

导电聚合物/纤维素 纤维复合材料

钱学仁 刘相尧 著



科学出版社

导电聚合物/纤维素纤维复合材料

钱学仁 刘相尧 著



科学出版社

北京

内 容 简 介

导电聚合物/纤维素纤维复合材料是一类新颖的功能材料。它不仅赋予纤维素纤维新的功能,而且可以显著改善导电聚合物的分散性与加工性,具有广阔的应用前景,其研究与开发具有重要的科学意义和学术价值。本书是基于作者主持完成的两项国家自然科学基金项目的研究成果并参考国内外相关研究成就精心撰写而成。所涉及的导电聚合物包括聚苯胺(PANI)、聚吡咯(PPy)和聚3,4-乙炔基二氧噻吩(PEDOT),主要制备方法为原位吸附聚合法,内容涉及工艺参数优化、形成机理分析、沉积特征和逾渗行为,传统氧化剂(如过硫酸铵、三氯化铁、对甲苯磺酸铁等)及绿色氧化剂(如三氯化铁/过氧化氢催化氧化体系)的应用,无机酸掺杂、有机磺酸掺杂、二次掺杂、植酸掺杂、自掺杂的探索,导电性能的评价,阻燃、抗菌、吸附、传感、致动等性能测试,环境稳定性评价等。

本书可供从事功能材料、复合材料、传感器、智能材料、轻工技术、制浆造纸、林产化工、纺织、包装、环境等领域的科研人员、工程技术人员及相关专业的师生学习和参考。

图书在版编目(CIP)数据

导电聚合物/纤维素纤维复合材料/钱学仁,刘相尧著. —北京:科学出版社, 2018.1

ISBN 978-7-03-055294-5

I. ①导… II. ①钱… ②刘… III. ①导电聚合物-纤维素纤维-复合材料-研究 IV. ①TB334

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 274421 号

责任编辑:周巧龙/责任校对:韩 杨

责任印制:张 伟/封面设计:耕者设计工作室

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>

北京九州迅驰传媒文化有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2018年1月第一版 开本:720×1000 B5

2018年1月第二次印刷 印张:17

字数:338 000

定价:96.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

未来材料学科发展的主题之一就是复合,以实现功能互补。导电聚合物/纤维素纤维复合材料是由两种不同性质的材料,通过物理或化学的方法,在宏观上组成具有新性能或新功能的材料。各种材料在性能或功能上互相取长补短,产生协同作用,使复合材料的综合性能优于原组成材料而满足不同的要求。导电聚合物/纤维素纤维复合材料不但赋予了纤维素纤维新的功能,从而极大拓展了其应用领域,而且很好地解决了导电聚合物不易加工成型的难题,从而为其广泛应用寻找到了新的出路。

本书内容与材料学科发展方向高度契合,是基于作者钱学仁主持完成的两项国家自然科学基金项目“聚苯胺和聚吡咯在植物纤维上的原位沉积特征及逾渗行为(项目批准号 30771693)”和“基于过氧化氢氧化和木素磺酸盐掺杂的导电聚合物/纤维素纤维复合材料原位形成机理(项目批准号 31170552)”,先后指导 11 名硕士和博士研究生,历经近十年取得的研究成果。本书内容同时受到国家留学基金资助(留金亚[2016]9082),由钱学仁和刘相尧共同精心撰写而成。本书对相关科学技术及国民经济的发展有一定的促进作用,具有比较重要的科学意义和学术价值。

本书以赋予纤维素纤维新的功能类型为主要分章依据,第 1 章分别对纤维素纤维和导电聚合物进行简要介绍,第 2~4 章利用导电聚合物的导电功能,分别以 3 种导电聚合物(聚苯胺、聚吡咯和聚 3,4-乙炔基二氧噻吩)与纤维素纤维复合获得的导电材料为主题展开论述,第 5 章利用导电聚合物(聚苯胺和聚吡咯)的氧化还原性能,以聚苯胺和聚吡咯与纤维素纤维复合获得的吸附材料为主题展开讨论,第 6 章利用掺杂酸的阻燃性能,以聚苯胺和聚吡咯与纤维素纤维复合获得的导电阻燃材料为主题展开讨论,第 7 章分别利用苯胺和吡咯对银离子的还原性能,以一步法获得的导电抗菌材料为主题展开论述。

本书第 1 章、第 2 章的 2.7 节、第 4 章的 4.3~4.5 节、第 5 章的 5.1 节和 5.3 节由刘相尧撰写,其余部分由钱学仁撰写。作者感谢国家自然科学基金委员会对

研究和出版经费的鼎力资助，感谢国家留学基金委员会对本书出版的支持，感谢研究生宋豪、陈京环、丁春跃、陈宇、雷雨、邬宪娜、周洋、王洁婷、周万鹏、毛慧的巨大努力和辛勤付出。

鉴于作者水平所限，书中欠妥和疏漏之处在所难免，恳请各位读者不吝批评指正。

作者

2017年8月

目 录

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 纤维素纤维及其应用	1
1.1.1 纤维素纤维的分类及生物结构	1
1.1.2 纤维素纤维的化学组成	3
1.1.3 纤维素纤维的应用	5
1.2 导电聚合物及其应用	5
1.2.1 导电聚合物的种类	5
1.2.2 导电聚合物的导电机理	9
1.2.3 导电聚合物的应用	10
1.3 导电聚合物/纤维素纤维复合材料	11
1.3.1 复合材料的特性	11
1.3.2 复合材料的应用前景	12
参考文献	12
第 2 章 聚苯胺/纤维素纤维复合导电材料	15
2.1 吸附聚合条件的影响	15
2.1.1 氧化剂用量的影响	16
2.1.2 反应时间的影响	17
2.1.3 反应温度的影响	17
2.1.4 苯胺用量的影响	18
2.2 掺杂条件的影响	19
2.2.1 掺杂酸浓度的影响	19
2.2.2 二次掺杂温度的影响	20
2.2.3 二次掺杂时间的影响	20
2.2.4 共掺杂的影响	21
2.3 纤维基质的影响	22
2.3.1 纤维种类的影响	22
2.3.2 化学热磨机械浆 (CTMP) 酸性基团含量的影响	23
2.3.3 未漂硫酸盐浆 (UBKP) 卡伯值的影响	23

2.3.4	漂白硫酸盐浆(BKP)打浆度的影响	24
2.4	复合材料的 XPS 表征	25
2.4.1	氧碳比和硫氮比	25
2.4.2	氧价态	25
2.4.3	碳价态	26
2.4.4	氮价态	27
2.5	复合材料的强度性能	28
2.6	复合材料的逾渗行为	29
2.6.1	复合材料的逾渗阈值	29
2.6.2	复合材料的微观形貌	30
2.7	三氯化铁/过氧化氢催化氧化制备	33
2.7.1	制备条件的优化	34
2.7.2	制备机理分析	39
2.7.3	SEM 观察	39
2.7.4	复合材料的导电稳定性	41
2.8	木素磺酸盐(LS)掺杂制备	42
2.8.1	制备条件的优化	44
2.8.2	LS 纯度和种类的影响	47
2.8.3	复合材料的表征	49
2.8.4	LS 的阻聚作用及其克服	50
2.9	本章小结	52
	参考文献	53
第 3 章	聚吡咯/纤维素纤维复合导电材料	56
3.1	制备条件的优化	56
3.1.1	投料比和投料顺序的影响	57
3.1.2	反应条件的影响	60
3.1.3	干燥方式的影响	63
3.2	纤维基质的影响	64
3.2.1	纤维种类的影响	64
3.2.2	化学热磨机械浆(CTMP)酸性基团含量的影响	66
3.2.3	未漂硫酸盐浆(UBKP)卡伯值的影响	68
3.2.4	漂白硫酸盐浆(BKP)打浆度的影响	69
3.3	复合材料导电性的衰减	70
3.3.1	化学处理的影响	70
3.3.2	温度和气氛的影响	71

3.3.3	环境 pH 的影响	73
3.3.4	导电性衰减的机理分析	74
3.4	复合材料的逾渗行为及微观形貌	76
3.4.1	复合材料的逾渗行为	76
3.4.2	复合材料的微观形貌	78
3.5	复合材料的有机磺酸掺杂效应	79
3.5.1	掺杂剂种类和用量的影响	79
3.5.2	ATR-FTIR 和 XPS 分析	81
3.5.3	SEM 和 AFM 观察	85
3.6	原位生成的磺基水杨酸合铁氧化制备	87
3.6.1	原位生成的磺基水杨酸合铁对导电性能的影响	88
3.6.2	SEM 及 EDX 分析	89
3.7	木素磺酸盐 (LS) 掺杂制备	90
3.7.1	LS 分子量对 PPy/CF 性能的影响	91
3.7.2	LS 用量对 PPy/CF 性能的影响	92
3.7.3	XPS 分析	93
3.7.4	SEM 分析	95
3.7.5	DSC 分析	96
3.8	气相聚合法制备	96
3.8.1	制备条件的优化	97
3.8.2	复合材料的性能	100
3.8.3	复合材料的表征	104
3.8.4	复合材料的逾渗行为	106
3.9	本章小结	108
	参考文献	109
第 4 章	聚 3,4-乙烯基二氧噻吩/纤维素纤维复合导电材料	112
4.1	对甲苯磺酸铁作氧化剂原位聚合法制备	112
4.1.1	制备条件的优化	113
4.1.2	复合材料的逾渗行为	114
4.1.3	复合材料的导电稳定性	116
4.1.4	复合材料的强度性能	116
4.1.5	复合材料的表征	117
4.2	三氯化铁作氧化剂原位聚合法制备	119
4.2.1	制备条件的优化	119
4.2.2	复合材料的逾渗行为	122

4.2.3	复合材料的导电稳定性及强度性能	123
4.2.4	复合材料的表征	125
4.2.5	两种氧化剂制备复合材料的比较	125
4.3	层层自组装(LbL)法制备	127
4.3.1	沉积层数对膜厚度的影响	127
4.3.2	LSCM 分析	128
4.3.3	SEM 形貌	128
4.3.4	AFM 分析	129
4.3.5	复合材料的电学特性	130
4.4	喷墨打印法制备	133
4.4.1	喷墨打印薄膜特性分析	133
4.4.2	TiO ₂ 填料和助留剂的影响	137
4.4.3	固着剂的影响	138
4.4.4	内部施胶的影响	140
4.5	聚电解质吸附法制备	142
4.5.1	制备条件的优化	143
4.5.2	有机溶剂影响复合材料导电性能的机理	144
4.5.3	复合材料的性能	147
4.6	本章小结	150
	参考文献	150
第 5 章	导电聚合物/纤维素纤维复合吸附材料	153
5.1	聚苯胺/纤维素纤维复合吸附材料	154
5.1.1	过硫酸铵氧化制备	154
5.1.2	三氯化铁/过氧化氢催化氧化制备	157
5.1.3	复合材料的储存稳定性	161
5.1.4	复合材料的再生性能	162
5.1.5	复合材料去除六价铬的性能与机理	163
5.1.6	复合材料去除六价铬的等温吸附模型	170
5.1.7	复合材料去除六价铬的吸附热力学	176
5.1.8	复合材料去除六价铬的吸附动力学	178
5.2	聚吡咯/纤维素纤维复合吸附材料	185
5.2.1	三氯化铁氧化制备	185
5.2.2	三氯化铁/过氧化氢催化氧化制备	194
5.3	两种复合材料的比较	201
5.4	本章小结	202

参考文献	202
第 6 章 导电聚合物/纤维素纤维复合导电阻燃材料	207
6.1 聚苯胺/纤维素纤维复合导电阻燃材料	208
6.1.1 无机酸掺杂	208
6.1.2 有机磺酸掺杂	214
6.1.3 植酸掺杂	218
6.1.4 间氨基苯磺酸自掺杂	225
6.2 聚吡咯/纤维素纤维复合导电阻燃材料	234
6.2.1 对甲苯磺酸掺杂	234
6.2.2 植酸掺杂	238
6.3 两种复合材料的比较	242
6.4 本章小结	242
6.4.1 PANI/CF	242
6.4.2 PPy/CF	243
参考文献	243
第 7 章 导电聚合物/纤维素纤维复合导电抗菌材料	245
7.1 聚吡咯/银/纤维素纤维复合导电抗菌材料	246
7.1.1 制备条件的优化	247
7.1.2 复合材料的抗菌作用	251
7.1.3 复合材料的环境稳定性	253
7.2 聚苯胺/银/纤维素纤维复合导电抗菌材料	254
7.2.1 制备条件的优化	254
7.2.2 复合材料的环境稳定性	256
7.3 两种复合材料的比较	257
7.4 本章小结	258
参考文献	258

第 1 章 绪 论

1.1 纤维素纤维及其应用

1.1.1 纤维素纤维的分类及生物结构

1.1.1.1 纤维的定义及分类

从形态学角度讲,纤维是指长径比较大且具有一定柔性和强度的细长物体。按原料分类,纤维通常可分为天然纤维(包含植物纤维和动物纤维)和化学纤维(包括人造纤维和合成纤维)。天然纤维的分类如图 1-1 所示。纤维素纤维(cellulose fibers, CF)即植物纤维,它是植物失去生长机能的细胞,其组成的主要成分是葡萄糖大分子链构成的纤维素,分子式为 $(C_6H_{10}O_5)_n$ 。植物纤维原料的品种繁多,大体上可分为两类:双子叶植物纤维和单子叶植物纤维,具体分类如图 1-1 所示^[1]。

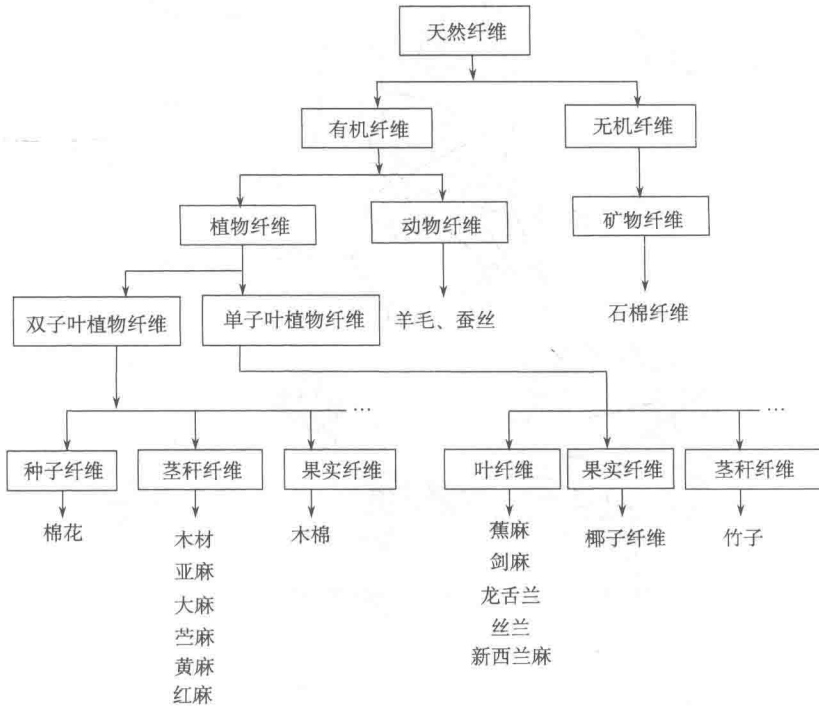


图 1-1 天然纤维的分类^[1]

1.1.1.2 纤维素纤维的生物结构

如图 1-2 和图 1-3 所示，纤维素是由 β -D-葡萄糖基通过 1,4-苷键联结而成的线性高分子，由纤维素形成微纤维，微纤维构成纤维细胞壁的骨架。纤维细胞壁由初生壁和次生壁构成，其中次生壁的厚度较大，是细胞壁的主要组成部分，决定细胞壁的理化性能^[2]。次生壁分三层：外层(S₁层)、中层(S₂层)和内层(S₃层)。S₁层由 4~6 层的微纤维交叉螺旋排列，其倾角为 30°~60°；S₂层由几十到一百多层微纤维按单向螺旋排列，角度为 10°~20°，与细胞长轴基本平行；S₃层微纤维呈单向螺旋排列，倾角较大，为 60°~90°^[3]。

对纤维素大分子的聚集态结构进行分析可知，纤维素大分子存在结晶区和无定形区，纤维素的高反应活性表面羟基被锁定在结晶区内部，在分子间和分子内以氢键的形式存在。为了提高可及度，增强纤维素纤维表面羟基的反应活性，一般需对纤维进行预处理。常见的预处理手段有：碱处理^[4]、超声波^[5]、高能电子辐射^[6]及蒸汽爆破^[7]等。

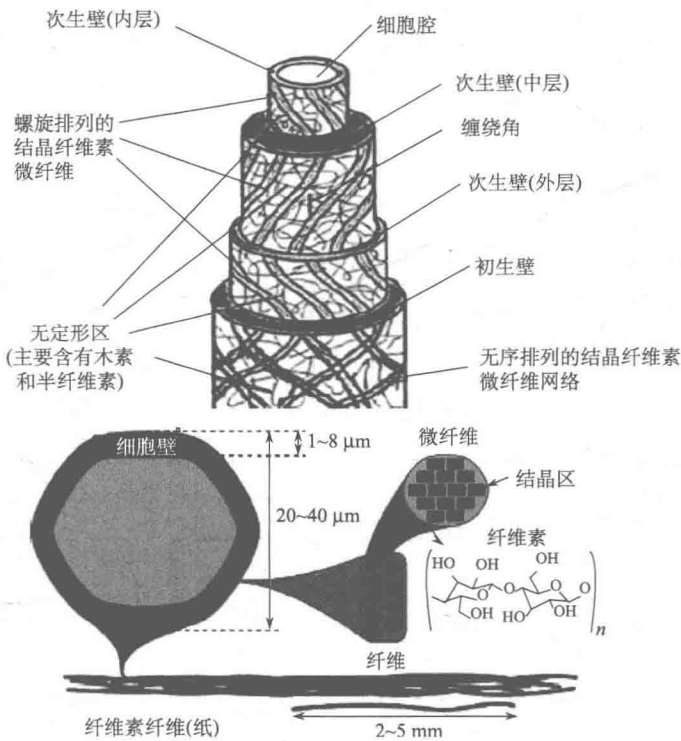
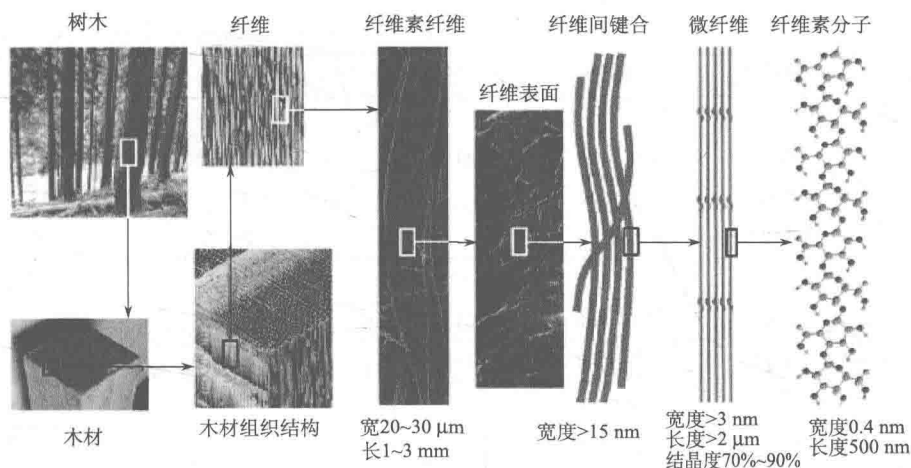


图 1-2 纤维素纤维的微观结构

图 1-3 木材纤维的宏观和微观结构^[8]

1.1.2 纤维素纤维的化学组成

纤维素纤维的化学组成与纤维种类、产地有直接关系，如表 1-1 所示^[9,10]。不同类型的纤维素纤维的化学组成各不相同，但主要还是由纤维素、半纤维素和木素组成。

表 1-1 不同类型的纤维素纤维的化学组成

	纤维	纤维素/%	半纤维素/%	木素/%	蜡质/%
木材纤维	针叶材	45~50	20~39	16~30	—
	阔叶材	40~50	30~33	23~34	—
非木材纤维	韧皮				
	亚麻	71.0	2.2	18.6~20.6	1.7
	大麻	70.2~74.4	3.7~5.7	17.9~22.4	0.8
	黄麻	61.0~71.5	12.0~13.0	13.6~20.4	0.5
	洋麻	31.0~39.0	15.0~19.0	21.5	—
	苧麻	68.6~76.2	0.6~0.7	13.1~16.7	0.3
	叶				
	蕉麻	56.0~63.0	7.0~9.0	20.0~25.0	3.0
	龙舌兰	77.6	13.1	4.0~8.0	—
	菠萝	70.0~82.0	5.0~12.0	—	—
剑麻	67.0~78.0	8.0~11.0	10.0~14.2	2.0	

续表

纤维	纤维素/%	半纤维素/%	木素/%	蜡质/%
		种子/果实		
椰子	36.0~43.0	41.0~45.0	0.15~0.25	—
棉花	82.7	—	5.7	0.6
油棕	65.0	—	29.0	—
		其他		
竹子	26.0~43.0	21.0~31.0	30.0	—
麦秆	39.0~45.0	13.0~20.0	15.0~31.0	—
稻秆	41.0~57.0	8.0~19.0	33.0	8.0~38.0
稻壳	35.0~45.0	20.0	19.0~25.0	14.0~17.0
甘蔗渣	55.2	25.3	16.8	—

注：表中数据均为质量分数。

纤维素纤维的化学组成为主要成分和次要成分两大类，主要成分为纤维素、半纤维素和木素。次要成分主要分为有机物和无机物(灰分)两类，其中有机物主要包括脂肪酸、蜡、单宁、色素等，无机物主要为 Na、K、Ca、P 等无机盐类物质^[11]。

(1) 纤维素：纤维素是由 β -D-葡萄糖基通过 1,4-苷键联结而成的高分子，是纤维素纤维材料最主要的化学成分，也是纸张和棉麻织物的最基本的化学成分。在造纸和纺纱过程中，应尽量减少纤维素分子链的断裂，大量保留纤维素成分，以提高纤维的质量。

(2) 半纤维素：半纤维素是由多种糖基和糖醛酸基组成的分子中带有支链的复合聚糖的总称，主要存在于纤维的细胞壁中。作为一种无定形物质，半纤维素在纤维之间主要起到黏合剂和填充剂的作用。在造纸过程中，要尽量保留半纤维素，以降低打浆能耗，提高纸页强度。在人造纤维和纤维素衍生物制备过程中，应尽量全部脱除半纤维素，以免对生产过程造成不良影响。

(3) 木素：木素主要是由苯基丙烷分子结构单元通过醚键和 C—C 键互联而成的芳香族聚合物，但截至目前，木素的具体化学结构还未完全分析清楚。木素对于纸页强度有不良影响，同时会造成纸页返黄等问题，造纸工业的化学制浆过程就是一个脱木素的过程，而漂白过程为进一步脱木素过程，可有效提高纤维素纤维的白度。

(4) 次要成分：次要成分在制造纤维材料过程中应尽量脱除，单宁和色素主要存在于韧皮纤维原料中，可使纤维材料颜色加深，造成白度降低。灰分主要指的是无机金属盐类，对于纤维的制造过程影响不大，但某些少量组分对于纤维素

纤维生产以及废液回收过程有重大影响,如稻草中的硅元素含量较高,会造成废液回收过程中设备结垢、管道堵塞等问题,因此在废液回收之前应进行脱硅处理。

1.1.3 纤维素纤维的应用

纤维素纤维主要应用于制浆造纸和纺织工业,是这两大工业的重要原料。

1.1.3.1 造纸工业中的应用

造纸工业与国民经济发展及国民生活水平密切相关,是被国际公认的“朝阳产业”。纤维素纤维是造纸工业的重要原料,在发达国家木材纤维占整个纤维素纤维原料的90%以上^[12],每年消耗大量木材资源,造成生态系统的破坏。为了解决上述问题,在未来主要采用二次纤维以及新型非木材纤维作为造纸工业的原料。造纸工业的产品是印刷工业的重要基础物资,同时也是一种主要的包装材料。通过对纸浆纤维改性制备纤维基复合材料和纸基功能材料是当前的研究热点,可以使纸制品成为化工、电子、能源、军工技术配套用重要产品,显著提高纸制品的附加值。

1.1.3.2 纺织工业中的应用

纤维原料是纺织工业的基础,纺织纤维主要分为天然纤维和合成纤维两类,天然纤维又分为纤维素纤维、动物纤维和矿物纤维三类。纤维素纤维主要指棉纤维和麻纤维,其中棉纤维是最重要的纺织原料^[13]。纺织工业生产的棉纤维面料以其廉价舒适的特性风行全世界,同时棉纤维的生产也与农业生产息息相关,决定着亿万农民的生计。通过纤维素纤维织物改性,可有效提高其应用范围,使纤维织物具有抗菌、阻燃、高疏水等特殊功能,使其广泛应用于国防、军工、包装等诸多工业中。


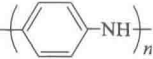

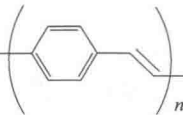
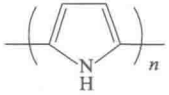
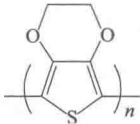
1.2 导电聚合物及其应用

1.2.1 导电聚合物的种类

导电聚合物(conducting polymers, CP)按照结构、组成及制备方法的不同可分为本征型导电聚合物和复合型导电聚合物两大类。本征型导电聚合物指该高分子材料本身固有导电特性,而复合型导电聚合物本身不导电,需要与导电性填料复合以达到导电目的,常见的导电性填料有炭黑、金属粉末等。常见的本征型导电聚合物主要有聚苯胺(PANI)、聚吡咯(PPy)、聚乙炔(PAC)、聚3,4-乙烯基二氧噻吩(PEDOT)等,其分子结构及导电性能如表1-2所示。本书重点研究PANI、PPy、

PEDOT 三类本征型导电聚合物与纤维素纤维原位复合制备新型功能复合材料。

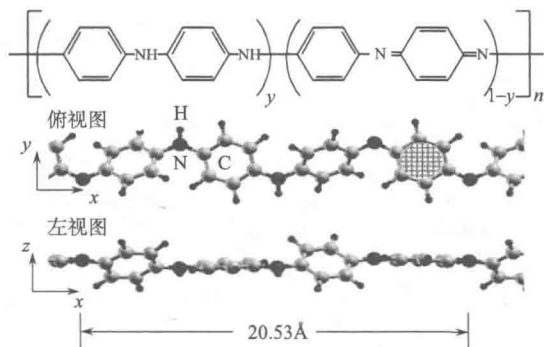
表 1-2 常见本征型导电聚合物的分子结构、常用掺杂剂和室温最大电导率^[14,15]

名称	分子结构(未掺杂态)	常用掺杂剂	室温最大电导率 ($S \cdot cm^{-1}$)
聚乙炔(PAC)		I ₂ 、Br、Li、Na、AsF ₅ 等	10 ³ ~10 ⁵
聚苯胺(PANI)		ClO ₄ ⁻ 、BF ₄ ⁻ 、SO ₄ ²⁻ 、 Cl 等	5
聚噻吩(PTh)		BF ₄ ⁻ 、ClO ₄ ⁻ 等	10~100
聚苯乙烯(PS)		AsF ₅ 、Li ⁺ 、K ⁺ 等	1~1000
聚吡咯(PPy)		萘磺酸(NSA)、萘醌-2-磺 酸钠(AQSA-Na)、十二烷 基苯磺酸(DBSA)、 ClO ₄ ⁻ 、SO ₄ ²⁻ 等	40~200
聚 3,4-乙烯基二氧噻吩(PEDOT)		BF ₄ ⁻ 、ClO ₄ ⁻ 、聚苯乙烯磺 酸(PSS) 等	5~20

1.2.1.1 聚苯胺(PANI)

1860年,作为棉布染料的“苯胺黑”被合成后,对聚苯胺的研究主要经历了两个阶段:第一个阶段始于第一次世界大战前,Green和Woodhead等提出聚苯胺具有八聚体结构以及其他氧化态存在的观点,但并未引起注意,数十年内仅有少数研究;第二个阶段是20世纪80年代中期,MacDiarmid教授发现聚苯胺的翠绿亚胺盐结构具有导电性以后,在全球范围内掀起了聚苯胺及其复合材料的研究热潮^[16]。

与其他本征型导电聚合物相比,聚苯胺具有价格低廉、合成方法简单、应用范围广、导电稳定性强等诸多优点。聚苯胺的分子结构比较复杂,由苯-醌交替的氧化形式以及苯-苯连续的还原形式组成。具体结构和分子构象如图1-4所示。

图 1-4 聚苯胺的分子结构和分子构象^[17]

由于聚苯胺高分子中苯-醌交替的氧化形式所占比例不同，聚苯胺具有多种不同的氧化还原状态，各状态间可以相互转化。不同氧化还原状态的聚苯胺在导电性和颜色上都有很大差异。

1.2.1.2 聚吡咯 (PPy)

早在 1916 年，科研人员就合成出有“吡咯黑”之称的聚吡咯粉末。1968 年，Dallolio 等^[18]采用电化学法合成出导电聚吡咯膜，1973 年采用化学氧化法制备出导电聚吡咯粉末，但均未引起学术界足够的重视。直至 1979 年，在乙腈电解液中制备出稳定的聚吡咯膜，其电导率高达 $100 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，从此掀起了聚吡咯的研发热潮^[19]。因聚吡咯具有电导率较高、无毒性、易成膜和可逆的氧化还原性等优点，其在电化学、生物、微电子等技术领域具有广阔的应用前景。

吡咯是含氮原子的五元杂环化合物，聚吡咯的合成是通过吡咯的 2,5 位偶联，由排列方式不同的相邻的吡咯环构成一个重复单元^[20,21]，它是一种半结晶的高分子，其化学结构如图 1-5 所示。

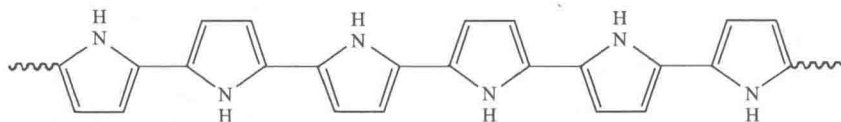


图 1-5 聚吡咯的分子结构

聚吡咯具有碳碳单双键交替排列成的共轭体系(π - π 共轭)，如图 1-6 所示。其中，双键是由 σ 电子和 π 电子构成的， σ 电子在碳原子间形成共价键，被固定住而无法移动，而双键中的 π 电子离域在整个体系中，并没有固定在某个碳原子上，倾向于在分子链上共轭延伸。 π 电子云在分子内的重叠，产生整个分子共有的能带， π 电子类似于金属导体中的自由电子^[22]。在外加电场的作用下， π 电