

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 96135192

※ 申請日期： 96.9.20

※IPC 分類： C08L 27/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C08K 3/04 (2006.01)

聚苯胺/碳黑複合物及其製備方法

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：國防部軍備局中山科學研究院

代表人：龔家政

住居所或營業所地址：(中文/英文)

桃園縣龍潭鄉佳安村6鄰中正路佳安段481號

國 籍：中華民國 TW

三、發明人：(共 5 人)

姓 名： 1. 楊正乾

2. 吳國輝

3. 古旺彩

4. 彭運鑫

5. 劉志漢

國 籍：1. 中華民國 TW 2. 中華民國 TW 3. 中華民國 TW

4. 中華民國 TW 5. 中華民國 TW

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☐ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☐ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種聚苯胺/碳黑複合物及其製備方法，特別是指一種聚苯胺/碳黑複合物及其製備方法，其係應用於具微波吸收性的介電材料或具防蝕性的導電塗料等領域。

【先前技術】

導電塗料發展至今已約有半個多世紀的歷史，作為導電使用的塗層，電磁波屏蔽層和防靜電塗層將有廣闊的研究開發前景和日益增加的市場需求。導電塗料的成膜物質表面電阻率較高，產生電荷時不能迅速的散逸，如此會造成塗膜表面靜電荷的積累，這對塗料在某些方面的應用造成一定的局限性；如在醫藥上要防塵、防菌；醫療手術上防電顫；礦山、石油化工上防止靜電起火、爆炸；在電子工業上集成電路要求防塵；在紡織上防纖維聚集等。導電塗料就是為了適應這種需求而發展起來的特種功能塗料。導電塗料是指電導率在 10^{-10} S/cm 以上具有導體和半導體性能的塗料，其能廣泛應用於電子電器工業、印刷電路板、開關、海洋防汙塗料、電熱材料、電磁遮罩、表面防護等領域。

使用碳系填料製備導電塗料時，通常將碳黑(主要是電導率高的爐法碳黑和乙炔碳黑)、石墨、碳纖維混合使用。文獻上對石墨做導電填料添加環氧樹脂研究就發現石墨添加量在50 wt.%左右才有明顯的導電效果，而石墨的添加會造成導電塗料的物理機械性能下降及加工性能較差，而造成導電塗料的實用性較差。

本發明利用具有導電性、防蝕性及吸波性的聚苯胺，其具有高分子質輕、易塑、原料取得、合成製備容易及環境穩定性高之優點並結合奈米碳黑的高導電性、防蝕性及吸波性之優勢，合成出一種聚苯胺/碳黑複合物，其能分散於基材(如環氧樹脂、有機矽氧烷等)中，成為一導電塗料或導電微波吸收材料，以解決高石墨添加量造成導電塗料物理機械性能下降及加工

性能較差之缺陷，且本發明不需高碳黑添加量就能達到高導電、防蝕及吸收微波之效果，並能降低習知導電塗料之重量，以方便應用於導電元件、防蝕元件或微波吸收元件之領域。

【發明內容】

本發明之主要目的在於提供一種聚苯胺/碳黑複合物及其製備方法，其具有奈米碳黑，故能提高聚苯胺之導電性。

本發明之另一目的在於提供一種聚苯胺/碳黑複合物及其製備方法，其能作為導電防蝕塗料中之添加物。

本發明之又一目的在於提供一種聚苯胺/碳黑複合物及其製備方法，其能作為導電微波吸收材料中之添加物。

本發明之再一目的在於提供一種聚苯胺/碳黑複合物及其製備方法，其能解決高石墨添加量造成導電塗料物理機械性能下降及加工性能較差之缺陷。

本發明係關於一種聚苯胺/碳黑複合物及其製備方法，該聚苯胺/碳黑複合物，包括：聚苯胺包覆碳黑形成聚苯胺/碳黑複合物；其中該聚苯胺/碳黑複合物為一聚苯胺/碳黑核殼結構；及其中該碳黑重量為該聚苯胺/碳黑複合物重量之 10-30 %。該聚苯胺/碳黑複合物之製備方法，其步驟包括：將碳黑分散於溶液中，形成碳黑溶液；將苯胺加入該碳黑溶液混合，形成第一溶液；將過氧二硫酸銨溶於酸水溶液中，形成第二溶液；及將該第二溶液加入該第一溶液反應，過濾後研磨得到聚苯胺/碳黑複合物。

【實施方式】

茲為使 貴審查委員對本發明及其製備方法之特徵及方法步驟有更進一步之瞭解與認識，提供一較佳實施例說明如後。

本發明聚苯胺/碳黑複合物，包括：

聚苯胺包覆碳黑形成聚苯胺/碳黑複合物；其中該聚苯胺/碳黑複合物為一聚

苯胺/碳黑核殼結構；及其中該碳黑重量為該聚苯胺/碳黑複合物重量之10-30%。

其中該碳黑之粒徑為10~80 nm；該聚苯胺/碳黑核殼結構之粒徑為50~250 nm (TEM 觀察)；及該碳黑較佳重量為該聚苯胺/碳黑複合物重量之20%。

本發明聚苯胺/碳黑複合物之製備方法，其步驟(如第一圖所示)包括：

- S1 將碳黑分散於溶液中，形成碳黑溶液；
- S2 將苯胺加入該碳黑溶液混合，形成第一溶液；
- S3 將過氧二硫酸銨溶於酸水溶液中，形成第二溶液；及
- S4 將該第二溶液加入該第一溶液反應，過濾後研磨得到聚苯胺/碳黑奈米複合物。

其中 S1 步驟中，該溶液為分散劑、乙醇及酸的混合溶液，且 S1 步驟中包括一超音波震盪之步驟；S2 步驟中包括蒸餾純化該苯胺之步驟；S3 步驟中該酸水溶液為鹽酸水溶液；S4 步驟中，該第二溶液加入該第一溶液反應之反應時間為1~5小時，較佳反應時間為2小時；S4 步驟中過濾及研磨之步驟間更包括一酸洗之步驟，該酸洗之步驟係使用一鹽酸，且該過濾之步驟為一抽氣過濾之步驟。

本發明聚苯胺/碳黑(PANI/CB)複合物之製備方法之較佳實施例

- (1) 將碳黑(CB; Degussa PHG-1P)加入分散劑(美國GE QF-DT-7100S)及50 ml乙醇溶液中，再加入100 ml HCl (2M)，超音波震盪一小時後，得到奈米碳黑溶液。
- (2) 苯胺(aniline)使用前先以二次蒸餾加以純化，然後將苯胺加入上述溶液中，溫度控制於0-5°C，攪拌一小時，形成第一溶液。
- (3) 將過氧二硫酸銨(APS)溶於25 ml HCl (2M)中，形成第二溶液，再將該第二溶液緩緩滴入步驟(2)之第一溶液中，充分攪拌二小時反應。
- (4) 將步驟(3)之最後生成溶液抽氣過濾後，再以HCl (2M)於室溫下進行酸洗，經抽氣過濾後取得樣品，待烘乾研磨後得到粉末的聚苯胺/碳黑奈米

複核物(為一聚苯胺/碳黑奈米核殼結構)。

含聚苯胺/碳黑之環氧樹脂複合材料之製備方法

- (1) 將15g粉體之聚苯胺/碳黑核殼結構與環氧樹脂放入燒杯中，以直流攪拌機充分攪拌。
- (2) 將步驟(1)混合物倒入長、寬各15 cm、厚度0.2 cm 的鋼模中，上下以鋼板夾住。
- (3) 利用電熱壓縮成型試驗機，在溫度80 °C，壓力35 kg.F/cm² 下熱壓2小時後，得到一微波吸收膠片(即為含聚苯胺/碳黑之環氧樹脂奈米複合材料)。

含聚苯胺/碳黑之有機矽氧烷複合材料(Ormosil-PANI/CB)之製備方法

- (1) 將四乙氧基矽甲烷(Tetraethoxysilane，簡稱TEOS)、四丙醇鋯酸鹽(Tetrapropoxide zirconate，簡稱TPOZ)及縮水甘油醚基丙基三甲氧基矽(Glycidoxypropyltrimethoxysilane，簡稱GPTMS)(莫耳比為1：1：4)前趨物，加入到硝酸水溶液(1.45 ml硝酸+36 ml去離子水)，再加入不同含量的PANI/CB (與TEOS+TPOZ+GPTMS之重量比分別為10%、20%及30%)攪拌五天；
- (2) 將四乙烯五胺(Tetraethylenepentamine，簡稱TEPA)加入步驟(1)中反應得到之最後溶液中，均勻攪拌四小時後，得到溶膠狀的含聚苯胺/碳黑之有機矽氧烷奈米複合材料。

含聚苯胺/碳黑之有機矽氧烷奈米複合材料之樣品分別標示為

Ormosil-PANI/CB(10)-10、Ormosil-PANI/CB(10)-20、Ormosil-PANI/CB(10)-30、Ormosil-PANI/CB(20)-10、Ormosil-PANI/CB(20)-20、Ormosil-PANI/CB(20)-30、Ormosil-PANI/CB(30)-10、Ormosil-PANI/CB(30)-20及Ormosil-PANI/CB(30)-30。其中Ormosil-PANI/CB(10)-10之Ormosil表示有機矽氧烷；PANI/CB表聚苯胺/碳黑；(10)表示聚苯胺/碳黑中碳黑的含量為10 wt %；-10表示含聚苯胺/碳黑之有機矽氧烷奈米複合材料中PANI/CB的含量為10 wt %，其餘類推。

含聚苯胺/碳黑之有機矽氧烷複合材料之鋁合金及含聚苯胺/碳黑之有機矽氧烷複合材料粉體之製備方法

- (1) 利用水磨機及2000 號砂紙將鋁合金片(AA-2024-T3(Al-Cu-Mg)及AA-6061-T6 (Al-Mn-Si))表面拋光；
- (3) 鹼洗(5%氫氧化鈉水溶液)及酸洗(50%硝酸水溶液)鋁合金片各一分鐘(此為去脂步驟)；
- (3) 水洗鋁合金片30秒；
- (4) 鋁合金片於室溫下乾燥四小時；
- (5) 利用旋轉塗佈機將溶膠狀的含聚苯胺/碳黑之有機矽氧烷奈米複合材料塗佈於 $2.5 \times 5 \times 0.1$ cm的鋁合金片上，共塗佈三層；
- (6) 將塗佈完成的鋁合金片及剩餘溶液在室溫靜置二天，接著 60°C 乾燥24小時，乾燥後將試片做鹽霧測試。
- (7) 或將溶膠狀的含聚苯胺/碳黑之有機矽氧烷奈米複合材料以 60°C 乾燥24小時，得到粉體的含聚苯胺/碳黑之有機矽氧烷奈米複合材料(為一網狀結構)進行光譜分析。

傅立葉紅外線光譜(FT-IR)分析

利用傅立葉紅外線光譜儀可證明聚苯胺在導電碳黑中的形成。第二圖為聚苯胺與不同碳黑含量的複合物紅外線光譜圖。第二圖中(a)為聚苯胺光譜；(b)為聚苯胺/碳黑 10% (以 PANI/CB(10)表示，顯示奈米碳黑佔聚苯胺/碳黑總重的 10%)光譜；(c)為聚苯胺/碳黑 20% (以 PANI/CB(20)表示，顯示奈米碳黑佔聚苯胺/碳黑總重的 20%)光譜及(d)為聚苯胺/碳黑 30% (以 PANI/CB(30)表示，顯示奈米碳黑佔聚苯胺/碳黑總重的 30%)光譜，其中第二圖中(a)為聚苯胺光譜，在 3460 cm^{-1} 為聚苯胺上 N-H 的振動吸收峰， 1552 及 1466 cm^{-1} 附近的兩個吸收峰分別為聚苯胺上的醌環及苯環振動吸收峰， 1386 和 1240 cm^{-1} 是醌環-苯環-醌環 (Q-B-Q) 及苯環-苯環-苯環 (B-B-B) 結構單元上的 C-N 伸縮振動吸收峰，而 $950-1110\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰的強度是隨聚苯胺主鏈上，非定域化的程度或導電度的增加而升高，因此

$950-1110\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰可視為聚苯胺是否具有導電度特性的吸收峰，又稱為 electronic like band。第二圖中(b)-(d) 複合物均有發現上述的特性吸收峰，因此可以證明聚苯胺存在於導電碳黑之中。

紫外-可見光(UV-Vis) 光譜分析

將聚苯胺/碳黑(PANI/CB)複合物加入去離子水中，以超音波震盪器震盪 10 分鐘，確定複合物分散於去離子水中後受測。第三圖為含不同重量比例碳黑之聚苯胺/碳黑(PANI/CB)複合物之紫外光-可見光(UV-Vis)光譜圖，其中(a)為奈米碳黑之光譜；(b)為 PANI/CB(30)之光譜；(c)為 PANI/CB(20)之光譜；(d)為 PANI/CB(15)之光譜；(e)為 PANI/CB(10)之光譜；(f)為 PANI/CB(5)及(g)為 PANI 之光譜。由第三圖中可觀察到碳黑在 300~800 nm 之間並無任何吸收峰的存在，原因應為碳黑本身並沒有共軛電子對所致。而 PANI/CB 複合物(聚苯胺/碳黑核殼結構)在水相的紫外-可見光光譜中出現了三個吸收峰，一個大約在 350 nm 的位置上，此為苯環上 $\pi-\pi^*$ 的轉移吸收峰，第二個肩狀約在 450 nm 的位置及 600 nm 以後的吸收有持續向高波段延伸的現象，這是聚苯胺主鏈上 cation-radical 及 polaron-bipolaron 躍遷所造成的之吸收，也就是聚苯胺上的苯環和醌環結構經過質子酸(HCl)的摻染後發生了電子游離的現象，使得苯環和醌環產生了共軛結構，因此鏈段上的電子更容易移動，表示 PANI/CB 複合物為具有電子轉移(導電)能力的 emeraldine salt 型態。另外在 450 nm 位置附近之吸收峰有隨著碳黑量增加而逐漸向低波長範圍偏移的現象，表示複合物的氧化單位會隨著碳黑添加量的增加而有增加的現象，其原因可能為碳黑可以與聚苯胺鏈段間產生電荷轉移的作用力所致，也間接解釋了 PANI/CB 複合物的導電度提高的結果。另外碳黑本身在紫外-可見光光譜中並無吸收，所以隨著碳黑在複合物中的比例增加，PANI/CB 複合物在 350 nm 及 450 nm 附近的吸收峰強度有變弱的趨勢，但此特性吸收峰都還存在，表示聚苯胺仍然為導電的 emeraldine salt 形態。

X 光繞射儀(XRD)分析

第四圖為含不同重量比例碳黑之聚苯胺/碳黑複合物之 XRD 光譜圖。第

四圖中(a)為聚苯胺(PANI)之光譜；(b)為 PANI/CB(5)之光譜；(c)為 PANI/CB(10)之光譜；(d)為 PANI/CB(15)之光譜；(e)為 PANI/CB(20)之光譜；(f)為 PANI/CB(30)及(g)為碳黑(CB)之光譜。其中碳黑在 $2\theta = 24.3^\circ$ 的位置上有一寬廣的吸收峰，顯示碳黑具有非晶型 (amorphous) 的結構，此現象可以與後面述及碳黑之 TEM 圖相對照。另外，PANI/CB 複合物在 $2\theta = 10^\circ$ 、 15° 、 21° 、 25° 位置上的吸收峰，於聚苯胺的圖型中也有出現，均屬於聚苯胺的特性吸收峰，由此可見，加入碳黑並無改變聚苯胺原本的結晶型態。但隨著碳黑在聚苯胺中的比例增加，聚苯胺各吸收峰減弱，表示碳黑的比例已經超過聚苯胺所能包覆之最大量，漸漸在聚苯胺外聚集，使得聚苯胺反而被碳黑所包覆，從後述 PANI/CB 的 SEM 圖也顯示著相類似的結果。而 PANI/CB 複合物在 $2\theta = 25^\circ$ 的吸收峰大於 $2\theta = 21^\circ$ ，其為一個高摻雜程度的 emeraldine salt 結構。

電子順磁共振光譜儀(EPR)及導電度分析

本實驗利用電子順磁共振光譜(EPR)來探討聚苯胺的自由電子特性及聚苯胺與碳黑之間作用力的關係。第五圖為含不同重量比例碳黑之聚苯胺/碳黑複合物之電子順磁共振光譜(EPR)圖，所有的光譜數據均使用 Lorentzian 分佈函數來分析，並且將譜寬(ΔH_{pp})、g 值(g factor)、自旋濃度(N_s)值與自旋-自旋弛豫時間(T_2)，整理於表 1。碳黑因為本身沒有自由電子，所以在 EPR 光譜中並無任何吸收出現，其餘 PANI/CB 複合物均具有類似 PANI 的 EPR 光譜特性。

我們利用式(1)計算出各組樣品的 g 值，其結果如表1：

$$g = g_s - (\Delta H/H_0)g_s \quad (1)$$

g_s 是參考物質 DPPH 的 g 值， ΔH 為參考物質與待測樣品的場中心半高寬的差值。純苯胺上六個碳的 g 值約為 2.0031，一個氮的 g 值約為 2.0054，其算數平均 g 值約為 2.0034，若聚苯胺的自由電子較靠近 N-H 鍵上，則其 g 值較接近 2.0054。PANI/CB 複合物的 g 值為 2.0043~2.0050，也就是複合物內聚苯胺上的自由電子較靠近 N-H 鍵，顯示複合物上的聚苯胺是介於 Emeraldine

salt型態和Emeraldine base型態之間。隨著碳黑的增加，g值有增加的趨勢，顯示碳黑的作用力會將聚苯胺上的自由電子定域化在靠近N-H 鍵上的地方，但這並不影響複合物導電的性能。且由後面表2中PANI/CB複合物的導電度值來看，當碳黑比例越高時，PANI/CB複合物的導電度也越好，可能是因為碳黑的架橋作用彌補了聚苯胺本身型態轉變所減少的導電能力。

表 1 室溫下 PANI/CB 複合物 EPR 特性參數值

樣品	$\Delta H_{pp}(G)$	g 值	$N_s(\text{Spins/g})$	$T_2(\text{sec})$
PANI	1.073	2.0044	4.01×10^7	3.05×10^{-8}
PANI/CB(5)	5.164	2.0046	3.78×10^9	6.34×10^{-9}
PANI/CB(10)	6.336	2.0043	1.68×10^{10}	5.17×10^{-9}
PANI/CB(15)	6.922	2.0046	3.78×10^{10}	4.73×10^{-9}
PANI/CB(20)	7.508	2.0047	7.70×10^{11}	4.36×10^{-9}
PANI/CB(30)	10.988	2.0050	1.36×10^{12}	2.98×10^{-9}

譜寬(Peak-to-Peak Linewidth, ΔH_{pp})

對於固體樣品而言，許多因素會影響其半高寬，較為重要者有下列諸項：
 (1)移動窄化及微細分裂未解，(2)未成對電子間作用(包括不同特性之傳導、固定、移動等未成對電子)，(3)交換窄化。從表1可看出各複合物在室溫下的譜寬大小，隨著複合物中碳黑的量越多(PANI/CB(5)→PANI/CB(30))，譜寬也越寬(5.164→10.988 G)，同時大於聚苯胺的譜寬(1.073 G)，表示聚苯胺與碳黑之間有作用力存在。譜寬的變化可能是受到電子自旋與週遭環境的相互作用以及自旋的運動或共聚物結構重排的影響，因此PANI/CB(30) 的碳黑含量最多，與聚苯胺之間的作用力也就最大，而導致譜寬最寬。間接說明了聚苯胺及碳黑很均勻的混摻，而使得作用力與碳黑含量成正比。

自旋濃度(Spin concentration; N_s)

EPR 光譜的面積約為 $(\Delta H_{pp})^2 \times h$ ，式中h 為譜高，相同條件下以DPPH

當參考物，則面積大小可知系統中未成對自旋電子數。由表1中可得知各複合物的電子自旋濃度(N_s)大小： $\text{PANI/CB(30)} > \text{PANI/CB(20)} > \text{PANI/CB(15)} > \text{PANI/CB(10)} > \text{PANI/CB(5)} > \text{PANI}$ 。PANI/CB(30)自旋濃度最大，表示此樣品上的自旋電子最多，預期PANI/CB(30)應具有最大的導電度。另外，PANI比PANI/CB(30)的自旋電子少了將近34000倍，依此現象表示碳黑的加入有助於聚苯胺上自旋電子的產生，而添加的量也與產生的自旋電子數目有關，隨著碳黑比例增加，自旋濃度也變大，預期導電度也將增大。

自旋-自旋弛豫時間(spin-spin relaxation time; T_2)

自旋弛豫過程為一電子藉由同類電子所引起之轉移，由高能狀態回到低能狀態。而自旋-自旋弛豫過程是激發態的電子轉移至鄰近電子的能量差(ΔE)造成，且弛豫時間(T_2)可由譜寬來決定，根據式(2)：

$$\frac{1}{T_2} = \frac{g\beta\Delta H_{1/2}}{\eta}, \Delta H_{1/2} = \sqrt{3}\Delta H_{pp} \quad (2)$$

β 是波耳磁子($9.274 \times 10^{-21} \text{ erg gauss}^{-1}$)， $\Delta H_{1/2}$ 為吸收峰的半高寬(gauss)， η 為常數($1.054 \times 10^{-27} \text{ ergs}$)。由表1可以得知不同碳黑含量之PANI/CB複合物其 T_2 值從 $6.34 \times 10^{-9} \text{ sec}$ 降到 $2.98 \times 10^{-9} \text{ sec}$ (PANI/CB(5)→PANI/CB(30))，而PANI本身的 T_2 值($3.05 \times 10^{-8} \text{ s}$)最高。 T_2 值大小受不同的電子環境所影響，故由於PANI/CB的比例不同造成電子環境的不同，因此可看出複合物的弛豫時間(T_2)與譜寬成反比且是隨著碳黑增加而變小。

導電度

聚苯胺屬於類一維的(quasi-one-dimensional)導電高分子，質子摻雜後使其由絕緣態(insulating states)轉變為導電態(conducting states)。本發明以鹽酸為質子酸摻雜，得到emeraldine salt結構的聚苯胺，與碳黑聚合製備成導電

複合材料，測量其電阻值，利用式(3)換算出其導電度：

$$\sigma = (1/R) \times (h/A) \quad (3)$$

導電度單位為S/cm，R 為電阻值(Ω)，h 及A為試片的厚度(cm)及面積(cm^2)。由表2可得知複合物導電度的大小為CB > PANI/CB(30) > PANI/CB(20) > PANI/CB(15) > PANI/CB(10) > PANI/CB(5) > PANI，此結果與電子自旋濃度(N_s)大小關係一致，表示電子自旋濃度愈多導電度愈好，隨著碳黑的比例增高，架橋作用也越明顯而使得複合物的導電度提升。

複合物加入有機修飾矽氧烷(Ormosil)中後，導電度下降約100倍，原因為Ormosil本身並不導電，摻入導電高分子後使其可以有 10^{-3} S/cm 以上的導電度。根據表3，當PANI/CB複合物加入Ormosil時，導電度隨著複合物中的碳黑比例增加或PANI/CB複合物含量增加而增加，而且在10-30%比例內均能使不導電的Ormosil具有 10^{-3} S/cm 以上的導電度。

表2 室溫下PANI/CB之導電度值

樣品	導電度值(S/cm)
PANI	0.19969
CB	1.22301
PANI/CB(5)	0.20569
PANI/CB(10)	0.33878
PANI/CB(15)	0.47329
PANI/CB(20)	0.63226
PANI/CB(30)	0.84523

表3 室溫下Ormosil-PANI/CB之導電度

樣品	導電度值(S/cm)
----	------------

Ormosil-PANI/CB(10)-10	0.002419
Ormosil-PANI/CB(20)-10	0.004635
Ormosil-PANI/CB(30)-10	0.007530
Ormosil-PANI/CB(10)-20	0.002593
Ormosil-PANI/CB(20)-20	0.005157
Ormosil-PANI/CB(30)-20	0.006077
Ormosil-PANI/CB(10)-30	0.003816
Ormosil-PANI/CB(20)-30	0.005652
Ormosil-PANI/CB(30)-30	0.008980

掃描式(SEM)及穿透式電子顯微鏡(TEM)分析

第六圖為碳黑的SEM圖，其平均粒徑約為10-80 nm，雖然有部份顆粒聚集的現象，但仍證明此為奈米級結構的碳黑。第七A圖至第七D圖分別為CB、PANI/CB(30)、PANI/CB(20)及PANI/CB(10)之掃描式電子顯微鏡(SEM)圖，每一張圖中下方的比例尺之長度為1 μm 。從第七D圖PANI/CB(10)中發現聚苯胺很均勻的把導電碳黑包覆起來，但是隨著碳黑比例的增加，裸露於聚苯胺外的碳黑也越多(如第七B圖所示)，由此可推測出當碳黑的添加量超過20%之後，便有過度飽和的情況。第七A圖至第七D圖可觀察到有絲狀聚苯胺的出現，此現象很有可能是形成連接各區域的導電通道，進而使其成為一個導電的網絡，也讓此複合物的導電能力更加的提高。

第八A圖至第八D圖分別為CB、PANI/CB(30)、PANI/CB(20)及PANI/CB(10)之穿透式電子顯微鏡(TEM)圖，每一張圖中下方的比例尺之長度為0.5 μm 。由圖中發現不論是碳黑的分散或是聚苯胺的包覆性均相當的理想，並沒有大量聚集的現象，而形成均勻的導電網路，因而增加複合物的導電性。第八D圖中顏色較深的部份為奈米碳黑，周圍顏色較淺的部份為聚苯胺，此處說明了聚苯胺包覆碳黑的現象。而第八A圖至第八C圖隨著碳黑

比例越高，散佈在外的碳黑也越多，此結果可與第七A圖至第七C圖之SEM圖相對照，因此從微結構上來看，以PANI/CB(20)的結構及分散最為理想，其能獲得最適切的導電度且不破壞材料的機械性及加工性。

聚苯胺/碳黑(PANI/CB)微波吸收特性分析

將CB、PANI/CB(10)、PANI/CB(20)及PANI/CB(30)複合物之粉體加入環氧樹脂中，其重量比例為3/7，製作成面積 $15\text{cm} \times 15\text{cm}$ 、厚度 0.2cm 之膠片，進行2-18及18-40 GHz微波吸收測試。第九圖中(a)為CB之環氧樹脂奈米複合材料，(b)為PANI/CB(10)之環氧樹脂奈米複合材料，(c)為PANI/CB(20)之環氧樹脂奈米複合材料及(d)為PANI/CB(30)之環氧樹脂奈米複合材料在2-18 GHz反射損失圖，其相對dB值及頻寬整理如表4。PANI/CB(30)之環氧樹脂奈米複合材料的最大吸收頻率約在11.4 GHz， $\text{dB} = -40$ ，在 $\text{dB} = -10$ 時的頻寬約3.1 GHz (10-13.1 GHz)；PANI/CB(20)之環氧樹脂奈米複合材料最大吸收頻率約在12 GHz， $\text{dB} = -16$ ，在 $\text{dB} = -10$ 時的頻寬約2.5 GHz (10.7-13.2 GHz)；PANI/CB(10)之環氧樹脂奈米複合材料最大吸收頻率約在15 GHz， $\text{dB} = -6.8$ ；CB之環氧樹脂奈米複合材料最大吸收頻率約在11 GHz， $\text{dB} = -10$ 。由以上看來，PANI/CB(30)及PANI/CB(20)之環氧樹脂奈米複合材料對於低頻雷達波的吸收都有90%以上的吸收效果，而且吸波效能優於純碳黑之環氧樹脂複合材料，其原因可能是聚苯胺與碳黑之間的表面極化作用所產生的電磁效應。PANI/CB(10)之環氧樹脂奈米複合材料的吸收效果沒有前兩項好，結果顯示在2-18 GHz 頻段範圍以PANI/CB(30)之環氧樹脂奈米複合材料吸收效能最好，判斷應是碳黑在吸波片中的含量較多所致，由此也可推測當碳黑的含量越多時，其對於低頻的吸波效能越顯著。

表4 含聚苯胺/碳黑之環氧樹脂奈米複合材料之低頻微波吸收參數表

	CB之環氧樹脂 奈米複合材料	PANI/CB(10) 之環氧樹脂奈 米複合材料	PANI/CB(20)之 環氧樹脂奈米複 合材料	PANI/CB(30)之 環氧樹脂奈米 複合材料
最大吸收頻	11.0 GHz	15.2 GHz	11.9 GHz	11.4 GHz

最大反射損	10.9 dB	6.8 dB	16 dB	40 dB
dB=-10頻寬	none	none	10.7~13.2 GHz	10~13.1 GHz

第十圖中(a)為CB之環氧樹脂奈米複合材料，(b)為PANI/CB(10)之環氧樹脂奈米複合材料，(c)為PANI/CB (20)之環氧樹脂奈米複合材料及(d)為PANI/CB (30)之環氧樹脂奈米複合材料在18-40 GHz反射損失圖，其相對dB值及頻寬整理如表5。PANI/CB(30)之環氧樹脂奈米複合材料的最大吸收頻率約在28 GHz，dB = -11.2，在dB = -10 時的頻寬約3 GHz (26.7-29.6 GHz)；PANI/CB(20)之環氧樹脂奈米複合材料最大吸收頻率約在35 GHz，dB = -16.2，在dB = -10 時的頻寬約6.5 GHz (31.9-38.4 GHz)；PANI/CB(10)之環氧樹脂奈米複合材料最大吸收頻率約在38 GHz，但並不顯著，CB之環氧樹脂奈米複合材料最大吸收頻率約在38 GHz，dB = -7.2。結果顯示在18-40 GHz頻段範圍以PANI/CB(20)之環氧樹脂奈米複合材料吸收效能最好。綜合而言PANI/CB(20)及PANI/CB(30)之環氧樹脂奈米複合材料應用於微波吸收體時，於高頻及低頻波段均能吸收90 %以上，且吸波效能優於CB之環氧樹脂奈米複合材料，由此結果顯示出此複合材料極具研究價值。

表5 含聚苯胺/碳黑之環氧樹脂奈米複合材料之高頻微波吸收參數表

	CB之環氧樹脂 奈米複合材料	PANI/CB(10) 之環氧樹脂奈 米複合材料	PANI/CB(20)之 環氧樹脂奈米複 合材料	PANI/CB(30)之 環氧樹脂奈米複 合材料
最大吸收頻	37.9 GHz	38GHz	35.0 GHz	28 GHz
最大反射損	7.2 dB	none	16.2 dB	11.2 dB
dB=-10頻寬	none	none	32~38.4 GHz	26.7~29.6 GHz

鹽霧試驗分析

將含聚苯胺/碳黑之有機矽氧烷奈米複合材料塗覆於6061-T6及

2024-T3鋁合金片，並置入符合ASTM B117 規範之鹽霧試驗機中進行耐腐蝕測試，每間隔24小時以300倍之金相顯微鏡觀察表面型態並紀錄之。依據美軍軍用規定MIL-C-81706/5541規範，100 mm² 之測試面積中鏽點不得多於兩點，且化學轉化表面處理基本上需能抵抗168小時中性鹽霧侵蝕。

第十一A圖之(a)、(b)、(c)、(d)及(e)分別表示2024-T3-0D及塗佈於2024-T3鋁合金片之 Ormosil-0D 、 Ormosil-PANI/CB(20)-10-0D 、 Ormosil-PANI/CB(20)-20-0D 及 Ormosil-PANI/CB(20)-30-0D 之金相顯微鏡圖；第十一B圖之(a)、(b)、(c)、(d)及(e)分別表示2024-T3-7D及塗佈於2024-T3鋁合金片之 Ormosil-7D 、 Ormosil-PANI/CB(20)-10-7D 、 Ormosil-PANI/CB(20)-20-7D 及 Ormosil-PANI/CB(20)-30-7D 之金相顯微鏡圖；第十一C圖之(a)、(b)、(c)、(d)及(e)分別表示6061-T6-0D及塗佈於6061-T6鋁合金片之 Ormosil-0D 、 Ormosil-PANI/CB(20)-10-0D 、 Ormosil-PANI/CB(20)-20-0D 及 Ormosil-PANI/CB(20)-30-0D 之金相顯微鏡圖；第十一D圖之(a)、(b)、(c)、(d)及(e)分別表示6061-T6-7D及塗佈於6061-T6鋁合金片之 Ormosil-7D 、 Ormosil-PANI/CB(20)-10-7D 、 Ormosil-PANI/CB(20)-20-7D 及 Ormosil-PANI/CB(20)-30-7D 之金相顯微鏡圖，其中0D及7D表實驗天數。在鹽霧試驗中，我們由金相顯微鏡來觀察鋁合金表面腐蝕的現象，6061-T6及2024-T3 空白的鋁合金片經過七天的鹽霧試驗，都有很明顯的大範圍生鏽，而有塗覆有機矽氧烷(Ormosil)的鋁合金片只有小部份的腐蝕。以含PANI/CB(20)之有機聚矽氧烷為例說明(第十一A圖至第十一D圖)，塗覆Ormosil-PANI/CB的鋁合金試片，在表面形成很緻密的結構，且經過七天的鹽霧測試後沒有任何腐蝕現象，但隨著PANI/CB(20)添加量的增加，附著的Ormosil-PANI/CB(20)，會有部份少量從鋁合金表面剝落，且PANI/CB(20)的添加量越多(30 wt.%)，剝落的情況越明顯，判斷應為混成物中的碳黑附著力不足，但此一現象並不會影響鋁合金抗腐蝕的效能。經過觀察發現，如果只是單純聚苯胺與碳黑的比例改變(PANI/CB(10, 20, 30))，影響並不會太大，金相顯微鏡的結果與Ormosil-PANI/CB(20)相似。另

外，Ormosil-PANI/CB混成塗料塗覆在6061-T6的抗腐蝕性能較2024-T3鋁合金好。

綜上所述，本發明聚苯胺/碳黑複合物能增加聚苯胺之導電性，且能應用於防蝕導電塗料及微波吸收介電材料之領域。

惟以上所述者，僅為本發明聚苯胺/碳黑複合物及其製備方法之較佳實施例而已，並非用來限定本發明實施之範圍，舉凡依本發明申請專利範圍所述之構造、特徵及精神所為之均等變化與修飾，均應包括於本發明之申請專利範圍內。

【圖式簡單說明】

第一圖為本發明聚苯胺/碳黑複合物之製備方法之步驟流程圖。

第二圖為本發明含不同重量比例碳黑之聚苯胺/碳黑複合物之紅外線光譜圖。

第三圖為本發明含不同重量比例碳黑之聚苯胺/碳黑複合物之紫外光-可見光(UV-Vis)光譜圖。

第四圖為本發明含不同重量比例碳黑之聚苯胺/碳黑複合物之X 光繞射儀(XRD)光譜圖。

第五圖為本發明含不同重量比例碳黑之聚苯胺/碳黑複合物之電子順磁共振光譜(EPR)圖。

第六圖為本發明奈米碳黑(CB)之掃描式電子顯微鏡(SEM)圖。

第七 A 圖為本發明奈米碳黑(CB)之另一掃描式電子顯微鏡(SEM)圖。

第七 B 圖為本發明 PANI/CB(30)之掃描式電子顯微鏡(SEM)圖。

第七 C 圖為本發明 PANI/CB(20)之掃描式電子顯微鏡(SEM)圖。

第七 D 圖為本發明 PANI/CB(10)之掃描式電子顯微鏡(SEM)圖。

第八 A 圖為本發明碳黑(CB)之穿透式電子顯微鏡(TEM)圖。

第八 B 圖為本發明 PANI/CB(30)之穿透式電子顯微鏡(TEM)圖。

第八 C 圖為本發明 PANI/CB(20)之穿透式電子顯微鏡(TEM)圖。

第八 D 圖為本發明 PANI/CB(10)之穿透式電子顯微鏡(TEM)圖。

第九圖為本發明碳黑環氧樹脂奈米複合材料及含不同重量比例碳黑之聚苯胺/碳黑複合物之聚苯胺/碳黑環氧樹脂奈米複合材料在 2-18 GHz 之反射失圖。

第十圖為本發明碳黑環氧樹脂奈米複合材料及含不同重量比例碳黑之聚苯胺/碳黑複合物之聚苯胺/碳黑環氧樹脂奈米複合材料在 18-40 GHz 之反射損失圖。

第十一 A 圖為本發明 2024-T3 鋁合金片、Ormosil 及不同 Ormosil-PANI/CB 塗佈於 2024-T3 鋁合金片之金相顯微鏡圖。

第十一 B 圖為本發明 2024-T3 鋁合金片、Ormosil 及不同 Ormosil-PANI/CB 塗佈於 2024-T3 鋁合金片，鹽霧試驗七天後之金相顯微鏡圖。

第十一 C 圖為本發明 6061-T6 鋁合金片、Ormosil 及不同 Ormosil-PANI/CB 塗佈於 6061-T6 鋁合金片之金相顯微鏡圖。

第十一 D 圖為 6061-T6 鋁合金片、Ormosil 及不同 Ormosil-PANI/CB 塗佈於 6061-T6 鋁合金片，鹽霧試驗七天後之金相顯微鏡圖。

【主要元件符號說明】

無

五、中文發明摘要：

本發明係關於一種聚苯胺/碳黑複合物及其製備方法，聚苯胺/碳黑複合物，包括：聚苯胺包覆碳黑形成聚苯胺/碳黑複合物，其係為一聚苯胺/碳黑核殼結構；及其中碳黑重量為聚苯胺/碳黑複合物重量之 10-30 %。聚苯胺/碳黑複合物之製備方法，其步驟包括：將碳黑分散於溶液中，形成碳黑溶液；將苯胺加入碳黑溶液混合，形成第一溶液；將過氧二硫酸銨溶於酸水溶液中，形成第二溶液；及將第二溶液加入第一溶液反應，過濾後研磨得到聚苯胺/碳黑複合物，其係為導電防蝕塗料及介電微波吸收材料之添加物。

六、英文發明摘要：

十、申請專利範圍：

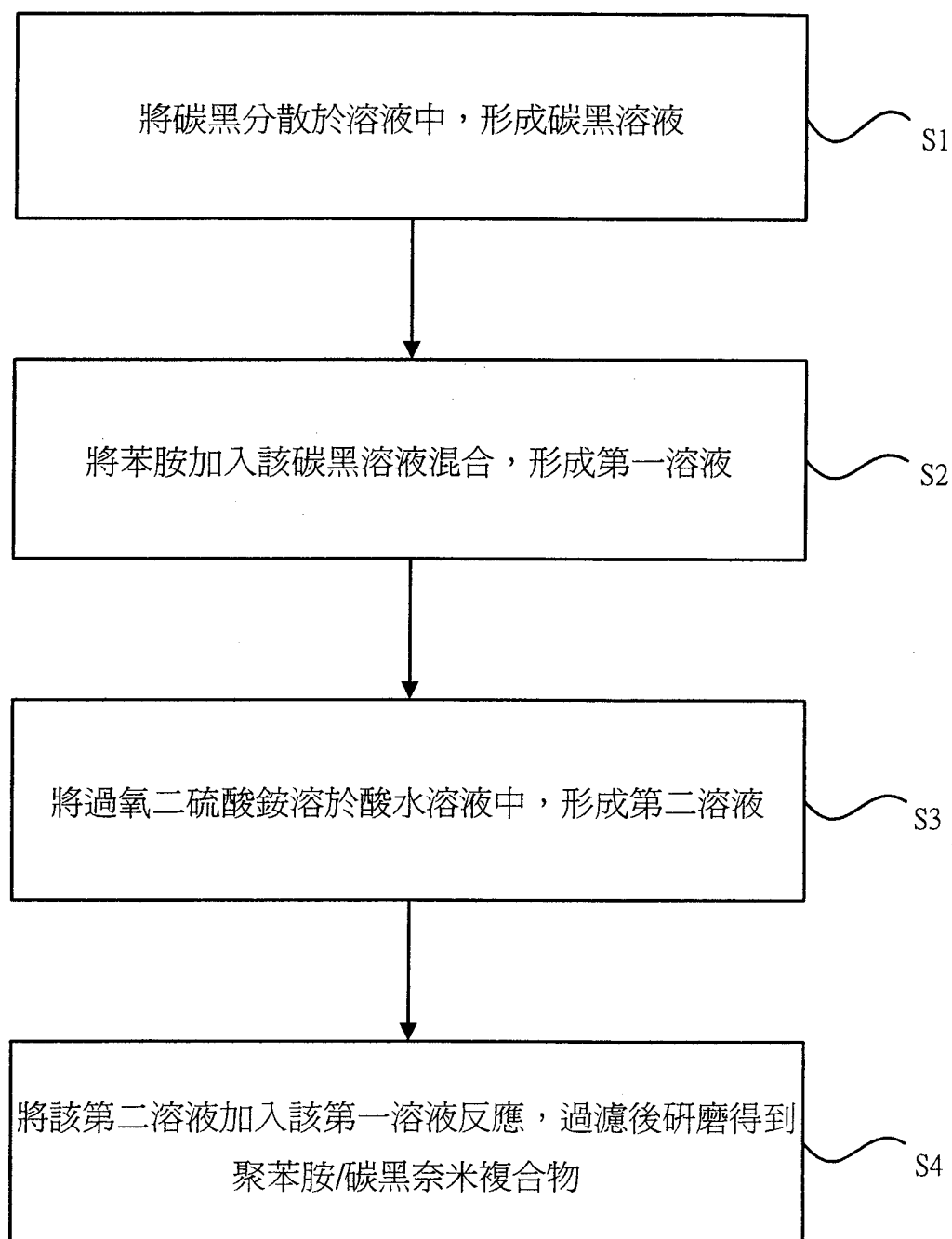
1. 一種聚苯胺/碳黑複合物，包括：
聚苯胺包覆碳黑形成聚苯胺/碳黑複合物；
其中該聚苯胺/碳黑複合物為一聚苯胺/碳黑核殼結構；及
其中該碳黑重量為該聚苯胺/碳黑複合物重量之 10-30 wt %。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之聚苯胺/碳黑複合物，其中該碳黑之粒徑為 10~80 nm。
3. 如申請專利範圍第 1 項所述之聚苯胺/碳黑複合物，其中該聚苯胺/碳黑核殼結構之粒徑為 50~250 nm。
4. 如申請專利範圍第 1 項所述之聚苯胺/碳黑複合物，其中該碳黑較佳重量為該聚苯胺/碳黑複合物重量之 20 %。
5. 一種聚苯胺/碳黑複合物之製備方法，其步驟包括：
將碳黑分散於溶液中，形成碳黑溶液；
將苯胺加入該碳黑溶液混合，形成第一溶液；
將過氧二硫酸銨溶於酸水溶液中，形成第二溶液；及
將該第二溶液加入該第一溶液反應，過濾後研磨得到聚苯胺/碳黑複合物；
其中該聚苯胺/碳黑複合物為一聚苯胺/碳黑核殼結構；及
其中該碳黑重量為該聚苯胺/碳黑複合物重量之 10-30 %。
6. 如申請專利範圍第 5 項所述之聚苯胺/碳黑複合物之製備方法，其中將該碳黑分散於溶液中，形成該碳黑溶液之步驟中，其中該溶液為分散劑、乙醇及酸的混合溶液。
7. 如申請專利範圍第 5 項所述之聚苯胺/碳黑複合物之製備方法，其中將該碳黑分散於溶液中，形成該碳黑溶液之步驟中，包括一超音波震盪之步驟。
8. 如申請專利範圍第 5 項所述之聚苯胺/碳黑複合物之製備方法，其中將該過氧二硫酸銨溶於該酸水溶液中，形成該第二溶液之步驟中，該酸水

溶液為鹽酸水溶液。

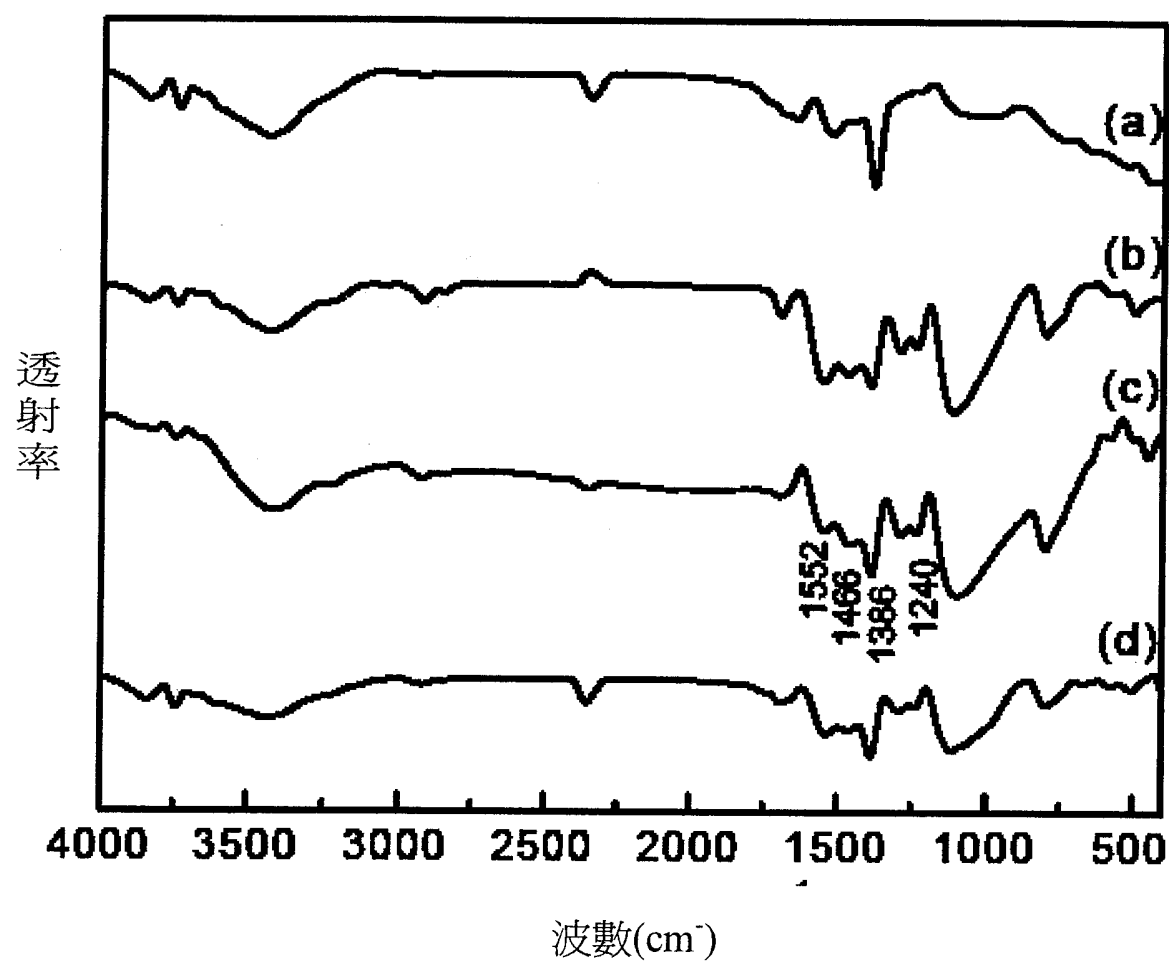
9. 如申請專利範圍第 5 項所述之聚苯胺/碳黑複合物之製備方法，其中將該第二溶液加入該第一溶液反應，過濾後研磨得到該聚苯胺/碳黑複合物之步驟中，反應時間為 1~5 小時。
10. 如申請專利範圍第 9 項所述之聚苯胺/碳黑複合物之製備方法，其中較佳反應時間為 2 小時。
11. 如申請專利範圍第 5 項所述之聚苯胺/碳黑複合物之製備方法，其中將該第二溶液加入該第一溶液反應，過濾後研磨得到該聚苯胺/碳黑複合物之步驟中，過濾及研磨之步驟間更包括一酸洗之步驟。
12. 如申請專利範圍第 11 項所述之聚苯胺/碳黑複合物之製備方法，其中酸洗之步驟係使用一鹽酸。

200914534

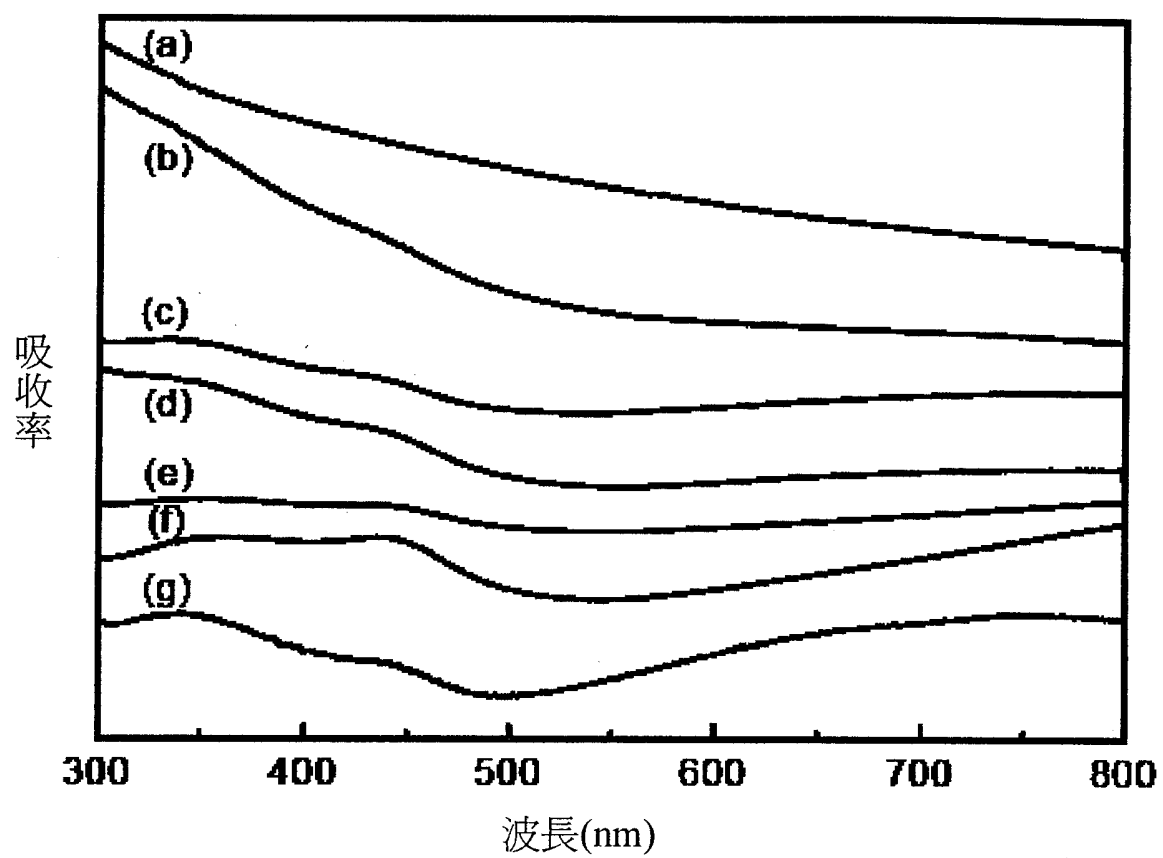
十一、圖式：



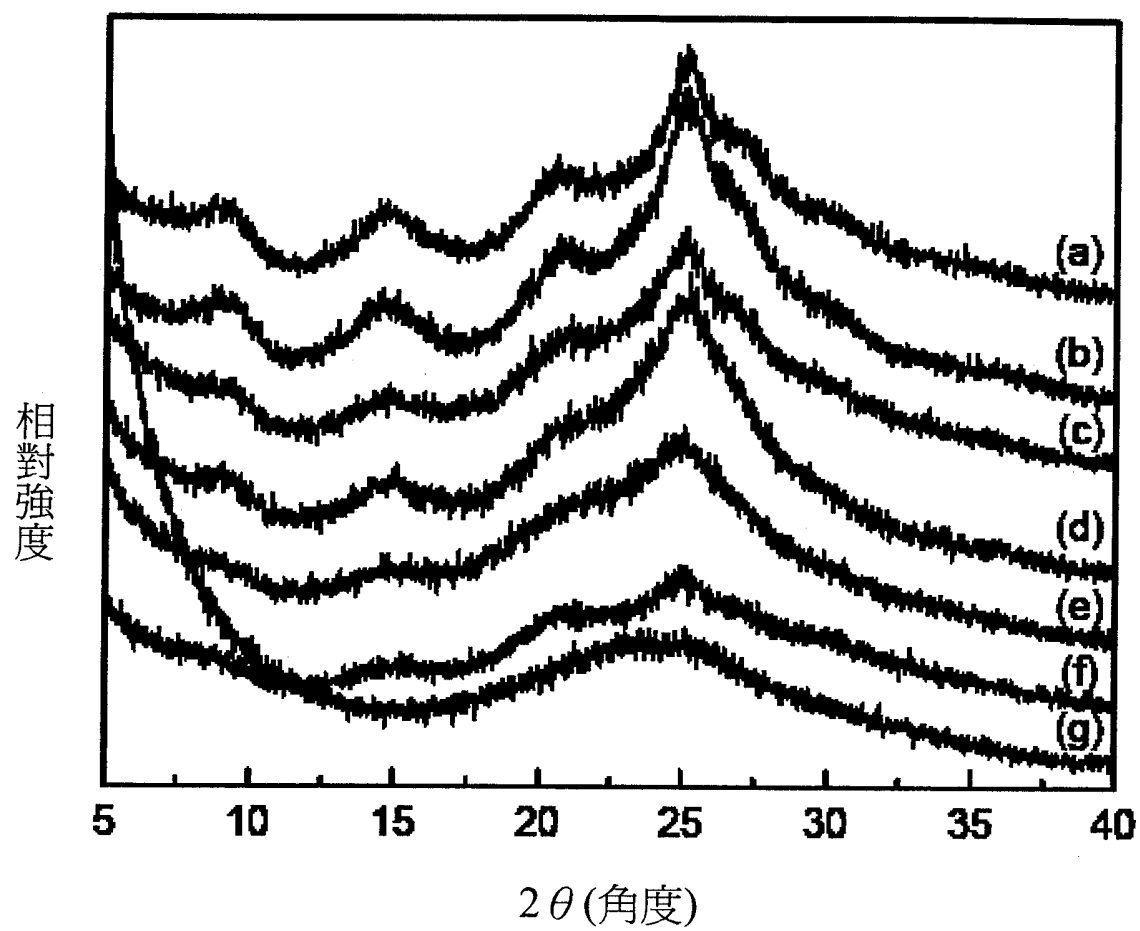
第一圖



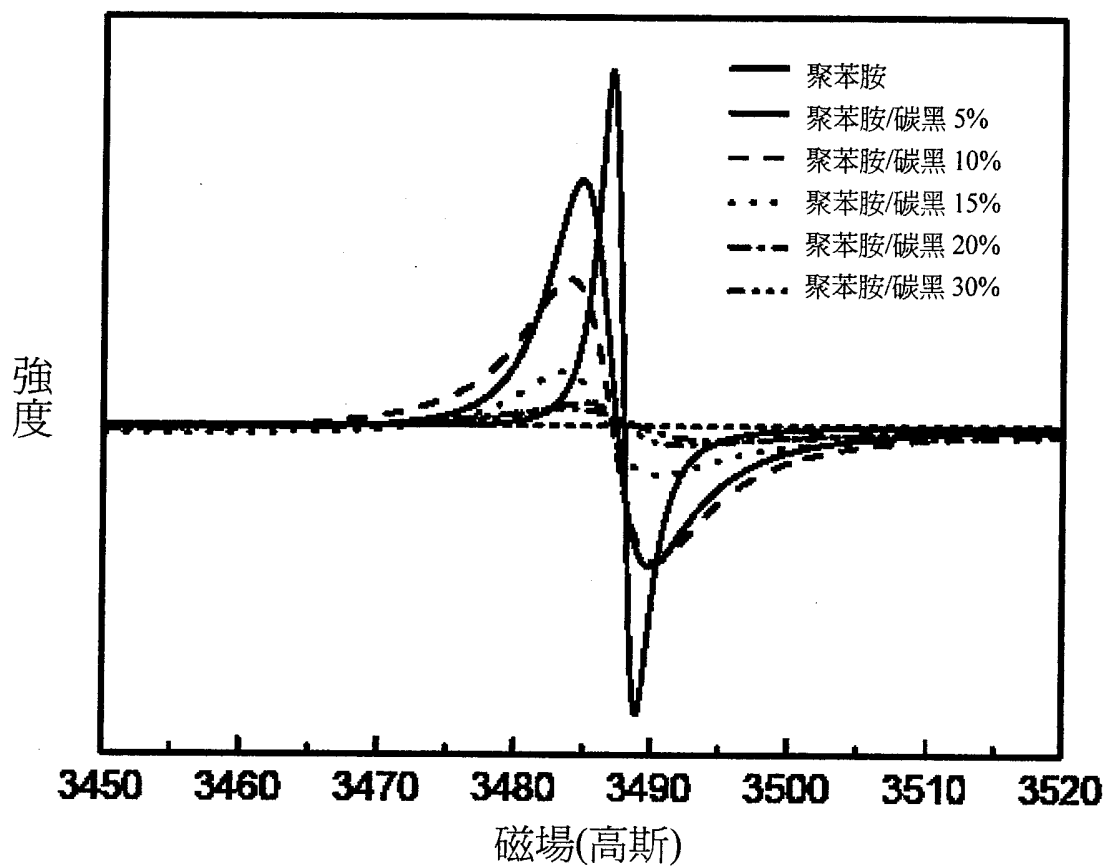
第二圖



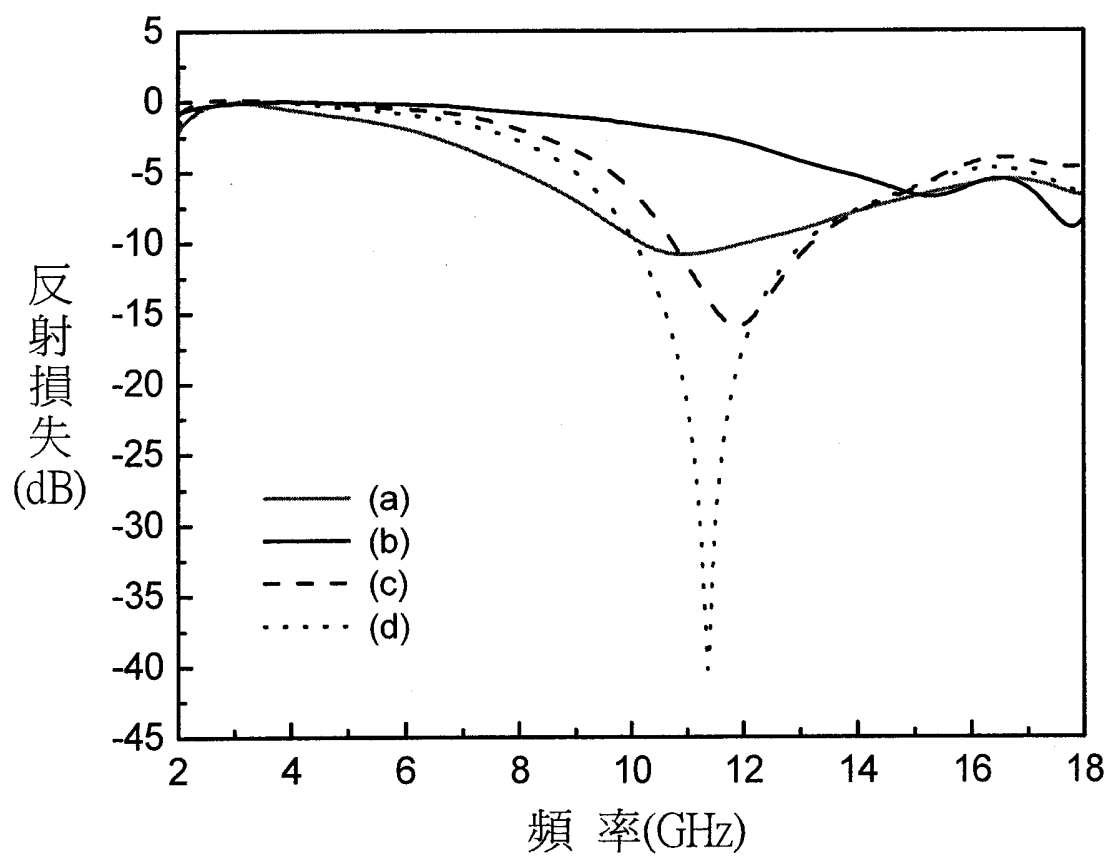
第三圖



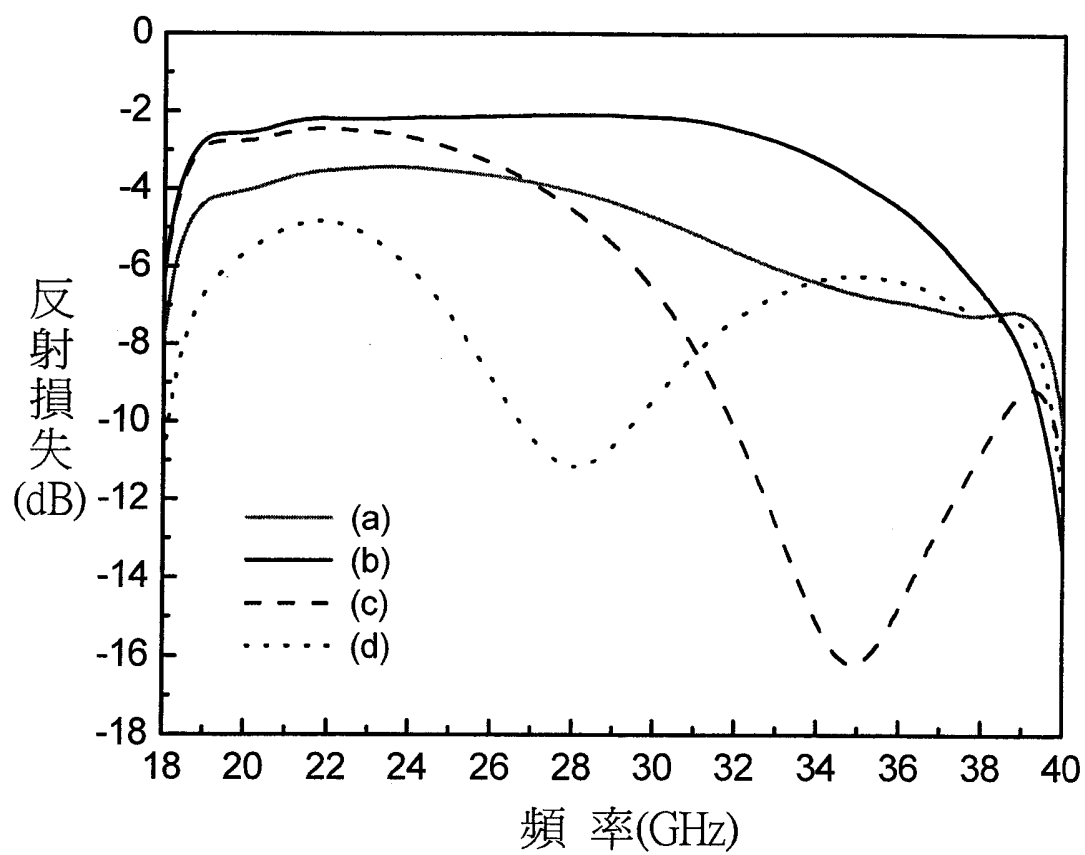
第四圖



第五圖



第九圖



第十圖

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (一) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：