

# الکتروپلیمر شدن تیوفن و برخی مشتقات آن

## Electropolymerization of Thiophenes and some of its Derivatives

بهزاد پورعباس خیرالدین - ناصر ارسلانی - علی اکبر انتظامی

دانشکده شیمی - دانشگاه تبریز

واژه‌های کلیدی:

تیوفن، پلی تیوفن، پلیمرهای رسانا، الکتروپلیمر شدن، ولتامتری چرخه‌ای

چکیده

پلی تیوفنهای رسانا به دو روش الکتروشیمیایی و شیمیایی تهیه می‌شوند. در روش الکتروشیمیایی پلی تیوفنهایی با رسانندگی بسیار بالا به دست می‌آید. این پلیمرها در برابر هوا پایداری نسبتاً خوبی دارند و می‌توانند کاربردهای گسترده‌ای در صنایع داشته باشند. از این رو، الکتروپلیمر شدن تیوفن و مشتقات آن در حلالهای مختلف در حضور الکترولیت‌های گوناگون و در شرایط کاملاً متنوع به طور وسیع بررسی شده است. در این مقاله مکانیسم الکتروپلیمر شدن تیوفن و برخی مشتقات آن، تأثیر استخلافها بر الکتروپلیمر شدن، استوکیومتری واکنش ایجاد فیلم پلیمری، رفتار الکتروشیمیایی فیلمهای تشکیل شده در سطح الکتروود، طیف نگاری در حین رشد زنجیرها و چگونگی جذب مونومر تیوفن به سطح الکتروود مورد بررسی قرار گرفته است.

مقدمه

اکسایش الکتروشیمیایی ناجور حلقه‌های آروماتیک، بنزن ماندها و نابزن ماندها غالباً منجر به ایجاد فیلم پلیمری با خاصیت رسانایی الکتریکی در سطح الکتروود می‌شود [1-5]. فیلمهای نازک پلیمری هنگامی که روی سطح الکتروود کشیده شوند می‌توانند به صورت الکتروشیمیایی بین حالت‌های اکسایش (رسانا) و خشی (نیم رسانا) چرخش داده شوند. فیلمهای ضخیمتر را می‌توان در حالت اکسیده آنها، یعنی در حالت رسانا تهیه کرد و سپس از سطح الکتروود جدا ساخت. از مولکولهای آلی مختلف فیلمهای رسانای پلیمری متنوعی تاکنون تهیه شده است که ناجور حلقه‌هایی نظیر پیرول، تیوفن، ایندول، تیانفتال و کاربازول از آن جمله‌اند. فیلمهای پلیمری رسانا همچنین از بنزن ماندهای چند حلقه‌ای و هیدروکربنهای نابزن مانند نظیر آزولن، فلورن، تری فیلن و پیرن نیز تهیه شده‌اند [1-5].

واکنش الکتروپلیمر شدن از سه جنبه قابل بررسی است:  
- استوکیومتری الکتروشیمیایی واکنش ایجاد فیلم.  
- پارامترهایی که تعیین کننده استعداد مولکول برای واکنش الکتروپلیمر شدن است.  
- چگونگی استعداد مولکول برای واکنش پلیمر شدن، نظیر فعالیت و حساسیت آن به استخلافهای موجود.

اثرهای استخلاف را می‌توان به موارد زیر دسته‌بندی کرد:  
۱- اثر الکترونی، یعنی تأثیر استخلاف بر توزیع الکترونی روی مواضع فعال،

۲- اثر فضایی، یعنی تأثیر استخلاف در ایجاد ازدحام فضایی در نزدیکی یا روی مواضع فعال.

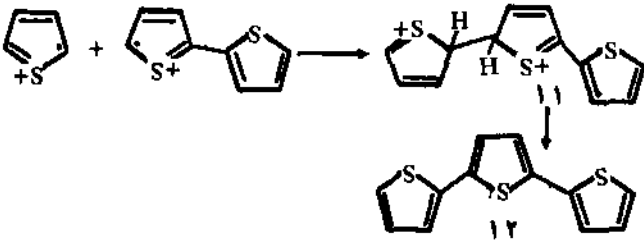
پارامترهای دیگری، نظیر خواص فیلم پلیمری حاصل، بسته به اینکه در کاربرد نهایی این پلیمرها چه خواص ویژه‌ای مورد نیاز باشد نیز مهم‌اند. این خواص شامل تغییر پذیری رسانش الکتریکی فیلم و خواص مکانیکی آن است. چنین اهدافی می‌تواند با انجام اصلاحات شیمیایی روی فیلم پلیمری، محلول الکترولیت و ساختار مولکولی مونومر تحقق یابد که آخری مربوط به آثار استخلاف می‌شود که بعداً مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

یکی از نتایج مهمی که از واکنش الکتروپلیمر شدن حاصل می‌شود این است که واکنش یاد شده دارای استوکیومتری الکتروشیمیایی است [2]. واکنش الکتروپلیمر شدن با مقدار  $n$  (تعداد الکترون مبادله شده به ازای هر مولکول) اندکی بیشتر از ۲ صورت می‌گیرد [2,4,6]. مقدار  $n$  را می‌توان به روشهای گوناگون به دست آورد. یکی از متداولترین روشها، استفاده از نیکلسون و شاین برای واکنشهای برگشت ناپذیر در ولتاموگرام است [7]. برای اغلب واکنشهای ایجاد فیلم، مقدار  $n$  در حدود ۲/۰ تا ۲/۷ است [2 - 6, 8 - 12]. بنابراین، دو الکترون به ازای هر مولکول در واکنش ایجاد فیلم شرکت دارد و بارهای اضافه بر ۲ در الکترواکسایش فیلم پلیمری مصرف می‌شود.

Key Words: thiophene, polythiophene, conducting polymers, electropolymerization, cyclic voltametry

کاتیون رادیکال ۷ نیز می‌تواند شکلهای مزومری ۸ و ۹ و ۱۰ را داشته باشد. محاسبات نشان می‌دهد که این بار نیز چگالی الکترون جفت نشده در موقعیتهای  $\alpha$  نسبت به ناچور آنها بیشتر از سایر موقعیتهاست، یعنی شکل مزومری ۹ اهمیت بیشتری دارد. کاتیون رادیکال ۹ می‌تواند با کاتیون رادیکال مونومری اضافی در سطح الکترواد از موقعیتهای  $\alpha$  و  $\alpha'$  جفت شود و تری مردی کاتیون ۱۱ را به وجود آورد که پس از حذف دو پروتون به تری مر ۱۲ تبدیل می‌شود.

ادامه واکنش الکتروپلیمر شدن می‌تواند به همین ترتیب روی تری مر ۱۲ صورت گیرد. با افزایش تعداد مونومرها در زنجیر پلیمر چگالی الکترون جفت نشده در موقعیتهای  $\alpha$  و  $\beta$  تغییر می‌کند و به تدریج مقدار آن در موقعیت  $\beta$  افزایش می‌یابد. از این رو، با افزایش درجه پلیمر شدن امکان ایجاد پیوندهای  $\alpha$ - $\beta$  یا  $\beta$ - $\beta$  نیز فراهم می‌آید [14].



در مورد پلی تیوفن Epa مونومر ۲/۰۶ ولت (در استونیتریل) و مقدار ۲/۷n است [9,10].

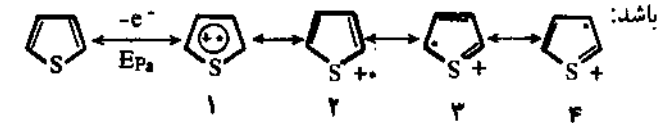
مطالعات ولتامتری چرخه‌ای نشان می‌دهد که مونومرها به صورت برگشت ناپذیر الکترو اکسید می‌شوند. بدین معنی که کاتیون رادیکالهای ایجاد شده بسیار فعال‌اند. در شکل ۱ ولتاموگرام چرخه‌ای تیوفن دیده می‌شود. در نخستین رویش، اولین پیک آنندی در ۱/۷ ولت نسبت به SCE ظاهر می‌شود که به اکسایش مونومر مربوط است. در موج کاتدی اولین رویش، پیک کاهش پلیمر اکسیده در ۱/۲ تا ۰/۳ ولت نسبت به SCE ظاهر می‌گردد. در رویش بعدی، موج آنندی رشد لایه پلیمری را نشان می‌دهد که دارای پتانسیل اکسایش پایتتری نسبت به پیک اکسایش مونومر است و در ۱/۰ ولت نسبت به SCE ظاهر می‌شود. بنابراین، ولتاموگرام چرخه‌ای تمام خواص مربوط به یک واکنش ECE داراست [15,16]، یعنی ترتیبی از یک انتقال الکترون (E)، سپس یک واکنش شیمیایی (C) و دوباره یک واکنش انتقال الکترون (E). از آنجا که واکنش ایجاد فیلم را می‌توان جریانی از واکنشهای ECE دانست عبارت کلی E(C)E به کار برده می‌شود [5].

مطالعات الکتروشیمیایی فیلمهای پلی تیوفن رسانا: استخلافهای مناسب در موقعیت  $\beta$  تیوفن می‌تواند اثر "کشش - رانش" بر الکترونهای  $\pi$  داشته باشد که بدین ترتیب می‌تواند خصوصیات الکتروشیمیایی فیلمهای مربوط را تغییر دهد. دیاز و والتمن برخی پلیمرهای مشتقات  $\beta$  - استخلافی تیوفن را مورد بررسی قرار داده‌اند [9]. داده‌های ولتاموگرام چرخه‌ای برای مونومرهای مربوط که از تیوفن و

الکتروپلیمر شدن روش تهیه مناسبی برای بسیاری از پلیمرهاست. در این روش آغازگرهای پلیمر شدن (آنیون، کاتیون و رادیکال) توسط اکسایش یا کاهش روی سطح الکترواد به وجود می‌آیند و از آن پس مراحل رشد پلیمر می‌تواند در محلول یا سطح الکترواد ادامه یابد. تهیه الکتروشیمیایی پلیمرهای آلی در مقایسه با پلیمر شدن شیمیایی روش مفیدتری برای به دست آوردن فیلمهای انعطاف پذیر این پلیمرها با کیفیت عالی است [2,21,24]. اکسایش الکتروشیمیایی مونومر، پلیمر حل ناپذیر در سطح الکترواد ایجاد می‌کند که همراه با مقادیر مناسبی آنیون است [20]. پلی تیوفن به روش الکتروشیمیایی در سال ۱۹۸۲ توسط توریون و گارنیه تهیه شد [3] که به دنبال آن بررسیهای مختلف در مورد شرایط الکتروپلیمر شدن و همچنین خواص پلیمر حاصل توسط بسیاری از دانشمندان انجام گرفت.

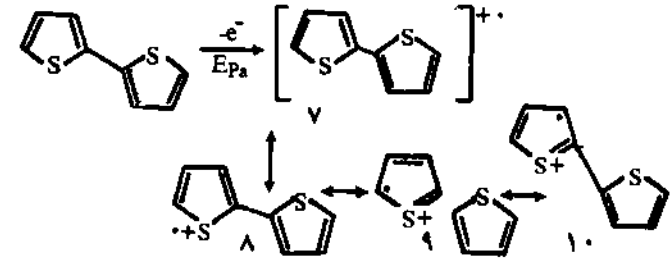
### مکانیسم الکتروپلیمر شدن تیوفن

در مورد تیوفن می‌توان مکانیسم زیر را برای الکتروپلیمر شدن در نظر گرفت. در اثر الکترواکسایش مونومر در سطح الکترواد کاتیون رادیکال تشکیل می‌شود که می‌تواند به شکلهای رزونانسی ۲ و ۳ و ۴ وجود داشته باشد:



محاسبات انجام شده روی ناچور حلقه‌های آروماتیک پنج عضوی نشان می‌دهد که چگالی الکترون جفت نشده در موقعیت  $\alpha$  نسبت به ناچور اتم بیشتر از سایر موقعیتهاست [27]، بنابراین شکل مزومری ۲ اهمیت بیشتری دارد.

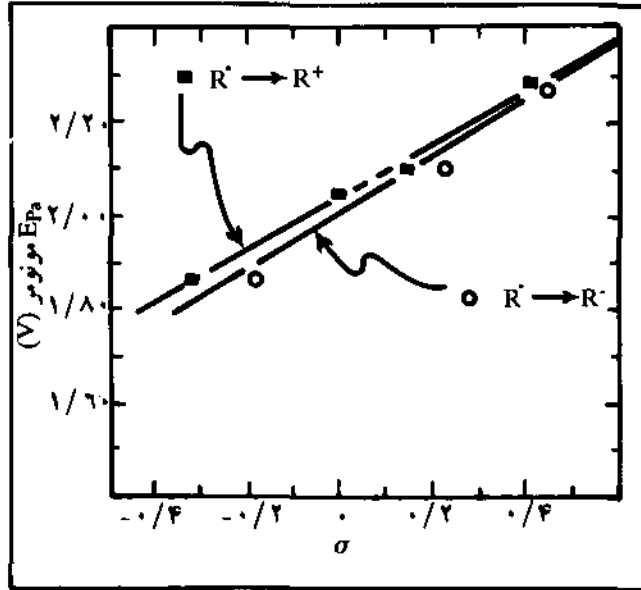
در اثر دی‌مر شدن دو کاتیون رادیکال ۳ دی‌مردی کاتیون ایجاد می‌شود که پس از حذف دو پروتون دی‌مر خنثای ۶ تبدیل می‌شود، اکسایش الکتروشیمیایی دی‌مر ۶ کاتیون رادیکال ۷ را ایجاد می‌کند. دی‌مر بودن دو واحد مونومری در ۶ سبب می‌شود که پتانسیل اکسایش ۶ نسبت به خود مونومر کاهش یابد. بنابراین، در پتانسیل اکسایش اعمال شده (Epa) دی‌مر ۶ می‌تواند به آسانی اکسید شود:



مقدار  $E_{Pa}$  در رشته تیوفنهای  $\beta$  - استخلافی به سه عامل بستگی دارد که عبارتند از: آثار قطبی، فضایی و مزومری [17]. این رفتار را می توان توسط معادله هامت و تافت بیان کرد:

$$E = \rho_{ii}\sigma^+ + S$$

که در آن  $\rho_{ii}\sigma^+$  بیان کننده آثار قطبی - مزومری است و (S) آثار فضایی را توصیف می کند. بنابراین، هرگاه پتانسیل پیک اکسایش  $E_{Pa}$  مونومرهای تیوفن و مشتقات آن نسبت به ثابت هامت استخلافها رسم شود، یک ارتباط خطی به دست می آید (شکل ۲).



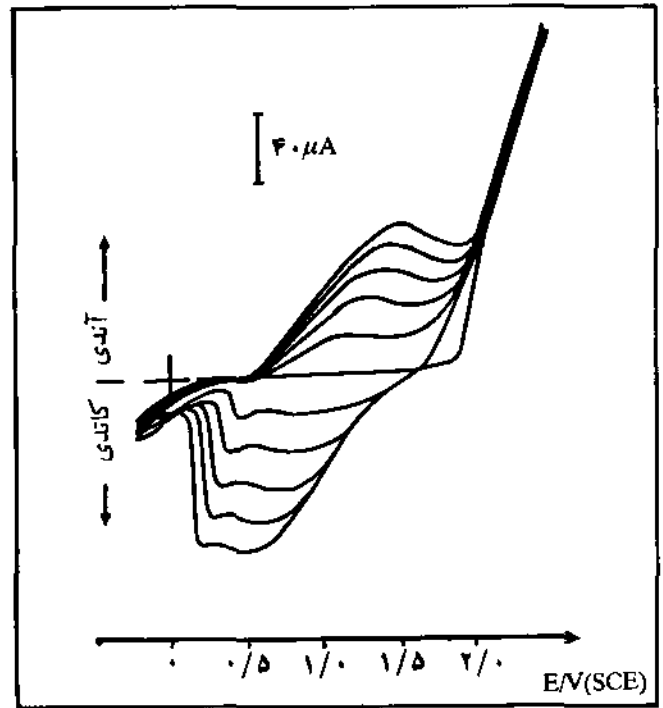
شکل ۲ - اکسایش الکتروشیمیایی مونومرهای  $\beta$  - استخلافی تیوفن که در آن از چپ به راست  $\beta = \text{Me, H, Br, COOH}$  است.

ثابت های هامت مورد استفاده در این قسمت،  $\sigma^+$  برای استخلافهای پارادر و واکنش  $R^+ \rightarrow R^-$  است [18]. همچنین رسم  $\sigma^+$  برای استخلافهای پارا در واکنش  $R^- \rightarrow R^+$  نیز یک ارتباط خطی به دست می دهد.

رسم  $E_{Pa}$  مونومر نسبت به  $E_{Pa}$  پلیمرهای مربوط (شکل ۳) یک ارتباط خطی با شیب  $0/64$  را نشان می دهد. بنابراین، مشخص می شود که آثار استخلافهای  $\beta$  در اساس بر مونومر و پلیمر مشابه است ولی مقدار این اثر بر پلیمر دو برابر است [9].

از شکل های ۲ و ۳ چنین نتیجه می شود که مونومرهای  $\beta$  - استخلافی تیوفن و پلیمرهای مربوط باید دارای سیستم الکترونی II مشابه باشند. این نتیجه را می توان مربوط به پیوندهای  $\alpha-\alpha'$  واحدهای مونومری در پلیمر دانست [19].

فیلم های پلی تیوفن با رسانندگی بالا: در سال ۱۹۸۳ کاننو و همکارانش طی مقاله ای ستر پلی تیوفنهای با خواص فلزی را گزارش کردند [20]. شرایط الکتروپلیمر شدن و نتایج حاصل از اندازه گیری رسانندگی فیلم های پلی تیوفن در جدول ۲ ارائه شده است.



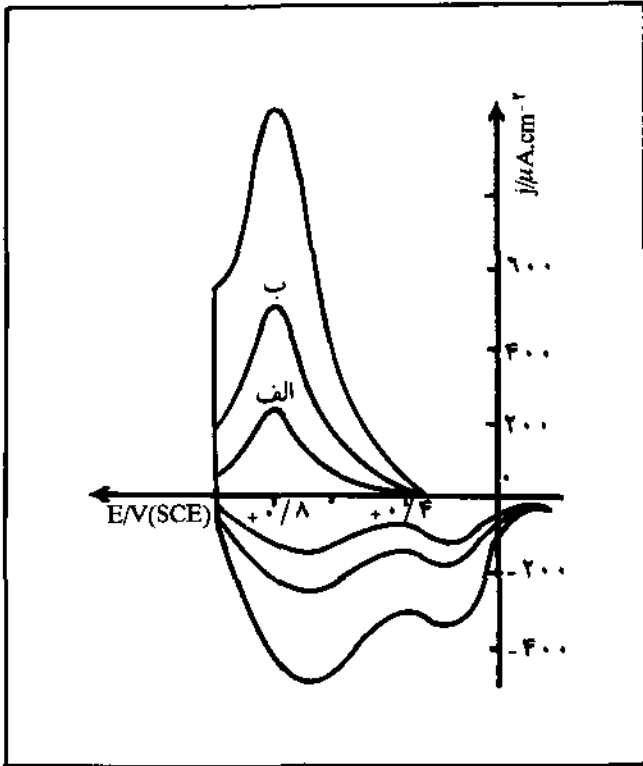
شکل ۱ - ولتاموگرام چرخه های الکتروپلیمر شدن تیوفن، سرعت روبش  $100 \text{ mV/s}$ ، غلظت مونومر  $2 \times 10^{-1}$  مول و  $2 \times 10^{-2}$  مول  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  در نیترو بنزن است.

جدول ۱ - داده های ولتاموگرام چرخه های برای  $10^{-4}$  -  $10^{-5}$  مول تیوفن در  $0/1$  مول  $\text{CH}_3\text{CN/TEAFB}$

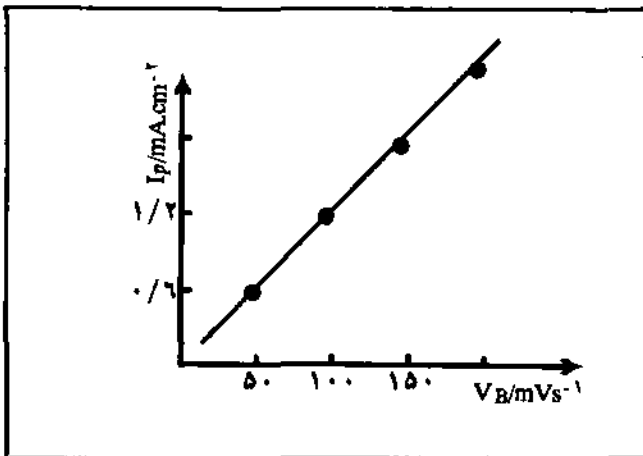
$E_{Pa}$ , V/SCE		ترکیب
پلیمر	مونومر	
$0/96$	$2/06$	تیوفن
$1/00$	$1/32$	۲-۲ - بی تیوفن
	$1/69, 2/35$	۲ - (۳-متینیل) پیریدین
$0/72$	$1/80$	۳-متیل تیوفن
	$1/94$	۳-تیوفن استیک اسید
	$2/02$	۳-تیوفن مالونیک اسید
$1/06$	$2/10$	۳-برومتیوفن
$1/12$	$2/22$	۳-تیوفن استونیتریل
$1/33$	$2/23$	۳-۴ دی برومتیوفن
	$2/28$	۳-تیوفن کربوکسیلیک
	$2/35$	۳-تیوفن کربوکسالدئید

عنصری پلی تیوفن نادوپه شده فرمول ساده  $S_{1/0.9} H_{2/1.9} C_{4/0.2}$  را به دست می‌دهد که نشان دهنده درجه پلیمر شدن قابل ملاحظه‌ای می‌باشد. فیلم نادوپه شده در هوا تا دمای  $200^{\circ}C$  و در بسیاری از حلالها پایدار است. ولی، فیلم پلی تیوفن اکسیده در هوا و حلالهای پروتون‌دار نظیر آب و متانول ناپایدار است.

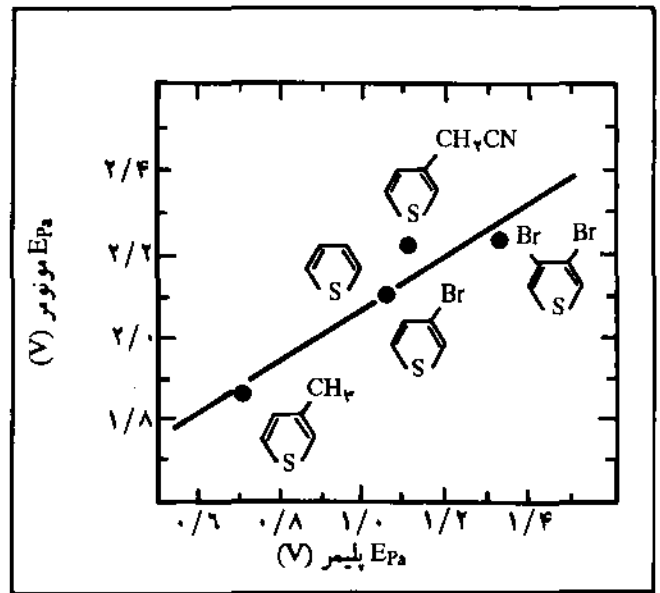
الکترو پلیمر شدن  $\beta$  - متیل تیوفن: ولتاموگرام چرخه‌ای فیلم پلی  $\beta$  - متیل تیوفن در محیط  $CH_3CN-LiClO_4$  با سرعت روبش  $50\text{ mV/s}$  در شکل ۴ نشان داده شده است [22].



شکل ۴ - منحنی جریان - پتانسیل (i-E) فیلم پلی  $\beta$  - متیل تیوفن: الف)  $20\text{ mV/s}$ ، ب)  $50\text{ mV/s}$ ، ج)  $100\text{ mV/s}$ .



شکل ۵ - ارتباط خطی بین جریان پیک (Ip) و سرعت روبش ( $V_B$ )



شکل ۳ - پتانسیلهای پیک اکسایش مونومرها نسبت به پتانسیل پیک اکسایش پلیمرها

جدول ۲ - شرایط الکترولیتی پلیمر شدن تیوفن و خواص الکترونیکی حاصل

الکترولیت	V (اعمال شده)	I (پلیمر شدن) ( $\text{mA/cm}^2$ )	Voc (V)	$\sigma$ (S/cm)	Ea (meV)
$\text{LiBF}_4\text{-MeCN}$	۱۰	۱۰	۴/۱	۲۰	۲۹
$\text{LiBF}_4\text{-PhCN}$	۲۰	۱۰	۴/۲	۱۰۶	۲۳
$\text{NaAsF}_6\text{-PhCN}$	۲۰	۲۰	۲/۶	۹۷	۱۹
$\text{NaPF}_6\text{-PhCN}$	۲۰	۲۰	۲/۷	۵۵	۲۱

در روش آنها، شیشه رسانای اکسید In-Sn و صفحه پلاتین به ترتیب به عنوان آند و کاتد به کار رفته است. در جدول ۲ (اعمال شده) V و (پلیمر شدن) I به ترتیب ولتاژ و جریان معمولی پلیمر شدن است و Voc ولتاژ مدار باز اندازه‌گیری شده بلافاصله پس از قطع پتانسیل اعمال شده می‌باشد. Voc می‌تواند پتانسیل یک باتری با طرح مشابه قلمداد شود. اعمال ولتاژ ۲۰ ولت به الکترولیتی که دارای تیوفن ( $0.4\text{ mol cm}^{-2}$ ) و  $\text{LiBF}_4$  ( $0.5\text{ mol cm}^{-2}$ ) در نیتروبنزن در  $30^{\circ}C$  است فیلمی همگن و ظریف با رسانندگی بیش از  $100\text{ S/cm}$  و انرژی فعالسازی  $23\text{ meV}$  ایجاد می‌کند، می‌شود. این نتیجه برخلاف نتایج حاصل از اعمال ولتاژهای پایین است [21]. فیلم به دست آمده در این الکترولیت دارای ۳۰٪ مولی  $\text{BF}_4^-$  به ازای هر مولکول تیوفن است که از اختلاف وزن فیلم قبل و بعد از نادوپه شدن (undoping) با بخار آمونیاک به دست آمده است. تجزیه

شکل ۴ نشان می‌دهد که پلیمر می‌تواند به طور متوالی اکسایش و کاهش یابد و همچنین جریان ماکسیمم پیک به صورت خطی با سرعت روبش (V<sub>B</sub>) تغییر می‌کند (شکل ۵) که یکی از خواص گونه‌های الکترو فعال جذب شده به سطح الکتروود می‌باشد.

در شکل ۴ دیده می‌شود که کاهش یا نادوپه شدن پلیمر خیلی پیچیده تر بوده و پیک آن از ۰/۸ تا ۰/۱ (V/SCE) گسترده شده است. این پیک دارای دو ماکسیمم یکی در ۰/۷۵ و دیگری در ۰/۳ (V/SCE) می‌باشد که هر یک مترادف با حالتهای پایداری است که پلیمر در اثر نادوپه شدن جزئی به خود می‌گیرد. این اثر توسط مطالعات طیف بینی فوتو نثری پرتوافکنی (X-Ray Photoemission Spectroscopy)، و طیف مرئی پلیمر بررسی شده است. چنین حالتی در پلی استیلن، پلی پیرویل و پلی آنیلین نیز مشاهده می‌شود. این اثر به طور عمده مربوط به فرایند سازمان یابی مجدد زنجیرهای پلیمر است که همراه با خروج آییون و حرکت آن به سمت الکتروولیت می‌باشد [23]. حلال الکتروولیت یکی از عوامل تعیین کننده ویژگیهای الکتروشیمیایی پلیمر در ارتباط با قلیت و خاصیت متورم کنندگی حلال است. به عنوان مثال، تعویض حلال استونیتریل با گلیکول که گرانروی آن خیلی بیشتر است، باعث تغییر منحنی (V) = i می‌شود. به ترتیبی که پیک اکسایش به سمت پتانسیلهای مثبت تر جابه جا شده و بسیار بهتر می‌شود. در آب نتایج حیرت انگیزی به دست می‌آید، بدین ترتیب که فیلم می‌تواند اکسایش یا کاهش یابد و در حالی که پیک اکسایش از لحاظ انرژی و شدت ثابت باقی می‌ماند، پیک کاهش تنها یک ماکسیمم نشان می‌دهد و یک رنگ قهوه‌ای بین حالت دوپه شده آبی و نادوپه شده قرمز ظاهر می‌گردد. ساختار اسفنجی شکل الیاف فیلم می‌تواند توجیهی برای متورم شدن در محیط آبی باشد [22].

فیلمهای پلی (β - متیل تیوفن) با رسانندگی بالا، رونکالی و گارنیه در سال ۱۹۸۸ مطالعاتی روی فیلمهای بسیار رسانای پلی (β - متیل تیوفن)، PMeT، به انجام رساندند [25]. در حالت کلی بدون در نظر گرفتن اصلاحات مؤثر بر ساختار مولکولی پلیمر و در فیلمهای با ضخامت چند میکرومتر خواص الکتروشیمیایی فیلمهای رسانا که به روش الکتروشیمیایی تهیه می‌شوند، نظیر پلی تیوفن و پلی پیرویل، بستگی به ضخامت فیلم پلیمر دارد.

رونکالی و گارنیه فیلم PMeT را در یک سلول دارای مونومر و Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> در نیتروبنزن تهیه کرده‌اند. محلول با جابجایی آرگون اکسیژن زدایی می‌شود و در شرایط گالوانوایستایی در دمای معمولی و زیر اتمسفر آرگون پلیمر شدن صورت می‌گیرد. آند به کار رفته الکتروود شفاف اکسید (ITO) In-Sn یا یک صفحه پلاتین به مساحت ۱ cm<sup>2</sup> است و از ورق آلومینیم یا الکتروود ITO به عنوان کاتد استفاده می‌شود.

جدول ۳ داده‌های الکتروشیمیایی و طیف نگاری مربوط به فیلم PMeT را در ضخامتهای مختلف روی الکتروود ITO نشان می‌دهد.

جدول ۳ - تغییرات پتانسیل پیک آندی و ماکسیمم جذب PMeT به صورت تابعی از ضخامت

$\lambda_{max}$ mm	$E_{pa}$ Vvs.S.C.E.	ضخامت A°	Qs mC cm <sup>-2</sup>
•	۰/۵۰۰	۵۰	۲/۵
۵۲۰	۰/۵۱۰	۱۰۰	۵
۵۲۴	۰/۵۲۰	۲۰۰	۱۰
۵۲۰	۰/۵۳۰	۵۰۰	۲۵
۵۱۶	۰/۵۷۰	۱۰۰۰	۵۰
۵۱۰	۰/۵۹۰	۲۰۰۰	۱۰۰

الف)  $E_{pa}$  پیک آندی پتانسیل ۱۰ mV/s در ۱M از LiClO<sub>4</sub> در استونیتریل

ب) نادوپه شدن الکتروشیمیایی فیلمها روی PtO

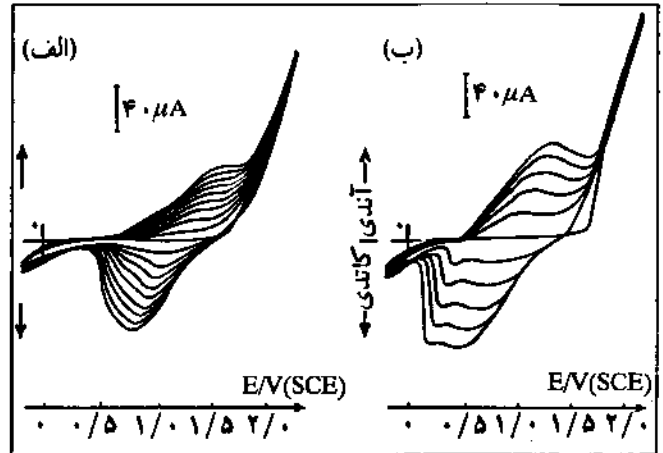
از جدول ۳ پیداست که در اثر کاهش ضخامت فیلم از ۲۰۰۰ به ۱۰۰ A° پتانسیل پیک آندی ( $E_{pa}$ ) به اندازه ۱۰۰ میلی ولت به سمت مقادیر کمتر آندی جابه جا می‌شود. این جابه جایی پتانسیل پیک اکسایش به سمت مقادیر کمتر مثبت در توافق با افزایش طول قسمت مزدوج است [26-28]. با توجه به طیف جذبی فیلمهای نادوپه شده مشخص می‌شود که کاهش ضخامت فیلم از ۲۰۰۰ به ۱۰۰ A° باعث جابه جایی باتوکرومیک (Batho Chromic) به اندازه ۲۰ (nm) در ماکسیمم جذب می‌شود (جدول ۳). نتیجه گیری می‌شود که تعداد پیوندهای مزدوجی که در طی الکتروپلیمر شدن حاصل می‌شود به سرعت با افزایش رشد زنجیرهای پلیمری کاهش می‌یابد. بدین ترتیب می‌توان انتظار داشت که فیلمهای بسیار نازک بسیار رساناتر باشند. ولی، فیلمهای بسیار نازک (۲۰۰۰ تا ۱۵۰۰ A°) این عیب را دارند که کار کردن روی آنها دشوار است [25].

الکتروپلیمر شدن ۳ - برموتیوفن: کاربردهای متنوع و فزاینده پلیمرهای رسانا، ضرورت تولید پلیمرهایی با خواص الکترونی و الکتروشیمیایی تازه را ایجاب می‌کند. یکی از روشهای رسیدن به این هدف اصلاح شیمیایی یک پلیمر دارای گروه ترک کننده است. پلی (۳ - برموتیوفن)، PBBrT، می‌تواند یک ماده استثنایی برای این منظور باشد [29].

الکتروپلیمر شدن ۳ - برموتیوفن (BrT) برای نخستین بار توسط والتمن و همکارانش [30] بررسی شد و نتایج حاکی از این است که پلیمر شدن به سختی انجام می‌گیرد و همراه با تولید مقادیر زیادی ترکیبات حل پذیر می‌باشد. به دلیل این خاصیت نامطلوب، پلیمر یاد شده مورد توجه زیادی قرار نگرفته و هیچ بررسی دقیقی روی خواص الکتروشیمیایی طیف بینی و الکتریکی این پلیمر گزارش نشده است.

با توجه به پیشرفتهای زیادی که به تازگی در زمینه الکتروپلیمر شدن مشتقات تیوفن صورت گرفته است [25] الکتروپلیمر شدن BrT به

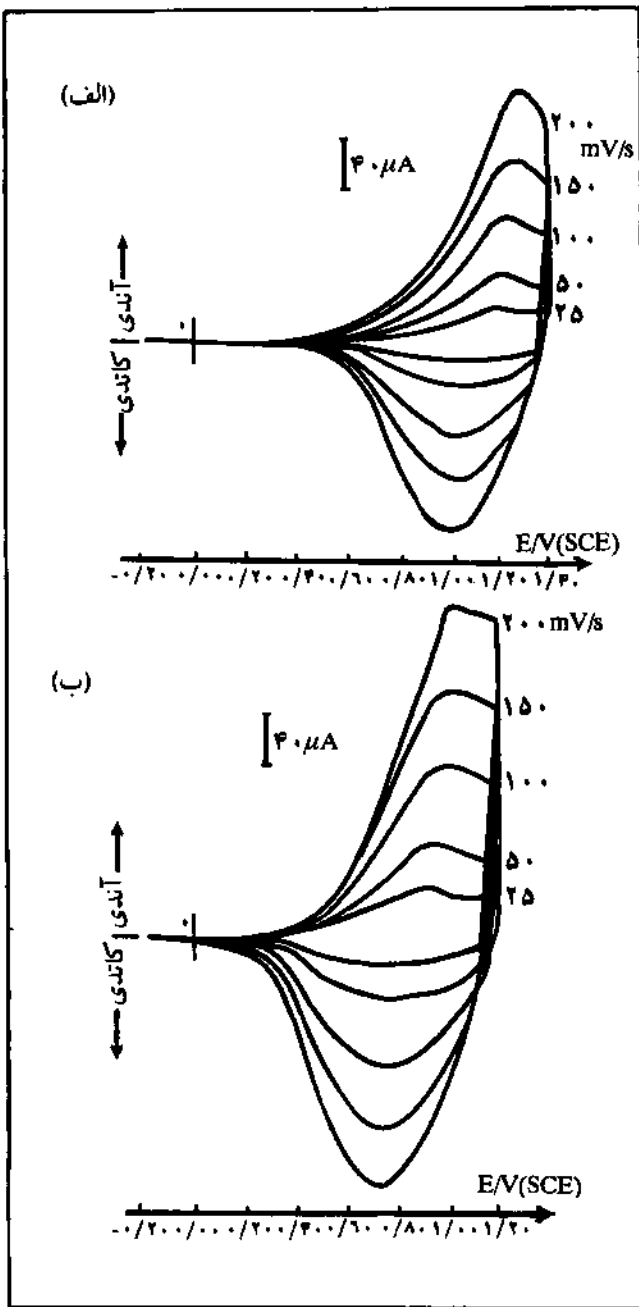
صورت زیر تفسیر می‌شود: پتانسیل اکسایش BrT که توسط ولتامتری چرخه‌ای به دست آمده است برابر  $2/07 \text{ V/SCE}$  است. برخلاف نخستین الکتروپلیمر شدن BrT که در استونیتریل صورت گرفته است [30] این بار واکنش در نیتروبنزن انجام می‌گیرد، زیرا نتایج بهتری را دربر دارد [25,31]. شکل ۶ و ولتاموگرام چرخه‌ای متوالی مربوط به الکتروپلیمر شدن BrT را در نیتروبنزن و در الکترولیت حامل  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  نشان می‌دهد.



شکل ۶ - ولتاموگرامهای چرخه‌ای متوالی الکتروپلیمر شدن برمو تیوفن (الف) و تیوفن (ب) در سرعت روبش  $100 \text{ mV/s}$ ،  $2 \times 10^{-1}$  مول  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  در نیتروبنزن و  $2 \times 10^{-2}$  مول

اگر چه این منحنیهای الکتروپلیمر شدن نشان می‌دهند که ترسیب پلیمر به صورت یکنواخت انجام می‌گیرد، ولی مقایسه آنها (شکل ۶ الف و ب) به روشنی نشان می‌دهد که پلیمر شدن BrT خیلی کندتر از تیوفن است. این کندی پلیمر شدن می‌تواند از ساختار PBrT نشأت گیرد که منجر به کاهش انتقال بار در طی ترسیب فیلم می‌شود. ساختار PBrT پیوندهای دوگانه مزدوج کمتری دارد.

شکل ۷ الف، ولتاموگرام چرخه‌ای PBrT را در سرعتهای روبش متفاوت نشان می‌دهد که از لحاظ شکل ظاهری مشابه ولتاموگرام PT (شکل ۷ ب) است. شدت جریان پیکها به صورت خطی با سرعت روبش افزایش می‌یابد که ویژگی گونه‌های جذب شده به سطح الکترود می‌باشد. تفاوت اصلی بین PT و PBrT جابه جایی پیک آندی به اندازه  $30 \text{ mV}$  است. این پتانسیل اکسایش بالا در توافق با اثر الکترون کشندگی برم بر چگالی الکترونی بخلقه تیوفنی است [30]، با این همه در مورد مونومرها اختلاف بین پیک اکسایش T و BrT تنها  $30 \text{ mV}$  است. این اختلاف زیاد بین مونومر و پلیمر نشان می‌دهد که علاوه بر اثر الکترونی اتم برم یک اثر فضایی نیز اعمال می‌کند که زاویه پیچشی بین واحدهای مونومر ایجاد می‌کند و در نتیجه تعداد پیوندهای دوگانه مزدوج را کاهش می‌دهد و در کل باعث افزایش پتانسیل اکسایش می‌شود [30].



شکل ۷ - ولتاموگرامهای چرخه‌ای در سرعتهای روبش مختلف در  $10^{-1}$  مول در لیتر  $\text{LiClO}_4$  در  $\text{CH}_3\text{CN}$ : (الف) پلی ۳- برمو تیوفن (ب) پلی تیوفن.

الکتروپلیمر شدن تیوفن در محیط اسیدی: تاکنون الکتروپلیمر شدن تیوفن به طور عمده در محیطهای آلی مورد بررسی قرار گرفته و مطالعه آن در محیطهای آبی [32-35] کمتر مورد توجه بوده است. با این همه، بررسیهایی توسط دانشمندان چینی در اسیدهای فسفریک، پرکلریک و سولفوریک صورت گرفته است [32,33,36]. مهمترین عامل محدود کننده الکتروپلیمر شدن در محیطهای آبی پتانسیل اکسایش پایین آب است.

افزایش پتانسیل بی‌ک آن‌دی با زیاد شدن تعداد روبش، که به سبب افزایش مقاومت فیلم رشد یافته است، نیز مشاهده می‌شود [37].

#### بررسی‌های طیف نگاری در حین رشد زنجیر تیوفنها

یک مجموعه‌ای از تکنیک‌های اسپکتروالکتروشیمیایی برای ارائه تصویری از تحولات مولکولی که در حین ایجاد فیلم اتفاق می‌افتد به کار برده می‌شود. استفاده از این تکنیک‌ها اطلاعات زیادی به ویژه در مورد دینامیک رشد و تغییرات آن در اختیار قرار می‌دهد. با وجود این، هنوز بیشتر پیچیدگی‌های مولکولی مبهم مانده است. تغییرات حاصل در پیوندها در فیلم اکسید نسبت به کاهیده هنوز به طور کامل بررسی نشده است و بحث‌های زیادی در مورد ماهیت تکرار پذیری و پایداری فیلم وجود دارد [40].

دو روش برای مطالعات طیف نگاری در حین الکتروپلیمر شدن

وجود دارد:

روش بازتابش کل تضعیف شده: در روش بازتابش کل تضعیف شده، ATR (Attenuated Total Reflection)، از یک پیکربندی نوری استفاده می‌شود که در آن پرتو IR از میان یک بلور شفاف عبور می‌کند و دچار بازتابش درونی چندگانه می‌گردد. در هر بازتابش یک موج میرا (Evanescent) به درون محلول نفوذ می‌کند که برای بررسی منطقه نزدیک الکتروود به کار می‌رود. عمق نفوذ بستگی به طول موج ارتعاش‌های IR دارد. الکتروود به کار رفته می‌تواند یک منشور ساده (ژرمانیم) بوده یا دارای یک پوشش نازک فلزی باشد. ضخامت این لایه به گونه‌ای است که هم رسانایی الکتریکی را برقرار می‌کند و هم امکان نفوذ موج "میرا" را به درون محلول فراهم می‌سازد [41].

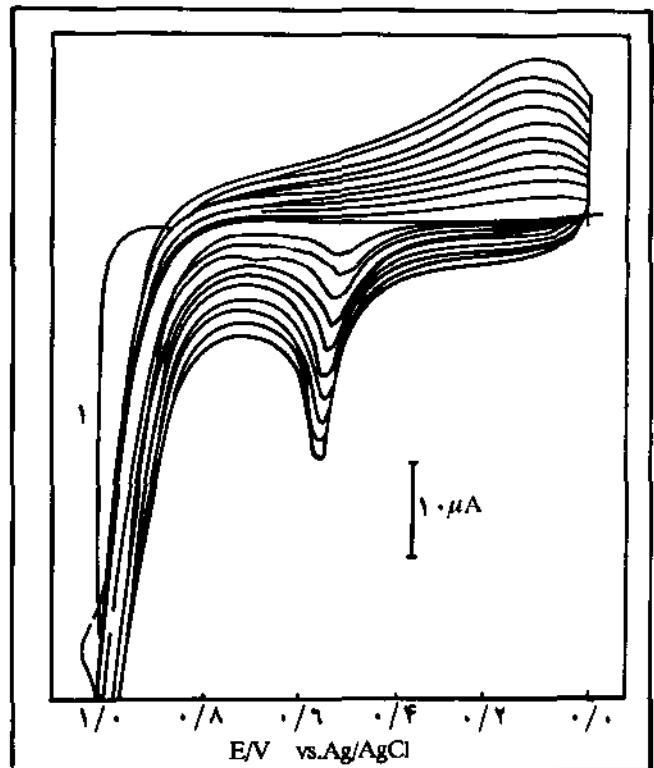
روش بی‌ویک و پسونز: این روش شامل یک پیل اسپکتروالکتروشیمیایی لایه نازک است که دربرگیرنده بازتابش ویژه از یک الکتروود فلزی و از میان یک لایه نازک الکتروولیت می‌شود [42].

مزیت روش ATR این است که تضعیف پرتو IR بسیار اندک است و اطلاعات را می‌توان از روبش‌های منفرد متوالی، جمع‌آوری کرد. ولی، این روش معایبی نیز دارد. بدین معنی که عمق نمونه برداری بستگی به سرعت تضعیف پرتو دارد که به صورت جذری با رشد فیلم تغییر می‌کند، علاوه بر این تعداد زیادی واکنش وجود دارد که نمی‌تواند روی ژرمانیم برهنه انجام گیرد. همچنین نشان دادن یک لایه یکخواخت از فلزی مثل طلا به هیچ وجه آسان نیست به ویژه با ضخامتی که اجازه نفوذ موج میرا را فراهم سازد (3nm).<sup>(۳۳)</sup>

روش ATR مزیت "قاعده انتخاب سطح" (surface selection rule) [42] را ندارد. بدین معنی که در تعیین جهتگیری گونه‌ها در سطح فلز ناتوان است و از این رو نمی‌تواند در مورد تیوفن مونومری قبل از پلیمر شدن اطلاعاتی ارائه دهد.

جذب مونومر تیوفن: برای بررسی چگونگی جذب مونومر

هنگامی که تیوفن با محلول ۸۵%  $H_3PO_4$  (۱۴/۷M) در آب مخلوط شود و محلول حاصل به مدت ۲۴ ساعت به حال خود باقی بماند به تدریج زرد رنگ می‌شود. طیف UV این محلول نیز نشان می‌دهد که به طور عمده دارای  $\alpha$  - ترتیوفن (۳۵۰nm) و  $\alpha$  - تترا تیوفن (۴۰۰nm) است. به علاوه پیک مونومر تیوفن (۲۳۰nm) در طیف ظاهر نمی‌شود. اگر از  $H_3PO_4$  به غلظت ۹/۰M استفاده شود، پیک ۴۰۰nm حتی پس از گذشت یک هفته نیز ظاهر نمی‌شود [37]. این محلول زرد رنگ برای الکتروپلیمر شدن مورد استفاده قرار می‌گیرد. پتانسیل ثابت (۱/۰۵۷V) یا روبش پتانسیل برای پلیمر شدن اعمال می‌شود که در نتیجه فیلم PT روی الکتروود کار تشکیل می‌گردد. شکل ۸ ولتاموگرام چرخه‌ای الکتروپلیمر شدن را نشان می‌دهد.



شکل ۸ - ولتاموگرام چرخه‌ای در طی الکتروپلیمر شدن تیوفن با سرعت روبش ۲۰mV/s

پیک ۵۲۷/۰ مربوط به اکسایش پلیمر است که در نخستین روبش وجود ندارد. همچنین در موج کاتدی تنها یک پیک برای پلیمر ظاهر می‌شود، در حالی که در محیط غیر آبی دو پیک کاتدی برای PT وجود دارد [38]. این اثر می‌تواند مربوط به خاصیت متفاوت متورم کنندگی آب و محیط غیر آبی باشد [39].

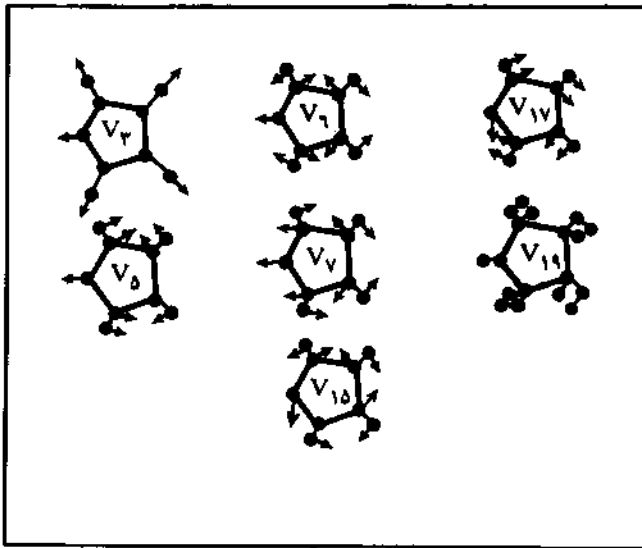
در مقایسه با حلال‌های غیر آبی، دیده می‌شود که پتانسیل‌های اکسایش - کاهش به سمت مقادیر منفی‌تر جابه جا شده‌اند. به علاوه،

است. مشاهده می‌شود که در این شرایط تنها مد  $b_1$  فعال است. این نتیجه جالب تعیین جهتگیری مولکول تیوفن را نسبت به سطح الکترود ممکن می‌سازد.

جدول ۴ - تخصیص بیکها در ناحیه تغییر شکل حلقه

مد	تقارن	الف $\nu/cm^{-1}$	ب $\nu/cm^{-1}$
$V_5$	$A_1$	۱۴۰۴	۱۴۰۶
$V_{15}$	$B_1$	۱۲۵۰٫۳	۱۲۵۰
$V_6$	$A_1$	۱۰۸۱	۱۰۸۰
$V_7$	$A_1$	۱۰۳۴	۱۰۳۴
$V_{17}$	$B_1$	۸۷۰	۸۷۰
$V_3$	$A_1$	۸۳۳	۸۳۴
$V_{19}$	$B_2$	۷۱۲	۷۱۴

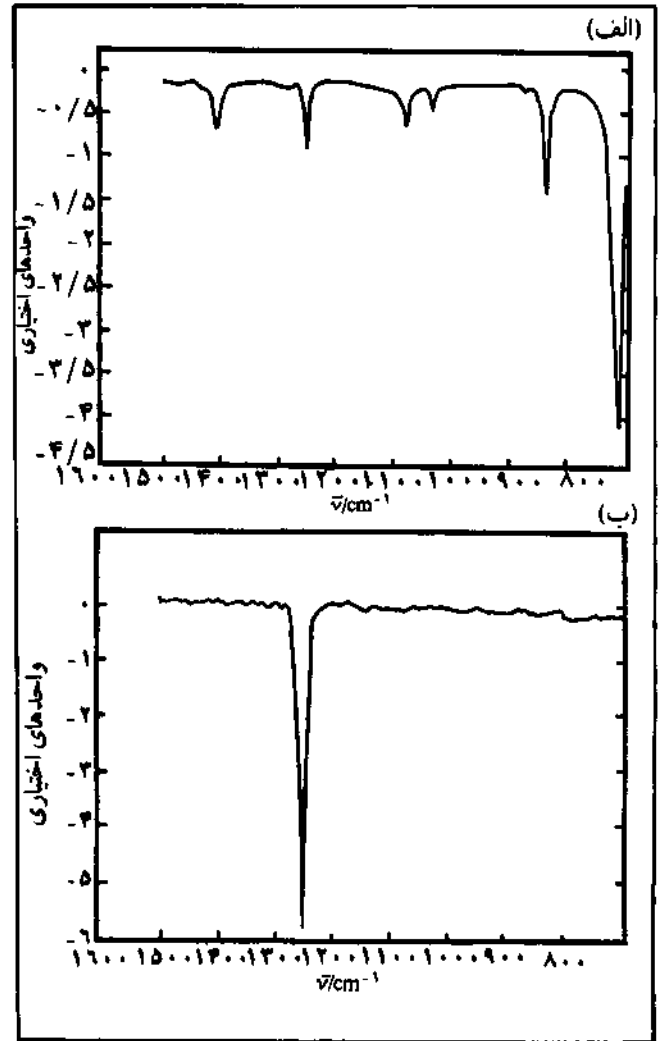
الف) نتایج مولفان ب) کمیت اندازه‌گیری شده به هنگام تشکیل فیلم پلیمر.



شکل ۱۰ - مدهای نرمال ارتعاشهای تیوفن

این پدیده به نام "قاعده انتخاب سطح" خوانده می‌شود. بازتابش یک پرتو نور از سطحی به شدت جذب کننده نظیر یک فتر باعث تغییر فلز بردار الکتریکی پرتو ورودی، که موازی سطح است، به اندازه  $180^\circ$  می‌شود. بنابراین، مقدار خالص این بردار در نزدیکی سطح تقریباً صفر است، از این رو مولکولهای جذب شده به سطح نمی‌توانند برانگیخته شوند، مدهای  $a_1$  مولکول تیوفن، که دارای تقارن  $C_{2v}$  است، می‌توانند توسط بردار الکتریکی موازی محور  $Z$  (یعنی محور درجه ۲ مولکول) وجود داشته باشند، در حالی که مد  $b_1$  می‌تواند با محور الکتریکی عمود

تیوفن قبل از پلیمر شدن به سطح الکترود با استفاده از "قاعده انتخاب سطح"، روش بیویک و پونز به کار گرفته شده است [43]. طیف IR مونومر تیوفن بین تیغه‌های NaCl در شکل ۹ دیده می‌شود و تخصیص (Assignment) بیکها در ناحیه تغییر شکل حلقه در جدول ۴ داده شده است. همچنین مدهای (mode) نرمال واقعی مربوط به تخصیص بیکها در شکل ۱۰ نشان داده شده است که مطابق با کارهای هیداکو و ریکو [44,45] می‌باشد.

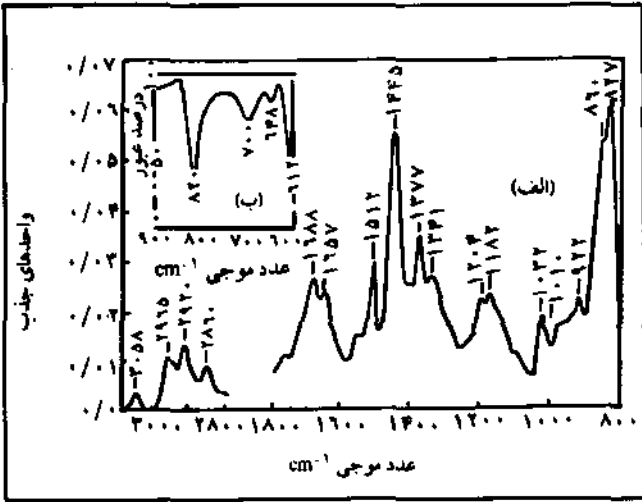


شکل ۹ - طیف نشری تیوفن بین تیغه‌های NaCl (الف)، طیف بازتابشی  $10^{-2}$  مول تیوفن در  $CH_3CN$  در نزدیکی سطح الکترود (ب)

به روشنی دیده می‌شود که سه مد از چهار مد موجود در ناحیه  $1000$  تا  $1500\text{ cm}^{-1}$  مربوط به حرکت گوگرد به سمت پایین است. این مدها محور  $C_2$  را حفظ می‌کند، در حالی که محورهای نرمال مد  $b_1$  در  $1250\text{ cm}^{-1}$  به طور مؤثری این عنصر تقارن را از بین می‌برد. طیف موجود در شکل ۹ ب، به صورت "درجا" پس از افزایش تیوفن به الکترولیت و پس از جذب کامل مونومر به سطح الکترود پلاتین تهیه شده



در ناحیه  $600-900\text{ cm}^{-1}$  نشان داده شده است که علت گرفتن طیف عبوری این است که ژرمانیم در زیر  $800\text{ cm}^{-1}$  جذب شدید دارد. برخی از جذبهای پلیمر خنثی (شکل ۱۲) در همان موقعیت جذبههای مونومر  $\beta$ -متیل تیوفن [45] باقی می ماند، ولی تخصیص هریک از ارتعاشات پلیمر تاکنون غیر ممکن بوده است [46].



شکل ۱۲ - طیف زیر قرمز پلی (۳-متیل تیوفن) خنثی:  
(الف) طیف ATR-FTIR، (ب) طیف نوری بین تیفه های KBr

### نتیجه گیری

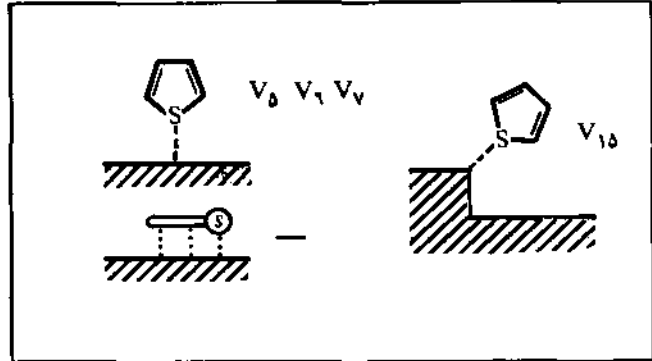
همان طور که اشاره شد مکانیسم الکتروپلیمر شدن تیوفن و برخی مشتقات آن، با اکسایش مونومر و ایجاد کاتیون رادیکال اولیه آغاز می گردد. مطالعات استوکیومتری واکنش نشان می دهد که دو الکترون به ازای هر واحد مونومر در زنجیر توسط الکترو دگر گرفته می شود.

استخلافهای موجود در موقعیت ۳ نسبت به ناجور اتم می توانند تا حدود زیادی خواص مکانیکی و الکتروشیمیایی پلیمر را تحت تأثیر قرار دهند. استخلافها همچنین با تغییر پایداری کاتیون رادیکال اولیه قادرند رشد زنجیر پلیمر را کنترل کنند. به عنوان مثال، نشان داده شد که وجود استخلاف متیل در موقعیت ۳ ناجور اتم در مونومر تیوفن پتانسیل اکسایش مونومر را نسبت به تیوفن کاهش می دهد. همچنین رسانندگی پلی (۳-متیل تیوفن) در مواردی حدود  $100$  برابر رسانندگی پلی تیوفن به دست می آید. حالت اخیر احتمالاً به سبب افزایش نظم زنجیر در اثر ورود یک استخلاف در موقعیت ۳ است.

در پی رسیدن به پلیمرهایی با خواص دلخواه یکی از روشهای پیشنهادی، وارد یا جایگزین کردن گروههای استخلافی مناسب پس از پلیمر شدن است. مونومر ۳-برموتیوفن که حامل یک گروه ترک کننده خوب در موقعیت ۳ است یک مونومر استثنایی برای این منظور است. ولی، با توجه به شواهد موجود تهبه پلی (۳-برموتیوفن) به دشواری ممکن می شود.

بر محور درجه ۲، که به صفحه مولکول وارد شده است وجود داشته باشد. بنابراین، تیوفن باید طوری به سطح الکترو د جذب شود که محور درجه ۲ آن موازی یا تقریباً موازی سطح الکترو د قرار گیرد.

در شکل ۱۱ محتملترین حالتی فیزیکی جذب تیوفن به سطح الکترو د نشان داده شده است که می تواند از طریق سیستم  $\pi$ ، اوربیتالهای گوگرد روی محل تخت سطح یا اوربیتالهای گوگرد روی محلهای پلهای شکل سطح انجام گیرد. با کاربرد قاعده انتخاب سطح معلوم می شود که کدامیک از چهار مد موجود در ناحیه  $1500-1100\text{ cm}^{-1}$  می تواند فعال باشد که در شکل مشخص شده اند.



شکل ۱۱ - محتملترین حالتی فیزیکی جذب تیوفن روی الکترو د پلاتین صیقل داده شده

این نتیجه زیاد هم تعجب آور نیست، زیرا اولاً این محلهای و ثانیاً این نقصها به احتمال زیاد در اثر صیقل دادن مکانیکی الکترو د به مقدار زیاد در سطح الکترو د ایجاد می شوند.

بررسی طیف نگاری فیلم پلی (۳-متیل تیوفن)، PMeT، روشی که برای مطالعه طیف نگاری فیلم PMeT مورد استفاده قرار گرفته است همان روش ART می باشد. الکترو د به کار رفته در این بررسی یک بلور ژرمانیم است که لایه نازکی از طلا روی آن ترسیب شده است و الکترو د مرجع الکترو د کالومل اشباع (SCE) در یک حلال آبی است که هر دو در ظرف حاوی الکترو لیت قرار دارند.

پلیمر شدن در ظرف حاوی  $0/4$  مول  $\beta$ -متیل تیوفن در استونیتریل و  $0/1$  مول تترابوتیل آمونیوم پرکلرات یا تترابوتیل آمونیوم تترافلوربوروات انجام می گیرد. پتانسیل اعمال شده  $1/5\text{ V/SCE}$  است که به بلور ژرمانیم اعمال می شود. پلیمر در حالت اکسیده تهبه می گردد و هنگامی که به ضخامت مناسبی رسید با اعمال پتانسیل  $0/00\text{ V/SCE}$  به شکل خنثی کاهش داده می شود.

در شکل ۱۲ الف طیف زیر قرمز حالت خنثی PMeT که در الکترو لیت تترابوتیل آمونیوم پرکلرات تهبه شده، در ناحیه  $800-1800\text{ cm}^{-1}$  و  $2800-3100\text{ cm}^{-1}$  دیده می شود.

در شکل ۱۲ ب طیف عبوری همین فیلم بین تیفه های KBr و

- Science and Engineering (Wiley, New York), Vol.5, p.462 (1986).
- [13] R.J. Waltman and J. Bargon, *Tetrahedron*, (40), 3963 (1984).
- [14] R.J. Waltman and J. Bargon, *Can. J. Chem.* (64), 76 (1986).
- [15] R.N. Adams, *Electrochemistry at Solid Electrodes*, Marcel Dekker Inc. New York (1969).
- [16] R.N. Adams, *Acc. Chem. Res.* (2), 175 (1969).
- [17] P. Zuman, *Substituent effects in Organic Polarography*, Plenum Press, New York (1967).
- [18] C.D. Rhche and W.F. Sagar, "An Examination of Structure reactivity.." in *Progression in Physical Organic Chemistry*, Vol.2 (1964).
- [19] A.F. Diaz, A. Martinez, K. Kanazawa and M. Salmon, *J. Electroanal. Chem.* (130), 181 (1981).
- [20] K. Kaneto, Y. Kohno, K. Yoshino and Y. Inuishi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 382 (1983).
- [21] K. Kaneto, K. Yoshino and Y. Inuishi, *Jpn. J. Appl. Phys.* (21) L567 (1982).
- [22] G. Torrlon and F. Garnier, *J. Electroanal. Chem.* (161), 51 (1984).
- [23] G. Tourillon and F. Garnier, *J. Phys. Chem.* (87), 2289 (1983).
- [24] G. Kossmehl and G. Chalziitheodoreu, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* (2), 551 (1981).
- [25] J. Roncali, A. Yassar and F. Garnier, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 581 (1988).
- [26] J. Roncali, F. Garner, M. Lemaire and R. Garreau, *Synth. Met.* (15), 323 (1986).
- [27] Y. Cao, D. Guo, M. Pang and R. Qian, *Synth. Met.* (18), 189 (1987).
- [28] J. Roncali and F. Garnier, *Nov. J. Chim.*, (10), 273 (1986).
- [29] L.H. Shi, J. Roncali and F. Garnier, *J. Electroanal. Chem.* (263), 155-161 (1989).
- [30] R.J. Waltman, J. Bargon and F. Diaz, *J. Phys. Chem.* (87) 1459 (1983).
- [31] J. Roncali and F. Garnier, *New J. Chem.* (100) 23 (1986).
- [32] A. Czerwinski, H. Zimmer, C.V. Pham and H.B. Mark, *Electrochem. Soc.* (132), 2669 (1985).
- [33] Y. Chen, H. Huang and Z. Tian, *Chem. J. Chinese. Univ.* (7),

از جمله مفیدترین اطلاعاتی که می‌تواند در جهت بهبود کیفی پلیمرهای رسانا به کار آید، آگاهی از چگونگی مونومر قبل از الکتروپلیمر شدن و تغییرات به وجود آمده در زنجیر در حین افزایش لایه‌های مونومری است. برای به دست آوردن این اطلاعات روشهای اسپکترو-الکتروشیمیایی مختلف به کار گرفته شده‌اند که هر یک کاربردهای ویژه‌ای دارند.

همان‌طور که اشاره شد، روش ATR امکان می‌دهد تا با مقایسه طیف مونومر قبل و بعد از جذب شدن به سطح الکتروود، به چگونگی جهت‌گیری مونومر نسبت به سطح الکتروود پی ببریم.

همچنین روش بیویک و پونز مطالعه تغییرات زنجیرهای پلیمر در حین رشد آنها و همچنین حالت‌های مختلف که در هنگام اکسایش و کاهش پلیمر اتفاق می‌افتد را ممکن می‌سازد.

در نهایت علی‌رغم اینکه بسیاری از ابهامات موجود در مسئله الکتروپلیمر شدن روشن شده است ولی تا رسیدن به خواص ایده‌آل پلیمرهای رسانا، مسائل و مشکلات زیادی باقی است.

### مراجع

- [1] A.F. Diaz, K. K. Kanazawa and G.P. Gardini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 635 (1979).
- [2] A.F. Diaz, *Chem. Scr.* (17), 145 (1981).
- [3] G. Tourillon and F. Garnier, *J. Electroanal. Chem.* (135), 173 (1982).
- [4] R.J. Waltman, A.F. Diaz and J. Bargon, *J. Phys. Chem.* (88), 4343 (1984).
- [5] J. Bargon, S. Mohmand and R.J. Waltman, *IBM, J. Res. Dev.* (27), 330 (1983).
- [6] R.J. Waltman, A.F. Diaz and J. Bargon, *Electrochem. Soc.* (132), 632 (1985).
- [7] R. Nicholson and Shn, *Anal. Chem.* (36), 706 (1964).
- [8] A.F. Diaz, J.J. Castillo, J.A. Logan and W.-Y. Lee, *J. Electroanal. Chem.* (129), 115 (1981).
- [9] R.J. Waltman, J. Bargon and A.F. Diaz, *J. Phys. Chem.* (87), 1459 (1983).
- [10] R.J. Waltman, A.F. Diaz and J. Bargon *J. Electrochem. Soc.* (131) 1452 (1984).
- [11] J.F. Ambrose and R.F. Nelson *J. Electrochem. Soc.* (115), 1159 (1968).
- [12] J.E. Fomer and R.R. Chance, in *Encyclopedia of Polymer*

- پایان نامه کارشناسی ارشد، تألیف بهزاد پورعباس خیرالدین، سال [34] تحصیلی ۷۱-۱۳۷۰.
- پایان نامه کارشناسی ارشد، تألیف ناصر ارسلائی، سال تحصیلی [35] ۶۹-۱۳۶۸.
- [36] S.Dang, W.Zhang, Yingyong Huaxue, 8 (1), 50 (1991).
- [37] Y.Chen, H.Hunang and Z.Tian, Chem.J.Chinese.Univ. (7), 917 (1986).
- [38] R.De Surville, M.Jozefowicz, J.Perchon and R.Bavet, Electrochim. Acta, (13), 1451 (1968).
- [39] A.G.MacDiarmid, J.C.Chiang, M.Halpern, W.S.Huang, S.Mu, N.L.D. Somasiri, W.Wu and S.T.Yanger, Mol.Cryst. Liq.Cryst. (121), 143 (1985).
- [40] P.A.Christensen, A.Hamnett and A.R.Hillman, J. Electroanal.Chem. (242) 47 (1988).
- [41] N.J.Harrck, Internal Reflection Spectroscopy, Wiley-Interscience, New York (1967).
- [42] A.Bewick and G.Pons in R.J.H.Clark and R.E.Hester (Eds.), Advances in Infrared and Raman Spectroscopy, Vol.12, Wiley-Heyden, London, P.1 (1985).
- [43] P.A.Christensen, A.Hamnett and A.R.Hillman, J. Electroanal.Chem.242, 47-62, (2988).
- [44] P.A.Christensen, A.Hammet and P.R.Trevllick, J. Electroanal.Chem. (242) 23 (1988).
- [45] (a) A.Hidagó, J.Phys.Radium (16), 366 (1955).  
(b) M.Rico, J.M.Orza and J.Mocillo, Spectrochim.Acta, (21), 689 (1965).
- [46] H.Neugebauer, G.Naver, A.Neckel, G.Tourillon, F.Garnier and P.Hang, J.Phys.Chem. (88), 652 (1984).

عوامل بسیاری برای پیوند الیاف شیشه و رزینها آزمایش شدند، ولی بیشتر این پیوندها در مجاورت طولانی با رطوبت شکسته شدند. یکی از محدود موادی که در آزمایش شکسته شدن پیوند با آب جواب مثبت داد، ترکیب سیلیکون دار بود. ادوین پلودمان این مسئله را در دهه ۱۹۵۰ بررسی کرد و آن را با استفاده از سیلانهای دارای گروههای عاملی آلی به عنوان عوامل جفت کننده، حل کرد. وی ثابت کرد که گروه عاملی سیلانول با سطح شیشه‌ای آبدوست واکنش داده و گروه عاملی آلی با رزین پیوند می‌دهد.

امروزه ترکیبات آلی سیلانی به طور گسترده به عنوان عوامل جفت کننده برای بسیاری پرکننده‌های رزینی به کار می‌روند. ادوین ۷۵ اختراع ثبت شده برای محصولات پژوهشهایش در اداره ثبت اختراعات امریکا دارد. وی همچنین این نتایج را در ۷۰ مقاله در مجلات صنعتی و عوامل جفت کننده سیلانی" توصیف کرده که توسط انتشارات پلم در ۱۹۸۲ چاپ شده است. ادوین پلودمان در ۱۹۷۱ جایزه بهترین مقاله و همچنین عنوان "مرد سال" را از صنعت پلاستیک دریافت کرد. در ۱۹۸۴ جایزه اختراعات خلاق انجمن شیمی امریکا به وی تعلق گرفت.

ادوین در ۱۷ مارس ۱۹۱۸ در گالیون اوهایو متولد شد. پدر بزرگ و پدر وی کشیشان کلیساهای متدیست آلمان بودند. پدرش همچنین فارغ التحصیل از دانشگاه ایالتی اوهایو بود. ادوین پس از پایان تحصیلاتش در دبیرستان گالیون، در کالج بالدوین - والاس ثبت نام کرد و در ۱۹۳۸ از آنجالیانس گرفت. وی به عنوان شیمیدان دستیار در دانشگاه ایالتی اوهایو کار می‌کرد و در ۱۹۴۲ از آنجا دکتر گرفت.

دکتر پلودمان ۵ سال (۱۹۴۲-۱۹۴۷) با کارخانه تولید کلوستواکو کار کرد و بعد از آن به شرکت شیشه LOF پیوست و در ۱۹۵۳ LOF را به قصد همکاری با بخش بارت شرکت الاید کیمیکال ودای ترک کرد. وی بیش از ۴۰ سال را صرف پژوهش در زمینه سیلانها کرده است. ابداع جوهرهای ضد بو، نتیجه یکی از پژوهشهای پلودمان است. وی هم اکنون ۶۹ سال دارد و همچنان به پژوهش در زمینه‌های یاد شده مشغول است.

### Edwin P. Plueddemann

### ادوین پلودمان

پیوند پوششهای پلیمری در بسترهای فلزی و پیوند آمیزه‌های لاستیک طبیعی به روکش تأثیر بادی مسئله‌ای است که سرانجام پس از چندین دهه که از شناخت آن می‌گذرد با به کارگیری علوم و تکنولوژی پلیمر به نحو رضایت بخشی حل شده است. متأسفانه این تکنولوژی به طور مستقیم به کامپوزیت‌های شیشه - پلی استرلیفی که حدود نیم قرن پیش عرضه شدند، قابل انتقال نیست.