



行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※

※ 利用超臨界二氧化碳為含浸溶劑 ※

※ 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 91-2314-E-034-001

執行期間：91年8月1日至92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 92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

## 利用超臨界二氧化碳為含浸溶劑合成導電性高分子摻合物之研究

### Synthesis of Electrical Conductive Polymer Blends Using Supercritical Carbon Dioxide as Impregnation Solvent

計畫編號：NSC 91

執行期限：91年8月1日至92年7月31日

主持人：曾梨子 文化大學化工系

#### 一、中文摘要

基於超臨界流體製程的發展，及其在高分子製程上應用的潛力，本研究利用 Isco 高壓設備結合費肯擴散理論，量測超臨界二氧化碳在聚碳酸酯(PC)中的吸收量及擴散係數，隨著超臨界溫度及壓力的改變，探討其變化情形，以對超臨界二氧化碳 - 高分子交互作用的系統有所了解，再根據這樣的基礎，進一步的將超臨界二氧化碳應用於合成導電性高分子 3,4-乙炔雙氧基噻吩(EDOT)的摻合物。研究中發現，超臨界二氧化碳在聚碳酸酯中的吸收情形符合費肯擴散理論，且其溶解度由高溫低壓下的 7.6 wt.% 增加至低溫高壓下的 14.7 wt.%，在超臨界密度約 680 kg/m<sup>3</sup> 時，會有吸收形式上的改變，造成等溫溶解度線的交錯。不同與其他學者的結果，本研究發現在低溫範圍時，二氧化碳自基材中脫附的擴散係數較吸附的擴散係數大，本結果可利用塑化效應的現象來解釋，並且用拉力實驗來驗證本實驗中二氧化碳對聚碳酸酯的塑化效應。在 PEDOT 的聚合研究中，發現以水為溶劑時，以過氯酸鐵最適合在超臨界二氧化碳合成程序中作為氧化劑，而聚苯乙烯(PS)基材相對於聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)可得較高的導電度約為 0.04 至 0.1 S/cm，然而不同於聚吡咯(PPy)導電性高分子的硬及易脆之特性，由於 PEDOT 本身即具柔軟度，因此透過超臨界摻合並無法使導電度有效的提升。

關鍵詞：導電性高分子，超臨界二氧化碳，聚噻吩

#### Abstract

For the potential of applying supercritical fluid technology on polymer chemistry, this study investigated the interaction of supercritical carbon dioxide (SCCO<sub>2</sub>) - polycarbonate(PC) system. By the Isco high pressure equipments and Fickian diffusion model, the sorption and diffusivity of carbon dioxide in the PC substrate have been measured. Based on such results, this research also applied the SCCO<sub>2</sub> on synthesizing conducting poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) polymer composites. The CO<sub>2</sub> - PC system is found to be well fitted to the Fickian diffusion model. The solubility of CO<sub>2</sub> in PC raises from 7.6 wt.% at high temperature and low pressure to 14.7 wt.% at low temperature and

high pressure. The crossover of solubility isotherm has been found when the SCCO<sub>2</sub> density is about 680 kg/m<sup>3</sup>, which indicates a change of sorption phenomena. Contrary to previous author, the CO<sub>2</sub> desorption diffusivities (D<sub>d</sub>) is larger than the sorption diffusivities (D<sub>s</sub>) at low temperature range in this study. The CO<sub>2</sub> plasticizing effect on polymer substrate can be used to explain the antithetic result. And the CO<sub>2</sub> plasticizing effect on PC has been verified by tensile testing. Iron(III) perchloride is found to be a proper aqueous oxidant and polystyrene (PS) is better substrate than polymethylmethacrylate (PMMA) when synthesizing conducting PEDOT via SCCO<sub>2</sub>. In this study, the synthesizing conducting polymer composites with and without SCCO<sub>2</sub> are compared. Contrary to brittle PPy, PEDOT is soft and blending with polymer substrate is not able to improve the conductivity.

Keywords: Conducting polymer, Supercritical carbon dioxide, and PEDOT

#### 二、緣由與目的

符合費肯擴散行為的吸收與脫附情形如圖一所示，在固定的溫度及壓力條件下，二氧化碳在高分子中之吸收量  $M_t$  隨時間而增加，直到達成平衡，此時的平衡吸收量  $M_\infty$ ，即是二氧化碳在此溫度壓力條件下在高分子中之平衡溶解度。實驗方式是以基材置於壓力槽中進行  $t_s$  時間的二氧化碳吸收程序後，洩壓並移至電子天平，利用在脫附之初，所量測到的重量變化  $M_d$  與脫附時間的平方根  $\sqrt{t_d}$  成線性關係，利用外插法求得時間為零時，二氧化碳在高分子中之重量，此重量即為二氧化碳在  $t_s$  時間吸收程序後在高分子基材中的吸收量  $M_s$ ；重覆吸收實驗，在不同  $t_s$  時間取出，運用相同的方法，即可得基材之吸收曲線。利用圖一中實心線之斜率可估算吸收擴散係數，而點線之斜率則可用來估算脫附擴散係數。

本實驗室以往的研究結果顯示(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，找到最佳化的條件，得到了 10<sup>-2</sup>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。在過去一年，本實驗室更進一步的利用後續的精密儀器分析，探討其

中的機制，發現利用超臨界二氧化碳製備的摻合物表面比較緻密。除此之外，本實驗室也試著以PS及PC作高分子基材(Du et al., 2002)，由於PS對二氧化碳的吸收性及釋放性與PC不同，導致不同發泡的程度，所以應用不同高分子基材在超臨界二氧化碳製備的摻合物具有不一樣的導電度趨勢，另外透過元素分析及熱分析的結果，加以比較後，發現PS比PC適合摻合的製程，因為PS具有比PC高的二氧化碳吸收性及釋放性。

在本研究中，為了更進一步了解二氧化碳與高分子基材間之作用情形，在本研究中將量測二氧化碳在PC中之吸收量及擴散係數等影響摻合作用的因素，並作有系統的探討與解析。再基於以上的經驗，探討利用超臨界二氧化碳含浸的方式，製作導電性高分子 poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT)摻合物。

### 三、結果與討論

本研究利用費肯擴散理論結合 Isco 高壓設備，量測超臨界二氧化碳在聚碳酸酯中之溶解度及擴散係數，研究的溫度範圍為 40°C 至 60°C，壓力範圍為 10MPa 至 40MPa。以下將先就二氧化碳在聚碳酸酯中的吸收量、脫附擴散係數、吸收擴散係數及塑化效應進行探討。

如圖二所示， $M_d$  對  $\sqrt{t_s}$  的數據點成線性關係，代表其符合費肯擴散行為；由  $M_d$  對  $\sqrt{t_s}$  作線性回歸，可由截距求得吸收量  $M_s$ ，改變不同的吸收時間  $t_s$  重覆以上量測，可得到  $M_s$  與  $t_s$  之關係，如圖三所示。研究中發現，對於 0.5mm 厚的聚碳酸酯基材來說，約莫需要 2 至 4 小時的時間達成平衡，而此時的平衡吸收量，即為該操作溫度及壓力下，二氧化碳在聚碳酸酯中的溶解度。如圖四所示，隨溫度上升，二氧化碳的溶解度會下降至 7.6 wt.%(60°C, 10MPa)，反之，隨壓力上升，其溶解度上升至 14.7 wt.%(40°C, 40MPa)。這乃是由於在較高的壓力及較低的溫度下，二氧化碳較偏向於液態性質 (liquid-like)，具較大的溶劑能力 (solvent power)，而造成較大的溶解度；Muth(2001)研究二氧化碳在聚氯乙烯 (polyvinylchloride, PVC) 中之吸收及擴散行為時也得到相同的趨勢。

若將溶解度對超臨界二氧化碳的密度作圖時，可發現等溫的溶解度線有交錯現象 (crossover)，如圖五所示，在低密度時，溶解度隨溫度上升而下降，在高密度時，溶解度隨溫度上升而上升。Schnitzler(1999)等學者研究超臨界二氧化碳在聚乙烯對苯二甲酸酯 (polyethyleneterephthalate, PET) 中的質傳時，也發現這樣的交錯現象，這是因為在較低的密度時，二氧化碳以雙層模式形態 (dual mode form) 的方式吸收在高分子內；而在較高的密度時，高分子主要以 Flory-Huggins 模式形態的方式吸收二氧化碳；當溫度升高的時候，在低密度的區域會因二氧化碳具較大的動能，減少雙層吸附的量，而溶解度下降；在高密度的區域則相反，高分子鏈的移動性會因升溫而提昇，增加膨潤的效果，

使溶解度上升。再者，溫度的提昇使高分子鏈的移動性增加，而更容易被膨潤，所以會在愈小的密度時，即成為 Flory-Huggins 模式的吸收狀態。在本研中發現超臨界二氧化碳在聚碳酸酯中之溶解度，與超臨界二氧化碳之密度的數據結果，符合以上的解釋模式。

由於二氧化碳的脫附程序是在常溫常壓下的電子天平上進行，故在本研究中所量測的，並非在超臨界狀態，而是在常溫常壓下的二氧化碳，在高分子基材中的脫附擴散係數，值得一提的是，本研究室的常溫常壓約略為 28°C, 1atm。在不同的吸收溫度壓力下二氧化碳具有不同溶解度，因此會造成基材在進行脫附時二氧化碳的初始濃度不同，使脫附擴散係數也跟著變化，如圖六所示，脫附擴散係數隨著溶解度增加而上升，在研究的溫度及壓力範圍內，當最大溶解度為 14.7 wt.% 時，求得脫附擴散係數最大值為  $2.55 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{sec}$ 。這是因為高分子鏈會因為吸收二氧化碳，變得較容易滑動而使擴散的阻力下降，吸收量愈多，作用就愈明顯，故造成脫附擴散係數隨溶解度增加而上升。Berens(1989) 和 Muth(2001)等學者的研究結果也得到相同的增加趨勢。

當超臨界二氧化碳的溫度及壓力改變時，吸收擴散係數也會跟著改變，如圖七所示，當溫度升高時，吸收擴散係數會上升，而在 60°C、20MPa 時得到極大值  $3.4 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{sec}$ ，因為當溫度升高時，二氧化碳擁有較高的動能，而加快擴散速度；同時，當溫度升高時，高分子鏈也有更大的可動性，所以會減少二氧化碳在高分子內移動所受的阻力，而導致吸收擴散係數的增加。當壓力增加時，吸收擴散係數會下降，因為當壓力上升時，超臨界二氧化碳會較偏向於液態性質，而具較大的黏度，導致吸收擴散係數的下降。Catchpole(1994)在研究雙成份氣相系統之擴散係數中提到，在  $1 < \rho_r < 2.5$  的密度範圍內，擴散係數的估算是與流體密度的 (-2/3) 成正比的，這樣的觀點與本研究的現象一致，即壓力的上升，使超臨界二氧化碳的密度增大，而導致吸收擴散係數的下降。

由圖七可以發現吸收擴散係數在 40MPa、50°C 以上時，會有交錯的現象，可能導因於在這樣高的溫度及壓力下，在高分子相產生了相的轉變，也就是達到聚碳酸酯的玻璃轉移點，在此點附近，高分子的楊氏 (Young's modulus) 係數會有很大的變化，也就是高分子鏈的移動性會有很大的提昇，因而造成吸收擴散係數的交錯。聚碳酸酯在常壓下的玻璃轉移溫度 ( $T_g$ ) 約為 150°C，此溫度會因為高分子處於高壓環境或高分子吸收了塑化劑而下降，Schnitzler(1999)等學者在研究中提到，在壓力為 30MPa 的超臨界二氧化碳下，聚碳酸酯的  $T_g$  約會下降至 70°C 左右；所以在本研究中，當聚碳酸酯基材在操作溫度及壓力為 60°C、40MPa 的超臨界二氧化碳吸收實驗時，應已達玻璃轉移態，使高分子鏈移動性大為增加，而造成 60°C 的吸收擴散係數交錯。在外觀上也觀察到，基材會由透明變為乳白而不透光，如圖八所示，這樣的現象在其他的溫度壓力條件下，是未曾發現到的，因此我們相信，這

種現象的發生乃導因於聚碳酸酯已達到玻璃轉移點。

研究超臨界二氧化碳在聚碳酸酯中的吸收與擴散，在 40°C 至 60°C 的溫度範圍及 10MPa 至 40MPa 的壓力範圍下，其溶解度、擴散係數等實驗結果列於表一；我們可以發現，在 40°C 及 50°C 的操作溫度下，脫附擴散係比吸收擴散係數大，而在 60°C 時，趨勢則反轉過來。不同於 Muth(2001)等學者研究在 40°C 至 70°C 的溫度範圍及 20MPa 至 40MPa 的壓力範圍下，二氧化碳在聚氧乙烯中的擴散，其脫附擴散係數皆小於吸收擴散係數，他們認為吸收與脫附是處在不同的二氧化碳狀態下進行，而導致了這樣的結果；基材在吸附程序時，二氧化碳處於相對高溫高壓的超臨界態，反之，脫附程序時，二氧化碳則處於室溫室壓的狀態，較高的溫度壓力，會增加質傳的驅策力，因而使吸收擴散係數大於脫附擴散係數。然而本研究發現另一個影響二氧化碳在聚合物中擴散係數的因子，即是高分子本身的狀態；在吸收程序時，基材為純的高分子本體，由於處於玻璃態，高分子鏈間相互作用力強，不易滑動，反之，在脫附程序時，高分子基材已因吸收了二氧化碳而膨潤，由於二氧化碳小分子存在於高分子鏈間，因而造成所謂的塑化效應(plasticizing effect)而使高分子鏈具有較大的可動性，這樣的可動性會使脫附的二氧化碳所感受到的阻力降低，而造成擴散係數的上升。為了印證本研究中二氧化碳對聚碳酸酯的塑化效應，我們嘗試利用吸收二氧化碳的基材作拉力試驗(tensile test)。如圖九(a)、(c)所示。吸收二氧化碳樣品之製備，是直接將磨成“工”字狀的基材，放入 40°C、40MPa 的二氧化碳下 4 個小時而製得，其外觀並沒有因吸收了二氧化碳而有變化。由於材料試驗機與 Isco 高壓設備位置並不在同一個研究室，因此拉力試驗是在洩壓後 160 秒左右才進行，其中前 100 秒用來洩壓，帶著壓力槽至材料試驗機；後 60 秒是用來將樣品取出，並固定兩端至材料試驗機的鉗子上；而拉力試驗在 10 秒內即可完成，由平行的實驗測得此時二氧化碳在樣品中的含量為 11.3 wt.%(相較於初始的 14.7 wt.%)。拉力試驗的結果如圖九(b)及(d)及，吸收了二氧化碳的樣品較容易伸長，而其形變張力(yielding stress)由 68.1MPa 變成 32.4MPa 共降了一半，由此可以察覺到，聚碳酸酯受二氧化碳塑化的效應是非常顯著的。而在 Berens(1992)及 Bos(1999)研究中提到，二氧化碳對高分子的塑化效應，會增加其他物質在聚合物基材中的擴散係數，其中 Berens(1992)等學者更建議對於氣體擴散質(diffusant)在受塑化的高分子中，擴散係數有 1 至 4 個數量級的提昇。在本研究中，我們發現由於二氧化碳對聚碳酸酯之塑化效應的影響，會使脫附擴散係數大於吸收擴散係數。然而，隨著操作溫度壓力的升高，兩者的差距會變小，至 60°C 時則吸收擴散係數會大於脫附的擴散係數，這是因為溫度壓力的升高，會使高分子接近玻璃轉移溫度，而使進行吸收程序基材的高分子鏈，擁有較大的可動性，而造成吸收擴散係數的有效提昇。

本研究發現影響二氧化碳在聚合物中的擴散

係數主要因子有二點：(1)二氧化碳本身擁有的勢能，(2)高分子鏈的移動性。第一點可藉由操控超臨界二氧化碳的溫度壓力來改變，而第二點可分別由操控溫度壓力降低高分子玻璃轉移點或由二氧化碳的塑化效應來達成；本研究發現，聚碳酸酯與二氧化碳的系統，在研究的溫度及壓力範圍內，較低溫的區域擴散係數主要受第二點影響，導致脫附擴散係數因基材所受的塑化作用而大於吸收擴散係數。

在 PEDOT 的研究中，經由在 0.5M 的氧化劑水溶液中測試，其中以過氧酸鐵最快約在 40 分鐘左右產生聚合物，而氯化鐵及硝酸鐵次之，其餘的則在 24 小時內皆不反應；由於本製程要求較快的聚合速度，所以選用過氧酸鐵為氧化劑。在溶劑的選擇上，本研究分別以過氧酸鐵為氧化劑，以水及正丁醇為溶劑，在 40°C，10.5MPa 的超臨界二氧化碳含浸條件下，分別以 PC 為基材所得的 PEDOT 摻合物的測試系統中發現，在 2M 的濃度下，利用正丁醇為溶劑時，聚合反應會馬上發生，以水為溶劑時，則約在 10 分鐘後才有聚合反應發生。但若聚合時間皆固定為 24 小時，則兩者皆可得深色具導電性的摻合物，且導電度相近，約為  $6.0 \times 10^{-3}$  S/cm。而以 PS 為基材時則可得導電度為  $6.2 \times 10^{-2}$  S/cm。我們可知，雖以正丁醇為溶劑時，具較快的反應速度，但將聚合時間延長後，相較於以水為溶劑，其對於摻合物的導電度並不會有影響；而以 PS 為基材時，其摻合物可得到較高的導電度。如表二所示，未經超臨界含浸的摻合物，導電度可高達 0.26 S/cm，然而經過 1 個小時的超臨界含浸程序之摻合物，在導電性上並無提昇，最高只有  $2 \times 10^{-2}$  S/cm，且以聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)基材較 PS 基材佳。

#### 四、計畫成果自評

本研究提供了二氧化碳與高分子間交互作用的研究的基礎，在將超臨界二氧化碳引進到高分子製程中，乃是相當重要的一項課題，而在本研究中探討了二氧化碳在聚合物中的吸收量，擴散係數及塑化效應等作用現象，可進一步了解到二氧化碳在聚合物製程中所可能造成的作用結果。本研究嘗試透過超臨界二氧化碳合成導電性高分子 PEDOT，這是在目前文獻有關 PEDOT 的研究中未曾有過的嘗試。然而由於 PEDOT 本身具柔軟性，因此並無法利用目前的超臨界製程，將導電度有效的提高。

#### 五、參考文獻

- Aubert, JH, Solubility of carbon dioxide in polymers by the quartz crystal microbalance technique, *J. Super. Fluids* 11(1998) 163-172.
- Berens, AR, Huvard, GS, Interaction of polymers with near-critical carbon dioxide, *Supercritical Fluid Science and Technology*, American chemical society, Washington, DC 1989, Chapter 14, 207-223.

Du, TB, Tang, M, Chen, YP, Synthesis of the Conductive Polymer Composite Using Supercritical Carbon Dioxide, the 8th Meeting on Supercritical Fluids Bordeaux, France, April 14-17 2002.

Muth, O, Hirth, Th, Vogel, H, Investigation of sorption and diffusion of supercritical carbon dioxide into poly(vinyl chloride), *J. Super. Fluids* 19(2001) 299-306.

Sato, Y, Takikawa, Yamane, M, Takishima, S, Masuoka, H, Solubility of carbon dioxide in PPO and PPO/PS blends, *Fluid Phase Equilibria* 194-197(2002) 847-858.

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 Comparison of equilibrium sorption amount, desorption diffusivity and sorption diffusivity at various temperatures and pressures

T (°C)	P (MPa)	Density (kg/m <sup>3</sup> )	M <sub>∞</sub> (wt.%)	D <sub>d</sub> (10 <sup>-11</sup> m <sup>2</sup> /sec)	D <sub>s</sub> (10 <sup>-11</sup> m <sup>2</sup> /sec)
40	20	830.04	12.41	2.01	1.22
40	30	928.42	13.44	2.16	1.07
40	40	992.50	14.70	2.55	0.91
50	20	763.12	11.71	1.61	1.68
50	30	880.24	13.13	1.85	1.19
50	40	953.02	14.59	2.07	1.63
60	20	694.03	10.87	1.67	3.36
60	30	831.24	12.98	1.70	1.59
60	40	913.09	14.32	2.07	2.74

<sup>a</sup>evaluated by Peng-Robinson equation of state

Table 2 Conductivity of PEDOT composite using PS and PMMA polymer substrate with various oxidant solvents (S/cm)

Polymer substrate	With zero hour impregnation time		With one hour impregnation time	
	Water	Butanol	Water	Butanol
PS	0.260	0.049	0.010	0.012
PMMA	0.081	0.102	0.016	0.027

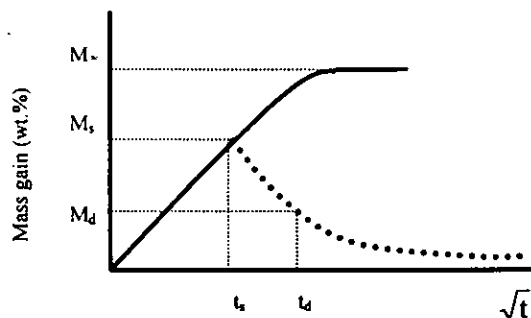


Fig. 1. Schematic illustration of the desorption measurement and mass-loss analysis

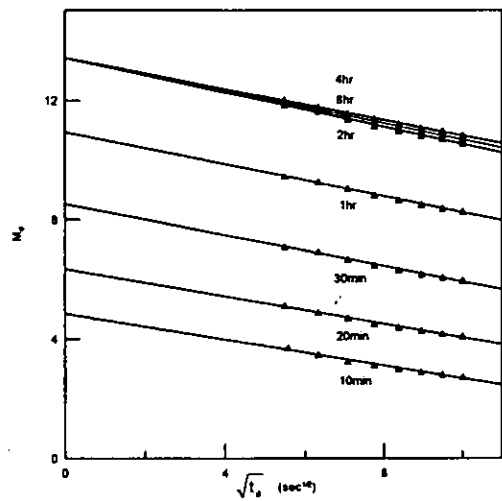


Fig. 2. Plot of the measured desorption weight fraction ( $M_d$ ) against the square root of desorption time ( $t_d$ ). PC specimen has been sorbed at 40°C and 30 MPa with various sorption times ( $t_s$ ).

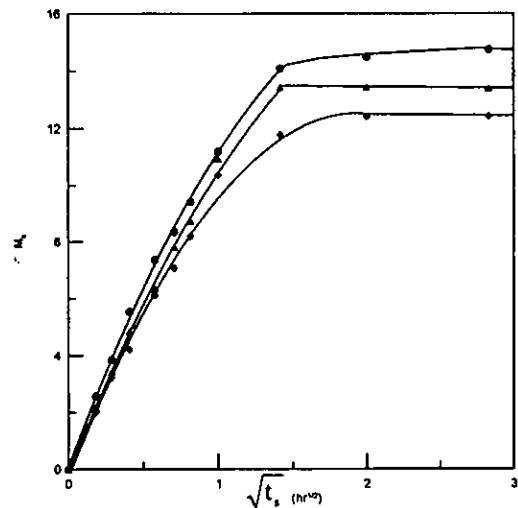


Fig. 3. Plot of the CO<sub>2</sub> sorption amount ( $M_s$ ) against the sorption time ( $t_s$ ) at 40°C and various pressures: ◆20 MPa, ▲30 MPa, and ●40 MPa.

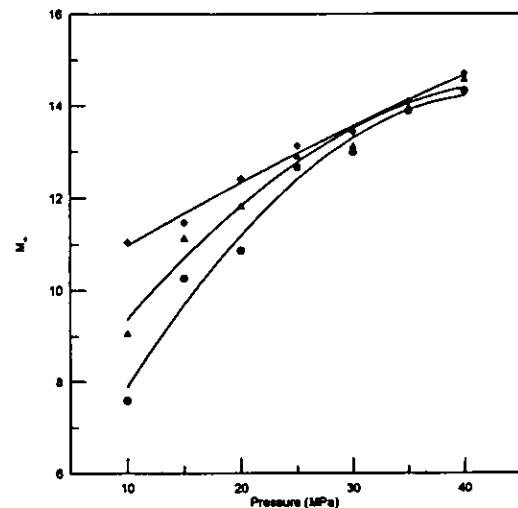


Fig. 4. Plot of the CO<sub>2</sub> equilibrium sorption amount ( $M_∞$ ) against the pressure at temperatures: ◆

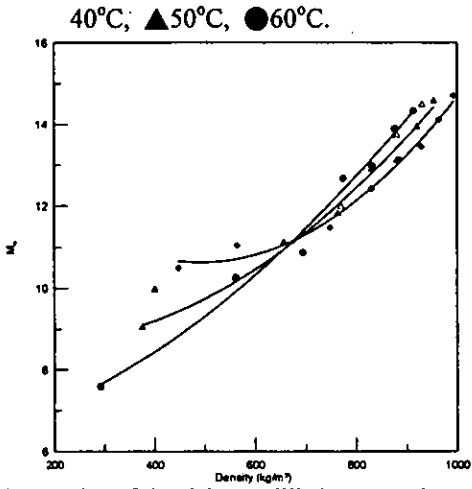


Fig. 5. Plot of the CO<sub>2</sub> equilibrium sorption amount ( $M_{\infty}$ ) against the SCCO<sub>2</sub> density at various temperatures: ◆40°C, ▲50°C, ●60°C. (△: Literature data at 50°C [10])

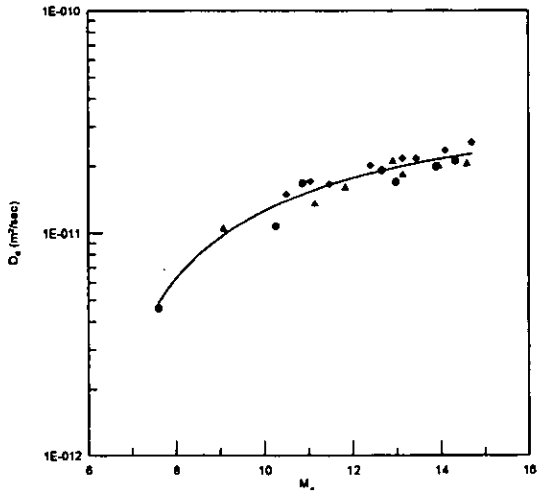


Fig. 6. Plot of the CO<sub>2</sub> desorption diffusivity ( $D_d$ ) against the equilibrium sorption amount at sorption temperatures: ◆40°C, ▲50°C, ●60°C.

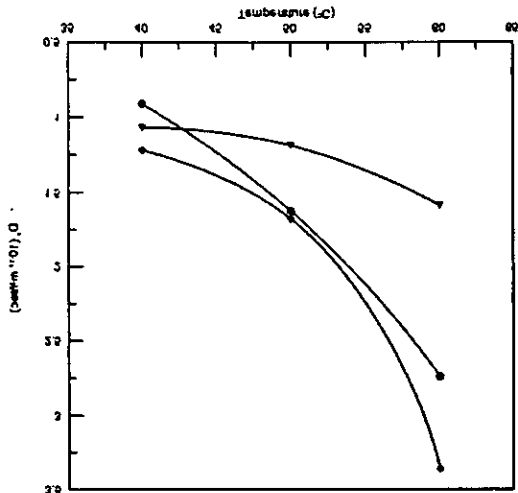


Fig. 7. Variation of sorption diffusivity ( $D_s$ ) against SCCO<sub>2</sub> temperatures at various pressures: ◆

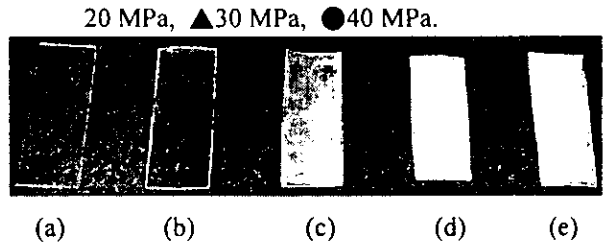


Fig. 8. Photographs of specimens after sorption at 60°C and 40 MPa SCCO<sub>2</sub> at sorption times: (a) zero, (b) 40min, (c) 60min, (d) 120min, (e) 240min.

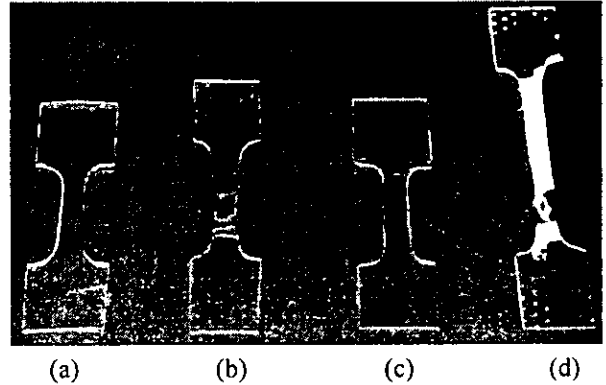


Fig. 9. Photographs of specimens using in tensile testing (a) neat PC, (b) neat PC after testing, (c) CO<sub>2</sub>-swollen PC, (d) CO<sub>2</sub>-swollen PC after testing under sorption at 40°C, 40MPa for 4 hours.