

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

離子磺化效應在聚苯胺/聚胺酯摻合物與共聚物特性之研究

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC92-2216-E-002-012-

執行期間：92 年 08 月 01 日至 93 年 07 月 31 日

執行單位：國立臺灣大學化學工程學系暨研究所

計畫主持人：謝國煌

共同主持人：王怡仁

計畫參與人員：林士斌、黃俊賓、陳昭達

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 93 年 11 月 2 日

行政院國家科學委員會九十二年度專題研究計畫

計畫名稱：離子磺化效應在聚胺酯摻合物與接枝共聚物特性之研究

計畫編號：NCS 92-2216-E-002-012

計畫期限：92 年 8 月 1 日至 93 年 7 月 31 日

計畫主持人：謝國煌 國立台灣大學化學工程研究所

一、摘要

本研究旨在合成及鑑定具不同離子磺化程度聚胺酯及聚苯胺，並利用聚摻合及接枝共聚技術改質材料特性，並進而探討相容度、形態學與機械性質的相關性。離子磺化乃利用 1,3 propane sultone 之開環反應於材料結構氮上進行磺化，而引入 SO_3H 官能基，接枝共聚包含二階段反應，其一，乃利用離子磺化之聚苯胺與三級胺之聚胺酯鍵延長劑（如 MDEA）間產生質子傳送反應，其二為此反應物再與聚胺酯之單體（如 MDI、PTMO 或 PBA 及 1,4-BD）進行聚縮合反應而合成接枝共聚物。質子傳送機轉與合成材料結構及其微相結構的鑑定主要經由核磁共振光譜儀（ C^{13}NMR ）、穿透式電子顯微鏡（TEM）及原子力場顯微鏡（AFM）等儀器分析；機械性質包含彈性模式及損失模式等；摻雜劑主要為十二烷基苯磺酸及鹽酸、摻雜材料之導電特性主要探討不同相容度、不同形態學及不同改質技術在導電特性的影響。綜合實驗結果，分析不同離子磺化程度在材料聚摻合與接枝共聚物之微觀結構、導電特性、相容度與機械性質扮演的角色與關聯性。

關鍵字：聚胺酯、聚苯胺、磺化、聚摻合、接枝共聚物

Abstract

The project is going to synthesize and characterize polyurethane and polyaniline with various ionic sulfonation degree and to prepare the polyblends and grafted copolymers based on the mentioned above materials. Furthermore, the relationships among degree of miscibility, morphology and mechanical properties of polyblends and grafted copolymers are constructed. The

mechanism of proton transfer, structure of modified polyurethane and polyaniline and microstructure of the synthesized grafted copolymers and polyblends are characterized by ^{13}C NMR, TEM and AFM. The mechanical properties of the synthesized copolymers are included of storage modulus and loss modulus. Combining experimental results, the roles and relationships among degree of ionic sulfonation, miscibility, morphology, mechanical properties of the materials are investigated.

Keyword: Polyaniline, Polyurethane, Sulfonation, Polyblend, Graft Copolymer

二、實驗方法

1. 苯胺聚合物的製備

首先製備兩杯 1M 的 HCl 溶液，其一加入適量的過硫酸銨，另一杯加入苯胺單體，分別攪拌使其溶解，再置於冰箱中冷卻至 $0\sim 5^\circ\text{C}$ ，冷卻完成後，將兩杯溶液加入反應器中，利用衡溫水槽維持在 0°C 下，反應 2 小時後，進行抽氣過濾，將濾餅先以大量去離子水及甲醇清洗，過濾完成後，將濾餅置於 1M 的氨水中攪拌 24 小時，再以大量去離子水及甲醇清洗並過濾，將濾餅置於 70°C 真空烘箱中三天，以去除水氣，再將其搗碎並研磨成細粉，此合成物即為苯胺聚合體。

2. 還原態聚苯胺的製備

先將第一部份所合成的聚苯胺分散於甲醇中，置於通有乾燥氮氣及完全不透光的四口燒瓶中，加入過量的 phenylhydrazine，混合攪拌一天，抽氣過濾後，將濾餅以甲醇及乙醇為 1:1 的混合溶液清洗，直到濾液澄清為止，再將濾餅置於 70°C 的真空烘箱中三天，以去除溶劑，此合成物即為還原態聚苯胺。

3. 磺化聚苯胺的製備

將還原態聚苯胺溶於 NMP 中，置於通有乾燥氮氣的四口燒瓶中，加入過量的 NaH，於 50°C 下反應 2 小時後，加入磺化劑(1,3-Propan Sultone)反應一天，反應完成後加入少量的水，將過量的 NaH 反應掉，加入適量的 1M-HCl 溶液，使磺化的聚苯胺析出，抽氣過濾後，將濾餅先以 1M-HCl 溶液清洗，再以甲醇清洗，最後用丙酮清洗後，再將濾餅置於 70°C 的真空烘箱中三天，以去除溶劑，此合成物即為磺化聚苯胺。

4. 聚胺酯預聚物及其共聚物的製備

MDI 先置於 70°C 烘箱中待其溶解後，取其澄清溶液使用，polyol 使用前先於 70°C 真空烘箱中去除水氣，將經過前處理的 MDI 及 polyol 以當量比 2:1(MDI:polyol)，分別加入通有乾燥氮氣的四頸反應瓶中，70°C 下進行反應 2 小時後，所得產物即為聚胺酯預聚物。

將上述的預聚物中加入 MDEA，PU prepolymer:MDEA 其當量比為 1:1，再以 40°C 繼續反應，實驗進行中以 FTIR 觀察其 NCO 吸收峰的變化，直到吸收峰消失為止，所得產物即為聚胺酯共聚物。

5. 高分子網狀結構體的製備

將磺化聚苯胺溶於 NMP，置於通有氮氣的四口燒瓶中，並加入 MDEA 攪拌一天後，加入 PU prepolymer 於 40°C 下反應三天，再去除大部分的溶劑後，倒於鐵弗龍模具上，置於 70°C 真空烘箱中成膜。

6. FTIR 量測分析

將樣品與 KBr 粉末充分混合後壓錠，以 2cm⁻¹ 解析度，掃描次數 16 次的分析條件下得到 FTIR 光譜圖。

7. TGA 量測分析

取適量的樣品置於真空烘箱中，於 80°C 下抽除多餘的溶劑，三天後，秤約 10mg 的樣品置於 TGA 的白金盤中，氮氣流量 40ml/min，以升溫速率 20°C/min，紀錄從室溫升溫至 1000°C 的熱重損失。

8. DSC 量測分析

秤約 5~10mg 的樣品置於 DSC 專用鋁盤中打錠，在氮氣的環境下，升溫速率為 5°C 從 -100°C 升溫到 200°C，並記錄升溫過程中熱流量與溫度的關係。

9. AFM 量測分析

將樣品裁成 1cm×1cm 大小，置於 holder 上作測試，掃描範圍 40nm×40nm，掃描速率為 0.5Hz，觀察樣品表面的起伏情形及粗糙度的變化。

10. EA 量測分析

於 80°C 下抽除多餘的溶劑，三天後，取 2~3mg 樣品，以鋁箔秤船包覆樣品，進行元素分析測試。

三、結果與討論

1. 苯胺聚合物的合成鑑定(FTIR)

圖 1 表示為聚苯胺特性官能基吸收峰光譜圖，3400~3500cm⁻¹ 的吸收峰為 -N-H free imine 官能基，1589 及 1496 cm⁻¹ 分別為 quinoid 及 benzoid 官能基的吸收峰，C_{aromatic}-N stretching band 在 1306 cm⁻¹ 而在 1165 cm⁻¹ 為 N=Q=N vibration(Q 為 quinoid)，基於上述 FTIR 特性吸收峰的結構特性，可以推論此合成物為苯胺聚合物。

2. 還原態聚苯胺(PANI-H)的合成鑑定

圖 2 表示為還原態聚苯胺特性官能基吸收峰光譜圖，相較於圖 1 聚苯胺在 1589 及 1469 cm⁻¹ 波峰有很大的變化，quinoid 的波峰劇減，而 benzoid 去大為增加，這表示已經有絕大部分的 quinoid 被還原成 benzoid，另外，3400~3500 cm⁻¹ 的 -N-H 吸收峰也有增加的趨勢，更可以推論此物為還原態聚苯胺。

3. 磺化聚苯胺特性分析

(1) 合成鑑定(FTIR、EA)

圖 3 表示為還原態聚苯胺與三種不同磺化量之磺化聚苯胺的 FTIR 光譜圖，硫氮比分別為 0.097、0.206 以及 0.305，其特性官能基吸收峰在 1130 及 1030 cm⁻¹ 分別為 O=S=O 的不對稱與對稱的吸收峰，另外在

802cm⁻¹ 有 S-O 的吸收峰，可以推論結構中已有 SO₃⁻ 的官能基存在，另外再由元素分析儀(EA)可以測出磺化聚苯胺中的硫氮比，為實際上有接枝在還原態聚苯胺上的磺酸根含量，其實際的磺化比值與理論值(反應中所加入 1,3 propane sulfone 的含量)成正比，由兩種儀器的相互應證，得知磺化的結構是否存在，以及真正的磺化比例，以利於往後反應的添加量的計算，本研究由 EA 分析所獲得的磺化程度「磺化程度=(磺化聚苯胺上所含硫的莫耳數)/(磺化聚苯胺上所含氮莫耳數×2)×100%」為 9.7%、20.6%以及 30.5%。

(2) TGA 分析

圖 4 表示為還原態聚苯胺與三種不同磺化量之磺化聚苯胺其硫氮比分別為 0.097、0.206 以及 0.305 的 TGA 圖，可以觀察到隨著磺化量的增加，熱裂解的速度也隨之應加，乃由於磺化量增加時，聚合物側鏈的烷鏈及 SO₃⁻ 含量也隨之增加的緣故，其熱裂解溫度比還原態的聚苯胺低，所以說，磺化量越高，則熱重損失會大為增加，而這樣的結果與 FTIR 及 EA 的分析結果應證一致，證明了磺化聚苯胺的結構存在。

4.磺化聚苯胺/聚胺酯摻合物特性分析

(1) TGA 分析

圖 5 至圖 7 為磺化比例 9.7%、20.6%以及 30.5%的聚苯胺分別與 5%、15%以及 20%聚胺酯(磺化聚苯胺所含硫的莫耳數/聚胺酯中 MDEA 的莫耳數×100%)的 PU 摻混所測得的 TGA 圖，圖 5 所呈現的第一段熱裂解溫度 240℃為溶劑 NMP，其熱裂解溫度並沒有明顯的改變，可能是磺化聚苯胺添加的量不足，導致磺化聚苯胺與聚胺酯所形成的分子內氫鍵與分子間氫鍵，以及磺酸根與 MDEA 上的-NH⁺-所形成的離子鍵，並不足以影響其熱裂解溫度，但是在 15%與 20%的比例下，由於磺化聚苯胺的量大幅增加，則其與聚胺酯所形成的分子內與分子間氫鍵，以及磺酸根與 MDEA 上的-NH⁺-所形成的離子鍵，已經足以影響熱裂解溫度，隨著磺化聚苯胺比例的增加以及磺化比例的上升，熱裂解溫度也隨之提昇，這也是由於，分子間與分子內的引力增加時，要將共

聚物斷鏈，則所需提供的能量也要增加，因此，熱裂解溫度也會相對的升高。

(2) DSC 與相容度分析

圖 13 至圖 15 為三種不同磺化比例的磺化聚苯胺與 5%、15%以及 20%聚胺酯(磺化聚苯胺所含硫的莫耳數/聚胺酯中 MDEA 莫耳數×100%)進行摻合後，所量測到的 DSC 圖譜，當磺化比例增加時，低 Tg 點的溫度往高溫移動，這是由於磺化聚苯胺與聚胺酯的作用力，隨磺化聚苯胺的增加而增加，由於分子間引力增加，再加上離子引力的引入，則導致 Tg 點往高溫移動。

(3)微結構分析

圖 20 至圖 22 為三種不同磺化比例的磺化聚苯胺與 5%、15%以及 20%聚胺酯(磺化聚苯胺所含硫的莫耳數/聚胺酯中 MDEA 莫耳數×100%)進行摻合後，所量測到的 AFM 圖譜，5%、15%以及 20%聚胺酯(磺化聚苯胺所含硫的莫耳數/聚胺酯中 MDEA 莫耳數×100%)的平均表面粗糙度分別為 33.28nm、25.77nm 及 21.14nm 隨著聚胺酯含量的增加，膜的平均表面粗糙度隨之下降，這是由於磺化量增加則離子引力也會上升，使共聚物的表面結構更加緻密，另外，也可以看出，聚合物的分散性，也因為引力的上升而更加均勻。

5.磺化聚苯胺/聚胺酯共聚物特性分析

(1) TGA 分析

圖 8 至圖 11 為磺化比例 9.7%、20.6%以及 30.5%的聚苯胺分別與 5%、15%以及 25%聚胺酯(磺化聚苯胺所含硫的莫耳數/聚胺酯中 MDEA 莫耳數×100%)的 PU prepolymer 接枝所測得的 TGA 圖，圖 8 所呈現的第一段熱裂解溫度 240℃為溶劑 NMP，隨著磺化比例的上升(9.7%~20%)其熱裂解溫度也相對的提高(323℃~342℃)，15%聚胺酯的熱裂解溫度隨磺化比例的增加，也有將近 30℃的提昇，而其中最大的提昇溫度是在硫氮比 15%而磺化比例 30.5%的部份提升到 350℃，在 5%以及 15%聚胺酯(磺化聚苯胺所含硫的莫耳數/聚胺酯中 MDEA 的莫耳數×100%)的部份，只要磺化比例相同，其熱裂解溫度提昇的情況，也都比摻混時的效果更好，但是當達到

20% 聚胺酯(磺化聚苯胺所含硫的莫耳數/聚胺酯中 MDEA 的莫耳數 $\times 100\%$)的部份時,熱裂解溫度的提昇,隨著磺化比例的增加而減緩,甚至到了 25%(磺化聚苯胺所含硫的莫耳數/聚胺酯中 MDEA 的莫耳數 $\times 100\%$)的部份時,熱裂解溫度已經幾乎不再有明顯的改變了,推論,當磺化聚苯胺與聚胺酯含量到達 25%聚胺酯(磺化聚苯胺所含硫的莫耳數/聚胺酯中 MDEA 的莫耳數 $\times 100\%$)時,其中磺化聚苯胺所含的磺酸根的量分別為 9.7%、20.6%及 30.5%,磺酸根所引入的離子引力增加應該會使網狀共聚物熱裂解溫度提昇,但也由於聚胺酯的量也相對於磺化聚苯胺的增加而下降,所以,磺化聚苯胺與聚胺酯所形成的分子間及分子內的引力也會相對的下降,有可能是由 1,3 propane sultone 在還原態聚苯胺側邊所形成的短鏈,當磺化量增加則短鏈也會增加,而這樣的短鏈在聚胺酯含量減少時,可能就會造成立體的障礙,使得分子間氫鍵不易形成,因而分子間的氫鍵減少的緣故,熱裂解所需的溫度也降低,所以磺化聚苯胺的磺化量與加入的聚胺酯的量,會有一最適的值,由 TGA 可以觀察到圖 9 中,磺化聚苯胺磺化量 30.5%與 15% 聚胺酯(磺化聚苯胺所含硫的莫耳數/聚胺酯中 MDEA 的莫耳數 $\times 100\%$)的比例時,熱裂解的溫度提昇程度是最多的,所以這樣的比例應該是較佳的。比較摻混與接枝部份的差異性,在於合成過程中,接枝的部份先將 MDEA 加入磺化聚苯胺中,使磺酸根與 MDEA 上的氮原子形成離子引力,使每個磺酸根個位置都能接上 MDEA,隨後加入 PU prepolymer 反應成 PU,充分的使離子引力將兩種共聚連接使其形成聚網狀結構體的共聚物,如果將含有 MDEA 的 PU 合成然後再加入磺化聚苯胺摻合,磺酸根可能因為立體障礙的原因,而無法與聚胺酯上的 MDEA 充分配對,導致其熱性質並無法如接枝方法的熱性質來的好,而由 TGA 的圖也可以看出接枝部份的熱裂解溫度,比摻混的部份來的高。

(2) DSC 分析

圖 16 至圖 19 為三種不同磺化比例的磺化聚苯胺與 5%、15%、20%以及 25%聚胺酯(磺化聚苯胺所含硫的莫耳數/聚胺之中

MDEA 莫耳數 $\times 100\%$)進行摻合後,所量測到的 DSC 圖譜,隨著磺化聚苯胺量的增加,分子間的引力也隨之上升,在不同的聚胺酯含量下,磺化聚苯胺的磺化比例增加時,Tg 點會先上升然後再下降,這是由於磺化聚苯胺與聚胺酯分子間引力的增加,而這樣的引力,正好發生在聚胺酯的硬鏈段上,硬鏈段將由軟鏈段中抽出,致使軟鏈段變得較為容易移動,所以,Tg 點會先升高再降低的原因。

(3) 微結構分析

圖 23 至圖 25 為三種磺化比例的磺化聚苯胺(磺化比例 9.7%、9.7%及 20.6%)與 15%、25%、以及 25%聚胺酯(磺化聚苯胺所含硫的莫耳數/聚胺之中 MDEA 莫耳數 $\times 100\%$)進行接枝後,所量測到的 AFM 圖譜,其平均表面粗糙度分別為 60nm、90nm 及 100nm 隨著聚胺酯含量的增加,膜的平均表面粗糙度隨之上升,這可能的原因就是與

TGA 部份的解釋相同,有可能是由 1,3 propane sultone 在還原態聚苯胺側邊所形成的短鏈,當磺化量增加則短鏈也會增加,而這樣的短鏈在聚胺酯含量減少時,可能就會造成立體的障礙,使得分子間氫鍵不易形成,因而表面結構較不緻密,平均的表面粗糙度也大幅增加。

參考文獻

01. O. Lablasi, L. M. Robeson and M. T. Shaw, polymer-polymer Miscibility, Academic Press., London (1979)
02. D. R. Paul and J. W. Barlow, J. Membr. Sci., 18, 109 (1980)
03. V. Jousseume, M. Morsli, A. Bonnet, O. Tesson and S. Lefrant, J. Appl. Polym. Sci., 67, 1205 (1998)
04. E. Segal, Y. Haba, M. Narkis and A. Siegmann, J. Polym. Sci.; Part B : Polym. Phys., 39, 611 (2001)
05. J. Yang, C. Zhao, D. Cui, J. Hou, M. Wan and M. Xu, J. Appl. Polym. Sci., 56, 831 (1995)
06. W. J. Lee, Y. J. Kim and S. Kaang, Synth. Met., 113, 237 (2000)
07. H. L. Frisch, J. Ma, H. Song, K. C. Frisch,

- P. C. Mengnjoh and A. H. Molla, J. Appl. Polym. Sci., 80, 893 (2001)
08. B. H. Jeon, S. Kim, M. H. Choi and I. J. Chung, Synth. Met., 104, 1160 (1999)
09. Y. Haba, E. Segal, M. Narkis, G. I. Titelman and A. Siegmman, Synthetic Metals, 110, 189 (2000)
10. E. Klein, J. Membr. Sci., 1, 179 (2000)
11. K. H. Hsieh, C. C. Tsai and D. M. Chang, J. Membr. Sci., 56, 179 (1991)
12. M. Pegoraro and A. Penati, J. Membr. Sci., 27, 203 (1986)

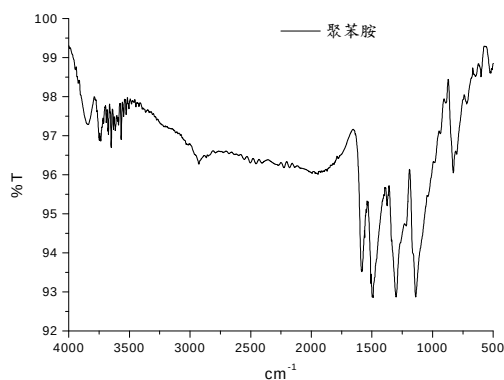


圖 1 聚苯胺之 FTIR 光譜圖

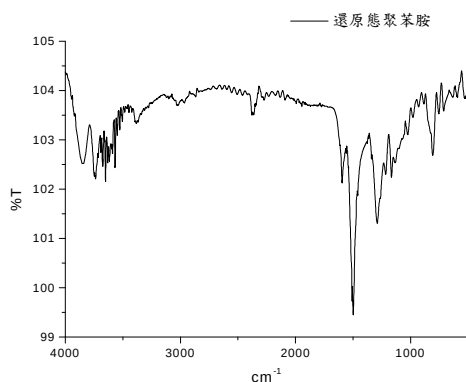


圖 2 還原態聚苯胺之 FTIR 光譜圖

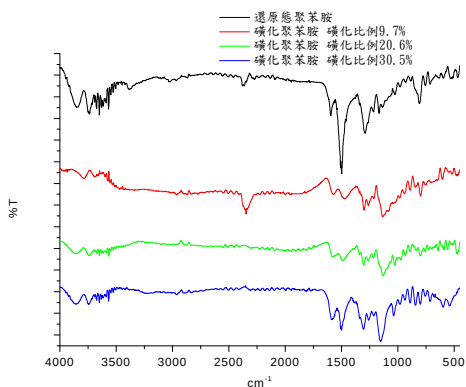


圖 3 不同磺化比例聚苯胺之 FTIR 光譜圖

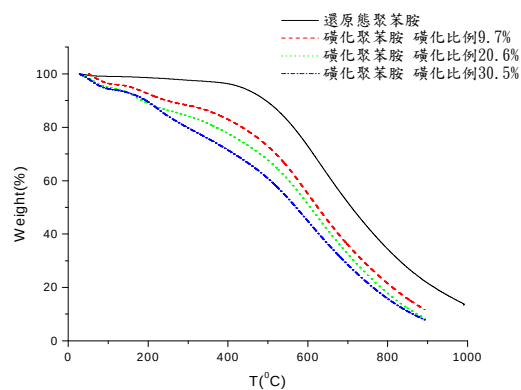


圖 4 不同磺化比例磺化聚苯胺之 TGA 圖

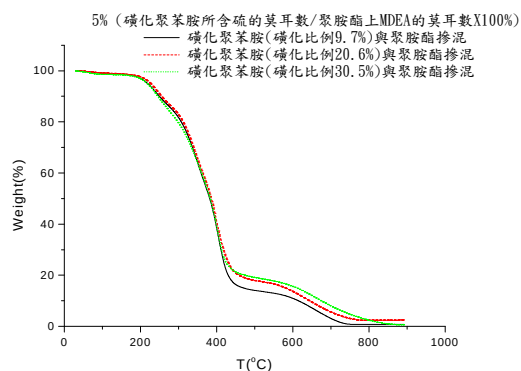


圖 5 三種磺化比例與聚胺酯摻合之 TGA 圖

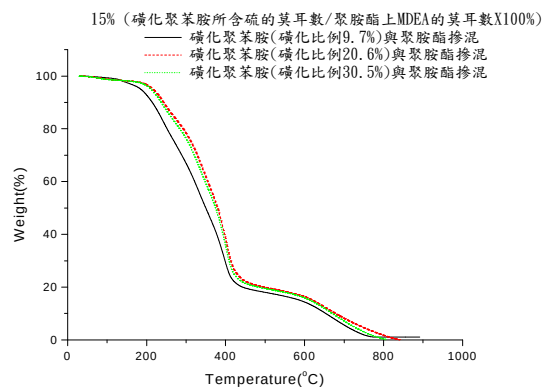


圖 6 三種磺化比例與聚胺酯摻合之 TGA 圖

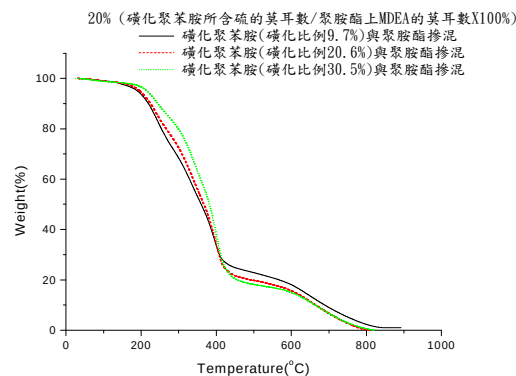


圖 7 三種磺化比例與聚胺酯摻合之 TGA 圖

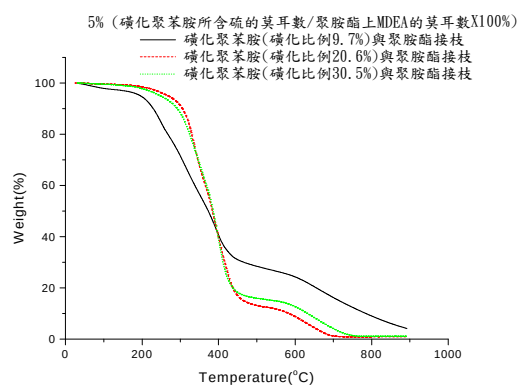


圖 8 三種磺化比例與聚胺酯接枝之 TGA 圖

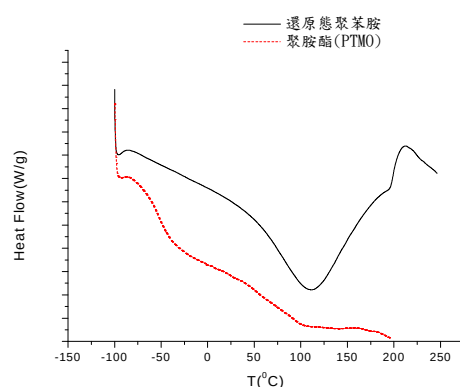


圖 12 還原態聚苯胺與聚胺酯之 DSC 圖

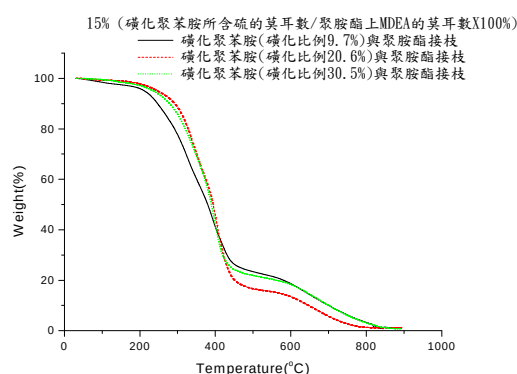


圖 9 三種磺化比例與聚胺酯接枝之 TGA 圖

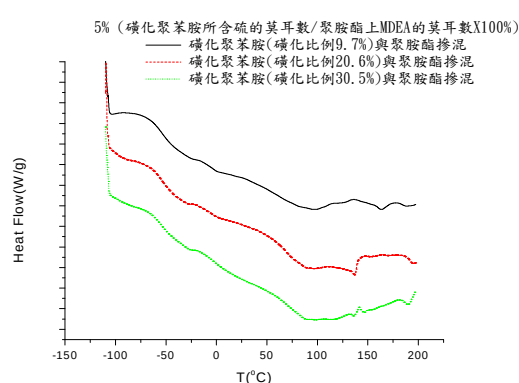


圖 13 三種磺化比例與聚胺酯接枝之 DSC 圖

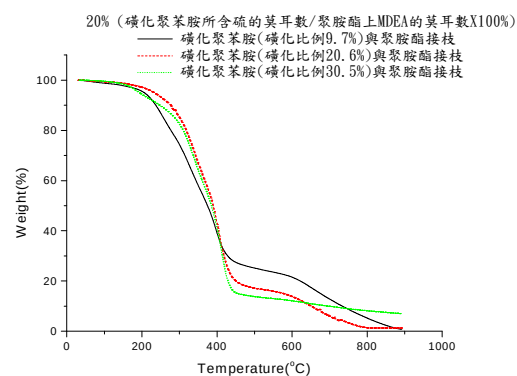


圖 10 三種磺化比例與聚胺酯接枝之 TGA 圖

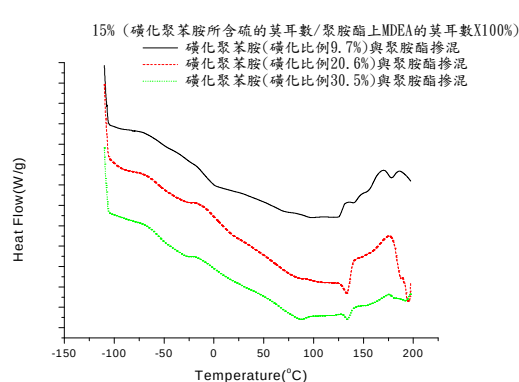


圖 14 三種磺化比例與聚胺酯接枝之 DSC 圖

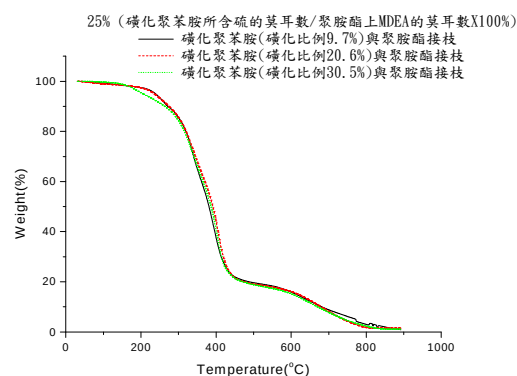


圖 11 三種磺化比例與聚胺酯接枝之 TGA 圖

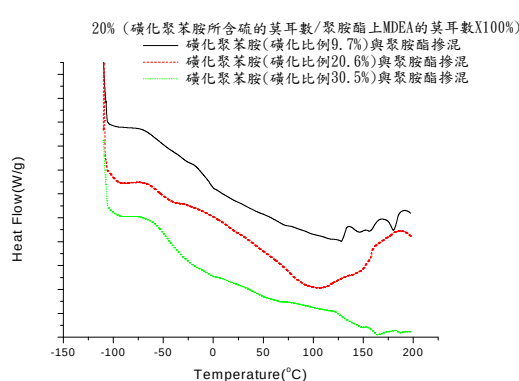


圖 15 三種磺化比例與聚胺酯接枝之 DSC 圖

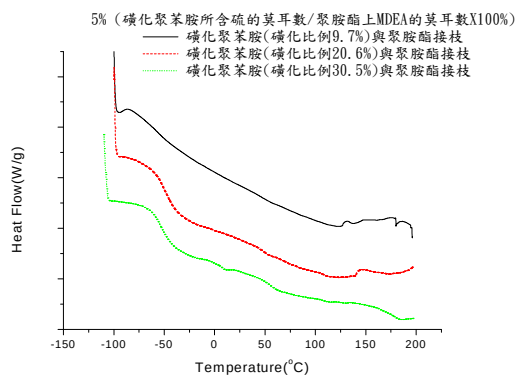


圖 16 三種磺化比例與聚胺酯接枝之 DSC 圖

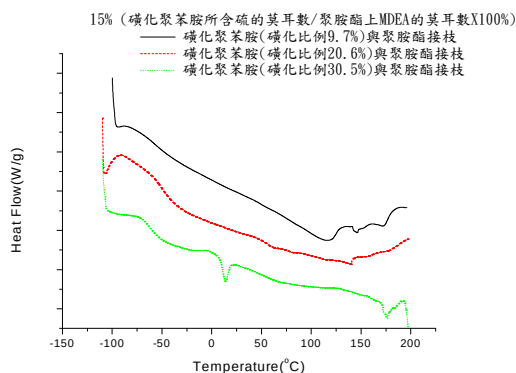


圖 17 三種磺化比例與聚胺酯接枝之 DSC 圖

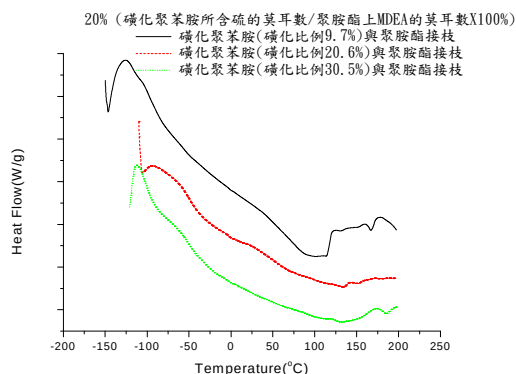


圖 18 三種磺化比例與聚胺酯接枝之 DSC 圖

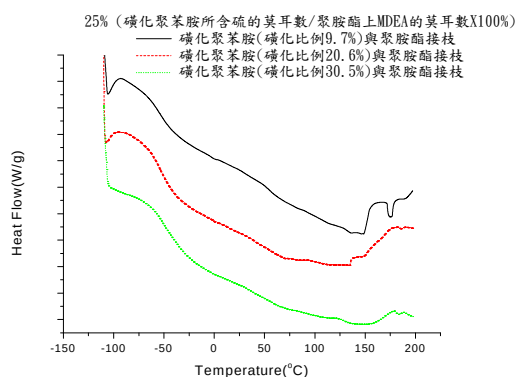


圖 19 三種磺化比例與聚胺酯接枝之 DSC 圖

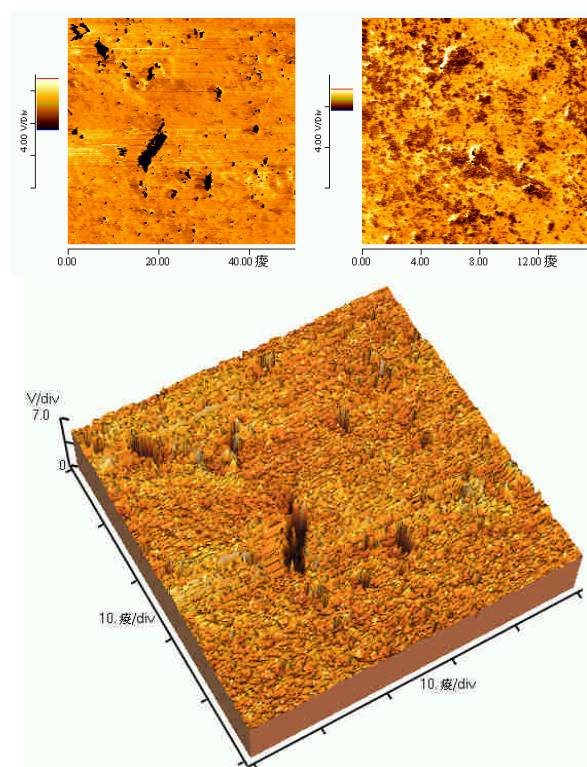


圖 20 磺化聚苯胺(磺化比例 9.7%)與 15%的(磺化聚苯胺所含硫的莫耳數/ 聚胺之中 MDEA 莫耳數 $\times 100\%$)進行摻混的 AFM 圖

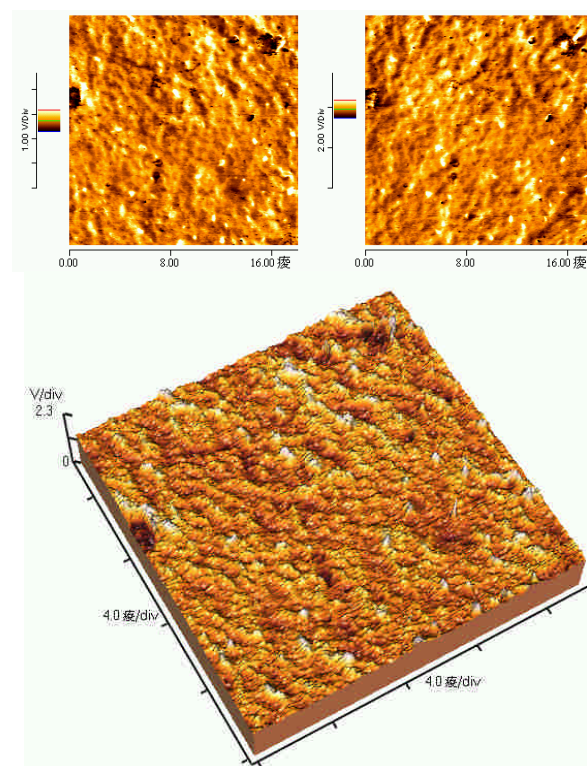


圖 21 磺化聚苯胺(磺化比例 20.6%)與 15%的(磺化聚苯胺所含硫的莫耳數/ 聚胺之中 MDEA 莫耳數 $\times 100\%$)進行摻混的 AFM 圖

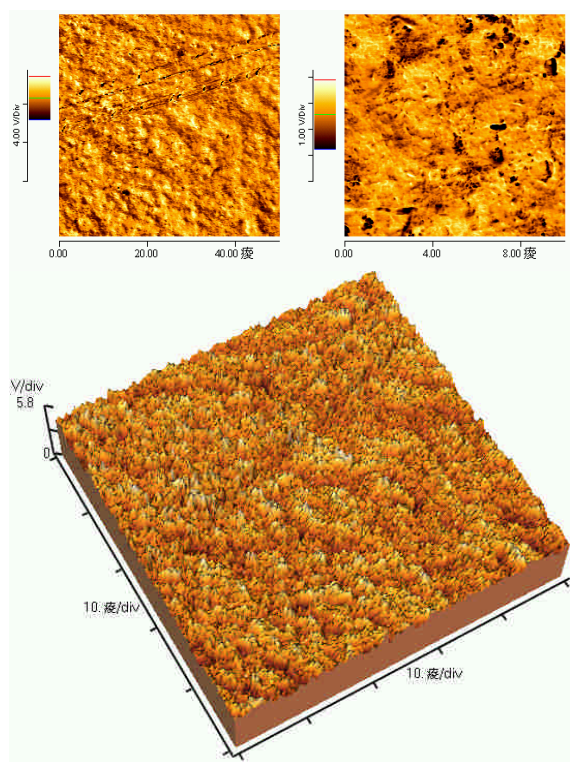


圖 22 磺化聚苯胺(磺化比例 30.5%)與 15%的(磺化聚苯胺所含硫的莫耳數/ 聚胺之中 MDEA 莫耳數 $\times 100\%$)進行摻混的 AFM 圖

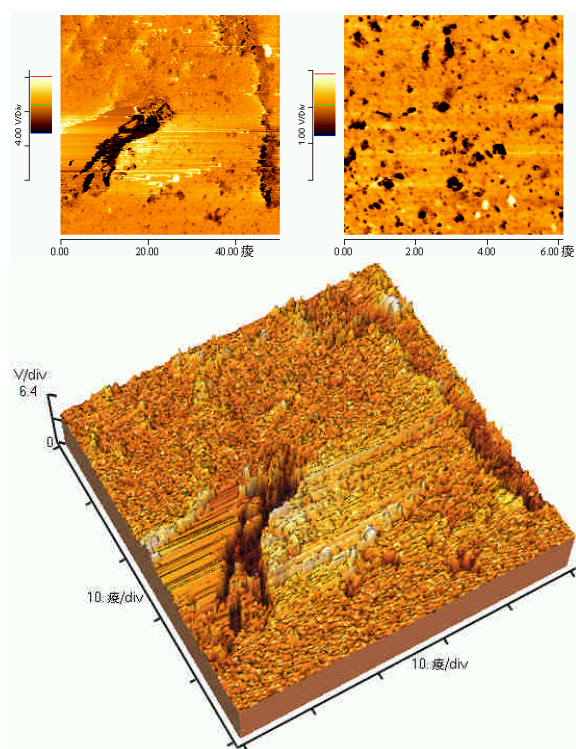


圖 24 磺化聚苯胺(磺化比例 9.7%)與 25%的(磺化聚苯胺所含硫的莫耳數/ 聚胺之中 MDEA 莫耳數 $\times 100\%$)進行接枝的 AFM 圖

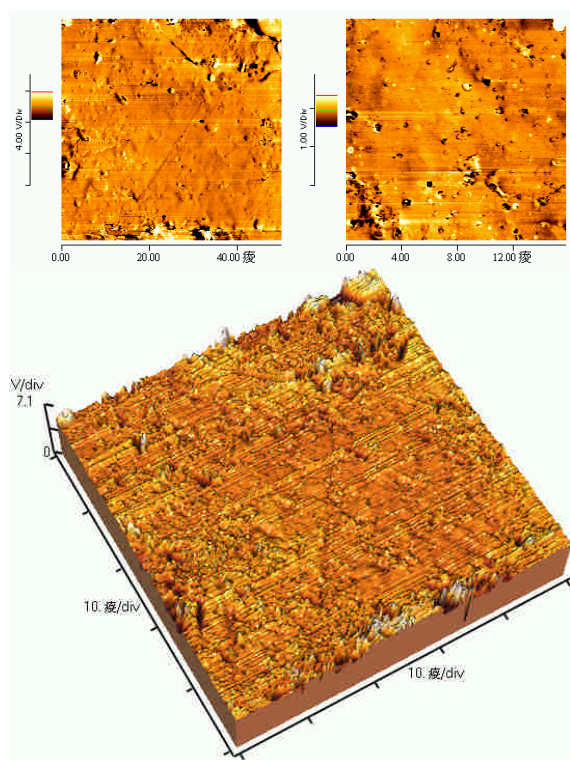


圖 23 磺化聚苯胺(磺化比例 9.7%)與 15%的(磺化聚苯胺所含硫的莫耳數/ 聚胺之中 MDEA 莫耳數 $\times 100\%$)進行接枝的 AFM 圖

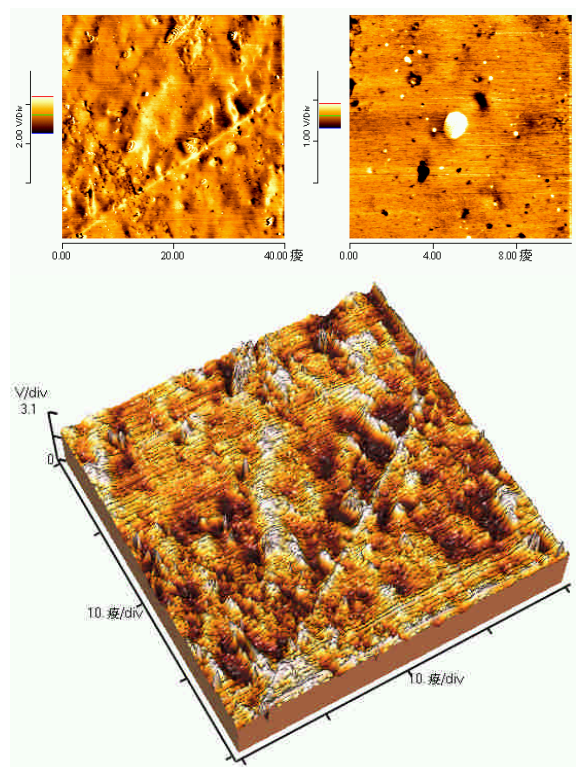


圖 25 磺化聚苯胺(磺化比例 20.6%)與 25%的(磺化聚苯胺所含硫的莫耳數/ 聚胺之中 MDEA 莫耳數 $\times 100\%$)進行接枝的 AFM 圖