

Polymerization  
Quarterly, 2015  
Volume 5, Number 1  
Pages 58-71  
ISSN: 2252-0449

# Conjugated Polymers: An Introduction and Their Applications

Mehdi Ghaffari, Amin Mirzaei

Polymer Group, Faculty of Engineering and Technology, Golestan University,  
P.O. Box: 49138-15759 ,Gorgan, Iran

Received: 20 February 2014, Accepted: 15 July 2014

## Abstract

The accidental discovering of semiconductive polyacetylene by Heeger, MacDiarmid and Shirakawa – who were granted the Nobel Prize – a new field arised in the class of polymers that is called “conducting polymers”. In this paper we discuss conjugated polymers which are semiconductors and become conducting polymers by doping that, conductivity of some of them are as good as copper. Conducting polymers, due to unique conductivity and electroactivity properties and optical properties (in some), have several applications. For example they can be used in medical industries, military industries, electronics and etc. In this paper it was attempted to briefly describe the history of synthesis of these polymers, their structures, ways of doping and some of their applications.

## Key Words

conjugated polymer,  
conducting polymer,  
doping,  
soliton,  
electroactivity

(\*) To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: m.ghaffari@gu.ac.ir

## پلیمرهای مزدوج: معرفی و کاربردها

مهدی غفاری، امین میرزائی

گرگان، دانشگاه گلستان، دانشکده فنی و مهندسی، گروه پلیمر، صندوق پستی ۱۵۷۵۹-۴۹۱۳۸

دریافت: ۱۳۹۲/۱۲/۱، پذیرش: ۱۳۹۳/۴/۲۴

با کشف اتفاقی پلی استیلین نیمه رسانا توسط شیراکاوا و دریافت جایزه نوبل شیمی توسط هگر، مک دیارمید و شیراکاوا، شاخه‌ای جدید در گروه پلیمرها به نام پلیمرهای رسانا به وجود آمد. در این مقاله، پلیمرهای مزدوج بررسی می‌شوند. این پلیمرها نیمه رسانا بوده و در اثر دوپه شدن، تبدیل به پلیمرهای رسانا می‌شوند. رسانایی برخی از آنها در حد رسانایی مس است. پلیمرهای رسانا به علت خواص رسانایی، الکتروفعالی و نوری (در بعضی از آنها) ویژه، کاربردهای گسترده‌ای در صنایع مختلف از جمله صنایع پزشکی، نظامی و الکترونیک پیدا کرده‌اند. همچنین کاربردهای فراوان دیگری نیز دارند. در این مقاله سعی شده است تا تاریخچه پیدایش این پلیمرها، ساختار آنها، روش‌های رسانا کردن و تعدادی از کاربردهای آنها به طور خلاصه بیان شود.

### چکیده



مهدی غفاری



امین میرزائی

### واژگان کلیدی

پلیمر مزدوج،  
پلیمر رسانا،  
دوپه کردن،  
سولیتون،  
الکتروفعالی

\* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

m.ghaffari@gu.ac.ir

## مقدمه

سالها عاقب بودن پلیمرها به عنوان یک اصل انکارناپذیر پذیرفته شده بود. آنچه در اولین نگاه پلیمرها را از فلزات متمایز می کرد، همین مسئله نارسانایی آنها بود. هیچ کس تصور نمی کرد، برخی از پلیمرها روزی به عنوان مواد رسانای جریان الکتریسیته به دنیا معرفی شوند [۱].

مقاومت زیاد پلیمرها در برابر عبور جریان الکتریسیته باعث ذخیره شدن الکتریسیته در آنها می شود. این پدیده باعث ایجاد مشکلات بسیاری از قبیل ایجاد الکتریسیته ساکن در محصولات پلیمری نظیر تسمه، جعبه های حفاظ دستگاه های الکتریکی، کف پوش ها، البسه و غیره شده که در نتیجه باعث تولید جرقه الکتریکی و در بعضی موارد آتش سوزی می شود. در این گونه موارد رسانش الکتریسیته به محیط اطراف می تواند راه گشا باشد. یکی از روش های رسانا ساختن پلیمرها، امتزاج آنها با مواد رسانای الکتریسیته نظیر کربن سیاه، پودر فلزات یا اکسید فلزات است. مهم ترین عامل اثرگذار بر رسانایی این ترکیبات مقدار ماده رسانای افزوده شده است. اما بررسی ها نشان داد، رسانایی قابل دستیابی از این روش محدود بوده و افزودن بیش از حد مواد رسانا، نه تنها باعث افزایش رسانایی نمی شود، بلکه افت خواص فیزیکی و مکانیکی کامپوزیت حاصل را به دنبال دارد. از این رو، برای رفع این گونه نقایص، ایده ایجاد رسانایی ذاتی در پلیمر به وجود آمد و توجه همگان به ساخت پلیمرهای ذاتاً رسانا معطوف شد [۲،۳].

کشف پلیمرهای رسانا کاملاً تصادفی بوده است. در اوایل سال ۱۹۷۰، یک دانشجوی کارشناسی ارشد در آزمایشگاه شیراکاوا (Shirakawa) در انستیتو تکنولوژی توکیو سعی کرد از گاز معمولی استیلن با استفاده از کاتالیزورهای زیگلر ناتا، پلی استیلن بسازد. این پلیمر اولین بار در سال ۱۹۵۵ به شکل پودر تیره رنگ سنتز شده بود. وی به جای پودر، ورقه براق نقره ای مشابه با ورق آلومینیم تولید کرد که مثل سلوفان کش می آمد. او به اشتباه مقدار کاتالیزور را ۱۰۰۰ برابر اضافه کرده بود. ماده حاصل واقعاً پلی استیلن بود، ولی شکل آن با پلی استیلن های ساخته شده تا آن زمان تفاوت زیادی داشت. در سال ۱۹۷۶ که جست و جو برای تهیه فلزات سنتزی تازه آغاز شده بود، پلی استیلن می توانست انتخاب مناسبی باشد. کار مشترک شیراکاوا، مک دیارمید (MacDiarmid) و هگر (Heeger) به این نتیجه انجامید که پلیمر یادشده باید دوپه شود. بدین ترتیب، ورقه های انعطاف پذیر نقره جای خود را به ورقه های فلزی طلائی رنگ داد و رسانش پلی استیلن 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 می گیرد و پلی استیلن ساده ترین آنهاست [۳-۶].

## ساختار

در سال ۱۹۷۷، مطالعه رسانایی پلیمرهای مزدوج با انتشار توضیحات مربوط به دوپه کردن پلی استیلن، توسط گروهی در دانشگاه پنسیلوانیا شروع شد. با اینکه کارهای ابتدایی پیش از جنگ جهانی دوم انجام شده و حتی در قرن نوزدهم گزارش هایی از سنتز الکتروشیمیایی ارائه شده بود، کمیسیون نوبل تصمیم گرفت تا جایزه نوبل شیمی در سال ۲۰۰۰ به کار گروهی هگر، مک دیارمید و شیراکاوا تعلق یابد [۷-۱۰].

ویژگی که سبب شد تا پلیمرهای مزدوج خاصیت رسانایی داشته باشند، پیوندهای یگانه و دوگانه متوالی آنهاست. مکان این پیوندها به طور دائم با یک دیگر عوض می شوند. در واقع، حد واسطی میان پیوندهای یاد شده به وجود می آید. به پلیمرهایی با این ساختار مولکولی، پلیمرهای مزدوج می گویند [۱۱]. این نوع ساختار سبب شد که یک ابر اربیتالی  $\pi$  در طول زنجیر پلیمری به وجود آید که به آن سامانه  $\pi$  مزدوج می گویند. اگر در ساختارهای زنجیرهای پلیمر، الکترون های  $\pi$  می توانستند آزادانه در تمام طول زنجیر حرکت کنند، یا به عبارتی تمام پیوندها طول یکسانی داشتند (کوتاه تر از پیوند ساده و بلندتر از پیوند دوگانه)، آنگاه پلیمر می توانست مانند یک فلز، رسانایی الکتریکی زیادی داشته باشد. اما، عملاً وضعیت الکترون های  $\pi$  و طول پیوندها به این شکل نیست [۱۲].

جدول ۱ فهرستی از واحدهای تکرارشونده و خاصیت رسانایی چند پلیمر مزدوج رایج را نشان می دهد. با توجه به این جدول، داشتن ساختار یک در میان پیوند دوگانه برای یک پلیمر نیمه رسانا ضروری است. خاصیت رسانایی زیاد فلزها به دلیل نقش حرکت آزاد الکترون ها در بین ساختار است. برای اینکه پلیمرها رسانایی الکتریکی داشته باشند، نه تنها باید دارای حامل های بار باشند، بلکه باید دارای یک سامانه اربیتالی (که اجازه حرکت حامل های بار را بدهد) نیز باشند. این ساختار مزدوج می تواند نیاز دوم به یک اربیتال  $\pi$  پیوسته روی هم قرار گرفته را در طول زنجیر اصلی پلیمر برطرف کند. به دلیل سادگی ساختار مولکولی مزدوج و خواص الکتریکی جذب کننده، پلی استیلن به عنوان یک نمونه اولیه برای رسانایی پلیمرهای دیگر مورد مطالعه گسترده قرار گرفت [۱۳،۱۴].

## ایجاد رسانایی در پلیمرهای مزدوج با دوپه کردن

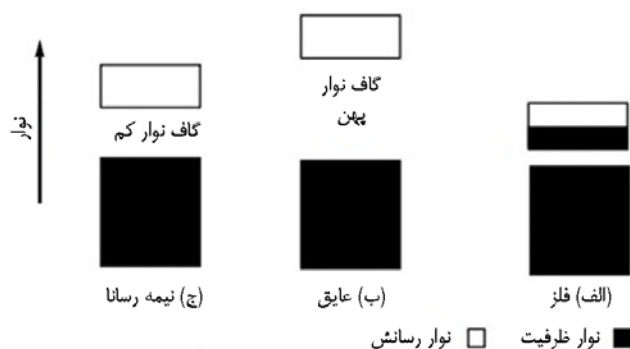
جریان الکتریسیته از حرکت آزاد الکترون ها به وجود می آید. در

جدول ۱- رسانایی الکتریکی برخی از پلیمرهای مزدوج [۱۳]

نام پلیمر (سال کشف)	ساختار	گاف $\pi-\pi^*$ (eV)	رسانایی (S/cm)
پلی استیلن (۱۹۷۷)		۱/۵	$10^2 - 1/7 \times 10^5$
پلی پیرول (۱۹۷۹)		۳/۱	$10^2 - 7/5 \times 10^3$
پلی تیوفن (۱۹۸۱)		۲/۰	$10 - 10^3$
پلی فنیلن (۱۹۷۹)		۳/۰	$10^2 - 10^3$
پلی (p-فنیلن وینیلن) (۱۹۷۹)		۲/۵	$3 - 5 \times 10^3$
پلی آنیلن (۱۹۸۰)		۳/۲	$30 - 200$

مزدوج توسط مک دیارمید و هگر جهش بزرگی در رسانا کردن این پلیمرها اتفاق افتاد. اصطلاح دوپه کردن از لغت‌نامه اجسام نیمه‌رسانا گرفته شده است، زیرا مواد پذیرنده و دهنده الکترون می‌توانند موجب افزایش رسانایی پلیمرهای با سامانه  $\pi$  مزدوج شوند. بنابراین، عمل دوپه کردن فراتر از انحلال ساده یک ناخالصی در پلیمر است و دوپه کردن می‌تواند به عنوان یک واکنش اکسایش-کاهش در حالت جامد مورد توجه قرار گیرد [۱۵].

امروزه عمل دوپه کردن برای بسیاری از سامانه‌های پلیمری به کار گرفته می‌شود. به طور کلی، پلیمرهای دارای سامانه  $\pi$  مزدوج، می‌توانند به‌طور برگشت پذیر در دمای معمولی دوپه شوند. اصطلاح



شکل ۱- نمایش گاف نوار: (الف) در فلز، (ب) عایق و (ج) نیمه رسانا [۱۳].

جامدات که دارای شبکه گسترده‌ای از پیوندهای اتمی هستند، الکترون‌ها درون و بین حالت‌های مجزای انرژی که نوار انرژی نامیده می‌شود، حرکت می‌کنند. به پرتین نوار، نوار ظرفیت و به کمترین آن نوار رسانش می‌گویند. این دو نوار از هم فاصله دارند که به آن گاف نوار (band gap) گفته می‌شود. الکترون‌ها باید برای اشغال یک نوار مشخص، انرژی خاصی داشته باشند. همچنین، نیازمند انرژی اضافی برای حرکت از نوار ظرفیت به نوار رسانش هستند. افزون بر این، تنها باید قسمتی از نوارها پر شده باشد تا بتوانند رسانای الکتریکی شوند. بنابراین، هنگامی که این نوارها کاملاً پر یا خالی باشند، نمی‌توانند الکتریسیته را حمل کنند. به علت وجود قسمت نیمه پر از نوارهای رسانش، فلزها خواص الکتریکی زیادی دارند (شکل ۱-الف). نوارهای رسانش برای مواد عایق و نیمه‌رسانا، کاملاً پر یا کاملاً خالی است. به عنوان مثال، بیشتر پلیمرهای عمومی دارای نوار ظرفیت پر و نوار رسانش خالی هستند که از یکدیگر با یک گاف نوار پهن جدا می‌شوند (شکل ۱-ب). در مقابل، پلیمرهای مزدوج دارای گاف نوار کوتاهی هستند (شکل ۱-ج) و دوپه کردن می‌تواند ساختار نوار را با گرفتن الکترون از نوار ظرفیت یا دادن الکترون به نوار رسانش تغییر دهد [۱۳].

همان طور که گفته شد، با کشف عمل دوپه کردن در پلیمرهای

دوپه کردن مترادف اکسایش یا کاهش است و دوپه کردن پلیمر سبب می‌شود که:

الف- انتقال بار (با اکسایش یا دوپه کردن نوع p (p-doping) و کاهش یا دوپه کردن نوع n (n-doping) انجام گیرد

ب- یک بار مخالف به درون شبکه پلیمر (برای خنثی شدن بار الکتریکی) نفوذ کند

ج- بتوان به طور همزمان با عمل دوپه کردن، تراز فرمی یا پتانسیل شیمیایی ( $\mu$ ) را کنترل کرد.

با استفاده از عمل دوپه کردن می‌توان خواص نوری و الکترونی پلیمرهای رسانا را از حد یک عایق تا یک فلز تغییر داد.

دو خاصیت ساختاری مهم در پلیمر وجود دارد که عمل دوپه کردن پلیمر را آسان می‌سازد:

۱- فضای شکل‌شناختی زیاد و نیروهای بین زنجیری ضعیف، نفوذ یون دوپه کننده را به میان زنجیرهای پلیمر ممکن می‌سازد. به عنوان مثال، قطر شکل‌شناختی الیاف پلی‌استیلن شیراکاوا که حدود  $200 \text{ \AA}$  است، اشاره بر این دارد که مولکول دوپه کننده به مسافتی کمتر از  $100 \text{ \AA}$  نیاز دارد تا به زنجیر پلیمر برسد (در نتیجه عمل دوپه کردن از لحاظ سینتیکی سریع خواهد بود).

۲- به دلیل قوی بودن پیوندهای درون‌زنجیری، پلیمر در حین فرایند نفوذ دوپه کننده تغییر شکل نمی‌دهد. از این رو، عمل دوپه کردن برگشت‌پذیر خواهد بود. برگشت دادن فرایند دوپه کردن یا به اصطلاح، دوپه نکردن (undoping) را می‌توان با اندازه‌گیری ضریب جذب، کنترل کرد [۱۲].

بیشتر پلیمرها، حامل‌های بار ذاتی ندارند. نیاز به حامل بار ممکن است با اکسایش جزئی زنجیر پلیمری با الکترون‌پذیرنده (مانند  $\text{AsF}_5$  و  $\text{I}_2$ ) یا با کاهش جزئی با الکترون دهنده (مانند  $\text{Na}$  و  $\text{K}$ ) تأمین شود. از میان فرایندهای دوپه شدن، برانگیختگی‌هایی مانند پلارون (polaron)، بی‌پلارون (bipolaron) و سولیتون (soliton) معرفی می‌شوند که می‌توانند سبب ایجاد حامل‌های بار شوند [۱۳].

عمل دوپه کردن باعث اکسایش و کاهش ساختار پلیمر شده و پلیمر مربوط دارای بار مثبت و منفی می‌شود. به منظور خنثی شدن بار الکتریکی القایی روی زنجیر پلیمری، یون‌های مخالف به درون شبکه پلیمر نفوذ می‌کند. بارهای ایجاد شده در پلیمر در یک آرایش ساختاری در گسترش پیوندهای  $\pi$  مزدوج جای می‌گیرند. هرگاه دو حالت پایه پلیمر هم‌انرژی باشند (مانند پلی‌استیلن)، این آرایش ساختاری که به عنوان یک برانگیختگی در الکترون‌های  $\pi$  تلقی می‌شود و دارای پهنا، جرم و انرژی ویژه است، سولیتون نامیده می‌شود. انرژی تولیدی سولیتون اندکی کمتر از نصف گاف نوار

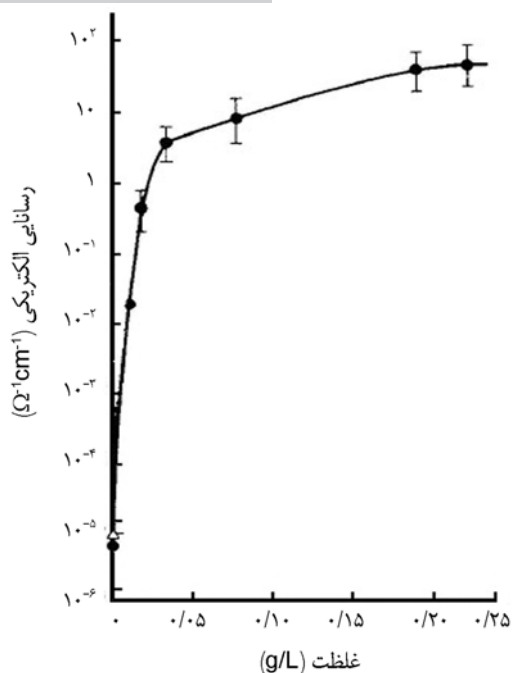
است [۱۲].

سولیتون‌ها در ساختار نواری پلیمر، دارای یک تراز در وسط گاف نوار هستند که می‌تواند با صفر، یک یا دو الکترون اشغال شود [۱۶]. هر گاه این تراز با یک الکترون اشغال شود، سولیتون دارای بار خنثی و اسپین  $1/2$  است.

سولیتون خنثی نوعی نقص با ایجاد رادیکال آزاد است. اگر هیچ الکترونی در این تراز وجود نداشته باشد، سولیتون دارای بار مثبت و اسپین صفر است. این نوع سولیتون را می‌توان با دوپه کردن سولیتون خنثی با اسید  $\text{HCl}$  به دست آورد. در نتیجه آن، بار مثبت (هیدروژن) به یکی از اتم‌های موجود در زنجیر وارد شده و سولیتون باردار مثبت را تشکیل می‌دهد. اگر این تراز با دو الکترون اشغال شده باشد، سولیتون دارای بار منفی و اسپین صفر است. سولیتون باردار منفی در اثر کنده شدن اتم هیدروژن از یک اتم کربن در سولیتون خنثی، تولید می‌شود. سولیتون خنثی را رادیکال آزاد، سولیتون مثبت را کربوکاتیون و سولیتون منفی را کربوآنیون می‌نامند.

در پلیمرهایی که دو حالت پایه آنها هم‌انرژی نباشند، مانند تیوفن، آرایش‌های باردار، پلارون‌ها یا بی‌پلارون‌ها هستند. یک سولیتون خنثی و یک سولیتون باردار مثبت یا منفی به هم چسبیده، پلارون را تشکیل می‌دهد، درحالی‌که دو سولیتون باردار چسبیده به هم بی‌پلارون را به وجود می‌آورند. در اصل نابرابری انرژی‌های حالت‌های پایه باعث به هم چسبیدن سولیتون و ضدسولیتون به یکدیگر می‌شود. پلارون و بی‌پلارون هر یک دارای دو تراز در گاف نوار هستند. در بی‌پلارون‌ها ترازها کاملاً پر یا کاملاً خالی هستند که این امر باعث کاهش رسانایی می‌شود. اما در پلارون‌ها، ترازها به طور جزئی پر شده‌اند و وجود رادیکال آزاد منفرد باعث افزایش رسانایی آن می‌شود. ترازهای انرژی پلارون و بی‌پلارون‌ها نسبت به وسط گاف نوار متقارن‌اند.

سولیتون‌ها، پلارون‌ها، بی‌پلارون‌ها و همچنین ترازهای انرژی هر یک را می‌توان با استفاده از ابزارهای گوناگون شناسایی کرد. از آنجا که هر کدام از آنها به عنوان یک نقص در گسترش الکترون‌های  $\pi$  تلقی می‌شوند، اثر ویژه‌ای بر طیف IR دارند. انرژی تولید پلارون‌ها کمتر از سولیتون و بی‌پلارون‌هاست. پلارون‌ها تنها زمانی که به طور منفرد هستند، پایدارند و در مجاورت یک پلارون دیگر ناپایدارند. هرگاه دو حالت پایه پلیمر هم‌انرژی باشند، دو پلارون به یک جفت سولیتون و ضدسولیتون تبدیل می‌شوند. اما اگر دو حالت پایه پلیمر هم‌انرژی نباشند، دو پلارون به یک بی‌پلارون تبدیل می‌شوند [۲۱-۱۷].

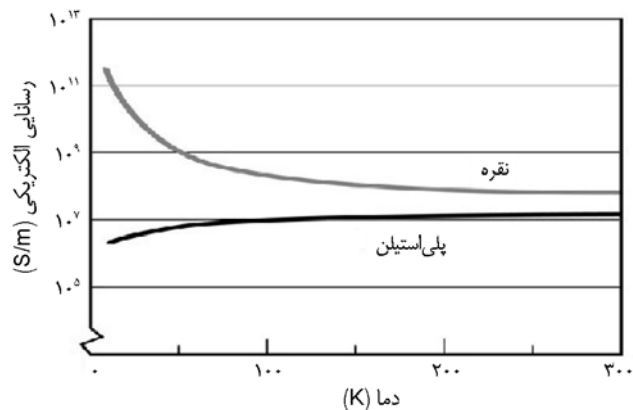


شکل ۳- نمایش ضریب رسانایی الکتریکی ترانس- پلی استیلن - دوپه شده با ید نسبت به غلظت ید [۱۳].

قدیمی‌ترین روش‌هاست. دوپه شدن در این حالت وقتی عملی است که واکنش دهنده شامل مولکول‌های خنثی بوده و فشار بخار، که با تنظیم دما قابل کنترل است، به قدر کافی زیاد باشد. در این روش، الکترون پذیرنده‌هایی نظیر  $I_2$ ،  $AsF_5$  و  $SbF_5$  می‌توانند به عنوان دوپه کننده استفاده شوند. با کنترل دقیق فشار بخار دوپه کننده، چیاگ [۲۳] و همکاران پلی استیلن را تا هر مقدار رسانایی دلخواه دوپه کرده‌اند.

عمومی‌ترین روش برای دوپه کردن، تماس پلیمر با محلول دارای دوپه کننده است. تمام مشتقات شناخته شده عوامل دوپه کننده می‌توانند با انتخاب حلال آلی مناسب تهیه شوند. حلال‌های غیرقطبی برای حل کردن مولکول‌های خنثی استفاده می‌شوند (برای نمونه ید در پنتان). در حالتی که حلال‌های قطبی برای مولکول‌های قطبی و نمک‌ها به کار می‌روند (برای نمونه،  $FeCl_3$  در نیترومتان)، قابل توجه است که حلال‌های آبی به ندرت به کار گرفته شده‌اند [۱۵].

تقریباً همه پلیمرهای مزدوج، شامل پلیمرهای جدول ۱، می‌توانند به وسیله الکترون گیرنده و الکترون دهنده جزئی اکسید شده یا جزئی کاهش یابند. برای مثال، رفتار ترانس پلی استیلن با یک عامل اکسند مانند ید به سمت واکنش دوپه شدن، واکنش (۱)، با افزایش پیوسته در خاصیت رسانایی در حدود  $10^{-5}$  -  $10^2$  S/cm (شکل ۳) می‌رود [۱۳].



شکل ۲- نمودار تغییرات رسانایی الکتریکی برحسب دما [۲۲].

### عوامل موثر بر رسانایی پلیمرها

عوامل موثر بر رسانایی پلیمرها عبارت‌اند از:

- چگالی حامل‌های بار
- تحرک حامل‌های بار
- نوع یون‌های دوپه کننده
- غلظت یون‌های دوپه کننده
- دما.

با توجه به معادله  $\sigma = n\mu q$  واضح است، با افزایش چگالی حامل‌های بار و تحرک آنها رسانایی پلیمر نیز افزایش می‌یابد. با توجه به نوع یون‌های دوپه کننده، رسانایی پلیمرهای رسانا تغییر می‌کند و با ازدیاد غلظت یون‌ها، رسانایی افزایش می‌یابد. همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، با کاهش دما مقدار رسانایی پلیمرهای رسانا کاهش می‌یابد، درحالی‌که مقدار رسانایی فلزات با کاهش دما افزایش می‌یابد [۲۱].

### روش‌های دوپه کردن پلیمرها

روش‌هایی که بیشتر برای دوپه کردن پلیمرهای مزدوج به کار می‌رود، روش‌های شیمیایی و الکتروشیمیایی است. همچنین، روش‌هایی مانند دوپه کردن نوری (photo-doping) و تزریق بار (charge-injection doping) وجود دارد که به‌طور خیلی محدود به کار برده می‌شوند. در کارهای آزمایشی بیشتر از روش الکتروشیمیایی استفاده می‌شود. در اینجا دو روش شیمیایی و الکتروشیمیایی به‌طور خلاصه ارائه می‌شود.

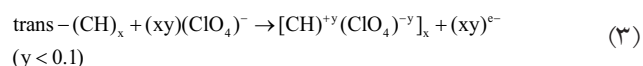
### روش شیمیایی

پلیمرها نیز مانند نیمه‌رساناها هم با استفاده از منبع گازی و هم منبع مایع، به روش شیمیایی دوپه می‌شوند. دوپه شدن با بخار از

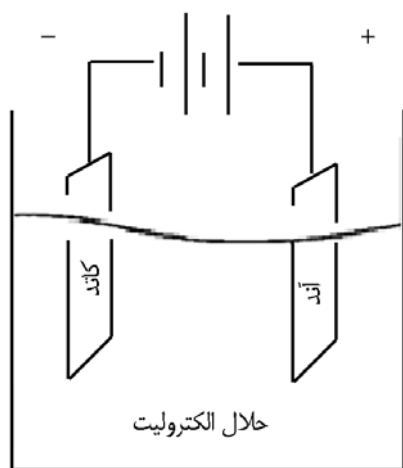
را می‌توان به‌طور غیرمستقیم با اندازه‌گیری یک خاصیت فیزیکی متناسب با مقدار دوپه‌شدگی به‌دست آورد، مانند اندازه‌گیری رسانایی الکتریکی با طیف‌بینی ESR یا پراش‌سنجی نوترون بلادرنگ (real-time neutron diffractometry). مثال‌های نوعی در شکل ۴ نشان داده شده است. این شکل، تغییرات مقدار ید جذب‌شده به‌وسیله فیلم پلی‌استیلن را بر حسب ریشه دوم زمان نشان می‌دهد که در محلولی از غلظت‌های مختلف ید ۰/۱، ۰/۰۱ و ۱ g/L در پتان غوطه‌ور است. با به کار بردن  $^{125}\text{I}$  غلظت ید با شمارش پرتوزایی اندازه‌گیری می‌شود [۱۵].

### روش الکتروشیمیایی

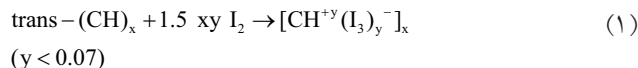
دوپه‌کردن الکتروشیمیایی در یک سلول الکتروشیمیایی (شکل ۵) انجام می‌گیرد و پلیمر به عنوان یکی از الکترودهای آن عمل می‌کند [۲۵]. به دلیل پهنای مزدوج شدن الکترون‌های  $\pi$ ، پلیمرهای مزدوج می‌توانند با واکنش به عنوان منبع الکترون یا الکترون-حفره به آسانی اکسایش یا کاهش الکتروشیمیایی شوند. به‌ویژه، واکنش دوپه شدن، واکنش (۳)، که می‌تواند با به کار بردن منبع برق DC بین یک الکتروود مثبت پوشش یافته با ترانس پلی‌استیلن و یک الکتروود منفی انجام گیرد. هر دوی آنها را در محلول  $\text{LiClO}_4$  در پروپیلن کربنات فرومی‌برند [۱۳]:



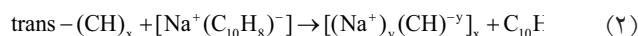
نیگری و همکاران [۲۶] نشان داده‌اند، فیلم‌های پلی‌استیلن ممکن است به‌طور دلخواه به روش الکتروشیمیایی p دوپه شوند و از ناحیه نیمه‌رسانا به ناحیه فلزی منتقل شوند. این عمل به واسطه ترکیب



شکل ۵ - پیل الکتروشیمیایی برای دوپه کردن پلیمرها.



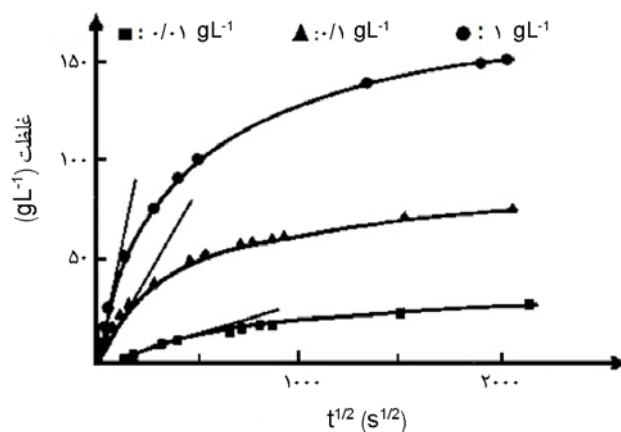
به همین شکل، بیشتر پلیمرهای مزدوج مانند ترانس پلی‌استیلن می‌توانند با الکترون دهنده دوپه شوند تا به رسانایی زیاد برسند، واکنش (۲):



دوپه کننده‌های بسیاری پیشنهاد شده‌اند، ولی تنها آنهایی استفاده می‌شوند که همواره با ایجاد پایداری شیمیایی خوب، رسانایی الکتریکی را نیز افزایش دهند. این ویژگی تعداد دوپه کننده‌های مفید را به انواع  $\text{MClO}_4$ ،  $\text{I}_2$ ،  $\text{AsF}_5$ ،  $\text{FeCl}_3$ ،  $\text{Na}$ ،  $\text{Li}$  و  $\text{K}$  برای الکترون دهنده‌ها محدود می‌کند.

الکترون‌دهنده‌ها پس از یک واکنش صرفاً تبادل الکترون به شکل کاتیون‌های قلیایی ساده نظیر  $\text{Li}^+$ ،  $\text{Na}^+$  و  $\text{K}^+$  درمی‌آیند. از این فلزات به شکل نفتالید فلز قلیایی در تتراهیدروفوران (THF) خشک و تقطیرشده، در عمل دوپه کردن استفاده می‌شود. از سوی دیگر، الکترون‌پذیرنده‌ها معمولاً در عمل دوپه کردن با یک تبدیل شیمیایی اضافی همراه هستند.

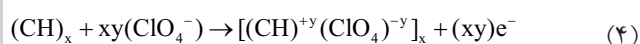
اثر غلظت دوپه کننده: سرعت دوپه کردن و بیشینه مقدار دوپه کننده را می‌توان با غلظت آن به هنگام استفاده از منبع مایع یا فشار جزئی آن در حالت به‌کارگیری منبع گازی کنترل کرد. مقدار متوسط دوپه‌شدگی به شکل تابعی از زمان برای بسیاری از دوپه کننده‌ها در غلظت‌های گوناگون و در پلیمرهای مختلف اندازه‌گیری می‌شود. مقدار دوپه‌شدگی می‌تواند به‌طور مستقیم با سنجش افزایش وزن یا با اندازه‌گیری پرتوزایی انجام گیرد. همچنین، مقدار دوپه‌شدگی



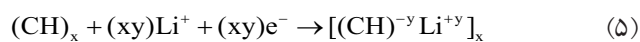
شکل ۴ - اثر غلظت منبع دوپه کننده ( $\text{I}_2$  در پتان) بر سرعت و مقدار دوپه‌شدگی  $(\text{CH})_x$  [۲۴].



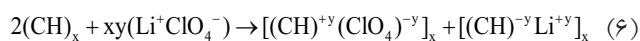
محلول  $\text{LiClO}_4$  در پروپیلن کربنات یا THF وارد شوند و به یک منبع جریان مستقیم (DC) با اختلاف پتانسیل الکتریکی بیش از ۴ V وصل شوند، قطعه متصل به قطب مثبت باتری دوپه شدن اکسایشی می‌شود و هم‌زمان قطعه متصل به قطب منفی باتری دوپه شدن کاهش می‌شود. اکسایش و کاهش هم‌زمان فیلم‌های متصل به الکتروود مثبت (آند) و الکتروود منفی (کاتد) به ترتیب واکنش‌های زیر را موجب می‌شوند:



کاتد:



واکنش کلی:



مقدار دوپه‌شدگی (y) می‌تواند به ۰/۰۶ برسد. آنیون‌های مخالف دیگر مانند  $\text{PF}_6^-$  نیز می‌توانند به جای  $\text{ClO}_4^-$  به کار برده شوند. به علاوه، مشخص شده است که دوپه شدن از نوع کاهش پلی‌استیلن ممکن است با گونه‌های غیرفلزی نظیر کاتیون‌های تترآمونیم آلکیل نیز انجام گیرد. دو قطعه باریک از پلی‌استیلن در محلولی چون  $(\text{Bu}_4\text{N})^+(\text{ClO}_4)^-$  در پروپیلن کربنات وارد شده و به قطب‌های مثبت و منفی منبع DC وصل می‌شود. به علاوه، دوپه شدن اکسایشی قسمت باریک متصل به قطب مثبت ترکیب  $[(\text{CH})^{+y}(\text{ClO}_4)^{-y}]_x$  را به وجود می‌آورد و قطعه باریک متصل به قطب منفی ترکیب  $[(\text{CH})^{-y}(\text{Bu}_4\text{N})^{+y}]_x$  را به دست می‌دهد. باید توجه کرد که با یون‌های  $\text{Li}^+$ ،  $(\text{Bu}_4\text{N})^+$ ،  $(\text{ClO}_4)^-$  و  $(\text{BF}_4)^-$  در واکنش‌های الکتروشیمیایی اکسایش یا کاهش انجام نمی‌گیرد و آنها فقط به عنوان یون مخالف، خنثی بودن الکتریکی را در سامانه ممکن می‌سازند.

واکنش‌های انجام‌شده در دوپه شدن الکتروشیمیایی عبارت‌اند از:

آند:



کاتد:



شدن پلیمر با آنیون‌هایی چون  $\text{ClO}_4^-$ ،  $\text{I}_3^-$  و  $\text{AsF}_6^-$  انجام می‌شود و ترکیب عمومی این مواد به شکل  $[(\text{CH})^{+y}A^{-y}]_x$  درمی‌آید. عموماً ترکیب الکتروولیت به کار رفته شامل نمک‌های آمونیم تترابوتیل حل شده در دی‌کلرواتان  $(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$  است. اکسایش در ۰/۸ V نسبت به الکتروود  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  آغاز می‌شود. به عنوان مثال، دوپه کردن فیلم پلی‌استیلن سیس  $(1 \times 3 \times 0.1 \text{ cm})$  با الکتروولیز و الکتروولیت  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  و  $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$  به مدت یک ساعت در ۹ V، ترکیب  $[(\text{CH}(\text{ClO}_4)_{1.06})_x]$  را به دست می‌دهد. وقتی جریان از ۰/۹۵ به ۳/۴ mA افزایش می‌یابد، ضریب رسانایی الکتریکی به  $970 \text{ Scm}^{-1}$  می‌رسد.

دوپه کردن به روش الکتروشیمیایی نسبت به دوپه کردن شیمیایی چند مزیت دارد. اول، کنترل دقیق سطح‌های دوپه کردن می‌تواند به سادگی با در نظر گرفتن مقدار جریان عبوری انجام شود. دوم، دوپه شدن و دوپه نشدن بدون نیاز به حذف هیچ‌گونه محصول شیمیایی بسیار برگشت پذیر است. در آخر، هر دو نوع دوپه کردن اکسایشی و کاهش می‌تواند با عامل‌های دوپه کننده (dopants) انجام شوند. به هر حال، در هر دو مورد، تعداد یون‌های دوپه کننده برای تثبیت بار در طول زنجیر اصلی پلیمر مطرح می‌شود. تلفیق یون‌های مخالف می‌تواند یک مانع و یک برتری باشد. درحالی‌که یون‌های مخالف ممکن است به دلیل یک تغییر ساختاری نامناسب، اثر مخربی روی خاصیت رسانایی داشته باشد، می‌تواند به کارگیری پلیمرهای رسانای مزدوج را در کاربردها آسان کند [۱۵].

برای از بین بردن یون‌های مخالف، روش‌های دوپه کردن نوری و دوپه کردن از راه تزریق بار به کار گرفته می‌شود تا آثار دوپه کردن اکسایشی و کاهش به دست آید. تعدادی از پلیمرهای مزدوج، مانند پلی‌آیلین و پلیمرهای نامتقارن آروماتیکی وینیلی می‌توانند رسانایی زیادی به واسطه پروتون‌دار کردن اتم نیتروژن آمین به دست آورند، بدون اینکه هیچ انتقال الکترون بین پلیمر و عامل دوپه کننده رخ دهد. به عبارتی، دوپه شدن بدون اکسایش یا کاهش است [۹،۱۳].

مک اینز [۲۶] و همکاران پس از چند آزمایش دریافتند، دوپه شدن الکتروشیمیایی با جاری شدن جریان الکتریکی در شرایطی انجام می‌گیرد که قطعه‌های باریک پلی‌استیلنی و لیتیومی در محلول  $\text{LiClO}_4$  در THF قرار گیرند و به یکدیگر و به یک آمپرسنج متصل شده باشند. این مجموعه، طی فرایند دوپه شدن به شکل یک باتری عمل می‌کند. همچنین پژوهشگران مزبور دریافتند، پلی‌استیلن می‌تواند به خوبی به طور برگشت پذیر و به روش الکتروشیمیایی دوپه شدن کاهش می‌شود. وقتی دو قطعه باریک پلی‌استیلن در



مانند تحرک پذیری، شفافیت و پایداری گرمایی به آن مقدار مورد نیاز برای وسایل الکترونی (در مقایسه با ITO) نرسیدند [۲۸]. از ویژگی‌های مهم پلیمر مزبور این است که با اضافه کردن افزودنی‌های مایع با دمای جوش بسیار زیاد، مانند گلیسرول [۳۳،۳۴]، N-متیل پیرولیدون (NMP) [۳۵]، اتیلن گلیکول [۳۶] طی یک عملیات گرمایی، می‌توان ضریب رسانایی این پلیمر را افزایش داد. Shin [۳۲] و همکاران با استفاده از هیبرید شدن PEDOT:PSS با ذرات طلای دوپه شده با نانولوله‌های کربن تک‌دیواره ضریب رسانایی این پلیمر را بهبود دادند. آنها مشاهده کردند، در این حالت ضریب رسانایی ۳ برابر حالتی است که PEDOT:PSS به تنهایی باشد. اخیراً ضریب رسانایی بیشتر از  $3000 \text{ S/cm}$  برای PEDOT:PSS آماده شده با سولفوریک اسید، مشاهده شده است [۳۷]. این ضریب رسانایی با ITO برابری می‌کند.

زمینه دیگری که در آن مطالعات زیادی انجام گرفته، سنتز مشتقات پلیمرهای مزدوج مانند پلی تیوفن، تiazول و پیرول برای رسیدن به خواص بهتر و رسانایی بیشتر است. از مطالعات جدیدی که اخیراً انجام شده است، می‌توان به کار هو (Hu) [۳۸] و همکاران اشاره کرد. این پژوهشگران، پلیمر مزدوج جدیدی بر پایه دی(۲-فوریل) تiazول [۵،۴-d] تiazول و بنزو[۲،۱-d] تیوفن سنتز کردند و خواص فتولتایی آن را بررسی کردند. آنها نتایج امیدبخشی از این پلیمر را در سلول‌های خورشیدی پلیمری به دست آوردند. نوع دیگری از پلیمرهای مزدوج که بررسی زیادی روی آن انجام شده است، پلیمرهای مزدوج خطی هستند که در قسمت کاربردها نمونه‌هایی از این بررسی‌ها آورده شده است.

### کاربردها

پلیمرهای مزدوج با اینکه مدت زمان زیادی از سنتز آنها نگذشته است، خواص الکتریکی عالی از خود نشان داده‌اند. وجود پیوندهای  $\pi$  مزدوج در طول زنجیر اصلی پلیمر، برخی پلیمرهای مزدوج را دارای ویژگی‌های نوری و مغناطیسی قابل توجهی کرده است. این خواص الکتریکی نوری غیر معمولی اجازه می‌دهد تا از پلیمرهای مزدوج در کاربردهای مختلف استفاده شود. پلیمرهای مزدوج در چند دهه گذشته بسیار مورد توجه قرار گرفته و در کاربردهای زیادی شامل دیودهای نوری [۳۹،۴۰]، سلول‌های فتولتایی [۴۱،۴۲]، ترانزیستورهای با اثر میدانی [۴۳،۴۴]، اپتیک غیرخطی [۴۵،۴۶]، حسگرهای شیمیایی و زیستی [۴۷،۴۸] و غیره پژوهش‌های زیادی انجام شده است [۴۹]. از موارد نقص پلیمرهای رسانا، پاره‌ای از خواص فیزیکی و

پلیمرهای رسانا را می‌توان به شکل الکتروشیمیایی نیز سنتز کرد. پلیمر شدن الکتروشیمیایی شامل تولید یک مرکز انتشار از الکترولیز محلول رسانای مونومر در یک توده مونومری یا در حلال قطبی مناسب است. واکنش‌های پلیمر شدن الکتروشیمیایی ممکن است بر اساس ماهیت محیط واکنش (آبی یا آلی) یا ماهیت گونه‌های قابل انتشار، تقسیم‌بندی شوند. بهترین تقسیم‌بندی بر اساس محل ایجاد گونه‌های شیمیایی آغازگر واکنش پلیمر شدن (آند یا کاتد) می‌تواند انجام گیرد. در کتابی که توسط لیپاتو و شاپووال منتشر شده است، روش‌های گوناگون واکنش‌های الکتروشیمیایی بررسی شده است [۲۷].

### پیشرفت‌های اخیر

در چند دهه گذشته پلیمرهای مزدوج، چه از لحاظ سنتز یا اصلاح شیمیایی این پلیمرها و چه از لحاظ کاربردی آنها رشد چشم‌گیری داشته‌اند. در این جا به چند نمونه از این پیشرفت‌ها اشاره می‌شود. برای مطالعه بیشتر در این زمینه می‌توان به مراجع ۲۸ و ۲۹ مراجعه کرد. وسایل الکترونیکی انعطاف‌پذیر آلی مانند صفحه‌های لمسی، نمایشگرهای بلور مایع، دیودهای نشر کننده نور زیستی (OLED) و فتولتایی زیستی (OPVs) بسیار جذاب هستند [۳۰،۳۱]. این وسایل نیاز به الکترودهای شفاف دارند، به طوری که نور از آن خارج یا وارد شود و به طور همزمان به حامل‌های بار اجازه تزریق شدن یا استخراج شدن را بدهد. یکی از این مواد، فیلم‌های اکسید ایندیم-قلع (ITO) است. از مشکلات این ماده، ترک خوردگی در اثر استفاده است. به همین دلیل، در جست‌وجوی جایگزینی برای آن هستند. برای پیدا کردن جایگزین مناسب پیشنهادهای زیادی شده است. یکی از آنها پلی(۴،۳-اتیلن دی‌اکسی تیوفن):پلی(استیرن سولفونات) (PEDOT:PSS) است. این پلیمر، نوعی پلیمر مزدوج است [۳۲]. PEDOT:PSS اولین بار در سال ۱۹۸۰ سنتز شد. این پلیمر از پلیمرهای مزدوجی است که به‌طور گسترده‌ای مطالعه و توسعه داده شده است. PEDOT به روش پلیمر شدن الکتروشیمیایی سنتز شده است. PEDOT دارای خواصی مانند ضریب رسانایی ( $700-400 \text{ S cm}^{-1}$ ) و شفافیت زیاد، پایداری الکتروشیمیایی و گرمایی تا حدود  $230^\circ\text{C}$  در حالت نازک است. اما فرایندپذیری آن بسیار ضعیف بوده که به خاطر نامحلول بودن آن است. این مشکل با پلیمر شدن آن با یک پلی الکترولیت محلول در آب، PSS، حل شد.

PEDOT:PSS دارای ضریب رسانایی در حدود  $500 \text{ S/cm}$  است و پایداری الکتروشیمیایی خوب و شفافیت متوسط و خواص فیلم‌پذیری زیادی دارد. به هر حال، بعضی از ویژگی‌های این پلیمر

ممکن است پلیمرها از حالت رسانا به حالت عایق تغییر حالت دهند. دو گروه کاربردها در زیر نشان داده شده است [۵۴]:

گروه ۱: مواد الکتروستاتیک، چسب‌های رسانا، سپرهای الکترومغناطیسی، بردهای چاپ شده جریان، اعصاب مصنوعی، پوشش‌های ضدبار ساکن، سرامیک‌های پیزومغناطیس، لوازم الکترونیکی فعال (دیودها و ترانزیستورها) و بدنه هواپیما.

گروه ۲: لوازم الکترونیکی مولکولی، نمایشگرهای الکتریکی، حسگرهای شیمیایی، زیست‌شیمیایی و گرمایی، باتری‌های قابل شارژ و الکترولیت‌های جامد، سامانه‌های دارورسانی، کامپیوترهای نوری، غشاهای تبادل یون، عملگرهای الکتروشیمیایی، غشاهای زیست پزشکی، ساختارهای هوشمند و کلیدها.

در اینجا به طور خلاصه چند مورد از کاربردهای پلیمرهای رسانا توضیح داده می‌شود.

### باتری‌های قابل شارژ

این باتری‌ها مهم‌ترین کاربرد تجاری پلیمرهای رسانا هستند که طی آن از پلیمر رسانا به عنوان الکتروود در باتری استفاده می‌شود. کاربرد این باتری‌ها مشابه با باتری‌های نیکل-کادمیم است و حتی در مواردی بهتر از آنها عمل می‌کنند. الکتروودهای پلیمری پایداری بیشتری نسبت به الکتروودهای فلزی دارند. زیرا یون‌های موثر در تحویل و ذخیره‌سازی بار، به جای آنکه از الکتروود حاصل شوند، از محلول به دست می‌آیند. بدین ترتیب، الکتروودهای پلیمری از فرسایش مکانیکی مصون خواهند بود. افزون بر این، باتری‌های پلیمری بر خلاف باتری‌های نیکل-کادمیم و باتری‌های سربی حاوی مواد سمی نیستند. بنابراین، مشکلات ناشی از دورریزی آنها به حداقل ممکن می‌رسد. برای اولین بار مک دیارمید و همکاران از پلیمرهای رسانا به ویژه پلی‌استیلن در ساخت باتری‌های قابل شارژ استفاده کردند [۲۵]. نمونه‌ای از یک باتری انعطاف‌پذیر و قابل شارژ، حاوی یک الکتروود لیتیومی و یک الکتروود از ورقه پلی‌پیرول است (شکل ۶). نمونه‌ای از آن به اندازه یک کارت پستال است که حدود  $0.5 \text{ cm} \times 3 \text{ V}$  ضخامت دارد، برق می‌دهد و مثل یک قطعه مقوا خم می‌شود. طی چرخه شارژ، یک پتانسیل مثبت به الکتروود پیرول اعمال می‌شود.

در اثر اکسایش پلی‌پیرول، آنیون‌های موجود در الکتروولیت برای حفظ تعادل بار وارد پلیمر متخلخل می‌شوند. همزمان، یون‌های لیتیوم موجود در الکتروولیت روی سطح لیتیوم رسوب می‌کنند. وقتی این باتری شارژ شده، که اختلاف پتانسیل الکتریکی آن حدود  $3 \text{ V}$  است، به یک مصرف‌کننده وصل شود، جریان به طور خود به

شیمیایی آنهاست. عموماً پلیمرهای رسانا نامحلول و غیرقابل ذوب‌اند و در نتیجه قالب‌ریزی آنها مانند پلیمرهای متداول امکان‌پذیر نیست. در ضمن، مجاورت هوا و آب اتمسفر هم باعث تخریب آنها می‌شود که محدودیت‌های بسیاری برای کاربردهای بالقوه آنها ایجاد می‌کند. راه‌های مختلفی برای رفع این نقیصه ارائه شده است. از این روش‌ها، جانشین‌سازی اتم هیدروژن با هیدروکربن‌های بزرگ‌تر مثل بوتیل است که اعمال آن در پلی‌تیوفن، انحلال‌پذیری آن را در حلال‌های متداول ممکن ساخته است. به علاوه، در حالتی که زنجیر پلیمر شامل ۱۲ اتم کربن به هر واحد تکراری متصل باشد، پلیمر قابل ذوب خواهد بود که می‌توان آن را تحت فرایند ریسندهی قرارداد و لیف حاصل را با  $I_2$  دوبه کرد [۱۱].

از کارهای انجام شده برای رفع این مشکلات سنتز پلیمرهای مزدوج خطی است. پلیمرهای مزدوج خطی به طور گسترده‌ای مطالعه شده‌اند که بیشتر به سبب سنتز آسان، انحلال‌پذیری و کنترل فرایندپذیری خوب و اصلاح خواص نوری آسان آنهاست. اما برهم‌کنش قوی بین زنجیری پلیمرهای مزدوج خطی در حالت جامد، سبب ضعیف شدن یا حتی فرونشستن نشر می‌شود. همچنین، بر خواص وسایل PLED (مانند پایداری نشر و خلوص رنگ) اثر می‌گذارد. بنابراین برای جلوگیری از این مشکلات، راه‌حلی ارائه شده تا از برهم‌کنش بین مولکول پلیمرهای مزدوج خطی جلوگیری کند [۵۱، ۵۰].

یان لیو [۵۲] و همکاران نوع جدیدی از پلیمرهای مزدوج خطی به نام  $4,1$ -دی برم- $4,1$  در آوریل-بوتا- $3,1$ -دی ان را سنتز و خواص نوری و الکتروشیمیایی آن را بررسی کردند. آنها توانستند پلیمری شامل واحد بوتا- $3,1$ -دی ان را سنتز کنند. آنها نشان دادند، این نوع از پلیمرها می‌تواند به عنوان مواد نشر کننده در کاربردهای PLED استفاده شوند.

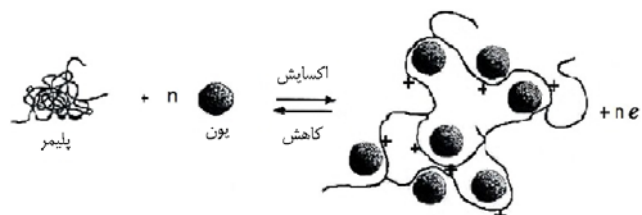
یانگ [۵۳] و همکاران نیز نوع دیگری از پلیمرهای مزدوج خطی را سنتز کردند. آنها ۳ نوع تری فنیل آمین بر مبنای پلی‌فلوئورن‌های مزدوج خطی سنتز کرده و خواص گرمایی، رفتار حلال رنگی، خواص الکتروشیمیایی و خواص حسگری یون آنها را بررسی کردند. دو گروه کاربرد برای این پلیمرها وجود دارد. در گروه اول، از رسانایی پلیمر به عنوان خاصیت اصلی پلیمر و در گروه دوم از الکتروفعالی آن استفاده می‌شود. سامانه  $\pi$  گسترده پلیمرهای مزدوج مستعد واکنش‌های شیمیایی و الکتروشیمیایی اکسایش- کاهش است. از این رو، باید خواص آنها به دقت کنترل شود. چون این واکنش‌ها اغلب بازگشت‌پذیر است، بنابراین باید خواص الکتریکی و اپتیکی به طور دستگامی با دقت بسیار زیاد کنترل شود. همچنین،

روی سطح خارجی پلی پیروول باقی می ماند. رسانایی الکتریکی زیاد پلی پیروول را می توان برای ذخیره سازی اطلاعات استفاده کرد تا هنگامی که اطلاعات در الگوی ناشی از سطح آند روی سطح لایه نازک پلیمر انبار می شود. با توجه به اینکه کاهش رسانایی پلی پیروول طی زمان بسیار طولانی پیش می آید، میر پیش بینی کرد که مسئله مهمی در خواندن اطلاعات حتی پس از سال های متوالی ذخیره سازی، پیش نمی آید [۲۱].

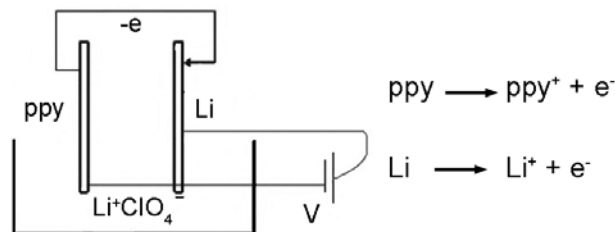
### ماهیه های مصنوعی

از ویژگی های پلیمرهای رسانا الکتروفعلال بودن آنهاست، یعنی در اثر یک تحریک الکتریکی دچار تغییر شکل یا اندازه می شوند. پلیمرهای رسانا می توانند کرنش هایی در حدود ۲٪ تا ۱۰٪ تولید کنند. این پلیمرها همانند نانولوله های کربن (نوع دیگری از مواد الکتروفعلال) در اختلاف پتانسیل الکتریکی های کم (۱V تا ۷V) کار می کنند. می توان با تغییر اختلاف پتانسیل الکتریکی فعالیت آنها را کنترل کرد، اما نسبت به نانولوله های کربن دارای کرنش های بیشتر و قیمت ارزان تر هستند. فعال سازی پلیمرهای رسانا از راه جذب و دفع یون های مخالف در چرخه اکسایش و کاهش انجام می گیرد (شکل ۸). آنها در طول این فرایندهای برگشت پذیر دچار تغییر حجم می شوند. این ویژگی پلیمرهای مزبور سبب شده تا از آنها برای ساخت ماهیه های مصنوعی استفاده شود [۲۱].

ماهیه های مصنوعی تهیه شده از پلیمرهای رسانا به دلیل وجود واکنش های شیمیایی، حلال، نمک و تبادلگر یون و مولکول های حلال با محلول شباهت بسیار زیادی به ماهیه های طبیعی دارد. در سال ۱۹۹۰ باگمن و همکاران، اولین کسانی بودند که به پلیمرهای رسانا برای استفاده در ساخت ماهیه های مصنوعی توجه کردند. آنها کاربرد پلیمرهای رسانا را برای تبدیل مستقیم انرژی الکتریکی به انرژی مکانیکی در فعال کننده های الکترومکانیکی با استفاده از نتایج نظری و تجربی بررسی کردند [۵۸]. در سال ۲۰۰۶ اوکوتکو (Ochoteco) [۵۹] و همکاران نوع جدیدی از ماهیه های مصنوعی را با جفت شدن ساختارهای



شکل ۸- تغییر حجم پلیمرهای رسانا در اثر ورود و خروج یون های مخالف به پلیمر در چرخه اکسایش و کاهش [۵۷].



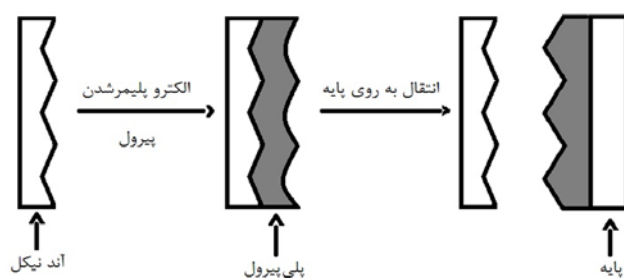
شکل ۶- نمونه ای از باتری های قابل شارژ با وجود پلی پیروول [۵۵].

خود در مدار خارجی برقرار می شود. در این حال، الکترون ها از لیتیم جدا می شوند و ضمن بازگشت یون های لیتیم به الکترولیت، از راه مصرف کننده به درون پلیمر اکسید شده روانه می شوند. طبعاً در نتیجه این تحرک الکترونی، مواضع مثبت روی پلیمر کاهش می یابند که طی آن، آنیون های متعادل کننده بار دو مرتبه به الکترولیت برمی گردند.

این فرایند را می توان به تعداد چرخه های مورد نیاز تکرار کرد. بهترین باتری های ساخته شده از پلیمرهای رسانا، اختلاف پتانسیل الکتریکی معادل ۳V تولید می کند و تا ۳۰۰ بار، بدون افت اختلاف پتانسیل الکتریکی، قابل پر و خالی شدن است. به دلیل پایداری و رسانایی الکتریکی مناسب پلی پیروول نسبت به سایر انواع پلیمرها، فعالیت گسترده ای برای ساخت باتری های با الکتروود پلی پیروول انجام گرفته است [۱۱].

### ذخیره سازی اطلاعات

از کاربردهای قابل توجه پلیمرهای رسانا، استفاده از آنها برای ذخیره سازی اطلاعات است. در بررسی های انجام شده در این زمینه میر (Meyer) و همکاران از رسانایی الکتریکی زیاد پلی پیروول برای ساختن مخزن اطلاعات با حجم زیاد استفاده کردند [۵۸]. همان طور که در شکل ۷ که توسط میر ارائه شده است، مشاهده می شود، در ابتدا پلی پیروول را با الگوی مشابه سطح در سطح آند کشت می دهند. سپس، آن را از سطح جدا کرده و به پایه اولیه جامد دیگری می چسبانند. در این حالت، تصویر الگوی سطح آند



شکل ۷- انتقال پلی پیروول با الگوی مشابه سطح از روی آند به روی پایه [۵۶].

نزدیک به یکی از پرمصرف‌ترین پلیمرها در صنعت تبدیل می‌شوند. البته لازم است تا بعضی از نقص‌های آنها مانند حساسیت به اکسیژن و رطوبت هوا و همچنین شرایط فرایندی رفع شود تا استفاده از این پلیمرها تجاری شود. همچنین، به دلیل ارزش زیست‌شناختی پلیمرهای رسانا در آینده نزدیک، استفاده از بعضی انواع این پلیمرها در سامانه عصبی امکان‌پذیر می‌شود. البته علم پلیمرهای رسانا در ابتدای حرکت خود است و نیاز به تحقیقات بیشتری در این زمینه است. از زمینه‌هایی که نویسنده پیشنهاد می‌کند تا در پژوهش‌ها به آن بیشتر توجه شود، استفاده از پلیمرهای رسانا در سلول‌های خورشیدی، پژوهش در ارتباط با اعصاب مصنوعی، غشاهای پلیمری در پزشکی و ماهیچه‌های مصنوعی است.

متفاوت پلی‌پیرول (لایه‌های تبادلگر آنیون-کاتیون) ساختند. این نوع جدید از ماهیچه مصنوعی یک پلیمر کاملاً رساناست و قابلیت آن را دارد تا در محیط الکترولیت با اعمال جریان الکتریکی حرکت کند. در سال ۲۰۰۸ کانتو [۶۰] و همکاران لایه دوگانه پلی‌پیرول-پلیمر نارسانا را تهیه کرده و کرنش الکتروشیمیایی این لایه‌ها را مطالعه کردند. همچنین، اثر خستگی و پیری را با تکرار چرخه‌ها با وجود بارهای کششی بررسی کردند.

## نتیجه‌گیری

پلیمرهای رسانا به دلیل خواص و ویژگی‌هایی که دارند، در آینده

## مراجع

- MacDiarmid A.G. and Schrieffer J., Polyaniline: A New Concept in Conduction Polymers, *J. Synth. Met.*, **18**, 285-290, 1987.
- Kashefi Fahimian H., *Synthesis of Diblock Polyaniline-polyethylene Glycol Monomethyl Ether and Investigation of its Properties*, MSc Thesis, Tabriz University, Iran, 2011.
- Birjandi B., Electrically Conducting Polymers, *Iran. J. Polym. Sci. Technol.* (In Persian), **3**, 164-172, 1990
- Shirakawa H. and Ikeda S., Infrared Spectra of Poly(acetylene), *J. Polym.*, **2**, 231-244, 1971.
- Ito T., Shirakawa H., and Ikeda S., Simultaneous Polymerization and Formation of Polyacetylene Film on the Surface of Concentrated Soluble Ziegler-type Catalyst Solution, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **12**, 11-20, 1974.
- Chiang C.K., Fincher C.R., Park Y.W., Heeger A.J., Shirakawa H., Louis E.J., Gau S.C., and MacDiarmid A.G., Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene, *Phys. Rev. Lett.*, **39**, 1098-1101, 1977.
- Eftekhari A., *Nanostructured Conductive Polymers*, John Wiley & Sons, USA, Chap. 1, 2010.
- Shirakawa H., The Discovery of Polyacetylene Film: The Dawning of an Era of Conduction Polymer (Nobel Lecture), *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 2574 – 2580, 2001.
- MacDiarmid A.G., Synthetic Metals: A Novel Role for Organic Polymer (Novel Lecture), *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 2581 – 2590, 2001.
- Heeger A.J., Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials (Novel Lecture), *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 2591-2611, 2001.
- Afshar Taromi F. and Omidian H., Electrically Conducting Polymers, *Iran. J. Polym. Sci. Technol.* (In Persian), **2**, 122-133, 1989.
- Pourabbas B. and Entezami A.A., Soliton, Polaron, Bipolaron in Conducting Polymers, *Iran. J. Polym. Sci. Technol.* (In Persian), **4**, 247-257, 1991.
- Liming D., *Intelligent Macromolecules for Smart Devices, From Materials Synthesis to Device Applications*, Springer, USA, Chap. 2, 2004.
- Pron A. and Rannou P., Processable Conjugated Polymers from Organic Semiconductors to Organic Metals and Superconductors, *Prog. Polym. Sci.*, **27**, 135-190, 2002.
- Arsalani N., Dadras Madani A., and Entezami A.A., Doping of Electrically Conducting Polymer, *Iran. J. Polym. Sci. Technol.* (In Persian), **3**, 156-167, 1992.
- Jackiw R. and Rebbi C., Fractionalization in Polyacetylene, *Phys. Rev.*, **D13**, 3398-3409, 1976.
- Park Y.W., Heeger A.J., Drury M.A., and MacDiarmid A.G., Electrical Transport in Doping Polyacetylene, *J. Chem. Phys.*, **73**, 946-957, 1980.
- Park Y.W., Han W.K., Choi C.H., and Shirakawa H., Metallic Nature of Heavily Doped Polyacetylene Derivatives: Thermopower, *Phys. Rev. B*, **30**, 5847-5851, 1984.

19. Kaiser A.B., Thermoelectric Power and Conductivity of Heterogeneous Conducting Polymer, *Phys. Rev. B*, **10**, 2806-2813, 1989.
20. Su W.P., Schrieffer J.R., and Heeger A.J., Solitons in Polyacetylene, *Phys. Rev. Lett.*, **42**, 1698-1701, 1979.
21. Fathi A., *Study of Electrochemical Mechanical Properties of Artificial Muscle Prepared from Polypyrrole*, MSc Thesis, Yazd University, Iran, 2009.
22. Mahmud E., Kassim A., Zainal Z., and Yunus W.M.M., Fourier Transform Infrared Study of Polypyrrole – Poly(vinyl alcohol) Conducting Polymer Composite Films: Evidence of Film Formation and Characterization, *J. Appl. Polym. Sci.*, **100**, 4107-4113, 2006.
23. Chiang C.K., Gau S.G., Fincher C.R., Park Y.W., MacDiarmid A.G., and Heeger A., Polyacetylene,  $(CH)_x$ : n-type and p-type Doping and Compensation, *J. Appl. Phys. Lett.*, **33**, 18-20, 1978.
24. Beniere F., Harioes S., Louboutin J.P., Aldissi M., and Fabre J.M., Doping Kinetics of Polyacetylene in the Short Range, *J. Phys. Chem. Solids*, **42**, 649-653, 1981.
25. MacDiarmid A.G. and Kaner C., *Handbook of Conducting Polymers*, Skotheim T.A. (Ed.), Dekker, New York, Vol. 1, P. 689, 1986.
26. McInnes D., Druy M.A., Nigrey P.J., Nairns D.P., MacDiarmid A.G., and Heeger A.J., Organic Batteries: Reversible n- and p-type Electrochemical Doping of Polyacetylene,  $(CH)_x$ , *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **7**, 317-319, 1981.
27. Entezami A.A., Golabi S.M., Jahanbakhsh R., Electrochemical Behaviour of Electroactive/Conductive Poly( $\alpha$ -naphthylamine) in Aqueous Media, *Iran. J. Polym. Sci. Technol.* (In Persian), **5**, 109-122, 1992.
28. Skotheim T.A. and Reynolds J.R., *Handbook of Conducting Polymers*, 3rd ed., Conjugated Polymers Processing and Applications, CRC, USA, 2007.
29. Leclerc M. and Morin J.F., *Design and Synthesis of Conjugated Polymers*, Wiley, Germany, 2010.
30. Yao Z., Poatma H.W.C., Balents L., and Dekker C., Carbon Nanotube Intramolecular Junctions, *Nature*, **402**, 273-276, 1999.
31. Normile D., Nanotubes Generate Full-Color Displays, *Science*, **286**, 2056-2057, 1999.
32. Shin N.R., Choi S.H., and Kim J.Y., Highly Conductive PEDOT:PSS Electrode Films Hybridized with Gold-nanoparticle-doped-carbon Nanotubes, *J. Synth. Metals*, **192**, 23-28, 2014.
33. Krumm J., Eckert E., Glauert W.H., Ullmann A., Fix W., and Clemens W., A Polymer Transistor Circuit Using PDHTT, *Electron Dev. Lett., IEEE*, **25**, 399-401, 2004.
34. Groenendaal L.B., Jonas F., Freitag D., Pielartzik H., and Reynolds J.R., Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present, and Future, *Adv. Mater.*, **12**, 481-494, 2002.
35. Hayes R.A. and Feenstra B.J., Video-speed Electronic Paper based on Electrowetting, *Nature*, **425**, 383-385, 2003.
36. Ko, H.C., Kang M., Moon B., and Lee H., Enhancement of Electrochromic Contrast of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) by Incorporating a Pendent Viologen, *Adv. Mater.*, **16**, 1712-1716, 2004.
37. Xia Y., Sun K., and Ouyang J., Solution-Processed Metallic Conducting Polymer Films as Transparent Electrode of Optoelectronic Devices, *Adv. Mater.*, **24**, 2436-2440, 2012.
38. Hu C., Wu Z., Cao K., Sun B., and Zhang Q., Synthesis and Photovoltaic Properties of New Conjugated Polymers Based on Di(2-furyl)thiazolo[5,4-d]thiazole and Benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene, *J. Polym.*, **54**, 1098-1105, 2013.
39. Menon A., Dong H., Niazimbetova Z.I., Rothberg L.J., and Galvin M.E., Polydispersity Effects on Conjugated Polymer Light-emitting Diodes, *Chem. Mater.*, **14**, 3668-3675, 2002.
40. Huang F., Zhang Y., Liu M.S., Cheng Y.J., and Jen A.K.Y., High-efficiency and Color Stable Blue Light-emitting Polymers and Devices, *Adv. Func. Mater.*, **17**, 3808-3815, 2007.
41. Günes S., Neugebauer H., and Sariciftci N.S., Conjugated Polymer-based Organic Solar Cells, *Chem. Rev.*, **107**, 1324-1338, 2007.
42. Huynh W.U., Dittmer J.J., Libby W.C., Whiting G.L., and Alivisatos A.P., Controlling the Morphology of Nanocrystal-polymer Composites for Solar Cells, *Adv. Funct. Mater.*, **13**, 73-79, 2003.
43. Shirota Y. and Kageyama H., Charge Carrier Transporting Molecular Materials and Their Applications in Devices, *Chem. Rev.*, **107**, 953-1010, 2007.
44. Wan M., Wu W., Sang G., Zou Y., Liu Y., and Li Y., Poly(thienylene-vinylene-thienylene) with Cyano Substituent: Synthesis and Application in Field-effect Transistor and Polymer Solar Cell, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **47**, 4028-4036, 2009.



45. Ostroverkhova O. and Moerner W.E., Organic Photorefractives: Mechanisms, Materials, and Applications, *Chem. Rev.*, **104**, 3267-3314, 2004.
46. Wu C., Szymanski C., Cain Z., and McNeill J. Conjugated Polymer Dots for Multiphoton Fluorescence Imaging, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 12904-12905, 2007.
47. McQuade D.T., Pullen A.E., and Swager T.M., Conjugated Polymer-based Chemical Sensors, *Chem. Rev.*, **100**, 2537-74, 2000.
48. Thomas S.W., Joly G.D., and Swager T.M., Chemical Sensors Based on Amplifying Fluorescent Conjugated Polymers, *Chem. Rev.*, **107**, 1339-1386, 2007.
49. Arsalani N., and Entezami A.A., The Applications of Electrically Conducting Polymers, *Iran. J. Polym. Sci. Technol.* (In Persian), **4**, 94-102, 1991.
50. Su H.J., Wu F.I., and Shu C.F., Tuning Wavelength: Synthesis and Characterization of Spiro-DPVF-containing Polyfluorenes and Applications in Organic Light-emitting Diodes, *Macromolecules*, **37**, 7197-7202, 2004.
51. Zhou X., Niu Y., Huang F., Liu M.S., and Jen A.K.Y., Highly Efficient UV- violet Light-Emitting Polymers Derived from Fluorene and Tetraphenylsilane Derivatives: Molecular Design toward Enhanced Electroluminescent Performance, *Macromolecules*, **40**, 3015-3020, 2007.
52. Liu Y., Chen X., Qin J., Yu G., and Liu Y., New Linear p-Conjugated Polymers via Suzuki Coupling of (1Z, 3Z)-1,4-dibromo-1,4-diarylbuta-1,3-diene with Aromatic Diborates: Synthesis and Photophysical Properties, *J. Polym.*, **51**, 3730-3735, 2010.
53. Yang P.C., Wu H., Lee C.L., Chen W.C., He H.J., and Chen M.T., Triphenylamine-based Linear Conjugated Polyfluorenes with Various Pendant Groups: Synthesis, Characterization, and Ion Responsive Properties, *J. Polym.*, **54**, 1080-1090, 2013.
54. Pratt C., <http://homepage.ntlworld.com/colin.pratt/applcp.htm>, 2012..
55. Naegele D., *Polymer Research division BASF Aktiengesellschaft D-6700, Ludwigshafen/Rh, Germany*, 1989.
56. Meyer W.H., Kiess H., Binggeli B., Meier E., and Harbeck G., Polypyrrole for Use in Information Storage, *Synth. Met.*, **10**, 255-259, 1985.
57. Smela E., Conjugated Polymer Actuators for Biomedical Applications, *Adv. Mater.*, **15**, 481-482, 2003.
58. Baughmann R.H., Conducting Polymer Artificial Muscles, *Synth. Met.*, **78**, 339-353, 1996.
59. Ochoteco E., Pomposo J.A., Grande H., and Rodriguez J., Assembled Cation-Exchange/Anion-Exchange Polypyrrole Layers as New Simplified Artificial, *Polym. Adv. Technol.*, **18**, 64-66, 2007.
60. Kaneto K., Suematsa H., and Yamato K., Training Effect and Fatigue in Polypyrrole-Based Artificial Muscles, *Bioinsp. Biomim*, 035005, 2008.