

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΙΑΣ



Πτυχιακή Εργασία

“Αγώγιμα Πολυμερή”
“Conducting polymers”

ΕΝΤΙΣΟΝ ΝΑΖΑΡΑΙ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:
ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΣΑΒΒΑΚΗΣ

ΗΡΑΚΛΕΙΟ
2018

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα εργασία μπορεί να μεν να αποτελεί προϊόν ατομικής δουλειάς, αλλά θα ήταν αδύνατο να πραγματοποιηθεί χωρίς την υποστήριξη από τους γύρω μου. Για το λόγο αυτό, οφείλω να ευχαριστήσω τον Καθηγητή μου κ. Κωνσταντίνο Σαββάκη για τη στήριξη και την πολύτιμη βοήθεια του, καθώς επίσης και την οικογένεια και φίλους μου, που ήταν δίπλα μου σε κάθε στάδιο της εκπόνησης της.

ΕΝΤΙΣΘΟΝ ΝΑΖΑΡΑΙ

Abstract

Traditionally, the polymers were used to be considered as the opposite of metals, namely insulators. However, the accidental discovery that polymers can be transformed into metals and therefore conduct electricity was a revolutionary scientific breakthrough, that significantly transformed the science of materials. Nowadays conducting polymers are used in cutting edge technologies and present various applications such as capacitors, anticorrosion coating, transistors, light-emitting diodes, solar cells, RADARs and batteries. Because of their advantages related to their properties and their low cost of production, they seem to be the materials of the future. The scope of the present paper is to study the categories and structure, the mechanism of the conductivity, as well as their applications in everyday life.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

Περιεχόμενα

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ.....	4
ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ ΣΧΗΜΑΤΩΝ & ΕΙΚΟΝΩΝ.....	6
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	8
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1.....	9
Κατηγορίες & Δομή των Πολυμερών	9
1.1 Ιστορική Αναδρομή	9
1.2 Σύνθεση Πολυμερών και Πολυμερισμός.....	14
1.2.1 Σύνθεση Πολυμερών	14
1.2.2 Πολυμερισμός.....	14
1.3 Ταξινόμηση Πολυμερών	16
1.3.1 Ανάλογα με την προέλευση και την σύσταση τους.....	17
1.3.2 Ανάλογα με την δομή της αλυσίδας των πολυμερών.....	17
1.3.3 Ανάλογα με τον τρόπο πολυμερισμού.....	19
1.3.4 Ταξινόμηση με βάση τις μοριακές δυνάμεις.....	20
1.3.5 Ανάλογα με τον τύπο των μονομερών.....	22
1.3.6 Ανάλογα με τον τρόπο οργάνωσης της αλυσίδας.....	23
1.3.7 Ανάλογα με τη μορφολογία.....	24
1.3.8 Ανάλογα με την τελική χρήση	25
1.4 Δομή των Πολυμερών.....	25
1.4.1 Σύσταση.....	26
1.4.2 Στερεοταξική διευθέτηση ή Απεικόνιση	26
1.4.3 Σχηματισμός ή Διαμόρφωση.....	28
1.4.4 Κρυσταλλικότητα	29
1.4.5 Προσανατολισμός.....	31
Κεφάλαιο 2.....	32
Αγωγιμότητα των Υλικών	32
2.1 Αγωγιμότητα.....	32
2.2. Μηχανισμός Ηλεκτρικής Αγωγιμότητας	35
2.2.1 Αγωγιμότητα και Ροή Ηλεκτρονίων.....	36
2.2.2 Αγωγιμότητα και Ροή Ιόντων.....	44

2.2.3 Πόλωση	45
Κεφάλαιο 3.....	47
Μηχανισμός Αγωγιμότητας των Πολυμερών.....	47
3.1 Εισαγωγή.....	47
3.2 Μηχανισμός της Αγωγιμότητας των Πολυμερών.....	49
3.2.1 Εξέλιξη Θεωρητικών Μοντέλων της Αγωγιμότητας Πολυμερών.....	49
3.2.2. Φύση των φορτίων που εμφανίζονται στην πολυμερική αλυσίδα κατά το ντοπάρισμα	51
3.2.3 Μηχανισμός Αγωγιμότητας.....	53
3.2.4 Ο μηχανισμός μεταφοράς φορτίων στο πολυακετυλένιο	55
Κεφάλαιο 4.....	59
Κατηγορίες Αγώγιμων Πολυμερών & Σύνθεση	59
4.1 Κατηγορίες αγώγιμων πολυμερών.....	59
4.1.1 Ιοντικά Αγώγιμα Πολυμερή/ Πολυμερείς Ηλεκτρολύτες	59
4.1.2 Ηλεκτρονιακά Αγώγιμα Πολυμερή.....	63
4.2 Παραγωγή Αγώγιμων Πολυμερών.....	70
4.2.1 Ηλεκτροχημικός πολυμερισμός.....	71
4.2.2 Χημικός Πολυμερισμός.....	75
Κεφάλαιο 5.....	77
Εφαρμογές Αγώγιμων Πολυμερών.....	77
5.1 Υπερπυκνωτές.....	77
5.2 Αισθητήρες Αγώγιμων Πολυμερών.....	81
5.2.1 Ανιχνευτές Αερίων.....	83
5.2.2 Βιοαισθητήρες.....	85
5.2.3 Αισθητήρες Υγρασίας	85
5.3 Δίοδοι Εκπομπής Φωτός (LEDS)	86
5.4 Φωτοβολταϊκά Κελιά	91
5.5 Τρανζίστορ και αποθήκευση δεδομένων.....	93
5.6 Αντιδιαβρωτική προστασία	94
5.7 Μπαταρίες.....	95
5.8 Ραντάρ	97
5.9 Βιοϊατρικές εφαρμογές.....	97
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	99
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	100

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ ΣΧΗΜΑΤΩΝ & ΕΙΚΟΝΩΝ

Πίνακας 1. Ιστορικά Σημεία Αναφοράς για τα Πολυμερή Υλικά (Fontanille and Gnanou, 2008)	12
Σχήμα 1. Σχηματική Απεικόνιση του Πολυμερισμού Ρίζας	15
Σχήμα 2. Τύποι πολυμερών στη βάση της δομής της πολυμερικής αλυσίδας	17
Σχήμα 3. Γραμμικά Πολυμερή (Bassam, 2017)	18
Σχήμα 4. Διακλαδωμένο Πολυμερές (Bassam, 2017)	18
Σχήμα 5. Δικτυωτά/ Διασταυρούμενα (crosslinked) Πολυμερή (Bassam, 2017)	18
Σχήμα 6. Νάυλον 6.6 (Bassam, 2017)	19
Σχήμα 7. Νεοπρένιο (Bassam, 2017)	20
Σχήμα 8. Nylon 6.6 (Bassam, 2017)	20
Σχήμα 9. PVC (Bassam; 2017)	21
Σχήμα 10. Βακελίτης (Bassam, 2017)	21
Σχήμα 11. Ενοφθαλμισμένο συμπολυμερές (graft copolymer) (Bassam, 2017)	23
Σχήμα 12. Ισοτακτικά, Συνδιοτακτικά και Ατακτικά Πολυμερή	26
Σχήμα 13. Cis και trans ισομέρεια του πολυβουταδιένιου Rathgeber, χ.χ.).	27
Σχήμα 14. Πολυμερικός κρυσταλλικός σφαιρουλίτης (Princi, 2014).	29
Σχήμα 15. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα διαφόρων υλικών (Hummel, 2011)	31
Σχήμα 16. (α) Σχηματική απεικόνιση μιας διαδρομής ηλεκτρονίων μέσω ενός αγωγού (που περιέχει κενές θέσεις, άτομα πρόσμειξης και ένα όριο κόκκων) υπό την επίδραση ενός ηλεκτρικού πεδίου. Αυτό το κλασικό μοντέλο δεν περιγράφει πλήρως την αντίσταση στα υλικά. (β) Κατανομή ταχύτητας ηλεκτρονίων λόγω ηλεκτροστατικής δύναμης και εξουδετέρωσης της δυνάμεως τριβής. Το ηλεκτρόνιο τελικά φθάνει στην τελική ταχύτητα v_f (Hummel, 2011).	36
Σχήμα 17. Η ταχύτητα των ηλεκτρονίων στο δισδιάστατο χώρο ταχύτητας. (α) ισορροπία και (β) όταν εφαρμόζεται ηλεκτρικό πεδίο. Οι σκιασμένες περιοχές προς τα αριστερά και προς τα δεξιά του άξονα v (k) γ είναι ίσου μεγέθους και αλληλοαναιρούνται. Η διασταυρωμένη περιοχή παραμένει χωρίς αντιστάθμιση (Hummel, 2011).	39
Σχήμα 18. Σχηματική αναπαράσταση της πυκνότητας των καταστάσεων ενέργειας και επομένως, με μικρές τροποποιήσεις, και της πυκνότητας του πληθυσμού. Παραδείγματα υψηλότερων σταθμών ενέργειας ηλεκτρονίων για ένα μονοσθενές μέταλλο (EM), για ένα δισθενές μέταλλο (EB) και για έναν μονωτή (EI) (Hummel, 2011).	40
Σχήμα 19. Ενέργεια ηλεκτρονίων έναντι διατομικού διαχωρισμού για ένα σύνολο ατόμων	41
Σχήμα 20. Μέταλλα, ημιαγωγοί και μονωτές κατά την θεωρία των ζωνών (The Royal Swedish Academy of Sciences, 2000)	42
Σχήμα 21. Η πυκνότητα επιφανειακής φόρτισης για ένα πυκνωτή	44
Σχήμα 22. Τυπικές μορφές αγώγιμων πολυμερών (χωρίς εισαγωγή φορτίου) (Molapo et al., 2012).	47

Σχήμα 23. Οξειδωτικές καταστάσεις πολυανιλίνης: λευκοεμερλδίνη (α), βάση σμαρλανδίνης (b), η περνικρανιλίνη (c) και το άλας σμαλδίνης (d) (Suarez-Herrera, 2000)	52
Σχήμα 24. Πολυακετυλένιο στη θεμελιώδη κατάσταση (Steinke, 2013).	54
Σχήμα 25. Μηχανισμός βηματισμού του διπολαρονίου (Steinke, 2003).	55
Σχήμα 26. Διπολαρόνιο στο σε πολυ (p-φαινυλένιο) (Steinke, 2003).	56
Σχήμα 27. Ο σχηματισμός συμπλόκου μεταξύ πολυ (αιθυλενοξειδίου) (PEO) και διαφόρων μεταλλικών αλάτων +, σχηματισμός συμπλόκου, □ καμία ένδειξη συμπλόκου (Armand, 1986).	58
Σχήμα 28. Σύγκριση μεταξύ του συμπλόκου 15-στεφάνη-5: NaI και του αντίστοιχου συμπλόκου σταθερής κατάστασης πολύ (αιθυλενοξειδίου) ₃ : NaI (b) (Armand, 1986).	60
Σχήμα 29. Η απομάκρυνση δύο ηλεκτρονίων από το π-σύστημα από μια αλυσίδα του πολυθειοφαινίου παράγει ένα διπολαρόνιο	63
Σχήμα 30. Σύνθετα φυλλόμορφα υλικά με πολυανιλίνη	65
Σχήμα 31. Δομή των PPy και PEDOT με εναλλασσόμενους μονούς και διπλούς δεσμούς κατά μήκος της σπονδυλικής στήλης που μεταδίδουν αγωγιμότητα (Aregueta-Robles, et al., 2014).	65
Σχήμα 32. Σύνθεση αλάτων πολυκαρβαζόλης μέσω μονοπατιών πολυμερισμού με διάλυση (άνω μέρος) και γαλακτωματοποίηση (κάτω μέρος) (Boddula and Palaniappan, 2014).	67
Σχήμα 33. Διάταξη τριών ηλεκτροδίων για ηλεκτροχημική παραγωγή αγωγίμων πολυμερών (Guimard et, 2007).	69
Σχήμα 34. CHI 660C Ηλεκτροχημικός σταθμός εργασίας (Kumar et al., 2015)	70
Σχήμα 35. Σχηματική απεικόνιση υβριδικού υπερπυκνωτή (Ates et al., 2012).	77
Σχήμα 36. Σχηματικό διάγραμμα εργαστηριακής διάταξης αισθητήρα αερίου (Kumar et al., 2015)	81
Σχήμα 37. Σχηματικό διάγραμμα διάταξης αισθητήρα υγρασίας (Kumar et al., 2015).	83
Σχήμα 38. (A) (I) Σχηματική τυπική ετεροδομή OLED. (II) Διάγραμμα ενεργειακού επιπέδου ενός τυπικού OLED πολλαπλών στρώσεων, LWE) ηλεκτρόδιο χαμηλής λειτουργίας, ETL / EL) στρώμα μεταφοράς ηλεκτρονίων / εκπομπής και HTL). Τα A και B δεικνύουν την διεπαφή καθόδου-ETL και ανόδου-HTL αντιστοίχως. (B) Διάγραμμα κατά προσέγγιση ενέργειας για τα ηλεκτρόδια και τα οργανικά στρώματα στα υφιστάμενα OLED. Τα βέλη υποδηλώνουν τα εμπόδια στην έγχυση ηλεκτρονίων (μπλε) και οπών (κόκκινα). (C) Διάγραμμα της κατά προσέγγιση ενέργειας για τα ηλεκτρόδια και τα οργανικά στρώματα σε ένα τυπικό PLED που βασίζεται σε PFO. Τα βέλη υποδηλώνουν τα εμπόδια στην έγχυση ηλεκτρονίων (μαύρο) και τρύπα (κόκκινο) (Ates et al., 2012).	85
Σχήμα 39. (4). Σχηματική απεικόνιση του ενεργειακού προφίλ για την δομή της συσκευής (A) τύπου I (PFO: 1 wt % TFB) και για την δομή της συσκευής (B) τύπου II (TFB/ PFO). Τα νούμερα είναι σε eV (Ates et al., 2012)	87
Σχήμα 40. Σχηματική απεικόνιση του φωτοβολταϊκού φαινομένου σε οργανικό ηλιακό κελί μέσω της προσέγγισης δότη/ αποδέκτη (PCBM: ([6,6]-phenyl-C61-butyrilic acid methylester; MEH-PPHOTOVOLTAIC: Poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene]) (Ates et al., 2012)	89
Σχήμα 41. Σχηματική απεικόνιση λειτουργικών μηχανισμών σε πολυμερή ηλιακά κύτταρα. α) Απορρόφηση φωτός, β) αλλαγή διαχωρισμού και γ) αλλαγή συλλογής (Ates et al., 2012)	89
Σχήμα 42. Απεικόνιση της μοριακής δομής κοντά στη διεπαφή πριν από την (a-c) και μετά την ανόπτηση (d-f). (Ates et al., 2012)	90
Σχήμα 43. Γενική διάταξη μπαταρίας (Hamzah et al., 2007).	93

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Παραδοσιακά, τα πολυμερή θεωρούνταν το αντίπαλο δέος των μετάλλων, ότι ήταν δηλαδή μονωτές. Ωστόσο, η τυχαία ανακάλυψη ότι τα πολυμερή μπορούν να μετατραπούν σε μέταλλα και συνεπώς η ανακάλυψη των αγώγιμων πολυμερών, ήταν μια επαναστατική επιστημονική ανακάλυψη, που μετασχημάτισε σημαντικά την επιστήμη των υλικών. Σήμερα τα αγώγιμα πολυμερή χρησιμοποιούνται σε τεχνολογίες αιχμής και παρουσιάζουν διάφορες εφαρμογές που περιλαμβάνουν πυκνωτές, αντιδιαβρωτικές επιφάνειες, τρανζίστορ, διόδους εκπομπής φωτός, φωτοβολταϊκά κελιά, RADAR και μπαταρίες. Λόγω των πλεονεκτημάτων τους, που εδράζονται, τόσο στις ιδιότητές τους, όσο και στο χαμηλό κόστος παραγωγής τους, φαίνεται ότι αποτελούν τα υλικά του μέλλοντος. Το αντικείμενο της παρούσας εργασίας είναι να μελετήσει τις κατηγορίες και τη δομή, τον μηχανισμό της αγωγιμότητας τους, καθώς και τις εφαρμογές τους στην καθημερινή ζωή, μέσω μιας βιβλιογραφικής ανασκόπησης.

Στο πρώτο κεφάλαιο επιχειρείται μια εισαγωγική περιγραφή των πολυμερών, της ταξινόμησης τους, καθώς επίσης και της δομής τους. Στο δεύτερο κεφάλαιο, εισάγεται η έννοια της αγωγιμότητας, περιγράφεται ο μηχανισμός της, ενώ παρατίθενται οι κύριες, σχετικές, θεωρητικές προσεγγίσεις. Στο τρίτο κεφάλαιο περιγράφεται ο μηχανισμός αγωγιμότητας των αγώγιμων πολυμερών, ενώ στο τέταρτο αναφέρονται οι κύριες κατηγορίες των αγώγιμων υλικών, καθώς και ο τρόπος σύνθεσης τους. Τέλος, στο πέμπτο κεφάλαιο, γίνεται μια εκτεταμένη και αναλυτική περιγραφή των βασικότερων εφαρμογών των αγώγιμων πολυμερών, σήμερα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1.

Κατηγορίες & Δομή των Πολυμερών

1.1 Ιστορική Αναδρομή

Η αναζήτηση του ανθρώπου για νέα και βελτιωμένα υλικά έχει διευρυνθεί με το χρόνο και θα μπορούσε να ειπωθεί ότι είναι ακατάπαυστη. Ανάμεσα στα υλικά που τυγχάνουν ευρείας αποδοχής και χρήσης στο πέρασμα των αιώνων είναι: κομμάτια βράχων και πέτρες, άμμος, χώμα και διάφορα κεραμικά αντικείμενα. καρφιά, κέρατα, δέρματα και οστά ζώων, το ξύλο, τα φύλλα και φυτικές ίνες, που περιλαμβάνουν το χόρτο και άχυρο, το βαμβάκι, τον κοκοφοίνικα, την κάνναβη, το μαλλί και πολλές άλλες ίνες φυτικής και ζωικής προέλευσης, ίνες από μετάξι που προέρχονται από έντομα, φυσικά κόμμεα/κόμμεα που σχηματίζουν μεμβράνη και ρητίνες (πχ. άγαρ, κολοφώνιο, shellac κλπ.) ορυκτά καύσιμα, δηλαδή άνθρακας, λιγνίτης, φυσικό αέριο και πετρέλαιο, γυαλί και χαλαζίας, καθώς και μέταλλα και κράματα που προέρχονται από ορυκτά και μεταλλεύματα (Ghosh, 2006). Τα πολυμερή, ως κατηγορία υλικών με δυνατότητα χρήσης ως καουτσούκ, ρητίνες, πλαστικά και σύνθετα υλικά, καθώς και ως συγκολλητικά, ελάσματα και επιστρώσεις ήρθαν σχεδόν στο τέλος της αλυσίδας των ανακαλύψεων και των εξελίξεων των υλικών. Το έναυσμα της επιστήμης των πολυμερών και των πολυμερών υλικών εντοπίζεται στη δεύτερη και την τρίτη δεκαετία του εικοστού αιώνα (Ghosh, 2006).

Αλλά τι είναι το πολυμερές; Είναι ένας όρος που εισήχθη το 1866 από τον Berthelot, ο οποίος, σε άρθρο του που δημοσιεύθηκε στο Δελτίο της Χημικής Εταιρείας της Γαλλίας, σημείωσε ότι το στυρόλιο που θερμαίνεται στους 200° C, σε λίγες ώρες μετατρέπεται σε ρητινώδες πολυμερές. Ήταν το πρώτο αναγνωρισμένο συνθετικό πολυμερές (Fontanille and Gnanou, 2008). Τα πολυμερή υπάρχουν σε φυσική μορφή από τότε που άρχισε η ζωή, όπως το DNA, το RNA, οι πρωτεΐνες και οι πολυσακχαρίτες, που διαδραματίζουν καίριο ρόλο στη φυτική και ζωική ζωή. Από τους πρώτους χρόνους, ο άνθρωπος έχει εκμεταλλευτεί τα φυσικά πολυμερή ως υλικά για την παροχή ρουχισμού, διακόσμησης, καταφυγίων, εργαλείων, όπλων, γραφικής ύλης και προς ικανοποίηση άλλων αναγκών. Η έλλειψη ορισμένων από αυτά τα υλικά είχε ωθήσει διάφορους ερευνητές, στα τέλη του 19ου αιώνα,

να μετατρέψουν τα φυσικά πολυμερή σε τεχνητά πολυμερή. Έτσι, δημιούργησαν τη νιτροκυτταρίνη (κυτταρινικό, τεχνητό μετάξι) για την αντικατάσταση του ελεφαντόδοντου, του μεταξιού, ενώ πολλά υλικά με τις νέες ιδιότητες τους ήρθαν να δώσουν ώθηση σε νέες εφαρμογές (Park and Solorio, 2017).

Είναι ευρέως αποδεκτό ότι η απαρχή της σημερινής βιομηχανίας πολυμερών εντοπίζεται στο 19^ο αιώνα, όταν έγιναν σημαντικές ανακαλύψεις σχετικά με την τροποποίηση ορισμένων φυσικών πολυμερών. Κατά τον 18^ο αιώνα, ο Thomas Hancock έδωσε μια ιδέα για την τροποποίηση του φυσικού καουτσούκ. Αργότερα, ο Charles Goodyear βελτίωσε τις ιδιότητες του φυσικού καουτσούκ μέσω της διαδικασίας βουλκανισμού με θείο. Ο βακελίτης ήταν το πρώτο συνθετικό πολυμερές που παρήχθη το 1909 και σύντομα ακολουθήθηκε από την συνθετική ίνα, το ρεγιόν, το οποίο αναπτύχθηκε το 1911. Η συστηματική μελέτη της επιστήμης των πολυμερών ξεκίνησε μόνο περίπου έναν αιώνα πίσω, με το πρωτοποριακό έργο του Herman Staudinger. Ο Staudinger πρότεινε την έννοια των πολυμερών με την έννοια που τη χρησιμοποιούμε σήμερα. Το 1919 σε δημοσίευση του, διατύπωσε ότι οι ενώσεις υψηλού μοριακού βάρους αποτελούνται από μεγάλα ομοιοπολικά συνδεδεμένα μόρια (Kratohvíl, 2002; Fontanille and Gnanou, 2008; Park and Solorio, 2017). Η ανακάλυψη αυτή του απέφερε το βραβείο Νόμπελ το 1953, εφόσον αποτελεί τη βάση όλων των επιστημών των μακρομορίων. Ωστόσο, μόνο κατά την επόμενη δεκαετία η «μακρομοριακή» θεωρία αντικατέστησε οριστικά την «μικκυλιακή» θεωρία στην οποία αντιτάχθηκε (Fontanille and Gnanou, 2008; Park and Solorio, 2017).

Το 1933, η επιχείρηση ICI¹ στο Ηνωμένο Βασίλειο, πέτυχε για πρώτη φορά τον πολυμερισμό του αιθυλενίου. Το αποτέλεσμα ήταν ένα εντελώς νέο υλικό: το πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας. Πρόκειται για ένα πολυμερές εξαιρετικής σημασίας, το οποίο εξακολουθεί να παράγεται σήμερα σε κλίμακα αρκετών δεκάδων εκατομμυρίων τόνων. Κατά την ίδια δεκαετία (1938), ο W. Carothers και η ερευνητική του ομάδα (Dupont de Nemours) ανακάλυψαν πολυαμίδια (νάυλον) και έδειξαν ότι η χημεία των πολυμερών θα μπορούσε να παράγει υλικά, των οποίων οι μηχανικές ιδιότητες θα μπορούσαν να είναι καλύτερες από εκείνες των φυσικών πολυμερών. Από τη δεκαετία 1940-1950, τα πολυμερή χρησιμοποιήθηκαν ως υποκατάστατα για μια σειρά από παραδοσιακά υλικά. Ωστόσο, το εγχείρημα δεν αντιμετωπίστηκε πάντοτε με τον σεβασμό που του άξιζε, γεγονός που

¹ Imperial Chemical Industries

οδήγησε σε φήμες περί κακής ποιότητας των κατασκευαζόμενων αντικειμένων². Η έρευνα που διεξήχθη στα βιομηχανικά και ακαδημαϊκά εργαστήρια, είχε σαν αποτέλεσμα τη μείωση και την εξάλειψη των κύριων ελαττωμάτων των πολυμερών, τα οποία χρησιμοποιούνται τώρα για τις πιο εξελιγμένες εφαρμογές και τους πιο προηγμένους τεχνολογικούς τομείς. Οι επιτροπές του βραβείου Νόμπελ ήθελαν να τιμήσουν αυτήν την πρωτόλεια επιστήμη, απονέμοντας τα βραβεία Χημείας ή Φυσικής σε διάφορους εκπροσώπους της: ο Staudinger ήταν ο πρώτος βραβευμένος αλλά τα επόμενα βραβεία περιλαμβάνουν τους Ziegler και Natta, Flory, McDiarmid, Shirakawa, Heeger, και πιο πρόσφατα, την ομάδα των Chauvin, Grubbs και Schrock. Ο Pierre-Gilles de Gennes τιμήθηκε επίσης από την κριτική επιτροπή με το βραβείο Νόμπελ και παρά το γεγονός, ότι τα πολυμερή ήταν μόνο ένα από τα αντικείμενα ενδιαφέροντος του, το όνομα του είναι άρρηκτα συνδεδεμένο με τον τομέα της επιστήμης των πολυμερών (Fontanille and Gnanou, 2008; Park and Solorio, 2017).

Παρόλο που εισήχθησαν σχετικά αργά στην αλυσίδα των υλικών, τα πολυμερή κατέχουν σήμερα μια εξέχουσα στον σύγχρονο χάρτη των υλικών. Ως προς τις προοπτικές εφαρμογής και τα χαρακτηριστικά απόδοσης, καθώς και την ποικιλία ιδιοτήτων και ποικιλομορφίας, προσφέρουν καινοτομία και ευελιξία, που δύσκολα μπορούν να συνδυαστούν με οποιοδήποτε άλλο είδος υλικού. Τα πολυμερή έχουν εξελιχθεί σε βάθος και σε μεγάλο βαθμό στη διαμόρφωση του σημερινού ανθρώπινου πολιτισμού. Ακόμα κι αν οι επιστήμονες, ιδιαίτερα οι χημικοί, μιλούσαν για τα πολυμερή νωρίτερα στις αρχές του εικοστού αιώνα, παρέμεινε πολλή σύγχυση σχετικά με τη βασική κατανόηση των δομών των πολυμερών μορίων. Ήταν μια κοινή εμπειρία για τους χημικούς που δουλεύουν με πολυμερή, ότι τα περισσότερα τέτοια υλικά ήταν πολύ παχύρρευστα και κολλώδη υπό συνθήκες τήγματος ή διαλύματος. Οι προσπάθειες να βρεθούν τα μοριακά βάρη τους από αραιά διαλύματα σε κατάλληλους διαλύτες με κρυοσκόπηση, συχνά παρήγαγαν μη αναπαραγώγιμες, αμφίβολες και αβέβαιες και μερικές φορές πολύ υψηλές τιμές. Για το φυσικό καουτσούκ, τα παράγωγα από ρεγίον και την κυτταρίνη, μετρήθηκαν μοριακά βάρη που κυμαίνονταν μεταξύ 45.000 και 50.000 ή και υψηλότερα. Τέτοιες τιμές υψηλού μοριακού βάρους υπονοούσαν ότι τα σχετικά πολυμερή μόρια ήταν πραγματικά πολύ μεγάλα. Αλλά αυτή η άποψη δεν έγινε αποδεκτή εν όψει μιας συνολικής έλλειψης δομικής αντίληψης σχετικά με τέτοια μεγάλα μόρια. Οι χημικοί συνέχισαν να ευνοούν την έννοια των μεγάλων συσχετίσεων πολύ μικρότερων μορίων σύντομων αλυσίδων ή κυκλικών δομών. Μια κατάσταση αυξανόμενου

² Η βελτίωση των ιδιοτήτων τους απέσυρε σταδιακά την κακή τους φήμη και, επί του παρόντος, μπορεί κανείς να πει τώρα: "Δεν υπάρχουν κακά πολυμερή, μόνο κακές εφαρμογές τους" (Fontanille and Gnanou, 2008).

διλήμματος και σύγχυσης προσδίδει νέα ώθηση στη σκέψη για το μέγεθος, το σχήμα, την πολυπλοκότητα και τα πρότυπα συμπεριφοράς των μοριακών συστημάτων που ονομάζονται πολυμερή (Ghosh, 2006).

Πίνακας 1. Ιστορικά Σημεία Αναφοράς για τα Πολυμερή Υλικά (Fontanille and Gnanou, 2008)

1838: Ο A. Payen ταυτοποιεί μια ένωση του τύπου $(C_6H_{10}O_5)_N$ που εξάγεται από το ξύλο και την οποία ονομάζει κυτταρίνη.

1844: Ο CH. Goodyear επιτυγχάνει το βουλκανισμό του φυσικού καουτσούκ χρησιμοποιώντας θείο.

1846: Ο C. Schonbein παρασκευάζει το 1ο τεχνητό πολυμερές, τη νιτροκυτταρίνη, μέσω της εστεροποίησης της κυτταρίνης με μείγμα νιτροσουλφορικού οξέος.

1866: Ανακάλυψη του πολυστυρενίου από τον M. Berthelot.

1883: Ο H. de CHARDONNET παρασκευάζει τεχνητό μετάξι με την ύφανση ενός συμπυκνωμένου διαλύματος νιτροκυτταρίνης.

1907: Πρώτα συνθετικά καουτσούκ με conjugated πολυμερισμό, A. Hoffmann.

1910: Βιομηχανοποίηση της διαδικασίας παραγωγής του πρώτου συνθετικού πολυμερούς, από τον L. Baekeland. οι ρητίνες φαινόλης-φορμόλης παράγονται με την ονομασία "βακελίτης".

1919: Ο H. Staudinger προτείνει τη μακρομοριακή θεωρία, ανοίγοντας έτσι το δρόμο για την επιστήμη και την τεχνολογία των πολυμερών.

1925: Επιβεβαίωση της μακρομοριακής θεωρίας από τον Th. Svedberg. Καταφέρνει να μετρήσει τη μοριακή μάζα ενός πολυμερούς με υπερφυγοκέντρωση.

1928: Οι K. Meyer και H. Mark καθιερώνουν τη σύνδεση μεταξύ της μοριακής δομής και της κρυσταλλογραφικής δομής των πολυμερών.

1933: Ριζικός πολυμερισμός αιθυλενίου υπό υψηλή πίεση, από τους E. Fawcett και R. Gibson (I.C.I.).

1938: Πρώτα συνθετικά πολυαμίδια ("νάιλον") που παράγονται από τον W. Carothers (DuPont de Nemours).

1942: Οι P. Flory και M. Huggins προτείνουν την πρώτη θεωρία σχετικά με τη συμπεριφορά των πολυμερών σε διάλυμα.

1943: Η οικογένεια των πολυουρεθάνων ανακαλύφθηκε από τον O. Bayer.

1947: T. Alfrey και C. Price προτείνουν τη θεωρία της αλυσίδας.

1953: Ο F. Crick και ο J. Watson (Βραβείο Νόμπελ Ιατρικής του 1962) προτείνουν τη δομή διπλής έλικας του DNA.

1953: K. Ziegler πολυμερίζει αιθυλένιο υπό χαμηλή πίεση.

1954: Ο G. Natta ανακαλύπτει το ισοτακτικό πολυπροπένιο.

1955: Καθιέρωση σχέσης μεταξύ του χρόνου χαλάρωσης αλυσίδων πολυμερούς και της μεταβολής στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης από τους M. Williams, R. Landel και J. Ferry.

1956: Ανακάλυψη του "ζωντανού" πολυμερισμού από τον M. Szwarc.

1957: Οι πρώτοι πολυμερείς μονοκρυστάλλοι δημιουργήθηκαν από τον A. Keller.

1959: Ανάπτυξη της χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγέθους από τον J. Moore.

1960: Ανακάλυψη θερμοπλαστικών ελαστομερών ξεκινώντας από συμπολυμερή κατά συστάδες.

1970-1980: Ανάπτυξη των νόμων κλίμακας και της αντίληψης των πολυμερικών αλυσίδων στην τετηγμένη κατάσταση, από την P-G. de Gennes.

1974: Ανάπτυξη αρωματικών πολυαμιδίων από την εταιρεία DuPont de Nemours.

1980: Οι W. Kaminsky και H. Sinn χρησιμοποιούν το συνδυασμό αλουμινοξάνων / μεταλλοκενίων για τον πολυμερισμό ολεφινών.

1982: Ο T. Otsu εισάγει την έννοια του ελεγχόμενου ριζικού πολυμερισμού.

1986: Τα πρώτα δενδριμερή συντίθενται από τον D. Tomalia.

1994: Ο ελεγχόμενος ριζικός πολυμερισμός με μεταφορά ατόμων, αναπτύχθηκε από τους κ. Sawamoto και K Matyjaszewski.

2000: Οι H. Shirakawa, A.J. Heeger και A.G. McDiarmid λαμβάνουν το Νόμπελ Χημείας για την εργασία τους σε φυσικά αγωγία πολυμερή.

2005: Το Νόμπελ Χημείας απονέμεται στους Y. Chauvin, R. Grubbs και R. Schrock για την εργασία τους σχετικά με την αντίδραση της μετάθεσης και την εφαρμογή της στα πολυμερή.

1.2 Σύνθεση Πολυμερών και Πολυμερισμός

1.2.1 Σύνθεση Πολυμερών

Η λέξη «πολυμερές» είναι η ελληνική λέξη: πολυ- σημαίνει πολλά και μερικά σημαίνει μονάδα ή τμήματα, ήτοι ένα πολυμερές είναι ένα μεγάλο μόριο που περιλαμβάνει επαναλαμβανόμενες δομικές μονάδες ενωμένες με τους ομοιοπολικούς δεσμούς. Ο όρος πολυμερές ορίζεται ως πολύ μεγάλα μόρια που έχουν μεγάλη μοριακή μάζα (103-107u). Αυτά αναφέρονται επίσης ως μακρομόρια, τα οποία σχηματίζονται με την ένωση επαναλαμβανόμενων δομικών μονάδων σε μεγάλη κλίμακα. Τα απλά μοριακά είδη από τα οποία μπορεί να ληφθεί μόριο πολυμερικής αλυσίδας, ή στα οποία μπορεί να αποδομηθεί ένα πολυμερές μοριακό σύστημα, ονομάζεται μονομερές (Ghosh, 2006; Bassam, 2017).

Σύμφωνα με τον ορισμό της IUPAC³ ένα πολυμερές είναι μια ουσία που αποτελείται από μόρια που χαρακτηρίζονται από την πολλαπλή επανάληψη ενός ή περισσότερων ειδών ατόμων ή ομάδων ατόμων (επαναλαμβανόμενες δομικές μονάδες) που συνδέονται μεταξύ τους σε ποσότητες επαρκείς για την παροχή ενός συνόλου ιδιοτήτων που δεν μεταβάλλονται σημαντικά με την προσθήκη μερικών από τις δομικές επαναλαμβανόμενες μονάδες (Rathgeber, χ.χ.).

1.2.2 Πολυμερισμός

Ο μηχανισμός της σύνθεσης των φυσικών πολυμερών στους ζωντανούς οργανισμούς, ή βιοσύνθεση, είναι εξαιρετικά περίπλοκος και αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα θέματα βιοχημείας. Η χημεία του σχηματισμού των μακρομορίων μπορεί πιο εύκολα να περιγραφεί μέσα από τα συνθετικά πολυμερή. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, οι ουσίες χαμηλού μοριακού βάρους που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση πολυμερών ονομάζονται μονομερή. Λόγω της ειδικής δομής και της δραστηριότητάς τους, τα μονομερή μπορούν να υποστούν μια αντίδραση, που ονομάζεται πολυμερισμός (Kratochvíl, 2002).

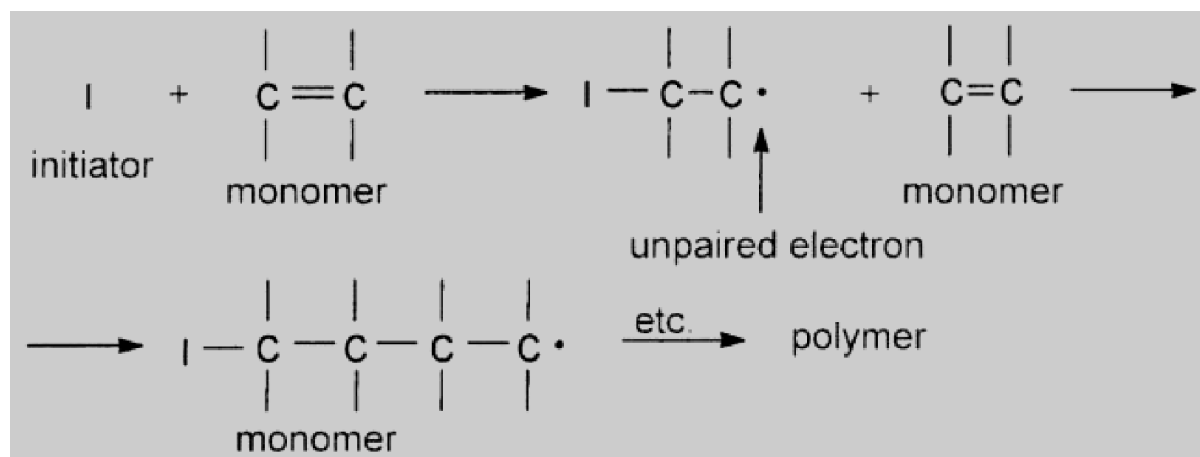
Ο πολυμερισμός είναι χημική αντίδραση στην οποία δύο ή περισσότερα από δύο μόρια μιας ή περισσότερων από μία ουσιών, συνδυάζονται μαζί για να σχηματίσουν ένα μόριο υψηλού μοριακού βάρους. Ο αριθμός μονομερών που αποτελούν μια αλυσίδα πολυμερούς

³ International Union of Pure and Applied Chemistry

ονομάζεται βαθμός πολυμερισμού (DP) και είναι ευθέως ανάλογος προς τη γραμμομοριακή μάζα του πολυμερούς. Μια διάταξη ενός μικρού αριθμού μονάδων μονομερούς εντός μίας μακρομοριακής αλυσίδας, ονομάζεται αλληλουχία και οι πρώτοι όροι της σειράς αλληλουχιών αναφέρονται ως dyad, triad, tetrad, pentad και ούτω καθεξής. Αλυσίδες αποτελούμενες από μικρό αριθμό μονομερών μονάδων ονομάζονται ολιγομερή. Τυπικά, οι βαθμοί πολυμερισμού ολιγομερών κυμαίνονται από 2 έως μερικές δεκάδες. Συνθετικά πολυμερή λαμβάνονται με αντιδράσεις γνωστές ως αντιδράσεις πολυμερισμού, οι οποίες μετασχηματίζουν απλά μόρια που ονομάζονται μονομερή μόρια (ή μονομερή) σε ένα ομοιοπολικό συγκρότημα μονάδων μονομερούς ή πολυμερούς. Όταν ένα πολυμερές περιέχει περισσότερα από ένα είδη επαναλαμβανόμενων μονάδων στη μοριακή δομή της αλυσίδας, ονομάζεται συμπολυμερές. Τα πολυμερή της κλίμακας μοριακού βάρους 1.000 - 20.000 κοινώς ονομάζονται χαμηλά πολυμερή και αυτά που έχουν μοριακό βάρος > 20.000 αναφέρονται συνήθως ως υψηλά πολυμερή (Kratochvíl, 2002; Ghosh, 2006; Bassam, 2017).

Ως παραδείγματα, θα περιγραφούν δύο βασικοί και σχετικά απλοί τύποι αντιδράσεων πολυμερισμού, δηλαδή ο πολυμερισμός ριζών και ο πολυμερισμός συμπύκνωσης (Kratochvíl, 2002).

Η ικανότητα των μονομερών να πολυμερίζονται ριζικά πιο συχνά εξαρτάται από την παρουσία ενός διπλού δεσμού μεταξύ δύο γειτονικών ατόμων άνθρακα στο μόριο. Κάθε ένας από τους δύο δεσμούς σχηματίζεται από δύο ηλεκτρόνια, που μοιράζονται και τα δύο άτομα άνθρακα. Μέσα από τη δράση των ουσιών που ονομάζονται εκκινητές, ένας από τους δεσμούς αποσυνδέεται με τέτοιο τρόπο, ώστε ένα από τα ηλεκτρόνια του να σχηματίζει δεσμό με το μόριο εκκινητή και το δεύτερο ηλεκτρόνιο να παραμένει ελεύθερο, μη συζευγμένο, για σύντομο χρονικό διάστημα. Οι δομές με μη συζυγή ηλεκτρόνια ονομάζονται ελεύθερες ρίζες ή απλώς ρίζες και συνεπώς προκύπτει ο όρος πολυμερισμός ρίζας. Η ρίζα που προκύπτει από την αντίδραση ενός μορίου εκκινητή με ένα μόριο μονομερούς, έχει τη δυνατότητα να αποσυνδέσει έναν από τους δύο δεσμούς του διπλού δεσμού ενός άλλου μορίου μονομερούς και έτσι να προσκολληθεί στο άλλο μόριο δίνοντας δύο ενωμένες μονομερείς μονάδες με μια ελεύθερη ρίζα. Αυτή η αντίδραση προσθήκης επαναλαμβάνει αρκετές εκατοντάδες έως αρκετές χιλιάδες φορές και με αυτόν τον τρόπο δημιουργείται ένα πολυμερές μόριο. Η διαδικασία ριζικού πολυμερισμού μπορεί να αναπαρασταθεί από το σχήμα που φαίνεται στο Σχ.1 (Harris; 1981; Kratochvíl, 2002).



Σχήμα 1. Σχηματική Απεικόνιση του Πολυμερισμού Ρίζας

Η συμπύκνωση στην οργανική χημεία σημαίνει αντιδράσεις στις οποίες δύο μόρια συνδέονται δημιουργώντας ένα μεγαλύτερο μόριο ενώ ένα μικρό μόριο, συχνά ένα μόριο νερού, εξαλείφεται. Προκειμένου να χρησιμοποιήσουμε την αρχή της συμπύκνωσης για τη σύνθεση των μακρομορίων, πρέπει να εκκινήσουμε με ένα μονομερές ή περισσότερους από έναν τύπο μονομερών, τα μόρια των οποίων έχουν δύο ή περισσότερες λειτουργικές ομάδες ικανές να συμπυκνώσουν (Ebewele, 2000; Kratochvíl, 2002).

Ένας εναλλακτικός τρόπος για τη σύνθεση πολυεστέρων είναι να εκκινήσουμε από δύο μονομερή, δηλαδή ένα δικαρβοξυλικό οξύ, με γενικό τύπο $\text{HOOCR}_1\text{COOH}$ και μία διαλκοόλη, δηλαδή διόλη, με γενικό τύπο HOR_2OH . Η αντίδραση αυτών των δύο μονομερών αποδίδει έναν πολυεστέρα με μια κάπως διαφορετική δομή. Εκτός από τον πολυμερισμό ρίζας και του πολυμερισμού συμπύκνωσης, υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός άλλων σημαντικών μηχανισμών πολυμερισμού. Επίσης ο αριθμός των μονομερών και των αντίστοιχων πολυμερών είναι εξαιρετικά μεγάλος, στην πραγματικότητα απεριόριστος. Από την τεράστια ποσότητα πολυμερών που περιγράφονται στη βιβλιογραφία, βιομηχανικά παράγεται μόνο ένα μέρος (Ebewele, 2000; Kratochvíl, 2002).

1.3 Ταξινόμηση Πολυμερών

Υπάρχουν διάφοροι τρόποι ταξινόμησης των πολυμερών στη βάση διαφορετικών θεωρήσεων. Μερικές από τις κύριες ταξινομήσεις περιγράφονται παρακάτω.

1.3.1 Ανάλογα με την προέλευση και την σύσταση τους

1.3.1.1 Φυσικά

Αυτά τα πολυμερή βρίσκονται στη φύση, παραδείγματος χάριν σε φυτά και ζώα. Παραδείγματα φυσικών πολυμερών είναι: πρωτεΐνες, κυτταρίνη, άμυλο, ρητίνες και καουτσούκ.

1.3.1.2 Ημισυνθετικά

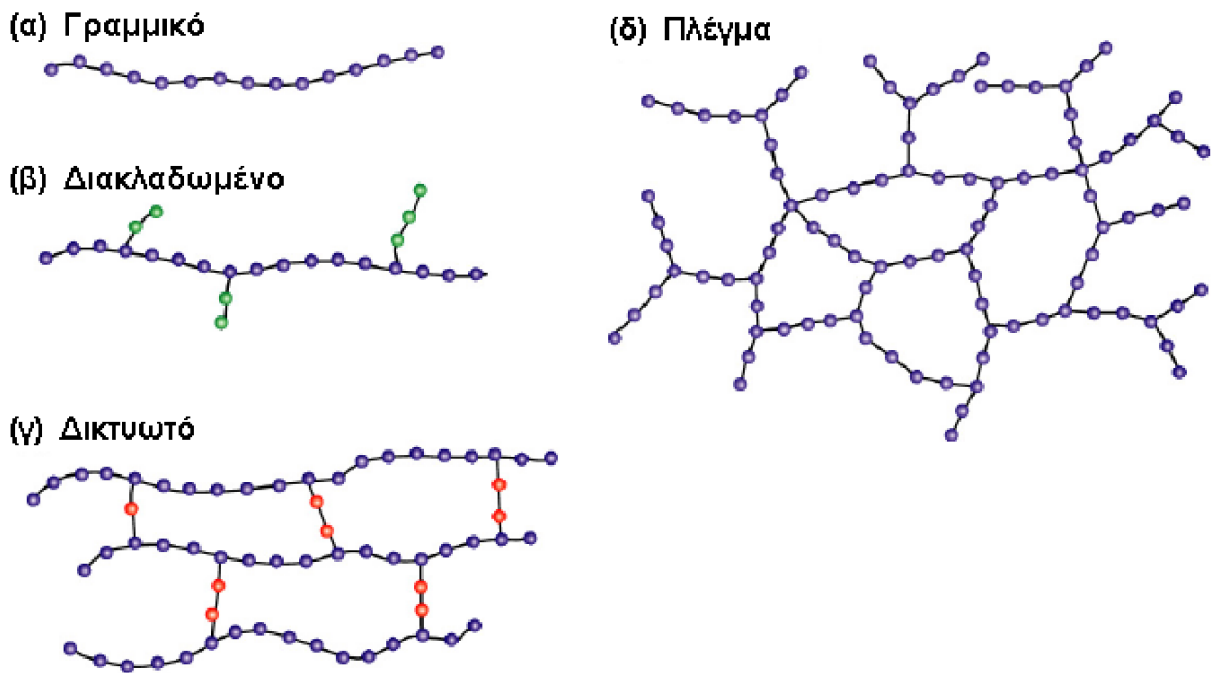
Τα πολυμερή που λαμβάνονται με απλή χημική επεξεργασία φυσικών πολυμερών για να αλλάξουν τις φυσικές τους ιδιότητες. Παράγωγα κυτταρίνης όπως οξική κυτταρίνη (ρεγιόν) και νιτρική κυτταρίνη κλπ. Είναι τα συνήθη παραδείγματα αυτής της υποκατηγορίας

1.3.1.3 Συνθετικά

Οι ίνες που λαμβάνονται με πολυμερισμό απλών χημικών μορίων στο εργαστήριο είναι συνθετικά πολυμερή, π.χ. νάιλον, πολυαιθάνιο, πολυστυρένιο, συνθετικό καουτσούκ (Buna - S), PHOTOVOLTAIC, τεφλόν κτλ. (Ebewele, 2000; Kratochvíl, 2002; Ghosh, 2006; Bassam, 2017).

1.3. 2 Ανάλογα με την δομή της αλυσίδας των πολυμερών

Υπάρχουν 3 βασικές κατηγορίες πολυμερών ανάλογα με τη δομή της πολυμερικής τους αλυσίδας (βλ. Σχ.2).



Σχήμα 2. Τύποι πολυμερών στη βάση της δομής της πολυμερικής αλυσίδας

1.3.2.1 Γραμμικά (*linear*)

Σε αυτά τα πολυμερή τα μονομερή συνδέονται μεταξύ τους και σχηματίζουν μια μακρά ευθεία αλυσίδα. Αυτές οι αλυσίδες δεν έχουν καμία πλευρική αλυσίδα, ενώ η ανάπτυξη τους γίνεται σε μία διάσταση στο χώρο π.χ. πολυαιθυλένιο, πολυστυρένιο, PVC, νάιλον, πολυεστέρες κλπ. Τα μόρια τους είναι στενά πακεταρισμένα και έχουν υψηλή πυκνότητα και αντοχή στον εφελκυσμό. Αυτά αναπαριστώνται σχηματικά στο Σχήμα 3 (Ebewele, 2000; Kratochvíl, 2002; Ghosh, 2006; Bassam, 2017).



Σχήμα 3. Γραμμικά Πολυμερή (Bassam, 2017)

1.3.2.2 Διακλαδωμένα (*branched*)

Διαθέτουν μια ευθεία, μακρά αλυσίδα που διακλαδώνονται πλευρικά, προσομοιάζοντας σε κλαδιά δέντρου. Τα μόρια τους είναι πακεταρισμένα χαλαρά και συνεπώς παρουσιάζουν χαμηλή πυκνότητα, αντοχή στον εφελκυσμό και χαμηλό σημείο τήξης π. χ. πολυπροπυλένιο, αμυλοπηκτίνη και γλυκογόνο (βλ. Σχ.4) (Ebewele, 2000; Kratochvíl, 2002; Ghosh; 2006; Bassam; 2017).



Σχήμα 4. Διακλαδωμένο Πολυμερές (Bassam. 2017)

1.3.2.3 Δικτυωτά/ Διασταυρούμενα (*crosslinked*) ή Πλέγμα (*network*)

Τα πολυμερή εκείνα στα οποία δύο γραμμικές αλυσίδες συνδέονται μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς και έχουν τρεις διαστάσεις. Ο βαθμός διασταύρωσης είναι ένας αριθμός σημείων σύνδεσης ανά μονάδα όγκου. Τα διασταυρούμενα πολυμερή είναι σκληρά, άκαμπτα και ψαθυρά λόγω της δομής του πλέγματος, που σχηματίζουν οι διασταυρούμενες συνδέσεις τους. Τα δικτυωτά πολυμερή δεν διαλύονται σε διαλύτες επειδή όλες οι αλυσίδες πολυμερών είναι ομοιοπολικά συνδεδεμένες μεταξύ τους, αλλά μπορούν να απορροφήσουν διαλύτες. Παραδείγματα ο βακελίτης, η μελαμίνη, οι ρητίνες φορμαλδεΰδης, το βουλκανισμένο ελαστικό κλπ. (Ebewele, 2000; Kratochvíl, 2002; Ghosh; 2006; Bassam; 2017). Αυτά τα πολυμερή απεικονίζονται ως εξής:



Σχήμα 5. Δικτυωτά/ Διασταυρούμενα (*crosslinked*) Πολυμερή (Bassam. 2017)

1.3.3 Ανάλογα με τον τρόπο πολυμερισμού

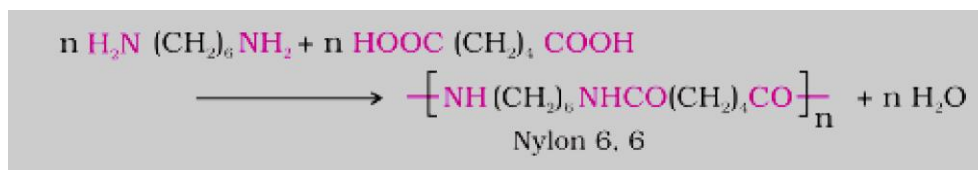
Τα πολυμερή μπορούν επίσης να κατηγοριοποιηθούν στη βάση του τρόπου πολυμερισμού τους ως ακολούθως:

1.3.3.1 Πολυμερή Προσθήκης

Τα πολυμερή προσθήκης σχηματίζονται με την επαναλαμβανόμενη προσθήκη μονομερών μορίων που έχουν διπλούς ή τριπλούς δεσμούς. Τα πολυμερή που σχηματίζονται με την προσθήκη μονομερών επανειλημμένα, χωρίς απομάκρυνση από τα προϊόντα καλούνται πολυμερή προσθήκης. π.χ. ο σχηματισμός πολυαιθυλενίου από αιθυλένιο και πολυπροπένιο από προπένιο. Ωστόσο, τα πολυμερή προσθήκης που σχηματίζονται από τον πολυμερισμό ενός μοναδικού μονομερούς είδους είναι γνωστά ως ομοπολυμερή (Ebewele, 2000; Kratochvíl, 2002; Ghosh, 2006; Bassam, 2017).

1.3.3.2 Πολυμερή Συμπύκνωσης

Αυτά σχηματίζονται από τον συνδυασμό δύο μονομερών με την απομάκρυνση μικρών μορίων όπως το νερό, η αλκοόλη ή το NH₃ π.χ. Νάιλον 6, 6 κλπ. Για παράδειγμα, το νάιλον 6,6 σχηματίζεται με συμπύκνωση εξαμεθυλενο-διαμίνης με αδιπικό οξύ (Ebewele, 2000; Kratochvíl, 2002; Ghosh, 2006; Bassam, 2017).



Σχήμα 6. Νάιλον 6.6 (Bassam, 2017)

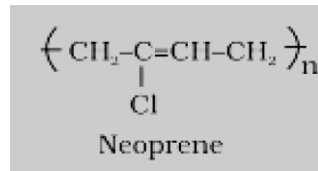
1.3.4 Ταξινόμηση με βάση τις μοριακές δυνάμεις

Οι μηχανικές ιδιότητες των πολυμερών όπως η αντοχή σε εφελκυσμό, η ανθεκτικότητα, η ελαστικότητα εξαρτώνται από τις διαμοριακές δυνάμεις, όπως τις δυνάμεις Van-der Waals και τη δέσμευση με υδρογόνο. Με βάση αυτές τις δυνάμεις τα πολυμερή ταξινομούνται ως:

1.3.4.1 Ελαστομερή ή ελαστικά (elastomers)

Αυτά είναι στερεά ελαστικά με ελαστικές ιδιότητες. Σε αυτά τα ελαστομερή πολυμερή, οι πολυμερείς αλυσίδες συγκρατούνται από τις ασθενέστερες διαμοριακές δυνάμεις. Αυτές οι αδύναμες δυνάμεις σύνδεσης επιτρέπουν την τάνυση του πολυμερούς. Λίγες «εγκάρσιες συνδέσεις» εισάγονται μεταξύ των αλυσίδων, οι οποίες βοηθούν το πολυμερές να επιστρέψει

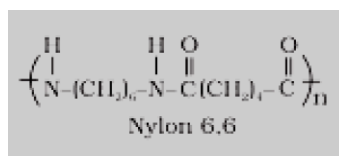
στην αρχική του θέση μετά την απελευθέρωση της δύναμης, όπως στο βουλκανισμένο καουτσούκ. Παραδείγματα είναι τα: Buna-S, Buna-N, νεοπρένιο (βλ. Σχ.7), κλπ. (Ebewele, 2000; Kratochvíl, 2002; Ghosh; 2006; Bassam; 2017).



Σχήμα 7. Νεοπρένιο (Bassam, 2017)

1.3.4.2 Ίνες

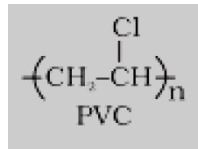
Οι ίνες είναι τα στερεά που σχηματίζουν νήμα και τα οποία έχουν υψηλή αντοχή εφελκυσμού. Αυτές οι ιδιότητες μπορούν να αποδοθούν στις ισχυρές διαμοριακές δυνάμεις όπως τη δέσμευση με υδρογόνο. Αυτές οι ισχυρές δυνάμεις οδηγούν επίσης σε στενό πακετάρισμα των αλυσίδων και έτσι προσδίδουν στα υλικά κρυσταλλική φύση, που χρησιμοποιούνται ευρέως στις κλωστοϋφαντουργικές βιομηχανίες. Παραδείγματα είναι τα πολυαμίδια (νάυλον 6, 6)(βλ. Γράφ., 8), οι πολυεστέρες (τερελένιο), κλπ. (Ebewele, 2000; Kratochvíl, 2002; Ghosh; 2006; Bassam; 2017; NPTELa, χ.χ.).



Σχήμα 8. Nylon 6.6 (Bassam, 2017)

1.3.4.3 Θερμοπλαστικά (*thermoplastic polymers*)

Αυτά είναι τα πολυμερή που παρουσιάζουν ενδομοριακές δυνάμεις μεταξύ ελαστομερών και ιών. Μπορούν να μαλακώσουν κατά την θέρμανση και να σκληρύνουν σε θερμοκρασία δωματίου ψύξης. Μπορούν να είναι πολυμερή γραμμικής ή διακλαδούμενης αλυσίδας, ενώ τα πολυμερή αυτά μπορούν να ανακυκλωθούν πολλές φορές. Παραδείγματα: πολυαιθυλένιο, πολυεστέρα, PVC (βλ. Σχ. 9) (Ebewele, 2000; Kratochvíl, 2002; Ghosh; 2006; Bassam, 2017).



Σχήμα 9. PVC (Bassam; 2017)

1.3.4.4 Θερμοσκληρυνόμενα (*thermosetting polymers*)

Αυτό το πολυμερές είναι σκληρό και δύστηκτο κατά τη θέρμανση. Τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή είναι μαλακά κατά την θέρμανση υπό πίεση και δεν επανέρχονται. Αυτά τα πολυμερή είναι διασταυρούμενα/ δικτυωτά ή βαριά διακλαδωμένα μόρια και δεν μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν ή να ανακυκλωθούν. Μερικά κοινά παραδείγματα είναι ο βακελίτης (βλ. Σχ. 10), οι ρητίνες ουρίας- φορμαλδεΐδης, κλπ. (Ebewele, 2000; Kratochvíl, 2002; Ghosh; 2006; Bassam, 2017).



Σχήμα 10. Βακελίτης (Bassam, 2017)

1.3.5 Ανάλογα με τον τύπο των μονομερών

1.3.5.1 Ομοαλυσωτά

Πολυμερή που εμπεριέχουν ένα μοναδικό τύπο επαναλαμβανόμενης μονάδας π.χ. πολυστυρένιο.

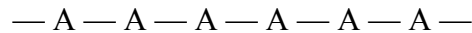
1.3.5.2 Ετεροαλυσωτά

Πολυμερή που εμπεριέχουν δύο διαφορετικά μονομερή π.χ. βουταδιένιο (Bassam; 2017).

1.3.6 Ανάλογα με τον τρόπο οργάνωσης της αλυσίδας

1.3.6.1 Ομοπολυμερή (*homopolymers*)

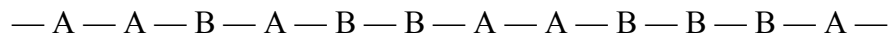
Το μόριο των ομοπολυμερών απαρτίζεται από δομικές μονάδες ενός είδους, όπως:



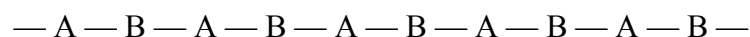
1.3.6.2 Συμπολυμερή (*copolymers*)

Είθισται το μόριο των συμπολυμερών να απαρτίζεται από δομικές μονάδες δύο (σύνηθες) ή και περισσότερων ειδών π.χ. βουταδιένιο. Σε περίπτωση που δύο μονομερή (έστω A και B) υπόκεινται μαζί σε πολυμερισμό προκύπτουν οι εξής διατάξεις στο συμπολυμερές που προκύπτει:

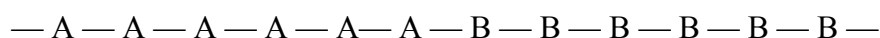
- **Τυπικό ή τυχαίο συμπολυμερές (random copolymer):** Η διάταξη των μονομερών που το απαρτίζουν του είναι τυχαία (ακανόνιστη), όπως:



- **Εναλλασσόμενο συμπολυμερές (alternating copolymer):** Τα δύο μονομερή που το απαρτίζουν διατάσσονται με εναλλαγή, όπως:

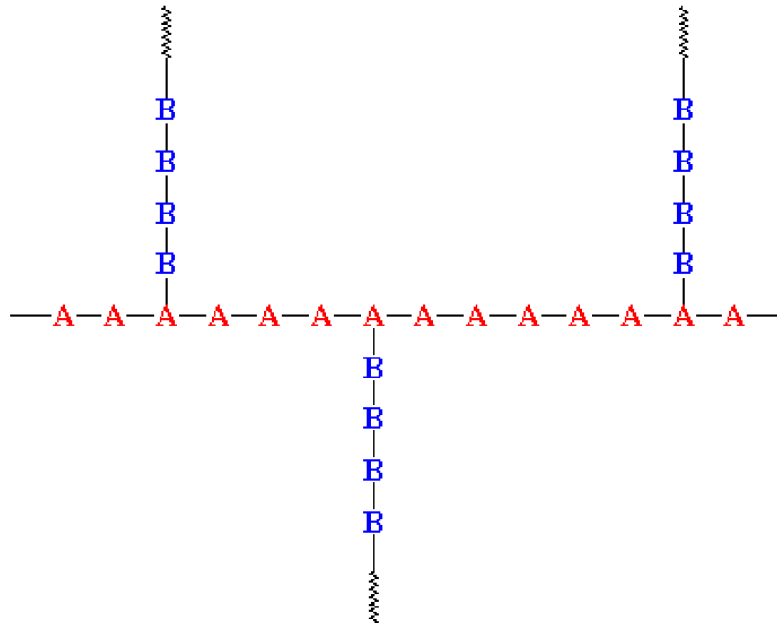


- **Αδρομερές συμπολυμερές (block copolymer):** Πρόκειται για ένα γραμμικό συμπολυμερές στο οποίο κάθε δομική μονάδα σχηματίζει ένα μπλόκ⁴, όπως:



⁴ «αδρό» ομοπολυμερές τμήμα

- **Ενοφθαλμισμένο συμπολυμερές (graft copolymer):** Είναι ένα διακλαδωμένο συμπολυμερές στο οποίο μία μονομερής μονάδα σχηματίζει τον κορμό του πολυμερούς, ενώ η άλλη μονομερής μονάδα σχηματίζει τους κλάδους (βλ. Σχ.11) (Bassam, 2017).



Σχήμα 11. Ενοφθαλμισμένο συμπολυμερές (graft copolymer) (Bassam, 2017)

1.3.7 Ανάλογα με τη μορφολογία

Στη βάση της μορφολογίας τους τα πολυμερή μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο κατηγορίες.

1.3.7.1 Κρυσταλλικά

Δεν αποτελούν τέλεια κρυσταλλικά υλικά, αλλά αντί αυτού είναι ημι-κρυσταλλικά τόσο με κρυσταλλικές, όσο και με άμορφες περιοχές. Η κρυσταλλική φάση τέτοιων πολυμερών χαρακτηρίζεται από τη θερμοκρασία τήξης τους (Ghosh, 2006; Bassam, 2017).

1.3.7.2 Άμορφα

Χαρακτηρίζονται από τη θερμοκρασία μετάβασης σε γυαλί, τη θερμοκρασία στην οποία μετασχηματίζονται απότομα από την κατάσταση γυαλιού (σκληρή) έως την ελαστική

κατάσταση (μαλακή). Αυτή η μετάβαση αντιστοιχεί στην έναρξη της κίνησης της αλυσίδας (Ghosh, 2006; Bassam, 2017).

1.3.8 Ανάλογα με την τελική χρήση

Ταξινομούνται στις ακόλουθες τρεις κατηγορίες.

1.3.8.1 Ελαστικά

Είναι διαστασιακά ασταθή. Αυτά τα πολυμερή χαρακτηρίζονται από ελαστικότητα μεγάλης εμβέλειας. Τα ελαστικά πολυμερή χαρακτηρίζονται από χαμηλή μοριακή συνοχή. Οι μηχανικές τους ιδιότητες είναι ανεπαρκείς. Η αντοχή τους σε εφελκυσμό κυμαίνεται μεταξύ 300-1000 psi.

1.3.8.2 Πλαστικά

Αυτά είναι πολύ ισχυρότερα από τα ελαστικά. Έχουν ένταση εφελκυσμού μεταξύ 4000-13000 psi. Μερικά πλαστικά είναι σκληρά, άκαμπτα και διαστασιακά σταθερά και μερικά είναι μαλακά και εύκαμπτα.

1.3.8.3 Ίνες

Είναι οι ισχυρότερες από τους τρεις διαφορετικούς τύπους πολυμερών. Έχουν αντοχή σε εφελκυσμό που κυμαίνεται μεταξύ 20000-150000 psi (Ghosh, 2006; Bassam, 2017).

1.4 Δομή των Πολυμερών

Η δομή των πολυμερών έρχεται να καθοριστεί από μια σειρά χαρακτηριστικών τους, ήτοι την σύσταση τους και τη στερεοταξική τους διεύθυνση ή απεικόνιση, που από κοινού απαρτίζουν τη χημική δομή ενός πολυμερούς, τον προσανατολισμό και τον βαθμό κρυσταλλικότητας τους, που επηρεάζουν την φυσική δομή ενός πολυμερούς, και τον σχηματισμό ή διαμόρφωση, ο οποίος κινούμενος μεταξύ των δύο δομών, αφενός αποτελεί απόρροια της στερεοταξικής διεύθυνσης και της σύστασης και αφετέρου επηρεάζει τον

προσανατολισμό που θα λάβει ένα πολυμερές, καθώς και την κρυσταλλικότητα του. Η φυσική δομή, η χημική δομή, καθώς και ο προσανατολισμός της πολυμερικής αλυσίδας ενός πολυμερούς αποτελούν τις κύριες συνιστώσες, που επηρεάζουν της ιδιότητες και συνεπώς τις εφαρμογές του (Princi, 2014).

1.4.1 Σύσταση

Η σύσταση ενός μακρομορίου αναφέρεται στον τύπο και τη διάταξη των μονομερικών δομικών μονάδων, που απαρτίζουν το πολυμερές και στην προκύπτουσα μοριακή δομή (Rathgeber, χ.χ.). Μία παράμετρος της σύστασης αφορά στην ίδια τη σύσταση της αλυσίδας του μακρομορίου και ειδικότερο τον τύπο της, τη δομική μονάδα και την αλληλουχία αυτών, καθώς επίσης και τον βαθμό του πολυμερισμού. Μια άλλη παράμετρος αφορά στο πως συστήνονται τα υποκατάστατα της αλυσίδας του πολυμερούς, δηλαδή τι είδους πλευρικές και ακραίες ομάδες σχηματίζονται, ενώ η τελευταία παράμετρος αφορά στον τρόπο που οι αλυσίδες συνδέονται μεταξύ τους, κατά ποιον τρόπο και σε τι βαθμό διακλαδίζονται και διασταυρώνονται, καθώς επίσης και τον τρόπο σχηματισμού πλέγματος (Princi, 2014).

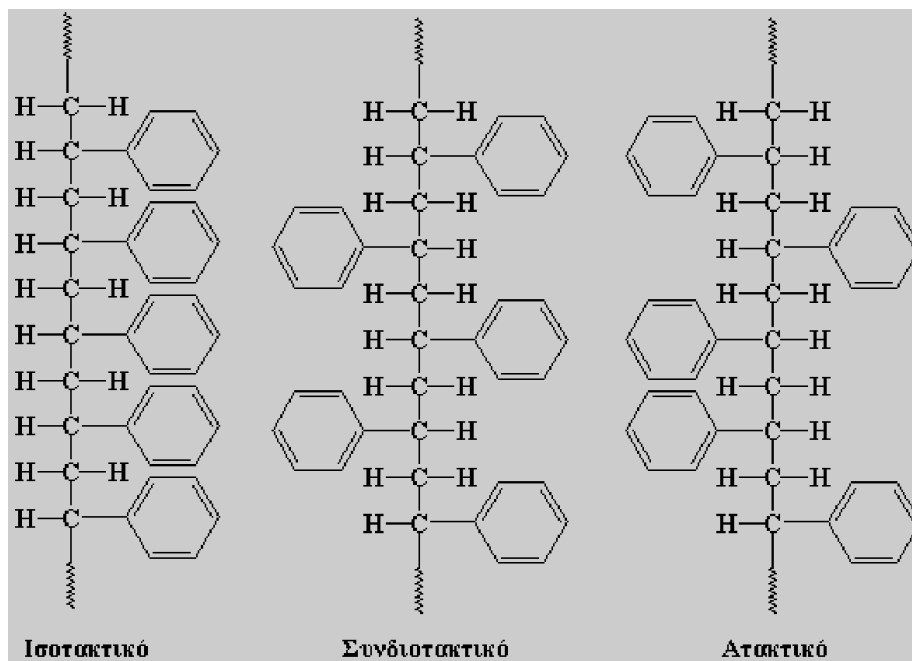
1.4.2 Στερεοταξική διευθέτηση ή Απεικόνιση

Η στερεοταξική διευθέτηση ή απεικόνιση περιγράφει τη χωρική διάταξη των ατόμων μέσα στο μόριο και ειδικότερο το πως διατάσσονται τα υποκατάστατα γύρω από το εν λόγω άτομο και πως οι μικροστερεοταξικές διευθετήσεις διαδέχονται η μία την άλλη εντός της πολυμερικής αλυσίδας. Με άλλα λόγια, η στερεοταξική διευθέτηση περιγράφει την γεωμετρική διάταξη στα πολυμερή που προκύπτει από την αλληλουχία των ατόμων και καθορίζεται από τους χημικούς δεσμούς. Η κανονικότητα και η συμμετρία των πλευρικών ομάδων μπορεί να επηρεάσει έντονα τις ιδιότητες των πολυμερών. Οι πλευρικές ομάδες είναι άτομα ή μόρια με ελεύθερους δεσμούς, που ονομάζονται ελεύθερες ρίζες, όπως το H, το O, το μεθύλιο κ.λπ., ενώ η διαμόρφωση ενός πολυμερούς δεν μπορεί να μεταβληθεί εκτός εάν σπάσουν ή αναδιαταχτούν οι χημικοί δεσμοί (Princi, 2014; Rathgeber, χ.χ.).

Η στερεοταξική κανονικότητα (stereoregularity) ή (tacticity) αναφέρεται στην κανονικότητα στην διάταξη των προσαρτημένων ή υποκατάστατων ομάδων (pendant groups) κατά μήκος της πολυμερικής αλυσίδας σε σχέση με μόρια ασύμμετρου άνθρακα ή τους διπλούς δεσμούς. Με απλά λόγια, η τακτικότητα αντιπροσωπεύει τον τρόπο με τον οποίο οι

προσαρτημένες ομάδες είναι διατεταγμένες κατά μήκος της αλυσίδας της σπονδυλικής στήλης (backbone) ενός πολυμερούς, πράγμα που σχετίζεται αυστηρά με την απεικόνιση του. Για παράδειγμα, τα πολυμερή βινυλίου μπορούν να υπάρχουν σε τρεις εναλλακτικές χωρικές διατάξεις. Αυτές μπορούν να απεικονισθούν με την σχεδίαση του σκελετού σε εκτεταμένη επίπεδη διαμόρφωση ζιγκ-ζαγκ και στη συνέχεια τον προσδιορισμό των τριών πιθανών χωρικών διευθετήσεων της ομάδας υποκαταστάτη σε σχέση με τον ασύμμετρο άνθρακα (βλ. Σχ.12) (Princi, 2014):

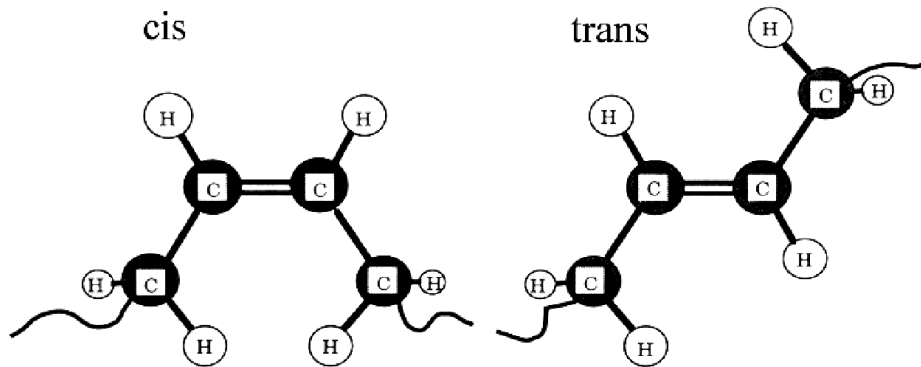
- **Ισοτακτικό πολυμερές:** όλοι οι υποκαταστάτες βρίσκονται στην ίδια πλευρά της κύριας αλυσίδας.
- **Συνδιοτακτικό πολυμερές:** κάθε διαδοχικός υποκαταστάτης συνδέεται με αντίθετες πλευρές της κύριας αλυσίδας.
- **Ατακτικό πολυμερές:** η διάταξη των συνδεδεμένων υποκαταστατών είναι τυχαία (Ghosh, 2006; Princi, 2014).



Σχήμα 12. Ισοτακτικά, Συνδιοτακτικά και Ατακτικά Πολυμερή

Μια άλλη μορφή στερεοτακτικής διάταξης του υποκαταστάτη σε ένα κεντρικό διπλό δεσμό, καλείται cis-trans ισομέρεια. Προκειμένου να γίνει κατανοητή η cis-trans ισομέρεια, παρατίθεται το παράδειγμα του 1,3-βουταδιενίου, που μπορεί να πολυμεριστεί για να δώσει 1,2-πολυβουταδιένιο ή οποιοδήποτε από τα δύο γεωμετρικά ισομερή του 1,4-πολυβουταδιενίου. Αυτά τα δύο ισομερή ονομάζονται cis και trans 1,4-πολυβουταδιένιο (βλ. Σχ.13). Στην περίπτωση του cis-πολυβουταδιενίου, το πρώτο και τέταρτο άτομο άνθρακα βρίσκονται στην ίδια πλευρά του κεντρικού διπλού δεσμού, και στην περίπτωση του trans-

ισομερούς, στις αντίθετες πλευρές του κεντρικού διπλού δεσμού (Ebewele, 2000; Rathgeber, χ.χ.).



Σχήμα 13. Cis και trans ισομέρεια του πολυβουταδιένιου (Rathgeber, χ.χ.).

1.4.3 Σχηματισμός ή Διαμόρφωση

Ο σχηματισμός ή διάταξη αναφέρεται στις χωρικές διατάξεις που μπορεί να επιτύχει μία αλυσίδα με περιστροφές γύρω από τους απλούς δεσμούς. Η διαμόρφωση του πολυμερούς περιγράφει την κανονική χωρική τρισδιάστατη διάταξη του σκελετού του πολυμερούς και την μικροσκοπική αλληλουχία των πολυμερών αλυσίδων. Αυτή η διάταξη παράγεται με περιστροφή γύρω από τους απλούς δεσμούς ενός ατόμου άνθρακα. Τα πολυμερή που μπορούν να υποστούν κρυστάλλωση υποθέτουν μια κανονική διαμόρφωση (π.χ., το PE κρυσταλλοποιείται σε μια πλήρως εκτεταμένη επίπεδη ζιγκ-ζαγκ διαμόρφωση). Πολυμερή με μικρούς ογκώδεις υποκαταστάτες, που απέχουν μεταξύ τους κατά μήκος της αλυσίδας, συχνά υποθέτουν μια ελικοειδή διαμόρφωση στην κρυσταλλική φάση. Αυτή η διαμόρφωση επιτρέπει στους υποκαταστάτες να πακετάρονται σφιχτά μεταξύ τους χωρίς αισθητή παραμόρφωση των δεσμών στην αλυσίδα. Αντίθετα, τα άμορφα πολυμερή υπάρχουν σε μια εντελώς τυχαία διαμόρφωση, γνωστή ως τυχαία σπείρα. Η δύναμη της έλξης μεταξύ των πολυμερών μορίων (και συνεπώς των φυσικών και μηχανικών ιδιοτήτων τους) επηρεάζεται έντονα από τη χωρική τους διάταξη (Princi, 2014).

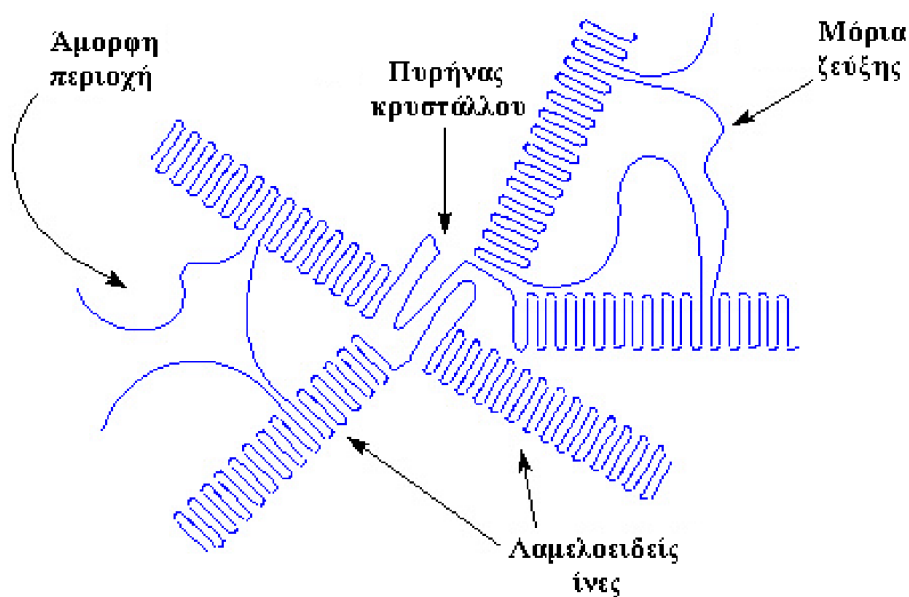
1.4.4 Κρυσταλλικότητα

Οι γραμμικές αλυσίδες των πολυμερών μπορούν να διαταχθούν κατά τρόπο άτακτο, οπότε και τα πολυμερή χαρακτηρίζονται άμορφα, ή τακτικό, οπότε ονομάζονται κρυσταλλικά. Τα εντελώς άμορφα πολυμερή, γενικά, υποτίθεται ότι αποτελούνται από τυχαία αναδιπλούμενες και περιπλεκόμενες αλυσίδες. Ένα ημι-κρυσταλλικό πολυμερές περιέχει περιοχές της τρισδιάστατης αλληλουχίας στην ατομική (και όχι μακρομοριακή) κλίμακα, που συνήθως προκύπτουν από την ενδομοριακή αναδίπλωση ή / και τη στοίβαξη παρακείμενων αλυσίδων. Δεν υπάρχει πολυμερές που να είναι ολοκρυσταλλικό. Πολλά πολυμερή περιέχουν ένα μείγμα από άμορφες και κρυσταλλικές περιοχές, άλλες είναι εξαιρετικά κρυσταλλικές (π.χ., PP, συνδιοτακτικό PS, νάιλον και Kevlar) και μερικά είναι πολύ άμορφα (π.χ. PMMA, ατακτικό PS, PC, PI και PB) (Princi, 2014).

Ο βαθμός κρυσταλλικότητας μπορεί να εκφραστεί ως 0 για ένα εντελώς μη κρυσταλλικό (άμορφο) πολυμερές και μέχρι 1 για ένα εντελώς κρυσταλλικό πολυμερές. Πολυμερή με ένα βαθμό κρυσταλλικότητας που προσεγγίζει το 0 ή 1 τείνουν να είναι διαφανή, ενώ τα πολυμερή με ενδιάμεσους βαθμούς κρυσταλλικότητας τείνουν να είναι αδιαφανή, ως αποτέλεσμα της σκέδασης του φωτός από κρυσταλλικές ή υαλώδεις περιοχές. Για πολλά πολυμερή, μειωμένη κρυσταλλικότητα μπορεί συνεπώς να συνδεθεί και με αυξημένη διαφάνεια (Wainwright et al., 1976; Princi, 2014).

Τα ημι-κρυσταλλικά πολυμερή είναι πιο σκληρά, ανθεκτικότερα και γενικά πιο ανθεκτικά στην κρούση από τους άμορφους ομολόγους τους. Η κρυσταλλικότητα καθιστά ένα υλικό ανθεκτικό και εύθραυστο, ενώ ένα εντελώς κρυσταλλικό πολυμερές είναι πολύ εύθραυστο για να χρησιμοποιηθεί ως πλαστικό. Οι άμορφες περιοχές δίνουν σκληρότητα στο πολυμερές επειδή μπορούν να απορροφήσουν την τάση, χάρη στην ευκαμψία των θερμοπλαστικών πολυμερών. Στην κρυσταλλική φάση, η έλξη ανάμεσα στις μακρομοριακές αλυσίδες είναι ισχυρότερη σε σχέση με την άμορφη φάση. Ως συνέπεια, τα θερμοπλαστικά που διαθέτουν ένα μεγάλο κρυσταλλικό λόγο μαλακώνουν και τήκονται σε υψηλότερες θερμοκρασίες και είναι ανθεκτικότερα από τα επικρατέστερα άμορφα. Η ελαστικότητα στην άμορφη φάση τους δεν είναι ένα μόνιμο χαρακτηριστικό, αλλά εξαφανίζεται στην θερμοκρασία μετάβασης στην υαλώδη φάση, κάτω από την οποία «ψύχεται» η μοριακή αλυσίδα και γίνεται άκαμπτη, επειδή τα άτομα που σχηματίζουν την αλυσίδα έχουν χάσει την ικανότητα να περιστρέφονται γύρω από τους δεσμούς (Princi, 2014).

Σε ημι-κρυσταλλικά συστήματα, η κρυσταλλική διάταξη υπάρχει σε περιοχές που ονομάζονται κρυσταλλίτες ή λαμέλλες, που περιβάλλονται από μια άμορφη μήτρα. Οι κρύσταλλοι είναι μικροί, τυπικά $10 \times 10 \times 20$ nm, και μπορεί να περιέχουν πολλές ατέλειες. Αν και το καθένα μακρομόριο έχει μήκος αρκετές εκατοντάδες νανόμετρα, οι αλυσίδες ευθυγραμμίζονται κανονικά με την επιφάνεια κρυσταλλίτη. Αυτό το χαρακτηριστικό σημαίνει ότι ένα μακρομόριο μπορεί να παραμείνει σε κρυσταλλική διάταξη για ≈ 10 nm πριν φτάσει στην επιφάνεια του κρυστάλλου. Στη συνέχεια αναδιπλώνεται και επανέρχεται στον κρύσταλλο σε κάποιο άλλο σημείο, σχηματίζοντας μια λεγόμενη λαμέλλα. Ορισμένες αλυσίδες όμως δεν εισέρχονται ξανά στον κρύσταλλο, αλλά βρίσκονται μέσα στην περιβάλλουσα άμορφη περιοχή, όπου μπορούν να γίνουν μέρος ενός άλλου κρυσταλλίτη. Η κανονικότητα και η σφιχτή στοίβαξη των μακρομορίων σε ένα κρυσταλλικό μεγιστοποιούν τις ηλεκτροστατικές δυνάμεις που λειτουργούν μεταξύ των αλυσίδων. Οι κρυσταλλικές και οι άμορφες περιοχές είναι συνεχείς, έτσι οι κρυσταλλίτες ενισχύουν τη συνοχή ολόκληρου του πολυμερούς (Wainwright et al., 1976; Princi, 2014).



Σχήμα 14. Πολυμερικός κρυσταλλικός σφαιρουλίτης (Princi, 2014).

Οι μικροί κρυσταλλίτες τείνουν επίσης να συσσωματώνονται σε μεγαλύτερες τρισδιάστατες δομές τους σφαιρουλίτες (βλ. Σχ. 14). Μεταξύ των κρυσταλλικών λαμελλών των σφαιρουλιτών, είναι περιοχές, στις οποίες δεν υπάρχει τάξη στη διάταξη των πολυμερικών αλυσίδων. Αυτές οι άτακτες περιοχές σχηματίζουν την άμορφη φάση. Μια απλή αλυσίδα πολυμερούς μπορεί να υπάρχει εν μέρει ως κρυσταλλική λαμέλλα και εν μέρει εντός της άμορφης κατάσταση. Ορισμένες αλυσίδες, που ονομάζονται μόρια ζεύξης (tie

molecules), ξεκινούν ακόμη και σε μια λαμέλλα, διασχίζουν την άμορφη περιοχή και στη συνέχεια ενώνονται με μια άλλη λαμέλλα (Princi, 2014).

1.4.5 Προσανατολισμός

Ο προσανατολισμός της αλυσίδας είναι ένα φαινόμενο μοναδικό για τα πολυμερή και καταδεικνύει την διεύθυνση που προτιμούν στερεής μορφής μόρια ή συγκροτήματα αυτών, υπό την επήρεια ειδικών συνθηκών κατά την διαμόρφωση των πολυμερών. Πρόκειται κυρίως για πολυμερικά υμένα, ίνες και φύλλα που όταν υφίστανται κάποια μηχανική καταπόνηση⁵ ακολουθούν την διεύθυνση φόρτισης, προσανατολιζόμενα κατά το μήκος αυτής και προκαλώντας ανισοτροπία. Η μονοδιάστατη φύση της γραμμικής αλυσίδας πολυμερούς καθιστά δυνατή την απόκτηση ισχυρών ανισότροπων ιδιοτήτων. Οι εγγενείς ιδιότητες μιας αλυσίδας πολυμερούς εξαρτώνται έντονα από τον προσανατολισμό. Οι ισχυροί ομοιοπολικοί δεσμοί κατά μήκος του άξονα της αλυσίδας και οι πολύ ασθενέστεροι δευτερεύοντες δεσμοί στις εγκάρσιες κατευθύνσεις προκαλούν σημαντική ανισοτροπία. Η έννοια του προσανατολισμού θα ήταν άνευ σημασίας, εάν οι ενδογενείς ιδιότητες της αλυσίδας ήταν ιστροπικές (Gedde, 1999; Akay, 2012). Για την μέτρηση του βαθμού προσανατολισμού απαιτούνται κάποιες πολύπλοκες, χρονοβόρες και κοστοβόρες δοκιμασίες όπως η διπλή διάθλαση⁶, η ταχύτητα υπερήχων, η χρήση ακτίνων -X, η σκέδαση φωτός και η φασματοσκοπία υπέρυθρων μετασχηματισμών Fourier⁷ (Akay, 2012; Spectroscopy Editors, 2014).

⁵ και δη τανυσμό

⁶ Birefringence

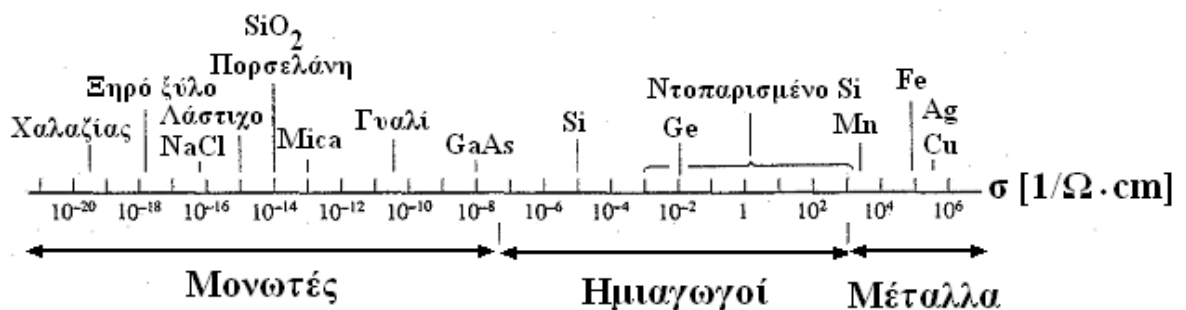
⁷ FT-IR

Κεφάλαιο 2.

Αγωγιμότητα των Υλικών

2.1 Αγωγιμότητα

Η επιστήμη των υλικών ανέκαθεν απέδιδε ιδιαίτερη έμφαση στις φυσικές ιδιότητες τους, διότι αυτές είναι που καθορίζουν και το πεδίο εφαρμογής τους. Οι κύριες φυσικές ιδιότητες των υλικών περιλαμβάνουν: τις ηλεκτρικές, τις θερμικές, τις μαγνητικές και τις οπτικές. Οι ηλεκτρικές συμπεριφορές των υλικών είναι ποικίλες, επηρεάζοντας τρόπον τινά την χρήση τους σε διάφορες ηλεκτρικές εφαρμογές. Τα υλικά ταξινομούνται με βάση τις ηλεκτρικές τους ιδιότητες σε αγωγούς, ημιαγωγούς και μονωτές, ενώ νέα προσθήκη σε αυτήν την κατάταξη αποτελούν οι υπεραγωγοί (Hummel, 2011).



Σχήμα 1. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα διαφόρων υλικών (Hummel, 2011)

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα ενός υλικού ορίζεται από την σκοπιά της ευκολίας ροής φορτίου μέσω αυτού (NPTELb, χ.χ.). Όπως απεικονίζεται και στο Σχ.15 η ηλεκτρική αγωγιμότητα ποικίλει μεταξύ των διαφορετικών υλικών σε 27 τάξεις μεγέθους, που αποτελεί και την μεγαλύτερη διακύμανση από οποιαδήποτε άλλη φυσική ιδιότητα. Οι καλύτεροι αγωγοί όπως ο χαλκός και ο άργυρος έχουν τιμές περίπου $10^8(\Omega.m)^{-1}$ και ένας καλός μονωτής όπως το πολυστυρένιο έχει αγωγιμότητα $10^{-15}(\Omega.m)^{-1}$. Σε ένα μέταλλο, το ρεύμα μεταφέρεται με ηλεκτρόνια αγωγιμότητας, και επομένως η ονομασία ηλεκτρονική αγωγιμότητα. Ειδικότερα:

- **Μέταλλα/ Αγωγοί :** $\sigma > 10^5 (\Omega.m)^{-1}$
- **Ημιαγωγοί:** $10^{-6} < 10^5 (\Omega.m)^{-1}$
- **Μονωτές:** $10^{-6} (\Omega.m)^{-1} < \sigma < 10^{-20} (\Omega.m)^{-1}$ (Kl University, χ.χ. ; NPTELb, χ.χ.; University of Virginia, χ.χ.).

Δεδομένου ότι η αγωγή του ηλεκτρικού φορτίου επηρεάζεται σημαντικά από τα ηλεκτρόνια και δη τα ηλεκτρόνια σθένους, σκόπιμη κρίνεται η ανάλυση της ηλεκτρονιακής θεωρίας, για την περιγραφή της. Ειδικότερα, όταν μια δυναμική διαφορά δυναμικού/τάσης V [βολτ, J/C] ασκείται στα άκρα ενός αγωγού, τότε τον διαρρέει ηλεκτρικό ρεύμα έντασης I [ampères, C/s]. Στα περισσότερα μέταλλα, σε χαμηλές τιμές V , το ηλεκτρικό ρεύμα είναι αναλογικό του V , και μπορεί να περιγραφεί από το νόμο του Ohm:

$$V = I \cdot R \quad (2.1)$$

Η σταθερά αναλογικότητας R ονομάζεται "αντίσταση", και μετράται σε Ohms (Ω). Η R μετράται με την εφαρμογή μιας δεδομένης τάσης κατά μήκος της αντιστάσεως και με την μέτρηση του ρεύματος που τη διαρρέει. Ο νόμος του Ohm αποτελεί εμπειρικό νόμο, που σχετίζεται με τη μη αναστρέψιμη θερμοδυναμική, ενώ η ροή I ως αποτέλεσμα μιας κλιμάκωσης στο δυναμικό οδηγεί σε διασπορά ενέργειας ($RI^2 \text{ Joule } s^{-1}$) (The Royal Swedish Academy of Sciences, 2000; Hummel, 2011; Solymar et al., 2014).

Στα υλικά που εξετάζονται στον νόμο του Ohm, η αντίσταση τους μπορεί να υπολογιστεί, λαμβάνοντας υπόψη τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά τους, όπως περιγράφεται στην εξίσωση:

$$R = \frac{L\rho}{A} \quad (2.2)$$

Όπως περιγράφεται στην άνω εξίσωση, η αντίσταση είναι ανάλογη με το μήκος L του αγωγού και αντιστρόφως ανάλογη προς το μήκος διατομής A , όπου ρ είναι η ειδική αντίσταση του αγωγού και μετράται σε $\Omega \text{ cm}$ (σε μονάδες Διεθνούς Συστήματος Μονάδων SI, $\Omega \text{ m}$). Το αντίστροφο της $\sigma = \rho^{-1}$ είναι η αγωγιμότητα. Η μονάδα μέτρησης της αγωγιμότητας είναι το Siemens με διεθνές σύμβολο το s ($S = \Omega^{-1}$) (The Royal Swedish Academy of Sciences, 2000; University of Oslo, 2005).

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα είναι μέγεθος αντίστροφο της αντίστασης, ήτοι:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (2.3)$$

Δεδομένου ότι η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου στο αντικείμενο είναι:

$$\varepsilon = \frac{V}{l}, \quad (2.4)$$

ο νόμος του Ohm μπορεί να ξαναγραφεί από την άποψη της πυκνότητας ρεύματος ($J = \frac{I}{A}$) ως:

$$j = \varepsilon \cdot \sigma \quad (2.5)$$

όπου j είναι η πυκνότητα του ρεύματος και ε η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου (Hummel, 2011).

Για την περιγραφή του ηλεκτρονίου μπορούν να χρησιμοποιηθούν δυο εναλλακτικές προσεγγίσεις. Η πρώτη προσέγγιση θεωρεί το ηλεκτρόνιο ως σωματίδιο. Εάν χρησιμοποιηθεί αυτό το μοντέλο, μπορεί κανείς να εξηγήσει την αντίσταση μέσω συγκρούσεων των διερχόμενων ηλεκτρονίων με συγκεκριμένα άτομα πλέγματος. Όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός των συγκρούσεων, τόσο μεγαλύτερη είναι και η αντίσταση. Αυτή η έννοια περιγράφει ποιοτικά την αύξηση της αντοχής με μια αυξανόμενη ποσότητα των ατελειών του πλέγματος. Εξηγεί επίσης την αύξηση της αντίστασης, που παρατηρείται με την αύξηση της θερμοκρασίας, εφόσον η θερμική ενέργεια προκαλεί τα άτομα του πλέγματος να ταλαντεύονται γύρω από τις θέσεις ισορροπίας τους, αυξάνοντας έτσι την πιθανότητα σύγκρουσης τους με τα διερχόμενα ηλεκτρόνια (Hummel, 2011; Solymar et al., 2014).

Δεύτερον, μπορεί κανείς να θεωρήσει ότι τα ηλεκτρόνια δύνανται να συμπεριφερθούν ως κύμα. Τα κύματα ύλης μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι διασκορπισμένα από άτομα του πλέγματος. Η σκέδαση συνίσταται στη διάχυση της ακτινοβολίας σε μικρά σωματίδια προς όλες τις κατευθύνσεις. Τα άτομα απορροφούν την ενέργεια ενός εισερχόμενου κύματος και έτσι γίνονται ταλαντωτές. Αυτοί οι ταλαντωτές εκπέμπουν εκ νέου την ενέργεια με τη μορφή σφαιρικών κυμάτων. Εάν εμπλέκονται δύο ή περισσότερα άτομα, πρέπει να ληφθεί υπόψη η σχέση φάσης μεταξύ των μεμονωμένων εκπεμπόμενων κυμάτων. Ένας υπολογισμός δείχνει ότι, για μια περιοδική κρυσταλλική δομή τα μεμονωμένα κύματα προς την διεύθυνση

διάδοσης είναι σε φάση και επομένως παρεμβαίνουν εποικοδομητικά. Ως αποτέλεσμα, ένα κύμα το οποίο διαδίδεται μέσω ενός ιδανικού κρυστάλλου (που έχει περιοδικά διατεταγμένα άτομα) δεν υφίσταται καμία αλλαγή στην ένταση ή την κατεύθυνση. Με άλλα λόγια, το κύμα ηλεκτρονίων περνά χωρίς εμπόδια μέσω ενός ιδανικού κρυστάλλου (μόνο η ταχύτητά του τροποποιείται). Ο εν λόγω αυτός μηχανισμός είναι η λεγόμενη συνεκτική σκέδαση (Hummel, 2011; Solymar et al., 2014).

Αν όμως τα κέντρα σκέδασης δεν είναι τακτικά διατεταγμένα (πράγμα που μπορεί να οφείλεται σε προσμείξεις, κενές θέσεις, όρια κόκκων, θερμικές δονήσεις ατόμων κλπ.), τα διάσπαρτα κύματα δεν έχουν καμία σχέση φάσης και το κύμα λέγεται ότι είναι μη συνεκτικά σκεδαζόμενο. Η ενέργεια των ασύμμετρα μη συνεκτικά σκεδαζόμενων κυμάτων είναι μικρότερη στην διεύθυνση της διάδοσης, δηλαδή το κύμα της ύλης χάνει ενέργεια. Αυτή η απώλεια ενέργειας εξηγεί ποιοτικά την αντίσταση. Επομένως, η εικόνα κύματος παρέχει μια βαθύτερη κατανόηση της ηλεκτρικής αντίστασης σε μέταλλα και κράματα (Hummel, 2011; Solymar et al., 2014).

2.2. Μηχανισμός Ηλεκτρικής Αγωγιμότητας

Στα περισσότερα υλικά (π.χ. μέταλλα), το ρεύμα μεταφέρεται από ηλεκτρόνια (ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα). Σε ιοντικούς κρυστάλλους, οι φορείς φορτίου είναι ιόντα (ιοντική αγωγιμότητα) (University of Virginia, χ.χ).

Ο μηχανισμός της ηλεκτρικής αγωγιμότητας λαμβάνει τρεις διαστάσεις:

- A) τη ροή των ηλεκτρονίων
- B) τη ροή των ιόντων
- Γ) την πόλωση (King Saudi University, χ.χ.).

2.2.1 Αγωγιμότητα και Ροή Ηλεκτρονίων

2.2.1.1 Κλασική Ηλεκτρονική Θεωρία

Η πρώτη μας προσέγγιση για την κατανόηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας είναι να υποθέσουμε, όπως ο Drude, ένα ελεύθερο «νέφος ηλεκτρονίων» ή «πλάσμα», που αποτελείται από τα ηλεκτρόνια σθένους των μεμονωμένων ατόμων σε ένα κρύσταλλο. Υποθέτουμε ότι σε ένα μονοσθενές μέταλλο, όπως το νάτριο, κάθε άτομο συνεισφέρει ένα ηλεκτρόνιο σε αυτό το πλάσμα. Ο αριθμός των ατόμων, N_a , ανά κυβικό εκατοστό (και συνεπώς ο αριθμός των ελεύθερων ηλεκτρονίων σε ένα μονοσθενές μέταλλο) μπορεί να επιτευχθεί εφαρμόζοντας:

$$N_a = \frac{N_0 d}{M} \quad (2.6)$$

όπου N_0 είναι η σταθερά Avogadro, d η πυκνότητα, και M η ατομική μάζα του στοιχείου. Υπολογίζονται περίπου 10^{22} έως 10^{23} άτομα ανά κυβικό εκατοστό, δηλ. 10^{22} έως 10^{23} ελεύθερα ηλεκτρόνια ανά cm^3 για ένα μονοσθενές μέταλλο (Hummel, 2011).

Τα ηλεκτρόνια κινούνται τυχαία (σε όλες τις πιθανές κατευθύνσεις) έτσι ώστε οι ατομικές τους ταχύτητες απουσία ενός ηλεκτρικού πεδίου ακυρώνονται και δεν προκύπτει καθαρή ταχύτητα. Αυτή η κατάσταση αλλάζει όταν εφαρμόζεται ένα ηλεκτρικό πεδίο. Τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται με δύναμη ($e \cdot \varepsilon$) προς την άνοδο και προκύπτει μια καθαρή μετακίνηση των ηλεκτρονίων, η οποία μπορεί να εκφραστεί με μια μορφή του νόμου του Newton ($F = ma$):

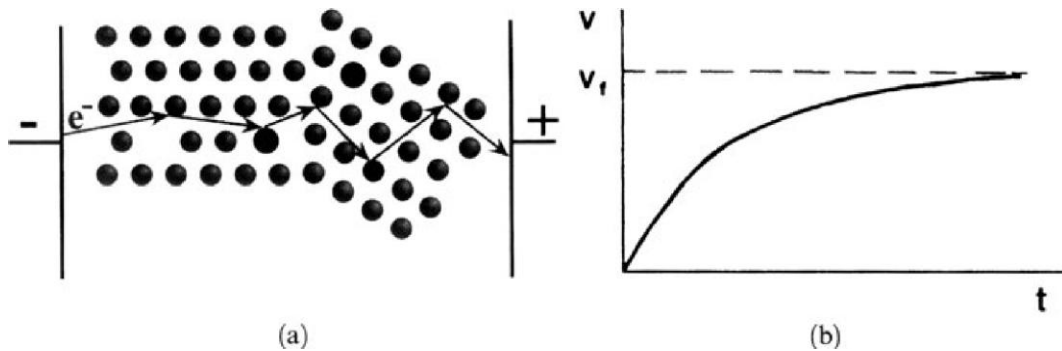
$$m \frac{du}{dt} = e \cdot \varepsilon \quad (2.7)$$

όπου e είναι το φορτίο των ηλεκτρονίων και m είναι η μάζα τους. Η εξίσωση (2.7) υποδηλώνει ότι όσο επιμένει ένα ηλεκτρικό πεδίο, τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται συνεχώς. Η εν λόγω εξίσωση, επίσης υποδηλώνει ότι μετά την απομάκρυνση του πεδίου, τα ηλεκτρόνια συνεχίζουν να παρασύρονται με σταθερή ταχύτητα μέσω του κρυστάλλου. Αυτό όμως γενικά δεν παρατηρείται, εκτός από σε ορισμένα υλικά σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες (υπεραγωγούς). Επομένως, το μοντέλο ελεύθερου ηλεκτρονίου χρειάζεται μια προσαρμογή για να ληφθεί υπόψη η ηλεκτρική αντίσταση. Ένα ηλεκτρόνιο, επιταχυνόμενο από ένα ηλεκτρικό πεδίο, αυξάνει την

ταχύτητα μετατόπισης μέχρι να συναντήσει κάποια σύγκρουση. Αυτή τη στιγμή, το ηλεκτρόνιο έχει αποκτήσει την ταχύτητα μετατόπισης v_{\max} , την οποία μπορεί να χάσει, εν όλω ή εν μέρει, στη σύγκρουση (βλ. Σχ.16 (α)). Εναλλακτικά, μπορεί κανείς να περιγράψει μια κίνηση ηλεκτρονίων που πρέπει να εξουδετερωθεί από μια δύναμη «τριβής» $\gamma \cdot v$ η οποία αντιτίθεται στην ηλεκτροστατική δύναμη $e\epsilon$. Υποθέτουμε ότι η αντίσταση στα μέταλλα και τα κράματα οφείλεται σε αλληλεπιδράσεις των διερχόμενων ηλεκτρονίων, που αλληλεπιδρούν με μερικά άτομα πλέγματος, δηλαδή ουσιαστικά με τις ατέλειες στο κρυσταλλικό πλέγμα (όπως άτομα προσμίξεων, κενές θέσεις, όρια κόκκων, κλπ.). Έτσι, η (2.7) τροποποιείται ως εξής:

$$m \frac{dv}{dt} + \gamma \cdot v = e \cdot \epsilon \quad (2.8)$$

όπου γ είναι μια σταθερά. Ο δεύτερος όρος στη (2.8) είναι μια δύναμη τριβής που περιέχει την ταχύτητα μετατόπισης, v , των ηλεκτρονίων. Τα ηλεκτρόνια πιστεύεται ότι επιταχύνονται μέχρι να επιτευχθεί μια οριακή ταχύτητα ολίσθησης v_f (βλ. Σχ. 16 (β)). Εκείνη τη στιγμή η δύναμη του ηλεκτρικού πεδίου και η δύναμη τριβής είναι ίσες σε μέγεθος. Με άλλα λόγια, τα ηλεκτρόνια πιστεύεται ότι κινούνται σε ένα "ιζώδες" μέσο (Hummel, 2011; KL University, χ.χ.).



Σχήμα 16. (α) Σχηματική απεικόνιση μιας διαδρομής ηλεκτρονίων μέσω ενός αγωγού (που περιέχει κενές θέσεις, άτομα πρόσμιξης και ένα όριο κόκκων) υπό την επίδραση ενός ηλεκτρικού πεδίου. Αυτό το κλασικό μοντέλο δεν περιγράφει πλήρως την αντίσταση στα υλικά. (β) Κατανομή ταχύτητας ηλεκτρονίων λόγω ηλεκτροστατικής δύναμης και εξουδετερώσεως της δυνάμεως τριβής. Το ηλεκτρόνιο τελικά φθάνει στην τελική ταχύτητα v_f (Hummel, 2011).

Για την περίπτωση σταθερής κατάστασης ($v = v_f$) λαμβάνουμε $dv/dt = 0$. Έπειτα η (2.8) μειώνει:

$$\gamma v_f = e\epsilon, \quad (2.9)$$

η οποία παράγει:

$$\gamma = \frac{e\epsilon}{v_f} \quad (2.10)$$

Εισάγουμε την (2.10) στην (2.8) και λαμβάνουμε την πλήρη εξίσωση για τα διερχόμενα ηλεκτρόνια υπό την επίδραση μιας δύναμης ηλεκτρικού πεδίου και μιας δύναμης τριβής:

$$m \frac{du}{dt} + \frac{e\varepsilon}{u_f} u = e\varepsilon \quad (2.11)$$

Η λύση σε αυτή την εξίσωση είναι

$$v = v_f \left[1 - \exp\left(-\left(\frac{e\varepsilon}{mv_f}\right)t\right)\right] \quad (2.12)$$

Παρατηρούμε ότι ο παράγοντας $mv_f = e\varepsilon \tau$ in (2.12) έχει τη μονάδα ενός χρόνου. Είθισται να ορίζεται αυτή η ποσότητα ως:

$$\tau = \frac{mv_f}{e\varepsilon} \quad (2.13)$$

ένα χρόνο χαλάρωσης (ο οποίος μπορεί να ερμηνευθεί ως ο χρόνος που μεσολαβεί μεταξύ δυο συγκρούσεων). Αναδιατάσσοντας την (2.13) λαμβάνουμε

$$v_f = \frac{\tau e\varepsilon}{m} \quad (2.14)$$

Λαμβάνοντας υπόψη ότι η πυκνότητα του ρεύματος, j , είναι ανάλογη της ταχύτητας των διερχόμενων ηλεκτρονίων και αναλογική ως προς τον αριθμό ελεύθερων ηλεκτρονίων, N_f (ανά cm^3) και σε συνδυασμό με τις 2.2, 2.3 και 2.5, προκύπτει

$$j = N_f \mu_f e = \sigma \varepsilon \quad (2.15)$$

Ο συνδυασμός των (2.14) και (2.15) αποτελεί την εξίσωση για την αγωγιμότητα,

$$\sigma = \frac{N_f e^2 \tau}{m} \quad (2.16)$$

Από την εξίσωση (2.16) προκύπτει ότι η αγωγιμότητα είναι μεγάλη για μεγάλο αριθμό ελεύθερων ηλεκτρονίων και για μεγάλο χρόνο χαλάρωσης. Ο τελευταίος είναι ανάλογος με τη μέση ελεύθερη διαδρομή μεταξύ δύο διαδοχικών συγκρούσεων. Η μέση ελεύθερη διαδρομή ορίζεται ως: $l = v\tau$ (Hummel, 2011; KL University, χ.χ.)

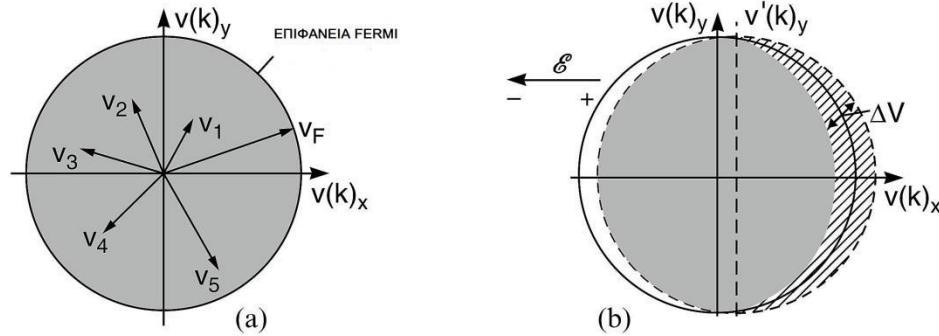
2.2.1.2 Αγωγιμότητα και Ζητήματα Κβαντικής Μηχανικής

Αναφέρθηκε παραπάνω ότι τα ηλεκτρόνια σθένους εκτελούν, όταν βρίσκονται σε ισορροπία, τυχαίες κινήσεις χωρίς προτιμησιακή ταχύτητα προς οποιαδήποτε κατεύθυνση. Κάποιος μπορεί να οπτικοποιήσει αυτό το γεγονός εύκολα,

σχεδιάζοντας τις ταχύτητες των ηλεκτρονίων σε χώρο ταχύτητας (βλ. Σχ.17 (a)). Τα σημεία μέσα σε μια σφαίρα (ή μέσα σε ένα κύκλο όταν εξετάζονται δύο διαστάσεις) αντιστοιχούν στα τελικά σημεία των διανυσμάτων ταχύτητας. Η μέγιστη ταχύτητα που τα ηλεκτρόνια είναι σε θέση να υποθέσουν σε $T = 0$ είναι η ταχύτητα Fermi, v_f (δηλ. η ταχύτητα των ηλεκτρονίων στην ενέργεια Fermi). Η σφαίρα που έχει ως ακτίνα v_f αντιπροσωπεύει, συνεπώς, την επιφάνεια Fermi. Όλα τα σημεία μέσα στη σφαίρα Fermi είναι κατειλημμένα. Κατά συνέπεια, οι φορείς ταχύτητας αλληλοαναιρούνται κατά ζεύγη σε ισορροπία και δεν προκύπτει ταχύτητα του πλέγματος των ηλεκτρονίων (Hummel, 2011; KL University, χ.χ.).

Αν εφαρμόζεται ένα ηλεκτρικό πεδίο, η σφαίρα Fermi μετατοπίζεται απέναντι από την κατεύθυνση του πεδίου, δηλαδή προς το θετικό άκρο του ηλεκτρικού πεδίου, λόγω του αύξησης της ταχύτητας των ηλεκτρονίων (βλ. Σχ. 17(b) διακεκομμένος κύκλος). Η μεγάλη πλειοψηφία των ταχυτήτων ηλεκτρονίων ακινητοποιούνται μεταξύ τους ανά ζεύγη (σκιασμένη περιοχή). Ωστόσο, μερικά ηλεκτρόνια παραμένουν χωρίς αντιστάθμιση. Οι ταχύτητές τους δείχνονται σταυροειδώς στο Σχ.17(b). Αυτά τα ηλεκτρόνια προκαλούν το παρατηρούμενο ρεύμα. Η περιγραφή της αγωγιμότητας κατά τον Drude χρειάζεται επομένως μια τροποποίηση. Στην κλασική θεώρηση υποστηρίζεται ότι όλα τα ηλεκτρόνια μετακινούνται, υπό την επίδραση ενός ηλεκτρικού πεδίου, με μέτρια ταχύτητα. Η κβαντομηχανική, αντίθετα, μας διδάσκει ότι μόνο συγκεκριμένα ηλεκτρόνια συμμετέχουν στην αγωγιμότητα και ότι αυτά τα ηλεκτρόνια μετακινούνται με μεγάλη ταχύτητα η οποία είναι περίπου η ταχύτητα Fermi v_f (Hummel, 2011; KL University, χ.χ.).

Η μεγαλύτερη ενέργεια που μπορούν να πάρουν τα ηλεκτρόνια σε ένα μέταλλο στο $T = 0$ είναι η ενέργεια Fermi E_f . Ένας μεγάλος αριθμός ηλεκτρονίων έχει στην πραγματικότητα αυτήν την ίδια ενέργεια, εφόσον η πυκνότητα των καταστάσεων και επομένως η πυκνότητα του πληθυσμού, είναι υψηλότερη γύρω από το E_f (βλ. Σχ. 18). Έτσι, χρειάζεται μόνο λίγη πρόσθετη ενέργεια ΔE για να συγκεντρωθεί ένας σημαντικός αριθμός ηλεκτρονίων από το επίπεδο Fermi σε ελαφρώς υψηλότερες καταστάσεις. Κατά συνέπεια, η ενέργεια (ή η ταχύτητα) των ηλεκτρονίων που επιταχύνεται από το ηλεκτρικό πεδίο E , είναι ελαφρώς μόνο μεγαλύτερη από την ενέργεια Fermi E_f (ή την ταχύτητα Fermi v_f), έτσι ώστε για όλες τις πρακτικές ανάγκες, η μέση ταχύτητα να μπορεί να προσεγγιστεί από τη Fermi ταχύτητα, v_f (Hummel, 2011; KL University, χ.χ.).



Σχήμα 17. Η ταχύτητα των ηλεκτρονίων στο διδιάστατο χώρο ταχύτητας. (α) ισορροπία και (β) όταν εφαρμόζεται ηλεκτρικό πεδίο. Οι σκιασμένες περιοχές προς τα αριστερά και προς τα δεξιά του άξονα $v(k)_y$ είναι ίσου μεγέθους και αλληλοαναιρούνται. Η διασταυρωμένη περιοχή παραμένει χωρίς αντιστάθμιση (Hummel, 2011).

Προκειμένου να υπολογιστεί η αγωγιμότητα μέσω της κβαντικής μηχανικής, εφαρμόζουμε, όπως και πριν, το νόμο του Ohm $j = se$. Η πυκνότητα ρεύματος j είναι το γινόμενο του αριθμού των ηλεκτρονίων, της ταχύτητα ηλεκτρονίων και του φορτίου των ηλεκτρονίων. Στην παρούσα περίπτωση, η ταχύτητα των ηλεκτρονίων που ευθύνονται για την ηλεκτρική αγωγιμότητα είναι ουσιαστικά η ταχύτητα Fermi, v_f . Περαιτέρω, ο αριθμός των ηλεκτρονίων που πρέπει να ληφθούν υπόψη εδώ είναι N' , δηλαδή ο αριθμός των διερχόμενων ηλεκτρονίων ανά μονάδα όγκου, όπως φαίνεται στο Σχήμα 18. Συνεπώς, προκύπτει

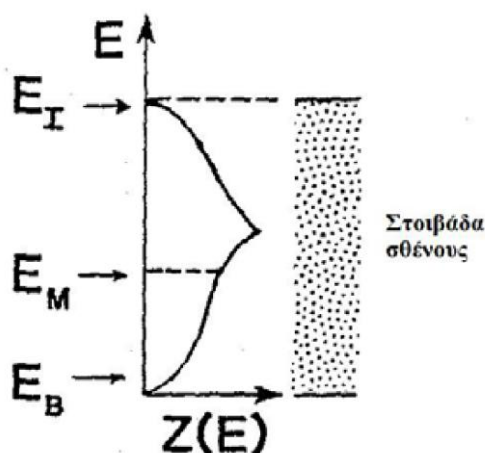
$$j = v_f e N' \quad (2.17)$$

Ο αριθμός των μετακινούμενων από το ηλεκτρικό πεδίο, ηλεκτρονίων είναι

$$N' = N(E_F) \Delta E \quad (2.18)$$

Αυτή η κβαντική μηχανική εξίσωση αποκαλύπτει ότι η αγωγιμότητα εξαρτάται από την ταχύτητα Fermi, τον χρόνο χαλάρωσης και την πυκνότητα του πληθυσμού (ανά μονάδα όγκου). Η τελευταία είναι, ως γνωστόν, ανάλογη με την πυκνότητα των καταστάσεων της ενέργειας. Η εξίσωση (2.18) είναι περισσότερο λογική, σε σχέση με εκείνη της κλασικής θεωρίας ηλεκτρονίων (2.16). Συγκεκριμένα, η (2.18) περιέχει την πληροφορία ότι όλα τα ελεύθερα ηλεκτρόνια N_f δεν είναι υπεύθυνα για την αγωγιμότητα, δηλαδή η αγωγιμότητα στα μέταλλα εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την πυκνότητα του πληθυσμού των ηλεκτρονίων κοντά στην επιφάνεια Fermi. Για παράδειγμα, τα μονοσθενή μέταλλα (όπως χαλκός, άργυρος ή χρυσός) έχουν πληρώσει μερικώς τις στοιβάδες σθένους. Οι πυκνότητες πληθυσμού των ηλεκτρονίων κοντά στην ενέργεια Fermi είναι υψηλές (βλ. Σχ.18), με αποτέλεσμα

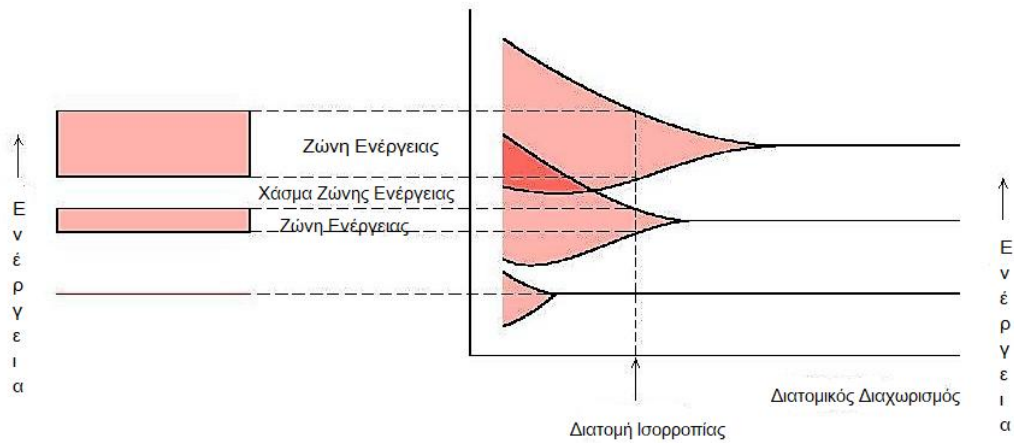
μεγάλη αγωγιμότητα σύμφωνα με την εξίσωση (2.18) (Hummel, 2011; KL University, χ.χ.).



Σχήμα 18. Σχηματική αναπαράσταση της πυκνότητας των καταστάσεων ενέργειας και επομένως, με μικρές τροποποιήσεις, και της πυκνότητας του πληθυσμού. Παραδείγματα υψηλότερων σταθμών ενέργειας ηλεκτρονίων για ένα μονοσθενές μέταλλο (EM), για ένα δισθενές μέταλλο (EB) και για έναν μονωτή (EI) (Hummel, 2011).

2.2.1.3 Θεωρία των ζωνών

Σε μεμονωμένα άτομα τα ηλεκτρόνια μπορούν να έχουν μόνο διακριτές ενέργειες. Αυτές οι επιτρεπόμενες ενέργειες προσδιορίζονται με κβαντικούς αριθμούς που αναφέρονται στη στοιβάδα των ηλεκτρονίων που καταλαμβάνει το ηλεκτρόνιο, η τροχιακή γωνιακή ορμή του ηλεκτρονίου και η κατεύθυνση του φορέα γωνιακής ορμής. Επιπλέον, και σύμφωνα με την αρχή αποκλεισμού του Pauli, κάθε ενεργειακή κατάσταση μπορεί να φιλοξενηθεί μόνο από δύο ηλεκτρόνια που έχουν αντίθετες τροχιές. Όταν τα μεμονωμένα άτομα ενωθούν σε ένα στερεό, δηλαδή όταν μειώνεται η διατομική απόσταση και τα ηλεκτρονικά επίπεδα αλληλεπικαλύπτονται, αρχίζει να γίνεται διάσπαση των ενεργειακών επιπέδων και τα επίπεδα ενέργειας μπορούν να θεωρηθούν ότι σχηματίζουν ενεργειακές ζώνες στο στερεό. Αλλά ο συνολικός αριθμός των επιπέδων μέσα σε μια ζώνη, αντιστοιχεί ακριβώς στον συνολικό αριθμό των ατόμων που υπάρχουν στο στερεό και συνεπώς όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός των παρόντων ατόμων, τόσο μειώνεται η απόσταση μεταξύ των επιπέδων. Λόγω της αρχής αποκλεισμού του Pauli, κάθε ζώνη μπορεί να φιλοξενήσει δύο φορές περισσότερα ηλεκτρόνια από ότι τα επίπεδα ενέργειας. Τα στερεά περιέχουν 10^{22} - 10^{23} άτομα ανά cm^3 και ο αριθμός των επιπέδων σε κάθε ζώνη είναι επομένως της ίδιας τάξης (University of Oslo, 2005; Solymar et al., 2014).



Σχήμα 19. Ενέργεια ηλεκτρονίων έναντι διατομικού διαχωρισμού για ένα σύνολο ατόμων

Σε κάθε ενεργειακή ζώνη, τα επίπεδα ενέργειας είναι διακριτά, ενώ η διαφορά μεταξύ παρακείμενων καταστάσεων ενέργειας είναι απεριόριστα μικρή. Στα διαστήματα ισορροπίας, ο σχηματισμός ζώνης δεν μπορεί να συμβεί στις υποστοιβάδες των ηλεκτρονίων, που βρίσκονται πλησιέστερα στον πυρήνα, όπως φαίνεται στο Σχήμα 19. Υπάρχουν περαιτέρω χάσματα μεταξύ γειτονικών ζωνών, ενώ το ηλεκτρόνιο δεν έχει ενέργεια εντός του ενεργειακού χάσματος (University of Oslo, 2005; Solymar et al., 2014).

2.2.1.3.1 Δομές ενεργειακών ζωνών και αγωγιμότητα

Υπάρχουν τέσσερις τύποι δομών ζώνης που είναι δυνατές σε 0 K. Η υψηλότερη συμπληρωμένη κατάσταση σε 0 K ονομάζεται ενέργεια Fermi (E_F). Οι δύο σημαντικές ενεργειακές ζώνες είναι:

Ζώνη Σθένους: Η ζώνη σθένους είναι το ευρύ φάσμα των ενεργειών που διαθέτουν τα ηλεκτρόνια σθένους. Πρόκειται για την υψηλότερη καταλαμβανόμενη ζώνη ενέργειας, όπου τα ηλεκτρόνια είναι παρόντα σε 0 K.

Ζώνη αγωγής: Η ζώνη αγωγής είναι το ευρύ φάσμα ενεργειών που διαθέτουν τα ηλεκτρόνια αγωγής. Πρόκειται για μια μερικώς καταλαμβανόμενη ή κενή, ζώνη ενέργειας, όπου τα ηλεκτρόνια μπορούν να αυξήσουν τις ενέργειές τους, πηγαίνοντας σε υψηλότερα επίπεδα ενέργειας εντός της ζώνης, όταν εφαρμόζεται ένα ηλεκτρικό πεδίο (Solymar et al., 2014; KL University, χ.χ.; University of Virginia, χ.χ.).

2.2.1.3.2 Ταξινόμηση των στερεών υλικών σε αγωγούς, ημιαγωγούς και μονωτές

Με βάση την θεωρία των ζωνών, τα στερεά υλικά μπορούν να ταξινομηθούν σε αγωγούς/μέταλλα, ημιαγωγούς και μονωτές, όπως φαίνεται στο Σχήμα 20.



Σχήμα 20. Μέταλλα, ημιαγωγοί και μονωτές κατά την θεωρία των ζωνών (The Royal Swedish Academy of Sciences, 2000)

Σε μέταλλα (αγωγούς), η υψηλότερη κατειλημμένη ζώνη είναι μερικώς γεμάτη ή οι ζώνες αλληλεπικαλύπτονται. Η αγωγιμότητα επιτυγχάνεται με την προώθηση ηλεκτρονίων σε αγωγή καταστάσεις ενέργειας, που ξεκινούν ακριβώς πάνω από το επίπεδο Fermi. Οι αγωγή καταστάσεις διαχωρίζονται από τη ζώνη σθένους από μια απειροελάχιστη ποσότητα. Η ενέργεια που παρέχεται από ένα ηλεκτρικό πεδίο είναι αρκετή για να διεγείρει πολλά ηλεκτρόνια σε αγωγή καταστάσεις ενέργειας (Solymar et al., 2014; KL University, χ.χ.; University of Virginia, χ.χ.).

Αναφορικά με τις ζώνες σθένους σε ημιαγωγούς και μονωτές, παρατηρείται ότι είναι παρόμοιες. Η ζώνη σθένους είναι πλήρως κατειλημμένη από ηλεκτρόνια. Υπάρχει μεγάλο χάσμα ενέργειας μεταξύ της κατειλημμένης ζώνης σθένους και της κενής ζώνης αγωγής. Επί παραδείγματι, στους μονωτές, εάν το ενεργειακό χάσμα μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγής είναι μικρότερο από εκείνο του μονωτήρα, πρόκειται για ημιαγωγό. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα απαιτεί τα ηλεκτρόνια να μπορούν να αντλούν ενέργεια σε ένα ηλεκτρικό πεδίο και προκειμένου αυτό, να γίνεται απρόσκοπτα, τα ηλεκτρόνια πρέπει να προωθηθούν σε ολόκληρο το χάσμα της ζώνης. Η ενέργεια διέγερσης μπορεί να παρέχεται από θερμότητα ή φως. Στους

ημιαγωγούς και τους μονωτές, τα ηλεκτρόνια πρέπει να μεταπηδήσουν κατά μήκος του χάσματος της ζώνης, εντός της ζώνης αγωγής για να βρουν αγωγίμες καταστάσεις πάνω από την E_f . Η ενέργεια που απαιτείται για το άλμα μπορεί να προέρχεται από θερμότητα ή από ακτινοβολία σε αρκετά μικρό μήκος κύματος. Η διαφορά μεταξύ των ημιαγωγών και των μονωτών είναι ότι σε ημιαγωγούς τα ηλεκτρόνια μπορούν να φτάσουν στη ζώνη αγωγής σε συνηθισμένες θερμοκρασίες, ενώ οι μονωτές δεν μπορούν. Ένα ηλεκτρόνιο που προωθείται στη ζώνη αγωγής αφήνει μια οπή (θετικό φορτίο) στη ζώνη σθένους, που μπορεί επίσης να συμμετέχει σε αγωγιμότητα. Υπάρχουν οπές και στα μέταλλα, αλλά είναι πιο σημαντικές σε ημιαγωγούς και μονωτές (Solymar et al., 2014; KL University, χ.χ.; University of Virginia, χ.χ.).

2.2.2 Αγωγιμότητα και Ροή Ιόντων

Το φορτίο όμως μπορεί να άγεται μέσω της ροής των ιόντων, φαινόμενο που ονομάζεται ιοντική αγωγιμότητα. Αυτό μπορεί να συμβεί είτε σε συνδυασμό, είτε ξεχωριστά από την ηλεκτρονική αγωγιμότητα. Στα ιοντικά υλικά, το χάσμα της ζώνης είναι μεγάλο και μόνο πολύ λίγα ηλεκτρόνια μπορούν να προωθηθούν στη ζώνη σθένους με θερμικές διακυμάνσεις. Η διάχυση κατιόντων και ανιόντων μπορεί να κατευθύνεται από το ηλεκτρικό πεδίο και μπορεί να συμβάλλει στη συνολική αγωγιμότητα:

$$\sigma_{\text{συνολική}} = \sigma_{\text{ηλεκτρονίων}} + \sigma_{\text{ιόντων}} \quad (2.19)$$

Οι υψηλές θερμοκρασίες παράγουν περισσότερα ελαττώματα Frenkel και Schottky τα οποία οδηγούν σε υψηλότερη ιοντική αγωγιμότητα (NPTELb, χ.χ.; University of Virginia, χ.χ.).

Αρκετοί τύποι ενώσεων παρουσιάζουν εξαιρετικά υψηλή ιοντική αγωγιμότητα. Τέτοιες φάσεις εμπίπτουν σε τρεις μεγάλες κατηγορίες: αλογονίδια και χαλκογονίδια αργύρου και χαλκού, οξειδία με δομή β-αλουμίνας, και οξειδία φθορίτου. Με την σωστή επεξεργασία των σημείων των ελαττωμάτων, είναι δυνατή η μετατροπή υλικών όπως των κεραμικών σε ημιαγωγούς, όπως το οξείδιο ινδίου κασσιτέρου (ITO) (NPTELb, χ.χ.; University of Virginia, χ.χ.).

2.2.3 Πόλωση

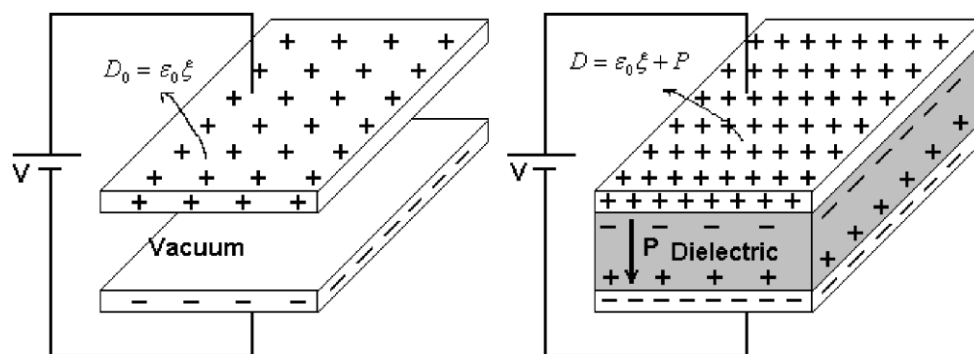
Στην πόλωση τα ηλεκτρόνια ή ιόντα υπό την επήρεια ενός ηλεκτρικού πεδίου κινούνται για μικρή απόσταση και μετά σταματούν (King Saudi University, χ.χ.)

2.2.3.1 Η έννοια του πυκνωτή

Η πόλωση (P) είναι ο προσανατολισμός των μόνιμων ή επαγόμενων διπολαρονίων υπό εξωτερικά εφαρμοσμένο ηλεκτρικό πεδίο. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της πυκνότητας φορτίου πάνω από αυτή, για ένα χάσμα λόγω της παρουσίας του διηλεκτρικού υλικού (NPTELb, χ.χ.).

Η πυκνότητα της επιφανειακής φόρτισης για έναν πυκνωτή είναι:

$$D = \epsilon \xi = \epsilon \xi_0 + P \quad (2.20)$$



Σχήμα 21. Η πυκνότητα επιφανειακής φόρτισης για ένα πυκνωτή

2.2.3.2 Τύποι πόλωσης

Υπάρχουν τέσσερις τύποι πόλωσης: ηλεκτρονική, ιοντική (ατομική), πόλωση προσανατολισμού, και χωρικού φορτίου (διεπιφανειακή). Η ηλεκτρονική πόλωση προκύπτει επειδή το κέντρο του νέφους των ηλεκτρονίων γύρω από έναν πυρήνα μετατοπίζεται κάτω από ένα εφαρμοσμένο ηλεκτρικό πεδίο. Η ιοντική πόλωση λαμβάνει χώρα σε ιοντικά γυαλιά, επειδή ένα εφαρμοζόμενο πεδίο δρα για να μετατοπίσει κατιόντα προς την κατεύθυνση του εφαρμοζόμενου πεδίου, ενώ μετατοπίζει τα ανιόντα σε μια διεύθυνση αντίθετη προς το εφαρμοζόμενο πεδίο. Η πόλωση του προσανατολισμού μπορεί να συμβεί σε υλικά που έχουν μόνιμες στιγμές

διπολικού ηλεκτρισμού. Αυτά τα μόνιμα δίπολα τείνουν να ευθυγραμμίζονται με το εφαρμοσμένο ηλεκτρικό πεδίο, αλλά η εντροπία και τα θερμικά αποτελέσματα τείνουν να αντισταθμίζουν αυτήν την ευθυγράμμιση, επομένως εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη θερμοκρασία. Μια τέτοια πόλωση εμφανίζεται όταν μία από τις φάσεις έχει πολύ μεγαλύτερη αντίσταση από την άλλη (NPTELb, χ.χ.).

Κεφάλαιο 3.

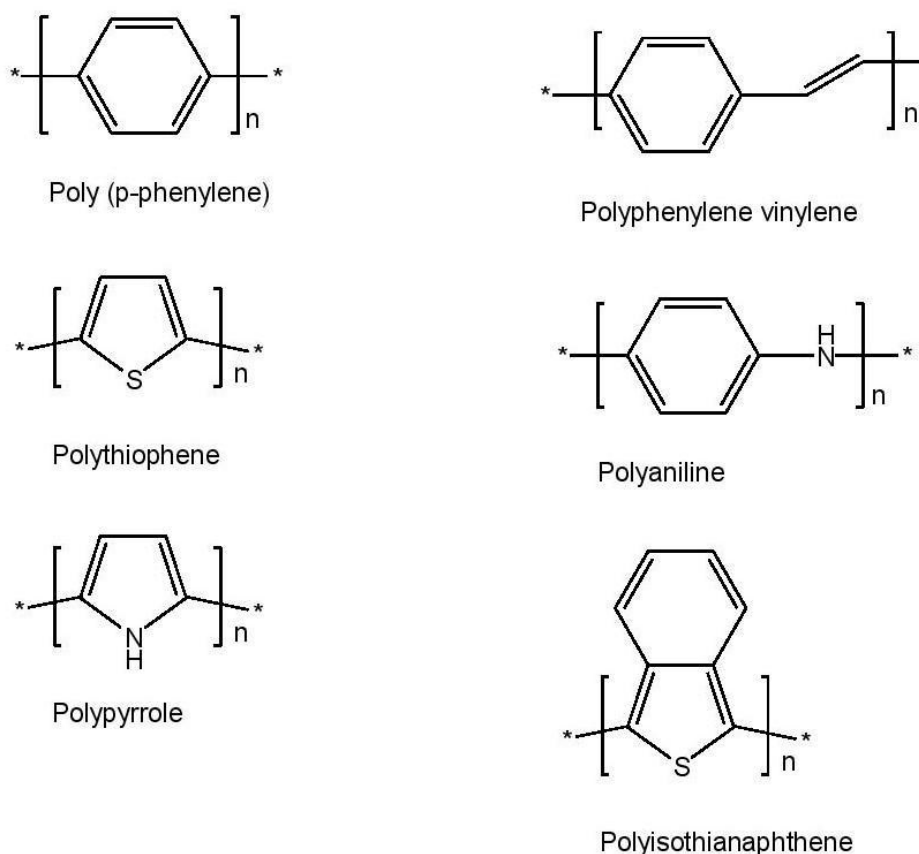
Μηχανισμός Αγωγιμότητας των Πολυμερών

3.1 Εισαγωγή

Μια βασική ιδιότητα ενός αγωγίμου πολυμερούς είναι η παρουσία συζευγμένων διπλών δεσμών κατά μήκος της σπονδυλικής στήλης. Στη σύζευξη, οι δεσμοί μεταξύ των ατόμων άνθρακα είναι εναλλάξ μονοί και διπλοί. Κάθε δεσμός περιέχει έναν εντοπισμένο δεσμό σ , ο οποίος σχηματίζει έναν ισχυρό χημικό δεσμό. Επιπλέον, κάθε διπλός δεσμός περιέχει επίσης έναν λιγότερο ισχυρό εντοπισμένο δεσμό π , ο οποίος είναι ασθενέστερος. Ωστόσο, η σύζευξη δεν είναι αρκετή για να κάνει το πολυμερές υλικό αγωγίμο. Επιπλέον - και αυτό είναι που κάνει ο παράγοντας του ντοπαρίσματος- φορείς φορτίου με τη μορφή επιπλέον ηλεκτρονίων ή οπές πρέπει να εγχέονται στο υλικό. Μια οπή είναι μια θέση όπου λείπει ένα ηλεκτρόνιο. Όταν μια τέτοια οπή γεμίζει από το άλμα ενός ηλεκτρονίου, από μια γειτονική θέση, δημιουργείται μια νέα οπή και ούτω καθεξής, επιτρέποντας τη μεταφορά φορτίου σε μεγάλη απόσταση (The Royal Swedish Academy of Sciences, 2000).

Παραδοσιακά, τα πολυμερή θεωρούνταν ως μονωτές. Ωστόσο, το 1977 μια ανακάλυψη από τους Alan G. MacDiarmid, Hideki Shirakawa και Alan J. Heeger (Molapo et al., 2012) μετέβαλε αυτή την παραδοσιακή θεώρηση. Διαπίστωσαν ότι η αγωγιμότητα του πολυακετυλενίου μετά από ντοπαρίσμα με την απομάκρυνση ηλεκτρονίων AsF_5 αυξήθηκε εννέα φορές, φθάνοντας την τάξη των 10^3 S/cm. Λίγο μετά την ανακάλυψη αυτή, από τα τέλη της δεκαετίας του 1970 έως τις αρχές της δεκαετίας του 1980, αναφέρθηκε μια σειρά από σταθερά αγωγίμα πολυμερή, συμπεριλαμβανομένων της πολυπυρρόλης (PPy), της πολυανιλίνης (PAn) και του πολυθειοφαινίου (PTh) (βλ. Σχ. 22), τα οποία προώθησαν σε μεγάλο βαθμό την έρευνα για τα αγωγίμα πολυμερή. Στην πραγματικότητα, η αγωγιμότητα σχεδόν όλων των συζυγών πολυμερών μπορεί να φθάσει τη τάξη των 10^{-3} - 10^3 S/cm μετά το ντοπαρίσμα (Suarrez-Herrera, 2000; Li, 2015). Τα πολυμερή με συζευγμένο π -ηλεκτρόνιο (δηλαδή το σύστημα έχει συζευγμένους δεσμούς $\text{C}=\text{C}$) παρουσιάζουν ασυνήθιστες ηλεκτρονικές ιδιότητες όπως οπτική μετάβαση χαμηλής ενέργειας, χαμηλά δυναμικά

ιονισμού και υψηλές συγγένειες ηλεκτρονίων. Το αποτέλεσμα είναι μια κατηγορία πολυμερών, που μπορούν να οξειδωθούν ή να μειωθούν πιο εύκολα και πιο αναστρέψιμα από τα συμβατικά πολυμερή. Η επίδραση αυτής της οξείδωσης ή αναγωγής στο πολυμερές ονομάζεται ντοπάρισμα, (δηλαδή η μετατροπή ενός πολυμερούς από μονωτή σε αγωγό) (Ziadan, 2012).



Σχήμα 22. Τυπικές μορφές αγωγίμων πολυμερών (χωρίς εισαγωγή φορτίου) (Molapo et al., 2012).

Το 1990, οι Friends και συνεργάτες, ανακάλυψαν τις ηλεκτροφωταυγείς ιδιότητες του πολυ(ρ-φαινυλενοβινυλενίου) (PPV) και άνοιξαν ένα νέο πεδίο πολυμερών διόδων εκπομπής φωτός (PLED) με ημιαγώγιμα εσωτερικά συζυγή πολυμερή, ως την ενεργή στοιβάδα εκπομπής φωτός. Το 1995, οι Heeger et al. ανακάλυψαν τα ηλιακά κελιά ετεροεπαφών γνωστών ως bulk heterojunction solar cells (PSCs) με συζευγμένο πολυμερές MEH-PVC, ως δότη και παράγωγο φουλλερενίου PCBM ως δέκτη, τα οποία επέκτειναν περαιτέρω την έρευνα για τα συζυγή πολυμερή στο πεδίο των οργανικών φωτοβολταϊκών. Από τότε, συζυγή πολυμερή οπτοηλεκτρονικά υλικά και συσκευές, συμπεριλαμβανομένων των PLEDs και των PSC, έχουν προσελκύσει μεγάλη προσοχή ανά τον κόσμο και έχουν εξελιχθεί σε ερευνητικούς τομείς αιχμής. Λόγω της σημασίας των συζυγών πολυμερών, απονεμήθηκε

στους Heeger, MacDiarmid και Shirakawa το Βραβείο Νόμπελ Χημείας το 2000, σε αναγνώριση της μεγάλης συμβολής τους στην ανακάλυψη και την εξέλιξη των αγωγίμων πολυμερών (The Royal Swedish Academy of Sciences, 2000; Li, 2015).

Τα κυριότερα πλεονεκτήματα των αγωγίμων πολυμερών είναι ότι δεν διαθέτουν μόνο τις ηλεκτρονικές και οπτικές ιδιότητες των μετάλλων και των ανόργανων ημιαγωγών, αλλά και τις ευέλικτες μηχανικές ιδιότητες και την ευρεία δυνατότητα επεξεργασίας των πολυμερών. Επιπλέον, υπάρχει ειδική ηλεκτροχημική δραστηριότητα οξειδοαναγωγής με αγωγή πολυμερή. Προφανώς, τα αγωγή πολυμερή, συμπεριλαμβανομένων των ντοπαρισμένων αγωγίμων πολυμερών και των εγγενών ημιαγωγίμων συζυγών πολυμερών, θα διαδραματίσουν βασικό ρόλο στη μελλοντική ανάπτυξη οργανικών οπτοηλεκτρονικών και ηλεκτροχημικών συσκευών (Ziadan, 2012; Li, 2015).

3.2 Μηχανισμός της Αγωγιμότητας των Πολυμερών

3.2.1 Εξέλιξη Θεωρητικών Μοντέλων της Αγωγιμότητας Πολυμερών

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, οι ιδιότητες αγωγιμότητας των αγωγίμων πολυμερών έχουν διερευνηθεί με βάση τη θεωρία των ζωνών των στερεών. Σύμφωνα με αυτή τη θεωρία, όταν ένας μεγάλος αριθμός ατόμων ή μορίων ενώνονται για να σχηματίσουν μια πολυμερική αλυσίδα ή ένα κρυσταλλικό στερεό, σχηματίζεται μια ενεργειακή ζώνη μέσω της αλληλεπίδρασης των συστατικών ατομικών ή μοριακών τροχιακών. Η ζώνη της υψηλότερης ενέργειας που είναι πλήρως γεμάτη από τα ηλεκτρόνια ονομάζεται ζώνη σθένους. Τα ηλεκτρόνια που σχετίζονται με τις ζώνες εμπλέκονται στη χημική σύνδεση και κατά συνέπεια είναι μάλλον εντοπισμένα και δεν είναι ελεύθερα να κινούνται μέσα στο στερεό. Τα χαμηλότερα μη κατειλημμένα επίπεδα σχηματίζουν μια ζώνη, η οποία ονομάζεται ζώνη αγωγής. Υπάρχει μια απαγορευμένη ενεργειακή περιοχή μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγής. Αυτός ο διαχωρισμός ενέργειας ονομάζεται ενεργειακό χάσμα ή χάσμα ζώνης, π.χ. όταν το ενεργειακό χάσμα είναι μεγάλο, το υλικό συμπεριφέρεται ως μονωτής (Anchanattu, 1993; Suarez-Herrera, 2000; Kapoor, 2012; Li, 2015).

Τα οργανικά πολυμερή είναι γενικά μονωτές επειδή το χάσμα ζώνης σε αυτά είναι πολύ μεγάλο. Ως αποτέλεσμα δεν υπάρχουν κινητοί φορείς φορτίου σε αυτά, προκειμένου να υποστηρίξουν την αγωγιμότητα. Οι κατάλληλοι φορείς φορτίου μπορούν να παραχθούν σε

ένα οργανικό πολυμερές με μερική οξειδωση ή μερική αναγωγή με κατάλληλα παράγωγα. Η τάση ενός οργανικού πολυμερούς να οξειδωθεί ή να μειωθεί καθορίζεται από τις ηλεκτρονικές του ιδιότητες, όπως το χαμηλότερο δυναμικό ιονισμού και η υψηλότερη συγγένεια ηλεκτρονίων. Μόλις δημιουργηθούν φορείς φορτίου με αυτόν τον τρόπο, το σύστημα γίνεται αγώγιμο και η αποτελεσματική κινητικότητα αυτών των φορέων προσδιορίζεται από το αντίστοιχο εύρος ζώνης. Δηλαδή, οι ιδιότητες αγωγιμότητας των οργανικών πολυμερών σχετίζονται με τις ηλεκτρονικές τους ιδιότητες όπως το χάσμα ζώνης, το δυναμικό ιονισμού, τη συγγένεια ηλεκτρονίων και το εύρος ζώνης. Θεωρήθηκε ότι με το ντοπάρισμα, τα ηλεκτρόνια απομακρύνονται με τα οξείδια από τη γεμάτη ζώνη σθένους και τα αναγωγικώς προστιθέμενα ηλεκτρόνια εισέρχονται στην κενή ζώνη αγωγής. Αλλά αυτό το μοντέλο δεν ήταν χρήσιμο να εξηγήσει τον μηχανισμό αγωγιμότητας στο πολυακετυλένιο και άλλα αγώγιμα πολυμερή, διότι από πειράματα διαπιστώθηκε ότι η αγωγιμότητα οφείλεται στους φορείς φορτίου που δεν έχουν ελεύθερα spin (Anchanattu, 1993; Suarez-Herrera, 2000; Karoor, 2012).

Για να εξηγήσουμε τον μηχανισμό αγωγιμότητας στα αγώγιμα πολυμερή, ένα νέο μοντέλο που ονομάζεται μοντέλο σολιτονίων εισήχθη από τους A.J. Heeger et al. το 1980. Σε αυτό το μοντέλο, τα φορτισμένα σολιτόνια πιστεύεται ότι είναι το αγώγιμο είδος για μεταφορά φορτίου. Τα φορτισμένα σολιτόνια είναι ένας τύπος ελαττωμάτων φορτίου που εισάγονται σε μια αλυσίδα πολυμερών με ντοπάρισμα με δέκτες ηλεκτρονίων ή δότες ηλεκτρονίων. Αυτό το μοντέλο ήταν αρχικά ελκυστικό, διότι τα φορτισμένα σολιτόνια δεν έχουν spin και τα αγώγιμα πολυμερή βρέθηκαν να έχουν περιστροφική μεταφορά. Ο αγώγιμος μηχανισμός του πολυακετυλενίου συμφώνησε με τη θεωρία των σολιτονίων, επειδή το πολυακετυλένιο έχει μια εκφυλισμένη βασική κατάσταση (δηλαδή δυο γεωμετρικές δομές που αντιστοιχούν στην ίδια ενέργεια). Αλλά όλα τα άλλα αγώγιμα πολυμερή έχουν μη εκφυλισμένη θεμελιώδη κατάσταση (Anchanattu, 1993; Suarez-Herrera, 2000; Karoor, 2012).

Η αποτυχία της θεωρίας σολιτονίων οδήγησε σε μια νέα θεωρία που λέγεται θεωρία του πολαρονίου και του διπολαρονίου. Σύμφωνα με αυτή την θεωρία η αλυσίδα του πολυμερούς ιονίζεται στο ντοπάρισμα και αυτή η διαδικασία ιονισμού δημιουργεί ένα πολαρόνιο (ión ρίζας) στην αλυσίδα. Σε χαμηλό επίπεδο ντοπαρίσματος, αυτά τα πολαρόνια είναι οι φορείς μεταφοράς ηλεκτρικής ενέργειας. Με την αύξηση του επιπέδου ντοπαρίσματος, αυξάνεται η συγκέντρωση του πολαρονίου και αυτό έχει ως αποτέλεσμα την πιθανότητα αλληλεπίδρασης μεταξύ τους, η οποία μπορεί να είναι ελκυστική ή απωθητική. Ως αποτέλεσμα αυτής της έλξης, δύο πολαρόνια μπορεί να συζευχθούν για να σχηματίσουν ένα διπολαρόνιο. Τα

διπολαρόνια είναι διπλά φορτισμένα, αλλά δεν έχουν spin. Ένας διπολαρόνιο είναι θερμοδυναμικώς πιο σταθερό από δύο πολαρόνια. Στην περίπτωση του πολυακετυλενίου, πιστεύεται ότι λόγω της εκφυλισμένης θεμελιώδους κατάστασης, τα διπολαρόνια που αρχικά σχηματίστηκαν αποσυντίθενται σε πολαρόνια τα οποία περαιτέρω διασπώνται σε άκαμπτα φορτισμένα σολιτόνια. Μεταξύ των συζευγμένων οργανικών πολυμερών, το πολυακετυλένιο αντιπροσωπεύει μια ειδική περίπτωση επειδή έχει μια εκφυλισμένη θεμελιώδη κατάσταση και επομένως η αγωγιμότητα σε αυτό οφείλεται σε σολιτόνια και όχι σε πολαρόνια, ή διπολαρόνια (Anchanattu, 1993; Suarez-Herrera, 2000; Kapoor, 2012).

Η πρακτική υλοποίηση και η ανταγωνιστικότητα των αναρίθμητων εφαρμογών που βασίζονται στην αγωγιμότητα εξαρτώνται από τη σταθερότητα των αγώγιμων πολυμερών υπό περιβαλλοντικές συνθήκες. Υπό ατμοσφαιρικές συνθήκες, το πολυακετυλένιο χάνει την αγωγιμότητά του κατά τη διάρκεια 30 ημερών με συντελεστή 1000, ενώ για την πολυπυρρόλη παρατηρείται μείωση της αγωγιμότητας μόνο κατά μερικές εκατοντάδες σε διάστημα 200 ημερών. Μια απώλεια αγωγιμότητας, όπως αυτή που βρέθηκε για πολυακετυλένιο, είναι απαράδεκτη για πρακτικές χρήσεις. Η σταθερότητα της πολυπυρρόλης είναι συγκριτικά καλύτερη και μπορεί να είναι επαρκής για εφαρμογές οι οποίες δεν απαιτούν την αγωγιμότητα να παραμείνει ακριβώς σταθερή. Η αποτελεσματικότητα των αντιστατικών συσκευών και του εξοπλισμού θωράκισης για ηλεκτρομαγνητικές παρεμβολές, για παράδειγμα, επηρεάζεται ελάχιστα από μικρές αλλαγές στην αγωγιμότητα (Anchanattu, 1993; Suarez-Herrera, 2000; Kapoor, 2012).

3.2.2. Φύση των φορτίων που εμφανίζονται στην πολυμερική αλυσίδα κατά το ντοπάρισμα

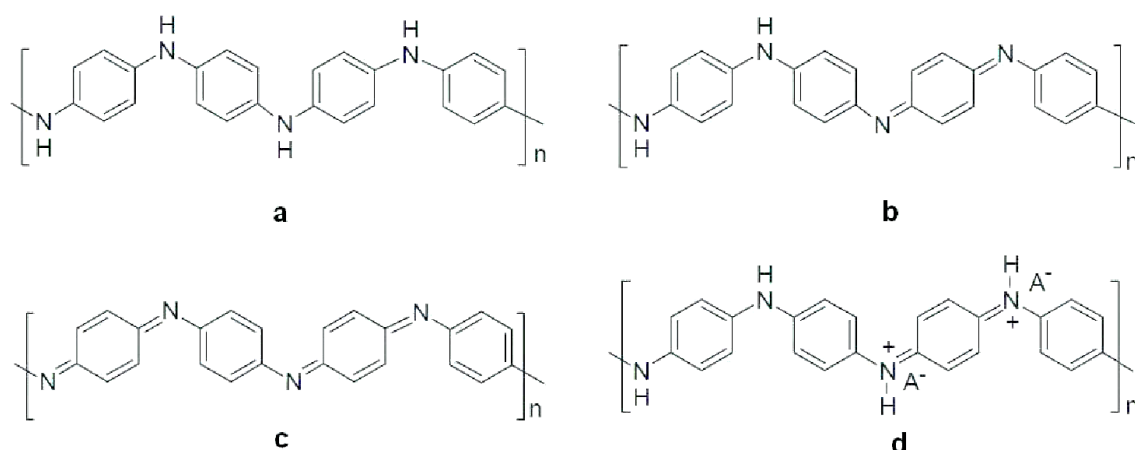
Μια εξαιρετικά ευρεία γκάμα αγωγιμότητας μπορεί να επιτευχθεί με το ντοπάρισμα αγώγιμων πολυμερών, με την αγωγιμότητα να αυξάνεται όσο αυξάνεται το επίπεδο ντοπαρίσματος. Τα φορτία που εισάγονται στα πολυμερή και τα ολιγομερή μέσω του ντοπαρίσματος αποθηκεύονται σε διάφορες καταστάσεις που ονομάζονται σολιτόνια, πολαρόνια και διπολαρόνια. Η φύση των φορέων του φορτίου εξαρτάται από το επίπεδο του υλικού και του ντοπαρίσματος (Suarez-Herrera, 2000; Kapoor, 2012; Li, 2015).

Όταν ένα φορτίο κινείται μέσω ενός διηλεκτρικού κρυστάλλου, θα περιβάλλεται μόνιμα από μια περιοχή πόλωσης πλέγματος. Διερχόμενο μέσα από τον κρύσταλλο, το φορτίο

μεταφέρει την παραμόρφωση του πλέγματος μαζί του. Το κινούμενο φορτίο μαζί με το συνοδευτικό αυτοσυντηρούμενο πεδίο πόλωσης μπορεί να αντιμετωπιστεί ως ένα οιονεΐ σωματίδιο που ονομάζεται πολαρόνιο με τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του, όπως την μάζα του, την ολική ορμή, την ενέργεια κλπ. Σε μια αλυσίδα οργανικού πολυμερούς, είναι δυνατόν να εντοπιστεί το φορτίο που εμφανίζεται στην αλυσίδα και να υπάρχει, γύρω από το φορτίο, μια τοπική παραμόρφωση (χαλάρωση) του πλέγματος. Αυτή η διαδικασία προκαλεί την παρουσία εντοπισμένων ηλεκτρονικών καταστάσεων στο χάσμα λόγω τοπικής μετατόπισης προς την ανώτερη διεύθυνση της γεμάτης ζώνης σθένους HOMO και της μετατόπισης προς της κατώτερης μη κατειλημμένης ζώνης LUMO. Με αυτόν τον τρόπο είναι δυνατή η διαμόρφωση αυτού, που οι φυσικοί της συμπυκνωμένης ύλης, αποκαλούν πολαρόνιο. Στη χημική ορολογία, το πολαρόνιο είναι απλώς ένα ριζικό ιόν (φορείς φορτίου με καθαρό spin, που συνδέεται με παραμόρφωση πλέγματος και παρουσία εντοπισμένων ηλεκτρονικών καταστάσεων στο κενό). Η ικανότητα ενός φορτίου να παραμορφώνει σημαντικά το πλέγμα γύρω του είναι η εκδήλωση από μια ισχυρή σύζευξη ηλεκτρονίων- φωνονίων. Ελλείψει χημικών και φυσικών ελαττωμάτων, ο μηχανισμός μεταφοράς φορτίου τόσο σε αγωγιμα πολυμερή, όσο και σε μοριακούς κρυστάλλους προκύπτει από μια λεπτή αλληλεπίδραση ηλεκτρονικών και ηλεκτρονικών δονήσεων (φωνονίων). Σύμφωνα με το μοντέλο Su-Schrieffer-Heeger (SSH), η προσθήκη πρόσθετων φορτίων στις αλυσίδες του πολυμερούς αναμένεται να οδηγήσει στο σχηματισμό των πολαρονίων, στην εμφάνιση τοπικών ηλεκτρονιακών επιπέδων μέσα στο άλλοτε απαγορευμένο ενεργειακό χάσμα και στην εμφάνιση νέων οπτικών μεταβάσεων (Suarez-Herrera, 2000; Kapoor, 2012; Li, 2015).

Τώρα, είναι σημαντικό να εξετάσουμε τι συμβαίνει όταν αφαιρείται ένα δεύτερο ηλεκτρόνιο από την αλυσίδα του πολυμερούς: είναι πιο ευνοϊκό να πάρουμε το δεύτερο ηλεκτρόνιο από το πολαρόνιο ή από οπουδήποτε αλλού στην αλυσίδα (στην περίπτωση αυτή έχουμε δύο πολαρόνια); Στην πρώτη περίπτωση, σχηματίζεται ένα διπολαρόνιο. Το διπολαρόνιο είναι ένα ζευγάρι παρόμοιων φορτίων, που σχετίζονται με μια ισχυρή παραμόρφωση του τοπικού πλέγματος. Το διπολαρόνιο μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι ανάλογο με το ζεύγος Cooper στη θεωρία BCS της υπεραγωγιμότητας, η οποία αποτελείται από δύο ηλεκτρόνια συζυγή μέσω μιας δόνησης πλέγματος, δηλαδή ενός φωνονίου. Ο σχηματισμός ενός διπολαρονίου υποδηλώνει ότι η ενέργεια που αποκτάται από την αλληλεπίδραση με το πλέγμα είναι μεγαλύτερη από την απόσβεση Coulomb μεταξύ των δύο φορτίων του ίδιου σημείου που περιορίζονται στην ίδια θέση (Suarez-Herrera, 2000; Kapoor, 2012; Li, 2015).

Και τα πολαρόνια και τα διπολαρόνια θεωρούνται ότι συμβάλλουν στην αγωγιμότητα πολυμερών όπως PPy, PPP και PT. Αυτό είναι σαφώς χαρακτηριστικό για την PANI και τα παράγωγά της, τα οποία καθίστανται μονωτές, χωρίς spin σε υψηλές καταστάσεις οξειδωσης. Τα ζεύγη πολαρονίων υποτίθεται ότι είναι υπεύθυνα για αυτές τις μειώσεις. Τα διπλά φορτισμένα ζεύγη πολαρονίων υποτίθεται ότι δεν είναι αγωγίμα, επειδή η πιθανότητα πτώσης δύο φορτίων σε μία μονή αλυσίδα είναι ταυτόχρονα πολύ μικρή. Η PANI και τα παράγωγά του είναι διαφορετικά από τα άλλα αγωγίμα πολυμερή όπως το PPy, στο ότι τα άτομα αζώτου συμμετέχουν στη σύζευξη και δεν έχουν την αγωγίμη κατάσταση των διπολαρονίων, που δεν έχει spin (βλ. Σχ., 23). Συνοπτικά, ο σχηματισμός ζευγών πολαρονίων προκαλεί τον εντοπισμό των πολαρονίων και αυτό μπορεί να είναι υπεύθυνο για την εξαφάνιση του spin και τη μείωση της αγωγιμότητας σε υψηλά επίπεδα ντοπαρίσματος σε PANI και PNMA (Suarez-Herrera, 2000; Kapoor, 2012; 2015).



Σχήμα 23. Οξειδωτικές καταστάσεις πολυανιλίνης: λευκοεμερλδίνη (α), βάση σμαρλανδίνης (β), η περνιγκρανιλίνη (c) και το άλας σμαλδίνης (d) (Suarez-Herrera, 2000)

3.2.3 Μηχανισμός Αγωγιμότητας

Τα πολυμερή στην καθαρή τους κατάσταση (χωρίς ντοπαρίσμα) περιγράφονται ως ηλεκτρονικοί μονωτές. Όταν αυτά τα πολυμερή ντοπαριστούν η αγωγιμότητα τους μετατρέπεται από μονωτή σε μέταλλο. Η αγωγιμότητα, σ , είναι ανάλογη της συγκέντρωσης φορέα, n , και της κινητικότητας του φορέα, μ ,

$$\sigma = e n \mu \quad (3.1)$$

Για την εγγενή αγωγιμότητα, το n μειώνεται εκθετικά με το αυξανόμενο χάσμα ζώνης, εφόσον τα συζυγή πολυμερή έχουν σχετικά μεγάλο χάσμα ζώνης, συνεπώς, το n είναι πολύ χαμηλό σε κανονική θερμοκρασία, έτσι ώστε η χαμηλή τιμή του να οδηγεί σε χαμηλή τιμή αγωγιμότητας των μη ντοπαρισμένων πολυμερών ακόμη και - αν και τα πολυμερή έχουν υψηλή κινητικότητα φορέα. Στα ντοπαρισμένα πολυμερή, το ντοπάρισμα συζυγών πολυμερών δημιουργεί υψηλές αγωγιμότητες, αυξάνοντας τη συγκέντρωση του φορέα n . Αυτό επιτυγχάνεται με οξείδωση ή αναγωγή με δέκτες ηλεκτρονίων ή δότες αντιστοίχως. Το πολυμερές οξειδώνεται από τους αποδέκτες (απομάκρυνση του ηλεκτρονίου), παράγοντας έτσι ένα ριζικό κατιόν (οπή) στην αλυσίδα (Suarez-Herrera, 2000; Ziadan, 2012; Li, 2015).

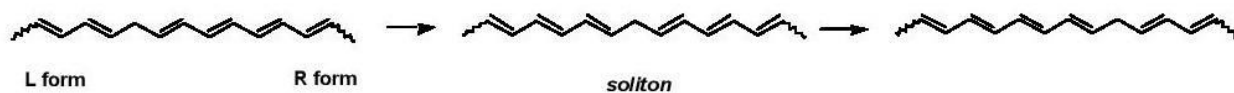
Το ριζικό κατιόν με παραμορφώσεις πλέγματος γύρω από το φορτίο ονομάζεται πολαρόνιο με θετικά φορτισμένη θέση οπής. Αυτή η θέση οπών κινείται μέσω του πολυμερούς και συμβάλλει στην αγωγιμότητα. Αυτό το πολυμερές ονομάζεται πολυμερές τύπου- p . Για το πολυμερές που έχει υποστεί προσθήκη από δότη (τύπου- n) που λαμβάνεται με αναγωγή, προστίθεται ένα ηλεκτρόνιο στην αλυσίδα. Αυτή η διαδικασία παράγει πολαρόνιο με αρνητικό φορτίο. Η μέτρηση της επίδρασης Hall στο πολυμερές δείχνει θετικά φορτισμένους φορείς για πολυμερές με ντοπάρισμα δέκτη (τύπου- p) και αρνητικά φορτισμένο φορέα για πολυμερές με ντοπάρισμα δότη (τύπου- n). Η μέτρηση της θερμικής ισχύος και της διασταύρωσης παράγει το ίδιο αποτέλεσμα με εκείνο που καθορίζεται από την επίδραση Hall (Suarez-Herrera, 2000; Ziadan, 2012; Li, 2015).

Η συγκέντρωση του ντοπαρίσματος στο πολυμερές είναι υψηλή σε σύγκριση με εκείνη των οργανικών ημιαγωγών (σε μέρη ανά εκατομμύριο). Σε ορισμένες περιπτώσεις το ντοπάρισμα ανέρχεται στο 50% του τελικού βάρους του αγωγίμου πολυμερούς. Αυτό μπορεί να προσδιοριστεί με χημική ή φασματοσκοπική ανάλυση ή απλά με τη λήψη βάρους. Το αγωγίμο πολυμερές, που παράγεται με ντοπάρισμα μπορεί να επιστρέψει στην κατάσταση μονωτή με ουδετεροποίηση στην πρότερη μη φορτισμένη κατάσταση. Αυτή η επιστροφή στην ουδετερότητα αναφέρεται ως αντιστάθμιση (compensation). Η έκθεση των οξειδωτικά ντοπαρισμένων πολυμερών στους δότες ηλεκτρονίων ή αντιστρόφως, των ντοπαρισμένων με μείωση πολυμερών σε δέκτες ηλεκτρονίου, επηρεάζει την αντιστάθμιση. Αυτή η ικανότητα εναλλαγής μεταξύ φορτισμένων και ουδέτερων καταστάσεων αποτελεί τη βάση για την εφαρμογή αγωγίμου πολυμερούς σε επαναφορτιζόμενες μπαταρίες (Suarez-Herrera, 2000; Ziadan, 2012; Li, 2015).

Η διαδικασία ντοπαρίσματος παράγει ένα αριθμό φορέων στο πολυμερές, αλλά αυτοί οι φορείς πρέπει να είναι κινητικοί, ώστε να συμβάλλουν στην αγωγιμότητα. Οι μεταφορείς που μεταφέρονται σε ένα συζυγές πολυμερές με ντοπάρισμα είναι ανάλογοι με τον ντοπαρισμένο ημιαγωγό. Και στις δύο περιπτώσεις το ντοπάρισμα εισάγει νέες ηλεκτρονιακές καταστάσεις μέσα στο χάσμα ζώνης του υλικού. Η διαφορά είναι ότι σε αγωγίμο πολυμερές, η συνολική δόση της αντοχής του ταλαντωτή δεν αυξάνεται με το ντοπάρισμα και η παραγόμενη πυκνότητα της κατάστασης του πολaronίου, δημιουργείται μετατοπίζοντας την πυκνότητα της ζώνης της κατάστασης στο χάσμα της ζώνης. Σε υψηλές συγκεντρώσεις ντοπαρίσματος, αυτές οι καταστάσεις αλληλεπιδρούν έντονα μεταξύ τους και ως αποτέλεσμα, αντί για διακριτά επίπεδα, η επικάλυψη των ηλεκτρονιακών κυματολογικών λειτουργιών τους, αποδίδει μια ζώνη ηλεκτρονιακής κατάστασης μέσα στο χάσμα ζώνης. Ο μηχανισμός μεταφοράς του φορέα σε αγωγίμο πολυμερές πιθανότατα είναι πιο πιθανός στην περίπτωση των άμορφων ημιαγωγών (μεταφορά με βηματισμό) από ότι των κρυσταλλικών ημιαγωγών (μεταφορά ζωνών). Μπορούμε να συμπεράνουμε ότι το ντοπάρισμα δημιουργεί ενεργούς τύπους, που επιτρέπουν στους μεταφορείς (ηλεκτρόνια και οπές) να μετακινούνται από το ένα σημείο στο άλλο με μηχανισμό αναπήδησης/ βηματισμού μέσω αυτών των τοποθεσιών (Suarez- Herrera, 2000; Ziadan, 2012; Li, 2015).

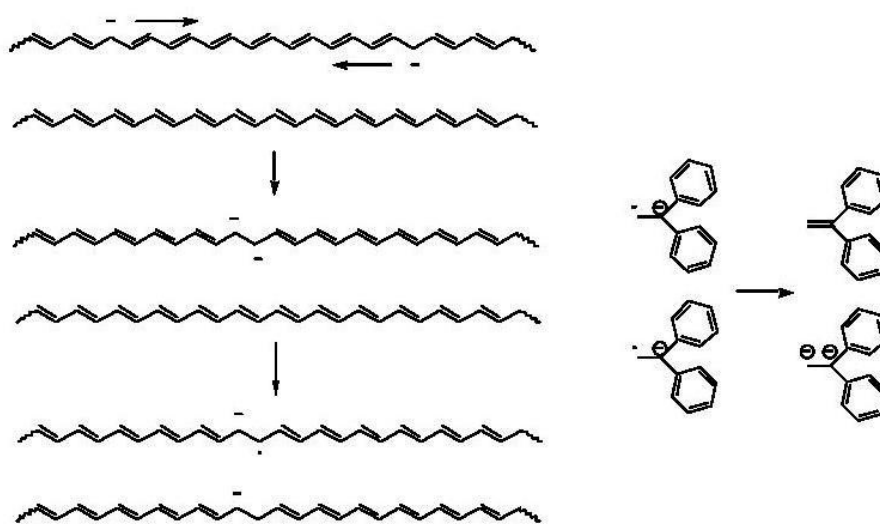
3.2.4 Ο μηχανισμός μεταφοράς φορτίων στο πολυακετυλένιο

Όπως προαναφέρθηκε, το ντοπάρισμα ενός αγωγίμου πολυμερούς προκαλεί τη μεταφορά φορτίου κατά μήκος των αλυσίδων που οδηγεί σε τοπική χαλάρωση. Η γεωμετρία της ισορροπίας στις ιονισμένες καταστάσεις είναι διαφορετική από εκείνη στην θεμελιώδη κατάσταση, ενώ η ηλεκτρονιακή δομή επηρεάζεται από τις εντοπισμένες καταστάσεις ηλεκτρονίων στο χάσμα που τροποποιεί το σύστημα π. Προκειμένου να γίνει κατανοητός ο μηχανισμός της αγωγής, πρέπει να έχουμε πληροφορίες σχετικά με τις γεωμετρίες της θεμελιώδους κατάστασης και την κατάσταση ντοπαρίσματος. Το πολυακετυλένιο λαμβάνεται στην παρούσα μελέτη, ως παράδειγμα για την απεικόνιση των αρχών των μηχανισμών αγωγιμότητας στα αγωγίμα πολυμερή (Steinke, 2003; Li, 2015).



Σχήμα 24. Πολυακετυλένιο στη θεμελιώδη κατάσταση (Steinke, 2013).

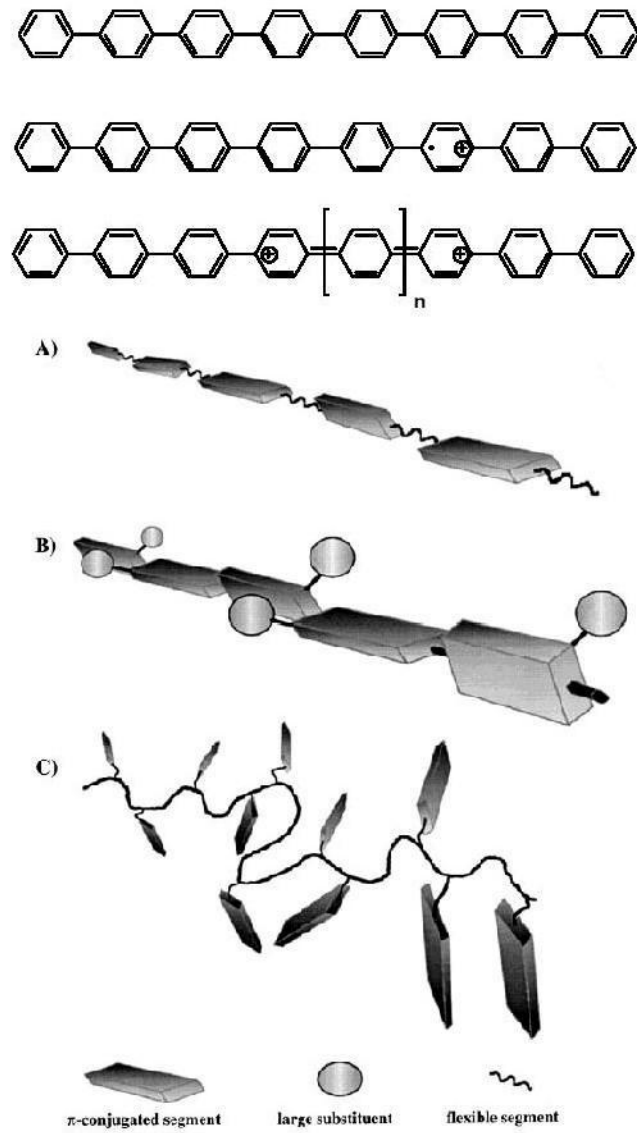
Ως αναγκαία συνέπεια της ασυμμετρίας της θεμελιώδους κατάστασης του πολυακετυλενίου, δύο ισοδύναμες αλυσίδες πολυεπίου R και L αλληλομετατρέπονται μέσω της παρέμβασης ενός κινητού φορέα φορτίου, ενός σολιτονίου (βλ. Σχ. 24). Το σολιτόνιο είναι ένα κινητό φορτισμένο ή ουδέτερο ελάττωμα ή ένα "κλώνος" στην αλυσίδα πολυακετυλενίου, που μεταδίδεται προς τα κάτω στην αλυσίδα και έτσι μειώνει το εμπόδιο για την ενδομετατροπή. Ο φορέας της φόρτισης σε n-ντοπαρισμένο πολυακετυλένιο (αρνητικά φορτισμένο) είναι ένα σταθεροποιημένο με συντονισμό, ανιόν πολυεπίου, μήκους περίπου 29-31 μονάδων CH, με μεγαλύτερο πλάτος στο κέντρο του ελαττώματος. Αυτή η περιγραφή υποστηρίζεται από χημικές μετατοπίσεις που βρίσκονται στο φάσμα ^{13}C NMR, οι οποίες δείχνουν αυξημένη πυκνότητα φορτίου στο κέντρο τέτοιων ανιόντων. Επίσης, οι προηγμένοι θεωρητικοί υπολογισμοί (MNDO) συμφωνούν με αυτήν την περιγραφή. Πώς λοιπόν το σολιτόνιο καταφέρνει να ταξιδέψει από το ένα άκρο ενός δείγματος στο άλλο; Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από τον μηχανισμό βηματισμού του πολαρονίου (βλ. Σχ. 25) (Steinke, 2003; Li, 2015).



Σχήμα 25. Μηχανισμός βηματισμού του διπολαρονίου (Steinke, 2003).

Τα περισσότερα πειραματικά δεδομένα συνάδουν με τη περιοριστική του ρυθμού μεταφορά του φορτίου εντός της αλυσίδας. Εάν εμπλέκονται βραχείες αλυσίδες, η αγωγιμότητα στο πολυακετυλένιο απαιτεί κάποιο μηχανισμό για τη μεταφορά φορτίου από

τη μια αλυσίδα στην άλλη. Οι τρέχουσες θεωρίες για το κέντρο μεταφοράς του φορτίου εντός της αλυσίδας περιστρέφονται γύρω από τον μηχανισμό "διείσδυσης" του Kivelson. Για τα σολιτόνια τύπου n (carbanions) αυτό περιλαμβάνει τη μεταφορά ηλεκτρονίων από το ανιόν, σε ένα ουδέτερο σολιτόνιο (ρίζα) σε μια γειτονική αλυσίδα σε μια ισοηλεκτρική διαδικασία. Εντούτοις, η παραμόρφωση του πλέγματος που σχετίζεται με την μεταπήδηση/βηματισμό εντός των διπολαρονίων (που μεταπηδά μεταξύ ενός ριζικού καρβανιόντος και μιας ουδέτερης αλυσίδας πολυενίου) θεωρείται ότι παρουσιάζει απροσπέλαστα ενεργειακά εμπόδια. Μια λύση σε αυτό το δίλημμα παρέχεται από την οργανική χημεία των καρβανιόντων. Η μεταφορά φορτίου μεταξύ καρβανιόντων συχνά συνεπάγεται ισορροπία δυσαναλογίας μεταξύ ενός ζεύγους ουδέτερου/διανιόντος (τριάδα ιόντων) και ενός ζεύγους ριζών ανιόντων. Αναγνωρίζεται ότι αυτή τη στιγμή ο μηχανισμός αυτός προσιδιάζει περισσότερο στην ενέργεια της μεταφοράς φορτίων (Steinke, 2003).



Σχήμα 26. Διπολαρόνιο στο π -σε πολυ (p-φαινυλένιο) (Steinke, 2003).

Κεφάλαιο 4.

Κατηγορίες Αγώγιμων Πολυμερών & Σύνθεση

4.1 Κατηγορίες αγώγιμων πολυμερών

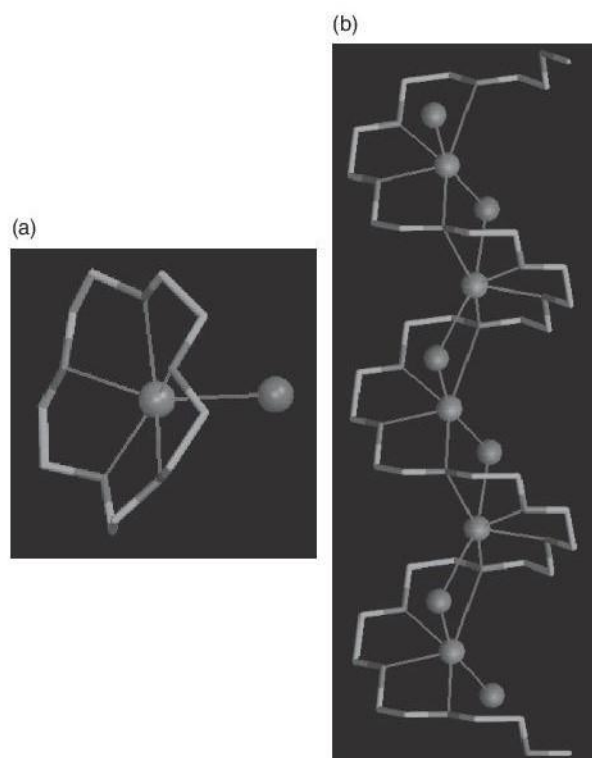
Ένα αγώγιμο πολυμερές είναι ένα πολυμερές οργανικής βάσης που μπορεί να λειτουργήσει ως ημιαγωγός ή αγωγός (Molapo et al., 2012). Γενικά, τα αγώγιμα πολυμερή περιλαμβάνουν τα ηλεκτρονιακά αγώγιμα πολυμερή και ιονικά αγώγιμα πολυμερή. Τα ιοντικά αγώγιμα πολυμερή ονομάζονται συνήθως πολυμερείς ηλεκτρολύτες. Τα ηλεκτρονιακά αγώγιμα πολυμερή μπορούν επίσης να περιλαμβάνουν τα συζυγή αγώγιμα πολυμερή (Li, 2015). Τα πλέον ευρέως πολυμερή είναι η πολυανιλίνη (PANI), οι πολυπυρόλες, τα πολυθειοφαίνια και τα πολυφαινυλενικά βινυλένια όπως δίδονται στο Σχήμα 22. Είναι συζυγή, δηλαδή, έχουν απεντοπισμό π κατά μήκος της σπονδυλικής στήλης του πολυμερούς, αποδίδοντας έτσι μοναδικές οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες (Allcock et al., 2003; Molapo et al., 2012; Li, 2015).

4.1.1 Ιοντικά Αγώγιμα Πολυμερή/ Πολυμερείς Ηλεκτρολύτες

Ένας πολυμερής ηλεκτρολύτης μπορεί γενικά να οριστεί ως μία μεμβράνη που έχει ιδιότητες μεταφοράς συγκρίσιμες με εκείνες των κοινών, υγρών ιοντικών διαλυμάτων. Η ανάπτυξη πολυμερών ηλεκτρολυτών έχει προσελκύσει την προσοχή πολλών ερευνητών κατά τη διάρκεια των τελευταίων τριών δεκαετιών, καθώς βρίσκουν εφαρμογές όχι μόνο σε μπαταρίες λιθίου αλλά και σε άλλες ηλεκτροχημικές συσκευές όπως υπερπυκνωτές και ηλεκτροχρωμικές συσκευές. Αυτοί οι πολυμερείς ηλεκτρολύτες έχουν αρκετά πλεονεκτήματα έναντι των υγρών ομολόγων τους. Τα πλεονεκτήματα αυτών των ηλεκτρολυτών περιλαμβάνουν το ότι δεν δημιουργούν βραχυκύκλωμα, δεν υπάρχει διαρροή ηλεκτρολυτών και δεν παράγουν εύφλεκτα προϊόντα αντίδρασης στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, όπως συμβαίνει στους υγρούς ηλεκτρολύτες (Armand, 1986; Manuel Stephan, 2006).

ηλεκτρολύτη με ηλεκτρόδια μεταλλικού λιθίου δεν ήταν ικανοποιητική και χρησιμοποιήθηκε σε τόσο χαμηλό επίπεδο, όσο σε 200-300 κύκλους. Η κακή απόδοση των κελιών αποδόθηκε στην κακή ιοντική αγωγιμότητα των ηλεκτρολυτών (Armand, 1986; Manuel Stephan, 2006).

Οι πρώτοι πολυμερείς ηλεκτρολύτες, οι οποίοι παραμένουν μια από τις σημαντικότερες κατηγορίες πολυμερών ηλεκτρολυτών μέχρι σήμερα, αποτελούνται από ένα άλας διαλυμένο σε ένα πολυμερές υψηλού μοριακού βάρους. Τα τελευταία πρέπει να περιέχουν άτομα δότη ικανά να δρουν ως μόρια προσδέτες (ligands) που συντονίζουν τα κατιόντα του άλατος και έτσι παρέχουν την ενθαλπία βασικής διάσπασης για να προάγουν το σχηματισμό του πολυμερούς ηλεκτρολύτη. Σε ένα κλασικό παράδειγμα LiCF_3SO_3 σε πολυ(αιθυλενοξειδίο) (PEO), το πολυμερές αναδιπλώνεται γύρω από το κατιόν με έναν τρόπο που θυμίζει τις ενώσεις συντονισμού, που βασίζονται στις μακροκυκλικές ενώσεις (crown ethers), που είναι έννοιες τόσο οικείες στη μοριακή ανόργανη χημεία (βλ. Σχ. 28). Το ανιόν είναι σταθερά μοναδικά φορτισμένο και συχνά πολυατομικό, και διαλύεται ελάχιστα. Αν και η ισχυρή διάλυση κατιόντων είναι σημαντική για την προώθηση του σχηματισμού συμπλόκου στους πολυμερείς ηλεκτρολύτες, αν είναι πολύ ισχυρή, αναστέλλει τη μεταφορά ιόντων η οποία, σε αντίθεση με την κίνηση σε υγρούς ηλεκτρολύτες, δεν μπορεί να συμβεί με τη μεταφορά ενός ιόντος μαζί με το περίβλημα διάλυσης. Στους πολυμερείς ηλεκτρολύτες το κατιόν πρέπει να διαχωριστεί, τουλάχιστον εν μέρει, από το σημείο συντονισμού του, προκειμένου να κινηθεί. Επομένως, η αλληλεπίδραση κατιόντων- πολυμερών πρέπει να είναι επαρκώς ισχυρή για να προάγει τη διάλυση, αλλά όχι τόσο ισχυρή, ώστε να εμποδίζει την ανταλλαγή ιόντων. Εάν η αλληλεπίδραση είναι πολύ δυνατή για να επιτρέψει τη μεταφορά κατιόντων, το προκύπτον υλικό θα είναι ένας αγωγός ανιόντων. Οι αλληλεπιδράσεις κατιόντων- πολυμερών μπορούν να ταξινομηθούν σύμφωνα με τη θεωρία του σκληρού μαλακού οξέος του Pearson, όπου πολυμερή όπως το πανταχού παρόν PEO, που περιέχει αιθερικά οξυγόνα, μια σκληρή βάση, θα συγκροτήσουν σύμπλοκα με σκληρά κατιόντα όπως Mg^{2+} , επομένως $\text{PEO: Mg}(\text{ClO}_4)_2$ εμφανίζει ακίνητα κατιόντα, ενώ μαλακές βάσεις όπως $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-S})_n$ θα συνθέσουν έντονα μαλακά κατιόντα όπως το Ag^+ (Armand, 1986; Manuel Stephan, 2006).



Σχήμα 28. Σύγκριση μεταξύ του συμπλόκου 15-στεφάνη-5: NaI και του αντίστοιχου συμπλόκου σταθερής κατάστασης πολύ (αιθυλενοξειδίου)₃: NaI (b) (Armand, 1986).

Η δεύτερη κατηγορία πολυμερούς ηλεκτρολύτη ονομάζεται ηλεκτρολύτης πολυμερούς γέλης ή ηλεκτρολύτης πλαστικοποιημένου πολυμερούς, ο οποίος δεν είναι ούτε υγρός ούτε στερεός ή αντιστρόφως τόσο υγρός όσο και στερεός. Οι γέλες διαθέτουν τόσο τις συνεκτικές ιδιότητες των στερεών, όσο και τις ιδιότητες διάχυσης των υγρών. Αυτό το μοναδικό χαρακτηριστικό επιτρέπει στην γέλη να χρησιμοποιείται σε ευρεία γκάμα εφαρμογών, συμπεριλαμβανομένων των πολυμερών ηλεκτρολυτών. Ο σύνθετος ηλεκτρολύτης είναι ένα υποσύνολο πολυμερών ηλεκτρολυτών με μια ιδέα ενσωμάτωσης ηλεκτροχημικώς αδρανών ενισχυτικών υλικών σε πολυμερείς μήτρες. Γενικά, τα ενισχυτικά σωματίδια μεγάλης επιφάνειας όπως ZrO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 και το υδρόφοβο πυρογενές διοξείδιο του πυριτίου ενσωματώθηκαν στις πολυμερείς μήτρες και ονομάζονται «σύνθετοι πολυμερείς ηλεκτρολύτες» ή «σύνθετοι κεραμικοί ηλεκτρολύτες». Τα πλεονεκτήματα της ενσωμάτωσης των ενισχυτικών είναι διπλά. Το ένα είναι η ενίσχυση της ιοντικής αγωγιμότητας σε χαμηλές θερμοκρασίες και η άλλη είναι η βελτίωση της σταθερότητας στη διεπαφή με τα ηλεκτρόδια (Armand, 1986; Manuel Stephan, 2006).

4.1.2 Ηλεκτρονικά Αγωγή Πολυμερή

Η άλλη κατηγορία των αγώγιμων πολυμερών περιλαμβάνει τα λεγόμενα συζυγή πολυμερή, των οποίων ο μηχανισμός μεταφοράς του φορτίου άπτεται στα ηλεκτρόνια όπως το πολυακετυλένιο, η πολυανιλίνη, η πολυπυρρόλη κ.α., τα οποία εξετάζονται στη συνέχεια.

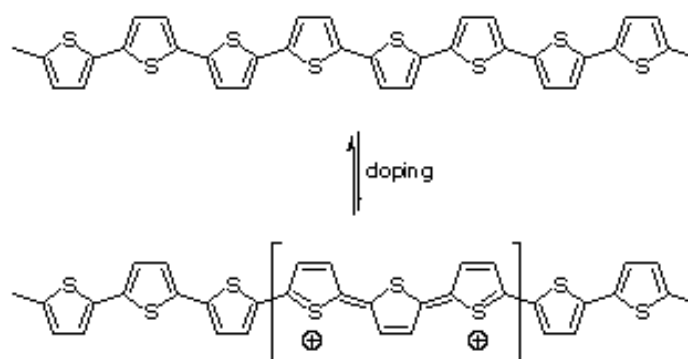
4.1.2.1 Πολυακετυλένιο (PA)

Στα μέσα της δεκαετίας του '70 κατασκευάστηκε τυχαία από τον Shirakawa, το πρώτο πολυμερές ικανό να μεταφέρει ηλεκτρική ενέργεια, το πολυακετυλένιο. Είναι ένα οργανικό πολυμερές με την επαναλαμβανόμενη μονάδα $(C_2H_2)_n$. Η εφεύρεση του υψηλά αγώγιμου πολυακετυλενίου οδήγησε σε μια γρήγορη εκτόξευση στην έρευνα, που κατευθύνεται προς την ανακάλυψη νέων αγώγιμων πολυμερών. Η υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα που ανακαλύφθηκε για αυτά τα πολυμερή έστρεψε την προσοχή της επιστημονικής κοινότητας στη χρήση οργανικών ενώσεων στη μικροηλεκτρονική. Η ανακάλυψη από τον Alan MacDiarmid και τον Alan Heeger που κατέδειξε την αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας κατά 12 τάξεις με οξειδωτικό ντοπάρισμα, δημιούργησε μια τρομερή απήχηση γύρω από το πολυμερές και μια ανάγκη για αναζήτηση νέων αγώγιμων πολυμερών. Το 1976, οι Alan MacDiarmid et al. απέδειξαν ότι η αγωγιμότητα του PA ενισχύθηκε κατά 6 τάξεις μεγέθους όταν αναμειγνύεται με ιώδιο, ως αποτέλεσμα φορέων φορτίου. Επιπλέον, ανακαλύφθηκε ότι η μεταβολή του επιπέδου του ντοπαρίσματος παρήγαγε πολυμερή με ένα ιδιαίτερα ευρύ φάσμα ηλεκτρικών ιδιοτήτων, από μονωτή έως και μέταλλο. Παρά το γεγονός, ότι το ίδιο το PA είναι πολύ ασταθές για να έχει οποιαδήποτε πρακτική αξία, ωστόσο, η δομή του περιλαμβάνει την καρδιά όλων των συζυγών αγώγιμων πολυμερών (Steinke, 2003; Ates et al., 2012; Kumar et al., 2015).

Ο Little είχε προτείνει ότι το ακριβώς υποκατεστημένο μόριο PA θα παρουσίαζε υπεραγωγιμότητα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ενώ οι Hatano et al. ήταν οι πρώτοι που εντόπισαν την ηλεκτρική αγωγιμότητα της τάξεως των 10^5 S/cm για το δείγμα trans PA. Τα πολυδιακετυλένια παρασκευάζονται με τον τοποχημικό πολυμερισμό των διακετυλενίων (Steinke, 2003; Ates et al., 2012; Kumar et al., 2015).

4.1.2.2 Πολυθειοφαίνιο

Το πολυθειοφαίνιο έχει λάβει μεγάλη επιστημονική προσοχή τα τελευταία είκοσι χρόνια. Αυτό το γεγονός οφείλεται στις ενδιαφέρουσες ιδιότητές του, όπως την καλή περιβαλλοντική και θερμική σταθερότητα, καθώς και στις μεγάλες προοπτικές εφαρμογής του. Πολυάριθμα παράγωγα πολυαλκυλίου του θειοφαίνιου έχουν συντεθεί μέχρι τώρα με χημικές και ηλεκτροχημικές μεθόδους, με αποτέλεσμα την παραγωγή πολυμερών με καλύτερη διαλυτότητα και υψηλότερες συμπεριφορές πυκνωτών. Τα αγώγιμα πολυμερή έχουν προσελκύσει την προσοχή ως ηλεκτροχρωμικά υλικά λόγω της φθηνής και δυναμικά επεξεργάσιμης φύσης τους. Τα πολυμερή με βάση το θειοφαίνιο έχουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον για τις ηλεκτρικές ιδιότητες τους, για την περιβαλλοντική σταθερότητα και για ορισμένες πρακτικές εφαρμογές. Για παράδειγμα, αυτά τα υλικά έχουν χρησιμοποιηθεί ως επιστρώσεις διασποράς φορτίου σε λιθογραφία δέσμης ηλεκτρονίων και ως ενεργό ημιαγωγό υλικό σε οργανικά τρανζίστορ λεπτής μεμβράνης. Πρόσφατα, οι Shi et al. ανακοίνωσαν την παρασκευή μεμβρανών πολυθειοφαίνιου από διάλυμα τριφθοριούχου βορίου-δισουλφιδίου με μονομερές θειοφαίνιου με ηλεκτροχημικά μέσα, έτσι ώστε τα υμένα να έχουν αντοχή σε εφελκυσμό, να είναι πιο σκληρά και μηχανικά πιο ανθεκτικά από το αλουμίνιο. Τα πολυμερή με βάση το θειοφαίνιο μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν ως πιθανά υλικά για ηλεκτροχρωμικές συσκευές. Ένα ηλεκτροχρωμικό υλικό έχει την ικανότητα να μεταβάλλει αναστρέψιμα το χρώμα μεταβάλλοντας την οξειδοαναγωγική του κατάσταση. Για παράδειγμα, το πολυ(3-μεθυλοθειοφαίνιο) (poly(3MTh)) είναι γνωστό ότι είναι μπλε στην οξειδωμένη κατάσταση και κόκκινο σε μειωμένη κατάσταση. Επιπρόσθετα, οι Panero et al. έχουν διερευνήσει τις ηλεκτροχρωμικές συσκευές χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια από γυαλί με επικάλυψη poly(3MTh) με οξείδιο του κασσίτερου ινδίου (ITO) και έτσι έχουν αποκτήσει οπτική αντίθεση μεταξύ των μειωμένων και οξειδωμένων καταστάσεων περίπου 30% (Steinke, 2003; Ates et al., 2012; Kumar et al., 2015).



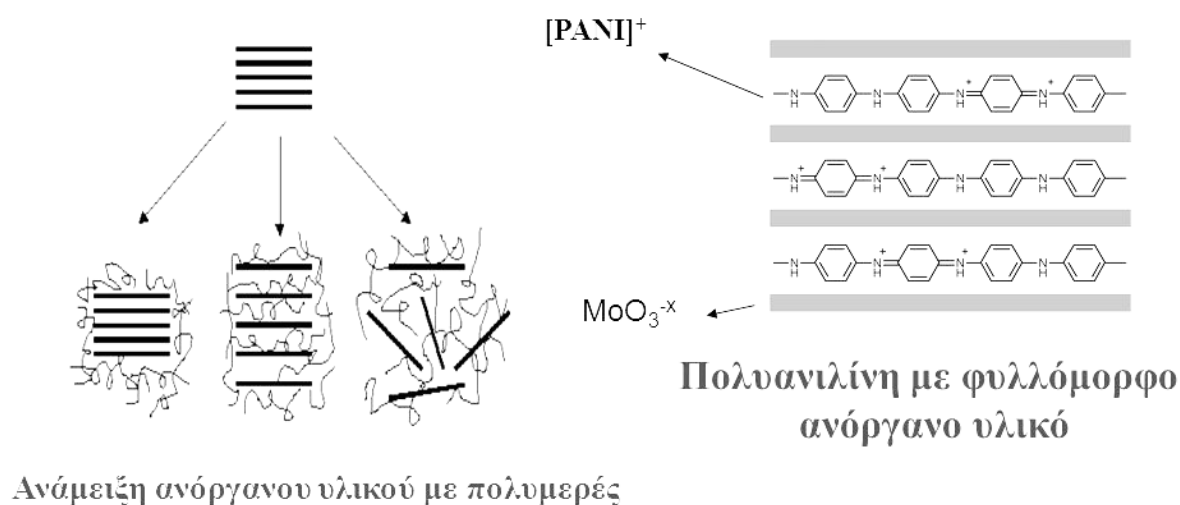
Σχήμα 29. Η απομάκρυνση δύο ηλεκτρονίων από το π-σύστημα από μια αλυσίδα του πολυθειοφαινίου παράγει ένα διπολαρόνιο

4.1.2.3 Πολυ (παρα-φαινυλενοβινυλένιο) (PPV)

Το πολυ (παρα-φαινυλενο βινυλένιο) (PPV) είναι ένα αγώγιμο πολυμερές της οικογένειας των πολυμερών άκαμπτων ράβδων με υψηλά επίπεδα κρυσταλλικότητας. Το PPVC είναι ένα σημαντικό πολυμερές, που χρησιμοποιείται ευρέως σε πολλές ηλεκτρονικές εφαρμογές, όπως τα LED και οι φωτοβολταϊκές συσκευές, πράγμα που οφείλεται στο μικρό οπτικό χάσμα ζώνης και στον λαμπρό κίτρινο φθορισμό του. Επιπροσθέτως, μπορεί εύκολα να υποστεί ντοπάρισμα για να σχηματίσει ηλεκτρικά αγώγιμα υλικά. Επομένως, οι ηλεκτρονικές και φυσικές ιδιότητές του μπορούν να τροποποιηθούν με τη συμπερίληψη λειτουργικών ομάδων. Συχνά συντίθεται μέσω χημικών οδών, όπου ένας πρόδρομος μετατρέπεται σε PPV με θερμική εξάλειψη της αποχωρούσας ομάδας. Η εναπόθεση του PPV πάνω ή μέσα στο πολυπυριτικό (PSi) θα μπορούσε να οδηγήσει στην ανάπτυξη νέων λειτουργικών υβριδικών συσκευών. Στη βιβλιογραφία, παρασκευάστηκαν PPV και πολυ (2,5-διμεθυλο-παρα-φαινυλενοβινυλένιο) μέσω του σχηματισμού ενός διπλού δεσμού με θερμική εξάλειψη μιας πλευρικής ομάδας οκτυλοσουλφινυλίου στους 200°C υπό κενό. Οι Alves et al. έχουν μελετήσει τις θεωρητικές προσεγγίσεις του PPV και του πολυ(ρ-φαινυλενίου) (PPP). Οι συσκευές με βάση το PPV παρουσιάζουν βέβαια κάποια μειονεκτήματα λόγω της φωτοαποδόμησης. Ωστόσο, το PPV και τα παράγωγα του βρίσκουν συχνή εφαρμογή σε ερευνητικά κύτταρα (Steinke, 2003; Ates et al., 2012; Kumar et al., 2015).

4.1.2.4 Πολυανιλίνη (PANI)

Η PANI είναι ένα αγώγιμο πολυμερές της ημι-εύκαμπτης οικογένειας πολυμερών ράβδων. Μεταξύ όλων των παραπάνω κατηγοριών, η PANI έχει μεγάλη σημασία παγκοσμίως λόγω των μοναδικών της ιδιοτήτων. Η PANI εξηγήθηκε αρχικά στα μέσα του 19^{ου} αιώνα από τον Henry Lethe, ο οποίος μελέτησε τα προϊόντα ηλεκτροχημικής και χημικής οξείδωσης της ανιλίνης σε όξινα μέσα. Οι Lee et al. διερεύνησαν την επίδραση του υλικού ηλεκτροδίου στον τύπο ηλεκτρικού διακόπτη μιας μη πτητικής, συσκευής μνήμης αντιστάσεων που βασίζεται σε μια λεπτή λεπτή μεμβράνη ενεργού πολυ (ο-ανθρανιλικού οξέος). Ειδικότερα, διαπίστωσαν ότι το υλικό του κάτω ηλεκτροδίου είναι υπεύθυνο για τα χαρακτηριστικά μεταγωγής του ενεργού πολυμερούς στρώματος. Οι Athawale et al. μελέτησαν την PANI και τα υποκατεστημένα παράγωγά της ως αισθητήρες μεθανόλης, αιθανόλης, προπανόλης, βουτανόλης και επτανόλης. Οι εν λόγω συγγραφείς διαπίστωσαν ότι η PANI παρουσιάζει καλές αποκρίσεις για την αιθανόλη. Οι Misra et al. συνθέτουν τα υψηλής ποιότητας λεπτά υμένα PANI χρησιμοποιώντας τεχνική εναπόθεσης στο κενό, τα οποία έχει βρεθεί ότι είναι κατάλληλα για την ανίχνευση του CO. Ο Crawley διερεύνησε την κατασκευή και λειτουργία ενός PANI/ CuCl₂ αισθητήρα υδρόθειου. Περαιτέρω, ο Banerjee ανέφερε την κατασκευή ανιχνευτή μικροανάλυσης νανοσύνθετων κρυστάλλων ενισχυμένων με nanofiber PANI ως αισθητήρα HCl. Ο συγγραφέας διαπίστωσε ταχεία ανίχνευση HCl σε χαμηλή συγκέντρωση σε φυσικά συστήματα νερού. Στη συνέχεια, ο DeSurville ανέφερε υψηλή αγωγιμότητα της PANI με ηλεκτροχημικό πολυμερισμό. Ομοίως, το 1980, οι Diaz και Logan συνθέτουν ηλεκτροενεργές μεμβράνες PANI που μπορούν να χρησιμεύσουν ως ηλεκτρόδια (Ates et al., 2012; Kumar et al., 2015; Li et al., 2015).

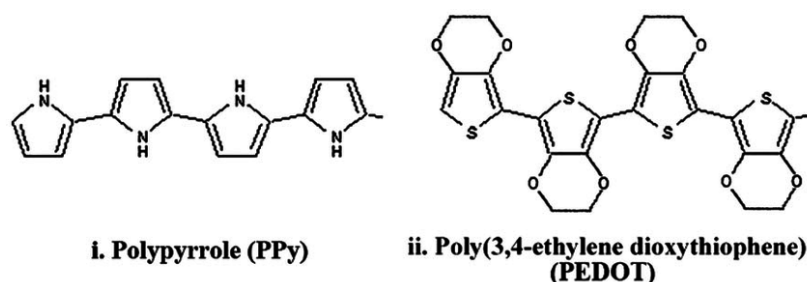


Σχήμα 30. Σύνθετα φυλλόμορφα υλικά με πολυανιλίνη

4.1.2.5 Πολυπυρρόλη (PPy)

Η PPy είναι ένας τύπος οργανικού πολυμερούς που σχηματίζεται από τον πολυμερισμό της πυρρόλης. Έχει αποδειχθεί ότι αποτελεί αγώγιμο πολυμερές από το 1968. Μεταξύ των πολυάριθμων αγώγιμων πολυμερών, η PPy έχει μελετηθεί ευρέως, λόγω της ευκολίας παρασκευής της, στις ανώτερες οξειδοαναγωγικές της ιδιότητες, στη σταθεροποιημένη οξειδωμένη μορφή της, στην ικανότητά της να παράγει αυξημένη αγωγιμότητα, στο γεγονός ότι είναι υδατοδιαλυτή, καθώς επίσης και στις πολύτιμες ηλεκτρικές και οπτικές της ιδιότητες. Οι Weiss et al. εξήγησαν την πυρόλυση της τετραϊωδουρρόλης για την κατασκευή απροσδόκητα αγώγιμων υλικών το 1963. Το 1979 χρησιμοποιήθηκε μια βελτιωμένη ηλεκτροχημική τεχνική για τη σύνθεση ελεύθερων ταινιών με επαρκώς καλές μηχανικές ιδιότητες, γεγονός που κατέστησε εφικτή τη μελέτη αυτού του συστήματος, ως αγώγιμου πολυμερούς (Steinke, 2003, Ates et al., 2012, Kumar κ.ά., 2015).

Οι Dall'Olivo et al. συνέθεσαν την PPy με οξείδωση πυρρόλης σε θειικό οξύ ως μαύρη σκόνη με αγωγιμότητα θερμοκρασίας δωματίου 8 Scm^{-1} . Το έργο του Dall'Olivo επεκτάθηκε έπειτα από εργαζόμενους στην IBM που απέδειξαν ότι οι μεμβράνες αυτού του πολυμερούς μπορούν να επιτευχθούν με ηλεκτροχημικό πολυμερισμό. Η αγωγιμότητα αυτών των μεμβρανών όταν επεξεργαστούν ηλεκτροχημικά κυμαίνεται από $100\text{-}200 \text{ S cm}^{-1}$ μεταξύ μιας αγώγιμης κατάστασης και μιας κατάστασης μονωτή (Steinke, 2003; Ates et al., 2012; Kumar et al., 2015).



Σχήμα 31. Δομή των PPy και PEDOT με εναλλασσόμενους μονούς και διπλούς δεσμούς κατά μήκος της σπονδυλικής στήλης που μεταδίδουν αγωγιμότητα (Aregueta-Robles, et al., 2014).

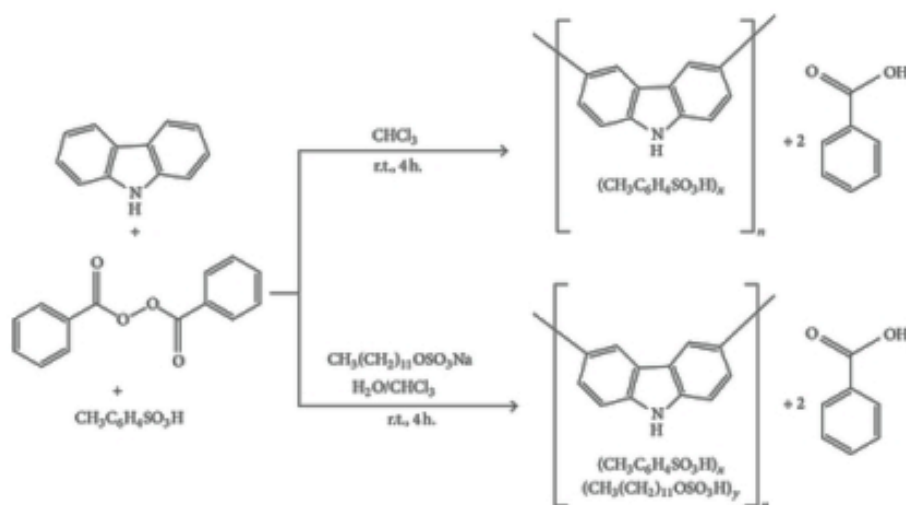
4.1.2.6 Πολυ (3,4-αιθυλενοδιοξυθειοφαίνιο)(PEDOT)

Το PEDOT είναι ένα αγώγιμο πολυμερές που βασίζεται στο μονομερές 3,4-αιθυλενοδιοξυλ-θειοφαίνιο. Τα πλεονεκτήματα του PEDOT είναι η οπτική διαφάνεια σε λεπτές, οξειδωμένες μεμβράνες, πολύ υψηλή σταθερότητα και εύλογο χάσμα ζώνης και χαμηλό δυναμικό οξειδοαναγωγής. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε πολλές διαφορετικές εφαρμογές, όπως την αντιστατική επικάλυψη πολυμερών και γυαλιού, τις οθόνες με δίοδο εκπομπής οργανικού φωτός, τα ηλεκτρόδια νανο-ινών για τη διέγερση μονάδων, τα φωτοβολταϊκά κελιά, το υλικό καθόδου σε ηλεκτρολυτικούς πυκνωτές, τις ίνες με ποικίλες ιδιότητες χρώματος, τα διαφανή ηλεκτρόδια για ηλεκτροφωταύγεια παχιάς μεμβράνης, την πύλη πηγής και την αποστράγγιση στο ταχέως αναπτυσσόμενο πεδίο οργανικών ημιαγωγών. Μια νανο-ίνα πεντοξειδίου του βαναδίου χρησιμοποιείται για τη σύνθεση PEDOT με μέθοδο σποράς νανο-ινών. Προστίθεται 3,4-αιθυλενο-διοξυλ-θειοφαίνιο σε ένα υδατικό διάλυμα κασφορικού σουλφονικού οξέος και κολλοειδούς γέλης νατριοφθοριούχου βαναδίου, ενώ το υπερθειικό αμμώνιο χρησιμοποιείται για την έναρξη του πολυμερισμού. Τέλος, η παρασκευή αλκυλο-υποκατεστημένων παραγώγων EDT EDT-C1, EDT-C6 και EDT-C10 ανακοινώθηκε από τους Heywang και Jonas το 1992 (Bello et al., 2007; Kumar et al., 2015).

4.1.2.7 Πολυκαρβαζόλη

Η καρβαζόλη είναι μια ετεροκυκλική οργανική ένωση με δραστικές πλευρές στην 3^η και 6^η θέση. Ο ανοδικός πολυμερισμός της καρβαζόλης, ιδιαίτερα της N-βινυλκαρβαζόλης (Skompska and Peter, 1995; Skompsa and Hillman, 1997), έχει εξεταστεί σε σχέση με τα ηλεκτρόδια μεμβράνης των πολυμερών. Το ενδιαφέρον για τις πολυκαρβαζόλες διεγείρεται επίσης από τις πιθανές εφαρμογές τους σε συσκευές ηλεκτροχρωμικής απεικόνισης και τις

μπαταρίες. Οι Sarac et al., έχουν συνθέσει και πολυμερίσει κάποιες τετραεστέρες που βασίζονται σε N-αιθυλκαρβαζόλη και θειοφαίνιο. Επίσης, αναφέρθηκαν συσκευές ηλεκτροφωταύγειας πολυβινυλοκαρβαζολίου με καλύτερη απόδοση και τροποποιημένη διαμόρφωση. Ο ηλεκτροπολυμερισμός της καρβαζόλης (Cz) με πυρρόλη pTsp μελετήθηκε σχετικά με δύο διαφορετικούς τύπους ηλεκτροδίων, συγκεκριμένα τα ηλεκτρόδια CFME και τα ηλεκτρόδια λευκόχρυσου (Pt). Τα τροποποιημένα ηλεκτρόδια CFME είναι πιο κατάλληλα για να μειώσουν τις τιμές ηλεκτροχημικού δυναμικού από τα ηλεκτρόδια Pt (Ates et al., 2012).



Σχήμα 32. Σύνθεση αλάτων πολυκαρβαζόλης μέσω μονοπατιών πολυμερισμού με διάλυση (άνω μέρος) και γαλακτωματοποίηση (κάτω μέρος) (Boddula and Palaniappan, 2014).

4.1.2.8 Πολυφαινυλένιο και Πολυπαραφαινυλένιο (PPP)

Το PPP είναι ο πρόδρομος ενός αγώγιμου πολυμερούς της οικογένειας ξενιστών πολυμερών άκαμπτης ράβδου, κατασκευάζεται από επαναλαμβανόμενες μονάδες p-φαινυλενίου και μετατρέπεται στην αγώγιμη μορφή του χρησιμοποιώντας ένα οξειδωτικό ή ένα παράγοντα προσμίξεως. Το 1980, το PPP κατάφερε να επιτύχει ηλεκτρική αγωγιμότητα συγκρίσιμη με αυτήν της PA. Αυτή είναι η πρώτη περίπτωση του μη-ακετυλενικού πολυμερούς υδρογονανθράκων που μπορεί να έχει προσμίξεις με δέκτη ηλεκτρονίων ή δότη ηλεκτρονίων, προκειμένου να είναι εφικτή η απόκτηση αγώγιμων ιδιοτήτων. Οι Ballard et al. συνέθεσαν PPP μέσω παραγώνων της cis-διϋδροκατεχόλης που επιτυγχάνεται από βακτηριακή ζύμωση χρησιμοποιώντας βενζόλιο ως υπόστρωμα μετασχηματισμού με τη

χρήση ομοιοπολυμερισμού. Έχουν επίσης συντεθεί εξαιρετικά υψηλές κρυσταλλικές ταινίες PPP με ηλεκτροχημική οξείδωση από διάλυμα βενζολίου 96% H₂SO₄ (Kumar et al., 2015).

4.2 Παραγωγή Αγώγιμων Πολυμερών

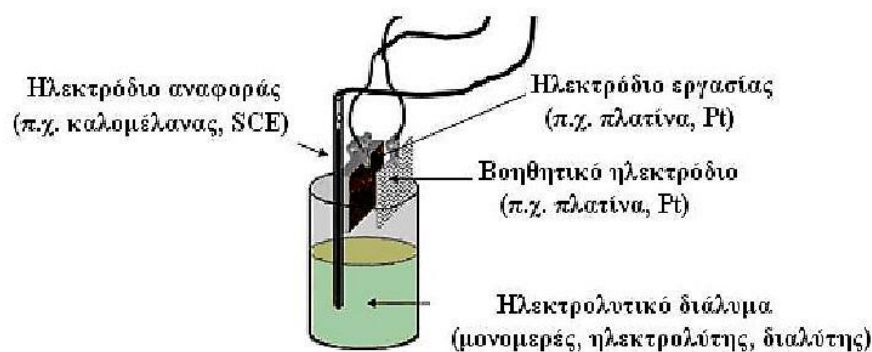
Τα συνθετικά συζυγή αγώγιμα πολυμερή μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο κύριες κατηγορίες: τα χημικά πολυμερισμένα υλικά και τα ηλεκτροχημικά πολυμερισμένα. Μέσω του χημικού πολυμερισμού, τα συζυγή μονομερή αντιδρούν με περίσσεια ποσότητας οξειδωτικού μέσα σε ένα κατάλληλο διαλύτη, όπως οξύ. Ο πολυμερισμός λαμβάνει χώρα αυθόρμητα και απαιτεί συνεχή ανάδευση. Η δεύτερη μέθοδος είναι μέσω του ηλεκτροχημικού πολυμερισμού, ο οποίος περιλαμβάνει την τοποθέτηση τόσο ηλεκτροδίων μετρήσεως όσο και αναφοράς (όπως λευκόχρυσου) στο διάλυμα που περιέχει αραιωμένο μονομερές και ηλεκτρολύτη (παράγοντα ντοπαρίσματος) εντός διαλύτη. Μετά την εφαρμογή μιας κατάλληλης τάσης, η μεμβράνη πολυμερούς αρχίζει αμέσως να σχηματίζεται στον ηλεκτρολύτη λειτουργίας (Hamzah et al., 2007).

Ένα σημαντικό πλεονέκτημα του χημικού πολυμερισμού αφορά τη δυνατότητα μαζικής παραγωγής με μικρό κόστος. Αυτό είναι συχνά δύσκολο με τις ηλεκτροχημικές μεθόδους. Από την άλλη πλευρά, ένα σημαντικό χαρακτηριστικό της τεχνικής ηλεκτρο-πολυμερισμού είναι ο άμεσος σχηματισμός πολυμερών υμενίων που είναι πολύ αγώγιμα, απλά και κατάλληλα για χρήση ειδικά σε ηλεκτρονικές συσκευές (Hamzah et al., 2007).

Η σημαντικότερη διαφορά μεταξύ των ηλεκτροχημικών και χημικών μεθόδων της σύνθεσης αγώγιμων πολυμερών, είναι ότι πολύ λεπτά υμένια της τάξης των 20nm μπορούν να παραχθούν χρησιμοποιώντας την ηλεκτροχημική τεχνική, ενώ οι σκόρες ή οι πολύ παχιές μεμβράνες τυπικά παράγονται με χημικό πολυμερισμό. Όλα τα αγώγιμα πολυμερή μπορούν να συντεθούν χημικά, αλλά η ηλεκτροχημική σύνθεση περιορίζεται στα συστήματα στα οποία το μονομερές μπορεί να οξειδωθεί παρουσία ενός δυναμικού σχηματισμού αντιδραστικών ενδιάμεσων ριζών ιόντων για πολυμερισμό. Τα πρότυπα αγώγιμα πολυμερή (δηλαδή PPy, PT, PANI, PEDOT) μπορούν να πολυμεριστούν τόσο χημικά όσο και ηλεκτροχημικά. Ωστόσο, μερικά νέα αγώγιμα πολυμερή με τροποποιημένα μονομερή επιδέχονται μόνο χημικό πολυμερισμό (Guimard et al., 2007).

4.2.1 Ηλεκτροχημικός πολυμερισμός

Η ηλεκτροχημική σύνθεση είναι μια κοινή εναλλακτική λύση για την κατασκευή αγώγιμων πολυμερών, ιδιαίτερα επειδή αυτή η συνθετική διαδικασία είναι σχετικά απλή. Η ηλεκτροχημική παρασκευή των αγώγιμων πολυμερών χρονολογείται από το 1968 όταν σχηματίστηκε «μαύρη πυρρόλλη» ως ένα ίζημα σε ηλεκτρόδιο λευκόχρυσου, εκθέτοντας ένα υδατικό διάλυμα πυρρόλης και θειικού οξέος σε ένα οξειδωτικό διάλυμα (βλ. Σχ. 33). Σήμερα, ο ηλεκτροχημικός πολυμερισμός εκτελείται χρησιμοποιώντας μια διάταξη τριών ηλεκτροδίων (εργασίας, βοηθητικό και ηλεκτρόδιο αναφοράς) σε ένα διάλυμα του μονομερούς, του κατάλληλου διαλύτη και του ηλεκτρολύτη (παράγοντα ντοπαρίσματος). Το ρεύμα διέρχεται διαμέσου του διαλύματος και η ηλεκτροαπόθεση εμφανίζεται στο θετικά φορτισμένο ηλεκτρόδιο εργασίας ή στην άνοδο. Τα μονομερή στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας υφίστανται οξείδωση για να σχηματίσουν ριζικά κατιόντα τα οποία αντιδρούν με άλλα μονομερή ή ριζικά κατιόντα, σχηματίζοντας αδιάλυτες πολυμερείς αλυσίδες επί της επιφάνειας του ηλεκτροδίου. Πρέπει να λαμβάνονται υπόψη ορισμένες σημαντικές μεταβλητές, συμπεριλαμβανομένου του χρόνου εναπόθεσης και της θερμοκρασίας, του συστήματος διαλυτών (περιεχόμενο νερού), του ηλεκτρολύτη, του συστήματος ηλεκτροδίων και του φορτίου εναπόθεσης. Κάθε μία από αυτές τις παραμέτρους επηρεάζει τη μορφολογία του υμενίου, τη μηχανική και την αγωγιμότητα του, οι οποίες είναι ιδιότητες που επηρεάζουν άμεσα τη χρησιμότητα του υλικού για βιοϊατρικές εφαρμογές. Για παράδειγμα, ένας μη πρωτεϊκός, μη-πυρηνόφιλος διαλύτης παράγει ισχυρότερα και περισσότερο αγώγιμα πολυμερή επειδή οι πρωτεϊκοί διαλύτες, όπως οι πυρηνόφιλοι διαλύτες, μπορούν να παράγουν παράπλευρες αντιδράσεις με την αλυσίδα του αγώγιμου πολυμερούς, περιορίζοντας και διαταράσσοντας την αλυσιδωτή ανάπτυξη (Guimard et, 2007; Kumar et al., 2015).



Σχήμα 33. Διάταξη τριών ηλεκτροδίων για ηλεκτροχημική παραγωγή αγώγιμων πολυμερών (Guimard et, 2007).

4.2.1.1 Παράγοντες που επηρεάζουν την ηλεκτροχημική σύνθεση αγώγιμων πολυμερών

4.2.1.1.1 Υλικό Ηλεκτροδίου

Αν και, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, η ηλεκτροχημική σύνθεση προχωρά χωρίς τη χρήση οξειδωτικών, η φύση του ηλεκτροδίου επηρεάζει την ευκολία της οξείδωσης του μονομερούς και από την άλλη πλευρά η εναπόθεση του πολυμερούς εξαρτάται από την επιφανειακή ενέργεια του ηλεκτροδίου και της υδρόφοβης ή υδρόφιλης φύση του. Οι κύριοι περιορισμοί της ηλεκτροχημικής σύνθεσης των αγώγιμων πολυμερών σε πολλά μέταλλα και κράματα είναι σχετικά υψηλά δυναμικά που απαιτούνται για την οξείδωση του μονομερούς. Σε αυτά τα δυναμικά, τα περισσότερα μέταλλα είτε διαλύονται (σιδήρου, χάλυβα, χαλκός, ...) είτε σχηματίζουν χαμηλά ή και μη αγώγιμα παθητικά στρώματα (αλουμίνιο και τα κράματα του). Το πρόβλημα αυτό έχει ιδιαίτερη σημασία όταν διεξάγεται ηλεκτροχημική σύνθεση για λόγους αντιδιαβρωτικής προστασίας. Εντούτοις, η ηλεκτροχημική σύνθεση μπορεί εύκολα, με σωστό σχεδιασμό πειραματικής ρύθμισης, να εκτελείται επί των αποκαλούμενων αδρανών ηλεκτροδίων, όπως: Pt, Au, γραφίτης, υαλώδης άνθρακας, γυαλί ITO κλπ. (Inzelt, 2008; Gvozdenović et al., 2014).



Σχήμα 34. CHI 660C Ηλεκτροχημικός σταθμός εργασίας (Kumar et al., 2015)

4.2.1.1.2 Ηλεκτροχημικές τεχνικές

Ορισμένες από τις ιδιότητες των αγώγιμων πολυμερών που λαμβάνονται ηλεκτροχημικά εξαρτώνται από την επιλογή των τεχνικών ηλεκτροχημικού πολυμερισμού. Γενικά, οι ηλεκτροχημικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση αγώγιμων πολυμερών μπορούν να ταξινομηθούν σε: γαλβανοστατικές, ποτενσιοστατικές, ποτενσιοδυναμικές.

Η γαλβανοστατική τεχνική αναφέρεται στον πολυμερισμό αγώγιμου πολυμερούς σε σταθερό ρυθμό (πυκνότητα ρεύματος). Το υμένιο πολυμερούς, που λαμβάνεται στο τέλος του πολυμερισμού, είναι σε ντοπαρισμένη, δηλαδή αγώγιμη μορφή. Αυτή η τεχνική επιτρέπει τον έλεγχο του πάχους της μεμβράνης πολυμερούς, ρυθμίζοντας τη διάρκεια της διαδικασίας πολυμερισμού. Λόγω της απλότητάς της, η γαλβανοστατική τεχνική είναι κατάλληλη για πρακτική εφαρμογή. Η εφαρμογή της γαλβανοστατικής τεχνικής απαιτεί σωστή επιλογή της πυκνότητας ρεύματος πολυμερισμού, καθώς οι πιθανές αυξήσεις κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού, ως συνέπεια της αντοχής, αυξάνονται λόγω της ανάπτυξης του υμενίου του πολυμερούς στο ηλεκτρόδιο (Inzelt, 2008; Gvozdenović et al., 2014).

Η τεχνική ποτενσιοστατικού πολυμερισμού αναφέρεται στην εφαρμογή ενός σταθερού θετικού (για οξειδωτικό πολυμερισμό) δυναμικού. Είναι απαραίτητο να επιλέξουμε το δυναμικό που είναι αρκετά υψηλό, ώστε να προχωρήσει ο πολυμερισμός. Από την άλλη πλευρά, το δυναμικό πρέπει να είναι αρκετά χαμηλό ώστε να αποφεύγονται οι ανεπιθύμητες δευτερογενείς αντιδράσεις και η οξείδωση του πολυμερούς. Παρόμοια με τον γαλβανοστατικό πολυμερισμό, το λαμβανόμενο πολυμερές είναι σε ντοπαρισμένη

κατάσταση. Είναι επίσης δυνατή η χρήση τροποποιημένης παλμικής ποτενσιοστατικής τεχνικής. Αυτή η τεχνική περιλαμβάνει την εφαρμογή εναλλασσόμενων ανοδικών και καθοδικών παλμών σταθερού δυναμικού. Κατά τη διάρκεια του ανοδικού παλμού, συμβαίνει ο ηλεκτροχημικός πολυμερισμός και η εναπόθεση του πολυμερούς, ενώ η καθίζηση του πολυμερούς συμβαίνει κατά τη διάρκεια του καθοδικού παλμού. Οι παράμετροι της ποτενσιοστατικής τεχνικής των παλμών, ήτοι οι κατώτερες (καθοδικές) και οι ανώτερες (ανοδικές) οριακές δυναμικές με πρόσθετους καθοδικούς και ανοδικούς χρόνους παλμών, επηρεάζουν τη μορφολογία του σχηματιζόμενου πολυμερούς (Inzelt, 2008; Gvozdenović et al., 2014).

Η ποτενσιοδυναμική τεχνική αναφέρεται στην εφαρμογή της τεχνικής της κυκλικής βολταμετρίας για τον ηλεκτροχημικό πολυμερισμό. Σε αυτή την περίπτωση, το ηλεκτρόδιο υποβάλλεται σε κυκλική κανονική μετατροπή του δυναμικού κατά την διάρκεια, του οποίου το αγώγιμο πολυμερές μεταβάλλεται μεταξύ της μη-αγώγιμης (ουδετεροποιημένης) και αγώγιμης (ντοπαρισμένης) μορφής. Αποδείχθηκε ότι τα νανοδομημένα ηλεκτρικά αγώγιμα πολυμερή μπορούν να ληφθούν με ποτενσιοδυναμική ηλεκτροχημική σύνθεση (Inzelt, 2008; Gvozdenović et al., 2014).

4.2.1.1.3 Ηλεκτρολύτης

Η σύνθεση των ηλεκτρολυτών που χρησιμοποιούνται για την ηλεκτροχημική σύνθεση των αγώγιμων πολυμερών περιλαμβάνει, πέραν του επιλεγμένου μονομερούς, διαλύτη και οξύ που χρησιμεύει ως πηγή ντοπαρίσματος των ιόντων και σε μερικές περιπτώσεις μπορεί να περιέχει μερικές πρόσθετες ενώσεις. Πέραν του ότι είναι ικανός να διαλύσει το μονομερές, ο διαλύτης πρέπει να είναι όσο το δυνατόν καθαρός και σταθερός από δυναμικής πλευράς, πράγμα που παρουσιάζει ενδιαφέρον για τον πολυμερισμό. Για παράδειγμα, η παρουσία διαλυμένου οξυγόνου μπορεί να είναι προβληματική λόγω της αντίδρασης με ενδιάμεσα ριζών και μπορεί επίσης να μειωθεί σε αντίθετο ηλεκτρόδιο και να σχηματίσει υδροξείδιο. Η αλληλεπίδραση του διαλύτη, των μονομερών και των υλικών των ηλεκτροδίων δεν μπορεί να παραμεληθεί ακόμη και πριν ξεκινήσει ο πολυμερισμός, καθώς όλα θα επηρεάσουν την προσρόφηση μονομερών στο ηλεκτρόδιο. Μόλις αρχίσει ο πολυμερισμός, οι ιδιότητες του διαλύτη θα επηρεάσουν τη διαλυτότητα του πολυμερούς. Από την άλλη πλευρά, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, θα πρέπει να ληφθεί επίσης υπόψη η πυρηνόφιλη φύση του διαλύτη, εφόσον ο πυρηνόφιλος διαλύτης θα αντιδράσει με ρίζες και έτσι θα

εκτρέψει την κανονική πορεία του ηλεκτροχημικού πολυμερισμού (Inzelt, 2008; Gvozdenović et al., 2014).

Οι περισσότερες ηλεκτροχημικές συνθέσεις αγώγιμων πολυμερών εκτελούνται σε υδατικούς ηλεκτρολύτες, λαμβάνοντας υπόψη την τιμή, τον εύκολο χειρισμό, τις περιβαλλοντικές ανησυχίες και το γεγονός ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφορα πρόσθετα. Εντούτοις, διερευνήθηκαν επίσης διάφοροι οργανικοί διαλύτες, όπως: ακετονίτης, διχλωρομεθάνιο, νιτροβενζόλιο, ανθρακικό προπυλένιο και πρόσφατα ελήφθη επίσης υπόψη η εφαρμογή ιοντικών υγρών. Τα πρόσθετα ή τα ιόντα αντιστάθμισης ενσωματώνονται στη δομή του πολυμερούς κατά τη διάρκεια του ηλεκτροχημικού πολυμερισμού, πράγμα που ικανοποιεί το αίτημα της ηλεκτρικής ουδετερότητας με την αντιστάθμιση του θετικού φορτίου στην άνοδο. Δεδομένου ότι η ποσότητα τους είναι σε στοιχειομετρικά επίπεδα, είναι λογικό να αναμένεται ότι η παρουσία και οι ιδιότητες τους θα επηρεάσουν δραματικά τη μορφολογία, την αγωγιμότητα, την ηλεκτροχημική δραστηριότητα και τη διαδικασία πολυμερισμού. Όπως είναι αναμενόμενο, τα μέσα ντοπαρίσματος πρέπει να είναι τόσο χημικά όσο και ηλεκτροχημικά σταθερά. Εάν το μέσο ντοπαρίσματος είναι ηλεκτροενεργό σε δυναμικό μικρότερο από εκείνο, που απαιτούνται για τον πολυμερισμό του μονομερούς, τότε μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο για ποτενσιοστατική σύνθεση (Inzelt, 2008; Gvozdenović et al., 2014).

4.2.1.1.4 Θερμοκρασία

Η θερμοκρασία επηρεάζει επίσης την ηλεκτροχημική σύνθεση των αγώγιμων πολυμερών, επηρεάζοντας όχι μόνο την κινητική της διεργασίας, αλλά και επηρεάζοντας την έκταση των ανεπιθύμητων παρενεργειών. Οι ελεύθερες ρίζες που λαμβάνονται κατά την ανοδική διαδικασία αντιδρούν με το οξυγόνο σε μια αντίδραση, που είναι εξαιρετικά ευαίσθητη στη θερμοκρασία. Συνεπώς η αύξηση της θερμοκρασίας έχει δυσμενείς επιπτώσεις στις ηλεκτροχημικές συνθέσεις με μείωση της αποτελεσματικότητας του πολυμερισμού (Inzelt, 2008; Gvozdenović et al., 2014).

4.2.2 Χημικός Πολυμερισμός

Τα πολυμερή που παράγονται με χημική μέθοδο έχουν συντεθεί χημικά μέσω της οξειδωσης ή της αναγωγής των μονομερών και του πολυμερισμού των αντίστοιχων

μονομερών. Ένα από τα πλεονεκτήματά του χημικού πολυμερισμού είναι η πιθανότητα μαζικής παραγωγής σε λογική τιμή. Έχουν πραγματοποιηθεί πληθώρα μελετών για την αύξηση της απόδοσης και της ποιότητας του κατασκευασμένου προϊόντος, που επιτυγχάνονται με τη μέθοδο του οξειδωτικού πολυμερισμού. Οι αρχές της χημικής οδού δεν επιτάσσουν την χρήση ηλεκτροχημικών μεθόδων. Για παράδειγμα, το πολυ(3-εξυλοθειοφαίνιο) αποτελεί γνωστό και ευρέως μελετημένο αγώγιμο πολυμερές, που παράγεται σχεδόν αποκλειστικά χημικά. Τα PPy και PANI μπορούν να παρασκευαστούν χημικά, ωστόσο οι ηλεκτροχημικά παρασκευασμένες παραλλαγές έχουν συχνά βελτιωμένη αγωγιμότητα και μηχανικές ιδιότητες. Κατά την διεργασία ενός χημικού πολυμερισμού, η βασική ανάγκη μετά τη σύζευξη είναι η σταθερότητα. Ο επιτυχής πολυμερισμός σε υψηλό μοριακό βάρος συνεπάγεται ότι τα oligομερή και τα χαμηλού μοριακού βάρους πολυμερή, είναι ικανά να αντιδράσουν και να διαλυθούν επαρκώς για τον πολυμερισμό. Εάν ένα oligομερές καταβυθιστεί από το διάλυμα, ο πολυμερισμός πρέπει να επεκταθεί ως ετερογενής μέθοδος, καθώς η συγκέντρωση του μονομερούς και του δραστικού πολυμερούς μειώνεται. Ένας ανεπιτυχής χημικός πολυμερισμός θα τερματιστεί νωρίτερα, μέχρι να επιτευχθεί το μοριακό βάρος εμπλοκής αφήνοντας μια μηχανικά ασταθή επικάλυψη στα τοιχώματα του δοχείου αντίδρασης. Εν τούτοις, για ένα καταλλήλως διαλυτό σύστημα, ο χημικός πολυμερισμός επιτάσσει την επιλογή ενός οξειδωτικού, που να παράγει εκλεκτικώς ρίζες κατιόντων στην κατάλληλη θέση επί του μονομερούς (Guimard et, 2007; Kumar, et al., 2015).

Κεφάλαιο 5.

Εφαρμογές Αγώγιμων Πολυμερών

Στο μέλλον, τα αγώγιμα πολυμερή ή τα οργανικά μέταλλα μπορούν να αντικαταστήσουν το ανόργανο μέταλλο σε αρκετούς κρίσιμους τομείς. Ορισμένες πτυχές των ανόργανων μετάλλων, όπως η μη φιλικότητα προς το περιβάλλον και η υψηλή τοξικότητα, είναι ο λόγος για τον οποίο τα βιολογικά αυτά μέταλλα έχουν δυνητικά οφέλη ως υποκατάστατα. Απαιτούνται πολλές έρευνες προτού οι εφαρμογές μπορούν να γίνουν πραγματικότητα, αφού τα συζυγή αγώγιμα πολυμερή εξακολουθούν να έχουν κάποια μειονεκτήματα, όπως το γεγονός ότι δεν είναι υδατοδιαλυτά, έχουν κακή μηχανική αντοχή και δεν είναι βιοαποικοδομήσιμα.

Από την ανακάλυψη των αγώγιμων πολυμερών στα τέλη της δεκαετίας του 1970, πολλοί επιστήμονες εργάστηκαν για την εύρεση εφαρμογών για τα προσφάτως ανακαλυφθέντα αγώγιμα πολυμερή, όπως τρανζίστορ λεπτής μεμβράνης, διόδους εκπομπής πολυμερών (LED), αντοχή στη διάβρωση, ηλεκτρομαγνητική θωράκιση, μοριακές ηλεκτρονικές συσκευές, υπερπυκνωτές και ηλεκτροχρωμικές συσκευές. Με την εύλογη επιλογή των συνδυασμών μορίων είναι δυνατή η παρασκευή πολυλειτουργικών μοριακών δομών, που δημιουργούν δυνατότητες για σχεδόν οποιοσδήποτε επιθυμητές εφαρμογές (Ates et al., 2012).

5.1 Υπερπυκνωτές

Οι υπερπυκνωτές επικεντρώθηκαν στην ανάπτυξη νέων τροποποιημένων υλικών ηλεκτροδίων με βελτιωμένη απόδοση. Τα υλικά ηλεκτροδίων για τους υπερπυκνωτές έχουν ταξινομηθεί σε τρεις κατηγορίες: οξειδία μετάλλων μεταπτώσεως, άνθρακες υψηλών επιφανειών και αγώγιμα πολυμερή.

Η ανάπτυξη υβριδικών ηλεκτρικών οχημάτων και η ταχέως αναπτυσσόμενη αγορά των φορητών ηλεκτρονικών συσκευών έχουν προκαλέσει μια αυξανόμενη και επείγουσα ζήτηση για φιλικούς προς το περιβάλλον ενεργειακούς πόρους μεγάλης ισχύος. Οι υπερπυκνωτές ονομάζονται επίσης ηλεκτροχημικοί πυκνωτές. Λόγω της μεγάλης διάρκειας ζωής τους, της

απλότητας και της υψηλής δυναμικής διάδοσης των φορτίων, έχουν προσελκύσει μεγάλο ενδιαφέρον. Προκειμένου να σχηματίσουν συσκευές αποθήκευσης ενέργειας με γρήγορη φόρτιση ενδιάμεσης ειδικής ενέργειας, έχουν σχεδιαστεί ώστε να γεμίζουν το χάσμα μεταξύ μπαταριών και πυκνωτών. Υπάρχει υψηλό δυναμικό αγοράς τόσο για τα υβριδικά ηλεκτρικά οχήματα, όσο και για τα καθαρά ηλεκτρικά οχήματα, έτσι ώστε να γίνουν απόπειρες να βελτιωθεί η αναδρομική πέδηση και να επιτευχθεί μια μεγαλύτερη επιτάχυνση. Οι χωρητικότητες μετρούνται σε ποσότητες mF και μ F. Οι πυκνωτές έχουν αναπτυχθεί για να δώσουν εκατοντάδες χιλιάδες Farads. Αυτοί είναι συνήθως γνωστοί ως υπερπυκνωτές⁸ και αρχικά κατασκευάζονται από άνθρακες με μεγάλη επιφάνεια. Η συσκευή υπερκαταναλωτών αποδίδει την απόδοσή της από την ονομαζόμενη χωρητικότητα διπλής στρώσης και επομένως συχνά αναφέρεται ως ηλεκτροχημικός πυκνωτής διπλής στρώσης (EDLC). Στις συσκευές αυτές, η χωρητικότητα αποθηκεύεται ως συσσώρευση φορτίου στη διασύνδεση διαλύματος, κοντά στην επιφάνεια του άνθρακα, προκειμένου να εξισορροπηθεί το φορτίο στο υλικό άνθρακα. Ένας άλλος τύπος υπερπυκνωτή αποδίδει την χωρητικότητά του στην αποθήκευση φορτίου στο μεγαλύτερο μέρος ενός οξειδοαναγωγικού υλικού, ως απόκριση σε μια οξειδοαναγωγική αντίδραση. Αυτή η γρήγορη αντίδραση οξειδοαναγωγής ενεργεί όπως η χωρητικότητα (ψευδοεπιφάνεια). Ένας ψευδο-πυκνωτής αποθηκεύει συνήθως μια μεγαλύτερη ποσότητα χωρητικότητας ανά γραμμάριο από ένα EDLC, καθώς αντιδρά το μεγαλύτερο μέρος του υλικού. Ένα παράδειγμα ενός ψευδο-χωρητικού υλικού είναι ένα αγώγιμο πολυμερές (Ates et al., 2012; Kumar et al., 2015; Thanh-Hai et al. 2017).

Τα υλικά με βάση τον άνθρακα, όπως οι ενεργοποιημένοι άνθρακες (AC) και οι νανοσωλήνες άνθρακα (CNT), είναι τα ευρύτερα χρησιμοποιούμενα ηλεκτρόδια, λόγω των επιθυμητών φυσικών και χημικών ιδιοτήτων, που διαθέτουν. Αυτές οι ιδιότητες περιλαμβάνουν χαμηλό κόστος, ποικιλία μορφών (σκόνες, ίνες, αεροζέλες, σύνθετα, φύλλα, μονόλιθους, σωλήνες κλπ.), ευκολία επεξεργασίας, σχετικά αδρανή ηλεκτροχημεία και ηλεκτροκαταλυτικά δραστικές θέσεις για μια ποικιλία οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων (Ates et al., 2012; Thanh-Hai et al. 2017).

Η ανάπτυξη των υλικών με βάση τον άνθρακα, που αποσκοπούν στην επίτευξη του επιθυμητού ενεργειακού στόχου, συνεπάγεται περαιτέρω λειτουργικοποίηση της επιφάνειας. Υποστηρίζεται ότι τα σύνθετα άνθρακα παρουσιάζουν ενδεχομένως την δυνατότητα να συνδυάσουν μια μπαταρία με έναν υπερπυκνωτή, σε ένα σύστημα με βάση τον άνθρακα ή να συνδυάσουν αποθήκευση υδρογόνου με λειτουργίες κυψελών καυσίμου σε ένα

⁸ Supercapacitors ή ultracapacitors

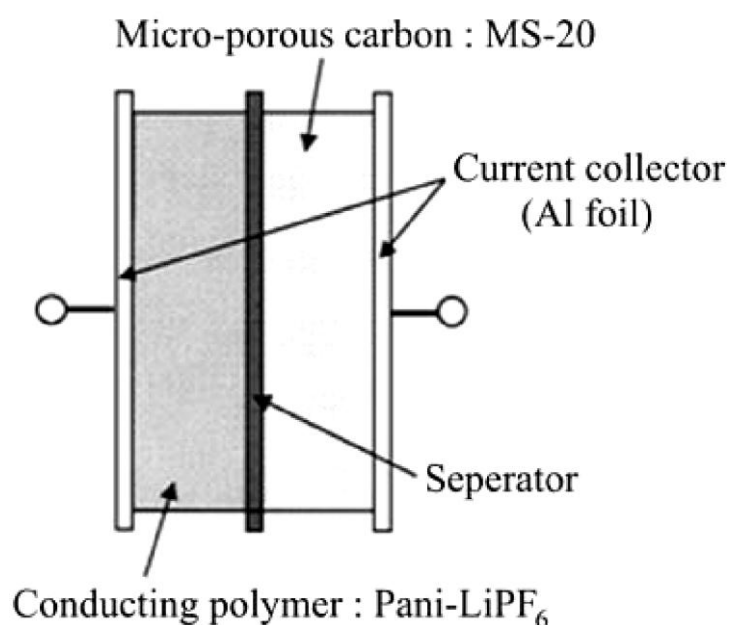
ολοκληρωμένο σύστημα. Πράγματι, τα υλικά άνθρακα μελετώνται επίσης εκτενώς στους τομείς που αφορούν αρνητικά υλικά ηλεκτροδίων σε μπαταρίες ιόντων λιθίου, υπερπυκνωτές, κυψέλες καυσίμου, αισθητήρες κλπ. Ωστόσο, προκειμένου να ικανοποιηθεί η ζήτηση σε πολλές σύγχρονες εφαρμογές, εξετάζονται νέες συνθετικές προσεγγίσεις που παράγουν πορώδη υλικά άνθρακα με κατάλληλες ιδιότητες. Πορώδη υλικά άνθρακα μπορούν να ληφθούν με δύο διαφορετικούς τρόπους. Και οι δύο βασίζονται στη σύνθεση του προτύπου, χρησιμοποιώντας είτε ένα σκληρό πρότυπο είτε ένα μαλακό πρότυπο. Ο άνθρακας που ορίζεται ως η «θερμική μετατροπή» των οργανικών υλικών σε άνθρακα συμβαίνει σε περιορισμένο χώρο, συνήθως μετά την αφαίρεση των δομικών υποβάθρων πυριτίου (Ates et al., 2012; Kumar et al., 2015; Thanh-Hai et al. 2017).

Λόγω της γρήγορης απορρόφησης και προσρόφησης των ιόντων, οι υπερπυκνωτές με βάση τον άνθρακα έχουν δυνατότητες υψηλής ισχύος, αλλά χαμηλή ειδική ενέργεια. Το ντοπάρισμα, λοιπόν, των πολυμερών θα πρέπει να βελτιώσει τη συσκευή. Υποβάλλονται σε μια οξειδοαναγωγική αντίδραση για να αποθηκεύουν το φορτίο στο μεγαλύτερο μέρος του υλικού και έτσι να αυξάνουν την αποθηκευμένη ενέργεια, μειώνοντας ταυτόχρονα την αυτοεκφόρτιση. Ένα σημαντικό μειονέκτημα αυτών των υλικών είναι η σχετικά χαμηλή ισχύς ή ο χαμηλότερος ρυθμός εκφόρτισης λόγω της αργής διάχυσης των ιόντων εντός του όγκου του ηλεκτροδίου. Παρ'όλα αυτά, προτείνεται ακόμη ότι τα αγώγιμα υλικά μπορούν να γεμίσουν το χάσμα ανάμεσα στις μπαταρίες και τους υπερπυκνωτές διπλής στρώσης, αφού αυτά τα ηλεκτρόδια έχουν καλύτερη κινητική από ό,τι σχεδόν όλα τα ανόργανα υλικά ηλεκτροδίων μπαταρίας που είναι ψευδο-χωρητικά υλικά (Ates et al., 2012; Kumar et al., 2015; Thanh-Hai et al. 2017).

Το αγώγιμο πολυμερές, που χρησιμοποιείται ως τροποποιημένη μεμβράνη, επικαλύπτεται στο αγώγιμο υλικό (όπως τον ενεργό άνθρακα) για να μειώσει την αντίσταση, συνδυαζόμενο ως ανόργανο- οργανικό υλικό υβριδικού ηλεκτροδίου, το οποίο χρησιμοποιεί πλήρως τα αντίστοιχα πλεονεκτήματα του. Οι επιστήμονες έχουν μελετήσει σύνθετα ηλεκτρόδια PPy/AC. Η χρήση εναλλασσόμενου ρεύματος ως υλικού υποστρώματος αναμένεται, καθώς οι συγκολλήσεις και η αγωγιμότητα μεταφοράς φορτίου μεταξύ της PPy και του υποστρώματος μπορούν να βελτιωθούν. Επιπλέον, αναμένεται ενίσχυση της συγκεκριμένης χωρητικότητας της, λόγω μίας διευρυμένης ενεργής επιφανειακής περιοχής της στοιβάδας PPy που εναποτίθεται στην επιφάνεια του AC στο σύνθετο ηλεκτρόδιο (Ates et al., 2012; Kumar et al., 2015; Thanh-Hai et al. 2017).

Οι Lota et al. συνέθεσαν ένα σύνθετο υλικό που παρασκευάζεται από ένα ομοιογενές μείγμα πολυμερούς πολυ(3,4-αιθυλενοδιοξυθειοφαινίου)(PEDOT) και CNT, ή

χρησιμοποιώντας χημικό ή ηλεκτροχημικό πολυμερισμό EDOT απευθείας σε CNT. Οι βέλτιστες αναλογίες του σύνθετου είναι οι CNT και PEDOT. Η ηλεκτροχημική μέθοδος δίνει καλύτερα αποτελέσματα χωρητικότητας, ενώ ένα τέτοιο υλικό έχει καλή απόδοση, με υψηλή σταθερότητα σε όλους τους ηλεκτρολύτες. Ένα άλλο σημαντικό πλεονέκτημα αυτού του σύνθετου είναι η υψηλή πυκνότητα του PEDOT και η σημαντική ογκομετρική του ενέργεια. Λόγω του ανοιχτού μεσοπορώδους δικτύου νανοσωλήνων, η εύκολα προσπελάσιμη διεπαφή ηλεκτροδίου/ ηλεκτρολύτη επιτρέπει την γρήγορη διάδοση φορτίου στο σύνθετο υλικό και αποτελεσματική αναστρέψιμη αποθήκευση ενέργειας στο PEDOT κατά τη διάρκεια των επόμενων κύκλων φόρτισης/ εκφόρτισης (Ates et al., 2012; Kumar et al., 2015; Thanh-Hai et al. 2017).



Σχήμα 35. Σχηματική απεικόνιση υβριδικού υπερπυκνωτή (Ates et al., 2012).

Η πολυανιλίνη (PANI) είναι το πιο ελκυστικό πολυμερές, επιδεκτικό σε ντοπάρισμα στο π-σύστημα, λόγω της σταθερότητας, της ελεγχόμενης ηλεκτρικής αγωγιμότητας και της εύκολης επεξεργασίας. Η PANI που παρασκευάστηκε με ηλεκτροχημικές μεθόδους χρησιμοποιήθηκε ως υλικό ηλεκτροδίων για υπερπυκνωτές οξειδοαναγωγής. Οι Ryu et al. παρήγαγαν δυο τύπους υπερπυκνωτών, ο ένας οξειδοαναγωγικού τύπου (συμμετρικός τύπος), βασισμένος σε δύο ηλεκτρόδια πολυανιλίνης (PANI-LiPF₆) με ντοπάρισμα LiPF₆ και ο άλλος υβριδικού τύπου (ασύμμετρος τύπος), με βάση τα ηλεκτρόδια PANI-LiPF₆ και ενεργού άνθρακα. Ο υβριδικός τύπος του υπερπυκνωτή αποδείχθηκε ότι έχει καλύτερη ηλεκτροχημική απόδοση από ότι ο οξειδοαναγωγικός τύπος σε περιοχές 0-1 και 0-3 V (βλ. Σχ. 35). Η ειδική χωρητικότητα του υβριδικού τύπου είναι επίσης μεγαλύτερη από εκείνη του οξειδοαναγωγικού τύπου σε αμφότερες τις περιοχές. Το ηλεκτρόδιο ενεργού άνθρακα

λειτουργεί για να αυξήσει την τάση του υπερπυκνωτή και το ηλεκτρόδιο πολυμερούς διατηρεί την αντίδραση οξειδοαναγωγής για σχετικά μεγάλο χρονικό διάστημα (Ates et al., 2012; Kumar et al., 2015; Thanh-Hai et al. 2017).

Οι Baibarac et al. έχουν μελετήσει τον ηλεκτροχημικό πολυμερισμό N-βινυλ καρβαζόλης (N-VCz) σε μεμβράνες νανοσωλήνων άνθρακα (CN) μέσω κυκλικής βολταμετρίας. Τα κυκλικά βολταμογράμματα που καταγράφηκαν σε ένα κενό ηλεκτρόδιο λευκόχρυσου (Pt) συγκρίθηκαν με εκείνα που λαμβάνονται όταν οι μεμβράνες CN ενός ή πολλών τοιχωμάτων εναποτίθενται επί του ηλεκτροδίου Pt (Ates et al., 2012; Kumar et al., 2015; Thanh-Hai et al. 2017).

5.2 Αισθητήρες Αγώγιμων Πολυμερών

Έχει γίνει μεγάλη προσπάθεια για την ανάπτυξη διαφόρων τύπων αισθητήρων με βάση τα αγώγιμα πολυμερή. Ο μηχανισμός μεταγωγής σήματος των αγώγιμων πολυμερών για εφαρμογές αισθητήρων βασίστηκε κυρίως στις μεταβολές στις ηλεκτρικές ιδιότητες. Πρόσφατα, έχει καταβληθεί προσπάθεια να χρησιμοποιηθούν πολλαπλοί μηχανισμοί μεταγωγής σήματος για την απόκτηση ακριβέστερων πληροφοριών σχετικά με τα διάφορα είδη στόχου. Οι Zhong et al. σχεδίασαν έναν αισθητήρα αερίων βασισμένο σε αγώγιμες ταινίες οπτικών, φωτονικών κρυστάλλων. Τα αγώγιμα πολυμερή αποτίθενται στους κενούς χώρους των κολλοειδών κρυσταλλικών προτύπων πυριτίας. Η επακόλουθη χάραξη του πυριτίου είχε ως αποτέλεσμα μια αντίστροφη δομή οπαλίου. Κατά την έκθεση στο αέριο αμμωνίας, τόσο τα ηλεκτρικά όσο και τα οπτικά σήματα παρακολουθήθηκαν με επιτυχία χρησιμοποιώντας την αγώγιμη μεμβράνη φωτονικού κρυστάλλου, η οποία επέτρεψε τον αυξημένο χρόνο απόκρισης και ακρίβειας (Kumar et al., 2015; Nguyen and Hyenseok, 2016; Thanh-Hai et al., 2017).

Ένα άλλο κρίσιμο ζήτημα για τους αισθητήρες αγώγιμων πολυμερών είναι, ότι είναι πολύ δύσκολο επιτευχθεί υψηλή εκλεκτικότητα για συγκεκριμένα είδη στόχων. Συνήθως, πολλά δεδομένα συλλέγονται από μια συστοιχία αισθητήρων και στη συνέχεια χρησιμοποιούνται στατιστικά εργαλεία όπως η ανάλυση βασικών συστατικών στοιχείων για την επεξεργασία δεδομένων και την αξιολόγηση της επιλεκτικότητας του αισθητήρα. Αυτή η προσέγγιση τεκμηριώθηκε ικανοποιητικά με μια πρόσφατη μελέτη που χρησιμοποίησε χαρτιά κυτταρίνης με επικάλυψη PPy ως υλικό ανίχνευσης. Τα χαρτιά PPy/ κυτταρίνης με διαφορετικά επίπεδα οξείδωσης παρασκευάστηκαν σε διαφορετικά εφαρμοζόμενα δυναμικά, ενώ

πραγματοποιήθηκε συστηματική διερεύνηση της ικανότητάς τους να αναγνωρίζουν ηλεκτροχημικά τα μεταλλικά ιόντα. Μοναδικά πρότυπα σήματος παρατηρήθηκαν για τα Hg (II), Ag (I) και Cr (III) μέσω της ανάλυσης κύριου συστατικού του συνόλου δεδομένων απόκρισης, τα οποία υποστηρίζουν τη δυνατότητα χρήσης χαρτιού PPy/ κυτταρίνης ως αισθητήρα υψηλής επιλεκτικότητας για ανίχνευση των τριών μεταλλικών ιόντων (Kumar et al., 2015; Nguyen and Hyenseok, 2016; Thanh-Hai et al., 2017).

Είναι επίσης δύσκολο να αναπτυχθούν απλές, φθηνές και τεχνικές επεξεργασίας μεγάλων περιοχών για την κατασκευή συσκευών αισθητήρων. Η ηλεκτροαπόθεση μπορεί να είναι μια καλή υποψήφια τεχνική για να ικανοποιήσει αυτές τις απαιτήσεις. Για παράδειγμα, οι Ferrala et al. πέτυχαν την ταχεία ηλεκτροφορητική συγκρότηση της νανοδομής PANI σε ένα χάσμα μεταξύ των μικροηλεκτρονίων, με την εφαρμογή ενός ηλεκτρικού πεδίου εναλλασσόμενου ρεύματος. Ένα σημαντικό πλεονέκτημα είναι ο σύντομος χρόνος συγκρότησης (περίπου 5-10 δευτερόλεπτα), παρά το γεγονός ότι τα χάσματα των ηλεκτροδίων είναι μικρού μεγέθους. Ο συνδυασμός δυνάμεων όπως η διηλεκτροφόρηση, η ηλεκτροσσωματική ροή εναλλασσόμενου ρεύματος και η ηλεκτροκινητική ροή με επαγόμενη γόμωση, επιτάχυνε τη διαδικασία της συγκρότησης. Κατά συνέπεια, οι νανοδομημένοι αισθητήρες με βάση την PANI επέδειξαν εξαιρετική αναστρεψιμότητα σε χαμηλές συγκεντρώσεις (μερικές ppm) αερίου αμμωνίας σε θερμοκρασία δωματίου, ακόμη και μετά από αποθήκευση στον αέρα, καθώς και υψηλή ευαισθησία (Kumar et al., 2015; Nguyen and Hyenseok, 2016; Thanh-Hai et al., 2017).

Είναι αξιοσημείωτο ότι η διαμόρφωση τρανζίστορ πεδίου επίδρασης (FET) έχει χρησιμοποιηθεί για την επίτευξη αυξημένης ευαισθησίας. Τα τροποποιημένα με υποδοχέα, αγώγιμα πολυμερή νανοϋλικά εναποτίθενται ως ένα κανάλι που γεφυρώνει τα ηλεκτρόδια πηγής και αποστράγγισης. Όταν ο δέκτης αναγνωρίζει ένα είδος στόχου, αλλάζει το δυναμικό πύλης που εφαρμόζεται στο κανάλι, το οποίο με τη σειρά του ρυθμίζει το ρεύμα αποστράγγισης- πηγής. Με αυτόν τον μηχανισμό λειτουργίας, έχουν αναπτυχθεί πολλοί διαφορετικοί τύποι αισθητήρων FET για την ανίχνευση της γλυκόζης, των οσμών, των πρωτεϊνών και των ορμονών. Πρόσφατα, ένας υψηλής απόδοσης αισθητήρας FET ντοπαμίνης δημιουργήθηκε επιτυχώς, χρησιμοποιώντας νανοσυσσωρευτές ανθρώπινου υποδοχέα ντοπαμίνης, ως ρυθμιστή του δυναμικού πύλης σε νανοσωλήνα PEDOT. Το χαμηλότερο επίπεδο ανίχνευσης ήταν τόσο χαμηλό όσο 10 pM, το οποίο ήταν 10 φορές πιο ευαίσθητο από εκείνο των προηγουμένως αναφερόμενων αγωγών αισθητήρων ντοπαμίνης με

βάση τα πολυμερή (Nguyen and Hyenseok, 2016; Kumar et al., 2015; Thanh-Hai et al., 2017).

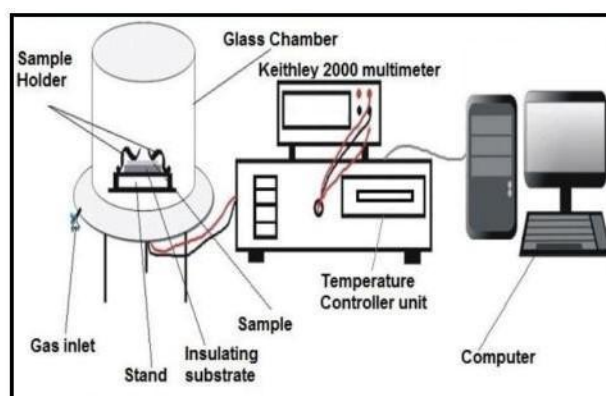
Οι επιφανειακοί ακουστικοί, βασισμένοι σε κύμα (SAW), αισθητήρες είναι επίσης μια ενδιαφέρουσα προσέγγιση για την ανίχνευση αερίων λόγω των πολλών πλεονεκτημάτων τους, όπως το μικρό μέγεθος, η υψηλή ευαισθησία και η γρήγορη και αξιόπιστη αντίδραση. Οι Li et al. επικάλυψαν νανοσωματίδια PPy με spin PP πάνω στους SAW αισθητήρες για την ανίχνευση αερίου ακετόνης. Η στρώση νανοσωματιδίων επικαλυμμένη επί του ενδιάμεσου στρώματος ZnO έδειξε ταχύτερους χρόνους απόκρισης/ανάκαμψης και εξαιρετική ευαισθησία, που προκύπτει από τη χαμηλή αντίσταση της διάχυσης του αερίου. Επιπροσθέτως, οι αποκρίσεις των αισθητήρων ήταν γραμμικώς ανάλογες με τη συγκέντρωση ακετόνης στην περιοχή από μερικές έως μερικές δεκάδες ppm (Kumar et al., 2015; Nguyen and Hyenseok, 2016; Thanh-Hai et al., 2017).

Μεταξύ των διαφόρων αγώγιμων πολυμερών, η εφαρμογή των νανοδομημένων PANI ως αισθητήριων υλικών έχει διερευνηθεί ευρέως. Οι Chiam et al. δημιούργησαν ένα αισθητήρα χρωματομετρικής αλκοόλης, χρησιμοποιώντας μικροϊνες από γυαλί με επικάλυψη PANI και με πηγή φωτός λέιζερ με μήκος κύματος 1550 nm. Μια κόκκινη μετατόπιση στο φάσμα εξόδου παρατηρήθηκε μέσω της ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης μεταξύ της μερικώς θετικής ομάδας αμίνης της PANI και της μερικώς αρνητικής υδροξυλικής ομάδας αλκοόλης (Kumar et al., 2015; Nguyen and Hyenseok, 2016; Thanh-Hai et al., 2017).

5.2.1 Ανιχνευτές Αερίων

Η απελευθέρωση αερίων προσμείξεων όπως το SO₂, το οξείδιο του αζώτου και τα τοξικά αέρια από τις συναφείς βιομηχανίες έχει προκαλέσει μια σοβαρή οικολογική ανησυχία. Οι αισθητήρες είναι απαραίτητοι για τον εντοπισμό και την αξιολόγηση της συγκέντρωσης τέτοιων αερίων ρύπων. Τα PANI, PPy και PTh έχουν γενικά χρησιμοποιηθεί στην κατασκευή συσκευών αισθητήρων αερίων. Οι Amrani et al. μελέτησαν την κατασκευή, τον χαρακτηρισμό και τους υπολογισμούς της πολλαπλής συχνότητας της πολυ-N-(2-πυριδυλ) πυρρόλης για εφαρμογές αισθητήρων. Ο Badhulika διερεύνησε την σύνθεση, τον χαρακτηρισμό και την επακόλουθη αξιολόγηση μεμονωμένων αισθητήρων νανοσωλήνων άνθρακα για την ανίχνευση αναλυτών σε βιομηχανίες, οι οποίοι εμπεριέχουν PEDOT ντοπαρισμένο με πολυ (στυρολιό-σουλφονικό οξύ). Ο ηλεκτρικός χαρακτηρισμός από την

άποψη της μεταβολής της αντίστασης, της κυκλικής βολταμετρίας και των μετρήσεων FET διεξήχθη για να επιβεβαιωθεί η παρουσία επιχρίσματος PEDOT:PSS σε νανοσωλήνες άνθρακα με μονό τοίχωμα. Τα νανοσωματίδια PEDOT αναπτύχθηκαν με την ύγραση της πρότυπης τεχνικής μεμβράνης Al_2O_3 , προκειμένου να βρεθεί η άκρως διατεταγμένη δομή των νανοσωματιδίων και η αυτοσυνδυσασμένη μεμβράνη των νανοσωματιδίων στο όριο αέρα/ νερού. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το σύμπλεγμα επιφανειοδραστικού Nanowire της PEDOT στη διεπιφάνεια αέρα/ νερού είχε εξαιρετική ικανότητα αυτο-συγκρότησης και το σταθερό φύλλο float παράχθηκε με πίεση κατάρρευσης > 50 mN/m. Οι Waghuley et al. μελέτησαν την σύνθεση του PPy και την εφαρμογή του ως αισθητήρα αερίου CO_2 . Κατέδειξαν επίσης, ότι η αύξηση της αντοχής του υλικού παρουσία αερίου CO_2 οφείλεται στην τροχιακή επικάλυψη των γειτονικών μορίων της δομής PPy, τα π-ηλεκτρόνια μετατοπίζονται κατά μήκος της πλήρους αλυσίδας, η οποία προσφέρει ημιαγώγιμες και αγώγιμες ιδιότητες, καθώς τα μόρια του CO_2 σχηματίζουν αδύναμους δεσμούς με π-ηλεκτρόνια του PPy. Οι Doa et al. μελέτησαν την ευαισθησία του μετρητή αερίου ακετόνης βασισμένου σε PPy και PANI. Οι Parmar et al. έδειξαν την αίσθηση της αιθανόλης χρησιμοποιώντας λεπτές μεμβράνες νανοσωλήνων CuO / Multi. Οι Singh et al. ερεύνησαν διάφορους τύπους μεταλλοπολυμερούς ως αισθητήρες LPG. Οι Pomogailo et al. ερεύνησαν τα νανοσύνθετα αέρια αισθητήρια υλικά μήτρας πολυμερούς. Οι έρευνες για την ανίχνευση αερίων διμεταλλικών νανοδομών Cu/ Pd έχουν αποδειχθεί από τους A.K. Jaiswal et al. Η διάταξη ανίχνευσης αερίου φαίνεται στο Σχήμα 36 (Kumar et al., 2015).



Σχήμα 36. Σχηματικό διάγραμμα εργαστηριακής διάταξης αισθητήρα αερίου (Kumar et al., 2015)

5.2.2 Βιοαισθητήρες

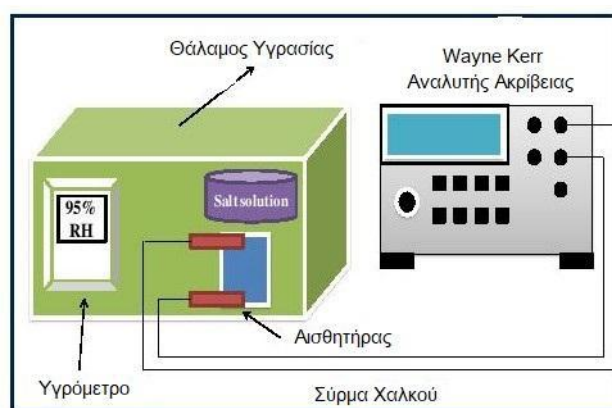
Επί του παρόντος, τα αγώγιμα πολυμερή χρησιμοποιούνται στη χημική ανάλυση για την ανίχνευση ιόντων και μορίων στην υγρή φάση σε μεγάλη κλίμακα. Η ανάπτυξη των βιοαισθητήρων υπήρξε ιδιαίτερα σημαντικό πεδίο τα τελευταία είκοσι χρόνια. Οι Mahotra et al. μελέτησαν την πρόσφατη πρόοδο στους βιοαισθητήρες και τις χρήσεις τους στη διερεύνηση τροφίμων, τον περιβαλλοντικό έλεγχο, την κλινική ανίχνευση, τις φαρμακευτικές και τις γεωργικές βιομηχανίες κλπ. Οι Adhikari et al. εξέτασαν διάφορα υλικά για εφαρμογές αισθητήρων, καθώς επίσης την χρήση αγώγιμων πολυμερών είτε σε μηχανισμό ανίχνευσης, είτε στην ακινητοποίηση του συστατικού, που είναι υπεύθυνο για την ανίχνευση του αναλύτη. Περαιτέρω, ο Freire μελέτησε την ανάπτυξη ηλεκτροχημικών βιοαισθητήρων με άμεση μεταφορά. Οι μεμβράνες που συντίθενται με ηλεκτροχημική σύνθεση των ενζύμων σε αγώγιμα πολυμερή ή αγώγιμα υποστρώματα έχουν χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή βιοαισθητήρων (Guimard et al., 2007; Kumar et al., 2015; Thanh-Hai et al., 2017).

5.2.3 Αισθητήρες Υγρασίας

Οι αισθητήρες υγρασίας είναι ικανοί για την ανίχνευση της σχετικής υγρασίας σε διαφορετικά περιβάλλοντα ως προς τις ηλεκτρικές, οπτικές και άλλες φυσικές παραμέτρους. Αυτοί οι αισθητήρες έφεραν μεγάλη προσοχή στους τομείς της βιομηχανίας και της ιατρικής. Ο υπολογισμός και ο έλεγχος της υγρασίας είναι καθοριστικής σημασίας σε αρκετούς τομείς, όπως η βιομηχανία τροφίμων και ηλεκτρονικών ειδών, η οικιακή ατμόσφαιρα, η ιατρική κλπ. Οι υδρόφιλες ιδιότητες του πολυμερούς, των σύνθετων πολυμερών και των τροποποιημένων πολυμερών έχουν χρησιμοποιηθεί σε συσκευές αισθητήρων υγρασίας. Οι Jain et al., μελέτησαν τη συμπεριφορά των αισθητήρων υγρασίας με PANI ντοπαρισμένη με διαφορετικά ασθενή οξέα όπως CSA, φωσφορικό διφαινύλιο και μίγματα μηλεϊνικού οξέος (Kumar et al., 2015).

Οι Choa et al. απέδειξαν την επίδραση της θερμοκρασίας και της σχετικής υγρασίας του αισθητήρα PPy. Οι συγγραφείς διεπίστωσαν ότι η αρχική αντίσταση του αισθητήρα PPy αυξήθηκε με την ενίσχυση της υγρασίας και την μείωση της θερμοκρασίας, αντίστοιχα. Η αναπαραγωγικότητα του αισθητήρα PPy ήταν εξαιρετική σε διαφορετικές συνθήκες υγρασίας. Οι Parvatikar et al. μελέτησαν τις ιδιότητες ανίχνευσης του ηλεκτρισμού και της υγρασίας των νανοσύνθετων PANI/WO₃. Οι Kulkarni et al. μελέτησαν την πολυ(N-μεθυλ

ανιλίνη) που ντοπάρεται με διάφορα οξέα μέσω της τεχνικής χημικού πολυμερισμού με υπερθειικό αμμώνιο ως οξειδωτικό παράγοντα. Αυτά τα πολυμερή αναπτύχθηκαν αποτελεσματικά ως αισθητήρες υγρασίας. Μεταξύ των διαφόρων οξέων που χρησιμοποιήθηκαν για το ντοπάρισμα του πολυμερούς, το πολυμερές με ντοπάρισμα H_3PO_4 επέδειξε εξαιρετική απόκριση ανίχνευσης και βρέθηκε ότι είναι εξαιρετικό υλικό για έναν αισθητήρα υγρασίας. Οι αισθητήρες υγρασίας με βάση τις νανοϊνες PANI συντέθηκαν από τον Zenga, ο οποίος μελέτησε την αντίδραση τους στην υγρασία. Ο αισθητήρας ανταποκρίθηκε στη χαμηλή σχετική υγρασία (<50% RH) μειώνοντας την ηλεκτρική αντίσταση με την αύξηση της υγρασίας. Ωστόσο, σε υψηλότερη σχετική υγρασία, ο αισθητήρας κατήργησε τις αποκρίσεις του, ενισχύοντας την ηλεκτρική αντίσταση με υγρασία (Kumar et al., 2015).



Σχήμα 37. Σχηματικό διάγραμμα διάταξης αισθητήρα υγρασίας (Kumar et al., 2015).

5.3 Δίοδοι Εκπομπής Φωτός (LEDS)

Οι Burroughes et al. μελέτησαν τις διόδους εκπομπής φωτός πολυμερούς (PLEDs), οι οποίες έχουν αποτελέσει αντικείμενο έντονης ακαδημαϊκής και βιομηχανικής έρευνας. Τα PLEDs με βάση το PPV αποτελούν πλέον εμπορικά προϊόντα. Σε σύγκριση με τα ανόργανα ή οργανικά υλικά για τα LED, τα κύρια πλεονεκτήματα των συσκευών πολυμερούς ηλεκτροφωταύγειας είναι οι γρήγοροι χρόνοι απόκρισης, η ικανότητα επεξεργασίας, η δυνατότητα ομοιόμορφης κάλυψης μεγάλων περιοχών, οι χαμηλές τάσεις λειτουργίας και οι πολλές μέθοδοι εφαρμόστηκαν σε λεπτά -αναφέρετε τις οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες τους μεταβάλλοντας τη δομή. Προς το παρόν, μόνο οι πράσινες και πορτοκαλί λυχνίες LED πληρούν τις απαιτήσεις της εμπορικής χρήσης, παρόλο που και τα τρία κύρια χρώματα (κόκκινο, πράσινο και μπλε) έχουν επιδειχθεί σε LED. Τα πολυμερή της ηλεκτρονικής

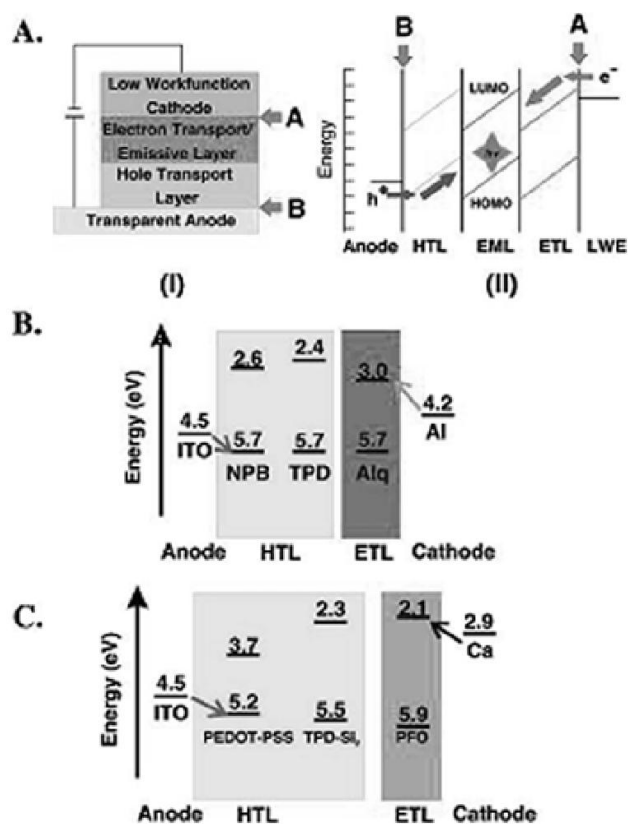
βιομηχανίας ξεπερνούν τους καθιερωμένους παθητικούς τους ρόλους ως υλικά μόνωσης και εγκλεισμού σε πιο ενεργές νέες εφαρμογές. Μπορούν επίσης να σχεδιαστούν για μικρολιθογραφικές εφαρμογές (Hamzah et al., 2007; Ates et al., 2012).

Τα ντοπαρισμένα στο π-σύστημα πολυμερή όπως το πολυφαινυλενοβινυλένιο (PPV), το πολυδιακυλοφθορένιο (PP), το πολυθειοφένιο (PTh) και τα παράγωγά τους παρουσιάζουν το πλέον ελπιδοφόρο δυναμικό για τις εφαρμογές PLED και έχουν χρησιμοποιηθεί εκτεταμένα. Έχουν προταθεί πολλές τεχνικές για τη βελτίωση της απόδοσης των PLED τροποποιώντας τη χημική δομή του πολυμερούς με ογκώδεις πλευρικές ομάδες φαινυλίου ή εναλλασσόμενα συμπολυμερή με βάση το PPV (Ates et al., 2012; Ziadan, 2012; Kumar et al., 2015).

Οι Veinot et al. που παρήγαγαν τις συσκευές ITO/ TPD-Si₂/ PFO/ Ca/ Al PLED και την απόκριση σε PLEDs με ITO και ITO/ PEDOT-PSS ανόδους. Ειδικότερα διερεύνησαν τα πολυμερή LED, την είσοδο φορτίου και τη συνέχεια στη διεπαφή στρώματος μεταφοράς ανόδου οπών. Η βασική δομή πολλαπλών στρώσεων ενός πρωτοτύπου LED φαίνεται στο Σχήμα 38 Α. Κάθε στρώμα παίζει συγκεκριμένο ρόλο στην παραγωγή οργανικής ηλεκτροφωταύγειας. Οι λειτουργίες του ETL και του EML ικανοποιούνται από ένα στρώμα κινωξαλικού αλουμινίου (Alq) ή πολυ(9,9-διοκτυλοφθορένιου) (PFO). Το HTL οξειδώνεται ως οπές, οι οποίες εγγέονται από την άνοδο στην ανώτερη διεύθυνση της γεμάτης ζώνης σθένους (HOMO) και το ETL μειώνεται καθώς τα ηλεκτρόνια εγγέονται από την κάθοδο στην κατώτερη διεύθυνση της μη κατειλημμένης ζώνης (LUMO). Οι φορείς φόρτισης μεταναστεύουν κάτω από το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο και ανασυνδυάζονται για να σχηματίσουν μονήρεις και τριπλέτες excitons μέσα στο EML. Μέσω τόσο της ακτινοβολίας, όσο και μη ραδιενεργών οδών αποσύνθεσης, αυτά τα είδη διεγερμένων ειδών μπορούν να επιστρέψουν στην θεμελιώδη κατάσταση (Ates et al., 2012; Ziadan, 2012; Kumar et al., 2015).

Το πολυ(2-μεθοξυ-5-(2-αιθυλο-εξοξυ)-1,4-φαινυλενοβινυλένιο) (MEH-PPV) χρησιμοποιείται ευρέως σε κόκκινα- πορτοκαλί PLED. Λόγω της εφαρμογής τους στην διάταξη επίπεδης οθόνης, οι Kijima et al. έχουν μελετήσει τα στρώματα έγχυσης ακτινοβολίας και φορέα των PLED. Με βάση τρανζίστορ λεπτής μεμβράνης (TFT), το υδρογονωμένο άμορφο πυρίτιο (a-Si:H) θα ήταν μία από τις κυρίαρχες συσκευές για την οδήγηση των PLED. Ωστόσο, η διαδικασία ενσωμάτωσης των TFT και PLED δεν είναι απλή. Όσον αφορά το στρώμα έγχυσης ηλεκτρονίων/ οπής (EIL / HIL), αντί του οργανικού

EIL/ HIL έχει χρησιμοποιηθεί το ανόργανο n-aSiCGe/ p-a-SiH και η διαδικασία ενσωμάτωσης των TFT και PLED θα μπορούσε να απλοποιηθεί περαιτέρω. Οι Lo et al. χρησιμοποίησαν τα οπτοηλεκτρονικά χαρακτηριστικά των πολυμερών LED πολυ(2-μεθοξυ-5-(2-αιθυλο-εξοξυ)-1,4-φαινυλενίου-βινυλενίου(MEH-PPHOTOVOLTAIC)CG), υδρογονωμένα φιλμ άμορφου πυριτίου-καρβιδίου (a-SiC: H) ως στρώματα εισαγωγής φορέα φορτίου και κατεργασίας πλάσματος O₂ σε διαφανές ηλεκτρόδιο ινδίου-τριοξειδίου (ITO)(Ates et al., 2012; Kumar et al., 2015).



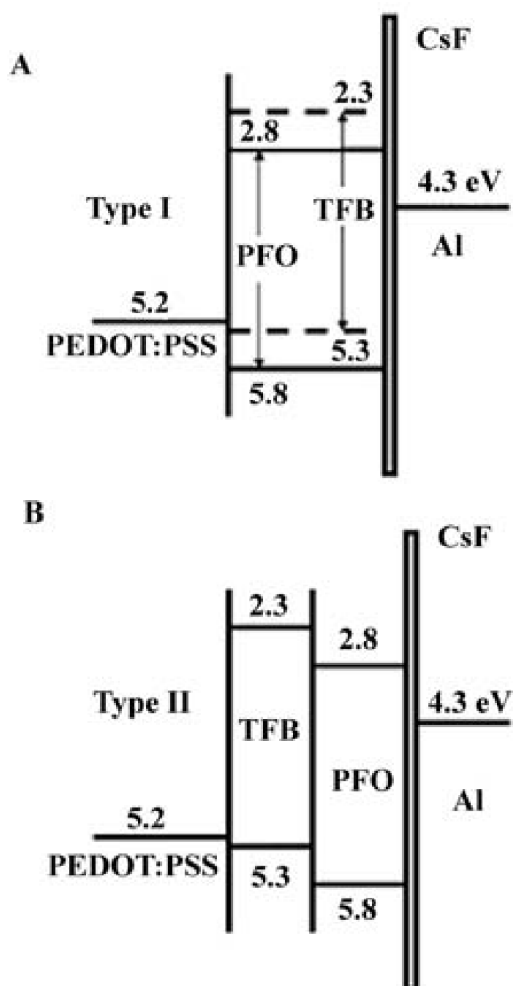
Σχήμα 38. (A) (I) Σχηματική τυπική ετεροδομή OLED. (II) Διάγραμμα ενεργειακού επιπέδου ενός τυπικού OLED πολλαπλών στρώσεων, LWE) ηλεκτρόδιο χαμηλής λειτουργίας, ETL / EL) στρώμα μεταφοράς ηλεκτρονίων / εκπομπής και HTL). Τα A και B δεικνύουν την διεπαφή καθόδου-ETL και ανόδου-HTL αντιστοίχως. (B) Διάγραμμα κατά προσέγγιση ενέργειας για τα ηλεκτρόδια και τα οργανικά στρώματα στα υφιστάμενα OLED. Τα βέλη υποδηλώνουν τα εμπόδια στην έγχυση ηλεκτρονίων (μπλε) και οπών (κόκκινα). (C) Διάγραμμα της κατά προσέγγιση ενέργειας για τα ηλεκτρόδια και τα οργανικά στρώματα σε ένα τυπικό PLED που βασίζεται σε PFO. Τα βέλη υποδηλώνουν τα εμπόδια στην έγχυση ηλεκτρονίων (μαύρο) και τρύπα (κόκκινο) (Ates et al., 2012).

Μεταξύ όλων των συζυγών πολυμερών που αναπτύχθηκαν τα τελευταία χρόνια για την εφαρμογή της συσκευής, έχει επιλεγεί το πολυθειοφαίνιο (PT) λόγω της υψηλής χημικής

σταθερότητας και της δομικής ευκολίας προσαρμογής. Το PT μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον σχεδιασμό κατάλληλων δομών για τους στοχοθετημένους στόχους (εκπομπή χρώματος, φυσικές ιδιότητες, όπως θερμοκρασίες μετάβασης σε γυαλί κλπ.). Σημαντική βελτίωση της απόδοσης μπορεί να επιτευχθεί άμεσα με την τροποποίηση των ιδιοτήτων του δραστικού οργανικού υλικού. Για παράδειγμα, η προσθήκη μιας λειτουργικής ομάδας στην κύρια αλυσίδα του πολυμερούς ή η χρήση πολυμερών μιγμάτων έχουν οδηγήσει σε πολύ αποδοτικές συσκευές. Ο Cheylan συνθέτει πολυμερές με βάση το θειοφαίνιο προσθέτοντας μια λειτουργική κυανο-ομάδα στην πλευρική του αλυσίδα και διερευνά την πιθανή χρήση του σε LED. Η κυανο-ομάδα (CN) επιτρέπει τη χρήση πιο σταθερών μεταλλικών ηλεκτροδίων (π.χ. αλουμινίου) για την εισαγωγή ηλεκτρονίων, καθώς έχει εξασφαλίσει υψηλή συγγένεια ηλεκτρονίων. Οι Cheylan et al. απέδειξαν ότι η συνολική βελτίωση μιας συσκευής με δίοδο οργανικής, φωτεινής δέσμης, μονής στρώσης βασίζεται στο PTOPhCN, το οποίο κατασκευάζεται με την προσθήκη κυανο-ομάδας ως αντικαταστάτη πλευρικής αλυσίδας του θειοφαινικού σκελετού, στην κύρια αλυσίδα πολυμερούς και παρουσιάζει πολλά υποσχόμενα αποτελέσματα για συσκευές με δίοδο φωτισμού (Ates et al., 2012; Kumar et al., 2015).

Το πολυφθορένιο (PF) και το παράγωγο του πολυ(9,9-διεννεξυφθορένιο) (PDHF), έχει αναφερθεί ως μπλε πολυμερές. Δεδομένου ότι το PF και τα παράγωγά του παρουσιάζουν κβαντικές αποδόσεις υψηλής φωτοφωταύγειας (PL), εξαιρετική χημική και θερμική σταθερότητα, καλή διαλυτότητα, ιδιότητες σχηματισμού υμενίου, το ενδιαφέρον για αυτά τα πολυμερή έχει αυξηθεί κατακόρυφα. Ένας πολύ καλός τρόπος για να δημιουργηθεί η εν λόγω εφαρμογή, είναι να χρησιμοποιηθεί το λευκό PLED σε συνδυασμό με τα φίλτρα χρώματος. Για το σκοπό αυτό, το υψηλής απόδοσης μπλε PLED είναι κρίσιμο για την επίτευξη λευκού PLED, μέσω της μεταφοράς ενέργειας χρησιμοποιώντας τους μπλε εκπομπούς ως ξενιστή και κόκκινο/ πράσινο πομπό ως παράγοντες ντοπαρίσματος. Το πολυ(9,9-διοκτυλφθορένιο) (PFO), ένα παράγωγο PF, θα μειώσει σημαντικά τα εμπόδια για την παραγωγή μπλε PLED υψηλής απόδοσης. Οι οπτικές και μορφολογικές ιδιότητες του PFO ανάλογα με το μοριακό βάρος έχουν δείξει από τους Hosoi et al. Γενικά, ένα υψηλότερο μοριακό βάρος συνεπάγεται καλύτερη σταθερότητα και καθαρότητα του υλικού. Τα πολυμερή χαμηλού μοριακού βάρους είναι επίσης γνωστό ότι έχουν κακή σταθερότητα χρώματος, λόγω των ευκολότερων μετακινήσεων της αλυσίδας κατά τη λειτουργία της συσκευής. Επιπρόσθετα, η εξάλειψη των συστατικών χαμηλού μοριακού βάρους είναι γνωστό ότι βελτιώνει την απόδοση (Ates et al., 2012; Kumar et al., 2015).

Οι Tseng et al. παρήγαγαν τρεις τύπους συσκευών, συμπεριλαμβανομένης της ντοπαρισμένης στοιβάδας εκπομπής (EML) σε μονοστρωματική δομή (τύπος I) και της συσκευής διπλής επικάλυψης HTL / EML (τύπος II). Το σχηματικό ενεργειακό προφίλ για τη συσκευή τύπου I παρουσιάζεται στο Σχήμα (39A) και για τον τύπο II στο σχήμα (39B). Περαιτέρω, ανακάλυψαν μια εξαιρετικά αποτελεσματική δίοδο εκπομπής φωτός από βαθύ μπλε πολυμερές με βάση το πολυ (9,9-διοκτυλ φθορένιο). Η επίδοση που διαπιστώθηκε αυξάνει σημαντικά με το μοριακό βάρος. Δύο διαφορετικά μοριακά βάρη έχουν συγκριθεί, δηλαδή 71.000 και 365.000. Η αποτελεσματικότητα της ηλεκτροφωταύγειας και η σταθερότητα του χρώματος έχουν βελτιωθεί με ένα ελαφρύ ντοπάρισμα των οπών στο στρώμα εκπομπής και στη δομή των δύο στρώσεων (Ates et al., 2012; Kumar et al., 2015).



Σχήμα 39. (4). Σχηματική απεικόνιση του ενεργειακού προφίλ για την δομή της συσκευής (A) τύπου I (PFO: 1 wt % TFB) και για την δομή της συσκευής (B) τύπου II (TFB/ PFO). Τα νούμερα είναι σε eV (Ates et al., 2012)

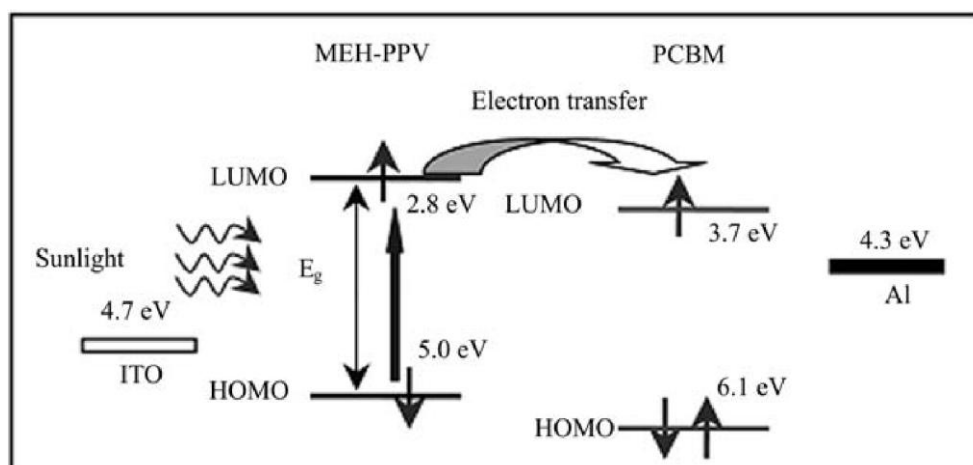
5.4 Φωτοβολταϊκά Κελιά

Η χρήση ορυκτής ενέργειας προκαλεί σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα. Κρίνεται λοιπόν αναγκαία η αναζήτηση πόρων ανανεώσιμης ενέργειας, όπως η ηλιακή ενέργεια, η οποία ονομάζεται πραγματικά πράσινη ενέργεια, εφόσον έχει σχεδόν απεριόριστη δυνατότητα προσφοράς και είναι ευρέως διανεμημένη σε όλη τη γη. Παρά το γεγονός ότι η άμεση μετατροπή της φωτοβολταϊκής ενέργειας από πλευράς μεγέθους είναι πιο ενεργειακά αποδοτική, από οποιαδήποτε από αυτές τις έμμεσες πηγές, η παγκόσμια χρήση φωτοβολταϊκών προχωρά με αργούς ρυθμούς. Το πρόβλημα αυτό έγκειται στο κόστος των φωτοβολταϊκών μονάδων, που βασίζονται στην παραδοσιακή φωτοβολταϊκή τεχνολογία, εφόσον εξακολουθεί να είναι υπερβολικά υψηλό για να είναι οικονομικά προσιτή στον μέσο καταναλωτή ενέργειας (Ates et al., 2012; Ziadan, 2012; Kumar et al., 2015; Nguyen and Hyenseok, 2016).

Η χρήση πολυμερών υλικών στο σχεδιασμό και την κατασκευή οργανικών ηλεκτρονικών συσκευών χαμηλού κόστους, φωτοβολταϊκών συσκευών ή πλαστικών ηλεκτρονικών, έχει λάβει μεγάλη προσοχή. Κατά τη σύγκριση της βιολογικής τεχνολογίας με τις φωτοβολταϊκές εγκαταστάσεις με βάση το πυρίτιο, οι δύο πολύ διαφορετικές τεχνολογίες είναι συμπληρωματικές με πολλούς τρόπους. Προσφέρουν λύσεις επεξεργασίας χαμηλού κόστους, ευέλικτα υποστρώματα, χαμηλό θερμικό προϋπολογισμό και πολύ υψηλή ταχύτητα επεξεργασίας. Όταν τα βιολογικά ηλιακά κελιά συγκρίνονται με τις καθιερωμένες τεχνικές ανόργανων ηλιακών κελιών, ένα σημαντικό μειονέκτημα των οργανικών ηλιακών κυψελών είναι η χαμηλή συνολική αποδοτικότητα μετατροπής ισχύος, που παρουσιάζουν. Υπάρχουν διάφοροι παράγοντες που επηρεάζουν την αποδοτικότητα των οργανικών φωτοβολταϊκών, όπως η δομή του πολυμερούς, η μορφολογία του υμενίου, οι διεπαφές μεταξύ των στρωμάτων (οργανικό/ μέταλλο, οργανικό/ οργανικό) και η επιλογή του δέκτη των ηλεκτρονίων. Η προσέγγιση δότη/ αποδέκτη ηλεκτρονίων είναι ένας αποτελεσματικός τρόπος, προκειμένου να καταστεί εφικτή η διάσπαση σε οργανικά φωτοβολταϊκά κελιά. Το φωτοενεργό στρώμα σε ένα πολυμερές ηλιακό κύτταρο θα πρέπει να αποτελείται τουλάχιστον από δύο συστατικά, τα οποία είναι δότης ηλεκτρονίων και δέκτης ηλεκτρονίων, αντίστοιχα. Τα ευρέως χρησιμοποιούμενα συστατικά δότη είναι κυρίως τα συζυγή πολυμερή, όπως το πολυφαινυλενοβινυλένιο, το πολυθειοφαίνιο, το πολυφθορένιο ή τα παράγωγά τους. Ωστόσο, υπάρχουν άλλα υλικά δοτών με πολύ χαμηλότερο χάσμα ζώνης. Για παράδειγμα, τα συμπολυμερή που αποτελούνται από τα τμήματα του θειοφαινίου, φθορένιου, πυριζίνης κτλ.

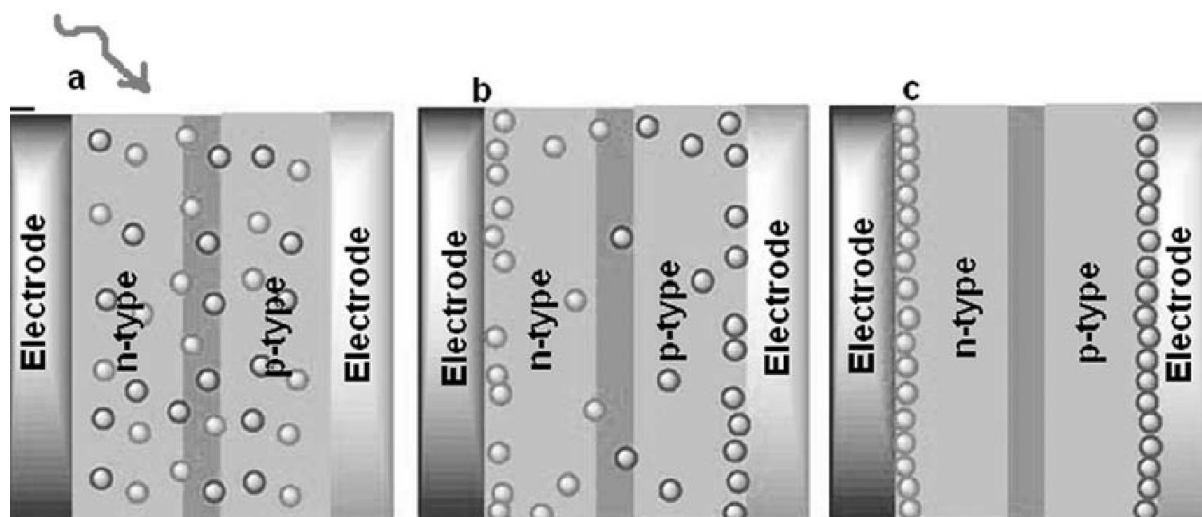
Τα υλικά αποδέκτη ηλεκτρονίων που χρησιμοποιούνται σε μεγάλο βαθμό είναι συνήθως το C₆₀ ή τα παράγωγά του, το ανόργανο νανοσωματίδιο (Ates et al., 2012; Ziadan, 2012; Nguyen and Hyenseok, 2016).

Η διαδικασία μετατροπής του φωτός σε ηλεκτρισμό από πολυμερή ηλιακά κελιά απεικονίζεται στο Σχήμα 41. Υπάρχουν τρεις λειτουργικοί μηχανισμοί που καθορίζουν ότι τα πολυμερή ηλιακά κελιά έχουν την ικανότητα να παράγουν ηλεκτρική ενέργεια. Η απορρόφηση ηλεκτρικής ενέργειας από ένα φωτόνιο, είτε από δότη ηλεκτρονίων, είτε από δέκτη ηλεκτρονίων οδηγεί στον σχηματισμό μιας διεγερμένης ηλεκτρονιακής κατάστασης (Ates et al., 2012; Ziadan, 2012; Nguyen and Hyenseok, 2016).

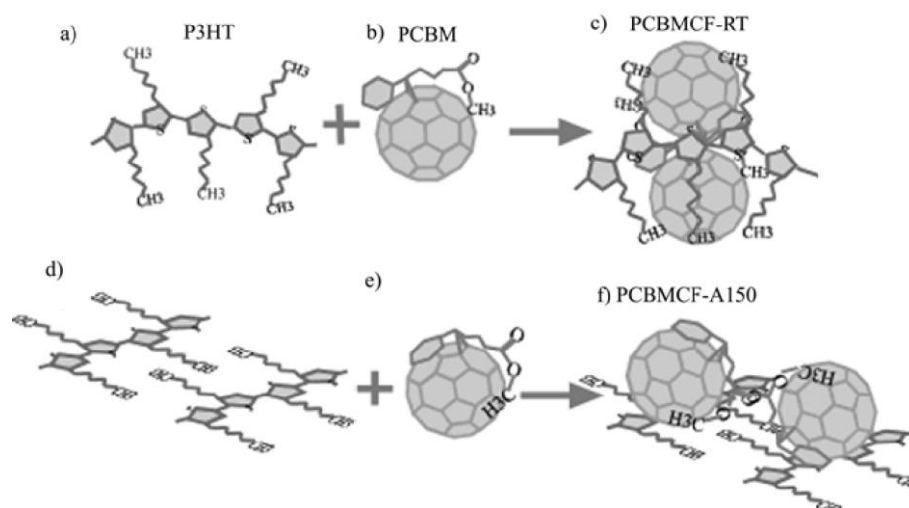


Σχήμα 40. Σχηματική απεικόνιση του φωτοβολταϊκού φαινομένου σε οργανικό ηλιακό κελί μέσω της προσέγγισης δότη/ αποδέκτη (PCBM: ([6,6]-phenyl-C61-butyrilic acid methylester; MEH-PPHOTOVOLTAIC: Poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene]) (Ates et al., 2012)

Στα πολυμερικά ηλιακά κύτταρα, το πολυ (3-εξυλοθειοφαίνιο) (P3HT) είναι ένα προεξέχον ημιαγώγιμο πολυμερές. Η αυτοσυγκρότηση είναι το πλεονέκτημα του P3HT. Η ενίσχυση είναι πιθανώς εύκολη λόγω της καλύτερης οργάνωσης των μορίων P3HT. Η σκέδαση ακτίνων X αποδεικνύει ότι ένα μέρος των μορίων του P3HT είναι προσανατολισμένο με την κύρια αλυσίδα τους παράλληλα και με πλευρικές αλυσίδες κάθετες στο υπόστρωμα. Το Σχήμα 42 απεικονίζει τη μοριακή δομή που βρίσκεται πλησίον της διεπαφής πριν και μετά την επεξεργασία θερμικής ανόπτησης (Ates et al., 2012; Ziadan, 2012; Nguyen and Hyenseok, 2016).



Σχήμα 41. Σχηματική απεικόνιση λειτουργικών μηχανισμών σε πολυμερή ηλιακά κύτταρα. α) Απορρόφηση φωτός, β) αλλαγή διαχωρισμού και γ) αλλαγή συλλογής (Ates et al., 2012)



Σχήμα 42. Απεικόνιση της μοριακής δομής κοντά στη διεπαφή πριν από την (a-c) και μετά την ανόπτηση (d-f). (Ates et al., 2012)

5.5 Τρανζίστορ και αποθήκευση δεδομένων

Τα τελευταία χρόνια έχει εδραιωθεί η εφαρμογή των αγώγιμων πολυμερών στα ηλεκτρονικά, ως τρανζίστορ επίδρασης πεδίου (FET) και για την αποθήκευση φορτίου λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων τους. Η υψηλή ευαισθησία των αγώγιμων πολυμερών μπορεί να επιτευχθεί με την λειτουργία τους ως τρανζίστορ επίδρασης πεδίου, λόγω της ικανότητάς τους να μεγεθύνουν *in-situ* και να ρυθμίζουν την πύλη του καναλιού αγωγιμότητας. Οι Grigorian et al., μελέτησαν τις δομικές και μορφολογικές τροποποιήσεις των λεπτών μεμβρανών P3HT στη επίπεδη γεωμετρία μιας συσκευής τρανζίστορ, με επίδραση πεδίου

κάτω από την επίδραση ενός φορτισμένου ηλεκτρικού πεδίου και αυτές οι αλλαγές είναι εν μέρει αναστρέψιμες στη φύση (Ates et al., 2012; Kumar et al., 2015; Nguyen and Hyenseok, 2016).

Οι Majumdara et al. συνέθεσαν και χαρακτήρισαν την συσκευή τύπου σάντουιτς, που είναι βασισμένη σε ένα προσανατολισμένο παράγωγο PTh. Επιπρόσθετα, μελέτησαν την εναλλαγή της αγωγιμότητας με τον υπολογισμό της χωρητικότητας της συσκευής και τις υψηλές και τις χαμηλές αγωγές καταστάσεις της. Οι Hiraoka et al. μελέτησαν τα χαρακτηριστικά των τρανζίστορ πολυμερών, που εκπέμπουν φως με ηλεκτρόδια πηγής/ αποστράγγισης από Ag-nanowire, που κατασκευάζονται σε πολυμερές υπόστρωμα. Η μέγιστη εξωτερική κβαντική απόδοση είναι 0,6%. Κατέδειξαν επίσης τη δυνατότητα παραγωγής εύκαμπτων, πολυμερών τρανζίστορ, που εκπέμπουν φως χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια Ag-nanowire. Επιπρόσθετα, οι Gurunathan et al. κατέγραψαν αρκετές τεχνολογικές εφαρμογές. αυτών των πολυμερών υλικών σε ηλεκτρονικά, οπτοηλεκτρονικά εργαλεία όπως εφαρμογές αποθήκευσης ενέργειας ως επαναφορτιζόμενες μπαταρίες στερεάς κατάστασης. Τα SnO₂ νανοσωματίδια ομοιόμορφα διακοσμούν τα νανοσωμάτια PPy, που παράγονται με τη μέθοδο ηλεκτροχημικής αντίδρασης, ενώ έδειξαν πορώδη δικτυωτή μορφολογία και ομοιογενείς κατανομές. Στις μπαταρίες ιόντων λιθίου ως υλικά ανόδου, τα διακριτά υβρίδια με νανοδομή παρουσίασαν βελτιωμένη απόδοση αποθήκευσης Li⁺. Τέλος, οι Wanekaya et al. μελέτησαν τα τρανζίστορ επίδρασης πεδίου, που είναι βασισμένα σε απλές νανοσωλήνες αγώγιμων πολυμερών. Διαπίστωσαν ότι η απόδοση των πολυμερών τρανζίστορ επίδρασης επιφάνειας, μεμονωμένων νανοσωματιδίων, ήταν συγκρίσιμη με την απόδοση των τρανζίστορ επίδρασης πεδίου του πυριτίου (Ates et al., 2012; Kumar et al., 2015; Nguyen and Hyenseok, 2016).

5.6 Αντιδιαβρωτική προστασία

Οι υφιστάμενες μέθοδοι αντιδιαβρωτικής προστασίας δεν χαρακτηρίζονται από διάρκεια, ενώ η καταλληλότητα τους υπόκειται σε αυξημένο έλεγχο. Για παράδειγμα, η χρήση του χρωμίου και του καδμίου για την αντιδιαβρωτική προστασία θα απαγορευτεί σύντομα (Hamzah et al., 2007; Kumar et al., 2015).

Ένας μηχανισμός προστασίας από τη διάβρωση περιλαμβάνει τη χρήση θυσιαζόμενου ηλεκτροδίου, όπως την επικάλυψη ψευδαργύρου, ο οποίος θα διαβρωθεί (οξειδωθεί) προστατεύοντας το υπόστρωμα. Δυστυχώς όμως, οι επικαλύψεις δεν χαρακτηρίζονται από

μεγάλη διάρκεια. Ο οξειδωμένος μεταλλικός ψευδάργυρος διαλύεται με το νερό ή την υγρασία. Για το λόγο αυτό, υπάρχουν ακραίες περιβαλλοντικές ανησυχίες, καθώς τα τοξικά μέταλλα απελευθερώνονται στο οικοσύστημα. Οι επικαλύψεις, όπως η εποξική, χρησιμοποιούνται εκτεταμένα αλλά δεν είναι πολύ ανθεκτικές, όταν έχει σχηματιστεί ένας κρατήρας ή μια οπή στην επικάλυψη. Οι διαβρωτικοί παράγοντες επιτίθενται στη συνέχεια, στο υποκείμενο μέταλλο, αυξάνοντας την εκτεθειμένη επιφάνεια και επιταχύνοντας την διαδικασία διάβρωσης (Hamzah et al., 2007; Kumar et al., 2015).

Ο MacDiarmid πρότεινε αρχικά τις αντιδιαβρωτικές ιδιότητες των αγώγιμων πολυμερών το 1985, ενώ μελέτες σχετικά με την προστασία των μεταλλικών επιφανειών από τη διάβρωση με χρήση αγώγιμων πολυμερών αναδύθηκαν στη διεθνή βιβλιογραφία το ίδιο έτος. Ένας κύριος τύπος διάβρωσης συμβαίνει με την οξείδωση μιας μεταλλικής επιφάνειας με ένα υδατικό μέσο για την παραγωγή οξειδίων και υδροξειδίων. Καθώς αυτά σχηματίζονται, παράγονται διαλυτά είδη, οι επιφανειακές κοιλότητες αυξάνουν την επιφάνεια τους και ο ρυθμός αποσύνθεσης επιταχύνεται. Ένας τρόπος για την προστασία από τη διάβρωση είναι η επίστρωση του μετάλλου με ένα φράγμα για την αποτροπή της φθοράς της επιφάνειας, από το αντιδραστικό είδος. Ο γαλβανισμός με ψευδάργυρο (ή άλλα μέταλλα με χαμηλό δυναμικό οξείδωσης) εμποδίζει την διάβρωση μέσω της δημιουργίας διεπιφανειακού δυναμικού στη διεπιφάνεια μετάλλου- ψευδαργύρου. Ο ψευδάργυρος θα διαβρωθεί προτιμησιακά. Παρά το γεγονός ότι, το διαβρωτικό είδος ενδέχεται να συναντήσει το μέταλλο, η αυξημένη οξείδωση κάνει το μέταλλο μη ευαίσθητο και επομένως η διάβρωση αναστέλλεται (Hamzah et al., 2007; Kumar et al., 2015).

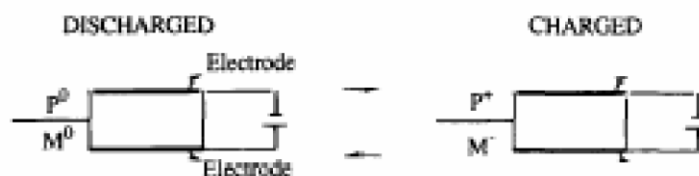
5.7 Μπαταρίες

Αυτό το πεδίο είναι η πρώτη περιοχή, όπου τα αγώγιμα πολυμερή αναμένεται να έχουν μεγάλες εμπορικές επιπτώσεις. Ο γενικός σχεδιασμός για μια μπαταρία παρουσιάζεται στο Σχήμα 43. Οι μπαταρίες έχουν πολλά βασικά συστατικά: τα ηλεκτρόδια επιτρέπουν τη συλλογή ρεύματος και τη μετάδοση ισχύος, ενώ το υλικό καθόδου μειώνεται όταν το υλικό ανόδου οξειδώνεται και αντιστρόφως. Ακόμα, ο ηλεκτρολύτης παρέχει φυσικό διαχωρισμό μεταξύ της καθόδου και της ανόδου και παρέχει μια πηγή κατιόντων και ανιόντων για να εξισορροπήσει τις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής. Εκτός από την εξεύρεση του καλύτερου αγώγιμου πολυμερούς, υπάρχουν πολλά άλλα ζητήματα που δεν σχετίζονται με την αγωγιμότητα πολυμερών, τα οποία, ωστόσο, επηρεάζουν την απόδοση της μπαταρίας, όπως

η σταθερότητα του ηλεκτρολύτη και η σταθερότητα της αντίθετης αντίδρασης ημι-κυψελών (η οποία είναι τουλάχιστον, εξίσου σημαντική με το αγώγιμο πολυμερές ηλεκτρόδιο) και η συμβατότητα μεταξύ του ηλεκτρολύτη και των υλικών (Hamzah et al., 2007; Kumar et al., 2015).

Αρχικά υπήρξε μεγάλος αρχικός ενθουσιασμός για τη χρήση των πολυμερών υλικών ως ενεργών υλικών στις μπαταρίες. Λόγω της χαμηλής πυκνότητάς τους, θεωρήθηκε ότι η μπαταρία με πυκνότητες ισχύος πολύ υψηλότερες, από εκείνες της συνηθισμένης μπαταρίας μολύβδου/ οξέος θα μπορούσε να παραχθεί εύκολα. Επειδή το φορτίο επί της σπονδυλικής στήλης ενός πολυμερούς κατανέμεται σε τρεις ή τέσσερις επαναλαμβανόμενες μονάδες, η χωρητικότητα φορτίου ανά μονάδα μάζας για τα αγώγιμα πολυμερή, είναι οριακά καλύτερη από αυτή των μετάλλων. Οι μπαταρίες πολυμερών διερευνήθηκαν από την BASF / VARTA και την Allied Signal. Η Bridgestone έχει διαθέσει στο εμπόριο μια μπαταρία μεγέθους κουμπιού, η οποία χρησιμοποιεί πολυανιλίνη και λίθιο (Hamzah et al., 2007; Kumar et al., 2015).

Τα αγώγιμα πολυμερή εξακολουθούν να έχουν πιθανή χρήση στις μπαταρίες υψηλής πυκνότητας με βάση το λίθιο, οι οποίες χρησιμοποιούν τη μεγάλη διαφορά δυναμικού μεταξύ λιθίου και πολυμερούς για να επιτύχουν υψηλή πυκνότητα ισχύος, αν και η σταθερότητα και η διάρκεια ζωής τους, παραμένουν ανοικτά ζητήματα. Δεδομένου ότι όλο και περισσότερα άτομα χρησιμοποιούν κινητά τηλέφωνα, φορητούς υπολογιστές και ασύρματα τρυπάνια, η σημασία των μπαταριών που θα χειρίζονται πολλούς βαθείς κύκλους (τουλάχιστον 60% βάθος εκφόρτισης) γίνεται όλο και πιο εμφανής. Η παραγωγή μπαταριών με βάση το πολυμερές δείχνει πολλά υποσχόμενη, ωστόσο υπάρχει περαιτέρω ανάγκη για έρευνα (Hamzah et al., 2007; Kumar et al., 2015).



Σχήμα 43. Γενική διάταξη μπαταρίας (Hamzah et al., 2007).

5.8 Ραντάρ

Το RADAR χρησιμοποιεί ηλεκτρομαγνητικά κύματα που αναπηδούν από έναν συγκεκριμένο στόχο και συλλέγονται από ένα δέκτη, ο οποίος αναλύει το σήμα και καθορίζει την εμβέλεια, την κατεύθυνση και την ταχύτητα του εν λόγω αντικειμένου. Οι προβληματισμοί εμφανίζονται όποτε υπάρχει μια απότομη διαφορά αντίστασης μεταξύ του μέσου (συνήθως αέρα) και του αντικειμένου. Οι διαφορές στην αντίσταση είναι οι πιο σημαντικές μεταξύ μετάλλων και αέρα. Τα μέταλλα έχουν την τάση να εκπέμπουν ξανά (αντανακλούν) το εισερχόμενο σήμα. Το καμουφλάζ με αγώγιμα πολυμερή λειτουργεί κάπως διαφορετικά, καθώς αντανακλά με τρόπο που έχει μεγαλύτερη, συνεχή, μεταβλητή αντίσταση. Ένα αγώγιμο κλωστοϋφαντουργικό πολυμερές, που χρησιμοποιείται για καμουφλάζ δεν έχει αιχμηρές άκρες ή φτερά και τείνει να μην ξεχωρίζει καθόλου από τους γύρω λόφους και δέντρα, ενώ απορροφά περισσότερο από το 50% της προσπίπτουσας μικροκυματικής ακτινοβολίας. Οι ιδιότητες μικροκυμάτων (100 MHz έως 12 GHz) των αγώγιμων πολυμερών έχουν μελετηθεί, όπως και οι ιδιότητες χιλιοστομετρικών κυμάτων (24-40 GHz) των επικαλυμμένων με πολυπυρόλη, ινών. Η χρήση αγώγιμων πολυμερών ως απορροφητές ραντάρ σε κεραίες, οθόνες Salisbury, καμουφλάζ και άλλους τύπους θωράκισης παρουσιάζουν ενδιαφέρον για την αμυντική βιομηχανία (Hamzah et al., 2007; Kumar, 2015).

5.9 Βιοϊατρικές εφαρμογές

Τα τελευταία χρόνια έχει μελετηθεί μια σειρά βιοϊατρικών εφαρμογών των αγώγιμων πολυμερών, συμπεριλαμβανομένης της ανάπτυξης τεχνητών μυών, της ελεγχόμενης απελευθέρωσης φαρμάκου, της νευρικής καταγραφής και της διέγερσης της αναγέννησης των νεύρων. Επιπλέον, οι ηλεκτρικά δραστικοί ιστοί, συμπεριλαμβανομένου του εγκεφάλου, της καρδιάς και του σκελετικού μυός, παρέχουν την δυνατότητα σύζευξης ηλεκτρονικών συσκευών και υπολογιστών με ανθρώπινους ή ζωικούς ιστούς για τη δημιουργία θεραπευτικών διασυνδέσεων σώματος- μηχανής. Επιπρόσθετα, έχουν χρησιμοποιηθεί ολιγομερή πυρρόλης και θειοφαινίου, που συνδέονται με εστερικούς δεσμούς, για τη δημιουργία προσωρινών ικριωμάτων για προσκόλληση και πολλαπλασιασμό κυττάρων για εφαρμογές μηχανικής ιστών. Επιπλέον, αυτά τα ικρίωματα είναι βιοδιασπώμενα. Η δυνατότητα ανάπτυξης κυττάρων σε αγώγιμα πολυμερή έχει αποδείξει τη βιοσυμβατότητα αυτών των πολυμερών. Περαιτέρω, πρόσφατα αξιολογήθηκε η βιοσυμβατότητα των

μεμβρανών PPy και PEDOT και των νανοσωληνίσκων PPy και PEDOT, με τη χρήση του μοντέλου γαγγλίων ραχιαίας ρίζας. Η εμφύτευση αγώγιμων πολυμερών in vivo για αρκετές εβδομάδες οδήγησε σε ελάχιστη φλεγμονή, υποδεικνύοντας και πάλι χαμηλές τοξικότητες και καλή συμβατότητα ιστών. Επιπλέον, οι Abidian et al. απέδειξαν με επιτυχία ότι οι νανοσωλήνες PEDOT θα μπορούσαν να καταγράψουν νευρωνικές αιχμές περίπου 30% περισσότερο, από τα σημεία ελέγχου με υψηλό λόγο σήματος προς θόρυβο (SNR), για επτά εβδομάδες μετά την εμφύτευση in vivo (Ravichandran, et al., 2010).

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Κάνοντας μια συνολική αποτίμηση, θα μπορούσαμε να πούμε ότι η ανακάλυψη των αγώγιμων πολυμερών αποτέλεσε πραγματικά την επανάσταση στην επιστήμη των υλικών, εφόσον ήρθε να διαρρήξει την κλασσική διχοτόμηση αγωγού – μονωτή, προσφέροντας ένα απίστευτο εύρος δυνατοτήτων για την ανάδυση νέων υλικών, τα οποία να διαθέτουν τις επιθυμητές ιδιότητες, αλλά και τα οποία είναι δυνατόν να παραχθούν σε πολύ μικρό κόστος. Τα αγώγιμα πολυμερή φαίνεται να ανταποκρίνονται απόλυτα σε αυτή την περιγραφή, πράγμα που δικαιολογεί το ολοένα αυξανόμενο ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας για τις πιθανές εφαρμογές τους. Ειδικότερα, παρουσιάζουν ιδιαίτερα ελπιδοφόρες προοπτικές για την εφαρμογή τους στον τομέα της άμυνας, της παραγωγής ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, αλλά και της βιοϊατρικής, ενώ φαίνεται ότι στο μέλλον θα επεκταθούν και σε διάφορους άλλους τομείς, εφόσον η αναζήτηση βέλτιστων λύσεων αποτελεί μια αέναη αναζήτηση για την επιστήμη των υλικών.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Allcock, H., Lampe, F., Mark, J. (2003). Contemporary polymer chemistry. 3rd Edition. Pearson Education. Inc. USA. pp. 717-721.
- Akay, M. (2012). Introduction to Polymer Science and Technology. pp. 77-130. <http://197.14.51.10:81/pmb/CHIMIE/introduction-to-polymer-science-and-technology.pdf>
- Anchanattu, J. (1993). Preparation of certain conducting Polypyrroles and study of their Physical properties. Thesis. pp. 1-23. Που είναι διαθέσιμο στο: <http://hdl.handle.net/10603/6126>
- Aregueta Robles, U., Woolley, A., Poole-Warren, L. Lovell, N., Green, R.(2014). Organic electrode coatings for next-generation neural interfaces. Frontiers in neuroengineering. May 2014. Volume 7, Article 15. pp. 6. Που είναι διαθέσιμο στο: https://www.researchgate.net/publication/262931266_Organic_electrode_coatings_for_next-generation_neural_interfaces#pdf
- Armand, M. (1986). Polymer Electrolytes I. Annual Review of Materials Science. 16. 245-261. Που είναι διαθέσιμο στο: https://www.researchgate.net/publication/260498672_Polymer_Electrolytes_I
- Ates, M. Karazehira T. and Saracb S. (2012). Conducting polymers and their Applications. Current Physical Chemistry, 2012, 2, 224-240. Που είναι διαθέσιμο στο: https://www.researchgate.net/publication/231285488_Conducting_Polymers_and_their_Applications
- Bassam I.K. (2017). Medical and Biological Polymers. Που είναι διαθέσιμο στο: <http://uotechnology.edu.iq/dep-materials/lecture/thirdclass/medicalandbio-polymer1.pdf>
- Bello, A., Giannetto, M., Mori, G., Seeber, R. Terzi, F., Zanardi, C. (2007). Optimization of the DPHOTOVOLTAIC potential waveform for determination of ascorbic acid on PEDOT-modified electrodes. Sens. Act. B, vol. 121, pp. 430-435
- Boddula, R. and Palaniappan, S. (2014). Benzoyl Peroxide Oxidation Route to the Synthesis of Solvent Soluble Polycarbazole. International Scholarly Research Notices. pp. 3. Που είναι διαθέσιμο στο:

https://www.researchgate.net/publication/287416702_Benzoyl_Peroxide_Oxidation_Route_to_the_Synthesis_of_Solvent_Soluble_Polycarbazole

- Ebewele R. (2000). Polymer Science and Technology. CRC Press LLC. pp. 31-37
- Fontanille Mr. and Gnanou Y. (2008). Organic and Physical Chemistry of Polymers. John Wiley & Sons, Inc. pp. 1-12. Που είναι διαθέσιμο στο:
<http://unpa.edu.mx/~aramirez/quimica%20de%20polimeros.pdf>
- Gedde U.W. (1999) Chain Orientation. In: Polymer Physics. Springer, Dordrech. pp. 199-200
- Ghosh P. (2006). Fundamentals of Polymer Science. Basic Concepts. pp. 1-34. Που είναι διαθέσιμο στο:
<http://nsdl.niscair.res.in/jspui/bitstream/123456789/404/2/Basic%20concepts.pdf>
- Gvozdenović, M., Jugović, B., Stevanović, J., Grgur, B. (2014). Electrochemical synthesis of electroconducting polymers. Hem. Ind. 68 (6) 673–684. Που είναι διαθέσιμο στο:
<http://www.doiserbia.nb.rs/img/doi/0367-598X/2014/0367-598X1400008G.pdf>
- Guimard, N., Gomez, N., Schmidt, C. (2007). Conducting polymers in biomedical engineering. Prog. Polym. Sci. 32 (2007) 876–921
- Inzelt, G. (2008). Conducting polymers -A New Era in Electrochemistry. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg. pp. 10-20, 101-120, 431-620
- Hamzah, M., Saion, E., Kassim, A., Yahya, N., Mahmud, H. (2007). Conjugated conducting polymers: A brief overview. UCSI Academic Journal: Journal for the Advancement of Science & Arts. 2. 63-68. Που είναι διαθέσιμο στο:
https://www.researchgate.net/publication/225188516_Conjugated_conducting_polymers_A_brief_overview
- Harris F. (1981). Introduction to Polymer Chemistry. Journal of Chemical Education. Vol. 58. Number 11. pp. 837-842. Που είναι διαθέσιμο στο:
<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ed058p837>
- Hummel, R. (2011). Electronic Properties of Materials. 4th Edition. Springer. pp. 81-89. Που είναι διαθέσιμο στο:
https://www.google.gr/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=4&ved=0ahUKEwjL6X_PbYAhVCY1AKHVQmDqQQFgg2MAM&url=http%3A%2F%2Fwww.sciencemadness.org%2Ftalk%2Ffiles.php%3Fpid%3D474518%26aid%3D57061&usg=AOvVaw2xnedMh2s248iVtALN31c7

- Kapoor, V. (2012). Theoretical studies on molecular designing of novel electrically Conducting polymers and biopolymers using genetic algorithm. Thesis. University of Delhi. pp. 1-21. Που είναι διαθέσιμο στο: <http://hdl.handle.net/10603/6489>
- King Saudi University. Mechanism of Electrical Conduction. Electrical Properties. pp. 1. Που είναι διαθέσιμο στο: http://faculty.ksu.edu.sa/5713/GPH321CH/Ch_2%20Electrical%20Properties.pdf
- KL University. Electrical Properties. pp. 1-43. Που είναι διαθέσιμο στο: <https://www.kluniversity.in/physics/pdfs/eepd.pdf>
- Kratochvíl P. (2002). MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING – Vol. I – Structure and Properties of Polymers. Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS). pp. 1-8. Που είναι διαθέσιμο στο: <https://www.eolss.net/Sample-Chapters/C05/E6-36-01-02.pdf>
- Kumar, R., Singh, S., Yadav, BC. (2015). Conducting polymers: Synthesis, Properties and Applications. International Advanced Research Journal in Science, Engineering and Technology. Vol. 2, Issue 11, November 2015. pp. 110-125. Που είναι διαθέσιμο στο: <http://www.iarjset.com/upload/2015/november-15/IARJSET%2023.pdf>
- Li, W. (2015). Organic Optoelectronic Materials. pp. 22-50. Που είναι διαθέσιμο στο: <https://pdfs.semanticscholar.org/8a0f/c06076189840d1a1a4064021b59ec7f8a317.pdf>
- Manuel Stephan, A. (2006). Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries. European Polymer Journal 42 (2006) 21–42. Που είναι διαθέσιμο στο: http://krc.cecri.res.in/ro_2006/034-2006.pdf
- Molapo, M., Ndangili, P., Ajayi, R., Mbambisa, G., Mailu, S., Njomo, N., Masikini, M., Baker, P. and Iwuoha, E. (2012). Electronics of Conjugated Polymers (I): Polyaniline. Int. J. Electrochem. Sci., 7 (2012) 11859 – 11875. Που είναι διαθέσιμο στο: <http://www.electrochemsci.org/papers/vol7/71211859.pdf>
- Nguyen, N.D., Hyeonseok, Y. (2016). Recent Advances in Nanostructured Conducting polymers: from Synthesis to Practical Applications. Polymers 2016, 8, 118. pp. 2-38. doi:10.3390/polym8040118
- NPTEL a. Module- 16 Polymers Lecture 39 Polymers I. Joint initiative of IITs and IISc – Funded by MHRD. pp. 1-14. Που είναι διαθέσιμο στο: <http://nptel.ac.in/courses/104103071/pdf/mod16.pdf>
- NPTEL b. Electrical Properties. Module- 14. Lectures. pp. 2-27. Που είναι διαθέσιμο στο: http://nptel.ac.in/courses/112108150/pdf/PPTs/MTS_14_-m.pdf

- Park K. and Solorio L. (2017). History of Polymers. Purdue University Biomedical Engineering. pp. 1-37. Που είναι διαθέσιμο στο:
<http://kinam.com/Polymer%2017/History%20of%20Polymers.pdf>
- Princi, E. (2014). Handbook of Polymers in Paper Conservation. Smithers Rapra Technology Ltd. United Kingdom. p. 11-21
- Rathgeber, S. Chapter 1: INTRODUCTION. Lectures. Johannes Gutenberg-University Mainz. Institute for Physics. pp. 3-9. Που είναι διαθέσιμο στο:
https://userpages.uni-koblenz.de/~rathgeber/Lectures/Chap1_Introduction.pdf
- Ravichandran, R., Sundarrajan, S., Venugopal, J. R., Mukherjee, S., & Ramakrishna, S. (2010). Applications of conducting polymers and their issues in biomedical engineering. *Journal of the Royal Society Interface*, 7(Suppl 5), S559–S579. Που είναι διαθέσιμο στο: <http://doi.org/10.1098/rsif.2010.0120.focus>.
- Skompska, M., Peter, L.M. (1995). Electrodeposition and electrochemical properties of poly(n-vinylcarbazole) films on platinum electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, 1995, 383(1-2), 43-52.
- Skompska, M., Hillman, A.R. (1997). Electrochemical quartz crystal microbalance studies of the electrodeposition and subsequent crosslinking of poly(N-vinylcarbazole) films. *J. Electroanal. Chem.*, 1997, 433(1-2), 127-134.
- Solymar, L., Walsh, D., Syms, R.R.A. (2014). Electrical Properties of Materials, 9th Edition. Oxford University Press. pp. 2-4, 40-41, 84-85. Που είναι διαθέσιμο στο:
http://s1.nonlinear.ir/epublish/book/Electrical_properties_of_materials_0199267936.pdf
http://s1.nonlinear.ir/epublish/book/Electrical_properties_of_materials_0199267936.pdf
- Spectroscopy Editors. (2014). Measuring Orientation in Polymer Films. Special Issues. Volume 29, Issue 8. Που είναι διαθέσιμο στο:
<http://www.spectroscopyonline.com/measuring-orientation-polymer-films?id=&pageID=1&sk=&date=>
- Steinke, J. (2003). Conducting polymers. Lectures. Imperial College London. pp. 1-17. Που είναι διαθέσιμο στο:
<http://www.ch.ic.ac.uk/local/organic/tutorial/steinke/4yrPolyConduct2003.pdf>
- Suarez-Herrera, M. (2000). ELECTROCHEMISTRY – Conducting polymers. Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS). pp. 1-13. Που είναι διαθέσιμο στο:
<https://www.eolss.net/Sample-Chapters/C06/E6-121-11-00.pdf>

- Thanh- Hai, L., Yukyung, K., Hyenseok, Y. (2017). Electrical and Electrochemical Properties of Conducting polymers. *Polymers* 2017, 9, 150. pp. 2-32. Που είναι διαθέσιμο στο:
- The Royal Swedish Academy of Sciences. (2000). The Nobel Prize in Chemistry, 2000: Conductive polymers. pp. 1-16. Που είναι διαθέσιμο στο: https://www.google.gr/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=18&cad=rja&uact=8&ved=0ahUKEwjria_3oYDZAhXCh7QKHTjzCt04ChAWCEwwBw&url=https%3A%2F%2Fwww.nobelprize.org%2Fnobel_prizes%2Fchemistry%2Flaureates%2F2000%2Fadvanced-chemistryprize2000.pdf&usg=AOvVaw1ieC8gqDN2H3qA9FLOCE6C
- University of Virginia. Chapter 18. Electrical Conductivity. pp. 1-10. Που είναι διαθέσιμο στο: <http://people.virginia.edu/~lz2n/mse209/Chapter18c.pdf>
- Wainwright, S., Biggs, W., Currey J., Gosline J. (1976). *Mechanical Design in Organisms*. Princeton University Press. pp. 65-70. Που είναι διαθέσιμο στο: https://books.google.gr/books?id=7ZJvm_EPjBEC&pg=PA64&lpg=PA64&dq=factor+s+affecting+crystallinity+in+polymers&source=bl&ots=dXFLBfRirf&sig=zpIJfOfo5GgI9mjtF3bc5GIOYzQ&hl=en&sa=X&ved=0ahUKEwjZt53DtvHYAhVQDuwKHYEPDJQQ6AEInQEwFQ#v=onepage&q=factors%20affecting%20crystallinity%20in%20polymers&f=false
- Ziadan, K.M. (2012). Conducting polymers Application. In *New Polymers for Special Applications*", book edited by Ailton De Souza Gomes, ISBN 978-953-51-0744-6. pp. 1-21. Που είναι διαθέσιμο στο: http://cdn.intechopen.com/pdfs/38960/InTech-Conducting_polymers_application.pdf