導電塑膠聚苯胺的製備和測試

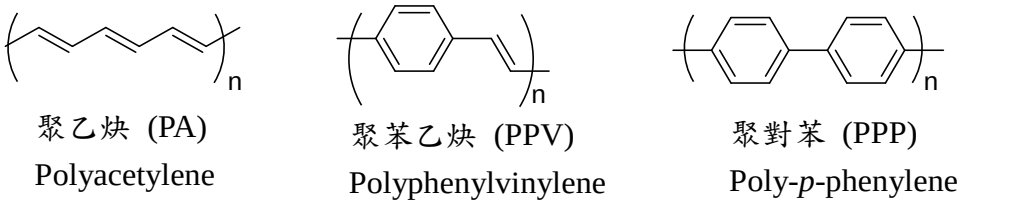
■ 實驗目的

本實驗利用苯胺為單體，以化學氧化聚合和電化學氧化聚合二種方法合成導電塑膠聚苯胺。藉由量測聚苯胺的導電性和觀察聚苯胺之電致變色，瞭解這一新穎材料的製備方法與特性。

■ 原理與概念

導電塑膠是一種新穎材料，有別於生活中一般作為絕緣體的塑膠，導電塑膠是一種能夠導電的高分子，它本身同時具有導體與塑膠此兩種南轅北轍的理化性質[1]。導電塑膠因材質輕和加工性佳而應用日廣，目前已發展出輕巧且適應性大的塑膠電池。導電塑膠又具有電致變色（electrochromism）特性，可在外加電場的作用下進行可逆的顏色與透明性變化。因此經過適當處理後可以製作成汽車的車窗玻璃，透過按壓一個按鈕，車窗由透明變成不透明，就能抵擋強烈照射的太陽光[2]。

目前已知作為導電塑膠的數種高分子如圖一所示。若分析這些高分子的結構，可歸納其主鏈（backbone）都具有共軛系統（conjugated system），此類高分子也稱為共軛高分子（conjugated polymer）。



聚乙炔 (PA) Polyacetylene

聚苯乙炔 (PPV) Polyphenylvinylene

聚對苯 (PPP) Poly-*p*-phenylene

聚吡咯 (PPy) Polypyrrole

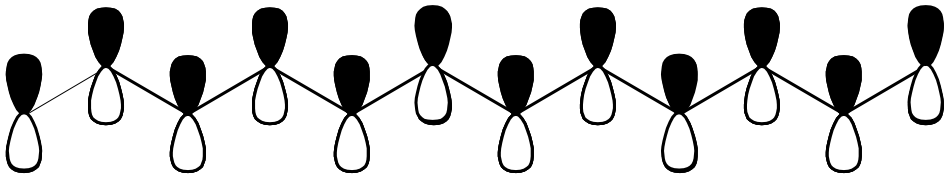
聚噻吩 (PTs) Polythiophene

聚苯胺 (PANI) Polyaniline

圖一：常見之導電塑膠高分子結構

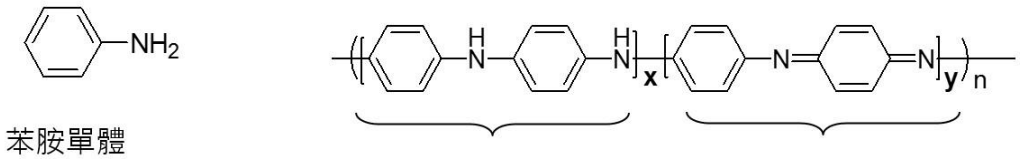
在化學中，共軛系統是連接的 *p* 軌域系統，在一分子中具有離域電子（delocalized electrons），這通常降低此分子的總能量並增加其穩定性。共軛系統通常表示為具有交替的單鍵和多鍵（雙鍵和三鍵）、孤對電子、自由基或碳正離子（carbenium ions）可以是系統的一部

分，其可以是環狀、非環狀、線性或混合的。[7] 此共軛系統是高分子能導電的第一要件。由於具共軛系統的高分子主鏈上有一連串原子的 *p* 軌域排列，而得以相互重疊，如圖二所示。連接的 *p* 軌域越多，使 *p* 軌域重疊的範圍增大，如此一來，當有自由電子在這條高分子主鏈上，在高分子的兩端施加電壓時，自由電子就能在這些區域順著電動勢（electromotive force）移動[2]。



圖二：共軛系統中各原子連接的 p 軌域

以苯胺為單體經氧化聚合法所製得之聚苯胺，結構兼具還原形式及氧化形式兩種單元，如圖四所示。若皆為還原形式聚苯胺(LE)，則聚合物為無色。若皆為氧化形式聚苯胺(PNB)，則聚合物呈現紫色。若所合成之聚苯胺兼具還原和氧化形式（EB），則外觀呈現綠藍色，如表一所示。



苯胺單體

A：苯-苯還原形式　　B：苯-醌氧化形式

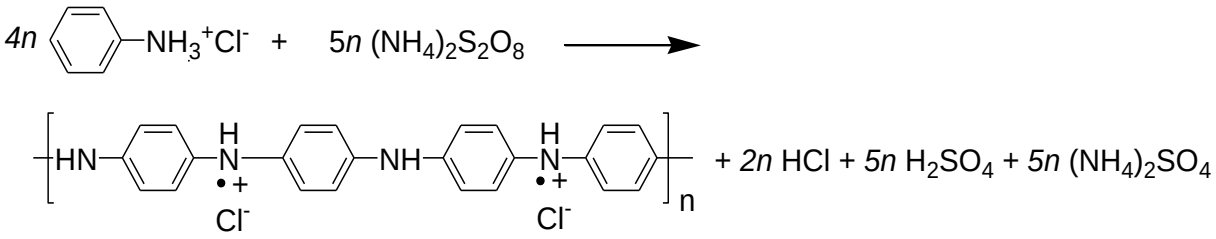
圖四：苯胺單體及聚苯胺的兩種單元

表一：不同氧化程度之聚苯胺及其性質

名稱	氧化程度	顏色
白色聚苯胺，LE （Leucoemeraldine）	y = 0 (皆為還原形式)	無/白色
綠色聚苯胺，EB （Emeraldine base）	x > 0, y > 0 (兼具氧化、還原形式)	綠/藍色
紫色聚苯胺，PNB （Pernigraniline）	x = 0 (皆為氧化形式)	紫色

本實驗利用苯胺為單體，以過硫酸銨為氧化劑進行化學氧化聚合（見圖五）合成聚苯胺。另以電解法，將苯胺單體經電化學氧化聚合在導電玻璃上。藉由量測製備所得聚苯胺的電阻

和串聯 LED 燈測試發光，驗證其導電性。本實驗同時觀察測試聚苯胺的電致變色之特性[3-6]。



圖五：化學氧化聚合法製備聚苯胺

■ 藥品、器材與材料

一、藥品

每組用量：0.4 M 苯胺鹽酸（$C_6H_5NH_2$·HCl）溶液 5 mL、0.5 M 過硫酸銨（$(NH_4)_2S_2O_8$）溶液 5 mL、0.5 M 苯胺硫酸（$C_6H_5NH_2$·1/2H_2SO_4）溶液 7 mL、95%酒精（C_2H_5OH） 10 mL、20%食鹽（NaCl）水溶液 7 mL、pH 2.5 鹽酸水溶液 20 mL。

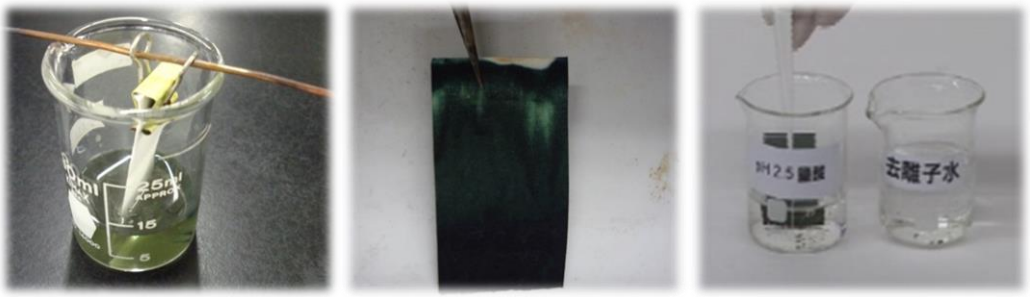
二、器材與材料

每組用量：直流電源供應器與鱷魚夾連接線 1 組、三用電表與鱷魚夾連接線 1 組、雙頭鱷魚夾連接線（10 cm） 1 條、5 mm 透明帽 LED 燈 1 個、長條濾紙（2 cm × 4 cm） 1 片、導電玻璃（2 cm × 2 cm） 1 片、載玻片 1 片、導電用銅線 2 條、長尾夾 2 個、鑷子 1 支、50 mL 燒杯 3 個、30 mL 燒杯 3 個、計時器 1 個、直尺 1 支、膠帶 10 cm、吹風機 1 台。

■ 實驗步驟

一、化學氧化法製備聚苯胺

1. 準備 1 片濾紙以長尾夾夾住一端作為拿取處。取約 5 mL 苯胺鹽酸溶液，放置於 30 mL 燒杯中，加入 5 mL 過硫酸銨溶液，以玻璃棒攪拌均勻。
2. 盡快將濾紙懸吊浸入於燒杯之反應溶液中，讓產物逐漸聚合吸附於濾紙上，過程中觀察記錄溶液顏色的變化。
3. 聚合反應進行約 5 分鐘，當溶液呈現黏稠狀後，取出濾紙，觀察聚苯胺聚合及吸附於濾紙之程度與顏色。
4. 將吸附聚苯胺之濾紙依序浸入於 pH 2.5 鹽酸和去離子水中清洗；以吹風機吹乾，留待後續進行導電性測試。實驗操作如圖六所示。



圖六：化學氧化法製備聚苯胺

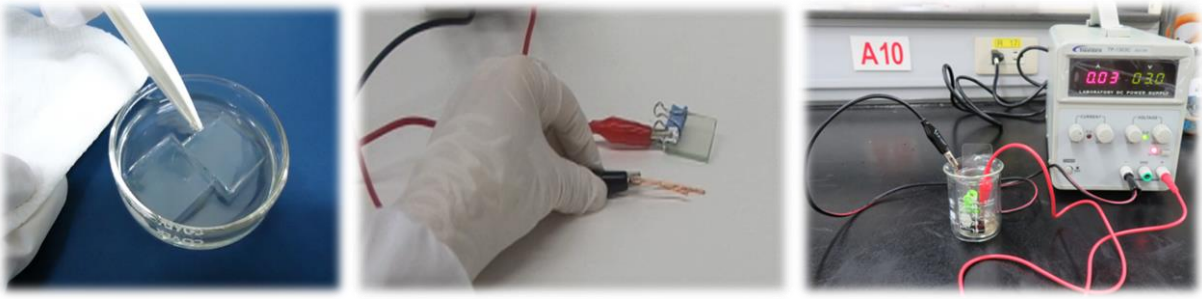
二、電化學氧化法製備聚苯胺

1. 以公用培養皿裝盛約 10 mL 的 95%酒精，將導電玻璃浸泡於酒精中清洗，以鑷子夾取出，再用去離子水沖洗乾淨，以紙巾擦乾。

2. 以長尾夾夾住導電玻璃的一端作為拿取處；鱷魚夾線的一端夾住導電玻璃，另一端連接至直流電源供應器正極（紅端）以進行氧化反應；直流電源供應器的負極（黑端）則連接銅線電極。注意：連接方向需正確！

3. 取約 7 mL 的苯胺硫酸溶液，放置於 30 mL 燒杯中，再將導電玻璃與銅線放置於溶液中，使用載玻片隔開二電極，以避免碰觸造成短路。

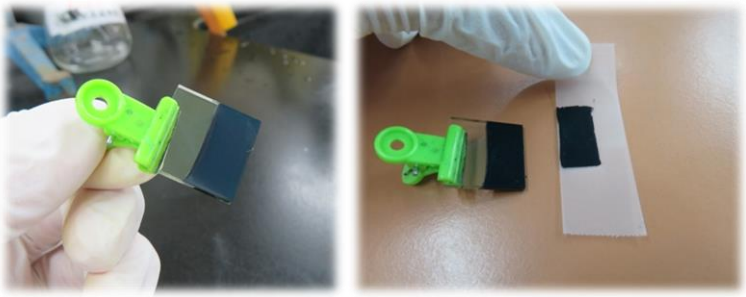
4. 開啟直流電源供應器，以 3 V 電壓進行電化學氧化聚合反應約 5 分鐘，觀察記錄導電玻璃上聚合反應和顏色變化。實驗操作如圖七所示。



圖七：電化學氧化聚合法製備聚苯胺

5. 取出導電玻璃，依序於 pH 2.5 鹽酸溶液和去離子水中浸洗。以吹風機將覆蓋於導電玻璃上的產物吹乾。

6. 取一段膠帶，貼在導電玻璃的聚苯胺上並以手指來回壓按，使聚苯胺緊緊黏附於膠帶上。取下黏附著聚苯胺的膠帶，固定於載玻片上，以進行後續的導電試驗。實驗操作如圖八所示。

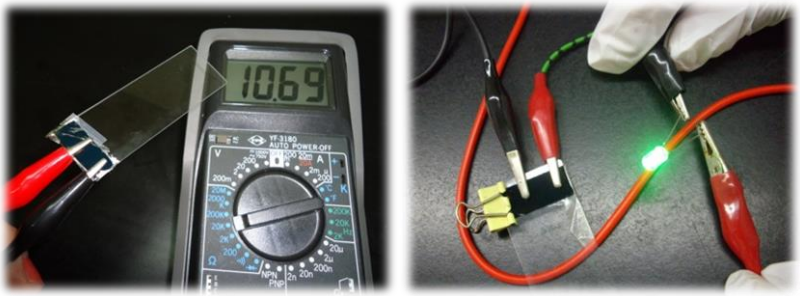


圖八：以膠帶將吹乾的聚苯胺黏附脫除

三、聚苯胺導電性測試

1. 電阻測定：將附著於實驗一的濾紙和實驗二的透明膠帶上之聚苯胺分別固定於載玻片上，以三用電表量測聚苯胺之電阻大小。測試時需注意連接聚苯胺的二支鱷魚夾的間距、深度需固定，並且量測和記錄其距離。

2. LED 燈發光測試：以鱷魚夾依序連接聚苯胺、LED 燈及直流電源供應器。開啟直流電源供應器，調整至適當的電壓，觀察 LED 燈是否發光並記錄 LED 燈可發光之最小電壓數值。實驗操作如圖九所示。



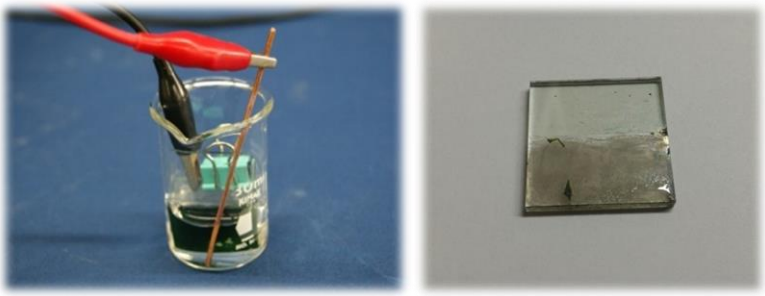
圖九：測試聚苯胺之導電性

四、電致變色試驗

1. 以 30 mL 燒杯裝取約 7 mL 的 20% NaCl 電解液，接著將前述步驟經膠帶黏貼聚苯胺後的導電玻璃，改為與直流電源供應器的負極 (黑端) 連接以進行還原反應，銅線與正極 (紅端) 連接。

2. 開啟直流電源供應器，慢慢調整電壓至約 1.5 V，觀察殘餘在導電玻璃上的聚苯胺顏色變化。

3. 重複步驟 2，但將線路反接進行氧化反應，觀察電致變色試驗的可逆性。實驗操作如圖十所示。



圖十：測試聚苯胺的電致變色特性

■ 實驗注意事項

- 苯胺具致癌性，需戴手套進行實驗以避免與皮膚接觸。
- 載玻片易折斷，小心割傷。
- 清洗乾淨的導電玻璃應以鑷子夾取，避免手上油脂沾附影響產物附著。
- 進行電化學氧化聚合法和電致變色試驗時，電解槽裝置的正負極連接需正確。
- 以 50 mL 燒杯裝取約 20 mL 的 pH 2.5 鹽酸溶液和去離子水，作為反覆浸洗用。
- 使用手指腹確實按壓膠帶以讓聚苯胺緊緊黏附於膠帶上後，再慢慢撕下膠帶，避免膠帶上黏附的聚苯胺產生裂痕而影響導電性。
- 使用三用電表測試電阻 Ω 值時，中央功能排檔需先轉至「Ω 區」的最大量測範圍，再依實測值遞減至最佳測量範圍。
- LED 燈腳為一長（+）一短（–），長腳連接直流電源供應器正極。
- 實驗後以去離子水將各連接線的鱷魚夾清洗擦拭乾淨，以避免沾附藥品造成鱷魚夾生鏽。
- 實驗結束後，廢液須倒入指定回收桶，用過的導電玻璃及載玻片置於指定回收盒中。

■ 參考資料

1. 蔡蘊明(譯)，2000 年諾貝爾化學獎。http://www.chemedu.ch.ntu.edu.tw/lecture/nobel.htm。
2. 陳壽安，物理雙月刊，**2001**, *23*, 312.
3. B. C. Sherman, W. B. Euler, and R. R. Force, *J. Chem. Educ.*, **1994**, *71*, A94.
4. R. Blair, H. Shepherd, T. Faltens, P. C. Haussmann, R. B. Kaner, S. H. Tolbert, J. Huang, S. Virji, and B. H. Weiller, *J. Chem. Educ.*, **2008**, *85*, 1102.
5. H. Goto, H. Yoneyama, F. Togashi, R. Ohta, A. Tsujimoto, E. Kita, and K. Ohshima, *J. Chem. Educ.* **2008,** *85*, 1067.
6. 臺灣大學化學系，《普通化學實驗》修訂再刷版，民國 107 年 9 月，臺大出版中心：臺北。
7. Conjugated system, https://en.wikipedia.org/wiki/Conjugated_system.

日期：_____時間：_____；學號：_____；姓名：_____；組別：_____

導電塑膠聚苯胺的製備和測試

一、實驗數據與結果

（一）聚苯胺導電性測試

聚苯胺製程	成品外觀	LED 測試		電阻	
		電夾距離/深度	燈亮電壓	電夾距離/深度	聚苯胺
化學氧化聚合					
電化學聚合					

（二）電致變色測試

還原反應 電壓 (V)	反應時間 (min)	導電玻璃 外觀變化	銅線 外觀變化	氯化鈉溶液 顏色變化

二、問題與討論

1. 以 20% NaCl 電解液進行電致變色時，電壓不可以太大，需控制在 1.5 V 以下，為什麼？
2. 試舉出以過硫酸銨進行化學氧化聚合時，可能影響所合成之聚苯胺導電性的可能變因，並設計實驗驗證之。

教材設計：張芫睿、佘瑞琳，國立臺灣大學化學系

資料來源：《臺灣化學教育》(http://chemed.chemistry.org.tw/)，第三十一期。