

# 导电高聚物聚苯乙炔及其衍生物

洪海平

(中国科学院福建物质结构所, 福州, 350002)

周淑琴\* 金祥凤

(中国科学院化学研究所, 北京, 100080)

**摘要** 聚苯乙炔 (PPA) 是一种具有半导体特性的高聚物。本文介绍了PPA及其衍生物的合成、化学结构与谱图及载流子的输运性质。

**关键词** 导电聚合物、聚苯乙炔

## 1 引言

自1977年Mac. Diamid发现共轭高分子聚苯乙炔具有半导体特性后, 吸引了众多的化学家和物理学家从事对高分子聚合物导电性能的研究<sup>[1]</sup>。未掺杂的或掺杂的反式聚苯乙炔均具有较好的光电性能, 而且是一种潜在的光敏和气敏材料及非线性材料<sup>[2]</sup>, 这使得研究PPA的电子过程颇为重要。本文介绍了PPA及其衍生物的合成、化学结构与谱图及载流子的输运性质。

## 2 合成和化学结构

最早的PPA合成是由Natta等<sup>[3]</sup>于1955年在Ziegler-Natta催化剂下进行, 文献[4]详细地介绍了1974年以前的PPA合成工作以及它的电性能测试结果。由于当时试样的分子量太小 ( $<5000$ ) 及结构的不确定性, 没能得到满意的究研结果。直到发现了新的Higashimura-Masuda催化剂和改进对聚合过程的控制<sup>[5]</sup>, 才使研究成为可能。目前使用的分子量大于5000的PPA的合成, 一般是在下列2种催化体系中进行<sup>[2]</sup>。

(1) 改进的Ziegler-Natta催化剂。其

中含有乙酰丙酮化的过渡金属及三烷基铝  $AlEt_3/Fe(cac)_3$ , 产物不是单一异构体, 而是顺-顺、顺-反、反-顺及环己三烯基团的混合物, 大约在80~100℃左右发生顺-顺和顺-反的异构化, 要想得到纯的反式PPA是不能使用这种方法的, 因为在这里它只能是双键移动的负反应产物<sup>[6]</sup>。

(2) Higashimura-Natta催化剂。1955年Higashimura等人<sup>[7]</sup>使用  $MoCl_5$  和  $WCl_6$  合成了高分子量的PPA, 并可以控制顺式和反式异构体的含量, 而且提出了聚合机理, 它与置换催化剂存在下的环烯开环聚合机理相似。1982年Farona等<sup>[8]</sup>证实了聚合过程中确实包括了中间体金属卡宾和金属环丁烯。Katz等<sup>[9,10]</sup>进一步研究了控制产物异构体结构的反应条件, 提出了Katz机理, 如图1所示。

1983年Percec<sup>[11]</sup>用200MHz的  $^1H$  NMR研究了用  $MoCl_5$  和  $WCl_6$  催化剂聚合的产物, 证实了这一控制机理。在使用  $MoCl_5$  作催化剂时, 用甲氧基比用甲基会产生更多的顺式结构, 这与Katz机理很好地符合, 产物中的反式结构大多数是分子内环化的副产物。使用  $MoCl_5$  和

• 通讯联系人

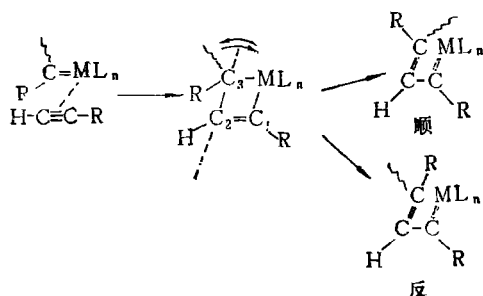


图 1 Katz机理示意图

R—取代基; M—金属;  $\text{L}_n$ —配位体

$\text{WCl}_6$ 作催化剂,其产物还受溶剂的极性控制,当使用 $\text{WCl}_6$ 和极性溶剂时,产物以反式为主。由于顺式产物可以进行分子内环化,而反式则不可能,所以在双键形成时,反式异构体产物越多,共轭结构的主链越不会发生断裂和异构化。

Ehrlich等<sup>[12]</sup>对在 $\text{AlEt}_3/\text{Fe}(\text{caca})_3$ 存在情况下对聚苯乙炔聚合条件的影响进行了研究。在体均分子量 $\bar{M}_n$ 为4800~6800的范围内Mark-Houwink粘度方程 $[\eta] = K\bar{M}^a$ 的粘度系数 $K = 1.03 \times 10^{-10}$ ,指数 $a = 2.42$ ,高的指数 $a$ 值可用棒状聚合物行为来解释。

Percec<sup>[13]</sup>用Ziegler-Natta催化剂得到了可溶性的顺-反结构PPA; Furlani等<sup>[14]</sup>用铑 $\text{Rh}(\text{I})$ 作催化剂也得到了可溶性的浅黄色顺-反结构的PPA<sup>[14]</sup>,其载流子性质详见文献<sup>[15]</sup>。浙江大学沈之荃等<sup>[16]</sup>用稀土元素作催化剂合成了顺-顺和顺-反式结构的PPA,其中顺-顺结构为不溶。与此同时,有人合成了一系列PPA的衍生物,取代基分别为 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{Cl}$ <sup>[17]</sup>、 $-\text{F}$ 、 $-\text{CF}_3$ <sup>[18]</sup>、 $-\text{NC}_2$ <sup>[19]</sup>、羟基<sup>[20]</sup>、醛基<sup>[21]</sup>等。

聚苯乙炔的4种不同构型如图2所示,除顺-顺式结构的PPA为空间结构外,其它3种构象都是近似于在同一平面的链状结构。

从它们的 $^1\text{H}$  NMR、 $^{13}\text{C}$  NMR和红外谱图的分析可以得到顺、反异构体和环己二烯的含量<sup>[6]</sup>。Simionescu等<sup>[22]</sup>提出判断顺式(顺-顺和顺-反)结构的红外特征峰为 $740\text{cm}^{-1}$ 、

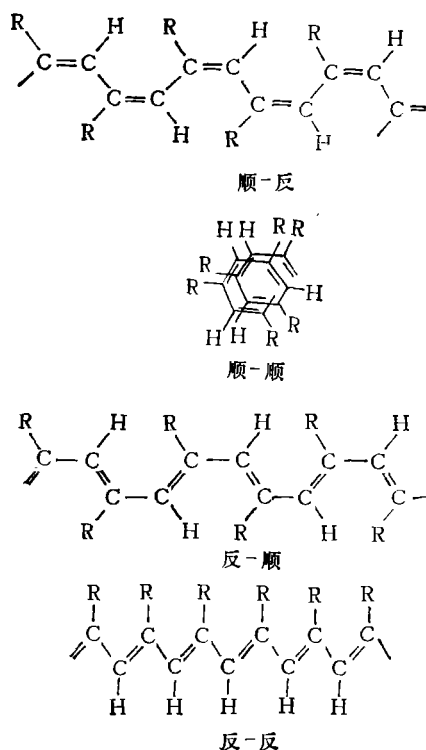


图 2 PPA的4种异构体

$895\text{cm}^{-1}$ 、 $1380\text{cm}^{-1}$ 、在 $1500\text{cm}^{-1}$ 和 $1450\text{cm}^{-1}$ 的吸收面积比率 $A_{1500}/A_{1450} < 1$ 。反式(反-顺和反-反)结构波数特征峰为 $922\text{cm}^{-1}$ 、 $970\text{cm}^{-1}$ 、 $1265\text{cm}^{-1}$ ,  $A_{1500}/A_{1450} > 1$ 。该判据也适用于带邻位取代基的PPA<sup>[23]</sup>。从理论上分析,反-反结构(12/1)2个苯环上的氢要移到低 $\delta$ ,顺-顺(3/1)结构苯环上的1个氢要移到低 $\delta$ ,顺-反(3/1)苯环上的1个氢和1个主链上的氢移到低 $\delta$ ,只有反-顺(3/1)结构上的所有氢在同一磁场下<sup>[22]</sup>。故反式 $^1\text{H}$ 核磁共振峰为 $\delta = 7.03\text{ppm}$ (唯一峰),顺式为 $\delta = 5.82\text{ppm}$ (主链上的氢)、 $\delta = 6.70\text{ppm}$ (苯环上的氢)、 $\delta = 6.90\text{ppm}$ (4个苯环上的氢)。根据核磁共振数据可求其顺式(cis-)含量为<sup>[6]</sup>:

$$\text{cis}(\%) = A_{5.82} \times 10^4 / A_t \times 16.66$$

其中 $A_{5.82}$ 为 $\delta_{5.82}$ 处的峰面积,  $A_t$ 为所有核磁峰的面积总和。另外,亦可用红外 $A_{760}/A_{740}$ 面积比值来估测40%~100%间顺式PPA的含

量。

顺式结构的PPA在加热时能发生热异构化,产生反式异构体<sup>[6,22]</sup>。 $\delta_{5.82}$ 、 $\delta_{6.70}$ ppm处的峰变小,同时 $\delta=6.90$ ppm的峰移到 $\delta=7.10$ ppm,亦产生少量1,3,5-三苯基苯(TPB)( $\delta=7.60$ ppm),红外中 $740\text{cm}^{-1}$ 顺式峰消失, $A_{1500}/A_{1450}$ 从小于1变为大于1。顺-顺结构PPA的Raman光谱<sup>[24]</sup>表明芳香基同主链共轭。顺-顺PPA的漫反射光谱研究也表明PPA长链是完全共轭的。各种不同构型及不同制备条件下得到的PPA的 $^{13}\text{C}$  NMR已有了详细报道<sup>[2,25]</sup>。

Pierron等<sup>[26]</sup>首次对顺-顺结构的PPA晶体进行了X射线粉末衍射分析。当样品加热到 $120^\circ\text{C}$ 左右时,X射线谱图弥散,这是由于该晶格的熔点在此温度范围内。Kushnerev等<sup>[27]</sup>观察到与Pierron相同的结果,并把正交晶系单元用于顺-顺晶体结构,得到晶胞参数 $a=1.10\text{nm}$ 、 $b=1.93\text{nm}$ 、 $c=0.36\text{nm}$ (沿着分子主链的轴线同扭变的TPB平面垂直)。Simionescu和Percec<sup>[6]</sup>得到的晶胞参数分别为 $a=1.11\text{nm}$ 、 $b=2.02\text{nm}$ 、 $c=0.36\text{nm}$ 。实验结果表明,如果分子构型是 $cis-cis$ (顺-顺)螺旋形的话,那么该晶体结构是合理的,如图3所示。利用Woon和Farona<sup>[28]</sup>提出的加成

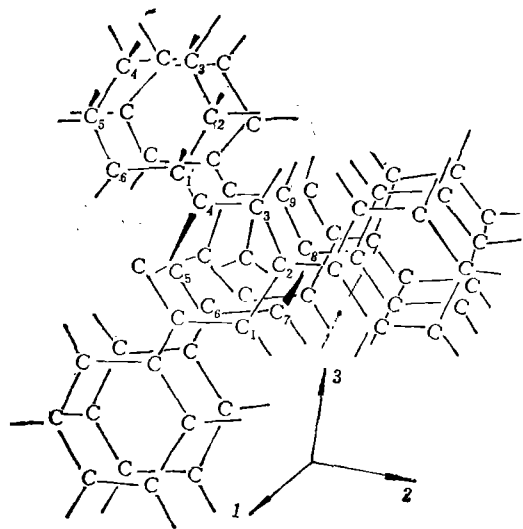


图3 顺-顺PPA的可能构型

卤素形成稳定的碳正离子设想,Simionescu等人<sup>[29]</sup>提出了PPA顺、反异构的化学转变方法。

PPA的紫外-可见光谱<sup>[2,23]</sup>表明,样品在 $270\sim 280\text{nm}$ 存在苯乙烯的特征吸收峰,峰尖端的分裂源于苯环的超精细结构。随着分子量的增大,会在可见区产生新的吸收峰,光谱的拖尾差异反映了共轭长度的差异。随着掺杂情况的不同,样品紫外谱图在长波方向的拖尾会发生相应的变化。

此外,PPA的电子自旋共振(ESR)<sup>[30]</sup>、差热分析(DSC)<sup>[31]</sup>、发光光谱<sup>[32]</sup>等都有详细报道,可从中得到许多有意义的结构参数。

### 3 载流子的输运性质

PPA是一种较好的光电导材料,不掺杂的PPA电导率为 $10^{-13}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,掺杂 $\text{I}_2$ 或 $\text{AsF}_5$ 后电导率可达 $10^{-6}\sim 10^{-5}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,属于离子导电机理<sup>[33]</sup>。实验观察到在多相情况下掺杂 $\text{I}_2$ 的PPA电解时,电导发生急剧变化<sup>[34]</sup>,间接证实了离子导电机理的正确性。

PPA的交流电导曾有报道<sup>[35]</sup>,其关系式为:

$$\sigma_{ac} = \text{const} \times T f^s \quad (s \sim 0.8)$$

式中 $T$ 是绝对温度; $f$ 为实验频率; $s$ 为频率指数;const为常数。早期研究表明电导的频率依赖性偏小,而温度依赖性较明显。然而,近期Bhatt<sup>[36]</sup>的结果却符合在费米能级附近定域态之间电子跳跃跃迁的Austin-Mott模型<sup>[37]</sup>,而Prud'homme则认为交流电导也可由声子协助跃迁机理来解释<sup>[38]</sup>。

Holob和Diaconu<sup>[35,39]</sup>发现PPA在室温附近活化能在 $2\text{eV}$ 左右,接近于估计的高分子能带值。Diaconu和Bhatt<sup>[35,40,41]</sup>亦发现在低温时,PPA存在一个特征温度 $T_c$ 值,在 $240\text{K}$ 以下温度时,电导不随温度降低而降低。

与此同时,金祥凤等<sup>[15]</sup>测得的顺、反式结构的PPA的电导活化能都仅为 $0.50\text{eV}$ 左右,说明在该实验条件下测得的导电载流子并非是本

征的,很可能是由于陷阱中载流子的热激发产生的。有机高聚物中陷阱表征有4种方法<sup>[42]</sup>,分别为空间电荷限制下的伏-安特性、热释电流的温度谱、等温衰减电流的时间谱及光释电流的光子频率谱。用金祥凤<sup>[43]</sup>等研制的IBM/PC-XT控制的等温衰减电流装置,得到2个重叠的高斯分布陷阱,如图4所示。用Scher-Montroll方法<sup>[44]</sup>处理迁移率实验数据,证实了其中一个为电子陷阱,另一个为空穴陷阱,而电子陷阱比空穴陷阱深<sup>[23]</sup>。用单一高斯分布型陷阱处理实验的 $V-I$ 特性,得到陷阱参数间接地支持了用等温衰减电流法得到的实验结果<sup>[15]</sup>。邻位取代的PPA的载流子输运性质也符合上述的结论<sup>[23, 45, 46]</sup>。

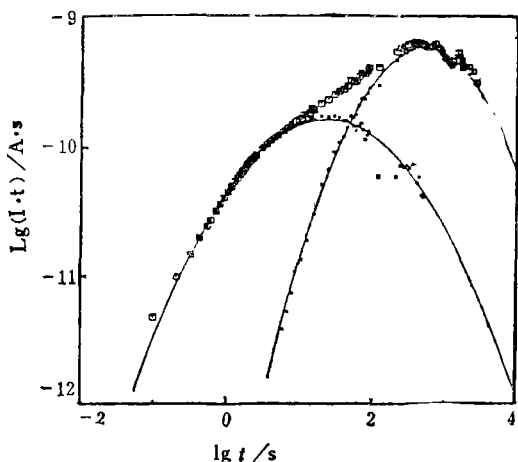


图4 反式PPA薄膜的 $\lg(I \cdot t)$ 对 $\lg t$ 曲线  
温度 $T=269\text{K}$ ; 电压 $V=5\text{V}$ ; 膜厚 $L=5.5\mu\text{m}$   
●为实验点; 曲线为拟合的高斯分布曲线

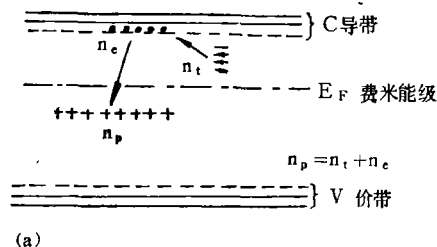
顺式结构的PPA晶体在散射谱上有非常陡的吸收边,相对禁带能级 $E_g \approx 2.1 \sim 2.4\text{eV}$ ,功函数为 $5.5 \sim 5.7\text{eV}$ ,标准的能带模型在这里并不完全适用,暗电流及光电流的研究都证实了PPA的能带存在扩展态的带尾。

虽然反式PPA的暗导并不比顺式PPA的暗导大许多,但掺杂或不掺杂的反式PPA在可见和近红外区都比顺式结构的具有更高的光电导<sup>[22]</sup>,光、暗导曲线的基本平行,表明本征载流子与光生载流子具有相似的输运机制<sup>[47]</sup>。

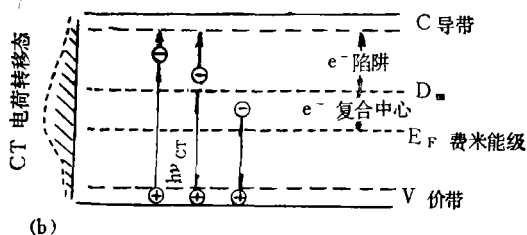
光电流密度亦与光强成正比,反式PPA在室温下的光暗比达2个数量级,带邻位给体 $\text{Si}(\text{Me})_3$ 的PPA光暗比达3个数量级(150W氙弧灯)<sup>[48]</sup>。邻位给体取代基比受体取代基更有助于暗导的增加。不掺杂的PPA迁移率为 $10^{-7}\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ; 掺杂2(mol)% DDQ(二氯二氰对苯醌)后迁移率变为 $10^{-3}\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ <sup>[49]</sup>; 带邻位取代基的PPA的迁移率 $\mu$ 约为 $10^{-7} \sim 10^{-5}\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ <sup>[23]</sup>。

Ehrlich<sup>[2]</sup>实验中外加电场仅为 $10^4\text{V}/\text{cm}$ ,试样尚未完全进入空间电荷限制电流区<sup>[45]</sup>,因此他对Poole-Frenkel效应的分析是不完善的。同时他认为Au电极与试样的接触为Schottky接触。我们在实验中发现,PPA的转折电场在 $10^5\text{V}/\text{cm}$ 时,完成从欧姆电导区向空间电荷限制电流区的过渡,也未观察到外加电场的极性影响,说明PPA与Au与 $\text{SnO}_2$ 间的欧姆接触不存在Schottky效应<sup>[47]</sup>。

掺杂与不掺杂的PPA光导作用光谱有2个响应区<sup>[50]</sup>,一个与 $\pi-\pi^*$ 跃迁相关, $\lambda < 525\text{nm}$ ; 另一个在红光和近红外区。在掺杂的PPA中,



(a)



(b)

图5 未掺杂(a)与掺杂(b)的PPA中的电荷载流子复合机制

$n_c$ —导带中电子;  $n_t$ —浅陷阱中的电子;  $n_p$ —深陷阱中的空穴; 虚线—迁移率边;  $D_m$ —陷阱与复合中心分界线

后者与电荷转移复合物中的电荷产生有关。而在不掺杂的PPA中,后者与载流子从浅陷阱脱陷有关,浅陷阱直接控制它的光电流。研究表明,光电流与陷阱密度有着一定的关系。

Ehrlich<sup>[2]</sup>对掺杂与不掺杂的PPA在直流电场下的暗电导和光电导进行了研究,并发现用Cu、Au、Ag等一些金属作电极时,测得的暗电导是相同的,这表明PPA暗电流的大小与金属电极的功函数无关。他试用一种受陷阱控制的跃迁能带模型进行了解释,如图5所示。

## 4 结论

对PPA的结构与性能的研究已有了大量报道,虽然目前还没有搞清反式含量、分子量或环己二烯的含量与光电性能的关系,但研究表明,PPA具有较好的光电导性能<sup>[2]</sup>。由于带有不同给体或受体取代基的PPA具有较高的 $\beta$ (二阶非线性光学系数)值、响应时间快、可加工性能好等优点,预计可能成为很有前途的有机非线性光学材料。

致谢:本工作得到国家自然科学基金和长春物理所“激发态物理”国家开放实验室的资助。

## 5 参考文献

- 1 马丁·波普,钱人元等著.有机晶体中的电子过程.上海:上海科学技术出版社,1987
- 2 Ehrlich P, Anderson W A. Polyphenylacetylene: A Semiconducting Photoconductor Handbook on Conducting Polymers, Vol. 1, Ed, Skotheim T, Dekker M. Inc, New York/Basel, 1986, 441
- 3 Natta G, Pino P, Mazzanti G. Ital. Pat, 530753, July 15th, 1955. C. A. 1958, 52, 151; 286
- 4 Chauser M G, Rodionov Y M, Misin V M, Cherkashin M I, Usekhi Khim. 1976, 45: 695; ibidem; Russ. Chem. Rev, 1976, 45: 348
- 5 Masuda T, Higashimura T. Acc. Chem. Res. 1984, 17: 51
- 6 Simionescu C I, Percec V. Prog. Polym. Sci, 1982, 8: 133
- 7 Masuda T, Sasaki M, Higashimura T. Macromolecular, 1975, 8: 717
- 8 Clark M, Farona M F. Poly. Bull. Sci, 1982, 7: 445
- 9 Katz T J, Lee S J. J. Am. Chem. Soc, 1980, 102: 442
- 10 Katz T J, Lee S J, Shippey M A. J. Mo. Catalyst, 1980, 8: 219
- 11 Percec V. Polym. Bull, 1983, 10: 1
- 12 Nauyen H X, Amdur S, Ehrlich P, Allen-doerfer R D. J. Polym. Sci. Symp. 1978. 65: 63
- 13 Percec V, Rinaldi P. Polym. Bull, 1983, 9: 548
- 14 Furlani A, Napoletano C, Russo M V, Feast W J. Polym. Bull, 1986, 16: 311
- 15 Hong H P, Zhou S Q, Jin X F, Qian R Y, Furlani A. Acta Polym. Sinica(English), 1991, 9(2): 166
- 16 沈之荃.中国稀土学报.1988, 6(4): 17
- 17 Hasegawa K, Masuda T, Higashimura T. Macromolecules, 1975, 8: 255
- 18 Muramatsu H, Ueda T, Ito K. Macromolecules, 1985, 18: 1634
- 19 Yamakita H, Tazawa M, Hayakawa K. Radioisotopes, 1985, 34: 374
- 20 Masuda T, Takahashi T, Higashimura T. Macromolecules, 1985, 18: 311
- 21 Hiizu I, Rondld D. Macromolecules, 1988, 21: 3386
- 22 Simionescu C I, Percec V, Dumitrescu S. J. Polym. Chem. Ed, 1977, 15: 2497
- 23 Zhou S Q, Hong H P, Jin X F, He Y X, Qian R Y, Masuda T, Higashimura T. Polymer, (in Press)
- 24 Furlani A, Licocia S, Russo M V. J. Polym. Sci, Part A, 1986, 24: 991
- 25 Bloor D, Rohde O. Chem. Phys. Lett, 1978, 56: 270
- 26 Ehrlich P, Kern R J, Pierron E D, Provder T. Polym. Lett, 1967, 5: 911
- 27 Kushnerev M Y, Bantsyrev G I, Cherkashin M I, Berlin A A. Inv. Akad. Nauk USSR Khim, 1971, 10: 2291
- 28 Woon P S, Farona M F. J. Polym. Sci. Polym. Lett, 1975, 13: 567
- 29 Simionescu C I, Dumitrescu S V, Percec V, Grigoras M. Eur. Polym. J, 1981, 17: 689
- 30 Whitte W M, Kang E T, Ehrlich P, Carroll J J B, Allen-doerfer R D. J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed, 1981, 19: 1011
- 31 Simionescu C I, Percec V. J. Polym. Sci. Polym. Lett, 1979, 17: 421
- 32 Berlin A A, Cherkashin M I. Yysokomol. Soedin, 1971, A13: 2298; English trans. Polym. Sci. USSR, 1971, 13: 2581
- 33 Kang E T, Bhatt A P, Villaroel E, Anderson W A, Ehrlich P. J. Polym. Sci. Polym. Lett, 1982, 20: 143
- 34 Deits W, Cukor P, Rubner M, Jopson H. Synth. Met, 1982, 4: 199

(下转第104页)

34 Johnson J E. J. Appl. Polym. Sci, 1959, 2;

205

36 Glotin M, Mandelkern L. Colloid Polym.

Sci, 1982, 260; 182

35 莫志深.合成纤维.1981,3:52

## The Degree of Crystallinity in Polymers

Mo Zhishen

(Laboratory of Polymer Physics, Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun 130022)

**Summary** This paper describes the concept of the degree of crystallinity in Polymers and the definitions of terms relating to degree of crystallinity, which are recommended by IUPAC. The degree of crystallinity can be determined by several experimental techniques; among the most commonly used (1) X-ray diffraction. (2) calorimetry (3) density measurements, and (4) infra-red spectroscopy (IR), the first one is mainly discussed. A review with 36 references on these field is given as well.

**Key Words** Crystalline Polymers, Degree of crystallinity, X-ray diffraction, Calorimetry, Density measurement, Infra-red spectroscopy, Review

(上接第97页)

35 Diaconu I, Dumitrescu S, Simionescu C I.

Eur. Polym. J, 1979, 15: 1155

36 Bhatt A P. Ph. D. Thesis, SUNY-Buffalo, Buffalo, N. Y., 1983

37 Mott N F, Davis E/A. Electronic Processes in Non-Crystalline Materials. Clarendon, Oxford, 1979

38 Leclerc M, Prud'homme K E. Macromolecules, 1987, 20: 2153

39 Holob G M, Ehrlich P. J. Polym. Sci. Polym. phys. Ed, 1977, 15: 627

40 Bhatt A P, Anderson W A, Kang E T, Ehrlich P. J. Appl. Phys, 1983, 54: 3973

41 Bhatt A P, Anderson W A, Ehrlich P. Solid State Commun, 1983, 47: 997

42 钱人元, 金祥凤. 物理. 1988, 17(6): 326

43 金祥凤, 周淑琴. "IDC-2.1" 软件登记号: 860582

44 Scher H, Montroll E W. Phys. Rev, 1975, B12: 2455

45 周淑琴, 金祥凤. 感光科学与光化学. 1988, 5: 45

46 Jin X F, Mao B, Zhou S Q, Qian R Y, Park J S, Ehrlich P. Phys. Stat. Sol, 1989, (a) 116: 709

47 洪海平, 周淑琴, 金祥凤. 感光科学与光化学. 1990, 3: 223

48 Kang E T, Neoh K G, Masuda T, Higashimura T, Yamamoto M. Polymer, 1989, 30: 1328

49 Kang E T, Ehrlich P, Bhatt A P, Anderson W A. Macromolecules, 1984, 17: 1020

50 Kang E T, Ehrlich P, Anderson W A. Mol. Cryst. Liq. Cryst, 1984, 106: 305

## An Conducting Polymer: Polyphenylacetylene and its Derivation

Hong Haiping

(Fujian Institute of Research on Structure and Matter, Academia Sinica, Fuzhou 350002)

Zhou Shuqin and Jin Xiangfeng

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100080)

**Summary** Polyphenylacetylene is a Semiconducting Polymer. In this paper, we discuss the synthesis, chemical structure and carrier transport properties of polyphenylacetylene and its derivation.

**Key words** Conducting polymer, Polyphenylacetylene