

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl<sup>6</sup>



[12] 发明专利申请公开说明书

C08L 79/02

C08J 3/03

[21] 申请号 96122196.8

[43]公开日 1998年7月1日

[11] 公开号 CN 1186091A

[22]申请日 96.12.25

[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159号

[72]发明人 耿延候 王献红 李季  
景遐斌 王佛松

权利要求书 2 页 说明书 4.0 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 掺杂态聚苯胺水溶液和水系分散液的制备

[57]摘要

本发明属于掺杂态聚苯胺水溶液和水系分散液的制备方法。

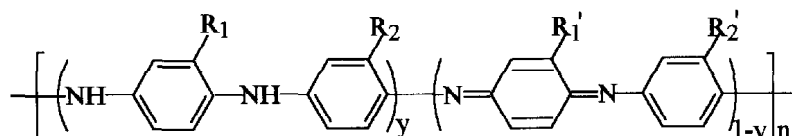
本发明以水为溶剂或分散介质，采用带有亲水官能团的质子酸作掺杂剂，制备了聚苯胺的水溶液或水系分散液。通过和水溶性聚合物或齐聚物共混，可制备固含量介于1~70g/100ml的溶液或溶胶。本方法操作简单，可制备无毒、无公害、涂层电导率介于 $10^{-9}$ ~ $10^0$ S/cm的水系导电涂料，可广泛用于抗静电、电磁屏蔽及防腐蚀等领域。

(BJ)第 1456 号

## 权 利 要 求 书

1. 一种掺杂态聚苯胺水溶液或水系分散液的制备方法其特征在于聚苯胺溶液或水系分散液由以下组份组成:

聚苯胺结构如下:



其中  $R_1, R_2, R'_1, R'_2 = C_nH_{2n+1}(n=0-18)$ , 或  $OC_nH_{2n+1}(n=0-18)$ ;

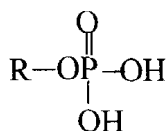
溶剂或分散介质: 水;

水溶性高聚物: 聚乙烯醇(PVAc), 聚环氧乙烷(PEO), 聚乙烯基甲醚, 聚甲醛等;

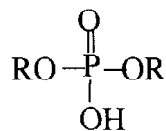
水溶性齐聚物: 酚醛树脂, 三聚氰胺等;

除泡剂: 脂肪酸  $C_6 \sim C_{10}$  烷基酯, 氧乙烯低聚物或共聚物, 含硅消泡剂;

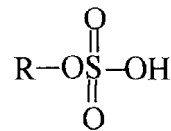
掺杂酸具有通式(1)—(3)中的结构:



(1)



(2)



(3)

$R = R_1(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{O}$  或  $R_1(\text{OCH}_2)_n\text{O}$  ( $n=1-100$ ),

其中  $R_1 = C_mH_{2m+1}$  ( $m=0-12$ ),  $C_mH_{2m+1}C_6H_4$  ( $m=0-12$ ),  $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_m$  ( $m=0-12$ ) 或  $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_mC_6H_4$  ( $m=0-12$ );

掺杂剂可为以上一种酸或几种酸的混合物;

将上述组份按一定比例充分混合, 混合物用下列方法加工, 制备掺杂态聚苯胺水溶液或水系分散液:

1) 电磁搅拌器充分搅拌 2-48 小时;

- 2) 球磨机或胶体磨加工 1 - 24 小时;
- 3) 在玻璃珠或瓷球的容器中, 用振荡器振荡 2 - 48 小时;
- 4) 用超声波处理 0.5 - 48 小时;

其中摩尔比  $N/H^+ = 0.3-1.0$ , 除泡剂 0.1-5 wt%, 总固含量 1-70 wt%, 各组份可根据需要进行调节。

# 说明书

## 掺杂态聚苯胺水溶液和水系分散液的制备

本发明属于掺杂态聚苯胺水溶液和水系分散液的制备方法。

掺杂态聚苯胺的可加工一直是各国学者追求的目标。Y. Cao 等人在 *Synth. Met.*, 48 (1992) 91 中公开了一种可溶于普通有机溶剂的掺杂态聚苯胺的制备方法，其核心在于用特殊官能团有机酸作掺杂剂。但需使用二甲苯、氯仿、间甲酚等有毒有机溶剂。A. J. Epstein、S. A. Chen 等人在 *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 2800, 118 (1996) 2545 和 *Macromolecules*, 29 (1996) 3950 中分别报导了自掺杂聚苯胺的制备方法，他们采用磺化等技术，在聚苯胺主链上接入亲水官能团——磺酸根，实现了聚苯胺在水中的溶解。但自掺杂聚苯胺的制备及纯化非常复杂，成本很高。因此，这两种方法均不利于可溶性掺杂态聚苯胺的工业化生产及大规模应用。

本发明的目的是采用水为溶剂或分散介质，用带亲水官能团的质子酸直接掺杂普通聚苯胺，制备掺杂态聚苯胺的水溶液或水系分散液，由此制备的导电涂层电导率介于  $10^{-9} \sim 10^0$  S/cm。

本发明的聚苯胺溶液或水系分散液由以下组份组成：

聚苯胺结构如下：



其中  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_1'$ ,  $\text{R}_2'$  =  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$  ( $n=0-18$ ), 或  $\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$  ( $n=0-18$ );

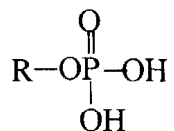
溶剂或分散介质：水；

水溶性高聚物：聚乙烯醇 (PVAc), 聚环氧乙烷 (PEO), 聚乙烯基甲醚, 聚甲醛等；

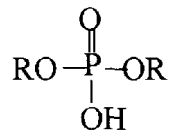
水溶性齐聚物：酚醛树脂, 三聚氰胺等；

除泡剂：脂肪酸  $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$  烷基酯, 氧乙烯低聚物或共聚物, 含硅消泡剂；

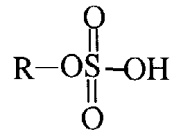
掺杂酸具有通式(1)——(3)中的结构:



(1)



(2)



(3)

$\text{R}=\text{R}_1(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{O}$  或  $\text{R}_1(\text{OCH}_2)_n\text{O}$  ( $n=1-100$ ),

其中  $\text{R}_1=\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$  ( $m=0-12$ )、 $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}\text{C}_6\text{H}_4$  ( $m=0-12$ )、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_m$  ( $m=0-12$ ) 或  $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_m\text{C}_6\text{H}_4$  ( $m=0-12$ );

掺杂剂可为以上一种酸或几种酸的混合物;

将上述组份按一定比例充分混合, 混合物用下列方法加工, 制备掺杂态聚苯胺水溶液或水系分散液:

- 1) 电磁搅拌器充分搅拌 2-48 小时;
- 2) 球磨机或胶体磨加工 1-24 小时;
- 3) 在玻璃珠或瓷球的容器中, 用振荡器振荡 2-48 小时;
- 4) 用超声波处理 0.5-48 小时;

其中摩尔比  $\text{N}/\text{H}^+ = 0.3-1.0$ , 除泡剂 0.1-5wt%, 总固含量 1-70 wt%, 各组份可根据需要进行调节。

另外, 水溶性高聚物也可使用聚环氧丙烷, 聚乙烯基吡咯烷酮, 聚乙烯基吡啶, 聚醋酸乙烯纤维素酯等。

本发明的方法可方便地制备出掺杂态聚苯胺的水溶液或水系分散液。通过调节各组份比例和体系中聚合物、齐聚物或小分子添加剂的含量、结构, 在不需复杂工艺和设备的前提下可制备出固含量 1-70 wt%, 涂层电导率介于  $10^{-9} \sim 10^0 \text{S/cm}$  的和各种基材具有良好粘结性的导电涂料。本发明的方法可经喷、刷等简单手段制备具有不同电导率的涂层。由于以水为溶剂或分散介质, 可用于制备无公害的导电涂料。

本发明提供的实施例如下:

实施例 1:

将 0.4g 聚苯胺、2.0g  $(\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_7\text{O})_2\text{PO}(\text{OH})$  和 0.05 g 甘油

脂肪酸酯在研钵中研均匀，将此混合物加入 100 ml 三口瓶中，用 50ml 二次水分三次洗涤研钵，并加入三口瓶中。将上述混合物用超声波处理 48 小时，即得到掺杂态聚苯胺的水溶液，涂膜电导率为  $1.2 \times 10^{-1}$  S/cm。

实施例 2：

将 0.4g 聚苯胺、0.1g 分子量为 1000 的聚环氧乙烷和 0.8g  $(\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_7\text{O})_2\text{PO}(\text{OH})$  及 0.4g  $\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_7\text{OPO}(\text{OH})_2$  按实施例 1 的方法混合，并在振荡器上振荡 24 小时或超声波处理 1 小时，得到的掺杂态聚苯胺水系分散液涂膜电导率为  $1.05 \times 10^{-1}$  S/cm，并具有良好的电化学性能。

实施例 3：

将 0.4g 聚苯胺和 0.6g  $(\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O})_2\text{PO}(\text{OH})$  按实施例 1 的方法处理，然后在混合液中加入 2.0g 分子量为 100,000 的聚环氧乙烷，继续振荡 24 小时，得到粘稠的聚苯胺水系分散液，涂层电导率为  $2.1 \times 10^{-4}$  S/cm，并具有和例 1 和 2 中掺杂态聚苯胺相似的电化学性能。

实施例 4：

取实施例 1 的溶液 5 ml，加入溶有 2.0g 聚乙烯醇和 0.5g 脂肪酸正辛醇酯的 50 ml 水溶液中，搅拌 24 小时。混合溶液涂层电导率约为  $4.0 \times 10^{-6}$  S/cm。并具有和例 1、2、3 中掺杂态聚苯胺相似的电化学性能。

实施例 5：

取实施例 1 的溶液 5ml，加入溶有 2.0g 聚甲醛和的 50 ml 水溶液中，搅拌 24 小时。混合溶液涂层电导率为  $4.0 \times 10^{-6}$  S/cm。

实施例 6：

将用实施例 1 中方法研均匀的聚苯胺/掺杂酸复合物 2.5 g 和 2.5g 分子量为 500 的聚环氧乙烷加入 50 ml 固含量 60 wt% 的环氧树脂中，在振荡器上振荡 24 小时，得到固含量约为 70 wt% 的导电涂料。将此溶液涂在玻璃板上，室温放置 24 小时，然后再在 50 °C 真空放置 24 小时，可制备表面电导率约  $10^{-7}$  S/cm 的涂层。

实施例 7：

将 0.4g 聚苯胺、0.52g  $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2(\text{OCH}_2)_3\text{O})_2\text{PO}(\text{OH})$  和 0.2g

Foamaster-111 用 20 ml 水按实施例 1 的方法加工，由此掺杂态聚苯胺溶液制备的聚苯胺膜电导率为  $5 \times 10^{-1}$  S/cm，并具有良好的电化学可逆性。

实施例 8：

将 1.0 g 聚乙烯基甲醚溶解在 20 ml 水中，在电磁搅拌下加入 5 ml 实施例 7 制备的掺杂态聚苯胺溶液，继续搅拌 1 小时。将 5 ml 溶液倾倒在 7x7 cm 的干净玻璃板上，室温自然成膜。所成膜的电导率为  $1.3 \times 10^{-5}$  S/cm。

实施例 9：

将 0.4 g 聚苯胺和 4.0 g  $(\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{20}\text{O})_2\text{PO}(\text{OH})$  混合均匀，和 50ml 水一起加入 100 ml 锥形瓶中，电磁搅拌 24 小时后，加入 4.0 g 分子量为 1000 的三聚氢胺和 0.4g 脂肪酸正己醇酯，继续搅拌 2 小时。此溶液可制备电导率约  $10^{-7}$  S/cm 的涂层。

实施例 10：

将 0.2g 聚苯胺、0.1 g 甘油脂肪酸酯和 1.8 g  $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{40}\text{OSO}_3\text{H}$  按实施例 1 的方法加工，可制备掺杂态聚苯胺的水溶液，由此溶液制备的膜在 1mol/L  $\text{LiClO}_4$  的碳酸丙烯酯 (PC) 电解液中具有较好的电化学可逆性，电导率约  $10^{-3}$  S/cm。