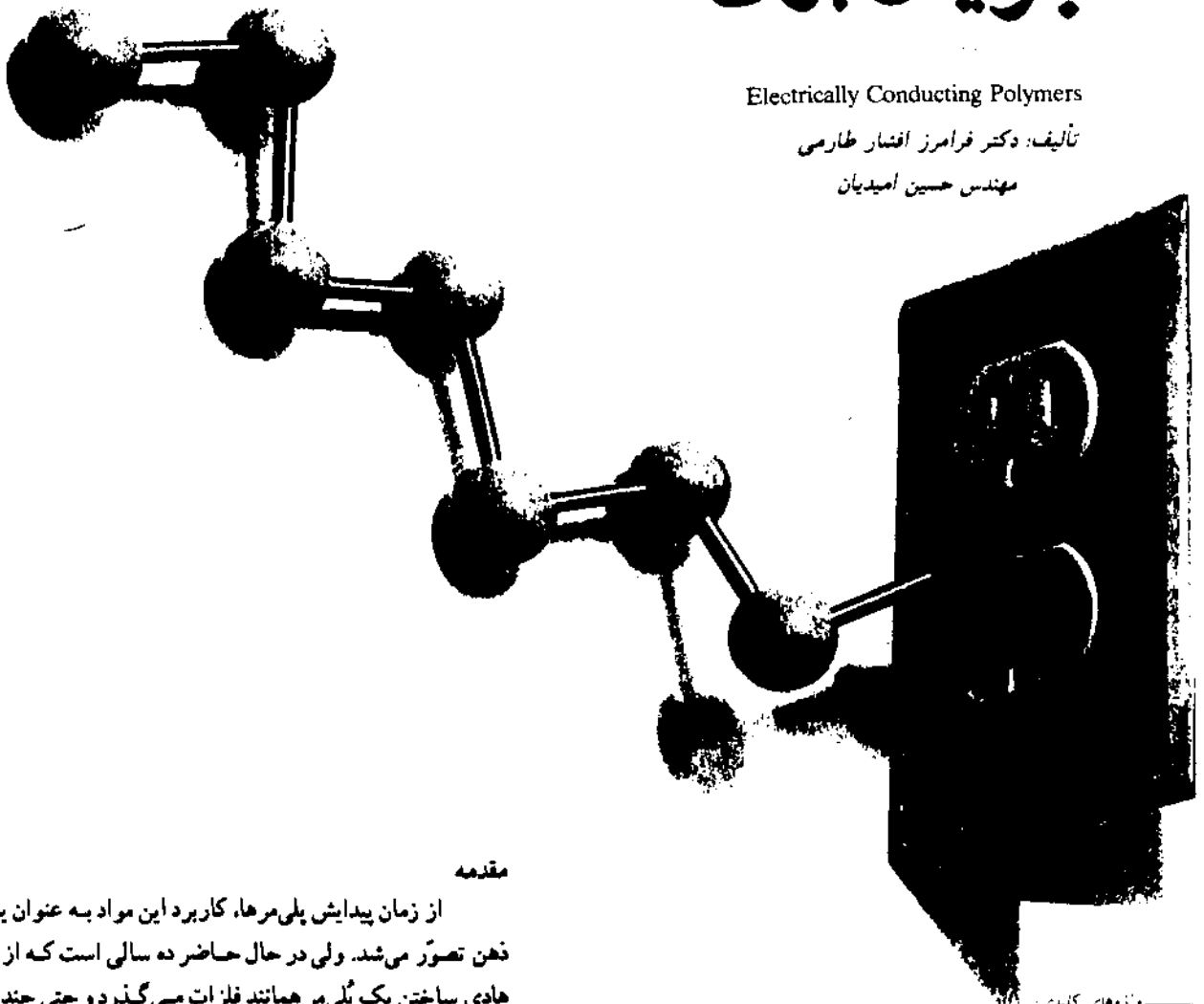


پلیمرهای هادی جریان برق

Electrically Conducting Polymers

تألیف: دکتر فرامرز افشار طارمی

مهندس حسین امیدیان



مقدمه

از زمان پیدایش پلی‌مرها، کاربرد این مواد به عنوان یک عایق در ذهن تصور می‌شد. ولی در حال حاضر ده سالی است که از کشف نحوه هادی ساختن یک پلی‌مر همانند فلزات می‌گذرد و حتی چند ماهی پیش نیست که امکان ساخت فلزات آلی با هدایتی بیش از مس حاصل گردیده است. این کار خالی از زحمت نیست و عدم پایداری اغلب پلی‌مرهای هادی در مقابل آب و هوا، کار بر روی آنها را محدود ساخته است. با وجود تمامی مشکلات، باطریهای آلی که در آنها پلی‌مر جانشین فلز گردیده است هم اکنون به بازار راه یافته‌اند و افق روشنی را در این صنعت نمایان کرده‌اند. امروزه هیچ چیز نمی‌تواند مانع از ورود ترانزیستورهای آلی به بازار الکترونیک و یا ساخت عصبهای آلی مصنوعی در پزشکی گردد.

واژه‌های کلیدی:

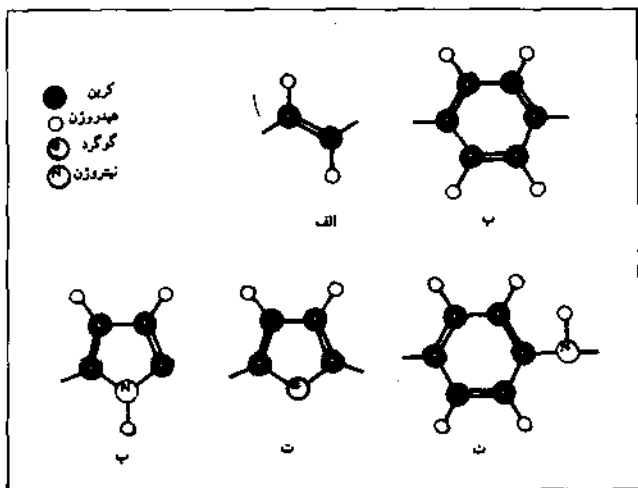
پلی‌مرهای هادی، پلی‌استیلن، شیمی، سنتز، ناپایداری، کاربرد

این مقاله، جوانب مختلف پلی‌مرهای هادی از جمله فیزیکی، روشهای سنتز، مشکلات ناپایداری (خصوصاً در ارتباط با پلی‌استیلن) و کاربرد مورد بحث قرار گرفته است.

Key Words:

Conducting Polymers, Polyacetylene, Chemistry, Synthesis, Instability, Application

کلیه پلی‌مرهای هادی. حاوی این آرایش، به عبارتی آرایش مزدوج هستند. این پلی‌مرها ضمن تشابه با یکدیگر از خواص کاملاً متفاوتی می‌توانند برخوردار باشند. در این پلی‌مرها، حساسیت به گرما و هوا، انحلال‌پذیری، سهولت قالب‌گیری و قابلیت هدایت الکتریکی بسته به نوع پلی‌مر و روش سنتز آن، بسیار متفاوت است. پلی‌پارافنیلن (Poly Paraphenylene)، پلی تیوفن (Poly Thiophene)، پلی پیرول (Poly Pyrrole) و پلی آنیلین (Poly Aniline) به خاطر مجموعه خصوصیاتشان مورد توجه‌اند. (شکل ۲)



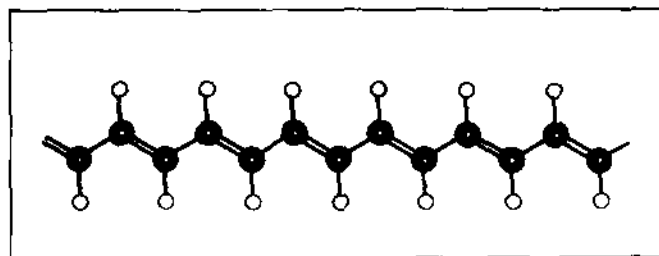
شکل ۲: الف - پلی استیلن ب - پلی پارافنیلن ب - پلی پیرول ت - پلی تیوفن ت - پلی آنیلین

بیشترین هدایت الکتریکی مربوط به پلی‌استیلن است. پژوهشگران باسف (BASF) سال قبل از طریق دوپه کردن پلی‌استیلن بسیار خالص به ماده‌ای دست یافتند که هدایت آن از نظر حجمی یک چهارم مس و از نظر وزنی دو برابر آن بود. اشاره می‌شود که در عایق‌های خوب همچون تفلون و پلی‌استیرن، میزان هدایت $10^{-18} \Omega^{-1} cm^{-1}$ و در هادی‌های خوب مثل نقره و مس، هدایت در حدود $10^6 \Omega^{-1} cm^{-1}$ است. میزان هدایت در پلی‌استیلن باسف $10^4 \Omega^{-1} cm^{-1}$ است.

جریان الکتریسیته ناشی از حرکت آزاد الکترونهاست. در جامداتی که حاوی شبکه‌ای گسترده از پیوندهای اتمی هستند، الکترونها درون و بین حالت‌های مجزای انرژی که نوار انرژی نامیده می‌شود حرکت می‌کنند. هر نوار انرژی، ظرفیت معینی برای الکترونها دارد و در ضمن می‌تواند خالی هم باشد. الکترونها برای اشغال یک نوار معین باید از انرژی مشخصی برخوردار باشند. نوارهای خالی و همچنین نوارهای پر نمی‌توانند حامل الکتریسیته باشند. برای انتقال جریان، نوارهای مذکور نه باید کاملاً پر و نه کاملاً خالی باشند. در فلزات، نوارهای انرژی کاملاً پر شده‌اند، و به همین علت هم هادی‌اند. عایق‌ها و نیمه هادی‌ها هم هستند که

با انجام تغییراتی در پلی‌مرها، می‌توان آنها را هادی ساخت. این مواد خواص الکتریکی فلزات را همراه با ویژگی‌های قابل توجه پلی‌مرها تماماً دارند. برای اینکه پلی‌مری هادی جریان برق شود، مقادیر کمی از برخی مواد شیمیایی را توسط فرایندی به نام دوپه کردن (Doping) وارد پلی‌مر می‌کنند. روش دوپه کردن پلی‌مرها در مقایسه با نیمه هادی‌های معمول همچون سیلیسیم بسیار ساده‌تر است. اولین پلی‌مر هادی در سال ۱۹۷۷ سنتز شد. در سال ۱۹۸۱ نخستین باطری حاوی الکترودهای پلی‌مری مطرح گردید. سال ۱۹۸۷ هدایت در پلی‌مرهای هادی به پای مس رسید و اندکی پیش اولین باطری‌های قابل شارژ پلی‌مری وارد بازار گردیدند. پلی‌مرهای هادی ضمن برخوردار بودن از خواص جالب نوری، مکانیکی و شیمیایی علاوه بر قابلیت هدایت برق، در کاربردهایی که مس کارآیی ندارد، مؤثرند. نمونه‌ای از آنها، عصبهای مصنوعی هستند که عملاً واکنش ناپذیرند و حتی می‌توان آنها را در بدن انسان به کار گرفت. کشف پلی‌مرهای هادی کاملاً تصادفی بود. در اوایل سال ۱۹۷۰، یک دانشجوی کارشناسی ارشد در آزمایشگاه شیراکاوا (Shirakawa) واقع در انستیتو تکنولوژی توکیو سعی کرد از گاز معمولی استیلن، پلی‌استیلن بسازد. این پلی‌مر برای اولین بار در سال ۱۹۵۵ به شکل گردی تیره رنگ سنتز شده بود. وی به جای گرد، یک ورقه براق نقره‌ای مشابه با ورق آلومینیوم تولید کرد که مثل سلفون کش می‌آمد.

او به اشتباه مقدار کاتالیزور را ۱۰۰۰ برابر اضافه کرده بود. ماده حاصل واقعاً پلی‌استیلن بود ولی شکل آن با پلی‌استیلن‌های ساخته شده تا آن زمان متفاوت بود. در سال ۱۹۷۶ که جستجو برای تهیه فلزات سنتزی تازه آغاز شده بود، پلی‌استیلن می‌توانست انتخاب مناسبی باشد. کار مشترک شیراکاوا، مک دیارمید (MacDiarmid) و هیگر (Heeger) به این نتیجه انجامید که پلی‌مر مذکور با دودوپه شود. بدین ترتیب ورقه‌های انعطاف‌پذیر نقره‌ای جای خود را به ورقه‌های فلزی طلایی رنگ داد و هدایت پلی‌استیلن به بیش از یک میلیارد برابر افزایش یافت. پس از این کشف معلوم شد در بسیاری از پلی‌مرها و مشتقات آنها با دوپه کردن، این جهش تصادفی انجام می‌گیرد و پلی‌استیلن ساده‌ترین آنهاست. این پلی‌مر آرایش مزدوجی (Conjugated) دارد بطوریکه در ساختار آن اتمهای کربن از طریق پیوندهای یگانه و دوگانه یک در میان، به هم متصل شده‌اند. مکان این پیوندها به طور دائم با یک دیگر عوض می‌شود و در واقع حد واسطی میان پیوندهای مذکور به وجود می‌آید. (شکل ۱).



شکل ۱: زنجیر پلی‌استیلن

در آنها نوارهای انرژی کاملاً پر یا کاملاً خالی هستند. بالاترین نوار اشغال شده توسط الکترون، نوار والانس (Valence Band) و آن نوار خالی که درست در بالای آن واقع شده است نوار هدایت (Conduction Band) نامیده می‌شود. در عاقبت، این دو نوار توسط یک شکاف بزرگ انرژی از هم جدا شده‌اند. این شکاف در نیمه‌هادیها، قدری کوچکتر است و تنها با انرژی گرفتن از یک منبع گرمایی یا نوری، الکترون‌ها می‌توانند از این شکاف عبور کنند. وضع الکترونی پلی‌مرهای معمولی، مانند عایقها و نیمه‌هادیهاست. به عبارتی نوار والانس آنها پر و نوار هدایتشان خالی است که بین این دو، یک شکاف بزرگ انرژی قرار دارد. با دوپه کردن، یعنی با برداشتن الکترون‌ها از نوار والانس (دوپه کردن مثبت: p-Doping) یا با افزودن الکترون نوار هدایت (دوپه کردن منفی: n-Doping)، این حالت تغییر می‌کند. در حالت جدید به علت پر شدن نوارهای والانس یا هدایت پلی‌مر هادی می‌شود. بار الکتریکی که از طریق دوپه کردن به قامت (Back Bone) یک پلی‌مر داده می‌شود، موجب یک تغییر جزئی ولی مهم در موقعیت اتم‌های آن می‌شود. این تغییر، یکی از سه نوع جزیره بار به نام‌های سولیتون (Solitons)، پلارون (Polarons) و بای پلارون (Bipolarons) را به همراه دارد. این جزایر در نزدیکی یون‌های دوپه کننده و هنگامی که مقدار دوپه کننده زیاد باشد تشکیل می‌شوند. وقتی در مقابل هر مولکول دوپه کننده، ۱۵ اتم کربن وجود داشته باشد، همپوشانی این جزیره‌ها شروع می‌شود. این جزیره‌ها از طریق اتصال با خود، نوارهای جدیدی از انرژی را در بین نوارهای والانس و هدایت به وجود می‌آورند و حتی از طریق همپوشانی با آنها، امکان جریان آزادانه الکترون‌ها را فراهم می‌آورند. سولیتون‌ها، پلارون‌ها و بای پلارون‌ها، موجب وقوع هدایت در پلی‌مرها می‌شوند.

ارتباط میان مولکول دوپه کننده و دوپه شونده (Dopee) برای نیمه‌هادیهای متداول و پلی‌مرها نیز متفاوت است. برای مثال در دوپه کردن سیلیسیم، اتم‌هایی که از الکترون‌های بیشتر یا کمتری نسبت به سیلیسیم برخوردارند جایگزین برخی از اتم‌های سیلیسیم می‌شوند. در دوپه کردن پلی‌مرها، هیچ‌گاه مولکول‌های دوپه کننده جانشین اتم‌های پلی‌مر نمی‌شوند. این مولکول‌ها صرفاً به صورت واسطه عمل کرده و با نوارهای انرژی پلی‌مر در امر الکترون دهی یا الکترون گیری مشارکت می‌کنند. وقتی مقدار دوپه کننده زیاد باشد، در اثر ادغام جزیره‌های یاد شده عدم استقرار بار به وجود آمده بر روی پلی‌مر بیشتر شده و تعداد زیادی‌تری از اتم‌های کربن را تحت پوشش قرار می‌دهد. آنچه مسلم است، برای ایجاد هدایت، الکترون‌ها باید از زنجیری به زنجیر دیگر بپرند، زیرا زنجیری با طول مشخص، تمام طول یک تکه فیلم پلی‌مری را در بر نمی‌گیرد.

از مهمترین عوامل مؤثر بر هدایت در پلی‌مرها، درصد دوپه کننده و میزان جهت‌یابی (Orientation) و صف‌آرایی (Alignment) زنجیرهای پلی‌مر است. به طوری که در اثر عدم تقارن و یا ناهم‌ترازی، هدایت یک زنجیر از جهتی به جهت دیگر متفاوت می‌شود. مثلاً در پلی‌استیلن دوپه شده، هدایت محوری زنجیر نسبت به عرض مولکول ۱۰۰۰ برابر بیشتر

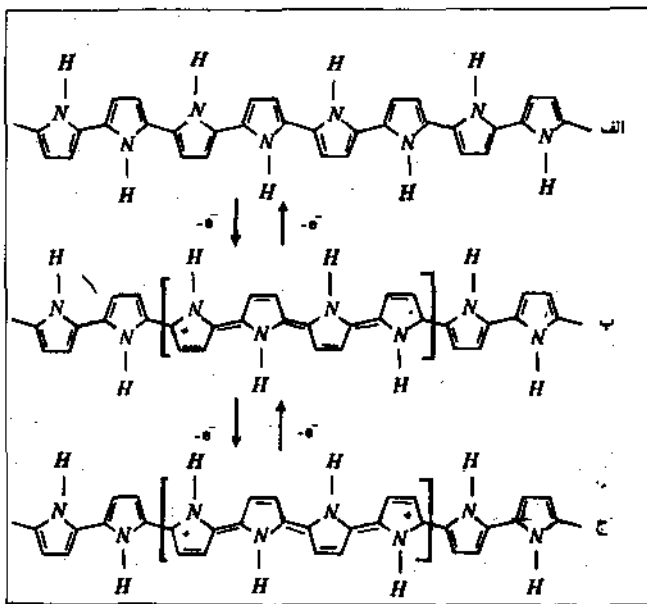
است. با جهت‌یابی زنجیرها، هدایت به حداکثر مقدار خود می‌رسد. این کار بعد از سنتز و قبل از دوپه کردن انجام می‌گیرد.

از عوامل مهم دیگر، ناخالصی است. ناخالصیها از طریق ایجاد نقصهایی که مانع از عبور الکترون‌ها در طول زنجیر می‌شوند، تحرک الکترونی را تحت تأثیر قرار می‌دهند. همان طور که بعداً عنوان خواهد شد، روش سنتز هم بسیار مهم است. چون یکواختی و خلوص پلی‌مر شدیداً تحت تأثیر روش سنتز است.

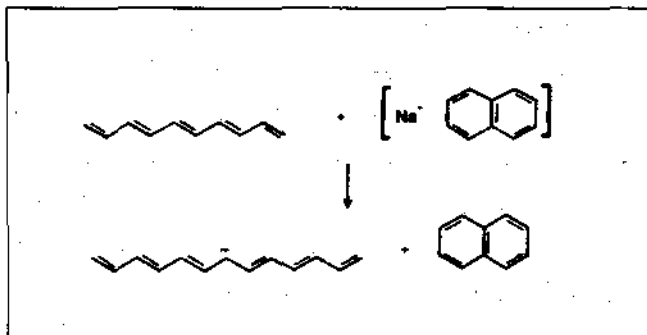
پلی‌مرها از طریق فرآیندهای شیمیایی و یا الکترو شیمیایی سنتز و دوپه می‌شوند. فرایند استاندارد ساخت پلی‌استیلن، یک فرایند شیمیایی است. ابتدا جدار داخلی یک ظرف شیشه‌ای با کاتالیزور پوشانده می‌شود، سپس عمل پلی‌مر شدن با ورود گاز استیلن به درون ظرف انجام می‌گیرد. در نتیجه این عمل، یک فیلم چسبنده روی جدار شیشه رشد می‌کند به طوری که در عرض ۵ دقیقه لایه‌ای از پلی‌استیلن دوپه نشده به ضخامت ورق کاغذ جدار داخلی ظرف را می‌پوشاند. پس از سستشو، لایه پلی‌مری را از جدار ظرف جدا می‌کنند و به وسیله‌ی مثلاً محلول پد (به صورت مثبت، یا محلول فلز سدیم در جیوه (به شکل منفی) دوپه می‌کنند. از طریق روشهای الکترو شیمیایی، سنتز و دوپه کردن پلی‌مر همزمان انجام می‌شود. دو الکتروود فلزی را در محلولی شامل یون دوپه کننده و مونومر مورد نظر فرو می‌برند. در سنتزی که طی آن دوپه کردن مثبت انجام می‌شود با اعمال یک پتانسیل الکتریکی، الکترون‌ها از مونومر‌هایی که در کنار الکتروود مثبت اند جدا شده و در پی آن مونومر‌ها بر روی سطح الکتروود پلی‌مر می‌شوند. در طول پلی‌مر شدن، الکترون‌ها با زهم از پلی‌مر نوزاد بیرون کشیده می‌شوند که در نتیجه پلی‌مر بار مثبت پیدا می‌کند و یون‌های منفی دوپه کننده را از محلول جذب می‌نماید. بدین ترتیب لایه نازکی از پلی‌مر دوپه شده روی الکتروود مثبت جمع می‌شود که بعد آن را جدا می‌کنند. درصد دوپه کردن به اندازه بار مثبتی که در پلی‌مر ایجاد می‌شود بستگی دارد که آن نیز به نوبه خود به پتانسیل نهایی اعمال شده بر روی پلی‌مر وابسته است. با تنظیم این پتانسیل می‌توان مقدار ماده دوپه کننده موجود در پلی‌مر و طبعاً هدایت آن را تحت کنترل درآورد. پلی‌استیلن و بسیاری از پلی‌مرهای دیگر را می‌توان پس از سنتز شیمیایی، از طریق الکترو شیمیایی به شکل منفی یا مثبت دوپه کرد. برای این منظور نوارهایی از پلی‌مر را به الکتروود مثبت یا منفی که در داخل محلولی محتوی یون دوپه کننده فرو برده شده است، متصل می‌سازند.

از موارد نقص پلی‌مرهای هادی، پاره‌ای از خواص فیزیکی و شیمیایی آنهاست. عموماً پلی‌مرهای هادی نامحلول و غیر قابل ذوب‌اند و در نتیجه قالب‌ریزی آنها مانند پلی‌مرهای متداول امکان پذیر نیست در ضمن مجاورت با هوا و آب اتمسفر هم باعث تخریب آنها می‌شود که محدودیتهای بسیاری برای کاربردهای بالقوه آنها ایجاد می‌کند. راه‌های مختلفی برای رفع این نقصه ارائه شده است.

یکی از این روشها، جانشین‌سازی اتم هیدروژن با هیدروکربن‌های بزرگتر مثل بوتیل است که اعمال آن در پلی‌تیوفن، انحلال پذیری آن را در



شکل ۳: تشکیل حامل بار در پلی پیرول



شکل ۴: دوپه کردن منفی پلی استیلن با سدیم نفتالید

است. در این مورد، آنیونهای روی زنجیر مزدوج پلی مر، متحرک اند و ماده حاصله یک هادی الکتریکی از نوع «n» است. در اینجا به هدایت الکتریکی چند پلی مر دوپه شده اشاره می کنیم:

هدایت ماکسیم ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	
$10^2 - 10^5$	پلی استیلن (Poly Acetylene)
10^3	پلی (پارافینیلن) (Poly(p-Phenylene))
10^2	پلی (پارافینیلن وینیلن) (Poly(p-Phenylene vinylene))
10^2	پلی (پارافینیلن سولفاید) (Poly(p-Phenylene sulfide))
$10^2 - 10^3$	پلی پیرول (poly Pyrrole)
10^2	پلی تیوفن (poly Thiophene)
10^2	پلی فوران (Poly Furan)
10^2	پلی آزولن (Poly Azulene)
10^2	پلی آنیلین (Poly Aniline)

آنچه مسلم است خواص پلی مرها از طریق پارامترهایی چون وزن

حلالهای متداول ممکن ساخته است. به علاوه، در صورتی که زنجیری شامل ۱۲ تم کریب به هر واحد تکراری متصل باشد پلی مر قابل ذوب خواهد بود که می توان آن را تحت فرایند ریسندگی (Spinning) قرار داد و لیف حاصله را با ید (Iodine) دوپه کرد. در حال حاضر، بالغ بر یک دهه است که از کشف هدایت بالای الکتریکی پلی استیلن در صورت اکسایش می گذرد. نتیجه این کشف، پژوهشهای گسترده ای بسود که به کشف سیستمهای جدید پلی مری با رفتاری مشابه پلی استیلن انجامید در حالت کلی، پلی مرهای بر پایه هیدرو کربنهای آروماتیک با وجود خواص الکتریکی و مغناطیسی بسیار جالب، از خواص نامطلوبی چون انحلال پذیری، ذوب و پایداری محدود برخوردارند. بعضی از هتروسیکلها (Heterocycles) نظیر پیرول و تیوفن را می توان به طریق الکتروشیمیایی پلی مر کرد و از آنها فیلمهای هادی با پایداری به مراتب بهتر در هوا تولید نمود. علم غنی شیمی ساخت مشتقات هتروسیکل در حال حاضر به تولید پلی مرهای هادی با خواص متنوع منجر گردیده است. همان طور که قبلاً اشاره شد پلی مرهای آلی مزدوج در حالت خنثی عموماً عایق و گاهی نیمه هادی هستند. به علت عدم وجود حاملهای بار و همچنین طول پیوندهای مختلف در امتداد زنجیر پلی مر، الکترونها توانایی حرکت در طول زنجیر را ندارند. برای ایجاد هدایت، ناچار به ایجاد حاملهای متحرک بار هستیم که این عمل بادوپه کردن (واکنشهای اکسایشی - کاهش) انجام می شود و این عمل مشابه با تغییرات انجام شده در خواص الکتریکی نیمه هادیهای معدنی است. برای مثال، طی اکسایش الکتروشیمیایی پلی پیرول، زنجیر خنثای پلی مر با از دست دادن یک الکترون اکسید می شود و یک یون رادیکال مزدوج تولید می گردد. این یون رادیکال بر روی بخش معینی از قامت پلی مر نامستقر بوده و تولید یک نقص ساختاری می کند. این نقص که حاوی بار مثبت و اسپین است اصطلاحاً «جزیره پلارون» نامیده می شود. در این مرحله انجام دو فرایند محتمل است. اول اینکه دومین واکنش اکسایش مستقیماً بر روی پلارون انجام شود و یک بای پلارون دو کاتیونی حاصل گردد. یا اینکه اکسایش دوم در ناحیه دیگری از زنجیر خنثای پلی مر روی دهد که در اثر نفوذ دو پلارون در یکدیگر، یک جزء بای پلارونی به دست آید. همین بارهای مثبت به وجود آمده بر روی قامت پلی مر، حاملهای بار برای هدایت الکتریسیته هستند و انتقال آنها از طریق حرکت در امتداد قطعات (Segments) زنجیر پلی مر مزدوج و پرش بارها از زنجیری به زنجیر دیگر انجام می شود. تعداد این بارهای محبوس در یک ماده و تحرک نسبی آنها، کنترل کننده هدایت الکتریکی ماده است. یون مخالف (Counter Ion) (در این مورد آنیون دوپه کننده) بار روی پلی مر را پایدار می کند ولی در محیط خشک از تحرک چندانی برخوردار نیست. بدین ترتیب این پلی مرها در واقع هادی الکترونی اند و هادی یونی محسوب نمی شوند. (شکل ۳) و (شکل ۴).

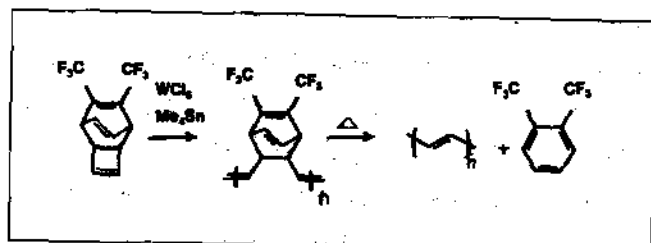
در اثر کاهش شیمیایی یا الکتروشیمیایی نیز یک فرایند مشابه اتفاق می افتد. واکنش پلی استیلن با سدیم نفتالید (Sodium Naphtalide) یک فیلم کاهش یافته از پلی مر به دست می دهد که یون مخالف آن سدیم

مولکولی، پس پاشیدگی (Poly Dispersity) انشعاب زنجیر سلورینگی (Crystallinity) و مورفولوژی کنترل می شود که هدایت الکتریکی نسبی مستثنی از این خواص نیست. مقادیر عنوان شده به تکنیکهای سنتز و فراورش وابسته اند.

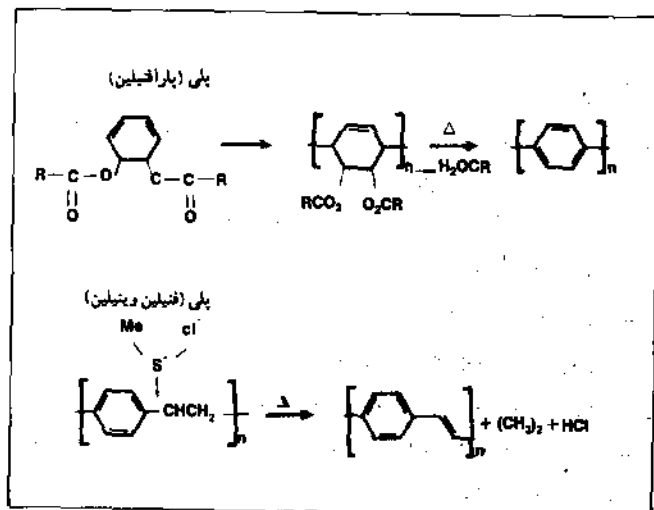
در سال ۱۹۷۴ فیلمهای لیفی از پلی استیلن_x(CH)_x، از طریق پلی مر شدن زیگلر ناتا (Ziegler-Natta) بر روی لایه نازکی از محلول آغازگر سنتز شد. در روشهای قبلی تنها ماده پودری از پلی استیلن به دست می آمد. در سال ۱۹۷۷ پژوهشگران دریافتند که تعدادی از عوامل اکسنده می توانند با این پلی مر واکنش دهند و موادی با هدایت نهایی 10^{-1} cm^{-1} به وجود آورند. متأسفانه این پلی مر چه در شکل هادی و چه در شکل عایق قابل استفاده نبود و فرایند را مشکل می ساخت. پلی مری که بدین طریق تولید شد آلوده به کاتالیزور پرکسید بود و همچنین بی نظمیهای ساختاری و شیمیایی مثل اتصالات عرضی کریپن - کریپن در آن به چشم می خورد. به منظور غلبه بر این نقص، روش سنتز پلی استیلن از طریق پلی مر مقدم انحلال پذیر (Soluble Precursor Polymer) یا پلی مر دورهام (Durham Polymer) ارائه گردید. پلی مر شدن متاثری (Metathesis) که در شکل ۵ آمده است، پلی مری با وزن مولکولی بالا و غیر مزدوج به دست می دهد که در حلالهای متداول محلول بوده و از طریق فیلم ریزی (Film Casting) یا نخ ریزی (Fibre Spinning) قابل فراورشی است. گرمادادن این پلی مر باعث حذف ترکیب بیس (تری - فلورو متیل) بسزن (Bis (Tri-Fluoro methyl) Benzen) شده که در پی آن فیلم یا لیف جامد از (CH)_x حاصل می شود. منتهی در این روش هم فعالیت سولیتون، به عبارتی نقص سولیتون، شدیداً تحت تأثیر ترکیب حذف شده قرار می گیرد. حذف کامل این ترکیب مشکل است چون بخشی از آن در شبکه پلی مر حبس می شود. این تکنیک منحصر به (CH)_x نیست و پلی مرهایی با وزن مولکولی بالا نظیر PPV (پلی (فتیلن وینیلن) راهم به این طریق می توان به دست آورد. دسترسی به فیلم یا لیفهای پیوسته از این روش، معایب و مزایای را در بردارد.

طی حذف پلی مر مقدم توسط گرما، می توان عمل کشش را جهت صف آرای زنجیرهای پلی مر اعمال کرد و موادی با گستره وسیعی از نسبت نواحی بلوری بی شکل به دست آورد. فرایند صف آرای، موادی با هدایتی به مراتب بالاتر از شکل معمول به دست می دهد. برای مثال، PPV دوپه و صف آرای شده از هدایتی به میزان $2500 \text{ cm}^{-1} \Omega^{-1}$ برخوردار است. در حالی که هدایت نوع کشیده نشده آنها $100 - 500 \text{ cm}^{-1} \Omega^{-1}$ است. البته ذکر این نکته نیز لازم است که با وجود هدایت نسبتاً بالایی پلی استیلن سنتز شده از طریق پلی مر مقدم انحلال پذیر ($100 \text{ cm}^{-1} \Omega^{-1}$)، سرعت واکنشهای شیمیایی و الکترو شیمیایی نسبت به روش شیر اکاوا به مراتب کندتر است. (شکل ۵ و ۶).

روش دیگری که طی آن می توان به فیلمهای بسیار جهت یافته از پلی استیلن دست یافت، روش آکاجی (AKAGI) است. در این سیستم،



شکل ۵: سنتز پلی استیلن از طریق یک پلی مر مقدم انحلال پذیر



شکل ۶: روشهای سنتزی پلی مر مقدم انحلال پذیر برای پلی (پارا فنیلن) و پلی (فینیلن - وینیلن)

کاتالیزور متشکل از مخلوط تترا بوتوکسی تیتانیوم (Ti(OBu)₄) و تری اتیل آلومینیوم (AlEt₃) با نسبت Al/Ti = ۳ است. حلال، فاز نماتیک (Nematic) یک کریستال مایع است که مخلوطی هم مولار از دو ترکیب استخلاف شده اتوکسی بسزن (Ethoxy Benzene) و بسوتوکسی بسزن (Butoxy Benzene) است. صف آرای در این سیستم از طریق یک میدان قوی مغناطیسی انجام می پذیرد. فیلمهایی که بدین ترتیب به دست می آیند از تارچههای (Fibrils) بسیار طولی ساخته می شوند که خود از ریز تارچهها (Micro Fibrils) تشکیل شده اند هدایت محوری در دمای اتاق در صورتی که دوپه کردن با یاد انجام شده باشد چیزی در حدود ۱۰۰ برابر بزرگتر از میزان هدایت در پلی استیلن شیر اکاواست. علت این پدیده، طولی بودن تارچههای این پلی مر در مقایسه با نمونه شیر اکاواست که چیزی حدود ۱۰۰ برابر است. با وجود تمامی کوششها و پژوهشهای انجام شده، تا به حال بیشترین مقدار هدایت را پلی استیلن ساخته شده در شرکت باسف به خود اختصاص داده است. جالب است بدانیم که هدایت مس در دمای اتاق حدود $60000 \text{ cm}^{-1} \Omega^{-1}$ است. البته این تعداد و مقدار $147000 \text{ cm}^{-1} \Omega^{-1}$ که برای پلی استیلن باسف به دست آمده است بر حسب اندازه گیریهای مقاومت حجمی است و از آنجا که چگالی نسبی مس و (CH)_x به ترتیب حدود «۹» و «۱/۲» است، میزان هدایت پلیمر بر

اساس وزن در واقع بالاتر از مس خواهد بود. پلی استیلن باسلف از نقص کمتری برخوردار بوده و درجه صف آرائی آن به مراتب بالاتر از نمونه‌های قبلی است. نظر متداول این است که دسترسی به چنین هدایت بالایی در پلی‌مرهای آلی ممکن نیست ولی تحت شرایط مناسب فراروش در سایر پلیمرهای هادی نیز به هدایت بسیار بالا می‌توان دست یافت. برای رسیدن به این هدف، به سیستم‌های بسیار خالص و درجه بالایی از نظم در پلی‌مر نیازمندیم.

نمونه دیگر پلی‌مرهای هادی، آلیازها هستند. آنچه که مطالعه بر روی پلی‌مرهای هادی الکتریسته را تحت الشعاع قرار داده و بعد به تفصیل درباره آن بحث خواهد شد، پایذاری اتمسفری و فسراپندپذیری است. برای مورد اول، کامپوزیت‌هایی ساخته می‌شود که در آن دومین جزء اضافه شده به پلی‌مر هادی، به عنوان یک مانع در مقابل اکسیژن و آب اتمسفر عمل می‌کند. یکی از کارهای انجام شده در این زمینه، استفاده از سیستم پلی‌مر مقدم انحلال‌پذیر در تهیه پلی‌مرهای هادی است که از طریق ریخته‌گری یک سیستم سه جزئی شامل دو جزء پلی‌مری در یک حلال متداول انجام می‌شود. فیلم حاصله را از طریق اعمال گرما می‌توان به شکل مزدوج در آورد و سپس دوپه کرد. نمونه‌ای از این سیستم، آلیاز PPr و PAR «پلی‌آکریل آمید» است در این حالت برای تهیه PPV از یک پلی‌مر مقدم نمکی «پلی سولفونیوم» محلول در آب استفاده می‌شود. از ایسن آلیاز، فیلم‌های انعطاف‌پذیر و شفاف با خواص خوب مکانیکی به دست می‌آید که از طریق دوپه کردن با الکترون گیرنده‌هایی چسبون اسید قوی لوویس (ASF₆) پنتافلوئوروآرسینیک) هدایت الکتریکی آن فوق‌العاده افزایش می‌یابد. میزان هدایت نهایی آلیاز به ترکیب وابسته است که در ناحیه‌ای میان دو جزء به کار رفته قرار می‌گیرد. این آلیازها را توسط گرما می‌توان تحت کشش قرار داد. کشش آلیاز مذکور، منجر به صف‌آرائی بسیار مؤثر زنجیرهای PPV می‌شود که طبعاً میزان هدایت در جهت محور کشش را فوق‌العاده افزایش می‌دهد. ولی به علت عدم انحلال‌پذیری اغلب به پلی‌مرهای هادی، تولید آلیاز محدود به روش پلی‌مر شدن در جا (Insitu Polymerization) می‌شود که نمونه‌ای از آن روشی جدید برای سنتز پلی‌استیلن است.

در این سیستم، پلی‌مر شدن دو ژل حامل (Carrier gel) انجام می‌گیرد و محصول، پلی‌استیلن لیفی است. این نوع پلی‌مر شدن در لیف‌های ژلی محتوی ۲ درصد وزنی پلی‌اتیلن با وزن مولکولی فوق بالا (Ultra High Molecular Weight Polyethylene), $M_w = 4 \times 10^6$ انجام می‌شود. لیف‌های کامپوزیت تولید شده از پلی‌استیلن و پلی‌اتیلن حاوی ۸۲ درصد وزنی پلی‌استیلن هستند. میزان هدایت این پلی‌مر در حالتی که کشش بر روی تک فیلامانها (Mono Filaments) انجام شود تا 10^{-1} cm^{-1} هم می‌رسد. اعمال این روش بر روی سیستم‌های دیگر نیز امکان‌پذیر است. نکته اساسی در این روش، فراهم آوردن یک محیط از پیش شکل داده شده برای واکنش سنتز پلی‌مر است که می‌تواند لیفی، لوله‌ای یا فیلمی باشد. این شرایط با فراهم آوردن یک لیف یا فیلم ژلی

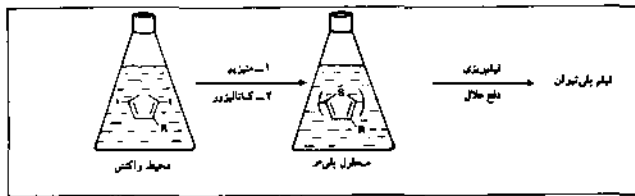
بایدار که متشکل از مقادیر کم حامل پلی‌مری و مقادیر بالایی از یک حلال مناسب است، حاصل می‌شود. کاتالیزور (آغازگر) و مونومر یا از طریق نفوذ، بعد از تشکیل ژل حامل و یا قبل از فرایند تشکیل ژل با پراکندن یا حل شدن در محلول پلی‌مر مصرفی برای تولید ژل، وارد سیستم می‌شوند. سپس این ترکیبها از طریق واکنش‌های مناسب شیمیایی به محصول نهایی تبدیل می‌شوند.

سختی زیاد زنجیرهای پلی‌مری غیر مزدوج انحلال‌پذیری آنها را در حلال‌های متداول ناممکن ساخته که در نتیجه سنتز فراروش آنها را مشکل می‌سازد. در اثر پیشرفت‌های اخیر پلی‌مرهایی به دست آمده است که هم در شکل دوپه شده و هم در شکل خنثی انحلال‌پذیر هستند. مجموعاً چهار روش برای دسترسی به سیستم‌های محلول پلی‌مرهای هادی ارائه گردیده است.

محلول‌های پلی‌مرهای هادی

پلی‌فنیلن سولفاید «PPS» از پلی‌مرهایی است که توانایی اکسایش و تشکیل کمپلکس‌های هادی را دارد. گرچه خود PPS در حلال‌های بالا محلول است ولی مطالعات نشان می‌دهند که کمپلکس‌های دوپه شده آن نامحلولند. آزمایش‌های انجام شده در شرکت آلید کیمیکال (Allied Chemical) نشان می‌دهد که در میان عوامل اکسنده ASF₆ و ASF₅ بر روی سرعت دوپه کردن، یک اثر تشدیدکننده (Synergistic) وجود داشته که نتیجه آن حداکثر هدایت در PPS است قرار دادن یک فیلم عایق از پلی‌مر در معرض ASF₆ تنها، جهش ناگهانی در هدایت را به حد نیمه هدایت $10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ می‌رساند که در پی آن افزایش آهسته‌ای تا $10^{-7} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ به چشم می‌خورد. از طرف دیگر وقتی پلی‌مر در حضور ASF₆ در معرض ASF₅ قرار گیرد، هدایت آن تا $10^{-1} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ افزایش می‌یابد که در پی آن به $10^{-1} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (ویژه ماده‌ای با هدایت بالا) می‌رسد. این امر که ضمن افزایش سرعت دوپه کردن می‌توان آنرا به ۱۰۰۰ برابر رساند به این ترتیب تشریح می‌شود که طی فرایند اکسایش، نرمساز (Plasticization) فیلم PPS توسط ASF₆ صورت می‌پذیرد. این نرمساز نفوذ بیشتر و راحت‌تر دوپه‌کننده را از میان سطوح بیرونی‌تر به درون فیلم تا حد دسترسی به یک ماده دوپه شده همگن، امکان‌پذیر می‌سازد.

آزمایش‌های بیشتر بر روی PPS دوپه شده به ASF₆ در ASF₅ مایع، منجر به کشف اولین محلول حقیقی از پلی‌مرهای هادی شده وقتی سیستم پراکنده‌ای از بودر PPS در ASF₆ مایع در معرض بخارات ASF₅ گازی قرار گیرد، پلی‌مر حل شده و محلولی بایدار به رنگ آبی تیره با هدایتی در حد $10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ نتیجه می‌دهد. هدایت در این محلول، از دو طریق یونی و الکترونی انجام می‌شود ولی وقتی فیلم‌هایی از پلی‌مر جامد ریخته شود، تنها هدایت الکترونی خالص خواهیم داشت که مقدار آن $(2 \cdot 10^{-1} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$ به مراتب از مقادیر مشاهده شده برای تمامی فیلم‌ها یا پودرهای دوپه شده PPS بیشتر است. بعد از ریخته‌گری، احتمالاً به علت تشکیل پیوندهای عرضی درون و بین مولکولی، این فیلم‌ها کاملاً انحلال‌ناپذیر خواهند شد.



شکل ۷: تهیه پلی (۳ - آلکیل تیوفن) انحلال پذیر

و یا آکریلونیتریل هم الکترو پلی مریزه می شوند، شروع این فرایند معمولاً از طریق الکتریکی و پلی مر شدن توسط یک مکانیسم متداول رادیکالی یا یونی انجام می پذیرد. در صورتی که پلی مر طی فرآورش بر روی سطح الکترو رسوب کند، لایه عایق و غیر فعالی را تشکیل می دهد که مانع ادامه واکنش الکتروشیمیایی می شود. الکترو پلی مر شدن هتروسیکلها به شیوه ای کاملاً متفاوت انجام می شود. سنتز در یک پیل الکترو شیمیایی حاوی دو یا سه الکتروود انجام می گیرد. منبع نیرو میان دو الکتروود نصب می شود و پلی مر شدن در آند اتفاق می افتد. اکسایش مونومری مثل پیروول در حضور یک الکتروولیت مناسب، رادیکال کاتیون پیروول به دست می دهد که می تواند با سایر رادیکال کاتیونها جفت شود و در نهایت یک زنجیر مزدوج پلی مری ایجاد می کند. حلال مصرفی به گونه ای است که مونومر در آن محلول پلی مر در آن محلول است. همزمان با رشد، پلی مر بر روی سطح الکتروود رسوب می کند و یک لایه هادی پلی مری سطح را می پوشاند. در این حالت برای کاتد نیز یک واکنش مناسب الزامی است که در این مورد، کاهش مقادیر کم آب اتفاق می افتد. آب به طریق الکتروشیمیایی کاهش یافته و با رفع گاز هیدروژن، یون هیدروکسید به داخل محلول آزاد می کند (شکل ۸).

در مورد پلی تیوفن استخلاف شده، از استخلافهای طویل آلکیل نظیر هگزیل، اکتیل، دودسیل و اکتادوسیل هم می توان استفاده کرد. تمامی این پلی مرها، از هدایت بالای الکتریکی بین $10^{-1} - 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ برخوردارند. حلال مصرفی نیتروبنزن است که ضمن برخورداری از پتانسیل الکتریکی بالا، پلی تیوفنهای اکسید شده در آن نامحلولند. اگر الکتروولیت هگزا فلوروفسفات باشد، اکسایش الکتروشیمیایی منجر به تشکیل فیلمهایی می شود که از سطح الکتروود کنده می شوند. با معکوس کردن پتانسیل و در نتیجه جهت جریان عبوری بعد از الکترو پلی مر شدن، یک کاهش الکتروشیمیایی در فیلم پلی مری به وقوع می پیوندد. فیلم خنثی گشته و طبعاً عایق می شود و با ادامه واکنش کاهش، در الکتروولیت حل می شود. پلی مرهایی که به این طریق سنتز می شوند از وزن مولکولی ۴۰۰۰۰ - ۵۰۰۰۰ برخوردارند.

پلی مرهای هادی خود دوپ شده

در این پلی مرها، یک آنیون خنثی با زنجیر مزدوج پلی مر پیوند

متأسفانه تمام مسائل و مشکلاتی که در مورد پایداری ضعیف پلی استیلن شیراکاوا چه در شکل هادی و چه در شکل عایق وجود دارد، در پلی استیلن ساخته شده به روش پلی مر مقدم نیز موجود است. حتی پلی استیلن فوق هادی ساخت شرکت باسف هم در مقابل هوا کاملاً پایدار نیست. جهت اصلاح پایداری گزهایی و اکسایشی از پلی مرهای آروماتیک حاوی واحدهای پارافینیلن استفاده می شود. طبق شکل ۶، تهیه PPP با وزن مولکولی بالا از طریق یک پلی (سیکلو هگزادی ان) استخلاف شده دو استری انجام می شود. از آغازگرهای رادیکالی نظیر AIBN یا بنتزویل. پرکسید برای پلی مری کردن سیکلو هگزادی ان تا اوزان متوسط مولکولی، استفاده می شود. حذف گرمایی دوسول کربوکسیلیک اسید به ازای هر واحد تکراری به سادگی انجام می شود و پلی مری آروماتیک به دست می آید. در مورد PPP هم روش تهیه به این ترتیب است و از یک پلی الکتروولیت دی متیل سولفونیوم محلول به دست می آید. پلی مر اولیه از وزن مولکولی بالایی برخوردار بوده و در آب محلول است. در شرایط مناسب از این دو پلی مر می توان فیلم یا لایف تهیه کرد. PPP و PPV هر دو در شکل خنثی بسیار پایدارند و به خاطر پتانسیل اکسایش بالا، عایقهای خوبی محسوب می شوند. به منظور ایجاد هدایت همانند $(\text{CH})_x$ و پلی پیروول، باید یک حامل بار در زنجیر وارد شود. پتانسیل اکسایش PPP بیش از پلی استیلن و پلی پیروول است. به همین جهت برای تهیه پلی مر هادی باید از اکسندهای قویتر یا پتانسیلهای بالاتری استفاده کنیم.

پلی هتروسیکلهای انحلال پذیر

برای غلبه بر مشکل پایداری، پلی مرهایی با پتانسیل اکسایش پایینتر مورد نظرند. پتانسیل اکسایش پایینتر از واکنش پذیری کمپلکسهای هادی می کاهد. این نقص با استفاده از پلی هتروسیکلها، به ویژه پیروول و تیوفن برطرف می شود. قابلیت جانشین سازی ساده مکانهای ۳ و ۴ حلقه تیوفن، یک مجموعه پلی مر انحلال پذیر با وزن مولکولی بالا به دست می دهد که امکان ریخته گری آنها به شکل فیلم وجود دارد. استفاده از یک استخلاف آلکیل مثل بوتیل یا هگزیل، پلی مرهایی با هدایت بالا نتیجه می دهد. پلی مرهای تیوفن استخلاف شده در مکان ۳ را می توان از هر دو طریق شیمیایی و الکتروشیمیایی سنتز کرد. روش شیمیایی مکانیسم کوپل گرنگیارد ۲ و ۵- دی یو تیوفن است. از این طریق به محلولهایی از هومو پلی مر و کوپلی مر اتفاقی می توان دست یافت. پلی مرهای انحلال پذیر با ترسیب (Precipitation) یا فیلم ریزی (Film Casting) جداسازی می شوند. پلی مرهای حاصله خنثی هستند و برای هدایت مستلزم دوپه شدن می باشند. این عمل در محلول با استفاده از اکسندهایی نظیر نیترویدیم، هگزا فلوروفسفات انجام شده که پلی مر اکسیده شده را در محلول آزاد می سازد. (شکل ۷)

روش دوم، یعنی پلی مر شدن الکتروشیمیایی منحصر به تشکیل فیلم از پلی مرهای هادی است. با وجود آنکه بسیاری از مونومرها، مثل استیرن

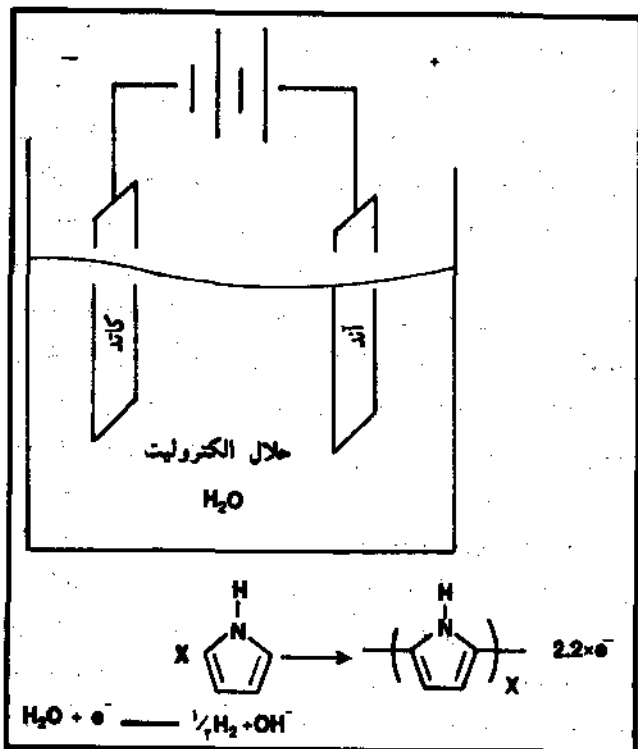
از دیگر عوامل محدودکننده کاربرد پلی‌مرهای هادی، تخریب آنها در مقابل اکسیژن است که به شرح آن می‌پردازیم. بهترین پلی‌مرهای هادی آنهاپی هستند که اولاً زنجیری بسیار طولیل دارند، ثانیاً ضمن برخورداری از حداقل نقص ساختاری، دارای درجه بالایی از آرایش مزدوج باشند. این حالت در مورد یک زنجیر کامل از یک شبکه کامل، به یک ساختار الکترونی منجر می‌شود که در آن الکترونها π یک نوار والانس را پر می‌کنند و یک نوار هدایت خالی است به طوری که حالت واسطه‌ای هم میان این دو موجود نیست. چنین ساختاری دو مشخصه عمده دارد:

۱ - شکاف انرژی: انرژی لازم برای انتقال یک الکترون از تراز بالای نوار هدایت به تراز پایین نوار والانس.

۲ - پتانسیل یونش: انرژی لازم برای حذف پراثریترین الکترون از پلی‌مر.

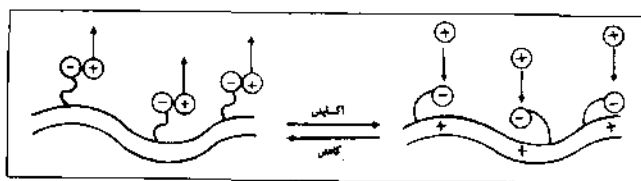
شکاف انرژی تعیین‌کننده ولتاژ تولیدی در پیل‌های فوتوولتایی (Photovoltaic Cells) است و همچنین EMF تولیدی در یک پیل را در شرایطی که از پلی‌مر به عنوان یک الکتروود استفاده شود کنترل می‌کند. در یک ساختار مزدوج کاملاً منظم، شکاف انرژی شاخص است ولی در ساختارهای با نظم کمتر و یا ساختارهای بی‌شکل، بی‌نظمی زنجیر حالت‌هایی با پتانسیل یونش پایینتر را در شکاف انرژی ایجاد می‌کند.

شکاف انرژی در پلی‌استیلین 1.5 eV است. نقص عمده پلی‌استیلین که باعث شد بسیاری از کارهای آزمایشگاهی در جهت پلی‌مرهای دیگر معطوف شود، استعداد تخریب اکسایشی آن است که از هدایت الکتریکی آن می‌کاهد. در مقایسه با پلی‌دی‌ان‌ها، انتظار می‌رود ساختاری بسیار غیراشباع نظیر PA، به سادگی اکسید شود ولی معمولاً هیدروژن‌های آلیلی هستند که در سیستم‌های غیراشباع به راحتی گرفته می‌شوند. در پلی‌استیلین، تمامی اتمهای هیدروژن، وینیلی هستند و انرژی پیوند C-H وینیلی حدود 100 kJ/mole بیشتر از C-H آلیلی است. همین واقعیت، هیدروژن‌گیری از پلی‌استیلین را به مراتب مشکلتر می‌سازد. پلی‌استیلین را می‌توان همان بنزن خطی در نظر گرفت و می‌توان انتظار داشت که مقاومت مشابهی در برابر هیدروژن‌دهی داشته باشد. تفاوت مهم میان پلی‌استیلین و بنزن این است که پلی‌استیلین از یک ساختار با هموشانی بسیار گسترده الکترونها π برخوردار است. این واقعیت منجر به پتانسیل یونش به مراتب کمتر در حدود 4.7 eV می‌شود که برای انتقال یک الکترون به اکسیژن و تشکیل یک جفت یون پایدار کافی به نظر می‌رسد. پتانسیل یونش بنزن 9.25 eV است. بدین ترتیب پلی‌استیلین با تشکیل یک کمپلکس انتقال بار با اکسیژن دوپه می‌شود. نتیجه این فرایند، افزایش انحلال‌پذیری مؤثر اکسیژن و کاهش انرژی فعال‌سازی (Activation) برای اکسایش بعدی است. مسئله مهم دیگر در مورد پلی‌استیلین این است که پلی‌استیلین شیراکاوا حاوی غلظت بالایی از الکترونها π زوج نشده است. این الکترونها از بازآرایی (Rearrangement) ناقص زنجیر در طول ایزومری شدن گرمایی برای تبدیل ایزومر هندسی سیس به ایزومر پایدار ترانس، نتیجه می‌شوند و با یک بازآرایی ساده الکترونی قادر به حرکت در طول



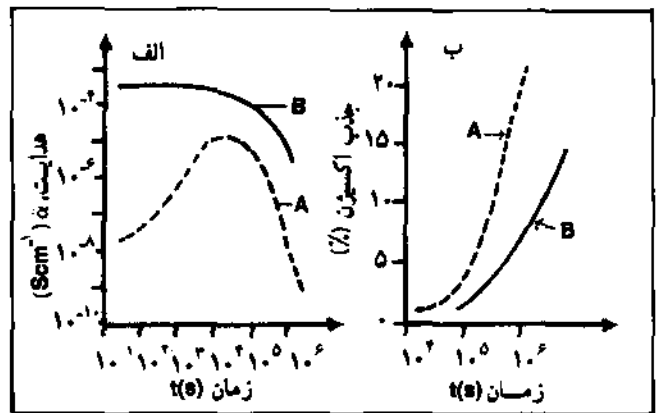
شکل ۸: پیل الکترو شیمیایی برای الکترو پلی‌مر شدن هتروسیکل

کوالانسی می‌دهد. در این حالت یون الحاقی به عنوان یون دوپه‌کننده عمل می‌کند و خواص یونی مشخصی به پلی‌مر می‌دهد. یکی از این پلی‌مرها، کوپلی‌مر پیرول و پیرول استخلاف شده با N- آلکیل سولفونات است. این مواد از طریق یک واکنش کوپلی‌مر شدن الکتروشیمیایی سنتز می‌شوند. انتقال بار در طی اکسایش - کاهش با دفع و جذب کاتیونها در درون و بیرون الکترولیت انجام می‌شود. از آنجا که آنیون، چسبیده و از پلی‌مر جدا نمی‌شود همیشه نزدیک به یک محل باردار و از پلی‌مر بوده و به عنوان یک یون مخالف عمل می‌کند. در این حالت، اجزای متحرک یونی لزوماً محدود به کاتیونها می‌شوند. از خواص این دسته پلی‌مرها، انتقال یون - ویژه و انحلال‌پذیری آنها در آب است. در نوع دیگری از این پلی‌مرها، پلی‌تیوفن ساختار اصلی را تشکیل می‌دهد. در این ماده، یون الحاقی در مکان ۳ از حلقه قرار می‌گیرد و به علت برهم‌کنش‌های (Interaction) ناچیز فضائی با زنجیر مزدوج، هموپلی‌مرهایی با هدایت بالا نتیجه می‌شود. همچنین به علت اینکه هر مونومر، یک آنیون چسبیده به خود دارد، پلی‌مر فوق‌العاده یونی بوده و در آب محلول است. (شکل ۹)



شکل ۹: انتقال یون - ویژه (Ion-Specific) در پلی‌مرهای هادی خوددوب شده

زنجیر اصلی پلی مر هستند. به سبب مشکلات پایداری پلی استیلن، کارهای پژوهشی بر روی پلی مرهای مزدوجی چون پلی پیروول و پلی تیوفن متمرکز شده است. شکی نیست که این دو پلی مر خاص، از پایداری به مراتب بالاتری نسبت به پلی استیلن برخوردارند و همان هدایت اولیه خود را برای مدتهای طولانی در هوا حفظ می کنند. اکسایش پلی استیلن نسبت به آنچه که از ساختار آن انتظار می رود به مراتب سریعتر اتفاق می افتد. سینتیک جذب اکسیژن و واکنش آن با پلی مر، حاکی از نفوذ سریع اکسیژن است. غلظت تعادلی اکسیژن محلول در پلی مر به شکل کمپلکس انتقال بار ناچیز است اگرچه میزان انحلال پذیری آن در مقایسه با انحلال پذیری اکسیژن در یک پلی اولفین سه برابر بیشتر است. (شکل ۱۰)



شکل ۱۰ - (الف) تغییر هدایت و (ب) جذب اکسیژن فیلمهای پلی استیلن به عنوان تابعی از زمان مجاورت با شرایط محیط.

واکنش پذیری مشابهی با پلی استیلن نسبت به اکسیژن برخوردار است ولی نسبت به کاهش هدایت مقاومت می کند چون در زنجیر، به جای از بین رفتن سیستم مزدوج، به طور غالب اتمهای نیتروژن واکنش می دهند. پلی پیروول دوپه شده به مراتب پایدارتر از پلی استیلن است.

یکی از روشهای ارائه شده برای پایداری پلی پیروول، کمپلکس کردن آن با هالوزنهاست. کمپلکسهای هادی پلی پیروول - هالوزن از طریق پلی مر شدن و اکسایش شیمیایی همزمان پیروول با برم، ید یا کلر به دست می آیند. در مقابل کمپلکس PPY-I₂ که بهترین پایداری گرمایی - فیزیکی را از خود نشان می دهد، کمپلکس PPY-Br₂ از بهترین خواص الکتریکی برخوردار است. هدایت الکتریکی کمپلکس اخیر در دمای اتاق ۳۳Ω⁻¹.cm⁻¹ است. در بالاتر از ۱۴۰°C از هدایت الکتریکی این ماده کاسته می شود. کمپلکسهای PPY-I₂ و PPY-Br₂ به هنگام تکرار چرخه اکسایش - کاهش در الکترولیت های آبی و آلی مثل آکریلونیتریل پایداری خوبی از خود نشان می دهند. البته بسته به نوع الکترون گیرنده و شرایط واکنش، میزان هدایت متغیر بوده و در حد ۳۰ تا ۱۰^{-۵} واقع می شود. از دیگر موارد می توان دوپه کردن PPY را با سا پرکلرات، تترافلوربورات و هگزافلوروسفات نام برد. PPY که به طریق شیمیایی در حضور یک آغازگر پرکسیدی یا اسیدی سنتز شود، فیلمهای عایقی با هدایتی در حدود ۱۰^{-۱۱} Ω⁻¹.cm⁻¹ در دمای اتاق به دست می دهد. همان طور که اشاره شد، دوپه کردن این فیلمهای عایق با برم یا ید، میزان هدایت پایدار را تا حد ۱۰^{-۵} Ω⁻¹.cm⁻¹ می رساند. اخیراً کارهایی در مورد سنتز شیمیایی کمپلکسهای هادی PPY در حضور اکسند های مختلف آهن نظیر FeCl₃ و Fe(ClO₄)₃ نیز انجام شده است.

پلی تیوفن دوپه شده هم مشابه با پلی پیروول بوده و در مقابل هوا نسبتاً پایدار است. این ماده برخلاف پلی پیروول، نسبت به بخار آب حساس است که موجب یک کاهش برگشت پذیر جزئی در هدایت می شود. به طور خلاصه می توان گفت که هیچ یک از پلی مرهای هادی از پایداری کافی برای ارائه کاربردهای حساس برخوردار نیستند و علت آن فرایندهای گوناگونی است که ناپایداری خواص آنها را سبب می شوند که مهمترین آنها عبارتند از:

- ۱ - واکنش زنجیر اصلی با اکسیژن که منجر به افت برگشت ناپذیر سیستم مزدوج و هدایت می شود.
- ۲ - واکنش زنجیر اصلی با یون مخالف خود که این امر موجب افت سیستم مزدوج و هدایت می شود.
- ۳ - واکنشهای برگشت پذیر و جزئی برگشت ناپذیر وادوپه کردن (Undoping) سیستمهای مزدوج که نمونه ای از آن، واکنش پلی مرهای دوپه شده با آمونیاک است.

در مورد آب هم، هیدرولیز منجر به هیدروژن دار شدن زنجیر اصلی پلی مر غیر اشباع می شود. در مورد الکلوز پلی استیلن دوپه شده به روش منفی هم این مسئله صادق است. در برخی مقاله ها، کاهش هدایت پلی استیلن دوپه شده به شکل مثبت به واکنش با بخار آب نسبت داده شده

از طریق انجام فرایند آنبیل کردن (Annealing) بر روی پلی مر دورهام (Durham)، با افزایش صف آرای بر پایداری آن افزوده می شود. با وجود این دوپه کردن با سایر مواد و عوامل اکسند با خاصیت هسته دوستی کمتر، مسئله در دسترس بودن الکترونها را برای انتقال بار بر طرف می کند و پلی مر را در مقابل اکسیژن به مراتب پایدارتر می سازد. در سطح بالای دوپه کردن، حتی یونهای مخالف پایدارتر نیز می توانند با پلی مر واکنش دهند. در هر صورت واکنش اکسایش پلی استیلن، موارد زیر را در بر می گیرد:

- ۱ - برهم کنش انتقال بار با اکسیژن منجر به دوپه شدن می گردد که نتیجه آن افزایش هدایت است.
- ۲ - واکنش پلی مر با یون مخالف سوپر اکسید به علت ورود گروههای عاملی حاوی اکسیژن منجر به تخریب پلی مر می شود که نتیجه آن کاهش هدایت است.
- ۳ - دوپه کردن با الکترون گیرنده های قویتر، الکترونها را مسبب دوپه شدن با اکسیژن را می گیرد و پلی مر را در مقابل اکسیژن پایدار می کند.
- ۴ - استفاده از مقادیر کم یونهای مخالف غیر فعال، مجاز است ولی غلظتهای بالاتر یا یونهای مخالف فعالتر باز به علت وارد کردن گروههای عاملی جدید منجر به تخریب می شوند. پلی پیروول دوپه نشده از

است. بسته به نوع دوپه‌کننده موجود در پلی‌استیلن، هیدرولیز ممکن است سریعتر و یا کندتر انجام پذیرد و ممکن است با دیگر فرایندهای شیمیایی هم همراه باشد یا نباشد. نقص عمده‌ای که در اثر هیدرولیز حادث می‌شود، یک نقص کمپلکس متشکل از نقص کربونیل است. به واسطه این نقص، شکست سیستم مزدوج به وجود می‌آید. مطالعات انجام شده با طیف بینی رامان (Raman Spectroscopy) نیز حاکی از آن است که تکرار فرایند دوپه کردن و هیدرولیز به تدریج از طول متوسط سیستم مزدوج می‌کاهد.

در حالت کلی فرض بر این است که یون کربونیم لازم برای هدایت ترکیبهای هیدروکربنی اصولاً نسبت به آب و اکسیژن واکنش پذیر است. و احتمالاً از طریق تشکیل پیوندهای کووالانسی، طول سیستم مزدوج کوتاهتر شده که کاهش در هدایت را سبب می‌شود. در صورتی که این فرض صحیح باشد، هیچ وسیله شیمیایی برای دستیابی به پلی‌مرهای هادی بر پایه نمکهای آلی پایدار در هوا وجود نخواهد داشت. به این منظور باید در جستجوی آن دسته از ترکیبهای آلی بود که بدون اکسایش و به سادگی از طریق کوتاه نمودن شکاف میان نوار والانس و نوار هدایت هادی شوند. کوتاه بودن شکاف باید در حدی باشد که انرژی گرمایی برای تولید دانسیته کافی از حامل کافی باشد.

مسئله مهم بعدی مربوط به هدایت پلی‌مرهای هادی، درجه دوپه کردن «Y» است. مسلم شده است که پتانسیل اکسایش - کاهش در سیستمهای نظیر PA دوپه شده به طریق منفی یا درجه دوپه کردن Y تغییر می‌کند. این تغییر چیزی در حدود ۱/۵ - ۲ ولت است. بدین ترتیب باید چگونگی تغییرات پتانسیل با درجه دوپه کردن مشخص باشد. از این طریق امکان کنترل ترمودینامیکی درجه دوپه کردن در یک گستره وسیع حاصل می‌شود. این امر به ویژه در درجات پایین دوپه کردن مهم می‌شود. کاری که تا به حال انجام گرفته، کنترل ترمودینامیکی درجه دوپه کردن PA به شکل منفی با مجموعه‌ای از الکترون دهنده‌های آلی پتاسیم دار (رادیکال - یونها یا کربانئون‌ها) است. دسته بندی این ترکیبها از طریق افزایش بازدهی دوپه کردنشان با مقادیر پتانسیل اکسایش - کاهش که از داده‌های الکتروشیمیایی حاصل می‌شود، عموماً از یک تطابق کیفی برخوردار است. وقتی مقادیر پتانسیل ناشناخته باشد، یک چنین دسته بندی برای تعیین مکانیسمهای شیمیایی راهنمای مفیدی خواهد بود.

یکواختی دوپه کردن یکی از مهمترین مسائل مؤثر بر خواص فیزیکی پلی‌مرهای هادی دوپه شده به عنوان تابعی از درجه دوپه شدن است. به منظور دسترسی به حالت یکواخت، شناخت سینتیک فرایند دوپه کردن الزامی است. کاری که در این زمینه انجام گرفته، مطالعه سینتیک شیمیایی فیلمهایی دوپه شده پلی‌استیلن شیراکاوا به طریق منفی است. در فرایند دوپه کردن بین دوپه کننده موجود در محلول و فیلمی که متشکل از تعداد تارچه است، چند پارامتر را باید در نظر داشت:

۱ - نفوذ بین تارچه‌ای (Inter fibrillar) دوپه کننده.

۲ - سینتیک انتقال الکترون در سطح تارچه‌ها.

۳ - نفوذ کاتیونها و مواضع دوپه شده به داخل تارچه‌ها.

۴ - باز آرایشی بیشتر و بلورینگی تارچه‌های دوپه شده.

حداقل پنج پارامتر تجربی نیز بر سینتیک مؤثر است:

۱ - ضخامت فیلمها

۲ - شعاع تارچه

۳ - ثابت نفوذ بین تارچه‌ای دوپه کننده.

۴ - ثابت سرعت انتقال الکترون‌های مواضع موجود بر روی سطح

۵ - ثابت نفوذ یونها در تارچه‌ها.

به نظر می‌رسد تعیین مستقیم سینتیک دوپه کردن منفی در محلول توسط یک روش کاملاً شیمیایی، برای روشن ساختن اثر مربوط به نفوذ درون و بین تارچه‌ای در فرایند دوپه کردن، الزامی باشد. اندازه خود تارچه‌ها از طریق SEM (Scanning Electron Microscopy) تعیین می‌شود. ضمناً برای مقایسه، ضریب نفوذ بین تارچه‌ای به طور جداگانه برای مولکول دوپه نشده «خنثی» تعیین می‌گردد.

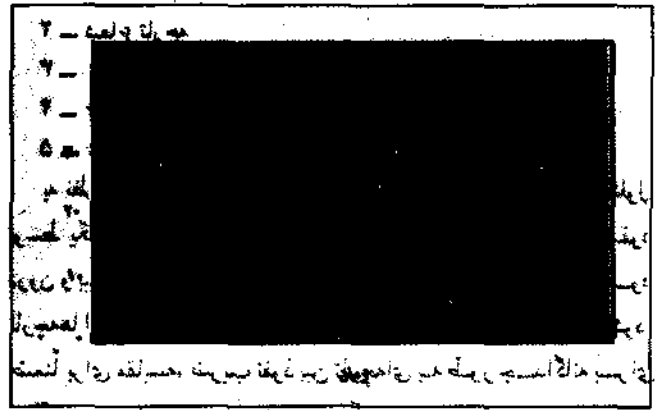
برای مثال نتایجی که از مطالعه کاتیونهای Li^+ و K^+ به دست آمده است نشان می‌دهد که نفوذ بین تارچه‌ای یک دوپه کننده در فیلمهای PA حدود $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ است در حالی که ثابت نفوذ درون تارچه‌ای کاتیونهای مذکور بیش از $10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec}$ می‌باشد. با چنین مقادیری، در صورتی که دوپه کردن پیش از تکمیل متوقف گردد، دوپه کردن شیمیایی یکنواخت فیلمهایی ضخیمتر از 50μ در سطح ماکروسکوپی و به روش منفی میسر نخواهد بود. کنترل درجه دوپه کردن با استفاده از دوپه کننده‌هایی با پتانسیل اکسایش - کاهش مناسب ممکن است.

کاربردها

دامنه کاربرد پلی‌مرهای هادی شامل الکتروگرم، باتری، حساسگر (Sensor)، شناساگر (Indicator)، قطعات الکترونیکی، غشاهای زیست پزشکی (Biomedical Membrane)، وسایل تعویض یون و تشخیص نوترون (Neutron Detection) است که به بحث درباره بعضی از جدیدترین کاربردهای آنها می‌پردازیم.

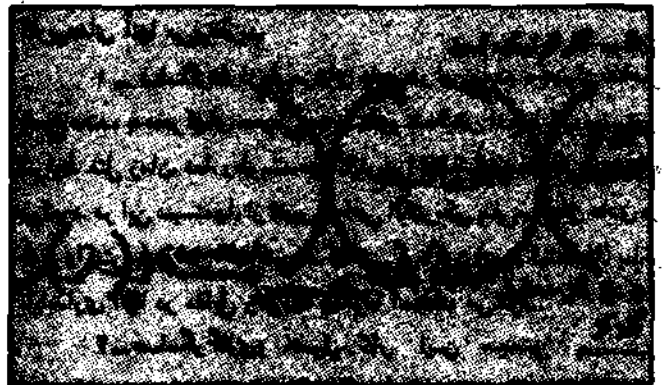
۱ - شناساگرها: از پلی‌مرهای هادی در این زمینه به عنوان عناصر پاسخ دهنده به محرکهای محیطی به منظور تشخیص انحراف و تغییر شرایط مثل زمان، دما، رطوبت، دوز تابش و اغتشاشات مکانیکی استفاده می‌شود. در این سیستمها، از تغییر خواص الکتریکی پلی‌مرهای هادی در طول واکنش با عوامل اکسایشی - کاهشگونی (دوپه کننده‌ها) یا از ناپایداری آنها در مقابل رطوبت و گرما استفاده می‌شود.

۲ - حساسگر گازی: اصول کار این سیستم بر اساس تغییرات فاحش هدایت الکتریکی پلی‌مر در اثر مواد نشت کننده از منابع داخلی است. پلی‌پیرول تحت شرایط مشخص و معینی مفید و قابل استفاده است. آمونیاک NH_3 برای یک پلی‌مر مثبت شده به روش مثبت یک عامل منفی محسوب شده و افزایش مقاومت و طبعاً کاهش میزان هدایت را باعث می‌شود. استفاده از اتمسفر آرگون، NH_3 جذب شده در سیستم را دفع می‌کند در نتیجه هدایت به حدود مقدار اولیه خود بازمی‌گردد. از طرف دیگر NO_2 به عنوان یک اکسنده عمل می‌کند و باعث



شکل ۱۱: ساختار سل باتری پیروول و حساسگر گازی که بیانگر وجود پیازهای آمونیاک است.

۳- زیست حساسگر از قابلیت I_3 (Triiodide) در اکسایش پلی استیلن، به عنوان وسیله‌ای برای اندازه گیری غلظت گلوکز در محلولها استفاده می شود. ابتدا گلوکز اکسیداز (Glucose Oxidase) $D-\beta$ - گلوکز را به D - گلوکونیک اسید اکسید می کند. نتیجه این واکنش، آزاد شدن هیدروژن پراکسید در محلول است. لاکتوپروکسیداز (Lactoperoxidase) که یک آنزیم متداول در سلولهای گیاهی و حیوانی است در حضور هیدروژن پراکسید، I^- را به I_3^- اکسید می کند. I_3^- یک دوپه کننده مناسب برای پلی استیلن است و پلی مر را اکسید می کند و طبعاً تغییر مقاومتی که متناسب با غلظت گلوکز در محلول است حاصل می شود. مقدار گلوکز به شکل درصد تغییر هدایت در یک زمان معین تعیین می شود. این تغییر با غلظت گلوکز خطی است (شکل ۱۲).



شکل ۱۲: مکانیسم تشخیص مقدار گلوکز در محلول با استفاده از یک زیست حساسگر پلی استیلنی

۴- باتریهای قابل شارژ: این باتریها مهمترین کاربرد تجاری پلی مرهای هادی هستند که طی آن از پلی مر هادی به عنوان الکترود در باتری استفاده می شود. کاربرد این باتریها مشابه با باتریهای نیکل -

کادمیم است و حتی در مواردی بهتر از آن عمل می کنند. الکترودهای پلی مری پایداری بیشتری نسبت به الکترودهای فلزی دارند زیرا یونهای مؤثر در تحویل و ذخیره سازی بار به جای آنکه از الکترود حاصل شوند از محلول به دست می آیند. بدین ترتیب، الکترودهای پلی مری از فرسایش مکانیکی مصون خواهند بود. علاوه بر این باتریهای پلی مری برخلاف باتریهای نیکل - کادمیم و باتریهای سربی حاوی مواد سمی نیستند، بنابراین مشکلات ناشی از دورریزی آنها به حداقل ممکن می رسد. نمونه ای از یک باتری انعطاف پذیر و قابل شارژ، حاوی یک الکترود لیتیومی و یک الکترود از ورقه پلی پیروول است. نمونه ای از آن به اندازه یک کارت پستال است که حدود نیم سانتی متر ضخامت دارد، سه ولت برق می دهد و مثل یک قطعه مقوا خم می شود. طی چرخه شارژ، یک پتانسیل مثبت به الکترود پلی پیروول اعمال می شود. در اثر اکسید شدن پلی پیروول، آنیونهای موجود در الکترولیت برای حفظ تعادل بار وارد پلی مر متخلخل می شوند. همزمان، یونهای لیتیوم موجود در الکترولیت بر روی سطح لیتیوم رسوب می کنند. وقتی این باتری شارژ شده را که ولتاژ آن حدود ۳ ولت است به یک مصرف کننده وصل کنیم، جریان به طور خود به خود در مدار خارجی برقرار می شود. در این حال الکترودها از لیتیوم جدا می شوند و ضمن بازگشت یونهای لیتیوم به الکترولیت، از طریق مصرف کننده، به درون پلی مر اکسید شده روانه می گردند. طبعاً در نتیجه این تحرک الکترونی، مواضع مثبت بر روی پلی مر کاهش می یابند که طی آن، آنیونهای متعادل کننده بار دو مرتبه به الکترولیت برمی گردند. این فرایند را می توان به تعداد چرخه های مورد نیاز تکرار کرد. بعضی از پلی مرهای دوپه نشده بر اثر گرمای تجزیه شده که این عمل باعث اتلاف هدایت در آنها می شود، یا وصل کردن چنین پلی مرهایی به اهم متری می توان تعیین کرد که آیا دارو به هنگام حمل و نقل در معرض ممانعی که خواص آن را تهدید می کند قرار گرفته است یا خیر. در مورد مواد غذایی بیخ زده که احتمال نرم و منجمد شدن آنها در طول جابه جایی می رود نیز از پلی مرهای هادی استفاده می شود. به طریق مشابه می توان وجود مواد سمی را که برای یک پلی مر دوپه نشده به عنوان دوپه کننده عمل می کنند نیز تشخیص داد. اگر این پلی مرها را در گازهایی که در اثر تابش به صورت دوپه کننده فعال عمل می کنند قرار دهیم به شکل شناساگر تابش هم قابل استفاده اند. همان طور که ذکر شد، الکترودهای دیگر کاذبهای این پلی مرها هستند که در این زمینه بر روی پلی تیوفن و پلی آنیلین کار شده است. دو این نوع دستگاهها، در امور اعمال پستانسیل الکتریکی، تغییر رنگ حاصل می شود. مثلاً ورقه های نازک پلی تیوفن در حالت دوپه نشده قرمز بود. شکل دوپه نشده آبی پررنگ هستند. کاربرد این پلی مرها در تابلوهای اعلام ساعت حرکت در فرودگاهها و ایستگاههای راه آهن، برای آگهی های تبلیغاتی و در مکانهای شربوشیده، همچنین ماشین حساب، کامپیوتر، ساعت و هر وسیله دیگری که در حال حاضر از کریستال مایع در آنها استفاده می شود امکان پذیر است. البته اینکه این دستگاهها نسبت به سیستمهای کریستال مایع مزیت دارند یا خیر، روشن نیست. مکانیسمی که موجب تغییر رنگ پلی مرهای هادی در دستگاههای

B. Francois and C. Mathis

4 - Potassium - doped PA: Influence of Redox Potential of Dopants on Doping Levels: synthetic Metals. 1986

J. M. Machado, Frank E. Karasz and R. W. Lenz

5 - Electrically Conducting Polymer Blends: Polymer: Vol 29 Aug. 1988

An C. Chiang, P. Smith, A. J. Heeger and Fred Wudl

6 - Electrically Conductive PA Fibers Through In Situ Polymerization. In carrier gels, Polymer Communications. Vol 29. June 1988

N. C. Billingham, P. D. Calvert, P. J. S. Foot & F. Mohammad

7 - Stability and Degradation of Some Electrically Conducting Polymers: Polymer Degradation and Stability. 19 (1987)

A. Montaner, M. Rolland, J. L. Sauvageol, M. Galdier, R. Abmaïrac and J. L. Ribet

8 - Physical Properties of Highly Oriented PA Films:

Polymer. Vol 29. June 1988

H. Münsiedt

9 - Ageing of Electrically Conducting Organic Materials:

Polymer. Vol 29. Feb. 1988

A. Fron, E. Faulques and S. Lefrant

10 - On the Hydrolysis of P - Type Doped PA:

Polymer Communications. Vol 28. Jan. 1987

K. G. Neeb, E. T. kang and T. C Tan

11 - Electrical and Thermal Stability of Chemically Synthesized

Conductive Poly - Pyrrole - Halogen Complexes:

Polymer Degradation and Stability Vol 21. No (2) 1988

J. M. Borrails - Renda, M. Sánchez Chaves, J. M. Martín Archederra, F. Fernandez Martín

12 - Polymer Precursors of Polyacetylene:

Polymer Degradation and Stability: Vol 21. No (1). 1988

T. Ito, H. Shirakawa and S. Ikeda

13 - Simultaneous Polymerization and Formatin of Polyacetylene

Film on the Surface of Concentrated Soluble ziegler - Type catalyst Solution.

Journal of Polymer Science. Polymer Chemistry Edition. Vol. 12, 11 - 20 1974



الکتروکرمی می شود، در شیشه پنجره های معمولی هم قابل اجراست. لایه های بسیار نازک پلی مر که در یک الکترولیت جامد بی رنگ فرو برده شده اند، بین دو لایه از شیشه ساندویچ می شوند. وقتی پتانسیل الکتریکی اعمال گردد، شیشه رنگی می شود که میزان رنگ را از طریق پتانسیل اعمال شده می توان تنظیم کرد. پلی مرهای هادی نور خورشید را جذب می کنند. به همین علت مورد توجه پژوهشگران سلولهای خورشیدی قرار گرفته اند. این پلی مرها، انرژی الکترومغناطیسی را در فرکانسهای پایین جذب می کنند و به همین علت به شکل سیر الکترومغناطیسی توانایی متوقف ساختن نشت تابش را از ترمینالهای کامپوتر دارند. در حال حاضر، برای این منظور از پلاستیکهای پر شده با فلز یا کرین استفاده می شود ولی فرایند پذیری و هدایت بالای پلی مرهایی که به شکل یکنواخت دوپه شده باشند، مزتهای ویژه ای به این مواد بخشیده است. پلی مرهای دوپه شده، همچنین به صورت مسیر هدایت در مدارهای چاپی ترانزیستورها و به عنوان جانشین برای اتصالهای معمول در نیمه هادیها مورد آزمایش قرار گرفته اند ولی کارایی آنها به پای مواد موجود نمی رسد. پلی مرهای هادی به دلیل خواص نوری غیر عادی، به منظور استفاده در تولید نه چندان دور کامپوترهای نوری نیز در نظر گرفته شده اند.

بدن انسان، وسیله دیگری است که روزی پلی مرهای هادی می توانند در آن نقش داشته باشند. بعضی از پلی مرها به علت بی اثر بودن و پایداری به عنوان عصب مصنوعی مورد توجه قرار گرفته اند. از موارد ویژه پلی پیرول غیر سمی است که به شکل مطمئن می تواند بار الکتریکی مناسب را تحویل دهد. در این حالت، یون دوپه کننده ممکن است هپارین باشد. این ماده شیمیایی از لخته شدن خون جلوگیری می کند و تأثیر آن به عنوان دوپه کننده بر پلی پیرول قطعی است. پلی مرها در موقع کارگذاری در بدن می توانند با مولکولهای همزاد دارو دوپه شوند. در این حالت به عنوان سیستمهای داخلی تحویل دارو عمل می کنند. وقتی پلی مر با اعمال یک پتانسیل الکتریکی معین به شکل خشی خود بازگشت کند دارو در بدن آزاد می شود.

۱ - بلاستیکهایی که رسانای الکتریسیته اند.

منصور عابدینی - واحد کامپوز

مجله شیمی مرکز نشر دانشگاهی.

سال اول - شماره سوم - آذر - اسفند ۱۳۶۷

REFERENCES:

R. B. Kaner and A. G. MacDiarmid

1 - Plastics That Conduct Electricity: Scientific American Feb. 1988

John R. Reynolds

2 - Electrically Conductive Polymers: CHEMTECH. July 1988

B. Francois, C. Mathis and R. Nuffer

3 - Kinetics of Chemical n - Doping of PA: Synthetic Metals. 20 (1987)