

·研究简报·

聚苯胺的图形化沉积*

罗 颢** 祖亚培 石南林

(中国科学院金属研究所 沈阳 110016)

关键词 聚苯胺, 图形化沉积, 原位聚合, 反转片

自1976年发现第一个有机聚合物聚乙炔掺杂后具有类似金属的导电性以来,先后发现了聚吡咯、聚噻吩和聚苯胺(PAn)等导电聚合物,其中聚苯胺以其合成方法简单、稳定性好、较高的电导率及良好的电化学性能等被预言为是最有应用前景的导电高分子材料之一^[1]。近年来,随着导电聚合物研究的广泛开展和不断深入,研究的兴趣也不再集中于导电聚合物的制备工艺、导电机理、可加工性等问题,而是转向发展廉价的、可一次性使用塑料或纸质电器^[2,3](如手机、塑料芯片等)。此外,一定形状的导电聚合物图形等效对应于某一特定的电路,可以对一定频率的电磁波产生响应,因此可用于超市商品的防盗与产品的防伪等领域。

MacDiarmid^[4]采用激光打印机将计算机辅助设计软件(CAD)设计的线条图形打印在透明胶片上,然后用原位聚合的方法将聚吡咯沉积在胶片上,利用溶解性差异,在甲苯中用超声波将印刷墨粉的部分清洗掉,得到反转导电图形,称为LP(Line patterning)法。这是利用导电聚合物特性进行图形化沉积的首次尝试。与聚吡咯相比,聚苯胺具有廉价、原料易得、电阻率具有可调控性和可逆性等优点,因此更加适合有机电子器件制造和工业化应用。尽管目前已经进行了很多苯胺的原位聚合方法的研究^[5-8],但是进行聚苯胺图形化沉积的工作尚鲜见报道。从技术难度上看,用原位聚合法反转线条图形只涉及到清晰分割的两个区域(黑白),而反转图形不仅包含大块分割的区域(黑白),也包含了聚苯胺与墨粉之间彼此混杂交错的点(深浅),因此能更全面地反映聚苯胺覆盖能力和图形化沉积所能达到的精细程度。本文采用原

位聚合法进行了聚苯胺图形化沉积的初步探索,研究了掺杂剂阴离子对沉积层质量的影响。

1 材料和方法

实验所使用的苯胺(天津博迪化学试剂公司)经过二次蒸馏提纯,选择苯胺的浓度为0.2 mol/L。使用包括1 mol/L盐酸、1 mol/L高氯酸和0.5 mol/L对甲基苯磺酸(TSA)3种不同浓度的掺杂剂。基体胶片为普通投影用透明聚酯膜,通过激光打印机(HP LaserJet 1100A)将预先在电脑中设计的图形或图片打印在透明膜上。将透明膜浸入200 mL苯胺单体溶液中,滴加0.2 mol/L过硫酸铵水溶液30 mL,在溶液开始大量产生聚苯胺沉淀前将聚酯膜取出,流水清洗干净后,重复上述操作两次。清洗干净后烘干,然后在甲苯或苯中超声清洗20 s。将聚酯膜用丙酮漂洗后,得到反转图形或图片。用棉球蘸少量 N,N -二甲基乙酰胺,将聚酯膜没有打印图形或图片的一侧的聚苯胺擦净、烘干,完成图形化沉积导电聚苯胺全过程。如果制做反转片,还需要再浸入0.2 mol/L氢氧化钠溶液中,待颜色变为蓝紫色后洗净并烘干,这样可以提高图形的对比度。实验样品的表面形貌通过MEF-4数码光学显微系统(Leica Mikrosysteme GmbH)观察。

2 掺杂剂的影响

当聚酯片浸入一定浓度的苯胺酸性溶液时,苯胺单体就会吸附在聚酯片的表面,接触氧化剂过硫酸铵后发生聚合。由于在聚酯膜或容器壁上成核所需的自由能较低,故可以在聚酯片的表面大量集中成核,并最终生长为聚苯胺膜。因此聚苯胺的原位聚合过程实际上是化学法合成聚苯胺过程的一部分。

实验中发现,在盐酸中进行原位聚合得到的

* 2003-07-07 收稿,2003-09-26 修稿;** 通讯联系人

聚苯胺薄膜颜色不均匀,并能看到不少的颗粒状沉积物;而在高氯酸和 TSA 中形成的聚苯胺薄膜则颜色比较均匀.在光学显微镜下进一步观察发现(如图 1 中 a、b、c、d 所示),在盐酸中得到的聚苯胺膜呈颗粒状,沉积物较厚且不均匀.在 TSA 中得到的聚苯胺膜虽然较前者致密得多,但是仍然有许多颗粒状的聚集沉积物.在高氯酸中沉积的聚苯胺膜明显均匀、细致得多,即使在较高倍数($\times 2637$)下,薄膜仍然十分致密均匀.说明不同的掺杂剂对原位聚合的聚苯胺膜的微观结构具有明显影响,其中在高氯酸中原位聚合的聚苯胺均匀性和覆盖能力最好.此外,高氯酸掺杂的聚苯胺可以通过简单的 pH 值变化调整电导率或颜色,因

此聚苯胺的原位图形化沉积比较适合在高氯酸介质的水溶液中进行.

采用原位聚合合法合成聚苯胺要求对反应过程的速度进行控制,例如氧化剂过硫酸铵需要滴加等.苯胺的浓度对成膜的质量也有影响,浓度高时成膜细致但厚度增加较快,不利于后续处理;浓度过低时则膜很薄且容易出现断续.实验中选择苯胺浓度为 0.2 mol/L .掺杂剂的浓度也会影响成膜质量,当浓度低于 0.001 mol/L 时反应进行得十分缓慢.掺杂剂的浓度一般要不低于苯胺的浓度,实验中选择浓度分别为 1 mol/L HCl 、 1 mol/L HClO_4 和 0.5 mol/L TSA .

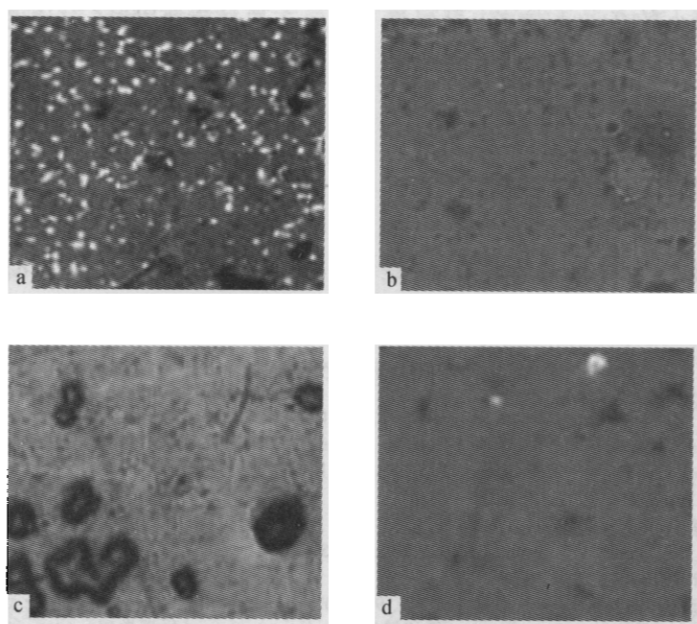


Fig. 1 *In-situ* polymerization of polyaniline in different dopant solutions (0.2 mol/L aniline)

a) In 1 mol/L HCl ($\times 523$); b) In 1 mol/L HClO_4 ($\times 523$); c) In 0.5 mol/L TSA ($\times 523$); d) In 1 mol/L HClO_4 ($\times 2637$)

聚苯胺微观形貌取决于聚苯胺的成核与生长机制^[9],例如在硫酸或盐酸介质中,聚苯胺是按照 3-D 机制成核生长的,薄膜生长从开始时就以形成许多小岛的方式进行,逐渐形成疏松、颗粒状沉积物,难以形成致密的薄膜;其根本原因是薄膜内部聚苯胺高分子间的交互作用比基体和薄膜之间的交互作用强.在高氯酸介质中,由于基体和薄膜之间比薄膜内部聚苯胺高分子间的交互作用强,聚苯胺分子采用层状生长(2-D)模式,因此能够形成完整致密的薄膜.

3 后续处理

激光打印机的墨粉可以在甲苯或苯中溶解,而聚苯胺则不溶于甲苯或苯.利用这种溶解性的

差异,可以将墨粉溶解下来,这样聚酯膜表面只剩下聚苯胺的沉积物,占据着墨粉以外的位置,形成反转图片或图形.实验中发现,墨粉表面即使沉积了较厚的聚苯胺,也可以被顺利地清洗下来,说明原位聚合合法制备的聚苯胺沉积层不能阻隔有机溶剂的渗透.同时也发现了聚苯胺沉积物较厚时,在超声清洗过程中出现了局部脱落现象.这可能是由于聚苯胺膜沉积得较厚,墨粉从透明膜上脱落时,其表面沉积的聚苯胺带着周围的部分聚苯胺膜一起脱落造成的.因此需要控制聚苯胺膜的厚度,以得到精细的图形.

由于制做反转片时不必考虑聚苯胺的电导率,而需要很好的对比度,可以使用 0.2 mol/L 氢

氧化钠进行去掺杂处理,从而得到颜色为蓝紫色的图片以提高对比度.为了检验聚苯胺反转图形的质量和细致程度,将反转片通过扫描仪输入计

算机,再制作成正片打印出来,与原来的打印照片进行比较.图 2 显示了激光打印机打印的原图以及使用上述方法制备的聚苯胺反转片和正片.

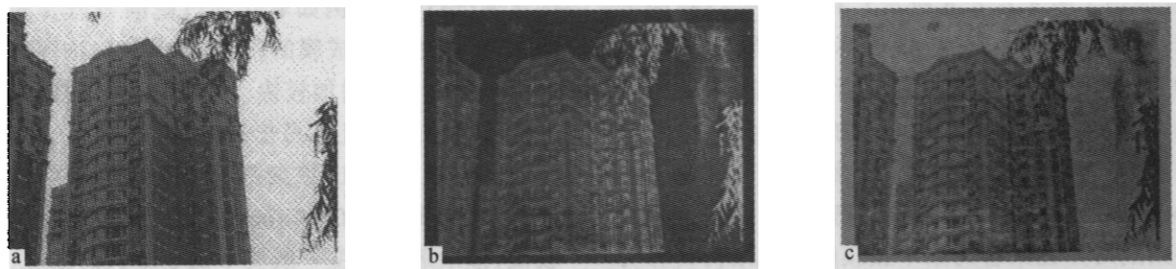


Fig. 2 Comparison of the original photo by a laser printer (a), the dupe reversal by *in-situ* polymerization of PAN (b) and its positive reprint (c)

图像的打印像素为 600 dpi,由于打印机的缘故,图形中含有许多细小的条纹和方格,可以看出,这些条纹在聚苯胺反转过程中被保留下来.从反转片中不容易看出与原打印图形的差别,但是由反转片所得到的正片可比性就强的多.与原图相比,反转后的正片略显模糊,这主要是由于聚苯胺膜比较薄、本身透光,使对比度下降所致.右上角有一处部位因聚苯胺脱落引起局部发黑,这是

由于操作时镊子夹捏所造成的.

总体看来,除了对比度有明显下降以外,正片基本能够再现打印图片的全部细节,说明聚苯胺现场沉积方法能够形成十分精细的图案.由于原位聚合法的成本低廉、操作方便,能够制备出精细的导电聚合物图形,而且原料也可以选择廉价、稳定的聚苯胺.因此这项技术的研究对于有机电子器件或印刷电路的工业化应用具有重要的意义.

REFERENCES

- 1 MacDiarmid A G, Epstein A J. *Makromol Chem Macromol Symp*, 1991, 51: 11 ~ 28
- 2 Dodabalapur A, Bao Z, Makhija A, Laquindanum J G, Raju V R, Feng Y, Katz H E, Rogers J. *App Phys Lett*, 1998, 73(2): 142 ~ 144
- 3 Drury C J, Mutsaers C M J, Hart C M, Matters M, de Leeuw P M. *App Phys Lett*, 1998, 73(1): 108 ~ 110
- 4 Hohnholz D, MacDiarmid A G. *Synth Met*, 2001, 121: 1327 ~ 1328
- 5 Sapurina I, Riede A, Stejskal J. *Synth Met*, 2001, 123: 503 ~ 507
- 6 Avlyanov J K, Josefowicz J Y, MacDiarmid A G. *Synth Met*, 1995, 73(3): 205 ~ 208
- 7 MacDiarmid A G. *Synth Met*, 1997, 84(1 ~ 3): 27 ~ 34
- 8 Stejskal J, Sapurina I, Prokes J, Zemek J. *Synth Met*, 1999, 105(3): 195 ~ 202
- 9 Cai Lintao(蔡林涛), Yao Shibing(姚士冰), Zhou Shaomin(周绍民). *Acta Chimica Sinica (化学学报)*, 1995, (53): 1150 ~ 1156

PATTERING DEPOSITION OF POLYANILINE

LUO Kun, ZU Yapei, SHI Nanlin

(Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016)

Abstract A novel method for the patterning deposition of conducting polyaniline (PAN) on a transparency substrate was presented. A picture or a drawing was printed on a transparent film by a standard laser printer, and PAN was *in-situ* polymerized on it for three times. Then the transparency was sonicated in toluene or benzene for 20 s, the printed part was removed and a dupe reverse pattern appeared. In order to investigate the capability of patterning deposition, a dupe reversal of a laser printed photo was produced, which was more difficult than line patterning (LP). It showed that the details of the original photo were reproduced, although the contrast was not so perfect due to the transparence of the PAN film. It meant that the *in-situ* polymerization of PAN could produce rather complicated and delicate patterns, and was prospective to apply in the manufacturing of organic electronics, especially for some disposable plastics/paper electronics. The effect of HClO_4 , HCl and toluenesulfonate dopants on the quality of PAN film was studied.

Key words Polyaniline, Patterning deposition, *In-situ* polymerization, Dupe reversal