

پیشرفت‌های پیش‌روی پلی‌یورتان‌های رسانا بر پایه پلی‌استیلن

حامد دائمی، مهدی باریکانی*

تهران، پژوهشگاه بسیار و پتروشیمی ایران، گروه پلی‌یورتان، الیاف و نانوپلیمرها

پیام نگار: M.Barikani@ippi.ac.ir

چکیده

بسپارهای ذاتاً رسانا، بسپارهایی با ساختارهای دارای پیوندهای مزدوج در پیکره اصلی می‌باشند که در حالت طبیعی، دارای هدایت الکتریکی اندکی هستند. هدایت الکتریکی این مواد را می‌توان به کمک واکنشگرهای معینی موسوم به دوپه‌کننده‌ها به میزان قابل توجهی که در مواردی قابل قیاس با رسانش فلزات است، افزایش داد. پلی‌استیلن‌های دوپه‌شده از جمله بسپارهای مزدوج با هدایت الکتریکی مناسب می‌باشند که به دلیل فرایندپذیری نسبتاً سخت و ناپایداری ذاتی، تجاری شدن آنها با مشکلات عدیده‌ای روبه‌رو است. پلی‌یورتان‌ها با داشتن خواص مکانیکی، فیزیکی و شیمیایی عالی، جزو بهترین اصلاح‌کننده‌های خواص بسپارهای ذاتاً رسانا محسوب می‌شوند. این اصلاح می‌تواند شامل آمیزه‌سازی معمول یا ایجاد تغییرات شیمیایی در ساختار هر دو بسپار پلی‌یورتان و بسپار رسانای مورد نظر باشد.

کلمات کلیدی: بسپارهای ذاتاً رسانا، پلی‌استیلن، پلی‌یورتان، دوپه‌کردن، هدایت الکتریکی، بسپار تلکلیک

۱- مقدمه

بسپارهای ذاتاً رسانا^۱ به دلیل کاربردهای وسیع در صنایع مختلف از جمله دیودهای نشرنور^۲ و وسایل ذخیره بار، به شدت مورد توجه قرار گرفته‌اند. اکثر این بسپارها به دلیل ساختارهای صلب در حلال‌های معمولی آلی، نامحلول‌اند و این عاملی است که رشد سریع این بسپارها را با وقفه مواجه کرده است. بسپارهای دارای ساختار صلب به دلایل فرایندپذیری سخت و حساسیت نسبت به انتقال گرما، توسط روش‌های معمول به سختی مورد فرایند قرار می‌گیرند، از این رو با انحلال بسپارهای مذکور امکان فرایندپذیری و کاربردهای تجاری این بسپارها تسهیل می‌گردد. از سوی دیگر، ناپایداری ذاتی این بسپارها و سختی فرایندشان، سدی در برابر تجاری کردن آنها محسوب می‌گردد. برای غلبه بر این مشکلات،

فعالیت‌های زیادی در جهت افزایش پایداری و انحلال‌پذیری این بسپارها صورت گرفته است. جایگاه مربوط به بسپارهای رسانا در سال ۱۹۷۰ با تهیه پلی‌استیلن^۳ به عنوان ساده‌ترین ساختار مربوط به این گروه از مواد آغاز گردید. بسپارهای ذاتاً رسانا در دسته‌ای از بسپارها که در پیکره اصلی‌شان دارای پیوندهای مزدوج π می‌باشند، طبقه‌بندی می‌شوند [۱]. امکان کاهش یا اکسایش نسبی این مواد در طی فرایند دوپه‌کردن از جمله تفاوت‌های بارز این گروه از بسپارها با سایر مواد محسوب می‌گردد. فرایند دوپینگ، فرایندی است که طی آن جریانی از الکترون‌ها توسط گروه‌های اتمی یا مولکولی معین به ساختار بسپار وارد یا از آن خارج می‌شوند. اگر در طی این فرایند، الکترون‌ها به ساختار بسپار افزوده شوند، حالتی موسوم به حالت (n- دوپه‌شده) حاصل می‌گردد، در صورتی که

1. Intrinsically Conducting Polymers
2. Light-Emitting Diode

3. Polyacetylene

حالت (p-دوپه شده)، به شرایطی اطلاق می‌گردد که الکترون‌ها از ساختار بسپار خارج شده باشند [۲].

از جمله تفاوت‌های قابل توجه بسپارهای ذاتاً رسانا با فلزات، می‌توان به توانایی جذب انتخابی امواج الکترومغناطیس توسط این گروه از مواد اشاره کرد که توانایی کاربری آن‌ها را برای کاربردهای خاص نظیر مواد جاذب مورد استفاده در رادار افزایش می‌دهد [۳]. از دیگر تفاوت‌های این بسپارها با فلزات می‌توان به سهولت فرایندپذیری این مواد به خصوص در حالت پراکنده اشاره کرد. اکثر بسپارهای مزدوج در حالت خالص و دوپه نشده، هدایت الکتریکی بسیار کمی دارند؛ از این رو به عنوان یک نیمه‌رسانا و یا حتی نارسانا طبقه‌بندی می‌شوند. بسپارهای مزدوج دوپه نشده مانند پلی‌تیوفن و پلی‌استیلن در عمل هدایت الکتریکی بسیار اندکی دارند (در حدود $(10^{-8} - 10^{-10})$ (S/cm) و در طبقه‌بندی پیشین جای می‌گیرند. فرایند دوپه کردن بسپارهای مذکور در شرایطی که حتی اگر میزان آن کمتر از ۱٪ باشد، منجر به افزایش چشمگیر میزان هدایت الکتریکی تا حدود (0.1) (S/cm) می‌گردد [۴-۶]. مقادیر بیشتر فرایند دوپه کردن بسپارهای رسانا (در محدوده ۴۰-۲۰٪) منجر به افزایش قابل توجه هدایت الکتریکی می‌گردد. به عنوان مثال، رسانایی مشتقات پلی‌تیوفن دوپه شده با عنصر ید تا میزان (1000) (S/cm) نیز گزارش شده است. برای مقایسه میزان رسانش بسپار مذکور با هدایت الکتریکی فلزات، می‌توان به هدایت الکتریکی عنصر مس که برابر با (5×10^5) (S/cm) است، اشاره کرد [۷].

واکنشگرهای متداولی به منظور فرایند دوپه کردن بسپارهای مزدوج استفاده می‌شوند که از این میان می‌توان به گونه‌هایی نظیر هالوژن‌های برم و ید [۷]، اسیدهای آلی مانند سولفونیک‌اسید و تری‌فلوئورواستیک اسید [۸] و نمک کلرید طلا [۹] اشاره کرد. از جمله مزایای واکنشگرهای اسیدهای آلی نسبت به هالوژن‌ها می‌توان به زیست‌سازگاری و پایداری محیطی بیشتر آنها اشاره کرد، با این وجود، رسانایی بسپارهای حاصل از دوپه شدن توسط اسیدهای مذکور نسبت به واکنشگرهای هالوژنی کمتر است.

بسته به شرایط الکترونی اعمال شده، یک بسپار ذاتاً رسانا می‌تواند به حالت غیر رسانا نیز تبدیل گردد. اهمیت این موضوع را می‌توان با توجه به سایر فرم‌های رزونانسی یک بسپار مزدوج که در شرایط الکترونی اعمال شده، توانایی رسانایی الکتریکی ندارند، به آسانی

درک کرد [۲].

تحقیقات انجام گرفته در سه دهه اخیر در حوزه بسپارهای ذاتاً رسانا منجر به تهیه و تجاری شدن بسپارهایی از جمله پلی‌آیلین، پلی (۴،۱-فنیلین وینیلن)، پلی‌پیرول و پلی‌تیوفن گشته است. در این راستا تحقیقات گسترده‌ای پیرامون تهیه بسپارهایی با ساختارهای خطی انجام گرفته است. یکی از مهم‌ترین دلایل توجه محققین برای تهیه بسپارهای خطی نظیر پلی‌استیلن را می‌توان به هدایت الکتریکی بالای این بسپارها نسبت داد [۲].

از سوی دیگر، پلی‌یورتان‌ها بسپارهایی با خواص مناسب هستند که کاربردهای فراوانی یافته‌اند. این بسپارها از واکنش‌های افزایشی ترکیب‌های دی‌ایزوسیاناتی، پلی‌ال‌های بسپاری و زنجیرافزاینده‌های دی‌ولی یا دی‌آمینی حاصل می‌شوند. از جمله خواص منحصر به فرد الاستومرهای ترموپلاستیک پلی‌یورتان، می‌توان به ویژگی‌های ضدسائیدگی عالی، استحکام زیاد در مقابل پارگی، مقاومت در برابر هوا و مواد شیمیایی و فرایندپذیری نسبتاً ساده آن‌ها اشاره کرد. این مواد نه تنها خواص اصلی ترموپلاستیک‌ها را از خود بروز می‌دهند، بلکه خواص لاستیک‌ها را نیز به خوبی دارا می‌باشند. این مزیت عمده از ساختار دو فازی این بسپارها ناشی می‌شود که به دلیل امکان ایجاد پیوندهای هیدروژنی در میان گروه‌های اتمی متفاوت، قسمت‌های سخت تشکیل یافته در این بسپارها، همان نقش عوامل پخت را در لاستیک‌ها ایفا می‌کنند [۱۰]. از این رو کاربرد این گروه از پلی‌یورتان‌ها در ساختار بسپارهای رسانا به دلیل ایجاد خواص فیزیکی مناسب و فرایندپذیری آسان، در دو دهه اخیر به شدت مورد توجه قرار گرفته است. علاوه بر کاربردهای رایج بسپارهای مزدوج به عنوان بسپارهای رسانا، کاربردهای جدیدی مانند بازیافت فلزاتی نظیر عنصر روی نیز توسط غشاهای بسپاری (پلی‌یورتان/ پلی‌آیلین) گزارش شده است [۱۱].

۲- مکانیسم رسانش پلی‌استیلن

بررسی مکانیسم هدایت الکتریکی بسپارهای رسانا امری ضروری و درخور توجه می‌باشد، از این رو، در ابتدا توضیحاتی مقدماتی پیرامون نظریه اوربیتال مولکولی و کاربرد آن در مورد ساده‌ترین هیدروکربن حاوی پیوند دوگانه یعنی مولکول اتیلن ارائه خواهد

توابع ψ_2 و ψ_3 اوربیتال‌های مولکولی پیوندی و ضدپیوندی حاصل از اوربیتال‌های اتمی p را نشان می‌دهند. به دلیل حضور ۴ الکترون در پیوند دوگانه، دو اوربیتال ψ_1 و ψ_2 که سطح انرژی کمتری دارند توسط این الکترون‌ها اشغال می‌شوند. تفاوت سطح انرژی بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده^۱ و پایین‌ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده^۲ که به ترتیب با اوربیتال‌های مولکولی ψ_2 و ψ_3 مطابقت دارند، بیانگر میزان انرژی لازم جهت انتقال الکترون از تراز با انرژی کمتر به تراز با انرژی بیشتر می‌باشد. در مولکول (۱،۴- بوتادی‌ان) که حاوی دو پیوند دوگانه مزدوج است، انتقال الکترون بین دو تراز ذکر شده با سهولت بیشتر و انرژی کمتر انجام می‌گیرد. هرچه میزان پیوندهای دوگانه‌ی مزدوج میان اتم‌های کربن بیشتر باشد، انتقال الکترون با سهولت بیشتری انجام می‌پذیرد. به بیان دیگر، با افزایش پیوندهای دوگانه‌ی مزدوج، انتقال الکترون در مولکول، آسان‌تر انجام گرفته و امکان انتقال جریانی الکتریکی توسط این مولکول مهیا می‌شود. با توجه به مطالب مذکور، تکرار پیوندهای دوگانه‌ی مزدوج در پلی‌استیلن و امکان جابه‌جایی آسان الکترون، موجب گردیده است که این بسپار به عنوان یک بسپار رسانا به شدت مورد توجه قرار گیرد.

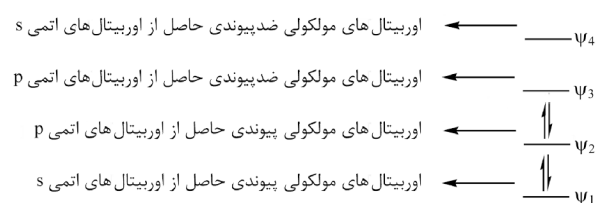
۳- روش‌های تهیه پلی‌یورتان‌های رسانا

روش‌های متفاوتی جهت تهیه و به کارگیری بسپارهای رسانا در کنار پلی‌یورتان‌ها گزارش شده است. متداول‌ترین این روش‌ها به اختصار در زیر بیان شده است.

- ۱) به کارگیری ماتریس پلی‌یورتان به عنوان یک ماتریس غیررسانا در کنار بسپار رسانای مورد نظر [۱۲]
- ۲) تهیه‌ی هسته مرکزی از پلی‌یورتان به همراه مواد فعال در سطح و ایجاد پوسته بسپاری رسانا بر روی هسته پلی‌یورتانی [۱۳]
- ۳) اختلاط بسپار رسانای دوپ شده با پلی‌یورتان از طریق آمیزه‌سازی این دو بسپار [۱۴]
- ۴) آمیزه‌سازی محلول بسپار رسانا به کمک امولسی‌فایر خارجی با پلی‌یورتان پایه آبی و ریخته‌گری مخلوط حاصل [۱۵]
- ۵) ایجاد شبکه‌های درهم نفوذ کرده از پلی‌یورتان و بسپار رسانا [۲]
- ۶) تهیه همبسپارهای بلوکی پلی‌یورتان و بسپار رسانای مورد نظر

شد. در ادامه به تأثیر افزایش تعداد پیوندهای دوگانه بر ساختار اوربیتال‌های مولکولی و چگونگی تغییرات هدایت الکتریکی خواهیم پرداخت.

نظریه اوربیتال مولکولی برخلاف نظریه پیوند والانس که دربرگیرنده تشکیل پیوند از طریق ترکیب اوربیتال‌های هیبریدی است، بیان می‌دارد که اوربیتال‌های اتمی تمام اتم‌های شرکت‌کننده در مولکول با یکدیگر ترکیب شده و اوربیتال‌های مولکولی را که متعلق به تمام مولکول هستند به وجود می‌آورند. اوربیتال‌ها در واقعیت، مفاهیمی مجازی و معرف تابع‌های ریاضی‌وار موسوم به توابع موج هستند؛ بنابراین نظریه اوربیتال مولکولی بر پایه ترکیب مجموعه‌ای از توابع موج (اوربیتال‌های اتمی) و ایجاد توابع موج جدید (اوربیتال‌های مولکولی) استوار است. بر طبق این نظریه، دو اوربیتال اتمی می‌توانند به دو صورت پیوندی و ضدپیوندی با یکدیگر برهم‌کنش دهند و اوربیتال‌های مولکولی پیوندی و ضدپیوندی را که به ترتیب، سطح انرژی کمتر و بیشتری نسبت به اوربیتال‌های اتمی اولیه دارا می‌باشند، تشکیل دهند. اکنون به بررسی نظریه اوربیتال مولکولی در مورد مولکول اتیلن و چگونگی توزیع سطوح انرژی آن می‌پردازیم. برای سهولت کار از بررسی اوربیتال‌های مولکولی حاصل از ترکیب اوربیتال‌های اتمی اتم‌های کربن و هیدروژن صرف‌نظر کرده و توجه خود را بر روی اوربیتال‌های مولکولی حاصل از دو اتم کربن معطوف خواهیم ساخت. جهت تشکیل پیوند دوگانه میان اتم‌های کربن، دو اوربیتال اتمی s و p از یک اتم کربن با دو اوربیتال مشابه از اتم کربن دیگر ترکیب شده و طبق اصل بقای اوربیتال‌ها چهار اوربیتال مولکولی را تشکیل می‌دهند. نمودار تراز انرژی اوربیتال‌های مولکولی مذکور در شکل (۱) آمده است.



شکل ۱- ترازهای انرژی اوربیتال‌های مولکولی مولکول اتیلن

توابع ψ_1 و ψ_2 به ترتیب، مربوط به اوربیتال‌های مولکولی پیوندی و ضدپیوندی حاصل از اوربیتال‌های اتمی s می‌باشند، در حالی که

1. HOMO
2. LUMO

بود که فرایند دوپینگ با بخار یُد^۴، میزان هدایت الکتریکی را تا $(\sigma=38 \text{ S/cm})$ افزایش می‌داد.

پیش از این ذکر شد که اکثر بسپارهای ذاتاً رسانا در حلال‌های معمول آلی نامحلول‌اند و این مشکل، کاربری آن‌ها را دشوار کرده است. از این‌رو، در دو دههٔ اخیر راهبردهایی در جهت حل این مسئله ارائه شده است. اولین و ساده‌ترین روش، افزودن استخلاف‌هایی به زنجیر اصلی بسپار است که با اختلال در جهت‌گیری گروه‌های سازندهٔ بسپار، سبب از بین رفتن ساختار صلب این بسپار می‌شوند و امکان نفوذ مولکول‌های حلال را به داخل زنجیرهای بسپاری می‌دهند. از این روش برای اصلاح انحلال‌پذیری بسپارهای پلی(۴،۱-فنیلین وینیلین) و پلی‌تیوفن به صورت بسپارهای پلی[۲- (۲-اتیل هگزیل اکسی)-۵- متوکسی-۴،۱- فنیلین وینیلین]^۵ و پلی(۳- آلکیل تیوفن) استفاده شده است [۱۸]؛ متأسفانه اجرای این روش برای پلی‌استیلین مقدور نیست. از سوی دیگر اگرچه مشتقات پلی‌استیلین حاوی گروه‌های آلکیل و آریل (R- استیلین‌ها) انحلال‌پذیری بهتری نسبت به پلی‌استیلین دارند، اما به دلیل اختلال حاصل از وجود این گروه‌ها در سیستم مزدوج π بسپار، رسانایی بسپار حاصل تا حد زیادی کاهش می‌یابد.

۲-۴ روش‌های تهیهٔ بسپارهای رسانای محلول

روش دیگر تهیهٔ بسپارهای محلول ذاتاً رسانا، افزودن مونومری با انحلال‌پذیری بالا به زنجیر و ایجاد یک همبسپار بلوکی است، زیرا برای ایجاد خواص رسانش، ساختار بسپار حاصل باید بلوکی شکل باشد. همبسپارهای استیلین به دو روش زیر تهیه می‌شوند:

روش اول استفاده از یک بسپار محلول پیش‌مادهٔ پلی‌استیلین مانند پلی(فنیل وینیل سولفوکسید) به عنوان یکی از بلوک‌ها که بر اثر حرارت و حذف یک مولکول، به پلی‌استیلین تبدیل می‌شود [۱۹].

روش دوم همبسپارش سیکلواکتاترآن^۶ با یک تکپار فعال در شرایط بسپارش متاتسیس حلقه‌گشا

۳-۴ تهیهٔ اولیگواستیلین تلکلیک به روش بسپارش زنده

پیش از این اشاره شد که یکی از روش‌های مهم تهیهٔ اولیگو استیلین

به روش بسپارش اکسایشی توسط نمک‌های فلزات واسطه [۱۶]

۴- روش‌های تهیهٔ پلی‌استیلین

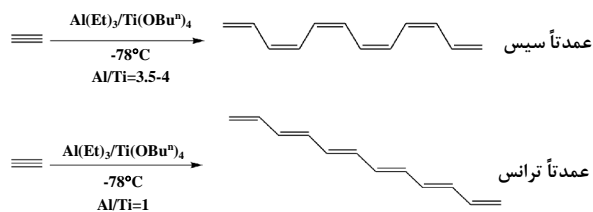
روش‌های معدودی تاکنون برای تهیهٔ پلی‌استیلین یافت شده است که در این مقاله از میان این روش‌ها، به سه روش مهم زیر پرداخته می‌شود:

(۱) بسپارش استیلین توسط کاتالیت‌های (زیگلر-ناتا)

(۲) تهیهٔ بسپارهای پیش‌ماده به روش بسپارش زنده و سپس ایجاد ساختار پلی‌استیلین از طریق حرارت و حذف مولکول‌های کوچک (۳) بسپارش متاتسیس حلقه‌گشا^۱

۱-۴ بسپارش استیلین با کاتالیت‌های (زیگلر-ناتا)

زمانی که پلی‌استیلین توسط شیراکاوا^۲ به روش بسپارش (زیگلر-ناتا) در دههٔ ۱۹۷۰ تهیه شد [۱۷]، هدایت رسانایی بسپار مذکور با هدایت فعلی این بسپار قابل قیاس نبود (شکل (۲)). در واقع پلی‌استیلین حاصل از روش شیراکاوا که به صورت دو همپار سیس و ترانس بود، در عمل یک نیمه‌رسانا محسوب می‌شد. شکل ظاهری این واکنش‌ها در زیر آمده است:



شکل ۲- تهیهٔ پلی‌استیلین به روش بسپارش (زیگلر-ناتا)

همپار ترانس این بسپار در دمای ۲۷۳ K، رسانایی بیشتری $(\sigma=4/4 \times 10^{-5} \text{ S/cm})$ نسبت به همپار سیس $(\sigma=1/7 \times 10^{-9} \text{ S/cm})$ آن دارا بود. از این‌رو، شیراکاوا در طی آزمایشی، پلی‌استیلین حاصل را در معرض تماس با اتم‌های کلر و برم (دوپه‌شدن^۳) قرار داد و مشاهده کرد که میزان هدایت الکتریکی به طور شگفت‌آوری افزایش می‌یابد $(\sigma=0/5 \text{ S/cm})$. این درحالی

4. Iodine
5. Poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene]
6. Cyclooctatetraene

1. Ring-Opening Metathesis Polymerization
2. Shirakawa
3. Doping

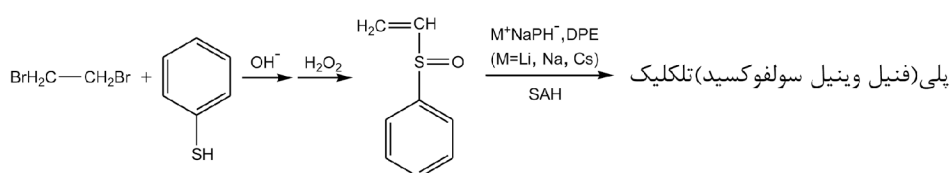
تعداد پیوندهای دوگانه (در حدود ۳۰-۲۰ پیوند مزدوج) می‌گردد. هدایت الکتریکی پلی‌استیلن حاصل از این روش بسیار کم است؛ از این رو، می‌توان با جایگزینی اتم‌های هالوژن با برخی از اتم‌های هیدروژن پلی‌استیلن (فرایند دوبه‌شدن)، هدایت الکتریکی آن را تا مقادیر چشمگیری ((S/cm) ۱۰) افزایش داد.

در این قسمت، فرایند تهیه‌ی پلی‌استیلن حاصل از روش آنیونی را از دو مونومر (۱، ۲-دی‌برمو بوتان) و تیوفنول بررسی می‌کنیم (شکل‌های (۳) و (۴)).

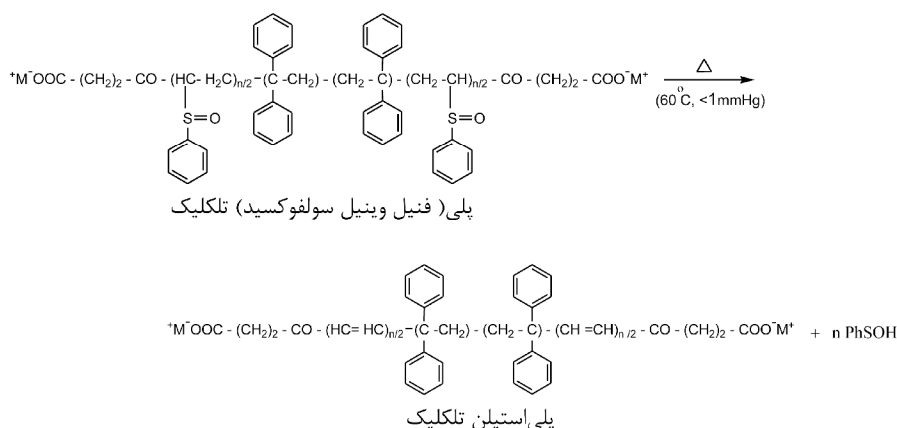
بر اثر واکنش این دو مونومر در شرایط قلیایی و سپس اکسایش مخلوط حاصل توسط هیدروژن پروکسید^۴، فنیل وینیل سولفوکسید حاصل می‌شود، سپس این مونومر تحت واکنش با آغازگر سدیم یا پتاسیم نفتالید قرار می‌گیرد، پس از رسیدن به وزن مولکولی مطلوب، واکنش توسط سوکسینیک انیدرید بی‌آب به عنوان عامل انتقال زنجیر خاتمه می‌یابد. در مرحله ی پایانی، پلی‌(فنیل وینیل سولفوکسید) تلکلیک تحت حرارت قرار می‌گیرد تا با از دست دادن گروه‌های بنزن سولفونیک‌اسید، پلی‌استیلن تلکلیک حاصل گردد.

تلکلیک، روش بسپارش زنده (روش آنیونی) است. از جمله مزیت‌های بسپارش زنده می‌توان به دستیابی به بسپارهایی با وزن مولکولی بالا و توزیع جرم مولکولی^۱ باریک اشاره کرد. پلی‌(فنیل وینیل سولفوکسید)^۲ یکی از بسپارهای محلول پیش‌ماده پلی‌استیلن محسوب می‌گردد. این بسپار به سهولت و به روش بسپارش آنیونی از مونومر فنیل وینیل سولفوکسید در حضور یک آغازگر آلی فلزی، تحت شرایط بی‌اثر و دمای پایین حاصل می‌گردد. به منظور ایجاد بسپارهایی با وزن مولکولی بالا و جلوگیری از انجام واکنش‌های جانبی، از آغازگرهایی با قدرت هسته‌دوستی کم از جمله گونه‌های انتقال‌دهنده الکترون نظیر سدیم نفتالید و کربانیون‌هایی نظیر دی‌فنیل متیل لیتیم استفاده می‌شود.

فنیل وینیل سولفوکسید تحت شرایط حرارتی (دمای ۱۵۰°C) از طریق حذف درون مولکولی با فضاویژگی سین^۳ که شامل حدواسطی ۵ عضوی با ۶ الکترون است، به پلی‌استیلن تبدیل می‌شود. حرارت دادن پلی‌(فنیل وینیل سولفوکسید) منجر به حذف ترکیب بنزن سولفونیک‌اسید از این ترکیب و ایجاد پلی‌استیلن با



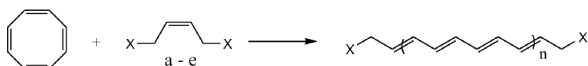
شکل ۳- فرایند تهیه پلی‌استیلن به روش بسپارش آنیونی



شکل ۴- اثر گرما بر پلی‌(فنیل وینیل سولفوکسید) تلکلیک و ایجاد پلی‌استیلن تلکلیک

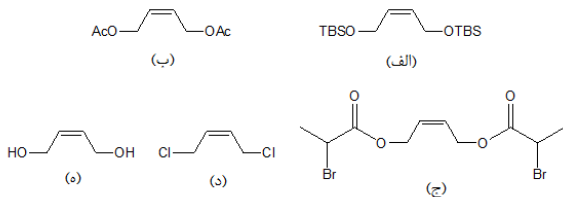
پلی‌ان تلکلیک با گروه‌های ایزوسیاناتی و ایجاد پلی‌یورتان‌های رسانا را نیز ممکن می‌سازد.

شمای کلی این واکنش به صورت زیر است (شکل (۶)).



شکل ۶- بسپارش متاتسیس حلقه‌گشای سیکلواکتاتران توسط کاتالیست نسل دوم گرابس در حضور عامل انتقال زنجیر

شرمان و همکارانش به منظور تهیه پلی‌استیلن‌های تلکلیک مختلف، از واکنش بسپارش متاتسیس حلقه‌گشای مونومر سیکلواکتاتران با مولکول‌های آلکنی دارای گروه‌های عاملی متفاوت در دو انتهای خود (عوامل انتقال زنجیر) بهره بردند (شکل (۷)).



شکل ۷- شمای مولکول‌های به‌کار برده شده

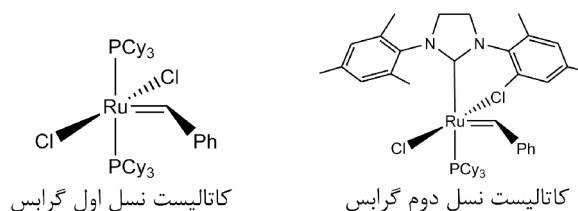
به عنوان عوامل انتقال زنجیر

بر اساس نتایج حاصل از واکنش نشان داده شده در شکل (۵)، بهترین بازدهی جهت تهیه پلی‌استیلن تلکلیک، زمانی حاصل می‌شود که دو انتهای عامل انتقال زنجیر را گروه‌های سیلانی تشکیل می‌دهند و زمانی که عامل انتقال زنجیر حاوی گروه‌های انتهایی هیدروکسیل است، محصولی حاصل نمی‌شود. اگرچه علت عدم واکنش‌پذیری عوامل انتقال زنجیر دارای گروه‌های انتهایی هیدروکسیل در واکنش تهیه پلی‌استیلن تلکلیک به روشنی مشخص نشده است، اما سرعت زیاد انتقال هیدروژن به عنوان یک عامل انتقال زنجیر از جمله عوامل محتمل جهت این عدم موفقیت بیان شده است. در واقع، موفقیت عوامل انتقال زنجیر دارای

۴-۴ تهیه اولیگواستیلن تلکلیک به روش بسپارش متاتسیس حلقه‌گشا

انجام واکنش‌های بسپارش متاتسیس حلقه‌گشا توسط کاتالیست‌های فلزی عناصر تنگستن و روتنیم از جمله واکنش‌های مقرون‌به‌صرفه و انتخاب‌گزین جهت تهیه پلی‌استیلن از مونومرهای پلی‌ان حلقوی به شمار می‌آیند. بررسی سینتیک واکنش حلقه‌گشایی سیکلواکتاتران دارای گروه عاملی توسط کاتالیست تنگستن [۲۰]، مطالعه ساختار و خواص پلی‌استیلن‌های حاصل از بسپارش حلقه‌گشا [۲۱] و بررسی واکنش‌پذیری مونومرهای مزدوج حلقوی نسبت به کاتالیست‌های نسل اول و سوم گرابس [۲۲]، نمونه‌هایی از اهمیت روزافزون این نوع بسپارش می‌باشند. علاوه بر موارد فوق، مطالعات گسترده‌ای در جهت بررسی اثرات کاتالیست‌های فلزی گروه‌های ۵، ۶ و ۹ جدول تناوبی بر روش‌ها و شرایط تهیه پلی‌استیلن‌های حاوی گروه‌های استخلافی انجام شده است [۲۳].

اخیراً شрман و همکارانش [۱۸]، روشی مناسب که شامل بسپارش متاتسیس حلقه‌گشای سیکلواکتاتران توسط کاتالیست نسل دوم گرابس است، ارائه کرده‌اند (شکل (۵)). به دلیل فشار زاویه‌ای نسبتاً کم حلقه ((۲/۵ kcal/mol))، برای تهیه پلی‌استیلن استفاده از کاتالیست نسل اول گرابس که فعالیت کمتری دارد، مناسب نیست. شمای این دو کاتالیست در زیر آمده است:



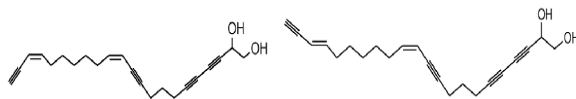
شکل ۵- شمای کاتالیست‌های نسل اول و دوم گرابس

از دیگر مزایای کاتالیست نسل دوم گرابس، می‌توان به ایجاد پلی‌ان تلکلیک حاصل از بسپارش متاتسیس حلقه‌گشای سیکلواکتاتران در حضور یک عامل انتقال زنجیر^۱ اشاره کرد که نه تنها سبب افزایش قابلیت انحلال آن می‌شود، بلکه امکان انجام واکنش

1. Chain Transfer Agent

اسفنج‌ها میسر نیست (شکل ۸)).

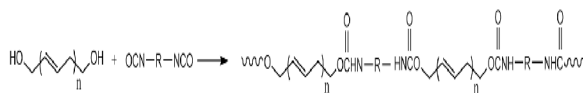
نمونه‌های این ترکیبات پلی‌استیلین دی‌ال در زیر آمده است:



شکل ۸- ترکیبات پلی‌استیلین دی‌ال استخراج شده از

اسفنج‌های دریایی

وجود این خلاء موجب گردید که نویسندگان این مقاله، مطالعات گسترده‌ای راجع به سنتز این گونه اولیگومرهای تلکلیک انجام دهند که خلاصه‌ای از این مطالعات در زیر می‌آید. ذکر این مطلب ضروری است که تاکنون گزارش موفقیت‌آمیزی جهت تهیه پلی‌یورتان‌های رسانا بر پایه پلی‌استیلین ارائه نشده است. با این حال می‌توان واکنش محتمل بین دو ترکیب پلی‌استیلین تلکلیک دارای گروه‌های عاملی هیدروکسیلی با دی‌ایزوسیانات‌ها را به صورت زیر نمایش داد (شکل ۹)).



شکل ۹- واکنش محتمل میان پلی‌استیلین تلکلیک دارای گروه‌های عاملی هیدروکسیلی با ترکیب‌های دی‌ایزوسیاناتی

در این شکل n ، تعداد پیوندهای دوگانه و R ، گروه هیدروکربنی مناسب جهت تهیه پلی‌یورتان رسانا را نشان می‌دهد.

۵-۱- محافظت گروه هیدروکسی توسط گروه‌های تری‌آکیل سیلان

گروه‌های تری‌آکیل سیلان یکی از بهترین گروه‌های محافظت‌کننده پروتون عامل هیدروکسی گروه‌های عاملی هیدروکسیل (-OH) و کربوکسیل (-CO₂H) می‌باشند که طی واکنش زیر جایگزین این پروتون گشته و گروه‌های عاملی مربوطه را از انجام واکنش‌های جانبی منع می‌کنند (شکل ۱۰)).

گروه‌های سیلانی جهت واکنش با سیکلواکتاتران و تهیه پلی‌استیلین تلکلیک را می‌توان به عدم حضور عوامل انتقال زنجیر فعال نظیر هیدروژن نسبت داد. به عبارت دیگر، جهت تهیه پلی‌استیلین عامل‌دار شده با گروه‌های OH، در ابتدا می‌توان گروه‌های هیدروکسیل را توسط گروه‌های سیلانی جایگزین کرد تا از واکنش انتقال زنجیر توسط هیدروژن جلوگیری شود. در مرحله بعد، پس از تهیه پلی‌استیلین دارای گروه‌های سیلانی، واکنش محافظت‌زدایی گروه‌های سیلانی انجام گرفته و در نهایت پلی‌استیلین تلکلیک دارای گروه‌های عاملی هیدروکسیل حاصل خواهد شد. از این رو، در ادامه به بررسی روش‌های محافظت گروه‌های هیدروکسیلی توسط ترکیب‌های سیلانی و محافظت‌زدایی مجدد این گروه‌ها جهت جایگزینی گروه‌های OH خواهیم پرداخت.

۵-۲- بررسی امکان تهیه پلی‌یورتان‌های رسانا بر پایه پلی‌استیلین تلکلیک

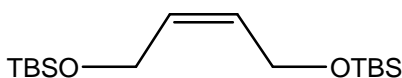
مطالعه و بررسی بسپارهای دارای گروه‌های عاملی در دو انتهای زنجیر بسپاری موسوم به بسپارهای تلکلیک در سال‌های اخیر به صورت ویژه‌ای مورد توجه قرار گرفته است [۲۴]. لازمه‌ی واکنش اولیگواستیلین تلکلیک با گروه‌های عاملی ایزوسیانات جهت تهیه پلی‌یورتان، وجود گروه‌های عاملی OH در دو انتهای الیگواستیلین می‌باشد. پیش از این ذکر شد که پلی‌استیلین به دلیل حضور تعداد زیاد پیوندهای مزدوج و سهولت جابه‌جایی ابر الکترونی در طول زنجیر بسپار به عنوان بسپاری رسانا محسوب می‌گردد. در این شرایط، اگر بتوان پلی‌استیلینی با گروه‌های انتهایی هیدروکسیلی تهیه کرد، می‌توان از بسپار تلکلیک حاصل به عنوان یک پلی‌ال رسانا جهت تهیه پلی‌یورتان‌های رسانا استفاده کرد، در صورت انتخاب دی‌ایزوسیانات مناسب، ابر الکترونی پلی‌ال توسط قسمت سخت پلی‌یورتان نیز انتقال داده می‌شود و در نهایت هر دو بخش سخت و نرم پلی‌یورتان، هدایت جریان الکتریکی را عهده‌دار خواهند بود. با وجود این، متأسفانه تاکنون هیچ مقاله یا گزارشی مبنی بر تهیه این گونه اولیگومر ارائه نشده است. هر چند اخیراً از اسفنج‌های دریایی، ترکیبات پلی‌استیلین دی‌ال شناسایی شده است [۲۵]، اما به دلیل ساختار ناقص پیوندهای مزدوج در این بسپارها، امکان ایجاد پلی‌یورتان‌های کاملاً رسانا از این

با توجه به شرایط واکنش و پارامترهایی نظیر میزان pH، میزان ازدحام حاصل از گروه‌های مجاور گروه هیدروکسی، فعالیت اتم کربن متصل به گروه هیدروکسی و انحلال‌پذیری مواد اولیه، می‌توان از گروه‌های محافظت‌کننده مختلف استفاده کرد.

ترکیباتی نظیر تری‌متیل سیلیل کلرید، (ترشری- بوتیل دی‌متیل سیلیل کلرید)، تری‌ایزوپروپیل سیلیل کلرید و (ترشری- بوتیل دی‌فنیل سیلیل کلرید) از جمله گروه‌های محافظت‌کننده متداول محسوب می‌شوند.

۵-۲ محافظت‌زدایی گروه‌های سیلانی

اکنون با کمی تأمل در نوع عامل انتقال زنجیر استفاده شده در اولیگواستیلن تلکلیک (شکل (۷) - الف))، مشاهده می‌کنیم که دو انتهای این ترکیب را گروه‌های سیلانی تشکیل می‌دهند.



از این رو، جهت تهیه اولیگواستیلن تلکلیک حاوی گروه‌های انتهایی هیدروکسی، می‌توان با استفاده از روش سنتز معکوس، این گروه‌های محافظت‌کننده را با اتم‌های هیدروژن جایگزین کرد. اولیگواستیلن تلکلیک حاوی گروه‌های انتهایی هیدروکسی را می‌توان جهت واکنش با دی‌ایزوسیانات‌ها و تهیه پلی‌یورتان‌های رسانا به کار برد.

نمونه‌هایی از مهم‌ترین روش‌های جایگزینی اتم هیدروژن با گروه سیلانی در زیر آمده است:

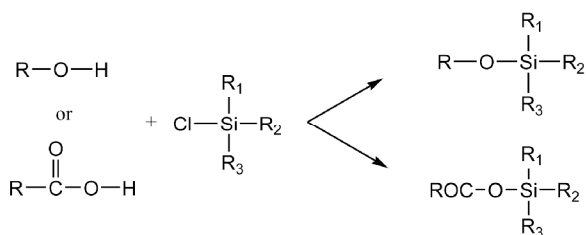
(۱) واکنش گروه $(R'-RSO_3)$ با محلول اسیدی متانول [۲۹]

(۲) واکنش گروه $(R'-RSO_3)$ با محلول قلیایی متانول [۲۹]

(۳) سیلیل‌زدایی توسط کلروتتری متیل سیلان و پتاسیم فلئورید دوآبه در حلال استونیتریل (شکل (۱۴)) [۳۰].

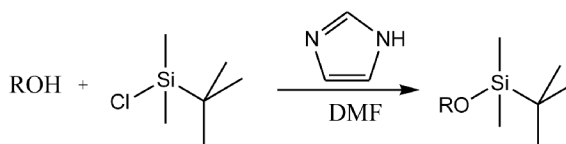


شکل ۱۴- سیلیل‌زدایی توسط کلروتتری متیل سیلان و پتاسیم فلئورید دوآبه

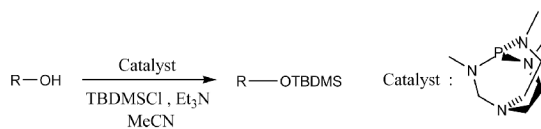


شکل ۱۰- شمای واکنش محافظت گروه‌های عاملی هیدروکسیل و کربوکسیل توسط گروه‌های تری‌آکیل سیلان

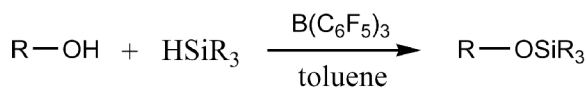
مقاله‌های متعددی راجع به واکنش‌های فوق و کاربردهای آنها در مباحث تهیه ترکیبات آلی و زیستی گزارش شده است. کاتالیست‌های متعددی برای انجام این واکنش‌ها گزارش شده‌اند که از این میان، می‌توان به ترکیبات ایمیدازول در حلال دی‌متیل فرمامید (شکل (۱۱)) و (تترا-n- بوتیل آمونیم فلئورید)^۱ در حلال تتراهیدروفوران [۲۶]، پروازفسفاتران در حلال استونیتریل (شکل (۱۲)) و تریس(پنتافلورو فنیل) بوران^۲ در حلال تولوئن (شکل (۱۳)) اشاره کرد [۲۷، ۲۸].



شکل ۱۱- کاتالیست ایمیدازول در حلال دی‌متیل فرمامید



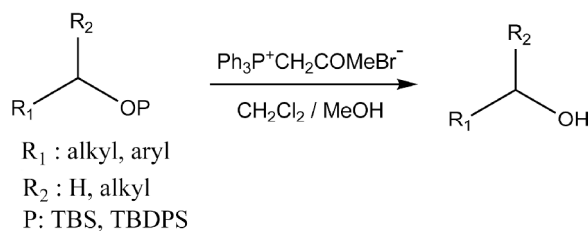
شکل ۱۲- کاتالیست پروازا فسفاتران در حلال استونیتریل



شکل ۱۳- کاتالیست تریس(پنتافلورو فنیل) بوران $B(C_6F_5)_3$ در حلال تولوئن

1. TBAF
2. $B(C_6F_5)_3$

۸) واکنش کاتالیز شده با کاتالیست استونیل تری‌فنیل فسفونیوم برمید^۱ (شکل (۱۹)) در حلال دی‌کلرومتان و متانول [۳۵]



شکل ۱۹- سیلیل‌زدایی توسط کاتالیست استونیل تری‌فنیل فسفونیوم برمید

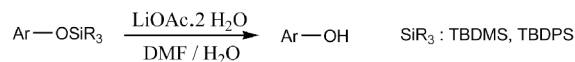
از این‌رو، با توجه به روش‌های مذکور و سایر واکنشگرهای مناسب جهت سیلیل‌زدایی، می‌توان گروه‌های سیلانی دو انتهای اولیگواستیلین تلکلیک حاوی گروه‌های انتهایی محافظت‌کننده را با گروه‌های هیدروکسیل تعویض کرد و در نهایت به منظور ایجاد پلی‌یورتان رسانا، اولیگواستیلین تلکلیک حاوی گروه‌های انتهایی هیدروکسی را با دی‌ایزوسیانات مربوطه واکنش داد.

۵- نتیجه‌گیری

ایجاد آمیزه‌های بسیاری و هم‌بپاراش بسیاری با خواص فیزیکی مناسب نظیر پلی‌یورتان‌ها، روشی نوین جهت بهبود فرایندپذیری بسیاری رسانا می‌باشد. روش‌های گوناگون تهیه پلی‌استیلین و چگونگی دستیابی به مقادیر بیشتر هدایت الکتریکی این بسیار به طور خلاصه در این مقاله بررسی گردید. بپاراش استیلین با استفاده از کاتالیست‌های (زیگلر-ناتا)، بپاراش زنده و بپاراش متاتسیس حلقه‌گشا از جمله مهم‌ترین روش‌های تهیه این بسیار رسانا محسوب می‌شوند. تاکنون گزارش موفقیت‌آمیزی برای تهیه پلی‌یورتان‌های رسانا بر پایه پلی‌استیلین ارائه نشده است. به نظر می‌رسد با دستیابی به پلی‌استیلین حاوی گروه‌های انتهایی هیدروکسیل قادر به تهیه الاستومرهای پلی‌یورتانی خواهیم بود که با داشتن ساختار مزدوج، قابلیت هدایت الکتریکی را خواهند داشت. امید است تحقیقات پیش‌رو و تلاش آینده در این زمینه، این مهم را محقق سازد.

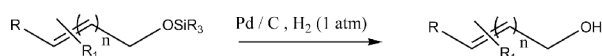
1. Acetyltriphenylphosphonium Bromide

۴) ترکیب لیتم استات (شکل (۱۵)) به عنوان یک ترکیب دو عاملی (اسید لوئیس- باز لوئیس) که به صورت گزینشی از آریل سیلیل اترها، سیلیل‌زدایی انجام می‌دهد [۳۱].



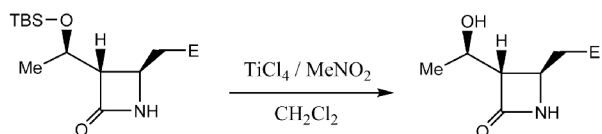
شکل ۱۵- سیلیل‌زدایی توسط لیتم استات

۵) هیدروژن‌دار کردن گروه‌های محافظت‌کننده با کاتالیست (پالادیم/کربن) (شکل (۱۶)) [۳۲]



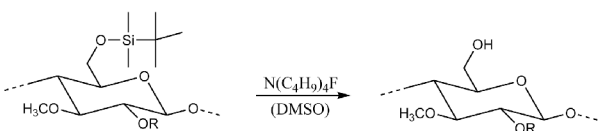
شکل ۱۶- سیلیل‌زدایی با هیدروژن‌دار کردن

۶) حذف گروه محافظت‌کننده در حضور کاتالیست تیتانیم تتراکلرید (شکل (۱۷)) و حلال دی‌کلرومتان [۳۳]



شکل ۱۷- سیلیل‌زدایی توسط کاتالیست تیتانیم تتراکلرید

۷) واکنش کاتالیز شده با نمک‌های چهارتایی آمونیم فلوئورید (شکل (۱۸)) [۳۴]



شکل ۱۸- سیلیل‌زدایی توسط نمک‌های چهارتایی آمونیم فلوئورید

- [1] Khan, M. I., Chaudhry, A. U., Hashim, S., Zahoor, M. K., Iqbal, M. Z., "Recent developments in intrinsically conductive polymer coatings for corrosion protection", *Chem. Eng. Res. Bull.*, 14, 73, (2010).
- [2] Choi, H. J., Song, Y. M., Chung, I., Ryu, K. S., Jo, N. J., "Conducting polymer actuator based on chemically deposited polypyrrole and polyurethane-based solid polymer electrolyte working in air", *Smart Mater. Struct.*, 18, (2009).
- [3] Rangel-Vázquez, N. A., Salgado-Delgado R., García-Hernández, E., Mendoza-Martínez A. M., "Characterization of copolymer based in polyurethane and polyaniline (PU/PANI)", *J. Mex. Chem. Soc.*, 53(4), 248, (2009).
- [4] Sirringhaus, H., "Device physics of solution-processed organic field-effect transistors", *Adv. Mater.*, 17, 2411, (2005).
- [5] Burroughes, J. H., Bradley, D. D. C., Brown, A. R., Marks, R. N., Mackay, K., Friend, R. H., Burns, P. L., Holmes, A. B., "Light-emitting diodes based on conjugated polymers", *Nature.*, 347, 539, (1990).
- [6] Heeger, A. J., Kivelson, S., Schrieffer, J. R., Su, W. P., "Solitons in conducting polymers", *Rev. Mod. Phys.*, 60, 781, (1988).
- [7] McCullough, R. D., Tristram-Nagle, S., Williams, S. P., Lowe, R. D., Jayaraman, M., "Self-orienting head-to-tail poly(3-alkylthiophenes): new insights on structure-property relationships in conducting polymers", *J. Am. Chem. Soc.*, 115(11), 4910, (1993).
- [8] Lopenen, M. T., Taka, T., Laakso, J., Väkiparta, K., Suuronen, K., Valkeinen, P., Österholm, J. E., "Doping and dedoping processes in poly(3-alkylthiophenes)", *Synth Met.*, 479, (1991).
- [9] Abdou, S., Steven Holdcroft, M., "Oxidation of π -conjugated polymers with gold trichloride: enhanced stability of the electronically conducting state and electroless deposition of Au⁰", *Synth. Met.*, 60, 93, (1993).
- [10] Barikani, M., "Polyurethane chemistry, property, application and aging", Iran Polymer And Petrochemical Institute, Tehran, Iran (1384).
- [11] Amado, F. D. R., Rodrigues Jr, L. F., Rodrigues, M. A. S., Bernardes, A. M., Ferreira, J. Z., Ferreira, C. A., "Development of polyurethane/polyaniline membranes for zinc recovery through electrodialysis", *Desalination*, 186, 199, (2006).
- [12] Sari, B., Talu, M., Yildirim, F., Balci, E. K., "Synthesis and characterization of polyurethane/polythiophene conducting copolymer by electrochemical method", *Appl. Surf. Sci.*, 205, 27, (2003).
- [13] Li, C. Y., Chiu, W. Y., Don, T. M., "Polyurethane/polyaniline and polyurethane-poly(methyl methacrylate)/polyaniline conductive core-shell particles: Preparation, morphology, and conductivity", *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 45, 3902, (2007).
- [14] Ho, K. S., Hsieh, K. H., Huang, S. K., Hsieh, T. H., "Polyurethane-based conducting polymer blends I. Effect of chain extender", *Synth. Met.*, 107, 65, (1999).
- [15] Kwon, J. Y., Kim, E. Y., Kim, H. D., "Preparation and properties of waterborne-polyurethane coating materials containing conductive polyaniline", *Macromol. Res.*, 12(3), 303, (2004).
- [16] Sahoo, N. G., Jung, Y. C., Goo, N. S., Cho, J. W., "Conducting shape memory polyurethane-polypyrrole composites for an electroactive actuator", *Macromol. Mater. Eng.*, 290, 1049, (2005).
- [17] Shirakawa, H., Louis, E. J., Macdiarmid, A. G., Chiang, C. K., Heeger, A. J., "Synthesis of electrically conducting organic polymers: Halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x", *Chem. Comm.*, 578, (1977).
- [18] Scherman, O. A., Rutenberg, I. M., Grubbs, R. H., "Direct synthesis of soluble, end-functionalized polyenes and polyacetylene block copolymers", *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 8515, (2003).
- [19] Leung, L. M., He, W. D., "Anionic synthesis of telechelic polyacetylene", *Synth. Met.*, 122, 263, (2001).
- [20] Langsdorf, B. L., Zhou, X., Lonergan, M. C., "Kinetic study of the ring-opening metathesis polymerization of ionically functionalized cyclooctatetraenes", *Macromolecules*, 34, 2450, (2001).
- [21] Gorman, C. B., Ginsburg, E. J., Grubbs, R. H., "Soluble, highly conjugated derivatives of polyacetylene from the ring-opening metathesis polymerization of monosubstituted cyclooctatetraenes: Synthesis and the relationship between polymer structure and physical properties", *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 1397, (1993).
- [22] Binder, W. H., Pulamagatta, B., Kir, O., Kurzhals, S.; Barqawi, H., Tanner, S., "Monitoring block-copolymer crossover-chemistry in ROMP: catalyst evaluation via mass-spectrometry (MALDI)", *Macromolecules*, 42, 9457, (2009).
- [23] Masuda, T., "Substituted polyacetylenes", *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 45, 165, (2007).
- [24] Verso, F. L., Likos, C. N., "End-functionalized polymers: Versatile building blocks for soft materials", *Polymer*, 49, 1425, (2008).
- [25] Umeyama, A., Matsuoka, N., Mine, R., Nakata, A., Arimoto, E., Matsui, M., Shoji, N., Arihara, S., Takei, M., Hashimoto, T., "Polyacetylene diols with antiproliferative and driving Th1 polarization effects from the marine sponge *Callyspongia* sp", *J. Nat. Med.*, 64, 93, (2010).
- [26] Corey, E. J., "Protection of hydroxyl groups as tert-butyldimethylsilyl derivatives", *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 6192, (1972).
- [27] Bartoszewicz, A., Kalek, M., Nilsson, J., Hiresova, R., Stawinski, J., "A new reagent system for efficient silylation of alcohols: silyl chloride-N-methylimidazole-iodine", *Synlett.*, 37, (2008).
- [28] D'Sa, B. A., McLeod, D., Verkade, J. G., "Nonionic superbase-catalyzed silylation of alcohols", *J. Org. Chem.*, 62, 5057, (1997).
- [29] Khan, A. T., Mondal, E., "A highly efficient and useful synthetic protocol for the cleavage of tert-butyldimethylsilyl(TBS) ethers using a catalytic amount of acetyl chloride in dry methanol", *Synlett.*, 694, (2003).
- [30] Karimi, B., Zamani, A., Zarayee, D., "N-Iodosuccinimide (NIS) as a mild and highly chemoselective catalyst for deprotection of tert-

- butyldimethylsilyl ethers", *Tetrahedron Lett.*, 45, 9139, (2004).
- [31] Peng, Y., Li, W. D. Z., "A mild and efficient desilylation of O-tert-butyldimethylsilyl ethers mediated by chlorotrimethylsilane and potassium fluoride dihydrate in acetonitrile", *Synlett.*, 1165, (2006).
- [32] Sajiki, H., Ikawa, T., Hattori, K., Hirota, K., "A remarkable solvent effect toward the Pd/catalyzed cleavage of silyl ethers", *Chem. Comm.*, 654, (2003).
- [33] Iida, A., Okazaki, H., Misaki, T., Sunagawa, M., Sasaki, A., Tanabe, Y., "Efficient method for the deprotection of tert-butyldimethylsilyl ethers with TiCl₄-Lewis Base complexes: Application to the synthesis of β -Methylcarbapenems", *J. Org. Chem.*, 71, 5380, (2006).
- [34] Heinze, T., Pfeifer, A., Petzold, K., "Functionalization pattern of tert-butyldimethyl-silyl cellulose evaluated by NMR spectroscopy", *BioResources.*, 3(1), 79, (2008).
- [35] Khan, A. T., Ghosh, S., Choudhury, L. H., "A simple and useful synthetic protocol for selective deprotection of tert-butyldimethylsilyl (TBS) ethers", *Eur. J. Org. Chem.*, 2198, (2004).