

导电性 高分子材料

朱树新 顾振军 主编



上海科学技术文献出版社

导电性高分子材料

朱树新、顾振军 主编

*

上海科学技术文献出版社出版

(上海高安路六弄一号)

新华书店上海发行所发行

上海商务印刷厂印刷

*

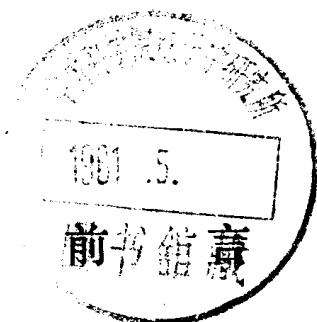
开本: 787×1092 1/32 印张: 11.375 字数: 274,000

1981年2月第1版 1981年2月第1次印刷

印数: 1—2,850

书号: 15192·122 定价: 1.40 元

《科技新书目》179-139



高分子材料一直被人们作为电介质(绝缘材料)使用,但是经过长期的研究已合成了很多种导电性有机物质和高分子。导电性高分子材料有两类:(1)高分子本身具有导电性(即结构型);(2)在高分子材料中加入导电物质(即添加型)。但也可以分为:(1)高分子半导体;(2)高分子电导体;(3)光电导性高分子;(4)导电性高分子复合材料。

高分子半导体是在热作用下而导电的(称暗电导),其电导率随温度升高而变大。到现在为止,已合成出各种类型的高分子半导体,并对它们进行了详细的研究。其中由聚阳离子和TCNQ组成的络合物,具有良好导电性和机械性能,且容易合成。具有金属那样导电性的有机物质称为有机金属。但高分子电导体为数不多。目前研究得较多的,是TTF-TCNQ传荷络合物、聚氮化硫(SN)_x等导电性物质。克罗曼盐 K₂Pt(CN)₄Br_{0.3}·3H₂O 具有金属的导电性。上述高分子电导体是一维导电材料。聚乙炔用 AsF₅、卤素、碱金属等掺杂后,使它从半导性转变为金属导电性。

光电导性高分子是在光照射下产生电流的(称光电导)。聚N-乙基基吡唑是这类高分子的代表物,它与2,4,7-三硝基茱萸酮组成的传荷络合物,具有良好的光电导性,并在静电印刷技术中已得到应用。从已研究的光电导性高分子,按其结构大约有三类:(1)在主链中含有共轭键的聚合物;(2)在侧链或主链中含有稠合芳烃基的聚合物;(3)具有取代的芳胺基的聚合物。其中第

DS/K 61
三类研究得较多,且实用的可能性也较大。

导电性高分子复合材料,是在一般的高分子中加入银、镍、铜、铝等金属微细粉,炭黑、石墨等导电性填料所制得的。它是非常有用的导电性材料,并已得到实用,目前还在积极开发中。

本译丛选译了最近二、三年在文献中所发表的研究结果,包括合成方法、导电机理、导电性与掺杂、结构的关系以及导电性高分子复合材料应用等内容。供有关高分子合成、加工和应用部门的工程技术人员、科研人员和高等院校有关专业师生参考。在选译过程中,李世瑁教授提了宝贵意见,在此谨致谢意,因编者限于水平,错误之处,请读者指正。

编 者

1980.12

目 录

1. 高分子半导体、电导体及超导体·····	1
2. 高分子半导体·····	29
3. 聚芳撑胺的半导体性能 ·····	140
4. 以季铵化的聚环氧氯丙烷为基的 7,7,8,8-四氰基喹 诺二甲烷的聚合物离子-自由基盐的某些合成特点和 导电性 ·····	144
5. 聚阳离子 7,7,8,8-四氰基喹诺二甲烷络合物的稳定 性 ·····	149
6. 聚合电荷转移络合物的介电和导电性能研究 ·····	166
7. 含多环侧链的聚氨基酸的合成 ·····	182
8. 7,7,8,8-四氰基喹诺二甲烷(TCNQ)络合盐与高分子 形成分散体系导电体的导电特性 ·····	188
9. 聚乙炔衍生物高电导薄膜的合成 ·····	201
10. 聚氮化硫的超导性 ·····	206
11. 有机超导体的探索 ·····	210
12. 一种新的有机低温导体: HMTSF-TNAP ·····	212
13. 导电性高分子与光电导性高分子 ·····	221
14. 光电导性聚合物 ·····	236
15. 含阳离子自由基的聚 N-乙烯基吡啶的光电导性·····	257
16. 含阳离子自由基的聚 N-乙烯基吡啶的导电性·····	270
17. 含乙烯基吡啶共聚物的光电导性 ·····	282
18. 高聚物电性质的专题讨论 ·····	300

19. 复合材料	308
20. 复合系的导电材料的特性和应用	322
21. 导电硅橡胶的工艺与应用	334
22. 碳黑粒子大小分布对电导率的影响	339
23. 以聚己内酰胺和酚醛树脂为基础的金属聚合物的导热 和导电性之间的平行关系	347
24. 含有分散的铜或锌添加剂的聚酰胺-6的半导体特 性	353

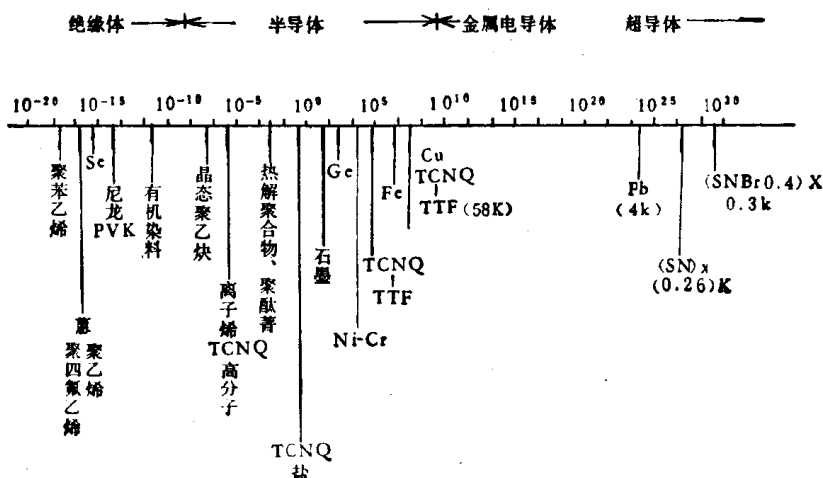
1. 高分子半导体、电导体及超导体

李世瑋

一、前言

近年来电导聚合物的研究引起了极大兴趣。过去高分子绝缘体的研究和生产促进了高分子工业的发展，而近来则更多重视光导体、半导体、金属电导体以及超导体的探索。所谓绝缘体以至超导体是按其电导率不同范围而分类的材料，大体上可分为四类：绝缘体、半导体、电导体和超导体。高分子绝缘体的电导率约在 10^{-10} (欧-厘米) $^{-1}$ 以下，即其电阻率达 10^{10} (欧-厘米) 以上；电导体的电导率约在 10^{+2} (欧-厘米) $^{-1}$ 以上，而半导体则

表 1 典型材料在 300°K 时的电导率(欧-厘米) $^{-1}$



1109278

处于电导体和绝缘体二者之间, 即其电导率是从 10^{-10} 至 10^2 (欧-厘米) $^{-1}$; 超导体就是电阻等于零的材料。以上区分并不是十分严格的, 表 1 列出各种典型材料在 300°K 时的电导率范围。

电导聚合物除具有类似金属的电子电导外, 还需具备良好的机械性能和正常的成形加工性能, 目前这种聚合物还不多, 工业上仅有少数产品供应用。有关这一领域的发展有赖于了解这些有机固体的电导行为, 今先讨论半导体和电导体的电导性能和化学结构, 然后讨论超导体的发展。现在关于有机电导的原理还缺乏满意的理论, 但其轮廓业已形成, 即有机固体的分子性质决定其电导行为。

二、电 导 理 论

半导体的电导介于金属和绝缘体之间, 它的电导率(σ)依赖于载流子浓度(η), 电荷(e)和迁移率(μ)如下列方程(1)所示:

$$\sigma = \eta e \cdot \mu \quad (1)$$

现在一般承认高度共轭分子的有机体系, 其电子电导与其 π -电子的去定域有关, 对于分子晶体而言, 分子间的 π 重叠产生整个晶体共有的能带, 观察得的活化能(E)等于能隙的半数, 即构成激化电子进入导带的能量, 它的电导率服从 Arrhenius 型关系:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E/kT) \quad (2)$$

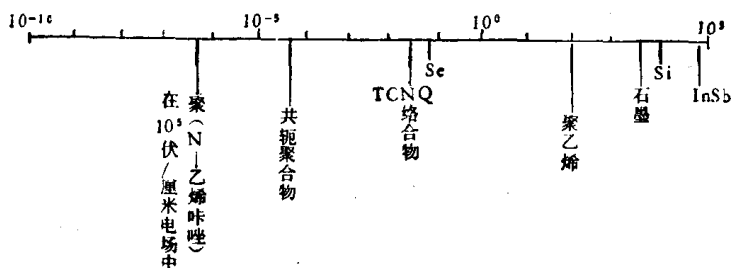
式中 σ_0 为一常数, E 为活化能, k 为玻兹曼常数, T 为绝对温度。因此载流子浓度从而电导率系随温度升高而增大, 这种具有正值活化能适与金属电导不同, 而后者随温度升高而减小。

按此导带机理, 在具有长程有序和原子密集的固体中, 正同金属半导体一样, 其能阶形成导带和阶带, 中间为一能隙所分隔, 电子经激化进入导带而在阶带中留下空穴, 这空穴亦起电荷

载流子的作用, 且当能带中载流子自由运动时, 即具有高迁移率。但稠环分子固体如蒽的迁移率约为 $1 \text{ 厘米}^2/\text{伏-秒}$ (即 $\mu \sim 1$), 似乎是一种导带型电导体, 而不具有载流子, 因此是一种绝缘体。再者, 大部分有机分子间分离较远, 仅依靠微弱范氏力吸引, 所以分子间电子偶合很差, 存在着电导的主要阻碍, 电子不易通过, 仅当电子受热活化跳跃时才引起运动, 且在每一分子中需要较长时间, 所以迁移率都很小。

一般迁移率随长程有序而增大, 且在晶体中为最大, 因此无定形高分子中电子迁移较难。例如聚(N-乙烯吡唑)(PVK), 仅有很小的空穴迁移率($10^{-6} \text{ 厘米}^2/\text{伏-秒}$), 而单体如 N-异丙烯吡唑为一单晶, 则具较高的空穴迁移率($0.3 \text{ 厘米}^2/\text{伏-秒}$)。各种高分子的迁移率简列为下表。

表 2 材料 300°K 时的迁移率($\text{厘米}^2/\text{伏-秒}$)



载流子最易由不成键或 π 键合电子的活化而产生, 倘若它们在共轭体系中发生去定域时, 便形成高迁移率的内部电导通路, 因此长共轭体系形成一类半导体或电导体; 再如 π 键合电子较 σ 键能够生成更好的分子轨道重叠, 从而发现平面结构的芳香族分子能够重叠(类似扑克牌), 分子间隔小于石墨(0.335 nm), 具有垂直于分子平面的电导通路, 因此另一类有机半导体和电导体即包括平面重叠的 π -电子体系。

一种材料是半导体抑或绝缘体决定于载流子的供给及其迁移率大小, 一种材料即使载流子迁移率很大而供给量很小, 仍是一种绝缘体, 例如无定形 Se 和聚 N-乙炔咪唑, 但它们电阻可因适当波长的光的照射而降低, 便成为电导体, 即所谓光导体。含芳香基团和稠密芳环的聚合物, 其电导随芳香结构密度及大小增大而增高, 这是由于 π -体系的相互作用增大而升高其本征半导性, 例如石墨即由稠密芳香体系层状结构所组成, 所以电导率很大, 且呈各向异性。当热解聚合物的结构接近石墨时, 它的价带(由最高充填的分子轨道所组成)和导带(由最低充填的分子轨道所组成), 二者均由于体系的重叠增加而增宽, 同时能隙(没有电子轨道存在的能区)变小, 因此电子因热激化从价带到导带增加了。石墨的电导具有很明显的各向异性, 可以认为芳环间 π -重叠促进了聚合物中载流子产生和增高其迁移率。

但在有机络合体系中观察得金属电导(按电子-声子偶合机理), 其电导服从下列关系:

$$\sigma = \frac{\eta e^2 \tau}{M} \quad (3)$$

式中 τ 为碰撞时间, η 为载流子数目, M 为电子质量。传荷数量与电荷密度 ηe 成比例, 且电子因给定弹性电场而加速与 e 成比例, 而与质量 M 成反比, 所以 σ 关系式中含有 e/M 一项。又 τ 是电场作用于载流子所经历时间, 即电子同声子、杂质、空晶格位置之间碰撞时间。相反的, 半导体因载流子供给随温度升高而增大, 而金属电导因散射时间较短却随温度升高而降低。

必须提及, 上述适用于共价晶体为 Ge 和 Si 的导带模型可否也适用于晶态或无定形有机材料是有怀疑的, 因为根据 Joffe 指出, 几乎在所有有机半导体中发现极小的迁移率而出现矛盾。由于载流子的平均自由路程可表示如下:

$$L = 10^{-8} \mu \left(\frac{M^*}{M} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

式中 M 为电子质量, M^* 为其有效质量, 但大部分有机物的 μ 均小于 5 厘米²/伏-秒, 由此计算得 L 值仅为 0.1 至 1 Å, 这一数值远较分子晶体的晶格间隔为短, 这说明电子波被完全阻尼而小于一个晶格的排列距离, 因此平均自由路程和自由电子迁移率的概念便失去任何意义了。

为了联系实验事实和上述理论, 又提出跳跃机理, 按这一模型电子保留定域于分别原子上, 但借跳跃机理而出现电荷传递, 且载流子通过分子间位垒适等于活化能, 因此迁移率依赖于温度且服从下列规律:

$$\mu = \mu_0 \exp(E/kT) \quad (5)$$

此一模型曾应用于过渡金属氧化物如 NiO, 因其电导不能按导带理论来说明, 且其迁移率确实与有机半导体一样小。固然实验证明高分子半导体迁移率可为温度所活化, 但导带模型也能说明迁移率随温度升高而增大。总言之, 以上两种理论都不能令人满意的。

三、共轭聚合物

按量子力学共轭体系中将一个电子激化从基态到第一激发所需能量为:

$$E = 19(1 + \eta)/\eta^2 \quad (6)$$

因此当 η (重复单元) 增大, 生成载流子的活化能随之减小, 因而电导应随链长而增大, 这可由一系列实验如噻吩撑乙烯 (Thiophenylene-ethylene) 测试而得证实。由此可见, 电导率从晶态齐聚物到部分晶态聚合物在 $\eta > 5$ 时略行下降, 当 η 增大 (约 1000) 达到典型聚合物时, E 于室温时等于 kT (0.025 电子伏)。因此

可以预料在真正聚乙炔中可具有金属导电性, 但发现只在高度结晶、定向聚乙炔中电导率颇大, 利用齐氏催化剂聚合而得反式聚乙炔薄膜电导率最高为 $\sigma = 10^{-3}$ 欧 $^{-1}$ ·厘米 $^{-1}$, 而聚苯乙炔却是绝缘体($\sigma = 10^{-16}$ 欧 $^{-1}$ ·厘米 $^{-1}$)。

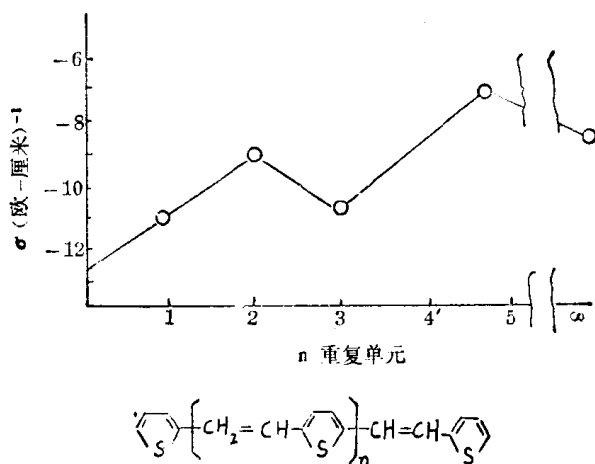


图1 电导率与共轭体系链长的依赖关系

苯乙炔在氩气中加热 150°C 达 12 小时聚合, 所得聚合物 ($M_n = 1000$) 又在不同温度和 $4 \sim 5 \times 10^{-2}$ 毫米 Hg 柱下加热 6 小时, 温度升高, 聚合物变成高度晶态, 不配对的电子自旋浓度和电导率随温度而增大, 且在 600°C 时, 达最大值 (2.3×10^{20} 自旋/克) 而在 700°C 以上又突然下降。

关于聚苯乙炔电导不高的原因可能是由于 (i) 分子间位垒较高, (ii) 键长不等同且是交替的 (Jahn-Teller 效应使聚合物稳定, 但限制了电子去定域作用), (iii) 键旋转干扰共轭作用, 特别取代基的位阻破坏其分子平面性。

聚苯乙炔呈顺磁性, 并证明取代的聚苯乙炔电导系随电子自旋浓度而增大, 如下图 2, 因此其中载流子, 大约就是由电子

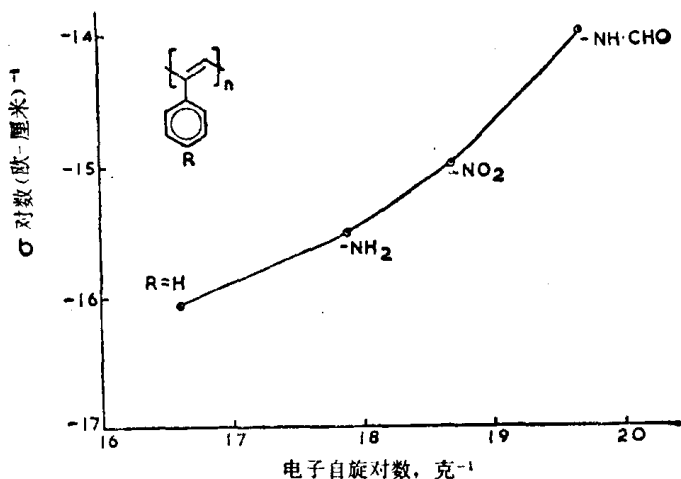


图2 聚苯乙炔的电导与不成对电子浓度关系

传递从激化三重态到单重态所生成的不成对电子，从而生成分子间激子起电离而得基-离子作为载流子。

据最近报道聚苯乙炔可用溴改性或氧化而提高电导达1000亿倍。

上述低分子量的聚苯乙炔，经热处理可能导致降级和交联，因此得到较高的电导率。

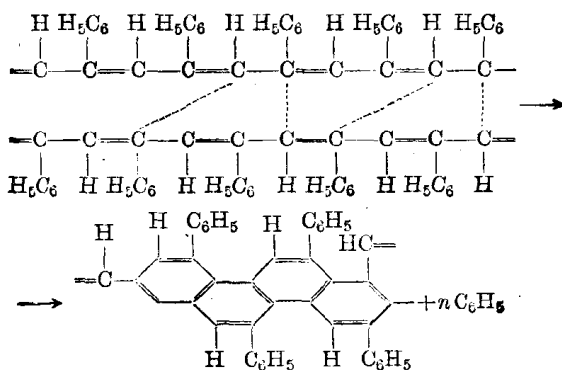


图3 聚苯乙炔热解时的结构变化

热解聚合物(Pyropolymers)也是典型共轭体系。聚丙烯腈于 $400\sim 600^{\circ}\text{C}$ 热解可得高共轭体系的半导体见图 4:

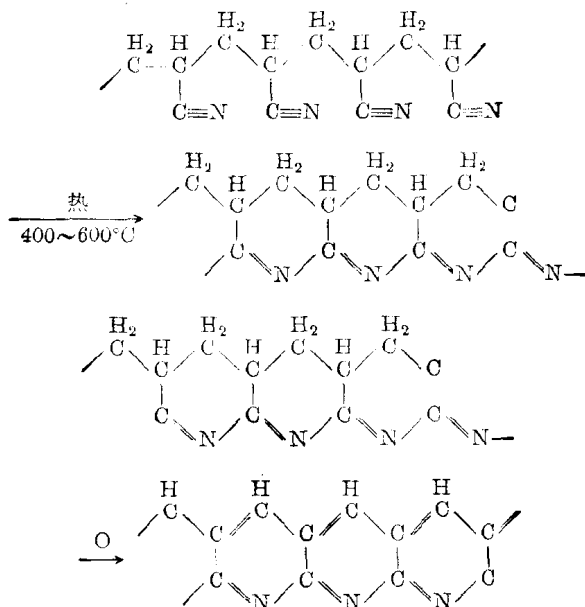


图 4 聚丙烯腈热解时结构变化

聚酰亚胺在 800°C 热解, 所得产物室温时的电阻率仅为 0.05 欧-厘米。根据自旋共振和 X-射线分析, 它的化学变化见图 5:

热解聚合物及各种形态的无定形碳大约可看做形成石墨的中间阶段, 而石墨可认为芳烃结构达到最高限, 一般室温下电导率随苯环增加而增大, 石墨电导率约较稠密芳烃的高许多数量级, 达到 $3 \times 10^3 (\text{欧-厘米})^{-1}$ 。从晶态石墨电性能研究得出两个重要事实, 一即电导各向异性(沿苯环平面上为最高), 另一为电阻的温度系数为正值, 这正与所有有机半导体(包括高聚物)相

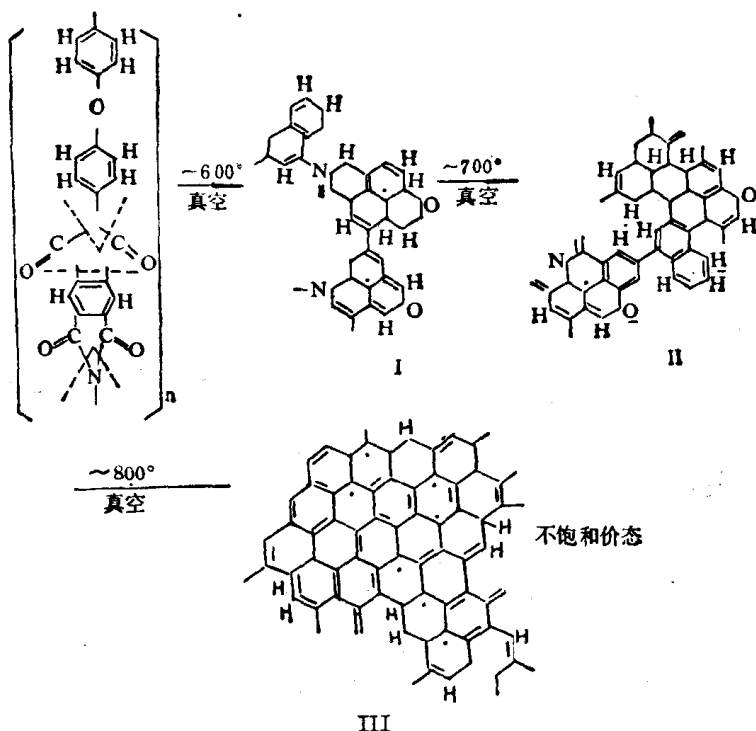


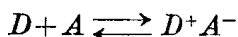
图5 聚酰亚胺热解的结构变化

反，它们电阻系数为负值。总言之，共轭聚合物电导很高，但其机械强度不佳，且为黑色。下面将讨论重叠平面结构的 π -电子体系可获另一种电子电导，即传荷络合物和基-离子盐两类络合物。

四、传荷(CT)络合物

根据 Mulliken 理论的基本概念，原子、离子和分子都能发生电子给予体或接受体的作用，例如两个分子间一个作为电子给予体(D)，另一个作为电子接受体(A)相互作用而成一个分子

络合物(DA)。其中发生电荷传递, 所以也叫做传荷(CT)络合物:



典型例子如芘作为电子给予体, 而四氰基乙烯(TCNE)作为电子接受体而得深蓝色的传荷络合物, 室温时电导率约为 $10^{-12}(\text{欧}\cdot\text{厘米})^{-1}$, 是一种有机半导体, 也是较高的光电导体。

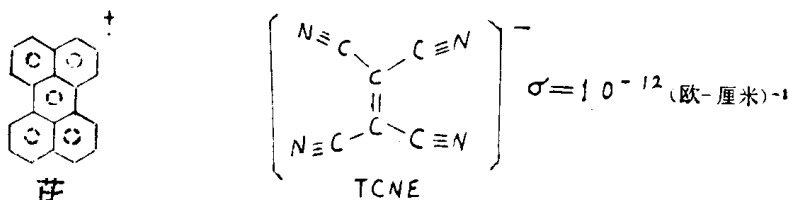


图6 芘与 TCNE 生成 CT 络合物

该络合物电阻具有明显的压力依赖性, 其电阻率随压力变化从常压至 30 千巴约降低 7 个数量级。另一例子为芘与 7, 7', 8, 8'-四氰基喹诺二甲烷(TCNQ)形成 CT 络合物:

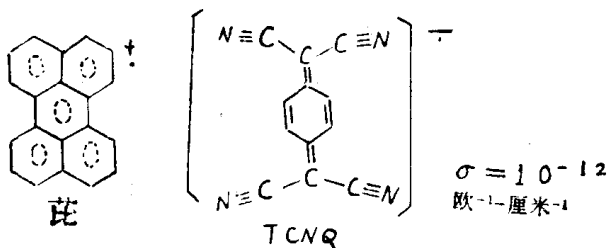
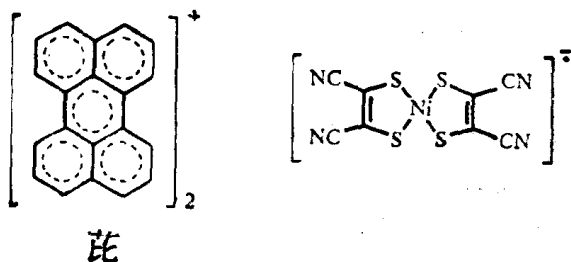


图7 芘与 TCNQ 生成 CT 络合物

这些络合物中芘和 TCNE 或 TCNQ 分子交替地沿 C-轴重叠, 分子平面呈平行—DADADADA—, 所以具有较佳的机械强度。最近制成芘与一种含镍的硫醇盐(Nickel meleonitrile dithiolate)形成电导很高的络合物:



$$\sigma_{20^\circ\text{C}} = 50 \text{ (欧-厘米)}^{-1}$$

图8 萘与含镍的硫醇盐生成络合物

现在也制成多种高分子 CT 络合物，经常是在给予体上含有乙烯基聚合链，但这种结构易导致电导，较其对应单体络合物为低，例如吩噻嗪-二氯二氰基苯醌体系：

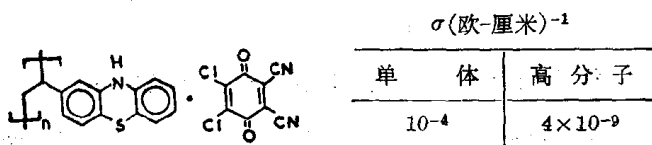


图9 高分子吩噻嗪-二氯二氰基苯醌体系

这可能是由于长链给予体上重复单元的间隔太狭小的缘故。因此，如在给予体甲氧苯甲基硫醇上以聚乙撑亚胺(Polyethylene imine)为主链所得晶态聚合物中，其重复单元的间隔(0.635 nm)，正与大部分 CT 络合物的重复间隔相同(0.64~0.68 nm)，并以 2, 4, 5, 7-四硝基芴酮为接受体，由此所形成络合物的电导就较对应的单体大 10^3 倍，虽然后者的电导还是不大，但这已属很重要的发现，它表示聚合物可设计得到准确的几何结构以适应夹心的重叠。

再者，现在也利用高分子给予体和高分子接受体形成一类高分子 CT 络合物，例如以聚乙烯吡啶为基础的络合物，其电导可达 10^3 (欧-厘米)^{-1} 。