

导电性高聚物化学的进展

曹 镛

(中国科学院化学研究所, 北京)

提要 对近年来国内外导电高聚物在合成, 结构与性能的关系, 导电机理及其应用等方面进行了介绍和评述。

关键词 导电聚合物、聚乙炔、聚吡咯、聚噻吩、聚苯胺、掺杂

近年来导电性高聚物的研究取得了长足的进展, 形成了一个十分活跃的边缘学科领域。目前有关导电聚合物研究的论文, 平均约每月发表四十篇, 每年发表专利数十篇。每二年举行一次的“有机导体的物理和化学”国际会议中, 有关导电聚合物的论文所占比例逐渐增长。以1984年7月在意大利的 Abano Jerme 召开的一个会议为例, 会上发表的 449 篇论文中有关导电聚合物的研究为 230 篇, 占一半以上。1986年在京都召开的会议上, 此比例又有进一步增长。导电高聚物研究的高潮始于1977年, 当时发现用白川法制备的聚乙炔膜用电子受体掺杂后, 电导可升高约12个数量级, 最高可接近 10^3 s/cm , 达到了金属Bi的电导率^[1]。重要的是这类导电聚合物的室温电导, 与当时研究相当多的TTF-TCNQ (1987年发表) 一类电荷转移复合物单晶的电导有同样的数量级。考虑到聚乙炔一类材料为多晶或非晶膜其本征电导应比实测的DC导电值更高。不含任何金属原子的导电性聚合物, 显示如此高的电导, 自然引起了学术界和工业界的广泛兴趣。但1980年以前这一领域主要是理论和实验物理学家的天地。自1980年后, 大批高分子化学家, 物理学家把自己的研究兴趣转入这一领域, 使这一领域得到了新的推动。1977年以来导电聚合物的研究主要在下面三个方面发展:

1. 合成新导电聚合物

自聚乙炔后相继发现聚对苯^[2]、聚对苯硫

醚^[3]、聚吡咯^[4]、聚噻吩^[5]、聚喹啉^[6]等共轭性聚合物均可掺杂以形成高导。另一方面发现了大批新的掺杂剂, 目前已达 200 余种, 其中常用的 40 余种。此外掺杂方法, 也从初期的气相掺杂发展到液相, 光化学掺杂等。特别重要的是1979年, 首次报道了聚乙炔的电化学掺杂, 从而引起了导电性聚合物作为二次电池电极材料的研究^[7]。

2. 结构与导电机理

聚乙炔在电、磁、光谱等方面, 表现出一系列独特性质。理论物理学家提出孤子理论以图统一说明这种准一维体系的电子结构^[8]。这一理论引起了长期的理论上和实验上的论争, 并推动了对这一体系的深入了解。最近几年随着具有非简并基态的聚吡咯、噻吩等体系的研究, 又进一步提出了双极化子态的理论。丰富了人们在这一方面的认识。

3. 应用研究

导电聚合物的研究从一开始就有很明确的应用目的^[9]。尽管人们目前对其最终有多大的前景还有非常不同的看法。乐观的看法认为有机导电性聚合物, 将来有可能代替金属作为电缆材料甚至发展到有机聚合物超导体。而另一种看法认为它不大可能代替传统的金属, 但有可能利用它的一些特性在某些方面得到应用。目前应用研究进行较多的有: 作为二次电池的电极材料、太阳能电池、电致变色材料等, 并取得了一定的进展。

本文拟仅对近年来国内外导电聚合物在化学方面的重要进展作简单的介绍和评述。较早期的工作及有关导电性聚合物的一些基本问题, 请参阅其它综述^[10-13]。

新导电聚合物

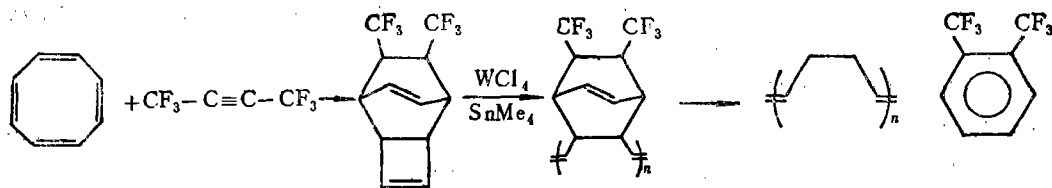
合成膜状聚乙炔的新催化体系

近年来发现不仅白川催化体系($\text{Ti}(\text{OBu})_4 + \text{AlEt}_3$), 其它一些新的催化体系也能得到膜状聚乙炔。如 $\text{NaBH}_4 + \text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 体系^[4], MoCl_5 , WCl_5 ^[15]体系, 稀土催化体系^[16, 17], Fe系催化体系^[8]等。虽然上述催化体系的活性低于白川催化剂, 但也各有其特点。如 $\text{NaBH}_4 + \text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 体系, 以乙醇作溶剂, 对氧气的存在不敏感。又如, 用稀土催化体系所得到的乙炔

膜的空气稳定性及顺反异构的稳定性, 均较白川系好^[19]。此外, 一些公司从将来生产的角度来考虑, 开发了连续生产、多孔性聚乙炔系多种新工艺, 发表了不少专利^[20]。

高取向聚乙炔

近年来聚乙炔合成方面的最大进展, 是高度取向聚乙炔。早期是用低温下聚合得到的全顺式聚乙炔, 用机械拉伸来获得取向膜, 所得延伸膜的取向度仅为 $l/l_0=3$ 。后来报道了在高速旋转的催化剂溶液涡流中生长出取向聚乙炔纤维^[21]及在苯的 (111) 面上外延生长的取向膜^[22]。但这些方法得到的取向度仍不够高。最近报道用Durham法得到了取向度接近100%的高结晶度聚乙炔^[23]。这一方法早期是出于改进聚乙炔的加工性而研究的, 其反应过程如下:



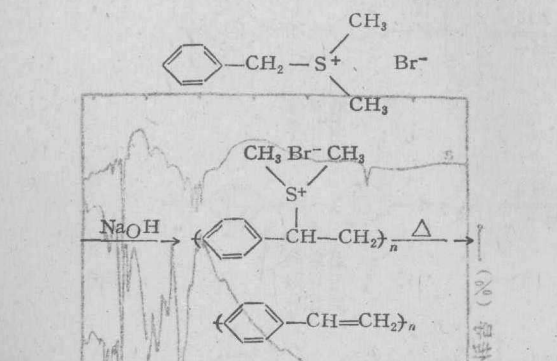
最近Kehler等^[24]将形成聚乙炔这一步改为在动态真空下, 于90—120℃, 使膜处于200N/cm²负荷下进行。这样可以得到延伸率达 $l/l_0=20$ 的全反式聚乙炔。表观密度接近真密度。由X-衍射得到单胞参数为 $a=4.26 \text{ \AA}$, $b=7.27 \text{ \AA}$, $c=2.43 \text{ \AA}$, $\beta=93^\circ$, 空间群 P_{21}/a , 与白川法制备的结果相近似。其共轭长度比白川法样品略小。用碘掺杂后, 电导仅为45/cm, 但呈高度各向异性 $\sigma_{11}/\sigma_1 \approx 40$ 。估计电导较差的原因是由于晶体密度较大, 掺杂剂不易向晶体内部扩散。如用 AsF_5 掺杂, 掺杂浓度仅达1%。因为Durham法聚乙炔已接近单晶, 深入研究它掺杂前后物理性质并与白川法的结果进行比较, 必将对目前一些有争论的问题得出比较明确的结论。例如, 红外区的偏光吸收和反射光谱表明, 反式聚乙炔的 1015cm^{-1} 处的CH面外

振动只在垂直于聚合物分子链的偏振方向出现, 而掺杂后所出现的 1380cm^{-1} 和 900cm^{-1} 处的新峰, 仅在平行链的方向即沿导电链方向出现。这表明这二个新的振动模是与沿聚乙炔链的电子运动紧密偶合的^[25]。

最近还报道一种非常简便地获得高度取向聚乙炔的方法, 白川等发现向催化剂溶液中加入液晶后, 通入乙炔气体, 利用液晶在重力下沿反应器壁上由上向下流动时的取向, 可以得到高度取向的聚乙炔^[26]。最近, 该研究小组又进一步将这一反应置于磁场(1.4特斯拉)下进行, 所得到的聚乙炔经碘掺杂后, 电导可高达 $1.2 \times 10^4 \text{ s/cm}$ ^[25]。

BASF的Naarman等^[76]首先提出, 将白川催化剂在高沸点溶剂或硅油中进行长时间的热处理后, 制得的聚乙炔可延伸6—8倍, 经碘掺

杂后,电导可达 $1.5 \times 10^5 \text{ s/cm}$ ^[12]。最近他还宣称用这一方法制备的聚乙炔电导率可高达 $9 \times 10^5 \text{ s/cm}$,即已超过铜的电导率^[13]。但至今还没有人宣布已重复出这一结果。以上这些工作一举将导电聚合物的电导提高了11~21个数量级,至少已接近了铜的室温电导率。这使人们认识到导电聚合物的电导还远未达到极限。有人计算预测锂掺杂聚乙炔的室温电导率的上限为 10^6 s/cm ,^[14]这比元素金属高11个数量级。此外,从二溴对甲苯出发经下述反应可率



当最后一步反应延伸下进行时可以得到 $l/l_0 =$

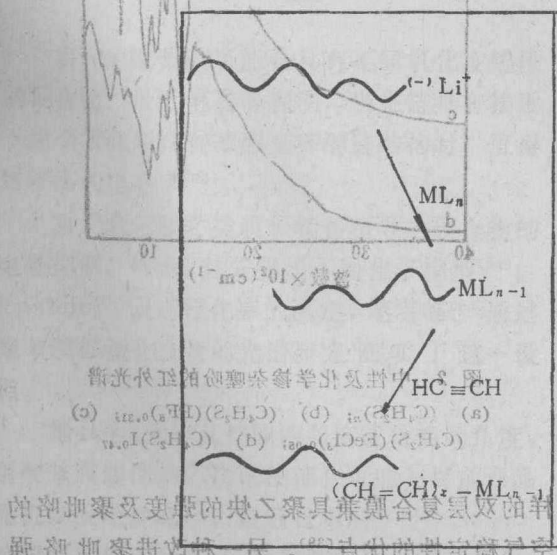
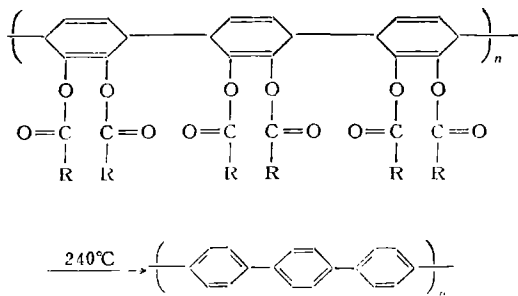


图1 聚乙炔接枝或嵌段共聚物的合成

10—20的高延伸聚合物。经 AsF_5 及 SO_3 掺杂后电导分别可达2730和685 s/cm ^[21,28]。最近有人将可溶性导电聚合物与无机材料复合,制备出长链共轭聚合物。一般是不溶不熔的,为改进其加工性,近年来在制备可溶性聚合物上或其预聚物上,进行了不少研究。研究最多的是聚乙炔与聚丁二烯或聚异戊二烯的嵌段或接枝共聚物。由这样的聚合物溶液浇铸成膜后显示出明显的相分离。在其晶区有时甚至可观察到聚乙炔的单晶衍射^[29]。目前所报道的嵌段共聚物制备方法有二种,二种称“活性端转移法”。将按标准方法制备的聚丁二烯等活性高聚物加入配制好的白川催化剂溶液中,其活性端将交换为过渡金属烷基基团而成为乙炔的引发剂。通入乙炔气体后生成A—B嵌段共聚物^[30](图1a)。另一种方法是用含有环氧基或酮基的载体聚合物作为白川催化聚乙炔的中止剂。这时当载体聚合物上的活性基团在末端时生成与前一种方法相同的A—B嵌段共聚物,而当在链中间时则生成接枝共聚物^[31](图1b)。对这样制得的接枝共聚物经掺杂后,电导较纯聚乙炔下降不多,仍可达 10^2 s/cm 。所得聚合物强度及空气稳定性均优于聚乙炔。在有机溶剂中的溶解性也优于聚乙炔。最近有人将聚乙炔与无机材料复合,制备出长链共轭聚合物。一般是不溶不熔的,为改进其加工性,近年来在制备可溶性聚合物上或其预聚物上,进行了不少研究。研究最多的是聚乙炔与聚丁二烯或聚异戊二烯的嵌段或接枝共聚物。由这样的聚合物溶液浇铸成膜后显示出明显的相分离。在其晶区有时甚至可观察到聚乙炔的单晶衍射^[29]。目前所报道的嵌段共聚物制备方法有二种,二种称“活性端转移法”。将按标准方法制备的聚丁二烯等活性高聚物加入配制好的白川催化剂溶液中,其活性端将交换为过渡金属烷基基团而成为乙炔的引发剂。通入乙炔气体后生成A—B嵌段共聚物^[30](图1a)。另一种方法是用含有环氧基或酮基的载体聚合物作为白川催化聚乙炔的中止剂。这时当载体聚合物上的活性基团在末端时生成与前一种方法相同的A—B嵌段共聚物,而当在链中间时则生成接枝共聚物^[31](图1b)。对这样制得的接枝共聚物经掺杂后,电导较纯聚乙炔下降不多,仍可达 10^2 s/cm 。所得聚合物强度及空气稳定性均优于聚乙炔。在有机溶剂中的溶解性也优于聚乙炔。

解性则取决于二个相的比例^[32]。

改进加工性的另一个办法是,先制备可溶性的预聚物,加工成型后再将其转化为不溶不熔的共轭性聚合物。前述Durham法及从聚氯乙烯脱HCl制备聚乙炔,均属此类方法。这个方法的缺点是因为高分子反应不易完全,所生成共轭聚合物共轭长度不会很长,最近报道用比较容易脱去的三甲基硅基取代乙炔聚合后,反应物分子量可达50万。成型后 Me_3Si —基很容易被H或其它基团所取代^[33]。同样用三甲基氯硅烷处理二碘取代咪唑后,用格氏试剂进行偶合得到的聚合物可溶于一般有机溶剂,成型后可脱去 Me_3Si —基再进行掺杂^[34]。将可溶性酯基取代环己烯加热至 240°C 时即转化为聚对苯^[35]这时有如下反应



较早曾报道用 AsF_5 的 AsF_3 溶液处理聚苯硫醚可得到兰色的溶液,浇铸成膜后电导可达 $100\text{--}200\text{s/cm}$,最近报道这一方法对于聚乙炔也同样适用,向 $\text{AsF}_5 + \text{AsF}_3$ 的混合体系通入乙炔气体可得到可溶性聚乙炔。但其原理还很不清楚^[36]。

最近对可溶性聚噻吩的研究取得了较大的进展,日本纤维高分子研究小组首先报道了烷基取代聚噻吩可溶于一般性有机溶剂,其电导仍可达 10^2s/cm ^[78]。Elsenlaumer等报道,随烷基链的加长,甚至可溶于甲苯、二甲苯等非极性溶剂中^[79]。Wudl及Heeger的研究小组,发现当聚噻吩的3-位用磺酸烷基取代时,所得的聚合物是水溶性的,其特点具有自掺杂性,其电导率随温度的不同可达 $10^{-7}\text{--}10^{-2}\text{s/cm}$ 。对其用溴掺杂电导率可增至 10s/cm ,该聚合物可用水溶液浇铸成膜^[80,81]。笔者等^[82]也报道了

聚苯胺可通过加大对阴离子的尺寸,接枝等方法获得可溶性,但所得聚合物成膜性不好。

聚吡咯与聚噻吩

聚吡咯具有较好的空气稳定性,但强度较差。但如用 H_2SO_4 的水溶液作电解质进行电解,可以得到表观密度接近于真密度的聚吡咯膜,其机械强度较好^[37]。据悉在低温下(-20°C)对聚吡咯进行电化学聚合,可以得到强度较好的可延展性的聚吡咯, $l/l_0=2$,延伸方向的电导率可达 $700\text{--}1000\text{s/cm}$ ^[38]。最近报道用聚乙炔作电极对吡咯进行电化学聚合,可在聚乙炔的表面聚合一层极为致密的聚吡咯膜,当对阴离子为 InCl_4^- 时,室温电导率达 $20\text{--}40\text{s/cm}$,这

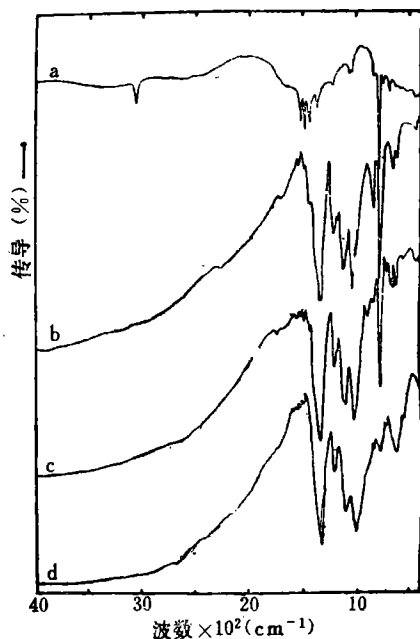


图2 中性及化学掺杂噻吩的红外光谱

(a) $(\text{C}_4\text{H}_2\text{S})_n$; (b) $(\text{C}_4\text{H}_2\text{S})(\text{PF}_6)_{0.31}$; (c) $(\text{C}_4\text{H}_2\text{S})(\text{FeCl}_4)_{0.05}$; (d) $(\text{C}_4\text{H}_2\text{S})\text{I}_{0.47}$

样的双层复合膜兼具聚乙炔的强度及聚吡咯的空气稳定性的优点^[39]。另一种改进聚吡咯强度的方法是在金属电极上先涂上一层聚乙烯醇的薄膜,用此电极对吡咯进行聚合,可以得到强度较好的复合膜^[40]。此外,清水刚夫等报

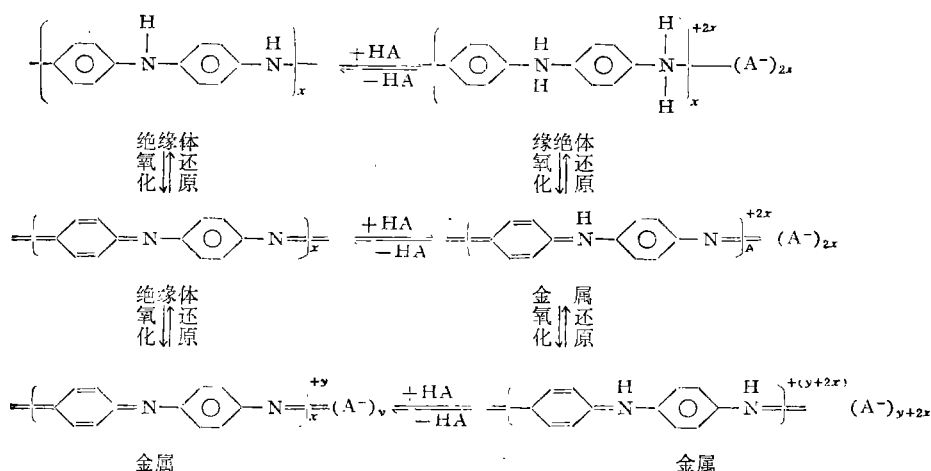
道,用取代酞菁作电解质时,可以得到强度极好的聚吡咯膜,所得到的膜可用于某些催化反应。

最近报道,选择适当的溶剂和支持电解质,可以得到室温电导高达 10^2 s/cm 的聚噻吩膜^[41]。所得高导膜可用电中和或化学法中和成为红色的中性膜,它在空气中极为稳定,并可用许多的电子受体掺杂成金属态,这样大大扩大了掺杂聚噻吩的对阴离子范围^[42]聚苯并噻吩也可用电化学方法聚合,虽电导并不高,仅为 0.15 s/cm ,但掺杂后在可见光下是透明的,

成为第一个透明性导电聚合物^[43],有可能在显示方面得到应用。

聚苯胺

苯胺黑是很早以前就已熟知的苯胺的粉状聚合物、最近MacDiarmid等^[44]发现,当电解液 $\text{pH} < 2$ 时,可以得到高电导的柔性薄膜,室温电导率最高可达 $5-10 \text{ s/cm}$,其空气稳定性极好。但氧化还原过程仍很不清楚,因为电化学聚合的同时发生电子与质子的转移。据认为至少可存在以下六种不同形态。其化学过程还有待深入研究。



实际的聚苯胺可能是具有不同氧化度链段的混合物。最近笔者等表明,当主链具有接近于完全氧化即具有苯醌交替的链结构时,可得到较高的电导率^[83]。

对于聚苯胺之类质子转移型导电聚合物的电导抑制, Wnek首先提出了极化子模型^[84]。Epstein^[85]通过磁化率的测定,笔者等^[83]通过聚苯胺模型化合物的光谱研究证实了这一设想。

据认为,无论从性能的角度或价格的角度,用聚苯胺制作的二次电池都有可能与目前商品无机二次电池竞争。最近日本的ブリテストン公司宣布他们已将锂-聚苯胺二次电池商品化,其反复充放次数可高达二千次,且自放电很小,因此长期存放稳定性很好,已在计算机的辅助电流等方面得到了应用^[86]。

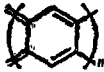
非电荷转移型(单组份)导电聚合物

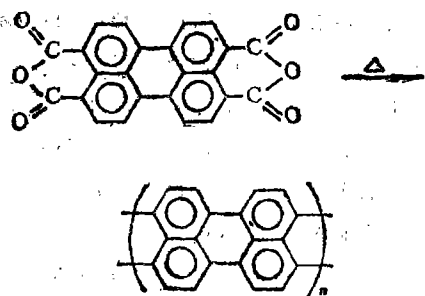
目前所研究的电荷转移型导电聚合物,大部分都不稳定。这种不稳定来源于三个方面的原因。首先,很多共轭性聚合物本身在空气中不稳定,容易发生氧化交联;其次,大部分掺杂剂即使电荷转移以后也不稳定,如 AsF_5 极易水解,又如, I_2 将从聚合物中逐渐逸出。更严重的是对大部分体系,即使封存在真空或惰性气氛中,共轭聚合物与掺杂剂之间也会发生进一步的反应。如碘掺杂聚乙炔在真空封管中,经几个月后变成绝缘体,并放出 HI 气体。在第三节中我们将谈到在稳定性的研究方面最近已取得一些进展,但是根本解决稳定性的途径,现在普遍认为是合成单组份的非电荷转移型导电聚合物。实际上自然界已经存在这样的例子,即石墨,其室温电导达 10^5 s/cm 而稳定性也极

好。问题是石墨缺乏加工性,限制了其应用。目前人们希望能合成出能成膜、或成纤、甚至可溶性的并有一定强度的单组份导电高聚物,虽然至今在这方面成功之例还没有,但据了解美、日等国都在认真地探索这种可能性,从已经发表的结果来看,通过CN基联结的酞菁钴

聚合物室温电导为 10^{-12} S/cm^[45], $(\text{C} \rightarrow \text{Se})_n$ 聚合物为非晶态时,电导仅为 10^{-9} S/cm,最近报道得到良好的结晶聚合物电导可达 17 S/cm^[46],近年又有报道用Te代替了Se获得了导电性聚合物^[47],经 150°C 热处理的样品室温电导率为 10^{-2} S/cm($E_g=0.006$ eV)

虽然以上结果都还不能令人满意,但从理论上分析,这样的导电性聚合物应该是有可能

存在的,有人对  聚并苯结构的聚合物进行了计算,其离子化电位仅为 3.9 eV,带宽 5.9 eV,带能隙为零^[48]。因此,如果这样的聚合物得以合成,它应该在室温下是金属导体,有人甚至预言有可能成为超导体。目前许多实验室都在尝试合成这一聚合物,但未见成功的报道。比较接近这一设想的尝试是企图按下式



合成聚苝。当单体的压片置于氢气或氩气氛中加热至 520°C 时,从单体压片表面开始生长出截面为四边形的晶须,其室温电导值随处理温度不同而异,当处理温度分别为 530 、 600 、 800 、 1000 、 1200°C 时,电导值分别为 0.2 、 30 、 200 、 570 、 1100 S/cm。X-衍射结果及元素分析表明,聚合温度在 530°C 时,晶须主要是聚苝结构,但随着温度升高已有部分石墨化^[19]。

掺杂机制与电导

掺杂的化学过程

所谓掺杂过程对大部分体系是共轭聚合物与掺杂剂之间的电荷转移过程。在某些非氧化还原型的质子酸掺杂时,已被证明为质子酸机制。对于共轭主链来说,不论电荷转移或质子酸机制,掺杂的结果都形成碳阳离子(在给体掺杂时形成碳阴离子)。这已为一系列实验事实所证实。例如,用XPS法可以观察到掺杂后(CH),链上 C_{1s} 谱的裂分并计算出对于金属区每个碳原子上的正电荷在溴掺杂时约为 $0.2-0.3|e|$ ^[56], PtCl_4 掺杂时为 $0.2|e|$ ^[57]。对聚乙炔掺杂后红外光谱上出现的一个新峰 1385 与 900cm^{-1} 的归属虽有很多争议,但它毫无疑问是与共轭碳链上的电荷转移紧密相关的。最近对于掺杂聚噻吩也观察到类似的四个新峰(图2),通过对氘代样品的红外与拉曼光谱的比较可以确认这些峰是由于带正电荷的噻吩环的振动引起的^[52]。

电荷转移机制

按此机制掺杂时聚合物链给出(或接受)电子,此时掺杂剂将被还原(或被氧化),所形成的掺杂剂离子与聚合物链形成复合物以保持电中性。对于掺杂剂在掺杂后的化学结构在一些物质中可得到明确的结论。例如,Raman光谱表明在碘掺杂聚乙炔中对阴离子是以 I_3^- 或 I_2^- 的形式存在^[53],进一步的Mössbauer谱分析表明线性碘离子上有三种形式的电荷存在,定量的分析表明电荷分布为

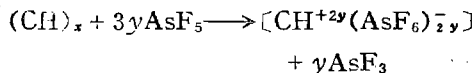
$$\text{I}_3^-: \text{I}^{-0.25} - \text{I}^{+0.01} - \text{I}^{-0.5} - \text{I}^{+0.01} - \text{I}^{-0.25}$$

$$\text{I}_2^-: \text{I}^{-0.5} - \text{I}^{+0.01} - \text{I}^{-0.5}$$

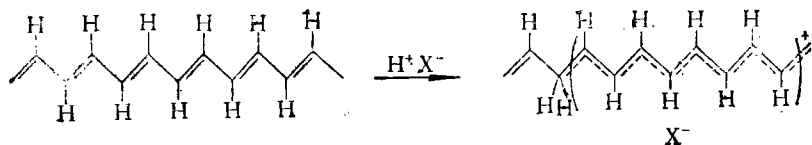
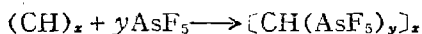
在10%的掺杂浓度之前 I_3^- 与 I_2^- 的数量几乎相等,但超过10%掺杂浓度后, I_3^- 含量逐渐增长。同样用碘掺杂聚噻吩时,对阴离子的形态有所不同,对于化学法合成的聚噻吩中对阴离子为 I^- ,同时也有游离的 I_2 存在^[54]。而对用电化学方法制备的聚噻吩膜用碘掺杂时,则几乎全部以 I_3^- 的形式存在, I_2^- 的含量甚微^[53]。这些结

果说明高分子主链与掺杂剂之间的相互作用,对阴离子的结构有很大的影响。

对于用得最多的掺杂剂 AsF_5 的掺杂机制,目前还有相当的争议。一种看法基于EXAFS及红外光谱中,可观察到 AsF_6^- 吸收及反应中产生 AsF_3 提出了如下机制。

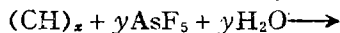


但另一种看法认为,至少有如下二种可能的反应同时存在



最近McQiman等^[55]用无水HF掺杂聚乙炔,电导最高可达 10s/cm ,比较 $(\text{CD})_x/\text{HF}$ 与 $(\text{CH})_x/\text{DF}$ 的红外光谱证明,在掺杂过程中,的确形成了 sp^3 杂化的C—H或C—D键。这被认为是第一个说明存在质子酸机制的准确数据。也有证据表明一些非氧化型路易斯酸,如 BF_3 、 BCl_3 或弱氧化剂和 PF_5 的掺杂,实质上也是按质子酸机制进行。在完全无水和脱酸(HF, HCl)的条件下,如用 PF_5 掺杂聚乙炔,电导都不高,仅为 10^{-1}s/cm 左右。但如在掺杂前加入少量 H_2O 气体,则掺杂后电导可高达 $3 \times 10^2\text{s/cm}$,同时元素分析与 $[\text{CH}(\text{H}_5\text{O}_2)_{0.648}(\text{OPF}_4)]_x$ 相符,表明掺杂过程是质子酸型的^[56]。

Brant等^[57]表明溶剂对掺杂机制也有影响。他们用液相掺杂过程中的 $^1\text{H-NMR}$ 及ESR信号的变化巧妙地说明了 $(\text{CH}_3)_3\text{OSbCl}_6$ 掺杂聚乙炔在二氯甲烷作溶剂时为电荷转移机制,而在 CH_3CN 中时,则为质子酸机制。一般说来溶剂对掺杂后电导影响很大,例如,过渡金属盐的种类对掺杂聚乙炔的电导影响不大,其关键在于能达到的掺杂浓度,如能找到适当的溶



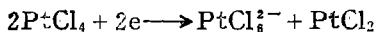
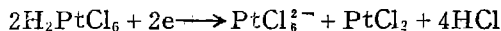
他们的主要根据是元素分析及XPS的结果均得出 $\text{F}/\text{As}=5$ 。上述后一种反应已属于质子酸机制。

质子酸机制

所谓质子酸机制是指高聚物链与掺杂剂之间并无电子的迁移,而是掺杂剂的质子附加于主链的碳原子上,而质子所带电荷在一段共轭链上延展开来。

剂达到高掺杂浓度则电导可大大提高^[58]。

但并不一定质子酸掺杂剂都是按质子酸机制进行掺杂反应。例如, $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 及 PtCl_4 都能将 $(\text{CH})_x$ 掺杂至高导^[59]。用XPS, SEM等方法确切证明了这二种掺杂剂都是按电荷转移机制进行掺杂反应的。此时对于掺杂剂反应过程如下^[51]:



由以上结果对一些有较强氧化性的质子酸掺杂时是否一定是质子酸机制,都有待进一步证明。此外,按质子酸机制时,由于质子的加成,实际上在分子链上形成 sp^3 杂化位置,而引起共轭链的割裂,但 HClO_4 , H_2SO_4 等掺杂聚乙炔时电导都可达 10^3s/cm ,似乎很难用质子酸机制解释。

掺杂过程中的隙道插入

上述导电聚合物掺杂的化学过程,在很多方面与石墨的掺杂很相似。不同的是目前发现可以掺杂聚乙炔等导电聚合物的种类大大多于石墨,同时掺杂后所形成的对阴离子也往往不

同。例如,碘对不少导电聚合物都是很好的掺杂剂,但都不能与石墨形成层间化合物。又如石墨与溴的层间化合物中溴以 Br^- 存在,而在聚乙炔中却以 Br_2 或 Br_3^- 存在。但目前已有足够的实验事实说明,聚乙炔等的掺杂从物理的角度也是类似于形成石墨层间化合物一样的插入过程。即掺杂剂进入了聚乙炔的晶格,插入到聚乙炔链的 π - π 平面之间。这可以称作隙道插入。Francois等^[60]精密地测定了聚乙炔掺杂过程中的体积膨胀,得出掺杂量每增加1%,体积增大3%。Banghaan等^[61]计算,当碘填满聚乙炔之间的全部隙道时最大掺杂量为33%,这时单胞体积应增大一倍。上述实验与按隙道插入的计算一致,表明碘的确进入了聚乙炔的晶格而不只是吸附在纤维状聚乙炔的表面上。最近的电子衍射^[62]及X-衍射结果^[63]。都表明,掺杂后不仅可观察到 $d \approx 8 \text{ \AA}$ 的周期,而且在一些情况下,还可以观察到 $d = 14 \text{ \AA}$ 的长周期,这大约相应于每隔三个聚乙炔链间有一条掺杂剂链嵌入的区域的衍射,这说明聚乙炔的掺杂有可能和石墨一样,也是分“阶”进行的。这一发现对于理解聚乙炔的掺杂过程是很重要的,但由于实验上的困难,至今还未见有其它“阶”长周期的报道。

尽管隙道插入的看法目前已被普遍接受,但也还有一些不能自洽之处。如掺杂剂的离子半径相差很大(如 I_3^- 为 $3.37 \text{ \AA}$; FeCl_4^- 为 $7.07 \text{ \AA}$, PtCl_6^{2-} 则大于 $8 \text{ \AA}$)。但所观察到的第一“阶”的衍射均在 $8 \text{ \AA}$ 附近,相差仅 $0.2-0.3 \text{ \AA}$ 左右。此外,前述Durham法制备的接近单晶的聚乙炔掺杂浓度及电导均很低,这些事实似乎又与隙道插入的概念相矛盾。这些都有待今后进一步研究。

电导的金属性

在掺杂的开始阶段掺杂浓度稍有增加即引起电导急剧上升,当掺杂浓度达2%时一般电导可达 10^0-10^4 s/cm 随后电导随掺杂剂浓度增加缓慢,直至饱和。过去一般认为在掺杂浓度在1-2%时,发生金属-绝缘体相变。最近的研究表明,只有在掺杂浓度达7%时,才能进

入真正的金属态。但即使在电导的峰值状态的样品,其直流电导的温度关系仍呈典型的半导体性质,即随着温度降低电导也降低。但一系列非接触型测量的结果,和偏光反射光谱在近红外区出现类似Drude型的等离子边缘;热电动势随掺杂浓度的增加而降低至一般金属的数值,并与绝对温度呈直线关系。由此,可以断定电导的半导体特性是晶粒间的接触电阻所致。将银胶短路法(VSC法)运用到观察导电性高聚物电导的温度关系,首次从电导的测量上表征了高掺杂聚乙炔、聚噻吩和聚吡咯的金属性^[64]。对于聚噻吩在77 K以上的温度区可观察到金属-半导体转变,转变温度随掺杂剂的不同而略有不同^[42],这与热电动势的温度变化似乎有一定的对应共轭长度与导电性。

延伸聚乙炔掺杂后的结构及电导的各向异性测定,表明掺杂共轭高聚物的主要导电方向是高分子链方向。沿高聚物主链 π 电子云的交叠形成链带,提供了金属性导电的通道。很自然共轭长度对导电性将有影响。但影响究竟有多大?不论从对导电机制的理解和材料的应用等角度,这都是十分基本而重要的问题。最近相继发表了一些工作试图对这一问题作出回答。

首先我等^[65]曾用不同分子量的聚氯乙烯脱氯化氢后形成共轭链,经碘掺杂后当共轭长度 $l=20$ 和 400 时电导率分别为 6×10^{-4} 和 60 s/cm (掺杂浓度 $y=0.1$)。他们的结论是电导率将随共轭长度迅速增长。但是这一结论是缺乏说服力的。因为,他们将脱氯化氢前的链节数等同于共轭长度,这无疑是不正确的。

Schen等^[66]研究了不同分子量聚乙炔掺杂前后的电导率及热电动势(表1)。反式聚乙炔在未掺杂时电导率随分子量的增加而明显减少,但对掺杂样品,无论电导率和热电动势均随分子量变化。为了考察共轭长度的影响,他们还合成了聚乙炔与一氧化碳的共聚物^[67,68]

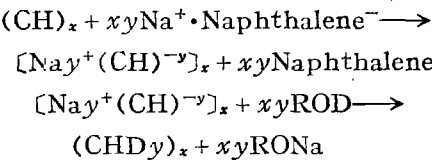
$$\text{t}(\text{CH}=\text{CH})_n\text{C}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}_x\text{通过CO的含量来控制共轭长度的变化。他们的结果是无论对未掺杂或掺杂}$$

表 1 聚乙炔的分子量与电导的相关性

聚 合 物		电 导 率 及 热 电 动 势				
构 型	$\overline{M}_n$	未 掺 杂 (CH) _x		碘掺杂(CH) _y) _x		
		$\sigma_{RT}(s/cm)$	S($\mu V/K$)	y	$\sigma_{RT}(s/cm)$	S($\mu V/K$)
顺 式	400	1×10^{-9}	—	3×10^{-3}	130	+42
	11000	$10^{-9} - 10^{-12}$	—	7×10^{-2}	326	+30
	210000	3×10^{-11}	—	—	—	—
	870000	5×10^{-10}	—	—	—	—
反 式	400	1×10^{-5}	1290	2×10^{-2}	2.5	+70
	11000	5×10^{-6}	1450	1×10^{-1}	30	+50—80
	210000	$(0.3-1) \times 10^{-6}$	—	4×10^{-2}	50	—
	870000	$(0.3-1) \times 10^{-7}$	2000	3×10^{-2}	10	+75

样品，共聚物的电导均高于单纯的聚乙炔。例如，对 $\{(\text{CH}=\text{CH})_{5-6}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\}_x$ ，未掺杂时 $\sigma=10^{-5}$ s/cm，经碘掺杂后， $\sigma=150-200$ s/cm。由此，他们得出结论，共轭聚合物的分子量及共轭长度都对掺杂样品的电导率没有影响。

Yaniger 等^[69]用 Na 掺杂聚乙炔与氘代甲醇反应直接在聚乙炔链上引入 sp^3 杂化位置来改变共轭长度，这时有如下反应：



经 AsF₅ 掺杂后，典型的电导数据为： $y=0$ 时 $\sigma=120$ s/cm， $y=0.15(n \approx 6-7)$ ， $\sigma=1.0$ s/cm，根据所得数据，他们得出如下关系 $\sigma \propto n^{3.2}$ 。

可以看出不同的改变共轭长度的方式，得出了完全不同的结论。问题可能出在以上的二种方法都很难保证高分子链上引入缺陷的均匀性。在后一方法中还有缺陷在聚乙炔纤维内的分布问题。

最近笔者^[70]用经严格分离和纯化的可溶性噻吩低聚物 $\text{H} \left[\text{—} \overset{\text{S}}{\parallel} \text{—} \right]_n \text{H}$ ($n=2-5$) 进行掺杂时，发现当噻吩链节数为 $n=2$ 时，压片电导率即已达 2×10^{-3} s/cm，当 $n=5$ 时可达数 s/cm。尽管由于溶解度等问题未能分离出足够纯的 n 更大的齐聚物，但上述数据已令人信服地表明

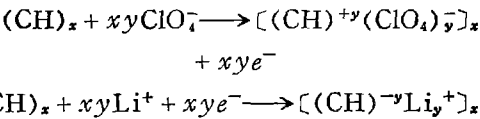
共轭长度对电导率有一定的影响，但远不如原来人们所认为的那么大。由此，还可以推断，虽然高分子链方面的电导是主要的，但链间迁移对电导有很重要的贡献。因此，有必要进一步深入研究高聚物链间迁移的机制。

导电性聚合物的电化学

近来发现很多导电聚合物，可以通过电化学反应直接从单体一步完成聚合与掺杂，以及可以利用导电聚合物的电化学掺杂和脱掺杂，于电能的贮存和释放（二次电池等），导电聚合物的电极过程的研究，已发展成为有机导体研究的一个专门领域，受到极大的重视。

非水溶液中的电极过程

将一片反式聚乙炔与一片金属 Li 同时浸入，摩尔浓度的 LiClO₄ 的碳酸丙烯酯溶液中，电极之间的开路电压大约在 $-2-3$ 伏之间，具体数值取决于聚乙炔的制备与贮存条件^[71]当将聚乙炔与某一对电极连结，并外加电压时，取决将聚乙炔作为正极或负极，将分别发生如下电化学反应：



阳极反应(聚乙炔被氧化)只有在相对于 Li/Li⁺ 参比电极的电位低于 -3.1V 时才开始，而阴极反应(聚乙炔被还原)只有在所加电位正于 -1.75V 才开始。由图 3 可以看出，这是因为

聚乙炔的禁带宽度约为 1.4eV，其价带的顶部相对于 Li/Li⁺ 电极的电位为 -3.1V，而导带底部相对于 Li/Li⁺ 电极电位为 -1.75V，其差为 1.35V 与光谱所测得的禁带宽度相一致。

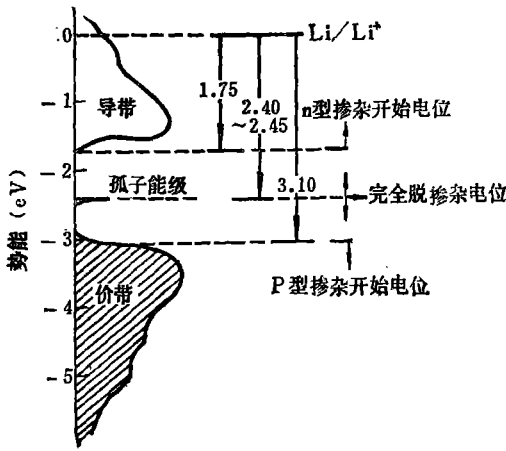


图 3 以 Li/Li⁺ 电极电位为基准的反式聚乙炔的能带结构及电化学掺杂

导电聚合物电化学过程的一个显著特点是，当外加电压一定时，掺杂的平衡浓度为一定值。达到平衡的时间取决于掺杂剂在聚乙炔内的扩散速度，并与聚乙炔的形态、结构及电解质与溶剂的种类紧密相关。图 4 给出相应的电位与 P 型 n 型掺杂浓度的关系。更精密的测量可以通过微机控制的微量电位变化 ΔV 所引起的通过电量 ΔQ 的变化得出，结果列于图 4 中的小图。

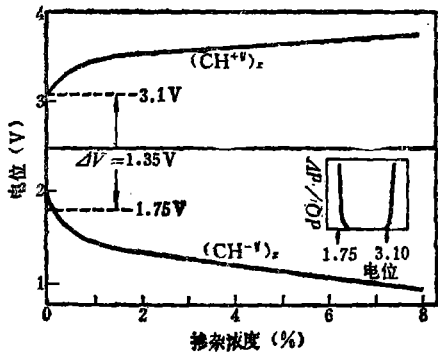


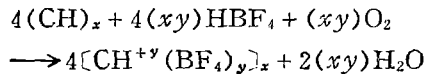
图 4 电极电位（相对于 Li/Li⁺ 电极）与反式聚乙炔掺杂浓度的关系

由此图可以看出在 -3.1—-1.75V 区间无任何电荷通过。将电位向相反的方向改变时发生脱掺杂，即电化学反应是可逆的，但这时电位-掺杂浓度曲线有滞后现象，以在 THF 溶液中的 n 型掺杂为例要达到完全脱掺杂需将电位降低到 -2.4V，对 P 型掺杂也观察到同样的现象。产生滞后的原因，目前认为可以用孤子理论来解释，由于禁带中间存在孤子能级，n 型掺杂时所注入的位于导带底部的电子将不稳定，而倾向于与相邻的同样的离子自由基相互作用回到孤子能级形成荷电孤子，其电位为 -2.4V，因此，脱掺杂时需从孤子能级将此电子取出。（图 3）不论以上解释是否正确，从此例可以看出电极过程的研究对导电聚合物的电子状态能给出重要的信息。从实用的角度可以利用这种掺杂与脱掺杂的过程用于二次电池，这方面已发表了很多文章和专利。

为了研究导电聚合物的电子状态，目前需将电极过程与可见近红外光谱结合起来进行研究。例如，研究聚噻吩发现电化学掺杂过程中出现二个新的峰（而聚乙炔只有一个），相应处于禁带中的二个能级。一个为 0.6eV，一个为 1.4eV（图 5）这二个能级相对于禁带中心是对称的， $\pm 0.40\text{eV}$ 只出现二个跃迁说明这二个态是未被占据的，因此，可以认为这二个能级对应于聚噻吩中的双极化子能级^[66,72]。

电解质水溶液中的电化学过程

一般聚乙炔在空气中很不稳定，很快与氧发生不可逆的氧化交联反应。MacDiarmid 等^[73]首先发现当将 $(\text{CH})_x$ 膜用 48% 的 HBF_4 水溶液浸渍后再置于一个大气压的氧气中时，电导不仅不下降反而上升，经 40 小时后，最高可达 10s/cm ，这时有如下反应：



同样将 $(\text{CH})_x$ 膜直接浸入 HClO_4 水溶液中，可以制得电导为 10^2s/cm 的高导膜。这样制得的高导膜在 HBF_4 或 HClO_4 水溶液中，对空气有极好的稳定性。例如，将这样制得的 $[\text{CH}(\text{ClO}_4)_{0.04}]_x$ 高导膜置于 6mol HClO_4 水溶液

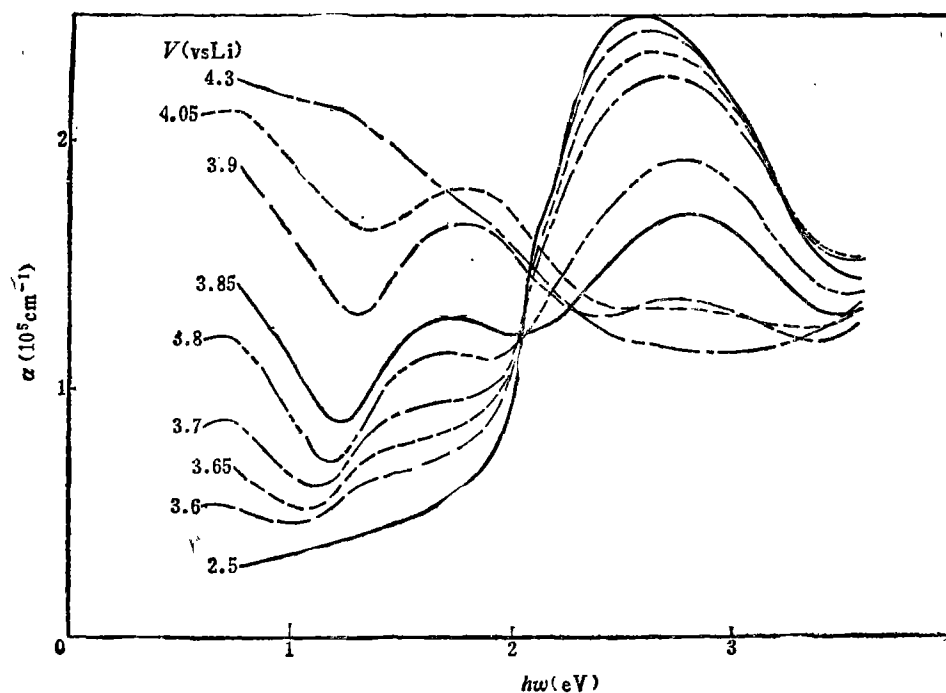
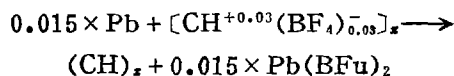


图5 聚苯胺电化学掺杂过程中吸收光谱变化

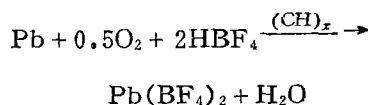
中, 对铅的开路电压在8周内 保持不变。这一结果可用于水溶液电解液的二次电池。由于内阻较小, 较有机溶液电解液有较大的输出功率, 且空气稳定性好。试用 $[\text{CH}(\text{BF}_4)_{0.06}]_x$ 作阴极, Pb作阳极, 用含有 $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$ 的7.4mol HBF_4 水溶液作电解液的二次电池可反复充放, 短路电流可达100—200mA/cm², 且稳定性很好, 但这一体系开路电压较低, 不可能有实用价值, 目前正在研究更好的阳极材料, 以便更接近于实用要求。Tourillor等^[74]发现聚苯胺在 LiClO_4 、 $\text{KAu}(\text{CN})_2$ 、 K_2PtCl_6 等的水溶液中也有极好的反复掺杂与脱掺杂特性。

上述过程也可以利用于导电聚合物的催化电极。将Pb与 $[\text{CH}(\text{BF}_4)_{0.03}]_x$ 置于7.4mol HBF_4 水溶液中, 并将二电极联结, 则发生如下反应:



如此时通入氧气, 则 $(\text{CH})_x$ 将由前述反应重新被掺杂至 $[\text{CH}(\text{BF}_4)_{0.03}]_x$ 。这样不断通入氧

气 $(\text{CH})_x$, 实质上将起催化电极的作用, 最终反应如下:



这里 O_2 为氧化剂, Pb为“燃料”。如能选择有实用意义的“燃料”则有可能将聚乙炔用于燃料电池的电极。也可利用此过程来制备某些特殊的有机或无机化合物, 或用于富集式除去污水中的微量元素。

结 论

近年来理论和实验物理学家, 在孤子和双极化学模型的基础上, 对导电聚合物的一系列电、磁、光学特性的解释已得到自洽, 并得到了广泛的承认。因此, 他们倾向认为问题已基本解决。但这些认识是建立在极为简化模型的基础上, 这对于化学家来说还是远远不够。化学家的最终任务是拿出能实用的材料。因此, 必须在了解这类材料各个层次结构与性能关系

的基础上, 提出材料设计的方案, 并付诸实现。从本文所述可以看出, 近年来关于导电聚合物的共轭长度对电导究竟影响怎样? 导电聚合物分子内与分子间的电导机制及其作用, 寻找兼具高导, 加工性及稳定好的新型结构导电性聚合物。这一系列问题不论对合成化学家和物理化学家都是极有魅力的研究课题。从材料合成的角度来说, 今后一段时间重点可能会转入开发单组份非电荷转移型导电聚合物及分子水平上的复合型导电聚合物。反过来新材料的出现, 将导致新的基础问题的研究高潮。由于欧美各国目前对这一领域相当重视, 投入了大批人力财力, 由于有机物结构变化的多样性, 估计今后这一领域还将不断取得激动人心的新发展。

参 考 文 献

- [1] Shirakawa, H., Louis, E. J., MacDiarmid, A. G., Chiang, C. K. and Heeger, A. J., *JCS, Chem. Commun.*, 1977, 578.
- [2] Ivory, D. M., Miller, G. G., Sowa, J. M., Schacklette, L. W., Chance, R. R. and Baughman, R. H., *J. Chem. Phys.*, 1979, 71, 1506.
- [3] Chance, R. R., Shacklette, L. W., Miller, G. G., Ivory, D. M., Sowa, J. M., Elsenbaumer, R. L. and Baughman, R. H., *JCS, Chem. Commun.*, 1980, 348.
- [4] Kanazawa, K. K., Diaz, A. F., Geiss, R. H., Gill, W. D., Kwak, J. F., Logan, J. A., Rabolt, J. F. and Street, G. B., *JCS, Chem. Commun.*, 1979, 854.
- [5] Yamamoto, T., Sanechika, K. and Yamamoto, A., *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 1980, 18, 9.
- [6] Papir, Y. S., Kurkov, V. P. and Current, S. P., Abstracts of Electrochemical Society Meeting, San Francisco, 1983, 820.
- [7] Nigrey, P. J., Macdiarmid, A. G. and Heeger, A. J., *JCS, Chem. Commun.*, 1981, 316.
- [8] Su, W. P., Schrieffer, J. R. and Heeger, A. J., *Phys. Rev. Lett.*, 1979, 42, 1689.
- [9] Seymour, R. B., *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 1983, 20, 61.
- [10] 钱人元、曹镛, 大自然探索, 1985, (4), 11; 35.
- [11] 曹镛, 自然杂志, 1983, (6), 856.
- [12] Pfister, G. and Mort, J., *Electronic Properties of Polymers*, Ed., John Wiley and Sons, 1982.
- [13] Heeger, A. J., Blanchet, G., Chung, T. C. and Fincher, C. R., *Synthetic Metals*, 1984, 9, 173.
- [14] Wegner, G., *Angew. Chem., Inter. Ed.*, 1981, 20, 361.
- [15] Aldissi, M., Linaya, C., Sledz, J., Schue, F., Giral, L., Fabre, J. M. and Rolland, M., *Polymer*, 1982, 23, 243.
- [16] 曹镛、王佛松、赵晓江、钱人元, 科学通报, 1984, 153.
- [17] 沈芝荃, 浙江大学学报, 1982, 186.
- [18] 龚志、白景生、杨国洁、王佛松、曹镛、钱人元, 高分子通讯, 待发表.
- [19] 王佛松、赵晓江、龚志、张伟广、曹镛、杨启云、钱人元, 武汉大学学报, 1983, (4), 83.
- [20] 伏见隆夫, 工业材料, 1984, 31(3), 78; (4), 78.
- [21] Chien, J. C. W., Karasz, F. E., Schen, M. A. and Yamashita, Y., *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 1983, 4, 5.
- [22] Ozaki, M., Ikeda, Y. and Arakawa, T., International Conference on the Physics and Chemistry of Low-Dimensional Synthetic Metals, Abano Terme, Italy, 1984, 17-22, 102.
- [23] Bott, D. C., *Polym. Prepr.*, 1984, 25(2), 219.
- [24] Lieser, G., Wegner, G., Wiezenhoefer, R. and Brombacher, L., *Polym. Prepr.*, 1984, 25(2), 221.
- [25] Leiser, G., *Polym. Bull.*, 1984, 11, 401.
- [26] Araya, K., Mukon, A., Nakahara, T. and Shirakawa, H., *Chem. Letters*, 1984, 1141.
- [27] Murase, I., Ohnishi, T., Noguchi, T. and Hirooka, M., *Polym. Commun.*, 1984, 25, 327.
- [28] Karasz, F. E., *Polym. Prepr.*, 1984, 25(2), 282.
- [29] Pates, E. S. and Baker, G. L., *Makromolecules*, 1983, 16, 1013.
- [30] Daudreaux, G. F., Galvin, M. E. and Wnek, G. E., *J. Phys. Colloque*, C3, 1983, 44, 135.
- [31] Rubner, M. F., Tripathy, S. K., Georger, Jr., J. and Cholema, P., *Makromolecules*, 1983, 16, 870.
- [32] Baker, G. L. and Bates, F. S., *J. Physique, Colloque*, C3, 1983, 44, 11.
- [33] Zeigler, J. M., *Polym. Prepr.*, 1984, 25(2), 223.
- [34] Wellinghoff, S. T., Deng, Z., Reed, J., Racchini, J. and Jenekhe, S. A., *Polym. Prepr.*, 1984, 25(2), 238.
- [35] Calvert, P., *Nature*, 1983, 304, 487.
- [36] Aldissi, M. and Leipins, R., U. S. Pat. Appl. US 1984, 562243.
- [37] 毕先同、姚幼新、万梅香、王萍、肖克、杨启云、钱人元, *Makromol. Chem.*, 1988, 186, 1101.
- [38] Ogasawara, M., Funahashi, K. and Iwata, K., *Ref.*, 22, p97.
- [39] Ahlgren, G. and Kriche, B., *JCS, Chem. Commun.*, 1984, 946.
- [40] Lindsey, S. E. and Street, G. B., *Synth. Met.*

- 1984, 10, 67.
- [41] Kaneto, K., Yashino, K. and Inuishi, Y., *Solid State Commun.*, 1983, 46, 389
- [42] 曹镛、王萍、钱人元, *Makromol. Chem.*, 1985, 186, 1093.
- [43] Wudle, F. and Heeger, A. J., *J. Org. Chem.*, 1984, 49, 3782.
- [44] MacDiarmid, A. G., *Ref.* 22, p32; *C&EN*, Sept. 1984, 10, p39.
- [45] Hanack, M., *Chimia*, 1983, 37, 238.
- [46] Kobayashi, H., Kobayashi, A. and Sasaki, Y., *Ref.*, 22, p55.
- [47] Dirk, C. Q., Nalewajek, D., Blanchet, G. B., Schaffer, H., Moraes, F., Boysel, R. M. and Wudl, F., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1985, 107, 675.
- [48] Bredas, J. L., Ghance, R. R., Baughman, R. H. and Silbey, R., *J. Chem. Phys.* 1982, 76, 3637.
- [49] Murakami, M. and Yoshimura, S., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, in press.
- [50] Ikemoto, I., Cao, Y., Yamada, M., Kuroda, H., Harada, I., Shirakawa, H. and Ikeda, S., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1982, 55, 721.
- [51] 曹镛、郭可珍、钱人元, *化学学报*, 1985, 43(5), 425.
- [52] 曹镛、钱人元, *Solid State Commun.*, 1985, 54, 211.
- [53] Harada, I., Tasumi, M., Shirakawa, H. and Ikeda, S., *Chem. Lett.*, 1978, 1411.
- [54] 曹镛、吴其辉、郭可珍、钱人元, *Makromol. Chem.*, 1984, 185, 389.
- [55] McQuillan, B., Street, G. B. and Clarke, T. C., *J. Electron. Mater.*, 1982, 11, 471.
- [56] Gau, S. C., Ph. D. Dissertation, Univ. Penn., 1982, p186.
- [57] Brant, P. and Weber, D., *J. polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1983, 21, 1929.
- [58] Shirakawa, H. and Kobayashi, T., *J. Physique, Colloque C3*, 1983, 44, 3.
- [59] 曹镛、郭可珍、万梅香、王萍、钱人元、王佛松、赵晓江, *Polym. Commun.*, 1983, 24, 300.
- [60] Francois, B. Mermilliod, N. and Zuppirolli, L., *Synth. Met.*, 1981, 4, 131.
- [61] Baughman, R. H., Hsu, S. L., Pez, G. P. and Signorelli, A. J., *J. Chem. Phys.*, 1978, 68, 5405.
- [62] 曹镛、白春礼、钱人元、王佛松、赵晓江、龚志, *Abstracts of Joint Symposium on Conduction and Photo-Conduction in Organic Solids and Related Phenomena, Beijing*, 1983, p173.
- [63] Baughman, R. H., Murtly, N. S., Muller G, G. and Shacklette, L. W., *J. Chem. Phys.*, 1983, 79, 1065.
- [64] 万梅香、王萍、曹镛、钱人元、王佛松、赵晓江、龚志, *Solid State Commun.*, 1982, 47, 759.
- [65] Soga, K. and Kawakami, S., *JCS, Chem. Commun.*, 1983, 1495.
- [66] Schen, M. A., Chien, J. C. W. and Karasz, F. E., *Polym. Preprint*, 1984, 25, 227.
- [67] Chien, J. C. M., *Polymer Preprint*, 1984, 25, 262.
- [68] Chien, J. C. W., *Macromolecules*, 1985, 18, 622.
- [69] Yaniger, I., Kletter, M. J. and MacDiarmid, A. G., *Polym. Preprint*, 1984, 25, 264.
- [70] 曹镛、过丁、叶成、万梅香、潘美、钱人元, 待发表。
- [71] Kaufman, J. H., Kaufer, J. W., Heeger, A. J., Kaner, R. and MacDiarmid, A. G., *Phys. Rev.*, 1982, B26, 2327.
- [72] Heeger, A. J., *Polymer J.*, 1985, 17, 201.
- [73] Mammone, R. J. MacDiarmid, A. G., *Synth. Met.*, 1984, 9, 143.
- [74] Tourillon, G. and Garnier, F., *J. Electroanal. Chem.*, 1984, 161, 407.
- [75] Agaki, K. and Shirakawa, H., *Synth. Met.*, 1987, 17, 241.
- [76] Naarman, H., *Synth. Met.*, 1987, 17, 223.
- [77] Naarman, H., ACS Meeting, Symposium on Conducting Polymers, Their Emergence and Future, Denver, April, 1987, 7, 8.
- [78] Sato, S. Tanaka, and Kaeriyama, K., *JCS, Chem. Commun.*, 1986, 837.
- [79] Elsenbaur, R. L., Jon, K. V., Miller, G. G. and Shacklette, L. W., *Synth. Met.*, 1987, 18, 277.
- [80] Patil, A. O., Ikenoue, Y., Wudl, F. and, Heeger, A. J., *J. Am. Chem. Sci.*, 1987, 109, 151.
- [81] Patil, A. O., Ikenoue, Y., Basescu, N., Colanery, N., Chen, J., Wudl, F. and Heeger, A. J., *Synth. Met.*, 1987, 20, 151.
- [82] Li, S., Cao, Y. and Xue, Z., *Synth. Met.*, 1987, 20, 141.
- [83] Cao, Y., Li, S., Guo, D. and Xue, Z., *Synth. Met.*, 1986, 16, 305.
- [84] Wnek, G. E., *Synth. Met.* 1986, 15, 13.
- [85] Epstein, A. J., Ginder, J. M., Zuo, F., Bigelow, R. W., Woo, H. S., Tanner, D. B., Richer, A. F., Huang, W. S. and MacDiarmid, A. G., *Synth. Met.*, 1987, 18.
- [86] 小川雅男, 布施正, 喜多敏夫, 川越隆博, 松永孜, 第27回电池讨论会, 大坂, 1986年, 11月。

PREGRESS IN CONDUCTING POLYMERS

CAO Yong

(Institute of Chemistry, Academia sinica, Beijing)

Summary A review with 87 references on synthesis, relationship between structure and electronic properties, conducting mechanism and application of conducting polymers is given.

Key words Conducting polymers, Polyacetylene, Polypyrrole, Polythiophene, Polyaniline, Doping

高分子界首脑会议

世界高分子界首脑会议 (Polymer Summit, Kyoto) 由日本高分子学会赞助于1988年7月31日在日本京都召开, 到会共23个国家 (澳大利亚、巴西、保加利亚、加拿大、中国、捷克斯洛伐克、丹麦、法国、联邦德国、匈牙利、以色列、意大利、日本、韩国、马来西亚、荷兰、新加坡、瑞典、瑞士、泰国、英国、美国、苏联) 的高分子学会会长或化学会高分子组长和三个地区性高分子联合会 (东盟国家高分子科学协会, ASPN CUPS, 欧洲高分子联合会EPF, 太平洋高分子联合会PPF) 代表, 会议由日本高分子学会的三枝武夫为召集人。我国由中国化学会高分子委员会主任钱人元出席会议。

会上由各国代表介绍了各该国高分子方面的组织情况和学术活动情况, 并讨论了今后各国在高分子研究方面的国际合作。在会上还介绍了国际纯粹及应用化学协会高分子组 (IUPAC Macromolecular Division) 的组织及活动情况, 特别说明了IUPAC新设立的个人会员的情况以及高分子命名委员会和高聚物表征和性能委员会的活动情况。为了推进国际合作, 会上一致同意: (1) 今后每两年在IUPAC国际高分子讨论会期间召开高分子界首脑会议; (2) 日本高分子学会将为高分子界首脑会议收集出版各国高分子学会 (或学会高

分子组) 的简要介绍 (List of Polymer Societies, Divisions and Groups), 并每两年刷新一次; (3) 上述简要介绍将对今后在各国高分子学会间交换通讯刊物, 开会通知等提供方便; (4) 有必要指出培植年轻高分子科学家的重要性, 交换奖学金学生, 访问学者, 研究拨款可通过两国间的交换协定实施。(钱人元)

地区性高分子组织简介

一、东盟国家聚合物科学联盟 (ASEANCUPS)

成立于1984年, 现有独立会员25个及若干准会员。它的主要目标是在东盟国家中扶持聚合物科学的研究和发展; 促进地区内聚合物科学家间的国际合作。主要活动方式是组织受UNESCO支持的地区性聚合物科学讨论会, 每年开会一次, 开会地点在会员国之间轮流, 现任主席是Sekaran Nair博士, 办事处设在

c/o Technology Center, R.R.I.E.C.
47000Sg. Buluh, Selangor Malaysia.

二、太平洋聚合物联合会 (PPF)

由美国化学会聚合物分部、日本聚合物科学学会和皇家澳大利亚化学研究所聚合物分部发起的太平洋聚合物联合会, 成立于1987年。它有两方面目的: 1. 鼓励和便利太平洋地区聚合物机构之间的交往 2. 促进科学知识的交流, 该会向本地区所有与聚合物有关的学会和

(下接第17页)