

สภาวะการสังเคราะห์ที่ส่งผลต่อโครงสร้างและสมบัติของพอลิเมอร์กิ่ง ตัวนำในตระกูลพอลิไทโอฟิน

ณัฐวุฒิ รัตนธรรมวัฒน์*

สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏ
บ้านสมเด็จเจ้าพระยา กรุงเทพมหานคร

*Corresponding author email: natkmutt3@gmail.com

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างเคมีกับค่าช่องว่างแถบพลังงานของพอลิเมอร์กิ่งตัวนำในตระกูลพอลิไทโอฟิน และผลกระทบของสภาวะในการสังเคราะห์ที่มีต่อโครงสร้างการเรียงตัวที่เป็นระเบียบ (Regioregular) โดยในการทดลองได้ทำการสังเคราะห์พอลิไทโอฟินที่มีขนาดของหมู่แทนที่อัลคิลแตกต่างกัน ได้แก่ เฮกซิลไทโอฟินและออกทิลไทโอฟิน โดยใช้ปฏิกิริยาแบบออกซิเดชัน (Oxidative polymerization) และใช้เฟอร์ริกคลอไรด์ ($FeCl_3$) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นทำการวิเคราะห์โครงสร้างการเรียงตัวที่เป็นระเบียบด้วยเทคนิค ^1H-NMR และสมบัติทางไฟฟ้าเคมีและค่าช่องว่างแถบพลังงานด้วยเทคนิค Cyclic voltametry และเทคนิค UV/visible spectroscopy ตามลำดับ จากผลการทดลองพบว่าเวลาการสังเคราะห์ที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้โครงสร้างแบบหัวต่อหาง (Head-to-tail: H-T) และค่าความยาวคลื่นในการดูดกลืนเริ่มต้น (λ_{onset}) มีค่าเพิ่มขึ้น ในขณะที่ค่าช่องว่างแถบพลังงานลดลงเล็กน้อย และพบว่าขนาดของหมู่แทนที่ที่มีขนาดใหญ่ขึ้นไม่ส่งผลต่อค่าช่องว่างแถบพลังงานอย่างมีนัยสำคัญ

คำสำคัญ: พอลิเมอร์กิ่งตัวนำ / พอลิไทโอฟิน / ช่องว่างแถบพลังงาน /
โครงสร้างพอลิเมอร์แบบหัวต่อหาง

Effects of Synthesis Conditions on Structures and Properties of Polythiophene-Based Semiconducting Polymers

Nattawoot Rattanathamwat*

Industrial Chemistry Program, Faculty of Science and Technology,
Bansomdejchaopraya Rajabhat University, Bangkok

*Corresponding author email: natkmutt3@gmail.com

Abstract

This research was to study the relationship between chemical structure and energy band gap of polythiophene-based semiconducting polymer and to study effects of synthesis conditions on the chemical structure (regioregular) on the resulted polymers. In the experiment, polythiophene-based polymers were synthesized from different sizes of alkyl substituents, i.e. hexyl thiophene and octyl thiophene, via oxidative polymerization. The polymerization was carried out by using FeCl_3 as a catalyst. The regio-regularity and energy band gap of the obtained polymers were analyzed by $^1\text{H-NMR}$ and cyclic voltametry techniques with UV/visible spectroscopy techniques, respectively. It was found that the increase in synthesis time affected the head-to-tail (H-T) structure and resulted in increasing of λ_{onset} , while the energy band gap was found to slightly reduce. The size of alkyl group was found to do not significantly affect the energy band gap of the resulted polymers.

Keywords: Semiconducting polymer / Polythiophene / Energy band gap / Head-to-tail

บทนำ

เซลล์แสงอาทิตย์ในยุคปัจจุบันได้มีการพัฒนาให้ใช้วัสดุพอลิเมอร์นำไฟฟ้า (Conducting polymer) หรือพอลิเมอร์คอนจูเกต (Conjugated polymer) (ภายในโครงสร้างโมเลกุลเป็นพันธะโควาเลนต์ ซึ่งระหว่างอะตอมของคาร์บอนจะเป็นพันธะคู่สลับกับพันธะเดี่ยว) แทนการใช้วัสดุซิลิคอน ซึ่งพอลิไทโอฟิน (Polythiophene) เป็นวัสดุพอลิเมอร์นำไฟฟ้าที่ได้รับความนิยมเพราะมีข้อดี คือมีความยืดหยุ่นตัวสูงกว่าเมื่อเทียบกับวัสดุซิลิคอน อีกทั้งเมื่อมีการนำไฟฟ้าจะมีเสถียรภาพที่ค่อนข้างสูง [1] เมื่อเทียบกับพอลิเมอร์นำไฟฟ้าชนิดอื่นเช่น Polyacetylene, Poly (phenylene vinylene) derivatives และ Poly(2 methoxy5 (2 ethylhexyloxy)1 ,4 Phenylenevinylene); MEH-PPV เป็นต้น อีกทั้งมีค่าใช้จ่ายในการกระบวนการผลิตที่ค่อนข้างต่ำ และเกิดมลภาวะน้อย แต่ก็ยังมีข้อเสียคือประสิทธิภาพของพอลิเมอร์นำไฟฟ้ายังคงมีประสิทธิภาพต่ำเมื่อเทียบกับวัสดุซิลิคอน [2] ดังนั้นการใช้พอลิไทโอฟินแทนวัสดุซิลิคอนในการทำเซลล์แสงอาทิตย์ จึงเป็นเรื่องที่น่าสนใจและศึกษาค้นคว้าวิจัยกันต่อไป

งานวิจัยหลายชิ้นได้ดำเนินการเพิ่มประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของพอลิเมอร์เซลล์แสงอาทิตย์ให้มีประสิทธิภาพสูงขึ้น ซึ่งหนึ่งในหลายกระบวนการที่จะเพิ่มประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์จากพอลิเมอร์นำไฟฟ้า คือลดการสูญเสียโฟตอน (Photon loss) สามารถทำได้โดยการลดค่าช่องว่างแถบพลังงานของพอลิเมอร์นำไฟฟ้าให้มีค่าต่ำกว่า 2.0 eV. โดยการควบคุมการจัดเรียงตัวของโครงสร้างโมเลกุลเป็นแบบหัวต่อหาง (Head-to-tail; H-T) การควบคุมปัจจัยดังกล่าวสามารถทำได้ใช้กระบวนการสังเคราะห์ที่มีประสิทธิภาพซึ่งมีความสำคัญอย่างมาก [1] โดยทั่วไปพอลิไทโอฟินสามารถสังเคราะห์ได้ด้วยสองกระบวนการหลักได้แก่ สังเคราะห์ด้วยกระบวนการเคมีไฟฟ้าและสังเคราะห์ด้วยกระบวนการทางเคมีเป็นต้น โดยการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการเคมีไฟฟ้าถือว่าเป็นวิธีที่สะดวกเนื่องจากจะได้ผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์ที่บริสุทธิ์ที่บริเวณขั้วไฟฟ้าทำให้ไม่จำเป็นต้องแยกด้วยสารละลายทำให้บริสุทธิ์ แต่อย่างไรก็ตามผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์ที่ได้ยังไม่สามารถควบคุมโครงสร้างโมเลกุลให้เป็นแบบ H-T และความยาวของพันธะคู่สลับกับพันธะเดี่ยวได้อย่างถูกต้องแม่นยำ ในทางตรงกันข้าม การสังเคราะห์ด้วยกระบวนการทางเคมีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม จะมีข้อได้เปรียบคือสามารถควบคุมโครงสร้างโมเลกุลให้เป็นแบบ H-T และความยาวของพันธะคู่สลับกับพันธะเดี่ยวได้อย่างถูกต้องแม่นยำเมื่อเทียบกับกระบวนการทางเคมีไฟฟ้า

การสังเคราะห์พอลิเมอร์นำไฟฟ้าด้วยกระบวนการทางเคมีได้ศึกษาผลของปฏิกิริยาและสภาวะการสังเคราะห์ที่ส่งผลต่อโครงสร้างโมเลกุลโดย McCullough และคณะ [3] ได้ทำการสังเคราะห์พอลิไทโอฟิน ผ่านปฏิกิริยา Grignard polymerization ใช้ $Ni(dppp)Cl_2$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าพอลิไทโอฟินที่ได้มีโครงสร้างโมเลกุลเป็น H-T สูงถึงร้อยละ 99

ขณะที่ Andersons และคณะ [4] ได้สังเคราะห์ Poly(3-(4-octylphenyl) thiophene) โดยผ่านปฏิกิริยา Oxidative polymerization โดยใช้ FeCl_3 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าพอลิเมอร์มีโครงสร้างแบบ H-T สูงถึงร้อยละ 94 ในทำนองเดียวกับ Amou และคณะ [5] ทำการศึกษาสภาวะการสังเคราะห์ Poly(3-hexylthiophene) โดยผ่านปฏิกิริยา Oxidative polymerization โดยใช้ FeCl_3 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าความเข้มข้นมอนอเมอร์เพิ่มขึ้นจาก 0.02 – 1.0 โมลาร์ ส่งผลให้ H-T ลดลงจากร้อยละ 89 เป็นร้อยละ 76

จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่า ขนาดของหมู่แทนที่ และสภาวะการทำปฏิกิริยาที่แตกต่างกันจะส่งผลต่อโครงสร้างโมเลกุลแบบ H-T ไม่เท่ากัน และโครงสร้างโมเลกุลดังกล่าว จะส่งผลถึงค่าช่องว่างแถบพลังงาน (Energy band gap; E_{gap}) ของพอลิไทโอฟีน โดยงานวิจัยนี้อยู่บนสมมุติฐานที่ว่า การปรับเปลี่ยนขนาดของหมู่แทนที่ และการปรับเปลี่ยนเวลาการทำปฏิกิริยาจะส่งผลต่อโครงสร้างโมเลกุลและค่า E_{gap} ของพอลิไทโอฟีน

วัสดุและวิธีการ

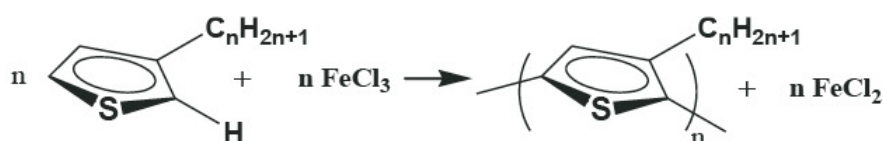
1. สารเคมีและเครื่องมือการทดลอง

สารเคมีที่ใช้ในการวิจัยได้แก่ 3-hexylthiophene 3-octylthiophene เฟอร์ริกคลอไรด์ (Iron (III) chloride anhydrous; FeCl_3) ไดคลอโรมีเทน (Dichloromethane) เมทานอล (Methanol) สารละลายแอมโมเนีย (Ammonium) ไดเอทิลอีเทอร์ (Diethyl ether) กรดเอทิลีนไดอะมีนเตตราอะซิติก (Ethylene diamine tetraacetic acid; EDTA)

เครื่องมือที่ใช้ในการทดลองได้แก่ โปรตอน นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรมิเตอร์ (^1H -Nuclear magnetic resonance spectrometer; ^1H -NMR) (Bruker avance 500MHz) ไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic voltammetry; CV) (Auto lab) อัลตราไวโอเลตและวิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV/visible spectrophotometer; UV) (Shimadzu UV-3100)

2. ปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชัน

การสังเคราะห์พอลิอัลคิลไทโอฟีน ได้แก่ Poly(3-hexylthiophene; P3HT) และ Poly(3-octylthiophene; P3OT) โดยปฏิกิริยา Oxidative polymerization โดยใช้ FeCl_3 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดังภาพที่ 1



ภาพที่ 1 สังเคราะห์อัลคิลไทโอฟีนผ่านกลไก Oxidative polymerization [4]

เริ่มจากเติม FeCl_3 (0.3 มิลลิโมล) และไดโครโรมีเทนปริมาตร 10 มิลลิลิตร ลงในขวดก้นกลมสองคอภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน จากนั้นเติมมอนอเมอร์ไทโอพีน (0.1 มิลลิโมล) ลงในขวดก้นกลม กวนผสมให้ปฏิกิริยาดำเนินต่อไปที่อุณหภูมิห้องจนครบตามเวลาที่กำหนดไว้ได้แก่ 24 48 และ 72 ชั่วโมง ตามลำดับ เมื่อทำปฏิกิริยาครบตามกำหนดเวลา เทสารละลายลงในเมทานอลปริมาตร 1 ลิตรเพื่อหยุดปฏิกิริยา จากนั้นทำการล้างและกรองด้วยเมทานอลแล้วนำพอลิเมอร์ (ตะกอน) ที่ได้ไปกวนในไดโครโรมีเทน และแอมโมเนียเป็นเวลา 30 นาที เพื่อลดภาวะกระตุ้น (De-doping) นำสารละลายไปล้างต่อด้วยสารละลาย EDTA ในน้ำเป็นเวลา 45 นาที และล้างซ้ำด้วยน้ำก่อนนำไปกรองและตกตะกอนด้วยเมทานอล แสดงดังภาพที่ 2



ภาพที่ 2 พอลิเมอร์ (ตะกอน) ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา

จากนั้นทำการสกัดพอลิเมอร์ที่ได้ด้วยวิธี Soxhlet extraction ในไดเอทิลอีเทอร์เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อขจัดสารน้ำหนักโมเลกุลต่ำและสารปนเปื้อนอื่น ๆ ออก ต่อด้วยการอบไล่ความชื้นเป็นเวลา 24 ชั่วโมง

3. การวิเคราะห์โครงสร้างพอลิเมอร์

3.1 การวิเคราะห์โครงสร้างพอลิเมอร์

$^1\text{H-NMR}$ เป็นเทคนิควิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของพอลิเมอร์ โดยตัวอย่างจะถูกละลายในตัวทำละลายเรตคลอโรฟอร์ม ใช้เตตระเมทิลไซเลน (Tetramethylsilane; TMS) เป็นข้อมูลอ้างอิง

3.2 การวิเคราะห์สมบัติทางด้านการดูดกลืนแสงด้วยเทคนิค UV/visible spectroscopy

ละลายพอลิเมอร์ประมาณ 5 มิลลิกรัม ในตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟูราน 1 มิลลิลิตร เติมสารละลายลงในหลอดเซลล์เพื่อวัดการดูดกลืนแสง (Absorbance) ระหว่างความยาวคลื่น 300 - 800 นาโนเมตร จากนั้นทำการคำนวณหา E_{gap} ได้ตามสมการที่ 1

$$E_{\text{gap}} = hc/\lambda \quad (1)$$

เมื่อ h = ค่าคงที่ของพลังค์ = 6.626×10^{-34} J.s

c = ความเร็วแสง = 3.0×10^8 m/s

λ = ความยาวคลื่น (wavelength)

3.3 การวิเคราะห์สมบัติทางเคมีไฟฟ้าโดยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี

เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (CV) เป็นเทคนิคที่ใช้ในการหาค่า E_{gap} โดยใช้แพลทินัม (Platinum; Pt) เป็นขั้วไฟฟ้าช่วย (Counter electrode) และใช้ Ag/AgNO₃ เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode) และใช้คาร์บอนอสัณฐาน (Glassy carbon) เป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode) ใช้เตตระบิวทิลแอมโมเนียมเตตระฟลูออโรโบเรต (Tetrabutyl ammonium tetrafluoroborate; TBATFB) ในอะซิโตรไนไทรล์ (Acetonitrile) เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งสามารถคำนวณหาค่า HOMO-LUMO และ E_{gap} ได้ตามสมการที่ 2.1 ถึง 2.3

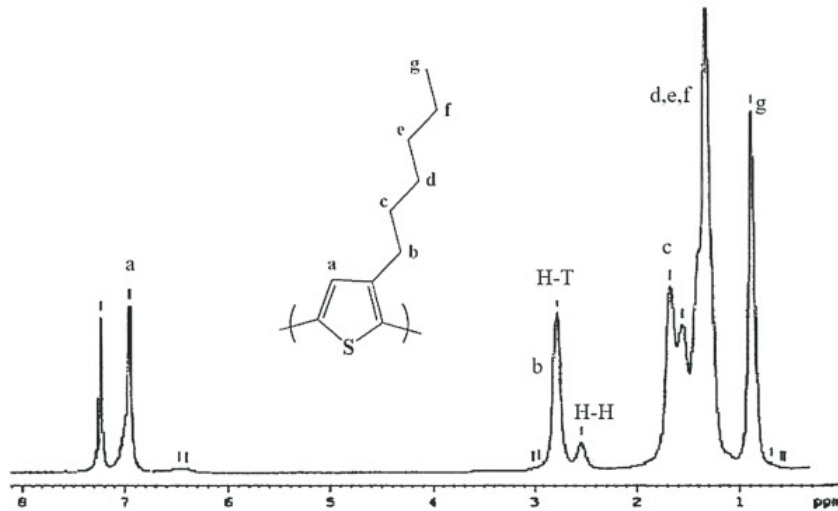
$$\text{HOMO} = -(E_{\text{ox}} + 4.4) \text{ eV} \quad (2.1)$$

$$\text{LUMO} = -(E_{\text{red}} + 4.4) \text{ eV} \quad (2.2)$$

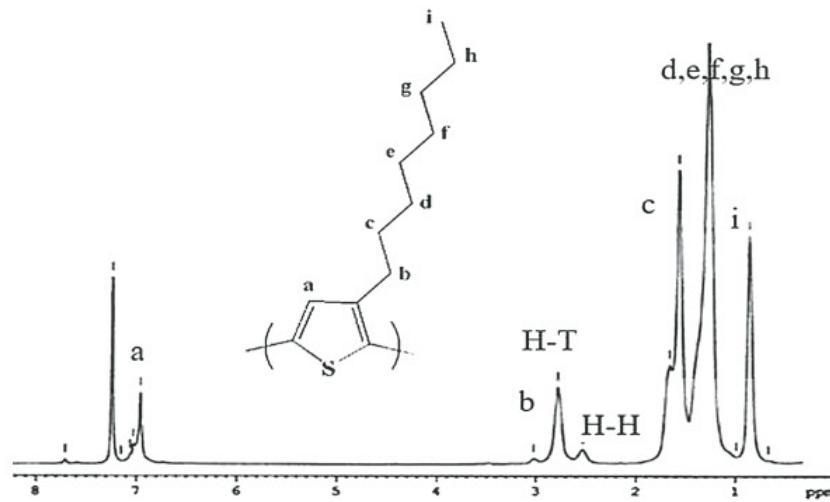
$$E_{\text{gap}} = -(\text{HOMO} - \text{LUMO}) \text{ eV} \quad (2.3)$$

ผลการศึกษาและวิจารณ์

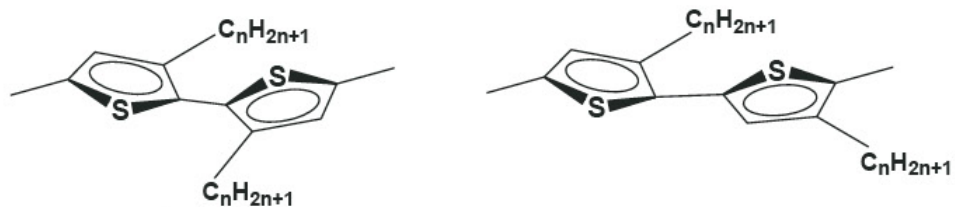
ภาพที่ 3 และ 4 แสดงตัวอย่างสเปกตรัม ¹H-NMR ของ P3HT และ P3OT ที่ได้จากการสังเคราะห์ภายใต้สภาวะที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ซึ่งจะสังเกตพบพีคที่สำคัญได้แก่ที่ 6.95 ppm ที่แสดงถึงโปรตอน (H) ที่อยู่บนวงแหวนไทโอฟินและพีคที่ตำแหน่ง 0.89 ppm ที่แสดงถึงโปรตอนในหมู่เมทิล (CH₃) ที่ปลายสายโซ่ ส่วนพีคที่ตำแหน่งประมาณ 1.32-1.68 ppm เป็นของโปรตอนในหมู่เมทิลีน (CH₂) ของสายโซ่อัลคิลที่อยู่ถัดเข้ามา ในขณะที่พีคที่ตำแหน่ง 2.54 ppm และ 2.78 ppm แสดงถึงการจัดเรียงตัวในแบบหัวต่อหัว (Head-to-head; H-H) และ H-T ของโปรตอนในหมู่ เมทิลีน (CH₂) ตัวแรกที่ติดกับวงแหวนไทโอฟิน [6] ของหน่วยซ้ำของ P3HT และ P3OT จากการคำนวณโดยอาศัยพื้นที่ใต้พีค (Integrated area) ที่ตำแหน่ง 2.54 และ 2.78 ppm ของ P3HT และ P3OT พบว่ามีการจัดเรียงตัวแบบ H-T เท่ากับร้อยละ 76 และ 72 ตามลำดับ ซึ่งภาพที่ 5 แสดงลักษณะของ H-H และ H-T



ภาพที่ 3 $^1\text{H-NMR}$ ของ P3HT สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิห้อง เวลา 24 ชั่วโมง



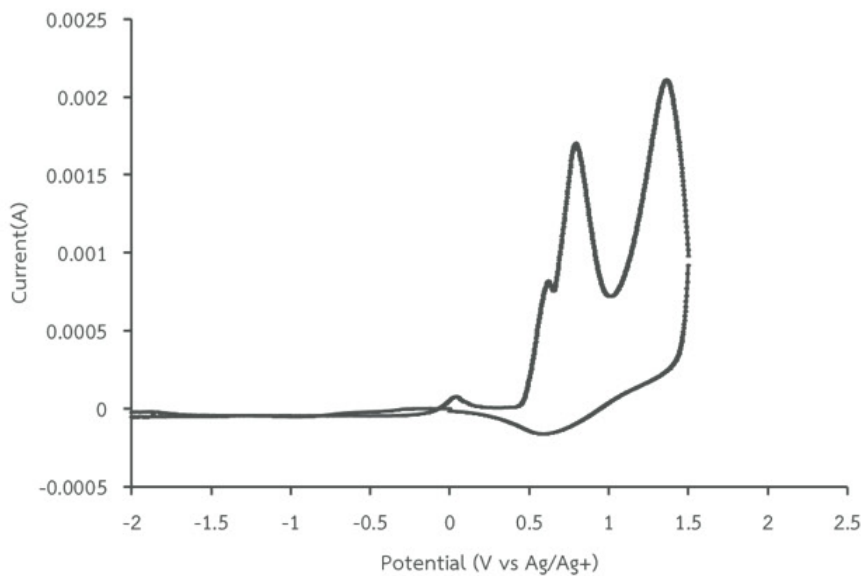
ภาพที่ 4 $^1\text{H-NMR}$ ของ P3OT สังเคราะห์ที่อุณหภูมิห้อง เวลา 24 ชั่วโมง



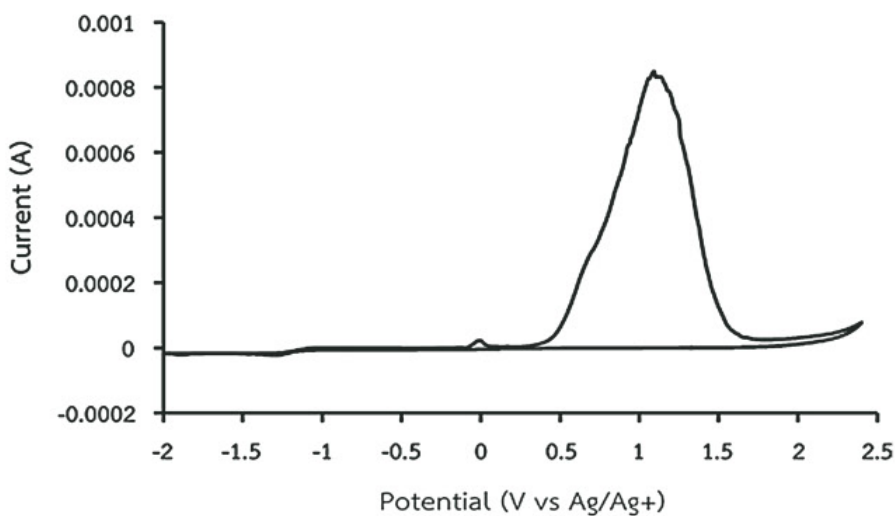
ภาพที่ 5 โครงสร้างโมเลกุลแบบ H-H (ซ้าย) และแบบ H-T (ขวา)

ภาพที่ 6 และ 7 แสดงกราฟไวแทมโมแกรมของ P3HT และ P3OT ซึ่งมีลักษณะปรากฏเฉพาะที่คอกอซิดีชัน (ไม่ปรากฏพีคที่คอกอซิดีชันจึงไม่สามารถวัดค่าความต่างศักย์รีดอกซ์)

(Reduction potentials; E_{red}) ส่งผลให้ไม่สามารถหาค่า E_{gap} ได้จากสมการที่ 2.3 และจากกราฟพบว่าค่าความต่างศักย์ออกซิเดชัน (Oxidation potentials; E_{ox}) ของทั้ง P3HT และ P3OT เท่ากับ 0.4V และ 0.5V ตามลำดับ สอดคล้องกับงานวิจัยของ Skompska และคณะ [7] ศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของพอลิอัลคิลไทโอฟีน ได้แก่ P3HT และ Poly(3-dodecyl thiophene; P3DT) พบว่าปรากฏเฉพาะที่ออกซิเดชันเท่านั้นและจากงานวิจัยยังพบว่า ปริมาณ H-T ที่เพิ่มขึ้นจะทำให้ค่าความต่างศักย์ออกซิเดชันลดลง

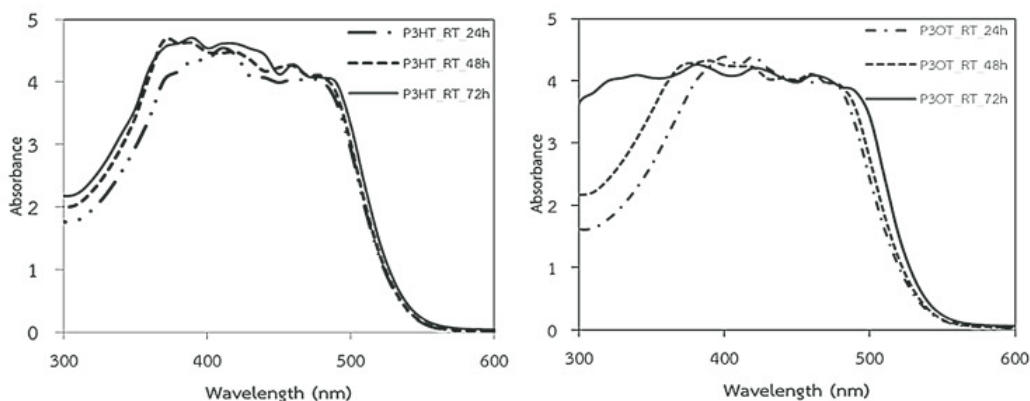


ภาพที่ 6 กราฟโวลแทมโมแกรมของ P3HT สังเคราะห์ที่อุณหภูมิห้อง เวลา 24 ชั่วโมง



ภาพที่ 7 กราฟโวลแทมโมแกรมของ P3OT สังเคราะห์ที่อุณหภูมิห้อง เวลา 24 ชั่วโมง

ภาพที่ 8 แสดงสเปกตรัม UV/visible ของ P3HT และ P3OT ที่ใช้เวลาในการสังเคราะห์ 24 48 และ 72 ชั่วโมง จากสเปกตรัมพบว่า เวลาในการทำปฏิกิริยานานขึ้นจะส่งผลให้ค่า λ_{onset} ของ P3HT และ P3OT เพิ่มขึ้นเล็กน้อย และเมื่อนำค่า λ_{onset} มาคำนวณจะได้ค่า E_{gap} ดังแสดงในตารางที่ 1



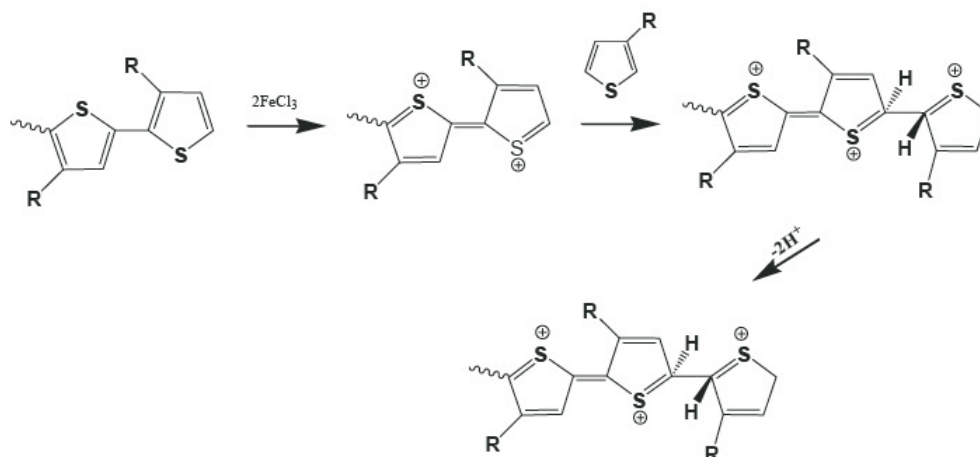
ภาพที่ 8 สเปกตรัม UV/visible ของ P3HT (ซ้าย) และ P3OT (ขวา) สังเคราะห์ที่อุณหภูมิห้องเวลาต่าง ๆ

ตารางที่ 1 พบว่าเวลาการทำปฏิกิริยาที่นานขึ้นส่งผลให้ปริมาณร้อยละของ H-T ของ P3HT และ P3OT มีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้น ในขณะที่ค่า E_{gap} มีค่าลดลงเล็กน้อย (ทศนิยมอันดับสอง) ซึ่งสามารถอธิบายได้ในเชิงของกลไกการ Carbocation (ภาพที่ 9) [8]

ตารางที่ 1 ร้อยละ H-T ของ P3HT และ P3OT สังเคราะห์ที่อุณหภูมิห้องที่เวลาต่าง ๆ

พอลิเมอร์	เวลาทำปฏิกิริยา (ชั่วโมง)	$^1\text{H-NMR}$		
		H-T (%)	λ_{onset} (nm)	E_{gap} (eV)
P3HT	24	76	533	2.34
	48	77	535	2.32
	72	79	540	2.30
P3OT	24	72	523	2.38
	48	76	530	2.34
	72	79	540	2.30

กล่าวคือ ในช่วงแรกอัตราส่วน Fe^{3+}/Fe^{2+} และค่าความต่างศักย์ออกซิเดชันยังคงมีค่าสูง ซึ่งเป็นผลให้มอนอเมอร์ไม่เลือกตำแหน่งเข้าเชื่อมต่อ (Unselective) เมื่อเวลาผ่านไปค่าพารามิเตอร์ดังกล่าวจะเริ่มลดลง ทำให้ปฏิกิริยาออกซิเดชันของมอนอเมอร์เกิดได้ดีขึ้น และปฏิกิริยาถูกควบคุมได้ดีขึ้นส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาแบบ Selective coupling ที่จะก่อให้เกิดโครงสร้างที่เป็นระเบียบส่งผลให้ร้อยละ H-T เพิ่มขึ้น [4] และเมื่อพิจารณาผลของขนาดของหมู่แทนที่พบว่าค่า E_{gap} มีการเปลี่ยนแปลงน้อยมากเมื่อมีการเปลี่ยนชนิดของหมู่แทนที่ ซึ่งผลดังกล่าวยังแสดงให้เห็นว่าผลของความเกะกะ (Steric effect) ที่เกิดจากการเปลี่ยนชนิดของหมู่แทนที่จากเฮกซิลไปเป็นออกทิลไม่มีอิทธิพลเพียงพอที่จะส่งผลต่อความยาวคอนจูเกต และ λ_{onset} พอที่จะส่งผลให้ค่า E_{gap} มีการเปลี่ยนแปลงอย่างเห็นได้ชัด สอดคล้องกับงานวิจัยของ Ng และคณะ [9] ได้ทำการสังเคราะห์ poly [1,4-bis (3-alkyl-2-thienyl) phenylenes] ที่มีความแตกต่างกันของหมู่แทนที่ หมู่บิวทิล (C4) หมู่ออกทิล (C8) และหมู่โดเดคเคน (C12) พบว่าค่า λ_{onset} ของพอลิเมอร์ทั้ง 3 ชนิดมีค่าไม่แตกต่างกัน หรือไม่ได้เกิดการขยับตำแหน่ง (Shift) ของพีคดังกล่าว แสดงให้เห็นว่าการเปลี่ยนแปลงขนาดของหมู่แทนที่ในลักษณะดังกล่าวไม่ได้มีผลต่อค่า E_{gap} อย่างมีนัยสำคัญ ขณะที่งานวิจัยของ Hou และคณะ [10] ศึกษาผลของหมู่แทนที่ ที่มีผลต่อสมบัติทางแสงของพอลิเมอร์ตระกูลไทโอเฟน พบว่าการมีหมู่แทนที่ฟีนิลในโครงสร้างโมเลกุล ส่งผลให้โคพอลิเมอร์เกิดปรากฏการณ์เรดชิฟ (Red shift) ส่งผลต่อการดูดกลืนแสงมีผลให้ค่า E_{gap} ลดลง ในทำนองเดียวกัน Lecher และคณะ [11] พบว่าผลของหมู่แทนที่ที่สามารถให้อิเล็กตรอนได้ (Electron donating group) เช่น อัลคอกซีส่งผลให้พอลิไทโอเฟนมีค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นสูงขึ้น ซึ่งส่งผลให้ค่า E_{gap} ลดลงซึ่งคาดว่าเป็นผลเนื่องมาจากการให้อิเล็กตรอน (Electron donating effect) ของหมู่อัลคอกซีและรวมถึงผลของโครงสร้าง conformation ของพอลิไทโอเฟน ที่มีลักษณะเป็นระนาบ (Coplanar) มากขึ้น อย่างไรก็ตาม จากผลการทดลองจะพบว่าที่เวลาการทำปฏิกิริยานานขึ้นจะส่งผลให้ค่า H-T ของ P3HT เพิ่มขึ้นจากร้อยละ 76 เป็น 79 และของ P3OT เพิ่มขึ้นจากร้อยละ 72 เป็น 79 โดยการเพิ่มขึ้นของค่า H-T ดังกล่าวส่งผลให้ค่า E_{gap} ลดลงเพียงเล็กน้อย (ทศนิยมตำแหน่งสอง) ซึ่งถ้ามองถึงเวลาการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสมแล้วพบว่าเวลาการทำปฏิกิริยาที่ 24 ชั่วโมง เป็นเวลาที่เหมาะสมที่สุดในการทดลองนี้



ภาพที่ 9 ปฏิกริยาพอลิเมอร์ไรเซชันของอัลคิลไทโอฟินผ่านกลไกแบบ Carbocation

สรุป

งานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์พอลิเมอร์กิ่งตัวนำในตระกูลไทโอฟิน ผ่านกลไกแบบ Oxidative polymerization โดยใช้ FeCl_3 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และศึกษาผลของเวลา ดำเนินปฏิกิริยา ที่มีต่อโครงสร้างการเรียงตัวแบบ H-T และ ผลของขนาดของหมู่อัลคิล ได้แก่ เฮกซิล และออกทิล พบว่าผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้นส่งผลต่อโครงสร้าง โมเลกุลให้มีร้อยละ H-T เพิ่มขึ้นทั้ง P3HT และ P3OT ในขณะที่ค่า E_{gap} ลดลงเล็กน้อย และเมื่อเปรียบเทียบขนาดของหมู่แทนที่พบว่าขนาดของหมู่แทนที่เฮกซิลและออกทิลไม่ได้ ส่งผลต่อค่า E_{gap} อย่างมีนัยสำคัญ

เอกสารอ้างอิง

1. Heeger AJ. Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials. *J Phys Chem B* 2001;105:8475-91.
2. McCullough RD. The chemistry of conducting polythiophenes. *Adv Mater* 1998;10:93-115.
3. McCulloch RD, Williams SP, Tristram-Nagle S, Jayaraman M, Ewbank PC, Miller L. The first synthesis and new properties of regioregular, head-to-tail coupled polythiophenes, *Synth Met* 1995;69:279-82.
4. Andersson MR, Selse D, Berggren M, Jaervinen H, Hjertberg T, Inganaes O, et al. Regioselective polymerization of 3-(4-octylphenyl) thiophene with FeCl_3 . *Macromolecules* 1994;27:6503-6.

5. Amou S, Haba O, Shirato K, Hayakawa T, Ueda M, Takeuchi K, et al. Head-to-tail regioregularity of poly (3-hexylthiophene) in oxidative coupling polymerization with FeCl₃. *J Polym Sci A* 1999;37:1943-8.
6. Zhao X. Synthesis characterization and structure dependence of thermochromism of polythiophene derivatives. *J Mater Sci* 2005;40:3423-8.
7. Skompska M, Szkurlat A. The influence of the structural defects and microscopic aggregation of poly(3-alkylthiophenes) on electrochemical and optical properties of the polymer films: discussion of an origin of redox peaks in the cyclic voltammograms. *Electrochim Acta* 2001; 46:4007-15.
8. Ansari MA, Mohiuddin S, Kandemirl F, Malik MI. Synthesis and characterization of poly(3-hexylthiophene): improvement of regioregularity and energy band gap. *RSC Adv* 2018;8:8319-28.
9. Ng SC, Xu JM, Chan HSO. Electrically conductive and fluorescent poly[1,4-bis(3-alkyl-2-thienyl) phenylenes]: syntheses and preliminary characterization aspects. *Synth Met* 1998;92:33-7.
10. Hou J, Huo L, He C, Yang C, Li Y. Synthesis and absorption spectra of poly(3-(phenylenevinyl) thiophene) with conjugated side chains. *Macromolecules* 2006;39:594-603.
11. Leclerc M, Daoust G. Structural effects in alkyl and alkoxy-substituted polythiophenes. *Synth Met* 1991;41:529-32.