PANI 的相容性和电导率。1993 年, Malhotra 通过化学氧化法制备了聚(苯胺-2-甲氧基苯胺)^[35], 发现在丙酮、二甲基甲酰胺、四氢呋喃和 n-甲基吡咯烷酮中均具有良好的溶解性。2006 年, Cemile 采用化学氧化法制备了聚苯胺、聚(苯胺-co-邻甲氧基苯胺)和聚邻甲氧基苯胺^[36], 发现其电导率依次降低。2005

年, Gozen 采用电化学法在不锈钢表面制备聚苯胺、聚(2-甲氧基苯胺)和聚(苯胺-2-甲氧基苯胺)^[37], 均表现出了优异的防腐性能。2002 年, Torresi 制备了聚(苯胺-co-2-乙基苯胺)^[38], 随着 2-乙基苯胺含量的增加, 溶解性逐步增加。1989 年, Dao 备了纯 PANI、聚甲氧基苯胺和聚乙基苯胺^[39], 电导率均相似。2019 年, Yu 采用化学氧化法制备了聚苯胺、聚(苯胺-2-乙基苯胺)和聚(2-乙基苯胺)^[40], 聚(2-乙基苯胺)保护效率最佳(87.29%)。烷氧基和烷基取代的优点是高电负性的烷氧基降低了 PANI 电导率, 而烷基对电导率影响并不明显, 烷氧基和烷基的引入均能提升 PANI 的相容性, 同时提升了涂层的防腐性能。

2.5 超疏水复合改性

SPANI 在腐蚀介质中会自发形成空气膜, 能阻挡腐蚀介质的浸入。2007 年, Yuan 使用野芋叶为模板, 构筑了聚苯乙烯超疏水表面^[41]。2017 年, Zhang 采用 SiO_2 纳米粒子调节粗糙度, 使用三甲基氯硅烷进行低表面能改性后实现超疏水性^[42]。构筑微米粗糙表面和低表面能是构筑超疏水表面的基础, 常用的低表面能物质主要有长烷基链醇、烷基或氟化有机硅烷等^[43]。近年来, SPANI 成为了研究热点。2016 年, Xu 通过长链烷烃表面活性剂对 PANI 进行复合改性后得到了 SPANI^[44], 对不锈钢表现出良好的防腐性能, 但差的机械性能难以应用。2017 年, Yu 课题组采用静电纺丝结合滴铸策略制备了超疏水聚苯胺/聚苯乙烯微/纳米结构^[45], 对碳钢保护效率达到 99%, 但高昂的成本和复杂的工艺难以推广。2018 年, Yuan 通过化学法制备了电活性聚苯胺/羧化碳纳米纤维纳米复合材料^[46], 并将其引入到超疏水涂层中, 取得了较好的耐腐蚀性能, 然而成膜温度高达 $330 \text{ }^\circ\text{C}$ 。超疏水复合改性的优点是使 SPANI 同时能够减缓化学腐蚀和电化学腐蚀, 然而机械性能差、成本高、工艺复杂和极端制备条件等成为构筑 SPANI 面临主要难题。

3. 超疏水导电 PANI 的防腐机理

3.1 屏蔽作用

屏蔽作用包含电场屏蔽和氧气屏蔽。1986 年 KALONIA 提出了电场屏蔽作用^[47], 由于 PANI 分子中存在的大量共轭电子的电场方向和金属表面自由电子移动方向相反, 增加了电子向腐蚀介质转移的难度。1998 年 Schauer 提出了氧气屏蔽作用(图 2)^[48], 在文献中多次引用^[49-51]。当界面 1 发生阳极反应($\text{Fe}-2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$)时, 铁原子失去的电子会经导电 PANI 层转移到界面 3 发生阴极反应($\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$), 实现了阴极/阳极反应的隔离。

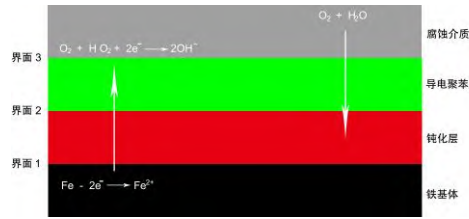
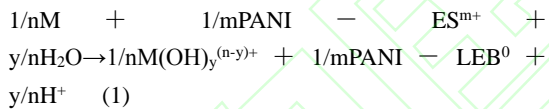


图 2. 导电 PANI 腐蚀防护的保护机理示意图
Figure 2. The schematic representation of the protective mechanism of PANI.

3.2 自发钝化作用

1985 年, DeBerry 最早提出了酸掺杂改性的 PANI 使不锈钢保持被动状态的阳极保护机能的观点^[52]。处于中间氧化态酸掺杂导电 PANI 的氧化电位高于金属铁氧化电位, 能使钢铁表面发生氧化反应, 而导电聚苯胺自身会被还原。1996 年, Wessling 假设了酸掺杂的导电 PANI 的 EB 态发生还原反应后转为 LEB 态, 而腐蚀环境中的氧气又使其恢复到 EB 态, 并得到了一系列实验结果的支撑^[53]。如图 2 所示, 在铁(界面 1)和导电 PANI(界面 2)间会自发形成金属氧化物钝化层^[54], 环境空气中的氧气会使导电 PANI 涂层的保护能力得到再生^[55]。金属原子和导电 PANI 的氧化还原过程可由方程(1)和(2)表示^[56], 其中方程(1)表明导电 PANI 使金属原子氧化, 而自身被还原, 方程(2)表明导电 PANI 的氧化能力可由环境中的氧气得到再生。因此, 导电 PANI 使金属铁的电位正移, 达到至钝区域, 从而对不锈钢起到保护作用。



3.3 空气膜隔离作用

具有超疏水表面在腐蚀介质中会自发形成一层空气膜, 阻挡腐蚀介质和自由电子的转移。定义为接触角大于 150°和滚动角小于 10°的表面^[1], 1944 年, Cassie 和 Baxter 对润湿理论做了进一步修正, 提出了 Cassie-Baxter 方程(方程 3)和 Cassie 模型(图 3)^[57]。如图 3 所示, 当粗糙 SPANI 表面的沟槽中残留有空气时, 液滴无法填满沟槽, 则表面由固体和空气两相组成, 水滴的实际接触面积包括水滴与固体的接触面积和水滴与空气的接触面积^[57]。在方程 3 中, f_{LS} 和 f_{LG} 分别表示在水滴实际接触面积中“水滴与固体”和“水滴与空气”各自接触面积的百分比($f_{LS}+f_{LG}=1$), θ_{CB} 、 θ_{LS} 和 θ_{LG} 分别表示表面的表观接触角、固体的本征接触角和空气的本征接触角, 而水滴和空气的本征接触角是 180°, 方程 3 可简化为方程 4, 则 f_{SL} 越小疏水性就越好。Cassie-Baxter 方

程是超疏水材料在金属防腐领域应用的理论基础, 将水滴更换为腐蚀介质后, 凹槽内性能的空气层可以阻挡腐蚀介质和电子转移。

$$\cos\theta_{CB} = f_{LS}\cos\theta_{LS} + f_{LG}\cos\theta_{LG} \quad (3)$$

$$\cos\theta_{CB} = f_{LS}(\cos\theta_{LS} + 1) - 1 \quad (4)$$

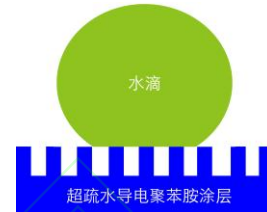


图 3. Cassie-Baxter 模型

Figure 3. Cassie-Baxter mode.

4 小结与展望

向 PANI 分子链中引入极性取代基可以提高 PANI 在极性溶剂中的溶解性, 引入非极性取代基可以提高其在非极性溶剂中的溶解性。

向 PANI 分子链中引入电负性较大的官能团后电导率明显降低, 归因于 PANI 分子链的电子密度降低所致, 而供电子官能团的引入对 PANI 的电导率影响不大。

分子间掺杂酸的电荷解离能越小, 导电性越强。分子内自掺杂虽然能够提升 PANI 相容性, 影响其防腐性, 但分子间酸掺杂存在易流失, 而分子内酸自掺杂存在导致 PANI 电导率降低的问题。

超疏水的复合改性是进一步提升导电 PANI 防腐性能的重要方法, 提升其差的机械性能等是以后 SPANI 需要亟待解决的主要问题。

参考文献

- [1] Xu H D, Fan S H, Lu Y, et al. Proposal and verification of a novel superhydrophobic-conductive anti-corrosion polyaniline-silica coating[J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 2020, 93(9):1114-1120.
- [2] Raja P B, Sethuraman M G. Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media-A review[J]. Materials Letters, 2008, 62(1):113-116.
- [3] Hermas A A. Protection of type 430 stainless steel against pitting corrosion by ladder conductive polymer[J]. Progress in Organic Coatings, 2008, 61(1):95-102.
- [4] SCHAUER T, JOOS A, DULOG L, et al. Protection

- of iron against corrosion with polyaniline primers[J]. *Progress in Organic Coatings*, 1998, 33(1):20-27.
- [5] Ruixia Y, Hui L, Peng Y, et al. Enhancement of adhesion, mechanical strength and anti-corrosion by multilayer superhydrophobic coating embedded electroactive PANI/CNF nanocomposite[J]. *Journal of Polymer Research*, 2018, 25(7):151.
- [6] Wang H, Wen H, Hu B, et al. Facile approach to fabricate waterborne polyaniline nanocomposites with environmental benignity and high physical properties[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7:43694.
- [7] Macdiarmid A G. Polyaniline and polypyrrole: Where are we headed[J]. *Synthetic Metals*, 1997, 84(1-3):27-34.
- [8] Sathiyarayanan S, Dhawan S K, Trivedi D C, et al. Soluble conducting poly ethoxy aniline as an inhibitor for iron in HCl[J]. *Corrosion Science*, 1992, 32(12):1831-1841.
- [9] Xu H D, Ye Q Q, Chen N L, et al. Designing and Exploring a Brand-new Strong Superhydrophobic-Conductive Polyaniline-Polysiloxane Composite Anti-corrosion Coating[J]. *Chemistry Letters*, 2021, 50(2):260-264.
- [10] Gomes E C, Oliveira M A S. Chemical Polymerization of Aniline in Hydrochloric Acid (HCl) and Formic Acid (HCOOH) Media. Differences Between the Two Synthesized Polyanilines[J]. *American Journal of Polymer Science*, 2012, 2(2):5-13.
- [11] Santos J R, Mattoso L H C, Motheo A J. Investigation of corrosion protection of steel by polyaniline films[J]. *Electrochimica Acta*, 1998, 43:309-313.
- [12] Vivekanandan J, Ponnusamy V, Mahudeswaran A, et al. Synthesis, characterization and conductivity study of polyaniline prepared by chemical oxidative and electrochemical methods. *Archives of Applied Science Research*, 2011, 3(6):147-153.
- [13] Sathiyarayanan S, Devi S, Venkatachari G. Corrosion protection of stainless steel by electropolymerised pani coating[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2006, 56(2-3):114-119.
- [14] Zulkifli N A, Firdaus S M, Mariatti M. Properties of conductive PANI fabricated using different dopant acids and molar ratios[C]. 3RD INTERNATIONAL POSTGRADUATE CONFERENCE ON MATERIALS, MINERALS & POLYMER (MAMIP) 2019, 0200481-0200486.
- [15] Vera R, Schrebler R, Cury P, et al. Corrosion protection of carbon steel and copper by polyaniline and poly(ortho-methoxyaniline) films in sodium chloride medium. *Electrochemical and morphological study*[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2007, 37(4):519-525.
- [16] Prasutiyo Y J, Manaf A, Hafizah M A E. Synthesis of polyaniline by chemical oxidative polymerization and characteristic of conductivity and reflection for various strong acid dopants[J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2020, 1442:012003.
- [17] Kulkarni M V, Viswanath A K, Marimuthu R, et al. Synthesis and Characterization of Polyaniline Doped with Organic Acids[J]. *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*, 2004, 42(8):2043-2049.
- [18] Tao J, Yanmin W, Hong Y, et al. Corrosion Protection Properties and Mechanism of Epoxy/Acetic Acid-Doped Polyaniline Coating on Magnesium Alloy[J]. *J Nanosci Nanotechnol*, 2018, 18(7):4992-5000.
- [19] Özyılmaz A T, Kardaş G, Erbil M, et al. The corrosion performance of polyaniline on nickel plated mild steel[J]. *Applied Surface Science*, 2005, 242:97-106.
- [20] Zilberman M, Titelman G I, Siegmann A, et al. Conductive blends of thermally dodecylbenzene sulfonic acid-doped polyaniline with thermoplastic polymers[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 66(2):243-253.
- [21] Kuramoto N, Tomita A. Aqueous polyaniline suspensions: Chemical oxidative polymerization of dodecylbenzene-sulfonic acid aniline salt[J]. *Polymer*, 1997, 38(12):3055-3058.
- [22] Hao Y, Sani L A, Ge T, et al. Phytic acid doped polyaniline containing epoxy coatings for corrosion protection of Q235 carbon steel[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 419(oct.15):826-837.
- [23] Rivas B L, Sánchez C O. Poly(2-) and (3-aminobenzoic acids) and Their Copolymers with Aniline: Synthesis, Characterization, and Properties[J]. 2003, 89(10):2641-2648.
- [24] Heydari, Hossein M, Zebhi, et al. Electrochemical synthesis of nanostructure poly(3-aminobenzoic acid), polyaniline and their bilayers on 430SS and their corrosion protection performances.[J]. *Synthetic Metals*, 2016, 220:78-85.
- [25] Tang H, Kitani A, Yamashita T, et al. Highly

- sulfonated polyaniline electrochemically synthesized by polymerizing aniline-2,5-disulfonic acid and copolymerizing it with aniline[J]. *Synthetic Metals*, 1998, 96(1):43-48.
- [26] Mav I, Žigon M, Šebenik A, et al. Sulfonated polyanilines prepared by copolymerization of 3-aminobenzenesulfonic acid and aniline: The effect of reaction conditions on polymer properties[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2000, 38:3390-3398.
- [27] Wang H, Zhang P, Fei G, et al. Design and properties of environmental anticorrosion coating based on m-aminobenzenesulfonic acid/aniline/p-phenylenediamine terpolymer[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 137:105274.
- [28] Jeeva A, Vijayanand P S, Ashokan S, et al. A Facile Synthesis of Poly(aniline- co -3-trifluoromethyl aniline) Doped Silver Nanoparticles in Micellar Solution: Its Humidity Sensor Application[J]. *Polymer Science, Series B*, 2018, 60(4):505-515.
- [29] Li C, Li Y, Wang X, et al. Synthesis of hydrophobic fluoro-substituted polyaniline filler for the long-term anti-corrosion performance enhancement of epoxy coatings[J]. *Corrosion Science*, 2021, 178:109094.
- [30] Antonel P S, Andrade E M, Molina F V. Copolymerization of aniline and m-chloroaniline. Chlorine addition and structure of the resulting material[J]. *Reactive & Functional Polymers*, 2009, 69(3):197-205.
- [31] Evrim Hür, Bereket G, Yücel ahin. Corrosion inhibition of stainless steel by polyaniline, poly(2-chloroaniline), and poly(aniline-co-2-chloroaniline) in HCl[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2006, 57(2):149-158.
- [32] Yücel ahin, Pein S, Ahin M, et al. Electrochemical preparation of poly(2 - bromoaniline) and poly(aniline - co - 2 - bromoaniline) in acetonitrile[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 90(9):2460-2468.
- [33] Yücel ahin, Sabriye, et al. Electrochemical synthesis of poly(2-iodoaniline) and poly(aniline-co-2-iodoaniline) in acetonitrile[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 89(6):1652-1658.
- [34] Bereket G, Hur E, Sahin Y. Electrodeposition of polyaniline, poly(2-iodoaniline), and poly(aniline-co-2-iodoaniline) on steel surfaces and corrosion protection of steel[J]. *Applied Surface Science*, 2005, 252(5):1233-1244.
- [35] Pandey S S, Annapoorni S, Malhotra B D. Synthesis and characterization of poly(aniline-co-o-anisidine). A processable conducting copolymer[J]. *Macromolecules*, 1993, 26(12):3190-3193.
- [36] Özdemir C, Can H K , Çolak N, et al. Synthesis, characterization, and comparison of self-doped, doped, and undoped forms of polyaniline, poly(o-anisidine), and poly[aniline-co-(o-anisidine)] [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 99(5):2182-2192.
- [37] Bereket G, Hür E, Sahin Y. Electrochemical synthesis and anti-corrosive properties of polyaniline, poly(2-anisidine), and poly(aniline-co-2-anisidine) films on stainless steel[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2005, 54(1):63-72.
- [38] Schemid A L, Lira L M, Córdoba de Torresi S I. On the electrochemical and spectroscopic properties of a soluble polyaniline parent copolymer[J]. *Electrochimica Acta*, 2003, 47(12):2005-2011.
- [39] Mario, Leclerc, Jean, et al. Synthesis and characterization of poly(alkylanilines)[J]. *Macromolecules*, 1989.
- [40] Xing C, Song X, Zhang Z, et al. Anticorrosion Coatings from Poly(Aniline-co-2-Ethylaniline) Micro/Nanostructures[J]. *Journal of Ocean University of China*, 2019, 18(06):142-152.
- [41] Yuan Z, Chen H, Tang J, et al. A novel preparation of polystyrene film with a superhydrophobic surface using a template method[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2007, 40 (11):3485.
- [42] Zhang Y, Dong B, Wang S, et al. Mechanically robust, thermally stable, highly transparent superhydrophobic coating with low-temperature sol-gel process[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(75):47357-47365.
- [43] Jafari R, Farzaneh M. A Simple Method to Create Superhydrophobic Aluminium Surfaces[J]. *Materials Science Forum*, 2012, 706-709:2874-2879.
- [44] Xu H, Liu J, Chen Y, et al. Facile fabrication of superhydrophobic polyaniline structures and their anticorrosive properties[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, 133(47):44248.
- [45] Zhao Y, Xing C, Zhang Z, et al. Superhydrophobic polyaniline/polystyrene micro/nanostructures as anticorrosion coatings[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2017, 119:95-104.

- [46] Ruixia Y, Hui L, Peng Y, et al. Enhancement of adhesion, mechanical strength and anti-corrosion by multilayer superhydrophobic coating embedded electroactive PANI/CNF nanocomposite[J]. *Journal of Polymer Research*, 2018, 25(7):151.
- [47] Jain F C, Rosato J J, Kalonia K S, et al. Formation of an Active Electronic Barrier at Al/Semiconductor Interfaces: A Novel Approach in Corrosion Prevention[J]. *Corrosion -Houston Tx-*, 1986, 42(12):700-707.
- [48] Liu B, Kenry, Recent advances in biodegradable conducting polymers and their biomedical applications. *Biomacromolecules*, 2018, 19:1783-1803.
- [49] Li Y, Zhang H, Wang X, et al. Role of dissolved oxygen diffusion in coating defect protection by emeraldine base[J]. *Synthetic Metals*, 2011, 161(21-22):2312-2317.
- [50] Sazou D, Deshpande P P. Conducting polyaniline nanocomposite-based paints for corrosion protection of steel[J]. *Chemical Papers*, 2017, 71(2):459-487.
- [51] Wu J W, Wang T L, Lin WC, et al. Anti-Corrosion Characteristics of Electrodeposited Self-Doped Polyaniline Films on Mild Steel in Low Acidity[J]. *Coatings*, 2018, 8(5):155-171.
- [52] DeBerry D W. Modification of the electrochemical and corrosion behavior of stainless steels with an electroactive coating. *J Electrochem Soc*, 1985, 132:1022-1026
- [53] Wessling B. Corrosion prevention with an organic metal (polyaniline): surface ennobling, passivation, corrosion test results. *Mater Corros*, 1996, 47:439-445.
- [54] Bharti M, Singh A, Samanta S, et al. Conductive polymers for thermoelectric power generation - ScienceDirect[J]. *Progress in Materials Science*, 2018, 93:270-310.
- [55] Kinlen P J, Ding Y, Silverman D C. Corrosion Protection of Mild Steel Using Sulfonic and Phosphonic Acid-Doped Polyanilines[J]. *Corrosion -Houston Tx-*, 2002, 58(6):490-497.
- [56] 卢勇, 冯辉霞, 徐海东. 聚苯胺纳米材料在抗腐蚀涂层的研究现状与进展[J]. *化工新型材料*, 2020, 48(2):20-24.
- [57] Zhang D, Wang L, Qian H, et al. Superhydrophobic surfaces for corrosion protection: a review of recent progresses and future directions[J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2016, 13(1):11-29.