

# POLYANILIN A POLYPYRROL – DVA PŘEDSTAVITELÉ VODIVÝCH POLYMERŮ

JAN PROKEŠ<sup>a</sup>, JAROSLAV STEJSKAL<sup>b,\*</sup>  
a MÁRIA OMASTOVÁ<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Matematicko-fyzikální fakulta, Univerzita Karlova, Ke Karlovu 5, 121 16 Praha 2, <sup>b</sup>Ústav makromolekulární chemie, Akademie věd České republiky, Heyrovského nám. 2, 162 06 Praha 6, <sup>c</sup>Ústav polymérov, Slovenská akadémia vied, Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava, Slovenská republika, e-mail: jprokes@mff.cuni.cz, upolmaom@savba.sk, stejskal@imc.cas.cz

Došlo dne 24.I.2001

---

Klíčová slova: mikroelektronika, polyanilin, polypyrrrol, vodivé polymery

---

## Obsah

1. Úvod
2. Vodivé polymery
3. Jde o nejstarší syntetické polymery vůbec?
  - 3.1. Polyanilin
  - 3.2. Polypyrrrol
4. Mechanismus elektrické vodivosti
5. Nové materiály
6. Připravte si vodivý polymer
7. „Plastová“ mikroelektronika
8. Perspektivy užití vodivých polymerů
9. Závěr

## 1. Úvod

Již více než dvacet let jsou systematicky studovány látky se zpracovatelskými vlastnostmi polymerů a elektrickými vlastnostmi typickými pro polovodiče nebo kovy. Za objev a rozvoj nové třídy materiálů, které označujeme jako vodivé polymery, byla udělena americkému fyzikovi Alanu J. Heegerovi (\*1936) z Kalifornské univerzity v Santa Barbaře, americkému chemikovi Alanu G. MacDiarmidovi (\*1927) z Pensylvánské univerzity ve Filadelfii a japonskému chemikovi Hideki Shirakawovi (\*1936) z univerzity v Cukubě Nobelova cena za chemii<sup>1</sup> za rok 2000.

## 2. Vodivé polymery

Vodivé polymery vykazují, na rozdíl od polymerů ostatních, vlastní elektrickou vodivost. Příkladem jsou polyacetylen, polypyrrrol, polythiofen, polyanilin, polyfenylen či poly-(*p*-fenylenvinylen) (obr. 1). Vodivé polymery jsou tvořeny

systémem konjugovaných dvojných vazeb. Kromě konjugace je dalším nezbytným předpokladem elektrické vodivosti přítomnost nositelů náboje, které zprostředkovávají jeho transport po řetězci. Ty vznikají procesem, který je v analogii s klasickými polovodiči nazýván dopováním. Je však podstatný rozdíl mezi dopováním anorganických a organických polovodičů. U anorganických polovodičů výrazně ovlivňuje elektrické vlastnosti již stopové koncentrace dopujících látky, u polymerů je potřeba koncentrací řádově vyšších, jednotek až desítek procent.

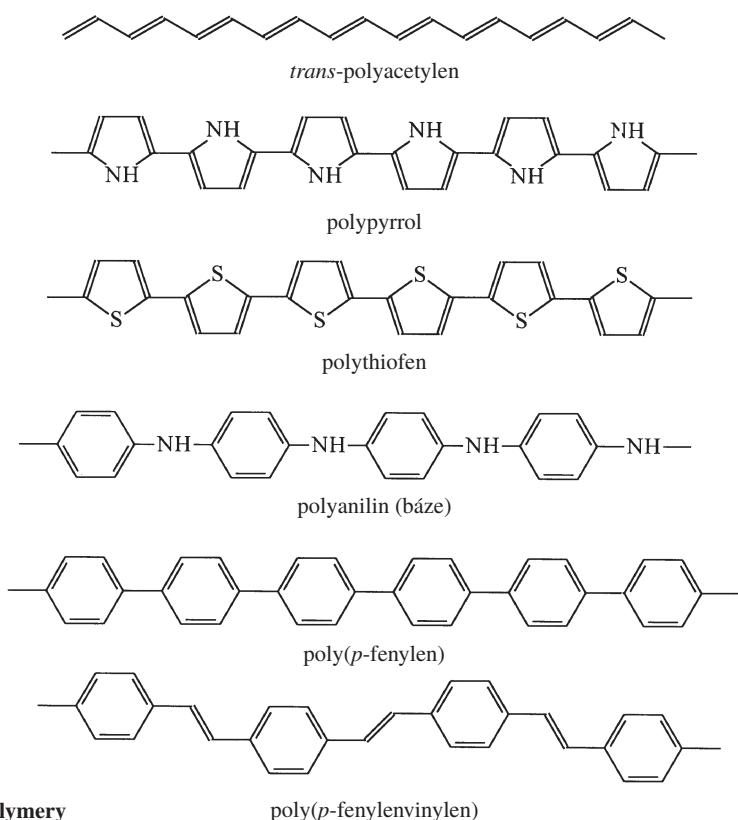
Mezi nejčastěji studované vodivé polymery patří polyacetylen, polyanilin<sup>2</sup> a polypyrrrol<sup>3</sup> (tabulka I). Jejich moderní historie začíná v roce 1977, kdy Shirakawa a spol.<sup>4</sup> objevili, že halogenace *trans*-polyacetylenu zvýšila jeho měrnou vodivost (konduktivitu) o několik řádů. Polyacetylénové filmy vystavené účinku par jodu vedly k produktu o měrné vodivosti  $38 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , která je srovnatelná s elektrickými parametry anorganických polovodičů (obr. 2). Později Naarman<sup>5</sup> popsal orientované filmy o měrné vodivosti dosahující řádově až  $10^5 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Od té doby se výzkum soustředuje na studium dalších vodivých polymerů, na zkoumání nově objevených vlastností těchto materiálů, zejména elektrických, di-elektrických a optických, a na navrhování jejich potenciálních aplikací. I přesto, že vodivost polyacetylenu je vysoká, jeho omezená stabilita vedla k určitému posunu pozornosti ve prospěch mnohem stabilnějších polymerů, polyanilinu a polypyrrolu (tabulka I). Rovněž první představy o tom, že vodivé polymery by mohly zastoupit kovy, byly záhy opuštěny. Nahradily je realističtější vize – v mnoha ohledech mohou doplnit paletu polovodivých materiálů<sup>6</sup> používaných v elektronice. Tam není vysoká vodivost vždy vyžadována. „Plastová“ elektronika však nezastoupí klasickou polovodičovou, ani to není jejím cílem<sup>7</sup>. Může však vykonávat věci, které by anorganické polovodičové prvky nikdy nezvládly. Na rozdíl od běžných polovodičů mohou vodivé polymery měnit svou strukturu, a tedy i své vlastnosti v reakci na okolní prostředí. Tuto vlastnost lze využít v řadě potenciálních aplikací (viz kap. 8).

Tabulka I

Počty vědeckých publikací zmínějících v názvu, souhrnu nebo klíčových slovech vybrané vodivé polymery (podle databáze Web of Science)

Období	Polyacetylen	Polypyrrrol	Polyanilin
1980–1984	752	89	14
1985–1989	887	453	351
1990–1994	1867	1659	1419
1995–1999	1649	2382	2548
2000	179	423	536

\* Autor pro korespondenci



Obr. 1. Nejdůležitější vodivé polymery

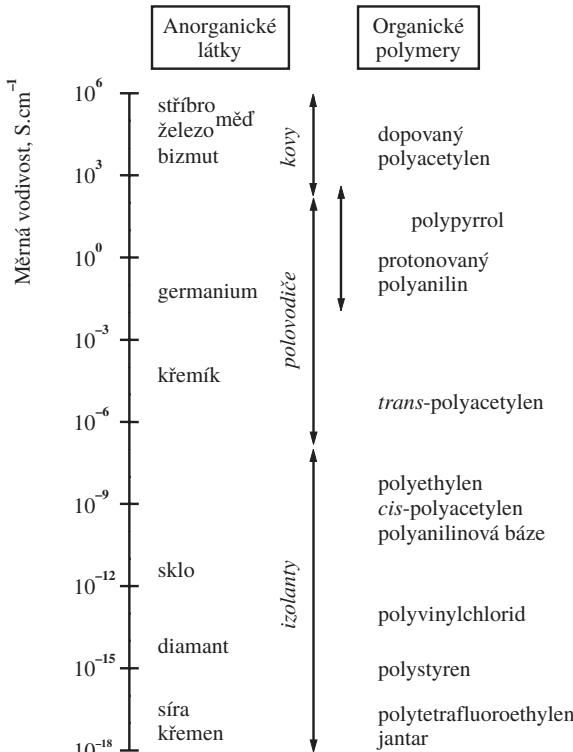
poly(*p*-fenylenvinylen)

### 3. Jde o nejstarší syntetické polymery vůbec?

V současnosti je nejpoužívanějším způsobem přípravy vodivých polymerů oxidace vhodných monomerů. Z metodickeho hlediska rozlišujeme oxidaci chemickou, pomocí oxidačních činidel, a elektrochemickou.

#### 3.1. Polyanilin

Polyanilin je pravděpodobně nejstarším syntetickým polymerem, který kdy člověk vůbec připravil<sup>8</sup>. Anilin byl jako produkt pyrolytické destilace indiga získán v roce 1826 německým chemikem Unverdorbenem<sup>9</sup>. Při studiu jeho chemických vlastností popsal roku 1840 Fritzsche<sup>10</sup> (obr. 3) zelené oxidační produkty, které bychom v dnešní terminologii nazvali polyanilinem. V roce 1862 britský profesor chemie Letheby při toxikologické identifikaci anilinu provedl elektrochemickou oxidaci, která vedla po alkalizaci k modrému zbarvení<sup>11</sup> typickému pro polyanilinovou bázi. Britští chemici Green a Woodhead navrhli v roce 1910 pro oxidační produkty anilinu strukturu oktameru<sup>12</sup>. Názvy jednotlivých oxidačních forem<sup>13</sup>, nazvaných leukoemeraldin, emeraldin a pernigranilin (schéma 1), jsou v současnosti používány i pro odpovídající polymery. Název emeraldin (z anglicky „emerald“ = smaragd) byl inspirován brillantní zeleným zbarvením nejběžnější formy polyanilinu. Polymerní povaha oxidačních produktů anilinu byla prokázána až o mnoho desítek let později<sup>14</sup>. Polyanilinové řetězce jsou složeny ze stovek až tisíců anilinových konstitučních jednotek<sup>15</sup> a jde tedy o plnohodnotné polymery. Syntetické postupy vedoucí k polyanilinu byly popsány v Českoslo-



Obr. 2. Měrná elektrická vodivost vybraných anorganických látek a organických polymerů

**N° 156.**      **BULLETIN SCIENTIFIQUE**      **Tome VII.**  
**PUBLIÉ PAR**      **N° 12.**

**L'ACADEMIE IMPÉRIALE DES SCIENCES**  
**DE SAINT-PETERSBOURG.**

Ce journal paraît irrégulièrement par feuilles détachées dont vingt-quatre forment un volume. Le prix de souscription, par volume, est d' $1\frac{1}{2}$  roubles argent pour la capitale, de 2 roubles argent pour les gouvernements, et de  $1\frac{1}{2}$  écus de Prusse à l'étranger. On s'abonne, à St.-Pétersbourg, au Comité administratif de l'Académie, place de la Bourse N. 2, et chez W. GRAEFF, libraire, commissionnaire de l'Académie, place de l'Amirauté N. 1. — L'expédition des gazettes du bureau des postes se charge des commandes pour les provinces, et le libraire LEOPOLD VOSS à Leipzig, pour l'étranger.

Le BULLETIN SCIENTIFIQUE est spécialement destiné à tenir les savants de tous les pays au courant des travaux exécutés par l'Académie, et à leur transmettre, sans délai, les résultats de ces travaux. A cet effet, il contiendra les articles suivants:

1. Mémoires lus dans les séances, ou extraits de ces mémoires, s'ils sont trop volumineux;
2. Notes de peu d'étendue *in extenso*;
3. Analyses d'ouvrages manuscrits et imprimés, présentés à l'Académie par divers savants;
4. Rapports;
5. Voyages scientifiques;
6. Extraits de la correspondance scientifique;
7. Nouvelles acquisitions de la bibliothèque et des musées;
8. Chronique du personnel de l'Académie;
9. Annonces bibliographiques d'ouvrages publiés par l'Académie;
10. Mélanges.

**SOMMAIRE. MÉMOIRES.** 6. Sur l'Aniline, nouveau produit de la décomposition de l'indigo. FRITZSCHE. NOTES. 14. Copie figurée de quelques cachets géorgiens. BROSET. RAPPORTS. 1. Sur les observatoires magnétiques fondés sur plusieurs points de la surface terrestre. KUPTER.

**MÉMOIRES.**

**6. UEBER DAS ANILIN, EIN NEUES ZERSETZUNGSPRODUCT DES INDIGO; VON J. FRITZSCHE** (lu le 24 avril 1840).

Wenn man in eine heisse, höchstconcentrte Lösung von Aetzkali oder Aetznatron gepulverten Indigo einträgt, so wird die blaue Farbe desselben augenblicklich zerstört, und man erhält eine Salzmasse von brauner Farbe; diese enthält nun eine eigenthümliche Säure mit dem Kali verbunden, deren nähre Untersuchung ich mir für eine spätere Arbeit vorbehalte, während ich hier nur einen Körper beschreiben will, der ein weiteres Zersetzungspunkt dieser Säure zu seyn scheint. Erhitze man nämlich jene braune Salzmasse, bei deren Bildung keine flüchtigen Producte sich entwickeln, in einer Retorte noch weiter, so erhält man unter starkem Aufblähen der Masse bald einen flüchtigen Körper, der sich im Halse der Retorte zu einer ölärtigen Flüssigkeit verdichtet, und zugleich mit ammoniakaligem Wasser überdestillirt. Diese ölärtige Flüssigkeit besitzt eine braune Farbe, giebt aber beim Umdestilliren, wobei ein brauner harzartiger Körper zurückbleibt, ein farbloses Product, dessen Menge 18 bis 20 Prozent vom angewandten Indigo beträgt, und

welches den Gegenstand dieser Abhandlung ausmacht; ich bezeichne es mit dem Namen Anilin.

Das Anilin ist eine Base, welche mit den Säuren leicht und schön krystallisirende Salze liefert; es zeichnet sich dadurch aus, dass es keinem Sauerstoff enthalt. In seinem reinsten Zustande bildet das Anilin eine farblose Flüssigkeit von 1,028 sp. Gewicht, welche das Licht stark bricht und einen starken, aromatischen, aber unangenehmen Geruch hat; im Wasser ist es nur wenig löslich, mit Alcool und Aether aber in allen Verhältnissen mischbar. Dem Einflusse der atmosphärischen Luft ausgesetzt nimmt das Anilin bald eine gelbe Farbe an, welche mit der Zeit in eine braune übergeht, wobei derselbe harzartige Körper gebildet wird, durch welchen man es bei der Darstellung unreinigt erhält; man muss es daher vor der atmosphärischen Luft geschützt aufbewahren, und auch bei der Destillation ihre Einwirkung durch rasche Destilliren zu vermindern suchen. Das Anilin kann ein wenig Wasser auflösen, von dem man es aber durch Destillation befreien kann, wenn man, nachdem ungefähr ein Drittheil übergegangen ist, die Vorlage durch eine neue ersetzt, in welche nun wasserfreies Anilin überdestillirt. Es siedet bei + 228° C.

Das Anilin löst bei der Siedhitze Schwefel in grosser Menge auf, und setzt denselben beim Erkalten wieder in Krystallen ab. Jod wird davon in grosser Menge

Obr. 3. Titulní strana klasické Fritzscheho práce<sup>10</sup> v ruském časopisu z roku 1840

vensku Honzlem a spol.<sup>16</sup> již v roce 1968. Konduktivita polyanilinu a příbuzné „anilinové černi“ pohybující se v řádu jednotek  $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$  je srovnatelná s měrnou vodivostí běžných polovodičů (obr. 2) a byla známa již v sedesátých letech<sup>17</sup>. Nevyvolala však zvýšenou pozornost, protože materiálů vedoucích ve větší či menší míře elektrický proud byla známa řada. Rostoucí zájem o vodivé polymery se projevil až na konci sedmdesátých let dvacátého století po publikování prací o polyacetylenu<sup>4</sup> budoucími laureáty Nobelovy ceny za chemii.

Polyanilin existuje v řadě forem, které se navzájem liší svým stupněm oxidace či protonací<sup>13</sup> (schéma 1). Odebíráním nebo dodáváním elektronů chemickou či elektrochemickou oxidací a redukcí lze získat formy s různou chemickou strukturou, stabilitou, zbarvením a elektrickými vlastnostmi. Zajímavým způsobem, jak ovlivňovat vodivost polyanilinu, je „doprování“ protonací (schéma 2). Při reakci polyanilinové (emeraldinové) báze s kyselinou zůstane zachován počet elektronů v polymerním řetězci, změní se však jejich rozložení. Je-li jako dárce protonu použita anorganická či organická

kyselina, vzniká měrná vodivost v rozmezí osmi až deseti řádů (obr. 2). Iminové dusíky báze poskytují reakci s kyselinou „sůl“. Ta může existovat v různých izomerních podobách. Z energetického hlediska je výhodné, pokud z volných elektronových páru na dusíku se po jednom elektronu doplní chinoidní struktura dikationtu na aromatickou i za cenu toho, že na dusíčích zbudou nepárové elektrony. Vzniká dikation diradikál. Tato struktura se může přenosem elektronů rovnoměrně rozložit po řetězci a vytvořit kation-radiálovou (polaronovou) strukturu. Nepárové elektrony přebírají roli nositelů náboje. Konduktivita polyanilinu hydrochloridu pohybující se kolem  $5\text{--}15 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  je toho důkazem.

### 3.2. Polypyrrrol

Chemická oxidace pyrrolu, popsaná již v roce 1887, poskytla oligomerní produkty<sup>18</sup>. Italští chemici publikovali<sup>19</sup> v roce 1916 informace o tom, že pyrrol polymerizuje v kyseleém prostředí při oxidaci peroxidem vodíku za vzniku nerozpustné „pyrrolové černi“. Pratesi<sup>20</sup> uvádí složení polypyrrolu

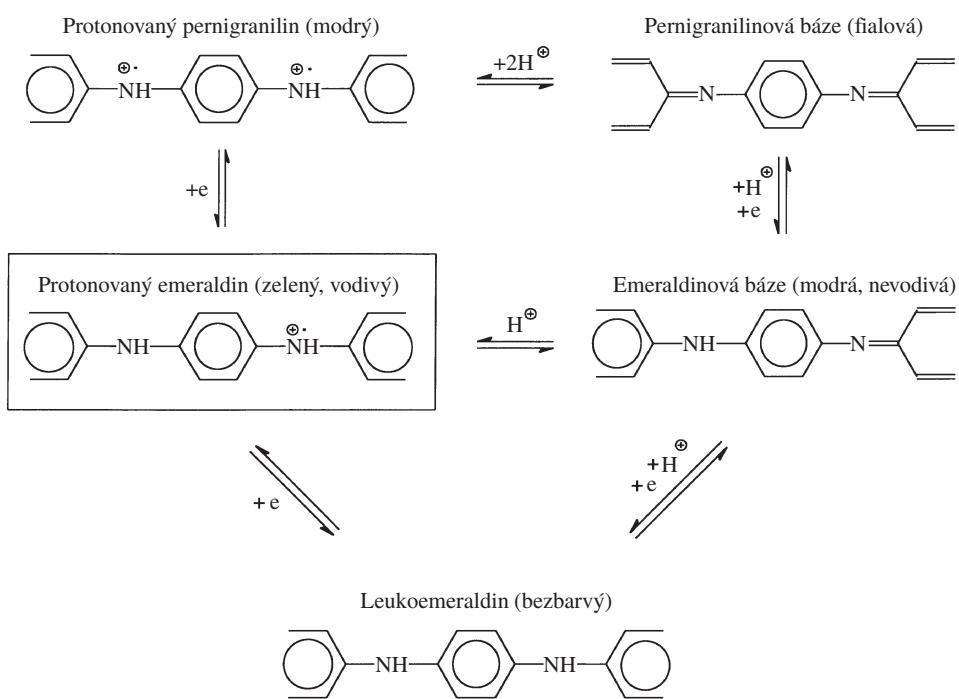
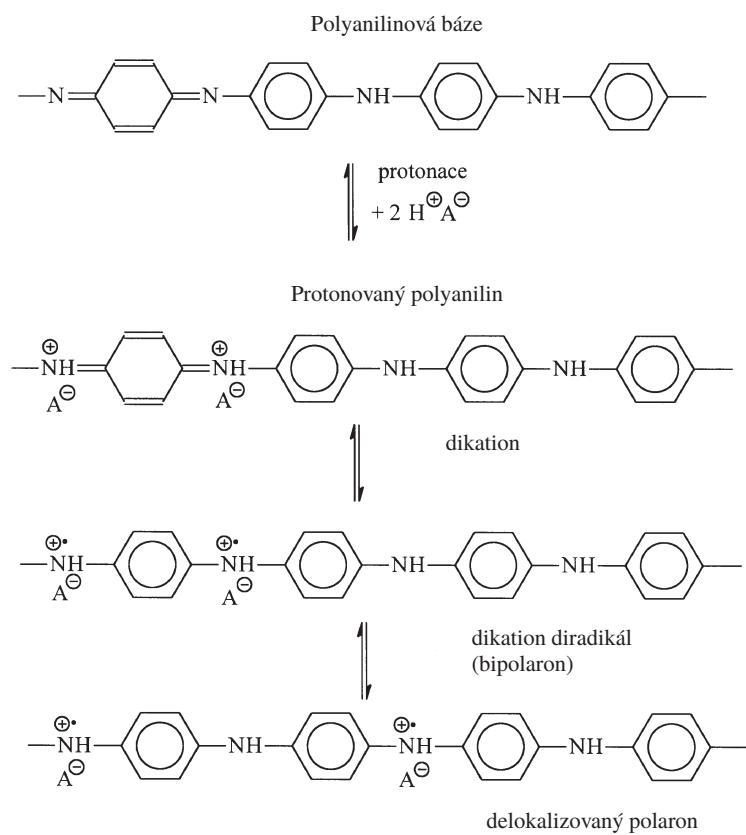
Schéma 1. Polyanilinové formy<sup>13</sup>

Schéma 2. Reakce nevodivé polyanilinové báze s kyselinou vedoucí k vodivé polyanilinové „soli“

následovně:  $C_{4,0-4,5}H_{3,0-4,5}N_{1,0}O_{1,0-1,5}$ . Vzhledem k přítomnosti kyslíku je patrné, že struktura uváděná v obr. 1 je idealizovaná.

Další významné období v rozvoji vodivých polymerů nastalo po roce 1979, kdy Diaz a spol.<sup>21-23</sup> publikovali elektrochemický způsob přípravy polypyrrolu. Touto cestou byly na počátku osmdesátých let minulého století připraveny i další vodivé polymery, včetně polyanilinu. Elektrochemicky se polypyrrrol připravoval z roztoku monomeru v acetonitrilu nebo propylenkarbonátu s malým obsahem vody za přítomnosti dopantu, např. tetramethylamonium tetrafluoroborátu. Na platinové elektrodě vznikl film, jehož měrná vodivost dosahovala až 100 S·cm<sup>-1</sup>. Studiem struktury se zjistilo, že jde o polymer obsahující pyrrolová jádra, která jsou spojena v  $\alpha$  a  $\alpha'$  pozicích do polymerního řetězce (obr. 1). Tento závěr je podložen chemickými důkazy. Oxidační degradace polypyrrolu poskytuje pyrroldikarboxylovou kyselinu s karboxylovými skupinami vázanými v  $\alpha$  a  $\alpha'$  polohách na pyrrolovém jádře a pouze malou frakci kyseliny s karboxylovou skupinou vázanou v  $\beta$ -poloze<sup>24</sup>. Dalším důkazem je fakt, že  $\alpha, \alpha'$ -disubstituované pyrrole nepolymerizují. Polymerizací pyrrolu se substituentem v  $\alpha$  pozici se získává rozpustný dimer a nikoliv polymerní film<sup>25</sup>, *N*-substituovaný pyrrol naopak polymeruje hladce.

Již v roce 1982 byly publikovány práce popisující elektrochemickou syntézu polypyrrolu ve vodních roztocích<sup>26-28</sup>. Mechanismus elektrochemické polymerizace pyrrolu však dosud není zcela objasněný. Předpokládá se, že v prvním kroku vzniká kation radikál pyrrolu. Vytvořený kation radikál reaguje s dalším kation radikálem za vzniku dimeru při současné eliminaci dvou protonů. Propagace řetězce probíhá jako rekombinace radikálového dimeru s dalšími kation radikály při současně deprotonaci. Rídícím krokem polymerizace je pomalá dimerizace kation radikálů. Anionty dopantů i polární molekuly vody přítomné v elektrolytu snižují elektrostatické odpudivé síly a ulehčují dimerizaci. Konjugovaný polypyrrolový řetězec obsahuje v průměru jeden kladný náboj na každé třetí pyrrolové jednotce, přičemž tento náboj je kompenzován aniontem dopující soli<sup>29</sup>. K přípravě většího množství polypyrrolu je chemická polymerizace výhodnější než elektrochemická. Zdokonalení chemické přípravy polypyrrolu a získání produktu s dobrou vodivostí se věnují mnohé laboratoře i v současnosti<sup>30</sup>. Při chemické polymerizaci pyrrolu je možné použít celou řadu oxidačních činidel – peroxydvojsíran amonný, peroxid vodíku a různé druhy solí obsahující kovy přechodových iontů, např. Fe<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cr<sup>6+</sup>, Ce<sup>4+</sup>, Ru<sup>3+</sup> a Mn<sup>7+</sup>. V praxi je dávána přednost chloridu železitému<sup>31</sup> díky vyšší měrné vodivosti připraveného polypyrrolu.

#### 4. Mechanismus elektrické vodivosti

V průběhu doby, kdy byly vodivé polymery studovány, je patrná snaha objasnit mechanismus transportu náboje. Pro kovy i izolátory lze v učebnicích fyziky pevných látek najít teorie dobře popisující jejich elektrické, dielektrické a optické vlastnosti. Protože se však tyto materiály a vodivé polymery podstatně liší, je nutné transport náboje v polymerech popsat odlišným způsobem. Kohn<sup>32</sup> publikoval přehledný článek rozebírající vývoj fyziky kondenzované fáze ve dvacátém století. Poukázal na hlavní rozdíl zmíněných dvou tříd látek, kterým je jejich „tvrdost“. Materiály „tvrdé“ charakterizuje hustá

periodická mříž iontů s valenčními elektronami, které jsou dobře popsány teorií pásové struktury. Klasické kovy a izolátory jsou díky své periodičnosti a hustému uspořádání stabilní a poměrně odolné vůči mírnému neusporedání. Naproti tomu polymery všeobecně jsou „měkké“. Vyznačují se, na rozdíl od plynů a kapalin, určitým stabilním tvarem a, na rozdíl od „tvrdých“ látek, poddajností v reakci na externí podněty.

V osmdesátých letech minulého století stáli fyzikové před úkolem vysvětlit mnohdy navzájem si odpovídající výsledky získané různými měřeními transportu náboje ve vodivých polymerech. Ukázalo se, že dobrým východiskem pro popis transportu je teorie přenosu vypracovaná pro amorfní polovodiče. I ve vodivých polymerech je transport významným způsobem ovlivněn neusporedáností, která způsobuje lokalizaci náboje. Ideální vodivý polymer se skládá z jednorozměrných řetězců identických konstitučních jednotek. V polymerech dochází k delokalizaci  $\pi$ -elektronů po celé délce řetězce a tyto elektrony pak vytvářejí pásy analogické pásum v polovodičích. V ideálním případě je  $\pi$ -pás (zvaný HOMO – highest occupied molecular orbital) zcela zaplněn a  $\pi^*$ -pás (zvaný LUMO – lowest unoccupied molecular orbital) zcela prázdný a materiál je nevodivý. Ke zvýšení jeho vodivosti dochází podobně jako u anorganických polovodičů pomocí „dopováni“ (schéma 2). Vlastnosti reálného vodivého polymeru jsou ovlivněny poměrně velkým stupněm neusporedánosti, která určuje transport náboje. Polymerní řetězce mají statistické rozdělení délek, obsahují řadu poruch, rotační volnost jednotlivých řetězců je omezená díky přítomnosti sousedů. Z uvedených důvodů je potenciální energie systému neperiodická, což představuje komplikaci při výpočtech.

V materiálech s periodickým potenciálem je vlnová funkce nositele náboje dobře popsána pomocí Blochovy funkce<sup>33-35</sup>. Nečistoty a defekty působí jako poruhy periodicity potenciálu vedoucí k rozptylu nositele náboje; tím je způsoben ohmický odpor látek. S růstem koncentrace defektů roste odpor materiálu. Dosáhne-li koncentrace poruch jisté úrovni, zůstává nositel náboje díky rozptylu uvězněn v určité oblasti. Hovoříme pak o jeho lokalizaci. Tyto procesy popsal Mott<sup>36</sup>, Anderson<sup>37</sup> a řada dalších autorů. Bez podrobnějšího odvozování uvedeme, že pohyb nositele náboje v materiálu se silně narušenou periodicitou potenciálu, tj. s vysokou koncentrací poruch, již nelze popsat pomocí Blochova teoremu. Nositel náboje se nepohybuje spojitě, pro jeho pohyb jsou charakteristické přeskoky mezi jednotlivými energetickými stavami. Tento mechanismus, označovaný jako přeskaková vodivost s proměnlivou délkou skoku podle anglického termínu „variable range hopping“ (VRH), se vyznačuje typickou teplotní závislostí měrné vodivosti  $\sigma$ :

$$\sigma = \sigma_0 \exp[-(T_0/T)^{1/(d+1)}]$$

kde  $d$  je dimenze vzorku a  $\sigma_0$  a  $T_0$  jsou parametry. Pro třírozměrný vzorek dostáváme známý Mottův vztah teplotní závislosti konduktivity, kde je exponent  $1/(d+1)$  roven  $1/4$ . Je-li  $d=1$ , je nositel náboje přednostně transportován podél jednorozměrného molekulárního řetězce, přeskoky mezi řetězci k transportu téměř nepřispívají. Mluvíme pak o kvazi-jednorozměrném přenosu náboje, exponent v uvedené rovnici je roven  $1/2$ . Přesné určení exponentu proložením naměřených dat bývá poněkud obtížné a proto byla definována redukovaná aktivační energie  $W$  jako:

$$W = \frac{d \ln \sigma}{d \ln T} = \left( \frac{1}{d+1} \right) \left( \frac{T_0}{T} \right)^{1/(d+1)}$$

Sklon závislosti derivace  $W$  na reciproké teplotě určuje hledaný exponent. Experimentálně bylo zjištěno, že exponent je pro řadu polymerních materiálů skutečně roven 1/2, přičemž se zkoumaný systém nevyznačoval preferencí transportu v jednom směru. Bylo proto vypracováno několik dalších teorií vysvětlujících zjištěná fakta. Efros a Šklovskij započítali interakci mezi náboji<sup>38</sup> a dostali hodnotu exponentu rovnou 1/2 pro libovolnou dimenzi systému. Li, Cruz a Phillips vzali hustotu stavů obsaženou v parametru  $T_0$  jako funkci teploty<sup>39</sup> a opět získali hodnotu exponentu rovnou 1/2. Ke stejně hodnotě exponentu dospěli také autoři modelu označovaného jako „charging-energy-limited tunneling“ (CELT), kde je uvažován transport náboje tunelováním mezi dvěma vodivými zrny oddělenými tenkou izolační bariérou<sup>40</sup>. Poslední z uvedených modelů došel značného rozpracování a zobecnění v práci Zuppiroliho a spol.<sup>41</sup> Autoři označují jako původce transportu náboje korelovaný přeskok mezi polaronovými klastry; vznik těchto klastrů je způsoben fluktuacemi v koncentraci dopantu. K podobným závěrům dospěli studiem přeskakové vodivosti v systému anizotropního fraktálu s rozdílem blízkým jedné i další autoři<sup>42</sup>. Popisují vodivý polymer jako nízkodimenzionální náhodný systém slabě vázaných klastrů, ve kterých jsou uzavřeni nositelé náboje. S růstem teploty dochází k exponenciálnímu růstu velikosti těchto klastrů tím, jak se zvětšuje prostor pro nositele díky termální aktivaci.

Z uvedeného plyne, že pouhým měřením teplotní závislosti vodivosti nezískáme všechny potřebné informace o transportním mechanismu. Další dodatečné znalosti, které pomohou při výběru konkrétního modelu, poskytne měření závislosti vodivosti na intenzitě elektrického pole, teplotní závislost termosíly, frekvenční a teplotní závislosti permitivity, teplotní závislost magnetické susceptibility, koncentrace nepárových spinů a dalších veličin. Nezanedbatelnou informační hodnotu má i zkoumání struktury vodivých polymerů pomocí rentgenového záření či pomocí rozptylu neutronů. Tyto metody poskytují dílčí informace, ze kterých je složena výsledná představa o transportních vlastnostech vodivých polymerů<sup>43</sup>.

## 5. Nové materiály

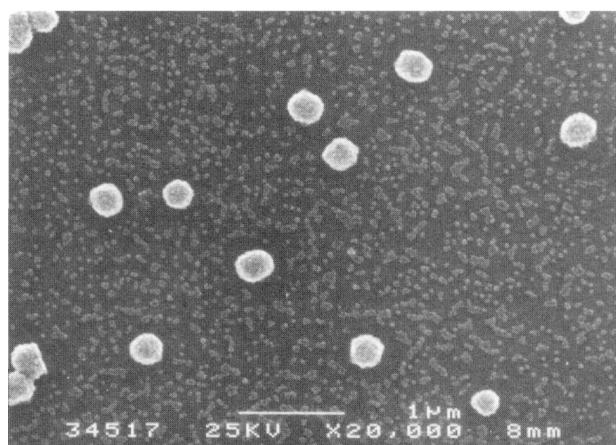
U vodivých polymerů bývá zdůrazňována skutečnost, že v sobě spojují elektrické vlastnosti polovodičů s mechanickými a užitnými parametry polymerů. Ač je to v principu nepochybně pravda, zpracovatelnost vodivých polymerů není jednoduchá. Polyanilin a polypyrrrol běžně získáme jako prášek, který se příliš svými zpracovatelskými vlastnostmi neliší třeba od vodivých sazí. Na rozdíl od nich však lze vodivé polymery různým způsobem modifikovat. Pro ilustraci je možné zmínit často studovaný polyanilin kafrsulfonát. Jeho příprava byla pravděpodobně inspirována přípravou celuloidu, který připravil Američan Hyatt plastifikací nitrocelulosy kafrem, aby nahradil slonovinu potřebnou k výrobě kulečníkových koulí. Protože polyanilin je polykation (schéma 2), byla pro zlepšení interakce polymeru s plastifikátorem použita namísto kafru

kafrsulfonová kyselina. Polyanilin kafrsulfonát se rozpouští v *m*-kresolu a polymerní filmy získané z jeho roztoku<sup>44,45</sup> vykazovaly měrnou vodivost řádu stovek S.cm<sup>-1</sup>, téměř o dva řády vyšší ve srovnání s běžným polyanilinem. Vzhledem k tomu, že kyselina kafrsulfonová je opticky aktivní, lze s její pomocí získat i opticky aktivní formy polyanilinového řetězce<sup>46,47</sup>. Ten pak vykazuje chirální selektivitu při protonaci různými enantiomery kyselin<sup>48</sup>. To už se dostáváme do oblasti, kdy lze uvažovat o „inteligentní“ aplikaci polyanilinu, aniž by se přitom nějak významně uplatňovaly jeho elektrické vlastnosti. Role chirálního selektoru pro enantioseparaci kyselin je příkladem takového použití vodivých polymerů.

Při zachování elektrických vlastností lze materiálové charakteristiky vodivých polymerů ovlivňovat na různých úrovních. Na úrovni molekulární jde o protonaci polyanilinového řetězce (schéma 2). Při běžné přípravě získáme polyanilin hydrochlorid. Jak už jsme se zmínilí, protonací kafrsulfonovou kyselinou lze získat materiál snáze zpracovatelný a se zajímavými vlastnostmi. Pro protonaci polyanilinu se dále často používá kyselina dodecylbenzensulfonová<sup>49</sup>. Alifatický řetězec této sulfonové kyseliny zlepšuje mísitelnost polyanilinu s nepolárními polymery<sup>50</sup>. Protonace polyanilinu některými kyselinami může podstatně zlepšit teplotní stabilitu jeho elektrické vodivosti. Alternativním přístupem je modifikace řetězce kopolymerací anilinu se substituovanými anilinami, například fenylendiaminu<sup>51</sup>. Kopolymerace všeobecně vede ke snížení krystalinity polyanilinu a zvýšení rozpustnosti, rovněž jí lze řídit konduktivitu produktů v rozsahu 10<sup>-10</sup>–10<sup>1</sup> S.cm<sup>-1</sup>. To je důležité pro řadu aplikací, kde je vyžadována pouze nízká, avšak definovaná vodivost.

Makromolekulární struktura je dána zejména molární hmotností řetězců, dále případně jejich větvením. Jestliže při laboratorní teplotě vzniká amorfní polymer se střední molární hmotností kolem 30 000 g.mol<sup>-1</sup>, polymerace při -50 °C vede k polymeru s molární hmotností řádu 10<sup>5</sup> g.mol<sup>-1</sup> a 50% podílem krystalické fáze<sup>15</sup>. Za zmínu stojí i skutečnost, že polymerace anilinu probíhá ve vodném prostředí i při teplotách pod -20 °C, kdy je reakční směs zmrzlá.

Příprava definovaných nadmolekulárních struktur je další možností, jak se vyrovnat s problémem obtížné zpracovatelnosti. Pokud provedeme přípravu polyanilinu či polypyrrrolu v přítomnosti polymeru, který je v reakčním prostředí rozpustný (polyvinylalkohol, polyvinylpyrrolidon ap.), získáme koloidní formu vodivého polymeru. Rovněž polyanilin stabilizovaný hydroxypropylcelulosou vytváří kulové částice o průměru řádově stovek nanometrů<sup>52</sup> (viz obálka Chemických listů č. 8/1999). Vodné disperze vodivých polymerů mohou být použity, podobně jako polymerní latexy, pro přípravu vodivých nátěrů. Úlohu stabilizátoru může převzít i nanokoloidní silika – i v tomto případě poskytuje disperzní polymerace dobře definované koloidní mikročástice<sup>53,54</sup> (obr. 4). Jiným postupem, specifickým pro vodivé polymery, je příprava tenkých vodivých filmů na nejrůznějších površích ponořených v průběhu polymerace do reakční směsi<sup>8</sup>. Polyanilinové filmy o tloušťce kolem 100–300 nm se tvoří i na stěnách skleněných polymeračních nádob. Dobrou adhezi filmů je možné si ověřit při jejich mytí. Filmy vznikají i na nesmáčivých površích<sup>55</sup>, jako je polyethylen. Podobně je možné pokrýt povrch polyethylenových, polypropylenových či polymethylmethakrylatových částic polypyrrolem<sup>56</sup>. Kompozity získané po jejich slisování dosahují měrné vodivosti okolo 1 S.cm<sup>-1</sup>.



Obr. 4. Polyanilinové disperzní částice stabilizované nanokoloidní silikou<sup>53</sup>

## 6. Připravte si vodivý polymer

Polyanilin se připravuje oxidací anilinu peroxydvojsíranem amonným v kyselém vodném prostředí (schéma 3). Reakce je exotermní, probíhá na vzduchu, při laboratorní teplotě, s téměř 100% výtěžkem. Při praktickém provedení<sup>15</sup> rozpustíme 2,59 g (20 mmol) anilin hydrochloridu v 50 ml vody, odděleně 5,71 g (25 mmol) peroxydvojsíranu amonného rovněž v 50 ml vody a oba roztoky smísíme. Reakční směs po chvíli postupně modrá a po skončení polymerace zelená. Polymerace proběhne při laboratorní teplotě asi za 10 minut. Sraženinu odfiltrujeme, promyjeme zředěnou (0,2 M) kyselinou chlorovodíkovou a poté dobře acetonem. Produkt usušíme na vzduchu a dosušíme při 60 °C ve vakuu. Takto připravený polyanilin (emeraldin) hydrochlorid má konduktivitu 5 S.cm<sup>-1</sup>. Pokud do reakční směsi při oxidaci anilinu ponoríme libovolný předmět stálý v kyselém prostředí, pokryje se na povrchu vodivým polyanilinovým filmem<sup>8,57</sup>. Přidáme-li do polymerační směsi polymer, který je ve vodném prostředí rozpustný (např. 2 hm.% polyvinylpyrrolidon), získáme namísto sraženiny koloidní polyanilinovou disperzi<sup>58</sup>. Ta připomíná při běžném pohledu roztok a lze ji též libovolně ředit. Smaragdově zelené zbarvení zředěné kyselé disperze přechází po alkalizaci hydroxidem amonným na modré<sup>13</sup>, odpovídající polyanilinové bázi (schéma 1 a 2).

Polyppyrrol se připravuje podobným způsobem. K oxidaci 1 molu pyrrolu v tomto případě použijeme nejlépe 2,33 molu železitých solí<sup>59,60</sup>. Sumární reakce oxidace pyrrolu chloristanem železitým může být popsána<sup>60</sup> pomocí schématu 4. Produktem je černý a nerozpustný polypyrrolový film nebo prášek.

## 7. „Plastová“ mikroelektronika

Mikroelektronický průmysl byl v posledních 50 letech ovládán jediným trendem, kterým je miniaturizace. Ta však v budoucnosti narazí na hranice, jež jsou nepřekročitelné. Řešení lze hledat v přesunu od sériové a binární technologie k paralelnímu zpracování analogového signálu. Zde se v mno-

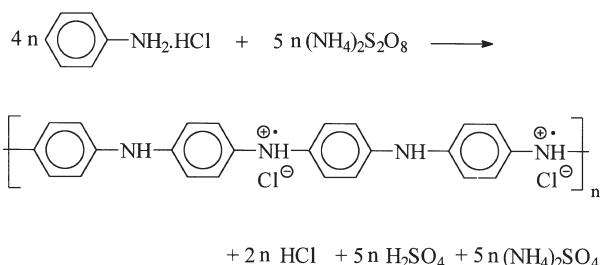


Schéma 3. Oxidací anilinu hydrochloridu peroxydvojsíranem amonným vzniká polyanilin (emeraldin) hydrochlorid

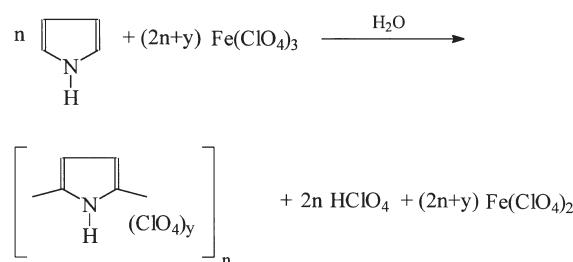


Schéma 4. Oxidace pyrrolu chloristanem železitým poskytuje polypyrrrol

ha ohledech mohou uplatnit právě vodivé polymery. Jde o princip, na kterém pracuje lidský mozek<sup>7</sup>.

Největší očekávání jsou ale vkládána ve vývoj laciné spotřební mikroelektroniky. „Plastová“ elektronika může být vyráběna tiskovou technologií, která je ekonomicky nenáročná ve srovnání s výrobou klasických polovodičových součástek. V roce 1994 Garnier a spol.<sup>61</sup> popsali konstrukci prvního polymerního tranzistoru, který byl včetně elektrod zhotoven z organického materiálu. Bylo možné ho ohnout do pravého úhlu, aniž by ztratil svou funkčnost. Na tom lze demonstrovat zásadní aplikační odlišnost mezi klasickými a organickými polovodiči. V roce 1998 pracovníci výzkumných laboratoří firmy Philips předvedli funkční plastový integrovaný obvod obsahující 326 polymerních tranzistorů<sup>6</sup>. Firma Lucent dosáhla integrace 864 organických tranzistorů, ovšem za cenu propojení organických elementů pomocí niklu a zlata. Polymerní technika se začíná uplatňovat i při výrobě monitorů. Firma Philips představila obrazovku 64×64 pixelů, kde je každý pixel ovládán polymerním tranzistorem. Ještě jednou je třeba zdůraznit, že vize klasické a plastové mikroelektroniky jsou spíše v komplementárním než v konkurenčním vztahu.

## 8. Perspektivy užití vodivých polymerů

Běžné vodivé kompozity tvoří nevodivá polymerní maticce, ve které je rozptýlena vodivá složka<sup>62,63</sup> – saze, grafit nebo uhlíková vlákna. Vodivé polymery mohou v jednoduchých aplikacích nahradit vodivá plniva a jsou schopny jim konkurovat i z ekonomického hlediska. Sem patří i příprava kompozitů<sup>64</sup> pro odporové topné elementy, antistatické podlahové krytiny či obaly. Polyanilin využívá německá firma Bayer v antistatických vrstvách fotografických filmů, které brání

vzniku elektrostatických výbojů při jejich rychlém převíjení. Vodivé polymery jsou zmiňovány v souvislosti s vývojem solárních článků<sup>7</sup>. Holandská firma DSM prodává polyurethanovou disperzi obsahující polypyrrrol, která může být použita jako náterová hmota pro antikorozní úpravu povrchů.

Pro mnoho aplikací není rozhodující elektrická vodivost. Příkladem mohou být aditiva do recyklovaných plastů. Jejich nefinované zbarvení lze sjednotit přídavkem vodivého a současně však intenzivně barevného polymeru. Změny optické absorpcie polyanilinu při vloženém elektrickém potenciálu, elektrochromismus, se uplatňují v zobrazovací technice<sup>65</sup>. V popularizujících článcích bývají v této souvislosti zmiňovány „elektronické tapety“ či „inteligentní okna“, která jsou schopna proměny na přání uživatele. Vážněji je však tento princip brán při vývoji „neviditelných“ letadel<sup>66</sup>. Absorbce elektromagnetického záření všeobecně je využívána při vývoji maskovacích sítí pro ochranu vojenské techniky před detekcí přístroji pracujícími v blízké infračervené oblasti<sup>67</sup>, ale může najít uplatnění v redukci vyzařování elektronických přístrojů. V analytické oblasti hraje barevnost roli při použití polymerních koloidů jako značkovacích částic v separačních experimentech<sup>68–70</sup>. Rovněž byly navrženy optické senzory<sup>71</sup> na bázi polyanilinu indikující změny pH.

Rada potenciálních užití je založena na chemických změnách struktury polyanilinu (schéma 1). Pokud je polyanilinová báze vystavena účinku směsi kyselin, reaguje přednostně s objemnějšími protionty, a tedy je selektivně absorbuje<sup>72</sup>. Zkoncentrované anionty lze uvolnit, například v chromatografickém uspořádání, elektrochemickou redukcí a regenerovat původní stav polyanilinu (schéma 1). Redukční účinek polyanilinu může být použit pro izolaci ušlechtilých kovů<sup>54</sup> na straně jedné nebo, na straně druhé, může být využit pro zvýšení katalytické účinnosti paladiových katalyzátorů při hydrogenačních reakcích<sup>73</sup>. Jiná aplikace je založena na skutečnosti, že jednotlivé formy polyanilinu mají rozdílnou hustotu. Elektrochemická změna struktury vede ke kontrakci či dilataci objektu. Na tomto principu jsou založeny aktuátory, které jsou schopné převádět změny elektrického napětí na mechanické, ohyb či kmitání objektu. Změna zbarvení polyanilinu či jeho elektrické vodivosti, ke které dochází při změně okolního prostředí, může být využita v senzorech<sup>71,74</sup>. Soubory čidel založených na různých vodivých polymerech a kopolymerech se nazývají elektronické „nosy“, pokud jde o plynné látky, či „jazyky“, jde-li o analýzu kapalin<sup>75</sup>. Uplatňuje se zejména skutečnost, že různé vodivé polymery reagují na přítomnost různých chemických látek rozdílně. Mohou identifikovat přítomnost různých chemikálií jako souhrn individuálních optických či elektrických odezv senzorů tvořících „nos“ či „jazyk“.

## 9. Závěr

Příprava a studium struktury vodivých polymerů je doménou makromolekulární chemie. Jejich elektrochemická aktivity spadá do elektrochemie a dalších oblastí fyzikální chemie. Využití vodivých polymerů lze očekávat v analytické chemii a organické katalýze. Tento typ polymerů je proto téměř předurčen pro interdisciplinární výzkum. Díky svým elektrickým a optickým vlastnostem jde o objekty zajímavé pro fyziky. Objev vodivých polymerů a možnost měnit jejich

měrnou vodivost od hodnot typických pro izolanty až po hodnoty odpovídající kovům vedl k vytvoření nové třídy materiálů. Jejich studium přináší poznání nových principů chemie a fyziky makromolekulárních látek s konjugovanými vazbami. To otvírá velké pole působnosti v oblasti navrhování nových supramolekulárních struktur s předem definovanými vlastnostmi. Určitým problémem zůstává dlouhodobá stabilita, která však není vždy vyžadována. Některé elektronické aplikace zastarají rychleji morálně než materiálově. Naznačená použití vodivých polymerů jsou jenom částečným výčtem možností jejich uplatnění v běžném životě. Budoucnost jistě přinese mnoho nových a překvapujících aplikací.

*Autoři děkují Grantové agentuře Akademie věd ČR (A 4050907), Ministerstvu školství, mládeže a tělovýchovy ČR (MSM 113 2000 02) a Vedeckej grantovej agentúre Ministerstva školstva SR a Slovenskej akadémie vied (2/1060/21) za finanční podporu této práce.*

## LITERATURA

1. Prokeš J., Nešpůrek S., Stejskal J.: Vesmír 80, 35 (2001).
2. Trivedi D. C., v knize: *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers* (Nalwa H. S., ed.), 2. díl, str. 505. Wiley, Chichester 1997.
3. Rodríguez J., Grande H.-J., Ottero T. F., v knize: *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers* (Nalwa H. S., ed.), 2. díl, str. 415. Wiley, Chichester 1997.
4. Shirakawa H., Louis E. J., MacDiarmid A. G., Chiang C. K., Heeger A. J.: J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1977, 578.
5. Naarmann H.: Synth. Met. 17, 223 (1987).
6. Voss R.: Nature 407, 442 (2000).
7. Xu J. M.: Synth. Met. 115, 1 (2000).
8. MacDiarmid A. G.: Synth. Met. 84, 27 (1997).
9. Unverdorben O.: Ann. Phys. 8, 397 (1826).
10. Fritzsche J.: Bull. Sci. Acad. Imp. Sci. St. Petersb. 7, 161 (1840) a J. Prakt. Chem. 20, 453 (1840).
11. Lethaby H.: J. Chem. Soc. 15, 1561 (1862).
12. Green A. G., Woodhead A. E.: J. Chem. Soc. 97, 2388 (1910).
13. Stejskal J., Kratochvíl P., Jenkins A. D.: Collect. Czech. Chem. Commun. 60, 1747 (1995).
14. Tang X., Sun Y., Wei Y.: Makromol. Chem., Rapid Commun. 9, 829 (1988).
15. Stejskal J., Riede A., Hlavatá D., Prokeš J., Helmstedt M., Holler P.: Synth. Met. 96, 55 (1998).
16. Honzl J., Tlustáková M.: J. Polym. Sci., Part C 22, 451 (1968).
17. Parini V. P., Kazakova Z. S., Berlin A. A.: Vysokomol. Soedin. 12, 1870 (1961).
18. Dennstedt M., Zimmermann J.: Chem. Ber. 20, 857, (1887).
19. Angeli A., Alessandri L.: Gazz. Chim. Ital. 46, 283, (1916).
20. Pratessi G.: Gazz. Chim. Ital. 67, 188, (1937).
21. Diaz A. S., Kanazawa K. K., Gardini G. P.: J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1979, 635.
22. Kanazawa K. K., Diaz A. F., Gleiss R. H., Gill W. D., Kwak J. F., Logan J. A., Rabolt J. F., Street G. B.: J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1979, 854.

23. Kanazawa K. K., Diaz A. F., Gill W. D., Grant P. M., Street G. B., Gardini G. P., Kwak J. F.: *Synth. Met.* **1**, 329 (1980).
24. Gardini G. P.: *Adv. Heterocycl. Chem.* **15**, 95 (1973).
25. Diaz A. F., Martinez A., Kanazawa K. K., Salmon M.: *J. Electroanal. Chem.* **130**, 181 (1981).
26. Bull R. A., Fan F. R., Bard A. J.: *J. Electrochem. Soc.* **129**, 1009 (1982).
27. Zinger B., Miller L. L.: *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 6861 (1984).
28. Wernet W., Monkenbusch M., Wegner G.: *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **5**, 157 (1984).
29. Diaz A. F., Castillo J. I., Logan A. J., Lee W.: *J. Electroanal. Chem.* **129**, 115 (1981).
30. Kudoh Y., Akami K., Matsuya Y.: *Synth. Met.* **95**, 191 (1998).
31. Myers R. E.: *J. Electron. Mat.* **15**, 61 (1986).
32. Kohn W.: *Cs. Cas. Fyz.* **50**, 79 (2000); přeloženo z *Rev. Mod. Phys.* **71**, 59 (1999).
33. Stoneham A. M.: *Theory of Defects in Solids*. Clarendon Press, Oxford 1975.
34. Seeger K.: *Semiconductor Physics*. Springer, Wien 1973.
35. Hrvnák L., Bezák V., Foltin J., Ožvold M.: *Teória tuhých látok*. Veda, Bratislava 1978.
36. Mott N. F., Davis E. A.: *Electron Processes in Non-Crystalline Materials*. Clarendon Press, Oxford 1979.
37. Anderson P. W.: *Phys. Rev. Lett.* **34**, 953 (1975).
38. Efros A. L., Shklovskii B. I.: *J. Phys. C* **8**, L49 (1975).
39. Li Q., Cruz L., Phillips P.: *Phys. Rev. B* **47**, 1840 (1993).
40. Abeles B., Sheng P., Coutts M. D., Arie Y.: *Adv. Phys.* **24**, 407 (1975).
41. Zuppiroli L., Bussac M. N., Paschen S., Chauvet O., Forro L.: *Phys. Rev. B* **50**, 5196 (1994).
42. Samukhin A. N., Prigodin V. N., Jastrabík L., Epstein A. J.: *Phys. Rev. B* **58**, 11354 (1998).
43. Epstein A. J., v knize: *Advances in Synthetic Metals* (Bernier P., Lefrant S., Bidan G., ed.), str. 349. Elsevier, Amsterdam 1999.
44. Cao Y., Smith P., Heeger A. J.: *Synth. Met.* **48**, 91 (1992).
45. Li W., Wan M.: *Synth. Met.* **92**, 121 (1998).
46. Majidi M. R., Kane-Maguire L. A. P., Wallace G. G.: *Polymer* **37**, 359 (1996).
47. Aboutanos V., Kane-Maguire L. A. P., Wallace G. G.: *Synth. Met.* **114**, 313 (2000).
48. Chen Z. D., Takei Y., Deore B. A., Nagaoka T.: *Analyst* **125**, 2249 (2000).
49. Gospodinova N., Mokreva P., Tsanov T., Terlemezyan L.: *Polymer* **38**, 743 (1997).
50. Haba Y., Segeal E., Narkis M., Titelman G. I., Siegmann A.: *Synth. Met.* **110**, 189 (2000).
51. Prokeš J., Stejskal J., Křivka I., Tobolová E.: *Synth. Met.* **102**, 1205 (1999).
52. Stejskal J., Špírková M., Riede A., Helmstedt M., Mokreva P., Prokeš J.: *Polymer* **40**, 2487 (1999).
53. Stejskal J., Kratochvíl P., Armes S. P., Lascelles S. F., Riede A., Helmstedt M., Prokeš J., Křivka I.: *Macromolecules* **29**, 6814 (1996).
54. Neoh K. G., Tan K. K., Goh P. L., Huang S. W., Kang E. T., Tan K. L.: *Polymer* **40**, 887 (1999).
55. Huang Z., Wang P.-C., Feng J., MacDiarmid A. G., Xia Y., Whitesides G. M.: *Synth. Met.* **85**, 1375 (1997).
56. Omastová M., Pavlinec J., Pionteck J., Simon F.: *Polym. Int.* **43**, 109 (1997).
57. Stejskal J., Sapurina I., Prokeš J., Zemek J.: *Synth. Met.* **105**, 195 (1999).
58. Stejskal J., Kratochvíl P., Helmstedt M.: *Langmuir* **12**, 3389 (1996).
59. Mandal B. M., Banerjee P., Bhattacharyya N. S., v knize: *Polymeric Materials Encyclopedia* (Salamon J. C., ed.), str. 6670. CRC Press, New York 1996.
60. Mermilliod N., Tanguy J., Petiot F.: *J. Electrochem. Soc.* **133**, 1073 (1986).
61. Garnier F., Haljalaoui R., Yassar A., Srivastava P.: *Science* **265**, 1684 (1994).
62. Gul V. E., v knize: *Structure and Properties of Conducting Polymer Composites*. VSP, Utrecht 1996.
63. Omastová M., Chodák I., Pionteck J., Pötschke P.: *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* **35**, 1117 (1998).
64. Křivka I., Prokeš J., Kužel R., Stejskal J., Kratochvíl P.: *Chem. Listy* **90**, 61 (1996).
65. Tebbutt P.: *New Sci.* **257**, 17 (1992).
66. Anonym: *Chem. Br.* **35**, 24 (1999).
67. Roth S., v knize: *One-Dimensional Metals*, kap. 5. VCH, Weinheim 1995.
68. Armes S. P., Maeda S.: *Polym. Prepr.* **35** (2), 217 (1994).
69. Janča J., Gospodinova N.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* **63**, 155 (1998).
70. Křivánková L., Pantúčková P., Boček P.: *Electrophoresis* **21**, 627 (2000).
71. Jin Z., Su Y., Duan Y.: *Sens. Actuators B* **72**, 75 (2001).
72. Nagaoka T., Nakao H., Suyama T., Ogura K., Oyama M., Okazaki S.: *Anal. Chem.* **69**, 1030 (1997).
73. Drelinkiewicz A., Hasik M., Kloc, M.: *J. Catal.* **186**, 123 (1999).
74. Wu S., Zeng F., Li F., Zhu Y.: *Eur. Polym. J.* **36**, 679 (2000).
75. Kalvoda R.: *Chem. Listy* **94**, 215 (2000).

**J. Prokeš<sup>a</sup>, J. Stejskal<sup>b</sup>, and M. Omastová<sup>c</sup>** (<sup>a</sup>*Faculty of Mathematics and Physics, Charles University*, <sup>b</sup>*Institute of Macromolecular Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*, <sup>c</sup>*Polymer Institute, Slovak Academy of Sciences, Bratislava, Slovak Republic*): **Polyaniline and Polypyrrole – Two Representatives of Conducting Polymers**

Conducting polymers, represented by polyaniline and polypyrrole, are interesting objects suited for interdisciplinary studies. They are easily prepared by oxidative polymerization producing cheap and versatile materials suitable for many applications. An increasing number of scientific papers dealing with the topic reflects the growing interest in conducting polymers, their processing as well as in their specific forms, like thin films and colloidal dispersions. The intrinsic colour and conductivity of these polymers, in connection with their organic and macromolecular nature, predetermine their links to the semiconductor physics, physical and organic chemistry and to analytical sciences. Composites based on conducting polymers are interesting for materials science. The range of potential uses covers simple and cheap microelectronic parts, electrochromic devices, electromagnetic shielding, analytical separations, marker particles and sensors. The topical research field expands to new and often unexpected directions.