

磺酸化聚苯胺/聚亞醞胺摻合膜其導電度與溫度變化性質研究

Effects of filmability temperature on the conductivity of sulfonated polyaniline/polyimide blends

李政佳¹、卓家榮¹、陳信旭¹、曾怡享²、蔡美慧^{1,*}

Jheng-Jia Li¹, Jia-Rong Jhuo¹, Hsin-Hsu Chen¹, I-Hsiang Tseng², and Mei-Hui Tsai^{1,*}

¹ 國立勤益科技大學化工與材料工程系

¹ Department of Chemical and Materials Engineering,
National Chin-Yi University of Technology

² 逢甲大學化學工程系

² Department of Chemical Engineering,
Feng Chia University

E-mail: tsaimh@ncut.edu.tw

NSC: 101-2221-E-167-002

摘要

本研究成功的合成出磺酸化聚苯胺後，再合成磺酸化聚苯胺/聚亞醞胺摻合膜。探討其在不同溫度下摻合膜導電度與亞醞胺化程度的關係，其中成膜溫度在 150 °C 時其導電度最佳為 6.74×10^{-10} S/cm，但在此溫度下摻合膜並未亞醞胺化。研究中發現即使使用催化劑(Isoquinoline)來降低熱亞醞胺化溫度，在達完全亞醞胺化溫度為 240 °C，其與未加入催化劑達完全亞醞胺化溫度 350 °C 時，其導電度並無太大的差異，但是再度摻雜酸時較於 350°C 時高出了 10^2 S/cm。並以傅立葉轉換紅外線光譜儀(FTIR)來確認磺酸化聚苯胺，再配合電阻表與熱重分析儀(TGA)來探討摻合膜導電度與溫度之間的變化。

關鍵字詞：聚亞醞胺、聚苯胺、摻合、導電度、摻雜

Abstract

Sulfonated polyaniline was successfully synthesized and then sulfonated polyaniline/polyimide blend films were prepared. The relationship between the blended film's conductivity and imidization degree at different temperatures was explored. The best conductivity is 6.74×10^{-10} S / cm for film-forming temperature at 150 °C, but the imidization degree of the blended film did not achieve completely. The conductivities are the same of blend films either imidization reaction at 350 °C or at 240 °C by adding isoquinoline catalyst. The conductivity of acid doped film is 10^2 S / cm higher than the film imidized at 350 °C. Sulfonated polyaniline was characterized by FTIR analysis and morphology, properties were studied. The relationship between conductivity and imidization temperature were investigated by FTIR, TGA and conductivity instruments.

Keywords: Polyimide, Polyaniline, Blends, conductivity, Doping

1. 前言

聚亞醞胺(polyimide,PI)使在電子工業中最常用到的高分子基板之一由於優異其優異的熱與機械性能、尺寸安定性、低介電常數以及優異的耐化學性，所以聚亞醞胺適合應用於電子設備中的各種程序，通常聚亞醞胺作為軟性電路板的基材。此外聚亞醞胺與導電性高分子聚苯胺結合，

可被作為感測器、氣體分離膜、防腐蝕塗料、EMI 遮蔽屏障等^[1]。

聚苯胺是一種最常研究的電子導電性高分子由於其龐大的應用以及其低成本、良好的環境穩定性和易於合成。但也由於其共軛性主鏈，使得聚苯胺結構上非常堅硬，性質脆且機械性質不

佳，難以加工，且不容易溶於溶劑中，只能稍微的溶於 N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) 中，且獨立成膜性差，所以有許多學者藉由高分子混摻、共聚或接枝等方式來增加薄膜的韌性與柔軟度，使得成膜性提高^[2]。

在聚亞醯胺與聚苯胺混摻中，一般最常使用的方法是使用溶劑 NMP 先聚合聚醯胺酸(PAA) 再加入聚苯胺摻合而成，在之前的研究中以證明，聚醯胺酸可當作一個聚合的摻雜劑，形成聚苯胺/聚亞醯胺的摻合物^[3]。普遍上聚苯胺在溶劑中溶解性都不佳，所以需要增加聚苯胺在溶劑中的溶解性，例如：摻雜有機酸或在苯環中引入親水的官能基。

在多數學者的研究中都發現，聚苯胺導電度會隨著環境溫度上升而逐漸下降，研究中顯示聚苯胺在約 150°C 開始有部分的重量損失直到 200 多°C，這部分的損失主要來自於摻雜劑的蒸發，而造成聚苯胺導電度的下降，然後直到 300 多°C 時聚苯胺開始產生裂解的情形，此時導電度則大幅的下降^{[4][5]}，另外 P. Rannou 等人在實驗過程中，觀察聚苯胺鹽酸鹽在不同溫度下的老化情形，發現溫度越高，聚苯胺導電度衰退越快，且利用元素分析，顯示僅有部分少量 HCl 移去，因而假設尚存在其它現象，如苯環的氯化、化學交聯等，造成去摻雜現象^[2]。

然而其聚醯胺酸通常需經過亞醯胺化過程形成聚亞醯胺，一般可分為化學亞醯胺化與熱亞醯胺化，不論是哪種方式亞醯胺化都需要在一個較高的溫度 150~350°C 不等的溫度下進行，但是這就會像前述所說的造成聚苯胺本身導電度變差，如沒有到這樣的溫度其聚亞醯胺的亞醯胺化程度就不高。

所以總合前述所有因素，本研究採用熱亞醯胺化的方式，且而外加入亞醯胺化的催化劑異喹啉，期望能降低亞醯胺化時的溫度，保有聚苯胺良好的導電性與特性，在聚苯胺中苯環中導入磺酸基以增加在溶劑中的溶解性，以提升在聚亞醯胺中的分散性。

2. 實驗方法

2.1 製備聚苯胺與磺酸化聚苯胺

聚苯胺(Polyaniline, PANi)的合成首先於 250 ml 燒杯將 0.1mole 苯胺單體加入 1 M HCl 中，在另一 50 ml 燒杯加入過硫酸銨於 1 M HCl 中，各以磁石攪拌器攪拌 30 min 後，將過硫酸銨倒入至含有苯胺單體的 HCl 的溶液中，攪拌兩小時後再過濾回收，於真空烘箱中 40 °C 乾燥 24hr。

磺酸化聚苯胺(Sulfonated Polyaniline,SPANi)的合成，取 1g 聚苯胺於發煙硫酸中 1 小時需冰浴，待反應完成後，倒入丙酮中，抽氣過濾再以大量丙酮清洗，真空乾燥 40°C 下 24hr。

2.2 製備聚苯胺與磺酸化聚苯胺/聚亞醯胺摻合膜

首先以 250 ml 的三頸瓶中通入氮氣 10 min，然後加入 1 mmole 的 4,4'-oxydianiline (ODA)，再加入一定量溶劑 dimethylacetamide (DMAc)，1 hr 後再加入 1 mmole 的 Pyromellitic dianhydride (PMDA)，即形成聚醯胺酸 (Polyamic acid, PAA)，另一方面秤取聚合好的聚苯胺與磺酸化聚苯胺 5 wt%，加入適當的 DMAc 中，以超音波震盪 30 min 在導入到聚醯胺酸中，再加入 2 wt% 的催化劑異喹啉(Isoquinoline)，以機械攪拌均勻混合 2 hr 後，在將聚苯胺與磺酸化聚苯胺/聚醯胺酸塗佈於玻璃上，再置入階段式烘箱，升溫條件為溫度 80°C、150 °C、180°C、350°C 各加熱 1 小時，進行熱亞醯胺化縮合反應，若有添加催化劑則到 240°C，經熱亞醯胺化後得聚苯胺與磺酸化聚苯胺/聚亞醯胺摻合膜。

3. 結果與討論

3.1 聚苯胺與磺酸化聚苯胺 FTIR 圖譜

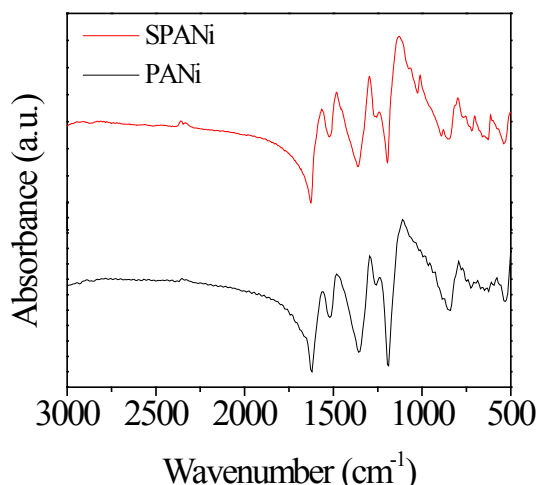


圖 1. 聚苯胺與磺酸化聚苯胺 FTIR 圖

首先在圖 1 為聚苯胺與磺酸化聚苯胺的 FTIR 圖譜，聚苯胺的 quinoid 和 benzenoid 特徵吸收峰為 1599 及 1487、C-N 的吸收峰主要在 1299 cm^{-1} 1111 cm^{-1} 為 C=N 的吸收峰，其中在 1237 cm^{-1} 為聚苯胺在摻雜酸所產生的極子結構 C-N⁺，在經過磺酸化後的聚苯胺 quinoid 和 benzenoid 特徵吸收峰為 1564 及 1481、C-N 的吸收峰主要在 1299 cm^{-1} ，而 1127 cm^{-1} 為 C=N 的吸收峰，1242 cm^{-1} 為 C-N⁺極子結構，1060 cm^{-1} 、1007 cm^{-1} 為 S=O 的非對稱伸縮與對稱伸縮，這證明了磺酸基的存在，且在 701 cm^{-1} 為 C-S 伸縮振動也表明了成功的合成磺酸化聚苯胺。

3.2 聚苯胺與磺酸化聚苯胺/摻合膜

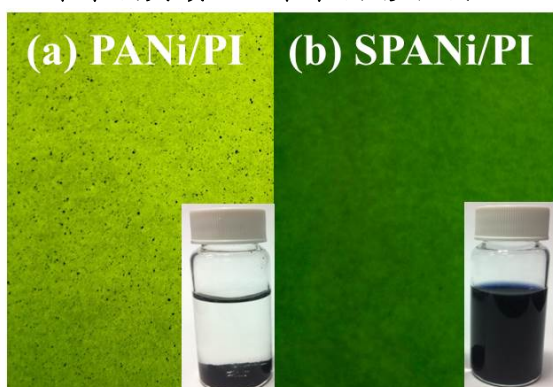


圖 2. 聚苯胺與水溶性聚苯胺在 DMAc 中一個月的分散性聚苯胺與磺酸化聚苯胺/聚亞醯胺摻合膜

在圖 2 中顯示了聚苯胺與磺酸化聚苯胺/聚亞醯胺摻合膜的外觀，可看見聚苯胺/聚亞醯胺摻合膜表面具有顆粒，為聚苯胺團聚所產生，因聚

苯胺其在有機溶劑中的溶解性非常的差，在右下角插圖中為聚苯胺在 DMAc 溶劑中一個月的情形，幾乎完全不溶於 DMAc 中，所以在與聚亞醯胺摻合的過程中，無法在聚亞醯胺中均勻的分布，而在經由磺酸化後的聚苯胺在溶劑 DMAc 具有較好的溶解性，所以在與聚亞醯胺摻合後也有較好的分散性。

3.3 導電度與溫度的影響

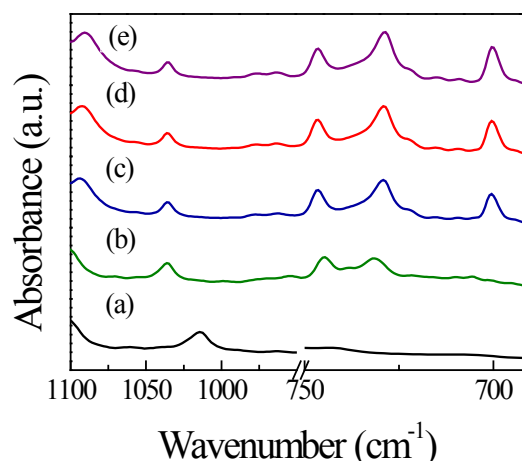


圖 3. 聚亞醯胺摻合膜不同溫度下 FTIR 圖譜，(a)150°C、(b)180°C、(c)210°C、(d)240°C、(e)350°C

聚亞醯胺的亞醯胺化程度是經由下列公式所計算得出：

$$\text{imidization \%} = \frac{\frac{X^\circ\text{C Area C}_6\text{H}_6, 1013\text{cm}^{-1}}{X^\circ\text{C Area C=O}, 724\text{cm}^{-1}}}{\frac{300^\circ\text{C Area C}_6\text{H}_6, 1013\text{cm}^{-1}}{300^\circ\text{C Area C=O}, 724\text{cm}^{-1}}}$$

由此計算公式計算圖 3 中所對應到的波峰面積，在聚醯胺酸中添加了亞醯胺化催化劑，其溫度達到 240 °C 時期波峰面積與在 300 °C 下一樣，可得知在此時已達到完全亞醯胺化，在 210 °C 時亞醯胺化程度只有 68%，而在 150 °C 時則是完全沒有亞醯胺化程度。

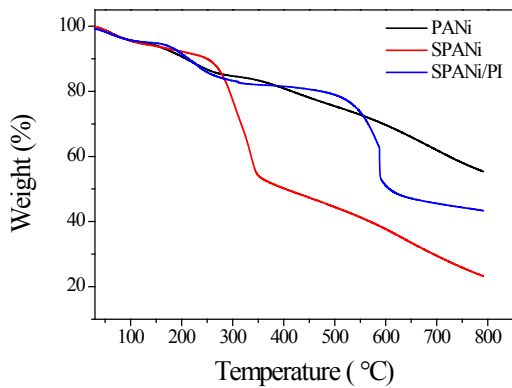


圖 4. 聚苯胺與磺酸化聚苯胺及其聚亞醯胺摻合膜熱重損失分析

而在熱重分析中圖 4，溫度在 110°C 前的熱重損失多為水分的蒸發，而在約 150°C~240°C 左右的熱重損失多為摻雜劑的蒸發，值得注意的是磺酸化後的聚苯胺其在約 260°C 時，迅速的產生裂解，而純的聚苯胺則要到 300~350°C 時才有明顯的重量損失，推測有可能在磺酸化過程造成聚苯胺結構本身的破壞，而使得其熱安定性較差，而在磺酸化聚苯胺/聚亞醯胺摻合膜摻雜劑的蒸發主要在 160°C 開始，而在 300 多°C 磺酸化聚苯胺在聚亞醯胺中則沒有產生明顯重量損失，可能是因為其聚亞醯胺可稍為的增加磺酸化聚苯胺的熱穩定性。

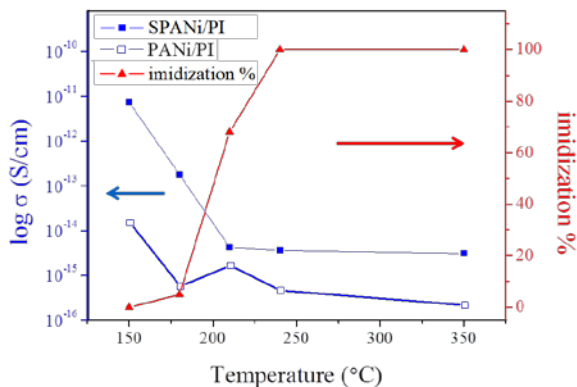


圖 5. 摻合膜導電度與亞醯胺化程度對溫度的關係

在圖 5 的部份顯示出摻合膜的導電度隨著溫度的升高而下降，磺酸化後的摻合膜導電度都高於未改質得聚苯胺 $10 \sim 10^3$ S/cm，這是因為其在聚亞醯胺中的分散較佳，有助於導電網絡的形成。

而 SPANi/PI 溫度在 150°C 時具有最高的導電度 3.61×10^{-12} S/cm，較純 PI 的導電度 1.06×10^{-16} S/cm，提升了將近 10^4 S/cm，但在此時幾乎沒有亞醯胺化。一般而言 ODA 與 PMDA 完全亞醯胺化溫度須達到 350°C，但在此溫度下摻合膜導電度迅速衰退至 3.11×10^{-15} S/cm，其加了催化劑的摻合膜約在 240 °C 完全亞醯胺化，此時導電度為 3.61×10^{-15} S/cm。導電度與未加催化劑的摻合膜在 350 °C 時導電度無較大的差異。雖然在 200 °C 以前導電度的提升幅度較大，但其亞醯胺化程度並不高，這會使的摻合膜的機械與耐化學性質下降。

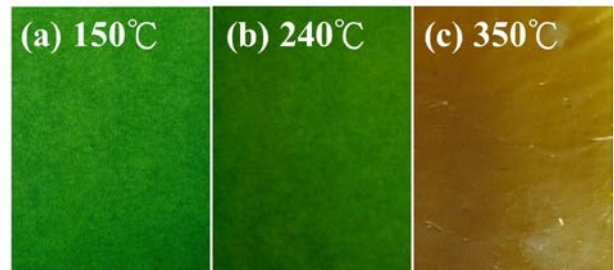


圖 6. 不同溫度下磺酸化聚苯胺/聚亞醯胺摻合膜的顏色變化

由於許多文獻中指出聚苯胺的顏色變化與摻雜程度及其導電度有關，通常來說聚苯胺顏色越綠其摻雜程度與導電度越高。然而磺酸化聚苯胺/聚亞醯胺摻合膜，其成膜溫度在 150 與 240 °C 的顏色變化不大，但在導電度上卻有非常大的差異，若成膜溫度在 350 °C 時，其薄膜顏色則變成黃褐色，可由圖 4 中熱中分析可發現在此時聚苯胺已開始發生裂解。

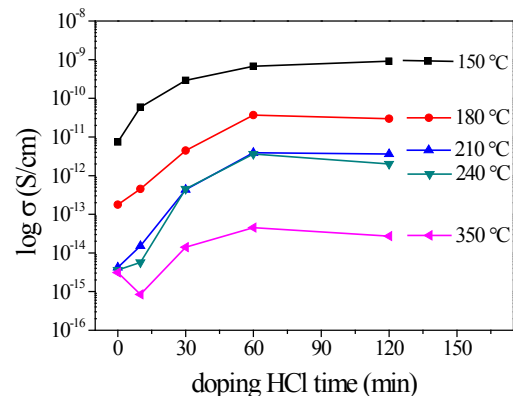


圖 7. 磺酸化聚苯胺/聚亞醯胺摻合膜不同成膜溫度其摻雜 HCl 與導電度的變化

而在圖 7 中將不同成膜溫度下的磺酸化聚苯胺/聚亞醯胺摻合膜在 HCl 氣體中，再做一次摻雜 HCl 的程序。可發現不同成膜溫度的摻合膜，導電度都會隨著摻雜的時間增加而提升，而在摻雜 60 min 後導電度達到最高而持平，其中在成膜溫度 150 °C 的摻合膜，摻雜酸後導電度為最高 6.75×10^{-10} S/cm，較摻雜前提升了 10^2 S/cm。而在 240 °C 時完全亞醯胺化的摻合膜導電度摻雜酸後為 3.64×10^{-12} S/cm，較摻雜前提升了 10^3 S/cm。然而未添加催化劑其成膜溫度在 350 °C 時，摻雜酸後導電度最高來到 4.53×10^{-14} S/cm，比未摻雜酸的時候只提升了 10^1 S/cm，由圖 4 與圖 5 中可得知原因可能是來自於聚苯胺本身部分結構被破壞所導致。即使摻雜劑的蒸發造成導電度的下降，而在後續成膜進行摻雜酸對其摻合膜也無法達到最優異的導電度，表 1 為不同成膜溫度下摻雜 HCl 後導電度變化整理。而在許多研究中都顯示出聚苯胺本身導電度在環境溫度 200 °C 時則迅速衰退，推測可能來自於本身結構的改變所造成。

表 1. 磺酸化聚苯胺/聚亞醯胺摻合膜不同成膜溫度其摻雜 HCl 與導電度的變化

成膜溫度(°C)	摻雜 HCl 在不同時間下的導電度(S/cm)				
	0 分鐘	10 分鐘	30 分鐘	60 分鐘	120 分鐘
150 °C	7.34×10^{-12}	5.89×10^{-11}	2.91×10^{-10}	6.74×10^{-10}	9.15×10^{-10}
180 °C	1.77×10^{-13}	4.51×10^{-13}	4.44×10^{-12}	3.67×10^{-11}	2.97×10^{-11}
210 °C	4.21×10^{-15}	1.51×10^{-14}	4.31×10^{-13}	3.90×10^{-12}	3.62×10^{-12}
240 °C	3.61×10^{-15}	5.70×10^{-15}	4.54×10^{-13}	3.64×10^{-12}	1.99×10^{-12}
350 °C	3.11×10^{-15}	8.45×10^{-16}	1.41×10^{-14}	4.53×10^{-14}	2.70×10^{-14}

純聚亞醯胺: 1.06×10^{-16} S/cm

4. 結論

本研究成功的將聚苯胺磺酸化，其磺酸化/聚亞醯胺摻合膜其導電度也比為磺酸化前的聚苯胺摻合膜來的高($10 \sim 10^3$ S/cm)，因為其溶劑中或 PI 中分散性較佳，有助於導電網絡的形成。而其摻合膜成膜溫度越低其導電度則越高，成膜溫

度在 150 °C 時具有最高的導電度 3.61×10^{-12} S/cm，但其摻合膜幾乎沒有亞醯胺化，這會影響了薄膜性質。如果使用一般熱亞醯胺化方式製備摻合膜，因由於完全亞醯胺化溫度須都在於 300 多 °C，由 TGA 與薄膜顏色中可得知，聚苯胺會因為在此亞醯胺化溫度而產生裂解，而喪失其導電效果(3.12×10^{-15} S/cm)，所以本研究採用了催化劑異喹啉降低亞醯胺化時的溫度，完全亞醯胺化只要 240 °C，但也發現其摻合膜導電度也不高(3.61×10^{-15} S/cm)，但其在事後摻雜酸之後導電度可提升至 3.64×10^{-12} S/cm，雖然未比在 150 °C 時摻雜酸導電度在 6.75×10^{-10} S/cm 的高，可是卻有完全的亞醯胺化程度，相對於機械與耐化學性質等也較為優異。

5. 誌謝

本研究承蒙國家科學委員會研究計畫(NSC 101-2221-E-167-002)之經費補助，使本計畫研究得以順利進行，僅此致謝。

6. 參考文獻

1. S. Srisuwan, S. Thongyai, G. A. Sotzing, P. Praserttham, "Preparation and characterization of conductive polyimide graft polyaniline," *Microelectronic Engineering*, Vol. 104, pp. 22-28, 2003.
2. 林裕棠 "梳狀聚苯乙烯磺酸與聚苯胺複合材料之合成與分析" 國立中央大學 碩士論文 2003
3. T. M. Su, I. J. Ball, J. A. Conklin, S. C. Huang, R. K. Larson, S. L. Nguyen, B. M. Lew and R. B. Kaner, "Polyaniline/Polyimide Blends for Pervaporation and Gas Separation Studies" *Synthetic metals*, Vol. 84, pp. 801-802, 1997.
4. X. Lua, J. Xu, L. Wong, "Blends of polyimide and dodecylbenzene sulfonic acid-doped polyaniline: Effects of polyimide structure on electrical conductivity and its thermal degradation" *Synthetic Metals*, Vol. 156, pp.117-123, 2006.
5. M. G. Han, S. S. Im, "Processable Conductive Blends of Polyaniline/Polyimide," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 67, pp 1863-1870, 1998.