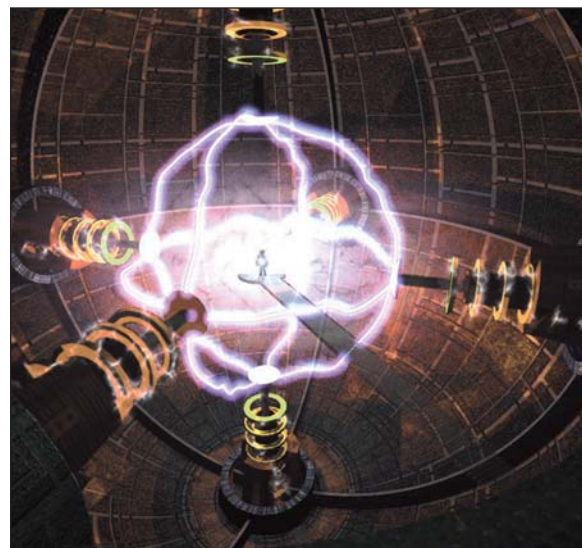


Здесь ток проводят полимеры

В XXI веке развитие высоких технологий будет связано с производством полипирролов

Екатерина Николаева



Проводящие ток полимеры были открыты 20 лет назад. Как часто случается, перспективы этого открытия научный мир оценил не сразу. Нобелевская премия за вклад в изучение проводящих полимеров была получена одним японским и двумя американскими учеными два года назад: в 2000 году ее обладателями стали Алан Хигер (Alan J. Heeger), профессор физики и директор Института полимеров и органических жидкостей Калифорнийского университета, Алан Макдиармид (Alan G. MacDiarmid), профессор химии из Пенсильванского университета, а также Хидеки Ширакава (Hideki Shirakawa), японский профессор из Института материаловедения Цукубского университета.

Трудно сказать, что больше поражает воображение — широта или перспективность применения проводящих полимеров. Нет никаких сомнений в том, что наука сделала очередной прорыв, сравнимый с изобретением автомобиля или компьютера, и новые материалы резко расширяют горизонты возможностей в области технократической деятельности человека.

История науки, и в частности вручения Нобелевской премии показала, что наиболее знаменательные открытия последние сто лет делаются на стыке

различных дисциплин. Так и в нашем случае — в разработке проводящих полимеров оказались задействованы органическая химия, катализ, электрохимия, координационная химия, химия твердого тела, физика твердого тела, теория проводимости, оптика.

Теория сейчас находится на этапе накопления: собирается банк данных проводящих материалов, их качеств, исследуются сферы возможного использования. Без сомнения, о новых проводящих материалах мы будем слышать все чаще. Полипиррол, политиофен, полианилин — новые модификации проводящих полимеров — были получены за последние годы. И это только начало пути.

Ученые вступили в так называемую «стадию создания модельных устройств». Химия проводящих полимерных соединений в ближайшем будущем даст миру принципиально новые промышленные каталитические, электронные и оптоэлектронные системы.

Горячий снег, тяжелый пух

Когда-то все мы знали, что полимеры — материал, обладающий хорошими электроизоляционными свойствами: неспособность полимеров проводить ток была аксиомой, усвоенной на уроках физики.

Именно это достоинство полимерных материалов определило сферу их использования. Впрочем, специалисты знали, что некоторые полимеры могут применяться при создании проводящих материалов — токопроводящих композитов. Композиты изготавливались из нержавеющей стали, углерода, углеродного волокна и термопластичных полимеров — полипропилена, поливинилхлорида, акрилонитрил-бутадиенистирола. Такие танделы использовали довольно широко в радио- и иной электронике с целью защиты от электростатических разрядов, радио- и электромагнитных помех. Но не более!

Два последних десятилетия перевернули представления о полимерах. Проводящие полимеры — совмещение несоместного. А поскольку этот материал искусственный, его открытие не могло быть случайным. Фактически ученым удалось предсказать, какой должна быть молекула полимера, чтобы он мог проводить электричество — молекула проводящего полимера должна состоять из атомов углерода, соединенных по очереди одинарными и двойными химическими связями. Еще в ней должны быть так называемые «потенциально заряженные группы». Если внедрить в такую молекулу функциональную группу, легко «отдающую» электрон, то в

полимерном материале будут образовываться многочисленные свободные носители электрического заряда. Полимер становится проводящим: электрический ток течет через него также легко, как через традиционно используемые для этих целей металлы.

Новые материалы подразделяют на виды:

1. Твердые полимерные электролиты (полимеры с ионной проводимостью).

2. Полимеры с электронной проводимостью.

2.1. Редокс-полимеры — соединения, где перенос электрона происходит в основном благодаря процессу окислительно-восстановительных реакций между соседними фрагментами полимерной цепи.

2.2. «Проводящие полимеры», или органические металлы, то есть полимеры, проводимость которых по механизму близка к электропроводности металлов.

Поговорим подробнее о полимерах с электронной проводимостью.

Редокс-полимеры

Редокс-полимеры, так называемые металлокомплексные соединения, получают в основном в процессе электрохимической полимеризации исходных мономерных комплексных соединений (и плоскокватратной, и октаэдрической конфигурации).

Значительный минус редокс-полимеров в том, что их проводимость намного ниже, чем у органических металлов. Объясняется это рядом факторов, в том числе ограниченностью скоростей редокс-реакций. Впрочем, этот минус окупается заметными плюсами.

В числе достоинств редокс-полимеров следующие моменты:

■ Эти материалы имеют большие возможности (в сравнении с органическими соединениями) для управления их свойствами за счет варьирования природы (электронной структуры) металлоческого центра. Таким образом, появляются новые возможности для управления оптическими свойствами полимеров с помощью электрического управляющего сигнала;

■ ряд редокс-полимеров — аналоги незаменимых природных ферментов — биокатализаторов, например, пероксидазы и оксигеназы. Возможно, что это свойство даст ученым возможность создавать новые полимерные электрокаталитические системы, которые будут характеризоваться высокой степенью эффективности и селективности.

Проводящие полимеры

Пионером среди проводящих полимеров стал полиацетилен.

Хидеки Ширакава (Токийский технологический институт) впервые в истории получил проводящий полимер из ацетилена в 1974 году.

Тогда оно было похоже на серебристые твердые пленки. Первый синтезированный полиацетилен оказался непригодным для последующей переработки и был нестабилен на воздухе. Через три года этот же ученый (независимо от группы исследователей-американцев) сделал другое не менее интересное и важное открытие: в присутствии некоторых реагентов, в частности молекулярного йода, который может участвовать в реакции частичного окисления полиацетилена, его проводимость увеличивается в 109 раз.

Впоследствии были созданы полимеры с внутренней проводимостью. Они отличались от своего предшественника полиацетилена тем, что были устойчивы на воздухе, их стало можно перерабатывать, комбинировать с другими полимерными материалами для получения соединения с требуемой проводимостью. Полимерные материалы с внутренней проводимостью можно использовать в самых разнообразных модификациях — как волокна, пленки, в порошкообразном виде.

Несколько иной способ получения проводящих полимеров — электрохимическое окисление мономеров на поверхности инертного электрода.

В 1980 году Артом Диасом (IBM) был получен полипиррол.

Пиррол подвергался электрохимическому окислению в ацетонитрильном растворе, в который добавили перхлорат тетрабутиламмония с целью сделать его электропроводящим).

Интересно, что проводящий полимер можно вернуть в исходное непроводящее состояние. Для этого достаточно лишь поменять потенциал электрода. Специалисты называют проводящее состояние «окисленным», а непроводящее — «восстановленным». Переход из первого во второе осуществляется с выходом зарядкомпенсирующих противоионов из полимера в раствор электролита, в кото-

ром проводится процесс. При обратном процессе — они, напротив, переходят из раствора в полимер.

Аккумуляторные батареи

Именно здесь впервые нашли коммерческое применение проводящие полимеры. Положительный электрод в них изготавливается из полистирола, полианилина или полипиррола. Отрицательный — из лития либо его сплавов.

При разрядке аккумуляторной батареи электроны попадают с катода на анод. При этом происходит окисление лития, переходящего в электролит в виде ионов, заряженных положительно. Другими словами, происходит восстановление полимера: из него в электролит переходят зарядкомпенсирующие анионы. А обратный процесс, окисление, как известно, происходит при зарядке батарей от какого-либо внешнего источника тока. В качестве электролита применяются твердые полимеры (для этого изготавливаются так называемые полимерные мембраны, которые насыщаются солью лития) и «жидкие» — используется солевой раствор на основе пропиленкарбоната. Однако твердый электролит в силу отсутствия так называемой «жидкой фазы» считается менее опасным и более удобным в использовании.

Химически модифицированные электроды

Редокс-полимеры и проводящие полимеры применяются в электрокаталитических системах в основном при создании химически модифицированных электродов. Несколько слов об их структуре.

Электроды изготавливаются из химически инертного материала, на поверхность которого затем наносится слой проводящего полимера. Последний должен быть каталитически активным по отношению к протекающей в системе электрохимической реакции. Изготовление таких электродов позволяет увеличить число «традиционных» электродных материалов; создавать соединения с требуемыми характеристиками и свойствами; повышать избирательность действия электродных материалов.

Химически модифицированные электроды с нанесенными на них полимерами используются для катализа редокс-реакций с участием биомолекул (энзимов и коэнзимов); восстановления

стр. 30 ►

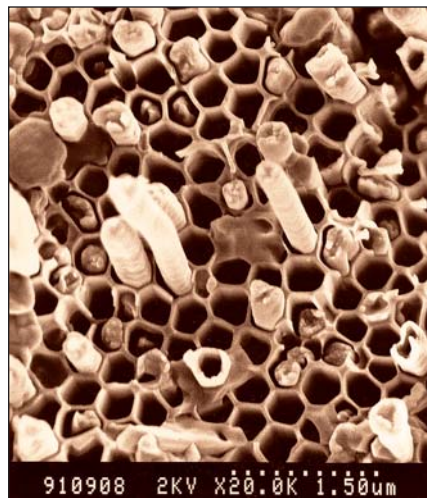
◀ стр. 29

диоксида углерода; восстановления галогенопроизводных предельных углеводородов; каталитического окисления метанола и предельных углеводородов в мягких условиях.

Пленки из проводящих полимеров в управляемых оптических устройствах

Пленки из проводящих полимерных материалов имеют свойство менять оптические параметры (например, цвет) в зависимости от уровня окисления. Человек научился к XXI веку этими оптическими параметрами управлять, в частности при регулировании уровня окисления — потенциалом электрода, на поверхность которого нанесен проводящий полимерный слой, изменение потенциала происходит при подаче электросигнала. В этом случае наблюдается электрохромный эффект, при котором редокс-полимеры при переходе из окисленного в восстановленное состояние изменяют свой цвет с темно-зеленого, оранжевого, красно-коричневого, синего (в зависимости от природы металлического центра и лигандного окружения) на желтый различных оттенков.

Кроме того, электрохромные полимеры наносят с помощью электрополимеризации на так называемые прозрачные электроды, представляющие собой кварцевые пластины с напыленным слоем прозрачных электропроводных оксидов олова и индия. С использованием данной технологии создаются электрохромные системы, которые находят широкое применение в



Полипирроловые стержни в металлических ячейках, увеличение — 20 000 раз

затворных и фильтрующих оптических устройствах, а также в производстве цветных дисплеев.

Хемотронные и сенсорные устройства

Полимерный проводящий материал меняет свою проводимость в зависимости от уровня окисления, который контролируется потенциалом управляющего электрода. Это важное свойство проводящих полимеров применяется для создания микроустройств, например, электрохимических транзисторов, в которых микроскопические платиновые или золотые электроды расположены в проводящем полимере на мизерном расстоянии (около 1 мкм). Действуют подобные устройства за счет окисления или восстановления полимера, при этом происходит изменение таких параметров, как проводимость и величина тока.

Но проводящие полимерные материалы, как полагают специалисты, менее удобны для применения их в микрохимических устройствах, чем редокс-полимеры. Редокс-полимеры более чувствительны к составу среды, в которой протекает реакция, а включение транзистора может осуществляться в узкой области напряжений, что позволяет более эффективно контролировать процесс.

Применение редокс-полимеров не ограничивается использованием в микрохимических транзисторах. На основе редокс-полимеров уже созданы электрохимические сенсорные элементы. Это стало возможным благодаря существованию редокс-систем с различными значениями стандартных потенциалов. Создание подобных устройств стало возможным благодаря тому, что существует зависимость свойств редокс-полимера от состава и концентрации компонентов электролита (кислорода, pH). Нанотехнологии при производстве так называемых хемотронных устройств позволяют уменьшить расстояния между микроэлектродами, которые в ближайшем будущем станут измеряться нанометрами. Уменьшение размеров позволит практически сравнять редокс-полимеры с органическими металлами в способности проводить ток.

«Электронный нос»

Область применения проводящих полимеров расширяется за счет их использования в качестве сенсорных датчиков. Полимерные датчики могут подавать сигнал о повышении температуры (некоторые из полимеров способны уменьшать проводимость при

перегреве), их электрические свойства могут меняться также при наличии в окружающей их среде некоторых веществ (молекулы этих веществ при проникновении в полимер вызывают изменения).

Материалами для таких сенсоров становятся, в частности, полимеры класса индолов, тиофенолов, полипирролов, анилинов или фуранов.

Применение полимеров для определения присутствия в среде определенного вещества базируется на тех же микроэлектронных технологиях, которые использовались в прежних металлооксидных сенсорах.

Нужно отметить, что металлооксидные сенсоры и сенсоры на основе проводящих полимеров имеют ряд существенных отличий, в частности:

- Металлооксидные сенсоры более доступны в коммерческом плане (они чаще используются для решения практических задач), полимерные пока доступны в меньшей степени.

- Металлооксидные сенсоры имеют предел обнаружения вещества в среде — 5–500 ppm, а сенсоры на основе проводящих полимеров — 0,1–100 ppm.

- Иногда говорят и о разных областях их применения, например, что металлооксидные используются чаще в микроэлектронных технологиях, а полимерные сенсоры — в технологии микропечати, однако, полимерные сенсоры в последнее время завоевывают все большее место.

К минусам металлооксидных сенсоров можно отнести достаточно высокую помеховую чувствительность сенсоров этого типа к парам воды и так называемую «склонность к дрейфу базовой линии». Кроме того, специалисты отмечают у этих сенсоров и такой недостаток, как «склонность к отравлению (необратимому ингибированию) за счет летучих соединений серы и некоторых других органических соединений». Однако широкое распространение именно этого типа сенсоров при всех недостатках объясняется коммерческой доступностью и низкой стоимостью металлооксидных сенсоров.

Сенсоры на основе проводящих полимеров работают при комнатных температурах, просты в эксплуатации и наладке при использовании в портативных устройствах. Они имеют высокую чувствительность, что позволяет определять наличие в окружающей среде веществ с концентрацией от 0,1 ppm (одна десятимиллионная), но это пока рекорд, чаще чувствительность находится в пределах 10–100 ppm.

Однако, как это всегда случается с новыми технологиями и материалами,

производство полимерных датчиков дорого и трудоемко, а воспроизводимость свойств материала в серии не удается точно контролировать.

Но при всех имеющихся недостатках быстрое развитие физикохимии, без сомнения, разрешит проблемы производства полимерных сенсоров. Исследователи считают наиболее перспективным так называемый донный тип сенсоров, на базе которого в ближайшее время могут быть предложены принципиально новые технические модификации «электронного носа» для первичного выявления и идентификации практически важных веществ и их смесей (ядовитые, сильнодействующие, наркотические вещества) во внелабораторных условиях.

Роботы и очень маленькие роботы

Уже сегодня существуют роботы, при создании которых активно используются проводящие полимеры, в частности, полипирролы. До сих пор эти роботы использовались в военной разведке, но в результате неизбежной и всепроникающей конверсии теперь они приспособлены для выполнения мирных работ в вентиляционных трубах и... теле человека.

В Линкопингском университете (Швеция) ученым удалось создать микроробот, размеры которого составляют 670 × 170 × 240 мкм, что позволяет ему и его собратьям функционировать в токопроводящих жидкостях (например, крови, моче). Именно полипиррол позволил осилить новые среды: без полипирролового покрытия роботы в этих средах быстро ломались.

Полипиррол — удивительный материал. Изготовленные из него части различных устройств способны при протекании через них электрического тока сокращаться как мышцы. Эту способность использовали ученые при конструировании «руки» микроробота, который может «брать» и исследовать даже клетки. Такие роботы могут заменить собой лабораторию и выполнять анализы, находясь непосредственно в жидкостных средах человеческого организма.

Полипирролы в теле человека

Ученые рассматривают полипиррол как возможный материал для изготовления искусственных нервов, которые будут вживляться в организм.

Еще одно медицинское применение — лекарственные имплантаты: полимер с внедренными в него молекулами ле-

карственных средств сможет выделять необходимую дозу лекарств в кровь по определенной программе с помощью электрических импульсов. Прогнозируется, что электропроводящие полимеры группы полипирролов смогут излечивать периферические нервы и повреждения спинного мозга. Полипирролы, внедренные в нервную ткань, под воздействием электричества способны «подталкивать» разорванные нервные волокна к восстановлению. Такие результаты были получены при испытаниях на крысах. Ученые Массачусетского технологического института и Гарвардского университета, где были получены лечебные полимеры, считают, что говорить о применении данных органических материалов в человеческом организме в ближайшем будущем рано — предстоят долгие лабораторные испытания, объектами которых станут животные.

Бытовые применения

Область применения проводящих полимерных материалов не ограничивается поражающим воображение созданием роботов и микроскопических устройств. Есть и более прозаические применения. Такие полимеры в промышленных масштабах используются как покрытия для поверхностей печатных плат, в качестве антикоррозионного покрытия трубопроводов, для установок очистки воды, жилых зданий, железнодорожных мостов, контейнеровозов.

Современное направление применения — телевизоры, радиоустройства, компьютерные мониторы, панели приборов автомобиля, солнечные батареи, мобильные телефоны. Мониторы, в том числе компьютеров, оборудуются защитными экранами с использованием в них все тех же проводящих полимеров. Здесь они заменяют кремний, ранее использовавшийся в офисной оргтехнике.

Используют проводящие полимеры для снятия и ограничения статического электричества — подложка фото-, видео- и другой пленки изготавливается из такого материала. Выпускаются даже окна со специальным проводящим полимерным покрытием, которое позволяет в зависимости от интенсивности дневного света менять пропускную способность стекла. Более того, как полагают некоторые исследователи, проводящие полимеры при быстрых темпах развития нанотехнологий позволят уменьшить размеры электронной техники (в том числе карманных компьютеров) до миниатюр наподобие часов или сережек.

Производство

Крупнейшими европейскими производителями полианилиновых проводящих полимеров являются германская компания Ormeson Chemie GmbH и финская Panipol Ltd. Первая компания образована в 1996 году и существует как дочернее предприятие Zipperling Kessler & Co, выпускает антикоррозионное покрытие для печатных плат из полианилина. Вторая фирма — Panipol Ltd отпочковалась от Neste Oyj в отдельный научно-исследовательский центр в 1998 году. Сейчас Panipol Ltd владеет заводом для расплавленных комплексных соединений, а также опытным предприятием для выпуска полианилиновых материалов (полианилин был получен в 1862 году, но до последнего времени никто не догадывался о его высоких электропроводящих свойствах).

Процесс полимеризации полианилина осваивается мировой промышленностью довольно активно. Проводящие полимерные материалы на основе полипиррола (под маркой «Baytron P») поставляются на рынок группой Bayer AG, которая предлагает проводящие полимеры, а полипирролы активно продвигает DSM.

Ситуация с проводящими полимерами на отечественном рынке такая же, как и во всем высокотехнологичном секторе — значительный научный потенциал при отсутствии инвестиций. Исследования ведутся, например, в Институте высокомолекулярных соединений РАН, однако в производство они не внедряются. Таким образом, через несколько лет Россия станет закупать за рубежом современные технологии для производства проводящих полимерных материалов, а что вероятнее — будет приобретать конечный продукт, выпущенный с использованием таких технологий.

Наше средство пока еще роскошь

Итак, проводящие полимеры достигли технического уровня, при котором они выдерживают конкуренцию с традиционными электропроводными материалами, и пригодны для коммерческого использования. Единственным, но традиционным и потому временным препятствием для роста потребления проводящих полимеров является их дороговизна.

С увеличением объемов производства в течение ближайших нескольких лет цена на проводящие полимеры снизится, и сюжет фантастического романа в который раз станет темой школьного урока физики. ■