

พอลิอะนิลีนและอนุพันธ์นำไฟฟ้า: การสังเคราะห์ และการประยุกต์ใช้งาน

Conductive polyaniline and its derivatives: synthesis and utilization

เสนอ ชัยรัมย์

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี อ.วารินชำราบ จ.อุบลราชธานี 34190

E-mail: chairam019@yahoo.com

บทคัดย่อ

บทความนี้กล่าวถึงพอลิอะนิลีนซึ่งเป็นพอลิเมอร์นำไฟฟ้าได้ชนิดหนึ่ง พอลิอะนิลีนและอนุพันธ์ถูกนำมาใช้ประโยชน์ในงานหลายๆ ด้านอย่างมาก เนื่องจากมีวิธีการสังเคราะห์ที่ง่าย มีความเสถียรต่อสภาพบรรยากาศและความชื้นสูง และราคาถูก โครงสร้างทางเคมีที่สำคัญของพอลิเมอร์กลุ่มพอลิอะนิลีน มีระบบแบบไพคอนจูเกต และวงแหวนอะโรมาติกที่มีอะตอมของฮาโลเจนไนโตรเจนอยู่ในวงแหวน เนื่องด้วยโครงสร้างที่มีสมบัติรีดอกซ์และเปลี่ยนไปตามค่าของพีเอช ทำให้พอลิอะนิลีนเป็นพอลิเมอร์อินทรีย์ที่นำไฟฟ้าที่มีการศึกษามากที่สุด การสังเคราะห์พอลิอะนิลีนและอนุพันธ์ มีวิธีการสังเคราะห์ทั่วไป ได้แก่ การสังเคราะห์ทางเคมี การสังเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า การสังเคราะห์โดยใช้แสง และการสังเคราะห์โดยใช้เอนไซม์เป็นตัวเร่ง ด้วยข้อดีหลายประการ ทำให้พอลิอะนิลีนและอนุพันธ์กลายเป็นพอลิเมอร์ที่มีการพัฒนาและนำมาใช้ประโยชน์ทั้งในด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีเป็นอย่างมากในปัจจุบัน

คำสำคัญ: พอลิเมอร์ที่นำไฟฟ้า, พอลิอะนิลีน, อนุพันธ์พอลิอะนิลีน

Abstract

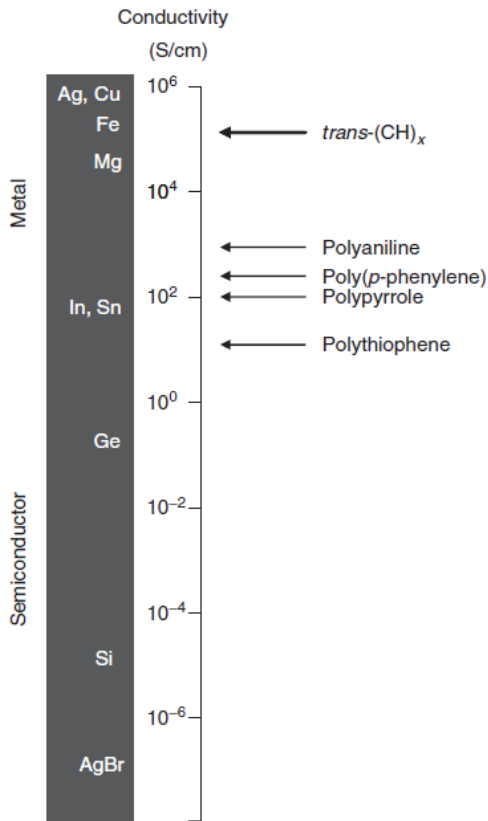
This review article mentions the polyaniline (PAni) that is one kind of the conductive polymers. PAni and its derivatives have been widely used in various fields, due to their easy synthetic process, good environmental stability and cheapness. The important structure of PAni family is the π -conjugated system and aromatic ring containing the nitrogen atom. Due to the reversible redox and pH-switching properties, PAni has been the most extensively studies in the conductive organic polymers. PAni and its derivatives have commonly synthesized through the chemical polymerization, electrochemical polymerization, photochemical-initiated polymerization and enzyme-catalyzed polymerization. Based on their advantages, PAni and its derivatives have been currently being developed and used in a wide range of potential applications including science and technology.

Keywords : Conductive polymer, Polyaniline, Polyaniline derivatives

1. บทนำ

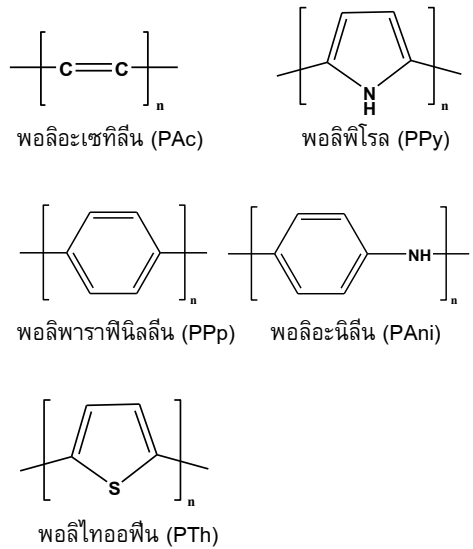
ในปัจจุบัน พอลิเมอร์สังเคราะห์กลายเป็นที่นิยมและมีการนำไปประยุกต์ใช้งานมากกว่าพอลิเมอร์ที่ได้จากธรรมชาติทั้งในด้านวิทยาศาสตร์ เทคโนโลยี และอุตสาหกรรม เป็นที่รู้จักกันมากกว่าร้อยปี พอลิเมอร์สังเคราะห์ส่วนใหญ่มีสมบัติเป็นฉนวนไฟฟ้า แต่มีพอลิเมอร์บางกลุ่มที่แสดงสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำหรือนำไฟฟ้าได้ พอลิเมอร์นำไฟฟ้าซึ่งเป็นพอลิเมอร์ชนิดใหม่นี้ ถูกค้นพบ เมื่อ ปี ค.ศ. 1976 โดย อัลัน เจ ฮีเกอร์ (Alan J. Heeger) อัลัน จี แมกไดอาร์มิด (Alan G. MacDiarmid) และ ฮิเดกิ ชิรากาวา (Hideki Shirakawa) และต่อมาทั้งสามท่านได้รับรางวัลโนเบล สาขาเคมีร่วมกันในปี ค.ศ. 2000 ที่ร่วมกันค้นพบและศึกษาการสังเคราะห์พอลิ

อะเซทิลีนผลึก (Crystalline polyacetylene) ที่มีค่าการนำไฟฟ้าเทียบเท่าโลหะ [1], [2], [3], [4] การค้นพบของทั้งสามท่านทำให้เกิดการตื่นตัวในบรรดานักวิทยาศาสตร์เป็นอย่างมากในการพัฒนาพอลิเมอร์นำไฟฟ้าชนิดใหม่ให้มีคุณสมบัติตามความต้องการที่จะนำไปใช้งาน ซึ่งอาจกล่าวได้ว่า ในศตวรรษที่ 21 โลกกำลังจะเปลี่ยนโฉมครั้งใหญ่จากศาสตร์ของแบบแข็งๆ ไปเป็นศาสตร์ของแบบอ่อนๆ หรือกล่าวอีกนัยหนึ่งว่า โลกกำลังเปลี่ยนจากศตวรรษของฟิสิกส์ไปสู่ศตวรรษของเคมี และนำอุตสาหกรรมสารกึ่งตัวนำที่มีอยู่ในโลกไปสู่ยุคอุตสาหกรรมใหม่ ซึ่งไม่มีใครเคยคิดมาก่อนเลยว่าอุตสาหกรรมสารกึ่งตัวนำไฟฟ้าจะมาจากสารอินทรีย์



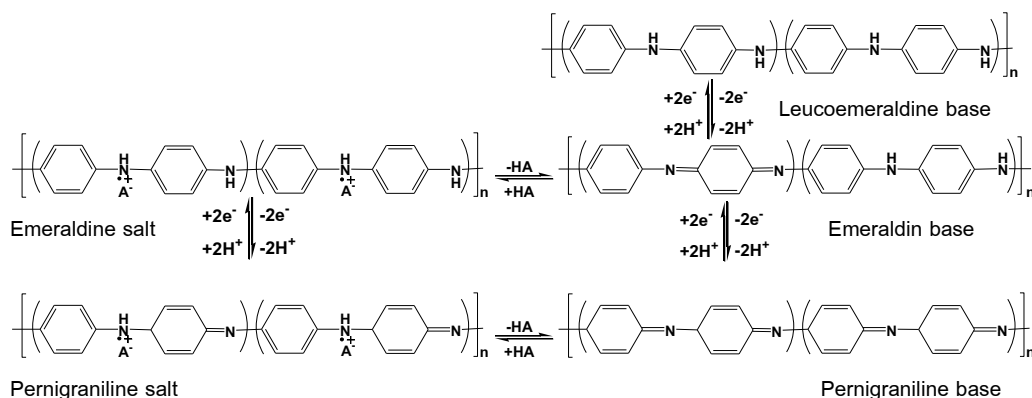
รูปที่ 1 ค่าการนำไฟฟ้าของโลหะบางตัวและพอลิเมอร์นำไฟฟ้าที่ผ่านกระบวนการโด๊ป [5], [6]

โครงสร้างทางเคมีที่สำคัญของพอลิเมอร์กลุ่มนี้ คือ มีระบบแบบไพคอนจูเกต (π -conjugated system) ซึ่งเป็นอะตอมของคาร์บอนต่อกันอยู่ด้วยพันธะคู่สลับกับพันธะเดี่ยว หรือมีวงแหวนอะโรมาติก (Aromatic ring) หรือมีอะตอมของธาตุไนโตรเจนและกำมะถันอยู่ในวงแหวน ทำให้พอลิเมอร์กลุ่มนี้มีคุณสมบัติในการกระจายอิเล็กตรอนได้ดี นอกจากนั้นแล้ว ความสามารถในการนำไฟฟ้าขึ้นอยู่กับชนิดของพอลิเมอร์ วิธีการสังเคราะห์ และการโด๊ป (Doping process) กระบวนการการโด๊ปทำให้พอลิเมอร์นำไฟฟ้า ซึ่งอาศัยปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน หรือรีดอกซ์ (Oxidation-reduction or redox reaction) การโด๊ปทำให้พอลิเมอร์เหล่านี้ซึ่งจากเดิมเป็นฉนวนเปลี่ยนเป็นวัสดุที่สามารถนำไฟฟ้าได้ดีเสมือนเป็นโลหะ ดังแสดงในรูปที่ 1 แต่อย่างไรก็ตาม สภาพตัวนำและฉนวนไฟฟ้าของพอลิเมอร์กลุ่มนี้สามารถผันกลับได้



รูปที่ 2 สูตรโครงสร้างทั่วไปของพอลิอะเซทิลีน (PAC) พอลิไพโรล (PPy) พอลิอะนิลีน (PAni) พอลิพาราฟีนิลีน (PPp) และพอลิไทออเฟน (PTh) [6]

พอลิเมอร์นำไฟฟ้าที่รู้จักกันดี ได้แก่ พอลิอะเซทิลีน (Polyacetylene, PAC) พอลิไพโรล (Polypyrrole, PPy) พอลิอะนิลีน (Polyaniline, PAni) พอลิพาราฟีนิลีน (Poly(p-phenylene), PPp) และพอลิไทออเฟน (Polythiophene, PTh) เป็นต้น [6] สูตรโครงสร้างทั่วไปของพอลิเมอร์ดังกล่าวแสดงในรูปที่ 2 ในบรรดาพอลิเมอร์ที่นำไฟฟ้านี้ พอลิอะนิลีนมีคุณสมบัติเฉพาะที่พิเศษกว่าตัวอื่นๆ กล่าวคือ มีความหลากหลายของโครงสร้างทางเคมีที่เปลี่ยนแปลงไปตามค่าของพีเอช ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยารีดอกซ์ ดังแสดงในรูปที่ 3 แต่อย่างไรก็ตาม เกลือเอมเมอร์ลด์ดีน (Emeraldine salt, ES) เป็นโครงสร้างทางเคมีของพอลิอะนิลีนเพียงแบบเดียวเท่านั้นที่นำไฟฟ้าได้ดี นอกจากนั้นแล้วพอลิอะนิลีนยังมีความหลากหลายของสี (เหลือง-เขียว-น้ำเงิน-ม่วง) ซึ่งเกิดจากกระบวนการการเปลี่ยนกลับไปมาของสีภายใต้อิทธิพลของศักย์ไฟฟ้าที่เปลี่ยนแปลงไป ซึ่งเรียกว่า สมบัติอิเล็กโตรโครมิก (Electrochromic properties)

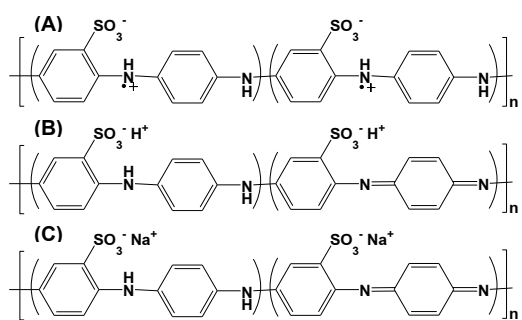


รูปที่ 3 โครงสร้างทางเคมีของพอลิอะนิลีนแบบต่างๆ ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยารีดอกซ์ [6], [7]

เนื่องจากมีวิธีการสังเคราะห์ที่ง่าย มีความเสถียรต่อสภาพบรรยากาศและความชื้นสูง และราคาถูก ทำให้พอลิอะนิลีนเป็นพอลิเมอร์ที่ได้รับความสนใจและการนำมาใช้ประโยชน์อย่างมาก แต่ข้อจำกัดของการนำพอลิอะนิลีนไปใช้งานซึ่งเหมือนกับพอลิเมอร์นำไฟฟ้าส่วนใหญ่ คือความสามารถในการละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ทั่วไป และการหลอมเหลวที่ทำได้ยาก เนื่องมาจากระบบแบบไพคอนจูเกตที่มีแรงยึดเหนี่ยวไพ-ไพ (π - π interactions) ระหว่างโครงสร้างหลักของสายโซ่พอลิอะนิลีนที่แข็งแรงมาก ทำให้การนำไปขึ้นรูปยาก ซึ่งเป็นอุปสรรคสำคัญในการนำไปใช้ประโยชน์

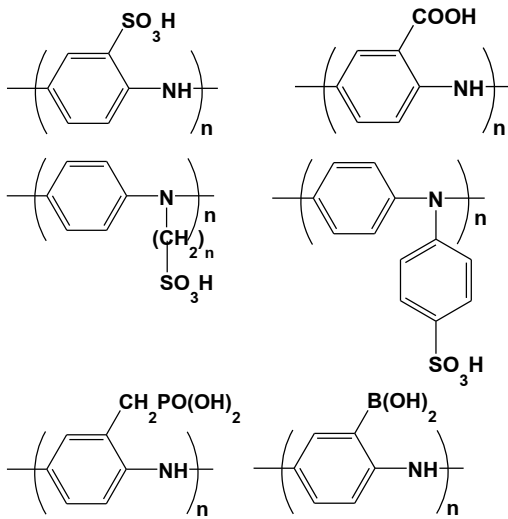
OR) ไฮดรอกซิล (Hydroxyl, -OH) อะมิโน (Amino, -NH₂) หรือ ฮาโลเจน (Halogens, -X) เป็นต้น กระบวนการนี้สามารถช่วยทำให้พอลิอะนิลีนละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ทั่วไปได้ดียิ่งขึ้น แต่อย่างไรก็ตาม เนื่องจากผลของสเตอริก (Steric effect) การเปลี่ยนแปลงดังกล่าวเป็นผลให้พอลิอะนิลีนมีค่าการนำไฟฟ้าและมวลโมเลกุลที่ต่ำ

ถึงแม้ว่า การเติมหมู่แทนที่ต่างๆ จะทำให้พอลิอะนิลีนละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ทั่วไปได้ดียิ่งขึ้น แต่ยังมีปัจจัยอื่นๆ เช่น การไม่ละลายในน้ำ การนำไฟฟ้าที่ขึ้นอยู่กับพีเอช ความสามารถเชิงไฟฟ้าเคมี ที่เป็นข้อจำกัดในการนำอนุพันธ์พอลิอะนิลีนไปใช้งานด้วยเช่นกัน เพื่อที่จะเอาชนะข้อจำกัดต่างๆ เหล่านี้ นักวิทยาศาสตร์จึงได้พยายามคิดหาวิธีการที่จะช่วยให้พอลิอะนิลีนละลายในน้ำ แต่ยังคงคุณสมบัติในการนำไฟฟ้าและความสามารถเชิงไฟฟ้าเคมี ในปี ค.ศ. 1990 Jaing และ Epstein [8] เป็นคณะวิจัยแรกที่ได้รับงานอนุพันธ์พอลิอะนิลีนที่ละลายในน้ำ โดยมีหมู่ซัลโฟเนต (Sulfonate groups, -SO₃⁻) ทำหน้าที่เป็นตัวได้ปไอออนลบภายในโมเลกุลให้กับไอออนบวกในโตรเจนอะตอมที่ถูกโปรตอนเตบนสายโซ่ของพอลิเมอร์ กระบวนการนี้เรียกว่า การได้ปตัวเองของพอลิเมอร์ (Self-doped polymer) ในสภาวะที่เป็นกลาง อนุพันธ์พอลิอะนิลีนที่มีหมู่ซัลโฟเนตเป็นหมู่แทนที่บนวงเบนซีนจะมีโครงสร้างดังแสดงในรูปที่ 4A สิ่งที่แตกต่างกันจากพอลิอะนิลีน คือ อนุพันธ์ตัวนี้สามารถละลายได้ทั้งในสภาวะที่เป็นกรดและด่าง เมื่ออยู่ในสภาวะที่เป็นกรดจะมีโครงสร้างดังแสดงในรูปที่ 4B และเมื่ออยู่ในสภาวะที่เป็นด่างจะมีโครงสร้างดังแสดงในรูปที่ 4C ตามลำดับ



รูปที่ 4 โครงสร้างทั่วไปของอนุพันธ์พอลิอะนิลีนที่มีหมู่ซัลโฟเนตเป็นหมู่แทนที่บนวงเบนซีน ในสภาวะที่เป็น (A) กลาง (B) กรด และ (C) ด่าง [8]

เพื่อปรับปรุงคุณสมบัติให้เหมาะสมต่อการนำไปใช้งาน นักวิทยาศาสตร์ได้พยายามพัฒนาวิธีการสังเคราะห์พอลิอะนิลีนและอนุพันธ์ โดยการเติมหมู่แทนที่ (Substituents) ต่างๆ บนสายโซ่หลักของพอลิอะนิลีน ตัวอย่างของหมู่แทนที่ที่นิยมได้แก่ อัลคิล (Alkyl, -R) เอริล (Aryl, -Ar) อัลคอกซี (Alkoxy, -



รูปที่ 5 โครงสร้างทั่วไปของอนุพันธ์พอลิอะนิลีนนำไฟฟ้าที่มีการโด๊ปตัวเองแต่ละชนิด

การโด๊ปตัวเองของพอลิเมอร์นำไฟฟ้าสามารถทำได้ทั้งการเติมหมู่แทนที่ลงบนมอนอเมอร์ก่อนกระบวนการพอลิเมอไรเซชัน และพอลิเมอร์หลังกระบวนการพอลิเมอไรเซชัน หมู่แทนที่ต่างๆ ที่มีการนำมาใช้ในการสังเคราะห์อนุพันธ์ของพอลิอะนิลีนที่มีการโด๊ปตัวเอง ได้แก่ ซัลโฟนิก แอซิด (Sulfonic acid) [9] คาร์บอกซิลิก แอซิด (Carboxylic acid) [10] อัลคิลและอัลคอกซีซัลโฟนิก แอซิด (Alkyl and alkoxy sulfonic acid) [11], [12], [13] ฟอสโฟนิก แอซิด (Phosphonic acid) [14] และโบโรนิก แอซิด (Boronic acid) [15] สูตรโครงสร้างทั่วไปของอนุพันธ์พอลิอะนิลีนนำไฟฟ้าที่มีการโด๊ปตัวเอง ดังกล่าวแสดงในรูปที่ 5 ข้อดีของการโด๊ปด้วยหมู่แทนที่ต่างๆ เหล่านี้ คือ ทำให้อนุพันธ์ของพอลิอะนิลีนที่มีการโด๊ปตัวเองละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ทั่วไป เช่น ไซลีน (Xylene) คลอโรฟอร์ม (Chloroform) หรือ เมตา-ครีซอล (*m*-Cresol) ได้ดีขึ้น

2. การสังเคราะห์พอลิอะนิลีนและอนุพันธ์

การสังเคราะห์พอลิเมอร์เป็นการรวมมอนอเมอร์ซึ่งเป็นโมเลกุลที่เป็นหน่วยย่อยเชื่อมเข้าด้วยกันด้วยพันธะโคเวเลนต์ ในระหว่างกระบวนการเกิดพอลิเมอร์ หมู่ทางเคมีบางตัวจะหลุดออกจากหน่วยย่อย และได้พอลิเมอร์ที่เกิดจากหน่วยย่อยซ้ำๆ กัน โดยทั่วไป การสังเคราะห์พอลิเมอร์นำไฟฟ้าซึ่งรวมพอลิอะนิลีนและอนุพันธ์ มีวิธีการสังเคราะห์ที่สำคัญๆ ได้แก่ การสังเคราะห์ทางเคมี (Chemical polymerization) การสังเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical polymerization) การสังเคราะห์โดยใช้แสง (Photochemical-initiated

polymerization) และการสังเคราะห์โดยใช้เอนไซม์เป็นตัวเร่ง (Enzyme-catalyzed polymerization) ดังรายละเอียดต่อไปนี้

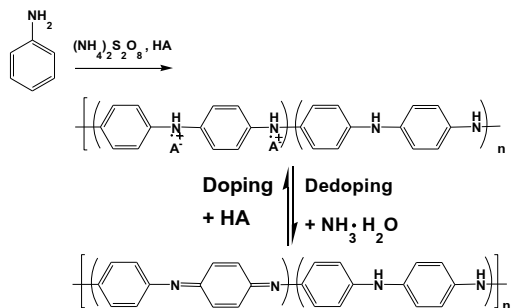
2.1 การสังเคราะห์ทางเคมี

การสังเคราะห์ทางเคมีเป็นวิธีการที่ง่ายและสะดวกในการสังเคราะห์พอลิอะนิลีนและอนุพันธ์ และได้รับความนิยมอย่างมากในการสังเคราะห์พอลิเมอร์เชิงการค้า โดยทั่วไป การสังเคราะห์ทางเคมีสามารถทำได้โดยใช้สารเคมีที่มีคุณสมบัติเป็นตัวออกซิเดนต์ (Oxidants) ที่แรง เช่น แอมโมเนียเปอร์ซัลเฟต (Ammonium persulfate) เฟอร์ริก ไอออน (Ferric ions) เปอร์แมงกาเนตไอออน (Permanganate ions) หรือ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen peroxide) [16] เป็นต้น แอมโมเนียเปอร์ซัลเฟตเป็นตัวออกซิเดนต์ที่ได้รับความนิยมและถูกนำมาใช้ในการสังเคราะห์พอลิอะนิลีนและอนุพันธ์มากที่สุด [17] โดยทั่วไปพอลิอะนิลีนและอนุพันธ์ไม่ละลายในน้ำ แต่ละลายในกรด (HA) เช่น กรดไฮโดรคลอริก (HCl) หรือ กรดซัลฟิวริก (H₂SO₄) ดังแสดงในรูปที่ 6 เพราะฉะนั้นในกระบวนการสังเคราะห์ ไอออนลบ HSO₄⁻ หรือ SO₄²⁻ จะทำหน้าที่เป็นตัวโด๊ปให้กับสายโซ่หลักของพอลิเมอร์ อุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการสังเคราะห์ทางเคมีอยู่ในช่วง 1-5 °C ซึ่งจะทำให้ได้พอลิอะนิลีนและอนุพันธ์ที่มีมวลโมเลกุลอยู่ในช่วง 30,000 – 60,000 g mol⁻¹

2.2 การสังเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า

การสังเคราะห์พอลิอะนิลีนและอนุพันธ์ด้วยวิธีการทางเคมีไฟฟ้าเป็นวิธีการที่มีประโยชน์อย่างมากในการเตรียมแผ่นฟิล์มที่ติดอยู่บนผิวของขั้วไฟฟ้า (Electrode) ข้อดีของวิธีการทางเคมีไฟฟ้า คือ กระบวนการสังเคราะห์ทำได้ง่าย รวดเร็ว สามารถสังเคราะห์ทั้งสภาวะที่มีน้ำและไม่ใช่น้ำเป็นตัวทำละลาย จึงได้รับความนิยมอย่างมากในงานด้านเคมีวิเคราะห์ แต่ข้อเสียของวิธีการทางเคมีไฟฟ้า คือ ต้องการเครื่องมือทางเคมีไฟฟ้า ต้องการขั้วไฟฟ้าใช้งาน (Working electrode, WE) ขั้วไฟฟ้าตรงข้าม (Counter electrode, CE) และขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode, RE) ขั้วไฟฟ้าใช้งานที่ใช้ต้องเป็นวัสดุที่นำไฟฟ้าได้ เช่น ขั้วกลาสคาร์บอน (Glassy carbon, GC) ขั้วโลหะทอง (Gold, Au) แพลตินัม (Platinum, Pt) หรือ ซัอินเดียม-ดีบุก ทินออกไซด์ (Indium-doped tin oxide, ITO) ที่เคลือบบนกระจก รวมทั้งขนาดและรูปร่างของขั้วไฟฟ้าต้องเหมาะสมกับเครื่องมือด้วย โดยทั่วไปมอนอเมอร์อะนิลีนและอนุพันธ์ไม่ละลายในน้ำ แต่ละลายในสารละลายกรด (HA) ซึ่งเกิดจากหมู่อะมิโน (-NH₂) ของอะนิลีนและอนุพันธ์ทำปฏิกิริยากับกรดเกิดเป็นเกลือแอมโมเนียม (-NH₃⁺A⁻) เมื่อมีการให้ศักย์ไฟฟ้าที่ประมาณ 0.9 – 1.1 V

(vs. Ag/AgCl) มอนอเมอร์อะนิลีนและอนุพันธ์จะถูกออกซิไดซ์ และเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันในที่สุด [18], [19] เนื่องจากสังเคราะห์ในสารละลายกรด พอลิเมอร์ที่ได้จะอยู่ในสภาพที่ถูกโด๊ปและ อยู่ในรูปเกลือเอมเมอร์ลิตินซึ่งนำไฟฟ้าได้ พร้อมทั้งจะนำไปประยุกต์ใช้งานด้านอื่นๆ เช่น ใช้เป็นขั้วไฟฟ้าใช้งานในงานด้านเซนเซอร์ (Sensors) เป็นต้น



รูปที่ 6 การสังเคราะห์พอลิอะนิลีนและอนุพันธ์ด้วยวิธีการทางเคมี

2.3 การสังเคราะห์โดยใช้แสง

นอกจากวิธีการสังเคราะห์ทางเคมีและเคมีไฟฟ้าแล้ว การสังเคราะห์พอลิอะนิลีนและอนุพันธ์โดยใช้แสงเป็นอีกหนึ่งวิธีการที่กำลังได้รับความสนใจจากนักวิทยาศาสตร์ เมื่อเปรียบเทียบกับวิธีการสังเคราะห์ทางเคมีและเคมีไฟฟ้า การสังเคราะห์โดยใช้แสงมีข้อดี คือ เป็นกระบวนการที่ไม่เป็นภัยต่อสุขภาพของผู้ทดลอง สภาพะการทดลองเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมน้อยกว่า อีกทั้งยังมีต้นทุนในกระบวนการสังเคราะห์ต่ำกว่า การสังเคราะห์โดยใช้แสงเป็นอีกหนึ่งวิธีการที่มีประโยชน์อย่างมากในการเตรียมแผ่นฟิล์มที่ติดอยู่บนผิวของขั้วไฟฟ้า ซึ่งทำได้โดยการฉายแสงลงบนแผ่นฟิล์มที่มี $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ และ เมทิลไวโอลเจน (methylviologen, MV^{2+}) เมื่อ $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ ดูดกลืนแสงที่ 452 nm จะทำให้เกิด $^*[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ หลังจากนั้น การถ่ายโอนอิเล็กตรอนจาก $^*[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ ไปยัง MV^{2+} จะได้ $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{3+}$ ซึ่งเป็นตัวออกซิไดซ์ที่แรงพอจะทำให้เกิดกระบวนการพอลิเมอร์ไรเซชันของพอลิอะนิลีนและอนุพันธ์ได้ [20], [21] นอกจากการใช้ $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ แล้ว ยังมีการนำสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะรูทีเนียมตัวอื่นๆ เช่น $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ มาใช้ในกระบวนการสังเคราะห์

2.4 การสังเคราะห์โดยใช้เอนไซม์เป็นตัวเร่ง

เมื่อไม่นานมานี้ การสังเคราะห์พอลิอะนิลีนและอนุพันธ์โดยใช้เอนไซม์ เช่น ฮอร์สเรดิชเพอร์ออกซิเดส (Horseradish peroxidase, HRP) [22], [23] สามารถนำมาใช้

เป็นตัวเร่งในกระบวนการพอลิเมอร์ไรเซชันแทนการใช้ตัวออกซิเดนต์ต่างๆ ถึงแม้วิธีการนี้จะมีประโยชน์ คือ เป็นกระบวนการที่ไม่เป็นภัยต่อสุขภาพของผู้ทดลอง สภาพะการทดลองไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม เช่นเดียวกับกับการสังเคราะห์โดยใช้แสง แต่พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้มักจะมีมวลโมเลกุลต่ำและยังมีกิ่งก้านสาขาเป็นจำนวนมาก ดังนั้น การสังเคราะห์โดยใช้เอนไซม์เป็นตัวเร่งจึงไม่เป็นที่นิยมในหมู่นักวิทยาศาสตร์

3. การประยุกต์ใช้งานพอลิอะนิลีนและอนุพันธ์

ด้วยข้อดีหลายประการ อาทิ มีวิธีการสังเคราะห์ที่หลากหลาย มีกระบวนการสังเคราะห์ที่ง่าย มีความเสถียรต่อสภาพบรรยากาศและความชื้นสูง และราคาถูก ทำให้พอลิอะนิลีนและอนุพันธ์กลายเป็นพอลิเมอร์ที่ได้รับความสนใจและมีการนำมาใช้ประโยชน์ทั้งในด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีเป็นอย่างมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่ง การนำไปทำเซนเซอร์ (Sensors) และการผลิตถ่านชาร์จิลิเทียม (Lithium-ion rechargeable batteries) ดังต่อไปนี้

3.1 เซนเซอร์

การวิเคราะห์เพื่อตรวจวัดปริมาณสารต่างๆ มีความสำคัญมากในงานทางเคมีวิเคราะห์ ดังนั้น เซนเซอร์จึงเป็นอุปกรณ์ที่จำเป็นในห้องปฏิบัติการที่ทำหน้าที่แปลงสัญญาณจากปฏิกิริยาเคมีเป็นสัญญาณไฟฟ้าที่สามารถตรวจวัดและบันทึกได้ เซนเซอร์ที่ใช้ฟิล์มของพอลิเมอร์นำไฟฟ้า โดยเฉพาะพอลิอะนิลีนและอนุพันธ์ มีการนำมาประยุกต์ใช้ในกระบวนการที่หลากหลาย ตั้งแต่การควบคุมคุณภาพทางสิ่งแวดล้อม ไปจนกระทั่งการวินิจฉัยโรคทางการแพทย์ ในช่วงหลายปีที่ผ่านมา เซนเซอร์ที่ใช้ฟิล์มของพอลิอะนิลีนและอนุพันธ์ได้ถูกนำมาใช้เป็นตัวตรวจวัดโมเลกุลสารทางเคมี (Chemical sensors) เช่น ตรวจวัดแก๊สแอมโมเนีย (Ammonia, NH_3) [24] ตรวจวัดปริมาณวิตามินซีหรือกรดแอสคอร์บิก (Ascorbic acid) [25], [26] และตัวตรวจวัดโมเลกุลสารทางชีวภาพ (Biosensors) เช่น กลูโคส (Glucose) [27], [28], [29] เป็นต้น จุดเด่นของเซนเซอร์ชนิดนี้คือ สามารถใช้งานได้หลากหลายที่อุณหภูมิต่างๆ ตัวเซนเซอร์มีความไวสูงในการตอบสนอง สามารถตรวจวัดโมเลกุลที่มีความเข้มข้นระดับต่างๆ และมีความเสถียรในระหว่างที่ใช้งาน

3.2 ถ่านชาร์จิลิเทียม

เนื่องจากลิเทียมเป็นโลหะที่เบาเบาที่สุด และให้ศักย์ไฟฟ้าที่สูง ทำให้ถ่านลิเทียมถูกนำมาใช้อย่างแพร่หลายในโทรศัพท์มือถือ หรือ เครื่องบินเล็กบังคับวิทยุ เป็นต้น แต่อย่างไรก็ตาม ถ่านลิเทียมแบบธรรมดาที่มีข้อจำกัด คือ เสียหาย

ง่ายและไม่สามารถชาร์จซ้ำได้อีก เพื่อให้ดำเนินงานได้อย่างปลอดภัย มีอายุการใช้งานที่ยาวนาน และนำมาชาร์จซ้ำได้หลาย ๆ ครั้ง จึงจำเป็นต้องมีการพัฒนาถ่านลิเทียมให้มีคุณภาพดีขึ้น จากงานวิจัยหลายๆ ชิ้น พบว่า ถ่านชาร์จลิเทียมพอลิอะนิลีนมีประสิทธิภาพสูงกว่าถ่านลิเทียมแบบธรรมดา [30], [31], [32] นอกจากนั้นแล้ว ถ่านชาร์จลิเทียมพอลิเมอร์นี้ยังง่ายต่อการผลิต มีความแข็งแรง ปลอดภัย และบางทำให้สามารถผลิตถ่านชาร์จลิเทียมพอลิเมอร์ให้มีรูปทรงต่างๆ ตามความต้องการใช้งาน

4. สรุปและเสนอแนะ

ปัจจุบัน พอลิอะนิลีนและอนุพันธ์เป็นพอลิเมอร์ที่ถูกนำมาใช้ประโยชน์ในงานหลายๆ ด้าน เนื่องจากมีวิธีการสังเคราะห์ที่ง่าย มีความเสถียรต่อสภาพบรรยากาศและความชื้นสูง และมีราคาถูก วิธีการสังเคราะห์พอลิอะนิลีนที่สำคัญๆ ได้แก่ การสังเคราะห์ทางเคมี การสังเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า การสังเคราะห์โดยใช้แสง และการสังเคราะห์โดยใช้เอนไซม์เป็นตัวเร่ง จากข้อดีหลายประการดังที่กล่าวข้างต้น ทำให้พอลิอะนิลีนและอนุพันธ์กลายเป็นพอลิเมอร์ที่มีการพัฒนาและนำมาใช้ประโยชน์ทั้งในด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีเป็นอย่างมากในปัจจุบัน

5. กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี

6. บรรณานุกรม

- [1] Chiang, C.K.; Fincher, C.R., Jr.; Park, Y.W.; Heeger, A.J.; Shirakawa, H.; Louis, E.J.; Gau, S.C.; MacDiarmid, A.G. 1977. "Electrical conductivity in doped polyacetylene" **Phys. Rev. Lett.** 39, 1098.
- [2] Heeger, A.J. 2001. "Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials (nobel lecture)" **Angew. Chem. Int. Ed.** 40, 2591.
- [3] MacDiarmid, A.G. 2001. "Synthetic metals: A novel role for organic polymers (nobel lecture)" **Angew. Chem. Int. Ed.** 40, 2581.
- [4] Shirakawa, H. 2001. "The discovery of polyacetylene film: The dawning of an era of conducting polymers (nobel lecture)" **Angew. Chem. Int. Ed.** 40, 2574.
- [5] Freund, M.S.; Deore, B. 2007. **Self-doped conducting polymers.** Weinheim: John Wiley & Sons.
- [6] Bhadra, S.; Khastgir, D.; Singha, N.K.; Lee, J.H. 2009. "Progress in preparation, processing and applications of polyaniline" **Prog. Polym. Sci.** 34, 783.
- [7] Li, D.; Huang, J.; Kaner, R.B. 2008. "Polyaniline nanofibers: A unique polymer nanostructure for versatile applications" **Acc. Chem. Res.** 42, 135.
- [8] Yue, J.; Epstein, A.J. 1990. "Synthesis of self-doped conducting polyaniline" **J. Am. Chem. Soc.** 112, 2800.
- [9] Yue, J.; Gordon, G.; Epstein, A.J. 1992. "Comparison of different synthetic routes for sulphonation of polyaniline" **Polymer** 33, 4410.
- [10] Chan, H.S.O.; Ng, S.C.; Sim, W.S.; Tan, K.L.; Tan, B.T.G. 1992. "Preparation and characterization of electrically conducting copolymers of aniline and anthranilic acid: evidence for self-doping by x-ray photoelectron spectroscopy" **Macromolecules** 25, 6029.
- [11] Hany, P.; Geniès, E.M.; Santier, C. 1989. "Polyanilines with covalently bonded alkyl sulfonates as doping agent. Synthesis and properties" **Synth. Met.** 31, 369.
- [12] Bergeron, J.Y.; Chevalier, J.W.; Dao, L.H. 1990. "Water-soluble conducting poly(aniline) polymer" **J. Chem. Soc., Chem. Commun.** 180.
- [13] Nguyen, M.T.; Kasai, P.; Miller, J.L.; Diaz, A.F. 1994. "Synthesis and properties of novel water-soluble conducting polyaniline copolymers" **Macromolecules.** 27, 3625.
- [14] Ng, S.C.; Chan, H.S.O.; Huang, H.H.; Ho, P.K.H. 1995. "Poly(o-aminobenzylphosphonic acid): a novel water soluble, self-doped functionalized polyaniline" **J. Chem. Soc., Chem. Commun.** 1327.

- [15] Deore, B.A.; Yu, I.; Freund, M.S. 2003. "A switchable self-doped polyaniline: Interconversion between self-doped and non-self-doped forms" **J. Am. Chem. Soc.** 126, 52.
- [16] Gospodinova, N.; Terlemezyan, L. 1998. "Conducting polymers prepared by oxidative polymerization: polyaniline" **Prog. Polym. Sci.** 23, 1443.
- [17] Stejskal, J.; Sapurina, I.; Trchová, M. 2010. "Polyaniline nanostructures and the role of aniline oligomers in their formation" **Prog. Polym. Sci.** 35, 1420.
- [18] Bhadra, S.; Singha, N.K.; Khastgir, D. 2007. "Electrochemical synthesis of polyaniline and its comparison with chemically synthesized polyaniline" **J. Appl. Polym. Sci.** 104, 1900.
- [19] John, M.K.; Justin, H.; David, W.H.; Anthony, S.; Mira, J. 2004. "Chemical and electrochemical synthesis of polyaniline/Gold composites" **J. Electrochem. Soc.** 151, D113.
- [20] Shi, Z.; Johns, V.K.; Alber, C.; Liao, Y. 2011. "Photoinduced protonation of polyaniline assisted by hydrogen-bonding materials" **Synth. Met.** 161, 1420.
- [21] Rao, C.R.K.; Vijayan, M. 2008. "Ruthenium (II)-mediated synthesis of conducting polyaniline (PAni): A novel route for PAni–RuO₂ composite" **Synth. Met.** 158, 516.
- [22] Nabid, M.R.; Golbabaee, M.; Moghaddam, A.B.; Dinarvand, R.; Sedghi, R. 2008. "Polyaniline/TiO₂ nanocomposite: enzymatic synthesis and electrochemical properties" **Int. J. Electrochem. Sci.** 3, 1117
- [23] Jin, Z.; Su, Y.; Duan, Y. 2001. "A novel method for polyaniline synthesis with the immobilized horseradish peroxidase enzyme" **Synth. Met.** 122, 237.
- [24] Dhawan, S.K.; Kumar, D.; Ram, M.K.; Chandra, S.; Trivedi, D.C. 1997. "Application of conducting polyaniline as sensor material for ammonia" **Sens. Actuators, B** 40, 99.
- [25] Ambrosi, A.; Morrin, A.; Smyth, M.R.; Killard, A.J. 2008. "The application of conducting polymer nanoparticle electrodes to the sensing of ascorbic acid" **Anal. Chim. Acta** 609, 37.
- [26] Chairam, S.; Sriraksa, W.; Amatatongchai, M.; Somsook, E. 2011. "Electrocatalytic oxidation of ascorbic acid using a poly(aniline-co-*m*-ferrocenylaniline) modified glassy carbon electrode" **Sensors** 11, 10166.
- [27] Gerard, M.; Malhotra, B.D. 2005. "Application of polyaniline as enzyme based biosensor" **Curr. Appl Phys.** 5, 174.
- [28] Tahir, Z.M.; Alocilja, E.C.; Grooms, D.L. 2005. "Polyaniline synthesis and its biosensor application" **Biosens. Bioelectron.** 20, 1690.
- [29] Gaikwad, P.D.; Shirale, D.J.; Gade, V.K.; Savale, P.A.; Kharat, H.J.; Kakde, K.P.; Shirsat, M.D. 2006. "Immobilization of GOD on electrochemically synthesized PANI film by cross-linking via glutaraldehyde for determination of glucose" **Int. J. Electrochem. Sci.** 1, 425.
- [30] Sotomura, T.; Uemachi, H.; Takeyama, K.; Naoi, K.; Oyama, N. 1992. "New organodisulfide-polyaniline composite cathode for secondary lithium battery" **Electrochim. Acta** 37, 1851.
- [31] Oyama, N.; Tatsuma, T.; Sato, T.; Sotomura, T. 1995. "Dimercaptan-polyaniline composite electrodes for lithium batteries with high energy density" **Nature** 373, 598.
- [32] Genieès, E.M.; Picart, S. 1995. "Is the use of polyaniline associated with sulfur compounds of interest for battery electrodes?" **Synth. Met.** 69, 165.