

# دوپه کردن پلیمرهای رسانای الکتریسته

## Doping of Electrically Conducting Polymers

ناصر ارسلانی، اکبر دادرس مدنی، علی اکبر انتظامی

دانشگاه تبریز، دانشکده شیمی

واژه‌های کلیدی:

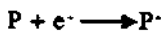
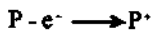
پلیمرهای رسانا، تخریب، دوپه کردن، الکتروشیمیایی، شیمیایی

چکیده

یکی از ویژگیهای بی نظیر پلیمرهای رسانا در مقایسه با نیم رساناهای تجارتنی و فلزات این است که با عمل دوپه کردن توسط معرفهای اکسنده یا کاهنده، رسانایی این مواد را می توان از محدوده عاین تا فلز کنترل کرد. دوپه کردن پلیمرها عموماً به دلیل دارا بودن شکل شناسی رشته‌ای می تواند عملی پیچیده و مبهم باشد، بنابراین درک عمل دوپه کردن نیاز به شناخت بسیار دقیق پلیمر دارد، یعنی درباره اینکه نفوذ دوپه کننده به درون الیاف و رشته‌ها ناشی از یک واکنش شیمیایی با درون یا سطح زنجیرهاست یا یک جذب سطحی ساده در سطح پلیمر، باید اطمینان حاصل کرد.

در این مقاله روشهای شیمیایی و الکتروشیمیایی دوپه کردن و همچنین چگونگی تخریب پلیمرهای دوپه شده بررسی می شود.

کاهنده‌اند:



در این مقاله موارد زیر مورد بحث قرار می گیرد:

- ۱ - روشهای شیمیایی دوپه کردن،
- ۲ - روشهای الکتروشیمیایی دوپه کردن،
- ۳ - تخریب پلیمرهای دوپه شده.

### ۱ - دوپه کردن شیمیایی

پلیمرها نیز همانند نیم رساناها به روش شیمیایی هم با استفاده از منبع گازی و هم منبع مایع دوپه می شوند. دوپه شدن با بخار یکی از قدیمی ترین روشهاست [1,2]. دوپه شدن در این حالت وقتی عملی است که واکنش دهنده شامل مولکولهای خنثی بوده و فشار بخار که با تنظیم دما قابل کنترل است به قدر کافی بالا باشد. در این روش الکترون پذیرنده‌هایی نظیر  $I_2$ ،  $AsF_5$  و  $SbF_5$  می توانند به عنوان دوپه کننده مورد استفاده قرار گیرند. با کنترل دقیق فشار بخار دوپه کننده، چنانگ و همکارانش [3] پلی استیلن را تا هر رسانندگی دلخواه دوپه کرده‌اند.

عمومی ترین روش برای دوپه کردن، تماس پلیمر با محلول دارای دوپه کننده است [4]. تمام مشتقات شناخته شده عوامل دوپه کننده می توانند با انتخاب حلال آلی مناسب تهیه شوند. حلالهای ناقطبی برای حل کردن مولکولهای خنثی مورد استفاده قرار می گیرند (برای نمونه،  $CH_2Cl_2$  در پنتان)، در صورتی که حلالهای قطبی برای مولکولهای قطبی و نمکها به کار می روند (برای نمونه،  $FeCl_3$  در نیترومتان). قابل توجه است که حلالهای آبی به ندرت به کار گرفته شده‌اند. مک دایارمید و همکارانش [5] امکان دوپه کردن پلی استیلن را در محلولهای آبی نظیر محلول  $NbAsF_6$  (۵M) / ۰ در محلول آبی ۵۰٪ HF، محلول آبی

مقدمه

اصطلاح "دوپه کردن" از لغت نامه اجسام نیم رسانا گرفته شده است، زیرا مواد پذیرنده و دهنده الکترون می توانند موجب افزایش رسانایی پلیمرهای با سیستم  $\pi$  مزدوج شوند. بنابراین، عمل دوپه کردن فراتر از انحلال ساده یک ناخالصی در پلیمر است و دوپه کردن می تواند به عنوان یک واکنش اکسایش - کاهش در حالت جامد مورد توجه قرار گیرد.

دوپه کردن پلیمر خنثی (P) با یک الکترون پذیرنده (A) همراه با اکسایش زنجیر است:



در صورتی که دوپه کردن با یک الکترون دهنده (D)، پلیمر خنثی را مطابق واکنش زیر کاهش می دهد:



دوپه کردن می تواند با روش الکتروشیمیایی علاوه بر روش شیمیایی انجام گیرد، که در این حالت الکترونهاى الکترودها عوامل اکسنده یا

Key Words: conducting polymers, degradation, doping, electrochemical, chemical

$H_2SO_4$  و  $HClO_4$  بررسی کرده‌اند. آنها رسانندگی الکتریکی مورد نظر را به دست آوردند و در این عمل تجزیه عنصری نشان داده است که هیچ واکنشی با آب صورت نمی‌گیرد (اکسیژنی که قابل ثبت باشد مشاهده نشده است). با وجود این بیشتر پژوهشگران حلالهای آلی خشک را ترجیح می‌دهند.

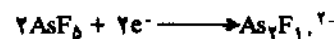
دوپه کننده‌های بسیاری پیشنهاد شده‌اند [4،6]، ولی تنها دوپه کننده‌هایی مورد استفاده قرار می‌گیرند که همراه با ایجاد پایداری شیمیایی خوب، رسانندگی الکتریکی را نیز بالا برند. این ویژگی تعداد دوپه کننده‌های مفید را به انواع  $I_4$ ،  $AsF_6$ ،  $FeCl_4$  و  $MClO_4$  برای الکترون پذیرنده‌ها و  $Na$ ،  $Li$  و  $K$  برای الکترون دهنده‌ها محدود می‌سازد.

الکترون دهنده‌ها بعد از یک واکنش صرفاً تبادل الکترون به شکل کاتیونهای قلیایی ساده نظیر  $Li^+$ ،  $Na^+$  و  $K^+$  در می‌آیند. از این فلزات به شکل نفتالید فلز قلیایی در THF (خشک و تقطیر شده) برای عمل دوپه کردن استفاده می‌شود. از سوی دیگر، الکترون پذیرنده‌ها معمولاً در عمل دوپه کردن با یک تبدیل شیمیایی اضافی همراه‌اند.

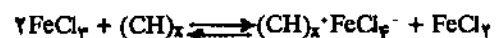
مطالعات طیف بینی رامان [7-9] همراه با مطالعات طیف بینی فوتو الکترون [10] نشان داده‌اند که  $I_4$  به  $I_4^-$  و مقدار کمتری از  $I_4^{2-}$  کاهش می‌یابند. غلظت ید در پلی استیلن می‌تواند به کسر مولی  $0/3$  برسد. سایر هالوژن‌ها نیز مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته‌اند، ولی این هالوژن‌ها به سرعت با پلیمر واکنش می‌دهند و محصولات افزایشی پایداری روی پیوند دوگانه تولید می‌کنند. دوپه کننده خیلی قوی دیگر آرسنیک پنتافلوئورید ( $AsF_6$ ) است که به حد کافی پلی استیلن [2]، پلی پارافینیل [11] را دوپه می‌کند. آرسنیک پنتافلوئورید در فرایند دوپه کردن طبق پیشنهاد کلارک و همکارانش [12] به صورت زیر واکنش می‌دهد:



این مکانیسم توسط گوبلوت و همکارانش [11] با به تله انداختن  $AsF_6^{\cdot -}$  تولید شده در فرایند دوپه کردن روی یک میله سرد تایید شده است. با توجه به این مکانیسم نظریه سالانک و همکارانش [13] رد می‌شود که فرایند دوپه کردن توسط  $AsF_6$  را به صورت زیر پیشنهاد کرده‌اند:



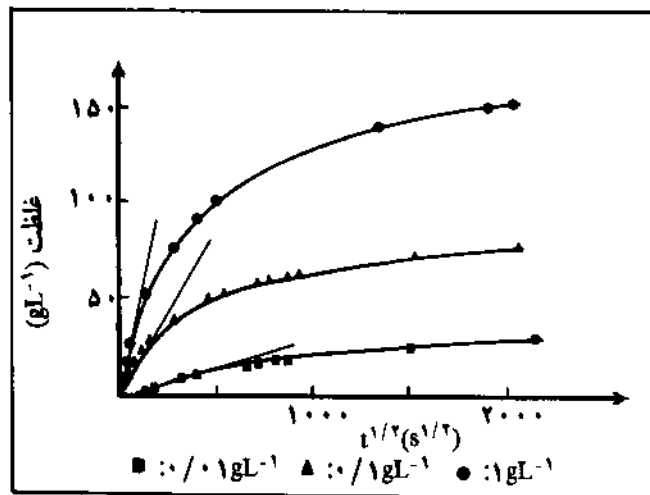
آهن تری کلرید ( $FeCl_4$ ) به عنوان دوپه کننده برای نخستین بار توسط پرون و همکارانش [14] برای دوپه کردن پلی استیلن به کار گرفته شد. آنها نشان داده‌اند که  $FeCl_4$  به عنوان یک پذیرنده الکترون مناسب عمل می‌کند و  $FeCl_4^-$  تولید می‌کند. این موضوع همچنین توسط کونودا و همکارانش [15] که واکنش اکسایش - کاهش زیر را برای دوپه کردن  $(CH)_x$  پیشنهاد کرده‌اند مورد بررسی دقیق قرار گرفته است:



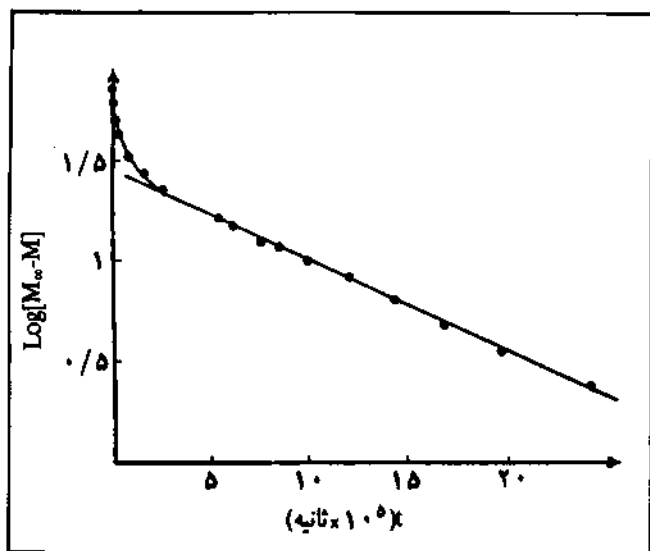
ماهیت حلال نیز می‌تواند در فرایند دوپه کردن نقش داشته باشد. ماتیس و فرانکوئیس [16،17] اثر حلال را بر پلی استیلن دوپه شده نوع n نشان داده‌اند، بدین ترتیب که جایگیری همزمان (co-insertion) حلال و دوپه کننده در مواردی صورت می‌گیرد که انرژی حلالپوشی بین کاتیونهای مولکولهای حلال به اندازه کافی بالا باشد (به عنوان مثال، کاتیونهای قلیایی و تتراهیدروفوران). رسانندگی و همچنین پهنای نوار EPR برای  $(CH_2)_x$  که در آن  $M=Li, Na, K$  است، به شدت با تغییر فشار بخار THF موجود در فضای اطراف فیلم متأثر می‌شود. بدین ترتیب که افزایش رسانندگی تا چندین توان ده در مقادیر کم دوپه کننده و کاهش رسانندگی تا ۴۰ برابر در مقادیر زیاد دوپه کننده مشاهده شده است [18]. جایگیری همزمان THF از همان نوعی است که در گرافیت مشاهده می‌شود. در گرافیت ترکیب بین لایه‌ای (intercalation compound)، ایجاد می‌گردد. البته، در مورد THF این جایگیری همزمان پایداری بسیار کمتری دارد. تولوئن همانند حالتی که گرافیت با فلز قلیایی ترکیب بین لایه‌ای تشکیل می‌دهد، جایگیری همزمان THF را آسانتر می‌کند.

اثر غلظت دوپه کننده: سرعت دوپه کردن و ماکسیمم مقدار دوپه کننده را می‌توان به وسیله غلظت دوپه کننده به هنگام استفاده از منبع مایع یا فشار جزئی آن در صورت کاربرد منبع گازی کنترل کرد. مقدار متوسط دوپه شدگی به صورت تابعی از زمان برای بسیاری از دوپه کننده‌ها در غلظتهای گوناگون و در پلیمرهای مختلف اندازه گیری می‌شود. مقدار دوپه شدگی می‌تواند به طور مستقیم با سنجش افزایش وزن [19،20] یا با اندازه گیری پرتوزایی [21] انجام گیرد. مقدار دوپه شدگی را می‌توان همچنین به طور غیر مستقیم با اندازه گیری یک خاصیت فیزیکی که متناسب با مقدار دوپه شدگی باشد به دست آورد، مانند اندازه گیری رسانندگی الکتریکی [14]، طیف بینی ESR [22] یا پراش سنجی نوترون بلادرنگ (diffraction real-time neutron) [23]. مثالهای نوعی در شکلهای ۱ و ۲ داده شده‌اند. شکل ۱ تغییرات مقدار ید جذب شده توسط فیلم پلی استیلن را بر حسب ریشه دوم زمان نشان می‌دهد که در محلولی از غلظتهای مختلف ید ( $0/1$ ،  $0/0/1$  و  $1g/L$ ) در پتان غوطه‌ور است. با به کار بردن  $^{125}I$  غلظت ید با شمارش پرتوزایی اندازه گیری می‌شود. شکل ۲ رسانندگی را نسبت به زمان نشان می‌دهد که فیلم پلی استیلن سیس در محلولی آبی سولفوریک اسید در غلظتهای مختلف غوطه‌ور می‌شود. همین رفتار برای تمام دوپه کننده‌ها در  $(CH)_x$  [24]، پلی پارافینیل [11] و در تمام پلیمرهای رسانای دوپه شده به روش شیمیایی مشاهده می‌شود. مقدار دوپه شدگی با افزایش غلظت دوپه کننده افزایش می‌یابد. با وجود این، هنوز مشخص نشده است که آیا دوپه شدگی به سمت یک مقدار حداکثر میل می‌کند یا اینکه دائماً به طور آهسته و پیوسته ولی یکنواخت، به دلیل واکنشهای شیمیایی ناخواسته، افزایش پیدا می‌کند.

کرده‌اند که اگر نمونه‌های پلی استیلنی که به طور جزئی دوپه شده‌اند در خلاء نگهداری شوند، تغییر محسوسی در مقاطع (profiles) ناخالصی به وجود نمی‌آید، یعنی هیچ گونه نفوذ به خارج (exo-diffusion) صورت نمی‌گیرد. از سوی دیگر، بنیر و همکارانش [21]، پکر و جانوسی [4] دلیل روشنی برای نفوذ به خارج نمونه دوپه شده اولیه‌ای ارائه داده‌اند که در پنتان یا هگزان غوطه‌ور شده است (شکل ۳). کاهش دوپه شدگی (undoping) در دماهای یکسان برای پلی استیلن غوطه‌ور شده در محلولهایی که به طور مرتب از مقدار ید آنها کاسته می‌شود، اندازه‌گیری شده است. به هر حال سینتیکهای دوپه شدگی و کاهش دوپه شدگی متقارن نیستند. نخستین مرحله کاهش دوپه شدگی سریع است و با همان سرعت فرایند دوپه شدن، کاهش دوپه شدگی نیز اتفاق می‌افتد. باقیمانده دوپه کننده، پلیمر را به دشواری ترک می‌کند.

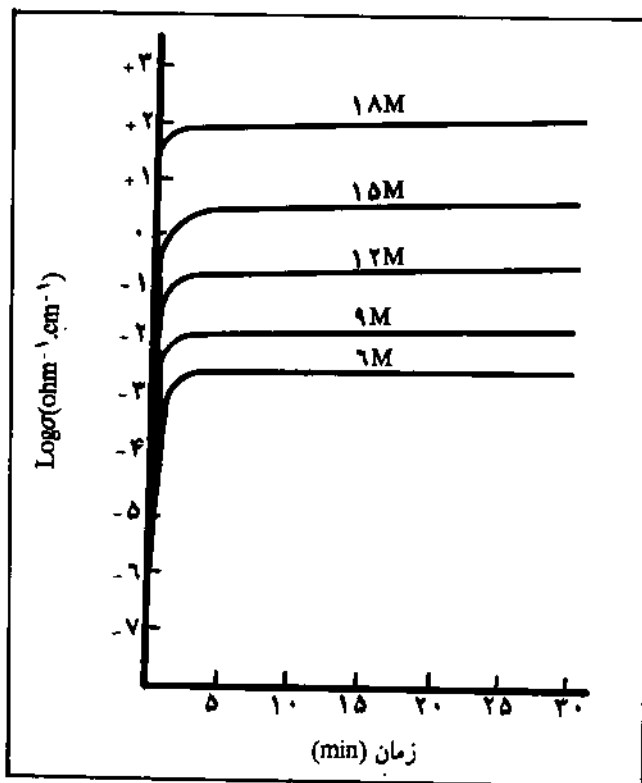


شکل ۱ - اثر غلظت منبع دوپه کننده (۴ در پنتان) بر سرعت و میزان دوپه شدگی  $(CH)_x$  [21]



شکل ۳ - سینتیک جدا شدن ید از  $M_{\infty}(CH)_x$  مقدار اولیه ید در نمونه دوپه شده به طور یکنواخت است.  $M$  مقدار ید آزاد شده بعد از زمان  $t$  در اثر فرو بردن نمونه در محلول  $0.1 \text{ g.L}^{-1}$  ید در پنتان [21].

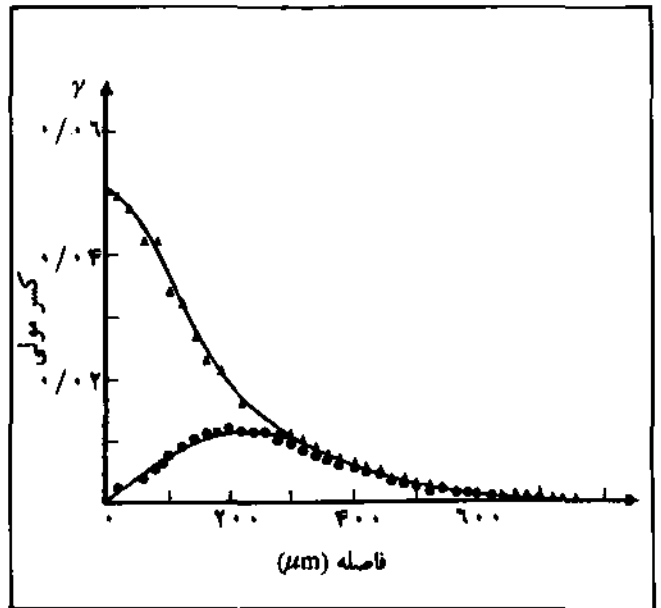
نتایج بالا این تصور را به وجود می‌آورد که فرایند دوپه شدگی غیر همجنس (inhomogeneous) است، زیرا برخی مواضع ترجیحی در سطوح رشته‌ها، کنار رشته‌ها یا در بین رشته‌ها وجود دارد که برخی از دوپه کننده‌ها برخلاف سایر مواد ممکن است به طور برگشت ناپذیر در آنها تثبیت شوند. این موضوع توسط بنیر و پکر [27] با شرایط تجربی زیر روشن شده است: چند مقطع نفوذ برای آهن در فیلمهای پلی استیلن با دقت زیاد در طی فرایند دوپه شدن با  $FeCl_3$  و با به کارگیری ایزوتوپ پرتوزای و تکنیک برشی (sectioning) مورد بررسی قرار گرفته است و همچنین نفوذ به درون (in-diffusion) از یک محلول دارای دوپه کننده نشاندار و نفوذ به بیرون (out-diffusion) به سوی یک محلول غیرفعال



شکل ۲ - اثر غلظت منبع دوپه کننده (محلول آبی سولفوریک اسید) بر سرعت و میزان دوپه شدگی  $(CH)_x$  [5]

برگشت پذیری: آیا دوپه شدن یک فرایند برگشت پذیر است یا برگشت ناپذیر؟ پاسخهای داده شده به این سوال در نگاه اول ضد و نقیض هستند. جانوسی و همکارانش [25] و بنویت و همکارانش [26] گزارش

مطالعه شده است. سیرشدگی پلیمر یاد شده به وسیله این دوپه کننده در کسر مولی ۰/۰۷ حاصل می شود. مثالی به عنوان نمونه از مقطع نفوذ با فاصله طولانی در شکل ۴ نشان داده شده است. این مقطع بعد از ۱۵ ساعت در ۲۰°C از محلول ۰/۲۲M FeCl<sub>4</sub> در نیترومتان که با <sup>59</sup>FeCl<sub>4</sub> نشاندار شده به دست آمده است. همین شکل مقطع به دست آمده بعد از دو مرحله متوالی زیر را نشان می دهد: سه ساعت نفوذ به درون از همان محلول پرتوزای و ۱۲ ساعت نفوذ به بیرون در درون محلول غیرفعال (که همان محلول FeCl<sub>4</sub> در نیترومتان با همان غلظت است). به نظر می رسد غلظت آهن در ابتدا که نمونه در تماس با محلول غیرفعال است به صفر کاهش می یابد. این آزمایشها نشان می دهند که تعویض ایزوتوپی آهن فعال و غیرفعال یک واکنش سریع می باشد و پیشنهاد شده است که موقعیتهای ترجیحی که دوپه کننده ها به طور برگشت ناپذیر در آنها تثبیت شوند وجود ندارد. در مورد اینکه چرا این عمل در منبع گازی اتفاق نمی افتد دلیل ترمودینامیکی وجود ندارد، ولی رسانندگی الکتریکی نمونه های پلی استیلنی که با ید دوپه شده اند به آرامی و با گذشت زمان از بین می روند. این پدیده با نمونه هایی که توسط رزین ضد آب پوشش داده شده اند تأیید شده است. بدین ترتیب که کاهش آهسته σ پس از مدتی مشاهده می شود [28].



شکل ۴ - مقطع توزیع <sup>59</sup>FeCl<sub>4</sub> پرتوزای در (CH)<sub>x</sub>، پلیمر ۳-ساعت در محلول پرتوزای برای نفوذ به درون آن قرار گرفت و بعد از آن ۱۲ ساعت در محلول غیرفعال، نفوذ به بیرون پلیمر انجام گرفته (a). مقطع برای ۱۵ ساعت نفوذ به درون پلیمر برای مقایسه گزارش شده است (b). [27]

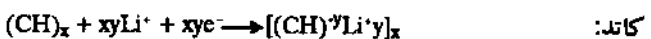
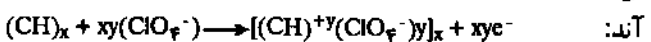
به طور خلاصه دوپه کردن پلیمرهای رسانا توسط نفوذ دوپه

کننده و تشکیل ترکیبات بین لایه ای (ناشی از ورود عامل دوپه کننده بین لایه ها) یا مسیرهایی برای دوپه کردن نوع n و دوپه کردن نوع p صورت می گیرد. بنابراین در بیشتر موارد پلیمرهای دوپه شده و ترکیب بین لایه ای گرفتار قابل مقایسه با یکدیگرند [29]. ولی در غیاب مداخله کننده هایی نظیر اکسایش، واکنشهای افزایشی دوپه کننده ها روی پیوندهای دوگانه و پیوندهای عرضی، به نظر می رسد که دوپه شدن فرایندی برگشت پذیر باشد.

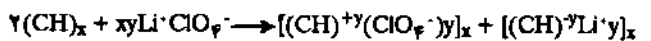
## ۲- دوپه کردن الکتروشیمیایی

الکترولیت مایع: نیگری و همکارانش [32] نشان داده اند که فیلمهای پلی استیلن ممکن است به طور دلخواه و به روش الکتروشیمیایی p دوپه شوند و از ناحیه نیم رسانا به ناحیه فلزی منتقل شوند. این عمل به واسطه ترکیب شدن پلیمر به آنیونهایی چون I<sub>3</sub><sup>-</sup>، ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> و AsF<sub>6</sub><sup>-</sup> صورت می گیرد و ترکیب عمومی این مواد به صورت [CH<sup>+</sup><sub>x</sub>-Ay]<sub>x</sub> در می آید. عموماً ترکیب الکترولیت به کار رفته شامل نمکهای آمونیم تترا بوتیل حل شده در CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> است و اکسایش در ۸/۰ ولت نسبت به الکتروود Ag/Ag<sup>+</sup> آغاز می شود. به عنوان مثال، دوپه کردن فیلم پلی استیلن سیس (۱x۳x۰/۰۱cm) توسط الکترولیز در الکترولیت Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> و CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> به مدت یک ساعت در ۹ ولت، ترکیب [CH(ClO<sub>4</sub>)<sub>0/094</sub>]<sub>x</sub> را به دست می دهد. وقتی جریان از ۰/۹۵ به ۳/۴ میلی آمپر افزایش می یابد، رسانندگی الکتریکی به ۹۷۰ Scm<sup>-1</sup> می رسد.

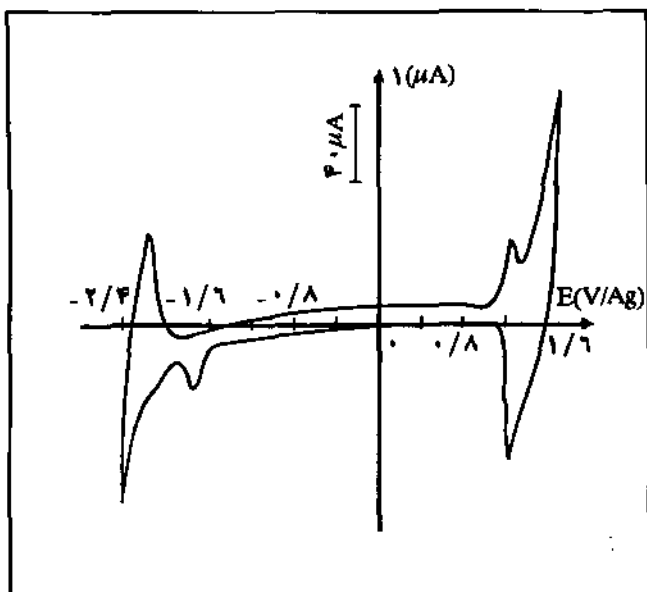
مک ایتز و همکارانش [30] پس از آزمایشهای چندی دریافتند که دوپه شدن الکتروشیمیایی با جاری شدن جریان الکتریکی در شرایطی انجام می گیرد که یک قطعه باریک پلی استیلن و یک قطعه باریک لیتیم در محلول LiClO<sub>4</sub> در THF قرار گرفته و به یکدیگر و به یک آمپرسنج متصل شده باشند. این مجموعه در طی فرایند دوپه شدن به صورت یک باتری عمل می کند. این پژوهشگران همچنین دریافتند که پلی استیلن می تواند به خوبی به طور برگشت پذیر و به روش الکتروشیمیایی n دوپه شود. وقتی دو قطعه باریک پلی استیلن در محلول LiClO<sub>4</sub> در پروپیلن کربنات یا THF وارد شوند و به یک منبع جریان مستقیم (d.c) با ولتاژ بیش از ۴ ولت وصل گردند، قطعه متصل به قطب مثبت باتری p دوپه می شود و همزمان قطعه متصل به قطب منفی باتری n دوپه می گردد. اکسایش و کاهش همزمان فیلمهای متصل به الکتروود مثبت (آند) و الکتروود منفی (کاتد) به ترتیب واکنشهای زیر را موجب می شوند [31,32].



واکنش کلی:



کاهش الکتروشیمیایی PPP توسط مورس و همکارانش [34] با روشی اندک متفاوت اجرا شده است. در این روش پودر PPP روی یک پلاتین فشرده می‌شود و پیش دوپه شدن ضرورتی پیدا نمی‌کند. کار بعدی در زمینه دوپه کردن الکتروشیمیایی PPP توسط فرویر و همکارانش [35] با فیلمهای نازکی انجام گرفت که به وسیله کاهش الکتریکی ابتدایی در حالت دوپه نشده حاصل شده بودند که در نتیجه آنها دوپه کردن نوع n و p را در همان الکترولیت  $Bu_4NBF_4$  در استونیتریل اجرا کردند. در این روش دو الکتروود با فیلم نازک PPP پوشش داده می‌شوند. ولتاژ با روبش کردن توسط یک پتانسیل پا (potentiostat) رفت و برگشت می‌کند. بیکهای آندی و کاتدی در شکل ۵ نشان داده شده‌اند. در شروع آزمایش، لایه رسانا از سمت نزدیک به الکتروود به طور پیوسته با کاهش ناحیه عایق رشد می‌کند. به زودی این ناحیه عایق تحلیل می‌یابد و موازنه بار بین بارهای منفی عبور کرده از میان فیلم و بارهای مثبتی که در فیلم باقی می‌ماند به یک یک تیز کاتدی منتهی می‌شود. فرایند معکوس برای پیک آندی قابل اجراء است. اختلاف  $2/8$  ولت بین پیکها با مقدار شکاف انرژی  $2/8 eV$



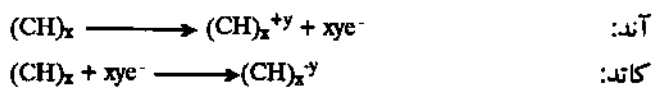
شکل ۵ - ولتاموگرام نشان دهنده اکسایش و کاهش پلی پارافنیلین در استونیتریل دارای  $Bu_4NBF_4$  [35]

که به وسیله جذب نوری به دست آمده است توافق خوبی دارد. باید توجه کرد که اختلاف رنگ بین حالت اکسیده و کاهش یکی از بهترین مثالها و کاربردهای دوپه شدن الکتروشیمیایی را به نمایش می‌گذارد.

دوپه کردن الکتروشیمیایی پلی تیوفن توسط پژوهشگران بسیاری مورد بررسی قرار گرفته است. در یکی از این مطالعات با تهیه پلی تیوفن به روش الکتروشیمیایی در حلال استونیتریل و الکترولیتهای

میزان دوپه شدگی (y) می‌تواند به  $0/6$  برسد. آنیونهای مخالف دیگر مانند  $PF_6^-$  نیز می‌توانند به جای  $ClO_4^-$  به کار برده شوند. به علاوه، مشخص شده است که دوپه شدن از نوع n پلی استیلین ممکن است با گونه‌های غیرفلزی نظیر کاتیونهای ترا آمونیم الکیل نیز انجام گیرد. دو قطعه باریک پلی استیلین در محلولی چون  $(Bu_4N)^+(ClO_4)^-$  در پروپیلن کربنات وارد شده و به قطبهای مثبت و منفی منبع d.c وصل می‌شود. به علاوه، p دوپه شدن قطعه باریک متصل به قطب مثبت ترکیب  $[CH^{+y}(ClO_4)^-]_x$  را به وجود می‌آورد و قطعه باریک متصل به قطب منفی ترکیب  $[(CH)^{-y}(Bu_4N)^+]_x$  را به دست می‌دهد. باید توجه کرد که یونهای  $Li^+$ ،  $(Bu_4N)^+$ ،  $(ClO_4)^-$  و  $(PF_6)^-$  در واکنشهای الکتروشیمیایی اکسیده یا کاهش یافته نمی‌شوند و آنها فقط به عنوان یون مخالف خنثی بودن الکتریکی را در سیستم ممکن می‌سازند [30].

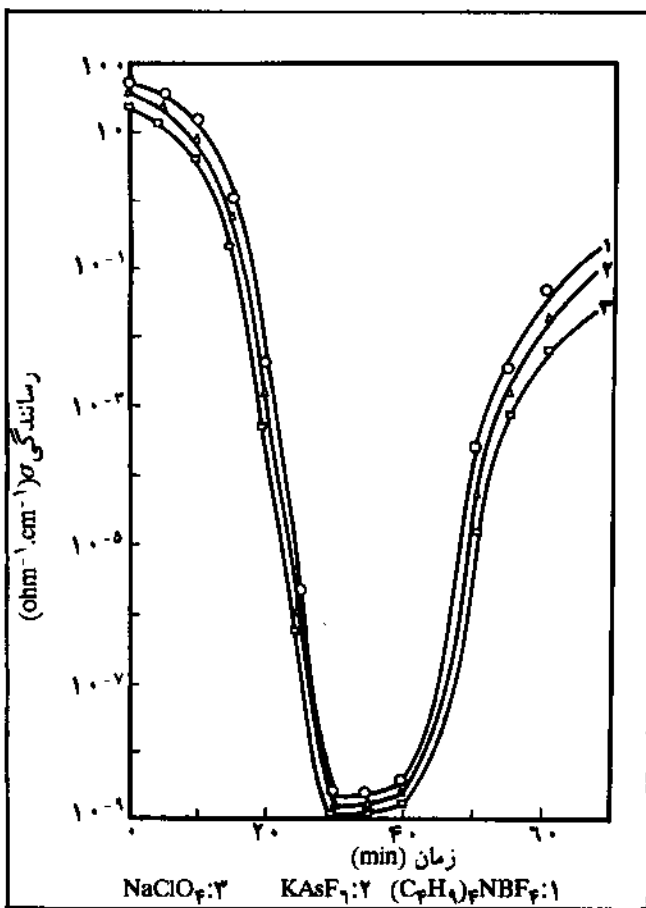
واکنشهای انجام شده در دوپه شدن الکتروشیمیایی عبارت‌اند از:



دوپه کردن الکتروشیمیایی پلی پارافنیلین (PPP) توسط شاکلت و همکارانش [45] شرح داده شده است. آنها نشان داده‌اند که PPP مانند پلی استیلین می‌تواند به طور الکتروشیمیایی به شکل n یا p با یونهای مخالفی نظیر  $Li^+$ ،  $AsF_6^-$  دوپه شود. پلیمر ابتدا به صورت پودر قهوه‌ای سستی تهیه می‌شود که برای کاربرد به عنوان الکتروود به شکل صفحات فشرده در می‌آید. برخلاف فیلمهای پلی استیلین رسانندگی PPP قبل از دوپه شدن به حدی کم است که دوپه کردن الکتروشیمیایی آن بسیار مشکل است. بنابراین، برای رسیدن به رسانندگی اولیه بیش از حدود  $10^{-6} Scm^{-1}$ ، صفحات به آرامی با تماس اندک به دوپه کننده‌هایی نظیر  $NOBF_4$  یا سدیم نفتالید دوپه می‌شوند. الکتروولیز پس از این پیش دوپه شدن عملی می‌گردد. برای اجرای دوپه شدن پذیرنده با  $PF_6^-$ ، الکتروود پلیمر در پتانسیل مثبت نسبت به الکتروود مخالف در یک سلول الکتروشیمیایی قرار می‌گیرد که دارای محلول  $0/5M$  آمونیم تترابوتیل هگزا فلورو فسفات در پروپیلن کربنات کاملاً خشک است. دوپه شدن دهنده توسط لیتیم با به کارگیری یک الکتروود مخالف لیتیم در محلول  $0/5M$  لیتیم پرکلرات در THF انجام می‌گیرد. فرایندهای دوپه شدن به طور همزمان هنگامی صورت می‌گیرد که الکترونها از سوی لیتیم به پلیمر از راه مدار خارجی جریان پیدا کنند. چنین مجموعه‌ای معرف یک باتری است که تخلیه آن مطابق با فرایند دوپه شدن زیر است:



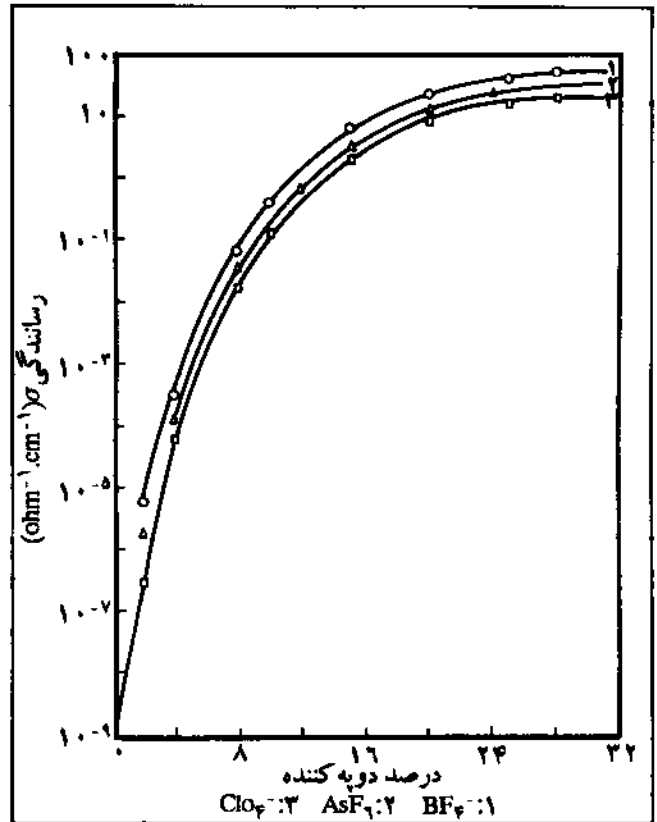
مقادیر دوپه شدگی تا  $y=0/15$  به دست آمده است [33]. اکسایش و



شکل ۷- منحنیهای به دست آمده برای کاهش دوپه شدگی پلی تیوفن به روش الکتروشیمیایی و باز دوپه شدن آنها [36]

نخستین پیک برگشت ناپذیر (کاند III) مربوط به کاهش بار مثبت ته مانده است. دومی موج (کاند IV) به کاهش برگشت پذیر یا دوپه شدن نوع n پلیمر مربوط است. سرانجام سومین موج (کاند V) به کاهش برگشت ناپذیر موادی مربوط می شود که در اثر تخریب برگشت ناپذیر ماتریس پلیمر حاصل می شوند. تخریب از راه حذف سریع پروتون در مورد پلیمرهای تک استخلافی یا بدون استخلاف انجام می گیرد. در حالت پلی فلورنهای تک استخلافی و بدون استخلاف موجهای IV و V کاندی به قدری به هم نزدیک اند که تفکیک دقیق بین n دوپه شدن برگشت پذیر و کاهش برگشت ناپذیر مواد را ممکن می سازند. در حالت پلیمرهای ۹ و ۹ دو استخلافی (شکل ۱۰) دوپه شدن برگشت پذیر بدون تخریب مواد امکان پذیر است. بیشترین مقدار n دوپه شدن ۰/۲۵ است، یعنی یک بار منفی برای چهار فلورن. همچنین در حالت p دوپه شدن، n دوپه شدن مواد کاملاً برگشت پذیر نیست و پلیمر بار منفی ته مانده ای دارد که می تواند تنها بعد از رفتار آندی تا آستانه پتانسیل اکسایش پلی فلورن اکسید شود. اکسایش بار منفی ته مانده به ظاهر شدن موج جدید برگشت ناپذیر آند III منجر می شود (شکل ۱۱).

مختلف، تغییرات رسانندگی الکتریکی پلیمر با توجه به میزان دوپه شدگی در الکترولیتهای مختلف اندازه گیری شده که نتایج در شکل ۶ ارائه شده است. همچنین تغییرات رسانندگی الکتریکی در مدت زمان اعمال پتانسیل از مقادیر مثبت بالا به مقادیر مثبت پایین در شکل ۷ نشان داده شده است [36]. در اینجا مناسب است که اثر آنیونهای مختلف را که در تهیه الکتروشیمیایی پلیمرهای رسانای الکتریسته به کار گرفته شده است بر میزان رسانندگی الکتریکی مورد ارزیابی قرار گیرد. جدول ۱ نتایج رسانندگی الکتریکی را برای انواع پلیمرها نشان می دهد.

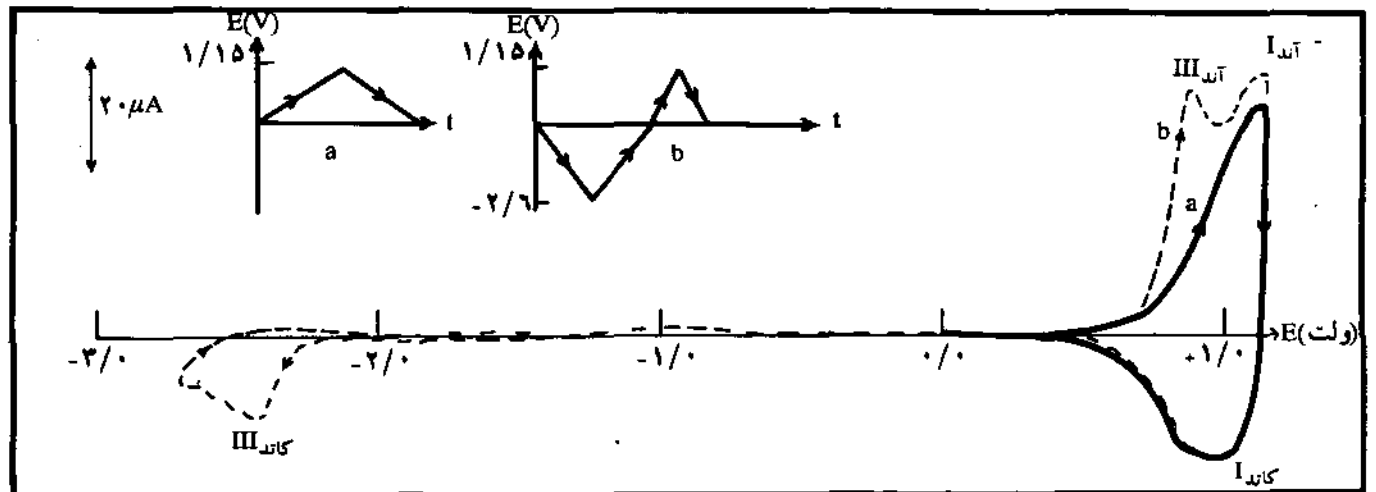


شکل ۶- رسانندگی الکتریکی به صورت تابعی از مقدار دوپه کننده [36]

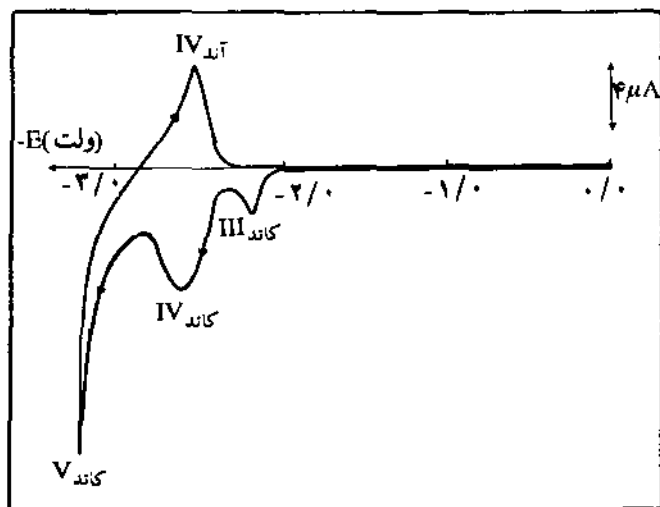
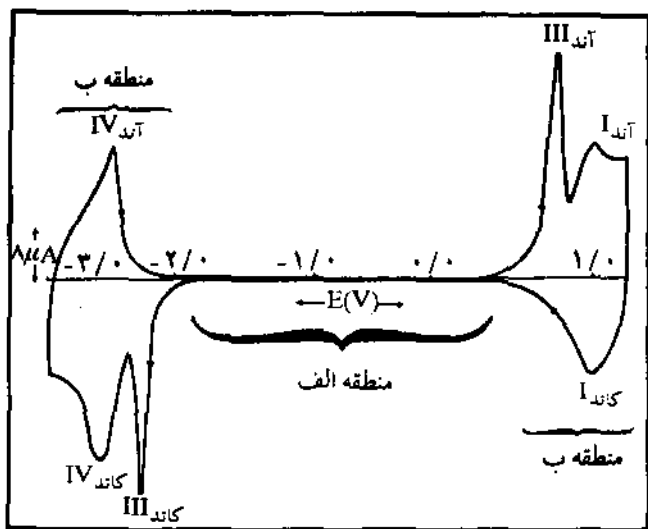
تمام این ویژگیهای جالب در پلی فلورنهای نیز وجود دارد. مطالعه الکتروشیمیایی ترکیبات مختلف فلورن نشان داده است که این ترکیبات می توانند به طور برگشت پذیر تا یک واحد بار به ازای هر فلورن موجود در پلیمر، p دوپه شوند. با وجود این، دوپه شدن الکتروشیمیایی این ترکیبات کاملاً برگشت پذیر نیست. در واقع، این مواد قبل از حذف کامل دوپه کننده آنها عایق می شوند، به طوری که بار ته مانده ای در پلیمر وجود دارد (شکل ۸).

در اثر کاهش شدن آنها [37] در استونیتریل دارای ۰/۱M آمونیم ترا بوتیل تترافلوربورات توسط پتانسیلهای کاندی سه موج مشاهده می شود (شکل ۹).

رسانندگی $\text{Scm}^{-1}$	میزان اکسایش	آنیون	پلیمر
۳۰-۱۰۰	۰/۲۵-۰/۳۲	هگزافلوروسفات	پلی پیرویل
۶۰-۲۰۰	۰/۳۰	پرکلرات	
۰/۳	۰/۳۰	هیدروژن سولفات	
۰/۰۱	-	فلوئوروسولفونات	
۰/۳-۱	۰/۳۱	تری فلورو متیلن سولفونات	
۵۰	۰/۳۳	پارابروم بنزن سولفونات	
۲۰-۱۰۰	۰/۳۲	پارانولون سولفونات	
۱۲	۰/۲۵	تری فلورو استات	
۰/۰۲-۲۰	۰/۰۵-۰/۳	تترافلورو بورات	پلی تیوفن
۰/۰۲	۰/۰۶	هگزافلوروسفات	
۱۰-۲۰	۰/۱۳-۰/۳	پرکلرات	
۰/۰۰۰۱	۰/۱	هیدروژن سولفات	
۰/۰۰۰۱	۰/۰۲	آنیون TCNQ	
۱۰-۲۰	۰/۳	تری فلورو متیل سولفونات	
۰/۱	۰/۲۲	هیدروژن سولفات	پلی بی تیوفن
۱	۰/۱۲	هگزافلوروسفات	پلی ۳- متیل تیوفن
۱۰-۳۰	۰/۲۵	پرکلرات	
۳۰-۱۰۰	۰/۳	تری فلورو متیل سولفونات	
۱۰-۵۰	۰/۳	تری فلورو متیل سولفونات	پلی ۳ و ۴ دی متیل تیوفن
-	-	تترافلورو بورات	پلی آزولین
۰/۰۲-۱	۰/۲۵	هگزافلوروسفات	
-	-	پرکلرات	
۰/۰۱	-	تولون سولفونات	
۰/۱-۱	۰/۳۱	پرکلرات	

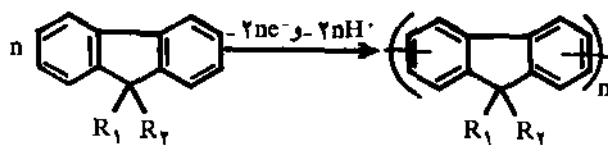


شکل ۸- ولتاموگرام چرخه‌ای در استونیتریل دارای  $0.1\text{M}$  ،  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  (الکتروکاتر: الکتروکاتدین اصلاح شده) که ناشی از اکسایش در پتانسیل ثابت فلورن با غلظت  $10^{-2}\text{M}$  در همان الکترولیت است. الف) چرخه پتانسیل بین  $0.0$  و  $1/15$  ولت و ب) چرخه کاتدی قبلی بین  $0.0$  و  $-2/6$  ولت پیش از چرخش بین  $0.0$  و  $1/15$  ولت [37]

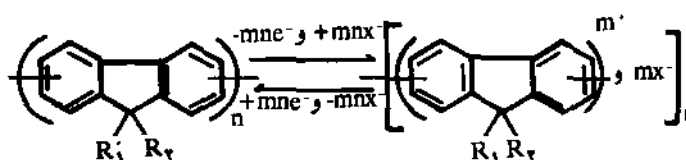


شکل ۱۱ - ولتاموگرام چرخه‌ای در استونیتریل دارای ۰/۱M و Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> با سرعت رویش ۱۰۰ mVs<sup>-1</sup>. الکتروکاتر پلاتین با پوشش پلی (۹ و ۹ دی متیل فلورن) است و متوسط غلظت سطح مکانهای فعال  $2 \times 10^{-2} \text{ mol.cm}^{-2}$  است. پلیمر رسانای نوع p (نخستین منطقه ب)، پلیمر عایق (منطقه الف) و سرانجام پلیمر رسانای نوع p (دومین منطقه ب) انواع حالتی است که پلیمر با توجه به نوع پتانسیل به خود می‌گیرد [37].

شکل ۹ - ولتاموگرام چرخه‌ای در استونیتریل دارای ۰/۱M و Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> با سرعت رویش ۱۰۰ mVs<sup>-1</sup>. الکتروکاتر پلاتین با پوشش پلی ۹ و ۹ دی متیل فلورن است. مقدار کل بار مصرفی برای پوشش دهی ۵ × ۱۰<sup>-۲</sup> C می‌باشد [37].

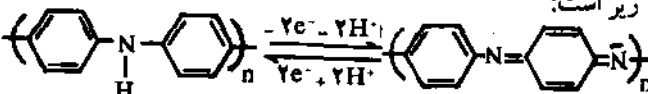


کربن سیاه به صورت قرص درآید. پلی آنیلین می‌تواند به روش الکتروشیمیایی رسانای الکتریسته شود [38]. قرص یاد شده در سلولی قرار می‌گیرد که با محلول لیتیم پرکلرات در پروپیلن کربنات پر شده است. قطب منفی صفحه آلومینیومی است که سطح آن با لیتیم پوشیده شده است. لیتیم به روش الکتروشیمیایی روی صفحه رسوب داده شده است. واکنش به صورت زیر است:



شکل ۱۰ - مکانیسم پلیمر شدن فلورن [37]

پلیمر رسانای الکتریسته در حالت اکسیده بدون وارد شدن هرگونه مولکولی، همان طور که برای بیشتر دوپه کننده‌ها در پلیمرهای رسانای معمولی مشاهده کردیم، ایجاد می‌شود. پلی آنیلینها در حال حاضر می‌توانند با روش الکتروشیمیایی به صورت مواد پایدار و قابل تولید مجدد، تهیه شوند [39]. مکانیسمهای دوپه شدن و برگشت آن به صورت زیر است:



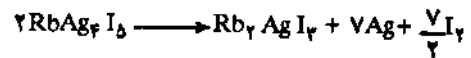
این پلیمرها در محدوده وسیعی از پتانسیل رسانا می‌باشند. وجود آب نقش مهمی را بازی می‌کند. مطالعات NMR و بررسی انتقال که توسط نشاتین و همکارانش [40] انجام گرفته، مشخص کرده است که مبادله پروتون بین پلیمر و فاز آبی با سرعت  $10^8 \text{ s}^{-1}$  انجام می‌گیرد. بنابراین pH

مواد یاد شده جزء دسته جالبی از پلیمرهای الکتروفعال اند که می‌توانند به روش الکتروشیمیایی در دو مسیر و در همان الکترولیت (Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>) در ولتاژهایی با اختلاف بیش از ۳/۶ ولت دوپه شوند. به علاوه، این پلیمرها یک یا دو حالت اکسایش - کاهش برگشت پذیر دارند که به نوع اختلاف R<sub>1</sub> و R<sub>2</sub> بستگی دارد. هر مرحله اکسایش با تفاوتی در رنگ مواد همراه است. بنابراین، هر پلیمر می‌تواند به عنوان یک وسیله الکتروورنگی به کار رود. پلی (۹ و ۹ دی متیل فلورن) به عنوان مثال در حالت خنثی زرد و در حالت دوپه شده نوع p صورتی و در حالت دوپه شده نوع p بنفش رنگ است. پلی آنیلین در حاشیه این گروه از پلیمرهای دوپه شده به روش الکتروشیمیایی قرار می‌گیرد. پلی آنیلین خود پودر سیاه عایقی است که برای تولید الکتروکاتر رسانا از آن باید با

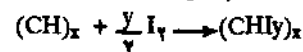


محیط کاملاً به حالت‌های اکسایش - کاهش بستگی دارد. شکل‌های اکسیده و کاهشنده در یک تعادل گرمایی فرض می‌شوند که برای واکنش  $NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+$ ،  $pK_1 = 9/5$ ، و برای واکنش  $N \rightleftharpoons N^+H = 2/5$  باشد.

الکترولیت جامد: دوپه کردن الکتروشیمیایی با الکترولیت‌های جامد نیز کاربرد دارد. در این حالت تماس مکانیکی خوبی بین پلیمر و الکترولیت جامد فراهم می‌شود. این شرایط مناسب به واسطه ماهیت پلاستیکی پلیمرها و به کارگیری الکترولیت‌های جامد به صورت قرص‌های فشرده در کنار پلیمر است. فرایند دوپه شدن در باتری‌های حالت جامد پلی استیلن انجام گرفته است [41]. کاتد پلی استیلن در تماس نزدیک با جامد یونی است که الکتریسیته را از راه حرکت یون‌های فلزی هدایت می‌کند و معلوم شده است که ترجیحاً  $Ag^+$  به عنوان یون فلزی در هالید مختلط  $RbAg_4I_5$  بهترین نتایج را می‌دهد. مقداری بار الکتریکی به درون پیل اعمال می‌گردد که الکترولیت‌ها جزئی  $RbAg_4I_5$  را طبق واکنش زیر سبب می‌شود:



و ید آزاد شده  $(CH)_x$  را دوپه می‌کند.



فرایند پر شدن باید در یک جریان ثابت کم (کمتر از 1mA) اجرا شود. روش فوق میزان دوپه شدن را به طور دقیق مشخص می‌سازد، همان طور که با دوپه کردن الکتروشیمیایی در الکترولیت مایع این عمل امکان پذیر بود.

### ۳- تخریب پلیمرهای دوپه شده مزدوج

همان طور که پیش از این اشاره شد، دوپه کردن پلیمرهای رسانا توسط عوامل اکسند و یا کاهشنده می‌تواند رسانندگی الکتریکی این پلیمرها را از حالت عایق به حالت رسانا برساند. تخریب پلیمرهای رسانا و به عبارت دیگر کاهش رسانایی الکتریکی موضوع مهمی است که باید بررسی شود تا در مواردی از این پدیده جلوگیری شود یا در حالت‌های ویژه مورد استفاده قرار گیرد. رسانایی الکتریکی پلی پیرول دوپه شده می‌تواند در تماس با گاز آمونیاک تا صد مرتبه کاهش یابد. تا زمانی که کاهش رسانایی الکتریکی برگشت پذیر باشد می‌توان از پلی پیرول به عنوان حسگر گاز آمونیاک استفاده کرد. با وجود این مشاهده شده است که یک تغییر برگشت ناپذیر رسانایی به واسطه واکنش کند آمونیاک با پیکره پلیمر وجود دارد. چنین واکنش‌هایی محدوده کاربرد این نوع حسگرها را محدود می‌کند و یکی از مشکلات عمده پلیمرهای رسانا مطرح می‌شود که همان مسئله پایداری محیطی این پلیمرهاست [42].

تخریب پلیمر یا به عبارتی کاهش رسانایی در پلیمرهای مزدوج می‌تواند به چند عامل مربوط باشد. وقتی رسانایی در پلیمر با به کارگیری یک عامل اکسند (دوپه شدن نوع P) ایجاد می‌شود کربوکاتیونها

(سولیتونها، پلارونها و بی پلارونها) تشکیل می‌گردند. در اینجا حالت دوپه شدن نوع P بحث می‌شود، ولی این بحث می‌تواند برای حالت دوپه شدن نوع N نیز بسط یابد. این مناطق، کربوکاتیونها، کاملاً فعال‌اند و نه تنها با عوامل محیطی بلکه با یون‌های مخالف و سایر زنجیرهای پلیمری نیز واکنش می‌دهند [43]. این واکنش پذیری به ساختار پلیمر ارتباط دارد، به عنوان مثال کربوکاتیونها تشکیل شده در پلیمرهایی شبیه پلی استیلن بیشتر از کربوکاتیونها در پلیمرهایی با ناجور اتم مورد توجه گونه‌های فعال قرار می‌گیرند [43,44]. دلیل این امر آن است که وجود رزونانس ایجاد شده توسط ناجور اتم، کربوکاتیون را پایدارتر می‌سازد.

واکنش‌های متعددی با کربوکاتیونها وجود دارد که در نهایت به کاهش رسانایی منجر می‌شود. دستکم سه مورد از این واکنش‌ها در زیر مورد اشاره قرار می‌گیرد:

۱- انتقال الکترون یا واکنش‌های اکسایش - کاهش،

۲- انتقال پروتون یا واکنش‌های اسید - باز،

۳- واکنش‌هایی که به تشکیل پیوند کووالانسی منجر می‌شود.

مثالی که می‌توان برای واکنش‌های نوع اول ارائه داد به صورت

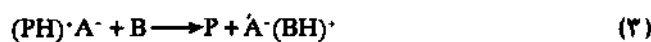
زیر است:



که  $P^+$  و  $P$  به ترتیب شکل‌های دوپه شده و خنثای پلیمر است و  $A^-$  و  $A$  نیز به ترتیب شکل‌های باردار و خنثای آنیون می‌باشد. واکنش (۱) برگشت فرایند دوپه شدن است. مثال دیگر از این نوع واکنش‌ها به صورت زیر است:

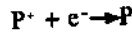


در این واکنش B معرف گونه‌های موجود در محیط می‌باشد. این نوع واکنش‌ها در اساس واکنش‌های جریان بار (charge compensation) نامیده می‌شوند [45] زیرا نتیجه واکنش، خنثی شدن بار اولیه حمل شده روی پلیمر با وارد شدن یک بار با علامت مخالف است. برهم کنش بین آمونیاک و پلیمرهای رسانا، که می‌تواند منجر به از بین رفتن رسانایی شود، در اساس با این نوع واکنش توصیف می‌شود. البته واکنش‌های دیگر بین آمونیاک و پلیمر رسانا امکان پذیر است، از آن جمله واکنش حذف پروتون که به دومین دسته از واکنش‌های کربوکاتیون تعلق دارد. با توجه به اینکه حذف یا افزایش پروتون می‌تواند حامل بار اولیه (در اینجا پلیمر P دوپه شده) را خنثی کند، این دسته از واکنش‌ها را می‌توان جزء واکنش‌های خنثی شدن نیز فرض کرد. مثالی از واکنش انتقال پروتون در زیر نشان داده شده است:

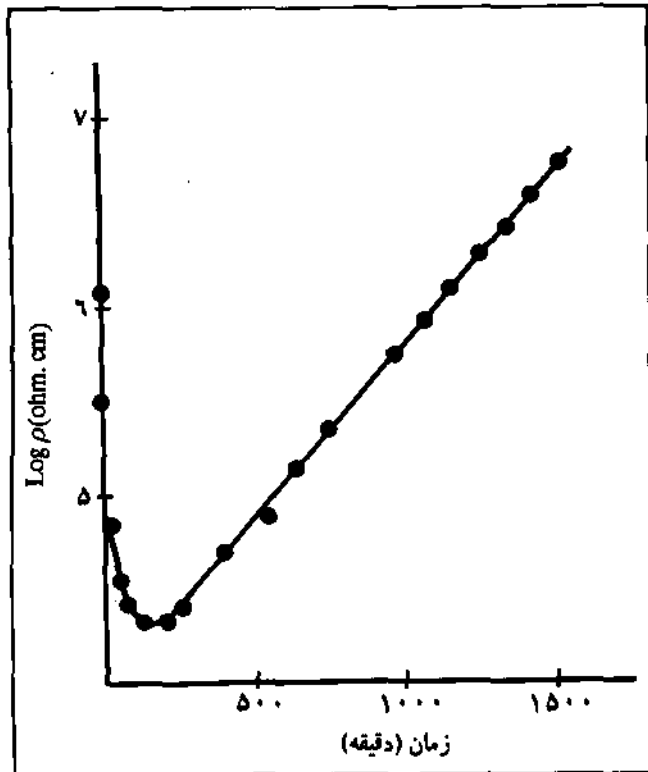
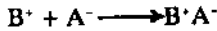


در پلی پیرول، تصور می‌شود که واکنش برگشت پذیر با آمونیاک به حذف برگشت پذیر پروتون متصل به نیتروژن حلقه پیرول ارتباط داشته باشد. در پلی آنیلین نیز تغییر برگشت پذیر رسانایی به واسطه تماس با آمونیاک به حذف برگشت پذیر پروتون مربوط می‌شود [46]. البته، در

انرژی معادل با الکترون خواهی:  $EA(P^{\bullet})$



انرژی پیوند:  $B(B^{\bullet}A^{-})$



شکل ۱۲ - دوپه شدن و تخریب بعدی پلی استیلن به وسیله اکسیژن. ضخامت فیلم  $7\mu m$ ، دما  $50^{\circ}C$  و فشار اکسیژن  $1.0^3 \times 993/79$  پاسکال [49]

$$\Delta H = -B(P^{\bullet}A^{-}) - I(B) + EA(P^{\bullet}) + B(B^{\bullet}A^{-})$$

انرژی پیوند  $B(B^{\bullet}A^{-})$ ، پتانسیل یونش  $I(B)$  و الکترون خواهی  $EA(P^{\bullet})$  پارامترهایی هستند که می توان از منابع جمع آوری کرد. از آنجا که برهم کنشهایی بین  $B$  و زنجیرهای پلیمر می تواند ایجاد شود، لذا در مقادیر پتانسیل یونش و الکترون خواهی باید تصحیحاتی انجام گیرد، که کار بسیار مشکلی است. وجود برهم کنش بین یون مخالف - پلیمر  $B(P^{\bullet}A^{-})$  به اثبات رسیده است. معمولاً در این گونه محاسبات فرض بر آن است که انتقال بار کامل است و دوپه کننده می تواند به صورت یک نقطه باردار مستقر روی زنجیر پلیمر باشد.

### نتیجه گیری

دوپه شدن به عنوان یک واکنش اکسایش - کاهش در حالت جامد موجب افزایش رسانایی الکتریکی پلیمر می شود. اکسایش پلیمر را دوپه

این مورد پروتونهای اسیدی روی پیکره پلیمر وجود دارد.

کارهای تازه روی پلی (۳ آلکیل تیوفنها) نشان داده اند که حذف پروتون می تواند با یک مکانیسم شیمیایی با کاهش سریع گرمای دوپه شدن این مواد صورت گیرد [47]. پیوند اتمهای هیدروژن نخستین گروه متیلن زنجیر آلکیل، که قابلیت رزونانس با پیکره مزدوج پلیمر را دارند، سست است. فرض بر این است که کاهش دوپه شدگی به انتقال پروتون از این گروههای متیلن به آنیون، مربوط باشد. چنین مکانیسمی برای پلی (۳ آلکیل تیوفن) دوپه شده با  $FeCl_4$  که در طی کاهش دوپه شدگی  $HCl$  خارج می شود اثبات شده است.

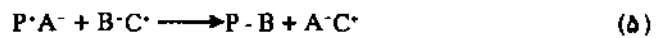
این دو دسته واکنش یاد شده می توانند در بعضی موارد با دوپه شدن دوباره یا واکنش با اسیدها یا بازها برگشت پیدا کنند [48]، لذا، این واکنشها بر سیستم مزدوج پیکره پلیمر اثری ندارند.

سومین نوع واکنشها عموماً برگشت ناپذیرند. مثالی از این واکنشها، واکنش بین کربوکاتیون و آنیون است:



وقتی پلی استیلن خنثی در مجاورت اکسیژن قرار می گیرد ابتدا دوپه شدن باعث بالا رفتن رسانایی پلیمر می شود، ولی بعد از مدت کوتاهی رسانایی به دلیل واکنش بین پلیمر و آنیون پراکسید افت می کند. شکل ۱۲ تغییرات لگاریتم رسانندگی را نسبت به زمان نشان می دهد [49].

نوع دیگری از واکنشهای دسته سوم عبارت است از:



پیوندهای کووالانسی می توانند با توسط واکنش افزایشی یا با واکنش جانشینی تشکیل شوند. واکنش افزایشی بیشتر از واکنش جانشینی موجب کاهش رسانایی الکتریکی می شود و این پدیده بیشتر به دلیل آن است که در اثر افزایش کربن با هیبرید  $SP^2$  به کربن  $SP^3$  تبدیل می شود.

برای پیش بینی اینکه کدامیک از واکنشها خود به خود انجام می شود و کاهش رسانایی را موجب می گردد، اطلاع از تغییر انرژی آزاد واکنشها ضروری است. معادله زیر تغییر انرژی آزاد  $(\Delta G)$  یک واکنش را به پارامترهای آنتالپی  $(\Delta H)$  و آنتروپی  $(\Delta S)$  ارتباط می دهد.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

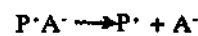
که در این معادله  $T$  دمای واکنش بر حسب درجه کلوین است.

تخمین تغییر انرژی آزاد بدون انجام محاسبات بسیار مشکل شیمی کوانتومی امکان پذیر نیست. برای نمونه واکنش نوع (۲) را در نظر می گیریم. واکنش کلی به صورت زیر است:

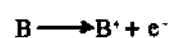


این واکنش به واکنشهای فرعی زیر تقسیم می شود:

انرژی پیوند مورد نیاز:  $-B(P^{\bullet}A^{-})$



انرژی مورد نیاز معادل با پتانسیل یونش:  $-I(B)$



- [10]Kaindl ,G. ,Wortmann ,G. ,Roth ,S. and Menke ,K. ,Solid State Commun. ,41 ,75 (1982).
- [11]Goblot ,J.Y. ,Maurice ,F. ,Froyer ,G. and Pelous ,Y. ,Mol. Cryst. Liq. Cryst. ,118 ,273 (1985).
- [12]Clark ,T.C. ,Geiss ,R.H. ,Gill ,W.D. ,Grant ,P.M. ,Macklin ,J.W. ,Moravitz ,H. Rabolts ,J.F. ,Sayers ,D. and Street ,G.B. , J. Chem. Soc. Chem. Commun. ,332 (1979).
- [13]Salaneck ,W.R. ,Thomas ,H.R. ,Duke ,C.B. ,Paton ,A. ,Plummer ,E.W. ,Heeger ,A.J. and Mac Diarmid ,A.G. ,J. Chem. Phys. ,71 ,2044 (1979).
- [14]Pron ,A. ,Billaud ,D. ,Kulnewicz ,J. ,Budnowski ,C. ,Przyllinski ,J. and Suqualski ,J. ,Mat. Res. Bull. ,16 ,1229 (1981).
- [15]Kunonda ,H. ,Ikemoto ,J. ,Asakura ,K. ,Ishii ,H. , Shirakawa ,H. ,Kobayashi ,T. ,Oyanagi ,H.O. and Matsushita ,M. ,Solid State Commun. ,46 ,235 (1983).
- [16]Mathis ,C. and Francois ,B. ,Makromol. Chem. ,Rapid Commun. ,5 ,359 (1984).
- [17]Mathis ,C. and Francois ,B. ,Synth. Metals ,9 ,347 (1984).
- [18]Rudatsikira ,A. ,Nuffer ,R. ,Mathis ,C. and Francois ,B. , Synth. Metals ,20 ,303 (1987).
- [19]Rachdi ,F. and Bernier ,P. ,Mol. Cryst. Liq. Cryst. ,117 ,121 (1985).
- [20]Show-An Chen and Wu-Chung Chan ,Mol. Cryst. Liq. Cryst. ,117 ,117 (1985).
- [21]Beniere ,F. ,Haridoss ,S. ,Louboutin ,J.P. ,Aldissi ,M. and Fabre ,J.M. ,J. Phys. Chem. Solids ,42 ,649 (1981).
- [22]Genoud ,F. ,Gugliemi ,M. ,Nechstein ,M. ,Genies ,E. and Salmon ,M. ,Phys. Rev. Lett. ,55 ,118 (1985).
- [23]Piekel ,C. ,Hässlin ,H.W. ,Menke ,K. and Roth ,S. ,Mol. Cryst. Liq. Cryst. ,117 ,99 (1985).
- [24]Kiess ,H. ,Meyer ,W. ,Baeviswyl ,D. and Harbeke ,G. ,J. Electron. Mater. ,9 ,763 (1980).
- [25]Janossy ,A. ,Pogany ,L. ,Pekker ,S. and Swietlik ,R. ,Mol. Cryst. Liq. Cryst. ,77 ,185 (1981).
- [26]Benoit ,C. ,Rolland ,M. ,Aldissi ,M. ,Rossi ,A. ,Cadene ,M. and Bernier ,P. ,Phys. Stat. Sol. ,A 68 ,209 (1981).
- [27]Beniere ,F. and Pekker ,S. ,Solid State Commun. ,57 ,835 (1986).
- [28]Pekker ,S. ,Bellec ,M. ,Le Cléac'h ,X. and Bénérière ,F. ,Synth.

شدن نوع p و کاهش آن را دوپه شدن نوع n گویند. عمل دوپه شدن می تواند هم به روش شیمیایی در اثر تماس پلیمر با یک منبع گاز یا منبع مایع و هم به روش الکتروشیمیایی در الکترولیت مایع یا الکترولیت جامد انجام گیرد. عوامل متعددی بر میزان رسانندگی الکتریکی پلیمرها اثر می گذارند که از آن جمله غلظت دوپه کننده ،نوع دوپه کننده و چگونگی دوپه شدن است. بررسیهای دقیق روی فرایند دوپه شدن نشان داده است که فرایند دوپه شدن یک فرایند برگشت پذیر است ،مگر آنکه روی پلیمر واکنشهای افزایشی انجام گیرد یا پیوندهای عرضی ایجاد شود. انجام چنین واکنشهای فرعی موجبات تخریب پلیمر را فراهم می آورد که با کنترل غلظت دوپه کننده و نوع آن می توان از آن جلوگیری کرد. در چنین شرایطی است که می توان فرایند دوپه شدن پلیمرها را مورد استفاده قرار داد و زمینه های کاربردی مناسب از قبیل حسگرهای گازی ،وسایل الکترونوری و باتریها را برای آنها ایجاد کرد.

## مراجع

- [1]Shirakawa ,H. ,Louis ,E.J. ,Mac Diarmid ,A.G. ,Chiang ,C.K. and Heeger ,A.J. ,J. Chem. Soc. Chem. Commun. ,578 (1977).
- [2]Chiang ,C.K. ,Fincher ,C.R. ,Park ,Y.W. ,Heeger ,A.G. , Shirakawa ,H. ,Louis ,E.J. ,Gau ,S.C. and Mac Diarmid ,A.G. ,Phys. Rev. Lett. ,39 ,1098 (1977).
- [3]Chiang ,C.K. ,Gau ,S.G. ,Fincher ,C.R. ,Park ,Y.W. ,Mac Diarmid ,A.G. and Heeger ,A.J. ,Appl. Phys. Lett. ,33 ,18 (1978).
- [4]Pekker ,S. and Janossy ,A. ,In Shothaim ,R. ,(ed.) , Handbook of Conducting Polymers ,Volume 1 ,Marcel Dekker ,New York ,P.45 (1985).
- [5]Mac Diarmid ,A.G. ,Kaner ,R.B. ,Mammone ,R.J. ,and Heeger ,A.J. ,J. Phys. (Paris) ,C3 ,543 (1983).
- [6]Chien ,J.C. ,Polyacetylene ,Academic Press ,New York ,1984.
- [7]Lefrant ,S. ,Litchmann ,L.S. ,Temkin ,H. ,Fitchen ,D.B. , Miller ,D.C. ,Whitwell ,D.C. and Burlitch ,J.M. ,Solid State Comm. ,29 ,191 (1979).
- [8]Rolland ,M. ,Lefrant ,S. ,Aldissi ,M. ,Bernier ,P. ,Rzepka ,E. and Schue ,F. ,J. Electron. Mater. ,10 ,619 (1981).
- [9]Hsu ,S.L. ,Signorelli ,A.J. ,Pez ,G.P. and Baughman ,R.H. ,J. Chem. Phys. ,69 ,106 (1978).

[47]Loponen ,M. ,Private Communication 1990.

[48]Inganäs ,O. ,Erlandsson ,R. ,Nylander ,C. and Lundström J.,  
J. Phys. Chem. ,45 ,427 (1984).

[49]Foot P.J.S. ,Mohammed F. ,Calvert P.D. ,Billingham N.C. J.  
Phys. D20:1354 (1987).

### مزایای نسبی فنجانهای کاغذی و پلیمری اسفنجی

تحلیل مزایای نسبی و کلی استفاده از کاغذهای بدون پوشش در برابر اسفنج دانه‌ای پلی استیرین قالبگیری شده در فنجانهای یک بار مصرف ۸ انسی مثالی عملی از کاربرد کاغذ در برابر پلاستیکها در بسته بندی است. مواد اولیه خام مورد نیاز برای فنجان کاغذی چوب خام و در حدود ۲/۵ مرتبه وزن تمام شده فنجان است و همان مقدار سوخت می خواهد که برای فنجان اسفنج پلی استیرین لازم است. برای فراروش مواد خام حدود ۶ مرتبه بخار بیشتر، ۱۲ مرتبه توان الکتریکی بیشتر و دو مرتبه آب سردکننده بیشتر برای تهیه فنجان کاغذی در مقایسه با فنجان اسفنج پلی استیرین مصرف می شود. سرعتهای نشر به هوا مشابه و به آب معمولا برای فنجان کاغذی بیشتر است.

با توجه به شرایط یاد شده برای فراروش، تمام عوامل اصلی به نفع کاربرد اسفنج پلی استیرین نسبت به کاغذ است. هر دو نوع فنجان پس از مصرف می توانند بازگردانی شوند. تخلیه هردو طرف در محل دفن زباله در شرایط خشک و پس از تراکم، حجمهای مشابهی را اشغال خواهد کرد و به طور مشابه به آهستگی روبه تجزیه و نابودی خواهند نهاد. در شرایط تر اسفنج پلی استیرین به آسانی تخریب نمی شود، ولی امکان دارد به تجزیه مواد دیگر کمک کند. کاغذ در شرایط تر تخریب زیستی می شود و طی این فرایند، متان تولید می کند که یک گاز گلخانه‌ای مهم است. به علاوه، تقاضای زیست شیمیایی اکسیژن و محصولات خیس خوردن در محل دفن را برطرف می سازد و ناپایداری سطح زمین را موجب می شود. هر دو ماده را می توان با هدف بازیابی انرژی به طور کامل سوزاند و خاکستری با حجم ۲ تا ۵٪ حجم زباله‌های ورودی به دست آورد. به طور کلی، از این تحلیل برداشت می شود که در کاربردهای بسته بندی نسبت به اسفنج پلی استیرین، و بسط آن به پلاستیکها به طور عام، در مقایسه با کاغذ باید منصفانه تر از پیش برخورد کرد.

Environmental Management (1991)

Vol.15, No.6, p.731

Metals ,9 ,475 (1984).

[29]Billaud ,D. and Begin ,D. ,Mol. Cryst. Liq. Cryst. ,117 ,103  
(1985).

[30]Mc Innes ,D. ,Druy ,M.A. ,Nigrey ,P.J. ,Nairns ,D.P. ,  
Mac Diarmid ,A.G. and Heeger ,A.J. J. Chem. Soc. Chem.  
Commun. ,317 (1981).

[31]Etemad ,S. ,Heeger ,A.J. and Mac Diarmid ,A.G. ,Ann. Rev.  
Phys. Chem. ,33 ,443 (1982).

[32]Mac Diarmid ,A.G. ,Heeger ,A.J. and Nigrey ,J. ,U.S. Patent  
No.4 ,321 ,114 (1982).

[33]Shacklette ,L.W. ,Elsenbaumer ,R.L. ,Chance ,R.R. ,Sowa ,  
J.M. ,Ivory ,D.M. ,Miller ,G.G. and Baughman ,R.H. ,J.  
Chem. Soc. Chem. Commun. ,361 (1982).

[34]Maurice ,F. ,Froyer ,G. and Pelous ,Y. ,J. Phys. (Paris) ,C3 ,  
587 (1983).

[35]Froyer ,G. ,Pelous ,Y. and Ollivier ,G. ,In:Kuzmani ,H. et al.  
(eds) ,Springer Series of Solid State Science ,Vol.76 ,P.302  
(1987).

[36]Pitchumani ,S. ,Vijayan ,M. and Krishnan ,V. ,B.  
Electrochem. ,4 (4) ,379 (1988).

[37]Rault-Berthelot ,J. ,Angely ,L. ,Delaunay ,J. and Simonet ,J. ,  
Nouv. J. Chim. ,11 ,487 (1987).

[38]Huang ,W.S. ,Humphrey ,B.D. and Mac Diarmid ,A.G. J.  
Chem. Soc. Faraday Trans. I ,82 ,2385 (1986).

[39]Genies ,E.M. ,Hany ,P. and Santier ,C. ,J. d'Electro-Chim. ,  
11 ,26 (1987).

[40]Nechstein ,M. ,Santier ,C. ,Travers ,J.P. ,Chroboczek ,J. ,  
Alix ,A. and Ripert ,M. ,Synth. Metals ,18 ,311 (1987).

[41]Bénière ,F. ,Boils ,D. ,Canepa ,H. ,Franco ,J. ,LeCorre ,A.  
and Louboutin ,J.P. ,J. Electrochem. Soc. ,132 ,1200 (1985).

[42]Billingham. N.C. ,Calvert ,P.D. ,Foot ,P.J.S. and  
Mohammad,F. ,Poly. Deg. and Stab. ,19 ,323 (1987).

[43]Drug ,M.A. ,Rubner ,M.F. and Walsh ,S.P. ,Synth. Met. ,13 ,  
207 (1986).

[44]Chung T.C. ,Kaufman J.H. ,Heeger ,A.J. and Wudl ,F. ,  
Phys. Rev. B ,30 ,702 (1984).

[45]Pekker ,S. and Janossy ,A. ,In:Skotheim ,T.A. (ed.) ,  
Handbook of Conducting Polymer ,Vol.1 ,Marcel Dekker ,  
New York ,45 (1986).

[46]Gustafsson ,G. ,Unpublished Results.