

國立臺灣大學工學院材料科學與工程學系

碩士論文

Department of Material Science and Engineering

College of Engineering

National Taiwan University

Master Thesis

聚苯胺與團鍊共聚高分子電解質之複合材料研究

Directing the Morphology of Polyaniline via *in situ*

Polymerization Assisted by Block Polyelectrolyte



謝依純

I-Chun Hsieh

指導教授：趙基揚 博士

Advisor: Chi-Yang Chao, Ph.D.

中華民國 97 年 7 月

July, 2008

目錄

口試委員審定書.....	i
誌謝.....	ii
中文摘要.....	iii
英文摘要.....	iv
第一章 文獻回顧及原理.....	1
1.1 導電高分子之研究背景.....	1
1.2 導電高分子的導電機制[2].....	3
1.3 摻雜原理及方法.....	6
1.4 聚苯胺.....	7
1.4.1 聚苯胺的結構.....	7
1.4.2 聚苯胺的合成.....	9
1.4.3 質子酸摻雜.....	11
1.4.3.1 苯胺與無機酸或小分子有機酸共聚合.....	12
1.4.3.2 苯胺與有機質子酸共聚合.....	15
1.4.3.3 以高分子為 template 的苯胺共聚合反應.....	18
1.4.3.4 聚苯胺與團鍊共聚高分子的共聚物.....	20
1.5 聚苯胺與團鍊共聚高分子電解質之複合材料研究(directing the morphology of the PANi composites assisted by block polyelectrolytes).....	21
第二章 實驗部份.....	23
2.1 實驗藥品.....	23
2.2 實驗儀器.....	25
2.3 實驗步驟.....	26
2.3.1 Poly(styrene- <i>block</i> -sulfonated hydroxystyrene)(PS- <i>b</i> -sPHS)團鍊共聚高分子電解質的合成.....	26

2.3.2 PA尼/PS-b-sPHS 複合物的製備.....	29
2.3.3 PA尼/PS-b-sPHS 複合物的結構與特性鑑定.....	29
2.3.4 二次摻雜 (Secondary doping)	30
2.3.5 PA尼/PS-b-sPHS2 composites UV-Vis 吸收光譜.....	30
第三章 結果與討論.....	31
3.1 Block polyelectrolyte 的合成.....	31
3.2 PA尼/PS-b-sPHS 複合物的製備與特性研究.....	36
3.2.1 PA尼/PS-b-sPHS1 複合物的微結構與導電特性.....	37
3.2.2 PA尼/PS-b-sPHS2 複合物的微結構與導電特性.....	53
第四章 結論.....	74
第五章 未來展望.....	75
文獻回顧	76



圖目錄

Figure.1-1 常見的導電高分子結構圖.....	2
Figure.1-2 聚乙炔的電子結構與能隙圖 ^[2]	4
Figure.1-3 (a)材料的能階圖；(b)摻雜前後導電高分子的能階圖.....	5
Figure.1-4 PA 摻雜後形成未定域 π 電子.....	6
Figure.1-5 四種不同氧化態聚苯胺的結構.....	8
Figure.1-6 聚苯胺的聚合反應機構 ^[7]	10
Figure.1-7 聚苯胺經質子酸摻雜後的導電機制.....	11
Figure.1-8 苯胺與 1.0M HCl 共聚合所產生的聚苯胺顆粒和少許纖維(箭頭處)的 SEM 圖 ^[10]	12
Figure.1-9 苯胺與 0.1M 硫酸共聚合產生的聚苯胺：(a) SEM、(b) TEM 影像 ^[11]	13
Figure.1-10 苯胺與 0.4M acetic acid 共聚合產生的聚苯胺圖像：(a) SEM、(b) TEM ^[11]	13
Figure.1-11 苯胺與 0.5M acetic acid 共聚合產生的聚苯胺圖像：(a) SEM、(b) TEM ^[12]	14
Figure.1-12 PANi-DBSA 的 SEM 圖像：(a)fibrils 結構 ^[16] ；(b)granular particles ^[17]	16
Figure.1-13 PANi-CSA 的 SEM 圖像：(a) granular particles ^[19] ；(b) fibrils 結構 ^[20]	17
Figure.1-14 (a) ^[21] 與(b) ^[23] PANi-HCl/PVA 複合物的 TEM 圖像.....	18
Figure.1-15 PANi-CSA/PAA 共聚物的 TEM 圖像 ^[25]	19

Figure.1-16 PANI-HCl/PSSNa 共聚物的 TEM 影像：(a)在較低 PSSNa 濃度下反應所得的球狀(spheres)結構 ^[26] ；(b)在較高 PSSNa 濃度下所得的纖維(fibrils)結構 ^[26]	19
Figure.1-17 PANI-HCl/PMMA 共聚物的 SEM 影像：球狀結構 ^[30]	20
Figure.1-18 (a) PS-co-PSS 乳膠(latex)與；(b) PANi-HCl/PS-co-PSS core-shell 共聚物的 TEM 影像 ^[31]	20
Figure.2-1 團鍊共聚高分子電解質合成途徑示意圖.....	26
Figure.3-1 PS1 與 PS-b-PtBS1 的 GPC 圖.....	32
Figure.3-2 PS-b-PtBS1 之分子結構與 ¹ H NMR 圖譜.....	33
Figure.3-3 PS-b-PHS1 之分子結構與 ¹ H NMR 圖譜.....	34
Figure.3-4 PS-b-sPHS1 的 FTIR 圖譜.....	35
Figure.3-5 不同濃度的PS-b-sPHS1水溶液在TEM下所觀察到的micelle結構： (a) $3.42 \times 10^{-4} \text{M}$ ；(b) $6.84 \times 10^{-4} \text{M}$ ；(c) $1.368 \times 10^{-3} \text{M}$ ；(d) $2.05 \times 10^{-3} \text{M}$ ； (e) $2.74 \times 10^{-3} \text{M}$ ；(f) $3.42 \times 10^{-3} \text{M}$	43
Figure.3-6 PANi/PS-b-sPHS1複合物在 $[\text{PS-b-PHS1}] = 3.42 \times 10^{-4} \text{M}$ 水溶液中經過不同反應時間所形成的TEM影像：(a)尚未聚合(aniline仍未加入)； (b)5小時；(c)10小時；(d)20小時.....	44
Figure.3-7 PANi/PS-b-sPHS1 複合物在 $[\text{PS-b-PHS1}] = 6.84 \times 10^{-4} \text{M}$ 水溶液中經過不同反應時間所形成的 TEM 影像：(a)尚未聚合(aniline 仍未加入)； (b)5 小時；(c)10 小時；(d)20 小時.....	45
Figure.3-8 PANi/PS-b-sPHS1 複合物在 $[\text{PS-b-PHS1}] = 1.368 \times 10^{-3} \text{M}$ 水溶液中經過不同反應時間形成的 TEM 影像：(a)尚未聚合(aniline 仍未加入)； (b)5 小時；(c)10 小時；(d)20 小時.....	46

Figure.3-9 PAni/PS-b-sPHS1 複合物在 $[PS-b-PHS1]= 2.05*10^{-3}M$ 水溶液中經過不同反應時間形成的 TEM 影像：(a)尚未聚合(aniline 仍未加入)； (b)5 小時；(c)10 小時；(d)20 小時.....	47
Figure.3-10 PAni/PS-b-sPHS1 複合物在 $[PS-b-PHS]= 2.74*10^{-3}M$ 水溶液中經過不同反應時間形成的 TEM 影像：(a)尚未聚合(aniline 仍未加入)； (b)5 小時；(c)10 小時；(d)20 小時.....	48
Figure.3-11 PAni/PS-b-sPHS1 複合物在 $[PS-b-PHS1]= 3.42*10^{-3}M$ 水溶液中經過不同反應時間形成的 TEM 影像：(a)尚未聚合(aniline 仍未加入)； (b)5 小時；(c)10 小時；(d)20 小時.....	49
Figure.3-12 (a) PAni分子量隨反應時間對導電度的影響；(b) Degree of doping 隨時間對導電度的影響；(c) Domain continuity 隨時間對導電度的影響；(d) PAni分子量、Degree of doping 和 Domain continuity 隨時間對導電度的綜合影響；(e) PAni分子量和domain continuity 隨時間對導電度的綜合影響.....	50
Figure.3-13 不同 PS-b-sPHS2 濃度的水溶液與表面張力的關係圖.....	59
Figure.3-14 從 TEM 下所觀察到 PS-b-sPHS2 在 $8.7*10^{-5}M$ 的水溶液中所形成的 micelle 結構的影像：(a)全影像；(b)放大後的串珠狀結構； (c)短柱狀結構.....	60
Figure.3-15 Figure.3-14 中不同結構的 micelle 的形成機制：(a)串珠狀結構； (b)短柱狀結構.....	61
Figure.3-16 從 TEM 下所觀察到 PS-b-sPHS2 在 $1.76*10^{-4}M$ 的水溶液中所形成的 micelle 結構的影像：(a)球狀聚集；(b)長條狀的結構.....	62
Figure.3-17 從 TEM 下所觀察到 PS-b-sPHS2 在 $2.63*10^{-4}M$ 的水溶液中所形成的 micelle 結構的影像：(a)不規則的 micelle 聚集；(b)micelle 聚集而成的長條狀結構.....	63

Figure.3-18 利用 Dynamic light scattering 測得不同 PS-b-sPHS2 水溶液濃度中 PS-b-sPHS2 的粒徑分布：**(a)** $8.7 \times 10^{-5} \text{M}$ ；**(b)** $1.76 \times 10^{-4} \text{M}$ ；**(c)** $2.63 \times 10^{-4} \text{M}$64

Figure.3-19 從 TEM 下所觀察到 $[\text{PS-b-sPHS2}] = 8.7 \times 10^{-5} \text{M}$ 水溶液所形成的 micelle 結構：**(a)**由 $\leq 50 \text{nm}$ 的 micelle 連接形成串珠狀；在與 0.1M aniline 反應**(b)**5 小時；**(c)**10 小時；**(d)**20 小時後的 PAni/PS-b-sPHS2 微結構.....65

Figure.3-20 aniline 吸附在串珠狀 PS-b-sPHS 表面的磺酸根，並進行共聚合的示意圖.....66

Figure.3-21 從 TEM 下所觀察到 $[\text{PS-b-sPHS2}] = 1.76 \times 10^{-4} \text{M}$ 水溶液所形成的 micelle 結構：**(a1)**由 $\leq 50 \text{nm}$ 的 micelle 聚集成更大的 micelle 和**(a2)**此濃度下另一種 micelle 結構及不規則的 micelle 聚集；在與 0.1M aniline 反應**(b)**5 小時；**(c)**10 小時；**(d)**20 小時後的 PAni/PS-b-sPHS2 微結構。.....67

Figure.3-22 TEM 影像：**(a1、a2)** PS-b-sPHS2 在 $2.63 \times 10^{-4} \text{M}$ 的水溶液中形成的 micelle；在與 0.1M aniline 反應 **(b)** 5 小時；**(c)** 10 小時；**(d)** 20 小時所得的複合物結構.....68

Figure.3-23 $[\text{PS-b-sPHS2}] = 2.63 \times 10^{-4} \text{M}$ 的水溶液與 0.1M aniline 共聚合得到的 PAni/PS-b-sPHS2 的導電度與共聚合時間的關係圖.....69

Figure.3-24 PS-b-sPHS2 與 sPHS 的吸收光譜圖.....70

Figure.3-25 $[\text{PS-b-sPHS2}] = 2.63 \times 10^{-4} \text{M}$ 的水溶液與 0.1M aniline 在不同聚合時間得到的 PAni/PS-b-sPHS2 的 UV-Vis 吸收光譜.....71

Figure.3-26 Aniline 在不同濃度的 PS-b-sPHS2 的水溶液中反應 20 小時後所得 PAni/PS-b-sPHS2 的導電度與 PS-b-sPHS2 的水溶液濃度的關係圖.....72

Figure.3-27 Aniline 在不同濃度的 PS-b-sPHS2 的水溶液反應 20 小時後所得
PAni/PS-b-sPHS2 的 UV-Vis 吸收光譜.....73



表目錄

Table.3- 1 六種不同 PS-b-sPHS1 濃度的水溶液與 0.1M aniline 反應在不同時間所得的 PAni/PS-b-sPHS1 複合物在二次摻雜(Secondary doping)前後的導電度比較表.....	51
Table.3-2 [PS-b-sPHS2]= 2.63×10^{-4} M 的水溶液與 0.1M aniline 在不同聚合時間得到的 PAni/PS-b-sPHS2 的 S/N 比.....	69
Table.3-3 0.1M aniline 在不同濃度的 PS-b-sPHS2 水溶液中反應 20 小時後所得的 PAni/PS-b-sPHS2 的 S/N 比.....	72



國立臺灣大學碩士學位論文 口試委員會審定書

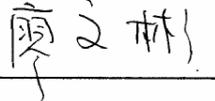
論文中文題目：聚苯胺與團鍊共聚高分子電解質之複合材料研究

論文英文題目：Directing the morphology of polyaniline via in situ polymerization assisted by block polyelectrolytes

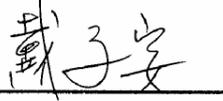
本論文係謝依純君(R95527044)在國立臺灣大學材料科學與工程學系、所完成之碩士學位論文，於民國 97 年 07 月 10 日承下列考試委員審查通過及口試及格，特此證明

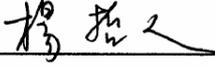
口試委員：

趙基揚 
(指導教授)

廖文彬 

薛景中 

戴子安 

系主任、所長 楊哲人  (簽名)

誌謝

兩年的研究生生活很快就過去了，很感謝我的指導教授 趙基揚 老師，在這段時間內親自指導實驗，並使我體驗在科學領域中發現問題從而尋找答案的歷程，有著沮喪也有解決問題的快樂，讓我學習成長許多。文筆及表達能力不好的我，更是感謝老師耐心的琢磨，讓我的論文更臻完善，並讓我懂得如何完整陳述我的研究讓他人了解。結束這一段經歷，在 高分子材料 方面仍有許多不了解的地方，還有其他許多令我感興趣的學問，希望未來有機會可以繼續學習。

在新成立且成員較少的實驗室，謝謝許嘉晉同學在實驗室裡的協助，更感謝學弟們的幫忙，讓我的研究生生活充滿樂趣與挑戰。

因為是新成立的實驗室，有許多地方需要其他實驗室的幫忙，在此特地感謝劉耕硯學長在合成上的指導與不吝解惑，感謝李佳欣學弟、林詩翔學長、陳育民學長在 TEM 上的指導與交流，謝謝許彥崎學長總是耐心地回答我的問題。

要感謝的人太多，不管是生活上的或是研究上的，謝謝你們讓我的研究生生活更精采豐富。

最後，感謝家人的支持與鼓勵，讓我能無後顧之憂地學習，謹以此份論文與大家分享。

中文摘要

在這個研究中，我們利用陰離子聚合及後續的化學合成反應得到具高度磺酸化且分子量分布集中的團鍊共聚高分子電解質。此團鍊共聚高分子電解質在水溶液中會隨著濃度變化而形成不同自組裝的微結構，在苯胺進行聚合時可以當作模組(template)來導引聚苯胺複合物的微結構；同時高分子電解質鍊段的磺酸根也扮演摻雜(dopant)的角色，以使合成出的聚苯胺複合物有良好的導電度。聚苯胺複合物的製備是將苯胺單體在 0°C 下在團鍊共聚高分子電解質水溶液中進行乳化共聚反應(in situ emulsion polymerization)。我們以團鍊共聚高分子電解質水溶液的濃度與反應時間為可變參數來研究影響聚苯胺與團鍊共聚高分子電解質的共聚物的微結構及導電度的因素，並探討這些複合物的成長機制。

關鍵字：團鍊共聚高分子電解質、聚苯胺、導電高分子、自組裝微結構、模組導引聚合反應、陰離子聚合



Abstract

In this study, we used anionic polymerization and sequential analogous chemistry to synthesize sulfonic acid containing block polyelectrolytes with high degree of sulfonation and narrow molecular weight distribution. When these block polyelectrolytes were dispersed in water, various self-assembled morphologies were observed as a function of the concentration of the aqueous solution and of the molecular weight of the block polyelectrolyte. The block polyelectrolytes played the role as the templates to direct the morphology of PANi/block polyelectrolyte composites and they were also served as dopants simultaneously to enhance the electric conductivity of the PANi/block polyelectrolyte composites. The PANi composites were prepared by adding the aniline monomers to the block polyelectrolyte aqueous solution to proceed in situ emulsion polymerization at 0°C. Parameters affecting the morphologies and the conductivity were found to be the concentrations of the block polyelectrolyte aqueous solution and the reaction time. The growth mechanism of the PANi/polyelectrolyte composites were also investigated.

Key words : block polyelectrolyte, polyaniline (PANi) , Conducting polymer, self-assembly, template guided polymerization, anionic polymerization.

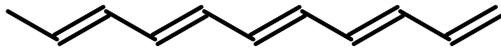
第一章 文獻回顧及原理

1.1 導電高分子之研究背景

1977 年，MacDiarmid、Heeger 及 Shirakawa 發現在室溫下利用碘和五氟化砷摻雜聚乙炔(PA 即 Polyacetylene)[1]，可將聚乙炔的導電度提高 12~15 個 order(從 $10^{-12} \sim 10^{-9} \text{S/cm}$ 變成 10^3S/cm)。這個發現大大的拓展高分子材料的性質、應用及研究領域。高分子不再只是絕緣體，還可以具有半導體甚至導體的特性，也因此 2002 年諾貝爾獎的殊榮由他們三位獲得。

有單雙鍵交錯出現的高分子稱為共軛高分子，共軛高分子經過摻雜(doping)，才具有導電性質。摻雜是一種在共軛高分子主鏈上加入額外的電子或移除電子以產生電洞而形成帶電的載體(charge carrier)；由於這些載體可以在共軛高分子的主鏈上自由移動，而使高分子具有跟金屬一樣的導電度。文獻報導中常見的導電高分子的化學結構如 **Figure.1-1** 所示：

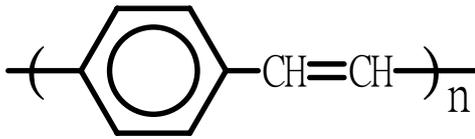




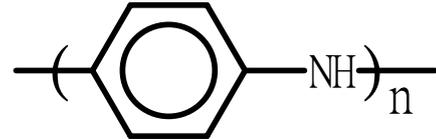
Polyacetylene



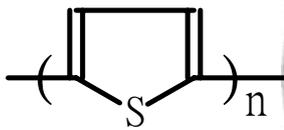
Polyphenylene



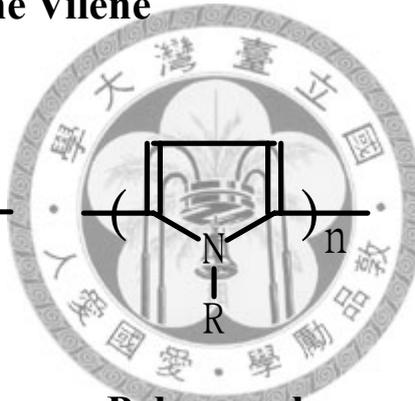
Polyphenylene Vinylene



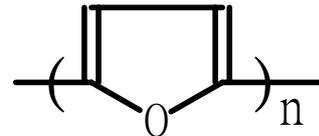
Polyaniline



Polythiophene



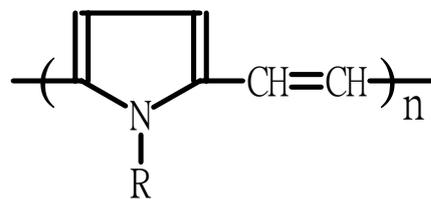
Polypyrrole



Polyfuran



Polythienylene Vinylene



Polypyrrole Vinylene

Figure.1-1 常見的導電高分子結構圖

1.2 導電高分子的導電機制[2]

材料的電子性質取決於其電子結構，而材料的導電性質可以用能帶理論解釋之。金屬能隙(band gap)小，價電帶(valance band)和導電帶(conduction band)甚至重疊，電子可以容易地由填滿電子的低能階價電帶跳躍至未填滿電子的較高能階導電帶而具導電性。當高分子的鍵結為飽和共價鍵時，其電子都被固定在共價鍵結上而不像金屬的電子可自由移動，因此被視為絕緣體。而導電高分子最大特徵為主鏈上存在交替的單鍵-雙鍵(C=C-C=C)的共軛鍵結(conjugated bonding)，此共軛鍵結造成 π 軌域上電子定域性較弱，電荷因此可以沿著分子鏈移動而具有一定程度的本質導電性。當未定域化(delocalize)的 π 電子軌域重疊形成一連續的分子軌域，此分子軌域會隨著共軛長度的增加而降低 π 到 π^* 間的電子轉移能量，使導電高分子在未摻雜前即具半導體的導電特性。

以結構最簡單的共軛高分子聚乙炔為例，當聚乙炔分子鏈越長， π 軌域到 π^* 軌域的能隙越小，導電度上升(Figure.1-2)，漸次堆疊成能帶，最後能帶間隙(band gap energy, E_g)隨共軛程度增加而逐漸降低，最終 E_g 值約為 1.4 eV。其他一般常見的共軛高分子之 E_g 值則在 1.0~3.5 eV 之間，符合半導體材料的電子結構特徵。

雖然聚乙炔因共軛鍵結而具備半導體特性，但因 σ 電子無法沿主鏈移動，加上較易移動的 π 軌域電子仍相當定域化(localized)，以致導電高分子在未摻雜前的導電度大都很低，需再加以摻雜(doping)，亦即移去主鏈上部分電子(氧化)或注入數個電子(還原)，使高分子主鏈上帶有電荷並降低電子躍遷的能隙，以大幅提升導電高分子的導電度而形成導體。

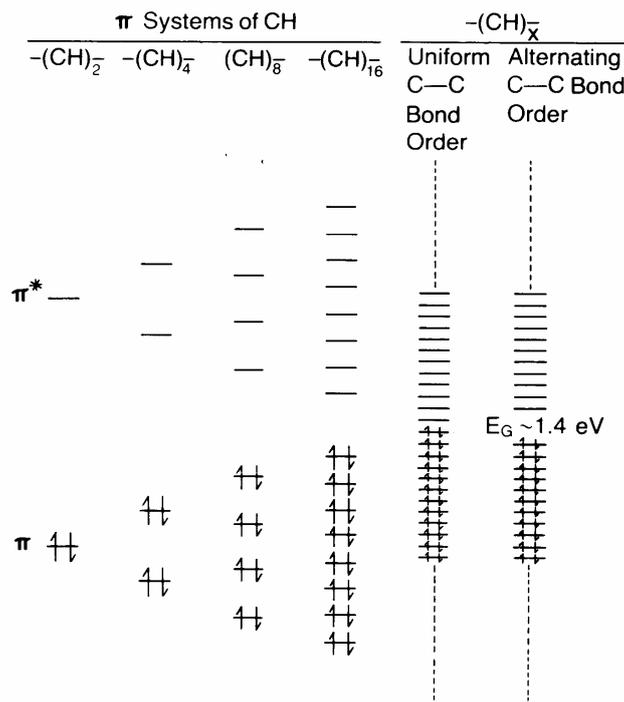
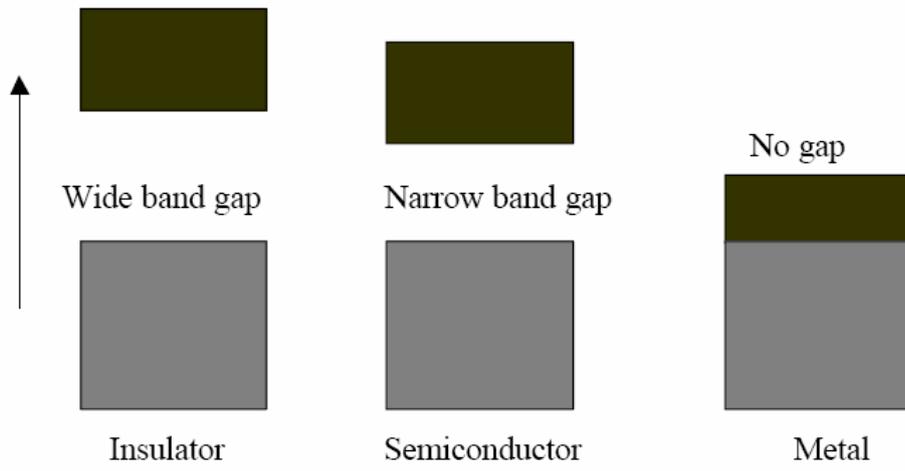


Figure.1-2 聚乙炔的電子結構與能隙圖[2]

當一個電子從共軛高分子共價帶上被移除時會產生一個空缺(vacancy)，稱之為電洞(hole)或是自由基陽離子(radical cation)，在物理學上稱為此自由基陽離子為偏極子(polaron)；polaron 越多，導電性越好。當氧化摻雜程度增高，polaron 數目增多時，兩個 polaron 有機會相鄰，此相鄰兩個 polaron 便會形成新的鍵結，稱為 bipolaron。因鍵結形成 bipolaron 而會消耗自由基，導致大部分的 bipolaron 為陽離子-陽離子對的形式，使導電性更佳。我們也可以用能帶理論來解釋，如

Figure.1-3(a)、(b)所示：材料的能隙從絕緣體到金屬呈現逐漸降低的趨勢，若材料為金屬時，價電帶會跟導電帶重疊，類似的現象也發生在導電高分子摻雜的過程中。高分子摻雜後會產生新的能態—polaron energy，能隙降低，當提高 doping 程度，bipolaron 能階出現，使能隙變的更小而有助於電子的傳導。

(a)



(b)

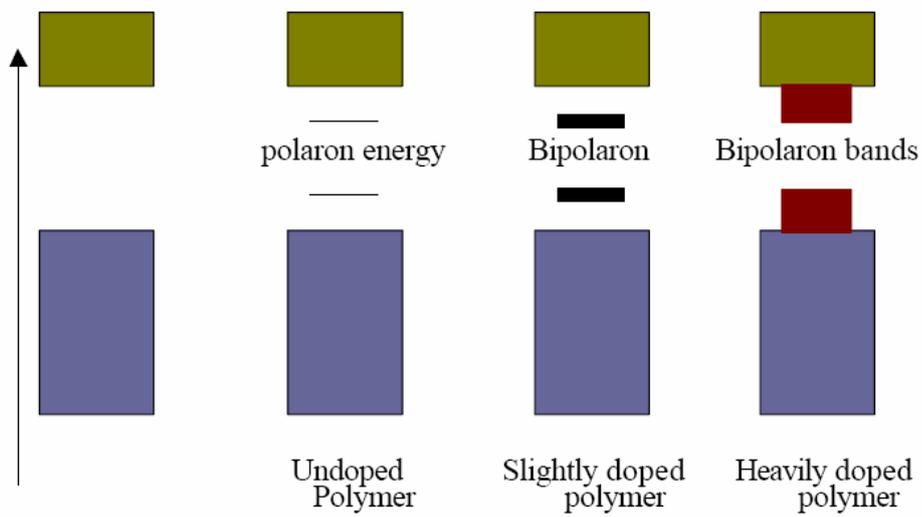
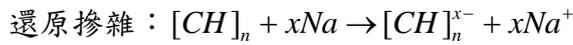
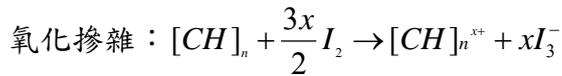


Figure.1-3 (a)材料的能階圖；(b)摻雜前後導電高分子的能階圖

1.3 摻雜原理及方法

導電高分子的摻雜可以分為氧化還原摻雜和質子酸摻雜兩類。氧化還原摻雜，基本上將電子受體(Acceptor)(即氧化摻雜或稱 p 型摻雜)或電子施體(Donor)(即還原摻雜或稱 n 型摻雜)導入共軛高分子。此種伴隨電子得失的氧化還原摻雜可以透過化學和電化學兩種方法來達到。以聚乙炔為例的化學摻雜：



氧化摻雜後之 PA 為鹽類(Figure.1-4(a)→(b)；(c)→(d))，在外加電場下對應離子 I_3^- 或 Na^+ 並不移動或做極小幅移動，但因摻雜而未定域化的 π 電子卻會移動而產生電流(Figure.1-4(b)和(d))。

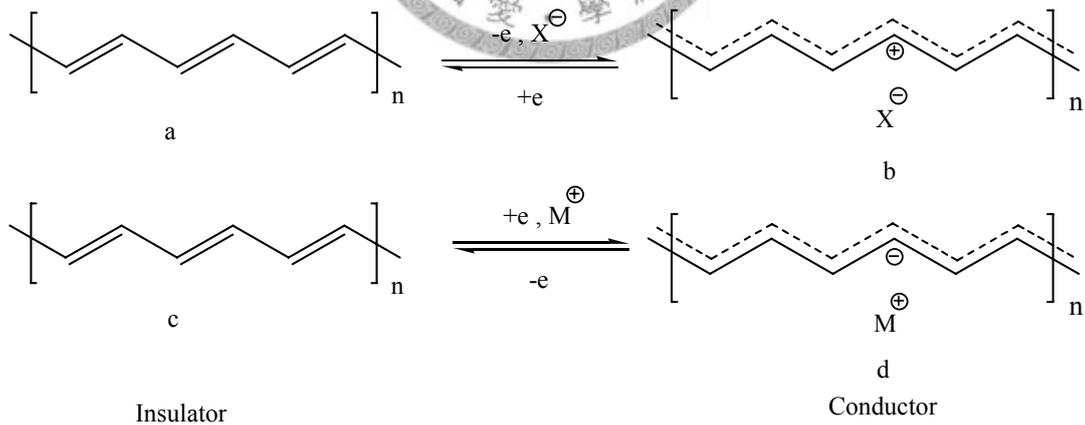


Figure.1-4 PA 摻雜後形成未定域 π 電子

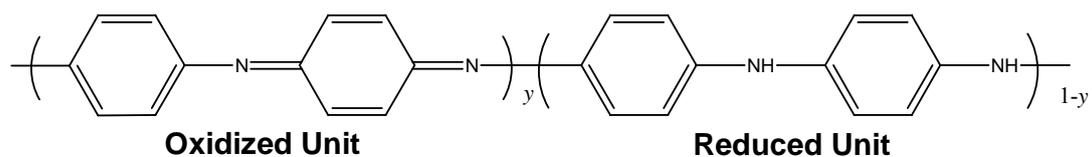
此外，也可利用電化學做 p 型或 n 型摻雜。將欲摻雜之高分子膜置於一電解槽中當作正極，摻雜物為電解質中的負離子，當施予一適當之電壓，此高分子膜即被摻雜成 p 型；反之，若將高分子膜置於負極，將做為摻雜物之金屬為應對電極，可得到 n 型摻雜之導電高分子。[3]

1.4 聚苯胺

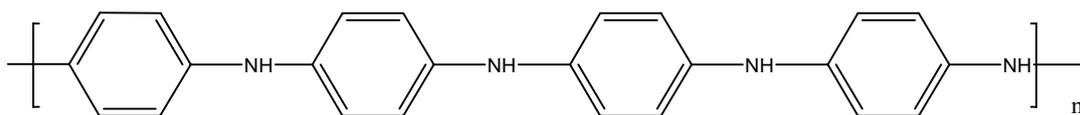
聚苯胺(polyaniline)是一常被使用及研究的導電高分子，因其具有價格較低、容易合成、安定性高等優點。1985 年 MacDiarmid 等人發現，聚苯胺除了可利用氧化劑進行 p 型摻雜外[4]，亦可以利用質子酸對聚苯胺進行質子化而具有摻雜的效果[5]，這是聚苯胺與其他導電高分子最大的不同，除此之外，其導電度可以藉由摻雜的程度或改變氧化狀態來控制。

1.4.1 聚苯胺的結構

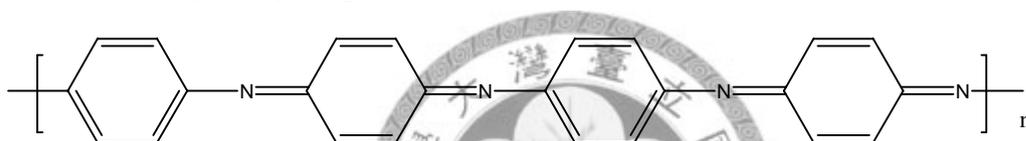
MacDiarmid 除了發現聚苯胺可以利用質子酸進行摻雜外，同時也提出四種聚苯胺之結構模型，並說明質子酸摻雜聚苯胺的反應機構[5]。規整的聚苯胺為頭尾相接的線型高分子，由還原單位及氧化單位以不同比例所組成，如 **Figure.1-5**，式中的 y 值用來表示聚苯胺的氧化還原程度，不同的 y 值對應到不同的結構、顏色和導電度。完全還原態、完全氧化態和中間氧化態都是絕緣體，但中間氧化態經過質子酸摻雜後可以變成導體(emeraldine base salt)，前兩者則無法透過這種方式而具有導電性。



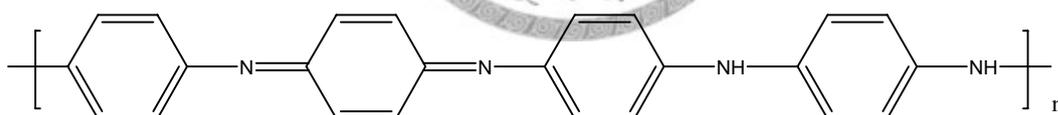
完全還原態： $y=0$ ，leucoemeraldine，無色



完全氧化態： $y=1$ ，pernigraniline，紫色



中間氧化態： $y=0.5$ ，emeraldine base，藍色



鹽式中間氧化態：emeraldine base salt，綠色

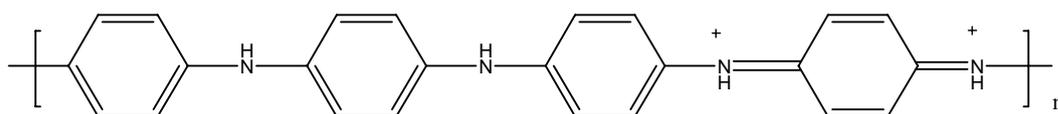


Figure.1-5 四種不同氧化態聚苯胺的結構

1.4.2 聚苯胺的合成

具有導電度的聚苯胺結構為半氧化還原狀態(emeraldine base salt)可由苯胺單體(aniline)經電化學方法或氧化合成方法聚合而得。電化學合成方法是將苯胺單體置於酸性溶液的電解槽中進行電解，聚苯胺沉積的性質與溶液組成、供給電位、溫度和電流密度等有關。化學合成方法則相當容易且方便，在許多文獻中都曾提及[6,7]：將苯胺單體置於酸性溶液中，再加入氧化劑如 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 K_2CrO_7 、 KIO_3 等，其中最常使用的是過硫酸銨 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ，反應完成後所得的析出物為綠色具導電度的之鹽式中間氧化態(emeraldine base salt)聚苯胺。若用鹼性溶液(NaOH 或 NH_4OH)清洗此產物，可得到藍色的中間氧化態。苯胺氧化聚合在強酸環境中進行，苯胺單體傾向以尾對尾(苯環對苯環)的方式相接；於弱鹼或中性環境則以頭對尾(氮對苯環)的方式相接；強鹼環境中則以尾對尾(氮對氮)的形式相接。另外，聚合的溫度會影響聚苯胺的分子量大小，溫度越低，聚合速度慢，聚苯胺的分子量越大[7]。聚苯胺的聚合反應機構如 Figure.1-6 所示。



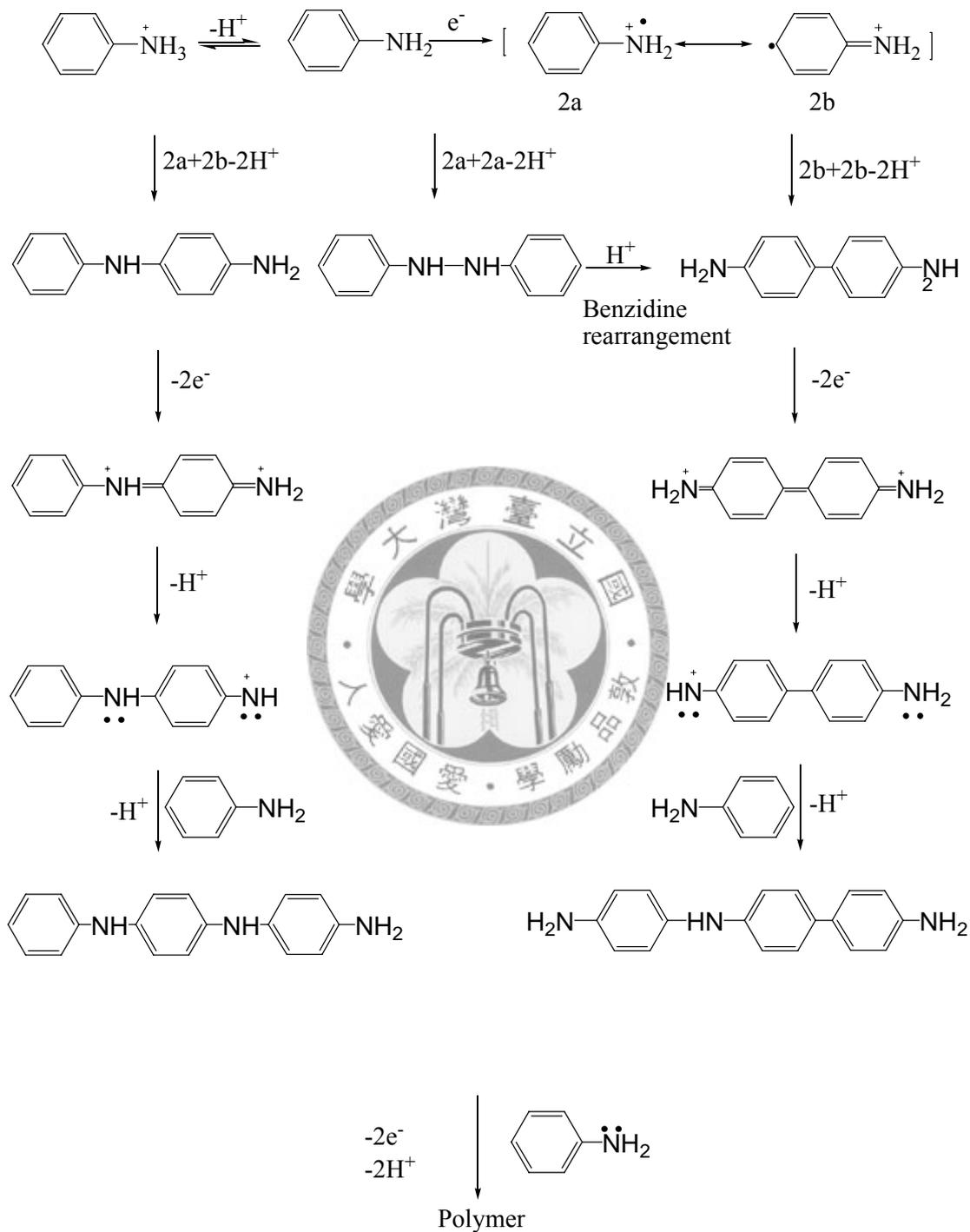


Figure.1-6 聚苯胺的聚合反應機構[7]

1.4.3 質子酸摻雜

如前所述，聚苯胺具有獨特的質子酸摻雜方式，在摻雜的過程中，聚苯胺分子鏈上並無電子得失。質子酸摻雜的過程如 **Figure.1-7** 所示：做為摻雜劑的質子酸先向高分子鏈擴散，其質子結合到醌環(quinone)的 N 原子上，使醌環還原成苯環，且高分子鏈帶正電荷。為保持電中性，摻雜劑的負離子會依附在分子鏈附近。也有理論指出，一個質子結合到醌環的 N 原子上時，稱之為 polaron；兩個質子結合到醌環的兩個 N 原子上時稱之為 bipolaron，當醌環還原成苯環時，一個 bipolaron 轉變成兩個 polaron，polaron 向分子鏈兩端傳遞而形成電荷傳遞，相當於電荷均勻分布的過程[5]。

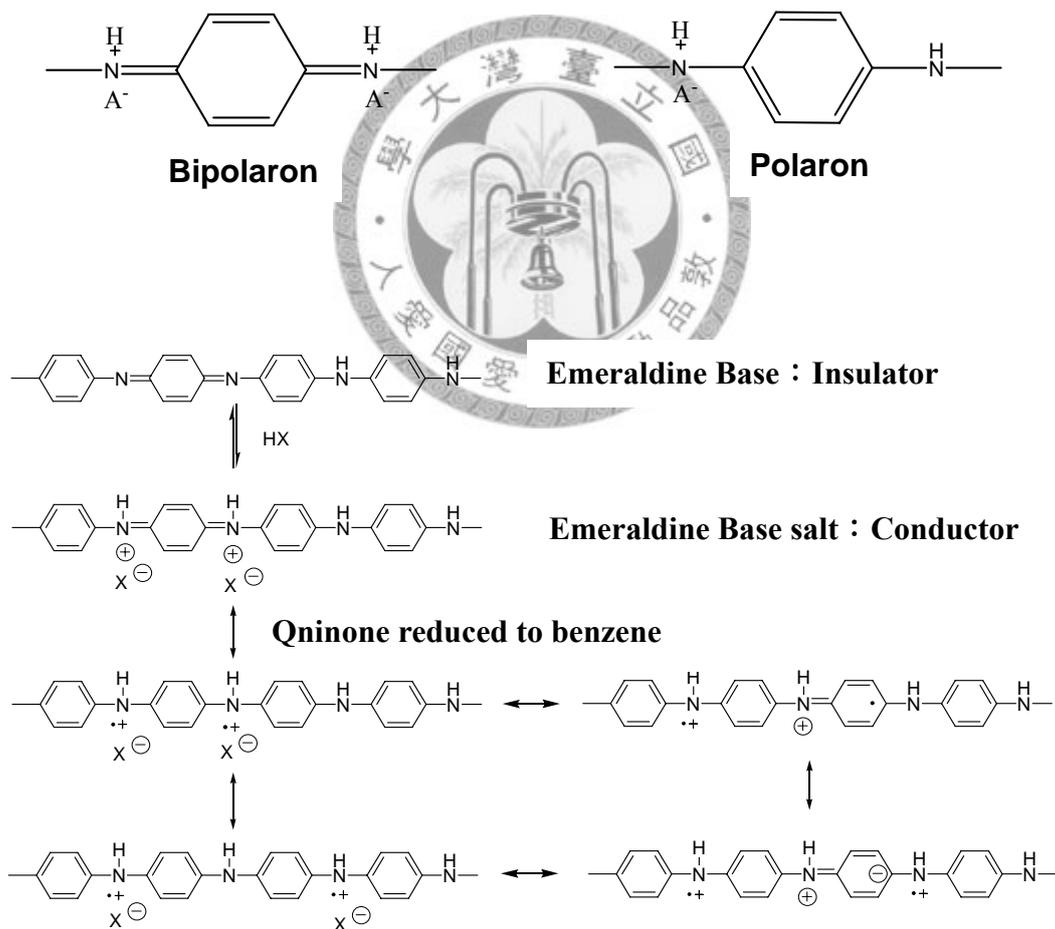


Figure.1-7 聚苯胺經質子酸摻雜後的導電機制

MacDiarmid 發現利用 HCl[8]與苯胺單體進行共聚合可得到具導電性的 Polyaniline emeraldine base salt form，使摻雜與聚合反應可以在同一步驟完成，而開啟各類型質子酸摻雜聚苯胺的研究。

1.4.3.1 苯胺與無機酸或小分子有機酸共聚合

苯胺單體與氧化劑(initiator)在無機酸水溶液下進行 in situ polymerization，此為最傳統的 dispersion polymerization，所產生粒徑在 100~300 nm 的 polyaniline spheres 會高度聚集(aggregation)並快速沉降而產生不規則 granular(粒狀)結構，在粒狀結構間會有少許的纖維結構產生[9, 10]，如 Figure.1-8(a)、(b)及 Figure.1-9(a)、(b)所示。

除粒狀結構外，在弱酸環境下、如 Acetic acid (CH_3COOH)，進行反應而形成 diameter 約 100~300nm 間的 nanotubes 和 nanorods 的結構[11, 12]，如 Figure.1-10 (a)、(b)和 Figure.1-11 (a)、(b)、(c)。Figure.1-10 與 Figure.1-11 的差別在於所使用的 acetic acid 的濃度不同，當濃度越高，所產生的 nanotubes 或 nanorods 的直徑越小。

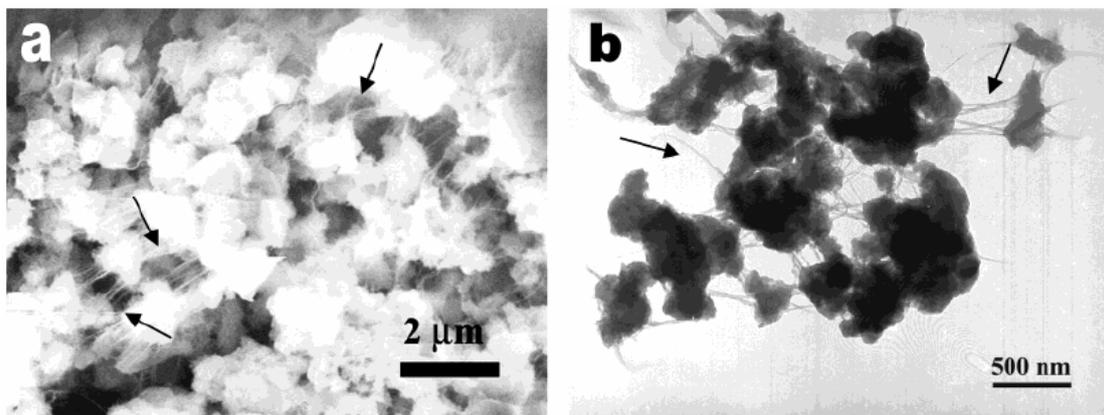


Figure.1-8 苯胺與 1.0M HCl 共聚合所產生的聚苯胺顆粒和少許纖維(箭頭處)的 SEM 圖[10]

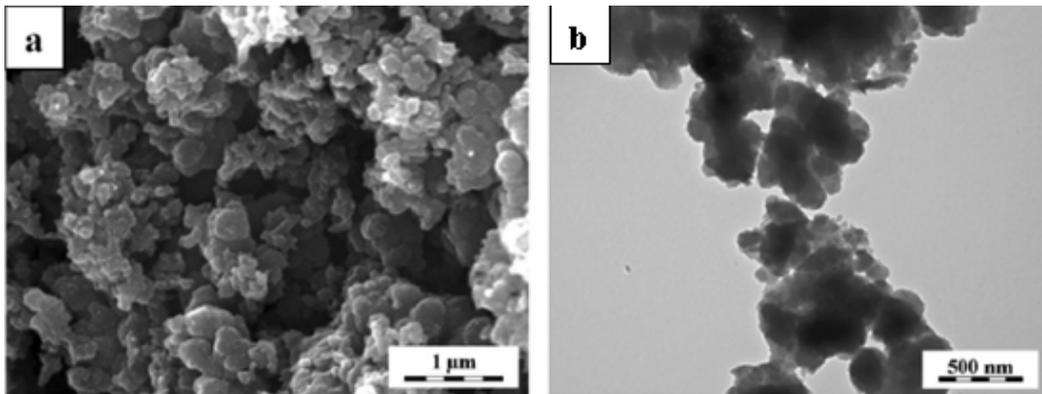


Figure.1-9 苯胺與 0.1M 硫酸共聚合產生的聚苯胺：(a) SEM、(b) TEM 影像[11]

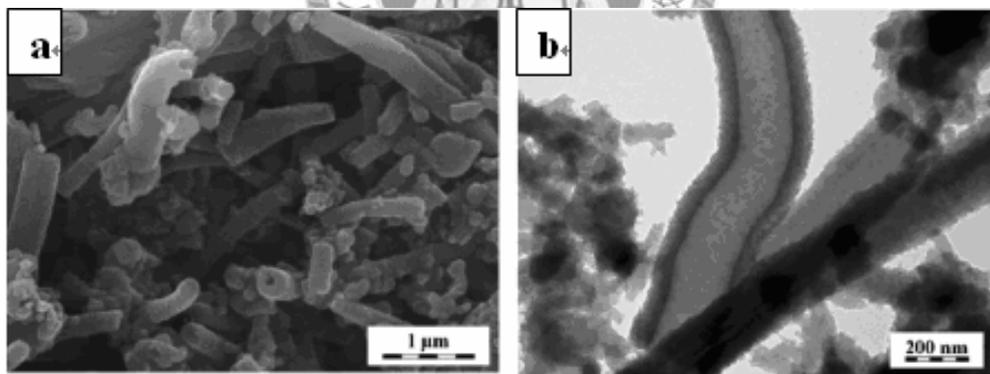


Figure.1-10 苯胺與 0.4M acetic acid 共聚合產生的聚苯胺圖像：(a) SEM、(b) TEM [11]

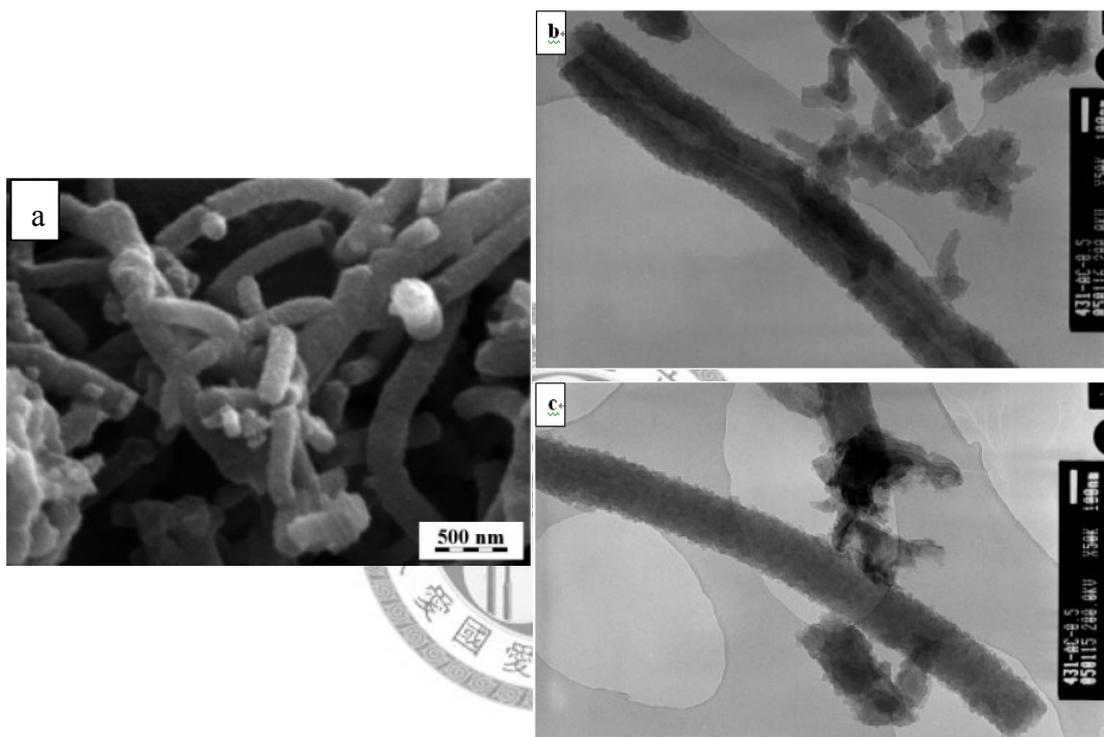


Figure.1-11 苯胺與 0.5M acetic acid 共聚合產生的聚苯胺圖像：(a) SEM、(b) TEM[12]

1.4.3.2 苯胺與有機質子酸共聚合

利用無機酸摻雜所得到的聚苯胺不易加工，機械性質非常差，不管是 granular、nanotubes 或 nanorods 結構；此外，polyaniline_EB salt 常會因為這些無機酸散逸到空氣或水溶液中變回不具導電性的 polyaniline_EB form。為提升 polyaniline_EB salt 的穩定性與加工特性，將無機酸用有機酸替代為一被廣泛採用的方式。1993 年，Cao 將 dodecylbenzene sulfonic acid(DBSA)、aniline 和 ammonium persulfate(APS)在酸性水溶液或極性較小的有機溶劑中進行乳化聚合反應 (emulsion polymerization)[13]。所得的 Polyaniline-DBSA 複合物的結構大都為 fibrils[14-16]，也有 granular 結構[17, 18](**Figure.1-12**)。PANi-DBSA 複合物的微結構取決於聚合的方法和 DBSA 與 aniline 之間的比例。當聚合方法為 emulsion polymerization 時所形成的結構大多是 fibrils；當改變 DBSA 與 aniline 的比例時，也會有 granular 的結構產生[17]。利用 inverse micelle polymerization 所獲得的聚苯胺大多為 granular nanoparticles 結構[18]；當 DBSA 與 aniline 的比例上升到一定程度時，顆粒會自行連接聚集而在顆粒間有 fibrils 產生[16]。除了 DBSA 外，camphorsulfonic(CSA)也被用為有機酸，所得的 polyaniline-CSA 複合物結構因合成方式的不同而有 fibrils 跟 particles 兩種結構(**Figure.1-13**)。傳統的 emulsion polymerization 所得到的結構為尺寸較大的顆粒狀[19]；而 fibrils 則來自於介面合成(interfacial polymerization)[20]。文獻中所記錄的導電度，PANi-DBSA 在 1~10(S/cm)間，而 PANi-CSA 最高可達 400(S/cm)，但 PANi-CSA 導電度會隨著溫度上升而下降，在機械混合(Mechanical Mixing Process)的過程中因溫度上升而衰退。

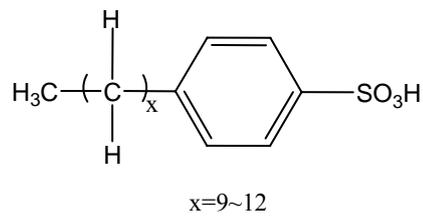
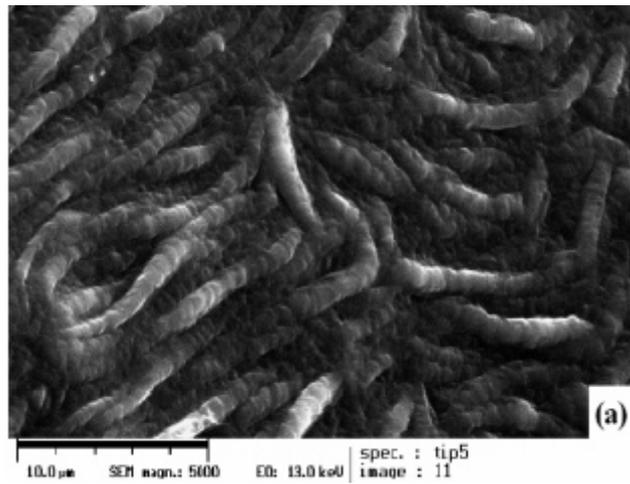


Figure.1-12 PANi-DBSA 的 SEM 圖像：(a)fibrils 結構[16]；(b)granular particles[17]

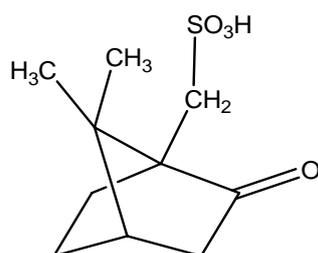
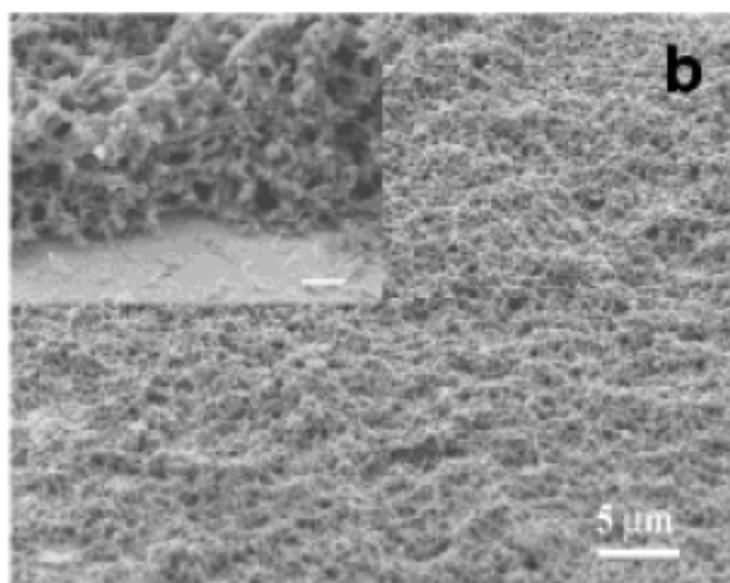
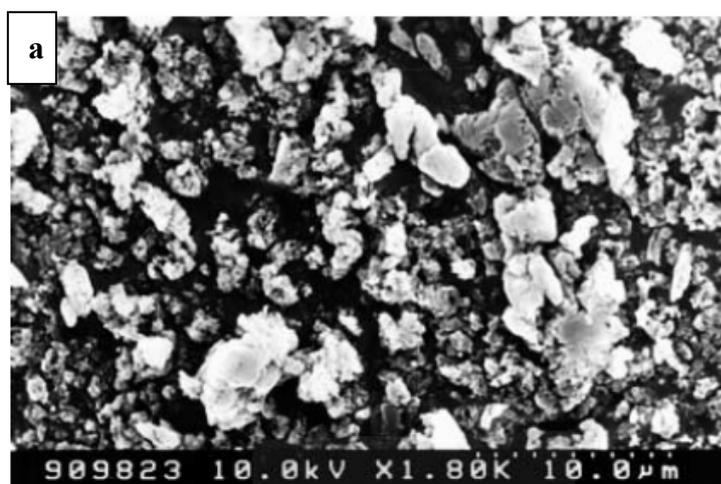


Figure.1-13 PANi-CSA 的 SEM 圖像：(a) granular particles[19]；(b) fibrils 結構[20]

1.4.3.3 以高分子為 template 的苯胺共聚合反應

這類型的反應是以水溶性高分子在聚合反應中做為 template，另外再加入 HCl、DBSA 或其他質子酸當做 dopant 與苯胺單體在低溫下進行反應。所用的高分子包括 poly(vinyl alcohol)、poly(acrylic acid)、和 poly(styrene sulfonic acid)等。當高分子為 poly(vinyl alcohol)(PVA)時可以得到直徑 100nm 以下的 nanoparticles，如 **Figure.1-14(a)**與**(b)**所示。**Figure.1-14(a)**、**(b)**中的聚苯胺同樣以 HCl 當 dopant，不同的是前者所使用的 PVA 分子量較小且在較高溫 10°C 反應，得到約 60~100nm 的 particles；後者所使用的 PVA 分子量較大且在較低溫反應(-3~-5°C)，得到約 5~10nm 的 particles[21-23]。如用 poly(acrylic acid)(PAA)，所得到的聚苯胺複合物則為直徑 300nm 以下的 fibrils[24, 25] (**Figure.1-15**)。PAni/PSSA (Poly(styrene sulfonic acid)) 的複合物的構形則受到高分子在水溶液中的濃度所影響；在低濃度時得到很小尺寸的 colloidal particles，在高濃度下則會得到 fibrils 結構[26, 27]，如 **Figure.1-16** 所示。以 poly(methyl methacrylate) (PMMA) 為共聚合所用的高分子時，由於 PMMA 不溶於水而在加入 sodium dodecyl sulfate(SDS)當界面活性劑後分散在水中形成小球，因此得到 micrometer 等級的球狀結構[28-30] (**Figure.1-17**)。利用高分子為 template 與苯胺單體進行共聚合得到 PAni 的微結構會受到高分子的化學結構及分子量、高分子在溶液裡的型態、聚合方法還有反應溫度等等的影響而有差異。

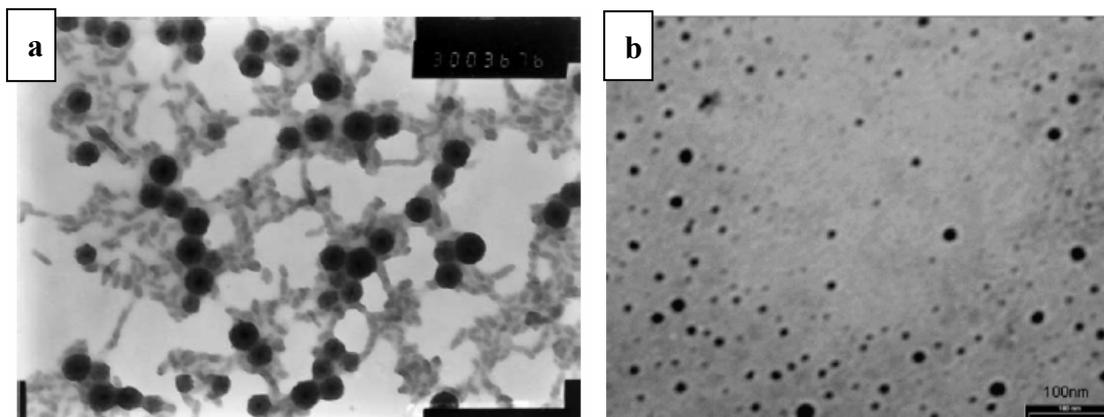


Figure.1-14 (a)[21]與**(b)**[23] PAni-HCl/PVA 複合物的 TEM 圖像

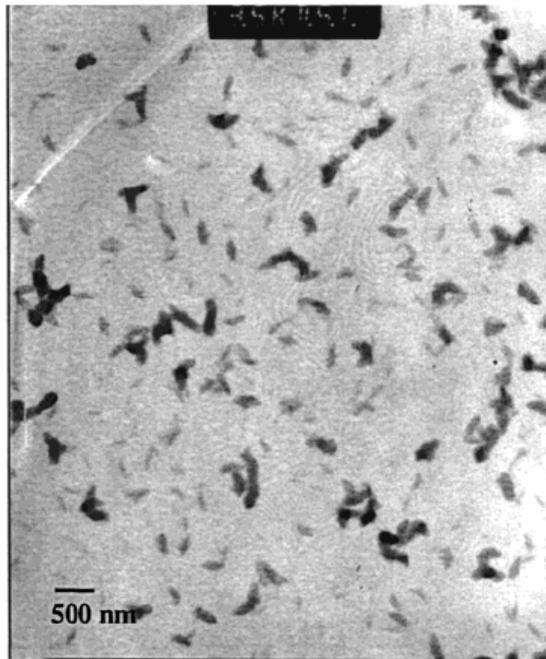


Figure.1-15 PANI-CSA/PAA 共聚物的 TEM 圖像[25]

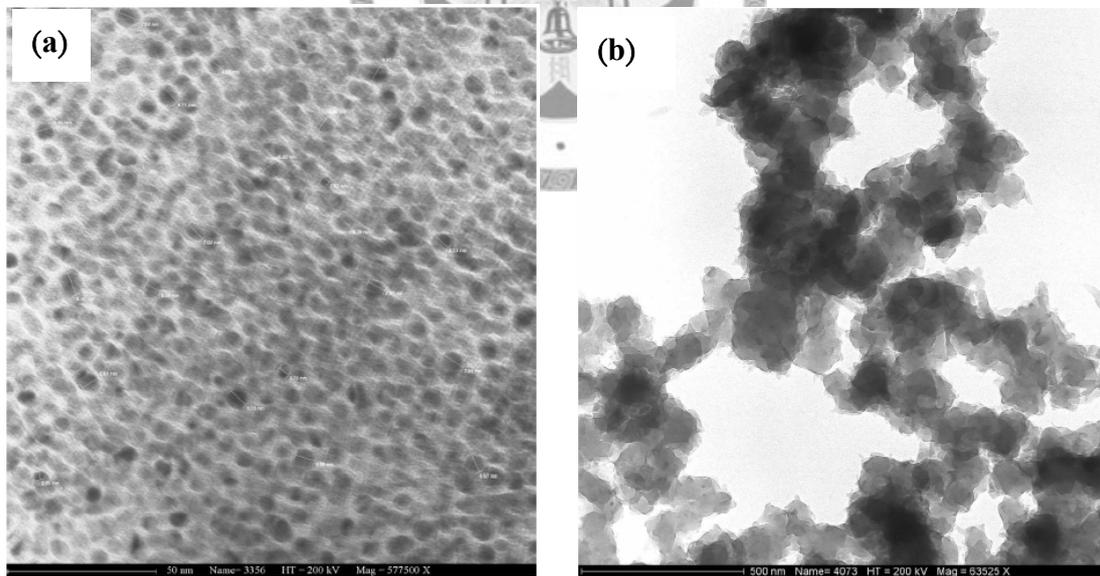


Figure.1-16 PANI-HCl/PSSNa 共聚物的 TEM 影像：**(a)**在較低 PSSNa 濃度下反應所得的球狀(spheres)結構[26]；**(b)**在較高 PSSNa 濃度下所得的纖維(fibrils)結構[26]

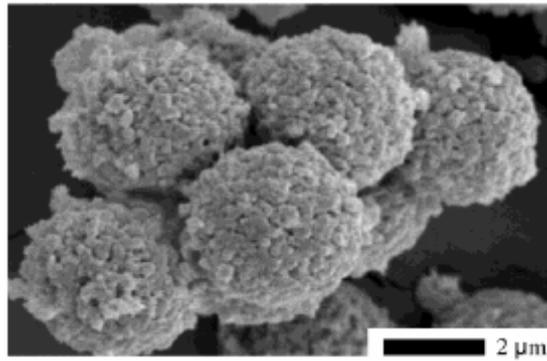


Figure.1-17 PANI-HCl/PMMA 共聚物的 SEM 影像：球狀結構[30]

1.4.3.4 聚苯胺與團鍊共聚高分子的共聚物

除上述所用的高分子外，Kim 使用 styrene 與 styrene sulfonate 經由乳化聚合所共聚而得的 poly(styrene-co-styrene sulfonate)(PS-co-PSS) latex 來當做 template，PS-co-PSS latex 形成 30~50nm 的 particles，sulfonate groups 包覆在 particle 的外圍以使 aniline 在 particle 外層聚合並被磺酸根 doped，形成 core-shell 的結構[31]，如 **Figure.1-18** 所示。最大的導電度是聚苯胺在複合物裡佔有 12.3wt% 時的 0.05(S/cm)。

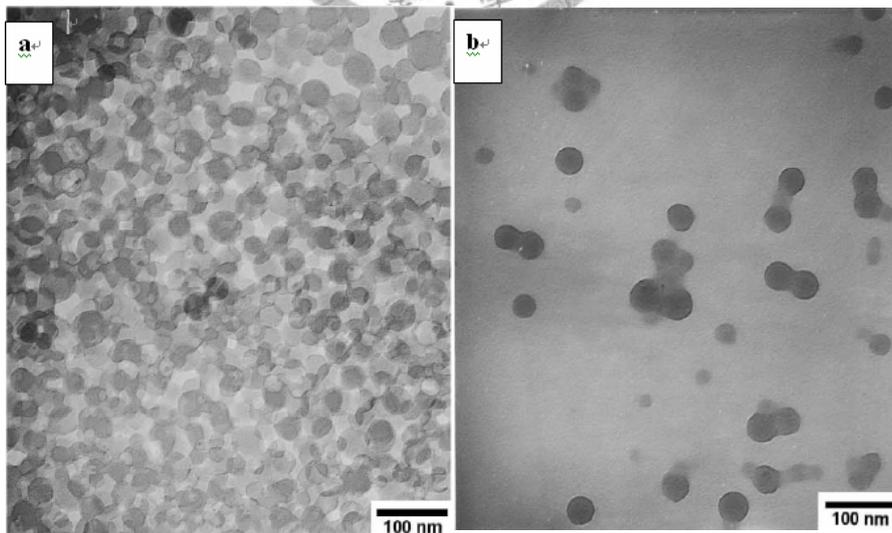


Figure.1-18 (a) PS-co-PSS 乳膠(latex)與；**(b)** PANi-HCl/PS-co-PSS core-shell 共聚物的 TEM 影像[31]

雖然聚苯胺是一合成極為容易且可由不同程度的質子 doping 而調控其導電性的導電高分子，但其仍存在著不易加工的特性及又硬又脆之機械性質。導電度的穩定性可由有機酸摻雜來解決導電度衰退的問題，但所形成的複合物仍不具任何加工性質。因此有研究是利用不具導電性的高分子(insulating polymer)參與聚苯胺的合成或與具導電性的聚苯胺混摻來改善其機械特性及柔軟度。但由於 PANi 與 insulating polymer 之間的相容性不佳(poor compatibility)，所得的 PANi 複合物的機械性質仍不理想，且複合物中 PANi 需要佔相當大的重量比，複合物才具有導電度。由於磺酸根與 PANi 間有較強的作用力且能幫助 PANi 的 doping，因此有文獻報導利用 sulfonated polystyrene-*block*-poly(ethylene-*ran*-butylene)-*block*-polystyrene (sSEBS) 以 solvent casting 的方式與 PANi-DBSA 進行混摻，但所得到的複合物具有 micrometer 以上的相分離(phase separation)結構[32]。除此之外，為達到良好的導電度必須添加 20wt% 以上的 PANi-DBSA 而使複合物仍然變的硬且脆。

1.5. 聚苯胺與團鍊共聚高分子電解質之複合材料研究(directing the morphology of the PANi composites assisted by block polyelectrolytes)

在這個研究中，我們將嘗試開發新型態的聚苯胺複合物，以期能同時兼顧導電性與加工特性。我們所採用的策略是利用帶有磺酸根的團鍊共聚高分子電解質與苯胺單體進行共聚合。我們所合成的團鍊共聚高分子電解質為 poly(styrene-*block*-sulfonated hydroxystyrene) (PS-*b*-sPHS)，其中 PS 的鏈段為用於提升加工特性的高分子軟鏈段，而此鏈段將來可能以更柔軟的鏈段來取代；而 sPHS 鏈段則帶有懸垂的磺酸根側鏈，可與聚苯胺有較強的吸引力並同時 doping 聚苯胺以提供導電度。由於此 PS 具有疏水性而 sPHS 有親水性，因此 PS-*b*-sPHS 在不同濃度的溶液中會形成不同型態的微包(micelle)或微包聚集；因此我們可藉由調控溶劑特性及溶液濃度來控制所生成聚苯胺複合物的型態及導電度。我們也預期，由於苯胺會吸附在微包表面而進行聚合，因此只需要少量的聚苯胺即可達到一定的

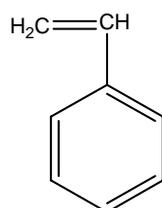
導電度。此外，我們也將研究團鍊共聚高分子電解質的分子量對所生成的聚苯胺複合物結構的影響，並探討影響微結構變化的因素及成長機制。



第二章 實驗部份

2.1 實驗藥品

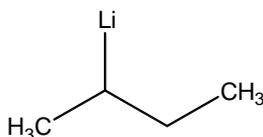
1. Styrene (CAS number : 100-42-5 , TCI , $\geq 99\%$)



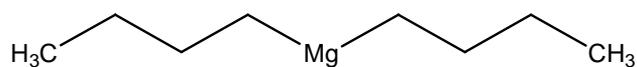
2. 4-*tert*-butoxystyrene (CAS number : 95418-58-9 , Aldrich , $\geq 99\%$)



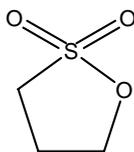
3. *Sec*-butyllithium (CAS number : 598-30-1 , Aldrich , 1.3M in cyclohexane)



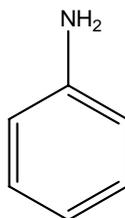
4. Di-*n*-butylmagnesium (CAS number : 1191-47-5 , Aldrich , 1.0M in heptane)



5.1,3-Propanesultone (CAS number : 1120-71-4 , TCI , 98%)



6.Aniline (CAS number : 62-53-3 , ACORS , 99%)

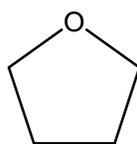


7.Potassium hydride : KH (CAS number : 7693-26-7 , Aldrich , 30wt% dispersion in mineral oil)

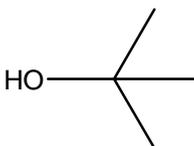
8.Ammonium persulfate (CAS number : 7727-54-0 , J.T.Baker , power \geq 98%)



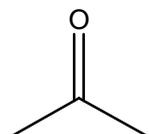
9.Tetrahydrofuran (CAS number : 109-99-9 , Malinckrodt , 試藥級)



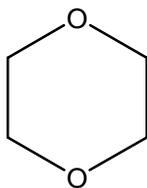
10.Methanol (CAS number : 67-56-1 , Malinckrodt , 試藥級)



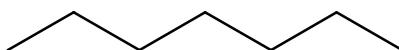
11.Acetone(CAS number : 67-64-1 , Malinckrodt , 工業級)



12.1,4-Dioxane(CAS number : 123-91-1 , Aldrich , 99%)



13.Hexane(CAS number : 110-54-3 , Aldrich , anhydrous 95%)



14.Hydrochloric acid : HCl (CAS number : 7647-01-0 , ACROS , 37wt%)

2.2 實驗儀器

1. High-Field Superconducting Fourier Transform Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer (NMR) : Bruker AC-400 (400 MHz)

地點：台灣大學化學所

2. Gel Permeation Chromatography(GPC) : Waters apparatus (515 HPLC pump , 717 auto-sampler , and 2410 refractive index detector)

地點：台灣大學材料所

3. Transmission Electronic Microscopy (TEM) : JOEL JEM-1230 with Gatan Dual Vision CCD Camera and operated at 100 kV

地點：台灣大學高分子所

4. Dynamic Light Scattering(DLS) : (90 Plus Brookhaven Instrument Corp.) equipped with a 15 mW solid-state laser (675 nm)

地點：台灣大學高分子所

5. Four-point Probe : Quarter QT-50 with Keithley 2000 multimeter
地點：台灣大學凝態中心
6. Elemental analysis : Heraeus VarioEL
地點：台灣大學化學所
7. Critical micelle concentration (CMC) is measured by drop shape analysis with DataPhysics SCA20 software
地點：中央研究院
8. UV-Vis absorption spectra : JASCO V-550
地點：台灣大學材料與工程學研究所

2.3 實驗步驟

2.3.1 Poly(styrene-*block*-sulfonated hydroxystyrene)(PS-*b*-sPHS)團鍊共聚高分子電解質的合成

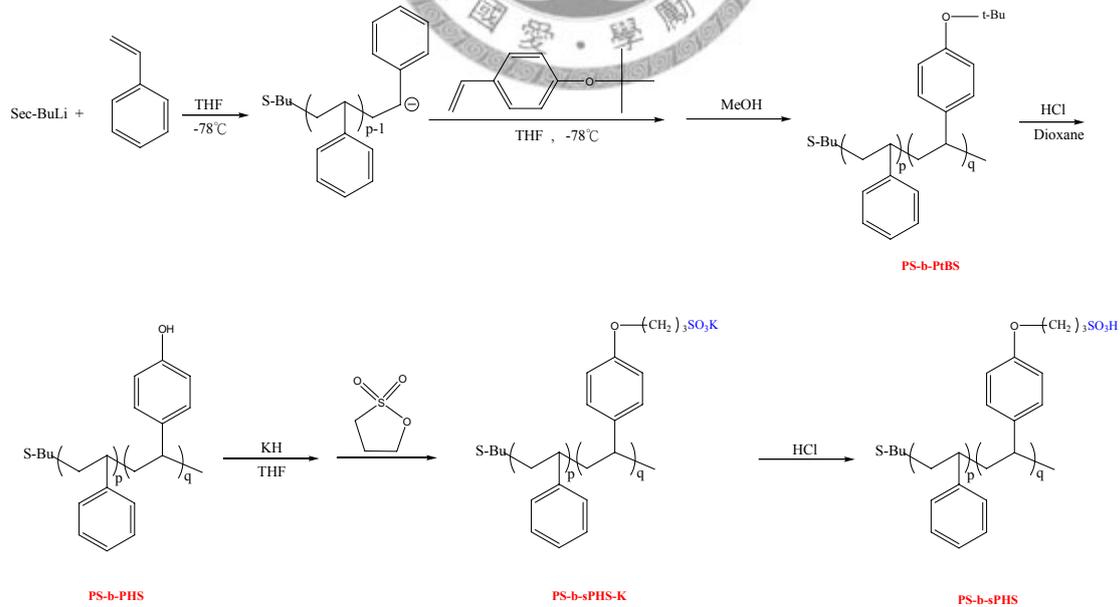


Figure.2-1 團鍊共聚高分子電解質合成途徑示意圖

PS-*b*-sPHS 合成路徑如 **Figure.2-1** 所示。此高分子電解質的前驅物 poly(styrene-*block*-4-*tert*-butoxystyrene) (PS-*b*-PtBS)的合成是以陰離子聚合所得，其中的單體純化跟聚合程序分別敘述如下。

單體純化：

將一乾淨的具有 rotaflo 閥的 250ml 特製氣密瓶（簡稱為 rotaflo 瓶）接上真空系統，在高真空的環境下用加熱槍加熱 10 分鐘以去除瓶身內壁所殘留的水氣及氧氣，待瓶身冷卻後回灌高純度氮氣並將 rotaflo 閥關緊，以確保瓶內為氮氣保護的環境。將此 rotaflo 瓶與真空系統分離，磨口處以血清塞封住並將磨口至 rotaflo 閥之間的空氣用高純度氮氣置換。用氣密針將 20ml 的 di-*n*-butylmagnesium (in heptane) 注入此 rotaflo 瓶中，利用真空系統將 heptane 移除後回灌氮氣，再將 50ml styrene 注入此 rotaflo 瓶內，此時反應瓶內的混合物呈現白色渾濁的顏色，將此混合物在室溫下攪拌兩個小時以上以將單體除水，需注意在所有藥劑的注入過程中皆須保持在氮氣環境保護下。而後將此反應瓶內的混合物以 freeze-thaw-pump 的循環步驟進行 degas 三次，之後將單體在高真空下蒸餾收集至特製的 trap 中以得到除氧除水的純化單體。再將純化過的單體利用雙頭針轉移至特製的具有刻度的儲存瓶中並保存在低溫氮氣環境下。4-*tert*-butoxystyrene 的純化步驟與 styrene 的純化過程類似 (di-*n*-butylmagnesium:monomer 的體積比為 2:5)，而 4-*tert*-butoxystyrene 和 di-*n*-butylmagnesium 的混合物呈現淡黃色。

聚合程序：

取一 500ml rotaflo 瓶經由前面所描述的氣密玻璃容器的前處理過程，將此瓶保持在氮氣環境下，而後置入以金屬鈉除水過的 THF，將此反應瓶置入-78°C 的乾冰槽中(異丙醇+乾冰)以使 THF 保持在-78°C。加入約數百 μ l 的 *sec*-butyllithium 至此反應瓶中直至溶液呈現淡綠色，以去除 THF 中殘留的雜質，再將此反應瓶慢慢回溫至室溫使過量 *sec*-butyllithium 與 THF 反應去除其反應性使 THF 呈現無色的狀態。約一小時後，再將此反應瓶再次置入-78°C 的乾冰槽，依序加入所需當量的起

始劑 *sec*-butyllithium 和 styrene 單體以進行 polystyrene 的聚合，並強烈攪拌，此時的具有陰離子的 polystyrene 的顏色是橘色。同時準備一梨形瓶，置入無水甲醇並用氮氣 bubbling 以去除氧氣，待 styrene 反應 10 分鐘後，以雙頭針在氮氣環境下轉移少量的 polystyrene 活性陰離子至此無水甲醇中以終止反應，得到白色 polystyrene 的樣品沉澱。在原反應瓶中繼續加入所需當量數的純化過的 4-*tert*-butoxystyrene，此時溶液顏色由原本的橘色變成較淡的橘黃色，反應 1 小時後，加入 2~3ml 無水無氧的甲醇以終止整個反應，得到 PS-*b*-PtBS。PS 及 PS-*b*-PtBS 的分子量及分子量分佈(polydispersity index: PDI)由 GPC 以 THF 為沖提液(eluent)所量測而得。PtBS 的分子量的精確計算是透過 PS-*b*-PtBS 的 ^1H NMR 圖譜(CDCl_3 為溶劑)，計算出此兩個鏈段的重複單位(repeating unit)的莫耳數比，進而推算出 PS 與 PtBS 的分子量比。

Poly(styrene-*block*-hydroxystyrene)(PS-*b*-PHS)則是將 PS-*b*-PtBS 溶解在 1,4-dioxane 裡，加入 3-5 倍當量的 HCl(相對於 PtBS 的莫耳數)，在 80°C 下反應 12 小時將 *tert*-butyl group 移除而得。將反應完成的溶液倒入甲醇與水的混合溶液(甲醇：水的體積比=1：3)中以得到產物的沉澱，將此固體再次溶解在 THF 裡，再將此 THF 溶液倒入甲醇與水的混合物中再次得到沉澱產物，過濾取出並烘乾。將純化過 PS-*b*-sPHS 以 $\text{THF-}d_8$ 作為溶劑所測得的 ^1H NMR 圖譜，可以計算出 4-*tert*-butoxystyrene 轉化成 hydroxystyrene 的比例。

Poly(styrene-*block*-sulfonated hydroxystyrene)(PS-*b*-sPHS)的合成則是透過 sultone 的開環反應而得。其過程詳述如下：將 PS-*b*-PHS 溶解於無水 THF 中並保持在氮氣環境下。另取一反應瓶並置入相對於 PtBS 莫爾數的 1~1.5 倍當量的 KH 並保持在氮氣環境下，由於 KH 是 dispersed 在油中的，因此需用無水 hexane 把包覆 KH 的油清洗掉並移除。將溶在無水 THF 裡的 PS-*b*-PHS，慢慢加入含 KH 的反應瓶中並反應 1 小時以將 -OH 轉化為 -OK，而後加入與 PtBS 等莫爾數的 1,3-propanesultone 進行開環反應，在 60°C 氮氣環境下反應 12 小時後，慢慢加入

HCl，用丙酮將 PS-b-sPHS 沉澱出來。並利用丙酮及 THF 重複清洗產物三次。

2.3.2 PAni/PS-b-sPHS 複合物的製備

將團鍊共聚高分子電解質溶解於去離子水中並用超音波震盪器震盪 24 小時後形成不同濃度的水溶液。將一定比例的苯胺單體置入團鍊共聚高分子電解質水溶液中，在強力攪拌並經過 24 小時超音波震盪後，將此水溶液放置在 0°C 下，再加入 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (APS) 以進行 aniline 的聚合反應。在反應指定的時間後，加入甲醇中止反應，將此固體放置在離心瓶中，並加入甲醇和去離子水的混合液體 (methanol: DI water (v/v) = 3: 1)，將此離心瓶利用超音波震盪器震盪 15 分鐘，再放入離心機中離心，取出上層澄清液，留下固體；重覆此清洗動作 3~5 次以移除未反應的苯胺單體及 APS。最後將清洗過的固體放入烘箱烘乾以得到產物。

2.3.3 PAni/PS-b-sPHS 複合物的結構與特性鑑定

PS-b-sPHS 在水中所形成 micelle 的結構與大小可用 TEM 與 DLS (Dynamics Light Scattering) 來鑑定，在加入 aniline 後的 micelle 大小也可由 DLS 來鑑定。用滴管將 PS-b-sPHS 水溶液取出滴在銅網上，然後將銅網放到真空烘箱待乾 (真空烘箱不加熱)，由於 aniline 在這個階段並未反應並會在真空下揮發，因此無法由 TEM 進行結構的鑑定。

Aniline 在不同濃度的 PS-b-sPHS 水溶液中反應 5、10 和 20 小時後所形成的 PAni/PS-b-sPHS 複合物的結構可由 TEM 的觀察來鑑定。在反應指定的時間後，將溶液取出部份，滴入甲醇以中止反應，並用甲醇和水的混合液體反復清洗三次將未反應的 aniline 移除，再用滴管取出滴在銅網上，以 TEM 觀察其微結構。

PAni/PS-b-sPHS 複合物的導電度 (Conductivity) 則是將上述複合物析出烘乾，將產物打錠形成直徑 7mm，厚度約 1mm 的錠片，利用四點探針測量其導電度。

2.3.4 二次摻雜 (Secondary doping)

將上述測完導電度的 PANi/PS-b-sPHS 複合物錠片，用研鉢磨碎，放入 1M HCl 水溶液中，以超音波震盪 24 小時。之後將此 PANi/PS-b-sPHS 複合物放入離心管中，加入 MeOH: DI water (v/v) = 3: 1 的混合溶液，超音波震盪 15 分鐘，放入離心機中離心，將上層澄清液用滴管取出，留下固體。重覆此清洗步驟 3 次後，將得到的固體放入烘箱中烘乾後，再將固體打成錠片測其導電度。

2.3.5 PANi/PS-b-sPHS2 composites UV-Vis 吸收光譜：

將 0.001g 的 PANi/PS-b-sPHS2 複合物 disperse 在 3 毫升的 DI 水裡，量測此複合物的 UV 吸收光譜。



第三章 結果與討論

3.1 Block polyelectrolyte 的合成

為了精確地控制團鍊共聚高分子電解質的分子量並使分子量分布較為狹窄以得到較規則的自組裝結構，我們選用陰離子聚合來合成所需高分子的先驅物：poly(styrene-*b*-4-*tert*-butoxystyrene)(PS-*b*-PtBS)。因為 styrene 的聚合較簡單且聚合時間短，選擇 polystyrene 為團鍊共聚高分子的疏水鍊段。因陰離子聚合並無法在單體帶有磺酸根的情況下進行，因此我們必須採用後磺酸化的方式將磺酸根置入高分子中。為能有效並準確地將磺酸根置入團鍊共聚高分子的另一鍊段以形成電解質鍊段，這個鍊段的前驅物須帶有 OH 基才能進一步與 1,3-propanesultone 行開環反應而將磺酸根接在此段的側鏈上。但如果選擇直接使用 4-vinylphenol 聚合，會停止陰離子聚合反應，因此須將-OH 保護起來，以便進行陰離子聚合反應，所以選用具有 *tert*-保護基的苯乙烯單體合成前驅物鍊段。

為了使 block polyelectrolyte 可以在水中形成微包(micelle)而非不溶解之沉澱物，且使較多的 aniline 單體吸附於電解質鍊段上而可在聚合後形成較為連續的 polyaniline domain，因此在 block polyelectrolyte 的結構設計上是將電解質鍊段的長度設計為疏水鍊段長度的兩倍以上。當 block polyelectrolyte 的前驅物 PS-*b*-PtBS 的分子量為 PS 的分子量 = 10000 g/mole 與 PtBS 分子量 = 30000 g/mole 時，PS 鍊段的長度為 96 個重複單元數(repeating unit)；而 PtBS 鍊段的長度為 170 個 repeating unit，是 PS 鍊段的長度的 1.8 倍。由合成路徑可推得，假設磺酸化的程度為 100%，則可推得 sPHS 的理論分子量為 41310 g/mole。因此在分子量的選擇上，我們以 PS : PtBS = 1 : 3 為依據來調整各鍊段的長度。

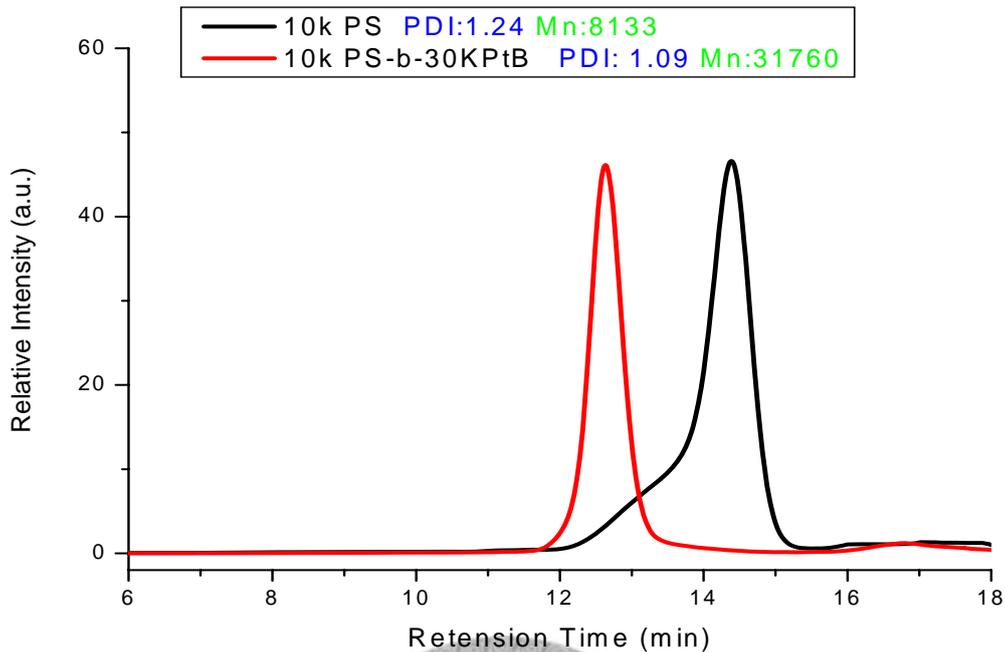


Figure.3-1 PS1 與 PS-b-PtBS1 的 GPC 圖

Block polyelectrolyte 的前驅物 PS-b-PtBS 由陰離子聚合而得，聚合的順序為 PS 為先聚合的鍊段而 PtBS 為後聚合的鍊段。Figure.3-1 為 PS1 和 PS-b-PtBS1 的 GPC 圖譜；由圖中可知，PS1 的 $M_n=8133$ g/mole， $PDI=1.24$ ；而 PS-b-PtBS1 的 M_n 是 31760 g/mole， $PDI=1.09$ 。PS 在取樣的過程中，因為氧氣沒有除乾淨導致 PS1 coupling，所以在 PS1 的 GPC 圖中看到 PS1 的主要訊號前端連接另一個較寬的訊號(shoulder)出現，此 shoulder 的分子量是主要訊號的兩倍。

由 PS-b-PtBS1 的 retention time 的縮短與相當窄的分子量分布，可知 PtBS 有成功地被聚合。由於 PS 與 PtBS 的 hydrodynamic volume 並不同，因此 PtBS 的分子量必需透過 1H NMR 圖譜計算 PtBS 與 PS 的莫耳比而得。Figure.3-2 為 PS-b-PtBS1 的 1H NMR 圖。利用此圖譜及下列運算(式一)可推得 PtBS 與 PS 的莫耳比例約為 1:0.53，進而得到 PtBS 與 PS 的分子量比為 3.24，接近所設計的 3:1。PS-b-PtBS1 的總分子量由 1H NMR 計算所得的是 34483 g/mole，而由 GPC 量測所得的是 31760 g/mole。

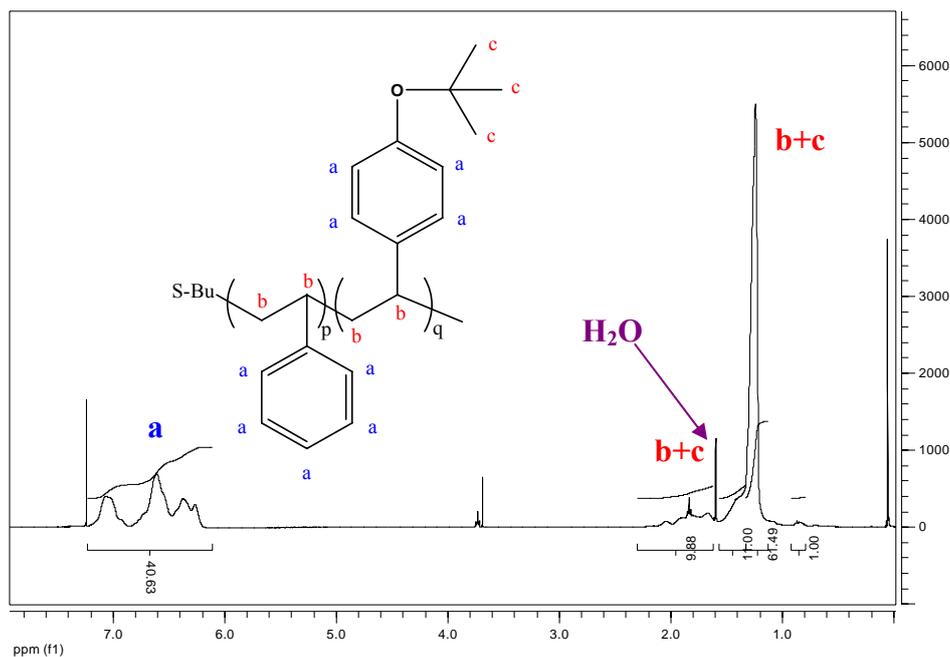


Figure.3-2 PS-b-PtBS1 之分子結構與 ^1H NMR 圖譜

式(一)：由 ^1H NMR 圖譜的積分面積計算 PtBS/PS 莫耳比與分子量比、PtBS 的分子量：

$$5p+4q=40.63$$

$$3p+12q=9.88+11+61.51+1=83.39$$

$$p=3.21$$

$$q=6.145$$

$$\text{Molar ratio of PS:PtBS} = p:q = 0.53:1$$

$$\text{Molecular weight ratio of PtBS/PS} = 6.145 \cdot 176 / 3.21 \cdot 104 = 3.24$$

$$\text{Molecular weight of PtBS} = 8133 \cdot 3.24 = 26350$$

$$\text{PS-b-PtBS} = 8133 + 26350 = 34483$$

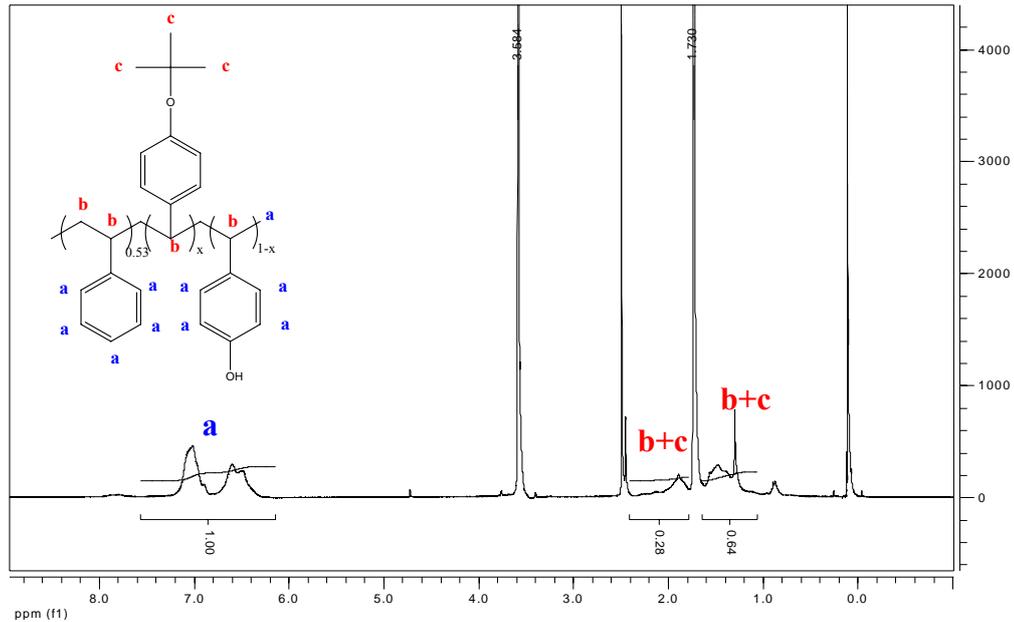


Figure.3-3 PS-b-PHS1 之分子結構與 ^1H NMR 圖譜

式(二)、PtBS 轉化為 PHS 的轉化率計算：

$$(0.53 \times 3 + 1 \times 3 + 9X) / (0.53 \times 5 + 1 \times 4) = 0.28 + 0.64$$

$$X = 0.17$$

$$\text{轉化率} = 1 - 0.17 = 0.83 \approx 83\%$$

PtBS 改質成為 poly(hydroxystyrene)(PHS) 的反應是將 PS-b-PtBS 在 80°C 下溶解於 1,4-dioxane 中並與 HCl 進行反應，將 *tert*-butoxyl group 去保護而形成 -OH 基。由 Figure.3-3，即轉化反應完成後的產物 PS-b-PHS1 的 ^1H NMR 圖譜，發現屬於 *tert*-butoxyl 的特徵化學位移、即在 1.25ppm 的 peak 有明顯的下降；表示 *tert*-butoxyl group 已被有效的移除。此反應的轉化率可由 Figure.3-3 及(式二) 計算所得，約為 83%。

為將 PHS 做高度的磺酸化，我們利用高效率的 sultone 開環反應。先將 PHS 的 OH 基與 KH 反應形成鉀鹽後，鉀鹽的陰離子會攻擊 1,3-propane sultone 上最接近 O 的 C 而進行開環反應以得到 sulfonated PHS(sPHS) 的鉀鹽式。反應所得的

高分子簡稱為 PS-b-sPHS-K。利用 sultone 開環反應進行磺酸化有兩個好處：其一為反應條件溫和，可避免像在苯環上直接做後磺酸化需要劇烈的反應條件；其二為反應效率極高，磺酸化程度可大於 90 mol%。因 PS-b-sPHS-K 及酸化後的 PS-b-sPHS 皆會在許多溶劑裡形成 micelle，準確的磺酸根接枝率並不易從 NMR 圖譜推得。從 PS-b-sPHS1 的 FTIR 圖譜(Figure.3-4)的 S=O (1175 和 1350 cm^{-1})與 S-O (750~1000 cm^{-1})的特徵吸收可以初步的確定磺酸根已被成功的接上高分子。為進一步得到精確的磺酸化比例，我們利用滴定法或元素分析法，得到 1,3 Propanesultone 的接枝率超過 90%，其中元素分析法計算磺酸化比例的方法如下所示：

The calculated S/C ratio from the PS-b-sPHS1 is 0.1753

The EA data is : C% : 42.35 ; S% : 7.36 ; H% : 5.3

Calculated S/C ratio = 0.173

The sulfonation degree = $(0.173/0.175) * 100\% = 99\%$

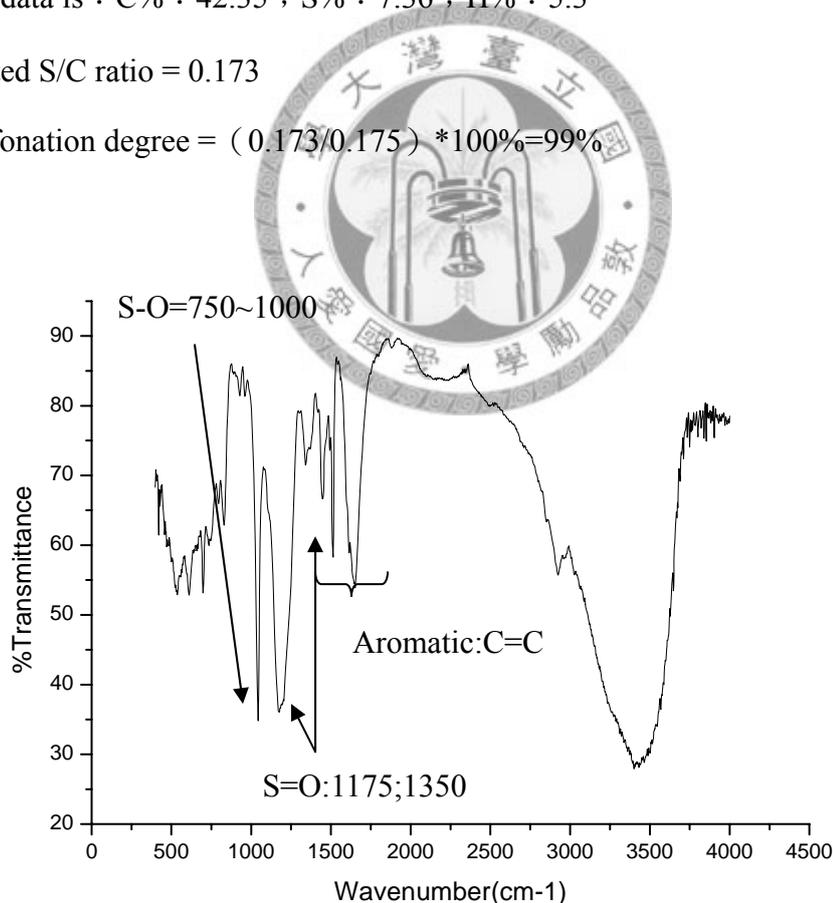


Figure.3-4 PS-b-sPHS1 的 FTIR 圖譜

除了合成PS-b-PtBS1外，我們也將各鍊段的分子量放大三倍以期得到PS：PtBS分子量比為30k：90k 的團鍊共聚高分子PS-b-PtBS2，以了解分子量對PAni複合物的微結構的影響。從GPC量測所得到PS-b-PtBS2的PS鍊段的分子量為42,639 g/mole，PDI是1.06；PS-b-PtBS2的總分子量是115,131 g/mole。由¹H NMR 的圖譜所推算出PS：PtBS的repeat units 比是1：2.05，經由這個比例算出的PS：PtBS的分子量比則是1：3.45，由此可以得到PtBS的分子量是148,130g/mole，進而推得PS-b-PtBS2的總分子量是190,769 g/mole。從GPC量測得到的總分子量與¹H NMR 的圖譜所推算出的總分子量有相當的差距，可能歸因於PtBS與PS的hydrodynamic volume並不相同，而在大分子量時其效應較為明顯。由滴定方法及元素分析得到最後的1,3-propanesultone的接枝率超過80%，PS-b-sPHS2的總分子量是246875 g/mole。



3.2 PAni/PS-b-sPHS複合物的製備與特性研究

PS-b-sPHS與aniline進行in situ polymerization中同時扮演dopant跟template的角色。為研究PS-b-sPHS與aniline進行共聚反應時，不同濃度的PS-b-sPHS水溶液中產生不同的micelle結構對PAni/PS-b-sPHS複合物結構的影響，並了解磺酸根的濃度對導電度產生的影響，所以在此研究中固定aniline的量，只改變PS-b-sPHS水溶液濃度，也間接改變SO₃H的濃度。此外，為進一步探討PAni在有PS-b-sPHS的情況下的聚合機制，所以也探討在不同反應時間所得到PAni/PS-b-sPHS的結構與導電性。

PAni/PS-b-sPHS複合物的製備過程如下：取適量的PS-b-sPHS溶在去離子水中以得到不同濃度的PS-b-sPHS水溶液。之後加入aniline單體使其濃度為0.1M，及適量的APS進行聚合反應，經過一定的反應時間後將反應中止並將產物純化。所得之PAni複合物的微結構以TEM做鑑定並利用四點探針量測其導電性。

3.2.1 PAni/PS-b-sPHS1複合物的微結構與導電特性

在這實驗中，PS-b-sPHS1水溶液的濃度分別為 $3.42 \times 10^{-4} \text{M}$ 、 $6.84 \times 10^{-4} \text{M}$ 、 $1.368 \times 10^{-3} \text{M}$ 、 $2.05 \times 10^{-3} \text{M}$ 、 $2.74 \times 10^{-3} \text{M}$ 、 $3.42 \times 10^{-3} \text{M}$ ，以100%磺酸化程度為計算基礎，相對應的 SO_3H 的濃度為0.05M、0.1M、0.2M、0.3M、0.4M、0.5M。PS-b-sPHS1在此六種濃度的水溶液中所形成的微結構如**Figure.3-5**的TEM圖形所示。由於PS-b-sPHS的PS具有疏水性(hydrophobic)，而帶有 SO_3H 的sPHS則有親水性(hydrophilic)，因此所形成的micelle以PS為中心(core)而sPHS則在外形成shell。從**Figure.3-5**中我們發現：隨著濃度的增加，micelle的尺寸會越小(從400nm、200nm、50nm到小於50nm)。大略估計PS-b-sPHS1完全伸展的長度約60nm，**Figure.3-5(a)**、**(b)**中，濃度 $3.42 \times 10^{-4} \text{M}$ 和 $6.84 \times 10^{-4} \text{M}$ 的PS-b-sPHS1水溶液所形成的micelle結構分別是400nm及200nm，遠遠大於兩倍的完全伸展的PS-b-sPHS1的高分子長度，推測其可能的型態為多層高分子聚集而成的實心micelle(multiple layers)或是單層的中空micelle，須進一步加以研究才能確定。而濃度 $1.368 \times 10^{-3} \text{M}$ 、 $2.05 \times 10^{-3} \text{M}$ 、 $2.74 \times 10^{-3} \text{M}$ 、 $3.42 \times 10^{-3} \text{M}$ 的PS-b-sPHS1水溶液，PS-b-sPHS1均呈現以直徑 $\leq 50 \text{nm}$ 的micelle為基礎形成不同的聚集結構。

Figure.3-6是aniline在 $[\text{PS-b-sPHS}] = 3.42 \times 10^{-4} \text{M}$ 的水溶液中經由不同長短的時間(5、10、20小時)所得PAni/PS-b-sPHS1複合物的TEM圖，此聚合反應以batch1表示。在尚未加入aniline之前，PS-b-sPHS1形成粒徑大小為200nm~400nm的micelle(**Figure.3-6(a)**)；在反應5小時後，PAni複合物為尺寸小於150nm的葉狀結構，若仔細觀察此葉狀結構，則發現其為直徑20~30nm左右的球狀顆粒所組成(**Figure.3-6(b)**)。反應10小時後的複合物其結構為大小更小的長形物(**Figure.3-6(c)**)，但仍可看出其為粒徑更小的顆粒所組成；當反應20小時後，PAni/PS-b-sPHS1則呈現直徑 $\geq 100 \text{nm}$ 的球型結構(**Figure.3-6(d)**)。我們原先所預期的反應機構如下：aniline會先吸附在micelle的表面而後進行聚合反應形成一PAni殼層；隨著反應時間的增加，PAni層的厚度會增加而使micelle的直徑隨時間而增

加。然而由實驗觀察得知，micelle並未如預期的隨時間長大，因此反應機構應比預期的複雜。我們提出一可能的解釋：在加入aniline並經過24小時超音波震盪後，因初始形成的micelle太大，以致micelle表面無法完全被aniline吸附，隨著時間的進行，sPHS的部份鍊段已進行反應轉化為PAni的複合物而改變此鍊段的 χ 值，使原先的大micelle不是處在熱力學上的最低能量狀態而必須改變其結構，因而形成小粒徑的顆粒。此小尺寸顆粒會隨著反應時間的增加而改變其堆疊的形狀；在反應20小時後，PAni已完整覆蓋在整個堆疊的表面上而形成一大尺寸的顆粒。

Figure.3-7是aniline在 $[PS-b-sPHS] = 6.84 \times 10^{-4} M$ 的水溶液中經由不同長短的反應時間(5、10、20小時)所得PAni複合物的TEM圖，此聚合反應以batch2表示。在aniline尚未加入前，PS-b-sPHS1形成尺寸約為200nm的不規則micelle，而這些micelle似乎是由直徑約100nm的球形micelle聚集而成。在反應5小時後，PAni/PS-b-sPHS1的結構為直徑小於等於100nm的球型結構；而這些小球的表面有直徑更小的小點分佈其上，推測為PAni。反應10小時後，PAni的結構為直徑約200nm左右的蠕蟲狀結構，而20小時後，PAni具有更大的尺寸並纏繞成甜甜圈的形狀。從**Figure.3-7(a)**的結構變化至**Figure.3-7(b)**的結構的原因可能是在加入aniline後，aniline吸附在micelle表面而破壞micelle間的引力，因此將**Figure.3-7(a)**的小球打散，形成**Figure.3-7(a)**中的最小單位micelle($\leq 100nm$)。當aniline開始聚合，micelle就隨著PAni的聚合而長大，並出現micelle相連而形成更大的結構(**Figure.3-7(b)**->**(c)**->**(d)**)。

Figure.3-8是aniline在 $[PS-b-sPHS1] = 1.368 \times 10^{-3} M$ 的水溶液中經由不同長短的反應時間(5、10、20小時)所得PAni複合物的TEM圖，此聚合反應以batch3表示。 $[PS-b-sPHS1] = 1.368 \times 10^{-3} M$ 水溶液形成的micelle結構由直徑約50nm左右的micelle聚集形成環狀或其他更大的結構，如**Figure.3-8(a1)**和**Figure.3-8(a2)**，反應5小時後，PAni的結構型態為由與原本micelle差不多大小的微粒所聚集組成長條型蠕蟲結構(**Figure.3-8(b1)**)，直徑與micelle的直徑接近)及纖維狀網狀結構(**Figure.3-8(b2)**)。反應10小時後，PAni為較大的葉片狀(**Figure.3-8(c1)**)，仔細觀察此葉片狀結構是由

直徑50nm左右的micelle連接所組成，可能是反應5小時所形成的蠕蟲狀結構(Figure.3-8(b1))成長並聚集而成。反應10小時後所得到的另一種結構為較大的環形結構(Figure.3-8(c2))，可能是由Figure.3-8(b2)中的纖維網狀結構經由PAni的持續聚合及連結而形成。20小時後的結構明顯地是PAni長滿葉片表面(Figure.3-8(d1))或填滿環狀空心的部份(Figure.3-8(d2))，並有可能進一步聚集形成更大的顆粒。形成的機制與batch2類似：由於此濃度之PS-b-sPHS1水溶液原始的大聚集micelle結構是由約50nm的micelle聚集所組成，當aniline加入會破壞此micelle之間的引力，將此大聚集打散成較小的聚集，像蠕蟲狀或纖維狀，aniline並吸附在這些打散的聚集物表面，經PAni聚合生長使聚集物的尺寸隨反應時間變大。

Figure.3-9表示0.1M的aniline在 $[PS-b-PHS1] = 2.05 \times 10^{-3} M$ 的水溶液中進行聚合的過程，此聚合反應以batch4表示。在aniline尚未加入前，PS-b-sPHS1形成直徑 $\leq 50nm$ 左右的micelle (Figure.3-9(a1)及(a2))；但在反應5小時後，所得的PAni複合物為直徑將近500nm的大顆粒及某些程度的聚集(Figure.3-9(b1)、(b2))。隨著反應時間增加，PAni繼續在這些大顆粒的表面成長而有不規則形狀產生，在成長過程中也有可能發生不同顆粒的連結(Figure.3-9(c1)、(c2))。但反應20小時後，PAni/PS-b-sPHS1的大小並無顯著變化，因為aniline的量相對於磺酸根是比較少的，所以在較短時間內已經被消耗大部分，PAni/PS-b-sPHS1的尺寸已經固定，沒有太大的變化。0~5小時的劇烈的粒徑變化，其造成的原因需要由小角度中子散射作進一步的研究。

Figure.3-10表示0.1M的aniline在 $[PS-b-PHS1] = 2.74 \times 10^{-3} M$ 的水溶液中進行聚合的過程，此聚合反應以batch5表示。與batch4類似，在aniline尚未加入前，PS-b-sPHS1形成直徑 $\leq 50nm$ 左右的micelle(Figure.3-10(a1)、(a2))；但不同的是這些micelle的型態為一顆較大的球尾端接一長條型結構並會形成一些聚集(Figure.3-10(a1))。在反應5小時後，PAni在micelle外面的生長讓micelle變大(Figure.3-10(b2))，或形成PAni/PS-b-PHS1微粒的聚集(Figure.3-10(b1))；但與batch4

不同的是所形成的微粒或聚集的尺寸並不會超過250nm。反應10小時之後，PAni形成一球一球接在一起的長柱狀結構(Figure.3-10(c1)、(c2))，似乎有螺旋排列的趨勢。隨著反應時間的增加，柱狀物的長度增加(Figure.3-10(d1)、(d2))但直徑沒有變大。可能是因為大部份的aniline在短時間內已經被消耗掉，PAni/PS-b-sPHS1的尺寸在短時間已經大致被決定，更長反應時間所會發生的是長柱結構的相連使長度增加。

Figure.3-11是 $[PS-b-PHS1]=3.42 \times 10^{-3} M$ 的水溶液與0.1M aniline進行聚合的過程，此聚合反應以batch6表示。在aniline尚未加入前，PS-b-sPHS1形成直徑 $\leq 50nm$ 左右的micelle (Figure.3-11(a1)、(a2))，特別的是PS-b-sPHS1在這個濃度下出現另一種前端較寬並連接一條長形結構且顏色較淡的結構。在反應5小時後，PAni在micelle外面生長使micelle變大，結構上從一個一個 $\leq 100nm$ 的球開始聚集而形成PAni/PS-b-sPHS1串珠的連接形成柱狀的結構(Figure.3-11(b1)、(b2))。此溶液的PS-b-sPHS1的濃度更高，aniline的量相對於磺酸根是更少的，所以在更短的五小時內已經被消耗大部分，PAni/PS-b-sPHS1的直徑不會再隨時間增加而變大，當反應時間增加到10小時，PAni/PS-b-sPHS1的結構延續反應5小時形成的串珠柱狀結構，只是長度不但變長，並且開始相互纏繞聚集(Figure.3-11(c1)、(c2))，最後形成很大的聚集物。

Table.3-1列出了每一個在不同時間與不同濃度PS-b-sPHS1水溶液中反應所得的PAni/PS-b-sPHS1複合物在二次摻雜(Secondary doping)前後的導電度比較表。我們推測影響導電度的因素有：PAni的分子量 (conjugation length)、doping的程度、PAni domain的連續性，以及PAni複合物的morphology；而上述的這些因素皆同時受到PS-b-sPHS的濃度及反應時間的影響。如Figure.3-12所示，當反應時間增加時，導電度隨著PAni的持續聚合而增加共軛長度而使之隨時間上升(Figure.3-12(a))；但同時內層被doping的PAni會被更多外層未被doping的PAni覆蓋，而無法提供有效的導電度，所以doping的程度會隨反應時間增加而降低(Figure.3-12(b))；在這兩種相

反的趨勢中，導電度隨時間增加或降低的速率是會受到PS-b-sPHS水溶液濃度的影響。**Figure.3-12(c)**則表示導電度一開始會隨著反應時間增加而變好，乃是因為PAni domain的連續性隨著PAni的持續聚合而變好；但隨著反應時間的繼續增加，從TEM的影像觀察到domain與domain間的連結增加而導致節點增加，此節點會阻礙電子傳遞而讓導電度下降，因此當domain與domain間相連到某一程度之後，導電度會因為過多的節點出現而下降，所以在以domain的連續性為主要參考因素時，導電度隨反應時間呈現先上升後下降的趨勢。綜合上述討論的參數，導電度會隨著時間呈現先上升後下降的趨勢，如**Figure.3-12(d)**所示。在將PAni複合物進行secondary doping後，doping的程度會隨反應時間增加而降低(**Figure.3-12(b)**)的因素應可被移除，所以影響導電度的變因剩下PAni分子量與PAni domain的連續性，而導電度隨時間的變化的趨勢應如**Figure.3-12(e)**所示，其會隨時間的增加而增加，但增加的速率會減緩。

在batch1中(PS-b-sPHS1濃度為最稀薄)，PAni/PS-b-sPHS1的導電度隨反應時間增加而增加，推測可能是一開始PS-b-sPHS1在水溶液中形成較大顆粒的micelle (200~400nm)且micelle數目為最少，由機率的觀點來推論，這些micelle的表面並不容易被aniline完整的吸附，因此在較短反應時間內所聚合的PAni分子量並不大且domain與domain間可能不連續而使導電度為最低；隨著反應時間的增加，PAni可成長至較大的分子量並使domain之間互相連結以提高導電度。需注意到的是：當PAni的隨著反應時間而成長時，後來長出來的PAni會覆蓋在原先所聚合的PAni之上而並無法被sPHS所摻雜而無法有效的提供導電度。比較secondary doping 前後的導電度，在反應10小時及20小時後的PAni複合物的導電度皆有大幅提升，而導電度隨反應時間增加的趨勢仍然維持；因此，我們可以推得在反應5小時後所得的PAni分子量並不大且較不連續，所以二次摻雜後的導電度的提升並不顯著，但在反應10~20小時後，PAni的量較大且較連續，所以二次摻雜後的導電度會大幅提升。但在secondary doping前複合物的導電度並沒有如推測中呈現先上升後下降的趨勢，

可能是在如此稀薄濃度的水溶液中，PAni的成長較為緩慢使得conjugation length的增長以及domain與domain間要形成連續相皆需較長的反應時間；且因所形成的PAni殼層較薄（doping的程度較好），因此PAni殼層太厚使doping的效果降低及連節點出現造成電子傳輸阻礙而使導電度下降的效應的出現時間可能延後在20小時以後，而呈現導電度皆隨反應時間上升的趨勢。

在batch2與batch3中，PAni複合物在secondary doping前的導電度呈現先上升再下降的趨勢，符合上述所推測的導電度趨勢；在secondary doping後，導電度也是符合預期隨反應時間增加而上升。比較batch2與batch3中反應10小時後PAni複合物的微結構（batch2：Figure.3-7(c)；batch3：Figure.3-8(c1)、(c2)），在batch3中出現一組較不具連續相的微結構（Figure.3-8(c1)），推測是導致batch3在反應10小時後的PAni複合物在secondary doping後導電度上升的幅度低於在batch2中相對應的PAni複合物。

在batch 4及batch6中，PAni的複合物在secondary doping前的導電度皆呈現隨反應時間增加而下降的趨勢，並不符合預期的先上升後下降的趨勢。推測是由於PS-b-sPHS1水溶液的濃度相當高且PS-b-sPHS1在水溶液中的微結構皆是由小尺寸直徑約50nm的micelle組成，因此有aniline有較多的機會能完整覆蓋所有的micelle表面，因此PAni在很短的反應時間內便能夠聚合完全而在micelle表面形成一PAni殼層，所以導電度先上升再下降的現象推測應在反應5小時之前便發生。PAni的複合物在secondary doping後的導電度皆呈現符合預期的、隨反應時間增加而上升的趨勢。值得注意的是，雖然batch5的PS-b-sPHS的水溶液濃度介於batch4與batch6中間，然而所得的PAni複合物所呈現的導電度的行為與batch4與batch6並不相似，是呈現先上升而後下降的趨勢。推測的原因是因為batch5中反應10小時後的PAni共聚物所表現的微結構是較具方向性的螺旋柱狀結構(Figure.3-10(c1))而使導電度變好。

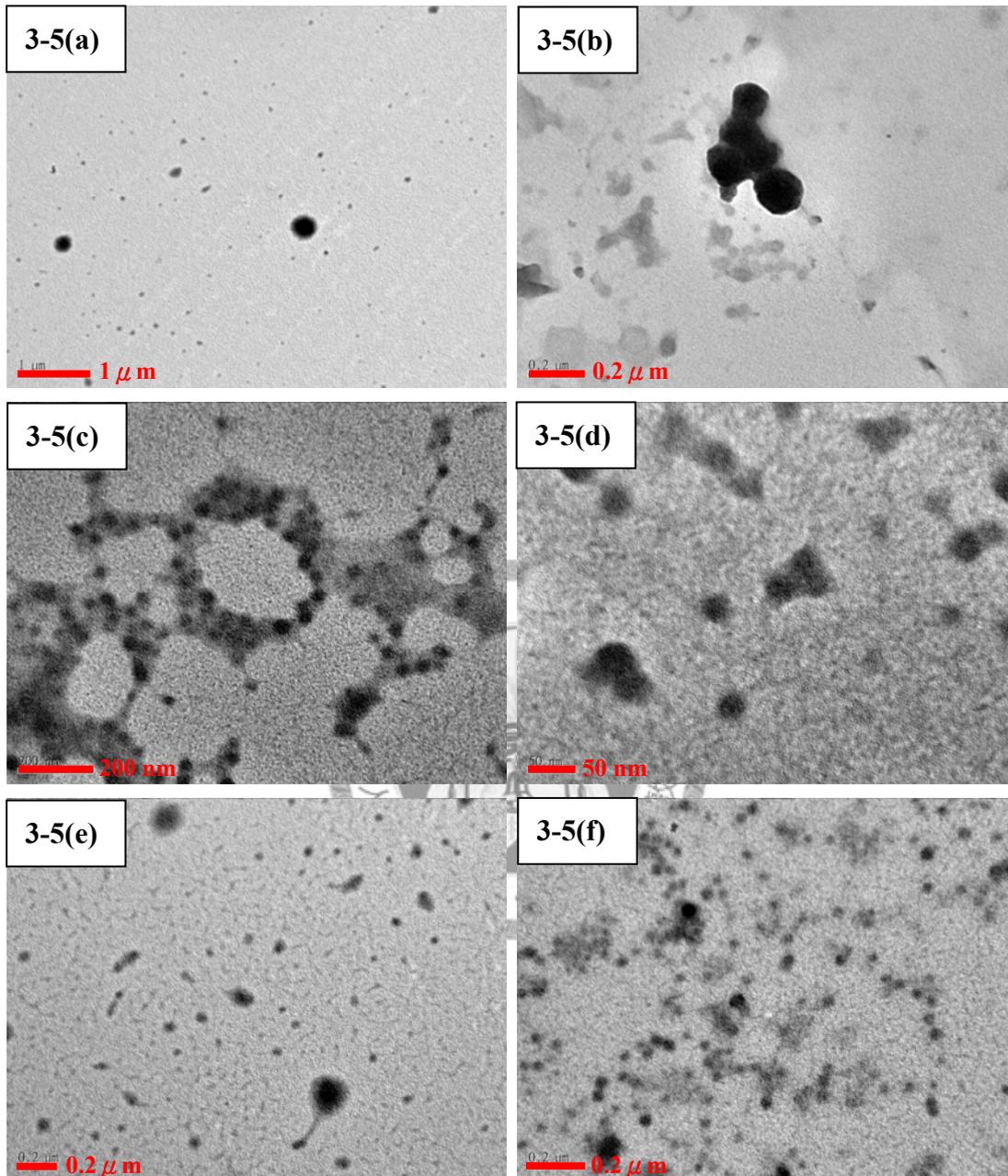


Figure.3-5 不同濃度的PS-b-sPHS1水溶液在TEM下所觀察到的micelle結構：

(a) $3.42 \cdot 10^{-4} \text{M}$; (b) $6.84 \cdot 10^{-4} \text{M}$; (c) $1.368 \cdot 10^{-3} \text{M}$; (d) $2.05 \cdot 10^{-3} \text{M}$;

(e) $2.74 \cdot 10^{-3} \text{M}$; (f) $3.42 \cdot 10^{-3} \text{M}$

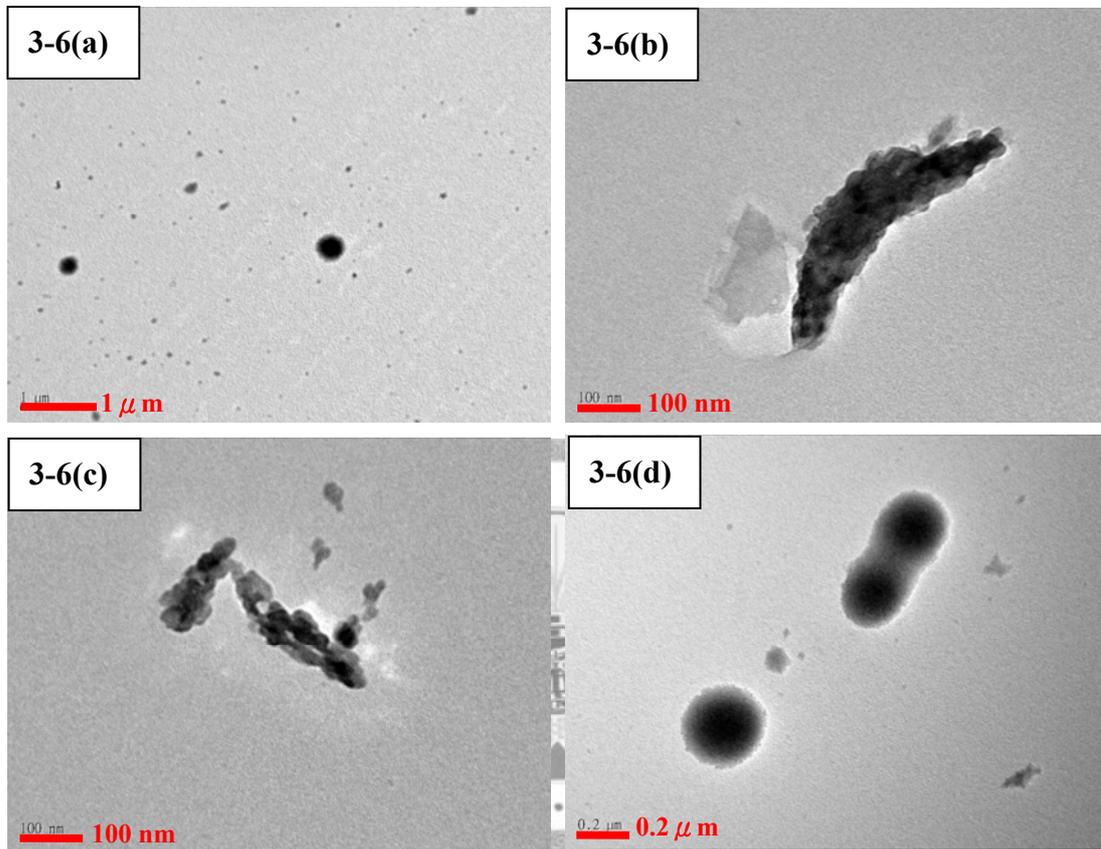


Figure.3-6 PAAni/PS-b-sPHS1複合物在 $[PS-b-PHS1]=3.42 \times 10^{-4} M$ 水溶液中經過不同反應時間所形成的TEM影像：(a)尚未聚合(aniline仍未加入)；(b)5小時；(c)10小時；(d)20小時

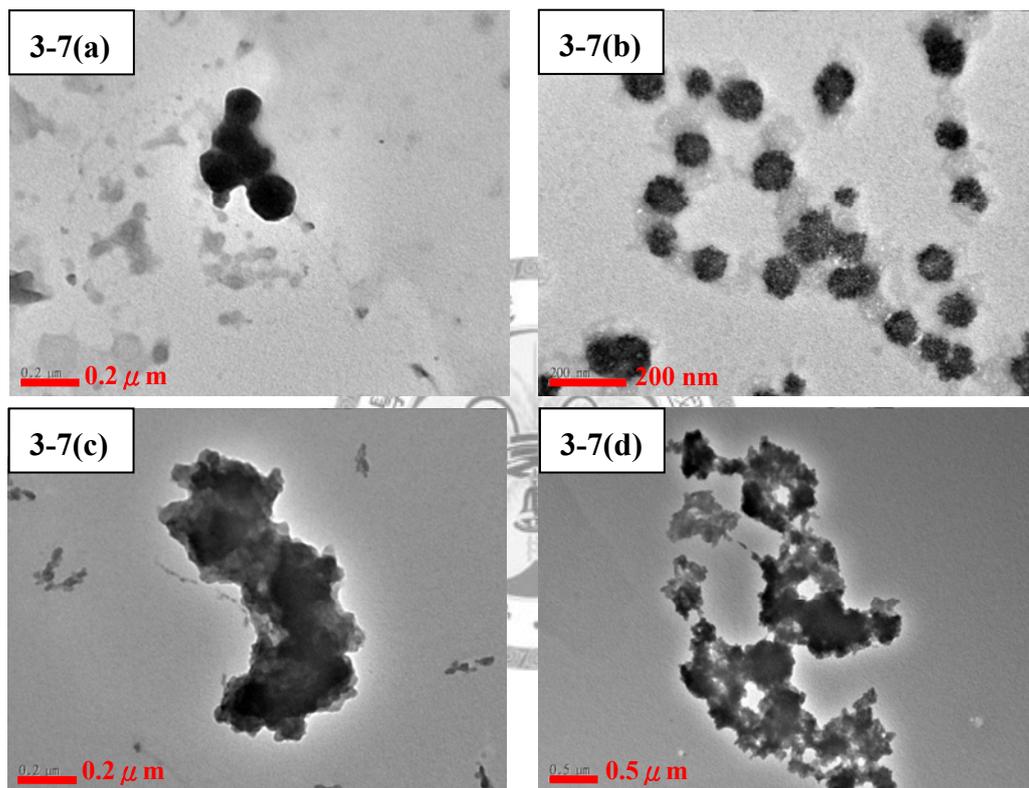


Figure.3-7 PANi/PS-b-sPHS1 複合物在 $[PS-b-PHS1]=6.84 \times 10^{-4} M$ 水溶液中經過不同反應時間所形成的 TEM 影像：(a)尚未聚合(aniline 仍未加入)；(b)5 小時；(c)10 小時；(d)20 小時

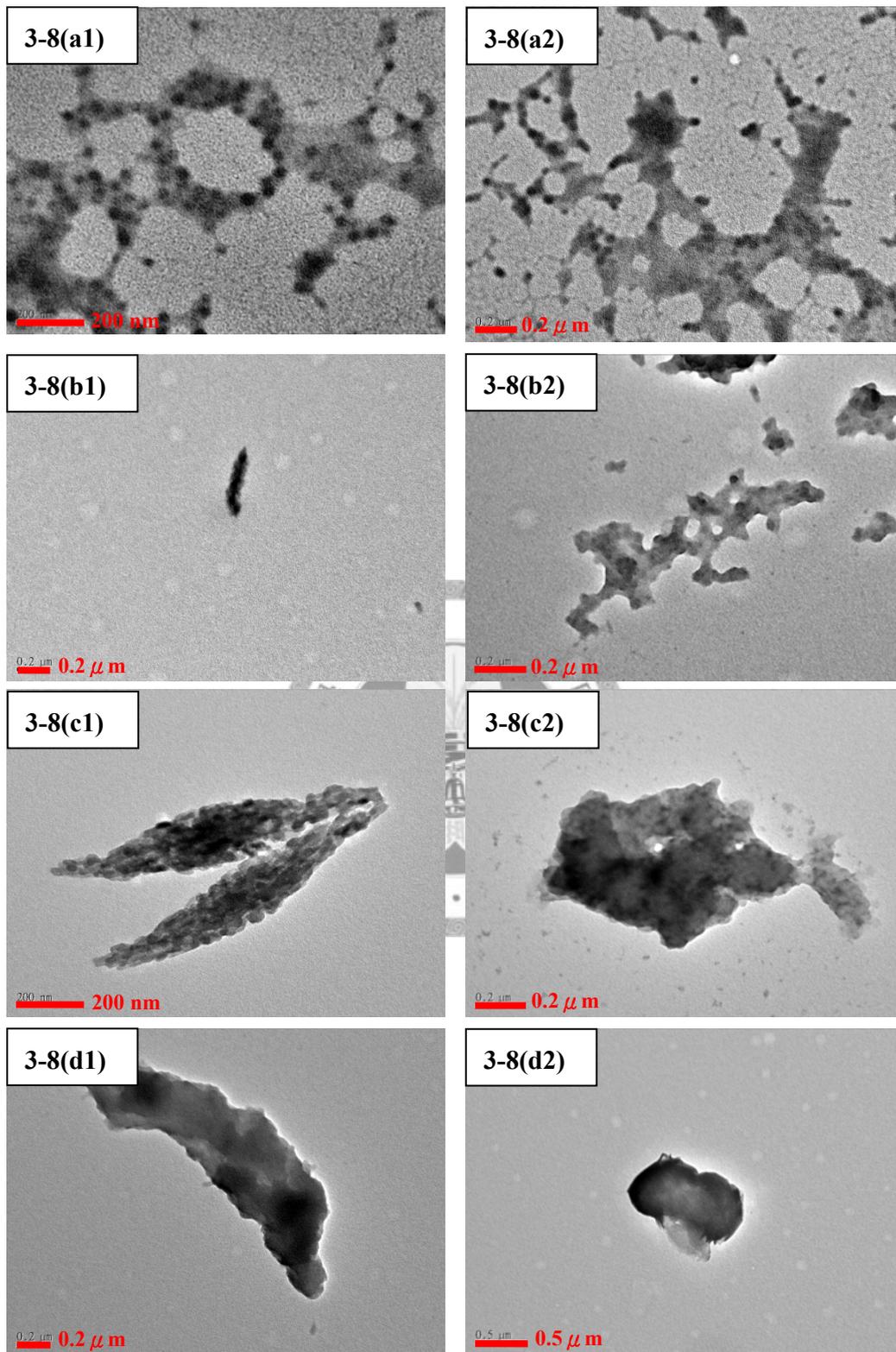


Figure.3-8 PAAni/PS-b-sPHS1 複合物在 $[PS-b-PHS1] = 1.368 \times 10^{-3} M$ 水溶液中經過不同反應時間形成的 TEM 影像：**(a)**尚未聚合(aniline 仍未加入)；**(b)**5 小時；**(c)**10 小時；**(d)**20 小時

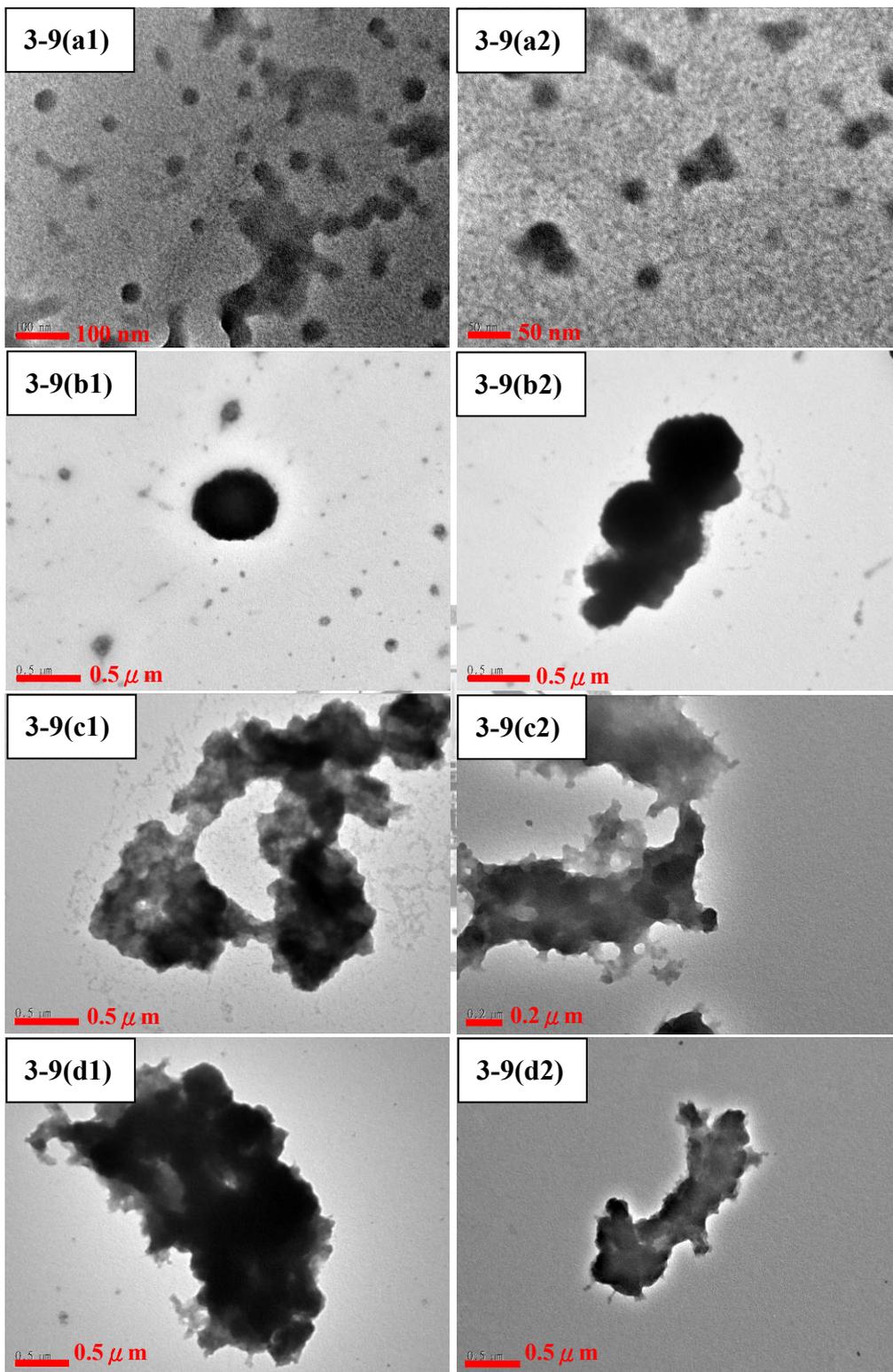


Figure.3-9 PANi/PS-b-sPHS1 複合物在 $[PS-b-PHS1]=2.05 \times 10^{-3} M$ 水溶液中經過不同反應時間形成的 TEM 影像：**(a)**尚未聚合(aniline 仍未加入)；**(b)**5 小時；**(c)**10 小時；**(d)**20 小時

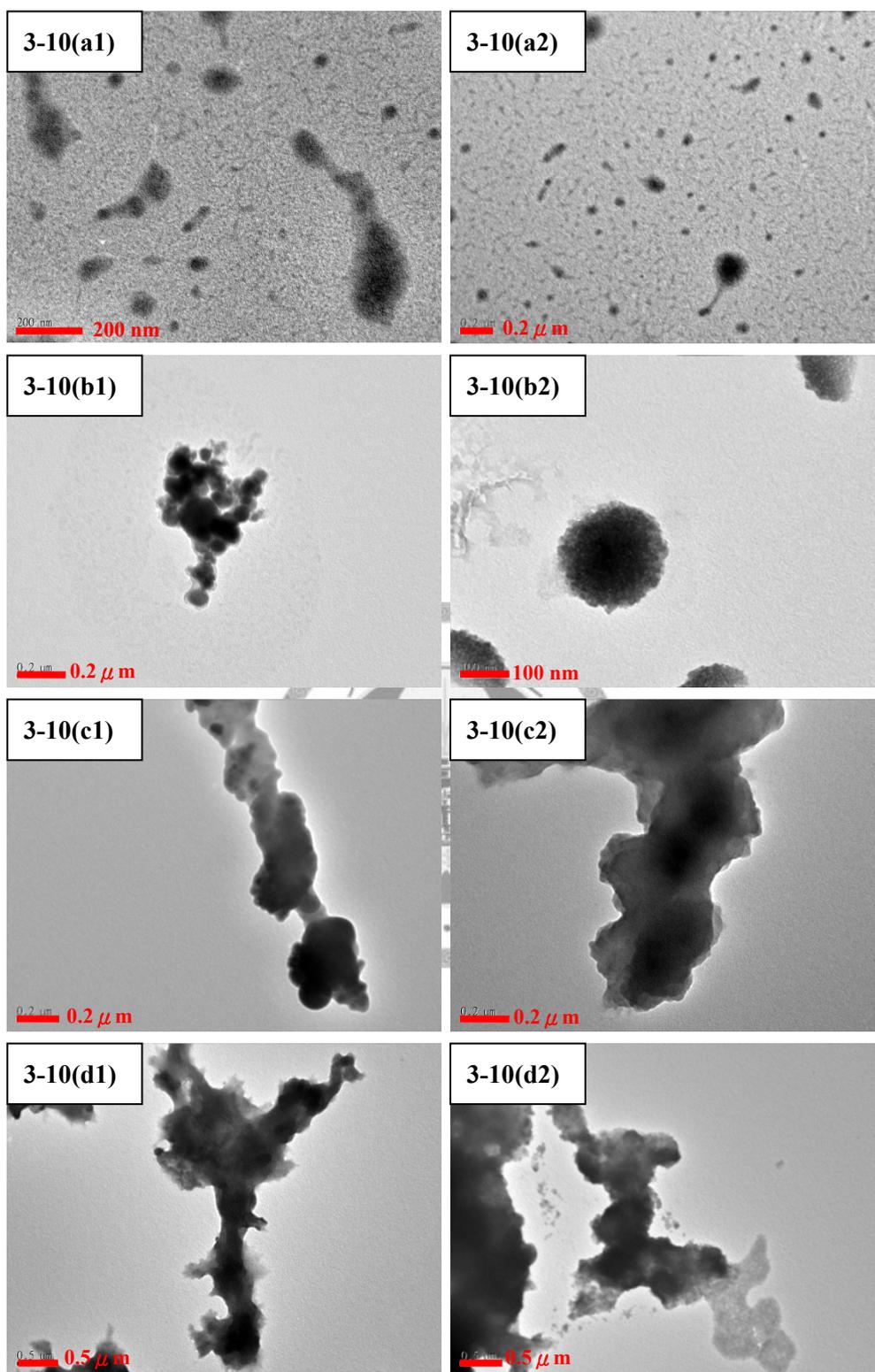


Figure.3-10 PANi/PS-b-sPHS1 複合物在 $[PS-b-PHS]=2.74 \times 10^{-3} M$ 水溶液中經過不同反應時間形成的 TEM 影像：**(a)**尚未聚合(aniline 仍未加入)；**(b)**5 小時；**(c)**10 小時；**(d)**20 小時

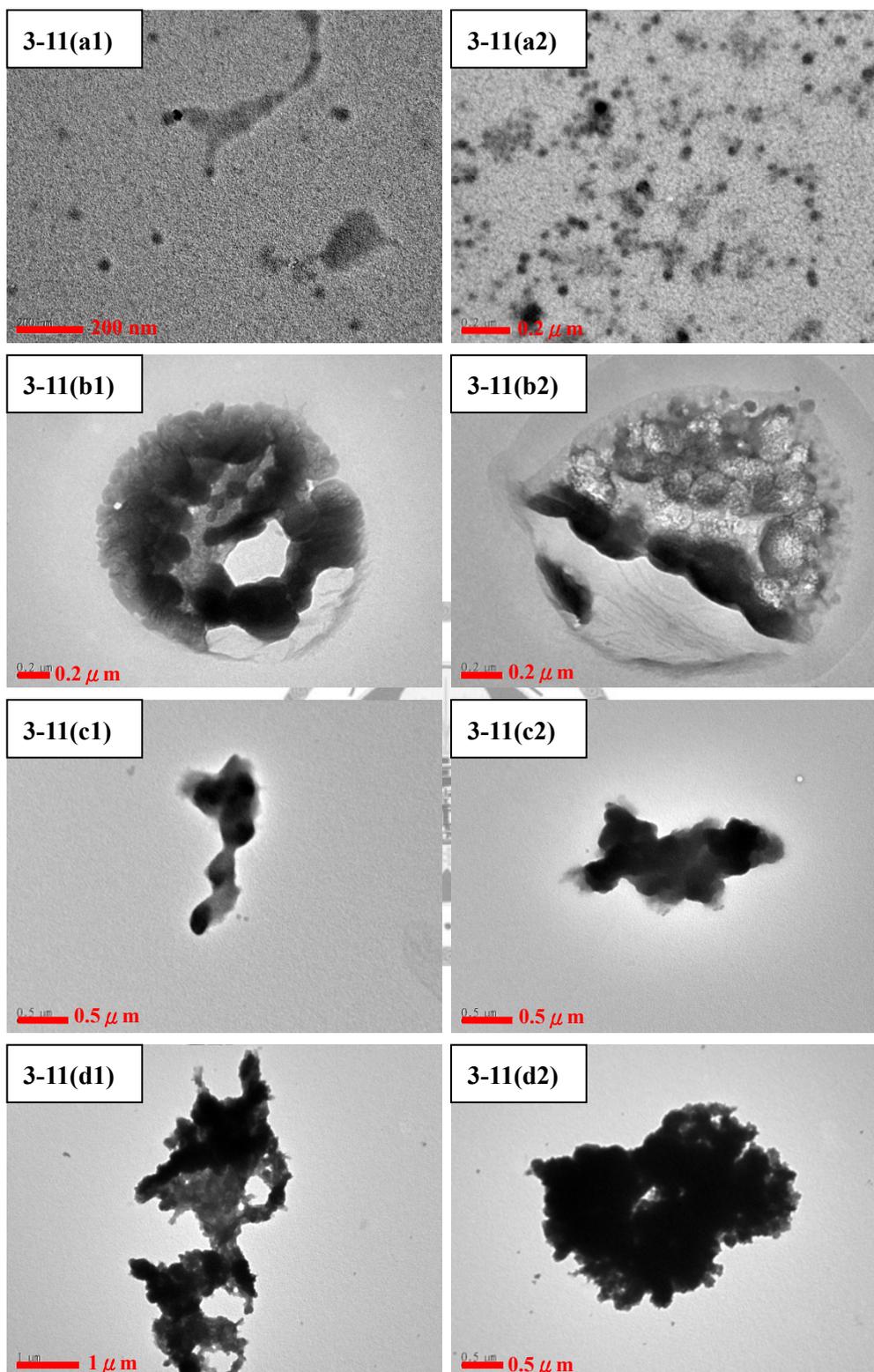


Figure.3-11 PAAni/PS-b-sPHS1 複合物在 $[PS-b-PHS1]=3.42 \times 10^{-3} M$ 水溶液中經過不同反應時間形成的 TEM 影像：**(a)**尚未聚合(aniline 仍未加入)；**(b)**5 小時；**(c)**10 小時；**(d)**20 小時

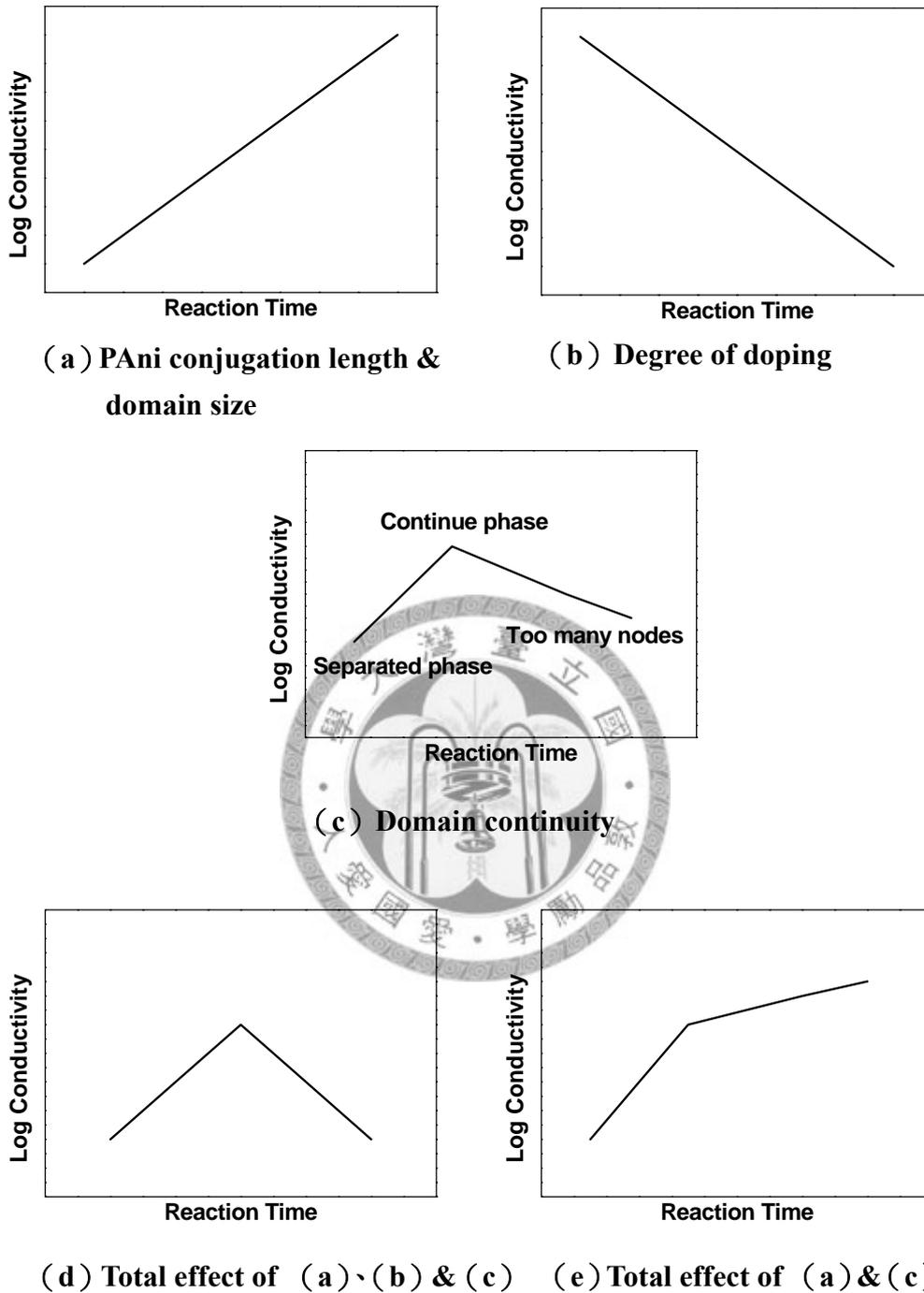


Figure.3-12 (a) PANi分子量隨反應時間對導電度的影響；(b) Degree of doping 隨時間對導電度的影響；(c) Domain continuity 隨時間對導電度的影響；(d) PANi 分子量、Degree of doping 和 Domain continuity 隨時間對導電度的綜合影響；(e) PANi分子量和domain continuity隨時間對導電度的綜合影響

Table.3-1 六種不同 PS-b-sPHS1 濃度的水溶液與 0.1M aniline 反應在不同時間所得的 PAni/PS-b-sPHS1 複合物在二次摻雜(Secondary doping)前後的導電度比較表

Reaction Time(hours)	Batch1 [PS-b-sPHS1] = 3.42×10^{-4} M		
	二次摻雜前的 導電度(S/cm)	二次摻雜後的 導電度(S/cm)	
5	1.23E-05	2.77E-05	
10	6.30E-05	2.76E-03	
20	1.00E-04	5.51E-03	
Reaction Time(hours)	Batch2 [PS-b-sPHS1] = 6.84×10^{-4} M		
	二次摻雜前的 導電度(S/cm)	二次摻雜後的 導電度(S/cm)	
5	5.51E-06	1.10E-05	
10	6.13E-06	1.84E-03	
20	3.15E-06	3.45E-03	
Reaction Time(hours)	Batch3 [PS-b-sPHS1] = 1.368×10^{-3} M		
	二次摻雜前的 導電度(S/cm)	二次摻雜後的 導電度(S/cm)	
5	1.58E-07	2.76E-06	
10	8.82E-07	7.61E-06	
20	1.05E-07	4.59E-04	

Reaction	Batch4		
Time(hours)	[PS-b-sPHS1] = 2.05×10^{-3} M		
	二次摻雜前的 導電度(S/cm)	二次摻雜後的 導電度(S/cm)	
5	1.70E-06	3.68E-06	
10	1.03E-06	9.59E-05	
20	2.92E-07	8.62E-04	
Reaction	Batch5		
Time(hours)	[PS-b-sPHS1] = 2.74×10^{-3} M		
	二次摻雜前的 導電度(S/cm)	二次摻雜後的 導電度(S/cm)	
5	3.15E-08	1.23E-3	
10	2.72E-05	1.46E-03	
20	9.59E-08	1.84E-03	
Reaction	Batch6		
Time(hours)	[PS-b-sPHS1] = 3.42×10^{-3} M		
	二次摻雜前的 導電度(S/cm)	二次摻雜後的 導電度(S/cm)	
5	2.01E-05	2.37E-03	
10	1.47E-06	1.10E-02	
20	6.49E-08	2.21E-02	

3.2.2 PAni/PS-b-sPHS2 複合物的微結構與導電特性

在這個系列的實驗裡，PS-b-sPHS2 的水溶液的濃度共有三種： $8.7 \times 10^{-5} \text{M}$ 、 $1.76 \times 10^{-4} \text{M}$ 、 $2.63 \times 10^{-4} \text{M}$ ，分別對應到 SO_3H 的濃度為 0.1M、0.2M、0.3M(以 100% 磺酸化程度推算)；而 aniline 的濃度保持在 0.1M。**Figure.3-13** 是 PS-b-sPHS2 水溶液濃度與表面張力的關係圖，可以推得 PS-b-sPHS2 水溶液的 CMC(Critical Micelle Concentration) 為 $5 \times 10^{-5} \text{M}$ ，此實驗所配製之 PS-b-sPHS2 水溶液的濃度($8.7 \times 10^{-5} \text{M}$ 、 $1.76 \times 10^{-4} \text{M}$ 、 $2.63 \times 10^{-4} \text{M}$) 皆在 CMC 之上。因此由 TEM 所觀察到的 micelle 聚集結構應可反映出 PS-b-sPHS2 在水溶液中所表現的 morphology。

Figure.3-14 是當在未加入 aniline 之前時，PS-b-sPHS2 在 $[\text{PS-b-sPHS2}] = 8.7 \times 10^{-5} \text{M}$ 的水溶液中所形成的微結構在 TEM 下的影像；從圖中可以見到 PS-b-sPHS2 形成小球互相連接的串珠(**Figure.3-14(b)**)，並有部分形成類似短柱狀(**Figure.3-14(c)**)的結構，小球跟短柱的直徑都約 $\leq 50 \text{nm}$ 。串珠的形成的可能原因如 **Figure.3-15(a)** 所示：因高分子的分子量太大，在形成 micelle 時，部分的 sPHS 伸出於 micelle 外，而使帶有磺酸根的苯環與另一個伸出的親水端中的磺酸根的苯環結合，讓 PS-b-sPHS2 聚集形成此種串珠結構。而 **Figure.3-14(c)** 中出現另一種灰色短柱狀結構，在 TEM 下所呈現的顏色較 **Figure.3-14(b)** 中的串珠來的淡，這可能是另一種 micelle 的結構，這種結構的形成機制說明如 **Figure.3-15(b)** 所示：PS-b-sPHS2 中的 PS 沒有相互糾結纏繞，而使 PS-b-sPHS 的聚集的密度較低，導致 TEM 下的影像顏色較淡。

Figure.3-16 是由 TEM 所觀察到的 PS-b-sPHS2 在濃度為 $1.76 \times 10^{-4} \text{M}$ 的水溶液中所形成的 micelle 結構。**Figure.3-16(a)** 所顯示的結構為直徑約為 50nm 的 micelle 所聚集形成較大尺寸的 micelle；**Figure.3-16(b)** 則顯示另一種長條狀的 micelle 結構，其產生的機制可以由 **Figure.3-15(b)** 的機制來解釋。

Figure.3-17 則顯示了 PS-b-sPHS2 在 $2.63 \times 10^{-4} \text{M}$ 的水溶液中的結構，由此 TEM 影像發現到有更多直徑為 50nm 的 micelle 會聚集成另一種柱狀結構。在這三種濃

度下所觀察到的 PS-b-sPHS2 的結構都是由直徑約($\leq 50\text{nm}$)的 micelle 所聚集而形成更大型的結構，而 **Figure.3-14(c)**和 **Figure.3-16(b)**則是另一種 micelle 結構的呈現，直徑約 $\leq 100\text{nm}$ 。

Figure.3-18 是三種不同濃度的 PS-b-sPHS2 水溶液利用 dynamic light scattering (DLS) 測得的粒徑分布圖。當 $[\text{PS-b-sPHS2}] = 8.7 \times 10^{-5}\text{M}$ 及 $1.76 \times 10^{-4}\text{M}$ 時，粒徑呈現三峰分布；其中平均最小粒徑約為 72nm 與 82nm，皆稍大於 PS-b-sPHS2 在 TEM 下所呈現的最小粒徑 (50nm)，推測可能是由於 PS-b-sPHS2 的親水性鍊段在水裡膨潤 (swell) 開來。而 $[\text{PS-b-sPHS2}] = 2.63 \times 10^{-4}\text{M}$ 的水溶液其粒徑則呈現雙峰分布，但並未觀察到有粒徑介於 70~80nm 的訊號，因此推得在此濃度下並無獨立的 micelle 存在。此三種濃度的水溶液皆在 150~300nm 有一組粒徑分布，可能是由數個最小 micelle 所形成的聚集；此外，此三種濃度的水溶液也都有一組在 500nm 以上的粒徑分布，很有可能是代表更大的 micelle 聚集，也有可能是因為 150~300nm 的聚集經過多重散射而造成。

Figure.3-19 是 0.1M 的 aniline 在 $[\text{PS-b-sPHS2}] = 8.7 \times 10^{-5}\text{M}$ ($[\text{SO}_3\text{H}] = 0.1\text{M}$) 的水溶液中經由不同長短的時間(5、10、20 小時)所得 PANi 複合物的 TEM 圖，此聚合反應以 batch7 表示。反應進行 5 小時後，PANi 複合物形成很大的聚集 (**Figure.3-19(b)**)；當反應進行到 10 小時(**Figure.3-19(c)**)，複合物的形態有如數個 PANi 的串珠相連而成的聚集，其形成的機制推斷是 aniline 在 **Figure.3-19(a)**(即 **Figure.3-14(b)**)中 PS-b-sPHS2 所形成的串珠表面進行聚合反應，此外，使串珠相連接的 sPHS 也有 aniline 吸附並聚合，如 **Figure.3-20** 所示的機制，所以在串珠相接的地方變的較粗。當反應 20 小時後的 PANi 的結構與反應 10 小時後的 PANi 的結構類似，但串珠及相連接處的直徑皆增加。

Figure.3-21 是 0.1M 的 aniline 在 $[\text{PS-b-sPHS2}] = 1.76 \times 10^{-4}\text{M}$ ($[\text{SO}_3\text{H}] = 0.2\text{M}$) 的水溶液中經由不同長短的時間(5、10、20 小時)所得 PANi 複合物的 TEM 圖，此聚合反應以 batch8 表示。反應進行 5 小時後，PANi/PS-b-sPHS2 共聚複合物的形態

像是由一顆顆小球所串接起來。所推論的機構如下：PS-b-sPHS2 在此濃度下的原始結構(**Figure.3-21(a1)**)是由直徑約 50nm 的 micelle 所構成不同型態的聚集，當加入 aniline 並經過 24 小時的超音波震盪後，aniline 會吸附在磺酸根上而打破這些小尺寸 micelle 間 sPHS 的交纏而形成串珠形結構，而後進行聚合形成像 **Figure.3-21(b)** 的結構。在聚合反應進行 10 小時後，PAni 複合物的直徑增加，除此之外，從 **Figure.3-21(c)** 中的紅色框框的區域中觀察到 PAni/PS-b-sPHS2 開始有聚集的現象；當反應時間增長到 20 小時，PAni/PS-b-sPHS2 的直徑沒有明顯增加，聚集形成的網狀結構如同許多串珠連結在一起。從這三種不同濃度的 PS-b-sPHS2 水溶液形成的 micelle 結構來看，都是由直徑 $\leq 50\text{nm}$ 的 micelle 所組成，可推得當 PS-b-sPHS2 濃度越高時，micelle 的濃度也越高，可提供 aniline 吸附的表面積越大，因此我們認為在較高濃度的 [PS-b-sPHS2] 水溶液下，短時間內 aniline 已反應完全而使微結構的基本構造被固定，當時間增加，只造成 PAni/PS-b-sPHS2 的聚集更密集。所以從 **Figure.3-21(b)** 到 **Figure.3-21(c)**，PAni/PS-b-sPHS2 所形成的串珠直徑是隨反應時間增加而大，但從 **Figure.3-21(c)** 到 **Figure.3-21(d)** 直徑沒有明顯增加，只見到 PAni/PS-b-sPHS2 聚集的密度更高。

Figure.3-22 是 0.1M 的 aniline 在 $[\text{PS-b-sPHS2}] = 2.63 \times 10^{-4}\text{M}$ ($[\text{SO}_3\text{H}] = 0.3\text{M}$) 的水溶液中經由不同長短的反應時間(5、10、20 小時)所得 PAni 複合物的 TEM 圖，此聚合反應以 batch9 表示。在 aniline 尚未加入之前，PS-b-sPHS2 所形成的結構為直徑 $\leq 50\text{nm}$ 的 micelle 所形成的聚集(**Figure.3-22(a1)**和**(a2)**)，而在反應 5 小時後，PAni/PS-b-sPHS2 呈現串珠狀聚集的結構(**Figure.3-22(b)**中的藍色框框)其周圍連接直徑 $\leq 50\text{nm}$ 的纖維狀結構(**Figure.3-22(b)**)，當反應時間為 10 小時後，可以見到直徑增加的聚集物產生(**Figure.3-22(c)**)；當反應 20 小時後，PAni/PS-b-sPHS2 形成更大的聚集物(**Figure.3-22(d)**)，但仔細觀察 **Figure.3-22(c)** 可以見到此結構像是一顆顆球連結形成的串珠形柱狀結構互相纏繞而成的聚集。假想 PS-b-sPHS2 在此濃度下的原始結構(**Figure.3-22(a1)**、**(a2)**)是由直徑約 50nm 的 micelle 所構成不同型

態的聚集，當加入 aniline 並經過 24 小時的超音波震盪後，aniline 會吸附在磺酸根上而打破這些小尺寸 micelle 間 sPHS 的交纏而形成串珠形結構，aniline 開始聚合後形成 **Figure.3-22(b)** 中藍色框框中所示的串珠聚集結構，隨聚合時間增長，PAni/PS-b-sPHS2 複合物的直徑變大。如 batch8 中所提到的原因，此 PAni/PS-b-sPHS2 的微結構可能在 5 小時就已經固定，接下來的反應時間裡，更多的串珠狀纖維聚集形成更大的結構。

Figure.3-23 是 $[PS-b-sPHS2]=2.63 \times 10^{-4} M$ 水溶液與 0.1M aniline 共聚合得到的 PAni/PS-b-sPHS2 的導電度與共聚合時間的關係圖。在不同的反應時間下所得的導電度皆在 0.01~0.04 S/cm，且反應 10 小時所得的 PAni 的導電度為最高。推論的原因為：當 PS-b-sPHS2 水溶液濃度越高時，micelle 的濃度也越高，可提供 aniline 吸附的表面積越大，但因 aniline 的濃度維持固定，因此在較高濃度 PS-b-sPHS2 水溶液中，短時間內大部分的 aniline 已進行吸附並反應而使微結構的基本構造及 PAni 的分子量被固定；此外，當 PAni 開始在 PS-b-sPHS2 所形成的 micelle 表面進行聚合時，同時也被磺酸根摻雜而具有導電性，因此，不同反應時間所得到的 PAni 其導電度差異不大。當反應時間由 5 小時增加到 10 小時，PAni 複合物的導電度上升；可能是因為 PAni/PS-b-sPHS2 隨時間增加導致聚集度上升，會產生較緻密的網路結構而使電子傳導可較為順暢。但是當聚集的程度過高，PAni/PS-b-sPHS2 相糾纏所產生的節點 (nodes) 越多，反而阻礙電子傳遞導致導電度下降。所以反應 20 小時後所得之 PAni/PS-b-sPHS2 的導電度是下降的。

上述的推論可由對照在不同反應時間所得 PAni 複合物之元素分析中之硫氮比 (S/N) 而得到驗證。我們假設 S/N 的值可以反映出 PS-b-sPHS 與 PAni 在複合物中的相對重量比；因為只有 PS-b-sPHS 含有 S 元素，而 N 元素只在 PAni 中被發現。從 **Table.3-2** 可知，S/N 在此三個反應時間的值很接近，表示 PAni 的重量比並未隨時間增加而增加，因此可推得 aniline 在反應不久的時間內就已經聚合完畢，我們也可進一步假設這三個時間得到的 PAni 複合物其被磺酸根摻雜的程度相近。

為進一步驗證我們對導電度實驗數據的解釋，我們對 PAni 複合物進行了 UV-Vis 吸收光譜的研究。**Figure.3-24** 是 PS-b-sPHS2 水溶液與 sPHS homopolymer 水溶液的 UV-Vis 吸收光譜圖，我們發現此兩個高分子水溶液的吸收光譜是相同的，屬於 PS 的特徵吸收並沒有出現；可能是因為 PS-b-sPHS2 在水溶液中形成 micelle 而將 PS 鍊段包埋在中間，只有在外層的 sPHS 的苯環有吸收，導致 PS-b-sPHS2 與 sPHS 有一樣的吸收波段。**Figure.3-25** 為 $[PS-b-sPHS2] = 2.63 \times 10^{-4} M$ 水溶液與 0.1M aniline 在不同共聚合時間所得到的 PAni/PS-b-sPHS2 的 UV-Vis 吸收光譜。Batch9-5、9-10 與 9-20 的 PAni 複合物的吸收光譜顯示了 PS-b-sPHS2 在 276nm 的吸收波峰消失，而 226nm 的吸收波峰則 shift 到 233nm；此外並有在 310、450 和 650nm 以後的吸收峰產生。文獻上[33]記載 PAni_EB salt form 的吸收波峰在 350、430 和 810nm，與所觀察到的 PAni/PS-b-sPHS2 的吸收波峰相當接近，因此我們可以推論 PAni 是聚合於 PS-b-sPHS2 的 micelle 表面而非單獨自行聚合，且聚合完的形式是已被 doping 的 EB salt form 為主。此外，batch9-5、9-10 與 9-20 的 PAni 複合物的吸收位置皆一樣，皆對應於 EB salt form 的吸收，且各波峰的相對強度在這 3 種 PAni 複合物中皆類似，驗證了在高濃度的 PS-b-sPHS2 水溶液中，aniline 在很短的時間內已經聚合完全，PAni 的分子量及 PAni/PS-b-sPHS2 的結構已經固定，才會有類似的吸收光譜。

Figure.3-26 顯示了 aniline 在不同濃度的 PS-b-sPHS2 水溶液中經 20 小時聚合反應後所得 PAni/PS-b-sPHS2 的導電度與 PS-b-sPHS2 水溶液濃度的關係圖。雖然此三種濃度下所產生的複合物均為網狀結構，但 PAni/PS-b-sPHS2 的導電度隨 PS-b-sPHS2 濃度升高而上升。推測的原因敘述如下：當 PS-b-sPHS2 濃度越高時，所形成穩定的最小單位 50nm micelle 也越多，也提供了較多表面積以吸附 aniline；由於 aniline 在每個反應中的濃度皆為固定，因此 PS-b-sPHS2 的濃度越高時，PAni 在 micelle 表面所形成的殼層會越薄而使被摻雜程度升高(即每個串珠上的 PAni 量越少)，而使導電度上升。對照 batch7-20、batch8-20 到 batch9-20 所得的

複合物的由元素分析所得的 S/N 值，如 **Table.3-3** 所示，可以發現 S/N 是隨著 PS-b-sPHS2 濃度的升高而增加的，表示 PANi 在複合物裡的量在 batch7 裡為最大而導致大部分的 PANi 並未被摻雜，而使其導電度為最小。此外，由最高濃度的 PS-b-sPHS2 的水溶液中得到的 PANi 複合物的導電度可達 10^{-2} S/cm，可能是大分子量的 sPHS 有部分可能會伸出 micelle 而吸附更多的 aniline 而使摻雜的程度遠比小分子量 PS-b-sPHS1 系統為高。

Figure.3-27 是 0.1M aniline 在不同濃度的 PS-b-sPHS2 水溶液中經 20 小時聚合所得 PANi/PS-b-sPHS2 的 UV-Vis 吸收光譜。從文獻上[33]得知 PANi_{EB salt} 的吸收波峰為 350、430、810nm，PANi_{EB form} 的吸收波峰則在 340 與 610nm，PANi_{EB salt} 與 PANi_{EB form} 在 340 及 350 nm 處會有相當的重疊。Batch7-20 的吸收光譜除了在 350nm 附近有一寬廣的吸收波段，650nm 以後的 salt form 也稍有吸收，推測可能因為在 350 附近的吸收波段多為 PANi_{EB form} 所造成，因而可推得 PANi 的 doping 的程度較差以致於導電度最差。Batch8-20 可見到 350nm 附近的吸收強度降低，而 450nm 處及 650nm 以後的吸收強度稍有增加，可推得 PANi_{EB salt} 的比例較 batch7-20 為高，doping 的程度較好而使導電度上升。在 batch9-20 的吸收光譜中可見到在 450nm 處及 650nm 以後有非常強烈的吸收出現，代表 PANi_{EB salt} 的比例相當高，doping 的程度為最好而使導電度為最高。從 UV-Vis 吸收光譜發現 doping 的程度是隨著 PS-b-sPHS2 的濃度增加而增加，這也與元素分析的數據相互支持，說明了導電度的變化的確是隨 doping 程度的增加而增加。

較大分子量的 PS-b-sPHS2 與苯胺單體進行共聚合所得到 PANi/PS-b-sPHS2 的結構變化似乎比較小分子量的 PS-b-sPHS1 系統來的簡單，可能是 PS-b-sPHS2 所形成的 micelle 結構相對地簡單。不同濃度的 PS-b-sPHS2 水溶液的 micelle 聚集結構都是由直徑固定約 50nm 大小的 micelle 所組成，micelle 數目隨著濃度的增加而增加，並形成聚集程度較大的大 micelle 結構。我們推論，影響最後 PANi/PS-b-sPHS 結構的主要原因應與最初的 micelle 結構有關，而因為 PS-b-sPHS2 具有穩定的最

小單位 micelle，所以 PAni/PS-b-sPHS2 的結構大部分皆為此單位 micelle 形成的串珠結構組成不同形態與密度的聚集。

雖然 PAni/PS-b-sPHS2 的行為比較單純，但仍有一些需要再確認的地方，像 **Figure.3-19(b)** 在反應一開始形成的巨大聚集，不確定是否是樣品處理上的問題或是共聚物的本身的特性；再者，**Figure.3-22(b)** 出現不易解釋的纖維狀結構。此外，並沒有觀察到以 **Figure.3-16(b)** 中的 micelle 結構為 template 的共聚物產生，這些都要再加以研究和確認。

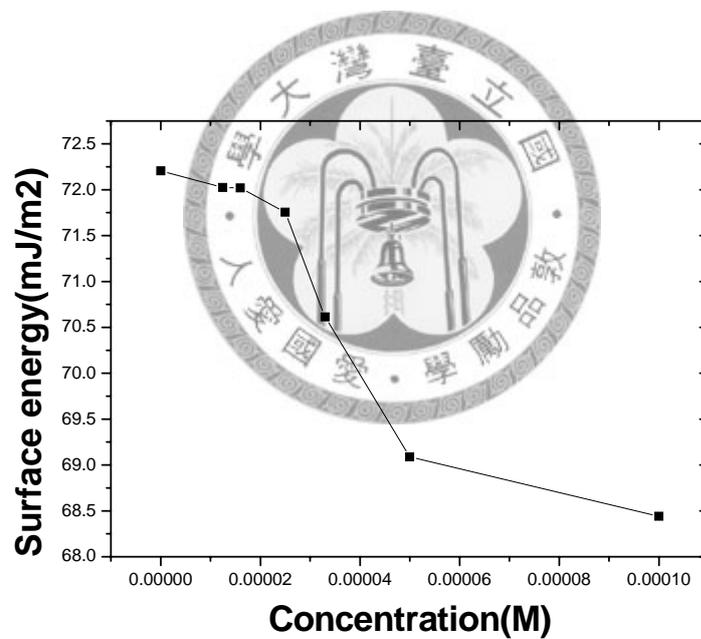


Figure.3-13 不同 PS-b-sPHS2 濃度的水溶液與表面張力的關係圖

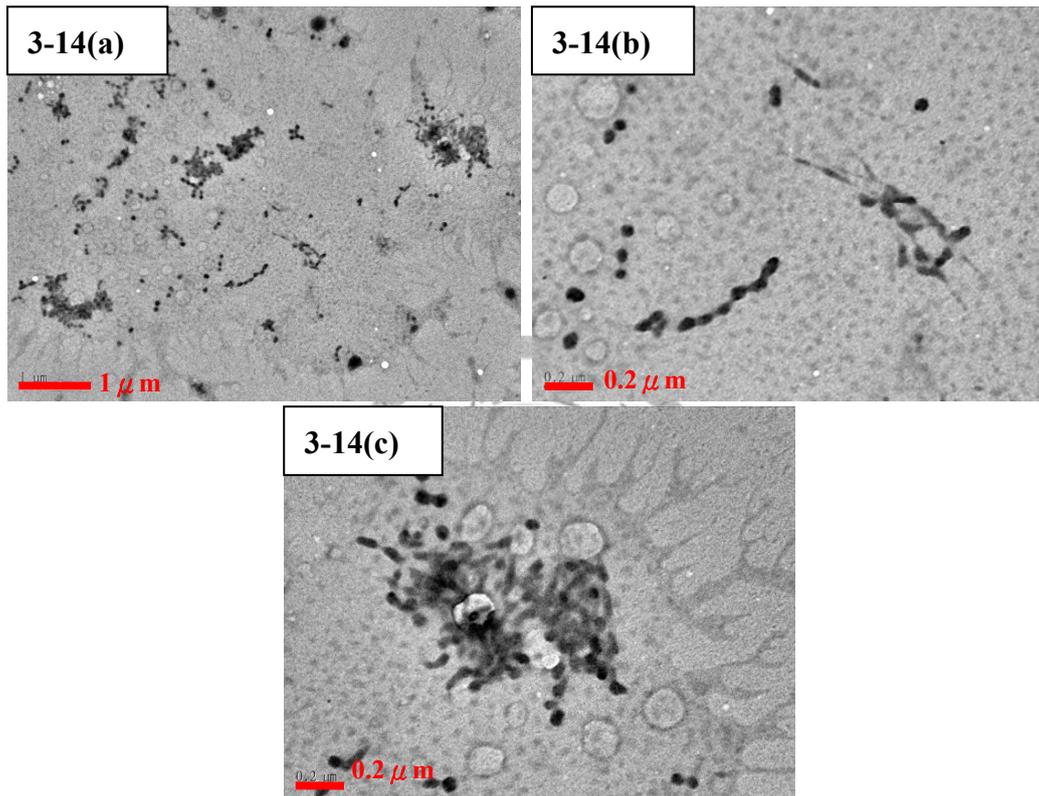


Figure.3-14 從 TEM 下所觀察到 PS-b-sPHS2 在 $8.7 \times 10^{-5} \text{M}$ 的水溶液中所形成的 micelle 結構的影像：(a)全影像；(b)放大後的串珠狀結構；(c)短柱狀結構

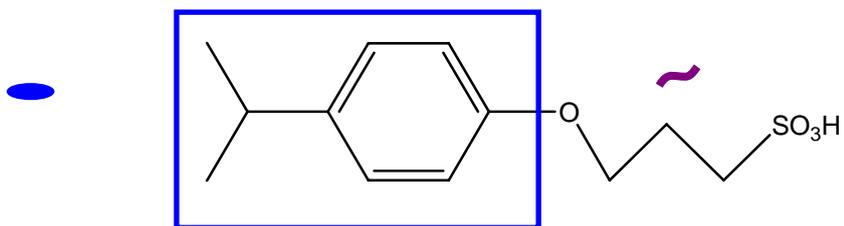
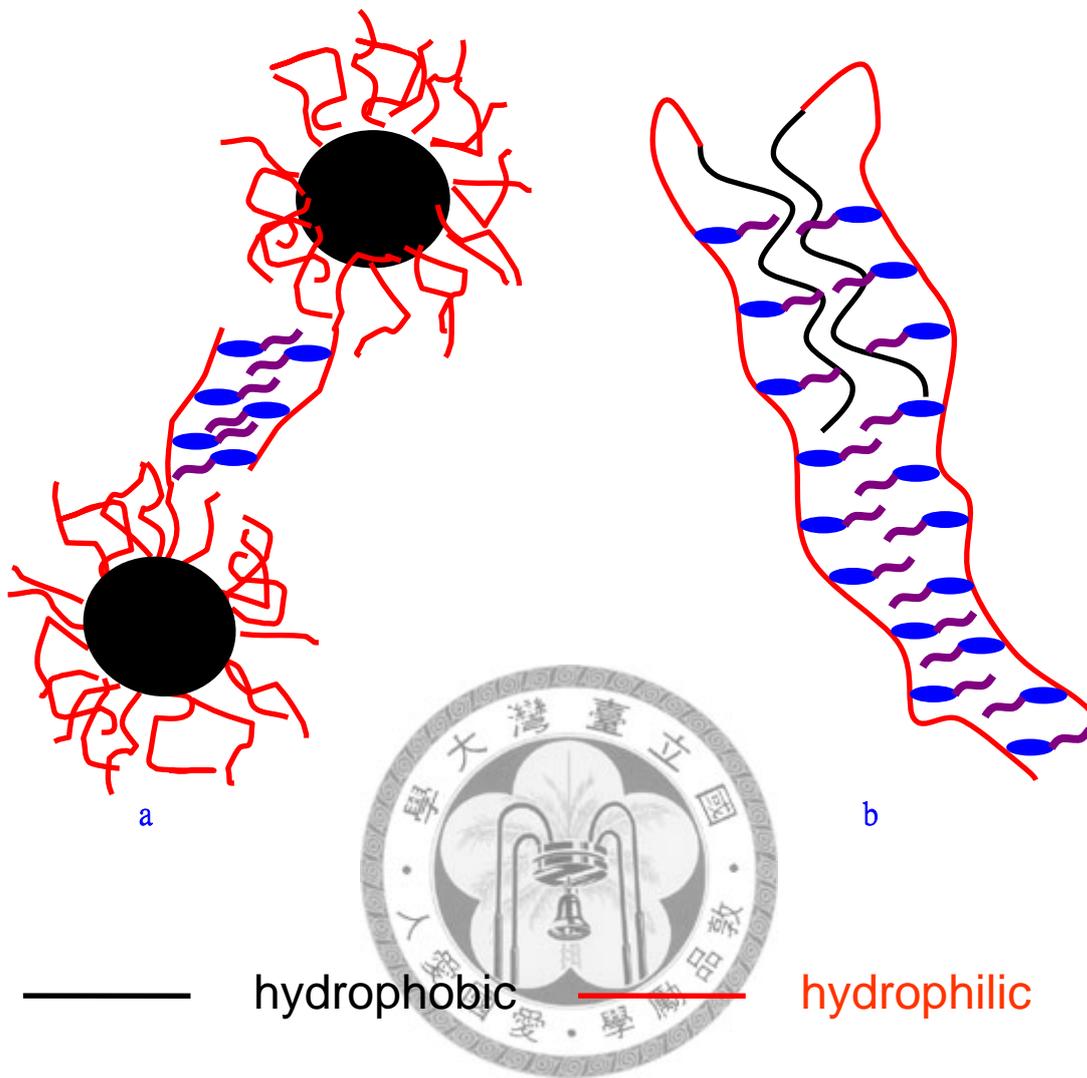


Figure.3-15 Figure.3-14 中不同結構的 micelle 的形成機制：(a)串珠狀結構；(b)短柱狀結構

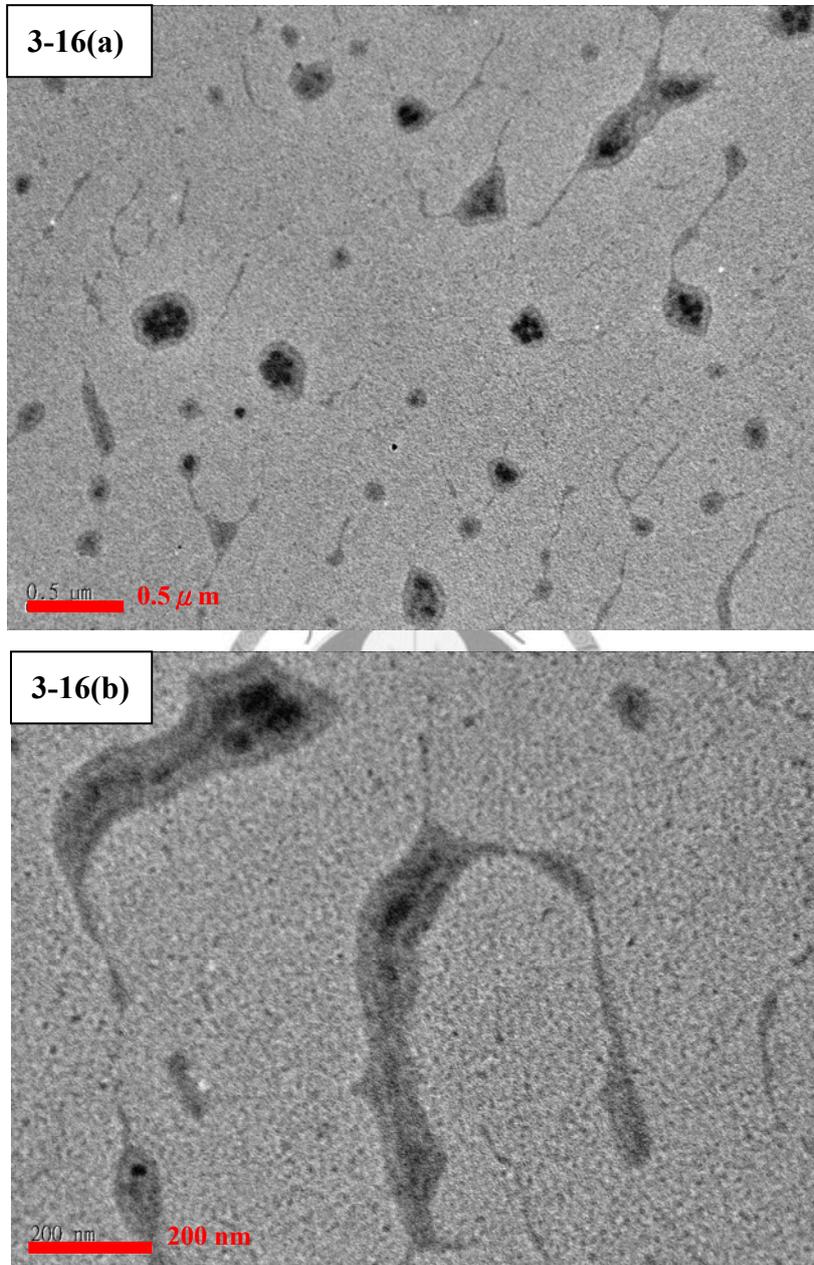


Figure.3-16 從 TEM 下所觀察到 PS-b-sPHS2 在 $1.76 \times 10^{-4} \text{M}$ 的水溶液中所形成的 micelle 結構的影像：(a)球狀聚集；(b)長條狀的結構

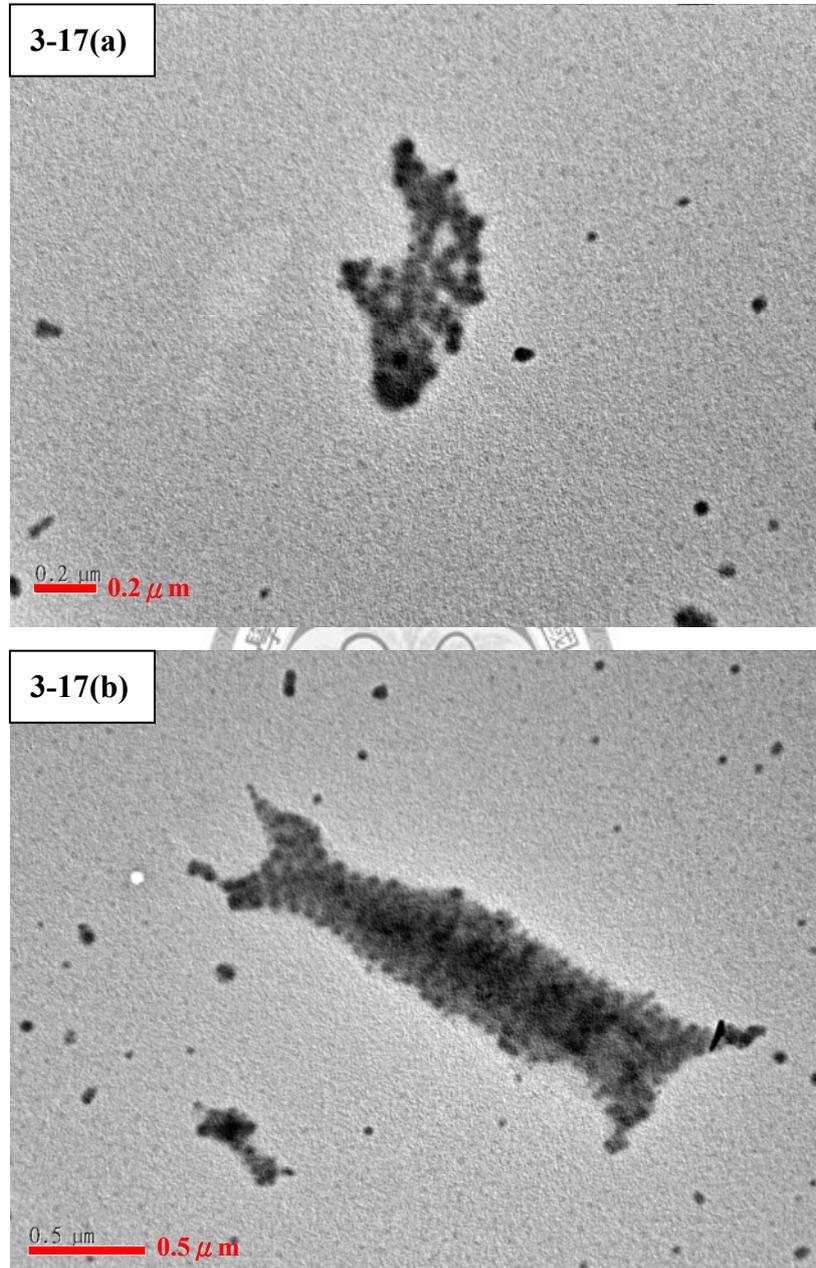
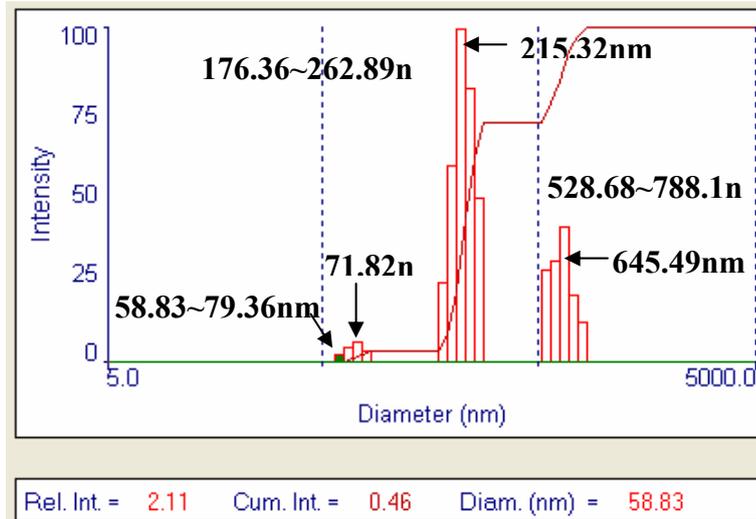
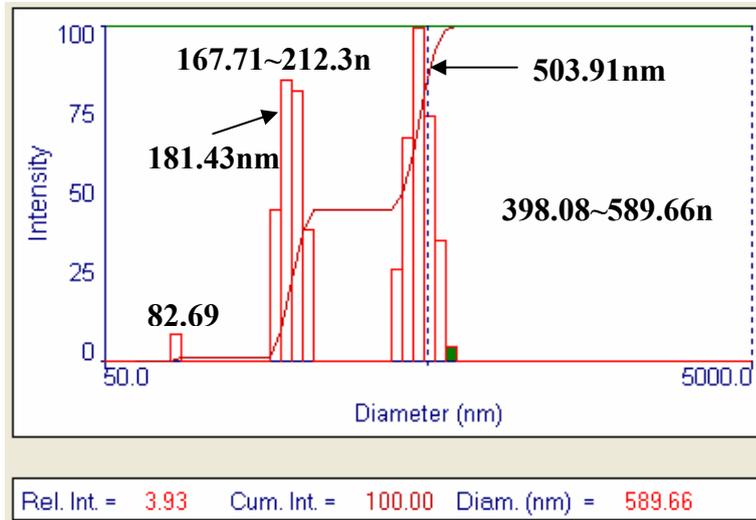


Figure.3-17 從 TEM 下所觀察到 PS-b-sPHS2 在 $2.63 \times 10^{-4} \text{M}$ 的水溶液中所形成的 micelle 結構的影像：**(a)**不規則的 micelle 聚集；**(b)**micelle 聚集而成的長條狀結構

(a) $8.7 \times 10^{-5} \text{M}$



(b) $1.76 \times 10^{-4} \text{M}$



(c) $2.63 \times 10^{-4} \text{M}$

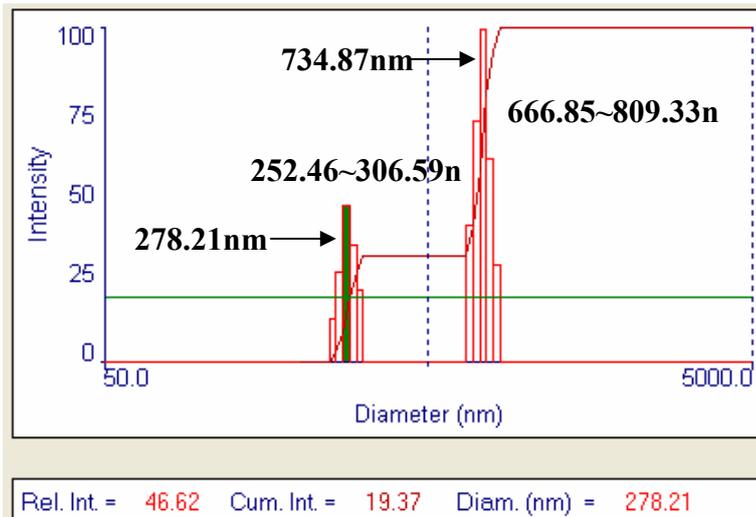


Figure.3-18 利用 Dynamic light scattering 測得不同 PS-b-sPHS2 水溶液濃度中 PS-b-sPHS2 的粒徑分布：(a) $8.7 \times 10^{-5} \text{M}$ ；(b) $1.76 \times 10^{-4} \text{M}$ ；(c) $2.63 \times 10^{-4} \text{M}$

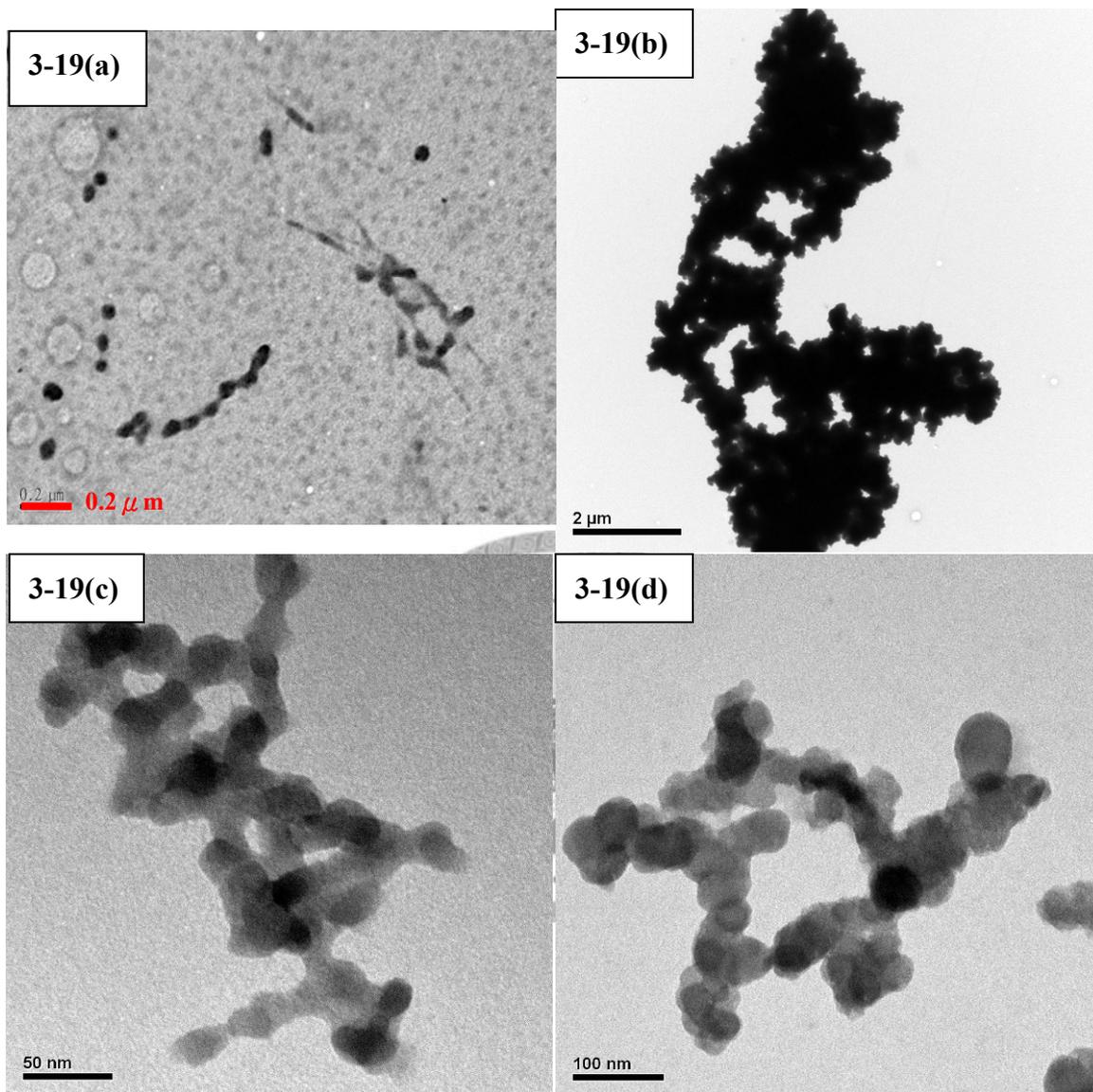


Figure.3-19 從 TEM 下所觀察到 $[PS-b-sPHS2]= 8.7 \cdot 10^{-5} M$ 水溶液所形成的 micelle 結構：**(a)**由 $\leq 50 nm$ 的 micelle 連接形成串珠狀；在與 0.1M aniline 反應**(b)**5 小時；**(c)**10 小時；**(d)**20 小時後的 PAni/PS-b-sPHS2 微結構

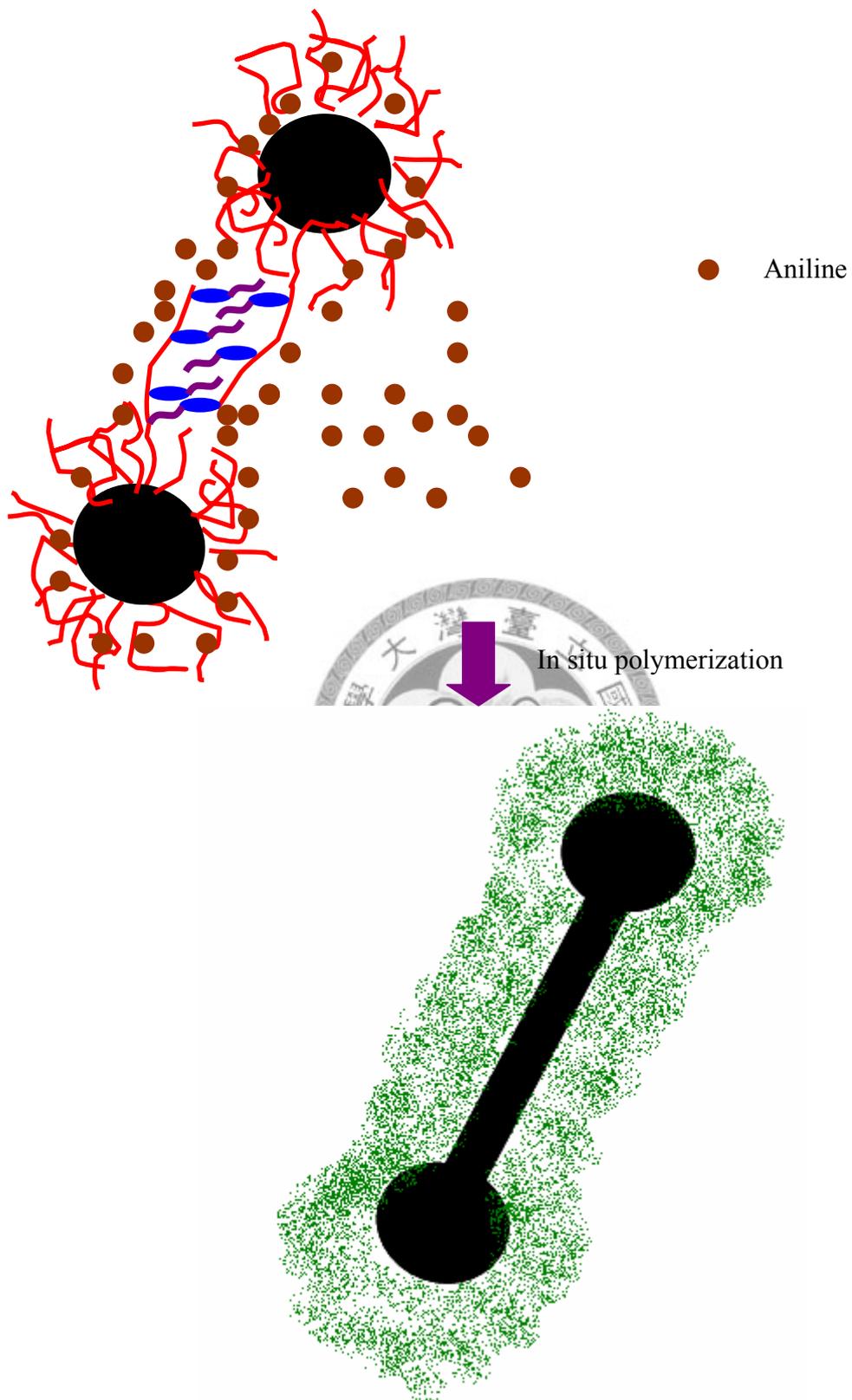


Figure.3-20 aniline 吸附在串珠狀 PS-b-sPHS 表面的磺酸根，並進行共聚合的示意圖

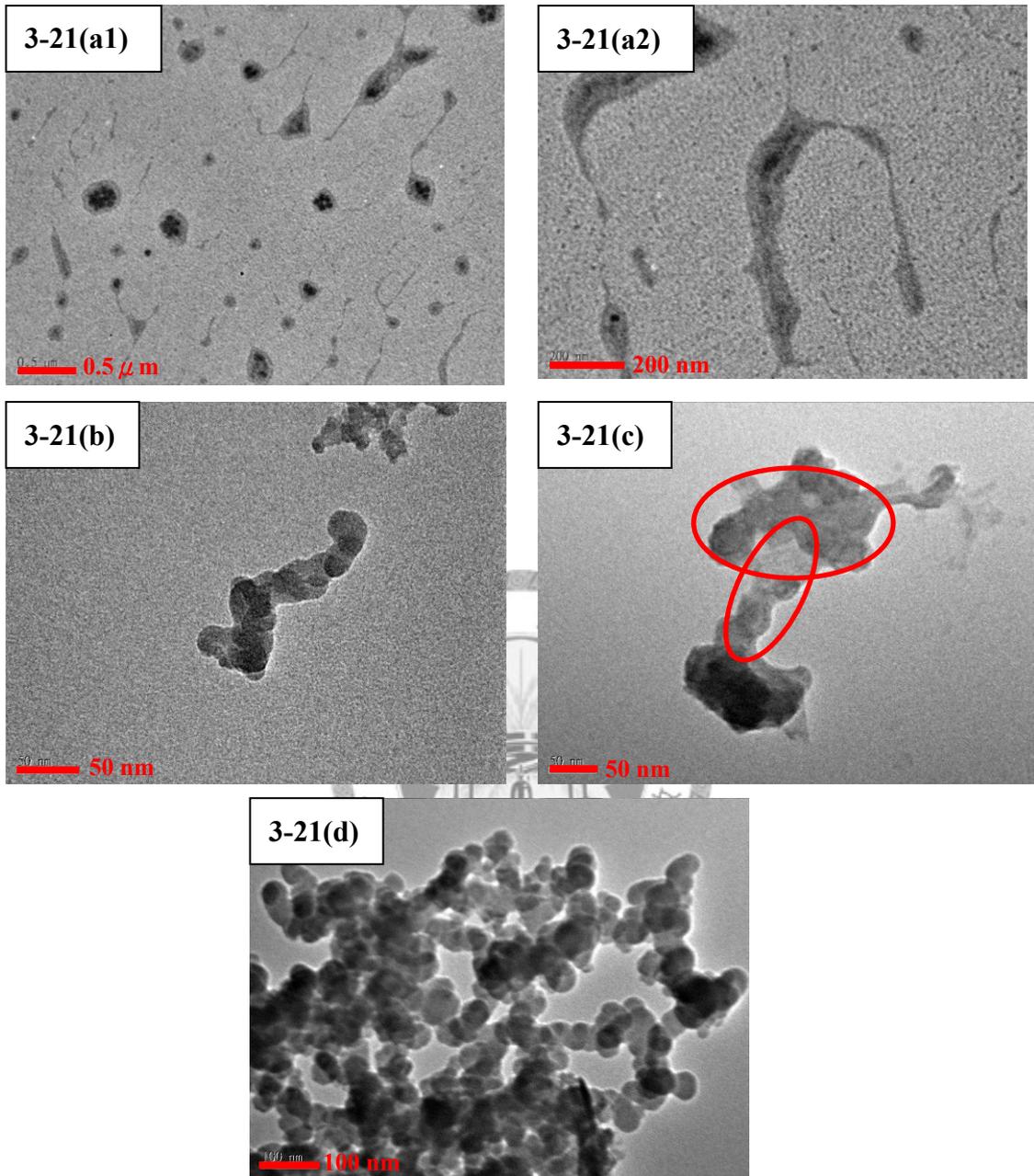


Figure.3-21 從 TEM 下所觀察到 $[PS-b-sPHS2]=1.76 \times 10^{-4} M$ 水溶液所形成的 micelle 結構：**(a1)**由 $\leq 50 nm$ 的 micelle 聚集成更大的 micelle 和**(a2)**此濃度下另一種 micelle 結構及不規則的 micelle 聚集；在與 0.1M aniline 反應**(b)**5 小時；**(c)**10 小時；**(d)**20 小時後的 PAni/PS-b-sPHS2 微結構

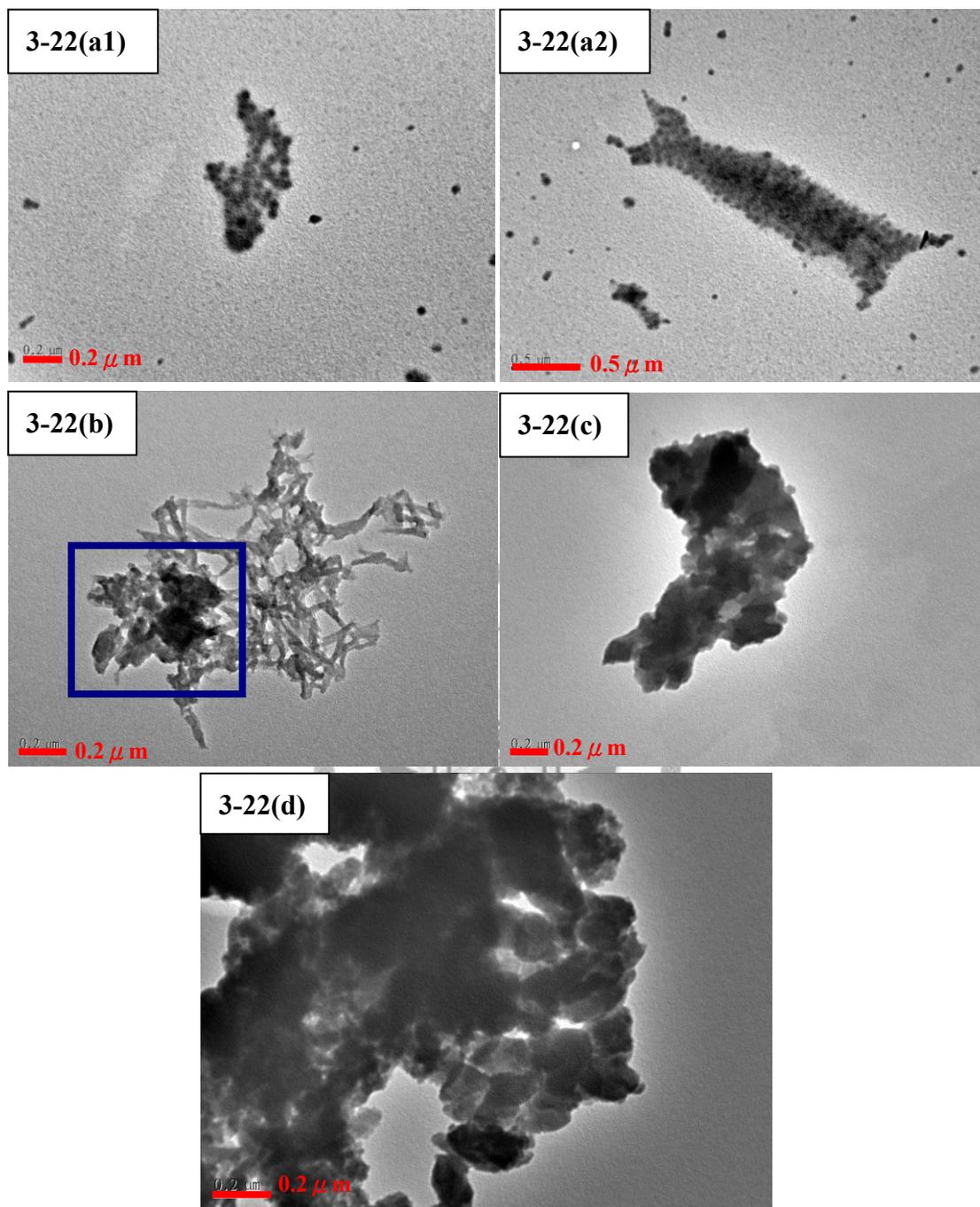


Figure.3-22 TEM 影像：(a1、a2) PS-b-sPHS2 在 $2.63 \times 10^{-4} \text{M}$ 的水溶液中形成的 micelle；在與 0.1M aniline 反應 (b) 5 小時；(c) 10 小時；(d) 20 小時所得的複合物結構

Table.3-2 [PS-b-sPHS2]= 2.63×10^{-4} M 的水溶液與 0.1M aniline 在不同聚合時間得到的 PAni/PS-b-sPHS2 的 S/N 比

Composites	S%	N%	S/N
Batch9-5	11.465	11.71	0.42
Batch9-10	14.365	13.41	0.47
Batch9-20	13.15	12.315	0.467

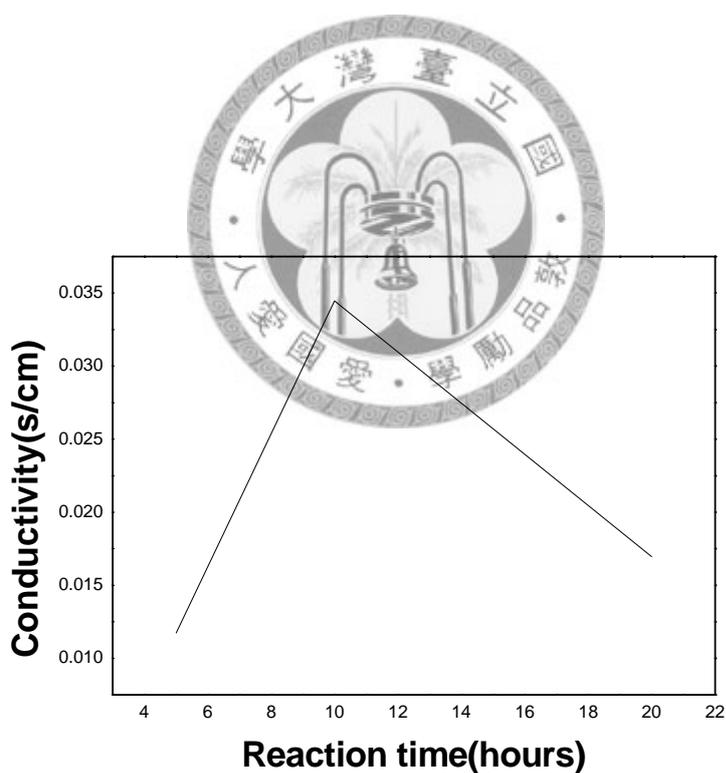


Figure.3-23 [PS-b-sPHS2]= 2.63×10^{-4} M 的水溶液與 0.1M aniline 共聚合得到的 PAni/PS-b-sPHS2 的導電度與共聚合時間的關係圖

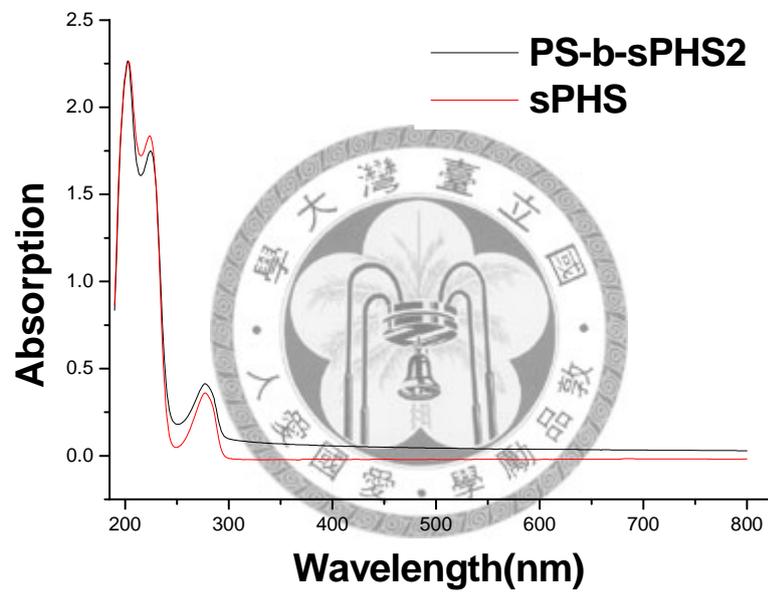
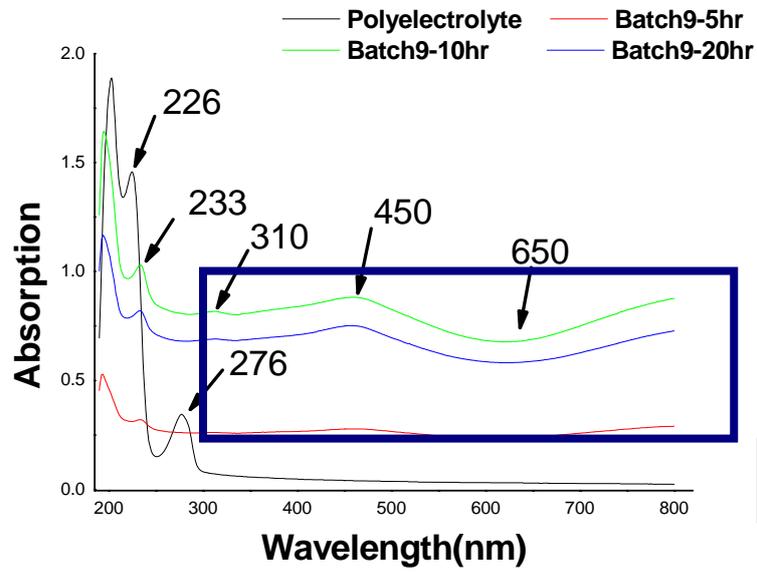


Figure.3-24 PS-b-sPHS2 與 sPHS 的吸收光譜圖



放大 5 倍

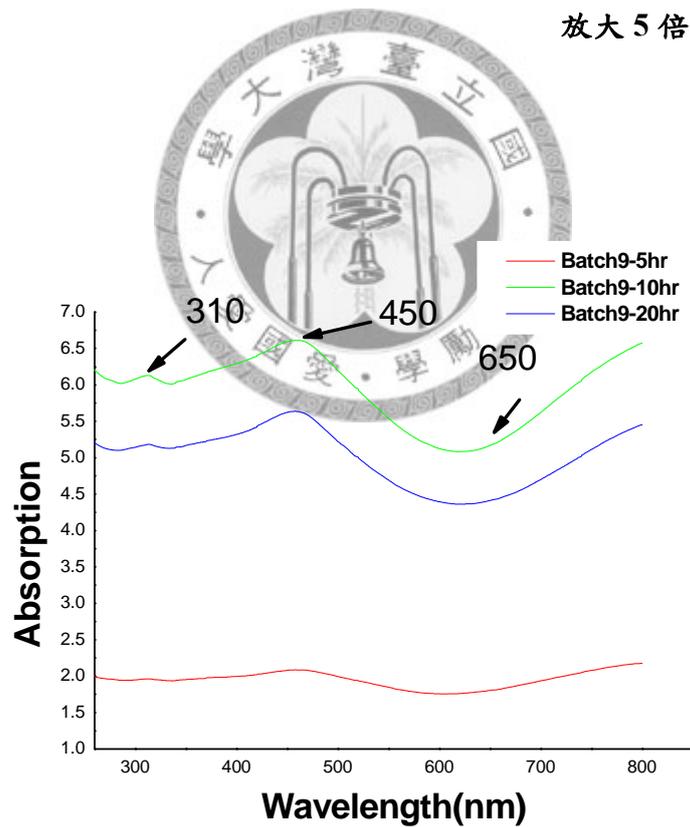


Figure.3-25 [PS-b-sPHS2] = 2.63×10^{-4} M 的水溶液與 0.1M aniline 在不同聚合時間得到的 PAni/PS-b-sPHS2 的 UV-Vis 吸收光譜

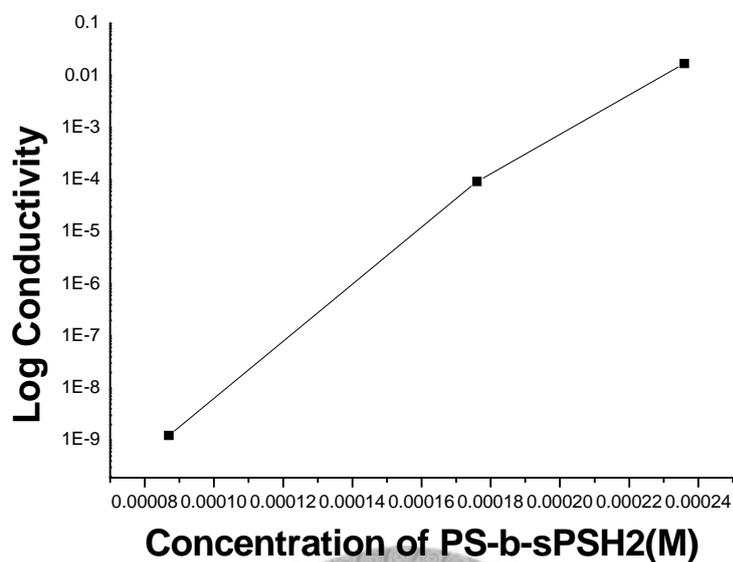


Figure.3-26 Aniline 在不同濃度的 PS-b-sPHS2 的水溶液中反應 20 小時後所得 PANi/PS-b-sPHS2 的導電度與 PS-b-sPHS2 的水溶液濃度的關係圖

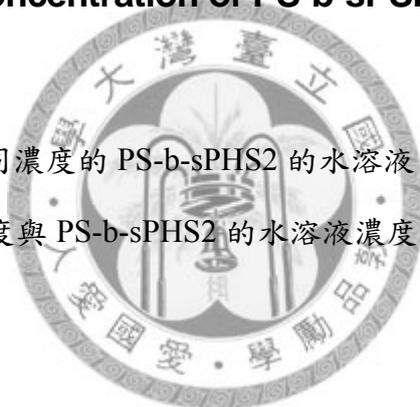


Table.3-3 0.1M aniline 在不同濃度的 PS-b-sPHS2 水溶液中反應 20 小時後所得的 PANi/PS-b-sPHS2 的 S/N 比

Composites	S%	N%	S/N
Batch7-20	4.41	7.6	0.25
Batch8-20	2.72	3.69	0.322
Batch9-20	13.15	12.315	0.467

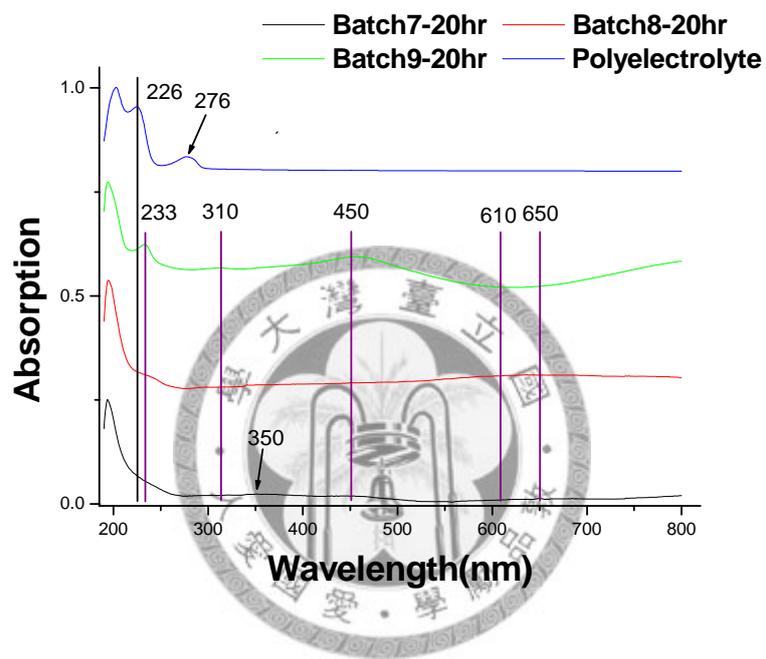


Figure.3-27 Aniline 在不同濃度的 PS-b-sPHS2 的水溶液反應 20 小時後所得 PA尼/PS-b-sPHS2 的 UV-Vis 吸收光譜

第四章 結論

我們成功地製備了兩種不同分子量大小，具有高磺酸化程度及分子量分布集中的團鍊共聚高分子電解質。此兩種高分子電解質具有相同的鍊段長度及相似的磺酸化程度；以不同濃度溶在水溶液中時會形成不同型態的微包結構。苯胺單體在與團鍊共聚高分子電解質經由在水溶液中進行乳化共聚合反應後，可獲得 PANi/block polyelectrolyte 複合物。經由 TEM 觀察複合物的微結構，發現高分子電解質濃度和反應時間長短會決定此複合物的微結構，此外團鍊共聚高分子電解質的分子量也是重要的參數。大分子量的團鍊共聚高分子電解質在水溶液中形成穩定的固定尺寸的微包並隨著濃度變化有不同的聚集結構，由此高分子獲得的 PANi 複合物的結構則以微包形成的串珠為基礎，尺寸隨反應時間增加而變大，應為聚苯胺持續聚合所造成。當團鍊共聚高分子電解質的濃度增加時，PANi 複合物會有較高密度的聚集，且 PANi 在較短的反應時間內即聚合完全，反應時間增加只增加 PANi 複合物的聚集程度；每當高分子濃度增加一倍，導電度會急遽上升 3~4 個級數；此外，在導電度的實驗中亦發現只需要相當少量的苯胺單體便可得到具有良好的導電度的 PANi 複合物。相對的，小分子量的團鍊共聚高分子電解質在不同濃度的水溶液中形成的微包型態及尺寸較不固定，與苯胺單體進行共聚合反應的行為也比較複雜。大致上的趨勢是：複合物的尺寸會隨反應時間增加而變大，高分子濃度的增加也會造成比較大尺寸的聚集物；但所得 PANi 複合物的導電度並不高，需做二次摻雜才能使導電度提高，且較無明顯且一致的變化趨勢。導電度可能受到 PANi 複合物的生長機制、摻雜的程度及微結構的影響，需做進一步的探討及研究。

未來展望

此研究中所設計的高分子電解質及與 PANi 產生的複合物具有多種微結構，尤其是 PANi/polyelectrolyte 複合物藉由改變高分子電解質水溶液濃度而有複雜不易解釋之現象產生，特別是小分子量的高分子電解質。而小分子量高分子電解質在水溶液中所呈現的結構就已經複雜許多，這可能是導致 PANi/polyelectrolyte 微結構複雜多變的主因，為探求 PANi/polyelectrolyte 微結構形成的機制，必須先釐清高分子電解質微結構變化的因素。分子量、溶劑、溶液的酸鹼值 (PH value)、濃度及溫度等等會影響此高分子電解質的微結構，我們所設計的高分子電解質因帶有磺酸根而使水溶液為酸性，且隨著濃度升高而降低 PH value，PH value 可能是影響的主因，可以先改變高分子電解質水溶液的酸鹼度來探討 PH value 與高分子電解質微結構之間的關係，又或者改變溶液溫度等等。此系統是改變磺酸根濃度但固定 aniline 的量，可以固定 SO_3H 與 aniline 的比例但改變絕對濃度進行 *in situ* polymerization，探討絕對濃度跟微結構的關係。

此研究尚有許多未完善之處，例如 PANi 位於複合物的何處，aniline 吸附的機制等等都需進一步的探討。除此之外，此複合物的熱性質或光電性質在工業上的應用須靠後續的研究加以發展。

參考文獻

1. Shirakawa, H., et al., *Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers - Halogen Derivatives of Polyacetylene, (Ch)X*. Journal of the Chemical Society-Chemical Communications, 1977(16): p. 578-580.
2. Terje A. Skotheim, R.L.E., John R. Reynolds, *Handbook of conducting polymers* ed. N.Y. M. Dekker. 1986.
3. Macdiarmid, A.G. and A.J. Heeger, *Organic Metals and Semiconductors - the Chemistry of Polyacetylene, (Ch)X, and Its Derivatives*. Synthetic Metals, 1980. **1**(2): p. 101-118.
4. Zuo, F., et al., *Solution Studies of the Emeraldine Oxidation-State of Polyaniline*. Synthetic Metals, 1989. **29**(1): p. E445-E450.
5. Macdiarmid, A.G., et al., *Polyaniline - a New Concept in Conducting Polymers*. Synthetic Metals, 1987. **18**(1-3): p. 285-290.
6. Genies, E.M., et al., *Polyaniline - a Historical Survey*. Synthetic Metals, 1990. **36**(2): p. 139-182.
7. Focke, W.W., G.E. Wnek, and Y. Wei, *Influence of Oxidation-State, Ph, and Counterion on the Conductivity of Polyaniline*. Journal of Physical Chemistry, 1987. **91**(22): p. 5813-5818.
8. Macdiarmid, A.G., et al., *Polyaniline - Protonic Acid Doping to the Metallic Regime*. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 1985. **125**(1-4): p. 309-318.
9. Huang, J.X. and R.B. Kaner, *The intrinsic nanofibrillar morphology of polyaniline*. Chemical Communications, 2006(4): p. 367-376.
10. Huang, J.X. and R.B. Kaner, *A general chemical route to polyaniline nanofibers*. Journal of the American Chemical Society, 2004. **126**(3): p. 851-855.

11. Konyushenko, E.N., et al., *Polyaniline nanotubes: conditions of formation*. Polymer International, 2006. **55**(1): p. 31-39.
12. Stejskal, J., et al., *Oxidation of aniline: Polyaniline granules, nanotubes, and oligoaniline microspheres*. Macromolecules, 2008. **41**(10): p. 3530-3536.
13. Osterholm, J.E., et al., *Emulsion Polymerization of Aniline*. Synthetic Metals, 1993. **55**(2-3): p. 1034-1039.
14. Jing, L., et al., *Micromorphology and electrical property of the HCl-doped and DBSA-doped polyanilines*. Synthetic Metals, 2004. **142**(1-3): p. 107-111.
15. Barra, G.M.O., et al., *X-ray photoelectron spectroscopy and electrical conductivity of polyaniline doped with dodecylbenzenesulfonic acid as a function of the synthetic method*. Journal of Applied Polymer Science, 2001. **80**(4): p. 556-565.
16. Shreepathi, S. and R. Hölze, *Spectroelectrochemical investigations of soluble polyaniline synthesized via new inverse emulsion pathway*. Chemistry of Materials, 2005. **17**(16): p. 4078-4085.
17. Han, M.G., et al., *Preparation and characterization of polyaniline nanoparticles synthesized from DBSA micellar solution*. Synthetic Metals, 2002. **126**(1): p. 53-60.
18. Han, D.X., et al., *Reversed micelle polymerization: a new route for the synthesis of DBSA-polyaniline nanoparticles*. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, 2005. **259**(1-3): p. 179-187.
19. Jang, W.H., et al., *Synthesis and electrorheology of camphorsulfonic acid doped polyaniline suspensions*. Colloid and Polymer Science, 2001. **279**(8): p. 823-827.
20. Huang, J.X., et al., *Polyaniline nanofibers: Facile synthesis and chemical sensors*. Journal of the American Chemical Society, 2003. **125**(2): p. 314-315.

21. Gangopadhyay, R., A. De, and G. Ghosh, *Polyaniline-poly (vinyl alcohol) conducting composite: material with easy processability and novel application potential*. Synthetic Metals, 2001. **123**(1): p. 21-31.
22. Chen, S.A. and W.G. Fang, *Electrically Conductive Polyaniline Poly(Vinyl Alcohol) Composite Films - Physical-Properties and Morphological Structures*. Macromolecules, 1991. **24**(6): p. 1242-1248.
23. Mirmohseni, A. and G.G. Wallace, *Preparation and characterization of processable electroactive polyaniline-polyvinyl alcohol composite*. Polymer, 2003. **44**(12): p. 3523-3528.
24. Liu, J.M. and S.C. Yang, *Novel Colloidal Polyaniline Fibrils Made by Template Guided Chemical Polymerization*. Journal of the Chemical Society-Chemical Communications, 1991(21): p. 1529-1531.
25. Li, W.G., et al., *Toward understanding and optimizing the template-guided synthesis of chiral polyaniline nanocomposites*. Macromolecules, 2002. **35**(27): p. 9975-9982.
26. Dorey, S., et al., *Ultrafine nano-colloid of polyaniline*. Polymer, 2005. **46**(4): p. 1309-1315.
27. Jayanty, S., et al., *Polyelectrolyte templated polyaniline-film morphology and conductivity*. Polymer, 2003. **44**(24): p. 7265-7270.
28. Karakisla, M., M. Sacak, and U. Akbulut, *Conductive polyaniline poly(methyl methacrylate) films obtained by electropolymerization*. Journal of Applied Polymer Science, 1996. **59**(9): p. 1347-1354.
29. Park, S.Y., et al., *Polyaniline microsphere encapsulated by poly(methyl methacrylate) and investigation of its electrorheological properties*. Colloid and Polymer Science, 2003. **282**(2): p. 198-202.

30. Cho, M.S., et al., *Synthesis and electrorheological characteristics of polyaniline-coated poly(methyl methacrylate) microsphere: Size effect*. *Langmuir*, 2003. **19**(14): p. 5875-5881.
31. Kim, B.J., et al., *Preparation of PANI-coated poly(styrene-co-styrene sulfonate) nanoparticles*. *Polymer*, 2002. **43**(1): p. 111-116.
32. Barra, G.M.O., et al., *Processing, characterization and properties of conducting polyaniline-sulfonated SEBS block copolymers*. *European Polymer Journal*, 2004. **40**(9): p. 2017-2023.
33. Stejskal, J., et al., *Polyaniline dispersions 2. UV-Vis absorption spectra*. *Synthetic Metals*, 1993. **61**(3): p. 225-231.

