

原书第二版

现代化学前沿译丛

# 导电活性聚合物

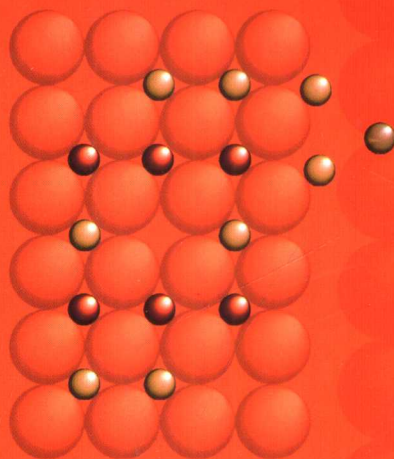
—智能材料体系

[澳] 戈登 G. 华莱士  
利昂 A.P. 凯恩-马圭尔

杰弗里 M. 斯平克斯  
彼得 R. 蒂斯代尔

著

吴世康 译



科学出版社

[www.sciencep.com](http://www.sciencep.com)

图字: 01-2006-6134

## 内 容 简 介

本书主要介绍了导电高分子用作有机智能材料的基础与应用方面的研究成果;讲述了导电高分子在各种智能器件,如传感、驱动、显示以及信息存储等方面应用的基本原理与器件的制作方法;讲述了用于有机智能体系中的几种典型的导电高分子,如聚吡咯、聚苯胺、聚噻吩的制备、加工技术及各种化学物理性质。全书章节安排合理,内容新颖、前沿,理论水平较高。

本书可作为从事导电高分子材料合成与器件研究及有机功能材料、有机光电子、微电子等相关领域的科研工作者的良好参考书。

Conductive Electroactive Polymers; Intelligent Materials Systems  
Gordon G. Wallace, Geoffrey M. Spinks, Leon A. P. Kane-Maguire, Peter R. Teasdale

©2003 by Taylor & Francis Group, LLC

CRC Press is an imprint of Taylor & Francis Group

All Right Reserved. Authorized translation from English language edition published by CRC Press, part of Taylor & Francis Group LLC.

### 图书在版编目(CIP)数据

导电活性聚合物:智能材料体系/(澳)华莱士  
(Wallace, G. G.)等著;吴世康译. -北京:科学出版社,2007  
(现代化学前沿译丛)  
ISBN 978-7-03-019128-1

I. 导… II. ①华…②吴… III. 导电性-高聚物 IV. O631.2

中国版本图书馆CIP数据核字(2007)第088194号

责任编辑:周巧龙 吴伶俐 王国华 / 责任校对:张 琪  
责任印制:钱玉芬 / 封面设计:王 浩

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号  
邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

双青印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2007年7月第一版 开本:85(720×1000)

2007年7月第一次印刷 印张:13 1/2

印数:1—3 000 字数:255 000

定价:45.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换(环伟))

## 译者前言

自 1986、1987 年美国 Eastman Kodak 的 Tang 等提出有机太阳能电池和有机发光二极管(OLED)以来,短短 20 余年中,有机光电子材料领域,诸如电致发光器件,包括 OLED、PLED,有机光泵和电泵激光器,有机太阳能电池(solar cell)和光监测器(photo-detector),有机场效应管(organic field effect transistor)和化学传感器(chemical sensor)以及各种有机的记忆(memory)和信息储存(storage)元件,光电调制(modulator)器件和开关(switch)元件等,都有了飞速的发展,而与之相应的一系列科学问题,诸如材料的导电机理、不同载流子的运动机制、凝聚态的电子和能量转移机理、传感系统的信息转换机理以及三重激发态的充分利用等,也都有了长足的进步,并因此出现与形成了一门新的学科——有机光电子材料与有机电子学(organic electronics)。

在有机电子学材料领域中,导电与电活性材料是其中的重要组成部分,它不仅在光电子器件中,可以作为不同色调的发光材料(如用于 PLED 中的 PPV 及其衍生物),用作检测生物活性物质的新型传感材料(如 PPV 及聚噻吩等)以及器件中载流子的传输部分,而且它的电活性还具有可调制功能,可在器件中起到诸如“开关”和“调谐”的作用(如聚苯胺、聚吡咯等)。因此在有机电子学材料中,这类具有大共轭结构的高分子导电材料备受关注。正因如此,当科学出版社的杨震先生提出要我对 Wallace, Spinks, Kane-Maguire 以及 Teasdale 所著的《导电活性聚合物——智能材料体系》(第二版)进行翻译时,我就不嫌冒昧,不计自己的能力和水平,欣然答应下来。

由 CRC 出版社于 2003 年出版的这本书,除详细地介绍有关导电聚合物的基本理论和概念外,还较系统地收集了 2002 年以前有关这一方面科学研究工作的进展和实际应用情况。作为化学家,作者特别注意材料化合物的结构和性能的关系。而作为材料化学家,他们还将注意力瞄准到材料科学已由均相的单一材料体系,发展到异相的组合材料体系。这里涉及不同材料的组装和构建,材料不同功能的集成、互补、合作和协同等以及由此呈现出的高级功能特征。作者还指出:材料的功能已经由静态发展到动态,因此也就理所当然地出现了所谓的智能材料体系。从上面的简单讨论可以看出这类材料在有机电子材料中的地位和重要性,因此科学

出版社提出翻译与出版本书的初衷——促进有机光电子学的发展,也就明确了。

译者的以往经历并未较多涉及本书的相关问题,对译者来说,翻译过程也是学习过程,因此错误之处在所难免,尚祈读者不吝指正,是以为感。

吴世康

## 原著序言

当我们进入智能材料的时代,并着手于用新的方法来对材料进行设计、合成和系统集成时,某些类型的材料将会呈现出来,并成为材料的先导。

为构筑出具有灵敏、加工、致动、能量转换以及能量储存等功能的体系,就要求对那些化学和物理性质易于控制的动态材料进行鉴定。此外,将这些不同形式的材料集成于其他结构中的能力,也是十分重要的。

尽管我们对那些性质上可用于发展智能材料体系和结构的种种组分,只是草草地一瞥,但已清楚地看到,在这一方面,聚合物是十分有用的。它们是大分子化合物,如抗体和酶,可在性质上表现出非常了不起的分子识别能力。它们也是最有用的“致动”体系的基础,如肌肉。此外,它们还可用于产生和传输电的信号,并以此来调节生物体系的操作和信号形成后的过程。

人体体系和环境相互作用,通过一系列不同的聚合物传感器,将物理和化学刺激转换为电脉冲,并沿神经系统传递到中枢神经,从而使我们具有嗅、视、听、辨味以及接触感知等功能。而反过来,电刺激对于其他大分子体系的效应,就取决于我们能否激活体系适当的“力学”功能或其他响应的能力。甚至最为复杂的人类系统的核心功能,也受到发生于动态“聚合物”界面(生物细胞膜)过程的调节。

冷静地思索后人们认识到,将适当的具不同化学性质的简单单体,在适当的空间和时间范围内,在电解质溶液中(水和盐)组织起来,就可构成人体的基础。因此,利用不同的单体和电解质,将不同化学组分进行同样的组合,来制备以导电活性聚合物(CEP)为基础的智能体系,就成为本书的目的。

合成聚合物科学的快速发展,使我们可充分利用这类多功能材料的独特性质。我们能够在分子水平上设计和组装这些聚合物,并在对结构与性能关系充分了解的基础上来实现这种组合,从而能够得到这种具有精巧结构的设计。在建立智能材料的过程中,不同类型的聚合物将起到不同的作用。某些聚合物是惰性的或结构型的,而某些则是动态性的或功能性的,这和其天然的类似物相似。我们相信,导电活性聚合物在今后十年内,将在发展智能材料科学方面起到重要的作用。

对于能影响某些重要 CEP(如聚吡咯、聚苯胺以及聚噻吩)生成的参数,在本书中将得到讨论。至于为什么一些参数可用来调节这些聚合物的化学、物理以至力学性能,也将被揭示。我们打算要搞清那些能决定结构的化学和能量参数,以及从这种诱人的结构中,所衍生出来的化学、物理和力学性质。书中介绍了某些例子,其中有关结构控制以及对导电聚合物性质进行调节的能力等,已被应用于制备

那些用于敏感、加工以及致动性质的结构体系。

第二版提供了更为详细的聚噻吩和聚苯胺体系,以及聚吡咯的最新进展。对过去五年内有关导电聚合物加工技术以及含有这类聚合物器件制作的重要进展也进行了讨论。显然,这一领域还在不断发展和不断更新之中。

## 致 谢

作者们感谢许多曾经为本书出版提供过帮助的人们。首先我们要感谢所有曾经或现在仍然在“智能聚合物研究所”工作的研究生及研究人员,是他们持续不断的努力维持了该研究领域不断取得进展所必须的热情。近年来, Wollongong 大学的许多科研和技术人员也为作者们研究工作的进展做出贡献。

感谢 Australian Research Council 对我们在科研经费上的持续支持。

当然,如果没有我们所有家庭成员的支持,本书的完成也是不可能的。

# 目 录

译者前言

原著序言

致谢

第一章 绪论	1
什么是智能材料的体系和结构?	2
变革的基础	3
大分子建筑基块的鉴定	4
导电聚合物领域的科学研究	7
“副产品”:导电活性聚合物体系的其他应用	9
对聚合物固有导电性的应用	9
电化学开关,能量的储存和转换	10
高聚物的光生伏打效应(光诱导的电荷分离)	11
“显示”工艺:电刺激的发光现象	12
电致变色	13
电-力学致动器	14
分离技术	16
细胞通信	18
控制释放的器件	19
腐蚀的防护	20
化学传感器	21
物理传感器	23
通信与表征手段	24
电化学方法	25
电化学石英微量天平	27
电阻计	27
电-力学分析法	29
化学分析法	30
扫描探针显微镜	35
拉曼和紫外-可见光谱	38



局部的电化学绘测 .....	40
结论:作为智能材料的导电聚合物.....	40
参考文献 .....	41
<b>第二章 聚吡咯的组装——聚吡咯的合成和结构 .....</b>	<b>45</b>
电聚合:复杂过程的简化.....	45
聚合环境和电池设计 .....	49
电化学条件 .....	52
电极材料 .....	53
溶剂 .....	56
反离子/阳离子效应:电解液的选择 .....	57
单体 .....	59
化学聚合 .....	60
化学聚合的机制 .....	60
聚合条件的影响 .....	60
实现吡咯单体的立体选择偶合 .....	62
“原位”的化学聚合 .....	62
更适于加工的聚吡咯合成途径 .....	63
反离子诱导溶剂化 .....	63
胶体聚吡咯分散体系 .....	64
侧链诱导的溶剂化 .....	66
光化学引发聚合 .....	67
酶及酸催化聚合 .....	68
对额外功能的寻求 .....	68
分子结构和聚吡咯的微结构 .....	70
相对分子质量,支化和交联.....	71
结晶度和分子的有序性 .....	72
表面形貌和膜的密度 .....	74
参考文献 .....	75
<b>第三章 聚吡咯的性质 .....</b>	<b>80</b>
电性质——电导性 .....	80
开关性能 .....	83
化学与生化性质 .....	89
PPy 的光学性质 .....	93
光学活性 PPy 的手性光学性质 .....	95

PPy 的力学性能 .....	96
干态的力学性能 .....	97
环境对力学性能的影响 .....	101
结论 .....	104
参考文献 .....	104
<b>第四章 聚苯胺的合成和结构</b> .....	<b>109</b>
电化学聚合 .....	110
电极材料 .....	111
溶剂 .....	112
电解液 .....	113
单体 .....	113
胶体 .....	114
化学聚合 .....	114
化学聚合的机制 .....	115
聚合温度 .....	116
酸的性质 .....	116
氧化剂的性质 .....	116
溶剂的性质 .....	117
苯胺单体立体选择偶合的实现 .....	117
模板引导的聚合 .....	118
化学法和电化学法制备 PAN 膜的比较 .....	118
原位化学聚合 .....	118
在玻璃和塑料上的沉积 .....	118
在纤维和织物上的沉积 .....	119
气相沉积 .....	119
在纳米尺寸基质上的沉积 .....	119
光化学引发聚合 .....	119
酶催化的聚合 .....	120
用电子受体进行聚合 .....	121
其他的聚合方法 .....	121
适于加工的聚苯胺的制备 .....	122
乳液聚合 .....	122
胶体聚苯胺分散体系 .....	123
取代的聚苯胺 .....	124

烷基和烷氧基取代的 PAn .....	124
磺酸取代的 PAn .....	124
后聚合修饰——功能性的强化 .....	125
共价取代的聚苯胺 .....	126
用 Brønsted 酸掺杂 EB .....	127
阳离子或阴离子手性掺杂物的引入 .....	128
用 Lewis 酸掺杂 EB .....	128
用有机电子受体掺杂 EB .....	129
离子植入 .....	130
聚苯胺的结构 .....	130
分子的结构和构型 .....	130
相对分子质量 .....	130
链的构象 .....	131
本体结构 .....	131
纳米尺寸的不均一性 .....	131
在固态内的结晶度,分子序列及构象 .....	132
溶液浇铸的碱式翠绿亚胺 .....	133
碱式翠绿亚胺的质子化形成翠绿亚胺盐 .....	134
溶液浇铸的翠绿亚胺盐 .....	135
电聚合的翠绿亚胺盐 .....	136
水和第二掺杂剂对 PAn 结晶度的影响 .....	137
形态和密度 .....	137
参考文献 .....	138
<b>第五章 聚苯胺的性质</b> .....	<b>145</b>
电性质 .....	145
导电性 .....	145
开关性质 .....	149
化学性质 .....	151
聚苯胺的力学性能 .....	152
电化学制备薄膜 .....	152
溶液浇注的薄膜和纤维 .....	153
聚苯胺的光学性质 .....	154
圆二色谱 .....	156
溶致变色和热致变色 .....	157

参考文献	157
<b>第六章 聚噻吩的合成和性质</b>	<b>161</b>
聚噻吩的合成	161
电聚合	161
化学聚合	164
取代的聚噻吩	166
聚(3-烷基噻吩)和聚(3-烷氧基噻吩)	166
立体规整的取代聚噻吩	169
具有特殊功能基的聚噻吩	170
水溶性聚噻吩	170
手性聚噻吩	171
后-聚合的修饰-强化功能性	172
聚噻吩的结构	172
分子的结构和构型	172
链结构	172
相对分子质量	173
本体结构	173
固态的结晶度、分子序列和构型	173
形貌和密度	174
聚噻吩的性质	175
导电性	175
聚噻吩的力学性质	176
化学性质	177
开关性质	177
聚噻吩的光学性质	178
电子带的结构和紫外-可见光谱	178
聚(3-烷基噻吩)的热致变色和溶致变色	178
光学活性聚噻吩的手性光学性质	179
参考文献	181
<b>第七章 加工和器件制作</b>	<b>186</b>
在聚合后的集成/装配	186
可以溶液加工的 CEP	186
熔融加工的 CEP	188
在主体基质中导电聚合物的组装	189

化学聚合 .....	189
界面聚合 .....	192
电化学集成 .....	192
器件的制作 .....	196
纺丝工艺学 .....	196
印刷工艺 .....	198
参考文献 .....	200

# 第一章 绪 论

导电活性聚合物(conductive electroactive polymer, CEP),如聚吡咯、聚噻吩以及聚苯胺等(I~IV)是一类能够引起智能材料研究人员兴趣的复杂动态结构材料<sup>[1~5]</sup>。

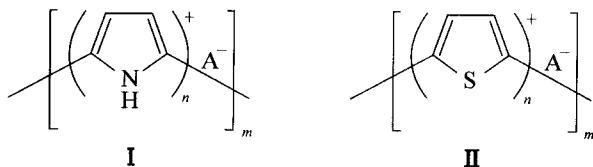
导电活性聚合物完全有可能确立为一种在性质上具有很宽变化范围的材料。例如,将其化学性质进行处理,可使其成为能捕获简单阴离子的材料,或呈现出生物活性等。也可通过适当处理它们的电性质而得到有不同导电性质和不同氧化/还原性质的功能材料。即使在聚合物合成以后,这些诱人的结构性质还可进一步通过氧化/还原过程而加以处理。采用电刺激的方法也可引起 CEP 的性质,包括化学的、电的以及力学的性质等,发生巨大的变化。对这些综合性质的控制,只有在了解了这些过程的性质后,首先在合成这些导电活性聚合物的过程中加以控制,然后,再用电刺激方法使这些性质有不同程度上的调节。有关 CEP 这些动态性质的问题,将成为本书的重点,因为如能在不同环境中对它进行控制将对发展所谓的智能材料体系有重要帮助。

从目前技术发展的水平来看:有关这些过程的知识,已被人们掌握。因此可以这样说:一个令人激动的富饶园地,已经展现在从事有关智能材料研究的科学家们面前。我们已经能够通过设计,从组装的观点对导电高分子的化学和电性质等加以控制。同时,对如何能使这些性质作为外来刺激的函数,也能通过合成过程加以控制。

当然,具有人们所期望的化学和电性质的分子结构也将决定我们所制备的材料力学性质。因为,这三种性质(化学的,电学的以及力学的)彼此间是不可分割的。

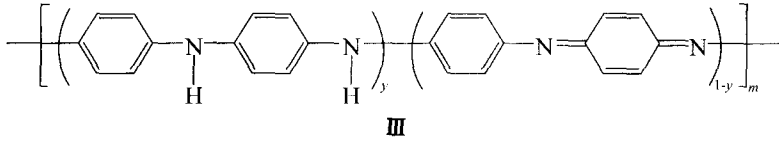
组装的方法也十分重要,它决定了材料的物理形态。目前已有许多不同的合成和加工方法可应用于制备不同形式的材料,并能被集成为真正的智能结构。

在详细调研这些材料以前,有必要先对这类智能材料做某些一般性的讨论。

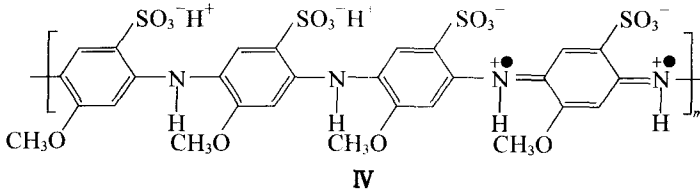


其中, $n$ 为每个正电荷单元中单体的数目,对于聚吡咯和聚噻吩通常为2~4个。

$A^-$  为合成过程中进入的反离子。 $m$  则取决于其相对分子质量。



聚苯胺: 隐翠绿亚胺 (leucoemeraldine) ( $y=1$ )、翠绿亚胺 (emeraldine) ( $y=0.5$ ) 和过苯胺黑 (pernigraaniline) ( $y=0$ )。



100% 的磺化聚苯胺 (NSPAN) 是最佳导电形式之一。

## 什么是智能材料的体系和结构?

关于这一问题, 已有许多作者提出过<sup>[6~10]</sup>, 同时也采用了许多不同的定义。结合本书的目标, 我们采用下面的定义: 一种智能材料应能识别适当的环境刺激, 并加工由这些刺激所提供的信息, 然后以适当的形态、在适当的时间内, 予以响应。对材料的进一步期望是, 它应具有自给能量系统 (self-powered), 即具有能量转换和存储的功能。

更重要的是: 得到的“响应”应是适当的。也就是说, 它们必须导致所希望的行为, 并能强化这些材料或结构的性能。

不论我们采用何种定义, 从大量一般性材料中区分出来的智能材料, 其根本的特征是它们的动态行为。没有这种特征, 它们就不能被称为智能材料。然而, 这一特征还必须是可控的, 而且在智能行为的实现过程中, 它们的响应时间必须适当, 如响应太慢, 就会丧失实用价值。而如响应太快, 则不仅无用, 甚至还有一定的危险性。

这里有一个小的疑问: 是否当存在明显的“运动”(机械动作)时, 其智能性就不言而喻呢? 然而, 我们应当记得: 在一个复杂的体系内, 如生命实体, 运动是一种在分子和电子水平上的物理活性显示。相似的, 一些因施加外力而产生的运动, 也可引起材料在分子或电子水平上的变化。

假如刺激和所要求的响应, 在性质上是化学的或生物化学的, 涉及的仅是细胞的或分子的, 甚至原子水平上的活性, 则采用单一功能的智能材料或许就可以了。

同样,对一种逐步和轻微的机械应力的认识和响应,也可采用这种单一功能的智能材料。然而在许多应用中,则要求采用多种材料来完成人们所希望的功能。这就是我们所碰到的智能材料,它是由一系列具不同功能的组分或材料所构成的、大的智能性结构。在这种智能性的材料或结构中,单个功能的刺激识别、信息加工以及响应能力的产生等,可通过适当材料的组合而引入。刺激的多样性越大和严格性越强,响应要求越多,智能材料的复杂性也就越高。

此外,还存在下列的基本要求:一种智能材料体系的建立,必须对该分子体系的化学和电学性质的可操作性和可控制性做出明确的鉴定。

为实现连续的有效操作,材料必须按其操作环境所决定的方式,学会生长,甚至逐步的衰变。现在我们已经清楚,这些材料的性质将随时间的推移而发生变化,也就是说,它们必然是动态的。因此,我们还必须对材料体系予以检测,使材料的年代学行为,作为那些经常碰到的环境刺激的函数而得到控制、图表化以及预示。假如材料表现正常,我们还必须在早期的合成和加工阶段对材料的分子结构及其动态特征的调节能力予以发展。

## 变革的基础

用于研究智能材料体系和结构方法的多样性,是这种科学研究在早期发展阶段的一种有益征兆。

目前,至少有两种明显不同的研究方法:

- (1) 在大块材料水平上的功能集成。
- (2) 在分子水平上的功能集成。

智能材料体系和结构的概念,首先出现在美国陆军研究所(United States Army Research Office)的研究活动中。那里的科学家们实现了在大块材料水平上进行适当材料的集成,得到了能对环境条件进行监视并有某种响应的结构体系。这种和局域加工相配合的、在结构内埋入传感器和执行器(actuator)的方法,似乎是智能材料领域内以最快方式获得益处的方法。

然而,在分子水平上集成的材料体系更容易实现对信息的加工和传输。而且它更适宜于在加工或生长过程中进行集成。天然的生物学体系优化了这种方法,并且给出许多实例。事实上,在组织层次上,多样性存在着很大的潜力。

自然界通过对适当分子的组装而形成的智能体系,无论在其结构的精巧上或在时间的适应上,都比迄今人类所能达到的水平高。然而,将大分子结构集成到由许多其他无机材料所组成的体系中,或最好如自然界所做的那样,就可使活性的(有机)组分建立起所需的力学结构。用这种分子方法合成的智能体系,涉及对适当分子的设计、合成及组装,并具有各种所需性质,如对信息的感知、加工处理以及



响应等(图 1.1)。

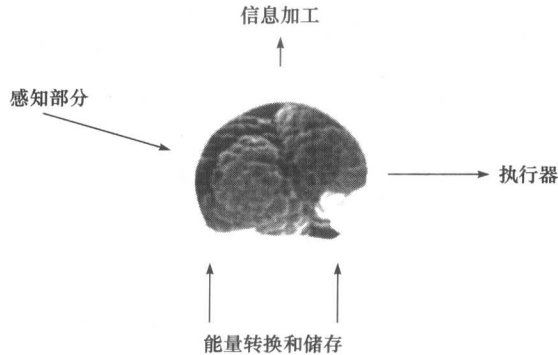


图 1.1 一种“智能”聚合物——聚吡咯结构的人脑状聚合物的形貌  
这是在电镜下观察的,智能聚合物的功能列于图中

通过使用某些选定的大分子化合物,如蛋白质,使之成为合成结构中的活性组分,便可使这类研究方法的进展得以加速。自然界已经发展了适当的刺激识别、信息加工与存储,以及允许生命得以继续存在的响应机制。这绝不只是漂亮的技艺,而是值得我们人类模仿学习,因此必须考虑采用大分子合成智能体系。

显然,目前许多材料由分子“建筑基块”所构成,但我们如何将它们放置在一起,以及如何将这些组件在有间隔的情况下进行分布和集成以满足材料智能化的要求,是十分重要的。这一方法还要求对适宜的建筑基块,即分子组分,进行鉴定。其中分子导线、分子绝缘体以及分子开关等都是必需的。这就要求我们花费一些时间来发展、了解以至集成这些分子组分。需要指出的是:在分子工程和分子电子学领域内,许多工作都已在进行之中。

对这类材料体系做出更为详细的化学理解是十分必要的。但可以肯定,这里所涉及的化学问题均发生于某种动态的异相界面。而以往为大家所熟知的应用于均相溶液中的化学规律,在这里已不能适用,必须要更换为:在纳米尺寸水平上,对活性位点空间分布处所出现的化学(分子)相互作用进行处理。而且还存在着下列重要事实,即这些位点的性质,将作为时间和环境刺激的函数而有所变化。

自然,并非所有的分子体系都是适用的,似乎只有少数体系可被制得以满足我们对智能材料的需要。而且,复杂分子在制备有复杂行为的器件时是必需的,但如对简单分子进行了创造性的组装,也可达到我们所要达到的目的。

## 大分子建筑基块的鉴定

导电活性聚合物在智能材料的研究中已崭露头角。它们有着所有希望的