

# 奈米導電性核殼顆粒之合成與分析

張亞如、喬緒明\*

東海大學化工所

## Abstract

Polystyrene latexes have been coated with thin overlayer of polypyrrole to produce electrically conducting 'core-shell' particles, the surfactant system contains a nonionic type PEO and anionic SDS. The geometry of these particles was analyzed by both particle size analysis, TEM and FT-IR, and was found to be perfectly spherical, and sized about 50 nm that PS core was well covered by PPy shell. The highest value of conductivity was  $1.99 \times 10^{-3}$  S/cm. The thermal decomposing behavior was studied by TGA, the core-shell structure was recognized to improve material heat-stability.

## 一、中文摘要

本研究以微乳化聚合的方式，利用陰離子與非離子混合型的界面活性劑，製備出具有核殼結構的 Polypyrrole-coated-Polystyrene 膠體乳液及導電性奈米顆粒，由微粒徑分析、TEM 分析與 FT-IR 光譜分析得知其粒徑約 50nm，顆粒呈均勻的圓球狀，PPy 殼將 PS 核完全包覆。在導電性質方面最高可達  $1.99 \times 10^{-3}$  S/cm。由 TGA 分析得知，這種核殼結構對於母體材料的熱穩定性有一定的幫助。

Keywords: Core-shell, Conducting polymer.

## 二、簡介

1977 年 Heeger 等人發現導電的聚乙炔薄膜，自此導電性高分子 (conducting polymers) 的應用引起了各界的高度興趣 [1]。近數十年，發展出新型即時兼具金屬與聚合物特性的有機高分子，其主要結構是主鏈由單、雙鍵交替連接而成，經

摻雜或氧化後鏈上的孤電子可類似自由電子，隨著分子鏈移動而產生導電性，其導電度亦可由原本的  $10^{-12} \sim 10^{-9}$  S/cm 增加到  $10^3$  S/cm 左右，才可依不同的製程和配方使製成半導體或導體 [2]。最常見於實際應用的導電性高分子有：

Polyacetylene (Pac)、Polyaniline (PANi)、Polypyrrole (PPy)、Polythiophene (PT) 等 [1][3]。

一般導電性高分子是以電化學法聚合成薄膜狀，但因導電性高分子的 Tg 普遍上非常高且不溶於一般溶劑，造成應用及加工上的困難，以及目前電子產品的微小化趨勢，因此製成奈米級的顆粒狀導電性高分子，以利於導電性高分子的填充之用。在此利用乳化聚合法，克服電化學聚合法在尺寸上的限制。當導電性高分子的單體在已存有另一種高分子膠粒的環境下進行聚合反應，此時高分子鏈會在介質中出現很大的表面積而被吸附上去 [4]。如此，以 Polypyrrole 作為外殼將另一種絕緣的高分子乳膠粒包覆，將導電性高分子如同直接 coating 在絕緣的高分子顆粒外如圖 1，讓 Polypyrrole 大量被稀釋，使其所需要的用量大幅度降低；此時導電層雖然只佔總體積的少數，但仍可視為整顆的導電性高分子粒，導電性高分子層裡的電子有效轉移將不受內部絕緣核的影響，殼層的導電性高分子會形成一個導電通路，可製成導電的薄膜 [5]。所製得之產物可被乾燥並加熱製成薄膜，或在室溫下處於膠狀的分散液中直接應用。

類似的研究在 1997 年 S.F. Lascelles 與 S.P. Armes，製得粒徑約  $2 \mu\text{m}$  的 PPy-coated PS latex [5]；到了 2001 年 M. Okubo,

S.Fujii, H. Minami 等則製備出粒徑約  $1.68 \mu\text{m}$  的 PS/PANI 核殼顆粒，但發現所謂的導電性外殼實際是由更小的導電性高分子小顆粒在絕緣外殼外側堆積而成[6]。因此本研究將所小尺寸，製備成奈米尺寸的核殼結構顆粒，將 PPy 的用量降到 10% 以下即可將外殼包覆，並使外側的 PPy 形成一連續的導電殼層，以利於殼層導電。

### 三、實驗

1.  $70^\circ\text{C}$  下，以 SDS 為乳化劑，微乳法聚合製備固含量 13% 的 PS 核乳液。
2. pyrrole 單體純化後與表面活性劑混合，置於 PS 乳膠液中，以 250rpm 轉速下含浸 24 小時，再加入  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8(\text{aq})$  在  $20^\circ\text{C}$  開始反應。
3. 膠體溶液測量微粒徑分析及穿透式電子顯微鏡(TEM)。將膠體溶液烘乾並清洗後，以 FT-IR 分析 PPy 殼的包覆，以 TGA 測量熱穩定性，並製成薄片測量導電性質。

### 四、結果與討論

所製得之 PS 乳膠顆粒如圖 2，各顆粒大小一致，粒徑分析如圖 3，分布狹窄而單一，平均粒徑 45nm。

在實驗中發現，為維持 pyrrole 單體乳液系統穩定，使非陰離子表面活性劑 SDS 與一水溶性的非離子高分子表面活性劑 NP-40 以 1:2 的比例製成的混合型表面活性劑，方可製備顆粒分散的 PS-PPy 的核殼顆粒乳液與純的 PPy 顆粒乳液，乳液維持穩定約 8 週。其中純的 PPy 乳膠顆粒如圖 4，是粒徑約 32nm 的均勻圓球狀顆粒。

將不同核殼比例的乳液做 TEM 分析與粒徑測量結果如圖

5、圖 6 與圖 7，分別為 PPy / PS= 5phr、PPy / PS= 10phr 以及 PPy / PS = 20phr。發現平均粒徑都很接近，約 50nm 左右，其中 PPy 佔 5phr 時有自行聚合的純 PPy 小顆粒，PPy 佔 10phr 時則 PPy 小顆粒明顯減少；當 PPy 增加到 20phr 顆粒發生明顯的聚集，粒徑呈現雙分布，因為 PPy 的用量增加到表面活性劑的用量之維持穩定而發生凝聚。

在 FT-IR 的分析上，選擇 PS 上的苯環與 PPy 上的 -NH- 作為區別，以苯環的  $1492$ 、 $1600$ 、 $3000\sim 3100\text{cm}^{-1}$  表示 PS，以 -NH- 的  $1530$ 、 $1580\text{cm}^{-1}$  表示 PPy，其結果如圖 8。由圖 8 可知 PPy 僅佔 5phr 時已經可以看到 PPy 的訊號，PS 的訊號則減弱了許多；當 PPy 含量增加到 10phr 以上時就只表現出 PPy 的特徵，PS 已經完全被遮蔽而訊號消失。如此顯示 PPy 外殼將 PS 核完全包覆。

將乾燥後的核殼顆粒油壓製成厚度約  $1.45\sim 1.60\text{mm}$  的試片測量導電度，結果如圖 9。理論上 PPy 含量愈多導電度應愈高，由圖 9 發現當 PPy 佔 5~10phr 時確實有此現象；但是當 PPy 增加到 20phr 導電性卻降低，因為在圖 7 中發現此時乳液中顆粒有嚴重的聚集，則在乾燥後顆粒的堆積呈不規則的排列，造成圖 9 中右上方括弧的試片密度明顯低許多，試片中孔隙數量大增，形成 PPy 殼的斷路，導致導電度下降。在導電度穩定性方面，則因為與空氣中的水與氧氣接觸，使共軛鏈被還原，分子鏈共振長度變短而有導電性衰退現象。固定核殼的比例改變起始劑的濃度測量導電度如圖 10，發現當起始劑濃度愈高，因為附著於顆粒表面的離子愈多致使導電度愈高，在此導電度最高達  $1.99 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ ，且有導電度的衰退現象。

在真空環境下以熱重分析儀(TGA)以 20°C 升溫至 600°C 升溫速率 2°C/min, 做熱穩定性質分析, 結果如圖 11。發現在 600°C 前純的 PPy 並未裂解完全, 尚餘約 50% 的重量, 且裂解溫度較一般的導電性高分子低, 推測是因著奈米尺度的 PPy 產生的巨大表面積, 使外層的界面活性劑在裂解時使 PPy 殼才同時發生, 加速了材料的裂解。核殼結構者則是 PPy 含量愈多剩下的重量愈多, PPy 外殼的存在提高了材料的受熱能力。純的 PS 與 PPy 都只有一個裂解行著, 分別在 350~430°C 與 150~350°C, 而核殼顆粒者則在這兩個溫區皆發生兩個裂解行著。則選擇 150~350°C 與 350~430°C 分別為低溫裂解區段與高溫裂解區段, 從裂解溫度與重量損失兩方面討論。

在裂解溫度方面如圖 12, 在兩個裂解溫度區中, 核殼結構者的裂解溫度都較純的 PS 為高, 且 PPy 含量愈多裂解溫度提高的愈多, 表示 PPy 殼的包覆會提高顆粒的熱穩定性。在熱裂解的重量損失方面, 若假設裂解溫度區以純的 PS 與純的 PPy 之重量損失為正確, 依照核殼的含量比例計算理論的重量損失, 再與實際的重量損失做比較, 低溫裂解區的比較圖如圖 13, 高溫裂解區的比較圖如圖 14。

由圖 13 發現此時的實際重量損失大於理論值, 而且當 PPy 含量愈多實際值與理論值的差距愈大, 表示這種核殼結構在低溫裂解區也會加速材料的裂解。由圖 14 則發現實際的重量損失已經小於理論值, 且 PPy 含量愈多時實際的被裂解重量比理論值少愈多, 因此我們認為有了 PPy 外殼的包覆, 讓顆粒在 430°C 之前被熱裂解的量較理論值少, 提高了顆粒的熱穩定性質。

## 五、結論

結合陰離子與非離子型的界面活性劑, 以乳化聚合製備 PS-PPy 導電性奈米核殼乳液, 此乳液系統可維持約 8 週的膠體穩定。PS-PPy 的核殼顆粒, 粒徑約 50 nm, 隨 PPy 含量的提高, 顆粒平均粒徑會有些許增加。當 PPy 含量增加到 20phr 時, 顆粒明顯聚集。

FT-IR 光譜可證實 PPy 殼的完整包覆。當 PPy 含量降到 5phr, PPy 殼層極薄讓紅外光可穿透, 可觀察到較弱的 PS 訊號與 PPy 訊號同時存在。

導電性與 PPy 殼的含量、起始劑濃度、膠體乳液的形態皆有關。導電度最高為  $1.99 \times 10^{-3}$  S/cm。核殼導電顆粒與空氣接觸後會因共振鏈減短使導電性衰退。

TGA 的分析發現, 核殼的結構對在裂解溫度上會有些微的影響; 且熱裂解後的重量損失明顯發現, 在 350°C 之前核殼結構加速了顆粒裂解的行著, 之後則因為這種核殼的結構, 增加了膠粒的熱穩定性。

## 六、參考資料

- 1、Raji K. Paul, C.K.S. Pillai, *Synth. Met.*, 114, 2000.
- 2、X. Xu, Kobayashhi, H. Ishokawa, M. Datoh, *J. Appl. Phys.*, 72, 1992.
- 3、日川英樹著, 蕭志強譯, *被化學所誘惑的日川英樹*, 2001 年 11 月。
- 4、F.M. Huijs, F.F. Vercauteren, G. Hadziioannou, *Synth. Met.*, 125, 2002.
- 5、Stuar F. Lascelles, Steven P.Armes, *J. mater. Chem.*, 7(8), 1997.
- 6、M. Okubo, S. Fuji, H. Minami, *Colloid Polym. Sci.*, 279, 139, 2001.



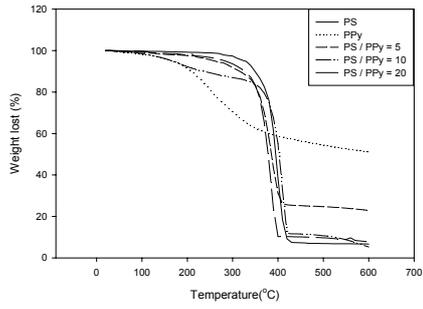


圖 11.核殼顆粒之 TGA 熱裂解圖形

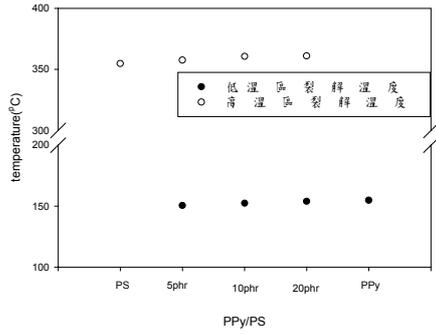


圖 12.熱裂解溫度

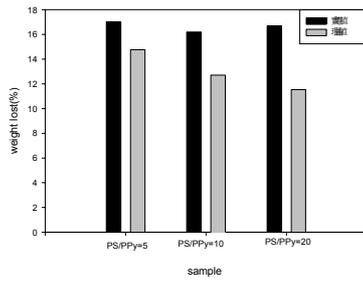


圖 13. 20~350°C 累計重量損失實際值與理論值比較圖

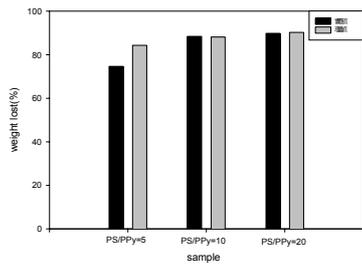


圖 14. 350~430°C 累計重量損失實際值與理論值比較圖