



M. Kraljić Roković*

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Sveučilišta u Zagrebu
Marulićev trg 19, 10 000 Zagreb

Vodljivi polimeri

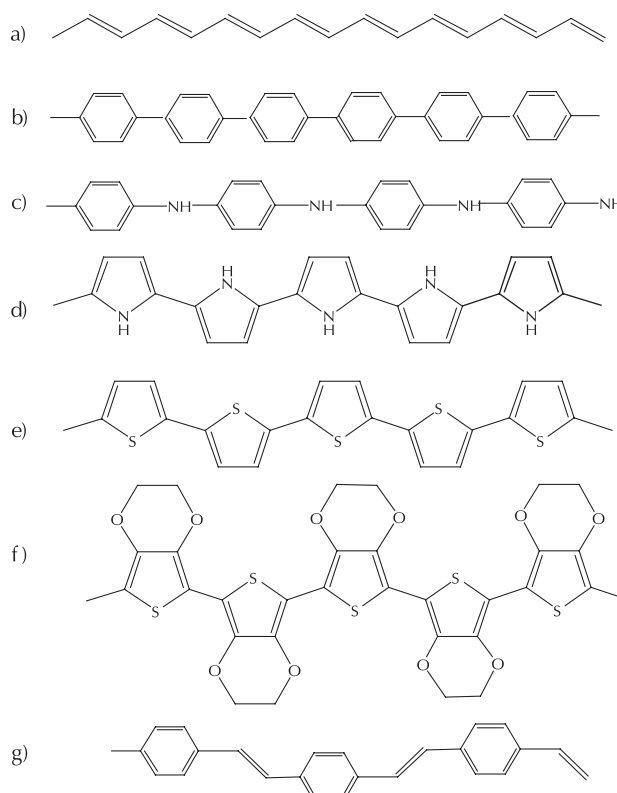
Što su to vodljivi polimeri?

Za razliku od klasičnih polimera vodljivi polimeri sadrže konjugiranu dvostruku vezu. Svaki ugljikov atom povezan je sa susjednim atomima s tri σ i jednom π kovalentnom vezom što osigurava električnu provodnost tih materijala. Međutim, dodatan uvjet koji je nužan za dobru pokretljivost delokaliziranih π elektrona, odnosno dobru električnu provodnost, je uvođenje defekata u strukturu polimera. Najznačajniji predstavnici vodljivih polimera su poliacetilen, poli(*para*-fenilen), polianilin, polipirol, politiofen i poli(*para*-fenilen-vinilen), a svakako treba istaknuti u novije vrijeme najzastupljeniji vodljivi polimer poli(3,4-etilendioksitiofen) (slika 1).

Kada su otkriveni?

Najznačajnije otkriće vezano uz vodljive polimere dogodilo se 1977. godine kad je utvrđeno da ti materijali mogu postići visoku električnu provodnost sličnu onoj kod metala. Međutim, znatno prije tog otkrića dalo se naslutiti kako se iz anilina ili pirola dobivaju materijali specifičnih svojstava. Tako je davne 1862. godine H. Letheby izučavao produkte oksidacije anilina, pri čemu je uočio da se na elektrodi taloži plavo-zeleni produkt koji gubi boju tijekom redukcije. Kasnija značajna istraživanja vezana uz polianilin odnose se na rad u kojem je utvrđen mehanizam elektrokemijske oksidacije iz 1962. godine i na istraživanje iz 1967. godine koje je pokazalo da su to polikonjugirane makromolekule koje bi mogle imati električnu provodnost i koje karakterizira redoks-reakcija te ion-izmjenjivačka svojstva.¹ Oksidaciju pirola detaljnije je proučavao A. Angeli 1915. godine potaknut opažanjem spontanog nastajanja crnila na stjenkama posude u kojoj se nalazio pirol. Struktura koju je predložio slična je današnjoj strukturi polipirola. Polipirol dobre električne provodnosti sintetizirao je D. Wisse 1963. godine, dok je postupak polimerizacije i svojstva polipirola detaljno opisao A. F. Diaz 1979. godine, nakon čega je započelo intenzivno istraživanje tog vodljivog polimera.²

Poliacetilen je bio poznat kao crni amorfni prah do 1974. godine kad H. Shirakawa uspijeva sintetizirati poliacetilenski film srebrnog sjaja koji, međutim, nije bio vodljiv. Nedugo zatim, točnije 1977. H. Shirakawa, A. MacDiarmid i A. J. Heeger otkrili su da se izlaganjem filma parama joda, broma ili klora dobiveni film može oksidirati i simultano dopirati, pri čemu se električna provodnost povećala od $4,4 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ do 38 S cm^{-1} .³ To otkriće smatra se početkom razvoja polimera koji pokazuju električnu provodnost do razine metala. Navedeni znanstvenici 2000. godine nagrađeni su Nobelovom nagradom iz područja kemije za "otkriće i razvoj električki vodljivih polimera".



Slika 1 – Kemijske strukture najznačajnijih vodljivih polimera: a) poliacetilen, b) poli(*para*-fenilen), c) polianilin, d) polipirol, e) politiofen, f) poli(3,4-etilendioksitiofen), g) poli(*para*-fenilen-vinilen)

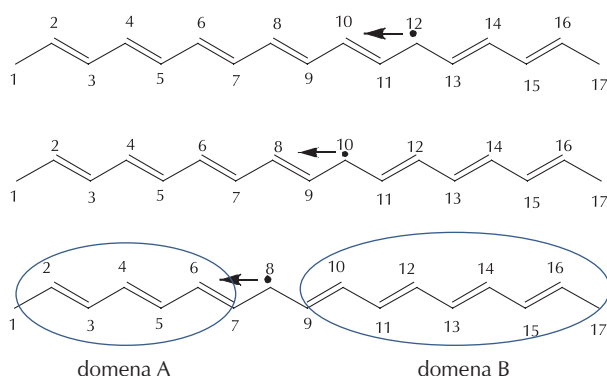
Koji je mehanizam električne provodnosti kod vodljivih polimera?

Ako promotrimo strukturu poliacetilena (slika 1), uočava se da on sadrži konjugiranu dvostruku vezu, te se očekuje delokalizacija π elektrona duž lanca polimera, što bi trebalo osigurati dobru provodnost sličnu provodnosti metala. Međutim, zbog Peierlsove elektron-fonon nestabilnosti, koja se javlja kod jednodimenzionalnih sustava,^{4,5} dolazi do formiranja popunjene valentne vrpce (π orbitale) i prazne vodljive vrpce (π^* orbitale) koje su razdvojene zabranjenom zonom zbog čega poliacetilen ima poluvodička svojstva. Peierlsova nestabilnost je strukturna distorzija valnog vektora k kojoj je posljedica lokalizacija jednostrukih i dvostrukih veza u lancu polimera, odnosno poliacetilen ima dimeriziranu strukturu $(-C=C-)_x$. Energija zabranjene zone kod poliacetilena je 1,7 eV.

Kako je prethodno navedeno, za dobru električnu provodnost nužno je da lanac polimera sadrži defekte. Tijekom same sinteze u lancu poliacetilena formira se određeni broj defekata koji se nazivaju solitoni. Na slici 2 uočava se kako defekt prisutan na polimernom lancu razdvaja dvije domene s različitim alternacijom dvostruke i jednostruke veze koje su naznačene kao domena A i

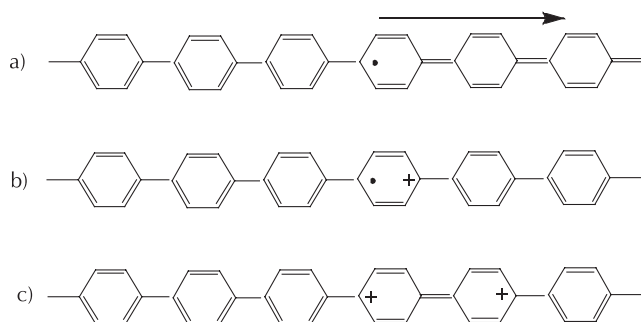
* Izv. prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković
e-pošta: mkralj@fkit.hr

domena B. Za taj defekt karakteristično je da nije lokaliziran, nego se proteže preko nekoliko ugljikovih atoma. Formiranje solitona kao i kretanje dvostruke veze omogućuje upravo činjenica da su domena A i B energetski ekvivalentne. Osim neutralnih solitona moguće je generirati dodatnu količinu solitona procesom oksidacije ili redukcije. Tako je prilikom oksidacije poliacetilena moguće dobiti pozitivne solitone, dok je prilikom redukcije moguće dobiti negativne solitone. Oksidacijom ili redukcijom polimera raste broj solitona (broj topoloških defekata) i raste električna provodnost. Postojanje solitona u lancu poliacetilena moguće je dokazati primjenom elektronske spinske rezonancije i optičke spektroskopije.



Slika 2 – Kemijske strukture poliacetilena i prikaz migracije solitona duž lanca polimera pri čemu dolazi do širenja domene B

Kod ostalih vodljivih polimera (polianilin, politiofen, polipirol, poli(*para*-fenilen) ne dolazi do formiranja solitona s obzirom na to da oni nemaju energetski ekvivalentne domene. Kao primjer na slici 2 naveden je poli(*para*-fenilen). Izmjena jednostruke i dvostruke veze u tom slučaju dovodi do izmjene benzoidne i kinoidne strukture koje nemaju istu energiju. Kinoidna struktura ima veću energiju i elektroni se kreću tako da se smanji udio kinoidne strukture (slika 3a). Kako bi se u tom slučaju stabilizirao konjugacijski defekt, nužno je postojanje duplog defekta (slika 3b) što sprječava rekombinaciju elektrona. Takav defekt naziva se polaron, a u slučaju postojanja dva pozitivna ili dva negativna naboja defekt se naziva bipolaron (slika 3c).



Slika 3 – Kemijske strukture poli(*para*-fenilena) koje prikazuju a) migraciju elektrona duž lanca neutralnog polimera, b) formiranje polarona i c) formiranje bipolarona u slučaju oksidacije polimera

U osnovnom stanju (slika 1) vodljivi polimeri nemaju električnu provodnost (defekte), već je nužno provesti njihovu oksidaciju kemijskim ili elektrokemijskim putem (slika 3). U procesu oksidacije uklanjaju se elektroni iz valentne vrpce, što dovodi do prisustva naboja na polimernom lancu. Naboj je strogo delokaliziran preko nekoliko monomernih jedinica u polimeru i uzrokuje relaksaciju geometrije polimera u oblik koji je najstabilniji. Naboj

se može donirati u vodljivu vrpcu i procesom redukcije vodljivog polimera. Ovisno o tome je li polimer oksidiran ili reduciran, duž polimernog lanca generirat će se pozitivan ili negativan naboj. Stoga je redoks-reakcija polimera praćena ugradnjom iona čija je uloga neutralizacija naboja na lancu polimera. Kontrolom stupnja oksidacije moguće je kontrolirati ulaz/izlaz iona u sloj vodljivog polimera, na čemu se temelje njegova ion-izmjenjivačka svojstva. Zbog analogije s nečistoćama koje uzrokuju povećanje vodljivosti kod anorganskih poluvodiča kao što su silicij ili CdSe, oksidacija vodljivih polimera uz anione ili redukcija uz katione nazvana je dopiranje. Anioni odnosno kationi nazivaju se dopantima ili protuionima. Dopanti se mogu ugraditi u polimer tijekom sinteze ili se mogu ugraditi naknadno. Oni mogu biti ioni poput Cl^- , SO_4^{2-} , ClO_4^- , Na^+ ili veća polimerna čestica poput polielektrolita (poli(stiren-sulfonska kiselina) i poli(vinil-sulfonska kiselina)).

Prijenos naboja kod vodljivih polimera odvija se duž lanca polimera, a kako bi se osigurala trodimenzijska provodnost, prijenos naboja odvija se i kvantnomehaničkim skokovima među lancima i vlaknima polimera.^{4,6}

S čime se može usporediti električna provodnost kod vodljivih polimera?

Električna provodnost kod vodljivih polimera proteže se u širokom rasponu vrijednosti. Tako, primjerice, kod poliacetilena provodnost pokazuje samo *trans*-poliacetilen, dok se slično svojstvo ne zapaža kod *cis*-poliacetilena. Kao posljedica toga, električna provodnost nedopiranog *trans*-poliacetilena je $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$, dok je kod *cis*-poliacetilena $10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$. Kod dopiranog poliacetilena postignuta je električna provodnost do 10^3 S cm^{-1} , dok je za usporedbu električna provodnost teflona $10^{-18} \text{ S cm}^{-1}$, a kod srebra 10^6 S cm^{-1} . Bitno je napomenuti da električna provodnost kod vodljivih polimera raste kako raste uređenost lanaca. Navedena električna provodnost od 10^3 S cm^{-1} odnosi se na uzorak poliacetilena s idealno orijentiranim lancima. Unatoč dobroj električnoj provodnosti poliacetilen nije pronašao komercijalnu primjenu jer se lako oksidira kisikom iz zraka te je osjetljiv na vlagu. Ostali vodljivi polimeri imaju nešto nižu provodnost, međutim dovoljnu za niz primjena zbog čega su se počeli intenzivno proučavati početkom devedesetih godina prošlog stoljeća.

Koja je praktična primjena tih materijala?

S obzirom na to da vodljivi polimeri spadaju u poluvodičke materijale te pokazuju dobra električna, redoks, ion-izmjenjivačka, ali isto tako i dobra optička svojstva, pogodni su za primjenu u elektrokemijskim izvorima energije, elektrokromatskim uređajima, fotonaponskim ćelijama, svjetlećim diodama, senzorima, tranzistorima, uređajima za otpuštanje lijekova, zaštiti od korozije i kao antistatičke prevlake.

Literatura

1. G. Inzelt, *Conducting Polymers- A New Era in Electrochemistry*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008.
2. S. C. Rasmussen, Early history of polypyrrole: the first conducting organic polymer, *Bull. Hist. Chem.* **40** (2015) 45–55.
3. H. Shirakawa, E. J. Louis, A. C. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. Reeger, *Synthesis of Electrically – Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene, (CR)_x*, J.C.S., Chemical Communications, 1977.
4. S. Roth, D. Carroll, *One-Dimensional Metals*, Second Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, Weinheim, 2004.
5. R. E. Peierls, *Quantum Theory of Solids*, Clarendon Press, Oxford, 1955.
6. Lj. Duić, Vodljivi polimeri, *Polimeri* **13** (1992) 20–26.