بسپارهای رسانا راز راه می‌رسند

علی‌رضا ولی‌پور
مدرس آموزشکده فنی شهید بهشتی ـ ارومیه
و دکتر بختیار محمد اف
از مؤسسه مواد پلیمری آکادمی ملی علوم جمهوری آذربایجان

چکیده

بسپارهای رسانا در صنایع گوناگون، بویژه صنایع الکترونیک کاربردهای گسترده‌ای دارند. از جمله کاستی‌های این بسپارها فرایندپذیری نه چندان مطلوب آن‌ها بوده است اما امروزه در سایه پیشرفت‌هایی در زمینهٔ نانو چندسازه‌های بسپاری و تولید مواد تازه با خواص جدید، عرصه‌ای در جهت رفع این کاستی فراهم شده است.

کلیدواژه‌ها: رسانایی ذاتی بسپار، فرایندپذیری، نانوذره‌ای کردن، حاملان متحرک بار.

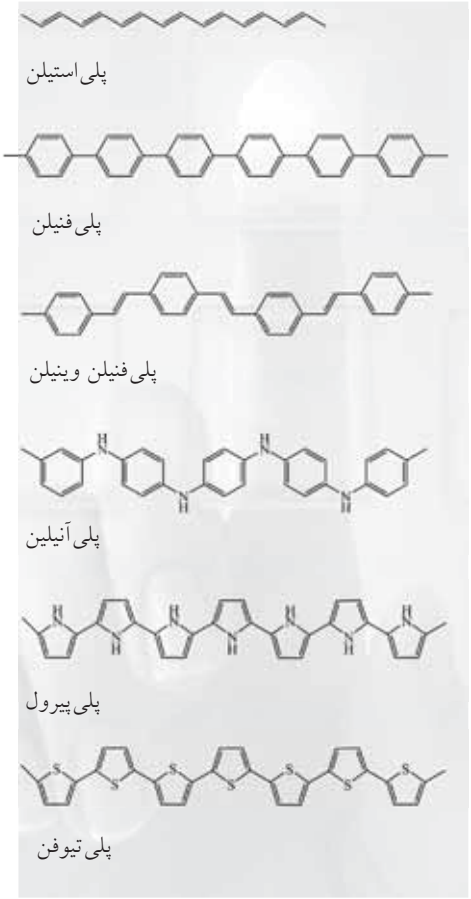
مقدمه

هم‌اکنون از روش‌های گوناگونی برای رساناکردن بسپارها استفاده می‌شود که از آن جمله می‌توان به «پوشش‌دهی سطوح عایق با لایه رسانا» اشاره کرد. این روش در صنایع خودروسازی و الکترونیکی، کاربرد گسترده‌ای دارد. اما در حوزه‌هایی هم‌چون مواد هوشمند، توری‌های محافظ پرتو، ماهیچه‌ها و اعصاب مصنوعی، باتری‌های قابل شارژ و سامانه‌های رهاکننده دارو در بدن، نیاز است که خودِ زنجیرهٔ بسپاری، رسانا باشد. از معمول‌ترین روش‌ها جهت تأمین هم‌زمان رسانایی و فرایندپذیری در بسپارها، ساخت بسپارهایی است که از رسانایی ذاتی برخوردارند و استفاده از روش‌هایی مانند چندسازه ـ آمیخته کاری، که بهبود خواص کاربردی این بسپارها را در صنعت در پی دارد.

بسپارهایی با رسانایی ذاتی

در بسپارهایی که رسانایی ذاتی[۱] دارند، زنجیره‌های بسپاری خود، دارای رسانایی هستند. این بسپارها، از دیدگاه تغییرپذیری در ساختار زنجیره، امکان نانو ذره‌ای شدن آسان و توانایی آمیخته‌شدن با گونه‌های دیگر ویژگی‌های مناسبی دارند.

رسانایی الکتریکی این بسپارها، ناشی از پیوندهای دوگانه مزدوج موجود در ساختار آن‌هاست، شکل ۱.



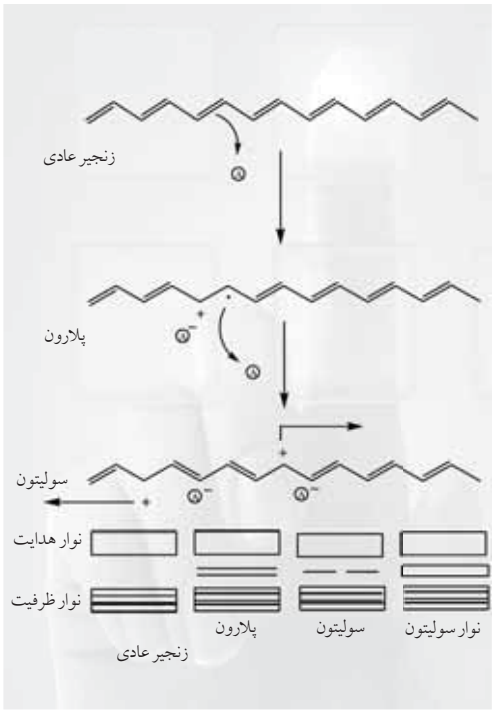
شکل ۱ ساختار مزدوج برخی بسپارهای رسانا

نظریه رسانایی

در بسپارهای رسانا، شکاف میان نوار ظرفیت و هدایت کم‌تر از مقدار آن در نارساناهاست و الکترون‌ها می‌توانند با جذب انرژی از یک منبع نوری یا گرمایی از این شکاف بگذرند. در بسپارهای تقویت نشده، ـ که اوربیتال‌های مولکولی π ، نوار ظرفیت و اوربیتال‌های π^* ، نوار هدایت را تشکیل می‌دهند ـ شکاف میان دو نوار یاد شده معمولاً بیش از ۱eV است. از این‌رو، با آن‌که بسپارهای تقویت نشده[۲] در ساختار خود از سامانه مزدوج برخوردارند، اما رساناهای بسیار ضعیفی هستند.

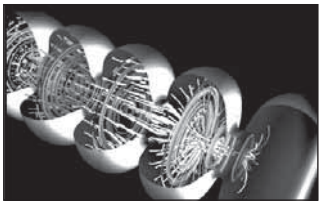
تقویت

با افزودن یا گرفتن الکترون از سامانه مزدوج یک بسپار می‌توان رسانایی آن را تا حدی افزایش داد که به سطح کاربری تجاری برسد. این کار که به کمک روش‌های شیمیایی، الکتروشیمیایی و... انجام می‌گیرد، تقویت[۳] خوانده می‌شود. در این روش‌ها، حاملان بار متحرکی به نام سولیتون[۴]، پلارون[۵] یا بیپلارون[۶] ایجاد می‌شوند. [۲] در نتیجهٔ القای بارالکتریکی به سامانه مزدوج، شکاف نوار هدایت و ظرفیت کاهش می‌یابد و جهش در مقدار رسانایی مشاهده می‌شود. به هر حال، عدم فرایندپذیری[۷] و کاهش رسانایی با گذشت زمان (پس از چند هفته) از جمله کاستی‌های این روش به‌شمار می‌رود.

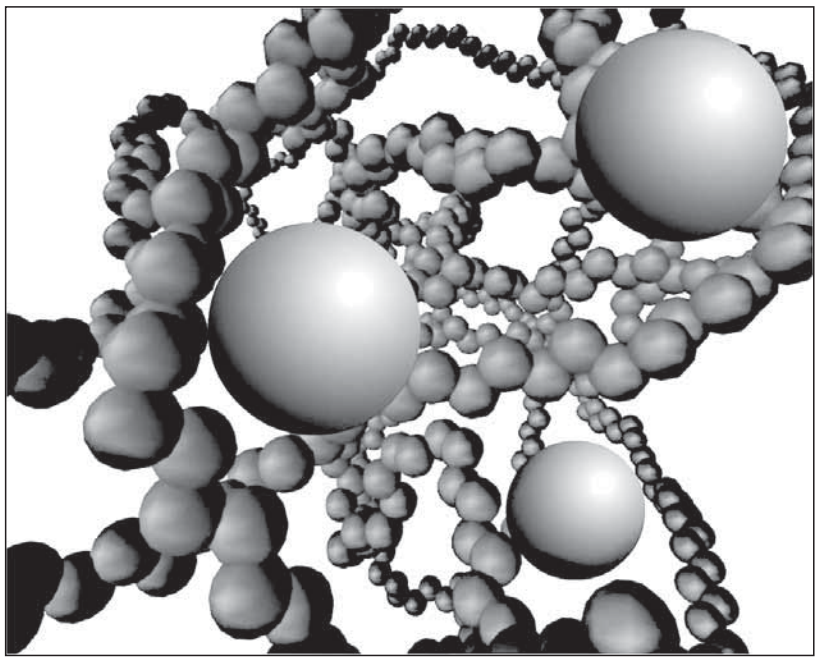


شکل ۲ نمایش افزایش رسانایی در نتیجهٔ کاهش شکاف میان نوارهای انرژی

با افزودن یا گرفتن الکترون از سامانه مزدوج یک بسپار می‌توان رسانایی آن را تا حدی افزایش داد که به سطح کاربری تجاری برسد



از آن‌جا که میان رسانایی و فرایندپذیری ارتباطی وارونه برقرار است، طرح‌های پژوهشی گسترده‌ای در راستای بهینه‌سازی این روند تعریف و اجرا شده است



روش‌های القاء و افزایش فرایندپذیری

از آن‌جـا که میان رسـانایی و فرایندپذیری ارتباطی وارونه برقرار است، طرح‌های پژوهشی گسـترده‌ای در راسـتای بهینه‌سـازی این روند تعریف و اجرا شـده است که مهم‌ترین آن‌ها به این قرارند:

ـ تهیه چندسازه در دو نوع

آ) آمیختن بسپار معمولی با ذره‌های رسانا

ب) آمیختن بسپار رسانا با گونه‌های دیگر.

ـ نانو ذره‌ای کردن

ـ بسپارش قالبی

ـ عامل‌دار کردن.

تهیه چندسازه

در روش «آ»، بسپار نارسانای معمولی مانند پلی‌استایرن یا پلی‌فورفورال، با پُرکننده‌های رسانا هم‌چون ذره‌های فلزی، گرافیـت، نانولوله‌های کربنی آمیخته می‌شـوند تا خاصیت رسانایی به بسپار القاء شود.

جدول ۱ مقایسه رسانایی الکتریکی پلی‌استایرن و پلی‌فورفورال قبل و پس از القاء

نمونه	رسانایی الکتریکی (S/cm)
پلی‌استایرن	۰/۰
پلی‌استایرن+ ۱٪ نانولوله کربنی	۷/۱×۱۰−۲
پلی فورفورال	۰/۰
پلی‌فورفورال+ ۱٪ نانولوله کربنی	۱/۳×۱۰−۲

به کمک روش «ب»، آمیختن بسـپار رسانا با گونه‌هـای دیگر، به بهبود خـواص مکانیکی از جملـه فرایندپذیـری، پایـداری گرمایـی، انحلال‌پذیری و... می‌انجامد. این روش شـامل فرایندهایـی با طیف گسـترده اسـت که برای نمونـه، در پلی‌آنیلیـن منجر به دسـتاوردهای مطلوبی شده است که در پی می‌آید.

آ) بـا اسـتفاده از روش‌هـای سـنتزی موفقیت‌هایی به این شرح به‌دست آمده است:

✓ بسـپارش آنیلین که در حضور یا درون زمینه بسپاری، فاز پیوسته یا محلول انجام گرفته است.

✓ گرافیت‌دار کردن آنیلین

✓ هم بسپارش آنیلین با تک‌پارهای دیگر.

ب) بـا اسـتفاده از روش‌هـای آمیختن که پلی‌آنیلین سـنتز شـده بـا یک بسـپار زمینه‌ای درمی‌آمیزد. از جمله:

✓ آمیختـن پلی‌آنیلین‌هایـی کـه بااسـیدهای پروتونـی عامل‌دار اسـتخلاف‌دار یـا تقویت شده‌اند، با بسپارهای محلول

✓ آمیختن پلی‌آنیلین‌ها با بسـپارهای محلول در حلال‌های اسیدی یا آمیدی

✓ آمیختن خشک شامل مخلوط‌کردن مکانیکی پلی‌آنیلین با بسـپارهای گرمانرم، پیش از فرایند ذوب.

نانوذره‌ای کردن

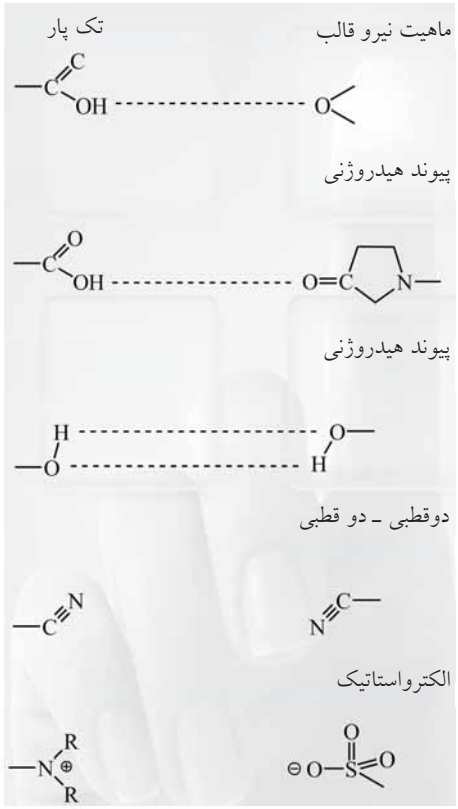
از جملـه مهم‌ترین نکته‌هـا در واکنش‌های بسـپاری، انـدازهٔ ذره‌ها و چگونگـی توزیع و جلوگیری از کلوخه‌شدن آن‌ها در جریان فرایند اسـت. نانوذره‌ها در نتیجه برخورداری از سطح تماس زیاد و برقراری نیروهای وان در والسی و پیوندهای هیدروژنی، به‌راحتی کلوخه می‌شوند و گاه حتـی با کنترل دقیق مقدار و زمان افزایش ذره‌ها یا تغییر فاز اجزای واکنشگر هم نمی‌توان به حالت مطلوب دسـت یافت. این مشـکل در هر یک از مراحل فرایند از جمله خشـک‌کردن، حمل و فرآوری می‌تواند روی دهد. روش‌هایی

از جمله مهم‌ترین نکته‌ها در واکنش‌های بسپاری، اندازهٔ ذره‌ها و چگونگی توزیع و جلوگیری از کلوخه‌شدن آن‌ها در جریان فرایند است

هم‌چون اِعمال امواج فراصوت، استفاده از فعال‌کننده‌های سطحی و آسیاب‌کردن، کلوخه‌ها را از هم می‌پاشد و برای مرحله بعدی آماده می‌کند.

بسپارش قالبی

در این روش، بسپار نارسانا یا مادر ـ که دارای گروه‌های عاملی مناسب جهت برقراری پیوند با واحدهای تکرارشونده در بسپار رساناست ـ در حلال مناسب حل می‌شود و در حالت محلول، با تک‌پار رسانا یا دختر، واکنش بسپارشدن را انجام می‌دهد. بسپار مادر در برابر تک پارهای رسانای دختر، نقش کاتالیزگر بسپاری را از خود نشان می‌دهد و در نتیجه، رابطهٔ آن دو هم می‌تواند در ساختار بسپار رسانا اثر داشته باشد و هم سینتیک واکنش بسپارشدن جدید را تغییر دهد. برای نمونه، در فرایند رشد زنجیرهٔ بسپاری، حضور بسپارِ مادر می‌تواند گذشته از اثربخشی بر ترتیب و جهت افزایش



شکل ۳ نیروها (پیوندها)ی معمول میان گروه‌های عاملی تکپار (دختر) و قالب (مادر)

تک‌پارهای دختر، بر اندازه و جرم مولکولی و توزیع آن، در کنار افزایش سرعت واکنش اثر بگذارد و خواص مکانیکی بسپار نهایی را به حد چشم‌گیر تغییر دهد.

عامل‌دار کردن

گروه‌های عاملی موجود در زنجیرهٔ بسپار، نقش مهمی در انحلال‌پذیری و فرایندپذیری نمونه‌ها دارند. پس با تغییر یا اصلاح این گروه‌ها می‌توان به نتایج سودمندی رسید. برای نمونه، گروه‌های عاملی کربوکسیل‌دار یا هیدروکسی، آب دوستی و در نتیجه انحلال‌پذیری را به مقدار چشم‌گیر افزایش می‌دهد. برای این منظور از روش‌هایی به این شرح بهره می‌جویند:

✓ **جور بسپارش**

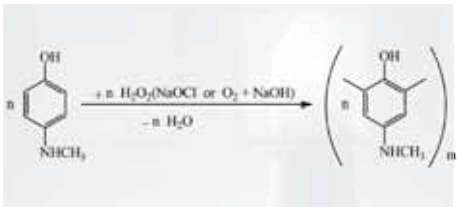
استفاده از تک‌پار عامل‌دار یک بسپار رسانا

✓ **هم‌بسپارش**

استفاده از تک‌پار عامل‌دار یک بسپار رسانا همراه با یک تک‌پار غیرعامل‌دار

✓ **اصلاح نهایی**

عامل‌دار کردن زنجیره بسپار پس از بسپارش تک‌پارها.



شکل ۴ نمونه‌ای از یک جور بسپارش: بسپارش N ـ متیل آمینونول

نتیجه

توجه به نتایج پژوهش‌ها، طراحی و تدوین مطالب به‌طور یکپارچه در هر زمینه می‌تواند هم، نیاز پژوهشگران را برآورده کند و هم مرجعی مناسب برای فراگیران باشد. این راه‌کار، ضمن گسترش میدان دید در علاقه‌مندان فرصت جدیدی را برای طرح مفاهیم نو در سطوح آموزشی مختلف فراهم می‌کند.

1. intrinsically conducting polymer
2. undoped
3. doping
4. processibility

1. Pron, A.; P. Processible conjugated polymers: form organic semi-conductors to organic metals and superconductors. Prog. Polym. Sci. 2002; 27, 135.
2. Polowinski, Template Polymerization Search. @ 1997 ChemTec Publishing
3. S. Hosseini, H.; Entezami, A. Studies of Thermal & electrical conductivity behaviours of PANI & PPy blends with PVA, PS & PVC: Iranian polymer journal 14 (3), 2005, 201.
4. Pub, A.; Ogurtsov, N.; Korzhenko, A.; Shapoval, G.; prog. Polym. Sci. 2003, 28, 1701.