

應用超臨界二氧化碳合成導電性  
高分子參合物之研究  
成果報告

計畫編號：N S C 89-2214-E-034-003

執行期間：89年8月1日至90年7月31日

主持人：曾黎子                      文化大學化工系

# 應用超臨界二氧化碳合成導電性

## 高分子摻合物之研究

計畫編號：NSC89-2214-E-034-003

執行期間：89年8月1日至90年7月31日

主持人：曾梨子

文化大學化工系

一、中文摘要（關鍵詞：高分子摻合物，超臨界二氧化碳，PPy/PS，氧化劑效應）

本研究以超臨界二氧化碳做為媒介進行導電性高分子的摻合，並探討不同的氧化劑與操作條件對於摻合物導電度的影響。摻合系統為聚吡咯（Polypyrrole, PPy）與聚苯乙烯（Polystyrene, PS）的高分子摻合物。在本研究中採取先摻合後摻雜的程序，發現此程序能夠在摻合物的導電度提升上有所助益。不同於傳統的摻合過程，我們以超臨界的二氧化碳流體取代有機溶劑，在三種不同溫度壓力下進行高分子的摻合反應，觀察在相同的流體密度下溫度壓力對於吡咯聚合的效應。摻雜實驗的溶劑以水為主，摻雜溫度經分析後以 25°C 為最佳。實驗所使用的氧化劑包括：氯化鐵、硫酸鐵、過氧酸鐵以及硝酸鐵等。結果以氯化鐵和硫酸鐵做氧化劑能夠擁有較佳的導電度，而硝酸鐵的效果最不理想。

二、英文摘要（Polymer blend, Supercritical carbon dioxide, PPy/PS, dopant effect）

The polymer blends are formed using supercritical carbon dioxide as the solvent in this study. The effects of various oxidants and operating conditions on the conductivity of the

blend are discussed. The blend of polypyrrole and polystyrene has been studied. Higher conductivity of the polymer blend was achieved when blending was carried out before doping. Unlike the conventional blending process with organic solvents, supercritical carbon dioxide was used as the solvent in this study. In order to observe the effect of operating condition on the PPy/PS blend, the blending process was operated at three temperature and pressure conditions with the same density of CO<sub>2</sub>. In the doping process, water is selected as the doping solvent. When the doping process was done at various doping temperatures, maximum conductivity was achieved at a doping temperature of 25 °C. Iron chloride, iron sulfate, iron nitrate, and iron perchlorate were used as the dopants in our experiments. It is found that blends doped with iron chloride or iron sulfate show higher conductivity, but blends doped with iron nitrate do not perform as good as expected.

三、計畫緣由及目的

歷史上幾乎所有新高分子材料發現之後，其摻合物也會在短期內跟著出現。高分子摻合物的材料物性，一般都會介於兩組成成份物性之間，且隨組成比例不同而改變，

高分子摻合物多樣化的產品性能，不僅可降低設計上、操作時的成本，而且最符合經濟效益，所以利用摻合的方法來進行材料的改良，並且降低加工成本，不僅在學術上深具意義，且在工業上亦是日趨重要。本研究中選取二氧化碳做為我們的超臨界流體：二氧化碳具有較低的臨界溫度（31.1°C）及臨界壓力（7.3MPa），無毒、不易燃、價格不昂貴，在環保上的接受度也較有機溶劑高。之前的學者利用超臨界流體進行高分子摻合的並不多(1)，本研究除了採用超臨界流體的技術來進行導電性高分子 PPy/PS 的摻合外，也試著對會影響摻合物導電度的幾個實驗變因（如：超臨界流體的溫度壓力、摻雜的溫度、溶劑或氧化劑的種類 ... 等）加以有系統地探討。

#### 四、研究方法與成果

本研究所使用的 PS 為單一分子量分佈，分子量為 25,000；吡咯（pyrrole）經由蒸餾純化後放置於 4°C 的陰暗處。溶劑使用了蒸餾水以及丙烯腈。高壓實驗裝置如圖 1 所示。測出的導電度使用四點測量的方式以微歐姆計（Zentech, 502BC）讀取，其餘分析儀器包括：SEM（Joel, JSM-6300），EA（Perkin-Elmer 2400），ICP-AES（Jarrell-Ash, ICAP 9000）。首先將顆粒狀的 PS 加熱壓成厚度 0.2cm 的平板，然後裁成約 4cm×1cm 大小的 PS 基質進行實驗。把 PS 基質放入反應器中，於反應器內通入二氧化碳氣體，利用恆溫水浴控制溫度，用高壓幫浦提升反應器內壓力至所需壓力。先從二氧化碳在 PS 中的吸收平衡曲線決定達到最大飽和吸收的時間以作為摻合反應的時間，由圖 2 得知 24 小時可作為反應的時間。爾後

將 PS 基質和吡咯放入反應器，通入二氧化碳並提升至指定溫度壓力，讓摻合反應進行 24 小時後，洩壓取出的試樣即為 PPy/PS 的高分子摻合物。配製好固定濃度的氧化劑溶液，將摻合物浸入氧化劑溶液中進行摻雜（doping），摻雜時間定為二十分鐘。完成摻雜後，將摻合物放入真空烘箱中驅趕殘餘的溶液，爾後可以進行各項的分析工作。

#### 五、結果與討論

以往文獻中對導電性高分子摻合物所採用的是先摻雜後摻合的實驗程序(2)，在本研究中我們採取的是相反的程序：先摻合後摻雜，得出了導電度較高的摻合物，兩者的結果比較列於表 1。當我們使用此一改進後的程序時，必須先確定：PPy 是否有摻合入 PS 中以及 PPy 的摻雜是否有效果。由 EA 的結果發現，摻合後的試樣在氮含量上有增加，表示具有氮原子的 PPy 確實摻合入 PS 中。至於摻雜的效果，我們以 SEM 的結果來分析，由圖 3 的 SEM 結果發現摻雜後從摻合物表面可以很明顯看到氧化劑的粒子，而且導電度也有很顯著的提升。利用超臨界來進行反應，流體的密度變成為影響摻合物導電度的因素之一，我們用了 30°C 7.95MPa，40 °C 10.5MPa 以及 50 °C 13.14MPa 三組相同流體密度的操作條件來進行摻合，發現越高的溫度下產生的摻合物在摻雜後能夠擁有越高的最大導電度，其導電度隨濃度的變化的曲線如圖 4 所示。此現象的發生和高壓下高分子玻璃轉移溫度的下降有密切的關係。文獻中曾有研究指出具有氫氧基的溶劑能夠有較佳的摻雜效果(3)，本實驗選取了水和丙烯腈做代表。由圖 5 可看出，以水做溶劑產生的最大導電度

$1.12 \times 10^{-2}$  S/cm 大於丙烯腈的  $5.31 \times 10^{-3}$  S/cm，與文獻結論相符合。圖 6 為以氯化鐵水溶液做摻雜溶液的情形下，摻雜溫度對摻合物導電度的影響，不論在何種濃度下，隨溫度上升導電度都呈現出先增後降的圖形趨勢，而溶液濃度為 2.25M 摻雜出來的摻合物導電度在任何溫度下所得出的導電度都大於其他濃度。氧化劑的種類也是我們討論的因素之一，我們選取了氯化鐵、硫酸鐵、過氧酸鐵以及硝酸鐵來進行摻雜反應，各氧化劑摻雜產生最大導電度有下列的關係：氯化鐵  $\approx$  硫酸鐵  $>$  過氧酸鐵  $>$  硝酸鐵。我們進一步用 EA 和 ICP-AES 對摻合物進行分析，結果列於表 2。知道摻合物中主要的成分還是以 PS 為主，含碳氮比例遠高於氮的比例，而 PPy 的含量則約在 1.3~2.5wt% 之間，含量越高者最大導電度也就越高；從 ICP-AES 的結果也發現，鐵原子含量高的摻合物測得的導電度極大值也較高。ICP-AES 另外還分析出了硫化鐵當摻雜劑的摻合物中硫原子含量，發現鐵原子和硫原子的莫耳比率約為 2:3，也符合硫化鐵中原子的係數比。

## 六、結論

本研究主要探討藉由超臨界二氧化碳合成導電性高分子摻合物而後用溶液法進行摻雜的實驗，我們對於超臨界流體的溫度壓力在摻合物導電度上的影響做了分析，更在摻雜的實驗中針對摻雜溫度、使用的溶劑以及氧化劑做了研究和比較。實驗上所選取的系統為 PPy/PS 摻合物，實驗方法上採取先摻合後摻雜的程序。摻合時有使用三種流體操作條件，發現以高溫高壓的操作條件有利於形成高導電性摻合物。摻雜實驗中主要

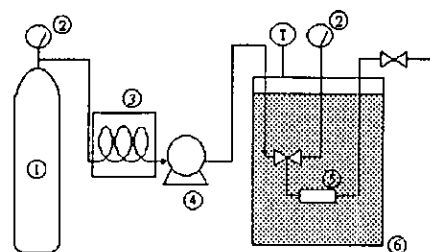
對選取的溶劑、摻雜溫度以及氧化劑種類進行分析。在選定的溶劑中，以水來進行摻雜得到的摻合物最大導電度比丙烯腈要高；由摻雜溫度對導電度影響的討論中，結果溫度控制在 25°C 能夠得到較佳的導電度；使用鐵的化合物做氧化劑進行摻雜後，導電度的最大值依下列氧化劑順序遞減：氯化鐵  $\approx$  硫酸鐵  $>$  過氧酸鐵  $>$  硝酸鐵。

## 五、參考文獻

Fu, Y., Palo, D. R., Erkey, C. and Weiss, R. A., *Macromolecules*, 30, 7611 (1997)

Webb, K.F. and Teja, A.S., *Fluid Phase Equilibria, Proceedings 8<sup>th</sup> International Conference on Properties and Phase Equilibria for Product and Process Design*, Noordwijkerhout, The Netherlands (1998)

Machida, S. and Miyata, S., *Synth. Met.*, 31, 311(1989)



- |                                  |                   |
|----------------------------------|-------------------|
| 1. CO <sub>2</sub> Gas Reservoir | 2. Pressure Gauge |
| 3. Refrigeration Unit            | 4. Metering Pump  |
| 5. Reaction Vessel               |                   |
| 6. Thermostated Water Bath       |                   |

Fig.1 Schematic diagram of the apparatus

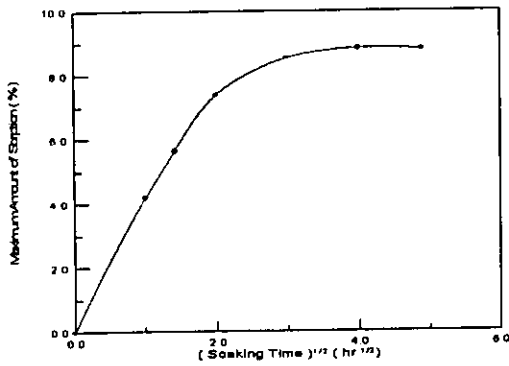


Fig.2 Maximum amount of absorption of carbon dioxide into the PS matrix at various soaking times

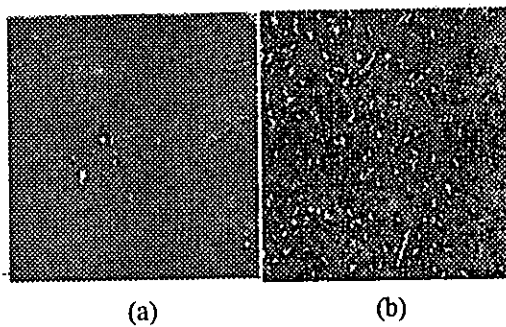


Fig.3 Scanning electron micrograph results of the PPy/PS blend. (a) without the doping process (b) with the doping process in a 2.25M FeCl<sub>3</sub> aqueous solution(1000X)

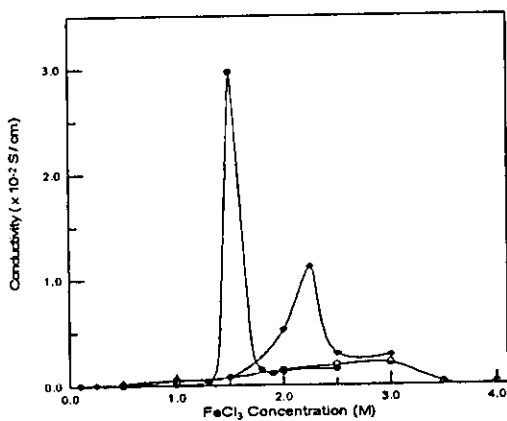


Fig.4 Plots of the electrical conductivity against the concentration of FeCl<sub>3</sub>. The polymerization conditions in CO<sub>2</sub> are at (a)○, 30°C and 7.95MPa (b) ◆, 40°C and 10.5MPa, (c)●, 50°C and 13.14 MPa

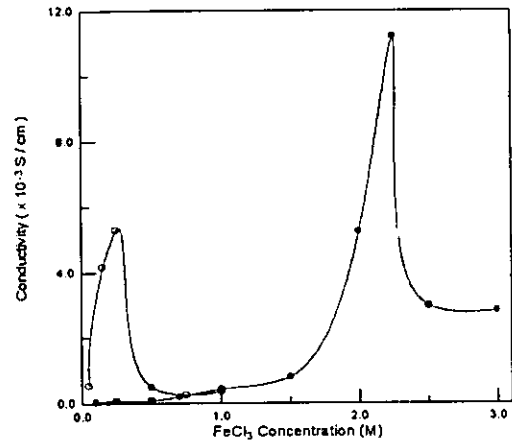


Fig.5 Plots of the electrical conductivity against the doping concentration with various doping solvents (●, water ; ○, acetonitrile )

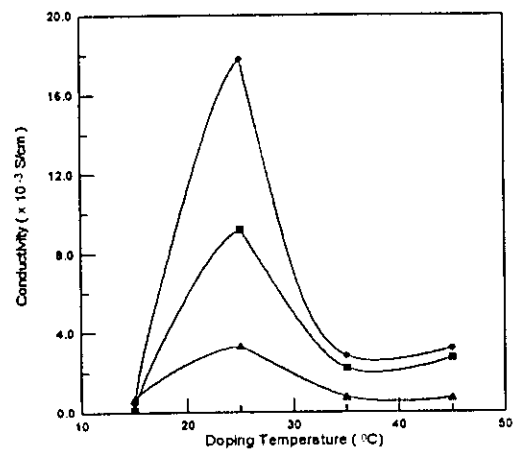


Fig.6 The electrical conductivity of the PPy/PS blend at various doping temperatures (FeCl<sub>3</sub> concentration: ■, 2.0 M; ◆, 2.25 M; ▲, 3.0M )

**Table 1. Electrical conductivity of the PPy/PS blends with different methods of preparation**

Methods of preparation	Conductivity (S/cm)
Polymerization after doping [12]	$3.0 \times 10^{-5}$
Doping after polymerization [this work]	$1.03 \times 10^{-3}$

**Table 2. Maximum conductivity and elemental analysis results of the PPy/PS blends with various dopants**

Doping Agents	Dopant Concentration in Aqueous Solution (M)	Maximum Conductivity ( S/cm )	C (%)	H (%)	N (%)	Fe (%)
FeCl <sub>3</sub>	2.25	$1.12 \times 10^{-2}$	88.56	6.61	0.54	1.18
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1.50	$1.11 \times 10^{-2}$	87.45	7.23	0.31	0.88
Fe(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1.00	$3.14 \times 10^{-3}$	90.80	6.73	0.30	0.16
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.50	$2.49 \times 10^{-5}$	89.05	7.43	0.28	0.14