



Polimery przewodzące i ich zastosowanie

M. Bokwa^a, B. Wierzbicka^a, T. Tański^b, M. Wiśniowski^b

^a Studentka Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
email: monikabokwa@gmail.com

^b Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Zakład Inżynierii Materiałów Biomedycznych
email: Tomasz.Tanski@polsl.pl, Maciej.Wisniowski@polsl.pl

Streszczenie: W artykule dokonano przeglądu literatury na temat polimerów przewodzących oraz skupiono się na ich zastosowaniu. Ponadto opisano metody syntezy polimerów przewodzących oraz mechanizmów przewodzenia w polimerach.

Abstract: In article reviews the literature on conducting polymers and focuses on their application. Moreover, they focused on methods for the synthesis of conducting polymers, and conducting mechanisms in polymers.

Słowa kluczowe: polimery, polimery przewodzące, polimery skoniugowane.

1. WSTĘP

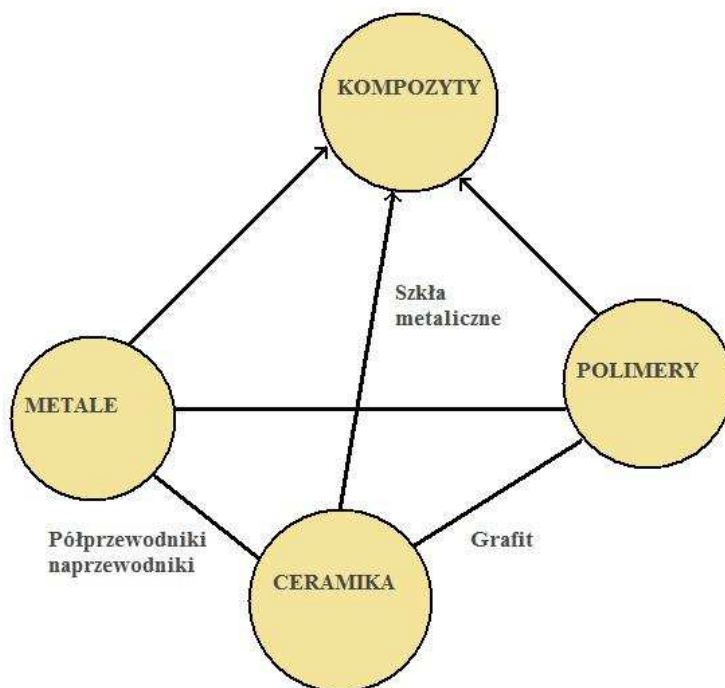
Materiałami nazywamy wszystkie stałe substancje posiadające własności umożliwiające stosowanie ich przez człowieka w celu wytworzenia elementów i konstrukcji inżynierskich. Pośród materiałów o znaczeniu technicznym wyróżnia się materiały naturalne (kamienie, skały, minerały, drewno) oraz materiały inżynierskie, które wytwarzane są z surowców naturalnych w złożonych procesach wytwórczych np. odlewanie, obróbka plastyczna, obróbka wiórowa, metalurgia proszków [1].

Powszechnie przyjętym kryterium klasyfikacji materiałów inżynierskich jest rodzaj wiązań atomowych, jaki w nich występuje, które to z kolei decydują o strukturze i własnościach materiału. Materiały inżynierskie, które można sklasyfikować według rodzaju występujących w nich wiązań przedstawiono na rys 1. [1].

Jednym z głównych materiałów inżynierskich są polimery. Są to materiały organiczne, zbudowane z łańcuchów makrocząsteczek, powstałe w wyniku połączenia wielu identycznych grup atomów, czyli monomerów w procesie polimeryzacji. Polimery naturalne są jednym z głównych budulców organizmów żywych, natomiast polimery syntetyczne są głównym budulcem tworzyw sztucznych, jak również wielu innych powszechnie stosowanych

produktów chemicznych, do których należy zaliczyć: lakiery, farby, środki smarujące, kleje, oleje przemysłowe itp. Polimery syntetyczne uzyskuje się w wyniku sekwencyjnych lub łańcuchowych reakcji polimeryzacji ze związków, które posiadają przynajmniej dwie grupy funkcyjne. Materiały polimerowe stosowane są do wytwarzania włókien i powłok, elementów termoizolacyjnych i elektroizolacyjnych oraz elementów konstrukcyjnych [1,2].

Specjalną grupę polimerów stanowią polimery przewodzące, które bez domieszek nazywane są półprzewodnikami. Znajdują one zastosowanie przede wszystkim w tranzystorach polowych, ogniwach fotowoltaicznych oraz diodach elektroluminescencyjnych. Natomiast przewodzące polimery z domieszkami zachowują wysokie przewodnictwo elektryczne, które zbliżone jest do przewodnictwa metali. Jednakże przetwarzane są metodami stosowanymi w technologii tworzyw sztucznych, m.in. z roztworu. Domieszkowane i niedomieszkowane polimery przewodzące znajdują wiele różnych specyficznych zastosowań np. jako składniki sensorów biologicznych i elektrochemicznych, jako materiały elektrochromowe, w ochronie przed korozją, w produkcji kondensatorów o dużej pojemności i małych rozmiarach, itd [3].



Rys.1 Podstawowe grupy materiałów inżynierskich [1]
Fig. 1 Basic division of engineer materials groups [1]

2. HISTORIA

Obecnie we współczesnych zastosowaniach inżynierskich coraz częściej wykorzystywane są polimery przewodzące, niejednokrotnie zastępując tradycyjne metale. Własności przewodzące polimerów syntetycznych potwierdził Hideki Shirakawa z Uniwersytetu

prefektury Tsukuba w Japonii w 1975 roku. Dostrzegł on, że uzyskana przez niego odmiana polimeru acetyleny nazywanego poliacetylenem słabo przewodzi prąd. Acetylen jest gazem i każda jego cząsteczka posiada dwa atomy wodoru i węgla, między którymi występuje potrójne wiązanie. W procesie polimeryzacji acetyleny, jaką przeprowadził Shirakawa, jedno z trzech wiązań pękało, pozwalając tym samym cząsteczkom acetyleny na połączenie się w długie łańcuchy. Wiązania między atomami węgla są na przemian pojedyncze i podwójne. Potwierdzono również, iż taki węglowy łańcuch może być ścieżką umożliwiającą poruszanie się elektronów. Dzięki temu doświadczeniu dowiedziono, że w tworzywie sztucznym może przepływać prąd. Udostępnienie przez Shirakawa próbek poliacetyleny do dalszych badań, spowodowało prawdziwy przełom. Amerykanie do otrzymanego przez Japończyka polimeru dodali domieszki takie jak brom, jod, pięciofluorek arsenu i nadchloran potasu. Dzięki czemu doświadczeniu w 1977 roku przewodnictwo elektryczne polimeru wzrosło o 18 rzędów wielkości. Tworzywa sztuczne zaczęły przewodzić prąd prawie tak samo dobrze jak metale. Dzięki temu odkryciu Hideki Shirakawa i jego zespół otrzymali Nagrodę Nobla z chemii w 2000 roku [3,4].

3. MECHANIZM PRZEWODZENIA W POLIMERACH

Polimery podzielić możemy na 3 grupy biorąc pod uwagę sposób przewodzenia przez nie prądu elektrycznego [5]:

- polimery skoniugowane (elektronowe) - w swej budowie zawierają łańcuchy, w których występują układy sprzężonych wiązań. Przewodzenie w tym przypadku zachodzi w podobny sposób jak w materiałach metalowych. Spowodowane jest to obecnością pasm przewodnictwa powstających w wyniku delokalizacji elektronów w układzie wiązań głównego łańcucha. W niektórych rodzajach polimeru ten typ przewodzenia jest efektem nakładania się pustych orbitali d wzdłuż głównego łańcucha.

Sposoby generowania swobodnych nośników ładunku w polimerach skoniugowanych

- *Domieszkowanie chemiczne*- Przeniesienie ładunku z odpowiedniego medium poprzez reakcje utlenienia i redukcji.

- *Domieszkowanie elektrochemiczne*- Reakcje utlenienia i redukcji zachodzące na elektrodach w obecności elektrolitu. Stopień domieszkowania określany jest przez napięcie pomiędzy polimerem skoniugowanym a przeciwelektrodą.

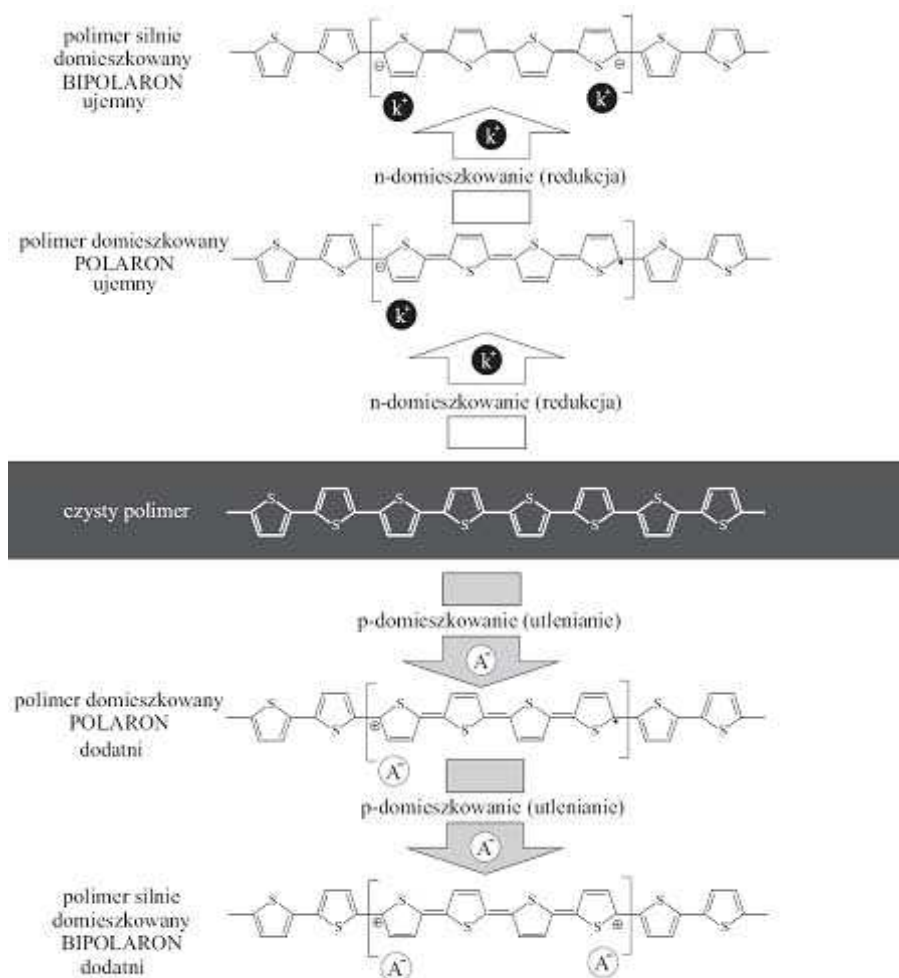
- *Foto-wzbudzenie*- Polimery skoniugowane są lokalnie utleniane i redukowane na skutek absorpcji światła (tworzenie par elektro-dziura i ich separacja).

- *Wstrzykiwanie nośników ładunku z elektrod*- Nośniki ładunku wstrzykiwane z metalicznych elektrod do pasm π lub π^* .

- polielektrolity (przewodzenie jonowe) - jony transportowane są między łańcuchami polimerów z wykorzystaniem kanałów, podobnie jak w zwykłych elektrolitach. Aby doszło do przetransportowania prądu, konieczna jest obecność w łańcuchu głównych grup elektronodonorowych lub jonowymiennych.
- polimery przewodzące na drodze redoks (utlenianie i redukcja) - polimery tego rodzaju posiadają grupy, które mogą być poddane odwracalnym reakcjom redukcji i utleniania. Grupy te są przyłączone do głównego łańcucha, a przewodzenie odbywa się poprzez mechanizm kompleksowania z przeniesieniem ładunku. Elektron przeskakuje pomiędzy grupami redoks [4,5].

4. DOMIESZKOWANIE

Podobnie jak dla klasycznych półprzewodników, modyfikować można własności elektryczne polimerów przewodzących przez usuwanie bądź wprowadzanie elektronów do układu. W przeciwieństwie do półprzewodników nieorganicznych, nie stosuje się domieszek pierwiastków ubogich lub bogatych w elektrony, lecz prowadzi się utlenienie makrocząsteczek polimeru lub częściową redukcję, co prowadzi do wytworzenia jonorodników. W zależności od sposobu domieszkowania, wyróżniamy p-domieszkowanie (utlenianie) oraz n-domieszkowanie (redukcja). Na rys. 2 przedstawiono schemat domieszkowania politiofenu [5].



Rys. 2 Rodzaje domieszkowania i nośniki ładunku na przykładzie PTh [5]

Fig. 2 Types of dopings and charge carrier on PTh example [5]

Zazwyczaj prowadzi się p-domieszkowanie, ponieważ polimery przewodzące w stanie zredukowanym podatne są na reakcję z tlenem atmosferycznym, co prowadzi do ich degradacji [5].

Ponieważ nośnik ładunku silnie oddziałuje z najbliższymi sąsiadującymi atomami łańcucha, jest możliwe jego poruszanie się wzdłuż łańcucha (proces ten przedstawić można jako ciąg reakcji redukcji i utleniania) [5].

5. CECHY POLIMERÓW PRZEWODZĄCYCH

Charakterystyka polimerów przewodzących [5,7]:

- transport ładunku – ciąg reakcji utleniania oraz redukcji;
- transport wieloetapowy:
 - wewnątrz makrocząsteczki;
 - pomiędzy makrocząsteczkami;
 - pomiędzy obszarami o uporządkowanej strukturze nadcząsteczkowej;
- niskie temperatury przetwarzania i wytwarzania;
- duża transparentność;
- sztywność makrocząsteczek;
- nietopliwość;
- bardzo ograniczona rozpuszczalność;
- trudności z charakteryzacją próbek;
- etap syntezy nadaje zazwyczaj jednocześnie formę końcową (stąd jego ogromne znaczenie).

6. METODY SYNTEZY POLIMERÓW PRZEWODZĄCYCH

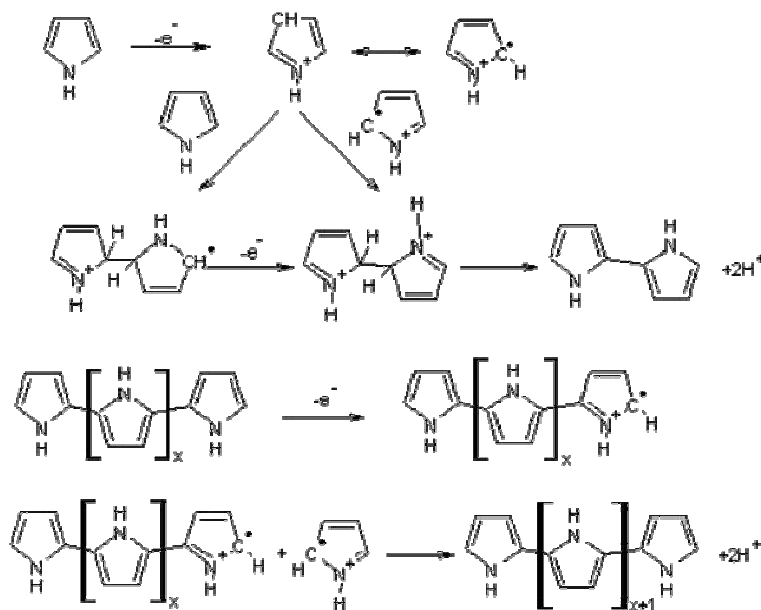
Polimery przewodzące można otrzymać zarówno klasycznie czyli na drodze syntezy chemicznej oraz na drodze elektrochemicznej. Najczęściej synteza chemiczna polimerów przewodzących prowadzona jest w obecności katalizatorów Zieglera-Natty, ale również znane są także procesy bezkatalityczne (dla poliacytenu) [5,7].

Polimeryzacja elektrochemiczna (ECP)

ECP polega na elektrolizie monomeru w rozpuszczalniku, zawierającym często także elektrolit - polega na anodowym utlenianiu monomeru z wytworzeniem kationorodników, które następnie reagują z monomerem lub ze sobą nawzajem, aż do wytworzenia produktu przejściowego o strukturze dikationu [5,7].

Powstałe dikationy, zawierające pewien układ wiązań sprzężonych mogą łatwo odszczepiać kationy wodorowe, pozbywając się ładunku. Produktami takiego odszczepiania są obojętne oligomery, które następnie mogą dyfundować do anody, gdzie zostaną ponownie utlenione.

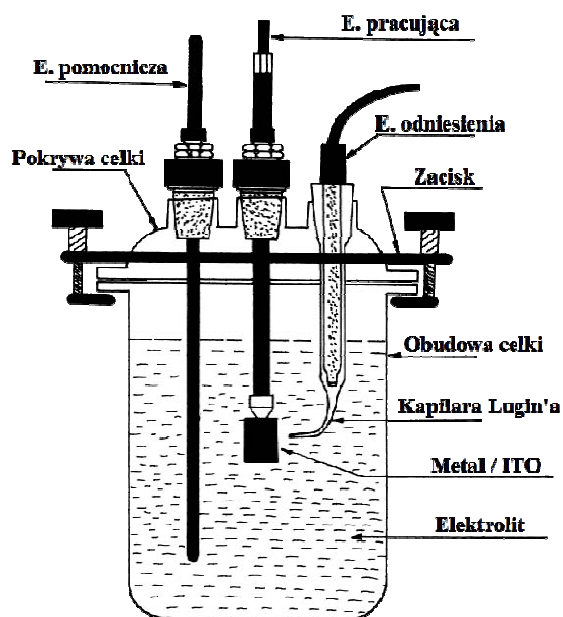
Powyższy cykl powtarza się aż do momentu, w którym stopień polimeryzacji osiągnie tak wysoką wartość, że polimer zacznie osadzać się na anodzie w postaci filmu.



Rys. 3 Mechanizm ECP na przykładzie polipyrrolu [5]

Fig. 3 ECP mechanism on example of polipyrrole [5]

Polimeryzacja elektrochemiczna wykorzystywać może klasyczne elektrolizery, jednakże stosuje się głównie układy elektrolityczne o trzech elektrodach, aby skutecznie kontrolować proces polimeryzacji. Zazwyczaj polimeryzacja prowadzona jest metodą woltamperometrii cyklicznej, co umożliwia niezwykle precyzyjną kontrolę grubości, morfologii, właściwości oraz stopnia utlenienia i domieszkowania powstającego filmu [5,7].



Rys. 4 Schemat celki, w której prowadzi się ECP [7]

Fig. 4 ECP cell scheme [7]

Stosowane są elektrody pracujące oraz pomocnicze z metali szlachetnych (Au, Pt), ponieważ umożliwiają one stosowanie szerokiego zakresu potencjałów podczas procesu. Wykorzystuje się również przezroczyste elektrody szklane pokryte warstwą przewodzących tlenków indu i cyny (elektrody ITO). Przeważnie elektroda odniesienia jest elektrodą chlorosrebrową lub srebrową, która wyposażona jest dodatkowo w kapilarę Lugin'a w celu zwiększenia dokładności pomiaru potencjału [5,7].

7. ZASTOSOWANIE POLIMERÓW PRZEWODZĄCYCH

Polimery przewodzące bez domieszek znajdują zastosowania w [6]:

- komputerach przenośnych,
- telefonach komórkowych,
- tranzystorach polowych,
- diodach elektroluminescencyjnych,
- ogniwach fotowoltaicznych,
- kolorowych organicznych wyświetlaczach elektroluminescencyjnych,
- odtwarzaczach multimedialnych,
- laserach organicznych, sensorach,
- foliach pochłaniających promieniowanie radarowe i podczerwone.

Polimery przewodzące pozwalają również na uzyskanie układów elektronicznych, które działają o wiele szybciej i zużywają o wiele mniej energii od tradycyjnych układów. Układy takie będą lekkie, tanie i elastyczne. Będzie je można wykorzystać w znacznikach systemów identyfikacji radiowej czyli np. przy automatycznym pobieraniu opłat na bramkach autostrady czy parkingach. Tranzystory z polimerów przewodzących będą na tyle elastyczne, że będzie je można zwijać w rulon bez obawy, że się zniszczą. Dzięki tej własności możliwe będzie wyprodukowanie elektronicznego papieru. Technologiczna rewolucja pozwala na budowę świejących folii, tanich przenośnych palmtopów, płaskich zwijalnych telewizorów oraz dużych billboardów z ruchomymi reklamami [6].

Polimery przewodzące mają również zastosowanie, jako materiały do budowy nieliniowych urządzeń optycznych i przewodników elektrycznych, czujników, wyświetlaczy elektrochromowych, czujników, elektrod elektrochemicznych, miniaturowych diod fotowoltaicznych, pokryć antystatycznych, ogniw elektrycznych, fotorezystorów, polimerowych diod elektroluminescencyjnych [6].



Naukowcy z Uniwersytetu w Berkeley w 2003 roku umieścili polimery przewodzące we włóknach materiałowych. Dzięki temu odkryciu będzie można monitorować parametry organizmu i otaczającego środowiska. Ubrania reagują na promieniowanie, zmieniają porowatość w zależności od ilości wydzielanego potu. W listopadzie tego samego roku naukowcy z Uniwersytetu Tokijskiego użyli tranzystorów z pentacenu do stworzenia wrażliwej na ciśnienie skóry zdolnej do zapewnienia robotom wrażliwości na dotyk. Elementem wrażliwym na ciśnienie był kompozyt gumowy z

drobinami węgla, który zmieniał opór w zależności odwywieranego nacisku. Zmiany oporu wywołują przełączanie się tranzystorów znajdujących się we wnętrzu [6].

Naukowcy z Japonii odkryli potencjalne zastosowanie polimerów przewodzących na membrany, które imitować mają błonę komórkową. Pomóc to może w leczeniu uszkodzeń mózgu i nerwów oraz neurologicznych chorób zwyrodnieniowych. Naukowcy użyli polimeru polietylenodioksytyofenowego składającego się z dwóch cząsteczek monomeru. Każda z cząsteczek była nośnikiem składnika chemicznego przeznaczonego do naśladowania kluczowych cech błony komórkowej. Badania są obiecujące ponieważ komórki nie odrzuciły wczepionego polimeru, a sam polimer spowodował wydzielanie się białek niezbędnych do regeneracji nerwów [7].

8. PODSUMOWANIE

W ostatnich latach polimery przewodzące wzbudzają ogromne zainteresowanie fizyków oraz inżynierów ze względu na ich niezwykle własności przydatne do zastosowań w różnych dziedzinach techniki. Jedną z głównych własności jest połączenie charakterystycznej dla tworzyw sztucznych dużej elastyczności, przezroczystości, z dobrą przewodnością elektryczną znamioną dla metali. Pozwala to na uzyskanie niełamliwych przewodów, membran i przezroczystych elektrod stosowanych w przenośnych komputerach i świecących wskaźnikach. Dzięki dobrej przewodności elektrycznej przewodzące polimery używane są do produkcji elastycznych warstw odprowadzających ładunki statyczne, gromadzące się na przedmiotach wykonanych z innych tworzyw sztucznych i powodujących nieprzyjemne, a czasem nawet niebezpieczne wyładowania elektryczne. Dobra przewodność powoduje również, że polimery te silnie pochłaniają fale elektromagnetyczne, szczególnie o wysokich częstotliwościach i dlatego też są one zastosowane do produkcji pokryć dla niewykrywalnych przez radary samolotów [6,7].

LITERATURA

1. Dobrzański L.A.: Podstawy kształtowania struktury i własności materiałów metalowych, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2007.
2. Gruin I.: Materiały polimerowe, PWN, Warszawa 2003.
3. http://www.sprawynauki.waw.pl/?section=article&art_id=344
4. http://fizyka.net.pl/aktualnosci/aktualnosci_t4.html.
5. <http://www.vmc.org.pl/index.php/organiczna/item/162-polimery-przewodz%C4%85ce>
6. nr 9/2004 Świata Nauki i nr 1/2001 Wiedzy i Życia.
7. Zhu, B., Luo, S.-C., Zhao, H., Lin, H.-A., Sekine, J., Nakao, A., Chen, C., Yamashita, Y. & Yu, H.-h. "Large enhancement in neurite outgrowth on a cell membrane-mimicking conducting polymer." *Nature Communications* 5, 4523