

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710055671.8

[51] Int. Cl.

C08L 65/00 (2006.01)

C08L 25/06 (2006.01)

C08L 33/12 (2006.01)

C08L 63/00 (2006.01)

[43] 公开日 2007 年 10 月 17 日

[11] 公开号 CN 101054462A

[22] 申请日 2007.5.23

[21] 申请号 200710055671.8

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625 号

[72] 发明人 杨小牛 鲁广吴 唐浩为 曲云鹏

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司
代理人 马守忠

权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图 2 页

[54] 发明名称

一种高电导率的聚噻吩复合材料及其制备方法

[57] 摘要

本发明属于一种高电导率的聚噻吩复合材料及其制备方法。该复合材料是由可溶性聚(3-丁基)噻吩材料和绝缘聚合物共混构成；可溶性聚(3-丁基)噻吩：绝缘聚合物的质量配比为 4:1-1:39；绝缘聚合物为可溶性非共轭聚合物，优选聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯或热固型环氧树脂；还提供一种高电导率的聚噻吩的制备方法，通过聚噻吩在溶液中的预结晶形成的晶须来阻碍溶剂挥发过程中的大尺度相分离。该复合材料中聚噻吩呈现高有序的结晶态，晶体为纳米晶须且均匀分散在绝缘聚合物基质中。该复合材料电导率可达 10^{-3} S/cm 量级，其可以应用于电磁波屏蔽、防静电和有机电子器件等领域。

1、一种高电导率的聚噻吩复合材料，其特征在于，其是由可溶性聚（3-丁基）噻吩材料和绝缘聚合物共混构成；可溶性聚（3-丁基）噻吩：绝缘聚合物的质量配比为 4：1-1：39；所述的绝缘聚合物为可溶性非共轭聚合物。

2、如权利要求 1 所述的一种高电导率的聚噻吩复合材料，其特征在于，所述的可溶性非共轭聚合物为聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯或热固型环氧树脂。

3. 如权利要求 1 所述的一种高电导率的聚噻吩复合材料的制备方法，其特征在于，步骤和条件如下：

将聚（3-丁基）噻吩和绝缘聚合物在加热 50-100℃ 条件下，溶于二氯苯、氯苯、三氯苯或甲苯溶剂中，所述的聚（3-丁基）噻吩：绝缘聚合物的质量配比为 4：1-1：39，聚（3-丁基）噻吩浓度为：5-20 毫克/毫升，得到聚（3-丁基）噻吩/绝缘聚合物溶液，将该溶液在室温放置 1 小时-7 天，将溶液在室温下挥发掉溶剂，得到一种高电导率的聚噻吩复合材料；所述的绝缘聚合物为可溶性非共轭聚合物。

4、如权利要求 3 所述的一种高电导率的聚噻吩复合材料的制备方法，其特征在于，所述的可溶性非共轭聚合物为聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯或热固型环氧树脂。

5、如权利要求 1 所述的一种高电导率的聚噻吩复合材料的制备

方法，其特征在于，步骤和条件如下：

将聚（3-丁基）噻吩在加热 50-100℃条件下，溶于二氯苯、氯苯、三氯苯或甲苯等溶剂，得到 5-20 毫克/毫升的聚（3-丁基）噻吩溶液，室温放置该溶液 1 小时—7 天，再与绝缘聚合物的二氯苯、氯苯、三氯苯或甲苯溶液混合，所述的聚（3-丁基）噻吩：绝缘聚合物质量配比 4：1—1：39，将上述的溶液在室温下挥发掉溶剂，得到一种高电导率的聚噻吩复合材料；所述的绝缘聚合物为可溶性非共轭聚合物。

6、如权利要求 1 所述的一种高电导率的聚噻吩复合材料的制备方法，其特征在于，所述的可溶性非共轭聚合物为聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯或热固型环氧树脂。

一种高电导率的聚噻吩复合材料及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种高电导率的聚噻吩复合材料及其制备方法，具体涉及一种高电导率的聚噻吩/绝缘聚合物复合材料及其制备方法。

背景技术

共轭聚合物因其低成本、柔性、易于加工等诸多优点而受到人们的普遍关注，有望在有机光电薄膜器件，电磁波屏蔽材料和防静电涂层材料等领域发挥重要作用。由可溶性聚噻吩制得的薄膜是一种拥有优良导电性能和半导体功能的聚合物薄膜材料 (*Nature* 1999, 401, 685)。通过对聚噻吩的3位进行烷基取代，大大提高了聚噻吩在有机溶剂中的可溶性，使其能够用基于溶液的成膜方法制备薄膜。对于可溶性聚噻吩，电荷传输性能、成本、稳定性等因素决定了其最终能否实现广泛的应用。高电导率或高载流子迁移率要求聚噻吩充分结晶来达到分子有序；电子器件的稳定性往往需要通过封装来实现。聚噻吩/绝缘聚合物复合材料有望同时实现高性能、低成本和高稳定性的要求。虽然已有报道称在聚(3-己基)噻吩/绝缘聚合物复合材料中聚(3-己基)噻吩的含量可以降到很低，而聚噻吩的载流子迁移率基本保持不变 (*Nature Materials* 2006, 5, 950)，但是用共混绝缘聚合物的方法来提高聚噻吩电导率的例子尚未见报道。

发明内容

本发明提供一种高电导率的聚噻吩复合材料及其制备方法。

本发明目的之一是提供一种高电导率的聚噻吩复合材料，是由可溶性聚（3-丁基）噻吩（P3BT）材料和绝缘聚合物共混构成；可溶性聚（3-丁基）噻吩：绝缘聚合物的质量配比为 4：1-1：39。所述的绝缘聚合物为：可溶性非共轭聚合物；所述的绝缘聚合物优选聚苯乙烯（PS）、聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）或热固型环氧树脂。

该复合材料中聚噻吩呈现高有序的结晶态，晶体为纳米晶须且均匀分散在绝缘聚合物基质中形成网络结构，复合材料相分离尺度在纳米级；

本发明目的之二是提供一种高电导率的聚噻吩的制备方法，通过聚噻吩在溶液中的预结晶形成的晶须来阻碍溶剂挥发过程中的大尺度相分离。依据本发明所提供的方法制备的这种复合材料中，聚噻吩和绝缘聚合物形成两相互连网络，相分离尺度在纳米级。

制备上述一种高电导率的聚噻吩复合材料的方法有两种。其中，第一种方法的具体步骤和条件如下：

将聚（3-丁基）噻吩（P3BT）和绝缘聚合物在加热 50-100℃条件下，溶于二氯苯、氯苯、三氯苯或甲苯溶剂中，所述的聚（3-丁基）噻吩：绝缘聚合物的质量配比为 4：1-1：39，聚（3-丁基）噻吩浓度为：5-20 毫克/毫升，得到聚（3-丁基）噻吩/绝缘聚合物溶液，把该溶液在室温放置 1 小时-7 天，将溶液在室温下挥发掉溶剂，得到一种高电导率的聚噻吩复合材料。

所述的绝缘聚合物优选聚苯乙烯（PS）、聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）或热固型环氧树脂。

本发明的第二种方法的具体步骤和条件如下：

将聚（3-丁基）噻吩在加热 50-100℃条件下，溶于二氯苯、氯苯、三氯苯或甲苯等溶剂，得到 5-20 毫克/毫升的聚（3-丁基）噻吩溶液，室温放置该溶液 1 小时—7 天，再与绝缘聚合物的二氯苯、氯苯、三氯苯或甲苯溶液混合，所述的聚（3-丁基）噻吩：绝缘聚合物质量配比 4：1—1：39，将上述的溶液在室温下挥发掉溶剂，得到一种高电导率的聚噻吩复合材料；

所述的绝缘聚合物优选聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯或热固型环氧树脂。

如图 2 所示，本发明所制得的一种高电导率的聚噻吩复合材料的电导率可以达到 10^{-3} S/cm 数量级，比同样条件下制备的纯 P3BT 薄膜最高可以高出一个数量级，其中电导率是通过四探针法测得。P3BT/PS 复合薄膜料电导率在 P3BT 含量较大区间内大于纯 P3BT 薄膜的电导率。而且当 P3BT 含量在 2.5%时，复合材料电导率仍可达 10^{-4} S/cm 以上。在复合材料中聚噻吩充分结晶且均匀分散于绝缘聚合物基质中形成网络结构。这种复合材料提高了材料的电学和力学性能、降低了生产成本，而且通过绝缘材料的自封装效应提高材料的稳定性。本发明提供的一种高电导率的聚噻吩/绝缘聚合物复合材料可以应用于电磁波屏蔽、防静电和有机电子器件等领域。

附图说明

图1是P3BT薄膜的广角X射线衍射图，该薄膜制备方法如下：将P3BT在80摄氏度条件下溶于邻二氯苯，得到10毫克/毫升的P3BT溶液，室温分别放置溶液0小时（图1 a）和72小时（图1 b）后，室温下通过旋涂方法挥发掉溶剂，得到P3BT薄膜。从图1a和图1b的比较可以看出，非晶宽峰（箭头所指）的消失表明经过溶液结晶所得薄膜结晶度明显高于未经溶液结晶的P3BT薄膜，可见P3BT在溶液中72小时内已经预结晶形成了晶须。

图2为根据方法2制备的一种高电导率的聚噻吩/绝缘聚合物复合材料的电导率随P3BT含量的关系曲线，可见在P3BT含量的较大区间内，复合薄膜保持高电导率，且电导率明显高于纯P3BT薄膜。

图3是根据实施例2制备的一种高电导率的聚噻吩/绝缘聚合物复合材料的透射电子显微镜照片和电子衍射图。图3的b为图3的a局部放大图。图3表明，P3BT是以结晶态均匀分散于PS基质中，宽度为10-20nm的P3BT晶须互相连接形成导电网络。

具体实施方式

实施例1：将聚（3-丁基）噻吩（P3BT）和聚苯乙烯（PS）在100摄氏度下溶于邻二氯苯，得到P3BT/PS的邻二氯苯溶液，P3BT：绝缘聚合物质量配比1：1，P3BT浓度为10毫克/毫升，室温放置溶液72小时，将该溶液在室温下挥发掉溶剂，得到一种高电导率的聚噻吩复合材料。其电导率为 10^{-3} S/cm量级（电导率用四探针法测量）。

实施例2：将P3BT在80摄氏度下溶于邻二氯苯，得到10毫克

/毫升的 P3BT 溶液，室温放置溶液 72 小时后与 PS 的邻二氯苯溶液混合（混合后，P3BT：PS 质量配比 1：1），将溶液在室温下旋涂，挥发掉溶剂，得到一种高电导率的聚噻吩复合材料。其电导率为 10^{-3} S/cm 量级（四探针法）。

实施例 3：溶剂为氯苯。其余的条件和步骤同实施例 2，得到一种高电导率的聚噻吩复合材料。其电导率为 10^{-3} S/cm 量级（四探针法）。

实施例 4：溶剂为甲苯。其余的条件和步骤同实施例 2，得到一种高电导率的聚噻吩复合材料。其电导率为 10^{-3} S/cm 量级（四探针法）。

实施例 5：溶剂为三氯苯。其余的条件和步骤同实施例 2，得到一种高电导率的聚噻吩复合材料。其电导率为 10^{-3} S/cm 量级（四探针法）。

实施例 6：P3BT 溶液浓度为 5 毫克/毫升，溶解温度为 50 摄氏度。其余的条件和步骤同实施例 2，得到一种高电导率的聚噻吩复合材料。其电导率为 10^{-3} S/cm 量级（四探针法）。

实施例 7：P3BT 溶液浓度为 20 毫克/毫升。其余的条件和步骤同实施例 2，得到电导率为 10^{-3} S/cm 量级（四探针法）的一种高电导率的聚噻吩/绝缘聚合物复合材料。

实施例 8：室温放置 P3BT 溶液 1 小时。其余的条件和步骤同实施例 2，得到一种高电导率的聚噻吩复合材料。其电导率为 10^{-4} S/cm 量级（四探针法）。

实施例 9：室温放置 P3BT 溶液 7 天。其余的条件和步骤同实施例 2，得到一种高电导率的聚噻吩复合材料。其电导率为 10^{-3} S/cm 量级。

实施例 10：P3BT：PS 质量配比为 4：1。其余的条件和步骤同实施例 2，得到一种高电导率的聚噻吩复合材料。其电导率为 10^{-3} S/cm 量级。

实施例 11：P3BT：PS 质量配比为 1：9。其余的条件和步骤同实施例 2，得到一种高电导率的聚噻吩复合材料。其电导率为 10^{-4} S/cm 量级。

实施例 12：P3BT：PS 质量配比为 1：39。其余的条件和步骤同实施例 2，得到一种高电导率的聚噻吩复合材料。其电导率为 10^{-4} S/cm 量级。

实施例 13：绝缘聚合物为 PMMA。其余的条件和步骤同实施例 2，得到一种高电导率的聚噻吩复合材料。其电导率为 10^{-3} S/cm 量级（四探针法）。

实施例 14：绝缘聚合物为热固型环氧树脂。其余的条件和步骤同实施例 2，得到一种高电导率的聚噻吩复合材料。其电导率为 10^{-3} S/cm 量级（四探针法）。

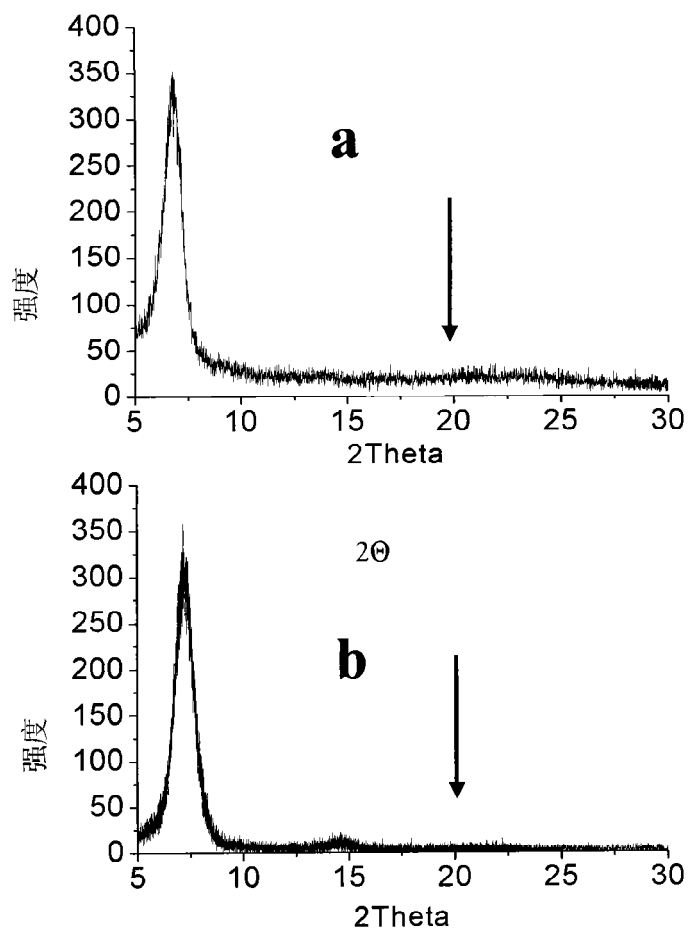


图 1

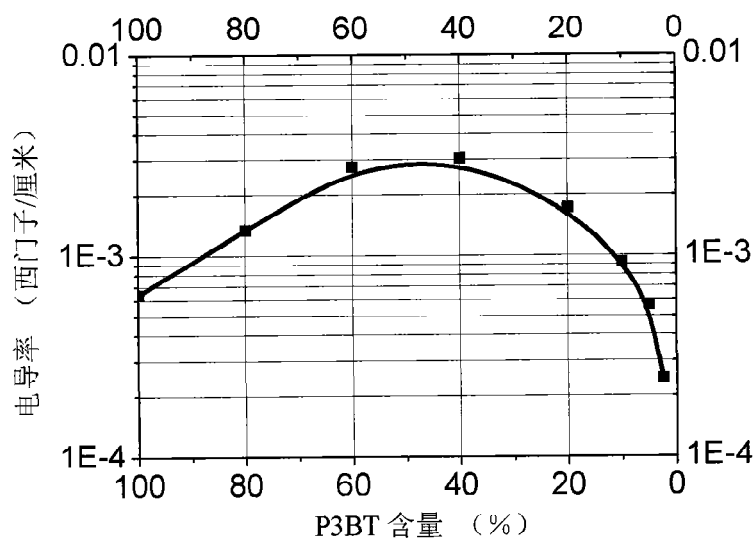


图 2

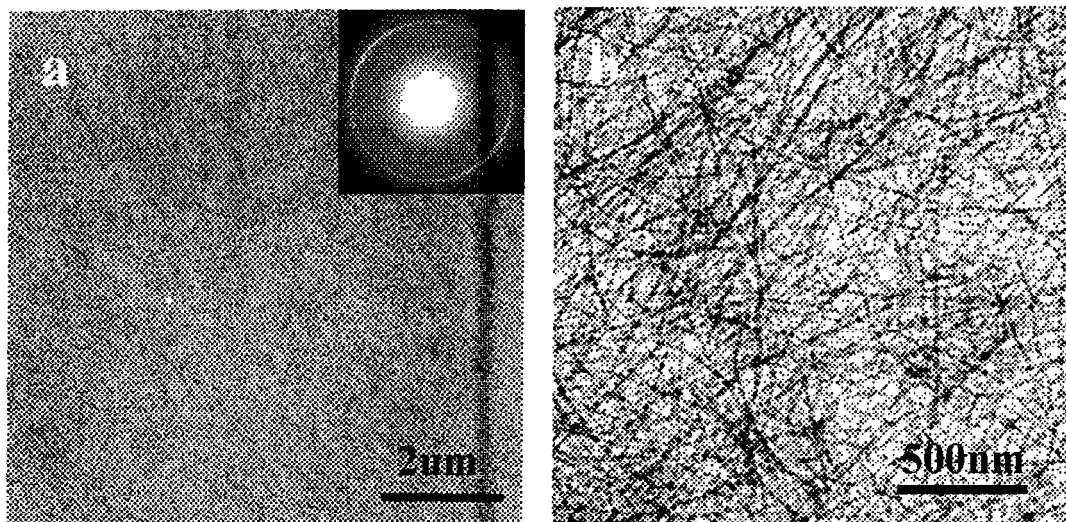


图 3