

聚对-亚苯基苯并二噻唑的导电性能*

吴平平 陆志豹 韩玉谦** 韩哲文

(华东化工学院高分子材料科学系, 上海, 邮政编码: 200237)

王文楼 林枫凉

(中国科学技术大学近代化学系, 合肥, 邮政编码: 230026)

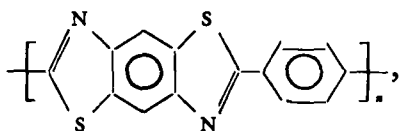
摘 要

聚对-亚苯基苯并二噻唑 (PBZT) 的取向薄膜是由苯环及苯杂环组成的直棒状刚性大分子组成。分子链上的非定域 π 电子是其具有导电性能的基本条件。经交流复阻抗谱法测得 PBZT 薄膜在取向方向的电导率 $\sigma_{\parallel}$ 为 $10^{-6} \text{ s} \cdot \text{cm}^{-1}$, 在薄膜厚度方向的电导率 $\sigma_{\perp}$ 为 $10^{-10} \text{ s} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。PBZT 取向薄膜电导率具有很大的各向异性, $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp} = 10^4$ 。在 460°C 以上热处理, PBZT 分子的共轭结构可进一步改善, 共轭链长增加了, 可使电导率提高一个数量级。

关键词 聚对-亚苯基苯并二噻唑、液晶高分子、导电高分子、电导率

用质轻的高分子纤维来代替铜导线一直是人们所奋斗的目标, 致使近年来导电高分子的研究成为高分子领域一个重要方面。具有共轭结构的高分子是导电高分子研究的重要对象。而具有共轭结构的导电高分子主要有聚乙炔、聚噻吩、聚吡咯及它们的衍生物^[1]。遗憾的是这类聚合物均不能以普通的聚合方法合成。而且它们大都是不熔不溶, 难以加工成型。质脆、力学性能及环境稳定性差。由于这些重大弱点, 使导电高分子广泛应用于实际存在很大困难。

聚对-亚苯基苯并二噻唑 (PBZT) 的分子链具有全芳杂环结构



化学稳定性好, 但能溶于浓硫酸、甲基磺酸及多聚磷酸等强质子酸中, 在一定浓度范围内呈现一维有序的液晶性质。由 PBZT 液晶态溶液加工形成的薄膜与纤维具有高强度、高模量、耐高温和环境稳定性好的特点, 是一种新型的高性能高分子材料。它的热分解温度为 600°C , 在 300°C 下可长期使用, 在 $500\text{--}550^{\circ}\text{C}$ 下可短期使用。Welsh 等^[2]从 PBZT 的分子结构计算了 PBZT 分子的能带宽度为 1.98eV (平面结构), 按实验测得 PBZT 并非

* 1990年12月15日收到; 863资助项目; 国家自然科学基金资助项目; ** 现在青岛大学化学系

平面结构,而具有 23° 的旋转角,这结构使 PBZT 的能带宽度为 1.73eV 。与导电高分子聚乙炔的能带宽度顺式为 1.8eV ,反式为 1.4eV 值比较, Welsh 认为 PBZT 应有半导体性质。本文对由液晶态溶液制成的 PBZT 取向薄膜进行了导电性能的研究,并对 PBZT 的导电机制进行了探讨。

实 验 部 分

聚对-亚苯基苯并二噻唑的合成是按文献[3]进行的。由于 PBZT 的聚合物浓度是

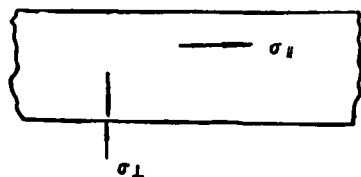


Fig. 1 The measurement schema of conductivity of PBZT film

处在液晶范围。所以 PBZT 取向薄膜直接由合成所得的 PBZT-多聚磷酸溶液推制而成。经 X-光衍射分析结果表明取向薄膜中 PBZT 分子链高度取向,取向度为 90% 以上,薄膜具有二维有序结构。在 N_2 中加张力热处理可使 PBZT 薄膜有序度进一步提高,形成三维有序的群集结构。

PBZT 的表观电导率是用上海产 ZL5 智能 LCR

测量仪上进行的,分别以 Ag、Cu 及石墨作电极,测试电压为 0.050V ,频率为 100KHz 。测定方式如图 1 所示。 $\sigma_{\parallel}$ 为取向方向即分子链方向的电导率。 $\sigma_{\perp}$ 为薄膜厚度方向的电导率。

$$\sigma_{\parallel} = \frac{\ln 2}{\pi} \cdot \frac{1}{l \cdot R} \quad (\text{Ag 电极})$$

$$\sigma_{\perp} = \frac{1}{R} \cdot \frac{d}{A} \quad (\text{Cu 电极})$$

这里 R 为测得电阻, l 为薄膜长度, d 为薄膜厚度, A 为电极面积。由测得的阻抗值 R 及薄膜数据求得 $\sigma_{\parallel}$ 和 $\sigma_{\perp}$ 。

结 果 与 讨 论

用交流阻抗谱法测得的谱图如图 2,此数值表示 PBZT 的导电体系是电阻和电容串联、并联的组合,得到的阻抗谱为圆的一段圆弧。其电阻的测定是由圆弧外推圆的半径值得到。精确度虽有一定影响,但不会产生数量级的误差。

用交流阻抗谱法测得 PBZT 薄膜在取向方向的电导率 $\sigma_{\parallel}$ 为 $10^{-6}\text{s} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。在厚度方向的电导率 $\sigma_{\perp}$ 为 $10^{-10}\text{s} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。通常,半导体范围为 $\lg \sigma = 2 - 10$ 之间。由以上数据可知聚对-亚苯基苯并二噻唑具有半导体性能。共轭结构的导电高分子聚乙炔的电导率为 $\sigma_{\text{顺式}}$ 为 $10^{-5}\text{s} \cdot \text{cm}^{-1}$, $\sigma_{\text{反式}}$ 为 $10^{-9}\text{s} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。聚吡咯的电导率为 $10^{-10}\text{s} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。由表 1 可知取向 PBZT 薄膜的导电性具有明显的各向异性, $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp} = 10^4$ 。

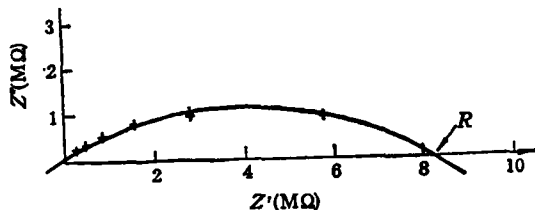


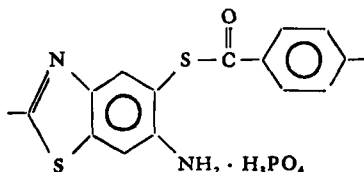
Fig. 2 Impedance spectra of PBZT film heat-treated for 5 min. at 435°C

Table 1 Conductivity of PBZT film

Sample	Conditions of heat-treating		Conductivity at room temp.	
	$T(^{\circ}\text{C})$	$t(\text{min})$	$(\text{s} \cdot \text{cm}^{-1})$ $\sigma_{\parallel}$	$\sigma_{\perp}$
1	100	90	3.20×10^{-6}	9.70×10^{-10}
2	485	1	3.40×10^{-6}	9.90×10^{-10}

PBZT 分子链方向的导电率与反式聚乙炔相近, 在垂直于分子链方向的导电率与聚吡咯相近。已知掺杂的取向聚乙炔的导电各向异性: $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp} = 10^3$, 可见在当前取向导电高分子中, 取向 PBZT 薄膜的导电各向异性是最强的。

聚对-亚苯基苯并二噻唑在聚合过程中, 常常存在缩合反应不完善的现象。具体表现为关环反应不完全, 致使 PBZT 分子链上出现少量弱键^[4]



由于这些弱键的存在, 不仅使力学性能下降, 而且还影响了分子链的共轭结构, 使共轭链长下降, 导电性能减弱。

PBZT 薄膜的热处理研究表明, 在 460°C 以上进行热处理可以使未关环的弱键进一步关环, 从而使 PBZT 薄膜有序度进一步提高, 使共轭链长增长。经热处理后 PBZT 薄膜取向方向(分子链方向)的导电率见表 2:

Table 2 Conductivity of heat-treating PBZT film at molecular chain direction

Sample	Conditions of heat-treating		Conductivity $\sigma_{\parallel}$ ($\text{s} \cdot \text{cm}^{-1}$)
	$T(^{\circ}\text{C})$	$t(\text{min})$	
1	100	90	3.20×10^{-6}
2	414	5	9.94×10^{-6}
3	485	1	3.40×10^{-6}
4	485	5	1.30×10^{-5}

表中结果表明在 485°C 热处理 5 分钟可使弱键的关环反应明显地完善化。导电率 $\sigma_{\parallel}$ 可提高一个数量级, 这无疑对 PBZT 热处理的本质是一个重要证明。由 IR 及发射光谱分析可知经 460°C 以上热处理, PBZT 薄膜中 $\text{C}=\text{O}$ 含量及磷含量明显下降(见图 3)。这两个分析结果直接和间接地证明了弱键的减少和共轭链长的增长。

一般说来高分子的导电机理可由电子导电及离子导电两种机理同时存在, 但又常常以其中一种导电机理为主。PBZT 的导电机理也有二个, 一是 PBZT 聚合过程中的溶剂及缩合剂多聚磷酸在成膜过程中没能完全除去, 成为导电的载流子, 形成了离子导电机理。二是分子链上苯环及苯杂环上的不定域 π 电子在电场里成为载流子的电子导电机理。PBZT 薄膜的导电机理究竟以哪一个为主呢? 如果是离子导电为主, 随热处理温度提

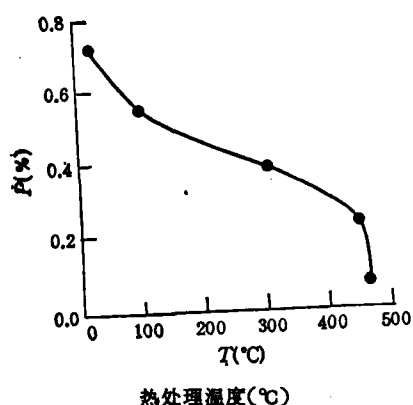


Fig. 3 Phosphor content in PBZT film after heat-treating at different temperature

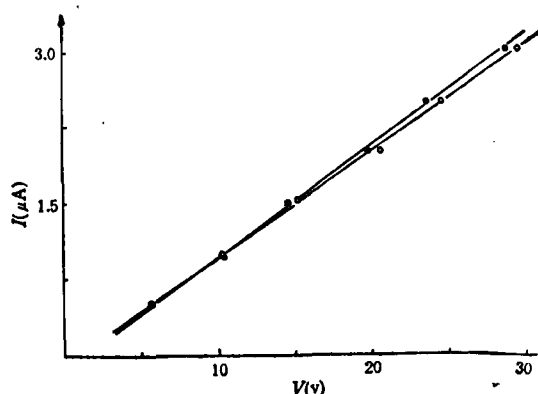


Fig. 4 Current (I)-voltage(V) couve of PBZT film after heat-treating measured by stabre DC method

高,时间增长,磷含量下降的同时,导电率也应相应下降,并在 460℃时有一个突降。由表 2 得到的结果正好与此相反。随热处理温度升高,导电率有所增大,在 460℃以上有一个数量级的提高。此外,如 PBZT 以离子电导为主,选用不同的电极测定将会引起分子不同的极化,产生不同的导电率。用直流法测得的导电率与用交流法测得的导电率也会不同,而且电流会随测量时间的不同而变化。图 4 是用稳态直流法测得的 PBZT 薄膜的电压-电流关系图。随测量电压的升高,电流也相应上升,呈直线关系。而且导电率值与交流法(阻抗谱法)测定的值基本一致(表 3):

Table 3 Conductivity σ_{AC} and σ_{DC} of PBZT at molecular chain direcfion

Sample	Condition of heat-treating		DC Conductivity σ_{DC} ($s \cdot cm^{-1}$)	AC Conductivity σ_{AC} ($s \cdot cm^{-1}$)
	T(°C)	t(min)		
1	414	5	1.16×10^{-5}	9.94×10^{-6}
2	485	5	1.20×10^{-5}	1.30×10^{-5}

如用交流阻抗谱法测定时,分别用石墨电极及铜电极测得的数据亦一致。在用直流法测定时,不同测量时间所得的电导率(图 5)没有变化。所有这些结果都表明 PBZT 薄膜的导电机制是以电子导电为主。PBZT 的导电机制与具有共轭链结构的其它导电高分子的导电机理基本相同。

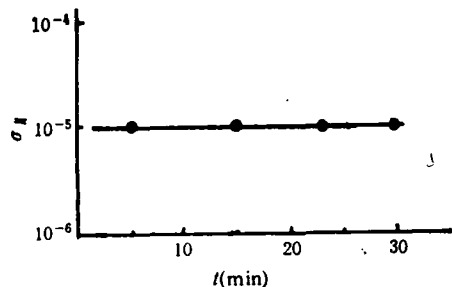


Fig. 5 Relation ship between conductivity and time of measure for PBZT film(485°C, 5min)

PBZT 取向薄膜具有半导体性能,导电率具有明显的各向异性。在分子链方向即取向方向的导电率为 $10^{-6} s \cdot cm^{-1}$,在垂直于分子取向方向的导电率为 $10^{-10} s \cdot cm^{-1}$ 。这是 PBZT 的分子链中不定域 π 电子给聚合物带

来的导电性及液晶态成膜给 PBZT 薄膜带来的高取向度的结果。

PBZT 薄膜经热处理可增长共轭链长及改善导电性能。取向方向薄膜导电率可提高一

个数量级。

PBZT 的导电机理是以电子导电为主。无明显的离子导电迹象。

参 考 文 献

- [1] 曹 镛、叶 成、朱道本译,“导电高分子材料”,科学出版社,北京,1939
- [2] Welsh, W.J. *Polym. Eng. Sci.*, 1984, 24, 218
- [3] 吴平平、曹兴祥、黄海滨、韩哲文,材料科学进展,1989,3(2),188
- [4] 吴平平、郑鸣镛、黄海滨、韩哲文,高分子学报,1990,1,81

ELECTRIC CONDUCTIVITY OF PBZT

WU Pingping, LU Zhibao, HAN Yuqian, HAN Zhewen

(Department of Polymer Science and Engineering, East China University of Chemical Technology, Shanghai, Post code: 200237)

WANG Wenlou, LIN Fengliang

(Department of Modern Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei, Post code: 230026)

ABSTRACT

PBZT is a rigid rod polymer, Its molecular chain is consisted by benzene ring and hybrid benzene ring. PBZT film is extruded from PBZT/MSA anisotropic solution. The delocalizing π electrons in molecular chain result in electrical conductivity. Its energy gap is 1.69eV. The electrical conductivity $\sigma_{||}$ measured by the alternating current complex resistance spectra in the direction parallel to the molecular chain in PBZT film is 10^{-8}scm^{-1} and ratio perpendicular to the molecular chain in PBZT film $\sigma_{\perp}$ is 10^{-10}scm^{-1} . The anisotropy $\sigma_{||}/\sigma_{\perp}$ is 10^4 . It can be raised by ten fold when the film was heat-treated above 460°C .

Key words Poly(p-phenylene benzobisthiazole), PBZT, Liquid crystal polymer, Conductive polymer, conductivity