

新電學活性聚合物

洪君如

國立臺灣師範大學物理系

一、前言

聚合物已廣用於電器上的各種地方，成為不可或缺的材料。以 CD 電唱機為例，其轉盤、外殼、齒輪、電線的包覆材料等，一律使用聚合物材料。打開來看，內部是整排的 IC，而其基板與固定材料也是聚合物。就使用狀態而言，大多利用其輕質、柔軟性、易加工性，以及廉價，至於雷射與 LSI 所代表的光與電子機能，則依靠半導體與金屬。

然而，最近有機材料科學的發展非常神速，具有各種性能的材料，其分子的設計可以利用電腦來完成。此外，合成化學的手法也相當進步，具有預先設計好的分子結構之物質，也可以合成了。例如，擁有大偶極矩，高電子密度，長共軛鏈等的原子團，可以自由自在引進聚合物。這種聚合物電學活性新材料，隨著交流電場來振動，來通電，其顏色又依照電場來變化。

一般認為，這些新聚合物材料將是下一代的核心材料，將扮演極其重要的角色。

二、導電聚合物

1. 導電原理

金屬的導電性，全靠不受原子核拘束的自由電子。另一方面，有機物質的結合都是共價鍵，電子不能自由移動，所以大家以為不能導電。然而，苯中的 π 電子並不停留在特定的碳之間，而平均存在於各碳之間。這狀態叫做非定域，簡而言之， π 電子自由自在運動在苯分子中的碳原子之間。換言之，苯分子內有導電性，但電子不能從一個分子移到另一個分子，所以是絕緣體。

然則，若將苯環切開，展開成平面狀，再將其彼此連起來的聚合物，是否能給予導

電性？由乙炔聚合所得的聚乙炔，當初化學家以為像苯一樣完全共軛的，不至於出現高導電性。可是， π 電子並沒有完全非定域化，其導電度雖然在半導體的範圍，但其數值頗低，幾近絕緣體。

1977 年，美國賓夕凡尼亞大學麥達米教授與日本筑波大學白川教授共同發現，將碘或五氟化砷這種電子接受體數%混合（添加）聚乙炔，則其導電性增大 $10^9 \sim 10^{12}$ 倍，顯示金屬般的導電性。後來又發現，加入鈉或氨這種電子給予體也會變成高導電性材料。同時，只要適當調整添加量，即可控制導電度。

為什麼添加後會出現高導電性？前面已經提過，碘或五氟化砷是電子接受體，但從聚乙炔拿掉電子，就變成陰離子。另一方面，聚乙炔會出現電洞（陽離子）。加上電場，則鄰近 π 電子朝向電洞移動，結果電洞移動了。這時電洞是搬電的載體，所以叫做 p 型半導體。

現在，進一步考察導電度 σ 。為了電流暢通，搬電的載體之數目 n 愈多愈好，同時，載體的運動速率（亦即遷移率 μ ）要大。換言之，可用下式表示：

$$\sigma = ne\mu$$

式中， e 是載體的電量。 n 與材料的電離電位有密切關係，因為添加劑的添加而產生電洞或電子，其效果與電離相同。電離電位愈低，載體愈容易生成。另一方面，遷移率與分子的規則性與結晶性有關係。化學結構有規則的好結晶，載子可以迅速移動，不會被缺陷來散射。根據這種想法，已經合成了很多導電聚合物。表 1 表示代表性導電聚合物的結構

表 1 主要導電聚合物的特徵

物質名	化 學 構 造	添加劑	導電度 ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)
聚乙炔		五氟化砷 (AsF_5)	1200
聚吡咯		四氟化硼 (BF_4)	1000
聚噻吩		過氯酸離子 (ClO_4)	100
聚庚二烯		碘 (I_2)	0.1
聚 p- 苯撐		五氟化砷	500
聚苯乙烯撐		五氟化砷	2800
銅	Cu	無	10^6

與添加時的導電度。由這些聚合物的雙鍵連法看來，均與反式或順式聚乙炔的結構一樣。可見，聚乙炔般的結構，對導電性的出現相當重要。雖然如此，與銅相較，導電度的數值仍然很低，必須要有新構想以合成新物質。另一方面，導電性的出現需要共軛雙鍵

，但在這種結構之下，分子鏈的轉動性欠佳，而聚合物的優點之一——易加工性，不復出現。實際上，聚乙炔及其他導電性聚合物，一旦合成，就不能改變其形狀。因此，目前的做法是，先合成加工性良好的前驅物，加工成為膜或纖維之後，實施熱處理來進行部分分解，以得聚乙炔。

2. 導電聚合物的應用

輕質堅牢的導電聚合物，能做什麼？導電聚合物的比重是 1.3~1.7，遠較銅或銀為小。用它來做電線，則電線桿或輸電線鐵塔不必太粗，可以節省材料。用它來做飛機，則可以乘載更多的旅客，而且因為重量減輕而噴氣燃料的消耗也減少。在電力輸送上的應用，不但要求導電度的提高，而且材料的可靠性也很重要。令人遺憾的是，目前的導電聚合物，沒有一種材料可以符合這種條件。

最近廣泛引起注目的是電色效應（electrochromic effect）。這是加電壓於材料時，其顏色會變化的現象，將來可以用在彩色開關或薄型彩色電視機等。

最有希望的材料之一是聚苯胺（polyaniline），其聚合比較容易。以下簡介其合成法。

要準備的器材是，苯胺、乾電池 1 個，金或白金板（沒有時可用照相用鐵板），燒杯、硫酸 1 M 溶液，以及電線。加苯胺於硫酸（1 M），依然調節成為 1 M 溶液。在這溶液中，將切成適當大小的極板（例如鐵板）二張，與電池連接，則正極立即析出濃綠色聚苯胺。若有電阻，則將其串聯起來，使溶液所受的電壓降低到 1.1 V 左右，可壓制水的電解，使其不至於發生，以得良好薄膜。將電極移到沒有苯胺的硫酸中，交替加上正負電壓，則負電壓時在 0.1 秒內從濃綠色變成透明黃色，然後改加正電壓時又恢復到原來的濃綠色。

加上電壓來聚合聚合物，叫做電解聚合。除苯胺外，吡咯（pyrrole）與噻吩（thiophene）也會變成各種顏色。只要能夠提升顏色變化的速率與耐久性，利用電色效應的薄型彩色電視機將來可能會出現。

導電性聚合物的應用，最有希望的是在電池方面。添加鹼金屬 Li 的聚乙炔當負極，添加過氯酸的聚乙炔當正極的電池，其電壓與能量密度分別為 3.5 V 與 424 W·h/kg。這數值大約等於汽車用鉛電池 2 V 的 1.7 倍與 170 W·h/kg 的 2.5 倍。由於其輕質與高輸出功率，只要把這種電池裝在汽車的車頂或車門之間，就可以製造經濟的電動汽車，也是沒有引擎噪音的舒適汽車，而且可以不去加油站，在車庫就能利用室內配線來充電。這樣一來，石油的消耗量大幅度減少，像石油危機般的經濟恐慌也將消失。

另外一個廣泛應用是，導電性加上透明性的材料之製造。通常，金、銀、銅等金屬，都有獨特的顏色。這是因為金屬中的自由電子與光線發生交互作用而將特定波長的光線予以反射的緣故。這種現象叫做電漿反射（plasma reflection）。縱使是聚合物，只要加長共軛鏈來讓 π 電子能夠運動，也可以產生金屬光澤，例如，聚乙炔看起來完全與金屬一樣。所反射的光線，其波長與載體的數目 n 有關係， n 小時移向長波長方面。因此，若將這波長範圍調整在紅外光區，則在可見光區就變為透明。由(1)式知， n 小時導電度會降低，但把 μ 加大，導電度的降低就受到阻礙。

在這種構想之下所合成的材料，就是氣相聚合的聚吡咯，具有90%以上的光線透過率與高導電度。本來聚吡咯是利用電解聚合法來合成的。用這方法時，吡咯溶液中所含的添加劑，因電的交互作用而容易進入聚吡咯中來生成吡咯黑（pyrrole black），而且反應系相當複雜，在結構中產生支化或橋鍵，遷移率不大。因此，材料不能成為透明的。如此，因為聚合法的不同而產物的性質也發生很大的變化。這一點是化學最有趣的地方，也是最能夠發揮個人能力的地方。

透明導電膜廣泛應用在液晶顯示材料，觸摸板（touch panel），紅外光反射膜等。同時，透明導電膜也能與金屬或無機半導體接觸而形成障壁，用在二極體或太陽電池來發揮整流效用。 n 型矽上面接上 p 型聚乙炔而成的太陽電池，其效率達6%。

三、發聲聚合物

最近開始引人注目的是壓電性聚合物（piezoelectric polymer）。壓電材料能將力學能變成電能，或反過來，將電能變成為力學能。用手指對這膜施力，或發聲使這膜振動，即可產生電壓。這時，將膜的兩面保持短路狀態，就能偵測電流。反之，加上交流電場，膜就振動而發聲。

以往多半是使用無機壓電材料，例如打火機或瓦斯爐的點火元件，報時準確的水晶振動子等。然而，無機材料堅硬而且脆弱，不容易以薄膜或大面積的狀態來使用，因此，科技界一直期待新材料的出現。

在這種情況之下，壓電性聚合物最受各方面的注意，因為根據分子設計，已經合成一些新聚合物，其壓電常數夠大，可供實際應用。而且這些聚合物具有聚合物材料的傳統性質，即良好的加工性、柔軟性、耐水性等，可以加工成為膜、纖維以及各種形狀。由這觀點看來，其應用範圍很可能是相當廣大的。

1. 壓電原理

那一種聚合物會顯示壓電性？其根源必須由分子結構來探討。像聚乙烯那樣，各碳原子與兩個氫原子結合而成爲對稱分子結構的聚合物，不會顯示壓電性。然而，每隔一個碳原子所結合的兩個氫原子，用氟原子來取代而成的聚亞乙烯氟化物（polyvinylidene fluoride，簡稱PVDF），能顯示很大的壓電性。氟原子有將電子朝向自己拉過來的性質。因此，屬於碳原子的共價鍵電子，稍微被拉向氟原子那一邊。結果，氟原子與碳原子分別極化成爲負正二極。這電量與原子之間的距離之乘積，叫做偶極矩（dipole moment），而對壓電性的出現來說，偶極矩的存在是不可或缺的。

然而，即使把PVDF聚合起來作成膜，也不會顯示壓電性。因爲膜中的偶極朝向各種方向，所以縱然施以力或應力，全部偶極也不會朝向一定的某方向。因此，要把膜加以延伸，把全部分子鏈拉向一定方向，再於膜上加以高電壓，使偶極朝向同一方向。這種電壓處理叫做極化（poling），而處理所得之元件叫做駐極體或保極點（electret）。

駐極體化而偶極齊向特定方向的膜，當它受到應力時，偶極隨著應力而改變其方向，極化狀態發生變化，遂導致電壓與電流的出現。這就是壓電的基本原理。

因此，爲了獲得較大的壓電性，必須將較大偶極矩引進分子中，同時使分子有特殊結構，在極化過程中偶極容易轉向同一方向。

根據這種分子設計的方針，最近已經開發氰化亞乙烯（vinylidene cyanide）·醋酸乙烯酯系共聚物與PVDF系共聚物，顯示強大壓電性。前者似乎因爲氰基的巨大偶極矩，後者似乎因爲共聚作用所導致的結晶構造上之些許紊亂使偶極轉動性得以改善，而顯示強大壓電性。偶極因電場而會轉動的物質，叫做鐵電體（ferroelectrics）。

機電耦合因數（electromechanical coupling factor）是表示聚合物將機械能變換成爲電能的尺度，PVDF爲0.20，亞乙烯氟化物·三氟乙烯共聚物爲0.30，而氰化亞乙烯·醋酸乙烯酯共聚物爲0.33。這些數值雖然不及無機壓電材料鈦鉛酸鉛（lead zirconium titanate，簡稱PZT）的0.50，但已超過典型的壓電材料氧化鋅的0.28。同時，壓電性聚合物的感應係數較PZT小100倍，因而小電流的發生會導致大電壓的產生，結果，電壓靈敏度較PZT好10倍以上。

另外一個優點是透明性。像PZT這種無機壓電體是不透明的，可是聚合物壓電材料可以作成透明的。氰化亞乙烯·醋酸乙烯酯系共聚物是非晶性聚合物，不像結晶性聚合物那樣在結晶非晶界面有光線散射點的存在，所以非常透明。

2. 壓電性聚合物的應用

壓電性聚合物的應用，有頗多的可能性。以下舉出特別受到矚目的幾個應用。

現代是輕質迷你型的時代。電視機或電子計算機的顯示裝置將由需要厚度的布郎管變成使用液晶，發光二極體或電色元件的平板型。這時，含有電磁鐵與錐形喇叭的揚聲器，將成為決定機器厚度的重要因素。因此，亟需薄型揚聲器。

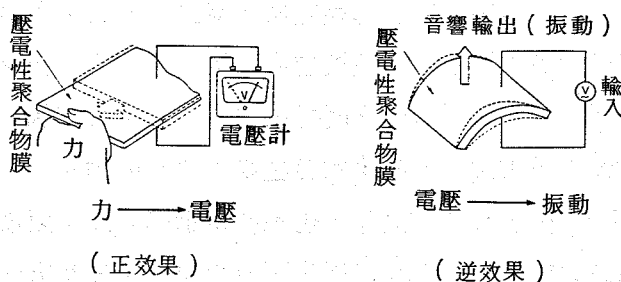


圖 1 壓電性聚合物的電訊號轉變為音訊號的變換原理

圖 1 表示壓電性聚合物的力→電，以及電→振動的情形。施以交流電壓來振動，產生音響輸出，這就是揚聲器。施以交流電壓時，雖然薄膜會沿厚度方向作振動，但因整個厚度只有數 μ ，故其位移甚小，結果，輸出也小。於是，沿長度方向的兩端予以固定，令其略為彎曲，使膜因電壓而沿長度方向發生位移，則如圖 1 所示，成為半徑方向的位移，可得較大聲壓。根據這原理，可能製造薄型揚聲器。

將透明的壓電性聚合物與透明電極組合起來，就能成為透明揚聲器。若將這揚聲器裝在電視機前面，則我們可以透過揚聲器來看畫面，對電視機的薄型化頗有貢獻。若將它裝在汽車的前窗與後窗，則可在駕駛不受影響之下，儘情享受立體音響。此外，猶如前節所述，能反射紅外線，因此，即使在夏天大太陽下，車內也不會被加熱，可以提高冷氣機的效率，而且節省汽油。若在其表面通電加熱，則水滴將蒸發，可以防止起霧，可以說是一石三鳥。

另外一個大規模應用是在超音波診斷用感測器的領域。超音波診斷器是，由感測器發出超音波脈衝，以同一感測器來接受來自人體各組織的反射波，以電腦來處理其衰減及反射時間，在布郎管上製作斷層像的裝置。這時，最重要的是，超音波能夠自由自在進出生物個體。構成感測器的材料，若其密度或聲速與生物個體內的數值出入較大，則聲波將在感測器與生物個體的界面發生反射。這種整合性的衡量，以音響阻抗（聲速與密度的乘積）來表示。雖然隨地點而異，但是人體的音響阻抗較水的數值 1.6 稍大。因為聚合物的音響阻抗非常接近人體的數值，所以來自界面的反射之影響很小，同時，因

內部力學損失而產生在感測器內的超音波，也將迅速衰減。結果，可以繼續不斷發出脈衝。

由於上述效果，能夠得到清晰的斷層像。因為感測器的形狀容易改變，所以能夠發出會聚性良好的超音波。與傳統的 PZT 感測器相較，診斷精密度可以大幅提高。真正利用聚合物感測器的超音波診斷器，不久的將來就要登場。

參考資料：化學教育，第 34 卷，第 2 號，第 46 頁，(1986)，日本化學會。