

某些导电高分子的波谱性能*

马金库 周馨我 倪基华

(北京理工大学化工与材料学院应化研究室, 北京, 100081)

提要 本文以聚吡咯和聚噻吩为例, 对导电高分子的紫外-可见光谱、红外光谱、远红外及微波区的波谱性能进行了综述, 并分析了波谱性能与结构的关系。对导电高分子波谱性能的实际应用前景也进行了论述。

关键词 导电高分子, 掺杂, 能级结构

1 前言

作为新的一类功能材料, 导电高分子(Electrically Conductive Polymer)愈来愈引起全世界的普遍关注^[1~3]。经过十几年的发展, 这门科学已迅速成为热门研究的前沿领域之一。这类材料不但具有重要的理论研究意义, 而且具有包括波谱性能在内的许多独特的优异性能, 应用前景广阔。

导电高分子波谱性能的研究与导电高分子的发展是紧密结合在一起的。首先波谱分析是研究其结构的主要手段, 导电高分子的结构信息在波谱图, 如紫外-可见光谱、红外光谱、远红外光谱以及光电子光谱(XPS)、顺磁共振谱(ESR)等都得到体现; 另一方面, 由于结构的特殊性, 导电高分子的波谱性能也很独特, 这一类材料无论在掺杂态还是在脱掺杂态, 对许多区域的电磁波都有独特的吸收, 而且在一定条件下还具有电致变色、热致变色性及溶剂变色性。这类材料也是一类非线性光学材料, 有的三次非线性系数 $\chi^{(3)}$ 可达到 10^{-9} 的数量级, 而且性能很稳定^[4,5]。导电高分子作为光学材料和波谱材料都很有前途。

2 导电高分子的能级结构和波谱性能

聚乙炔、聚噻吩、聚吡咯等高分子的主链都

是共轭的大 π 键体系, 理想状态下, 电子在整个主链上离域, 单体的分子轨道相互作用, 最高占有轨道(HOMO)形成价带, 最低空轨道(LUMO)形成导带。在不考虑热运动及光跃迁时, 价带完全充满, 导带全空, 价带和导带之间存在能隙 E_g 。当价带电子热激发或光激发到导带, 在价带上形成空穴。这样形成的载流子的浓度可由费米统计给出:

$$n = n_0 \exp[-(E - E_f - h\nu)/KT] \\ = n_0 \exp[-(E_g - h\nu)/KT]$$

式中 E_f ——费米表面电子能级;

$h\nu$ ——入射光子能量。

室温下的 KT 值约为0.026 eV, 与共轭高分子的能隙值仍有较大差别(表1), E_g 的大小一般在2.0~3.5 eV之间。因此这种情况下的载流子浓度不会很大, 电导率很小, 约在 $10^{-10} \sim 10^{-6}$ S/cm范围。由于这种能级结构, 相应的紫外吸收峰在2.0~3.5 eV, 即350~670 nm之间(图1, 图2)^[6,7]。

向共轭高分子链中引入电子给体或受体, 导致掺杂。共轭链与掺杂剂之间发生电子转移



马金库 男, 1968年生于辽宁。1987年考入北京理工大学高分子材料专业, 1991年获工学学士学位, 同年考取北京理工大学化工与材料学院硕士研究生, 现从事导电高分子这一国际前沿课题的研究。

* 高等学校博士学科点专项科研基金资助课题。

而产生新的载流子,即电孤子、极子或双极子。这几类载流子相应为一般化学中的单离子、离子自由基及双离子。此时电导率剧增,可达半导体或金属的范围($10^{-3} \sim 10^5$)^(1,2),波谱吸收也发生了很大的变动。如图3,聚吡咯的紫外-可见光区中,原来在3.2 eV 处的强吸收峰减弱,并蓝移到3.6 eV 处,即从387 nm 移至344 nm,而且在2.7 eV (460nm)和1.0 eV (1240 nm)处出现新的强吸收峰^[8]。所有这些都是能级结构变化引起的,此时的能级结构如图5所示^[9]。

表1 一些未掺杂的导电高分子的能级结构

结构式	隙值 E_g , eV	能带宽度 W , eV
	1.8	6.5
	3.2	3.9
	3.0	2.8
	2.2	—
	3.2	—

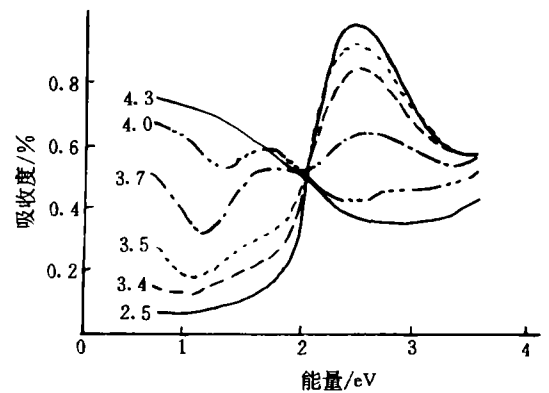


图1 聚噻吩的 UV - VIS 光谱图

当掺杂度较小时(<1%),在价带与导带之间形成两个极子能级,二者与价带的能级差分别为0.7 eV 和2.1 eV,在光吸收谱上出现了3个吸收峰,价带电子向较低的极子能级跃迁时,相应应在0.7 eV 表现为强吸收;价带电子向较高极

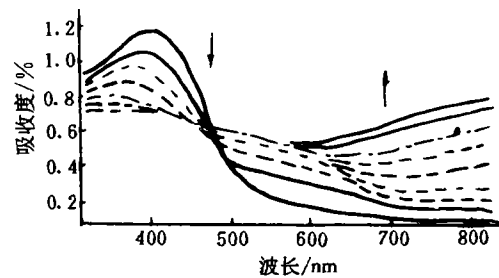


图2 聚吡咯的 UV - VIS 光谱图

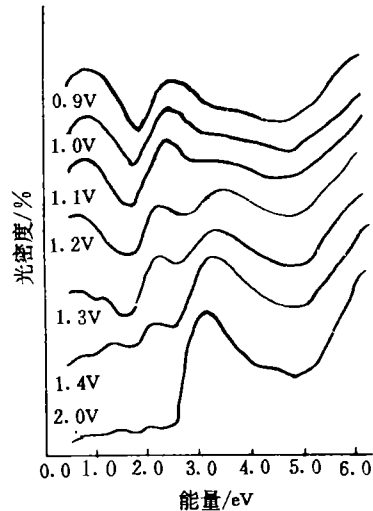


图3 聚吡咯的电子吸收光谱图

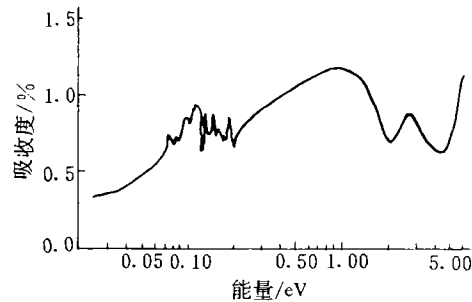


图4 聚吡咯-过氯酸盐的吸收光谱

子能级跃迁时,相应应在2.1 eV 处表现为一个强度较小的吸收;较低极子能级上电子向较高极子能级跃迁的吸收表现在1.4 eV 处,是另一个强吸收。当掺杂度超过一定值(对吡咯为1%左

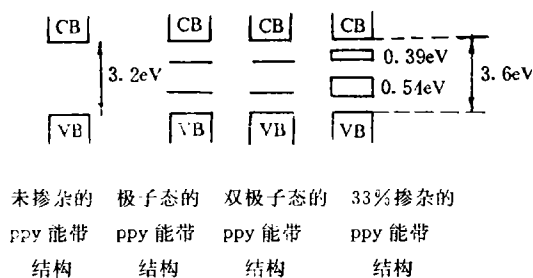
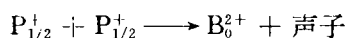


图5 聚吡咯的能级结构示意图

右),极化子达到一定密度,出现双极子能级,这是因为一个双极子的能量较两个极子的能量低,双极子较两个极子少一个畴壁。两个极子偶合成一个双极子,并放出一个声子:^[10]



掺杂度进一步增大,两个双极子能级加宽,原来的极子吸收峰变成双极子吸收峰。价带电子向较低双极子能级跃迁时,在1.0 eV 出现强的吸收峰,而且很宽;价带电子向较高双极子能级跃迁时,在2.7 eV 出现吸收峰;作为极子特征吸收1.4 eV 处的极子价带间跃迁消失。当掺杂度达33%时,双极子能级已经拓宽成能带,宽度分别为0.45 eV 和0.39 eV。价带和导带间的能隙也扩大为3.6 eV,这种吸收已变得很弱。这时的能级结构如图5所示。光吸收如图4所示。聚噻吩的能级结构与此类似,如图6所示^[11,14]。

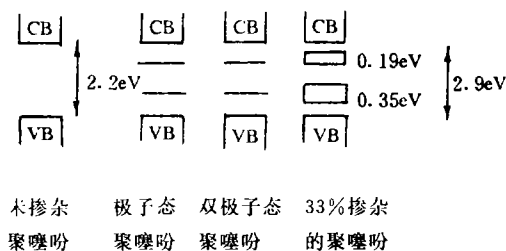
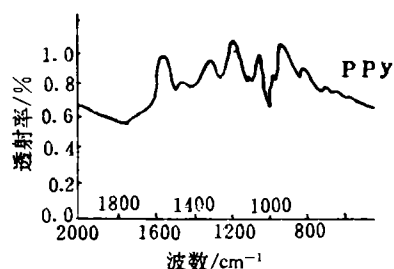
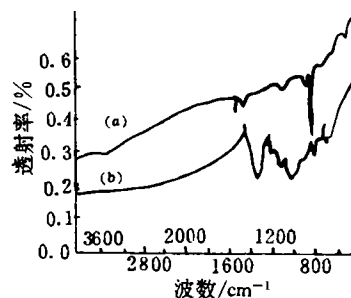


图6 聚噻吩的能级结构示意图

共轭高分子掺杂后,尤其是在较大掺杂度、产生双极子载流子的条件下,其红外光谱也发生很大的变化,如图7、图8所示,不但在近红外光区出现了新的吸收峰,而且在远红外区也有较大的变化,这在图7的反射光谱上也可以看到。这些变化的根本原因也是由于掺杂后结构

图7 聚吡咯的红外光谱
(掺杂态)图8 聚噻吩的红外光谱
a—脱掺杂态, b—掺杂态

的特殊性^[12,13]。掺杂后的共轭主链有两种基本结构,类醌式和类苯式,对芳性杂环类导电高分子来说,这两种结构并不是简并的,因而能量是不同的^[15]。在醌式结构和苯式结构之间有晶格扭变,产生畴壁(声子)。这意味着双极子载流子存在于两个畴壁之间,因此载流子沿主链运动时有两种情况。

(1)双极子载流子沿整个主链伴随着畴壁一起运动,高分子链产生晶格扭变。这种运动需要吸收一定的能量,约为0.1~0.3 eV (3000~800 cm⁻¹),因此这种吸收与链的骨架振动吸收或其他官能团的红外振动吸收叠合在一起。

(2)双极子在两个畴壁之间的自身振动,不伴随畴壁沿主链的运动,没有晶格变化。理想状态下,忽略离子间的库仑作用力,如果主链单体键接一致,这种运动没有能量的吸收,这是因为存在以下几种能量简并结构^[12]:

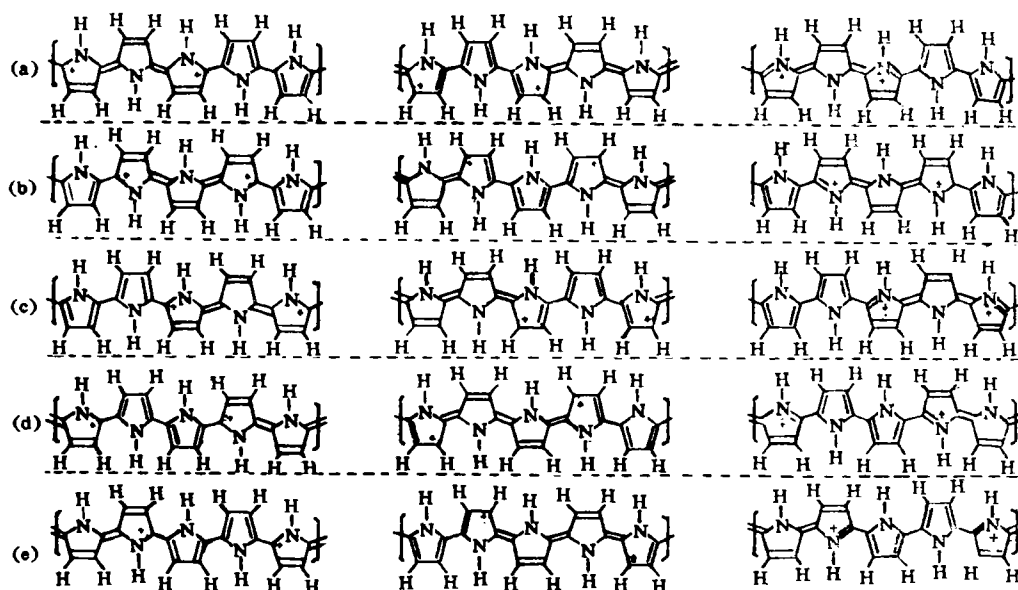


图9 聚吡咯的能量简并结构

这种结构存在于共轭链某些局部范围内。由于在 XPS 谱上并未出现3个不同峰,可认为正电荷在 α C、 β C 及 N 原子上离域是等同的^[16],这就是说双极子并非是点电荷,而是离域在5个左右吡咯环或噻吩环上,这已从实验中得到证实^[11,14]。有人在研究电导率与掺杂度之间关系时,发现在较低掺杂度条件下,电导率对掺杂度非常敏感,只要稍微增加掺杂剂,电导率增加很多,而且基本呈直线关系。这种关系直到30%~45%的掺杂度时,曲线发生明显转折。此时再增大掺杂度,电导率增加得很小,而且掺杂也变得不稳定。许多研究结果说明了这一点^[17~19]。

在实际情况下,掺杂离子为点电荷,因而主链上各点的库仑作用是不同的,掺杂离子处的吸引力较强,因而掺杂离子对主链正电荷有锁定作用。双极子在两个畴壁间的运动需要克服这不均匀力场作用,也需要吸收一定的能量。这是掺杂本身所固有的。另外,单体聚合时,总是存在非 $\alpha-\alpha$ 键接^[20~22],这类异构现象也造成主链不均匀,妨碍双极子的这种自由滑动。克服

这些因素要消耗能量,但这些作用能都很小,吸收相应出现在远红外区和微波区^[8,12],如图10。

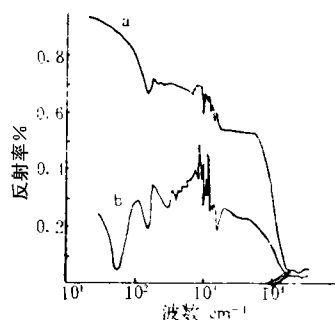


图10 聚吡咯的光电子反射谱

a—掺杂态; b—脱掺杂态

双极子沿主链运动时对能量的吸收,在宏观上表现为介电损耗或导电损耗,光吸收度可由下式给出^[23]:

$$\alpha = \sqrt{2} \frac{\omega}{C} [(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{1/2} - \epsilon_1]^1$$

其中

$$\epsilon_1 = \epsilon_c - \frac{4\pi\sigma\gamma}{1 + \omega^2\tau^2}$$

$$\epsilon_2 = \frac{4\pi\gamma}{\omega} \cdot \frac{1}{1 + \omega^2\tau^2}$$

式中 ϵ_c ——高频介电常数；

ω ——角频率；

τ ——传递时间；

C ——光速；

γ ——消光系数。

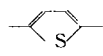
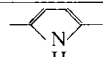
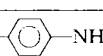
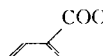
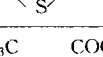
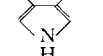
由以上式子可以看出,电导率越大,吸收度也越大。

3 导电高分子波谱特性的应用

由于导电高分子波谱性能对结构特别敏感,对结构造成影响的因素都会导致其波谱性能的变化。比较突出的是电致变色性。在一定范围内,电压不同决定掺杂的不同,因而在可见光区的吸收不同,也就导致了颜色的变化,如图8。利用这一性能,可将导电高分子材料用作电显示元件。这类材料突出的优点是去除电压后当时的颜色保留,有记忆性;响应时间较短;可以制作大面积膜^[24~26]。

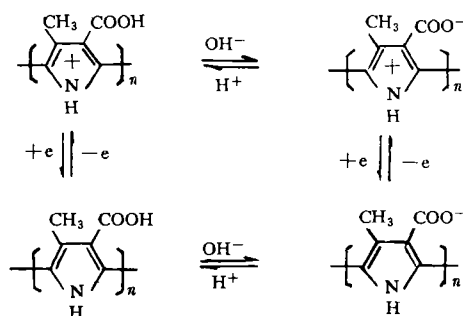
具有长侧基的聚噻吩和聚吡咯衍生物,具

表2 一些导电高分子的电致变色性

结构单元	未掺杂态颜色	掺杂态颜色	响应速度,ms
	红 色	蓝 色	50
	棕红色	蓝紫色	20
	淡黄色	绿 色	20
	金黄色	蓝 色	<100
	红 色	黄绿色	<100
	桔红色	蓝 色	60

有溶剂变色和热致变色的性能。例如,中性的聚

-3-己基噻吩溶于氯仿中,溶液呈黄色;向其中逐渐加入甲醇,溶液逐渐变成玫瑰红色。这是由于柔性长侧基与溶剂分子间有较强的相互作用,使得整个高分子链进入溶剂当中,侧基必然对主链产生拉力,因而影响主链构象,干扰共轭和离域^[27~30]。在不同溶剂条件下,主链受的干扰不同,在宏观上就表现为颜色变化。聚噻吩乙酸、聚-3-甲基-4-羧基吡咯及聚苯胺等,不但有溶剂变色性,而且颜色对 pH 值很敏感,例如:



类似的报道很多。

导电高分子材料的热致变色性在溶液中和在固态都可以表现出来。这同样是由于侧链热运动使主链受的拉力发生变化所致。X 射线衍射结果表明,在热变色同时,高分子结构发生有序→无序的转变^[26]。

利用这些变色性能,可以将导电高分子材料应用作电显色元件、显示屏幕、特征标识材料、温度显示材料以及装饰材料等,而且在军事光学方面也有应用的可能。由于高分子材料的加工性好于无机材料,因而有一定的潜力。导电高分子材料波谱特性的可能的最重要应用是作隐身材料,这是利用其对某些波段电磁波或光波的高吸收或高散射性能。导电高分子材料密度低,且可以作成很薄的膜,因此产生的附加重量非常小,能够克服无机隐身材料的附加重量大的缺点,这是导电高分子十分重要的应用领域,有关这方面研究的详细报道尚未见到。将这类材料用作电磁波屏蔽材料的研究很多,而且效果很好。

就材料导电的内部结构来看,导电高分子

材料是一维线型的,而石墨是二维面型的,金属则是三维体型的。导电高分子载流子的传输主要是链内行为,链间跳跃基本难以实现。这可以从以个两个事实中看出:长链取代的聚烷基噻吩(或吡咯)衍生物的电导率较聚噻吩(或吡咯)并未降低多少^[31,32];取向后的导电高分子在取向方向的电导率可以提高几个数量级,而其垂直方向上的电导率几乎没有变化^[33]。因此,链间跃迁困难和链内非共轭的 σ 单键的存在,是导电高分子电导率难以提高的主要原因,同时,这种结构也决定其波谱性能不同于其他几类材料。

导电高分子作为新兴的一类功能材料,有很广阔的开发和应用前景,其独特的波谱性能有着很大的研究和应用价值。由于这类材料的研究还很不全面,特别是一些规律的东西尚未把握,因此,有关这方面的研究还需要长期进行,需要进一步的努力。

致谢:中科院化学研究所的李永舫老师对本文给予了很大的支持,在此致以衷心的感谢!

4 参考文献

- Shirakawa H, Liou E J, MacDiamid A G, Chiarm C K, Heeger A J. J. Chem. Soc. Commun, 1977; 578
- Naarmann H, Theophilou N. Synth. Met, 1987,22:1
- Heinze J. Synth. Met, 1991,41~43; 2805
- Murata H, Takada N, Tsutsui T, Saito S, Kurihara T, Kaino T. Synth. Met, 1992, 49~50;131
- Kobayashi T, Yoshizawa M. Synth. Met, 1991,41~43;3239
- Son Y, Rajeshwar K. J. Chem. Soc. Faraday Trans, 1992,88; 605
- Chung T C, Kaufman J H, Heeger A J, Wudl F. Physi. Rev. B, 1984, 30;702
- Yakushi K, Lauchlan L J, Clarke T C, Street G B. J. Chem. Phys, 1983, 79; 4774
- Scott J C, Bredas L, Yakushi K, Pfluger P, Street G B. Synth. Met, 1984, 9; 165
- Kaufman J H, Colaner N, Scott J C, Kanazawa K K, Street G B. Mol. Cryst. Liq. Cryst, 1985, 118;171

- Kaneto K, Kohno Y, Yoshino K. Mol. Cryst. Liq. Cryst, 1985,118; 217
- Hasegawa S, Kamiya K, Tanaka J. Synth. Met, 1986, 14;97
- Hotta S, Shimotsuna W, Taketani M. Synth. Met, 1984, 10;85
- Bredas J L, Themans B, Fripiat J G, Andre J M, Chance R R. Synth. Met, 1984, 9;265
- Kobayashi M, Chen J, Chung T C, Moraes F, Heeger A J, Wudl F. Synth. Met, 1984, 9;77
- Murao K, Suzuki K. J. Chem. Soc. Commun, 1984, 4; 238
- Elsenbaumer R L, Jen K Y, Miller G G, Shacklette L W. Synth. Met, 1987, 18;277
- Fichou D, Xu B, Horowitz G, Garnier F, Synth. Met, 1991, 41~43;463
- Wang Y, Rubner M F. Synth. Met, 1990. 39; 153
- Zagorska M, Kulszewicz - Bajer I, Pron A, Firlre L, Bernier P, Galtier M. Synth. Met, 1991, 45; 385
- Tanguy J, Pron A, Zagorska M, Kulszewicz - Bajer I. Synth. Met, 1991, 45;81
- Arbizzani C, Barbarella G, Bongini A, Mastragostino M, Zambianchi M. Synth. Met, 1992, 52;329
- Tourillon G, Carnier F. J. Phys. Chem, 1983, 87; 2289
- Yashima H, Kobayashi M, Lee K B, Chung D, Heeger A J, Wudl F. J. Electrochem. Soc, 1987, 134; 46
- Cottessfeld S, Redondo A, Feldberg S W. J. Elec-trochem. Soc, 1987, 134; 273
- Meyer W H, Kiess H, Binggeli B, Meier E, Harbeke G. Synth. Met, 1985, 10;255
- Winokur M J, Spiegel D, Kim Y, Hotta S, Heeger A J. Synth. Met, 1989, 28;C419
- Rughooputh S D D V, Hotta S, Heeger A J, Wudl F. J. Polym. Sci. Phys. ED, 1987, 25;1071
- Inganas O, Salaneck W R, Ostereholm J E, Laakso J. Synth. Met, 1988, 22;395
- Souto R M, Hinkelmann K, Eckert H, Wudl F. Macro-molecules, 1990, 23; 1268
- Akimoto M, Furukawa Y, Takeuchi H, Harada I, Soma Y, Soma M. Synth. Met, 1986, 15; 353
- Hotta S. Synth. Met, 1987, 22;103
- Gagnon D R, Karasz F E, Thomas E L, Lenz R W. Synth. Met, 1987, 20; 85

(下转第185页)

升高,不利于体系的稳定。

薛景云通过差热分析表明^[10],高吸水性树脂吸收的水在150℃以上时,仍有50%的水封闭在水凝胶的网络中,当温度达到200℃时,水分子的热运动超过高分子网络的束缚力后,水才挥发逸出。因此,在常温下,加多大的压力,水也不从高吸水性树脂中溢出。

另外,高吸水性树脂的吸水能力还与网络链上的离子密度和所吸附介质等因素有关,这已被增田房义等实验所证明。

5 参考文献

- 1 Flory P J. Principles of polymer Chemistry 1930,589
- 2 滝沢章. 化学工业(日),1976(27):618
- 3 平井良行等. 表面(日),1988,Vol26, No2:123~129
- 4 小林隆俊. 高分子(日),1987(8):612~615
- 5 高桥彰. 化学工业(日),1987(7):194~197
- 6 田中丰一. 高分子(日),1986(35):236
- 7 温品谦二. 有机合成化学(日),1980,38(6):546
- 8 增田房义. 工业材料(日),1981,29(8):40
- 9 刘廷栋. 合成树脂及塑料,1988(4):66~67
- 10 薛景云. 化学与粘合,1986(3):180~183

Water Absorbing Mechanisms of High Water Absorbent Resin

Liu Tingdong, Liu Jing

(The Department of Material Science and Engineering Tianjing University Tianjing 300072)

Summary High water absorbent resin can absorb several hundred times and several thousand times as much water as its own weight, owing to its high capacity for absorbing water, high degree of water retention under pressure, High water absorbent resin was a three-dimensional network polymer, it was polyelectrolytes. Polymer chains making up the network contain ionizable group and mobile electrolyte ions. The concentration of mobile ions will always be greater in the gel than outside because, Consequently the osmotic pressure of solution inside will exceed that of the external solution. The water absorbent mechanisms of high absorbent resin was explicated by thermodynamic formulation of Flory-Huggins.

Key words High water absorbent resin, Water absorbing mechanisms, Ionic networks, Polymer gel

(上接第191页)

Spectra properties of Conducting Polymers

Ma Jinku, Zhou Xinwo, Ni Jihua

(Beijing Institute of Technology, Institute of Chemical Engineering and Materials, Beijing 100081)

Summary This paper has reviewed the UV-VIS, IR, Far-IR and microwave of Conducting Polypyrrole and Polythiothene, and analysed the relation of spectra properties between structure. It also discussed the practical application of conducting polymers spectra properties.

Key words Conducting polymer, Dope, Structure of energy levels