

专·论·与·综·述

导电高聚物的分子设计问题

钱人元

(中国科学院化学研究所, 北京, 100080)

提要 本文综述了导电高聚物分子设计的一些实验事实和必需考虑的因素。文章涉及的内容有分子性质与固体性质, 共轭长度和链的取向与高电导的关系, 对离子和离子交换, 材料设计——溶解性、加工性和分子复合材料。

关键词 导电高聚物、分子设计、材料设计

对大多数材料科学家来说, 分子设计或分子工程在今天已是一个有希望的目标了, 它已经并将继续引起人们强烈的兴趣。这一努力的基础是对所涉及的材料科学的正确理解。不仅分子结构而且分子在凝聚相的分子链凝聚状态对控制材料的性质都是重要的。电导性是材料的固态性质。即使一材料的大分子链段是有足够载流子密度和迁移率的良导体, 但材料是否具有高电导仍要视其链间载流子的传输特性, 热涨落或外电场可能诱致载流子的隧道效应而使非晶态或半晶态导电高聚物具有高电导。目前我们对于分子间的相互作用的相互理解还相当有限, 而这种相互作用将决定固体中的分子堆砌。情形是非常复杂且不可预测的, 因而除了高取向导电高聚物膜之外, 我们几乎无法去设计并最终实现分子凝聚态的分子工程来得到导电高分子材料。虽然如此, 把我们的注意力集中到分子结构与材料导电特性之间的关系上仍然是一个很好的开端。本文从过去十余年的成功与失败的例子着手, 讨论了导电高聚物的分子设计中应该考虑的因素。这里所说的导电高聚物是指电导率高于 10^0 S/cm 的材料。

一、分子性质与固态性质

迄今导电高聚物研究中累积的大量实验

事实能否告诉我们一种材料要成为导电高聚物其分子结构应该具有哪些必要条件呢? 主要似乎是: 分子链应是一个大 π 共轭电子体系; 每个链的重复单元与加入到材料中的对离子(已被广泛的称之为掺杂剂)之间有一定程度的电荷转移。

在导电高聚物研究中, 固体物理学家们已经引进了一些新的概念, 诸如孤子(soliton)、极化子(polaron)和双极化子(bipolaron)。用化学家的话来说, 这些“子”的基本实体分别是自由基、离子自由基和双离子, 其中自旋或荷电由于共轭 π 电子体系电子的存在是非局域的。这些概念实际上仅是一种结构概念, 可以成功地解释导电高聚物的光学光谱以及某种程度上它们的自旋行为。然而, 导电高聚物的极化子和双极化子的形成, 就象在可见和近红外区的能隙间电子态的光学吸收所显示的那样, 是一种分子



钱人元先生是我国高分子物理和有机固体两大领域的奠基人之一。现任全国政协委员、中国科学院化学部学部委员、中国化学会理事长、中国科学院化学研究所所长。

性质,并不一定是固体性质。最近发现,可溶性聚(3-烷基噻吩)的稀溶液在掺杂后显示出与固体膜同样的光学吸收^[1],这一发现明确表明这种吸收是单个链的性质。溶液光谱实验的浓度为1mg/dl,当浓度为0.5~1g/dl范围时就可探测出分子间的凝聚了^[1]。噻吩和3-甲氧基噻吩低聚物^[3]的研究表明甚至无需很长的共轭结构就会出现这种光学吸收。五聚噻吩^[2]和1,5-二苯基戊二烯^[4]都是 π 电子非局域化较短的体系,但在分别用碘和碱金属掺杂后都可有很高的电导率(粉末压片电导率 σ 分别为2和8S/cm)。这也意味着载流子的链间跳跃或隧道效应在聚合物的电导中起着重要作用。最近所发现的光生孤子或极化子的电荷分离也是链间电子转移的结果^[5]。

现在来看看为什么这些凝聚态的概念和理论可以用来处理分子性质,实际上这正是高聚物的特点,因为高分子链具有类似于理论处理所要求的一维晶格的长周期重复结构,这就使人们想起用液体的分子群簇理论来处理高分子稀溶液中的单链行为^[6]。

长共轭 π 电子结构似乎是导电高聚物的必要条件,但决不是充分条件。比如,乍看起来聚双炔(PDA)具有近于完整的长程共轭双-单-叁-单键结构,理应是一种高电导率材料,但实际上所有的聚双炔在掺杂后的电导率都很低,仅为 $10^{-4} \sim 10^{-3}$ S/cm^[7~9],可能的原因是通常制备的PDA都是大的单晶而使其掺杂变得困难。不易结晶而可聚合的掺杂的具有大取代基的双炔能否成为高电导率材料是一个令人感兴趣的问题。

最近掺杂苯胺低聚物的晶体结构研究^[10]表明其亚苯环是不共面的,因而使得人们对于共轭 π 电子结构是导电高聚物的必要条件提出了一些疑问。Thakur^[11]发现天然橡胶(顺式1,4-聚异戊二烯)在碘深掺杂后变成黑色了,电导率为 $10^{-2} \sim 10^{-1}$ S/cm,更是对上述必要条件提出了真正的挑战。另

一方面,聚丁二烯又并不具有这样的变化^[11]。他们认为这是由于聚异戊二烯中给电子的甲基的存在使得与碘之间的电荷转移变得容易,而在聚丁二烯中这样的电荷转移就要困难得多。不过目前的情况还很不清楚,确实值得仔细去研究。

人们曾试图通过引进给电子基团来增强共轭高分子链与受体掺杂剂间的电荷转移以得到更好的电导性,但是没有成功。碘掺杂的聚3-甲氧基噻吩的电导率为 $10^{-2} \sim 10^{-1}$ S/cm,而碘掺杂的聚噻吩则为 10^2 S/cm^[12]。类似的是, ClO_4^- 掺杂的聚3-硫烷基吡咯的电导率为 $10^{-3} \sim 10^{-2}$ S/cm^[13],但聚3-烷基吡咯为 $10^0 \sim 10^1$ S/cm^[14]。把能隙减小到近于零来得到本征导电高聚物^[15]是个新奇的主意,不过迄今这种探索还未实现。

电导是固态性质,高聚物是分子固体。即使是PDA单晶,其分子链的长度仍要比晶体尺寸短。测电导时固体中必然存在着某些载流子的分子链间跳跃或隧道效应,即使共轭链掺杂后已具有金属性电导,但由于含有上述的链间跳跃或隧道效应必将使金属性行为被掩盖掉了。事实上,所有导电高聚物的四探针电导测量都显示出半导体行为,即电导率随温度下降而降低。实验数据满足 $\log \sigma$ 与 $T^{-1/m}$ 之间的线性关系^[16]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp[-(T_0/T)^m], \quad m = 1/(d+1) \quad (1)$$

式中的 $m = 2 \sim 4$,表明了载流子在 d -维空间的可变跃距的跳跃。

已经发现,聚乙炔、聚吡咯和聚苯胺的 T_0 与室温电导率 $\sigma_{R.T.}$ 之间有一共同遵守的关系^[17],把实验所观察到的 $\sigma(T)$ 用式(2)所表示的热涨落造成的隧道电导来解释似乎更为合理。

$$\sigma = \sigma_0 \exp[-T_1/(T+T_0)] \quad (2)$$

式中 T_1 和 T_0 都是参数。这个公式已被成功地用来解释电压端短路压片电导率测定实验^[18]。当处理电导率值时,应该记住导电

高聚物在微观上是一种具有微纤或颗粒聚集形态的非均匀材料,多数情况下含有许多空洞,因此它的表观密度可以仅是真实密度的1/3~1/6。所以,材料的电导率值可能要几倍于由试样尺寸算出来的值。

二、向高电导率前进

追求导电高聚物的高电导总是大量研究工作的目标之一。实验表明,长的共轭长度 n_L (在链的共轭 π 电子结构中所包含的单体单元数)对于实现真正的高电导率是必须的,尽管 $n_L \geq 5$ 对于达到 10^0S/cm 的电导率来说也许已经足够了。一个导电高分子的链长可能有成百上千个单体单元,但其共轭长度却常常无规地为链的缺陷或单键的内旋转所打断,共轭遭破坏,结果是相邻的共轭 π 电子链段偏离共面性。实际上,一个导电高分子链总是应该考虑它是一个由不同共轭长度 n_L 的共轭 π 电子结构链段所组成的嵌段共聚物,即使是一个单链, n_L 也有一个分布。已经用不同的实验手段估计了导电高分子的平均 n_L ,看来一种测量 n_L 的最直接的方法是紫外-可见吸收光谱吸收峰位置随着共轭长度的增加发生红移,然而,当 n_L 超过20以后分辨率就很差了。蒋明谦^[20]发现吸收峰波数 $\bar{\nu}$ 与 n_L 之间的一个半经验关系,它可适用于所有的线性共轭结构:

$$\bar{\nu} \cdot 10^{-4} = A - B(1/2)^{2/n_L} \quad (3)$$

式中 A 与 B 是常数,可由低聚物的吸收谱估算求出。表1列出了适用的 A 与 B 值。

表1 导电高分子的 A 和 B 值

高聚物	A	B	参考文献
反式聚乙炔	7.717	6.270	[21]
聚噻吩	4.700	3.069	[22]
聚吡咯	6.060	5.047	[23]

选择激光激发共振拉曼光谱也已被广泛用来估计聚乙炔的 n_L 及其分布^[24,25],并已提

出了一些有争议的解释。聚乙炔的红外光谱中在 $960 \sim 1015 \text{cm}^{-1}$ 的 $\delta(\text{C-H})$ 面外变形振动随 n_L 的增长而波数增加,所以也可用于测量 n_L ^[26,27]。如果考虑聚噻吩链共轭的中断都是由于噻吩单元的 α - β 键接,聚噻吩的 n_L 也已用其红外光谱的 $\nu(\text{C-H})$ 伸缩振动波数来估计, β -位氢在 3060cm^{-1} 而 α -位氢则为 3100cm^{-1} ^[28]。不过,这只是给出了 n_L 的上限值。

有什么办法可以使聚合过程中出现的结构缺陷最小而增加 n_L 呢?很遗憾的是现在对此仍不知道。Naarman等^[29]对制备低 sp^3 缺陷浓度的聚乙炔取得了很大的成功,在核磁共振谱上测不出 sp^3 结构,掺杂后的电导率高达 $5 \times 10^3 \text{S/cm}$,拉伸5倍后拉伸方向的电导率超过 10^5S/cm ,这已可与铜的电导率相比拟了。

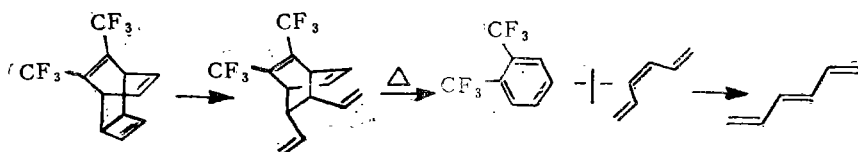
聚噻吩和聚吡咯的结构缺陷来自于链中噻吩或吡咯单元的非 α - α' 键接和它们的氢化。即使链中所有的单体单元都是 α - α' 键接,分子链仍然可能以不同 n_L 值的共面共轭结构的多嵌段存在,相邻嵌段由于可能的 α - α' 单键旋转不再共面。最近用聚(3-己基噻吩)在铂基底上的溶液浇铸膜的扫描隧道显微术探测到了一些相邻共轭嵌段互相倾斜的证据^[30]。

另一个产生高电导率的重要因素是导电高聚物膜中的分子链的高度取向,它还导致电导率和其他物理性质很大的各向异性。由于导电高分子是刚性链,通常导电高聚物膜是脆的,拉伸比 λ 很难超过3。在制备聚乙炔时,如果通入乙炔气之前从Ziegler催化剂体系中抽走溶剂可得到能高倍拉伸(直至 $\lambda=8$)的颗粒形态的高密度(1.1g/cm^3)聚乙炔膜,碘掺杂后拉伸膜的电导率为 $\sigma_{||}=2 \times 10^4 \text{S/cm}$,各向异性为70。在柔性链高聚物(高密度聚乙烯或聚丙烯)薄片为基片上聚合的Naarman聚乙炔可拉伸到 $\lambda=7.7$,碘掺杂后 $\sigma_{||}=1.5 \times 10^5 \text{S/cm}$,各向异性为

1500^[29]。

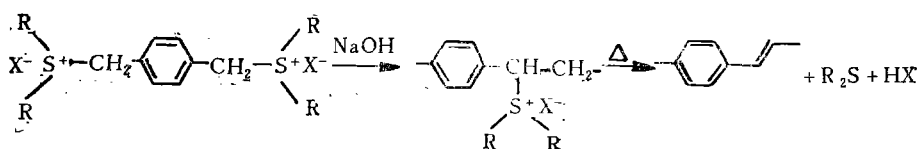
避开导电高聚物拉伸困难的办法之一是把要合成的导电高分子先制成可溶和可加工

的预聚物，在高度拉伸后再转化为所设计的导电高分子结构，大家熟知的Feast 聚乙炔合成^[33]就是这种办法的第一个成功例子：



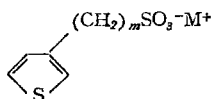
预聚体膜可拉伸到 $\lambda=20$ ，所得到的聚乙炔膜经掺杂后 $\sigma_{||}>10^3\text{S/cm}$ 。这一方法的另一

例子是聚亚苯基亚乙烯 (PPV) 的合成^[34~36]：



其预聚体分子量很高 ($>10^5$) 且可溶于水，溶液浇铸膜可在 $115\sim180^\circ\text{C}$ 时拉伸到 $\lambda=8$ ，所得 PPV 用 AsF_5 掺杂后电导率 $\sigma_{||}=5\times10^3\text{S/cm}$ ，各向异性大于 $10^{3[37]}$ 。

乙炔聚合催化体系采用向列型液晶作介质中进行聚合，同时有外加剪切流场、磁场和聚合后的拉伸等的组合得到了高取向聚乙炔膜^[38~42]，掺杂后电导率达到 $1\sim8\times10^4\text{S/cm}$ ，各向异性为 $30\sim120$ 。水溶性聚噻吩



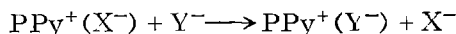
在溶液中形成一溶致性液晶相，在 9kG 磁场中取向，除去溶剂后所得膜的 $\sigma_{||}=10^4\text{S/cm}$ ，各向异性为 $10^{3[40]}$ 。

三、对离子和离子交换

导电高聚物的电导率和其温度依赖关系取决于对离子 (掺杂剂) 的本质和掺杂程度。在同样掺杂程度时， σ 和 $\sigma(T)$ 的差的来源还不清楚，对离子通常并不参与导电过程，它们只是补偿因高分子链与掺杂剂分子间的电荷转移而使高分子链带有的电荷。

多数情况下导电高聚物膜中对离子的分布极为均匀^[43,44]，已有证据表明聚吡咯的 electrochemical 聚合和其后的 electrochemical 氧化还原循环中对离子存在着结合能大的和结合能小的部位或是结合深度不同的部位^[46]。

导电 $\text{PPy}^+(\text{X}^-)$ 膜中的对阴离子 X^- 可以与溶液中的阴离子 Y^- 发生自发交换已是确立的事实^[23,44,47]。实验发现， $\text{PA}^+(\text{ClO}_4^-)$ 中的 ClO_4^- 与溶液中的 ClO_4^- 自交换的扩散系数相当大，它取决于所用的溶剂，对水、乙腈、碳酸丙烯酯和环丁酮分别为 1×10^{-6} 、 2×10^{-7} 、 3×10^{-8} 和 $5\times10^{-9}\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1[47]}$ 。聚吡咯的离子交换反应



的难易或快慢既取决于 X^- 和 Y^- 的本质，又取决于聚合时所用的溶剂。已发现由水溶液电化学制备的聚吡咯中的 TsO^- 很难与溶液中的 NO_3^- 交换，溶液中的 TsO^- 与 $\text{PPy}^+(\text{NO}_3^-)$ 中的 NO_3^- 的交换程度很微^[23]。

在溶液中通过离子交换使 $\text{PPy}^+(\text{X}^-)$ 膜转变为 $\text{PPy}^+(\text{Y}^-)$ 膜时，当 $\text{X}^- = \text{ClO}_4^-$ 和 $\text{Y}^- = \text{Cl}^-$ 或 F^- ^[47]、 $\text{X}^- = \text{TsO}^-$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$ 或 ClO_4^- 和 $\text{Y}^- = \text{HSO}_4^-$ ^[44] 其电导率变化极小，甚至

没有变化。这里要指出一个有意思的情况： $\text{PPy}^+(\text{ClO}_4^-)$ 的电导率通常高于 $\text{PPy}^+(\text{Cl}^-)$ ， $\text{PPy}^+(\text{TsO}^-)$ 高于 $\text{PPy}^+(\text{HSO}_4^-)$ ，但是在 PPy 膜^[7]的 ClO_4^- 或 TsO^- 分别为溶液中的 Cl^- 和 HSO_4^- 所交换后仍然保持着交换前的膜的高电导率。这意味着 $\text{PPy}^+(\text{X}^-)$ 膜的电导主要是由电化学生成过程中所形成的聚吡咯链的结构所决定。

用 NaOH 处理聚吡咯膜时可以看到膜的形态发生改变^[48]，它表明了分子链凝聚态结构的重组，类似于电化学生成还原循环中的形态变化^[49]。对离子交换是否会造成本种形态变化呢？现在还不清楚（最近的实验证明*对离子交换并不发生膜的形态改变）。

四、材料设计

自从发现导电性聚乙炔以来，人们就注视着它作为一种导电材料在新技术应用中的前景。然而，当在考虑把一种实验室中的导电高聚物变成为有商业价值的导电高分子材料时，人们必须先考虑这些材料的加工性和老化行为。对此，人们立刻遇到的困难就是导电高聚物的不溶不熔、力学强度和长期稳定性差。只是在最近才发现翠绿亚胺盐式的聚苯胺在浓硫酸中的溶解度可高于20重量百分数，可浇铸成膜，也可在水中沉淀而纺丝^[50]。下面来概要介绍一下已经试探过的一些使其他导电高聚物具有某种程度可加工性的途径。

把乙炔与柔性链高聚物，如聚丁二烯、聚异戊二烯和聚苯乙烯进行嵌段^[51]或接枝共聚^[52,53]，使刚性链导电高分子变成可溶，是获得可以溶液加工或热加工材料的一种好办法，而且对其电导性并无太大的降低。把长链烷基引入到聚噻吩^[54,55]和聚吡咯^[14]的3-位后的高聚物可溶于有机溶剂，高分子链可从溶液或溶液浇铸膜进行掺杂，电导率与未取代的聚噻吩、聚吡咯膜相类似。

由于共轭 π 电子结构之间的相互吸引，

室温下接枝聚乙炔的甲苯溶液有强烈的链间凝聚趋势，这已用光散射实验观察到了^[56]；聚(3-烷基噻吩)的硝基苯溶液，甚至是很稀的溶液，小角中子散射(SANS)也观察到这种趋势^[57]，例如， SbF_6 掺杂聚(3-丁基噻吩)在硝基苯中只是在 $T \geq 65^\circ\text{C}$ 或室温下浓度低于 $1 \times 10^{-2}\text{g/dl}$ 时才显示出单链行为^[57]。当接枝聚乙炔在甲苯中的浓度超过 $4 \times 10^{-4}\text{g/dl}$ 时分子链是凝聚的^[56]。故而，可溶性导电高分子溶液并非分子分散的溶液，更确切地说是胶束。

基于上面提到的理由，导电高聚物作为材料的一种适用形式是制成其水溶胶悬浮液。经用非离子型高分子稳定剂稳定了的近于单分散球粒（直径 10^2nm ）形态的聚吡咯稳定水溶胶悬浮液就是一个很成功的例子^[58~60]。可经离心机分离、再分散反复循环操作把胶乳粒子分离出来，而且可以在水中重新分散^[59,60]，甚至还可得到不含任何非离子型稳定剂而仅由电荷稳定的纯聚吡咯胶乳粒子^[61]，可在脂肪碳氢化合物溶液中再分散的直径为 $40 \sim 200\text{nm}$ 的多分散球状聚乙炔胶乳也已制得了^[62]。

从材料加工的观点考虑热加工成材要比溶液加工更为可取。Yoshino等^[63]曾报道他们制得的化学聚合聚(3-烷基噻吩)是可熔的，可熔融纺丝，碘掺杂后 $\sigma = 55\text{S/cm}$ ^[64]。用高分子电解质如聚甲基丙烯酸或磺化聚乙烯醇掺杂的聚吡咯可以进行热加工^[65]。球状颗粒形态的导电高聚物可在高温和剪应力下具有热延性，从而可以模塑^[66]。这确实是一条需进一步去开发的导电高分子材料化的有希望途径。

乙炔^[67]或吡咯^[68~72]在商品塑料上聚合可以得到电导率从 10^{-9} 到 10S/cm 可变的导电高分子复合材料，而且它仍保持了热塑性塑料加工性。当这些复合材料中的导电高分

* 裴启兵，博士学位论文，中国科学院化学研究所，1990，p112。

子少于40%时, 导电高分子链通常凝聚成小于100nm尺寸的微区形式分散在热塑性塑料中, 因此事实上它是一种刚性链和柔性链聚合物的分子复合材料。实验表明, 它的力学性质尤其是热塑性塑料的模量得到了改善。这类材料可望将在低电导率就已适用, 如抗静电等情况下得到应用和发展。

综上所述。导电高聚物的分子设计和分子工程仍处于很不成熟的初期阶段, 其进展有待于对导电高聚物科学的更深入理解。当在看到这些材料有进入市场的希望时加工技术也会随之发展。在分子电子学、非线性光学性质、生物药用等高新技术领域中的应用将进一步促进这些目前所谓的导电高聚物的研究和发展, 成为更广领域的新材料。

叶成译自Makromol.Chem., Macromol. Symp., 33, (327~339)1990.

参 考 文 献

- [1] Nowak, M. J., Rughooputh, S. D. D. V., Hotta, S., Heeger, A. J., *Macromolecules*, 1987, 20, 965.
- [2] Cao, Y., Guo, D., Pan, M., Qian, R., *Synth. Met.*, 1987, 18, 189.
- [3] Chang, A. C., Miller, L. L., *Synth. Met.*, 1987, 22, 71.
- [4] Hancock, L. F., Hilker, B. L., Chapman, W., Gordon, B., *AD Report A184019*, 1987; *CA* 1988, 109, 93975.
- [5] Friend, R. H., Bradley, D. D. C., Townsend, P. D., *J. Phys.*, 1987, D20, 1367.
- [6] Yamakawa, H., "Morden Theory of Polymer Solutions", Harper & Row Publishers, New York, 1971.
- [7] Seiferheld, U., Bassler, H., *Solid State Commun.*, 1983, 47, 391.
- [8] Nakanishi, H., Matsuda, H., Kato, M., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1984, 105, 77.
- [9] Zhu, D., Shi, S., Qian, R., *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 1986, 7, 313.
- [10] Baughman, R. H., Wolf, J. F., Eckhardt, H., Shacklette, L. W., *Synth. Met.*, 1988, 25, 121.
- [11] Thakur, M., *Macromolecules*, 1988, 21, 661.
- [12] Tanaka, S., Sato, M. A., Kaeriyama, K., *Synth. Met.*, 1988, 25, 277.
- [13] Zotti, G., Schiavon, G., Berlin, A., Pagani, G., *Synth. Met.*, 1989, 28, C183.
- [14] Ruba, J., Ezquerro, T. A., Wegner, G., *Synth. Met.*, 1989, 28, C177.
- [15] Bredas, J. L., *Synth. Met.*, 1987, 17, 115.
- [16] Mott, N. F., Davis, E. A., "Electronic Processes in Non-Crystalline Materials", 2nd ed., Clarendon Press, Oxford 1979. p. 34.
- [17] Schafer-Siebert, D., Roth, S., *Synth. Met.*, 1989, 28, D369.
- [18] Sheng, P., *Phys. Rev.*, 1980, B21, 2180.
- [19] Masubuchi, S., Mizoguchi, K., Mizuno, K., Kume, K., Shirakawa, H., *Synth. Met.*, 1987, 22, 41.
- [20] Jiang, M., "Rule of Homologous Linearity of Organic Compounds" (in Chinese), Science press, Beijing, 1980, p. 364.
- [21] Qian, R., *Polym. Preprints, Japan*, 1987, 36(1), 17.
- [22] Cao, Y., Guo, D., Ye, C., Pan, M., *Acta Chem. Sin.*, 1987, 45, 1072.
- [23] Qian, R., Li, Y., Yan, B., Zhang, H., *Synth. Met.*, 1989, 28, C51.
- [24] Harada, I., Tasumi, M., Shirakawa, H., Ikeda, S., *Chem. Lett.*, 1978, 1411.
- [25] Kuzmany, H., *Pure & Appl. Chem.*, 1985, 57, 235.
- [26] Nishi, M., Hayashi, K., Okamura, S., *Ann. Rpt. Osaka Lab. Radiation Chem., Jpn. Atomic Energy Res. Inst.*, No. 15, 1982, p. 77.
- [27] Chen, Z., Liu, M., Shi, M., Shen, Z., Hummel, D. O., *Makromol. Chem.*, 1987, 188, 2687.
- [28] Delabouglise, D., Garreau, R., Lemaire, M., Roncali, J., *New J. Chem.*, 1988, 12, 155.
- [29] Naarmann, H., Theophilou, N., *Synth. Met.*, 1987, 22, 1.
- [30] Bai, C., Private communication.
- [31] Lugli, G., Pedretti, U., Perego, G., *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 1985, 23, 129.
- [32] Agagi, K., Suezaki, M., Shirakawa, H., Kyotani, H., Shimomura, M., Tanabe, Y., *Synth. Met.*, 1989, 18, D1.
- [33] Edwards, J. H., Feast, W. J., *Polym. Commun.*, 1980, 21, 595.
- [34] Murase, I., Ohnishi, T., Noguchi, T., Hirooka, M., *Polym. Commun.*, 1984, 25, 327.
- [35] Karasz, F. E., Capistran, J. D., Gagnon, D. R., Lenz, R. W., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1985, 118, 327.
- [36] Bradley, D. D. C., *J. Phys.*, 1987, D20, 1389.
- [37] Gagnon, D. R., Karasz, F. E., Thomas, E. L., Lenz, R. W., *Synth. Met.*, 1987, 20, 85.
- [38] Araya, K., Mukoh, A., Narahara, T., Shirakawa, H., *Chem. Lett.*, 1984, 1141.
- [39] Akagi, K., Katayama, S., Ito, M., Shirakawa, H., Araya, K., *Synth. Met.*, 1989, 28, D51.

- [40] Aldissi, M., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1987, 160, 121.
- [41] Montaner, A., Rolland, M., Sauvajol, J. L., Galtier, M., Almairac, R., Ribet, J. L., *Polymer*, 1988, 29, 1101.
- [42] Ribet, J. L., Rolland, M., Montaner, A., Galtier, M., Lakhilai, Z., Sauvajol, J. L., Brunet, M., Almairac, R., Benier, P., *Synth. Met.*, 1988, 24, 1.
- [43] Street, G. B., in "Handbook of Conducting Polymers", Skotheim, T. A., Ed., Marcel Dekker, Inc., New York, Vol. 1, 1986, p. 269.
- [44] Munstedt, H., *Polymer*, 1986, 27, 899.
- [45] Tanguv, J., Mermilliod, N., Hochet, M., *J. Electrochem. Soc.*, 1987, 134, 795.
- [46] Yan, B., Qian, R., to be published.
- [47] Schlenoff, J. B., Chien, J. C. W., *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, 109, 6269.
- [48] Qian, R., Li, Y., to be published.
- [49] Qian, R., Qiu, J., *Polym. J.*, 1987, 19, 157.
- [50] Andreatta, A., Cao, Y., Chiang, J. C., Heeger, A. J., Smith, P., *Synth. Met.*, preprint.
- [51] Bates, F. S., Baker, G. T., *Macromolecules*, 1983, 16, 1013.
- [52] Bates, F. S., Baker, G. T., *Macromolecules*, 1983, 16, 704.
- [53] Destri, S., Catellani, M., Bolognesi, A., *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 1984, 5, 353.
- [54] Sato, M. A., Tanaka, S., Kaeriyama, K., *Synth. Met.*, 1986, 14, 289.
- [55] Elsenbaumer, R. L., Jen, K. Y., Oboddi, R., *Synth. Met.*, 1986, 15, 169.
- [56] Cuniberti, C., Piaggio, P., Dellepiane, G., Catellani, S., Piseri, L., Porzio, W., Tubino, R., *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 1986, 7, 471.
- [57] Aime, J. P., Bargain, F., Schott, M., Eckhardt, H., Elsenbaumer, R. L., Miller, G. G., McDonnell, M. E., Zero, K., *Synth. Met.*, 1989, 28, C407.
- [58] Bjorklund, R., Liedberg, B., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1986, 1293.
- [59] Armes, S. P., Vincent, B., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1987, 288.
- [60] Armes, S. P., Miller, J. F., Vincent, B., *J. Coll. Interf. Sci.*, 1987, 118, 410.
- [61] Cawdery, N., Obey, T. M., Vincent, B., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1988, 1189.
- [62] Edwards, J., Fisher, R., Vincent, B., *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 1983, 4, 393.
- [63] Yoshino, K., Nakajima, S., Sugimoto, R., *Jpn. J. Appl. Phys.*, pt2, 1987, 26, L1038.
- [64] Yoshino, K., Nakajima, S., Fujii, M., Sugimoto, R., *Polym. Commun.*, 1987, 28, 30.
- [65] Bates, N., Cross, M., Lines, R., Walton, D., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1985, 871.
- [66] Wessling, B., Volk, H., *Synth. Met.*, 1986, 15, 183.
- [67] Galvin, M. E., Wnek, G. E., *Polymer*, 1982, 23, 795.
- [68] Lindsey, S. E., Street, G. B., *Synth. Met.*, 1984, 10, 67.
- [69] Niwa, O., Tamamura, T., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1984, 817.
- [70] Qian, R., Chen, Y., Proc. Plastics Conf., The Plastics & Rubber Institute, Singapore, 1986.
- [71] Gardini, G. P., Bocchi, V., *Synth. Met.*, 1987, 19, 998.
- [72] Pron, A., Zagorska, M., Fabianowski, W., Raynor, J. B., Lefrant, S., *Polym. Commun.*, 1987, 28, 193.

Aspects of Molecular Design of Conducting Polymers

Qian Renyuan

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100080)

Summary A review discussion of the facts and factors to be considered in the molecular design of conducting polymers is presented. Topics discussed are: molecular properties and solid state properties; towards high conductivity-conjugation length and chain orientation; counter ions and ion exchange; materials design-solubilization, processability and molecular composites.

Key words conducting polymers, molecular design, material design