

روشهای سنتز بسپارهای هادی

تکنیک هایی که اغلب برای سنتز به کار می روند مبتنی بر جفت کردن اکسایشی هستند. جفت کردن اکسایشی شامل اکسایش تک پارها برای تشکیل رادیکال کاتیون و سپس جفت کردن تک پارها می شود. تکرار این عمل به تشکیل بسپار مورد نظر می انجامد. جفت کردن اکسایشی می تواند به روش شیمیایی یا الکتروشیمیایی انجام شود.

۱- بسپارش شیمیایی

بسپارش شیمیایی روشی فراگیر برای تهیه مقادیر انبوه بسپارهای هادی است و می تواند در محلول حاوی تک پار و اکسنده در محیط اسیدی انجام شود. اسیدهای رایج مورد استفاده کلریدریک اسید (HCl) و سولفوریک اسید (H_2SO_4) می باشند. آمونیم پر سولفات ($(NH_4)_2 S_2O_8$)، پتاسیم دی کرومات ($K_2Cr_2O_7$)، سریم سولفات ($Ce(SO_4)_3$)، پتاسیم فری سیانید ($K_2(Fe(CN)_6)$)، هیدروژن پراکسید (H_2O_2) و برخی اسیدهای لوویس به عنوان اکسنده به کار رفته اند.

بسپارش اکسایشی شیمیایی، منجر به تشکیل بسپار به حالت اندود شده و هادی می شود. جدا کردن بسپار خنثی با قراردادن ماده در معرض کاهنده قوی مانند آمونیم یا هیدرازین صورت می گیرد. مزیت بسپارش اکسایشی شیمیایی آن است که تک پارهای هتروسیکل استخلاف شده و دیگر تک پارهای آروماتیک، بسپارهای محلول تشکیل می هند و این بسپارها می توانند توسط تکنیک های تجزیه ای مرسوم برای تعیین ساختار اصلی آنها بررسی شوند و همچنین شرایط بسپارش به آسانی تولید مقادیر زیاد و صنعتی را مجاز می سازد. بسپارش اکسایشی شیمیایی معایبی نیز دارد. بسپارهای حاصل از این روش کیفیت پایینی دارند. به عنوان مثال بسپارش کاتالیز شده توسط اسید لوویس، بسپاری می دهد که بسیار سخت است و بلافاصله پس از تشکیل ته نشین می گردد و در نتیجه میزان بسپارش کاهش می یابد. همچنین استفاده از اکسنده های قوی می تواند به اکسایش اضافی و سرانجام تخریب بسپار بیانجامد. برای تهیه بسپارهایی با مورفولوژی و اندازه ذره های مختلف (میکرو یا نانو) بسپارش شیمیایی به روش های مختلفی انجام شده است که در زیر به چند مورد از آن اشاره می شود:

الف) بسپارش فاز ناهمگن

این روش برای سنتز مقادیر زیاد بسپارها با خواص ویژه در مقیاس حجمی کم تا زیاد به کار می رود و شامل روش های مختلف از قبیل رسوب دهی، سوسپانسیون، میکروسوسپانسیون، امولسیون، مینی امولسیون، میکروامولسیون، و مایسل معکوس می شود. در روش های بسپارش سوسپانسیون، میکرو سوسپانسیون، میکرو امولسیون و مینی امولسیون، مونومر باید خیلی کم در آب محلول باشد (به گونه ای که فازی مجزا تشکیل دهد) و قطرات کروی تشکیل می دهد که اندازه آنها با انتخاب مناسب تکنیک پراکنده سازی (همزدن، هموزنیاسیون و مافوق صوت) کنترل می شود. در جدول زیر اندازه قطره ها در یک سیستم فاز ناهمگن داده شده است.

میکروامولسیون > مینی امولسیون > میکروسوسپانسیون > سوسپانسیون

جدول ۱- اندازه قطره ها در یک سیستم فاز ناهمگن

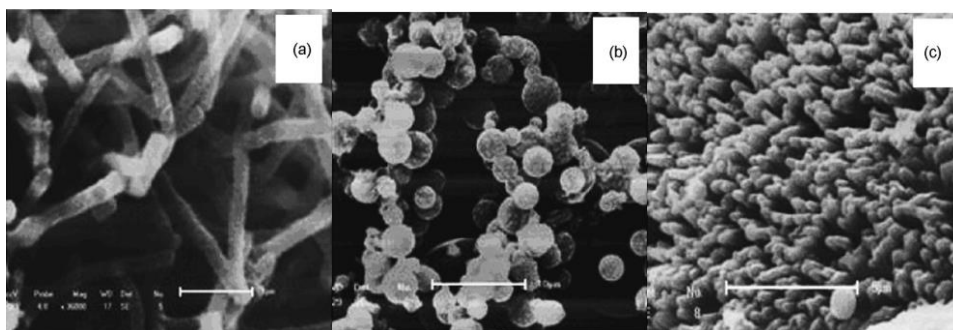
Polymerization process	Droplet size
Suspension	10-500 μm
Dispersion	1-20 μm
Microsuspension or minisuspension	1-10 μm
Emulsion	5 nm- 10 μm
Miniemulsion	50- 500 nm
Microemulsion	10-100 nm

دستورالعمل بسپارش به گونه ای طراحی شده است که آغاز کننده باید به جای فاز پیوسته در تک پار محلول باشد و بسپارش باید در اصل داخل قطره های تک پار تشکیل شده رخ دهد.

(ب) بسپارش سطح مشترک

زمانی که واکنش بسپارش در سطح مشترک دو حلال امتزاج ناپذیر انجام گیرد به آن بسپارش سطح مشترک می گویند. بسپار آنیلین به روش بسپارش سطح مشترک با استفاده از مخلوط آب و کلروفرم در حضور اسیدهای مختلف به عنوان اندود کننده سنتز شده است. واکنش با معرف اکسنده از قبیل آمونیم پر سولفات (APS) و H_2O_2 در دمای اتاق یا هردمای مناسب در حضور یا غیاب سورفاکتانت آغاز می شود.

با انتخاب مناسب پارامترهای واکنش و معرف ها ذره های با اشکال مختلف حاصل می شود. چن و همکارانش پلی آنیلین با اشکال مختلف را به روش بسپارش سطح مشترک با تغییر ساده نسبت آنیلین به سالیسیلیک اسید (اندود کننده) تهیه کرده اند.



های مختلف [SA] به [آنیلین].

شکل ۱- تصاویر TEM بسپار آنیلین به دست آمده به روش پلیمریزاسیون سطح مشترک در نسبت

های مختلف [SA] به [آنیلین].

(a) نسبت ۰/۱ = [آنیلین] / [SA] : نانو میله های ظریف به دست می آید.

(b) نسبت ۰/۵ = [آنیلین] / [SA] : نانو ذرات کروی به دست می آید .

(c) نسبت ۰/۹ = [آنیلین] / [SA] : ساختار غنچه مانند به دست می آید.

پ) سنتز سونوشیمیایی بسیار آنیلین

این روش همانند سنتز معمول بسیار آنیلین با افزایش قطره ای محلول اسیدی APS به محلول اسیدی آنیلین آغاز می شود با این تفاوت که با تابش دهی مافوق صوت همراه است. در روش معمول اگر غلظت آنیلین و APS بالا باشد سه واکنش رقابتی ممکن است در سیستم رخ دهد:

(۱) تشکیل مداوم نانو الیاف بسیار آنیلین

(۲) تبدیل نانو الیاف به رشته های ضخیم تر با سطح ناهموار

(۳) رشد و تراکم رشته های ضخیم به ذره های نامنظم

در نتیجه ذره های نامنظم بسیار آنیلین به دلیل وقوع همزمان واکنش های ۲ و ۳ به دست می آید در حالی که در سنتز سونو شیمیایی از رشد بیشتر و تراکم نانو الیاف جلوگیری می شود. تصویرهای TEM نانو الیاف پلی آنیلین سنتز شده به روش سونو شیمیایی در نسبت های مولاری مختلف APS به آنیلین نشان می دهد که قطر نانو الیاف سنتز شده با نسبت های مولاری مختلف یکسان است اما طول نانو الیاف با افزایش نسبت APS به آنیلین کاهش می یابد.

۲- بسپارش الکتروشیمیایی

بسپارش الکتروشیمیایی یک روش اکسایشی استاندارد برای تهیه بسپارهای هادی مزدوج است. فیلم های بسپاری می تواند به طور موثری روی یک سطح هادی سنتز شود، در حالی که خواص نوری و الکتریکی آنها می تواند به روشهای الکتروشیمیایی جفت شده با روش های در محیط بررسی گردد. بسپارش الکتروشیمیایی مونومرها روی سطح الکتروود مزایای بسیاری نسبت به روشهای شیمیایی دارد از قبیل: خلوص محصول ها (چون مواد اضافی از قبیل اکسنده و سورفاکتانت و ... استفاده نمی شود)، کنترل آسان ضخامت فیلم رسوب کرده روی الکتروود کار.

سنتز الکتروودی می تواند به روش های زیر انجام گیرد:

(۱) روش جریان ثابت

(۲) روش پتانسیل ثابت

(۳) روش روبش پتانسیل (ولتامتری چرخه ای)

تکنیک های الکتروشیمیایی استاندارد شامل یک سلول سه الکتروودی می شوند که از الکتروود کار (WE)، الکتروود مرجع (RE)، والکتروود مزدوج (CE) یا کمکی (AE) تشکیل شده است.

مواد مختلفی می تواند به عنوان الکتروود کار استفاده شود. معمولاً الکتروودهای کار رایج استفاده شده کروم، طلا، نیکل، مس، پالادیم، تیتانیوم، پلاتین، فولادزنگ نزن و شیشه پوشیده شده با اکسید ایندیم - قلع هستند. مواد نیمه رسانا از قبیل سیلیسیم اندود شده نوع n، گالیم، آرسنیک، کادمیم سولفید و گرافیت شبه فلزی نیز می تواند برای رشد بسپار به کار رود.

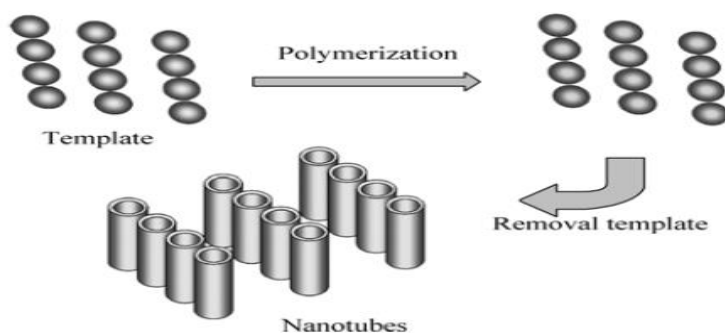
الکتروود مرجع، الکتروود کالومل اشباع (SCE) یا الکتروود Ag / AgCl است. الکتروود کمکی معمولاً از سیم یا ورقه طلایی یا پلاتینی ساخته شده است.

۳- بسپارش مکانیکی - شیمیایی

این روش برای بسپارش آنیلین به کاررفته است. چون تک پار مایع آنیلین با اسیدهای پروتونی اندود کننده (H_2SO_4 , CSA, HCl) از طریق واکنش اسید و باز نمک جامد می سازد، بسپارش حالت جامد با استفاده از نمک آنیلینیوم جامد به عنوان ماده پیشران ممکن است. این روش توسط کتر و همکاران برای بسپارش آنیلین در محیط فاقد حلال به وسیله بال میل کردن نمک آنیلین و یک اکسنده تحت شرایط محیطی انجام شده است.

۴- روش قالب سخت

این روش نخستین بار توسط مارتین برای تهیه نانو الیاف، نانو لوله ها و نانو سیم های بسپارهای هادی کشف شد. همانگونه که در شکل ۲ نشان داده شده است این روش شامل سنتز ماده مورد نظر داخل غشاء نانومتخلخل به عنوان قالب یا راکتور می شود. به عبارت دیگر هر یک از حفره ها به عنوان یک بشر به کار می رود که اجازه می دهد قطعه ای از ماده مورد نظر ساخته شود.



شکل ۲- شمای روش سنتز قالبی برای تهیه نانو ساختارها

براساس تعریف روش قالب سخت، غشاء به کاررفته به عنوان قالب نقش مهمی در تهیه نانو ساختارها بازی می کند. غشاءهای آلومینای متخلخل (Al_2O_3) و پلی کربنات (PC) به طور وسیعی به عنوان غشاءهای تجاری به کار رفته اند. غشاءهای آلومینای متخلخل به روش الکتروشیمیایی از فلز آلومینیوم تهیه می شوند و حفره های آنها در شبکه شش وجهی منظمی با دانسیته 10^{11} / cm^2 حفره آرایش یافته اند.

۵- روش قالب نرم

در این روش بسپار از طریق پیوندهای هیدروژنی، برهم کنش های پشته سازی $\pi-\pi$ ، نیروی واندروالس و برهم کنش الکترواستاتیک به عنوان نیروی محرکه به جای قالب سخت برای رشد نانو ساختارها، خودسازی می شود. روش قالب نرم نسبت به قالب سخت به دلیل حذف غشاء به عنوان قالب و حذف مرحله برداشتن قالب ساده تر است. چون تشکیل بسپار اغلب توسط شرایط واکنش تحت تاثیر قرار می گیرد، قابلیت کنترل نانو ساختارهای سنتز شده به روش قالب نرم در مقایسه با قالب سخت وجود ندارد. تاکنون قالب های نرم از قبیل مایسل سطحی، فازهای بلوری مایع و حباب های صابون برای تهیه نانو ساختارهای بسپار هادی از طریق فرایند خود سازنده گزارش شده اند.

۶- سورفاکتانت به عنوان قالب نرم

سورفاکتانت دسته ای از مولکول ها هستند که تجمع های با ابعاد نانو و از نظر ترمودینامیکی پایدار در محلول و در سطح مشترک تشکیل می دهند. برای سیستم سورفاکتانت تجمع در یک غلظت بحرانی رخ می دهد که غلظت بحرانی مایسل نامیده شده و با CMC نشان داده می شود. اندازه تعادلی و شکل تجمع های سورفاکتانتی توسط رابطه $V_0/(al_0)$ کنترل می شود که در آن V_0 و l_0 به ترتیب حجم و طول دم سورفاکتانت داخل هسته آگریز تجمع و a مساحت موثر اشغال شده توسط گروه سر سورفاکتانت در سطح تجمع است. هنگامی که پارامتر فوق در گستره های $1/3 - 0$ ، $1/2 - 1/3$ و $1 - 1/2$ قرار می گیرد مرفولوژی برتر سورفاکتانت در محلول به ترتیب کرووی، استوانه ای و یا دو لایه ای مسطح است.

توانایی خود سازی سورفاکتانتها در توده محلول، پتانسیل ساخت ساختارهای میکرو یا نانو را به صورت قالب نرم پیشنهاد می کند. بسپارش مایسلی می تواند به عنوان سطح همانند تشکیل فیلم های پلیمری نازک روی سطوح مختلف توسط تجمع های سورفاکتانتی دو لایه ای جذب شده به عنوان قالب های نرم به کار رود.

نانو ساختارهای سیم مانند، کرووی و نوار مانند پلی پیرول که به وسیله ژنگ و همکاران گزارش شده اند نمونه ای از ساختارهای نانوی بسپار هادی تولید شده توسط سورفاکتانتها به عنوان قالب نرم هستند. آنها گزارش کرده اند که معرف های اکسند و سورفاکتانتها استفاده شده نقش کلیدی در شکل دهی بسپار هادی نانو ساختاری دارند و مرفولوژی آنها تا اندازه زیادی به غلظت مونومر، غلظت سورفاکتانت و طول زنجیر سورفاکتانت بستگی دارد. نانو تیوب ها یا نانو الیاف پلی آنیلین و پلی پیرول در توده محلول با استفاده از مولکول های آمفی فیلک (بتا نفتالن سولفونیک اسید) سنتز شده اند و در این روش از سورفاکتانت و اندود کننده به طور همزمان استفاده شده است.