

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810050650.1

[51] Int. Cl.

C08L 79/02 (2006.01)

C08K 5/521 (2006.01)

C08K 5/42 (2006.01)

C08J 3/03 (2006.01)

C09D 179/02 (2006.01)

[43] 公开日 2008年9月10日

[11] 公开号 CN 101260234A

[22] 申请日 2008.4.25

[21] 申请号 200810050650.1

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625 号

[72] 发明人 张红明 李 季 刘年江 王献红

罗 晶 王佛松

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公
司

代理人 马守忠

权利要求书 2 页 说明书 7 页

[54] 发明名称

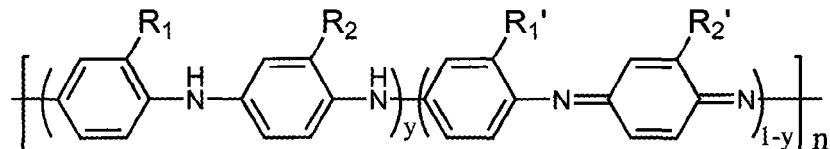
一种高导电率聚苯胺水分散液及制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种高导电率聚苯胺水分散液及制备方法。该水分散液组成为本征态聚苯胺、掺杂剂、水溶性高聚物或水、水与醇、水与酮共混溶液。将上述各组分按配比充分混合，混合物充分搅拌后得到掺杂态聚苯胺水分散液。水分散液的粒子达呈正态分布，粒径在 10nm 到 500nm 之间；该水分散液稳定性很好，在室温放置 2 年，溶液虽然有沉淀，经过搅拌即可恢复的原始分散溶液状态；可通过喷涂、刷涂或浇铸制备出很高的电导率不同电导率的导电涂层，电导率达到 $10^0 - 10^2 \text{ S/cm}$ ；同时具有很好的环境稳定性、化学稳定性和一定的机械强度；掺杂的聚苯胺膜具有好的耐碱性，在 $\text{pH} = 12$ 的溶液中仍保持有电化学活性。

1. 一种高导电率聚苯胺水分散液，其特征在于，其组成如下：本征态聚苯胺、掺杂剂、水溶性高聚物或水、水与醇、水与酮共混溶液；

所述的本征态聚苯胺，其结构式为：



y 在 0 与 1 之间， $n=1-500$ ；

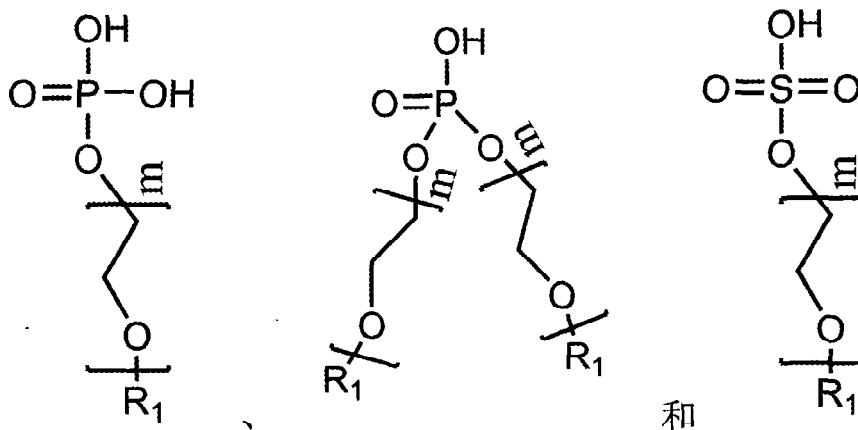
$\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_1', \text{R}_2'$ 分别为 H、 $\text{C}_k\text{H}_{2k+1}$ 或 $\text{OC}_k\text{H}_{2k+1}$ ，其中， $k=0-20$ ；

分散介质为水、水与醇溶液或水与酮溶液；其中，醇包括：甲醇、乙醇、丙醇、丁醇或异丁醇；酮包括：丙酮，丁酮或环己酮；

水与醇的体积比为：(100:0) ~ (100:40)；水与酮的体积比为：(100:0) ~ (100:40)；

水溶性高聚物为：聚乙烯醇、聚环氧乙烷、聚乙烯醇缩甲醛、聚乙烯醇缩甲醛硅树脂、聚乙烯基甲醚、水性聚氨酯或水性环氧树脂；

掺杂剂为下面的结构式中的一种或几种的混合物：



其中， $m=1-6$, R_1 为 $\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$ 或 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_x$ ，其中， $x=0-16$ ；本征态聚苯胺与掺杂剂的摩尔比例为 1:0.3—1:2。

2、如权利要求 1 所述的一种高导电率聚苯胺水分散液的制备方

法，其特征在于，步骤和条件如下：

- 1) 将上述各组分按配比充分混合，加热到 30—90℃，电磁搅拌 1—48 小时；
- 2) 再在放置玻璃珠或瓷球的容器中，振荡器振荡 2—48 小时；
- 3) 用超声波处理 0.5—48 小时，得到一种高导电率聚苯胺水分散液。

一种高导电率聚苯胺水分散液及制备方法

技术领域

本发明涉及一种高导电率聚苯胺水分散液及制备方法。

技术背景

聚苯胺(PANI)由于其链段的刚性和链间强的相互作用,致使其不溶不熔,这给导电聚苯胺的结构表征、结构-性能关系的研究及加工带来一定的困难,极大的限制了其在技术上的广泛应用。Y. Cao、Heeger 以及 Smith 等人在 *Synth. Met.*, 1992, 48, 91 和 *Synth. Met.*, 1993, 57, 3514 中,首次报道了“反离子诱导加工性”,以有机酸 $RM-H^+$ 对 PANI 进行掺杂时,对离子 RM^- 悬挂在 PANI 链侧,可以起到接枝聚合物中支链的增容作用。考虑到水是一种价廉、无污染的物质,如果能用水代替有机溶剂制备水溶性导电聚苯胺,不仅有利于环境保护,还会带来更大的经济效益。近年来,随着环境保护意识的增强,聚苯胺的水性加工显得格外迫切。

王献红、耿延侯等人在美国专利 5795942, 中国专利 97115977.7 以及 96122196.8 中公开了一种制备了水溶性导电聚苯胺的方法,将对离子 RM^- 中的 R 官能团设计为带有长链亲水性基团乙氧基的酸性磷酸酯或磺酸酯,去掺杂本征态聚苯胺得到水溶性的导电聚苯胺。这种方法的特点是可以直接利用本征态聚苯胺,避免了原位聚合苯胺过程中合成条件苛刻、不易提纯等缺点,得到的导电聚苯胺水溶液成膜后其电导率达 10^{-9} - 10^0 S/cm。此外,由于磷酸酯掺杂剂本身的优良的增塑性,所成膜的柔韧性很好。但是,该导电膜耐水性较差,经水浸

泡强度降低，同时电导率急剧下降，其环境稳定性限制了其应用。

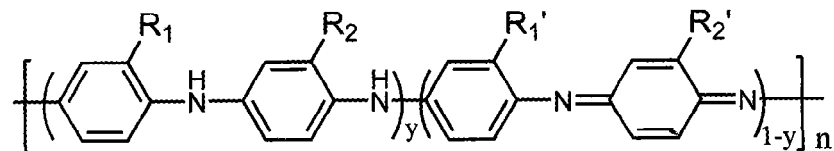
发明内容

为提高水基导电聚苯胺的电导率与耐水性，本发明提出了用带有短链乙氧基的磷酸酯或磺酸酯作为掺杂剂去掺杂聚苯胺，制备出水分散性导电聚苯胺，聚苯胺在水溶液中达到纳米分散的水平。

本发明可通过短链酸性磷酸酯或磺酸酯作为聚苯胺粉末掺杂剂，以水、或水与醇溶液、或水与酮溶液为分散介质，在不需要添加任何助剂，不需要复杂工艺和设备的前提下，可以制备出一种纳米分散的水性导电聚苯胺液，通过室温浇铸成膜，可以很简便地得到高电导率的导电膜，电导率达到 10^0 - 10^2 S/cm。

本发明提供的一种高电导率聚苯胺水分散液的组成为：本征态聚苯胺、掺杂剂、水溶性高聚物或水、水与醇、水与酮共混溶液；

所述的本征态聚苯胺，其结构式为：



y 在 0 与 1 之间， $n=1-500$ ；

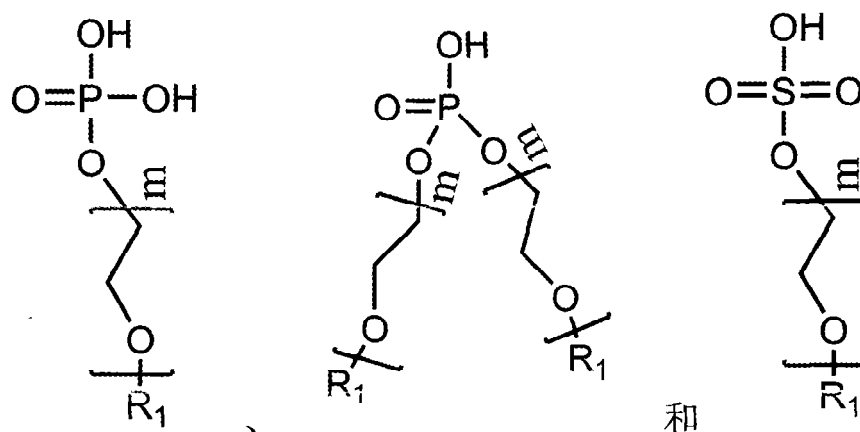
$\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_1', \text{R}_2'$ 分别为 H、 $\text{C}_k\text{H}_{2k+1}$ 或 $\text{OC}_k\text{H}_{2k+1}$ ，其中， $k=0-20$ ；

分散介质为水、水与醇溶液或水与酮溶液；其中，醇包括：甲醇、乙醇、丙醇、丁醇或异丁醇；酮包括：丙酮，丁酮或环己酮；

水与醇的体积比为： $(100:0) \sim (100:40)$ ；水与酮的体积比为： $(100:0) \sim (100:40)$ ；

水溶性高聚物为：聚乙烯醇、聚环氧乙烷、聚乙烯醇缩甲醛、聚乙烯醇缩甲醛硅树脂、聚乙烯基甲醚、水性聚氨酯或水性环氧树脂；

掺杂剂为下面的结构式中的一种或几种的混合物：



其中, $m=1-6$, R_1 为 C_xH_{2x+1} 或 $CH_2=CH(CH_2)_x$, 其中, $x=0-16$;

本征态聚苯胺与掺杂剂的摩尔比例为 1:0.3—1:2。

本发明于提供一种高电导水分散型导电聚苯胺的制备方法如下: 将上述各组分按配比充分混合, 混合物充分搅拌后得到掺杂态聚苯胺水分散液。具体制备方法如下:

- 1) 将上述各组分按配比充分混合, 加热到 30—90℃, 电磁搅拌 1—48 小时;
- 2) 再在放置玻璃珠或瓷球的容器中, 振荡器振荡 2—48 小时;
- 3) 用超声波处理 0.5—48 小时, 得到一种高导电率聚苯胺水分散液。

导电聚苯胺水分散液可通过浇铸、喷涂、刷涂等方法制成导电薄膜。

本发明的有益效果: 水分散型导电聚苯胺制备方法简单, 不需要复杂设备: 水分散型导电聚苯胺在水溶液中达到纳米级分散, 水分散液的粒子呈正态分布, 粒径在 10nm 到 500nm 之间; 此种水分散型导电聚苯胺稳定性很好, 在室温放置 2 年, 溶液虽然有沉淀, 但经过简单的搅拌即可恢复的原始分散溶液状态; 此种水分散型导电聚苯胺可

以通过喷涂、刷涂或浇铸等方法制备出不同电导率的导电涂层，此导电涂层有很高的电导率，达到 10^0 - 10^2 S/cm，同时具有很好的环境稳定性、化学稳定性和一定的机械强度；掺杂的聚苯胺膜具有比较好的耐碱性，在碱性溶液中浸泡后仍保持有一定的电导率，在 pH=12 的溶液中仍保持有电化学活性。

具体实施方式

实施例 1:

将 1.5g PANI 粉末、3.7g $(\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)\text{O})_2\text{PO}(\text{OH})$ 分别加入到 300ml 水中，将上述溶液加热 40℃ 电磁搅拌 10 小时，用超声波处理 5 小时，即得到掺杂态聚苯胺水分散液，溶液浇铸成膜电导率为 11.5S/cm。

实施例 2:

将 1.0g PANI 粉末、0.73g $(\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)\text{O})_2\text{PO}(\text{OH})$ 分别加入到 100ml 水中，将上述溶液加热 30℃ 电磁搅拌 1 小时，振荡器振荡 2 小时，即得到掺杂态聚苯胺水分散液，溶液浇铸成膜电导率为 2.8S/cm。

实施例 3:

将 1.2g PANI 粉末、0.6g $(\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)\text{O})_2\text{PO}(\text{OH})$ 以及 2.3g $[\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)\text{O}]\text{PO}(\text{OH})_2$ 加入到水/乙醇 200ml (体积比为 5: 2) 中，在 50℃ 加热电磁搅拌 10 小时或着超声波处理 20 小时，得到绿色的水分散液，动态光散射 (DLS) 测得导电聚苯胺水分散液的粒子呈正态分布，粒径在 30nm 到 100nm 之间。此溶液浇铸成膜电导率为

25.5S/cm，并且在强碱性环境中具有良好的电化学活性。在水中浸泡两个月后膜完整无损。

实施例 4:

将 0.8g PANI 粉末、3.9g $(\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)\text{O})_2\text{PO}(\text{OH})$ 分别加入到 280ml 水/丙酮 (5:2) 中，将上述溶液加热 90℃ 电磁搅拌 48 小时，超声波处理 0.5 小时，即得到掺杂态聚苯胺水分散液，溶液浇铸成膜电导率为 58 S/cm。

实施例 5:

取实施例 3 的溶液 10ml，加入溶有 1.3g 聚乙烯醇缩甲醛的 20ml 水溶液中，加入玻璃珠，振荡器振荡 48 小时，得到绿色的水分散液，动态光散射 (DLS) 测得导电聚苯胺水分散液的粒子呈正态分布，粒径在 60nm 到 140nm 之间。此溶液喷涂成膜电导率为 4.5S/cm。

实施例 6:

取实施例 3 的溶液 10ml，加入溶有 1.6g 水性聚氨酯的 30ml 水溶液中，超声波超声 10 小时，得到绿色的水分散液，此溶液刷涂成膜电导率为 7.5S/cm。

实施例 7:

取实施例 3 的溶液 10ml，加入溶有 1.6g 聚乙烯醇缩甲醛硅树脂的 30ml 水溶液中，超声波超声 10 小时，得到绿色的水分散液，此溶液浇铸成膜电导率为 22.5S/cm。有良好的电化学稳定性，在 PH=14 的碱性环境中，仍有电化学活性。

实施例 8:

按实施例 1 研匀 0.8g PANI 粉末、0.6g $(\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O})_2\text{PO}(\text{OH})$, 1.3g $(\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O})\text{PO}(\text{OH})_2$ 以及 0.5g 水性环氧树脂中加入 120ml 的水/丙酮 (5: 1), 60°C 加热电磁搅拌 25h 得到绿色的水分散液, 动态光散射 (DLS) 测得导电聚苯胺水分散液的粒子呈正态分布, 粒径在 130nm 到 200nm 之间。此溶液浇铸成膜电导率为 2.5S/cm。

实施例 9:

往 1.0g PANI 粉末、2.7g $(\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)\text{O})_2\text{PO}(\text{OH})$ 混合物加入 150ml 水/丁酮 (2: 1), 将上述混合物 60°C 加热电磁搅拌 25h, 超声波处理 50 小时, 即得到掺杂态聚苯胺水分散液, 溶液浇铸成膜电导率为 80.5S/cm。粒径在 20nm 到 50nm 之间, 水中浸泡五个月后膜完整无损。

实施例 10:

往 1.6g PANI 粉末、3.9g $(\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)\text{O})_2\text{PO}(\text{OH})$ 混合物加入 280ml 水/丁酮 (5: 2), 将上述混合物 60°C 加热电磁搅拌 30h, 振荡器振荡 48 小时, 超声波处理 48 小时, 即得到掺杂态聚苯胺水分散液, 溶液浇铸成膜电导率为 102.5S/cm。

实施例 11:

将 1.3g 聚乙烯基甲醚溶解在 30ml 水中, 在电磁搅拌下加入 10ml 实施例 2 制备的掺杂态聚苯胺溶液, 继续搅拌 6 小时, 室温刷涂成膜, 膜的电导率为 2.6S/cm。

实施例 12:

将 0.5g 聚苯胺和 0.7g $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{OPO}(\text{OH})_2$ 用 20ml 水按实施

例 2 的方法加工，由此得到的水分散液浇铸成膜，膜的电导率为 18.6S/cm，并且具有良好的电化学可逆性。

实施例 13:

将 0.6g 聚苯胺、1.4g H(OCH₂CH₂) O) SO₃H 按实施例 3 的方法加工，可制备水分散掺杂态聚苯胺，由此溶液浇铸成膜，得到的膜的电导率为 12.5S/cm。