

导电高分子电致变色材料及其在飞行器和军事伪装中的应用

方 鲲^{1,2} 毛卫民¹ 吴其晔² 刘文言³ 敖 明³

(1 北京科技大学材料科学与工程学院,北京 100083)

(2 青岛科技大学高分子科学与工程学院,青岛 266072)

(3 航天材料及工艺研究所先进功能复合材料技术国防科技重点实验室,北京 100076)

文 摘 概述了导电高分子(CPs)作为新型电致变色材料的特点、电致变色原理及红外发射器件的设计,并对国外在飞行器导热控制和红外、雷达伪装上的应用发展状况进行了介绍。

关键词 导电高分子,电致变色,导热控制,红外,雷达,伪装

Conducting Polymers (CPs) as Electrochromic Materials and Their Applications in Spacecraft and Military Camouflage

Fang Kun^{1,2} Mao Weimin¹ Wu Qiye² Liu Wenyan³ Ao Ming³

(1 Department of Materials Science & Engineering, Beijing University of Science and Technology, Beijing 100083)

(2 Department of Polymer Science & Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042)

(3 National Key Laboratory of Advanced Functional Composite Materials, Aerospace Research Institute of Materials and Processing Technology, Beijing 100076)

Abstract Characteristic, basic electrochromic mechanism and new style IR emittance device design of conducting polymer materials are summarized using conducting polymers, and the latest development on thermal control and infrared or radar military camouflage applications for spacecraft are introduced in this paper.

Key words Conducting polymer, Electrochromic, Thermal control, Infrared, Radar, Camouflage

1 引言

制备大面积、可动态变化(如快速切换响应、可自动智能控制)的电致变色材料和红外发射器件在军工、航空航天、工业检测与监控、医疗卫生、核反应堆保护、石油化工、智能机器人等领域广泛应用^[1,2],尤其是近年来出现的导电高分子(CPs)电致变色材料,由于对中红外和远红外具有固有的红外发射特性,可制备成新型红外发射器件(IR emittance devices)比半导体红外发射材料(如WO₃、Ge单晶)和器件具有更多优异性能,并可作为微型航天飞行器上的热敏红外传导功能材料使用和战场上红外伪

装材料而对抗夜间可视武器装备^[3,4]。CPs电致变色材料制备成新型红外发射器件近年来被美、英、法等军事工业强国高度重视和大力开发与研究。目前,已研制出多种型号和性能的相关器件,军事部门正在对CPs电致变色材料制备的红外发射器件进行性能测试和实用评估。

2 CPs电致变色材料及原理

CPs电致变色材料在分子结构上的特点是存在共轭大键,整个大分子链是一维结构,形成具有一定扭曲的共轭分子平面;由于高分子的晶格缺陷、分子链与分子链之间的范德华相互作用力及取代基和

收稿日期:2003-10-24

方鲲,1965年出生,副教授,主要从事导电高分子、纳米材料、高分子纳米复合材料的研究工作

宇航材料工艺 2004年 第2期

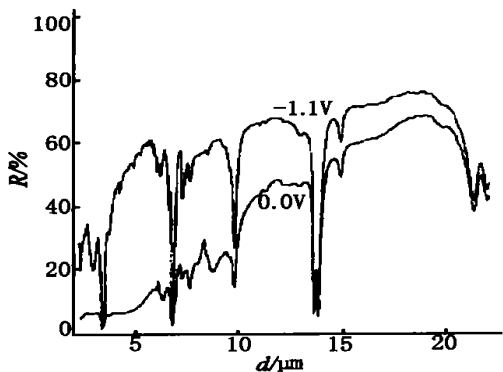
— 21 —

大分子主链之间的电子云密度分布函数不同,电子效应和空间位阻效应及佩尔斯效应等因素影响^[5],使 CPs 电致变色材料的电导率较低 ($< 10^{-6} \text{ S/cm} \sim 10^{-7} \text{ S/cm}$),能隙 (E_g) 在 $0.5 \text{ eV} \sim 3.5 \text{ eV}$ 之间,大多数属于半导体,通过化学掺杂或电化学掺杂可以显著提高导电性,使能隙增大到 $1.5 \text{ eV} \sim 3.8 \text{ eV}$,而这一数值与可见光及红外光的光子能量 $1.6 \text{ eV} \sim 3.5 \text{ eV}$ ($350 \text{ nm} \sim 750 \text{ nm}$) 处于同一数量级^[6],故根据半导体的能隙和能带理论,CPs 电致变色材料的能隙是导带和价带的能量之差,即为 CPs 分子的最高占有轨道能量 E_{HOMO} (或电离能) 和最低空轨道 E_{LUMO} (电子亲和能) 之差^[7],即:

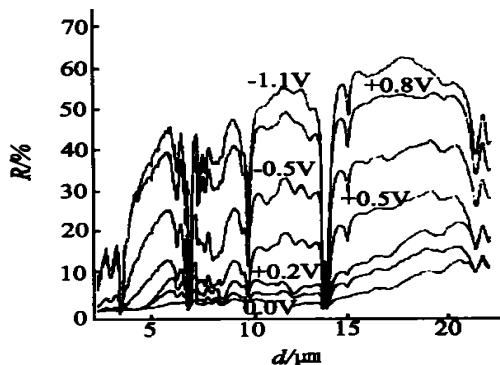
$$E_g = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$$

CPs 电致变色材料经施加电场或光照射后,电子或载流子从价带被激发到导带,再向价带弛豫时产生发光现象(光激发发光称为光致发光,电激发发光称为电致发光)^[8]。不同的 CPs 电致变色材料具有不同的能隙和能带参数及载流子跃迁能力^[9]。

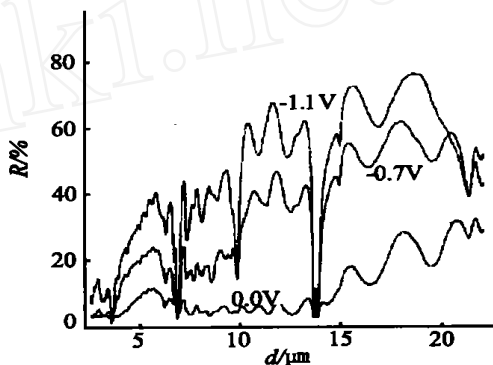
目前,常用的 CPs 电致变色材料有聚乙炔 (PA)、聚对苯撑 (PPP)、聚对苯撑乙烯 (PPV)、聚苯胺 (PAn)、聚噻吩 (PTh) 等^[1,2]。实验上可采用循环伏安法和紫外可见吸收光谱确定 CPs 电致变色材料的能隙 (E_g^{el})、电子亲和能和电离能^[1]。使用 FT-IR 光谱 (16° 入射角) 可测试 CPs 薄膜的电致变色效应和红外反射率数值^[1,8]。以聚砷 [图 1(a)] 和聚酰胺 [图 1(b) ~ (d)] 作为红外透过多孔薄膜 (微孔尺寸在 $0.4 \mu\text{m}$) 基质检测聚苯胺电致变色薄膜的红外反射效应。结果表明,不同掺杂剂和掺杂浓度和电压—电流条件及明或暗红外辐射时,则得到不同的红外反射率值^[10]。



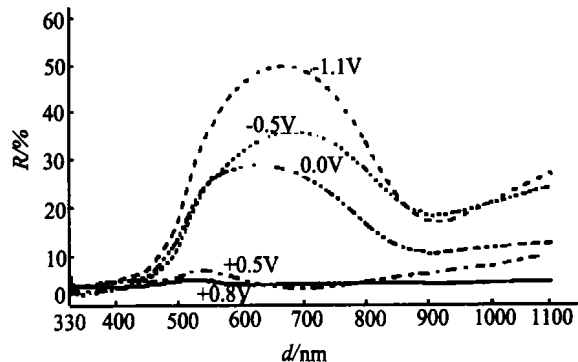
(a) 施加电压为 -1.1 V 、 0.0 V 时的红外反射率



(b) 施加电压为 -0.5 V 、 0.0 V 、 $+0.5 \text{ V}$ 、 $+0.8 \text{ V}$ 时的红外反射率



(c) 施加电压为 -0.7 V 、 0.0 V 时的红外反射率



(d) 紫外可见吸收光谱

图 1 聚苯胺电致变色薄膜的红外反射率及紫外可见吸收光谱

Fig. 1 Representative electrochromic data for PAn

3 CPs 电致变色材料的红外发射特点

1995 年, P. Chandrasekhar^[1,3] 最早从事 CPs 电致变色材料的红外发射性能研究, 发现在中红外和远红外宽频范围 ($0.4 \mu\text{m} \sim 45 \mu\text{m}$) 具有可控的红外发射率变化 ($0.3 \sim 0.7$); 2000 年 P. Chandrasekhar^[11,12] 公开了 CPs 电致变色材料在飞行器导热控制和军事

宇航材料工艺 2004 年 第 2 期

红外伪装应用的专利。2002年 Waldo^[13]等研究半导体氧化物(TiO₂)与聚噻吩电致变色材料复合形成的红外发射涂层材料性能(384 nm, $U_{on} = 3.0$ V);2002年 J. B. Christoph^[14]等研究聚噻吩与聚对苯撑乙烯电致变色材料在近红外的红外发射性能(800 nm, $U_{on} = 4.0$ V)。

CPs电致变色材料作为新型红外发射材料具有下列显著特点^[1,8,9,11,14]。

(1)可制备成超薄电致变色涂层(< 0.5 mm),且具有粘弹性、全固态显色、密度小(< 160 mg/cm³);大面积(1.0 cm²~1.0 m²)器件,耐真空辐射(⁶⁰Co-射线辐射量 7.6×10^{-4} Gy,真空度 1.33×10^{-4} Pa)、耐模拟太阳光辐射(1×10^{16} p/cm²在5 keV, 6.5×10^{16} p/cm²在10 keV)。

(2)红外发射率在0.23~0.79变化,其中,发射 $3 \mu\text{m} \sim 5 \mu\text{m}$ 红外光的发射率变化为0.31;太阳能吸收率在0.39~0.79间变化。

(3)具有红外发射率变化宽($0.4 \mu\text{m} \sim 45 \mu\text{m}$,尤其在 $3 \mu\text{m} \sim 5 \mu\text{m}$ 红外窗口),涂层表面的红外反射率大(15%~68%, $10.5 \mu\text{m}$;45%~73%, $16.5 \mu\text{m}$;31%~77%,620 nm)。

(4)电致变色时间短(< 2 s),变色循环能力强($> 10^5$),使用温度范围大($-95 \sim +85$)。

(5)低能耗($40 \mu\text{W}/\text{cm}^2$),低成本。

(6)同时具有雷达波吸收性能,从而具备雷达波、红外、可见光相互兼容的多频谱、高吸收、宽频带、低密度、薄涂层的CPs多功能电致变色隐身涂层材料。

4 CPs 红外发射器件的设计

用CPs作为电致变色材料制作的红外发射器件采用两个对电极设计,并在其间装有红外透明的多微孔薄膜(如聚烯烃、聚碳酸酯、聚砜薄膜等),将CPs电致变色材料薄膜和固体电解质薄膜层分隔(图2)。当外接电压—电流时,就可以观察到电致变色现象,并产生不同的红外发射率。表1列出由P. Chandrasekhar设计的CPs电致变色材料制备的红外发射器件的红外发射率数值^[10]。不同的CPs电致变色材料,施加电场后的红外发射率不同,故可根据CPs电致变色材料的不同成分、含量、电压或电流,使红外发射率呈现弥散函数分布,从而达到红外热制导和红外伪装的目的。

宇航材料工艺 2004年 第2期

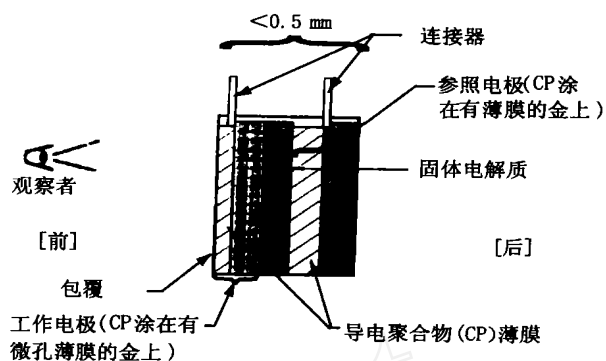


图2 用CPs电致变色材料制作的红外发射器件结构示意图

Fig.2 Schematic of CPs IR electrochromic devices

表1 聚苯胺电致变色材料制备的红外发射器件的红外发射率

Tab.1 Representative emittance data for four standard PAn electrochromic devices

器件设计	电压/V		
K3113ad	- 1.1	0.39	
	0.0	0.79	0.40
K1180ed	- 0.95	0.43	
	0.0	0.79	0.36
K1180gd	- 0.85	0.34	
	0.0	0.67	0.33
K1154gd	- 0.09	0.32	
	0.0	0.63	0.31

5 CPs电致变色材料的应用发展

5.1 红外发射材料

目前,CPs电致变色材料已成为红外发射率变化和红外反射率变化最大的材料,而且具有分子结构可以设计、制造成本低、发射红外频谱宽、加工成型工艺方便等显著优点,因而在未来航天航空红外控制和军事红外伪装、工业红外检测与监控、医疗卫生等领域具有十分广阔的应用前景。美国军方已将CPs电致变色材料成功应用在对敌方红外制导导弹的红外发射干扰器中^[11,15];美国空军将CPs电致变色材料作为热敏红外控制器件应用在微型间谍通讯卫星(NASA's ST5 microsatellite)上^[15];美国陆军采用导电高分子(PEDT/PPS)电致变色材料应用在士兵服装上,使敌方在夜间不能探测发现^[16];同时,根据舰船、坦克、车辆在不同环境下的伪装要求而采用导

电高分子(PAN/PDPA)电致变色材料,使武器装备表面涂层既呈现不同的可见光迷彩伪装颜色,同时也可利用红外发射率不同而达到夜间和白天红外伪装的目的^[1,16]。

据 Ashwin-Ushas 公司研究人员报道^[1,10,14,15],目前 CPs 电致变色材料的红外发射率变化值和红外反射率变化值在 0.2~0.79 和 13%~85%,并且其耐老化性能、变色循环性能、抗辐射性能等综合性能指标均达到军事实用要求,但相关具体参数没有给出。

在非军事应用方面,2002 年德国成功研制出应用在汽车智能变色玻璃窗上的导电高分子(PEDT/PPS)电致变色涂层,呈现蓝、绿、灰等不同颜色,并首先在奔驰高档车上使用^[16]。相信不久的将来,CPs 电致变色材料制作的红外发射器件在更多领域得到应用。

5.2 雷达吸波材料

文献^[17]报道了一系列新型 CPs 电致变色材料具有优异的雷达波吸收性能。美国宾夕法尼亚大学 MarcDiarmid 研究导电高分子聚乙炔,发现 2 mm 厚的薄膜对 35 GHz 的微波吸收率可达 90%^[18]。法国 Laurent Olmedo 研究了聚吡咯、聚苯胺、聚-3-辛基噻吩在 0~20 GHz 内的雷达波吸收性能,发现吸波性能随雷达波频率变化而变化,平均衰减值为 -8 dB,最大衰减可达到 -36.5 dB,且频宽为 3.0 GHz^[19]。采用原位化学复合方法制备含有纳米 Fe₂O₃ 磁性颗粒(15 nm~100 nm)的导电聚苯胺复合物,具有高的饱和磁化强度、低矫顽力、高居里温度、电导率可调范围大(10^{-4} S/cm~10 S/cm)、低密度($d=1.20$ g/cm³)^[20]。采用十二烷基苯磺酸(DBSA)掺杂的聚苯胺(PAN-DBSA)氧仿溶液,在中性条件下,用“修饰-再掺杂法”(Modification-redoped)制备了含有纳米 Fe₃O₄ 磁性颗粒的导电聚苯胺纳米复合物,且室温条件下没有磁滞回线,剩余磁化强度和矫顽力为零,呈现超顺磁性^[21]。采用“模板聚合”(Template Polymerization)方法制备了纳米导电聚乙炔、聚噻吩、聚吡咯和聚苯胺微管,电导率可调范围大(10^{-3} S/cm~ 10^2 S/cm)^[22]。采用更加简便方法——现场掺杂聚合(In situ doping polymerization)制备纳米导电聚吡咯和聚苯胺微管^[23]。目前,单一品种 CPs 电致变色材料的雷达波吸收频率较窄,故采用

纳米相 CPs 分子(如纳米粒子、纳米纤维、纳米自组装薄膜、纳米丝、纳米棒等形式)和纳米 CPs 分子与纳米金属粒子的复合物作为新型宽频纳米复合雷达吸波材料,则取得较好的雷达伪装性能^[24]。因此,CPs 电致变色材料可作为兼具优异的雷达波吸收特性、密度小、价格便宜的新型智能雷达波吸收剂。CPs 电致变色涂层属于电损耗型雷达波吸收伪装材料。CPs 电致变色材料的雷达波吸收特性具有如下规律^[1,4,5] 通过化学或电化学掺杂方法,CPs 的电导率可以调节,吸收率主要依赖于电导率。当电导率 $<10^{-4}$ S/cm 时,CPs 与普通聚合物一样,无明显雷达波吸收特性;当 10^{-4} S/cm $< <10^2$ S/cm 时,CPs 呈半导体特性,有较好的雷达波吸收特性。CPs 的介电常数随电导率增加而增加,这与最大衰减量随电导率增加而增加是一致的;但是,磁导率却与电导率无关。同时还发现,磁损耗均小于电损耗。可以很方便地调节 CPs 电致变色材料的电磁参数,以达到阻抗相互匹配的要求,又可降低涂层密度,成为今后 CPs 雷达波吸收伪装材料研究与发展的重点方向。目前,对 CPs 电致变色材料的雷达波吸收理论研究还有待进一步深入探讨。

参考文献

- 1 Chandrasekhar P. Conducting polymers, fundamentals and applications: a practical approach. The Netherlands: Kluwer, Dordrecht, 1999
- 2 Skotheim T A, Elsenbaumer R L, Reynold J R. Handbook of conducting polymers. New York: Marcel Dekker, 1998
- 3 Osiander R, Champion J L, Darrin M A G et al. In: 12th Annu. spacecraft. thermal. control. technology. Workshop, EI. Segurdo, CA, 2001
- 4 Hourquebie O L, Jousse F. Microwave properties of conducting polymers. Synthetic Metals, 1995; 69: 205~208
- 5 Graciela B B, Loo Yuehlin, Rogers J A. Large area, high resolution, dry printing of conducting polymers for organic electronics. Applied. Physics. Letters, 2003; 82(3): 463~467
- 6 Arkhipov V I, Heremans Bassler H. Why is exciton dissociation so efficient at the interface between a conjugated polymer and an electron acceptor. Applied. Physics. Letters, 2003; 82(25): 4 605~4 607
- 7 Richn R, Cacialli F. Near-field optical lithography of a conjugated polymer. Applied. Physics. Letters, 2003; 82(4): 526~528
- 8 Zhang F, Petr A, Dunsch L. Electrochemically doped polymeric anode for improving the performance of molecular organic

light-emitting diodes. Applied. Physics. Letters, 2003 ;82 (25) :4 587 ~ 4 589

9 Tada K, Onoda M. Nanostructured conjugated polymer film by electrophoretic deposition. Advanced Functional Materials, 2002 ; 12(6,7) :420 ~ 424

10 Chandrasekhar P, Zay B J, Bircer G C, Rawal S et al. Large, switchable electrochromism in the visible through far-infrared in conducting polymer devices. Adv. Funct. Mater. ,2002 ;12 (2) : 95 ~ 99

11 Chandrasekhar P. Conducting polymer infrared electrochromism devices. US patent 5995273 ,1999

12 Chandrasekhar P. Conducting polymer infrared electrochromism devices. US patent 6033592 ,2000

13 Waldo J E B, Janssen A J J. Photoinduced electron transfer in heterosupramolecular assemblies of TiO₂ nanoparticles and terthiophene carboxylic acid in apolar solvents. Advanced Functional Materials, 2002 ;12(8) :519 ~ 525

14 Christoph J B, Christoph W et al. A low-bandgap semiconducting polymer for photovoltaic devices and infrared emitting diodes. Advanced Functional Materials, 2002 ;12(10) :709 ~ 712

15 Chandrasekhar P, Birur G C, Stevens P, Rawal S et al. Far. infrared. electrochromism in unique conducting polymer sys-

tems. Synthetic Metals, 2001 ;119 :293 ~ 294

16 Meskers S C J, Van. Duren J K J, Janssen R A J. Thermally induced transient absorption of light by poly (3, 4-ethenedioxythiophene) :poly (styrene sulfonic acid) (PEDOT:PSS) film : a way to probe charge-carrier thermalization processes. Adv. Funct. Mater. ,2003 ;13(10) :805 ~ 810

17 吴效光, 车晔秋. 国外微波吸收材料. 长沙: 国防科技大学出版社, 1992

18 卢志环. 智能材料系统的原理和应用. 宇航材料工艺, 1998 ;28(5) :45

19 秦嵘, 陈雷. 隐身技术的研究进展. 宇航材料工艺, 1997 ;27(4) :17

20 张建艺. 光纤智能复合材料的应用展望. 宇航材料工艺, 1998 ;28(4) :18

21 蒋宇平, 秦嵘, 朱林崎. 智能结构的发展和应用. 宇航材料工艺, 1998 ;25(4) :15

22 刘列, 张明雪, 于翹. 吸波涂层材料技术的现状和发展. 宇航材料工艺, 1997 ;24(1) :1

23 秦嵘. 隐身技术研究进展. 宇航材料工艺, 1997 ;24(4) :20

24 万梅香. 导电高分子. 高分子通报, 1999 ;9(3) :47

(编辑 李洪泉)

(上接第 20 页)

19 Chu Houhsein, Lee Chiming, Guang W G. Damping of vinyl acetate-*n*-butyl acrylate copolymers. Journal of Applied Polymer Science, 2004 ; 91(3) :1 396 ~ 1 403

20 Huang Guangsu, Jiang Luxia, Li Qiang. Molecular design of damping rubber based on polyacrylate-containing silicone. Journal of Applied Polymer Science, 2002 ;85(4) :746 ~ 751

21 曼森 J A, 斯柏林 L H. 聚合物共混物及复合材料. 北京: 化学工业出版社, 1976

22 Nagarajan P, Mital C K, Trivedi M K. Latex interpenetrating polymer networks based on polyacrylates and polystyrene. II. Effect of methacrylic acid concentration in the seed. Journal of Applied Polymer Science, 1996 ;59(1) :191 ~ 209

23 Yeo J K, Sperling L H, Thomas D A. The critical prediction of domain size in IPN 's and related materials. Polymer, 1983 ;24

(5) :307 ~ 313

24 李强, 黄光速, 江璐霞. PMPS/PMAC 相容性与同步互贯聚合物网络的阻尼性能研究. 高分子学报, 2003 ;6(3) :409 ~ 413

25 成国祥等. 锆钛酸铅/高分子复合膜的吸声特性. 高分子材料科学与工程, 1999 ;15(3) :133 ~ 135

26 Hajime Kaneko, Kiyohiro Inoue, Yoichi Tomimaga, Shigeo Asai, Masao Sumita. Damping performance of polymer blend /organic filler hybrid materials with selective compatibility. Materials Letters, 2002 ;52(1 ~ 2) :96 ~ 99

27 Wu Chifei. Effects of a hindered phenol compound on the dynamic mechanical properties of chlorinated polyethylene, acrylic rubber, and their blend. Journal of Applied Polymer Science, 2001 ; 80(13) :2 468 ~ 2 473

(编辑 李洪泉)