

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

※※※

※ 應用超臨界技術合成導電性 ※

※ 高分子摻合物之研究 ※

※※※

計畫類別：個別型計畫 整合型計畫
計畫編號：NSC 90-2214-E-034-001
執行期間：90年8月1日至91年7月31日

計畫主持人：曾梨子 (chemengtang@yahoo.com.tw)

本成果報告包括以下應繳交之附件：

- 赴國外出差或研習心得報告一份
- 赴大陸地區出差或研習心得報告一份
- 出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份
- 國際合作研究計畫國外研究報告書一份

執行單位：文化大學化工系

中華民國 91 年 7 月 1 日

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

應用超臨界技術合成導電性高分子摻合物之研究

Synthesis of Electrical Conductive Polymer Blends by Supercritical Technology

計畫編號：NSC 90-2214-E-034-001

執行期限：90年8月1日至91年7月31日

主持人：曾梨子 文化大學化工系

一、中文摘要

本研究選定聚吡咯為導電性高分子，而摻合的基材為聚碳酸酯與聚苯乙烯，利用超臨界二氧化碳含浸的方式，將吡咯單體與基材進行摻合，再將此基材浸泡至氯化鐵水溶液中，使吡咯進行聚合，而得導電性聚吡咯摻合物，透過表面及切面形態的觀察、導電性的量測、元素分析等方法，探討超臨界含浸時間與基材種類對摻合物物性的影響。發現經過超臨界含浸程序的摻合物表面會較緻密，且由於二氧化碳在不同基材中的吸收情形及脫附速度的不同，造成聚吡咯在基材表面及內層分佈的量不同，而影響到導電度，本研究的結果顯示，利用超臨界含浸法所得到的聚吡咯-聚苯乙烯導電性高分子摻合物的導電度可達 5×10^{-2} S/cm，且較聚碳酸酯適合應用此超臨界程序合成導電性高分子摻合物。

關鍵詞：導電性高分子，超臨界二氧化碳，聚吡咯

Abstract

The substrate, polycarbonate (PC) or polystyrene (PS), is firstly impregnated with pyrrole monomer in the SCCO_2 atmosphere. The impregnated substrate is then soaking in the iron(III) chloride aqueous solution to generate a conducting polymer composite. By varying the impregnation time of each substrate, the morphology, conductivity, composition of the composite have been investigated and discussed. The surface morphology of composites become more delicate with SCCO_2 impregnating process and result in raising of conductivities. Furthermore, the different CO_2 sorption amount and desorption rate of PC and PS polymer substrate lead to the difference of PPy content inside the polymer substrate. The conductivity of PPy/PS composite reaches 5×10^{-2} S/cm. The scanning electron microscope images and element analysis results indicate that PS can be a better substrate than PC.

Keywords: Conducting polymer, Supercritical carbon dioxide, and Polypyrrole

二、緣由與目的

導電性高分子是近年來相當受重視的一項研究，許多的科學家及研究學者都嘗試在它的合成方法和實際應用上尋求突破。Chiang (1977)首先利用陰離子摻雜 (doping) 將聚乙烯 (polyacetylene) 的導電度做顯著的提升，為導電性高分子的研究揭開了序幕。導電性高分子的要求不外乎穩定性、製備加工的可行性等。一些研究中的導電性高分子在應用上仍然有其缺點存在：有些高分子雖然具有良好的導電度和機械強度，但對熱的穩定性差 (如：polyacetylene)；有些高分子兼具高熱氧化的穩定性及高導電度，然而機械特性很差且加工不易 (如：polyaniline)。改進的方法中最為簡便的，就是利用高分子的摻合技術，使摻合物具有優良的導電性及機械性質。

為了降低有機溶劑對高分子所產生的效應，我們嘗試用超臨界流體做為我們的溶劑。超臨界流體的黏度接近氣體，具有較佳的流動性與混合速率；密度接近液體，具有較好的溶劑能力溶解或輸送有機化合物；擴散係數則介於氣相和液相之間，而具有介於兩者間的質傳能力。

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。雖然分子量高的大型分子都不溶於二氧化碳中 (除了具有氫和矽基團的高分子)，但是對於大多數高分子 (甚至是包含一些不易溶於溶劑的高分子) 卻能達到膨潤效應。Beren et al. (1989) 就曾針對此效應做出比較，發現當玻璃態 (glassy) 高分子 (如：PMMA) 被塑化了之後二氧化碳質傳速率提升了兩個數量級以上。

由去年本實驗室研究的結果顯示 (Tang et al., 2002)，採用超臨界流體的技術來進行導電性高分子 PPy/PS 的摻合，PS 基材原本是透明的，但在經由超臨界技術混合 pyrrole 後，即會呈現乳白色 (未被陰離子摻雜)，而將此乳白色的 pyrrole/PS 樣品經過氧化劑溶液的處理後，即可得黑色導電性佳的高分子摻合物。對會影響摻合物導電度的幾個實驗變因 (例如：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，找到極可行的條件，得到了 10^{-2} S/cm 的導電度，對目前使用超臨界流體技術合成導電性高分子有重大的突破。

本研究除了利用此極佳反應化條件繼續探討在超臨界二氧化碳中不同含浸時間這一個變因，更基於不同的高分子對超臨界二氧化碳在澎湖態具不同的吸收量，而探討不同基材高分子(PC、PS等)與PPy摻合物之形態及導電性質。

三、結果與討論

基於本實驗室的研究成果(Tang et al., 2002)，已知利用超臨界二氧化碳合成導電性聚吡咯高分子摻合物製程的可行條件，即在 40°C, 10.5MPa 的超臨界二氧化碳下進行吡咯單體的含浸，在室溫下進行 20 分鐘的摻合物的聚合；本研究也在這樣的控制條件下，分別選用聚苯乙烯及聚碳酸酯為摻合物的基材，探討改變含浸時間及改變基材種類，對摻合物導電性、表面形態及組成的影響。本研究所合成的導電性高分子為表面性導電的摻合物，亦即摻合物內層並不導電，因此對於摻合物的分析，將就表面及內層兩方面來探討。本研究發現，經由超臨界含浸程序的摻合物，因表面形態的改變，而造成導電度的提昇；超臨界含浸時間愈久，會讓吡咯擴散到超臨界二氧化碳中及擴散到高分子基材內層，而使表面所含的聚吡咯減少，造成導電度下降；對於不同的基材而言，由於二氧化碳的吸收量與脫附速度差別的關係，造成在摻合物內聚吡咯含量的不同，而影響導電度。以下將分別由摻合物的外觀及形態、超臨界二氧化碳的含浸作用及高分子基材的影響來加以探討。

高分子基材主要歷經兩個步驟而成為導電性高分子摻合物：(1)在超臨界二氧化碳中進行吡咯單體的含浸(impregnation)及(2)將含浸完成的基材(impregnated polymer substrate)浸泡至氯化鐵溶液中進行聚合的程序。如圖一(a)所示，聚苯乙烯高分子基材原本為透明的材質，經過單體含浸後，會因為吡咯小分子的摻合，使高分子變成乳白色而不透光如圖一(b)；將含浸完成之基材浸泡到氧化劑溶液後，即會使吡咯進行聚合，而成為一般所見的黑色導電性聚吡咯-聚苯乙烯(PPy/PS)摻合物，如圖一(c)所示。利用掃描式電子顯微鏡觀察摻合物的切面形態，可清楚分出最上緣 0.05mm 至 0.1mm 厚，一層緻密的表面區域(surface region)、中間有泡泡形孔隙的發泡區域(foam region)及最下層不參與摻合的區域，如圖二(a)、(b)所示。這樣的現象在基材經過超臨界單體含浸後即會發生，如圖二(c)所示，而在未添加吡咯單體，只浸泡二氧化碳的基材則不會發生，如圖二(d)所示；這是由於高分子吸收了二氧化碳及吡咯單體造成的塑化效應，及脫附時的硬化所造成；在超臨界含浸時，高分子基材因吸收了二氧化碳及吡咯單體而軟化，而洩壓後，二氧化碳帶著些許吡咯單體從基材的表面開始逸散，而使表面率先失去塑化效應而硬化，再加上吡咯單體因黏度較大，擋住二氧化碳的脫附孔徑，因而造成洩壓後，內部的二氧化碳在受吡咯塑化而變得柔軟的高分子中膨脹，造成中間層的發泡區域；在發泡期間，向外緣推的高分子，由於最外層已硬化，因而不斷堆疊，而成為緻密的表面區域；也因為發泡的產

生，所以圖一(b)中，經過超臨界含浸的基材會變成乳白色而不透光；這種發泡現象會由於經過超臨界單體含浸的高分子基材，浸泡到氯化鐵溶液中，使表面的吡咯聚合，造成二氧化碳更難迅速脫附而加劇。由於高分子基材必須受吡咯單體塑化，再經過二氧化碳膨脹，才會產生發泡層，故可由發泡層的深度，粗略的判斷吡咯所到達高分子基材內的深度。

利用微電阻計量測摻合物在不同含浸時間下之電阻，可得導電性與超臨界含浸時間的變化如圖三所示；零時間點代表，將吡咯單體加到基材表面後，直接浸泡到氯化鐵溶液中，而不經超臨界二氧化碳的含浸程序，所得到樣品的導電性約在 1.5×10^{-2} S/cm 左右，不受基材改變的影響。元素分析所得的數據如表一所示，比較後得知，在無超臨界含浸程序時，表面所含的吡咯含量，遠大於經過 4 個小時超臨界含浸程序的摻合物，但是導電性卻無明顯增高；這樣的情形可由表面形態來加以解釋，當未經超臨界含浸程序時，吡咯與高分子基材間並無摻合的作用，亦即所得的產物為純吡咯附在高分子基材上而已，因而機械性質並無獲得改善，而極易脆裂，實驗中從其外觀上即可看到許多明顯的裂痕，這樣的裂痕會導致聚吡咯導電通路的不完整。超臨界含浸程序的作用也可經由掃描式電子顯微鏡來觀察，如圖四(a)、(b)所示，在未超臨界含浸程序的 PPy/PS 摻合物及聚吡咯-聚碳酸酯(PPy/PC)摻合物，具有顆粒狀、多孔狀的表面形態，與一般所觀察到純聚吡咯的表面形態相同；經由超臨界含浸的摻合物的外觀，不會出現上述的裂痕，也就是聚吡咯與基材間已經透過超臨界二氧化碳完成了摻合的作用，如圖四(c)、(d)所示，PPy/PS 摻合物及 PPy/PC 摻合物之表面皆變得較緻密，而這樣緻密外觀上無裂痕的結構，能有效的提高導電度，因而造成經過 4 個小時超臨界含浸程序的 PPy/PS 摻合物，表面所含聚吡咯的量雖較無超臨界含浸程序的 PPy/PS 摻合物少，但導電度卻較高。而 PPy/PC 摻合物在經過超臨界摻合程序後表面形態也獲得改善，但其導電度卻無明顯提昇，這樣的結果可由超臨界二氧化碳在不同基材中的吸收與脫附行為不同，來加以解釋。

在本研究中，超臨界二氧化碳用來幫助吡咯單體進到高分子基材中，所以由於高分子基材對超臨界二氧化碳的吸收量不同，會造成超臨界含浸效果的差異，又因為脫附速度的不同，造成吡咯被困在高分子基材內層，使表面的含量不同，而影響到導電度；隨著時間的增加，這樣的效果愈明顯。如圖五所示，聚苯乙烯基材及聚碳酸酯基材，在超臨界二氧化碳中進行吸收程序 4 個小時後，在電子天平上進行脫附程序所紀錄到，脫附時的重量變化與脫附時間的關係，如前一章所述，其截距代表基材對二氧化碳的吸收量，而斜率則代表二氧化碳脫附的速度。可以發現在 40°C、10.5MPa 下 4 個小時的吸收時間後，聚苯乙烯基材吸收二氧化碳的量為 4.66 wt.%，脫附的速度則用斜率 -0.089 來代表，聚碳酸酯基材則分別為 3.16 wt.% 及 -0.043，將這樣的結果與表一中 4 個小時的超臨界含浸時間，所得到

摻合物表面區域及發泡區域吡咯的含量，相互比較可知：(1)將聚吡咯在 PPy/PS 摻合物表面及發泡區的含量相加之值為 11.42，代表吡咯摻合的總量，在 PPy/PC 摻合物中為 9.51，比值為 1.2，此值與兩基材中二氧化碳的吸收量的比值 1.47 相近；可知在超臨界含浸效果的好壞與高分子基材本身吸收二氧化碳的能力有關。(2)PPy/PS 摻合物表面所含吡咯的量為 10.63 wt.%，PPy/PC 摻合物為 5.85 wt.%，由吡咯在表面含量的比值 1.82 與斜率的比值 2.07 相近可知，經由超臨界含浸後，基材浸泡到氯化鐵溶液中，吡咯由基材內移動到表面進行聚合的量，與二氧化碳在基材中的脫附速度有關，脫附速度愈快，就能讓更多的吡咯到達表面進行聚合，而提昇導電度。因此我們知道，聚苯乙烯基材對二氧化碳的吸收量較大，能讓超臨界含浸效果愈好，且二氧化碳在聚苯乙烯基材內的脫附速度較快，會讓愈多的吡咯到達表面，而減少困在基材內部的量，而得到比 PPy/PC 摻合物更大的導電度。

四、計畫成果自評

本研究嘗試以超臨界二氧化碳的製程，取代傳統有機溶劑，合成導電性聚吡咯高分子摻合物；分別以聚苯乙烯及聚碳酸酯為基材，改變超臨界含浸時間，以期能得到兼具機械性質及導電性之摻合物。研究中發現，在 40°C、10.5MPa 的超臨界二氧化碳下，進行吡咯單體的含浸，所得到的產物表面形態會較沒有經過超臨界含浸的緻密，而且對於二氧化碳有較大吸收量的聚苯乙烯基材，具有較佳的超臨界含浸效果，也因二氧化碳的脫附速度較快而可得到較大的表面導電度；在熱穩定性上，我們發現，聚苯乙烯因摻合了聚吡咯而提昇。實驗結果發現，聚苯乙烯比聚碳酸酯適合作為利用超臨界二氧化碳製作聚吡咯導電性高分子摻合物之基本材料。

經由本研究可以進一步了解，將超臨界二氧化碳應用至導電性高分子聚吡咯摻合物的製程特性，且對於基材的選擇，則必須先探討二氧化碳 - 高分子基材的係統之作用情形，而在本研究中所提及其與摻合物特質的關聯性，則可做為往後研究之依據。

五、參考文獻

Berens, AR, Huvad, GS, Interaction of polymers with near-critical carbon dioxide, **Supercritical Fluid Science and Technology**, American chemical society, Washington, DC 1989, Chapter 14, 207-223.

Chiang, CK, Fincher, CR, Jr., Park, YW, Heeger, AJ, Electrical conductivity in doped polyacetylene, **Phys. Rev. Lett.** 39(1977) 1098-1101.

Fu, Y, Palo, DR, Erkey, C, Weiss, RA, Synthesis of conductive polypyrrole/polyurethane foams via a supercritical fluid process, **Macromol.** 30(1997) 7611-7613.

Kung, E, Lesser, AJ, McCarthy, TJ, Morphology and

mechanical performance of polystyrene/poly-ethylene composites prepared in supercritical carbon dioxide, **Macromol.** 31(1998) 4160-4169.

Muth, O, Hirth, Th, Vogel, H, Polymer modification by supercritical impregnation, **J. Super. Fluids** 17(2000) 65-72.

Tang, M, Wen, TY, Du, TB, Chen, YP, Synthesis of electrically conductive polypyrrole-polystyrene composites using supercritical carbon dioxide: I. Effects of the blending conditions, Submitted to **Euro. Polym. Jnl.** 2002. (in press)

Tang, M, Wen, TY, Du, TB, Chen, YP, Synthesis of electrically conductive polypyrrole-polystyrene composites using supercritical carbon dioxide: II. Effects of the doping conditions, **Euro. Polym. Jnl.** 2002. (in press)

六、附表與附圖

Table 1 Content of pyrrole or PPy (wt.%) of the composites with various impregnation times

Polymer substrate	With zero hour impregnation time		With four hour impregnation time	
	Surface region	Foam region	Surface region	Foam region
PS	79.52	0.61	10.63	0.79
PC	75.87	0.70	5.85	3.66

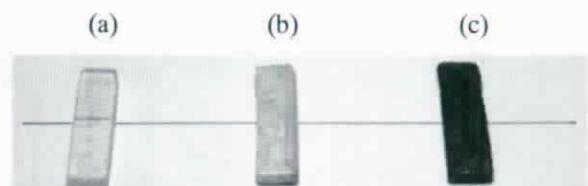


Figure 1 Photograph of experimental specimens in this study: (a) pure PS substrate (b) undoped pyrrole/PS blend (c) doped PPy/PS composite

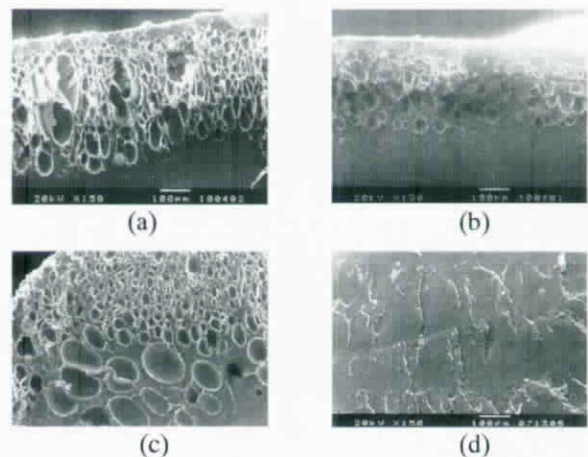


Figure 2 SEM images of composite cross section with four hours impregnation time using (a) PS, (b) PC as the substrate, (c) impregnated PS

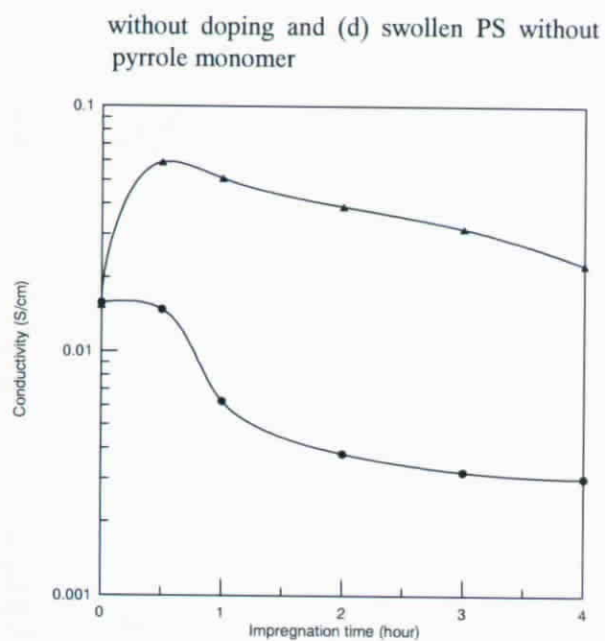


Figure 3 Conductivity of composites versus impregnation time for PS (▲) and PC (●) polymer substrate

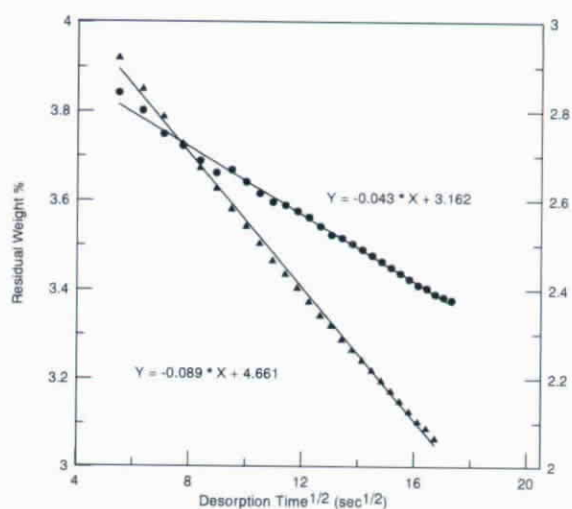


Figure 5 Plot of the residual weight fraction of CO₂ against the desorption time for PS (▲) and PC (●) polymer substrates with four hours impregnation time.

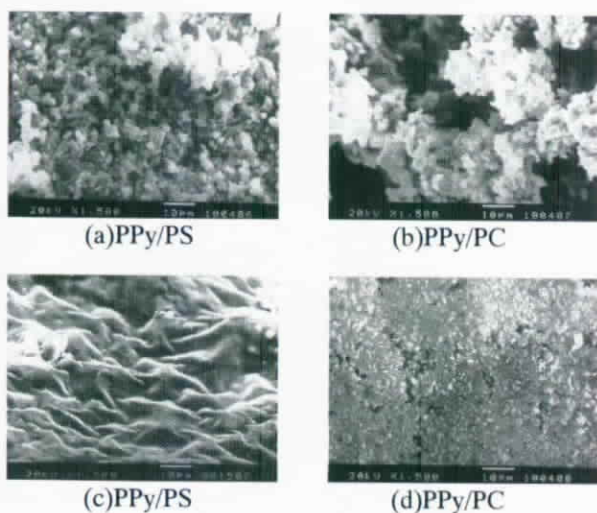


Figure 4 Scanning electron microscope images of composite surface zero hour impregnation time for (a), (b) and four hour impregnation time for (c), (d)