

聚苯胺纳米材料在抗腐蚀涂层的研究现状与进展

卢 勇^{1,2} 冯辉霞^{1*} 徐海东¹

(1.兰州理工大学石油化工学院,兰州 730050;2.中国石油兰州石化公司研究院,兰州 730060)

摘 要 导电聚苯胺作为一种新型高分子材料,因具有耐划伤和耐点蚀的优点已成为最有应用价值的聚合物材料,被广泛应用于金属的腐蚀与防护领域。首先介绍了化学氧化聚合合法合成聚苯胺的机理,重点讨论了聚苯胺纳米材料的制备方法,包括聚苯胺纳米颗粒、聚苯胺纳米纤维、聚苯胺纳米管和聚苯胺纳米微球。作为新型的防腐功能材料聚苯胺主要用作涂层中的功能材料而聚苯胺纳米粒子因小尺寸效益和表面效益,在涂层中应用时,其表现更出色的屏蔽性能和防腐性能。综述了各类聚苯胺纳米材料在金属表面防腐涂层中的应用,并展望了聚苯胺基涂层在防腐方面的研究趋势。

关键词 聚苯胺,纳米材料,防腐,机理,涂层,进展

Research status and progress of polyaniline nanomaterial in anti-corrosion coating

Lu Yong^{1,2} Feng Huixia¹ Xu Haidong¹

(1.College of Petrochemical Technology,Lanzhou University of Technology,Lanzhou 730050;
2.Research Institute of Lanzhou Petrochemical Corporation of Petrochina,Lanzhou 730060)

Abstract Polyaniline has been widely considered as one of the most useful organic conducting materials,because of that resistance to scratch and pitting corrosion.It has been widely used in the field of metal corrosion and protection. The synthesis mechanism of that by chemical oxidation polymerization was firstly discussed.The preparation methods of polyaniline nanomaterials,including polyaniline nanoparticles, polyaniline nanofibers, polyaniline nanotubes and polyaniline nanospheres were highlighted emphatically.As a new type of anti-corrosion functional materials,polyaniline can be used as functional materials of anti-corrosion coating,on account of the different quantum size effects of polyaniline nanoparticles which had more smaller size and more larger surface area.When that be used in coating,which had more excellent shielding properties and anti-corrosion performance.The application of some kinds of polyaniline nanomaterials in anti-corrosion coating on metal surface was reviewed,and prospected the research trend of polyaniline coating.

Key words polyaniline,nanomaterial,anti-corrosion,mechanism,coating,progress

不可逆的腐蚀反应对现代工业中金属设备的破坏会造成巨大的经济损失,并对安全生产有很大威胁。据报道,每年因腐蚀造成的经济损失占世界 GDP 的 3% 以上^[1]。石油化工装置的冷换设备因所处环境复杂,腐蚀严重,尤其是破坏性极大的局部腐蚀对钢材的破坏^[2-3],若连续发展,会导致设备失效甚至腐蚀穿孔,甚至引发危害极大的事故。

炼厂设备的防腐与安全生产和经济损失密切相关而备受防腐人员关注。研究人员通过材质升级、工艺防腐、电化学保护和表面涂层^[4]等防腐手段

来减缓腐蚀速率。涂层作为金属和合金腐蚀保护最普遍的方法之一,在金属表面形成致密的保护层而用于防腐,防腐效果好。

导电聚合物涂层有类似抑制涂层的钝化智能作用,即使在表面产生裂纹使得金属暴露在腐蚀介质中时,仍能保持良好的防腐性能而备受关注^[5]。在导电聚合物中^[6-9],聚苯胺(PANI)因合成方法简便,具有耐划伤和耐点蚀的优点,以及其独一无二的氧化还原可调性,简单的酸-碱掺杂脱掺杂^[10]特性,被认为是最好的抗腐蚀材料之一。PANI 在腐蚀领

基金项目:国家自然科学基金(21664009 和 51063003)

作者简介:卢勇(1985-),男,博士研究生,主要研究方向为金属防腐蚀。

联系人:冯辉霞(1966-),女,博士,教授,主要研究方向为功能复合材料研究及应用。

域的应用主要有作为涂层中的功能材料,也可作为缓蚀剂^[11]等进行应用。而 PANI 纳米粒子因不同的量子尺寸效益、小尺寸效益和表面效益而引起了科研人员的强烈兴趣,研究表明纳米级 PANI 应用时提高了涂层的腐蚀保护能力^[12-14],PANI 基涂层的防腐机理被认为是非常复杂的,PANI 材料有多种保护机理,如钝化机理、电场屏蔽机理、双极涂层机理、吸附机理、阳极保护机理和掺杂离子缓释机理,这些机理的本质是 PANI 独一无二的氧化还原特性,就单个机理而言,还不够完善,PANI 防腐机理是一个复杂过程,防腐机理很可能是以上几种机理共同作用的结果,防腐机理的研究还在探索中,尤其是复合涂层在不同腐蚀环境下的防腐蚀机理。

笔者从导电 PANI 纳米材料的制备方法以及其作为抗腐蚀涂层功能材料的研究进展出发,对近年来不断改进的 PANI 防腐涂层防腐能力和应用成果进行介绍,以期导电 PANI 涂层在复杂环境下的设备防腐应用提供可行的研究思路。

1 PANI 的氧化聚合

PANI 常用化学氧化法合成。化学氧化法合成 PANI 通常在酸性溶液中,在引发剂作用下,苯胺发生自由基聚合反应,反应开始后快速产生沉淀并放出大量热,直至反应终止,沉淀为不溶的 PANI 高聚物。在酸性溶液中进行反应,苯胺存在不同的氧化状态^[15]。

在合成过程中,加入的氧化剂有强的电子受体,从苯胺分子中俘获电子而产生自由基,苯胺通过尾-尾偶合反应能合成联苯胺,头对头结合生成偶氮苯,头尾结合产生 4-氨基二苯胺、2-氨基二苯胺,此外,邻位基团会发生分子内环化反应生成二苯胺的环氧化产物一吩嗪结构,在链增长中,它担任成核的作用^[16],可以一维的纳米结构稳定存在,能够沉积在各种表面上,相互之间通过 π - π 作用,成为有序排列的苯环朝外的纳米结构^[17],更进一步生成较高分子量的直链或支链的苯胺寡聚物或 PANI,而 PANI 高聚物大分子链的继续增长是 PANI 高聚物在溶液的两相界面上与氧离子自由基反应的结果。在苯胺氧化初期苯胺可能发生的反应,对理解各种纳米结构形成机理是至关重要的^[18]。苯胺发生反应形成纳米材料的形态受实验条件影响^[19],主要受氧化剂浓度,溶液 pH、氧化剂/苯胺的摩尔比、所用溶剂种类和反应温度等因素的影响^[20-22]。

此外,PANI 在水中溶解度有限,但苯胺的低聚

物可溶于水,也有科研人员将其可溶于水的苯胺低聚物作为缓蚀剂进行了钢材缓释效率的研究^[23]。

2 PANI 纳米材料

PANI 纳米材料在抗腐蚀涂层中优异的性能表现,主要归功于具有可逆的掺杂-脱掺杂和氧化-还原性^[24]。

本征态 PANI(emeraldine base)是电绝缘的,苯胺在酸性条件下进行化学氧化聚合得到的为酸掺杂态 PANI(emeraldine salt),将其通过脱掺杂可得到本征态 PANI,其独特的氧化还原可逆在保持金属钝化状态时起非常重要的作用^[25]。

报道常见的 PANI 纳米材料有纳米颗粒状、纳米纤维状、纳米管状和纳米微球状等纳米材料,腐蚀科学家将合成的 PANI 纳米材料用来制备防护效率优异的防腐涂层^[26]。

2.1 PANI 纳米颗粒

纳米颗粒主要是通过成核结合的随机过程,在高苯胺浓度和强酸条件下,在短的诱导期内生成。当 PANI 链增长时,开始聚集成核,所得颗粒在水中溶解度有限,通过堆积形成更大的颗粒。

PANI 颗粒应用于防腐蚀涂层的研究较多。Meroufel 等^[27]将盐酸掺杂 PANI 颗粒添加至富锌底漆,在钢表面制作涂层,并在 3% (wt,质量分数,下同) NaCl 电解液中考察其耐腐蚀性。结果表明加入了 2% PANI 颗粒的环氧树脂漆保护作用有 100d,添加 PANI 颗粒后涂层有了更低的孔隙度,表现出更出色的屏蔽性能。Radhakrishnan 等^[28]将 PANI 颗粒添加于环氧树脂漆,并在钢表面制作耐腐蚀涂层,含有 PANI 涂层在 65℃ 的盐雾试验 1400h 后仍有很好的光泽度。而且,有划痕的涂层表现出自愈合的效果,经过 700h 盐雾试验后,划痕处未发现锈迹。

此外,将化学聚合法制得的 PANI 与纳米金属混合同成膜物质一起涂覆于金属基底也有研究。Olad 等^[29]原位聚合制得 PANI 分散于甲基吡咯烷酮中,与纳米锌共混后,制备出 PANI/Zn 复合材料,在铁片表面制备 PANI/Zn 复合涂层和 PANI 涂层进行防腐效果比较,复合涂层的防腐效果更好,同样是因为纳米粒子的加入显著提升了涂层的屏蔽作用,而树脂的加入,也提升了涂层的机械性和屏蔽作用。Chang 等^[30]在 4-对氨基苯甲酸修饰的石墨烯和苯胺单体的 HCl 溶液中加入氧化剂,采用原位聚合法制备了 PANI/石墨烯复合物,溶于甲基吡咯

烷酮中,在钢基底分别制备了 PANI 涂层、PANI/黏土复合涂层(PACCs)和 PANI/石墨烯复合涂层(PAGCs),防腐大小顺序为:PAGCs 涂层>PACCs 涂层>PANI 涂层,4-氨基苯甲酸改性的石墨烯(ABF-G)片层材料较非导电有机黏土具有更高的长径比,从而延长了腐蚀因子进入金属基底表面的路径,提高了涂层的防腐性能。

PANI 纳米颗粒制备过程简单,就是将苯胺单体在酸和强氧化剂作用下被氧化生成聚合物并进行掺杂,作为填料加入到环氧树脂、聚氨酯等中用于制备防护涂层。PANI 独特的掺杂机制,使得可用不同的无机酸或有机酸掺杂 PANI,可用的酸有小分子无机酸(如硫酸、盐酸、磷酸)^[31]和相对分子质量较大的有机酸(如磺基水杨酸、柠檬酸、十二烷基苯磺酸等),掺杂 PANI 的研究受到人们的广泛关注^[32-33]。

2.2 PANI 基纳米纤维

PANI 纳米纤维是直径在 10nm 左右的一维物质,可通过快速混合反应^[34]、静电纺丝技术^[35]和界面聚合^[36]法来制备 PANI 纳米纤维材料。Huang 等^[37]研究指出 PANI 纳米纤维的形成机理,PANI 纳米纤维合成的关键是阻碍成核的二次生长,在适宜条件下,苯胺成核易于堆积,会通过吩嗪结构之间 π - π 相互作用而稳定。在成核附近引诱纳米纤维的形成,然后担当纳米纤维的主体部分继续生长。与 PANI 颗粒制备工艺不同的是,均相成核形成纳米纤维,异相成核形成 PANI 纳米颗粒。Li 等^[38]以过硫酸铵/ Fe^{2+} 为氧化还原引发剂,合成高质量的 PANI 纳米纤维。在 PANI 纳米纤维合成中,他们考察了 HCl 浓度、氧化还原反应引发剂组成以及苯胺与引发剂的摩尔比对目标纤维尺寸和形态的影响。HCl 浓度在一定范围时,能够得到纳米纤维状 PANI,且随着 HCl 浓度的增大,纤维直径变大。

PANI 纳米纤维同样被应用于腐蚀保护,Qiu 等^[39]合成 2-氨基苯磺酸掺杂 PANI 纳米纤维与环氧树脂制备涂层,在 3.5% NaCl 腐蚀液中考察耐腐蚀性。结果表明,复合涂层在浸 120d 后仍有较高的阻抗,而单一的环氧涂层浸至 80d 时已完全失效。Ge 等^[40]通过快速混合反应合成了 4 种不同无机酸掺杂 PANI 纳米纤维,并与环氧树脂制作涂层后,考察了对钢的防腐蚀能力, H_3PO_4 掺杂 PANI 纳米纤维表现出最好的抗腐蚀性, H_2SO_4 和 HNO_3 掺杂后腐蚀保护能力次之,HCl 掺杂 PANI 纳米纤维抗腐蚀保护性最差,添加 PANI 纳米纤维的涂层机械

性、热稳定性和导电性都相比于环氧树脂层有所提高^[41]。

相比于 PANI 纳米颗粒的制备过程,PANI 纳米纤维材料的制备相对苛刻,也较难控制。

2.3 PANI 纳米管

PANI 纳米管可通过软模板法、硬物理模板导向合成,纳米管中间有一个内腔,像纤维一样是一维物质。PANI 基纳米管在模板的引导下生长成核,可在模板的孔里面或模板结构的表面生长^[42]。Pan 等^[43]以 MnO_2 为模板剂和氧化剂,通过温和模板法制备得到 PANI 纳米管材料,当苯胺在 MnO_2 表面发生反应, MnO_2 被消耗,导致 PANI 中间成空,通过改变 MnO_2 的形状可得到各种形态的纳米管。

Mahmoudian 等^[44]研究了纳米管和纳米纤维在聚乙烯醇缩丁醛涂层对碳钢的保护效果。在浸 30d 后发现,相比于同质量的纳米管,PANI 纳米纤维涂层的阻抗值是纳米管的 1/4 多,这是因为纳米纤维有更低的比表面积,对腐蚀性离子的阻抗小,防腐蚀能力较纳米管差。

碳纳米管因其优异的机械性能、导电性和纳米尺寸,一直备受人们的关注,将碳纳米管(CNTs)与 PANI 结合可显著提升其机械强度和导电性,Deshpande 等^[45]以多壁碳纳米管为模板,在其上合成 PANI,将复合材料作为颜料后在低碳钢表面制备涂层,并考察耐腐蚀性,发现其抗腐蚀效率是环氧树脂漆的 3.6 倍。此外,Kumar 等^[46]在功能化碳纳米管、苯胺单体和氧化剂的溶液中,用原位化学聚合法制备了 PANI/CNTs 复合材料,并溶于二甲基亚砜,在低碳钢表面制备涂层,并在 3.5% NaCl 溶液中考察抗腐蚀性能,PANI/CNTs 表现出统一的纤维纳米结构形态,功能化碳纳米管和 PANI 基体之间的界面相互作用大大提高了复合涂层的键稳定性从而具有更好的腐蚀性能。

2.4 PANI 纳米微球

纳米微球是直径在 200nm 左右,中空或不空的纳米材料。软模板法是合成 PANI 基纳米球的典型方法。

微乳液聚合作用可用来合成纳米胶囊和纳米复合材料,表面活性剂常被用于胶束的形成,在胶束内部,苯胺氧化和成核自组装最终形成纳米球态。

有研究显示在硫酸铵为氧化剂,丙酮为溶剂的条件下,以纤维素醋酸酯为单模板,合成得到了 PANI 纳米球制备的涂层也有出色的疏水性^[47]。

Mostafaei 等^[48]以樟脑磺酸为氧化剂,过硫酸

铵为引发剂,含有纳米 ZnO 的苯胺单体原位聚合制备了 PANI/ZnO 纳米复合物,然后与环氧树脂(EP)共混,在低碳钢表面制备了 EP/PANI/ZnO 复合涂层,在 3.5% NaCl 溶液中考察耐蚀性,相比于 EP 和 EP/PANI 涂层,EP/PANI/ZnO 复合涂层提供了更好的屏蔽性能和抗腐蚀性,同时发现,与 EP 混合制得的涂层与金属基底有更好的附着力。PANI 复合材料与树脂共混制备的三元复合涂层,无论是对金属基底的粘结强度还是防腐性能均优于单一涂层和二元复合涂层,为今后制备成膜性较好的 PANI 复合物/树脂共混涂料提供了一定的研究基础。

综上所述,PANI 纳米材料在涂层中的应用是首先合成出不同纳米结构的 PANI 材料,然后与环氧树脂、聚氨酯、聚酯等共混后制备涂层,PANI 纳米结构有更大的比表面积,能与金属或树脂有更好的接触,从而展示了更高的抗腐蚀性和更好的韧性。PANI 纳米管和纳米微球的制备需要引入模板,并在后期进行去除。PANI 纳米颗粒制备过程相对简单,也研究较多。近年来,广大科技人员逐步在电极表面直接电化学合成 PANI 并进行了广泛研究。电化学制备 PANI 涂层在金属基底表面直接结合 PANI,结合力好,目前仅适合实验室和科学研究^[49]。

针对单一 PANI 涂层存在的腐蚀保护时间短、效果欠佳等问题^[50],进一步提升防腐性能的复合涂层研究越来越多,PANI 应用于抗腐蚀涂层向多元化发展。同时,对 PANI 材料进行复合,合成防腐性能较好的复合材料,并对其在不同环境下的防腐机理研究也引起了专家学者的关注和研究,人们趋向于研究和开发导电聚合物基复合材料涂层来提高涂层的防腐性能^[51]。

3 结语

不同 PANI 基纳米结构可以改善金属的保护,通过不同材料的混合,可以得到不同的防腐混合物,也可与有机聚合物复合,并可应用于各种场合,且 PANI 材料在防腐涂层的应用逐渐向二元或多元复合涂层方向发展。

(1)对 PANI 防腐机理的研究会为开发性能优良的 PANI 防腐涂料提供理论指导。目前金属钝化理论和屏蔽作用是国内外学者普遍接受的观点,但尚未达成共识,真正的机理有可能是其中某几个或全部的组合,而且不同体系中也可能存在着不同的

防腐机理。因此,还需要进行深入的研究来阐明 PANI 及其复合涂层的防腐蚀机理。

(2)通过 PANI 与其他材料的复合,丰富二元及多元复合材料以及 PANI 作为涂层中功能材料时的应用,目前的研究方向除提供优异的耐腐蚀性能,在自愈合效果和机理方面的研究也较少。

(3)PANI 复合涂层针对氯化物腐蚀、硫化物腐蚀,以及氯化物和硫化物等协同腐蚀的防腐效果和防腐机理,以及失效过程的研究较少,通过对复杂环境的防腐蚀研究,可进一步拓宽其在石油化工中的应用领域。

参考文献

- [1] Renner F, Stierle A, Dosch H. Initial corrosion observed on the atomic scale[J]. *Nature*, 2006, 439(7077): 707-719.
- [2] Abdulsalam M I, Shinohara T I. Technical note: crevice corrosion of stainless steel in hot salt water[J]. *Corrosion*, 2003, 59(25): 291-294.
- [3] Laitinen T. Localized corrosion of stainless steel in chloride, sulfate and thiosulfate containing environments[J]. *Corrosion Science*, 2000, 42(3): 421-441.
- [4] 卢勇, 冯辉霞, 孔佩佩. 聚苯胺复合涂层在钢材上的防腐应用及发展趋势[J]. *材料工程*, 2018, 46(8): 27-35.
- [5] Deshpande P P, Jadhav N G, Gelling V J, et al. Conducting polymers for corrosion protection: a review[J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2014, 11(4): 473-494.
- [6] Armelin E, Pla R, Liesa F, et al. Corrosion protection with polyaniline and polypyrrole as anticorrosive additives for epoxy paint[J]. *Corrosion Science*, 2008, 50(3): 721-728.
- [7] Gonzalez M B, Saudman S B. Electrodeposition of polypyrrole on 316L stainless steel for corrosion prevention[J]. *Corrosion Science*, 2011, 53(1): 276-282.
- [8] Leon A, Pernites R B, Advincula R C. Superhydrophobic colloidal textured polythiophene film as superior anticorrosion coating[J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(6): 3169-3176.
- [9] Ates M, Ozyilmaz A T. The application of polycarbazole, polycarbazole/nanoclay and polycarbazole/Zn-nanoparticles as a corrosion inhibition for SS304 in saltwater[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2015, 84: 50-58.
- [10] Hung W, Hung C B, Chang Y H, et al. Synthesis and electroactive properties of poly(amidoamine) dendrimers with an aniline pentamer shell[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(12): 4581-4587.
- [11] Karthikalselvi R, Subhashini S, Rajalakshmi R. Poly(vinyl alcohol-aniline) water soluble composite as corrosion inhibitor for mild steel in 1M HCl[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2012, 5: 517-522.
- [12] Wang T, Tan Y J. Understanding electrodeposition of polyaniline coatings for corrosion prevention applications using the wire beam electrode method[J]. *Corrosion Science*, 2006, 48(8): 2274-2290.

- [13] Hermas A A, Abdelsalam M, Aijuaidd S S, et al. Electrosynthesis and protection role of polyaniline-polyvinylalcohol composite on stainless steel[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2014, 77(2): 403-411.
- [14] Gupta G, Biribilis N, Cook A B, et al. Polyaniline-lignosulfonate/epoxy coating for corrosion protection of AA2024-T3[J]. *Corrosion Science*, 2013, 67(1): 256-267.
- [15] Lux F. Properties of electronically conductive polyaniline: a comparison between well-known literature data and some recent experimental findings[J]. *Polymer*, 1994, 35(14): 2915-2936.
- [16] Sapurina I, Stejskal J. The mechanism of the oxidative polymerization of aniline and the formation of supramolecular polyaniline structures[J]. *Polymer International*, 2008, 57(12): 1295-1325.
- [17] Zhao Y C, Stejskal J, Wang J X. Towards directional assembly of hierarchical structures: aniline oligomers as the model precursors[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(7): 2620-2625.
- [18] Malapo K M, Ndabgili P M, Ajayi R F, et al. Electronics of conjugated polymers (I): polyaniline[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2012, 7(2): 11859-11875.
- [19] Pan L J, Qiu H, Dou C M, et al. Conducting polymer nanostructures: template synthesis and applications in energy storage[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2010, 11(7): 2636.
- [20] Huang J X, Kaner R B. The intrinsic nanofibrillar morphology of polyaniline[J]. *Chemical Communications*, 2006, 4(4): 367-376.
- [21] Shi J H, Wu Q, Run M, et al. The pH-controlled morphology transition of polyaniline from nanofibers to nanospheres[J]. *Nano Technology*, 2013, 24(17): 175602.
- [22] Tran H D, Darcy J M, Wang Y, et al. The oxidation of aniline to produce " polyaniline ": a process yielding many different nanoscale structures [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(11): 3534-3550.
- [23] Yadav D, Chauhan D S, Ahamed I, et al. Electrochemical behavior of steel/acid interface: adsorption and inhibition effect of oligomeric aniline[J]. *RSC Advances*, 2013, 3(2): 632-646.
- [24] Wang Y, Tran H D, Liao L, et al. Nanoscale morphology, dimensional control and electrical properties of oligoanilines[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(30): 10365-10373.
- [25] Massoumi B, Mohammadi R. Synthesis of nanostructured polyaniline via chemical oxidative polymerization: investigation of morphology and conductivity of the prepared polymers [J]. *Polymer Science*, 2013, 55(11-12): 593-600.
- [26] Ogurtsov N A, Noskov Y V, Fatyeyeva K Y, et al. Deep impact of the template on molecular weight, structure, and oxidation state of the formed polyaniline[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2013, 117(17): 5306-5314.
- [27] Meroufel A, Deslouis C, Touzain S. Electrochemical and anticorrosion performances of zinc-rich and polyaniline powder coatings[J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53(5): 2331-2338.
- [28] Radhakrishnan S, Sonawane N, Siju C R. Epoxy powder coatings containing polyaniline for enhanced corrosion protection [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2009, 64(4): 383-386.
- [29] Olad A, Rasouli H. Preparation of PANI/epoxy/Zn nanocomposite using Zn nanoparticles and epoxy resin as additives and investigation of its corrosion protection behavior on iron[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2012, 74(1): 221-227.
- [30] Chang C H, Huang T C, Peng C W, et al. Novel anticorrosion coatings prepared from polyaniline/graphene composites[J]. *Carbon*, 2012, 50(14): 5044-5051.
- [31] Ebrahimi G, Neshatins J, Rezaei F. An investigation on the effect of H_3PO_4 and HCl-doped polyaniline nanoparticles on corrosion protection of carbon steel by means of scanning kelvin probe[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2017, 105(2017): 1-8.
- [32] Rajasekharan V, Stalin T, Viswanathan S, et al. Electrochemical evaluation of anticorrosive performance of organic acid doped polyaniline based coatings[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2013, 8(9): 11327-11336.
- [33] Jafari Y, Ghoreishi S M, Shabaninooshabadi M. Electrosynthesis, characterization and corrosion inhibition study of DBSA-doped polyaniline coating on 310 stainless steel [J]. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 2017, 7(1): 1-6.
- [34] McCullough L A, Dduour B, Matyjaszewski K. Polyaniline and polypyrrole templated on self-assembled acidic block copolymers[J]. *Macromolecules*, 2009, 42(21): 8129-8137.
- [35] Weng C J, Huo Y S, Chang C H, et al. A smart surface prepared using the switchable superhydrophobicity of neat electrospun intrinsically electroactive polyimide fiber mats[J]. *Soft Matter*, 2011, 7(21): 10313-10318.
- [36] Chen J, Chao D, Lu X, et al. Novel interfacial polymerization for radially oriented polyaniline nanofibers[J]. *Materials Letters*, 2007, 61(6): 1419-1423.
- [37] Huang J X, Kaner R B. Nanofiber formation in the chemical polymerization of aniline: a mechanistic study[J]. *Angewandte Chemie*, 2004, 43(43): 5817-21.
- [38] Li G C, Zhang C Q, Li Y M, et al. Rapid polymerization initiated by redox initiator for the synthesis of polyaniline nanofibers[J]. *Polymer*, 2010, 51(9): 1934-1939.
- [39] Qiu S H, Chen C, Zheng W R. Long-term corrosion protection of mild steel by epoxy coating containing self-doped polyaniline nanofiber[J]. *Synthetic Metals*, 2017, 229: 39-46.
- [40] Ge C Y, Yang X G, Hou B R, et al. Synthesis of polyaniline nanofiber and anticorrosion property of polyaniline-epoxy composite coating for Q235 steel [J]. *Journal of Coatings Technology & Research*, 2012, 9(1): 59-69.
- [41] Jadhav R S, Patil K J, Hundiwal D G, et al. Synthesis of waterborne nanopolyaniline latexes and application of nanopolyaniline particles in epoxy paint formulation for smart corrosion resistivity of carbon steel[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2011, 22(12): 1620-1627.
- [42] Long Y Z, Li M M, Gu C Z, et al. Recent advances in synthesis, physical properties and applications of conducting polymer nanotubes and nanofibers[J]. *Progress in Polymer Science*, 2011, 36(10): 1415-1442.