

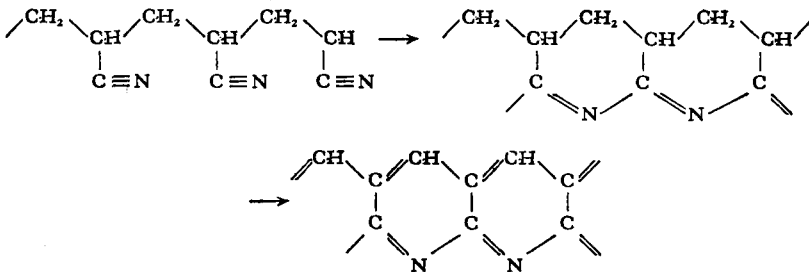
聚丙烯腈高分子半导体纤维的研究—— 聚丙烯腈高分子半导纤维的制备及其半 导体特性*

王德禧、崔大源、罗伯良、王秀岗、吴人洁
(中国科学院化学研究所)

摘 要

经四氯化锡处理的聚丙烯腈纤维，在进一步热处理过程中可以成为一种高分子半导纤维。它具有如下四个特点：1. 纤维电阻率在 10^3-10^{12} 欧姆·厘米范围内可以控制热处理温度而随意调节。2. 水解处理干燥后纤维的电阻值基本不变。3. 有足够的机械强度可以进行多种形式的加工。4. 纤维的电阻-温度、电导率-频率依赖关系，直流伏-安特性的试验结果表明它具有有机半导体特性，是一种兼有良好电性能和力学性能的高分子半导纤维。

聚丙烯腈 (PAN) 经热或辐照处理可成为高分子半导材料，这是早已定论了。但热处理产物的电学性能和力学性能之间存在着尖锐矛盾，曾有不少人作过研究，均未获得满意的结果。目前多数人认为 PAN 在热处理过程中，直链的 PAN 分子由于氰基 ($-C\equiv N$) 关环反应和脱氢反应而逐渐形成具有碳-碳和碳-氮共轭双键的梯形高分子。



共轭链区的形成有利于自由电子的传导。但由于一般 PAN 分子系无规结构，这种共轭链区一般都不大，所以自由电子在共轭链区间的传导受到阻碍，因而在 500°C 以下热处理的 PAN 电阻率大于 10^5 欧姆·厘米。如果在 600°C 以上并在氮气气氛中进一步热处理，这时梯型链区间开始发生脱除杂原子反应，逐渐形成聚合物碳，此时才具有较好的

* 1981年12月1日收到；1983年10月修改完毕。

导电性能,电阻率为 $10-10^2$ 欧姆·厘米,但材料已变硬、变脆、不溶不熔,强度很差,难于加工。作者在研究路易斯酸对氰基聚合的过程中发现,在适当的反应条件下,经过四氯化锡处理的 PAN 纤维在进一步热处理过程中可以成为一种性能稳定的高分子半导纤维。

实 验 部 分

1. PAN 纤维处理条件

(1) 四氯化锡 (SnCl_4) 处理: 液相 $\text{SnCl}_4\text{-Ph}_2\text{O}$ (二苯醚) 体系, 其中 SnCl_4 在 Ph_2O 中的重量百分浓度为 0.3%。温度: $220^\circ \pm 2^\circ\text{C}$, 时间: 28 分钟, 纤维张力 0.025 克/袋。

(2) 热处理: 根据预定的电阻值在 $290^\circ-400^\circ\text{C}$ 范围内选择适当温度在空气中进行热处理。纤维张力 0.05 克/袋, 处理 15 分钟。

2. 纤维相对电阻值的测定

用一对宽度为 1 厘米的金属电极, 距离为 1 厘米, 用绝缘体平行地加以固定, 测试时将被测纤维在电极上紧绕 20 圈并加以固定, 高阻用高阻计测量, 低阻用万用电表测量。

3. 纤维半导特性试验

(1) 电阻-温度依赖性: 将经过 SnCl_4 处理的 PAN 纤维, 分别在 270°C , 290°C , 310°C , 350°C , 400°C 进行热处理, 然后按前述方法在室温至 270°C 范围内测量电阻值的变化, 取其对数对 $1/T$ 作图, 根据 Arrhenius 公式计算出载流子跃迁的激活能 E 。

(2) 电导率-频率依赖性: 取电阻率为 10^4 欧姆·厘米和 10^7 欧姆·厘米的多束纤维用环氧树脂浇铸包封, 沿垂直于纤维轴的方向切成 2 毫米的薄片, 抛光镀金或银, 测体电导率 σ , 随频率的变化。

(3) 直流伏-安特性: 取电阻率为 10^4 欧姆·厘米的多束纤维, 用环氧树脂铸成塑料薄片, 抛光镀金或银, 测其直流伏-安特性。

结 果 和 讨 论

1. PAN 纤维热处理产物电阻值的变化规律及其影响因素

PAN 纤维经 $\text{SnCl}_4\text{-Ph}_2\text{O}$ 处理后, 外观由白色变为深棕色, 红外光谱、差热分析和元素分析的结果表明, 大约有 50—70% 的 $\text{—C}\equiv\text{N}$ 基发生了关环反应转变为梯型高分子, 此时只发生环化反应, 并未形成 $\text{—C}\equiv\text{C—C}\equiv\text{N—}$ 共轭结构, 纤维的电阻率在 10^{14} 欧姆·厘米以上, 若进一步热处理时, 其电阻值将发生显著的变化。

(1) 热处理温度对电阻值的影响: 取纤维电阻值对数和热处理温度作图(图 1) 可看出, 纤维电阻值随热处理温度升高而下降。在 260°C 至 360°C 范围里电阻值差不多下降了 8 个数量级。此时所得到的纤维仍具有良好的力学性能, 外观光滑, 柔软, 抗张强度为 2000 kg/cm^2 左右, 可以编织加工各种形式的布和带。这一特点表明通过简单的热处理方法就可以获得具有预定电阻值和力学性能兼优的高分子半导纤维。

(2) 不同来源的纤维对电阻值的影响: 三种不同来源的纤维其组份性能见表 1。

将上述纤维在完全相同的条件下进行 SnCl_4 液相环化处理及热处理, 其电阻值与热处理温度关系见图 1。如图所示, 不论均聚或共聚纤维, 电阻值都随热处理温度的升高而下降, 但相比均聚纤维的变化比共聚纤维缓慢且有数据分散区(图中虚线表示的温度区

表 1 PAN 纤维的组份及性能数据

厂 家	组份(重量比)	纤度(袋)	强度(克/袋)	断裂伸长(%)
吉林化工研究院	AN	1.5	4.75	<30
兰州化学纤维厂	AN:MA:IA 91.95:6.57:1.48	1.3	≥5.0	15—25
上海合成纤维研究所	AN:MA:IA 94:5:1	1.1	>4.5	>12

AN: 丙烯腈, MA: 丙烯酸甲酯, IA: 依康酸

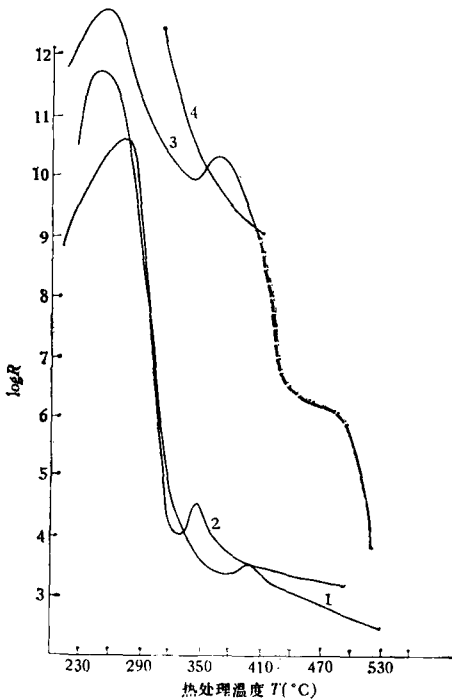


图 1 不同处理条件纤维阻值与处理温度关系

1. 兰州共聚催化纤维; 2. 上海共聚催化纤维;
3. 吉林均聚催化纤维; 4. 未经催化兰州共聚纤维

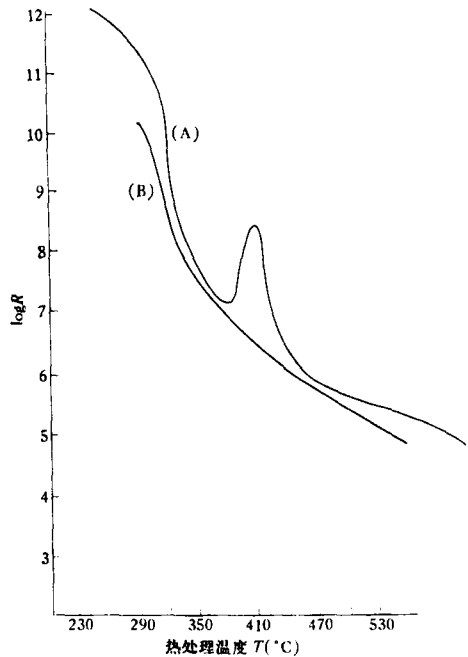


图 2 热处理气氛对阻值的影响

- A. 在空气中热处理; B. 在氩气中热处理

域)。显然,共聚体比均聚体更适合作为高分子半导体纤维的原料。

(3) 催化纤维与未催化的低温预氧化纤维的阻值变化: 将催化纤维与未经催化的低温预氧化纤维在相同条件下进行热处理,其阻值随热处理温度变化关系见图 1 (1.4), 由图可见,催化聚丙烯腈纤维在处理温度达 350°C 时,阻值已下降到 10^4 — 10^3 欧姆,未经催化的预氧化纤维当处理温度达 410°C 时,阻值还在 10^9 欧姆,而且此时纤维强度极低,失去了加工性能,由此可见,只有经四氯化锡催化处理的纤维才能制备适用的半导体纤维。

(4) 不同热处理气氛对阻值的影响: 将经 SnCl_4 催化处理的纤维分别在氩气和空气中热处理,取阻值对数与温度作图(图 2),从图 2 可见两种气氛中的阻值变化基本相同,仅仅在氩气中热处理后纤维阻值略低一些,因此可以在空气条件下进行热处理来制备高分子半导体纤维,同时也说明气氛对电阻值的变化并无显著影响。

(5) 水分对纤维电阻值的影响: 各种类型的有机半导体材料都具有很强的吸水性,经热

处理后的 PAN 半导体纤维,结构比较松软,因而水分会对电阻值带来一定影响,见图 3。曲线 A 表明,在开始升温时系统与纤维内的水分蒸发而聚集在电极表面。导致电阻值下降。随着温度升高,聚集在电极表面的水分不断蒸发,阻值随之上升。到达一定温度后,水分挥发殆尽,这时纤维显示出本身的固有导电特性。实验证明,采用适当的胶对半导体纤维进行表面处理,不仅不影响阻值变化,而且还使纤维具有集束性好,适于编织,增加束丝强度提高及防止吸潮等优点。

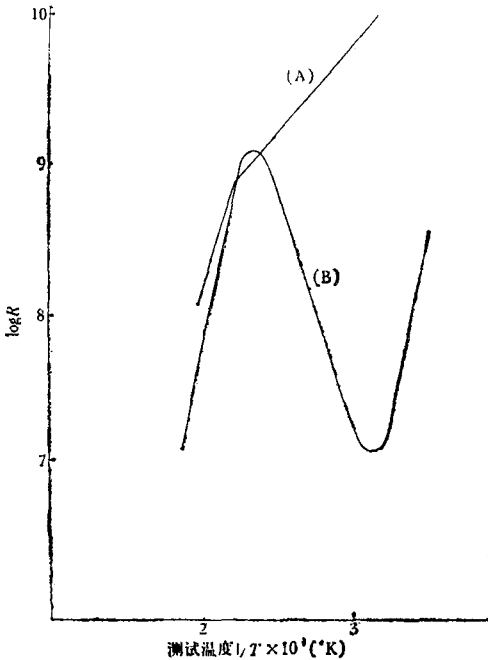


图 3 水分对纤维阻值的影响
A. 纤维经干燥; B. 纤维未经干燥

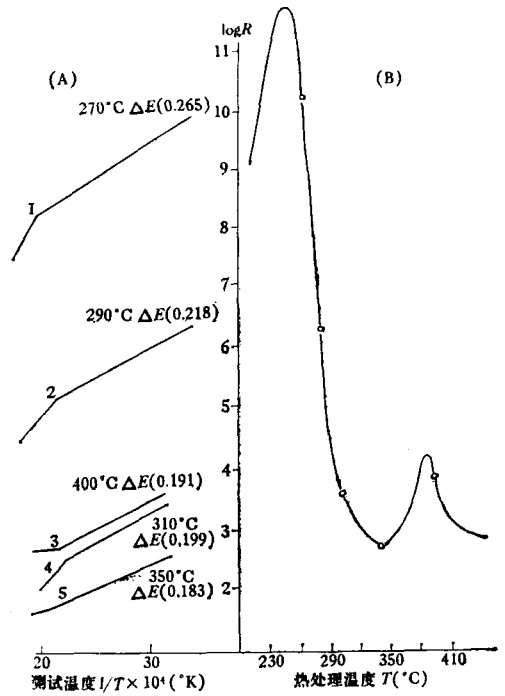


图 4 A. 纤维阻值与测试温度关系
B. 热处理温度与纤维阻值关系

2. PAN 纤维热处理产物的半导体特性

为了进一步考察经热处理后的催化聚丙烯腈纤维的一般半导体的特性,我们分别进行了电阻-温度,体电导率-频率依赖关系及直流伏-安特性的试验。结果分别见图 4、图 5、图 6。图 4 表明,对数电阻值与 $1/T$ 在测量温度范围内呈线性关系,但并非一直线,在 180°C — 200°C 范围内都出现一个转折,这可能与载流子类别及高聚物聚集态分子结构有关。激活能的变化和电阻值随处理温度的变化有很好的对应关系,热处理温度越高,半导体纤维的激活能越低。图 5 表明纤维的体电导率 (σ_v) 随频率升高而升高,也出现一个转折,从图 6 的直流伏-安特性也说明该种纤维呈现有机半导体的典型特征。以上结果表明,经路易斯酸液相处理后, PAN 纤维在进一步热处理过程中可以成为一种具有半导体性能和较好的力学性能的高分子半导体纤维,并已成功地应用于高压电机的防晕材料。

致谢 研究工作中,尤少声同志参加了部分实验并得到了吴瑶曼、刘树全、英新芳、吴美琰等同志及二室元素分析组的支持,漆宗所同志参加该工作的讨论,特此致谢。

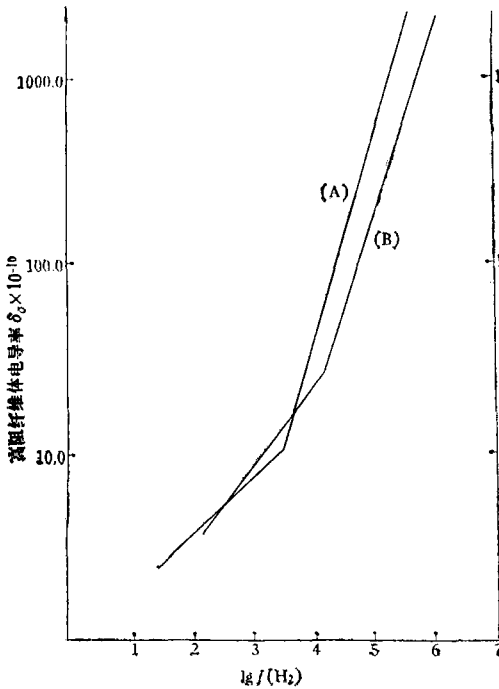


图5 热处理纤维电导率与频率依赖性

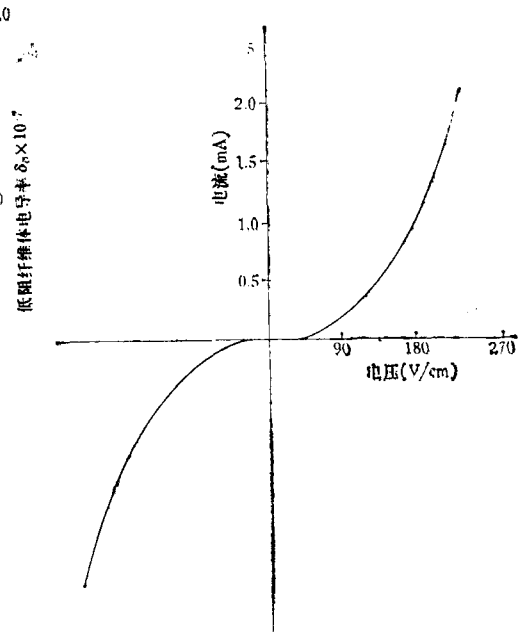
A. 高阻纤维(10^7 欧姆·厘米) B. 低阻纤维(10^4 欧姆·厘米)

图6 热处理纤维直流伏-安特性曲线

参 考 文 献

- [1] M. Kryszewski, *Semiconducting Polymers*, Pwn-Polish Scientific Publishers Warszawa 1980, P63—67.
 [2] Топчиев, А. В., Гейдерих, М. А., Давыдов, Б. Э., Каргин, В. А., Кренцель, Б. А., Кустановац, И. М., Полак, П. С. ДАН, 1959, 128(2), 312.
 [3] 中国科学院化学研究所, 聚丙烯腈高分子半导体材料研究报告, 1960.
 [4] 冶金工业部贵阳铝镁设计院, “炭素技术”, 1975(1), 21.

STUDIES ON PAN MACROMOLECULAR SEMICONDUCTING FIBER PREPARATION OF CONDUCTING FIBER FROM TREATED PAN AND ITS SEMICONDUCTING BEHAVIORS

Wang Dexi, Cui Dayuan, Luo Boliang Wang Xiugang and Wu Renjie

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The PAN fiber treated by Lewis acids (e.g. stannic chloride) could be transformed into a macromolecular conducting fiber by further heat treatment. The resistance of the fiber varied from 10^3 to $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ owing to different thermal treatment, and kept stable after hydrolysis. The fiber had enough strength to be processed by using various means. This is a new kind of macromolecular conducting fibers having some analogies to the characteristics of organic semiconductors.