

# پلیمرهای رسانای جریان الکتریسیته

## Electrically Conducting Polymers

دکتر باقر بیرجندی

واژه‌های کلیدی:

پلیمرهای رسانا، همسانگردی، کاتالیزور، پلی‌استیلن، پلی‌استیلین

### مقدمه

به‌طور کلی محصولات ساخته شده از پلیمرها نارسانا بوده و مقاومت زیادی در برابر عبور جریان الکتریسیته از خود نشان می‌دهند. به همین دلیل از مواد پلیمری در صنعت الکترونیک و الکتروتکنیک استفاده می‌شود. برای مثال از آنها برای عایق‌کاری کابل‌های انتقال الکتریسیته، صفحات انتقال الکتریسیته و روکش باطریها استفاده می‌شود. اما در بعضی موارد همین مقاومت زیاد در مقابل عبور جریان الکتریسیته باعث ذخیره شدن الکتریسیته می‌گردد که مجموعه‌ای از مشکلات ناخواسته را به دنبال دارد، مثلاً ایجاد الکتریسیته ساکن در خود تسمه‌ها، جمع‌های حفاظ دستگاههای الکترونیکی، کفپوشها، البسه و غیره که باعث تولید جرقه

در این مقاله به اختصار مطالبی درباره پلیمرهای رسانا، تاریخچه این نوع پلیمرها و همچنین سنتز، خواص فیزیکی و شیمیایی آنها ارائه می‌شود. از بین پلیمرهای رسانا درباره پلی‌استیلن (Polyacetylene) بحث خواهد شد که بیشترین تحقیقات علمی در سطح جهان روی آن صورت گرفته است. در مورد دو روش سنتز پلی‌استیلن مطالبی ارائه خواهد گردید. برای اولین بار از یک نوع کاتالیزور متاستنز با فرمولبندی جدید برای پلیمر شدن استفاده شده است و در مورد پلیمر جدیدی بحث خواهد شد که از طریق متاستنز به دست آمده است.

### Key Words:

Conducting Polymers, Isotropy, Catalyst, Polyacetylene, Polyacenaphthylene.

الکتریکی می‌شود و در بعضی موارد ایجاد آتش‌سوزی می‌کند. در این گونه موارد هدایت الکتریسته به محیط اطراف مورد نیاز است. یکی از روشهای رسانا ساختن پلیمرها، امتزاج آنها با مواد رسانای الکتریسته است. با توسعه و تولید بیشتر این نوع پلیمرها در سالهای اخیر، استفاده از آنها در زمینه‌های گوناگون نیز افزایش یافته است. برای مثال در دستگاههای استفاده از انرژی خورشیدی، تابلوهای برق، دستگاههای مصرف انرژی، موتورهای مکانیکی و قسمتهای الکتریکی اتومبیلها از این پلیمرها استفاده می‌شود. موادی که جهت امتزاج با مواد پلیمری مورد استفاده قرار می‌گیرند عبارت‌اند از: دوده رسانا، پودر فلزات، الیاف شیشه یا الیاف فلز [2] و [1]. اشاره می‌شود که میزان رسانندگی الکتریکی پلیمرهایی که از طریق امتزاج با مواد پیش‌گفته رسانا شده‌اند حد و مرزی دارد که بیشتر از آن امکان‌پذیر نیست. علاوه بر آن مصرف بیش از حد این مواد در پلیمر باعث تخریب و تغییرات بسیار زیاد خواص فیزیکی و مکانیکی خود پلیمر می‌گردد. از این رو جهت رفع این گونه نقصها، خواص رسانش الکتریکی را می‌توان به‌طور مستقیم در خود پلیمرها به‌وجود آورد. اگر از یک زنجیر پلیمری دارای پیوند  $\pi$ ، که لایه‌های والانس مولکولهای آن تکمیل شده است، یک الکترون برداشته شود (اکسایش) یا به آن یک الکترون اضافه گردد (کاهش)، در آن صورت با ایجاد یک آرایش مناسب شبیه به فلزات می‌توان خاصیت رسانش الکتریکی را در آن ایجاد کرد. پلیمرهایی که به این ترتیب رسانای جریان الکتریسته شده‌اند را فلزات آلی نیز می‌نامند. در دماهای معمولی نیز می‌توان توسط ایجاد حالت‌های فضایی مناسب از ماکرومولکولها ابر رسانا به‌وجود آورد [3]، البته جهت اثبات این نظر دلیل آزمایشگاهی مورد نیاز است.

از لحاظ خواص فیزیکی، ساختار مولکولی و ویژگیهای فضایی در فرایند رسانایی، رابطه نزدیکی بین پلیمرهای رسانای الکتریسته و سرامیک‌های ابر رسانا وجود دارد که این موضوع در فیزیک مورد بررسی زیاد قرار گرفته است.

### پلیمرهای رسانای الکتریسته

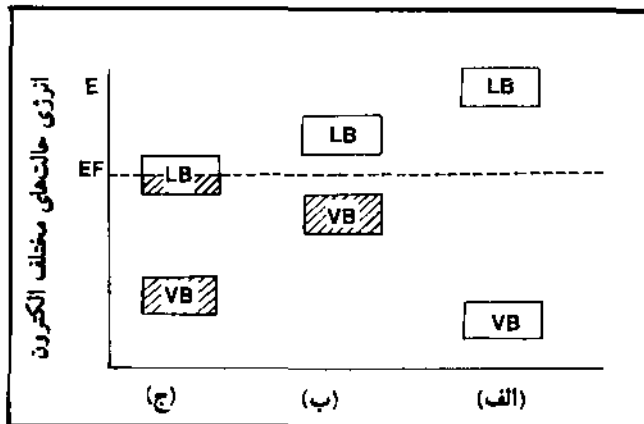
در اینجا سنتز پلی‌استیلن را که یکی از مهمترین پلیمرهای رساناست و در مراکز تحقیقاتی و علمی جهان بیشتر مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است، مطرح می‌کنیم. البته کارهای تحقیقاتی وسیع انجام شده در این زمینه را می‌توان در کتب مرجع [1] و [4] یافت.

پلی‌استیلن برای اولین بار در اواخر سال ۱۹۵۰ در آزمایشگاه ناتا (G. Natta) به‌طور مستقیم از پلیمر شدن استیلن به دست آمد [5]، اما احتمالاً به علت حساسیت پودر سیاه‌رنگ حاصل در مقابل اکسایش و نبود تکنولوژی مناسب جهت بهره‌برداری از آن، آزمایشهای بیشتر روی آن انجام نشد و حتی در این مورد مطلبی هم نوشته نشد. اما چند سال بعد در سال ۱۹۷۰ در اثر یک اتفاق ساده، یکی از دانشجویان شیراکاوا (H. Shirakawa) در انستیتو تکنولوژی توکیو پلی‌استیلنی را به دست آورد که

رنگ و شکل دیگری داشت. ایتو (T. Ito) در یک عمل پلیمر کردن استیلن با تقریباً هزار برابر کاتالیزور، که فراموش کرده بود مخلوط واکنش را بهم بزند، پلی‌استیلن را به صورت یک فیلم روی سطح کاتالیزور به دست آورد [6] و [7]. این فیلم بعدها بنام شیراکاوا معروف شد. بر اثر کار مشترک شیراکاوا، مک‌دایسمید (A. G. MacDairmid) و هیگر (A. J. Heeger) بر روی پلیمر به دست آمده توسط عمل دوپه کردن (doping)، آنها توانستند برای اولین بار میزان رسانندگی الکتریکی پلی‌استیلن را تقریباً تا  $10^{11}$  برابر حالت معمولی پلیمر افزایش دهند [8].

بعد از کشف اثر دوپه کردن در پلی‌استیلن، از سال ۱۹۷۷ به بعد توجه مؤسسات تحقیقاتی و مراکز علمی بسیاری به این نوع پلیمرها معطوف گردید و در این زمینه پیشرفت‌های بسزایی حاصل شد. برای مثال تعداد زیادی از پلیمرهای حاوی پیوندهای یگانه و دوگانه متناوب (سیستم مزدوج) کشف گردید. از آن تاریخ تاکنون تعداد نامحدودی کارهای نظری در این زمینه صورت گرفته است ولی از نظر تکنولوژی هنوز مشکلات فراوانی وجود دارد.

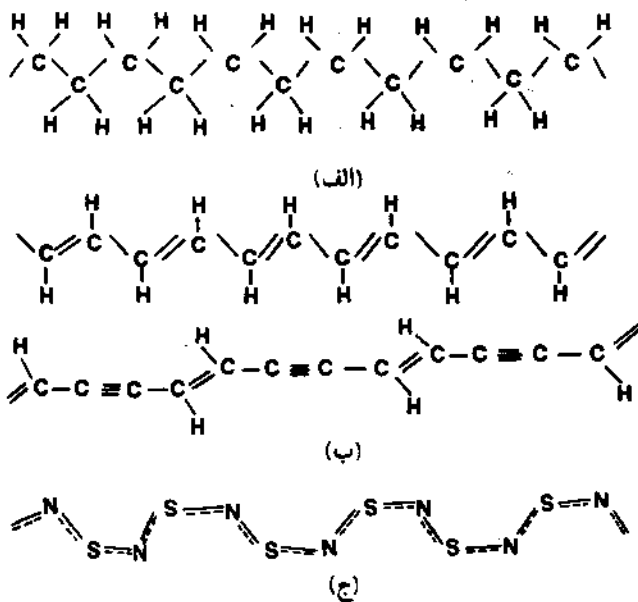
رابطه نظم فضایی و خواص فیزیکی در پلیمرهای رسانای الکتریسته هر جامدی الکترون دارد. مسئله مهم در رسانش الکتریکی چگونگی پاسخ الکترونها به میدان الکتریکی اعمال شده است. ناحیه‌هایی از انرژی که برای آنها هیچ اوربیتال الکترونی موج‌گونه وجود ندارد، نوارهای والانس و رسانش را از هم جدا می‌کند. چنین نواحی ممنوعی را شکافهای انرژی یا شکافهای نواری می‌نامند. این نواحی از برهم‌کنش امواج الکترونیهای رسانش با مغزهای بونی بلور حاصل می‌شوند. در شکل ۱ نوارهای انرژی مجاز و شکافهای انرژی (فاصله بین نوارهای والانس و رسانش) برای یک نارسانا (الف)، نیمه‌رسانا (ب) و رسانا (ج) نشان داده شده است. اگر نوارهای انرژی مجاز کاملاً پر یا خالی باشند، ماده مانند یک عایق رفتار می‌کند، زیرا در این صورت هیچ الکترونی نمی‌تواند



شکل ۱ - طرح اشغال نوارهای انرژی مجاز توسط الکترونها برای: (الف) نارسانا، (ب) نیمه‌رسانا، (ج) رسانا. VB: نوار والانس، LB: نوار رسانش، EF: تراز فرمی (Fermi Level) [10].

اکثر این پلیمرها در حلالهای مختلف نامحلول بوده و نقطه ذوبی ندارند و در نتیجه کار بر روی آنها بسیار مشکل است. رسانندگی الکتریکی این نوع پلیمرها در صورتی که کاملاً خالص باشند بسیار کم است و می‌توان آن را در محدوده مواد نارسانا در نظر گرفت ولی چون این پلیمرها پیوندهای یگانه و دوگانه متناوب دارند امکان رسانا ساختن آنها وجود دارد.

در شکل ۳ ساختار شیمیایی برخی از ساده‌ترین پلیمرهای رسانا نشان داده شده است.



شکل ۳ - ساختار شیمیایی برخی از ساده‌ترین پلیمرهای رسانای الکتریسته [38].

- (الف) پلیمرهای نارسانا، مثل: پلی اتیلن،
- (ب) پلیمرهای نیمه رسانا، مثل: پلی استیلن دوپه نشده،
- (ج) پلیمرهای رسانای الکتریسته، مثل: پلی سولفید نیتريد.

هرگاه از زنجیرهای پلیمر با پیوندهای یگانه و دوگانه متناوب الکترونیایی برداشته (اکسایش یا *up doping*) یا به آن الکترون‌هایی اضافه شود (کاهش یا *an doping*) پلیمر رسانا می‌گردد [11]. در شکل ۴ مقدار رسانندگی الکتریکی پلیمرهای گوناگون در مقایسه با فلزات نشان داده شده است.

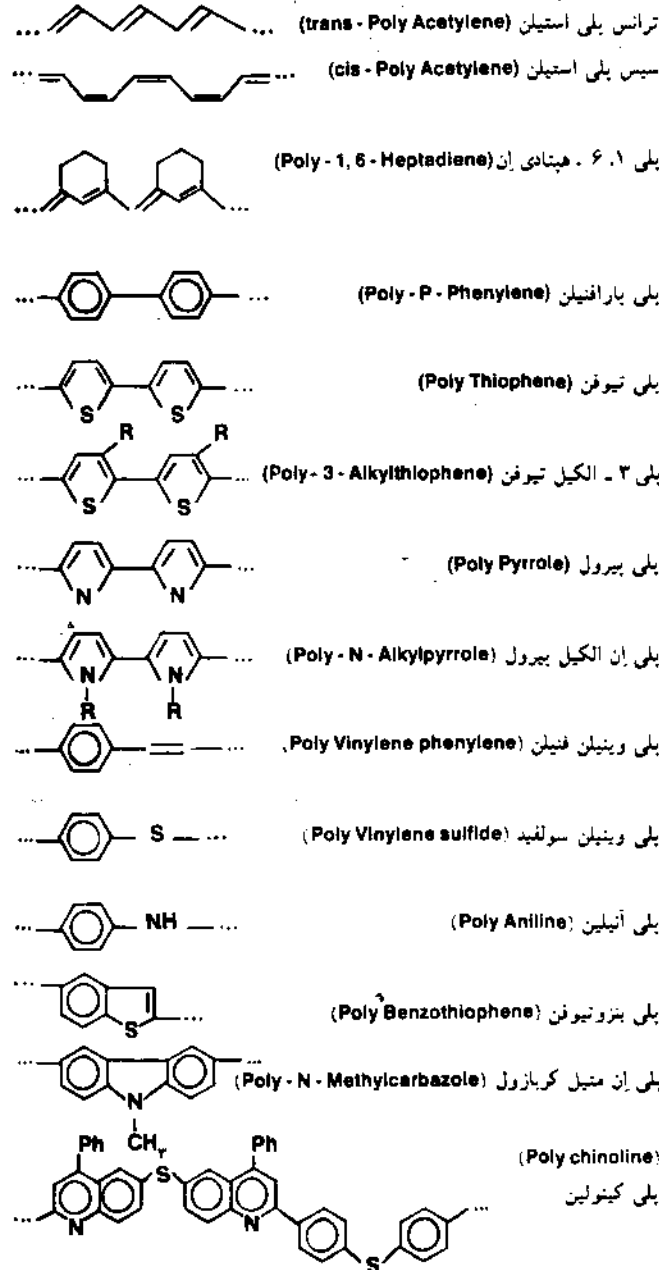
### سنتز پلیمرهای رسانای الکتریسته سنتز پلی استیلن

برای سنتز این پلیمرها در اصل از دو روش استفاده می‌شود. روش اول سنتز مستقیم توسط پلیمر کردن است، در این روش واکنشهای شیمیایی افزایشی و تراکمی به کار برده می‌شوند و سیستمی با پیوندهای یگانه و دوگانه متناوب حاصل می‌شود.

شیراکاوا با هدایت گاز استیلن روی محلولی از کاتالیزور زیگلر-ناتا

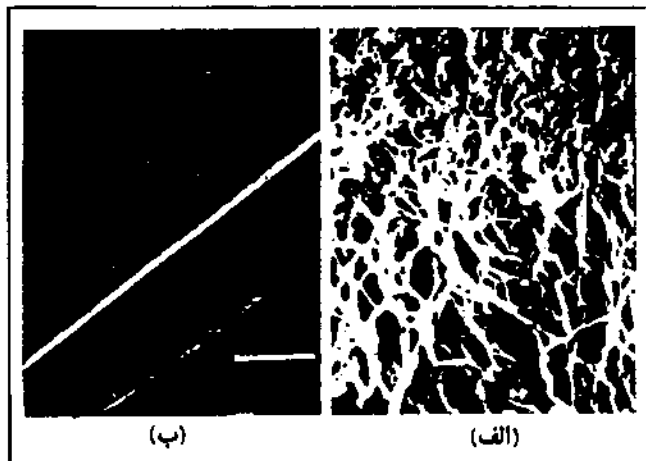
از میدان الکتریکی حرکت کند. اگر کسری، مثلاً ۱۰ تا ۹۰ درصد، از یک یا چند نوار پر باشند، ماده مانند فلز رفتار می‌کند. اگر تمام نوارها به استثنای یک یا دو نوار که اندکی پر یا خالی‌اند، کاملاً پر باشند ماده نیمه‌رسانا خواهد بود [10 و 9].

همه پلیمرهای رسانا، مجموعه‌ای از واحدهای ساختاری مشابه دارند. جهت شناور ساختن الکترون‌ها در طول زنجیر پلیمر احتیاج به واحدهای ساختاری مناسب با شکاف انرژی کمتر می‌باشد. به عنوان مثال از پلی استیلن که فقط دارای پیوندهای یگانه و دوگانه متناوب است یا سیستمهای آروماتیکی می‌توان نام برد. در شکل ۲ چند مثال از واحدهای ساختاری پلیمرهای رسانای الکتریسته آمده است.



شکل ۲ - واحدهای ساختاری پلیمرهای رسانای الکتریسته [19].

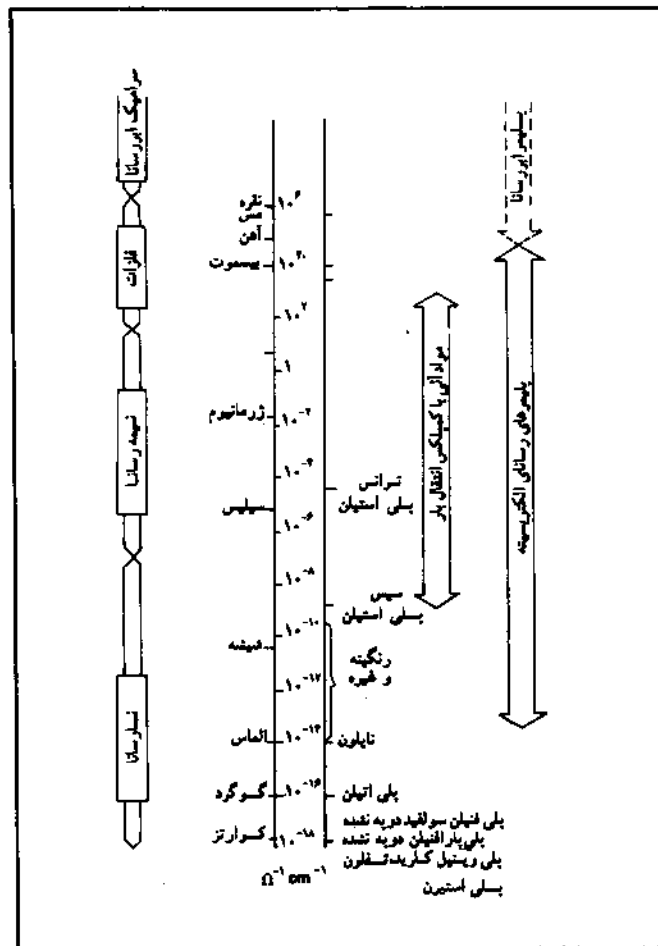
الکترونی پویشی، SEM (scanning electron microscopy) مورد بررسی قرار گیرد به صورت تارهایی در هم به نظر می‌رسد. در قسمت الف شکل ۵ تصویر پلی استیلن به دست آمده به روش شیراکاوا نشان داده شده است. به علت غیر محلول بودن پلیمر به دست آمده، تعیین درجه پلیمر شدن آن کار بسیار مشکلی است، در صورت هیدروژن دار کردن (hydrogenation) یا کلردار کردن (chlorination) پلیمر محلولی به دست می‌آید که درجه پلیمر کردن آن بین ۵۷۰۰ تا ۷۹۰۰ تعیین شده است. جهت پلیمر شدن استیلن اولین بار از کاتالیزور کمپلکس  $[WCl_6 \cdot x [OCH(CH_2Cl)]_x]$  استفاده شد که پلیمر حاصل بسیار ناخالص و بهره‌ و اکشنش نیز بسیار کم بود [12]. کوپلیمر شدن آن با سیکلو اولفینها نیز چندان موفقیت آمیز نبوده است [13]. ولی با کاربرد یک کاتالیزور کمپلکس جدید که در آن لیگاندها از طریق اتم کربن به فلز متصل می‌شوند، محصول نهایی خالصتر و با بهره بیشتری به دست آمده است [14]. علاوه بر روشهای پیش گفته می‌توان توسط پلیمر کردن زنده (living polymerization) کوپلیمر دو یا سه دسته‌ای را سنتز کرد [15]. در حال حاضر اطلاعات دقیق در مورد تکنولوژی و نحوه تولید این نوع پلیمرها در دست نیست.



شکل ۵ - تصویر فیلم پلی استیلن، که توسط میکروسکوپ الکترونی به دست آمده است.

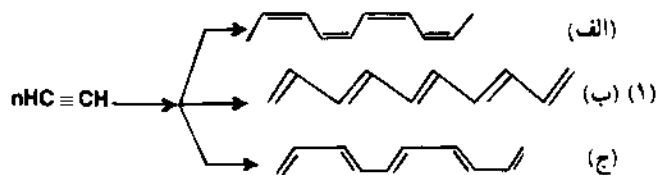
(الف) فیلم پلی استیلن سنتز شده با روش شیراکاوا،  
(ب) پلی استیلن به دست آمده از روش دورهام (خط سفید وسط، پلیمر جهت دار شده را نشان می‌دهد) [18].  
سنتز غیر مستقیم پلی استیلن

در سنتز این نوع پلیمرها ابتدا پیش پلیمر (prepolymer) مربوط تهیه می‌شود که پیش پلیمر به دست آمده در حلالهای مختلف محلول است. بدین ترتیب بررسی کامل پلیمر حاصل امکان پذیر می‌شود. این روش برای اولین بار توسط فیسیت (W.J. Feast) و همکارانش در دانشگاه دورهام (Durham) در انگلستان به کار گرفته شد و به روش «دورهام» معروف است.



شکل ۴ - مقدار رسانندگی الکتریکی پلیمرها در مقایسه با فلزات، خط چینها مربوط به مقادیر نظری است [18]

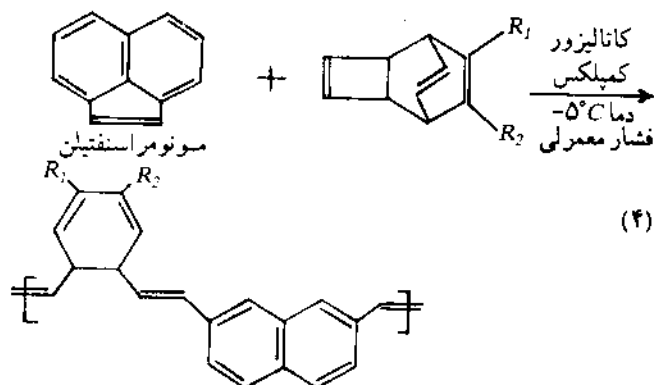
ایجاد کرد [7]. پیوندهای یگانه و دو گانه در زنجیر می‌تواند آرایشهای سیس (الف)، ترانس (ب) و سیس (ج) و همچنین یک آرایش فضایی بی شکل (atactic) را داشته باشد.



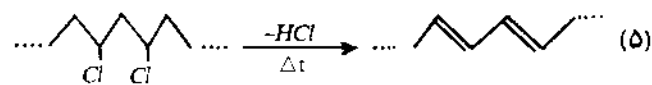
بهترین نتیجه توسط سیستم کاتالیزوری  $Ti(OC_2H_5)_4-Al(C_2H_5)_3$  با نسبت  $Al/Ti = 4:1$  در یک حلال آلی به دست آمده است.

با استفاده از روش مزبور و در دمای  $78^\circ C$  - پلی استیلن تقریباً خالص با آرایش سیس و در دمای بالاتر از  $150^\circ C$  پلیمر با آرایش ترانس و در دمای  $18^\circ C$  مخلوطی از دو آرایش ترانس / سیس (۴۰:۶۰) به دست آمده است. فیلم پلی استیلن در صورتی که با کمک دستگاه میکروسکوپ

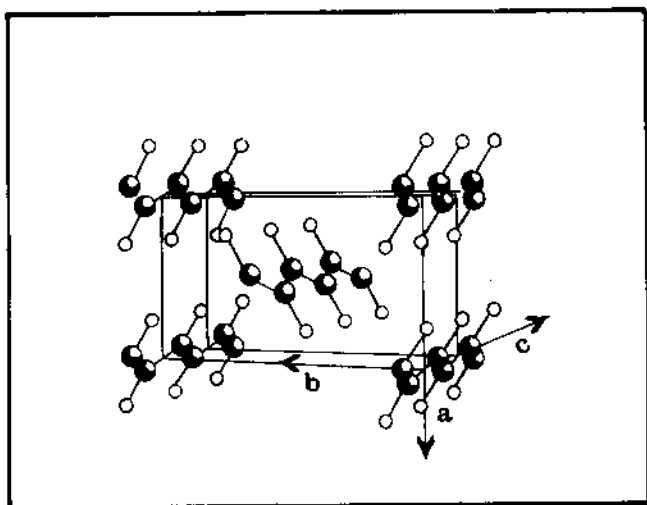
به عنوان کمک کاتالیزور از دی اتیل آلومینیوم کلراید (Diethyl Aluminium Chloride) استفاده شد [19].



اشاره می‌شود که سنتزهای غیرمستقیم از پلی استیلین به ویژه پلیمرهایی با واحدهای مزدوج طولانی و تکراری از پلی وینیل هالید (Polyvinyl halide) یا پلی بوتادیان کلردار (Chlorinated polybutadiene) از مدتها پیش صورت گرفته است. برای مثال جدا شدن HCl از پلی وینیل کلراید (Polyvinylchloride) برای ساخت پلیمرهای رسانا توسط تجزیه حرارتی مورد آزمایش و بررسی دقیق قرار گرفته است.

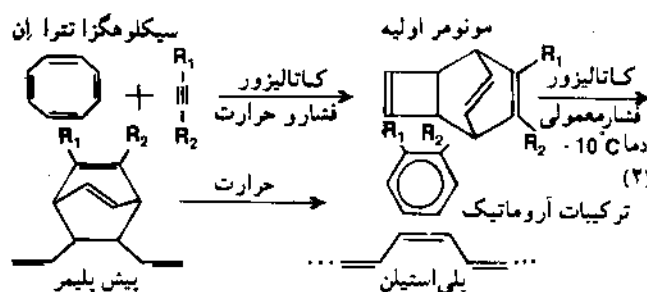


پلیمر به دست آمده از این روش از نظر خواص در سطح پایتتری نسبت به پلیمر حاصل از سنتز مستقیم قرار دارد. احتمال شبکه‌ای شدن پلیمر که از معایب آن به حساب می‌آید نیز وجود دارد [20]. در شکل ۶ آرایش فضایی سلولهای بنیادی تشکیل دهنده بلور پلی استیلین نشان داده شده است [21].



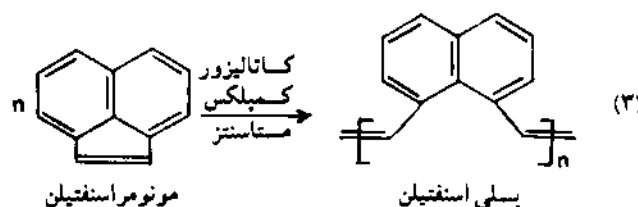
شکل ۶ - آرایش فضایی سلولهای بنیادی تشکیل دهنده بلور پلی استیلین [21].

سنتز پلی استیلین به طریق رتو-دیلز-آلدر (Reto-Diels-Alder) با باز شدن یک حلقه آلی (آروماتیک) از طریق متاسنتز پلیمر کردن انجام می‌گیرد:



با جایگزین کردن  $R_1$  و  $R_2$  (مثلاً با  $CF_3$ ,  $H$ ,  $CH_3$  و ...) می‌توان انحلال پذیری محصول را افزایش داد و تشکیل فیلم از پلیمر را آسان کرد. جدا کردن ترکیبات آروماتیک با توجه به نوع گروههای استخلافی  $R_1$  و  $R_2$  در دماهایی بین صفر تا  $100^\circ C$  صورت می‌گیرد [16, 17]. در حین جداسازی پیش پلیمر از ترکیبات آروماتیک می‌توان توسط یک کنش هم زمان حالت کاملاً کرسستالی و همین طور ناهمسازگدی (anisotropic) در پلیمر مذکور به وجود آورد، در شکل ۵ (ب) تصویری از پلی استیلین حاصل توسط میکروسکوپ الکترونی نشان داده شده است. درجه گشتی پلیمر (نسبت به پیش پلیمر) را تا بیش از بیست برابر رسانید [18].

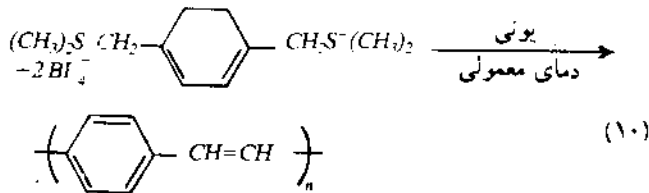
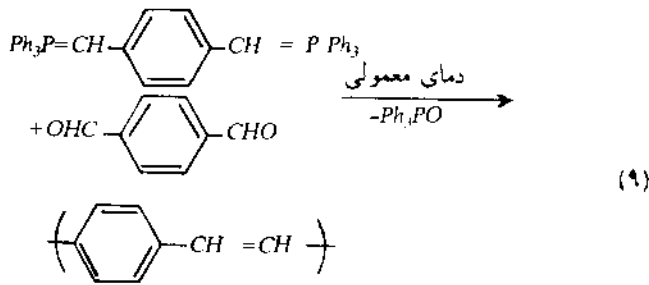
تهیه پلی استیلین با روش دورهام به دلیل گران بودن مونومر اولیه آن، هزینه بسیار زیاد در بردارد، از این رو جهت تولید صنعتی این نوع پلیمرها و ارزان شدن آنها و همین طور ایجاد تغییر شیمیایی و فیزیکی مطلوب در پلیمر، کار پژوهشی مؤلف در این زمینه شروع شد. در این پژوهش سعی بر این بود که برای رفع مسائل پیش گفته از پلیمرهای جدید و مناسب جهت کوپلیمر کردن با استیلین استفاده شود [19]. برای اولین بار مونومر اسنفتیلین (Acenaphthylene) توسط یک کاتالیزور کمپلکس و از طریق متاسنتز پلیمر شد که بعد از دوره شدن، محصول خاصیت رسانشی الکتریسته را به دست آورد.



برای کوپلیمر کردن پلی استیلین به دست آمده از پلی استیلین از روش دورهام و کاتالیزور متاسنتز استفاده شد.

جهت سنتز کوپلیمر مزبور، کاتالیزور کمپلکس  $WCl_6 \cdot x [OCH(CH_2Cl)_2]_x$  با فرمولبندی جدید تهیه شده از اسی کسلرو هیدرین / تنگستن هگزاکلراید ( $WCl_6/EH$ , Tungstenhexachloride / Epichlorhydrine) به کار گرفته شد و

به طور مثال می‌توان جهت پلیمر کردن از واکنش تراکمی ویستگ (Wittig)، (۹) و واکنش تراکمی گوگرد - یلی‌دن (Ylidene) (۱۰) نام برد.



همچنین واکنش تراکمی مک‌سوری (McMurry-condensation) از دی‌آلدهیدها (Dialdehydes)، هیدروها لوژن‌زدایی (dehydrohalogenation) از ترکیبات دی‌کلرومتیل‌بنزن (Dichloromethylbenzene) یا واکنش تراکمی از ترکیبات بیسی‌دی‌آزوبنزن (Bis(diazobenzene)، علاوه بر آن استخلافهای مختلفی از پلیمرهای وینیل‌فنیلن (Vinylene-Phenylene) (Polymers) در دسترس می‌باشند.

#### پلیمرهای حاوی اتمهای مختلف

مزیت این نوع پلیمرها، حساس نبودن آنها نسبت به اکسیژن و رطوبت هواست. خاصیت رسانش الکتریسته در آنها توسط دوپه کردن به وجود می‌آید. چند نمونه مهمتر از این نوع پلیمرها عبارت‌اند از: پلی‌تیوفن (Polythiophene)، پلی‌پیرول (PolyPyrrole) و پلی‌ان‌متیل کربازول (Poly-N-methylcarbazol) که می‌توانند توسط واکنشی شبیه به واکنش اتصال که برای PPP توضیح داده شد پلیمر شوند [24].

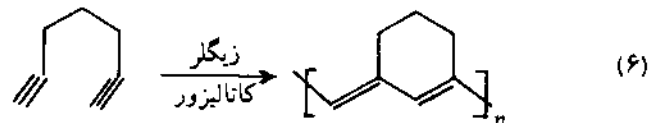
با جایگزین کردن مونومرها، مثلاً با ۳-دودسیل‌تیوفن (3-Dodecylthiophene)، می‌توان خواص کاربردی بیشتری به پلیمر بخشید [25].

با پلیمر کردن به طریق الکتروشیمیایی از بسزوتیوفن (Benzothiophene)، یک فیلم شفاف به دست می‌آید که با توجه به نوع الکترولیت‌های استفاده شده رسانندگی الکتریکی تا  $170 \cdot \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  به دست آمده است [26].

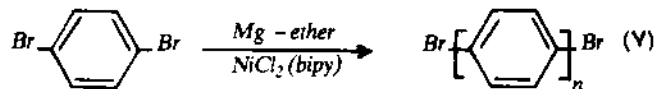
مخلوطی از ارتوآمینوکتون (O-Aminoketone) و ترکیباتی از کیتومتیلن (Keto-methylene) با استفاده از کاتالیزوراسیدی پلیمر شده و پلیمری با واحدهای ساختاری متفاوتی به دست می‌آید که خاصیت رسانش الکتریسته دارد [27]. تعدادی از این کینولینها در حلالهای آلی به خوبی حل می‌شوند و در اثر تبخیر حلال تشکیل یک فیلم شفاف می‌دهند. مقدار

الف - از ۳،۱ - آلکادیان (1,3-Alkadiene) توسط ۱ و ۲ پلیمر کردن، پلیمری با سیستم مزدوج حاصل می‌شود که به عنوان بلور مایع مورد استفاده قرار می‌گیرد.

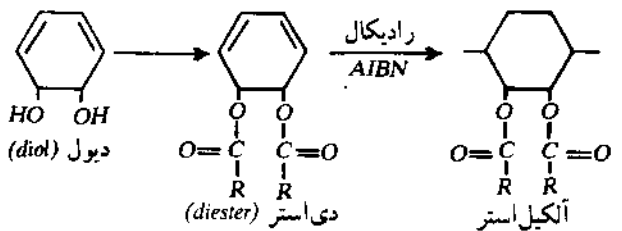
ب - از پلیمر شدن ترکیبات  $\alpha$  و  $\Omega$  دی‌انها مثل ۶،۱ هیتادیان (1,6-Heptadiene) یک پلیمر بسیار جالب ایجاد می‌شود. در این روش پلیمر کردن، اغلب در محصول نهایی یک حلقه پلیمری تشکیل می‌شود که خواص آن خیلی شبیه پلی‌استیلن است [22].



ترکیبات پلی‌آریلن (Polyarylene) و پلی‌وینیل‌آریلن (Polyvinylene Arylene) بهترین آزمایش‌ها جهت تولید صنعتی در مسورد پلی‌پارافنیلن، PPP مونومرهای آروماتیک سنتز کرد، به طور مثال یک سنتز توسط روش گرینارد (Grignard reaction) نشان داده می‌شود:



سنتز این پلیمر در دو مرحله صورت می‌گیرد. پلیمر پایه یک دی‌استر به نام ۳،۱ سیلکوهگزادی ان ۶،۵ دیول (1,3-Cyclohexadiene-5,6-diol) است، که اغلب توسط آغازگرهای رادیکالی نظیر AIBN و مکانیسم تراکمی ۱ و ۴ به ۴،۱ پلی‌سیلکوهگزاینیلن (1,4-Polycyclohexenylene) تبدیل می‌شود و با تجزیه حرارتی اسید به دست می‌آید:



اهمیت سنتز این نوع پلیمر (PPP) بیشتر در این است که دستیابی به مونومر اولیه آن از طریق بیوتکتولوژی امکان‌پذیر است، یعنی آنزیم تشکیل شده از سودوموناس پوتیدا (Pseudomonas putida) را می‌توان در محیط بنزن (benzene) به دست آورد [23]. برای سنتز پلی‌وینیلن از واکنشهای تراکمی گوناگون استفاده می‌شود.

رسانندگی الکتریکی پلیمر مزبور  $0.1 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  است که این مقدار رسانندگی کمتر از بهترین مقدار به دست آمده از نيم رساناهای آلی است. توضیح و راهنمایی کامل در مورد امکانات سنتز پلیمرهای رسانای الکتریسته در کتاب راهنمای پلیمرهای رسانا [28] ارائه شده است.

خواص فیزیکی پلی استیلن با درجه بلورینگی بسیار زیاد همان طور که درباره سنتز پلی استیلن دو مرحله ای توضیح داده شده، می توان با کاربرد تکنولوژی خاصی، فیلم پلی استیلن بسیار جهت یافته با درجه بلورینگی خیلی بالا و ضخامتی بین  $0.12$  تا  $0.15 \mu m$  به دست آورد.

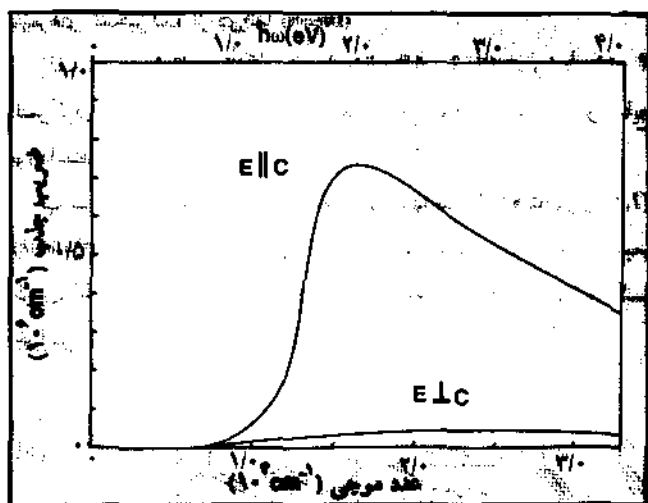
خواص انعکاس نور در پلیمرهای رسانای الکتریسته

ناهمسانگردی (anisotropic): با استفاده از نیروی برشی [29,30] یا پلیمر کردن در بی فنیل (biphenyl) [31] می توان پلی استیلن جهت یافته ای به دست آورد که هنوز تارهایی از پلیمر جهت نیافته در آن وجود دارد. با پلیمر کردن بر روی پلی استر (polyester) یا فیلمی از لاستیک سیلیکون که در پایان عمل توسط یک دستگاه مخصوص کشیده می شود، پلی استیلن کاملاً جهت یافته به دست می آید. پلیمر به دست آمده بدین طریق رسانندگی قابل ملاحظه ای نشان می دهد. اگر عمل دوبه کردن بر روی این فیلم صورت گیرد مقداری ناهمسانگردی نشان خواهد داد [32].

زنجیرهای پلیمر بلوری یا سیستم مزدوج یک ساختار با ناهمسانگردی قوی است. فاصله نواری (شکاف انرژی) بستگی به جهت زنجیرهای پلیمر بلوری دارد. پلی استیلن نمونه ساده ای از این گروه است که فاصله نواری حدود  $1/5 \text{ eV}$  در جهت زنجیرهای پلیمر دارد. نور قطبیده که در جهتی موازی (II) یا جهت زنجیرها جذب بسیار زیادی را نشان می دهد و عمود بر جهت زنجیرها (I) هیچ گونه جذبی مشاهده نمی شود. در شکل ۷ منحنی جذب در دو جهت نشان داده شده است. حالتی شبیه به ناهمسانگردی نیز در طیف IR توسط جذب نوسانات پیوند  $\text{CH}_2$  مشخص شده است [33, 34].

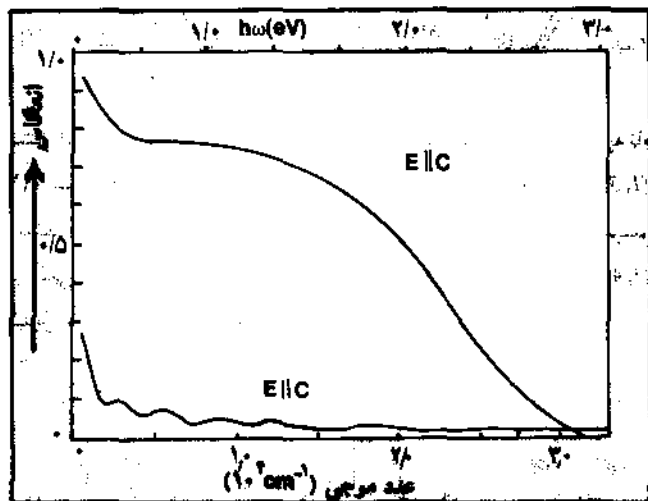
پلی استیلن کاملاً دوبه شده ظاهری شبیه به فلز دارد. نمونه ای که با  $\text{AsF}_6$  دوبه شده است رسانندگی الکتریکی برابر  $1200 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  دارد و مقدار انعکاس نور قطبیده ای که موازی با جهت زنجیرها (II) تابیده شده باشد تقریباً برابر با مقدار انعکاس در فزلی است که همین مقدار رسانندگی را دارد (شکل ۸). اما برخلاف آن، نور تابیده شده عمود بر جهت زنجیرها (I) انعکاسی را نشان نمی دهد [35]. در فیلمهای کشش داده نشده (که زنجیرهای پلیمر درهم است) یا فیلم به دست آمده از روش شیراکاوا چنین حالتی مشاهده نمی شود.

فیلم پلی استیلن با درجه بلورینگی بسیار زیاد و دوبه شده، حالت ناهمسانگردی (عبور و همچنین انعکاس) شدیدی از خود نشان می دهد. هنگامی که نور تابیده شده در جهت موازی با زنجیرهای پلیمر



شکل ۷ - جذب UV - مرئی پلی استیلنی که به شدت جهت یافته است. ضریب جذب آن از طریق آنالیز گرامر - کرومیک توسط دستگاه سنجش انکسار نور قطبیده حساب شده است.

E||C: نور قطبیده موازی با محور C از یک بلور (موازی با جهت زنجیرها)  
E⊥C: نور قطبیده عمود بر محور C همان بلور (با زاویه ۹۰ درجه نسبت به جهت زنجیرها) [33, 34].



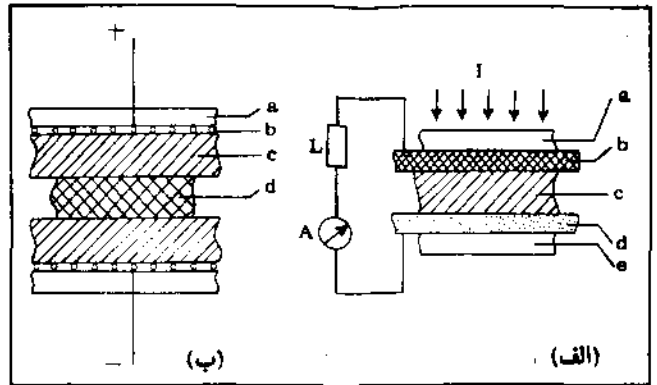
شکل ۸ - انعکاس UV - مرئی پلی استیلن جهت یافته

E||C: نور قطبیده موازی با محور C یک بلور (موازی با جهت زنجیرها)  
E⊥C: نور قطبیده عمود بر محور C همان بلور (با زاویه ۹۰ درجه نسبت به جهت زنجیرها) [33, 34].

انعکاس باید یا جذب شود فیلم پلیمری در مقابل نور قطبیده عمود بر جهت زنجیرها (I) شفاف است. نسبت تداخل امواج محاسبه شده برای عبور  $T(I):T(II) = 10^5$  به دست آمده است. این موضوع می تواند در تکنولوژی امروزی موارد استعمال فراوان داشته باشد. از آن جمله در حال حاضر در محدوده طیف بینی مادون قرمز در یک شبکه فلزی که نو قطبیده از آن عبور می کند نسبت تداخل امواج فقط بین ۱۰۰ تا ۵۰۰ است (در پلی استیلن به دست آمده این نسبت برابر  $10^5$  می باشد).

از بلور پلی استیلین به عنوان کلید نوری استفاده می شود که این نوع کلید به دلیل سرعت فوق العاده زیاد در قطع و وصل، موارد استفاده فراوان در تکنولوژی و تجهیزات نوری الکترونیک پیدا کرده است. از موارد استفاده دیگر این ماده در محدوده نور مرئی است. هرگاه یک نور قطبیده در این محدوده موازی با جهت زنجیرهای پلیمر تاییده شود، الکترونهايي از نوار والانس به نوار رسانش کشیده می شوند که بدین ترتیب بار الکتریکی آزاد به وجود می آید. جدا کردن و انتقال بار الکتریکی ایجاد شده در پلی استیلین توسط تماس سطحی با یک ماده رسانا انتقال پیدا می کند.

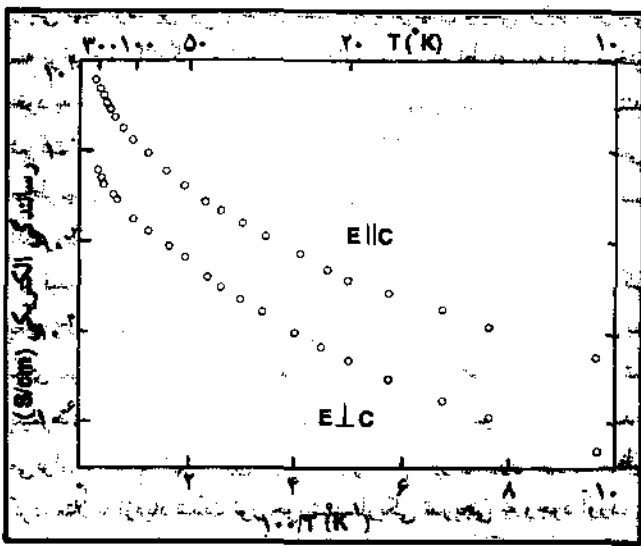
به علاوه یک اختلاف پتانسیل نوری بین پلی استیلین و مواد انتخاب شده در تماس با پلی استیلین حاصل می شود، و این امکان ایجاد می گردد که حفره های خورشیدی با قیمتی مناسب و با ظرفیت بسیار زیاد از پلیمرهای رسانای الکتریسیته (مثلاً پلی استیلین دوپه شده) تهیه شود (شکل ۹). برای اطلاع از طرز ساخت این نوع حفره های نوری و همین طور نتیجه آزمایشهای انجام شده در این زمینه به [36, 37] مراجعه شود.



شکل ۹ - (الف) تصویر یکی از حفره های نوری در پلی استیلین. (ب) فیلم شفاف جهت حفاظت، (ب) ورقه آلومینیومی نیمه شفاف، (ج) فیلم پلی استیلین دوپه شده، (د) ورقه ای از طلا، (ه) فیلم جهت حفاظت، (I) تابش دهی، (L) مصرف انرژی. (ب) تصویری از یک باطری پلیمری. (ب) فیلم جهت حفاظت، (ب) یک شبکه فلزی بسیار نازک، (ج) فیلم پلی استیلین، (د) کاغذ صافی آغشته به لیتیم پرکلرات در پروپیلن کربنات [39]

### خواص الکتریکی

با توجه به خصوصیات واحدهای ساختاری پیش گفته و در نتیجه خواص نوری ویژه، سلولهای فشرده پلی استیلین علاوه بر رسانش الکتریسیته ناهمسانگردی شدیدی را نیز نشان می دهند. پلی استیلین جهت یافته و دوپه شده رسانندگی الکتریکی خیلی زیادی را در جهت زنجیرهای پلیمر نشان می دهد (شکل ۱۰)، ولی عمود بر جهت زنجیرهای پلیمر رسانندگی کمتری دارد. با بالا رفتن دما مقدار رسانندگی الکتریکی پلیمرهای دوپه شده یا دوپه



شکل ۱۰ - رسانندگی الکتریکی پلی استیلین با درجه بلورینگی بسیار بالا و دوپه شده توسط I<sub>0</sub> که تابعی از جهت زنجیرهاست. E||C: رسانندگی الکتریکی موازی با محور C (موازی با جهت زنجیرها). E⊥C: رسانندگی الکتریکی عمود بر محور C (با زاویه ۹۰° نسبت به جهت زنجیرها) [33, 34].

نشده برخلاف فلزات بیشتر می شود و از این لحاظ تقریباً مثل یک نیمه رسانا رفتار می کنند. انتقال بار الکتریکی در داخل زنجیرها و قسمت اعظم آن در طول زنجیر پلیمر اتفاق می افتد. به دلیل محدود بودن طول زنجیرهای پلیمر باید عمل انتقال بار الکتریکی از زنجیری به زنجیر دیگر انجام گیرد (hopping). ناهمسانگردی قوی همراه با رسانندگی الکتریکی و قابلیت هدایت نور امکان استفاده از این ماده را در آشکار سازهای بسیار حساس دستگاههای جدید مادون قرمز (IR)، ماورای بنفش (UV)، مادون قرمز - انتقال فوری (FTIR) فراهم می سازد.

### نتیجه گیری و دورنمای آینده

به طور کلی پلیمرهای رسانای الکتریسیته در چند سال اخیر پیشرفتهای قابل ملاحظه ای کرده اند، نه فقط پلی استیلین بلکه پلیمرهایی که از نظر شیمیایی، شکل شناسی (مورفولوژی) و تکنولوژی در سطح پایستری نسبت به پلی استیلین قرار دارند، موارد استعمال تکنیکی بسیاری پیدا کرده اند. از آن جمله می توان از باطریهای پلیمری با قابلیت شارژ مجدد نام برد که در حال حاضر تولید می شوند. از این باطریها که الکترودهای ثابت و وزنی بسیار سبک دارند، قابلیت تراکم بار الکتریکی بسیار زیاد انتظار می رود [1].

شرکتهای بزرگی مثل بریجستون (Bridgestone) و سیکو (Seiko) همکاری یکدیگر ابداع و تولید باطریهای دکمه ای شکلی را به عهده دارند که الکترودهایی از پلی آتیلین و قابلیت شارژ مجدد را دارند. در حال حاضر این نوع باطریها را می توان، به طور مثال، از بازارهای



[10] Bautsch J., Bohm J., Klieber I., Einführung in die Kristallographie, VEB/Verlag Technik, Berlin/DDR, 1956.

[11] پلیمرهای هادی جریان برقی - فرارمز افشار طارمی - حسین امیدیان مجله علوم و تکنولوژی پلیمر سال دوم شماره دوم صفحه ۱۲۲ سال ۱۳۶۸

[12] Korshak Y.V., Korshak V.V., Konischka G. und Höcker H., Makromol. Chem. Rapid Commun. 6 (1985) 685.

[13] Stelzer F. Vortrag bei den 7. Osterreichischen Chemietage, Wien, 1987.

[14] Schaverien C.J., Dewan J.C. und Schrock R.R.J. Am. Chem. Soc. 108 (1986), 2771.

[15] Gilliom L.R. und Grubbs R.H., J. Am. Chem. Soc. 108 (1986), 733.

[16] Edwards J.H. und Feast W.J., Polymer 21 (1980), 595.

[17] Edwards J.H., Feast W.J. und Bott D.C., Polymer 25 (1984), 395.

[18] Leising G., Polymer Bulletin 11, (1984), 401.

[19] Birjandi B., Dissertation, TU Graz (1989).

[20] Davidov B.E. und Krentsel B.A., Adv. Polymer Sci. 25 (1977), 2.

[21] Kahlert H., Leitner O. und Leising G., Synth. Met. 17 (1987), 467.

[22] Gibson H.W., Epstein A. J., Rommelmann, Tanner D.R., XIAS-Quing Yang und Pochan J.M., J. Phys. Paris, Colloque C3, (1983), C3-651.

[23] Ballard D.G.H., Courtis A., Shirley I.M. und Aylor S.C., J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1983, 954.

[24] Diaz A.F. und Bargon J., Handbook of Conducting Polymers, siehe [4], 81 ff.

[25] Sato M., Tanaka S. und Kaeriyamak., Makromol. Chem. 188 (1987), 1763.

[26] An H. und Seki M., Makromol. Chem. Rapid Commun. 8 (1987), 258.

[27] Funney S.E., Suenaga J. und Still J.K., Macromolecules 20 (1987), 258.

[28] Feast W.J., Handbook of Conducting Polymers, siehe [4], 1 ff.

[29] Naarmann H., Penzien K. und Simak P., EP 0088 301 A1, 1983.

[30] Meyer W.H., Synth. Met. 4 (1981), 81.

[31] Woerner T., Mac Diarmid A.G. und Heeger A.J., J. Polymer. Sci Polymer Lett. Ed. 20 (1982), 305.

[32] a) Naarmann H., Springer Series in Solid State Sciences, Vol. 76, 1987;

b) Basescu N., Liu Z.-X. Moses D., Heeger A.J., Naarmann H. und Theophilou N., Nature 327 (1987), 403.

[33] Leising G., Kahlert H. und Leitner O., Springer Series in Solid State Sciences (Springer, Berlin, 1985), Vol. 63, 56.

[34] Leising G., Uitz R., Ankele B., Ottinger W. und Stelzer F., Mol. Cryst. Liq. Cryst. 117 (1985), 327.

[35] Leising G., Phys. Rev. B eingereicht.

[36] Chen S.N., Heeger A.J., Kiss Z., Mac Diarmid A.G., Gau S.C. und Peebles D.L., Appl. Lett. 36 (1980), 96.

[37] Youm I., Laplaze D., Cadene M. und N'goran Y., Proceeding of the Seventh E.C. Photovoltaic Solar Energy Conference, Sevilla, 1986.

[38] Sixl H. Molecular Electronic., Die Umschau, 16 (1983), P 475.

[39] Roth. S und Menke. K., Metallish Leitende Kunststoffe, Kunststoffe. 73 (1983), 9 - 522

زاینی تهیه کرد. این نوع باتریها نسبت به باتریهای لیتیومی موجود ظرفیتی سه برابر و رسانندگی دو تا سه برابر دارند و این باتریها به دلیل تخلیه خود به خودی بسیار کم، خیلی زیادتر از باتریهای معمولی عمر می کنند. شرکت باساف (BASF) و بساطری وارتا (VARTA) در آلمان غربی، باتریهایی با قابلیت شارژ مجدد از صفحات بسیار نازک لیتیوم با الکترودهایی از فیلم پلی پیروئل تهیه کرده اند.

فیلم پلی تیوفن بسیار نازک و دوپه نشده آبی تیره است، در صورتی که بعد از دوپه شدن به رنگ قرمز درمی آید که بدین ترتیب می توان از آن به جای بلور مایعها در آشکارسازها استفاده کرد. همان طور که قبلاً اشاره شد پلیمرهای رسانای الکتریسته خاصیت جالب توجه نوری تیز دارند و می توان با نصب آنها در بین شیشه پنجره ها، میزان عبور نور را تنظیم کرد، مثلاً با ازدیاد شدت نور خورشید تاریکی تدریجی به وجود آورد.

به دلیل ارزش زیست شناختی پلیمرهای رسانا در آتیه ای نزدیک استفاده از بعضی از انواع این پلیمرها در سیستم عصبی امکان پذیر می شود. همان طور که در مورد پلی استیلن نشان داده شد از خاصیت ناهمسانگردی این نوع پلیمرها می توان استفاده های فراوانی کرد، برای مثال می توان از کار برد آنها در مدارهای قطع و وصل نوری و کامپیوترهای نوری نام برد. برای توسعه و استفاده تکنیکی از آنها باید مشکلات زیادی برطرف گردد، از جمله این مشکلات می توان از حساسیت آنها در مقابل عوامل محیطی مثل اکسیژن و رطوبت هوا را نام برد.



## REFERENCES

- [1] Mair H.J. und Roth S., Elektrisch leitende Kunststoffe, C. Hanser Verlag, München-Wien, 1986.
- [2] a) Hocker J., Jonas F. und Müller H. K., Angew. Makromol. Chem. 145/146 (1986), 191;  
b) Heywang G., Springer Series in Solid State Science, Vol. 76, 1987.
- [3] Little W. A., Phys. Rev. A 134 1964, 1416.
- [4] Skotheim T.A. (Herausgeber), Handbook of Conducting Polymers, Dekker, New York, 1986.
- [5] Natta G., Mazzanti G. und Corradini P., Atti Accad. Naz. Lincei Cl. Sci Fis. Mat. Nat. Rend. 25:2 (1958).
- [6] Shirakawa H. und Ikeda S., J. Polym. 2 (1973), 231.
- [7] Ito T., Shirakawa H., Ikeda S., J. Polym. Sci Polym. Chem. Ed. 12 (1974), 11.
- [8] Chiang C.K., Fincher C.R., Park Y.W., Heeger A.J., Shirakawa H., Louis E.J., Gau S.C. und Mac Diarmid A.G., Phys. Rev. Lett 39 (1977), 1098.

