

مروری بر کاربرد سیالات فوق بحرانی در تولید الیاف پلیمری رسانا

Review on Application of Supercritical Fluids in Producing Conductive Polymeric Fibers

سمیه باصری*^۱

۱- دکترای نساجی و پوشاک، استادیار گروه طراحی و چاپ پارچه، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران، کد پستی ۳۵۱۳۱-۱۹۱۱۱

چکیده

پلیمرهای رسانا از قبیل پلی پیرول، پلی آنیلین و پلی تیوفن دارای کاربردهای متعددی در زمینه‌های مختلف از جمله سنسورهای شیمیایی، مبدل‌ها، پوشش‌های آنتی‌استاتیک، محافظ‌های مغناطیسی، الیاف رسانا و منسوجات هوشمند هستند. سیالات فوق بحرانی به سرعت به حلالی پایدار و منحصر به فرد در فرآیندهای شیمیایی مختلف تبدیل شده‌اند. میزان حلالیت بسیاری از پلیمرها در دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی کم بوده و این خود یکی از محدودیت‌های استفاده از دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی در سنتز پلیمرهاست. هیچ‌یک از پلیمرهای رسانا، قابل حل در دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی نیستند اما رسوب دادن آن‌ها در حین فرآیند پلیمریزاسیون، می‌تواند در دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی اتفاق -افتد. با توجه به میزان فلوتور دوستی دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی و برهم‌کنش قوی آن با گروه‌های کربونیل، افزودن گروه‌های کربونیل و یا گروه‌های فلوتوروالکیل به پلیمرهای رسانا، دو روش مهم در تولید پلیمرهای رسانایی است که از حلالیت بالایی در دی‌اکسیدکربن در دما و فشار معمولی برخوردار هستند. مخلوط کردن پلیمرهای رسانا با پلیمرهای دیگر و تولید انواع کامپوزیت‌های رسانا روش دیگری در تولید الیاف رسانا است. با توجه به غیر سمی بودن و سازگار با محیط زیست بودن دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی، می‌توان از آن به عنوان یک حلال سبز در فرآیندهای جذب و واجذب کامپوزیت‌ها و در تولید الیاف رسانا استفاده نمود.

مقدمه

فلز حرکت می‌کنند. در بعضی رساناها مانند الکترولیت‌ها، بارهای مثبت و منفی هر دو می‌توانند حرکت کنند [۱]. آن دسته از مواد که از لحاظ قابلیت هدایت میان رساناها و نارساناها قرار دارند نیمه‌رسانا نامیده می‌شوند. سیلیسیوم و ژرمانیوم دو عنصر معروف از این دسته می‌باشند. در مواد جامد، الکترون‌ها دارای انرژی‌هایی هستند که به ترازهای خاصی منحصرند. این ترازها محدود به نوارهای معینی هستند. در فاصله میان این نوارها ترازهای ممنوع وجود دارند، به این معنی که در مواد جامد الکترون‌ها نمی‌توانند چنین انرژی‌هایی را داشته باشند. به هر تراز دو الکترون نسبت داده می‌شود که انرژی آنها افزایش نمی‌یابد (به این مفهوم که نمی‌توانند آزادانه در داخل جسم جامد حرکت کنند). مگر این که در انرژی‌های بالاتر

بارهای الکتریکی در اجسام رسانا می‌توانند آزادانه در جسم حرکت کنند در حالی که در نارساناها چنین نیست. اگرچه نارسانای کامل وجود ندارد ولی توانایی نارسانا بودن کوآرتز مذاب در حدود ۱۰۲۵ برابر از مس بیشتر است. لذا بعضی مواد در عمل مانند نارسانای کامل عمل می‌کنند. اثر هال نشان می‌دهد که در فلزها فقط بار منفی آزادانه حرکت می‌کند. بار مثبت در شیشه یا در هر دی‌الکترونیک دیگری بدون حرکت است. حامل‌های واقعی بار در فلزات، الکترون‌های آزاد هستند. هنگامی که اتم‌های منفرد برای تشکیل جسم جامد فلزی با هم ترکیب می‌شوند، الکترون‌های لایه خارجی اتم، مقید به اتم‌های منفرد باقی نمی‌مانند بلکه آزادانه در سرتاسر حجم جسم

کلمات کلیدی

پلی آنیلین،
پلی تیوفن،
شکاف انرژی،
منسوجات هوشمند

* مسئول مکاتبات، پیام نگار: Baseri@semnan.ac.ir

می‌تواند به بهبود فرآیند تولید به منظور تولید الیاف با خواص متنوع و بهتر، کمک نماید.

پلیمرهای رسانا

پلیمرهای رسانا علاوه بر قابلیت هدایت جریان الکتریکی، از خواص بسیار جالبی از قبیل خواص نوری، مکانیکی و شیمیایی مناسب نیز برخوردارند. این پلیمرها دارای کاربردهای متعددی در زمینه‌های الکترونیک، دیودهای منتشر کننده نور، لباس‌های هوشمند، سنسورها، سلول‌های خورشیدی دارند [۳].

علاوه بر این می‌توان از این پلیمرها در مصارفی که مس کارایی ندارد، نیز استفاده نمود. به عنوان مثالی در این زمینه می‌توان به عصب‌های مصنوعی اشاره کرد که در بدن انسان واکنش‌ناپذیر بوده و می‌توان از آنها در بدن انسان استفاده نمود [۴].

هدف از توسعه پلیمرهای رسانا، کاربرد آنها در مواردی است که به وزن کم، استحکام و شکل‌پذیری بیشتری نیاز است که به این ترتیب جایگزین مناسبی برای فلزات و ابررساناها محسوب می‌شوند. باتری‌های پلیمری، سپرهای الکترومغناطیس، وسایل الکترونیکی پلیمری از قبیل دیودهای منتشر کننده نور، وسایل فتونیک یا حسابرهای نوری، موتورهای کم وزن و خطوط انتقال الکتریکی کاربردهای بعدی این مواد محسوب می‌شوند. همچنین می‌توان از آنها در تولید انواع نانوالیاف رسانا استفاده نمود. نانوالیاف رسانا دارای کاربردهای متعددی از قبیل نانوسیم‌ها، ال‌ای‌دی‌ها، فتوسل‌ها، باتری‌ها و میکروماشین‌ها هستند [۱۶-۵].

در اوایل قرن بیستم تولید پلیمرهای آلی در مقیاس صنعتی منجر به تولید موادی شد که خواص مناسبی چون سبکی، روش‌های ساخت آسان، استحکام و مقاومت در برابر عوامل مخرب محیطی داشتند. مواد پلیمری نظیر نایلون و پلی‌استر، توانستند صنایع نساجی را دگرگون نمایند. امروزه این پلیمرها در زمینه‌های متعدد کاربرد دارند که چشم‌پوشی از آنها را غیر ممکن می‌سازد. از طرف دیگر این الیاف پلیمری نارسانا بوده و لذا نمی‌توانند در زمینه‌هایی از قبیل نیاز به هدایت الکتریکی بالا، الکترونیک و مغناطیس وارد شوند. پلی‌استیلن، اولین پلیمر آلی رسانای جریان الکتریسیته بود که تنها از زنجیرهای کربنی و با پیوندهای دو گانه مزدوج تشکیل شده است. به طور کلی تمام پلیمرهای رسانای آلی از زنجیر کربنی حاوی پیوندهای متناوب یگانه و دو گانه تشکیل شده‌اند. بعدها محققین با عمل نمودن پلی‌استیلن با اسیدها یا بازهای لوئیس و کندن یا افزودن الکترون‌ها به زنجیر، توانستند هدایت الکتریکی پلی‌استیلن را تا سیزده برابر افزایش دهند. این فرآیند دوپ کردن نامیده شد [۱۷].

پس از تولید پلی‌استیلن، مطالعات و تحقیقات بسیاری در زمینه ساختارهای پلیمری با پیوندهای مزدوج به وجود آمد که در نهایت منجر به توسعه خانواده جدیدی از پلیمرها گردید. اصلاح شیمیایی مناسب این پلیمرها منجر به تولید موادی با رسانایی الکتریکی نیمه‌رسانای ضعیف تا رسانایی در حد قابل مقایسه با مس، گردید.

اختلاف میان یک ماده رسانا، یک نیمه‌رسانا و یک ماده عایق در واقع نتیجه اختلاف میان نوار ظرفیت و نوار هدایت آنها می‌باشد که تحت عنوان شکاف انرژی شناخته می‌شود. منظور از نوار ظرفیت، بالاترین

ترازهای خالی وجود داشته باشد که این الکترون‌ها بتوانند به راحتی به آن ترازها بروند [۱].

منظور از رسانایی الکتریکی این است که به هنگام اعمال یک پتانسیل متفاوت به دو سر جسم، شدت جریانی از جسم عبور کند. در واقع رسانایی عکس مقاومت است و با واحد $\text{kg}^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^3 \cdot \text{A}^2$ می‌باشد. از نظر فرمولی رسانایی به صورت عکس مقاومت اندازه گیری می‌شود و واحد آن به صورت معکوس اهم یا mhos مطرح می‌شود. رسانایی ویژه را هم می‌توان رسانایی میان وجوه مقابل در یک مکعب واحد از آن جسم تعریف کرد. واحد رسانایی ویژه $\text{s} \cdot \text{m}^{-1}$ است که در واقع همان معکوس مقاومت ویژه می‌باشد [۲].

با ورود به قرن جدید، تقاضا برای تهیه منسوجات هوشمند روند رو به رشدی پیدا کرده است و از این رو امروزه الیاف رسانای جریان الکتریسیته کاربردهای متعددی دارند که از آن میان می‌توان به تولید پارچه‌های جاذب امواج الکترومغناطیس، تولید نخ‌های رسانا، منسوجات هوشمند، تولید انواع کالاهای ضد الکتریسیته ساکن، تولید پارچه‌های رسانا که می‌توانند به عنوان محافظ‌های الکترومغناطیس استفاده شوند، اشاره نمود. از الیاف رسانا می‌توان به عنوان جایگزین و یا به عنوان قسمتی از محصولات با تکنولوژی بالا استفاده نمود. همچنین این الیاف می‌توانند از تجمع بارهای الکتریکی که منجر به ایجاد شوک و جرقه می‌شوند، جلوگیری نمایند. الیاف رسانا می‌توانند از تجمع بار الکتریکی که منجر به ایجاد شوک و جرقه می‌شوند، جلوگیری کنند که از این نظر کاربرد وسیعی در فرش‌ها و کفپوش‌ها دارند. به منظور تولید این الیاف روش‌های متعددی مورد بررسی قرار گرفته است. یکی از مهمترین روش‌های تولید الیاف رسانا، استفاده از پلیمرهای رسانا می‌باشد. پلیمرهای رسانا نامحلول و غیر قابل ذوب بوده و لذا شکل دهی آنها به صورت الیاف نساجی، همانند پلیمرهای متداول امکان‌پذیر نیست.

به منظور حل نمودن پلیمرهای رسانا از حلال‌های مختلف استفاده می‌شود. استفاده از حلال‌های شیمیایی منجر به آلودگی محیط زیست شده، از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نبوده و در عین حال نیاز به عملیات‌های مختلفی از قبیل تصفیه پساب و بازیافت حلال دارد. تولید الیاف رسانا از پلیمرهای رسانا با استفاده از سیال فوق بحرانی روش نسبتاً جدیدی است که در دهه‌های اخیر گسترش چشمگیری داشته است.

خواص بسیار عالی سیالات فوق بحرانی از قبیل ویسکوزیته پایین، دانسیته بالا، نفوذپذیری بالا و کشش سطحی صفر منجر به کاربرد وسیع این سیالات در صنایع مختلف از جمله تولید الیاف پلیمری رسانا شده است. با توجه به اینکه تحقیق در زمینه الیاف رسانا، مدت زمان زیادی نیست که در کشور ما شروع شده و کار جدی خصوصاً بر روی استفاده از سیالات فوق بحرانی در تولید مواد پلیمری رسانا، هنوز بر روی آن صورت نگرفته است لذا این موضوع از اهمیت ویژه‌ای برخوردار می‌باشد. به هر حال از آنجا که امروزه الیاف رسانای جریان الکتریسیته کاربردهای متعددی دارند و با توجه به نقش بسیار مهم جایگزین نمودن دی‌اکسید کربن فوق بحرانی به جای حلال‌های متداول در حفظ محیط زیست، لذا شناخت بیشتر ساختار پلیمرهای رسانا و جایگاه استفاده از سیالات فوق بحرانی در آنها،

آنها می‌گردند. مورد استثنا پلی‌استیلن است که در حالت دوپ نشده هم دارای خاصیت نیمه‌رسانایی می‌باشد. در پلیمرهای رسانا ماده دوپ کننده به زنجیر پلیمر پیوند زده نشده و در واقع میان زنجیرهای پلیمری قرار می‌گیرد. به این ترتیب می‌توان گفت که در پلیمرهای رسانا استفاده از واژه دوپ کردن به مفهوم یک یون معکوس است که وظیفه ایجاد توازن بارهای مثبت یا منفی ایجاد شده در اثر عملیات اکسایش یا کاهش زنجیر اصلی را بر عهده دارد [۱۷].

پلیمرهای رسانایی که عمدتاً در تولید الیاف نساجی به کار می‌روند عبارتند از پلی‌آنیلین و مشتقات آن از قبیل پلی‌ارتوتولودین، پلی‌پیرول و پلی‌تیوفن. در میان آنها پلی‌آنیلین از اهمیت ویژه‌ای برخوردار می‌باشد چراکه منومر آن به صورت دوپ نشده فراوان بوده و از قابلیت شکل‌دهی آسانی به صورت فیلم یا لیف برخوردار می‌باشد. در نهایت دوپینگ بعدی آن می‌تواند رسانایی قابل توجهی به لیف بخشد [۲۷-۱۹].

استفاده از دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی در تولید الیاف پلیمری رسانا

دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی ذاتاً به عنوان یک حلال سبز شناخته می‌شود که از نظر محیطی بی‌خطر بوده و به سرعت به عنوان یک حلال مناسب برای فرآیندهای شیمیایی مختلف از قبیل سنتز مواد، پلیمرها و مواد شیمیایی درآمده است. تولید الیاف رسانا با استفاده از سیال فوق بحرانی و کاربرد این سیال در زمینه‌های مختلف پلیمرهای مزدوج، روش نسبتاً جدیدی است که به دلیل کاربردهای عالی آنها در زمینه‌های مختلف در دهه‌های اخیر گسترش چشمگیری داشته است [۳۶-۲۸]. در این بخش اشاره مختصری به روش‌های مختلف استفاده از سیالات فوق بحرانی در تولید الیاف رسانا می‌گردد.

سنتز پلیمرهای رسانا در دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی

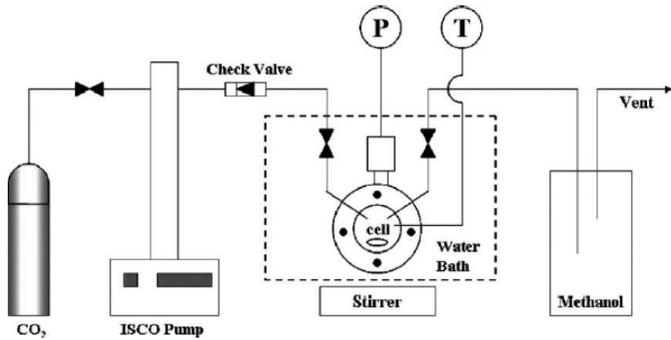
به طور کلی میزان انحلال‌پذیری پلیمر در دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی بستگی به میزان قطبیت و میزان انعطاف‌پذیری زنجیر پلیمری دارد. به عنوان مثال اتصال اتم‌های فلورین درون پلیمرها، به دلیل ایجاد برهم‌کنش خاص حلال و ماده حل‌شونده میان اتم‌های فلورین و دی‌اکسیدکربن، به طور قابل توجهی منجر به افزایش حلالیت پلیمرها درون دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی می‌گردد. علاوه بر این مشاهده شده است که حضور گروه الکترون‌کشنده کربونیل در زنجیر پلیمری با ایجاد برهم‌کنش‌های اسید-باز لوئیس، منجر به بهبود میزان دی‌اکسیدکربن دوستی پلیمرها می‌شود. به این ترتیب می‌توان گفت که افزودن گروه‌های کربونیل و یا گروه‌های فلورواکلیل، دو روش مهم در تولید پلیمرهایی است که از حلالیت بالایی در دی‌اکسیدکربن در دما و فشار معمولی برخوردار می‌باشند [۳۷]. از آنجا که قابلیت انحلال بسیاری از پلیمرها به جز پلیمرهای فلوروره آمورف و سیلیکون‌ها، در دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی کم است لذا این حلال استفاده محدودی در سنتز پلیمرها دارد. اتصال اتم‌های فلورین به پلیمرها منجر به ایجاد انرژی‌های سطحی پایین‌گشته و در نتیجه منجر به مقاومت عالی در مقابل مواد شیمیایی و اکسیدکننده‌ها، پایداری حرارتی و تشکیل خود به خودی زنجیرهای پرفلورواکلیل می‌شود. ترکیب

اوربیتال‌های مولکولی پر و نوار هدایت، پایین‌ترین اوربیتال‌های مولکولی خالی می‌باشد. در فلزات اتم‌ها در لایه‌های فلزی به یکدیگر نزدیک بوده در نتیجه این نوارها ادغام شده و نوار پیوسته‌ای ایجاد می‌شود که نیمه‌پر است و به الکترون‌های لایه‌های پر شده بالایی اجازه می‌دهند تا بین لایه‌ها حرکت کنند. لازمه این حرکت، القاء یک میدان انرژی خارجی نظیر ولتاژ است. در یک نیمه‌رسانا نوارها کاملاً همپوشانی نکرده و در آنها یک شکاف انرژی کوچک وجود دارد. اما از آنجا که این شکاف اندازه کوچکی دارد (کمتر از یک الکترون‌ولت)، لذا در اثر اعمال یک عامل خارجی نظیر گرما یا اختلاف پتانسیل، می‌توان الکترون‌ها را تحریک کرده و آن‌ها را از جایگاه خود در نوار ظرفیت جابجا نمود. حال اگر در ساختار یک نیمه‌رسانا به اندازه کافی این شکاف‌های انرژی کوچک میان مراکز اتمی وجود داشته باشد، الکترون‌ها قادر به حرکت آزادانه و جاری شدن خواهند بود. از طرف دیگر اجسام نارسانا از شکاف انرژی بزرگی برخوردارند به نحوی که حرکت الکترون‌ها از میان آن‌ها به سختی اتفاق می‌افتد. شکاف انرژی در پلیمرهای آلی معمولی نظیر نایلون و پلی‌استر، حدود پنج الکترون‌ولت و بالاتر می‌باشد. بنابراین این پلیمرها عملاً جزء مواد نارسانا محسوب می‌شوند [۱۷].

به منظور رسانا نمودن یک پلیمر دو روش وجود دارد که عبارتند از کوچک نمودن شکاف انرژی و پرمودن شکاف‌های انرژی با نوارهای جدید. در این راستا باید گروه‌هایی را در امتداد زنجیر پلیمری ایجاد نمود تا شکاف انرژی را کوچک نموده و یا این که سطوح انرژی جدیدی را در پلیمر ایجاد کنند. این گروه‌ها می‌توانند از طریق اکسایش شیمیایی یا فتوشیمیایی، کاهش، ایجاد نقص ساختاری و بسیاری از روش‌های دیگر وارد نمودن نقص در ساختار پلیمر، ایجاد شوند. هرچه قدر بتوان نقایص ساختاری بیشتری را در زنجیر پلیمر ایجاد نمود، دانسیته نوارهای انرژی جدید در ناحیه شکاف انرژی افزایش یافته تا آنجا که دانسیته الکترون‌های جابه‌جا شده در نوارهای جدید انرژی، به حد کافی برای جریان یافتن و رسانایی الکتریکی برسد [۱۸].

به عنوان مثالی در این زمینه می‌توان به پلی‌استیلن اشاره نمود. با حرکت از دو انتهای زنجیر پلی‌استیلن به سمت مرکز آن، در مناطقی دیده می‌شود که دو پیوند بر روی یک اتم کربن وجود دارند که با در نظر گرفتن پیوند میان کربن و هیدروژن، وقوع این پدیده عجیب به نظر می‌رسد. در اینجا گفته می‌شود که پیوند کاملی میان اتم کربن و اتم مجاورش وجود نداشته و به آن پیوند آویزان گفته می‌شود. این پیوند آویزان اغلب در ناحیه شکاف انرژی تشکیل شده و سطح انرژی آن متفاوت از سطح انرژی پیوندهای یگانه و دوگانه، گزارش شده است. ایجاد نقص ساختاری و تغییر سطح انرژی نوارهای ظرفیت و هدایت در ناحیه شکاف انرژی، می‌تواند از طریق ایجاد رادیکال‌های کاتیونی و یا آنیونی صورت پذیرد. این رادیکال‌ها می‌توانند از طریق کندن یا افزودن الکترون‌ها به زنجیر پلیمری در نتیجه عملیات اکسایش یا کاهش، ایجاد شوند. بار ایجاد شده متناسب با تعداد یون‌ها بوده و این فرآیند دوپ کردن نامیده می‌شود [۱۷].

اغلب پلیمرهای رسانا از قبیل پلی‌پیرول، پلی‌تیوفن و پلی‌آنیلین، ذاتاً خاصیت رسانایی نداشته و مواد دوپ کننده از طریق ایجاد مناطق سه بعدی جدید با اربیتال‌های مولکولی با انرژی جدید، منجر به رسانا شدن



شکل ۲- نمای شماتیک از دستگاه دی‌اکسید کربن فوق بحرانی استفاده شده در سنتز پلیمرهای رسانا [۳۷]

سل به آهستگی کاهش می‌یابد. پلیمر اکسید شده وارد متانول گشته و به این ترتیب پلیمر قهوه‌ای رنگی جمع‌آوری می‌شود. سپس پلیمر تحت استخراج با متانول به مدت زمان ۱۵ ساعت قرار گرفته و نهایتاً تحت خلأ به مدت زمان ۲۴ ساعت خشک می‌شود. نمونه‌ای از دستگاه فوق بحرانی استفاده شده در شکل ۲ نشان داده شده است [۳۷].

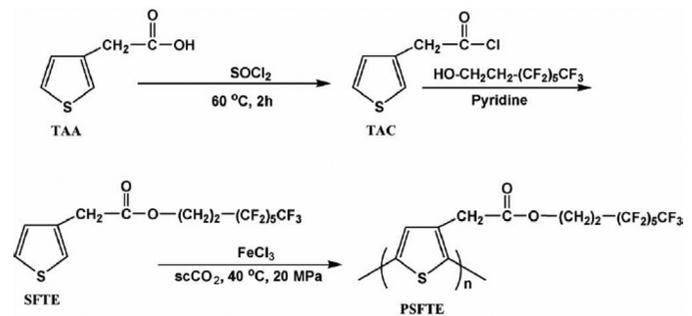
میزان حلالیت پلیمرها در دی‌اکسید کربن فوق بحرانی را می‌توان با اندازه‌گیری نقطه ابری شدن، مورد مطالعه قرار داد. عموماً نقطه ابری شدن پلیمرها در محدوده دمایی $35-60^{\circ}\text{C}$ و فشارهای بالاتر از 35 مگاپاسکال ایجاد می‌شود. در این راستا هولاتی و همکاران گزارش کرده‌اند که در فشار کمتر از 16 مگاپاسکال و دمای حدود 35 درجه سانتیگراد، $6/65$ درصد وزنی پلی تیوفن مشتق شده با گروه‌های سمی فلئوئوروآلکیل به خوبی در دی‌اکسید کربن فوق بحرانی حل می‌شود. این در حالی است که اگر پلی تیوفن با گروه‌های پرفلوئوروآلکیل مشتق شود، حدود $0/83$ درصد وزنی از پلیمر در فشار 28 مگاپاسکال و دمای 35 درجه سانتیگراد در دی‌اکسید کربن حل می‌شود. به این ترتیب می‌توان گفت که تحت شرایط یکسان، گروه‌های عاملی سمی فلئوئوروآلکیل از حلالیت بالاتری در دی‌اکسید کربن نسبت به پرفلوئوروآلکیل برخوردار هستند. علت این موضوع را می‌توان چنین بیان نمود که در زنجیر جانبی پرفلوئوروآلکیل تعداد کمتری اتم‌های فلئوئورین وجود داشته و در مقایسه با سمی فلئوئوروآلکیل، پرفلوئوروآلکیل از وزن مولکولی بالاتری برخوردار می‌باشد. به این ترتیب می‌توان گفت که با عامل دار کردن حلقه‌های تیوفن توسط گروه‌های استری فلئوئورینه، می‌توان پلی تیوفن‌های رسانای قابل حل در دی‌اکسید کربن، تولید نمود. خواص پلی تیوفن‌های اصلاح شده و سنتز شده در دی‌اکسید کربن فوق بحرانی از قبیل وزن مولکولی، قابلیت پلی دیسپرسیون، رسانایی الکتریکی و جذب امواج فرابنفش و نور مرئی (UV-Vis) مشابه خواص پلیمرهای سنتز شده در کلروفرم می‌باشد [۳۷].

دو و همکارانش [۳۸] با استفاده از دی‌اکسید کربن فوق بحرانی توانسته‌اند میکروتیوب‌های پلی آنیلین را از طریق پلیمریزاسیون دو وجهی دی‌اکسید کربن فوق بحرانی/محلول ایجاد نمایند. آنها از طریق پلیمریزاسیون اکسیداسیونی آنیلین در یک محیط اسیدی، به همراه پراکسید سولفات آمونیوم به عنوان اکسید کننده و سورفکتانت

ویژگی‌های منحصر به فرد فلئوئورین و ویژگی‌های الکتریکی پلیمرهای مزدوج منجر به توسعه مواد جدیدی شده است که بسیار مورد توجه دانشمندان و صنعتگران قرار گرفته است. در این راستا پلی تیوفن مورد توجه بیشتری قرار گرفته است. علت تمرکز بیشتر روی این پلیمر رسانا، خواص منحصر به فرد آن از قبیل پایداری الکتروشیمیایی و قابلیت تغییر ساختار آن است. واحدهای منتخب پلی تیوفن‌ها حاوی زنجیرهای جانبی هیدروکربن و فلئوئوروکربنی است که قابلیت آمفیلیکی پلیمرها را بهبود می‌بخشند. این قابلیت منجر به انباشته شدن خود به خودی این پلیمرها درون یک ساختار لایه لایه‌ای شده و به این ترتیب می‌توان گفت که پلی تیوفن‌هایی که حاوی فلئوئوروآلکیل‌ها می‌باشند، می‌توانند در اصلاح و توسعه ترکیبات بلور-مایع‌ها، مناسب باشند [۳۷].

پلیمرهای رسانا از قبیل پلی (آلکیل تیوفن‌ها)، پلی پیروول و کامپوزیت‌های رسانای حاوی پلی استایرن قابلیت سنتز شدن در دی‌اکسید کربن فوق بحرانی را با استفاده از یک اکسید کننده شیمیایی مناسب، را دارند. قابل ذکر است که هیچکدام از پلیمرهای رسانای ذکر شده، در دی‌اکسید کربن فوق بحرانی انحلال پذیر نمی‌باشند اما رسوب کردن آنها در حین فرآیند پلیمریزاسیون، می‌تواند در دی‌اکسید کربن فوق بحرانی اتفاق افتد [۱۴]. با توجه به میزان فلئوئوردوستی دی‌اکسید کربن فوق بحرانی و برهم کنش قوی میان دی‌اکسید کربن فوق بحرانی و گروه‌های کربونیل، هولاتی و همکاران دو نوع مشتق استری پلی تیوفن قابل حل در دی‌اکسید کربن فوق بحرانی را طراحی نموده‌اند. یکی از این مشتقات با استفاده از گروه‌های سمی فلئوئوروآلکیل و دیگری توسط گروه‌های پرفلوئوروآلکیل سنتز شده‌اند (این گروه‌ها در زنجیر جانبی پلیمر جایگزین شده‌اند). همچنین این محققین توانسته‌اند با استفاده از استخراج توسط سیال فوق بحرانی و با استفاده از تکنیک انبساط سریع محلول فوق بحرانی (RESS)، ذرات ریز پلیمری کانژوگه را تولید نمایند. شکل ۱ فرآیند سنتز این پلیمرها را نشان می‌دهد.

در این روش پلیمریزاسیون خاص، منومر و اکسید کننده کلرید آهن (III) درون یک راکتور ضد زنگ 36 میلی لیتری قرار گرفته و درون راکتور توسط دی‌اکسید کربن خالص (خلوص بیشتر از $99/9\%$) به مدت زمان 5 دقیقه، پاکسازی می‌شود. سپس سل تحت فشار 20 مگاپاسکال و دمای 40 درجه سانتیگراد به مدت زمان 2 ساعت قرار می‌گیرد. پس از پلیمریزاسیون، محتویات درون سل تا دمای اتاق سرد شده و فشار درون



شکل ۱- نمونه‌ای از مشتق استری پلی تیوفن قابل حل در دی‌اکسید کربن فوق بحرانی [۳۷]

مثال خوب دیگری در این زمینه است. پلی پیرول رسانایی ذاتی بالایی داشته و در برابر عوامل محیطی پایدار می باشد و همچنین قادر به تشکیل فیلم‌هایی با چسبندگی خوب روی سطوح هیدروفوبیک می باشد. پلی استایرن کراسلینک شده متخلخل به راحتی تهیه شده و قالب سه بعدی متخلخل خوبی را برای پلیمریزاسیون پلی پیرول فراهم می سازد [۴۱].

در این راستا ابتدا فیلم PCPS را توسط محلول اکسید کننده کلرید آهن (III) اشباع نموده و پس از خشک شدن فیلم، فیلم اشباع شده PCPS را با محلول پیرول تماس دادند. آنها حلال‌های مختلفی را در هر مرحله از این فرآیند امتحان کرده و گزارش نموده‌اند که رسانایی الکتریکی کامپوزیت نهایی بسته به حلال استفاده شده، تغییر می کند. بالاترین رسانایی الکتریکی (10^{-2} S.Cm⁻¹) زمانی حاصل می شود که در مرحله اول از محلول کلرید آهن (III) در استونیتریل و در مرحله دوم فرآیند، از محلول پیرول در متانول استفاده گردد. در اینجا نقش حلال، فراهم نمودن محیطی برای انتقال پیرول به سایت‌های کلرید آهن در روزنه‌های پلیمر میزبان، می باشد که استفاده از دی اکسید کربن فوق بحرانی به عنوان حلال، بسیار مناسب بوده و می تواند مدت زمان مرحله پلیمریزاسیون را از ۲۴ ساعت به ۱ ساعت کاهش دهد.

یکی از معایب این روش این است که در هر مرحله باید از مقادیر زیاد حلال (متانول یا استونیتریل) استفاده شود که این خود منجر به آلودگی محیط زیست می گردد. عیب دیگر این روش این است که حلال‌های استفاده شده باید به طور کامل در ساختار متخلخل پلیمر میزبان نفوذ کنند تا یک شبکه به هم پیوسته یکنواخت از پلیمر رسانا در کامپوزیت، تشکیل شود. این در حالی است که نفوذ کامل حلال به درون روزنه‌های بسیار کوچک پلیمر میزبان به دلیل تنش سطحی نسبتاً بالای حلال، امکان پذیر نمی باشد. یکی از حلال‌های قابل استفاده به عنوان جایگزین در این رابطه، دی اکسید کربن فوق بحرانی می باشد. دی اکسید کربن فوق بحرانی می باشد. دی اکسید کربن فوق بحرانی دارای ویسکوزیته کم، تنش سطحی پایین، خواص غیر خیس کنندگی و خواص قابل تنظیم مناسبی می باشد که آن را برای انتقال مواد حل شده از قبیل پیرول به درون کوچک‌ترین روزنه‌های پلیمر میزبان متخلخل، مناسب می سازد. علاوه بر این همانطور که قبلاً اشاره شد، دی اکسید کربن حلالی غیر سمی و سازگار با محیط زیست نیز هست [۳۶-۳۲].

این حلال منجر به متورم شدن بسیاری از پلیمرها گشسته و نفوذ مولکول‌های کوچک را به درون روزنه‌های پلیمرهای میزبان متخلخل (از قبیل پلی اورتان‌ها)، آسان می سازد. البته در مورد پلی استایرن کراسلینک شده متخلخل به دلیل ساختار بسیار کراسلینک آن، دی اکسید کربن فوق بحرانی منجر به تورم آن نمی شود. در این مورد نقش حلال، انتقال منومر و اکسید کننده به روزنه‌های میزبان و سپس تشکیل شبکه‌ای رسانا از پلیمر رسانا در پلیمر میزبان می باشد. از آنجا که دی اکسید کربن فوق بحرانی دارای تنش سطحی ناچیز و ضریب پخش بالایی می باشد، لذا انتظار می رود که با استفاده از این حلال، رسوب و توزیع منومر و اکسید کننده در روزنه‌های پلیمر میزبان افزایش یافته و در نتیجه شبکه‌ای پیوسته از پلیمرهای رسانا در پلیمر میزبان تشکیل شود [۴۰].

قابل ذکر است که از دی اکسید کربن فوق بحرانی در مرحله اول فرآیند تولید کامپوزیت PPy/PCPS استفاده نمی شود چرا که انحلال پذیری کلرید

دودسیل سولفات، میکروتیوب‌های پلی آنیلین را تولید نموده‌اند. مهمترین ویژگی این روش این است که آنیلین که به طور معمول در دی اکسید کربن فوق بحرانی نامحلول است، در سطح مشترک میان دی اکسید کربن فوق بحرانی و محلول آبی به آرامی پلیمریزه می شود تا در نهایت میکروتیوب‌های پلی آنیلین تولید شوند.

سنتز کامپوزیت‌ها و نانوکامپوزیت‌های رسانا در دی اکسید کربن فوق بحرانی

همانطور که قبلاً نیز اشاره شد، اکثر پلیمرهای رسانا موادی سخت، انعطاف‌ناپذیر، نامحلول در بیشتر حلال‌ها و غیر قابل ذوب می باشند. یک روش برای غلبه بر این مشکل، مخلوط کردن پلیمرهای رسانا با سایر پلیمرها می باشد. به این ترتیب کامپوزیت‌ها از طریق دیسپرسیون مستقیم پلیمرهای رسانا درون یک پلیمر میزبان مجزا یا از طریق پلیمریزاسیون مناسب پلیمرهای رسانا درون پلیمر میزبان، به دست می آیند. ترکیب خواص مکانیکی و الکترونیکی پلیمرها در کامپوزیت‌ها، آنها را برای کاربردهای متعددی آماده می سازد [۴].

کامپوزیت‌های متشکل از دو پلیمر رسانا یا کامپوزیت‌های تشکیل شده از یک پلیمر رسانا و یک پلیمر غیر رسانا، خواص قابل توجهی را برای تولید وسایلی چون سلول‌های خورشیدی، دیودهای منتشر کننده نور و اتصال دهنده‌های پلیمری فراهم می نمایند. چنین کامپوزیت‌هایی می توانند از طریق پلیمریزاسیون مناسب یک پلیمر رسانا درون یک پلیمر میزبان تولید شوند. پلیمر میزبان عموماً خواصی چون استحکام مکانیکی، پایداری در برابر عوامل محیطی و قابلیت تولید کامپوزیت را فراهم کرده و پلیمر رسانا، رسانایی الکتریکی بالا را در کامپوزیت ایجاد می کند [۴۳-۳۹].

در این راستا پلیمرهای میزبانی که یک ساختار متخلخل و باز را در حالت خشک ایجاد نمایند، بیشتر مورد مطالعه قرار گرفته‌اند چرا که این پلیمرها شبکه به هم پیوسته‌ای از حفره‌ها را ایجاد می کنند که این شبکه تشکیل مسیر زنجیرهای پلیمری رسانا را تسهیل می کند [۴۱]. به عبارت دیگر پلیمر رسانای آرایش یافته و کریستالی از طریق پلیمریزاسیون مناسب منومرها در فضاهای خالی پلیمر میزبان متخلخل به دست می آید [۴۰]. به این ترتیب رسانایی الکتریکی بالایی به ویژه زمانی که قطر روزنه‌ها در مقیاس مولکولی باشند، در کامپوزیت نهایی ایجاد می شود [۴۱].

میزبان‌های متخلخل محیطی را فراهم می کنند که در آن زنجیرهای پلیمرهای رسانا آرایش یافته شده و پیوند عرضی و سایر برهم کنش‌های نامطلوب میان آنها به حداقل برسد.

در این راستا کوراساوا و همکاران [۴۰] کامپوزیت‌های متعددی از پلی پیرول و پلیمر میزبان متخلخل را تهیه نموده‌اند. آنها از یک روش دو مرحله‌ای استفاده کرده‌اند به این ترتیب که ابتدا پلیمر میزبان توسط یک محلول اکسید کننده اشباع شده و سپس با محلولی از منومرها تماس داده می شود. تماس میان اکسید کننده و منومرها منجر به پلیمریزاسیون پلیمر رسانا در درون روزنه‌های پلیمر میزبان می گردد. حلال نقش مهمی را در میزان رسانایی الکتریکی کامپوزیت نهایی ایفا می کند. البته کنترل رسانایی از طریق تغییر خواص حلال، امکان پذیر نمی باشد.

کامپوزیت پلی پیرول و پلی استایرن کراسلینک شده متخلخل (PCPS)

آهن (III) در دی اکسید کربن فوق بحرانی بسیار کم می باشد. در این زمینه باید از سایر اکسیدکننده ها که قابلیت انحلال بیشتری در دی اکسید کربن فوق بحرانی دارند، استفاده نمود [۴۲]. رسانایی الکتریکی کامپوزیت های سنتز شده در دی اکسید کربن فوق بحرانی در جدول ۱ نشان داده شده است.

از آنجا که انحلال پذیری کلرید آهن (III) در دی اکسید کربن فوق بحرانی بسیار کم می باشد، لذا باید از سایر اکسیدکننده هایی که قابلیت انحلال بیشتری در دی اکسید کربن فوق بحرانی را دارند، استفاده نمود. در این راستا گزارش شده است که به منظور تهیه کامپوزیت های رسانا از پلی پیرول و پلی استایرن کراسلینک شده متخلخل، می توان از یدید (I_p) به عنوان اکسیدکننده استفاده نمود. دلیل انتخاب یدید، حلالیت آن در دی اکسید کربن فوق بحرانی می باشد. بر اساس مطالعات انجام شده گزارش شده است که توزیع یدید در نوار PCPS به طور یکنواخت نبوده و مقدار یدید به تدریج از سطحی که مستقیماً در معرض یدید قرار گرفته به طرف دیگر، کاهش می یابد. این موضوع نشان می دهد که یدید به تنهایی تحت فشار بخار خودش در مدت زمان ۲۴ ساعت، قادر به نفوذ در ماتریس PCPS نمی باشد [۴۱].

پلی اورتان پلیمر میزبان متخلخل دیگری است که از آن در تهیه کامپوزیت های رسانا استفاده شده است. همانطور که اشاره شد در سنتز این کامپوزیت ها می توان از دی اکسید کربن فوق بحرانی به عنوان حلال استفاده نمود. خواص قابل تنظیم دی اکسید کربن فوق بحرانی، می تواند در بهبود خواص کامپوزیت نهایی با کنترل فرآیندهای جذب سطحی و واجذبی، مناسب باشد. گزارش شده است که با استفاده از مخلوطی از دی اکسید کربن فوق بحرانی و اتانول می توان از تولید حلال های آلی فرار در حین پلیمریزاسیون پیرول درون یک فوم پلی اورتان، جلوگیری نمود. البته برای استفاده از دی اکسید کربن فوق بحرانی در این فرآیند، باید از اکسیدکننده هایی استفاده نمود که از حلالیت بالایی در دی اکسید کربن فوق بحرانی برخوردار باشند [۴۳].

این مشکل با استفاده از دی اکسید کربن فوق بحرانی برطرف می گردد. دی اکسید کربن فوق بحرانی به عنوان حلالی برای یدید و پیرول عمل نموده و منجر به تسهیل انتقال و رسوب این مواد به درون روزه های پلیمر میزبان PCPS می شود. به این ترتیب در نهایت کامپوزیت هایی با مقادیر رسانایی الکتریکی بالا (بالاتر از $10^{-3} \text{ S.Cm}^{-1}$) حاصل می شود. با تغییر فشار دی اکسید کربن فوق بحرانی، می توان توزیع یدید میان فاز فوق بحرانی و پلیمر میزبان را تغییر داده و در نتیجه میزان رسوب یدید در روزه ها را کنترل نمود. رسانایی های الکتریکی سطحی و توده ای کامپوزیت های تهیه شده با یدید، مقداری کمتر از رسانایی های الکتریکی سطحی و توده ای

در این راستا شینوی و همکاران [۴۳] استفاده از گیرنده های الکترون از قبیل هالوژن ها را به جای اکسیدکننده های ارگانومتالیک متداول، پیشنهاد نموده اند. استفاده از هالوژن ها به عنوان یک حلال آلی به منظور پلیمریزاسیون و دوپ کردن پلی پیرول، منجر به تولید ترکیب هالوژن/پلی پیرول پایدار در هوا شده و بسته به نوع حلال استفاده شده (نوع هالوژن مورد استفاده)، رسانایی های الکتریکی را در محدوده $10^{-5} - 5 \text{ S.Cm}^{-1}$ ایجاد می نمایند.

این مشکل با استفاده از دی اکسید کربن فوق بحرانی برطرف می گردد. دی اکسید کربن فوق بحرانی به عنوان حلالی برای یدید و پیرول عمل نموده و منجر به تسهیل انتقال و رسوب این مواد به درون روزه های پلیمر میزبان PCPS می شود. به این ترتیب در نهایت کامپوزیت هایی با مقادیر رسانایی الکتریکی بالا (بالاتر از $10^{-3} \text{ S.Cm}^{-1}$) حاصل می شود. با تغییر فشار دی اکسید کربن فوق بحرانی، می توان توزیع یدید میان فاز فوق بحرانی و پلیمر میزبان را تغییر داده و در نتیجه میزان رسوب یدید در روزه ها را کنترل نمود. رسانایی های الکتریکی سطحی و توده ای کامپوزیت های تهیه شده با یدید، مقداری کمتر از رسانایی های الکتریکی سطحی و توده ای

تاکنون گیرنده های الکترون به طور وسیعی به عنوان مواد دوپ کننده برای فیلم های پلی استیلن و پلی پیرول استفاده شده و رسانایی الکتریکی

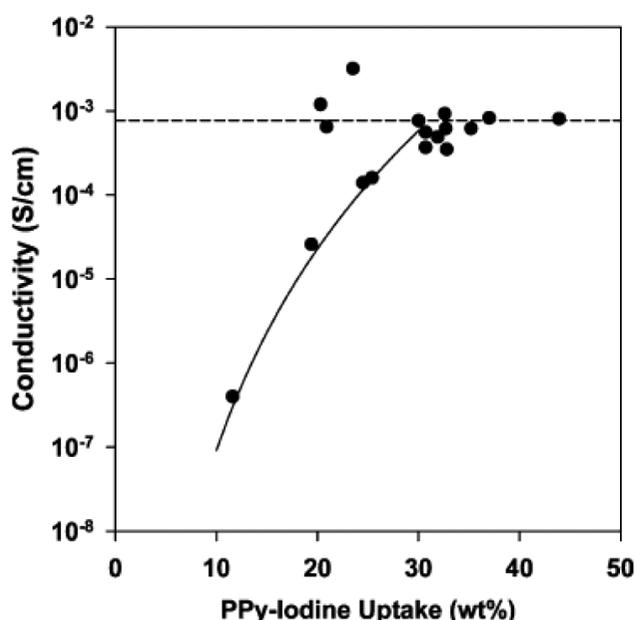
جدول ۱- رسانایی های الکتریکی (حجمی، سطحی و توده ای) کامپوزیت های Ppy/PCPS [۴۱]

غلظت کلرید آهن در مرحله اول (مولار)	زمان جذب (ساعت)	افزایش جرم در مرحله اول (wt.%)	افزایش جرم در مرحله دوم (wt.%)	رسانایی الکتریکی توده ای (S cm^{-1})	رسانایی الکتریکی سطحی (S cm^{-1})	رسانایی الکتریکی حجمی (S cm^{-1})
۰/۰۶	۱	۱	۲۸	$۱/۳۷ \times 10^{-۳}$	$۱/۵۲ \times 10^{-۵}$	$۱/۶۸ \times 10^{-۴}$
۰/۲۵	۱	۲۲	۸۴	$۴/۹۶ \times 10^{-۳}$	$۱/۰۴ \times 10^{-۴}$	$۱/۹۲ \times 10^{-۴}$
۰/۵۰	۱	۷۷	۱۴۰	$۶/۸۹ \times 10^{-۳}$	$۱/۲۸ \times 10^{-۴}$	$۱/۹۶ \times 10^{-۴}$
۰/۷۵	۱	۱۰۱	۱۹۸	$۷/۰۷ \times 10^{-۳}$	$۱/۲۸ \times 10^{-۴}$	$۷/۴۵ \times 10^{-۴}$
۱/۰۰	۱	۱۱۹	۲۱۴	$۲/۳۷ \times 10^{-۳}$	$۶/۶۰ \times 10^{-۵}$	$۲/۲۰ \times 10^{-۳}$
۰/۰۱	۲۴	۳	۵	$۹/۶۵ \times 10^{-۹}$	$۲/۲۱ \times 10^{-۹}$	$۵/۴۳ \times 10^{-۹}$
۰/۰۶	۲۴	۵	۱۴	$۱/۷۱ \times 10^{-۴}$	$۴/۲۱ \times 10^{-۶}$	$۹/۰۰ \times 10^{-۷}$
۰/۲۵	۲۴	۴	۲۴	$۱/۳۵ \times 10^{-۳}$	$۲/۳۸ \times 10^{-۴}$	$۲/۰۵ \times 10^{-۵}$
۰/۲۵	۲۴	۷	۲۷	$۶/۵۷ \times 10^{-۳}$	$۱/۰۹ \times 10^{-۳}$	$۱/۰۴ \times 10^{-۵}$
۰/۵۰	۲۴	۴۲	۷۲	$۷/۷۹ \times 10^{-۳}$	$۷/۳۹ \times 10^{-۶}$	$۲/۱۳ \times 10^{-۴}$
۰/۷۵	۲۴	۱۰۳	۱۳۶	$۵/۸۶ \times 10^{-۴}$	$۷/۶۹ \times 10^{-۵}$	$۲/۸۸ \times 10^{-۵}$
۱/۰۰	۲۴	۲۱۵	۲۵۸	$۴/۱۴ \times 10^{-۳}$	$۲/۷۲ \times 10^{-۴}$	$۱/۳۷ \times 10^{-۳}$

نفوذ محاسبه شده، $CO_2/g \text{ foam}$ $1/49 \pm 28/1$ در دمای ۴۰ درجه سانتیگراد و $CO_2/g \text{ foam}$ $3/13 \pm 24/9$ در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد می‌باشند. شکل ۴ نمودار تغییرات رسانایی الکتریکی فوم‌های تشکیل شده، بر حسب مقدار $PPy-I_2$ را نشان می‌دهد.

همانطور که در شکل ۴ ملاحظه می‌شود رسانایی الکتریکی در غلظت‌های کمتر از ۲۲ درصد وزنی، به شدت کاهش می‌یابد. به این ترتیب می‌توان گفت که غلظت آستانه نفوذ برای ترکیب $PPy-I_2$ حدود ۲۲ درصد وزنی می‌باشد. در این غلظت، رسانایی الکتریکی کامپوزیت $10^{-4} S.Cm^{-1}$ گزارش شده است. داده‌هایی که در زیر ناحیه نفوذ توسط یک خط توپر نشان داده شده‌اند، نشان دهنده افزایش سریع رسانایی الکتریکی با اعمال تغییرات کوچکی در میزان برداشت، می‌باشند. افزایش غلظت $PPy-I_2$ پس از ۲۲ درصد وزنی اثر بسیار کمی روی رسانایی الکتریکی کامپوزیت نهایی دارد. گزارش شده است که دمای پلیمریزاسیون پیروول، روی میزان پلی پیروول تولید شده مؤثر بوده و در نتیجه رسانایی الکتریکی فوم‌های پلی اورتان-پلی پیروول را تحت تأثیر قرار می‌دهد.

از جمله کاربردهای دیگر سیالات فوق بحرانی در پلیمرهای رسانا، سنتز کامپوزیت‌های کولار-پلیمر رسانا می‌باشند. کولار نوعی لیف آرامید است که استحکام بالایی دارد. همچنین مدول کششی، سبکی، مقاومت گرمایی، شیمیایی و فشاری آن بسیار بالا است و در عین حال ازدیاد طول تا حد پارگی کمی دارد [۴۵ و ۴۶]. خواص عالی کولار منجر به کاربرد وسیع این ماده در زمینه‌های زیادی از قبیل عرصه‌های الکترونیکی شده است. به منظور رسانا کردن لیاف کولار روش‌های مختلفی بررسی شده است. از جمله آنها می‌توان به تولید کامپوزیت کولار-پلی پیروول اشاره نمود که با استفاده از اکسید آهن (III) به عنوان اکسید کننده، به پلیمریزاسیون پیروول در فاز بخار پرداخته شده است. همچنین کامپوزیتی از کولار و پلی آنیلین نیز تهیه شده است که از سولفونیک اسید به منظور دوپینگ



شکل ۴- اثر میزان برداشت $PPy-I_2$ روی رسانایی الکتریکی کامپوزیت سنتز شده در سیال فوق بحرانی [۴۳]

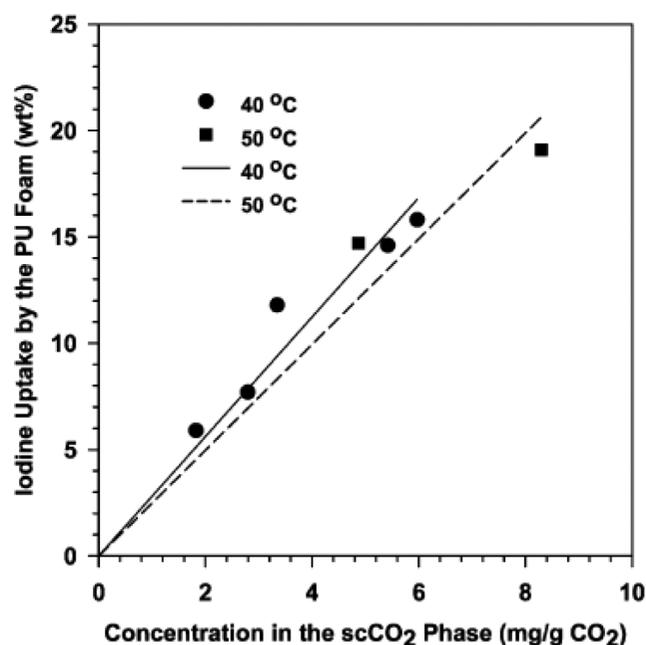
جدول ۲- میزان حلالیت یدید در دی‌اکسید کربن فوق بحرانی [۴۳]

حلالیت (درصد وزنی)	دانسیته (g/cm^3)	فشار (مگاپاسکال)	دما (سانتیگراد)
۰/۶۰	۰/۷۶۲	۱۳/۷	۴۰
۰/۸۳	۰/۶۷۰	۱۳/۷	۵۰

در حدود $10^{-5} S.Cm^{-1}$ حاصل نموده‌اند. یدید نمونه‌ای از هالوژن‌ها می‌باشد که از آن به عنوان اکسید کننده در تهیه فوم‌های پلی اورتان رسانا استفاده شده است. این فوم‌ها با یک روش دو مرحله‌ای تولید شده‌اند به این ترتیب که در مرحله اول فوم‌ها در دی‌اکسید کربن فوق بحرانی، با یدید اشباع و در مرحله دوم فوم‌های اشباع شده با یدید در دمای اتاق، تحت تأثیر بخار پیروول قرار گرفتند. پس از پلیمریزاسیون پیروول، فوم‌های رسانا حاصل شدند [۴۴]. میزان حلالیت یدید در دی‌اکسید کربن فوق بحرانی در جدول ۲ نشان داده شده است.

همانطور که در جدول ۲ ملاحظه می‌گردد، افزایش دما به اندازه ۱۰ درجه سانتیگراد از ۴۰ درجه سانتیگراد به ۵۰ درجه سانتیگراد در فشار ثابت، حلالیت یدید در دی‌اکسید کربن فوق بحرانی را به میزان ۴۰٪ افزایش می‌دهد. همچنین بر اثر این افزایش دما، دانسیته دی‌اکسید کربن به میزان ۲۰٪ کاهش می‌یابد. ایزوترم‌های جذب یدید در دماهای ۴۰ و ۵۰ درجه سانتیگراد در شکل ۳ نشان داده شده است [۴۳].

همانطور که ملاحظه می‌شود هر دو ایزوترم خطی و مشابه یکدیگر هستند. برداشت بالاتر یدید توسط فوم پلی اورتان در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد، به دلیل حلالیت بیشتر یدید در فاز دی‌اکسید کربن فوق بحرانی در این دما، است. با محاسبه شیب خط‌ها در شکل ۳، ضرایب نفوذ به دست می‌آیند. ضرایب نفوذ تعیین کننده نسبت غلظت یدید در فاز پلی اورتان نسبت به غلظت یدید در فاز دی‌اکسید کربن فوق بحرانی هستند. ضرایب



شکل ۳- ایزوترم جذب یدید در دی‌اکسید کربن فوق بحرانی در فشار ۲۰۰۰ psi [۴۳]

باشند. البته از آنجا که دماهای تجزیه حرارتی این نانوذرات فلزی بسیار بالا می‌باشد، لذا از ماتریس‌های پلیمری محدودی می‌توان برای آنها استفاده نمود. یکی از مهمترین مزایای این سیستم، راحتی نسبی در دیسپرس کردن نانوذرات می‌باشد. به منظور پراکنده شدن کامل نانوذرات در تمام ابعاد یک سیستم مرکب شامل پلیمر/ماده معدنی، نیاز به محدوده قابل کنترل بزرگی می‌باشد. به این منظور یکی از بهترین روش‌ها، استفاده از سیال فوق بحرانی است. سیال فوق بحرانی قادر به فشردن قابل تنظیم کل کوپلیمر می‌باشد. به این ترتیب فاز پلیمری که دارای یک گروه عاملی گزینش‌پذیر می‌باشد، با پیش‌ماده فلزی پیوند داده و در نهایت به عنوان یک قالب با مقیاس نانو عمل می‌کند. به هر حال سیستم‌های نانوکامپوزیت پلیمری از زوایای مختلف قابل بررسی بوده و سیالات فوق بحرانی نقش مهمی را در توسعه آنها ایفا می‌کنند [۵۷ و ۵۸].

نتیجه‌گیری

امروزه الیاف و نانو الیاف رسانای جریان الکتریسیته کاربردهای متعددی دارند که از آن میان می‌توان به تولید کالاهای ضدالکتریسیته ساکن، پارچه‌های جاذب امواج الکترومغناطیس، استفاده از آنها در نخ‌های رسانا، منسوجات هوشمند، تولید پارچه‌های رسانا که می‌توانند به عنوان محافظ‌های الکترومگنتیک استفاده شوند، تولید باتری‌ها، ال‌ای‌دی‌ها، سلول‌های خورشیدی و میکرو ماشین‌ها اشاره نمود. یکی از مهمترین روش‌های تولید الیاف رسانا، استفاده از پلیمرهای رسانا می‌باشد. برای اینکه یک ماده پلیمری رسانا باشد، اختلاف انرژی میان نوار ظرفیت و نوار هدایت باید کوچک باشد و یا اینکه نوارهای جدیدی را به گونه‌ای تشکیل داد که شکاف‌های انرژی را پر کرده تا الکترون‌ها بتوانند از خلال آنها جریان یابند. بدین منظور باید گروه‌هایی را در امتداد زنجیر پلیمری ایجاد نمود تا شکاف انرژی را کوچک نموده و یا این که سطوح انرژی جدیدی را در پلیمر ایجاد کنند. این گروه‌ها می‌توانند از طریق اکسایش شیمیایی یا فتوشیمیایی، کاهش، ایجاد نقص ساختاری و بسیاری از روش‌های دیگر وارد نمودن نقص در ساختار پلیمر، ایجاد شوند.

پلیمرهای رسانا نامحلول و غیر قابل ذوب بوده و لذا شکل‌دهی آنها به صورت الیاف نساجی، همانند پلیمرهای متداول امکان‌پذیر نمی‌باشد. به منظور حل نمودن پلیمرهای رسانا از حلال‌های مختلف استفاده می‌شود. استفاده از حلال‌های شیمیایی منجر به آلودگی محیط زیست شده، از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نبوده و در عین حال نیاز به عملیات‌های مختلف از قبیل تصفیه پساب و بازیافت حلال دارد. در این راستا استفاده از سیال فوق بحرانی به عنوان محیطی که خواص بسیار عالی از قبیل ویسکوزیته پایین، دانسیته بالا و نفوذپذیری بالایی داشته و در عین حال سازگار با محیط زیست می‌باشد، حائز اهمیت است. به طور کلی میزان انحلال‌پذیری پلیمر در دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی بستگی به میزان قطبیت و میزان انعطاف‌پذیری زنجیر پلیمری دارد. با افزودن گروه‌های کربونیل و یا گروه‌های فلوئوروآلکیل به پلیمر، می‌توان حلالیت پلیمر در دی‌اکسیدکربن را در دما و فشار معمولی افزایش داد. پلیمرهای رسانا

آنیلین استفاده شده است [۴۷ و ۴۸].

یکی دیگر از کاربردهای سیالات فوق بحرانی در پلیمرهای رسانا، تولید نانوکامپوزیت‌های رسانا می‌باشد. تاکنون از سیالات فوق بحرانی به منظور سنتز نانوکامپوزیت‌های پلیمری مختلفی استفاده شده است [۵۱-۴۹]. عبارت نانوکامپوزیت پلیمری عمدتاً در برگیرنده ماده‌ای است که از دو فاز مخلوط نشدنی تشکیل شده است. یکی از این فازها، ماده پلیمری و فاز دیگر فاز پراکنده شده است که این فاز باید دارای ویژگی مقیاس نانو در حداقل یک بعد باشد. نانوکامپوزیت‌ها را بر اساس مواد تقویت کننده استفاده شده در آنها می‌توان به سه گروه زیر طبقه‌بندی نمود [۵۲]:

۱- نانوکامپوزیت‌هایی که حاوی ذرات می‌باشند. از جمله این ذرات می‌توان به فلز، سیلیکا و سایر ذرات آلی و غیر آلی اشاره کرد.

۲- نانوکامپوزیت‌هایی که حاوی مواد لایه‌ای مثل گرافیت، سیلیکات ورقه‌ای و سایر مواد معدنی ورقه‌ای می‌باشند.

۳- نانوکامپوزیت‌هایی که حاوی مواد لیفی از قبیل نانوالیاف و نانوتیوب‌های کربن می‌باشند [۵۳ و ۵۴].

کامپوزیت‌های تقویت شده با ذرات میکرونی و نانو، از جمله موادی هستند که دارای کاربردهای متعددی می‌باشند. این ذرات عمدتاً به منظور افزایش مدول الاستیک و استحکام ماتریس افزوده می‌شوند، اما در عین حال می‌توانند منجر به افزایش رسانایی الکتریکی ماتریس نهایی نیز گردند [۵۲]. همچنین می‌توان پلیمرهای رسانا را به عنوان نانوذرات در ماتریس مورد نظر استفاده نمود [۵۵]. به عنوان مثال اگر از نانوذرات پلی آنیلین استفاده شود، رسانایی الکتریکی کامپوزیت‌های نهایی حدود $50-20 \text{ s/cm}$ گزارش شده است [۵۶].

استفاده از سیالات فوق بحرانی در تهیه نانوکامپوزیت‌های پلیمری، به دو طریق امکان‌پذیر است [۵۷]:

۱- پلیمریزاسیون مناسب فاز دیسپرس در یک ماتریس پلیمری متورم شده توسط سیال فوق بحرانی.

۲- مخلوط کردن فاز مقیاس نانو درون ماتریس پلیمری با استفاده از سیال فوق بحرانی از طریق کاهش ویسکوزیته ماتریس و یا جمع شدن حباب‌های با مقیاس نانو در ماده.

در فرآیندهای متداول تولید نانوکامپوزیت‌ها، از یک روش دو مرحله‌ای استفاده می‌شود. در ابتدا ماتریس پلیمر تحت تأثیر واکنش دهنده‌های پیش‌ماده‌ای قرار گرفته تا به این ترتیب در سیال فوق بحرانی حل شود. سپس به منظور تولید یک فاز دیسپرس شده جدید، تحت تأثیر واکنش دوم که اغلب حرارتی می‌باشد، قرار داده می‌شوند. به طور خلاصه می‌توان نقش سیال فوق بحرانی را در این فرآیند، به صورت زیر توضیح داد [۵۷]:

الف- به عنوان یک ماده متورم کننده برای بالا بردن میزان نفوذ در پلیمر

ب- به عنوان یک حلال برای واکنش دهنده‌های پیش‌ماده و محصولات جانبی واکنش

پ- به عنوان یک حلال برای محصولات اصلی واکنش

ت- جلوگیری از متراکم شدن نانو ذرات در فاز پیوسته پلیمر

به منظور تولید نانوذرات فلزی، باید پیش‌ماده‌های ارگانومتالیک (ترکیباتی که در آن اتم فلزی به رادیکال‌های آلی متصل شده است) به درستی انتخاب و سنتز شوند تا حلالیت قابل قبولی را در فاز فوق بحرانی داشته

توزیع منومر و اکسید کننده در روزه‌های پلیمر میزبان افزایش یافته و در نتیجه شبکه‌ای پیوسته از پلیمرهای رسانا در پلیمر میزبان تشکیل شود. یکی دیگر از کاربردهای سیالات فوق بحرانی در پلیمرهای رسانا، تولید نانو کامپوزیت‌های رسانا می‌باشد. استفاده از سیالات فوق بحرانی در تهیه نانو کامپوزیت‌های پلیمری، به دو طریق امکان پذیر است:

۱- پلیمریزاسیون مناسب فاز دیسپرس در یک ماتریس پلیمری متورم شده توسط سیال فوق بحرانی

۲- مخلوط کردن فاز مقیاس نانو درون ماتریس پلیمری با استفاده از سیال فوق بحرانی از طریق کاهش ویسکوزیته ماتریس و یا جمع شدن حباب‌های با مقیاس نانو در ماده.

با توجه به کاربردهای متعدد الیاف رسانا در صنایع مختلف و با توجه به خواص منحصر به فرد دی‌اکسید کربن فوق بحرانی به عنوان حلال سازگار با محیط زیست، لذا شناخت بیشتر ساختار پلیمرهای رسانا و جایگاه استفاده از سیالات فوق بحرانی در شکل‌دهی آنها، حائز اهمیت می‌باشد.

مراجع

۱. هالیدی رزنیک د.ر.، فیزیک، مرکز نشر دانشگاهی تهران، چاپ نوزدهم، ۱۳۸۲.
2. Holme, I., McIntyre, J. E., Shen, Z. J., *Electrostatic Charging of Textiles*, Text. Progr., 28, 1-85, 1998.
3. Cork, C. R., *Conductive fibres for electronic textiles: an overview*, Electron. Text., 3-20, 2015.
4. Zhang, C., Yuan, X., Wu, L., Han, Y., Sheng, J., *Study on morphology of electrospun poly(vinyl alcohol) mats*, Eur. Polym. J., 41, 423-432, 2005.
5. Chebotareva, A. B., Untila, G. G., Kost, T. N., Stepanov, A. S., Salazkin, S. N., Shaposhnikova, V. V., *Transparent conductive polymers for laminated multi-wire metallization of bifacial concentrator crystalline silicon solar cells with TCO layers*, Sol. Energy. Mat. Sol. C., 165, 1-8, 2017.
6. 6. Jianyong, O., *Recent Advances of Intrinsically Conductive Polymers*, Acta Phys. -Chim. Sin, 34 (11), 1211-1220, 2018.
7. Nguyen, D., Yoon H., *Recent Advances in Nanostructured Conducting Polymers: from Synthesis to Practical Applications*, Polymers, 8, 118, 1-38, 2016.
8. Hinze, M., Ranft, F., Drummer, D., Schwieger, W., *Reduction of the heat capacity in low-temperature adsorption chillers using thermally conductive polymers as heat exchangers material*, Energ. Convers. Manage, 145, 378-385, 2017.
9. Rubio, C. M., Rodríguez, L., *Comparing thermal resistivity between semi-crystalline and amorphous polymers*, World Wide Journal of Multidisciplinary Research and Development, 3 (11), 40-45, 2017.
10. Shabani, S. J., Ranaei Siadat S. M., Sadeghnia, M., Niknam, K., Rezaei, M., Aghamohammadi, N., *Advanced studies of coupled conductive polymer/metal oxide nano wire composite as an efficient supercapacitor by common and fast fourier electrochemical methods*, J. Mol. Liq., 220, 489-494, 2016.
11. Baseri, S., *Preparation and Characterization of Conductive and Antibacterial Polyacrylonitrile Terpolymer Yarns Produced by One-Step Organic Coating*, J. Text. I., 108, 20-29, 2017.
12. Tan, H. X., Xu, X. C., *Conductive properties and mechanism of various polymers doped with carbon nanotube/polyaniline hybrid nanoparticles*, Comps. Sci. Technol., 128, 155-160, 2016.
13. Ates, M., Karazehira, T., Sarac, A. S., *Conducting polymers and their applications*, Curr. Phys. Chem., 2(3), 224-240, 2012.
14. Bao, R., Tan, B., Liang, S., Zhang, N., Wang, W., Liu, W., *A π - π conjugation-containing soft and conductive injectable polymer hydrogel highly efficiently rebuilds cardiac function after myocardial infarction*, Biomaterials, 122, 63-71, 2017.
15. Kaur, G., Adhikari, R., Cass, P., Bown, M., Gunatillake P., *Electrically conductive polymers and composites for biomedical applications*, RSC Adv., 5, 37553-37567, 2015.
16. Pandey, I., Kant, R., *Electrochemical impedance based chiral analysis of anti-ascorbic drug: l-Ascorbic acid and d-*

- ascorbic acid using C-dots decorated conductive polymer nano-composite electrode, *Biosens Bioelectron.*, 77, 715–724, 2016.
17. Salem, D.R., *Structure Formation in Polymeric fibres*, Hanser, Munich, 2001.
 18. Shin, Y. M., Hohman, M. M., Brenner, M. P., Rutledge, G. C., Experimental characterization of Electrospinning: The electrically forced jet and instabilities, *Polymer*, 42, 9955–9967, 2001.
 19. Oh, K., Kim, S., Electrically Conductive Textiles by in Situ polymerization of Aniline, *J. Appl. Polym. Sci*, 74, 2094–2101, 1999.
 20. Wu, D., Gao, X., Sun, J., Wu, D., Liu, Y., Kormakov, S., Zheng, X., Wu, L., Huang, Y., Guo, Z., Spatial Confining Forced Network Assembly for preparation of high-performance conductive polymeric composites, *Composites: Part A*, 102, 88–95, 2017.
 21. Andreatta, A., Cao, Y., Electrically conductive fibers of polyaniline spun from solution in concentrated sulfuric acid, *Synth. Met*, 26, 383–389, 1988.
 22. Okito, S., Smith, P., Highly Conductive and Stiff Fibers of poly(2,5- dimethoxy – p phenylen vinylen), *polymer*, 32, 464–470, 1991.
 23. Stilwell, D. E., Park, S. M., *Electrochemistry of Conductive Polymers II. Electrochemical Studies on Growth Properties of Polyaniline*, *J. Electrochem. Soc.*, 135(9), 2254–2262, 1988.
 24. Norris, I. D., Shaker, M. M., Ko, F. K., MacDiarmid, A. G., Electrostatic fabrication of ultrafine conducting fibers: polyaniline/polyethylene oxide blends, *Synth. Met.*, 114, 109–114, 2000.
 25. Wang, X., Schreuder–Gibson, H., Downey, M., Tripathy, S., Samuelson, L., Conductive fibers from enzymatically synthesized polyaniline, *Synth. Met.*, 107, 117–121, 1999.
 26. Pal, G., Kumar, S., Multiscale modeling of effective electrical conductivity of short carbon fiber-carbon nanotube-polymer matrix hybrid composites, *Mater. Design*, 89, 129–136, 2016.
 27. Pomfret, S. J., Adams, P. N., Comfort, N. P., Monkman, A. P., Electrical and mechanical properties of polyaniline fibres produced by a one – step wet spinning process, *polymer*, 41, 2265–2269, 2000.
 28. Naidu, V. K. B., Oh, B. H., Nam, D. H., Hwang, C. K., Jin, S. H., Lim, K. T., Hwang, H. S., Lee, J. W., Gal, Y. S., Tran- sition-metal-catalyzed conjugated polymers of 1,6-Hepta- diyne derivatives in supercritical carbon dioxide, *J. Polym. Sci: Part A: Polym. Chem.*, 44, 1555–1560, 2006.
 29. Webb, K., Teja, A. S., *In Situ Blending of Electrically Con- ducting Polymers in Supercritical Carbon Dioxide*, *Super- critical Fluid Technology in Materials Science and Engineer- ing*, chapter 7, 25 pages, 2002.
 30. Kayrak-Talay, D., Akman, U., Glucose oxidase immobiliza- tion on conducting polymers in supercritical CO₂ environ- ment: An exploratory study, *J. Supercrit. Fluid*, 42, 273–281, 2007.
 31. Sun, F., Pan, Y., Wang, J., Wang, Z., Hu, C., Dong, Q., Syn- thesis of conducting polyaniline-montmorillonite nanocom- posites via inverse emulsion polymerization in supercritical carbon dioxide, *Polym. Composite*, 31, 163–172, 2010.
 32. Alias, D., Yunus, R., Chong, G. H., Che, Abdullah, C., Sin- gle step encapsulation process of tamoxifen in biodegrad- able polymer using supercritical anti-solvent (SAS) process, *Powder Technol.*, 309, 89–94, 2017.
 33. Banerjee, S., Wehbi, M., Manseri, A., Mehdi, A., Alaaed- dine, A., Hachem, A., Ameduri, B., Poly(vinylidene fluo- ride) Containing Phosphonic Acid as Anticorrosion Coating for Steel, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9 (7), 6433–6443, 2017.
 34. Kondratenko, M. S., Elmanovich, I. V., Gallyamov, M. O., *Polymer materials for electrochemical applications: Process- ing in supercritical fluids*, *J. Supercrit. Fluid*, 127, 229–246, 2017.
 35. Anderson, P. E., Badlani, R. N., Mayer, J., Mabrouk, P. A., *Electrochemical Synthesis and Characterization of Conduct- ing Polymers in Supercritical Carbon Dioxide*, *J. Am. Chem. Soc.*, 124 (35), 10284–10285, 2002.
 36. Byun, H. S., Ryung, Kim, C., Yoon, S. D., Che Abdullah C., Cloud-point measurement of binary and ternary mixtures for the P(MMA-co-PnFPA) in supercritical fluoric solvents, *J. Supercrit. Fluid*, 120, 226–239, 2017.
 37. Ganapathy, H. S., Yuvaraj, H., Hwang, H. S., Kim, J. S., Choi, B. C., Gal, Y. S., Lim, K. T., CO₂-soluble semicon- ducting polymers synthesized in supercritical carbon diox- ide, *Synth. Met.*, 156, 576–581, 2006.
 38. Du, J., Zhang, J., Han, B., Liu, Z., Wan, M., Polyaniline mi- crotubes synthesized via supercritical CO₂ and aqueous in- terfacial polymerization, *Synth. Met.*, 155, 523–526, 2005.
 39. Tang, M., Wen, T. Y., Du, T. B., Chen, Y. P., Synthesis of

- electrically conductive polypyrrole-polystyrene composites using supercritical carbon dioxide I. Effects of the blending conditions, *Eur. Polym. J.*, 39, 143-149, 2003.
40. Kurosawa, S., Teja, A. S., Kowalik, J., Tolbert, L., Supercritical carbon dioxide processing of conducting composites of polypyrrole and porous crosslinked polystyrene, *Polymer*, 47, 2997-3004, 2006.
41. Kurosawa, S., Teja, A. S., Kowalik, J., Tolbert, L., Preparation and properties of conducting composites of polypyrrole and porous cross-linked polystyrene with and without supercritical carbon dioxide, *Synth. Met.*, 156, 146-153, 2006.
42. Tang, M., Wen, T. Y., Du, T. B., Chen Y. P., Synthesis of electrically conductive polypyrrole-polystyrene composites using supercritical carbon dioxide II. Effects of the doping conditions, *Eur. Polym. J.*, 39, 151-156, 2003.
43. Shenoy, S. L., Cohen, d., Weiss, R. A., Erkey, C., Supercritical carbon dioxide aided preparation of conductive polyurethane-polypyrrole composites, *J. Supercrit. Fluid*, 28, 233-239, 2004.
44. Kang, E. T., Neoh, K. G., Tan, T. C., Ong, Y. K., The polymerization and oxidation of pyrrole by halogens in organic solvents, *Macromol. Sci., Macromol. Chem., A*, 24, 631-644, 1987.
45. Xu, F., Fan, W., Zhang, Y., Gao, Y., Jia, Z., Qiu, Y., Hui, D., Modification of tensile, wear and interfacial properties of Kevlar fibers under cryogenic treatment, *Composites Part B: Engineering*, 116, 398-405, 2017.
46. Yang, S., Chalivendra, V. B., Kim, Y. K., Fracture and impact characterization of novel auxetic Kevlar®/Epoxy laminated composites, *Compos. Struct*, 168, 120-129, 2017.
47. Hazarika, A., Deka, B. K., Kim, D., Park, Y. B., Park, H. W., Microwave-induced hierarchical iron-carbon nanotubes nanostructures anchored on polypyrrole/graphene oxide-grafted woven Kevlar® fiber, *Compos. Sci. Technol*, 129, 137-145, 2016.
48. Zhao, X., Hirogaki, K., Tabata, I., Okubayashi, S., Hori, T., A new method of producing conductive aramid fibers using supercritical carbon dioxide, *Surf. Coat. Tech.*, 201, 628-636, 2006.
49. Adib, H., Hassanajili, S., Mowla, D., Esmailzadeh, F., Fabrication of integrally skinned asymmetric membranes based on nanocomposite polyethersulfone by supercritical CO₂ for gas separation, *J. Supercrit. Fluid*, 97, 6-15, 2015.
50. Li, K., Yan, S., Lin, Z., Dai, X., Qu, P., Preparation and lithium ion batteries properties of SnS₂ nanoparticle/reduced graphene oxide nanosheet nanocomposites using supercritical carbon dioxide, *Synth. Met.*, 217, 138-143, 2016.
51. Chang, H. P., Liu, H. C., Tan, C. S., Using supercritical CO₂-assisted mixing to prepare graphene/carbon nanotube/epoxy nanocomposites, *Polymer*, 75, 125-133, 2015.
52. Thostenson, E. T., Li, C., Chou, T. W., Nanocomposites in Context, *Compos. Sci. Technol*, 65, 491-516, 2005.
53. Feller, J. F., Linossier, I., Grohens, Y., Conductive polymer composites: Comparative study of poly(ester)-short carbon fibres and poly(epoxy)-short carbon fibres mechanical and electrical properties, *Mater. Lett*, 57, 64-71, 2002.
54. Xie, X. L., Mai, Y. W., Zhou, X. P., Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review. *Mater. Sci. Eng.*, 49, 89-112, 2005.
55. Kim, B., Koncar, V., Devaux, E., Electrical properties of conductive polymers: PET - Nanocomposites Fibres, *AUTX Res. J.*, 4, 9-13, 2004.
56. Oh, S. G., Im, S. S., Electroconductive polymer nanoparticles preparation and characterization of PANI and PEDOT nanoparticles, *Curr. Appl. Phys.*, 2, 273-277, 2002.
57. Tomasko, D. L., Han, X., Liu, D., Gao, W., Supercritical fluid applications in polymer nanocomposites, *Curr. Opin. Solid. ST. M.*, 7, 407-412, 2003.
58. Pinero-Hernanz, R., Dodds, C., Hyde, J., Garcia-Serna, J., Poliako, M., Lester, E., Cocero, M. J., Kingman, S., Pickering, S., Wong, K. H., Chemical recycling of carbon fibre reinforced composites in nearcritical and supercritical water, *Composites: Part A*, 39, 454-461, 2008.

