



سنتز نانوالیاف پلی آنیلین در آب گازدار

چکیده

پلیمریزاسیون آنیلین در آب گازدار (آب حاوی گاز دی اکسید کربن) و در حضور آمونیوم پرسولفات (APS) به عنوان یک اکسیدکننده انجام شد. برای تشخیص ساختار شیمیایی پلی آنیلین (PANI) از طیف سنجی جذب IR استفاده شد و با توجه به تصاویر به دست آمده از میکروسکوپ الکترونی پویشی نیز مشخص شد که PANI دارای مورفولوژی نانولیفی می باشد. به نظر می رسد که محیطی که در اثر وجود آب گازدار برای پلیمریزاسیون آنیلین ایجاد می شود منجر به تشکیل نانوالیاف می گردد. رسانایی الکتریکی پلی آنیلین های تشکیل شده در محدوده $10^{-4} S/m$ بود.

مقدمه

از آن جایی که فیلم های پلی استیلین تهیه شده در فرایند دوپینگ در مقایسه با انواع فلزی رسانایی الکتریکی بالایی از خود نشان می دهند، پلیمرهای رسانای الکتریسیته چه از نظر مباحث تحقیقاتی و چه از دیدگاه صنعتی توجه زیادی را به خود جلب کرده اند. پلی آنیلین یکی از بهترین پلیمرهای رسانا می باشد. روش سنتز پلی آنیلین با روش های متداول تولید سایر پلیمرهای رسانا متفاوت است. پلیمرهای آروماتیک نظیر پلی تیوفن و پلی فنیلین وینیلین در یک حلال آلی و با کمک کمپلکس های فلزی به عنوان کاتالیزور سنتز می شوند. از سوی دیگر سنتز پلی آنیلین معمولا در آب و در حضور یک اکسیدکننده نظیر آمونیوم پرسولفات (APS) و در شرایط محیطی انجام می شود.

پلیمرهای رسانا کاربردهای صنعتی متنوعی دارند برای مثال به عنوان لایه های بافر در الکتروکاتالیزور ها، الکترودهای آلی و رساناها. در زمینه ی آماده سازی و فرآوری منسوجات پلیمری نیز پیشرفت هایی صورت گرفته است. در فرایند سنتز پلی آنیلین به روش پلیمریزاسیون شیمیایی، مرحله ی اول یونیزه شدن موقعیت N در مونومر توسط HCl یا H_2SO_4 در آب می باشد. پس از این مرحله APS به محلول اضافه می شود تا آغازگر فرایند پلیمریزاسیون باشد. اخیرا

آب مقطر موجود در یک مخزن کوچک از جنس فولاد ضدزنگ تهیه شد.

تجهیزات

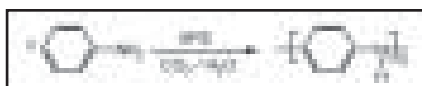
طیف جذب مری-ماورای بنفش پلیمرها در N-متیل-۲-پیرولیدین با اسپکترومتر Hitachi-۲۰۰۰-IR حاصل شد. طیف جذب IR نیز با استفاده از اسپکترومتر IR-۵۵۰ Jasco و به روش KBr به دست می آید. بررسی ESR نمونه های پلیمری جامد نیز با استفاده از اسپکترومتر JEOL JES ۲۰۰ TE و با مدولاسیون ۱۰۰ Hz انجام شد (باند-X). غلظت اسپین ها از روی $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ به عنوان استاندارد تعیین شد. تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی پویشی نیز توسط JEOL JSM-۵۲۱ به دست آمد. رسانایی الکتریکی پلیمرها در دمای اتاق بررسی می شود (Mitsubishi Lowrester-GP با پراب MCTP-T۱۶۰ MCP-TP۰۶P).

مرحله سنتز

۱/۰ gr آنیلین به ۱۰۰ ml آب گازدار اشیاع ($PH=4/66$) موجود در یک ارلن مایر اضافه و مخلوط به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد. انحلال دی اکسید کربن در آب محیط اسیدی مناسب برای پلیمریزاسیون مونومر آنیلین را ایجاد

استفاده از دی اکسید کربن برای آماده سازی مواد اولیه پلاستیکی نیز گزارش شده است. دی اکسید کربن دارای انحلال پذیری در آب می باشد و آب گازداری که از حل شدن دی اکسید کربن حاصل می شود حالت اسیدی دارد. در تحقیق پیرامون پلیمرهای رسانا، آماده سازی الکتروشیمیایی پلی آنیلین در آب گازدار فوق بحرانی انجام شده است.

در تحقیق حاضر به جای استفاده از اسیدسولفوریک در آماده سازی پلی آنیلین از آب گازدار اشیاع استفاده می شود. جذب نوری، طیف جذب IR، رزونانس چرخشی الکترون (ESR) و رسانایی الکتریکی پلی آنیلین در آب گازدار مورد آزمایش قرار گرفت.



شکل ۱- سنتز پلی آنیلین

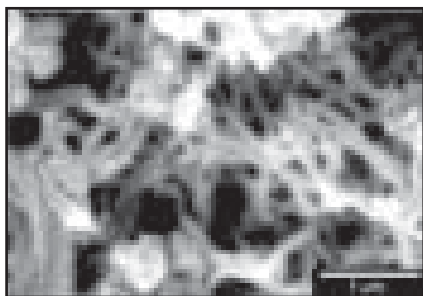
تجربیات

مواد اولیه

آنیلین (Tokyo Kasei, TCI) و آب، پیش از استفاده تقطیر شدند. آمونیوم پرسولفات (APS; Kanto Chemicals, Japan) نیز به همان شکل اصلی خود مورد استفاده قرار گرفت. آب گازدار اشیاع از طریق تزریق گاز دی اکسید کربن با فشار بالا به



اندازه گیری شد(فشار $13/7\text{MPa}$ ، قطر 1.0m^{-2}). رسانایی الکتریکی قرص های پلیمری در محدوده $5/76 \times 10^{-5}$ تا $1/37 \times 10^{-4}$ S/m بود(جدول ۱).



شکل ۴- تصاویر SEM از PANI-۴:

تصویر چپ: بزرگ نمایی $25000\times$ ، تصویر راست: $45000\times$

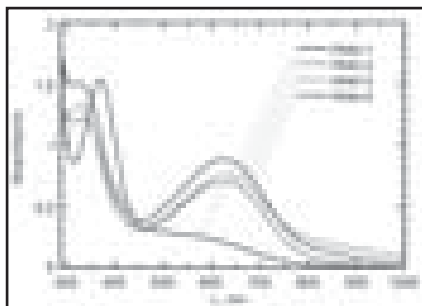
این مقادیر برای پلیمرهای تهیه شده در آب گازدار به نظر مناسب می رسد.

رسانایی الکتریکی PANI-۱ بسیار پایین می باشد(10^{-9} S/m) چون PANI-۱ یک الیگومر است.

تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی پوششی نشان داد که PANI-۴ دارای ساختار نانولیفی می باشد(شکل ۴، سمت چپ). علاوه بر آن بافت گردمانند آن از نانوالیاف ظریف به هم تاب داده شده تشکیل می شود. این نتایج نشان می دهد که نانوالیاف PANI به راحتی در آب گازدار قابل تهیه اند.

نتیجه گیری

پلی آنیلین از پلیمریزاسیون اکسیداسیونی در آب گازدار اشباع تهیه شد. اگرچه به طور کلی برای تولید نانوالیاف PANI محیط اسیدی مناسب نیاز است، نتایج نشان می دهد که شرایط ملایم ایجاد شده توسط آب گازدار نیز منجر به شکل گیری نانوالیاف PANI می شود. این نتایج مثالی از تولید نانوالیاف PANI بدون استفاده از اسیدهای قوی نظیر HCl یا H_2SO_4 می باشد.

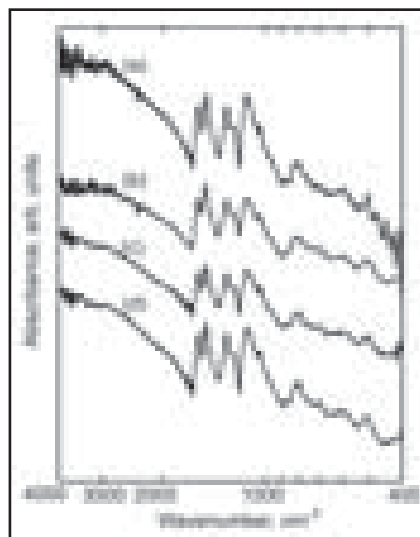


شکل ۳- طیف جذب نوری PANI ها در محلول N-متیل-۲-پیرولیدین(۴۰mg/l)

طیف جذب اشعه ی مرئی-فرابنفش پلیمر در NNMP (متیل، ۲-پیرولیدین) نیز مورد بررسی قرار گرفت(شکل ۳). باندهای جذبی در طول موج 340nm مربوط به انتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ حلقه ی بنزن در زنجیر اصلی است. شدت جذب در طول موج 630nm با افزایش مقدار APS به عنوان اکسیدکننده در طول فرایند پلیمریزاسیون افزایش می یابد. از آن جایی که PANI-۱، الیگومر نسبتا کوتاهی است، باند جذبی مشخصی را در نتیجه ی وجود پلارون ها از خود نشان نداد. در این حالت مقدار اندکی از ASP به عنوان اکسید کننده باعث ایجاد محدودیت در فرایند پلیمریزاسیون در آب گازدار می شود.

همان طور که از طیف ماورای بنفش-مرئی می توان مشاهده کرد، پلی آنیلین سنتز شده در ابتدا در حالت نیمه پروتونه شده قرار دارد. تمام پلی آنیلین های تهیه شده در این تحقیق دارای حامل های بار برای مثال کاتیون های رادیکالی(پلارون ها) و دی کاتیون ها(پلارون ها) می باشند و رسانایی الکتریکی خوبی از خود نشان می دهند. برای بررسی حضور رادیکال ها به عنوان حامل بار در پلی آنیلین از ESR استفاده شد که نتایج آن در جدول ۱ قابل مشاهده است. نتایج ESR نشان دهنده ی نفوذ مایکروویوها به داخل توده ی پلیمری می باشد. همه ی پلیمرها دارای ΔH_{pp} (عرض پیک تا پیک) ثابتی به میزان تقریبی 0.32mT می باشند. همان طور که در جدول ۱ مشاهده می شود، با افزایش میزان APS به کار رفته در طول فرایند پلیمریزاسیون، تعداد اسپین پلیمرها نیز افزایش می یابد چون ASP به عنوان عامل دوپینگ برای پلیمر عمل می کند. رسانای الکتریکی پلی آنیلین به روش ۴ پراب

می کند. سپس محلول حاوی مقادیر مختلف از APS(جدول ۱) به 20ml در آب گازدار که قبلا خشک شده بود به آرامی به مخلوط آنیلین اضافه شد تا فرایند پلیمریزاسیون آغاز شود(شکل ۱). پس از گذشت ۶ ساعت محلول فیلتر شد و به مدت ۱۲ ساعت در دمای اتاق و با حجم زیادی آب آبکشی و مجددا فیلتر شد. سپس به مدت ۱۲ ساعت با مقدار زیادی متانول مورد آبکشی قرار گرفت. پس از انجام فیلتراسیون، پلی آنیلین خشک شد و یک پودر سبز زمردی تیره حاصل شد. در جدول ۱ مشاهده می شود که افزایش مقدار APS در واکنش باعث افزایش محصول پلی آنیلین می شود.



شکل ۲- طیف جذب IR مونومر و پلیمرها(a) PANI-۱ (b) PANI-۲ (c) PANI-۳ (d) PANI-۴

بحث و نتایج

ساختار ملکولی مونومر و پلیمر پلی آنیلین از روی طیف IR تعیین شد. در طیف جذب IR ارتعاشات کششی در ناحیه ی NH برای آنیلین در عدد موج 3397cm^{-1} مشاهده شد. این در حالی است که نمونه های پلی آنیلین هیچ گونه باند جذبی وابسته به ناحیه NH از خود نشان ندادند(شکل ۲a). باند جذبی مرتبط با ساختار Q در عدد موج 1580cm^{-1} و باند جذبی مرتبط با ساختار بنزویدی(B) در عدد موج 1510cm^{-1} مشاهده شد. این باندهای جذبی نشان دهنده ی ویژگی های PANI می باشد. PANI-۲، PANI-۳ و PANI-۴ جذب یکسانی را در طیف IR از خود نشان دادند(شکل ۲a-d).