

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2014.04.006

高分子材料导电性能改善研究进展

张盼¹, 何宇航¹, 张琪¹, 刘亮亮², 黎厚斌¹

(1. 武汉大学 印刷与包装系, 湖北 武汉 430079; 2. 上海微创医疗器械(集团)有限公司, 上海 201203)

摘要: 提高高分子材料导电性能的方法, 主要有掺杂、与其它材料复合、改变导电高分子的结构等方式。掺杂能够改变高分子材料中已有 π 电子能带的能级, 使得高分子中能带间的能量差减小, 载流子迁移的阻力随之减小。与其它材料复合多为材料能提供载流子迁移的通道、与导电高分子材料形成大的共轭体系、改善链与链之间的有序性或增加复合物的紧密度, 从而提高复合材料的导电性, 与导电高分子复合的材料多为金属或金属氧化物、无机非金属纳米材料以及一些普通的有机高分子。改变导电高分子的结构能改善聚合物的规整度, 提高其结晶度。导电高分子材料具有广泛的应用前景, 今后需要在提高导电高分子电导率的同时改善其溶解性、加工性以及稳定性等综合性能, 以实现导电高分子的实用化。

关键词: 导电高分子; 导电性; 掺杂; 复合

中图分类号: TQ317.3

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2014)04-0031-08

Research Progress in Improving the Electrical Conductivity of Polymer Materials

Zhang Pan¹, He Yuhang¹, Zhang Qi¹, Liu Liangliang², Li Houbin¹

(1. School of Printing and Packaging, Wuhan University, Wuhan 430079, China;

2. Shanghai MicroPort Medical (Group) Co. Ltd., Shanghai 201203, China)

Abstract: The methods of improving the electrical conductivity of polymer materials are summarized as doping, compositing with other materials and changing the structure of the conductive polymers. The existing π electron band energy level in polymer materials could be changed by doping, so that the energy difference between energy bands is reduced and the carrier migration resistance decreases. Materials compositing with conductive polymers could provide carrier migration channels, form large conjugated system with conductive polymer materials, improve the ordering between the polymer chains or increase the tightness of the compound, thereby enhance the conductivity of the composite material. The materials that conductive polymers are compositing with are generally metal or metal oxides, inorganic non-metallic materials and some common organic polymers. The regularity of the conductive polymer, as well as the crystallinity could be improved by changing the structure of the polymer. Conductive polymer materials have a wide application prospect and in order to realize the utility of conductive polymer in the future, the integrated performance of conductive polymer including solubility, processability and stability needs to be improved as well as the electrical conductivity.

Key words: conductive polymer; electrical conductivity; doping; composition

收稿日期: 2014-04-11

作者简介: 张盼(1989-), 女, 湖北襄阳人, 武汉大学硕士生, 主要研究方向为包装材料,

E-mail: zhangpanpan@whu.edu.cn

通信作者: 黎厚斌(1963-), 男, 湖北荆门人, 武汉大学教授, 博士生导师, 主要从事绿色包装材料, 包装辅料及印刷材料方面的教学与研究, E-mail: lhb@whu.edu.cn

1 背景知识

导电高分子领域的出现始于1977年,白川英树和Mac Diarmid等人首次用 AsF_5 或 I_2 对聚乙炔(polyacetylene,简称PA)薄膜进行掺杂(doping),发现掺杂后的聚乙炔具有类似金属的导电性能^[1]。这一发现,打破了高分子仅为绝缘体的传统观念,具有重大的科学意义。导电高分子材料通常是指具有共轭 π 键长链结构,且具有导电功能(包括半导体性、金属导电性和超导电性)的一类聚合物材料^[2-3]。因导电高分子材料具有特殊的结构和优异的物理化学性能,在能源、光电子器件、信息、传感器、分子导线和分子器件以及电磁屏蔽、金属防腐和隐身技术上有广泛、诱人的应用前景^[2]。

金属导电是由于其含有大量可以自由移动的电荷,即自由电子;绝缘体不导电是由于构成绝缘体的物质内部几乎没有可以自由移动的电荷;而半导体导电依赖于自由电子和空穴。导电高分子内部存在一个长程的线性 π 电子主链,可为自由电子提供离域迁移的条件。而通过掺杂等作用,使得共轭 π 键链上迁出或迁入电子,形成自由电子或空穴(统称为载流子),在外加电场的作用下,载流子沿着共轭 π 键移动,从而使导电高分子材料具备导电性能。与普通高分子材料相比,导电高分子材料的显著特点是通过一定的改性处理,使得它们的电导率在绝缘体、半导体和金属导体之间的宽广范围内变化($10^{-9} \sim 10^5 \text{ S/cm}$)^[3]。最早发现的结构型导电高聚物是掺杂聚乙炔,在随后的研究中,科研工作者们又相继开发了掺杂聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、聚对苯撑、聚对苯撑乙烯撑等导电高分子材料。

导电高分子材料被研究的几十年内,取得了许多突破性的研究成果^[4]。首先,聚乙炔的出现,使得科学家们对导电高分子材料的导电机理产生了极大的关注,并由此提出了掺杂理论和孤子导电机理。其次,在20世纪80年代初期,大量的实验事实证实了导电高分子材料具有电导率-温度依赖性,尽管导电高分子的室温电导率在金属的电导率范围内,但是它的电导率-温度依赖性却只呈现半导体特性。随后,在1985—1995期间,可溶性导电高分子研究的迅速发展又是该领域的一大突破。由于导电高分子材料中具有 π -共轭结构,因而其可加工性与力学性能很差,极大限制了其在技术上的广泛应用。20世纪90年代以后,改善导电高分子材料的综合性能以及导电高分子材料的功能化,成为该领域的研究热点,并且取得了长足进步。

虽然导电高分子材料的研究也取得了不少突破性进展,多种导电高分子材料被相继开发出来,但是,至今所合成的导电高分子仅停留在半导体范畴,在能隙、室温电导率和电导率-温度依赖性等方面都不能真正满足应用要求。从室温电导率来看,导电高分子离金属的电导率还有相当的距离。近年来,有不少学者致力于提高导电高分子材料导电性能方面的研究,主要的改善方法包括掺杂、与其它材料复合、改变导电高分子的结构等方式。本文拟对这一领域的研究现状进行综述,以期改善导电高分子材料的性能提供理论参考依据。

2 掺杂

尽管导电高分子材料具有单双键交替的共轭结构,但本征态的导电高分子材料常常是绝缘体,其电导率通常在 10^{-9} S/cm 左右。这是因为本征态的导电高分子材料具有全充满的价带,以及较大宽度的禁带,电子被禁锢在其价带或共轭 π 轨道中,无法在外电场的作用下自由移动,只有当导电高分子材料主链上带有能量较高的电子或空穴时,载流子才能在外电场的作用下定向流动。掺杂可以从导电高分子链上移走电子(或向其注入电子)形成载流子。一般来说,掺杂可以有氧化还原掺杂和质子酸掺杂两种方式,其中,氧化还原掺杂包括氧化型掺杂(p-型)和还原型掺杂(n-型)两种;此外,现在发展出了另外两种掺杂方式,即光(化学)掺杂和离子注入掺杂。

Hsu Fenghao等^[5]用原位化学氧化聚合法,使用不同浓度聚电解质聚苯乙烯磺酸钠(poly(sodium-p-styrenesulfonate), PSS)以及氧化剂过硫酸铵(ammonium persulfate, APS),合成了高导电性和溶解性的聚吡咯/石墨烯复合材料。场发射扫描电镜结果表明,所合成的复合材料为核壳结构。当PSS与吡咯单体的质量之比为0.4时,所制得复合材料的导电性最高,达 $(32.55 \pm 0.95) \text{ S/cm}$,约为不加PSS的聚吡咯电导率的5倍。出现这一结果的原因,可能是由于聚电解质部分作为掺杂剂掺杂到聚吡咯的结构中,提高了聚吡咯/石墨烯复合材料的导电性能。而分子尺寸较大的聚合物电解质分子掺杂进入导电聚合物链之间后不易发生脱掺杂现象,故所合成的导电聚合物具有较好的导电稳定性。

Lin Yuchun等^[6]用不同浓度的十二烷基硫酸钠(sodium dodecyl sulfate, SDS)溶液作为掺杂剂,通过原位化学氧化聚合法制备了聚苯胺/石墨烯复合

材料。红外光谱、紫外-可见光谱和 X 射线光电子谱 (X-ray photo-electronic spectroscopy, XPS) 的特征结果表明, 聚苯胺/石墨烯复合材料处于掺杂状态。聚苯胺/石墨烯复合材料的电导率很大程度上依赖于 SDS 的含量, 添加质量浓度为 250 mg/mL 的 SDS 时, 所得到的复合材料的电导率最高, 为 90.3 S/cm, 约为不加 SDS 的聚苯胺/石墨烯复合材料的 2 倍。所得复合材料电导率的提高, 可能是由于 SDS 作为掺杂剂, 有利于聚苯胺结构中 $\pi-\pi^*$ 电子的跃迁。

杨亚杰等^[7]以 FeCl_3 为氧化剂, 以阴离子表面活性剂二乙基磺基琥珀酸钠 (sodium Di-2-ethylhexylsulfosuccinate, AOT) 形成的反胶束为模板, 使 3,4-乙撑二氧噻吩 (3,4-ethylenedioxythiophene, EDOT) 单体在反胶束界面进行聚合反应, 合成了粒径小而均匀的聚合物 PEDOT 纳米粒子, 其电导率为 10.2 S/cm。当用甲基苯磺酸处理聚 PEDOT 纳米粒子后, 其电导率增大至 60.5 S/cm, 其原因可能是掺杂有利于离子进入 PEDOT 主链, 极化子与双极化子增加, 因而提高了纳米粒子的导电性能。当用氨水处理聚 PEDOT 纳米粒子后, 其电导率下降至 0.28 S/cm, 这可能是由于氨水处理使得 PEDOT 恢复到未掺杂状态, 导致复合材料的电导率下降。

同一种导电高分子, 因掺杂剂不同, 其电导率的提高也有所差异, 所得到的导电高分子的形态也不尽相同。S. Goel 等人^[8]分别比较了以 HCl、 FeCl_3 、对甲苯磺酸 (p-toluenesulfonic acid, p-TSA)、樟脑磺酸 (camphorsulfonic acid, CSA) 以及聚苯乙烯磺酸 (polystyrene sulfonic acid, PSSA) 作为掺杂剂条件下, 采用简单的无模板界面聚合方法, 合成了聚吡咯 (polypyrrole, PPy) 纳米纤维。结果表明: 所得纤维材料热稳定性能与导电性的顺序均为 $\text{PPy-p-TSA} > \text{CSA} > \text{HCl} > \text{FeCl}_3 > \text{PSSA}$, PPy-p-TSA 复合材料的电导率最高, 为 6×10^{-2} S/cm。Li Xingui 等^[9]通过化学氧化法在 0 °C 的条件下制备了聚噻吩 (polythiophene, PTh) 以及 HCl 等不同掺杂剂掺杂的 PTh。研究表明, 未掺杂的 PTh 为猩红色, 电导率为 3.1×10^{-4} S/cm; 而用 I_2 、浓度分别为 1 mol/L 的 HCl 与 HClO_4 进行掺杂的 PTh 的电导率分别为 50 , 7.5×10^{-4} , 8.5×10^{-3} S/cm, 掺杂后的 PTh 均为黑色。可见, 掺杂后 PTh 的电导率显著提高, 其中以 I_2 掺杂的效果最为显著。

掺杂是提高导电高分子电导率较为普遍而有效的一种方法。从物理学理论角度来看, 掺杂能够改变现有 π 电子能带的能级, 使得高分子中能带间的能量差减小, 载流子迁移的阻力随之减小, 从而获得较高的电导率。

3 与其它材料复合

3.1 与金属及金属氧化物复合

利用金属粒子和部分金属氧化物粒子的导电性, 使之与导电高分子材料复合, 以提高导电高分子材料的导电性能。常用的金属系填料有金、银、铜、铝、镍等。其中, 金和银的电导率较高, 性能较为稳定, 但是其密度大, 价格太高; 铜、铝、镍都具有良好的导电性且价格较低, 但是其在空气中容易发生表面氧化, 导电性能不够稳定。多种金属氧化物, 如四氧化三铁、氧化锡、氧化锌、氧化钒、氧化钛等, 都具有一定的导电能力, 熔点高, 抗氧化能力强, 价格适中, 也是较理想的导电填充材料^[2]。

K. Gupta 等^[10]通过化学氧化法制备了纳米金粒子的聚苯胺纳米棒, 在一定范围内, 随着纳米金粒子含量的增加, 复合材料的导电性能逐渐提高。

Tang Li 等^[11]在室温下用浓度为 0.1 mol/L 的苯胺、0.5 mol/L 的盐酸和适量的 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 并且加入氧化剂过硫酸铵, 制备出配位聚合物 PANI-Co。所制备的 PANI-Co 的电导率为 0.5 S/cm, 而不含 Co 元素的聚苯胺的电导率为 0.3 S/cm。这是因为, 复合物中 Co^{2+} 和聚苯胺中氮原子的相互作用增强了聚合物中电子的离域程度, 极化子的转移加快, 从而提高了聚苯胺的导电性能。

最近的相关研究表明, 聚苯胺/钨和聚苯胺/铂具有很好的催化性能及电化学活性^[12-13]。

由于聚苯胺/纳米银复合材料的制备方法较为简单, 成本较低, 且材料具有较高的导电性, 因而该复合材料在许多领域都得到了广泛的应用, 如抗菌剂、导电涂料、黏合剂、电化学传感器等。Li Zhihua 等^[14]在纳米银溶胶中以苯胺作为分散剂和稳定剂, 通过原位聚合法合成了聚苯胺/银 (polyaniline/Ag, PANI/Ag) 纳米复合材料。研究表明, 所合成的 PANI/Ag 纳米复合材料是一种聚苯胺包覆纳米银的核壳结构。与纯的 PANI 相比, PANI/Ag 纳米复合材料具有更高的电导率 (65.98 S/cm)、电容以及电流响应。韩国仁荷大学高分子科学与工程系的 Ali Grinou 等人^[15]在室温下采用乳液聚合法, 制备了包含纳米银粒子的聚苯胺和多壁碳纳米管 (multi wall carbon nanotube, MWCNT) 的 MWCNT/PANI-Ag 复合材料。结果表明, 相比于未添加纳米银粒子的材料, 添加了纳米银粒子的复合材料的电导率提高了 5%, 达 1.685 S/cm。该复合材料呈现出一种以多壁碳纳米管为核, 苯胺单体在碳纳米管表面聚合的核壳结构, 纳米银粒子均匀地分散在核壳结构的表面。由于纳

米银的高导电性 ($\sigma_{Ag}=6.30 \times 10^5 \text{ S/cm}$) 以及加入纳米银后纳米银与聚苯胺之间的相互作用, 复合材料的导电性能得到极大提高。

Yang Hongyan 等^[16]制备并表征了聚吡咯/四氧化三铁 (PPy/ Fe_3O_4) 的微胶囊, 但是该微胶囊的电导率只达到 10^{-2} S/cm 的数量级。J. K. Mathad 等人^[17]在 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液中, 通过原位氧化聚合法, 制备了聚吡咯/四氧化三铁 (PPy/ Fe_3O_4) 纳米复合材料, 其制备过程如图 1 所示。当 Fe_3O_4 的添加质量分数为 2.52% 时, 所得复合材料的电导率最高, 为 75.28 S/cm 。在反应初始阶段, 复合材料的电导率随着 Fe_3O_4 负载量的增加而增大, 这主要是由于 Fe_3O_4 提高了聚吡咯链的规整性, 如图 2 中的图 a, b, c 所示。在此之后, 继续增加 Fe_3O_4 的含量, 所得 PPy/ Fe_3O_4 纳米复合材料的电导率反而下降, 造成这一现象的原因主要在于导电聚吡咯的比例减少, 过多的 Fe_3O_4 将规整的聚合物链隔离开来, 如图 2 中的图 d 所示。

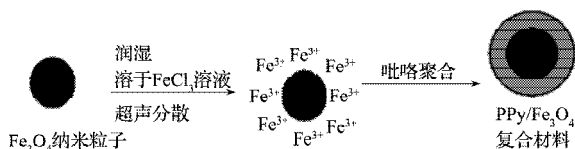


图 1 PPy/ Fe_3O_4 纳米复合材料的形成

Fig. 1 Formation of PPy/ Fe_3O_4 nanocomposites

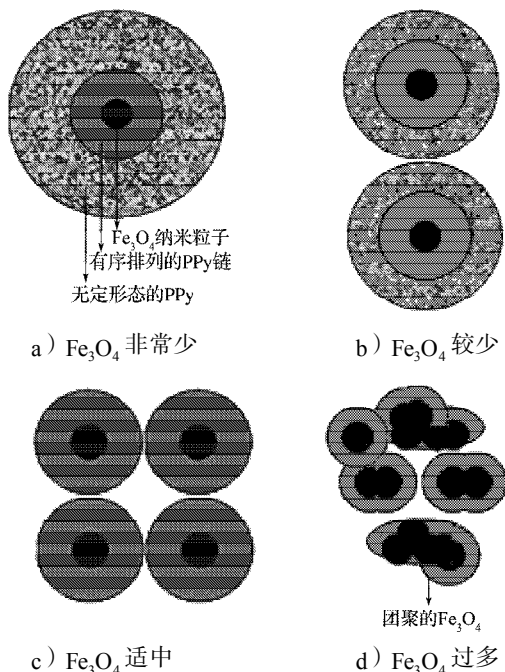


图 2 可能的 PPy/ Fe_3O_4 纳米复合材料在不同 Fe_3O_4 负载下的模型

Fig. 2 Possible representations of PPy/ Fe_3O_4 nanocomposites at various Fe_3O_4 loadings

Zhang Zhiming 等^[18]通过化学一步合成法制备了直径约 80 nm, 具有高导电性和磁性的纳米微球聚吡

咯/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (PPy/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)。反应中, 在吡咯单体溶液中首先加入 FeCl_2 以提供 Fe^{2+} , 加入 FeCl_3 作为吡咯单体聚合的氧化剂, 同时也是 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 中 Fe^{3+} 的来源。在此之后, 加入掺杂剂对甲苯磺酸。随着 FeCl_2 加入量的增加, 当 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 的物质的量之比为 0.046 时, PPy/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的电导率和磁化强度同时达最大值, 最高电导率可达 64.4 S/cm 。

殷华茹等^[19]采用单体聚合法, 以 FeCl_3 为引发剂, 进行了噻吩的聚合反应, 得到了导电性能良好的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /聚噻吩纳米复合材料。所得复合材料的导电性能明显高于纯的聚噻吩样品, 随着 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 含量的增加, 复合材料的导电性呈增大趋势。在 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /聚噻吩中, 聚合物链在 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粒子的表面增长, 从而提高了链与链之间的有序性。随着聚噻吩在复合物中含量的降低, 这种有序性的变化更加明显, 同时聚噻吩链的紧密度增加, 从而提高了复合材料的导电性能。

3.2 与无机非金属纳米材料复合

目前使用较多的无机非金属纳米填料主要有炭黑、石墨、碳纤维等。近年来, 以新型碳材料为添加剂的复合导电材料也成为材料领域的研发热点, 主要包括导电高分子与石墨烯以及氧化石墨烯 (graphene oxide, GO)、单壁碳纳米管、多壁碳纳米管等材料的复合。

3.2.1 多壁碳纳米管

王红敏等^[20]按不同的质量配比将多壁碳纳米管 (multi-walled nanotubes, MWNTs) 与 0°C 下制备的聚噻吩 (polythiophene, PTh) PTh0 混合, 研磨后恒压压片, 得到了 PTh0/MWNTs 复合材料。结果表明, MWNTs 的加入对复合材料的导电性能有很大的改善, 复合材料的电导率提高了近 8 个数量级。这是因为: 一方面, 聚噻吩本身的结构对其导电性能有一定的影响; 另一方面, MWNTs 的加入, 对聚噻吩产生了较强的掺杂作用, 使得噻吩主链周围的电荷分布发生了变化, 电子从 MWNTs 转移到聚噻吩。MWNTs 和它周围被掺杂的聚噻吩通过 $\pi\text{-}\pi$ 共轭作用形成相对独立的导电单元, 在复合材料的导电体系中起着主要作用。随着这种导电单元数量的不断增加, 直至相互接触, 形成了大的导电体系, 复合材料的电导率达最大值。聚噻吩是一种平面链状高分子, 其主链原本的无规则构象向更为有序的构象转变, 使得聚噻吩主链变得更为规整, 能量状态降低, 聚噻吩主链的共轭程度更高, 有利于聚噻吩本身导电性能的提高。

I. Tiwar 等^[21]通过原位聚合法, 制备了聚苯胺/聚

丙烯酸 (poly(acrylic acid), PAA) / 多壁碳纳米管 (PANI/PAA/MWCNT), 其电导率可达 $(5760.059 \pm 2.6321) \text{ S/cm}$ 。其导电性的增强, 可能是由于聚苯胺中醌环和多壁碳纳米管之间的电荷转移作用, PAA 有助于稳定聚苯胺与多壁碳纳米管之间的相互作用。

3.2.2 单壁碳纳米管

G. R. Kiani 等^[22]以噻吩 (thiophene, Th) 和 2-(2-噻吩基) 吡咯 (2-thienylpyrrole, TP) 作为界面改性剂, 合成了聚噻吩 / 单壁碳纳米管 (single-walled carbon nanotube, SWNT) 复合材料 (SWNT-poly(Th-TP))。在合成过程中, SWNT 作为自组装体系的模板, Th 和 TP 单体吸附在单壁碳纳米管表面并原位聚合, 形成了以 SWNT 为内核、poly(Th-TP) 为外壳的核壳结构。SWNT-poly(Th-TP) 复合材料的电导率为 38 S/cm , 而在相同条件下制备的不含碳纳米管的 poly(Th-TP) 膜的电导率仅约为 $1.67 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$ 。

Y. K. Lee 等^[23]直接通过化学气相沉积法, 制备了具有较高导电性和均一性的聚吡咯-碳纳米管复合薄膜, 如图 3 所示。吡咯单体在碳纳米管之间聚合, 碳纳米管分散在聚吡咯基体中。与传统的复合技术和涂膜工艺相比, 由于碳纳米管作为连接聚吡咯的电桥, 在很大程度上增加了载流子的迁移率, 使其电导率提高了 5 倍, 并同时提高了材料的热稳定性。当碳纳米管含量增加时, 电导率随着膜厚度的增加而提高到 75 S/cm (此时膜厚为 240 nm)。

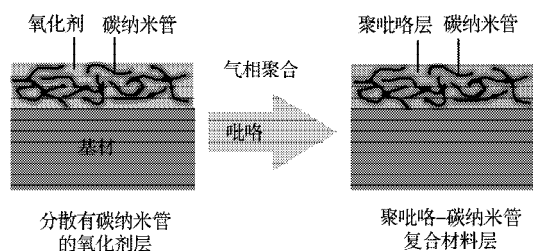


图 3 气相聚合制备自组装 PPy-CNT 复合膜示意图

Fig. 3 Schematic outline of the fabrication procedure for self-assembled PPy-CNT composite films by vapor-phase polymerization

3.2.3 石墨

石墨是一种高导电层状材料, 将其作为导电填料, 并与导电聚合物复合, 可以制备出导电性能优良的聚合物基复合材料。Mo Zunli 等^[24]以对甲苯磺酸为掺杂剂, FeCl_3 为氧化剂, 通过原位聚合法, 制备了高导电性的聚吡咯 / 纳米石墨微片 / Gd^{3+} (PPy/nanoG/ Gd^{3+}) 复合材料, 并研究了纳米石墨微片和 Gd^{3+} 负载量对复合材料导电性能的影响。当复合材料中纳米石墨薄片的质量分数为 3%, Gd^{3+} 的质量分数为 6% 时, 其室温电导率最高, 为 17.86 S/cm 。纳米

石墨片层的高长径比结构对于在聚吡咯基体中形成一个导电网络起到了重要作用。

3.2.4 氧化石墨烯

S. M. Imran 等^[25]将氧化石墨烯分散在苯胺乳液聚合体系中, 制备了聚苯胺 / 氧化石墨烯 (polyaniline/graphene oxide, PANI/GO) 复合材料。结果表明, 氧化石墨烯的加入, 提高了聚苯胺的导电性。聚合过程在功能化质子酸如十二烷基苯磺酸的存在下进行, 质子酸既作为乳化剂, 又作为质子化剂。当 GO 的添加质量分数为 5%, 且施加 6 t 的压力时, 复合材料的电导率高达 474 S/m 。

许多无机非金属纳米材料本身就具备导电性, 如碳纳米管和石墨等, 所以将这些材料作为导电填料与导电高分子复合, 不仅能够在复合体系中提供更多载流子迁移的通道, 而且往往能够控制导电高分子的形貌, 使其具备更优异的性能。

3.3 与普通有机高分子复合

将导电高分子与其他普通有机高分子聚合物复合或共混, 可以提高其机械性能, 但是往往会降低导电高分子的导电性能, 因为加入大分子链后, 载流子的传输路径容易被阻断; 但也有一些有机高分子可以提高导电高分子的电导率, 如多糖类等。这是因为导电高分子与多糖类物质具有很好的相容性, 分子间的相互作用可以改善导电高分子的溶解性和生物降解性, 所以近年来关于导电高分子与多糖类物质复合的研究较多。

由于黄原胶中羧基氧原子上存在孤对电子, 可以有效地提高导电高分子的电导率, 故 S. G. Larimi 等^[26]在黄原胶存在的环境中, 通过氧化聚合, 制备了聚苯胺 / 黄原胶纳米复合材料。当加入 2 g 黄原胶到浓度为 0.2 mol/L 的苯胺单体中时, 纳米复合材料的电导率达最高, 为 $2.48 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$ 。

H. H. Darzi 等^[27]通过氧化聚合法制备了聚吡咯 / 黄原胶纳米复合材料, 所得纳米材料的粒径在 $58\text{--}98 \text{ nm}$ 之间。其结果表明, 黄原胶的加入, 不仅可以提高复合材料的热稳定性, 而且提高了其导电性。不含黄原胶的聚吡咯的电导率为 0.537 S/cm , 与黄原胶复合后其电导率增加到 0.904 S/cm 。

Hu Weili 等^[28]以过硫酸铵 (ammonium persulfate, APS) 为氧化剂, 细菌纤维素 (bacterial cellulose, BC) 为模板, 通过原位化学氧化聚合法合成了聚苯胺 / 细菌纤维素 (PANI/BC) 纳米复合膜, 其形成原理如图 4 所示。苯胺 (aniline, ANI) 单体沉积在细菌纤维素的表面, 然后氧化聚合, 形成了连续的包覆在细菌纤维素表面的纳米外壳。随着反应时间的延长, 沉

积在 BC 表面的 PANI 越多。当反应时间从 30 min 延长到 90 min 时, 复合材料的电导率达最大值, 为 5.0×10^{-2} S/cm。当继续增加聚苯胺的含量时, 掺杂系统在某种程度上被削弱, 故而电导率下降。

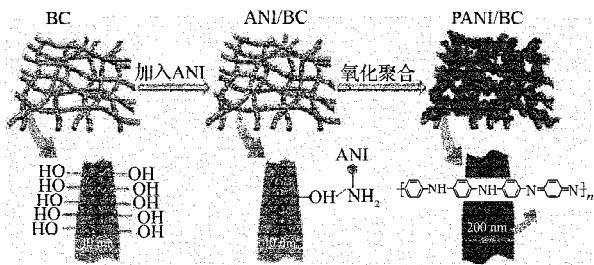


图 4 PANI/BC 复合材料形成原理图

Fig. 4 Schematic diagram of the formation of PANI/BC nanocomposites

C. Basavaraja 等^[29]在使用原位沉积技术制备聚吡咯时加入不同量的聚(ϵ -己内酯)(polycaprolactone, PCL), 制备出 PPy-PCL 复合材料, PCL 的加入提高了 PPy 在许多有机溶剂中的溶解性。随着 PCL 含量的增加, 所得复合材料由颗粒状结构转变为链状结构, 电导率也有所提高, 这是由于高的 PCL 含量提高了载流子的迁移率。

总的来讲, 与其它材料复合而提高材料导电性的原理主要有两种: 一是材料能为载流子提供迁移的通道或者与导电高分子形成更大的共轭体系, 使得电子有更大的离域空间; 二是材料能改善链与链之间的有序性或增加复合物的紧密度, 从而提高复合材料的导电性。

4 改变导电高分子结构

导电高分子中分子链的共轭长度在很大程度上影响了其导电性能。由于线性共轭导电聚合物中 π 电子的运动波函数并非球形对称, 而是在沿分子链的方向有较大的电子云密度, 所以其电导率随着其共轭链长度的增加而呈指数快速增加。在量子力学共轭体系中, 将一个电子从基态激发到第一激发态所需要的能量为 $E=19(1+\eta)/\eta^2$, 当重复单元 η 增大时, 生成载流子的活化能随之减小, 因而电导率随链的增长而增加。可见, 一般地, 提高聚合物的共轭度可以提高导电高分子的电导率。当然, 从另一方面来讲, 聚合物中共轭度的增加必然会导致相对分子质量的增加, 不利于加工成型, 但是引入柔性侧链、主链上引入柔性链段或是与柔性高聚物共混却可以克服这一缺点^[30]。

改善聚合物的规整度, 提高其结晶度, 也可以提

高导电高分子的导电性。Zhang Hongming 等^[31]用含不同数量(n)重复单元 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ($n=1\sim 16$)的膦酸作为掺杂剂, 制备了水性聚苯胺(cPANI)薄膜, 并研究了相变对这些cPANI薄膜导电性的影响。结果表明, cPANI中掺杂剂侧链的长度高度依赖于 n 值, 当 n 从16减小到2时, cPANI慢慢地从非晶态转变成部分结晶态, 同时薄膜的电导率从 5.9×10^{-6} S/cm 增加到 4.5 S/cm, 平均粒径从 950 nm 降到 100 nm。特别是当 $n=1$ 时, 形成了更加规整的晶相, cPANI的电导率高达 27 S/cm, 粒径减小到 42 nm。从无序结构到有序结构的转变, 为通过高度结晶或有序堆叠的方式合成高导电性聚苯胺提供了一个新的视角。

导电聚合物的连接方式也会影响其电导率。王红敏等^[20]通过化学氧化法分别在 0, 18, 55 °C 条件下制备了 PTh, 其电导率分别为 15.8×10^{-10} , 5.28×10^{-10} , 1.02×10^{-10} S/cm。他们认为, 温度不同, PTh 的连接方式也不同: 低温下以 α - α 连接为主, 且低温下的 PTh 具有更高的电导率, 说明 PTh 的导电性能与其连接方式有密切的关系, α - α 连接方式有利于改善 PTh 的导电性能。

侧基对聚合物的导电性能也有一定的影响, 引入有利于分子主链 π 电子离域的侧基或端基(如甲氧基等推电子基团), 可以在一定程度上提高聚合物的导电性。E. M. Kim 等^[32]首先合成了含有亲水基团侧链的苯胺单体衍生物 2-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)苯胺(M2), 合成线路如图 5 所示。图 5 中, THF (tetrahydrofuran) 为四氢呋喃, TFA 为三氟乙酸(trifluoroacetic acid), t-BOC (di-tert-butyl dicarbonate) 为二碳酸二叔丁酯, tert-BuOK (potassium tert-butoxide) 为叔丁醇钾。然后, 以 APS 为氧化剂, 通过化学氧化法使 M2 单体与苯胺单体共聚, 制备出新的含有亲水侧链的共聚物, 如图 6 所示。与没有取代的聚苯胺相比, 新的聚苯胺共聚物在间甲酚中经樟脑磺酸掺杂, 电导率高达 485 S/cm。

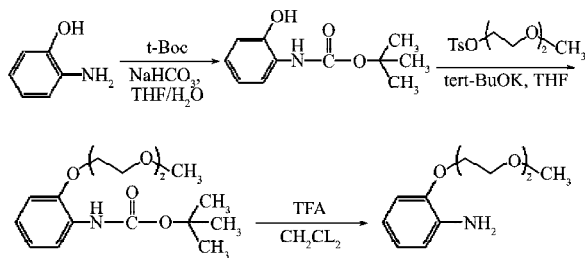


图 5 含有双官能团亲水侧链的苯胺单体合成线路图
Fig. 5 Synthetic route for aniline monomer M2 with dual-functional dioxethylene side chains

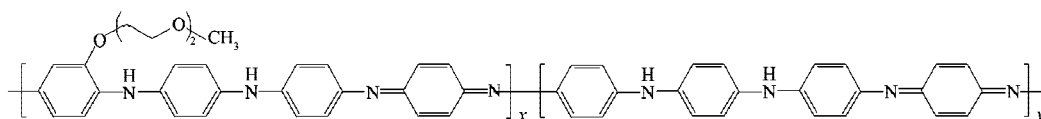


图6 含亲水侧链的共聚物化学结构式

Fig. 6 Chemical structural formula of the copolymer with dual-functional dioxyethylene side chains

5 研究展望

导电高分子虽然是近30 a才发展起来的一门学科,但是它在科学与技术上已获得很大的发展。为数不少的导电高分子材料已经被合成出来,在理论研究方面也收获颇丰。通过掺杂、复合、改变结构等方式,许多导电高分子材料的电导率都有了较大的提高。

但是作为材料,导电高分子仍然存在许多需要改善的方面,离实际应用还有很长的路要走。未来,导电高分子领域需要解决的问题主要集中在以下几个方面:

1) 获得具有良好的溶解性与加工性能的导电聚合物,实现导电高分子的实用化;

2) 可溶性聚合物在一定程度上解决了加工性问题,但结构缺陷对性能影响在所难免,仍要对其进行进一步改性;

3) 芳杂环导电高聚物的出现尽管解决了一般的化学和环境稳定问题,但掺杂剂本身仍存在不稳定性,容易发生脱掺杂现象。要尽量减少脱掺杂现象或者合成自掺杂或不掺杂的导电高分子,以提高导电高分子的稳定性。

今后,提高导电高分子的电导率将一直是该领域最有吸引力的基础研究课题之一。如果能够在提高导电高分子导电性的同时,又能在技术上很好地解决导电高分子的加工性并满足绿色化学的要求,实现导电高分子的实用化,必将在导电材料领域带来一场新的技术革命。

参考文献:

[1] 李雪艳,王德松,安静,等.导电聚合物/无机纳米复合材料的研究进展[J].材料导报,2007,21(S1):174-178.
Li Xueyan, Wang Desong, An Jing, et al. Development of Conducting Polymer/Inorganic Nano-Composites[J]. Materials Review, 2007, 21(S1): 174-178.
[2] 杨逢时,张琼,李国斌,等.复合型导电高分子材料的研究进展[J].化工新型材料,2013,41(12):1-3.
Yang Fengshi, Zhang Qiong, Li Guobin, et al. Research Progress of Composite Conductive Polymers[J]. New

Chemical Materials, 2013, 41(12): 1-3.

- [3] 蒋丰兴,徐景坤.高性能导电高分子PEDOT/PSS研究进展[J].江西科技师范大学学报,2013(6):36-52.
Jiang Fengxing, Xu Jingkun. The Research Progress of Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene)/Poly(Styrene Sulfonic Acid): One of the Most Promising and Successful Conducting Polymers[J]. Journal of Jiangxi Science & Technology Normal University, 2013(6): 36-52.
[4] 万梅香.导电高分子[J].高分子通报,1999(3):47-53.
Wan Meixiang. Conducting Polymers[J]. Polymer Bulletin, 1999(3): 47-53.
[5] Hsu Fenghao, Wu Tzongming. In Situ Synthesis and Characterization of Conductive Polypyrrole/Graphene Composites with Improved Solubility and Conductivity[J]. Synthetic Metals, 2012, 162(7/8): 682-687.
[6] Lin Yuchun, Hsu Fenghao, Wu Tzongming. Enhanced Conductivity and Thermal Stability of Conductive Polyaniline/Graphene Composite Synthesized by in Situ Chemical Oxidation Polymerization with Sodium Dodecyl Sulfate[J]. Synthetic Metals, 2013, 184: 29-34.
[7] 杨亚杰,蒋亚东,徐建华,等.聚-3,4-乙烯二氧噻吩导电聚合物纳米粒子的制备及性能[J].高等学校化学学报,2007,28(9):1739-1742.
Yang Yajie, Jiang Yadong, Xu Jianhua, et al. Preparation and Properties of Conducting Polymer Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) Nanoparticles[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2007, 28(9): 1739-1742.
[8] Goel S, Mazumdar N A, Gupta A. Synthesis and Characterization of Polypyrrole Nanofibers with Different Dopants[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2010, 21(3): 205-210.
[9] Li Xingui, Huang Meirong. Facile Optimal Synthesis of Inherently Electroconductive Polythiophene Nanoparticles [J]. Chemistry-A European Journal, 2009, 15(26): 6446-6455.
[10] Gupta K, Jana P C, Meikap A K. Electrical Transport and Optical Properties of the Composite of Polyaniline Nanorod with Gold[J]. Solid State Sciences, 2012, 14(3): 324-329.
[11] Tang Li, Wu Tao, Kan Jinqing. Synthesis and Properties of Polyaniline Cobalt Coordination Polymer[J]. Synthetic Metals, 2009, 159(15/16): 1644-1648.
[12] Islam R U, Witcomb M J, van der Lingen E, et al. In-Situ Synthesis of a Palladium-Polyaniline Hybrid Catalyst for a Suzuki Coupling Reaction[J]. Journal of Organometallic

- Chemistry, 2011, 696(10) : 2206-2210.
- [13] Saraswat A, Kant Sharma L, Srivastava M K, et al. A Novel Electro-Organic Synthesis of Aniline-Based Copolymers at Platinum Electrodes[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 123(3) : 1479-1485.
- [14] Li Zhihua, Li Yanbo, Lu Jianti, et al. Polyaniline/Ag Nanocomposite Synthesized by Using Aniline as Dispersant and Stabilizer of Nanosilver Sol[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 128(6) : 3933-3938.
- [15] Grinou A, Bak H, Yun Y S, et al. Polyaniline/Silver Nanoparticle-Doped Multiwalled Carbon Nanotube Composites[J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 2011, 33(5) : 750-755.
- [16] Yang Hongyan, Jiang Wei, Lu Yun. Fabrication and Characteristic of Conductive and Ferromagnetic Hollow Composite Microcapsules[J]. Materials Letters, 2007, 61(13) : 2789-2793.
- [17] Mathad J K, Rao R M V G K. Studies on Highly Conducting Polypyrrole/ Fe_3O_4 Nanocomposites[J]. Polymer Composites, 2011, 32(9) : 1416-1422.
- [18] Zhang Zhiming, Li Qiong, Yu Liangmin, et al. Highly Conductive Polypyrrole/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Nanospheres with Good Magnetic Properties Obtained Through an Improved Chemical One-Step Method[J]. Macromolecules, 2011, 44(12) : 4610-4615.
- [19] 殷华茹,姜继森. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /聚噻吩纳米复合材料的制备及其导电性能研究[J]. 功能材料, 2005, 36(10) : 1524-1527.
- Yin Huaru, Jiang Jisen. Studies of Preparation and Conductivity of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /Polythiophene Nanocomposites [J]. Journal of Functional Materials, 2005, 36(10) : 1524-1527.
- [20] 王红敏,梁旦,韩菲菲,等. 聚噻吩/多壁碳纳米管复合材料结构与导电机理的研究[J]. 化学学报, 2008, 66(20) : 2279-2284.
- Wang Hongmin, Liang Dan, Han Feifei, et al. Structure and Conducting Mechanism of Polythiophene/Multi-Walled Carbon Nanotube Composites[J]. Acta Chimica Sinica, 2008, 66(20) : 2279-2284.
- [21] Tiwari I, Singh K P. In Situ Synthesis of Polymer Nanocomposites from PANI/PAA/MWCNTs: Analysis and Characterization[J]. International Journal of Polymer Analysis and Characterization, 2012, 17(5) : 371-380.
- [22] Kiani G R, Sheikhoie H, Rostami A. Highly Enhanced Electrical Conductivity and Thermal Stability of Polythiophene/Single-Walled Carbon Nanotubes Nanocomposite[J]. Iranian Polymer Journal, 2011, 20(8) : 623-632.
- [23] Lee Y K, Lee K J, Kim D S, et al. Polypyrrole-Carbon Nanotube Composite Films Synthesized Through Gas-Phase Polymerization[J]. Synthetic Metals, 2010, 160(7) : 814-818.
- [24] Mo Zunli, Sun Wanhong, Guo Ruibin, et al. One-Step Synthesis of Highly Conductive PPy/Graphite Nanosheets/ Gd^{3+} Composites[J]. Polymer Composites, 2011, 32(8) : 1274-1279.
- [25] Imran S M, Kim Y N, Shao G N, et al. Enhancement of Electroconductivity of Polyaniline/Graphene Oxide Nanocomposites Through in Situ Emulsion Polymerization [J]. Journal of Materials Science, 2014, 49(3) : 1328-1335.
- [26] Larimi S G, Darzi H H, Darzi G N. Fabrication and Characterization of Polyaniline/Xanthan Gum Nanocomposite: Conductivity and thermal properties[J]. Synthetic Metals, 2012, 162(1/2) : 171-175.
- [27] Darzi H H, Larimi S G, Darzi G N. Synthesis, Characterization and Physical Properties of a Novel Xanthan Gum/Polypyrrole Nanocomposite[J]. Synthetic Metals, 2012, 162(1/2) : 236-239.
- [28] Hu Weili, Chen Shiyan, Yang Zhenhua, et al. Flexible Electrically Conductive Nanocomposite Membrane Based on Bacterial Cellulose and Polyaniline[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2011, 115(26) : 8453-8457.
- [29] Basavaraja C, Kim W J, Kim D G, et al. Synthesis and Characterization of Soluble Polypyrrole Poly(ϵ -Caprolactone) Polymer Blends with Improved Electrical Conductivities[J]. Materials Chemistry and Physics, 2011, 129(3) : 787-793.
- [30] 周安宁,程君,李建伟. 提高导电高分子材料导电性的方法[J]. 中国塑料, 2002, 16(7) : 17-19.
- Zhou Anning, Cheng Jun, Li Jianwei. Methods of Improving Conductivity of Conductive Polymers Materials[J]. China Plastics, 2002, 16(7) : 17-19.
- [31] Zhang Hongming, Lu Jinlong, Wang Xianhong, et al. From Amorphous to Crystalline: Practical Way to Improve Electrical Conductivity of Water-Borne Conducting Polyaniline[J]. Polymer, 2011, 52(14) : 3059-3064.
- [32] Kim E M, Jung C K, Choi E Y, et al. Highly Conductive Polyaniline Copolymers with Dual-Functional Hydrophilic Dioxethylene Side Chains[J]. Polymer, 2011, 52(20) : 4451-4455.

(责任编辑:廖友媛)

