

## 导电聚合物 LB 膜

徐又一 陈元胜 徐志康 徐 红 王红军

(浙江大学高分子科学与材料研究所, 杭州, 310027)

**提要** 本文回顾了 LB 膜技术在导电聚合物体系中的利用, 内容涉及共轭型导电聚合物(包括聚吡咯、聚噻吩、聚对亚苯基亚乙烯基、聚苯胺及其衍生物) LB 膜的制备、结构表征、电导率与分子结构和分子堆砌之间的关系以及其他导电聚合物 LB 膜的研究现状。

**关键词** 导电聚合物, LB 膜, 各向异性

### 1 引言

自从70年代后期 Heeger 等人<sup>[1]</sup>发现聚乙炔经化学掺杂后, 电导率急剧增加可以达到金属铋的导电性以来, 学术界和工业界掀起了研究导电高分子的热潮。导电聚合物的高电导性及其固有的易加工特性, 使之有望取代现有的金属导体, 并在传感器、光学元件、微电子和分子电子器件等领域得到广泛应用。高电导率是研究导电聚合物的重要目标之一, 实验表明, 有2个主要因素影响它们的电导率: 一是长的共轭链长度(在链的共轭  $\pi$  电子结构中所含的单体的单元数); 另一个因素是导电高聚物膜中分子链的高度取向, 它还导致电导率和其他物理性质显著的各向异性。钱人元先生曾就导电聚合物的分子设计问题作过综述, 并讨论了共轭链长度和链的取向程度与高电导的关系<sup>[12]</sup>。为了提高材料的电导率, 可以改变分子的排列、取向状态, 从而改善分子间载流子的传输特性。LB 膜技术是一种单分子层组装技术, 它能制备出结构均匀、分子有序排列并且高度各向异性、膜厚可控的有机超薄膜。自从 Tasaka 等人<sup>[3]</sup>第一次报道了导电聚合物 LB 膜的制备以来, 很多研究小组纷纷把 LB 膜技术应用于导电聚合物体系, 进行了导电性聚合物 LB 膜的制备、电导性能测试、导电机理探索等方面的研究。本文将对目前研究较多的共轭型导电聚合物 LB 膜在这些方面的研究进展作一综述。

### 2 共轭型导电聚合物 LB 膜

共轭型聚合物是指主链具有共轭大  $\pi$  电子体系的聚合物, 它们具有不同寻常的光学和电学性质, 它们的导电性经过简单的氧化加工后可以提高几个数量级, 因而备受人们的重视。理论和实践都表明这些材料的电学性能受分子构造和分子形态影响很大, 但是, 它们基本上不溶于一般溶剂, 很难加工成器件所需的形状, 难以控制其分子的有序组合。电化学沉积法的出现和聚(3-烷基噻吩)的合成改变了这种状况, 它们很快被用于半导体器件。共轭型导电聚合物 LB 膜的制备有3种途径, 见图1所示<sup>[4]</sup>。

(1) 两亲性单体 LB 膜通过电化学聚合制备导电性聚合物 LB 膜。

(2) 可溶的、含有长脂肪链的两亲性导电聚合物直接制备 LB 膜。

(3) 用一种两亲性掺杂物使导电聚合物两



徐又一 男, 1945年生。1970年毕业于清华大学, 1982年复旦大学硕士研究生毕业。主要研究工作为高分子物理、高分子功能膜材料。曾获专利5项及浙江省科技进步二等奖, 发表论文38篇。现任浙江大学高分子科学与材料研究所副所长、

浙江大学膜分离工程联合公司及杭州华滤膜工程有限公司总经理。

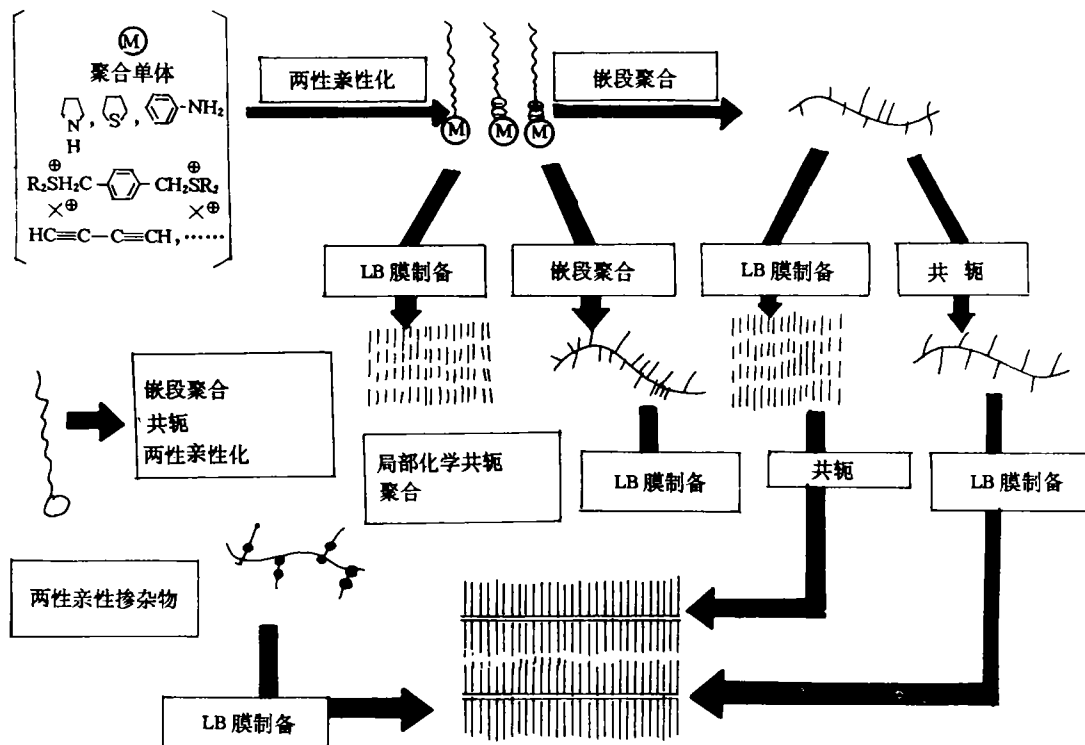


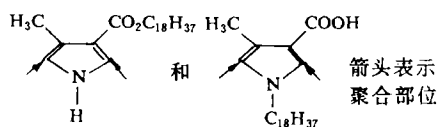
图 1 共轭型导电聚合物 LB 膜的制备示意图

亲化,再制备 LB 膜。

研究较多的共轭型导电聚合物 LB 膜有聚吡咯(PPy)、聚噻吩(PTH)、聚对亚苯基亚乙烯基(PPV)、聚苯胺(PAn)及它们的衍生物 LB 膜。

## 2.1 聚吡咯 LB 膜

T. Iyoda 等人<sup>[5,6]</sup>最先用电化学聚合方法制备了具有导电性能的聚吡咯衍生物 LB 膜。所用的吡咯衍生物为:



先在电极基板上涂以氧化铟和氧化锡的混合物(ITO),然后用共混法沉积上几百层吡咯衍生物单体 LB 膜。再用电解氧化法使之发生聚合反应。电解聚合过程见图2所示<sup>[7]</sup>。

把单体 LB 膜的最下端浸入  $\text{LiClO}_4 - \text{CH}_3\text{CN}$  电解液中,用白金丝作对电极,外加5V电压作恒电位电解氧化。在电解液近旁附近开始聚合,呈现红褐色。以每小时2~3mm的恒定速度聚合。着色部分向上至 LB 膜全部变色。这种电解聚合是非常特殊的,其聚合过程如图2右侧所示的那样,由于 LB 膜下端浸入电解液,液面下的层积分子溶解(b),膜结构被破坏。在这种结构混乱的地方开始聚合,首先生成非晶型聚合物(c),并与导电性物质 ITO 直接导通,生成的聚吡咯成为新的电极端。随着电解液的浸透,累积的 LB 膜不断地进行电解聚合反应(d),直至 LB 膜全部聚合为止。由于 LB 累积膜的电解聚合,其力学强度大幅度提高,可以从基板上剥下。衰减全反射红外谱(ATR-IR)显示吡咯环上2,5位上的 C—H 平面外歪曲振动峰( $780\text{cm}^{-1}$ )在电解聚合后消失。X-射线衍射(XRD)与透射电子显微镜(TEM)研究表明:

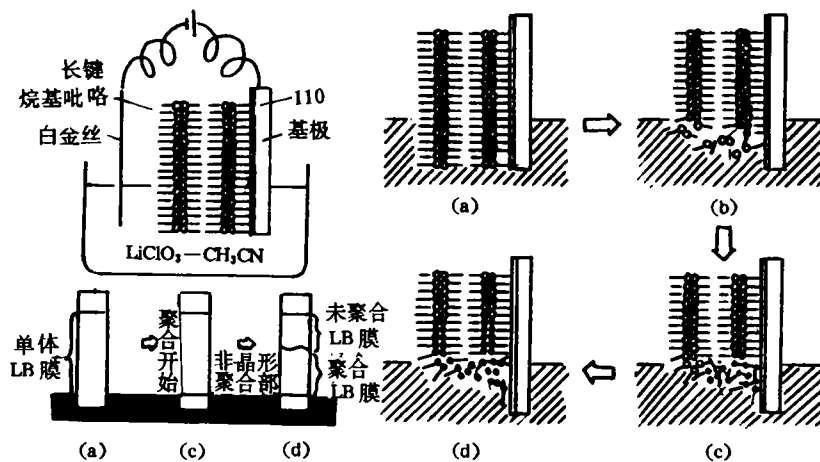


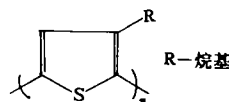
图2 LB膜的电解聚合法和电解模式图

聚合后 LB 膜仍保持着完整的有序结构, 电化学聚合并没有破坏 LB 膜的晶格结构。其直流电导率在膜平面平行方向( $\sigma_{\parallel}$ )为 $10^{-1} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , 垂直方向( $\sigma_{\perp}$ )为 $10^{-11} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , 相差极大, 显示出各向异性。这是由于导电的共轭型聚吡咯层与绝缘的脂肪链层交替出现在 LB 膜内。他们还以偏氟辛酸 $[\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COOH}]$ 作为辅助电解质, 用电解聚合法使 3,4-丁基吡咯聚合, 同时聚合物被两亲性的偏氟辛酸掺杂, 它能溶于介电常数在 8~35 的有机溶剂中, 从而制备得 LB 膜, 其电导率  $\sigma_{\parallel} = 10^{-1} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{\perp} = 10^{-9} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ <sup>[4]</sup>。聚吡咯可以用三氯化铁( $\text{FeCl}_3$ )在不同的溶剂中氧化吡咯单体直接制备得到<sup>[8]</sup>。K. Hong 等人<sup>[9]</sup>利用这种化学氧化法在含有  $\text{FeCl}_3$  的亚相界面制得了聚(吡咯-3-十八烷基吡咯) LB 膜。他们发现无论是吡咯还是 3-十八烷基吡咯都不能单独地在含有  $\text{FeCl}_3$  的亚相界面上聚合, 只有它们的共混物才能发生聚合反应。所得共聚物含有疏水性的十八烷基长链, 能够形成稳定的单分子膜。当吡咯与吡咯衍生物的比例为 5000:1 时, 所得聚合物 LB 膜电导率为  $10^{-1} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

## 2.2 聚噻吩

I. Watanabe<sup>[10,11]</sup> 研究小组首先系统地开展了聚(3-烷基噻吩)(即 P3At) LB 膜的制备及

其导电性能的研究。



这类聚合物没有足够强的两亲性, 不能在水面上形成致密的单分子层, 只是聚集成一些由肉眼可见的球状或岛状体。他们用共混法制备了聚(3-己基噻吩)(简称 PHT) LB 膜, LB 膜的 X-射线散射曲线表明在 PHT 与硬脂酸的摩尔比变化时, 布拉格反射点不变, 表明了膜结构的规整性。并可计算出层与层之间相距 5nm。这与混合 LB 膜的组成和成膜压力无关, 而与纯的硬脂酸 LB 膜两个重复出现叠合膜之间距离相同。为此, 提出了如图 3 所示的结构模型。

聚噻吩主链无规而均匀地分散在高度有序的硬脂酸基膜中。近边 X-射线精细结构分析(NEXAFS)证明了该模型的正确性。用化学掺杂法使 PHT 共混 LB 膜具有导电性, 当 PHT/SA 摩尔比率 5:1 时, 掺杂 NOPF<sub>6</sub>, LB 膜电导率为  $2 \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。E. Punkka 等人<sup>[12]</sup>用共混法制备了聚(3-辛基噻吩)(POT) LB 膜, 当用碘或亚氯化铈气体掺杂时, 电导率提高了  $10^5$ , 达  $2 \times 10^{-4} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , 这些掺杂物在高真空下极易除去。它

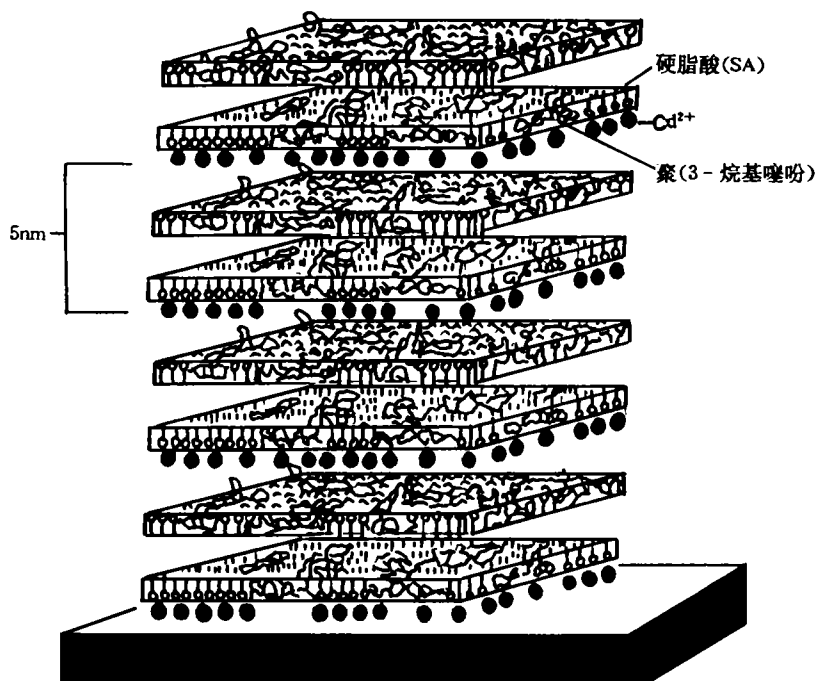
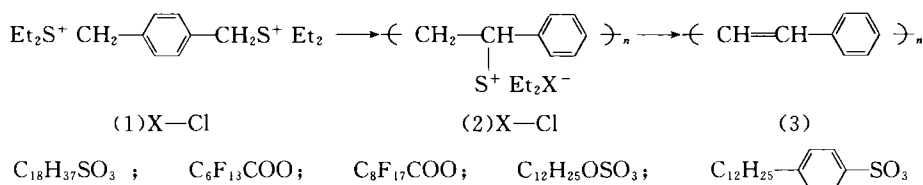


图3 聚噻吩/硬脂酸共混 LB 膜结构模型示意图

们的电导率比较低说明绝缘的烷基链间隔基团影响了链间载流子的转输。

聚3-烷基噻吩由于没有亲水基团,它们在水面上排列时聚噻吩主链立体构型是无规的,即使用硬脂酸作为共混物同时存在于 LB 膜中亦如此。为了得到聚噻吩层与脂肪链层交替存在的 LB 膜,最近,T. Shimidzu 等<sup>[13]</sup>用直接聚合法制备了聚(3-噻吩己酸十七醇酯)LB 膜,但



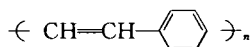
先制备预聚物(2)LB膜,在真空条件下作热处理,即可得 PPV (3)LB膜,Y. Nishikayta 等人<sup>[15,16]</sup>详细研究了预聚法制备 PPV LB膜及其结构表征和它们的导电性。图4为不同温度下处理2小时所得 PPV LB膜紫外-可见光光谱图。

由图4可见,随着热处理温度上升,在可见

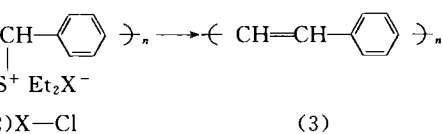
他们未研究导电性与结构的关系,这方面有待于更深入的研究。

### 2.3 聚对亚苯基亚乙烯基(PPV)

聚对亚苯基亚乙烯基(PPV)结构如下:



Saito 等人<sup>[14]</sup>首次提出用预聚法制备 PPV 的 LB 膜。制备途径如下:



光区的吸收峰变宽。温度在250℃时(曲线F)与文献报道的 PPV 紫外-可见光光谱相符<sup>[17]</sup>。电导率测试结果:平行于 LB膜平面与垂直于 LB膜平面的电导率(以下简称  $\sigma_{\parallel}$ ,  $\sigma_{\perp}$ )分别为  $0.5 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $1 \times 10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

### 2.4 聚苯胺(PAn)

T. Shimidzu 研究小组<sup>[5]</sup>由两性性2-十八

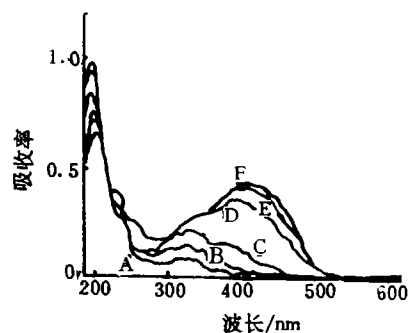


图4 不同温度下处理2小时所得 PPV LB 膜紫外-可见光光谱图

A—未经处理;B—50℃;C—100℃;

D—150℃;E—200℃;F—250℃

烷氧基苯胺出发,经化学聚合得两亲性聚苯胺,在0.1mol/L HCl 溶液亚相界面成膜,转移得LB膜,用X-射线衍射与TEM表征表明它具有规整的层状结构,单层膜厚约3.7nm,用碘蒸气掺杂LB膜,电导率 $\sigma_s = 10^{-4} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , $\sigma_{\perp} = 10^{-6} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。A. P. Monkman<sup>[18]</sup>用特殊方法制备了非两亲性 PAn LB膜,这里聚苯胺以质子化形式存在,经HCl掺杂后电导率 $\sigma = 0.1 \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

由上所述,共轭型导电聚合物LB膜体系有个共同的特点,它们的导电性能在不同的方向相差极大,显示出很大的各向异性,可以用于低维导电体的设计和制备。并在揭示聚合物的导电性与结构之间的关系从而提高它们的电导率方面起到重要的作用。

### 3 结语

综上所述,导电聚合物LB膜的研究自从80年代中期兴起以来,已得到各国科学家的高度重视。由于它能用分子设计与LB技术相结合,设计、组装出热稳定性和机械性能好的高度

各向异性的导电膜。因而,在低维导电体的研究、微电子学、分子电子学等领域具有广阔的应用前景。

### 4 参考文献

- 1 Shiralcawa H, Louis E J, Macdiarmid A G, Chiang C K and Heager A J. J. Chem. Soc. Chem. Commun, 1977; 578
- 2 钱人元. 高分子通报, 1991, 2: 65
- 3 Tasaka S, Katz H E, Hutton R S, Orenstein J, Frederickson G H, Wang T T. Synth. Met, 1986, 16: 17
- 4 Ando M, Watanabe Y, Iyoda T, Honda K. Thin Solid Films, 1989, 179: 225
- 5 Iyoda T, Ando M, Kaneko T, Ohtani A, Shimidzu T, Honda K. Tetrahedron Lett, 1986, 27: 5633
- 6 Shimidzu T, Iyoda T, Ohtani K, Kaneko T, Honda K. Thin Solid Films, 1988, 67: 160
- 7 陈敏元. 高分子通报, 1991, 2: 81
- 8 Brochi V and Gardini P, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1968, 2: 148
- 9 Hong K and Rubner M F. Thin Solid Films, 1988, 160: 187
- 10 Watanabe I, Hong K, Rubner M F. Synth. Met, 1989, 28: C473
- 11 Watanabe I, Hong K, Rubner M F. Thin Solid Films, 1989, 179: 199
- 12 Yli-Lahti P, Punkka E, Stubb H and Kuivalainen P. Thin Solid Films, 1989, 179: 221
- 13 Sagisaka S, Ando M, Iyoda T, Shimidzu T. Thin Solid Films, 1993, 230: 65
- 14 Era M, Shinozaki, Tokito S, Tsutsu T and Saito S. Chem. Lett, 1988: 1097
- 15 Nishikata Y, Kakimoto M, Imai Y. J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1988: 1040
- 16 Nishikata Y, Kakimoto M, Imai Y. Thin Solid Films, 1989, 179: 191
- 17 Gagnon D R, Capstran J D, Karasz F E, Lenz R W and Antoun S. Polymer, 1987, 28: 567
- 18 Agbor N E, Petty M C, Monkman A P and Harris M. Synth. Met, 1993, 57: 3789

(下转第233页)

- Solid Films, 1981, 72: 487
- 21 Feitag W O, Sharma A K, Yasuda H. ACS, Org. Coat Appl. Polym. Sci. Proc. 1982, 47: 449
- 22 Meams A M. Thin Solid Films, 1976, 3: 20
- 23 Clark D T, Pilks A. J. Polym. Sci, 1977, 15: 2321
- 24 Hamann C, Kamp G, Frath. Vacuum, 1984, 34, 1053
- 25 Cho D L, Yasuda, J. Appl. Polym. Sci. Appl. Polym. Sym, 1988, 42, 233
- 26 後藤田正夫, 荒谷勋, 冲田麻夫. 日本原子力研究所报告. JAER15029, 1974
- 27 Morita S H, et al. JP 62 171 995, Jul. 28, 1987
- 28 Hanabusa H, et al. JP 61 132 913, Jun. 20, 1986
- 29 Bradley A. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1970, 9(1): 101~104
- 30 Zhao J, et al. Appl. Phys. Lett, 1991, 1: 58
- 31 Heffeman P J, et al. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev, 1984, 23(1): 153~162
- 32 Yasuda H, Lamaze C E. J. Appl. Polym. Sci, 17, 201, 1973
- 33 Yasuda H, Lamaze C E. ibid, 1973, 17: 1519
- 34 Sakata J, Amamoto M. J. Applied Poly. Sci. Applied Polymer Symposium, 1980, 42: 339
- 35 後晓淮, 孙求实, 毕经京等. 环境化学, 1989, 1: 20
- 36 Garfinkle A M, Hoffman A S, et al. Trans. ASALO, 1984, 30: 432
- 37 Hoffman A S, Ratner B D, et al. in Biomedical Materials. Williams J M, Nichels M F, Zingg W Eds Mater Res. Soc, Pittsb, PA, 1986
- 38 万程, 侯少列. 第五届全国等离子体科学技术会议, 1989, 122
- 39 日野常稔. 日本接着协会志, 1987, 14(4): 133
- 40 広津敏博. 表面, 1982, 20(8): 446
- 41 井手文雄. 表面, 1982, 20(2): 102
- 42 周茂堂等. 第五届全国等离子体科学技术会议, 1989, 122
- 43 Hu Jiangfang, et al. Adv. in low - Temp. Plasma Chem, Technol, Appls. Vol. 4, 1991, ed. by H. V. Boeing, Publ. by Technomic Publ

## The Application of Plasma Polymerization and Treatment in the Modification of Polymer

Li Gang, Hou Xiaohuai

(Institute of chemistry, Academia Sinica, Beijing 100080)

**Summary** In the synthesis and modification of new materials, the techniques of plasma plays a important role. In this paper, the application of plasma polymerization and treatment in the modification of polymer were reviewed.

**Key words** Plasma, Plasma polymerization, Plasma treatment

~~~~~  
(上接第228)

## Langmuir - Blodgett Films of Conducting Polymers

Xu Youyi, Chen Yuansheng, Xu Zhikang, Xu Hong, Wang Hongjun

(Institute of Polymer Science and Materials, Zhejiang University, Hangzhou, 310027)

**Summary** The application of LB techniques to conducting polymers is beening reviewed. The main topics are; the preparations of conjugated polymer LB films [including Polypyrrole, Polythiophene, Poly(p - phenylenevinylene), Polyaniline and their derivatives]; characterizations of these LB films; the relationship between conductivity and molecular structures and fabrication of the polymer molecules. At last, nonconjugated conducting polymer LB films are concerned.

**Key words** Conducting polymers, LB films, Anisotropic conductivity