بررسی تأثیر حضور نانوپودردی اکسید تیتانیوم بر خواص الکتروشیمیایی لایه نانوالیاف پلی‌وینیل الکل پوشش داده شده با پلی‌آنیلین

فاطمه فریدونیان[۱]، محمد مرشد[۲]، داریوش سمنانی[۳]، بهزاد رضایی[۴]

چکیده:

در این تحقیق، تأثیر حضور نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم (۱-۲۰٪ وزنی)، بر مرفولوژی، خواص مکانیکی، الکتریکی، ولتامتر چرخه‌ای لایه‌های نانوالیاف پلی‌وینیل الکل پوشش داده شده با پلی‌آنیلین مورد بررسی قرار گرفت. افزایش درصد وزنی نانوذرات، استحکام لایه‌های پوشش داده شده با پلی‌آنیلین را افزایش می‌دهد. با توجه به نتایج این تحقیق، مقاومت الکتریکی لایه‌های الیاف پوشش داده شده با پلی‌آنیلین، به فشار وارد برسطح لایه الیاف، و درصدوزنی نانوذرات تیتانیوم اکسید وابسته است. به طور کلی با افزایش فشار وارد بر سطح لایه‌ها و افزایش درصد وزنی نانوذرات، مقاومت الکتریکی لایه‌های مذکور کاهش می‌یابد. نتایج حاصل از ولتامتر چرخه‌ای لایه‌های مذکور نشان داد که حضور نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم، جریان‌ردکس الکتروشیمیایی را افزایش می‌دهد، به صورتی که جریان ردکس الکتروشیمیایی لایه حاوی ۱۵٪ وزنی نانوذرات، به طور تقریبی دوبرابر میزان جریان تولید شده از لایه‌ی پوشش داده شده بدون نانوذرات است.

مقدمه

نوع جدیدی از پلیمرها موسوم به پلیمرهای فعال الکترونیکی تولید شده‌اند که خواص جالبی دارند و در پاسخ به تحریک الکتریکی تغییر شکل می‌دهند. پلیمرهای رسانا در پتانسیل‌های نسبتاً کم به آسانی اکسید و احیا می‌شوند. یکی از اثرات جذاب این اکسید/ احیای پلیمرهای رسانا، قابلیت انقباض و انبساط آن‌ها از طریق دریافت و از دست دادن الکترون است. با بکارگیری این پدیده، شکل‌های مناسبی از آن‌ها به نام «ماهیچه‌های مصنوعی» تولید شده‌اند که قادر به ایجاد نیرو و حرکت هستند.

تاهان و همکاران در سال ۲۰۰۳ فیلم پلی‌آنیلین، ورقه نانولوله خالص و فیلم کامپوزیتی از نانولوله کربن/ پلی‌آنیلین را تهیه نموده و در محلولهای الکترولیت مختلفی نظیر NaCl, HCl مورد آزمایش قرار دادند. کرنش این فعال کننده تحت تنش اعمال شده (۲ تا ۳۰) گرم برابر ٪ ۰/۲ گزارش شده است. در این تحقیق افزایش میزان کرنش نسبت به کرنش حاصل از نانولوله خالص (۰/۰۶٪) نشان داده شده است. کرنش تحریک این کامپوزیت به حضور پلیمررسانا و مدول بالا حضور نانولوله کربن نسبت داده شده است [۱].

در مقایسه با نانولوله کربن و دیگر پلیمرها، پلیمرهایی نظیر پلی‌وینیل الکل و کایتوسان به دلیل ویژگی‌هایی نظیر سازگاری خوب با پلی‌آنیلین، و افزایش الاستیسیته می‌توانند به عنوان کاندیدای مناسبی برای کاربرد در فعال کننده‌ها و ماهیچه‌های مصنوعی مورد استفاده قرار گیرند. نانو ساختار انعطاف‌پذیر و ویژگی‌های مکانیکی به همراه رسانش الکتریکی بالا در این نوع فعال کننده‌ها، منجر به افزایش قابل توجه کارکرد تحریک شده است [۲]. در میان پلیمرهای رسانا، پلی‌آنیلین به دلیل رسانش خوب، سنتز آسان و ارزان‌تر بودن مورد استفاده قرار گرفت. مشکلاتی نظیر خواص مکانیکی ضعیف و فرآیندپذیری کم پلیمرهای رسانا نظیر پلی‌آنیلین، کاربرد آنها را به طور مستقیم محدود ساخته است. یکی از راه‌های غلبه بر این ضعف‌ها، تهیهٔ کامپوزیتی از یک بستر و پلیمرهای رساناست. نانوالیاف با دارا بودن خواصی نظیر نسبت سطح به حجم زیاد، خواص مکانیکی خوب، مقاومت مناسب در مقابل موادشیمیایی، انعطاف‌پذیری و قابلیت فرم‌دهی کاندیدای مناسبی برای این منظور هستند. همچنین مساحت سطحی و تخلخل زیاد نانوالیاف، نفوذ یونی ایده‌الی برای یون‌ها در فعال کننده‌های پلیمر رسانا فراهم می‌نماید [۳].

روش تحقیق

به منظور الکتروریسی نانوالیاف پلی‌وینیل الکل حاوی نانوذرات تیتانیوم اکسید لازم است نانوذرات به محلول آبی پلی‌وینیل الکل، در دمای ۸۰ درجه‌ی سانتیگراد تحت همزدن شدید افزوده شد. سپس محلول به مدت ۶ ساعت دیگر تحت همزدن شدید تا رسیدن به دمای اتاق سرد شد [۴]. از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی به منظور اندازه‌گیری دقیق میانگین قطر و همچنین بررسی نحوه‌ی پوشش‌دهی لایه‌ی پلی‌آنیلین روی نانوالیاف پلی‌وینیل الکل استفاده شد.

به منظور پوشش‌دهی لایه‌ها با پلی‌آنیلین از روش پلیمریزاسیون اکسایشی درجا استفاده شد. به این صورت که ۰/۷۵ میلی‌لیتر مونومرآنیلین در ۲۵ میلی‌لیتر محلول ۱ مولار اسید کلرید، و ۱/۴۲ گرم آمونیوم پراکسی دی‌سولفات در ۲۵ میلی‌لیتر محلول ۱ مولار اسید کلرید به صورت جداگاه تهیه شدند. ابتدا هریک از لایه‌ها به مدت ۲ ساعت در محلول حاوی مونومر آنیلین و دوپنت (اسید کلرید ۱ مولار) آغشته شده و سپس محلول حاوی آمونیوم پراکسی دی سولفات (اکسیدکننده) در مدت زمان ۳۰ دقیقه و به تدریج به درون ظرف حاوی لایه نانوالیاف تیتر شد.

تحریک الکتروشیمیایی منجر به تغییر در حالت اکسایش/کاهش پلیمرهای رسانا می‌شود. برای بررسی این فرایند الکتروشیمیایی در پلیمرهای رسانا، می‌توان از ولتامتر چرخه‌ای استفاده نمود. ولتامتری چرخه‌ای روشی است که دارای بیشترین کاربرد در دریافت اطلاعات کیفی درباره‌ی واکنش‌های الکتروشیمیایی می‌باشد. در ولتامتر چرخه‌ای پارامترهای قابل رؤیت، نظیر جریان دماغه و پتانسیل دماغه می‌باشد.

نتایج و بحث

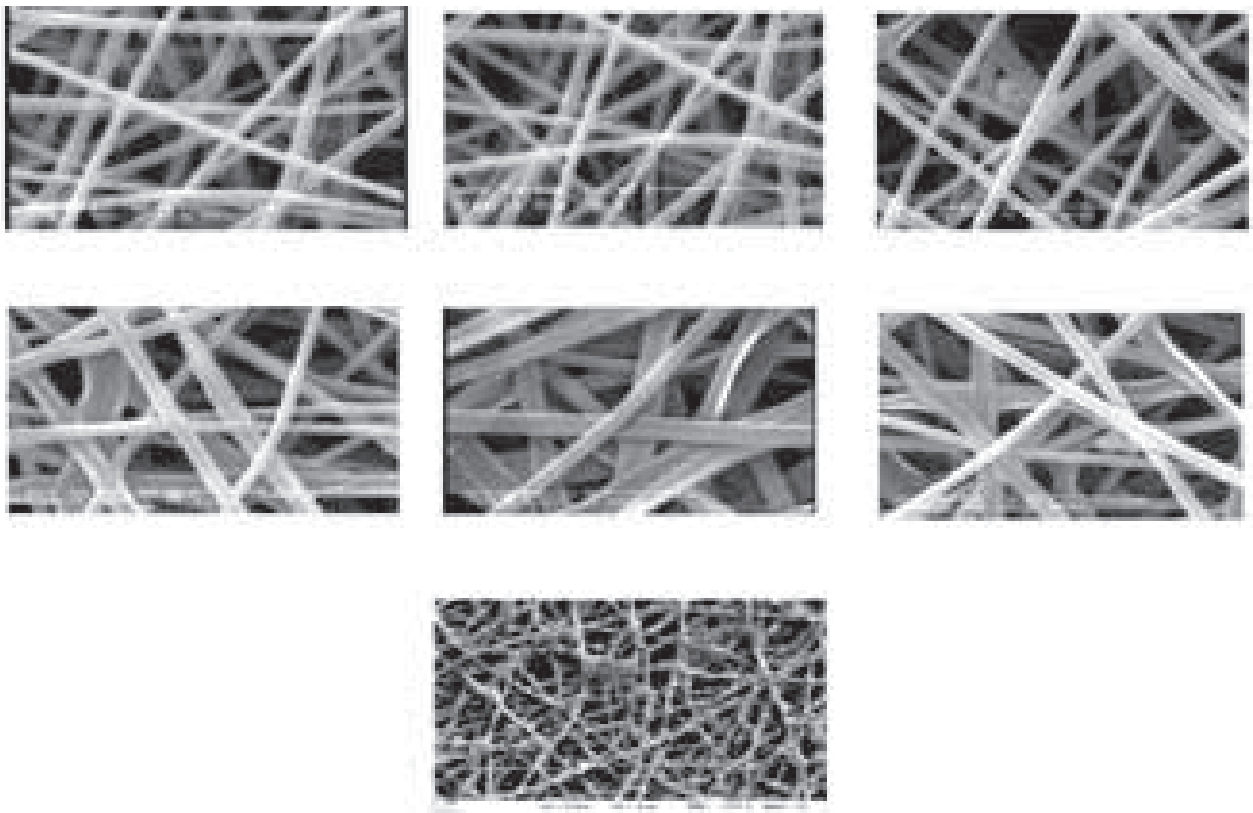
مطابق با تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی موجود در شکل (۱)، نانوالیاف الکتروریسی شده فاقد هرگونه عیب یا بید مشاهده میشود. البته گاهی تجمع نانوذرات به صورت توده‌ای بر سطح الیاف به دلیل تجمع نانوذرات پیش از افزودن آن‌ها به محلول پلیمری در حالت خشک(به دلیل جذب رطوبت) و یا عدم دیسپرسیون کامل و یکنواخت نانوذرات در محلول آبکی پلیمر، دیده می‌شود. البته قابل ذکر است که کیفیت دیسپرسیون نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید در ساختار نانوالیاف پلی‌وینیل الکل در این تحقیق، در مقایسه با کیفیت دیسپرسیون این نانوذرات در فیلم تهیه شده از پلی‌وینیل الکل

گزارش شده توسط یانگ و همکاران بهبود یافته است. به صورتی که در گزارش مذکور تجمع نانوذرات تیتانیوم اکسید تا ابعاد ۲۰۰–۵ میکرون مشاهده شده است، این در حالی است که ابعاد اولیه نانوذرات مورد استفاده در آن تحقیق ۳۰–۱۰ نانومتر بوده است [۵]. همان طور که از تصویر شکل (۷–۱) مشاهده می‌شود، پوشش‌دهی لایه‌ی نانوالیاف با پلی‌آنیلین به صورت جداگانه روی تک‌تک الیاف صورت گرفته است؛ به صورتی که تخلخل لایه‌ی نانوالیاف حفظ شده است. البته در این تصویر توده‌های پلیمری روی سطح الیاف مشاهده می‌شود که این توده‌های پلیمری شکل گرفته، ناشی ازشکل گرفتن بخشی از پلیمریزاسیون در محلول است. همان طورکه ازشکل (۲) مشاهده می شود، حضور نانوذرات برخلاف ساختار متخلخل لایه نانوالیاف پلی‌وینیل الکل «که باعث کاهش ویژگی‌های مکانیکی می‌شود» به عنوان یک مواد تقویت‌کننده مؤثر عمل می‌نمایند [۷]. به نحوی که افزایش نانوذرات باعث افزایش تدریجی استحکام لایه نانوالیاف گردیده است. این افزایش برای مقادیر ۱۵٪ نانوذرات به بیشینه مقدار خود رسیده وبعد از آن روند معکوسی مشاهده شده و میزان استحکام کاهش یافته است.

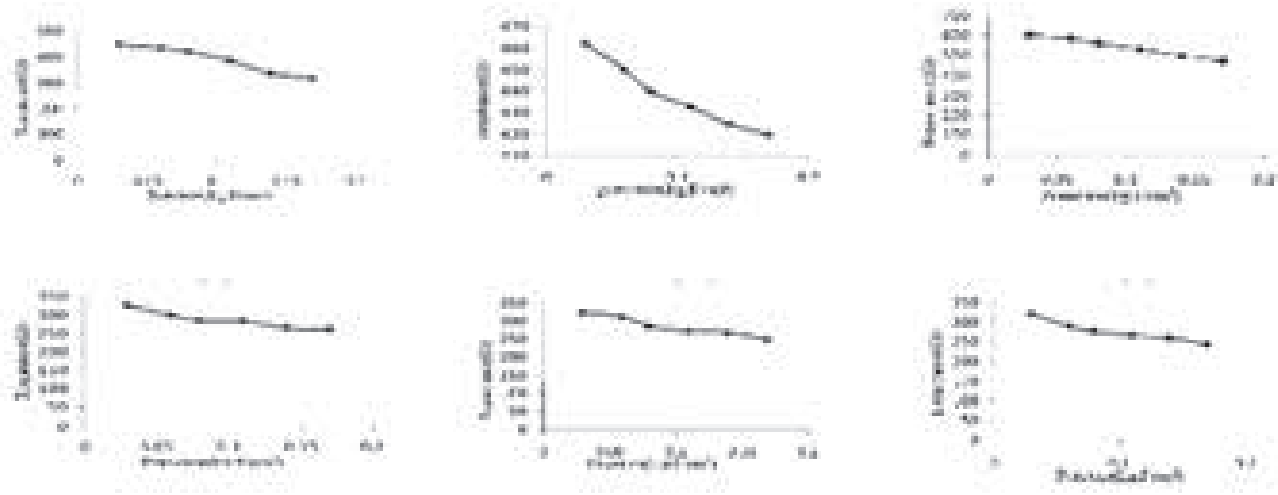
مطابق شکل (۳)، مقایسه مقاومت الکتریکی لایه‌های مختلف نشان دادکه حضور نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم، مقاومت الکتریکی لایه‌ها را به میزان قابل توجهی کاهش می‌دهد. به صورتی که افزایش تدریجی میزان نانوذرات، باعث کاهش میزان مقاومت الکتریکی در لایه‌های مربوطه گردیده است. همچنین مقاومت الکتریکی لایه‌های پوشش داده شده با پلی‌آنیلین تحت تأثیر نیروی فشاری تغییر می‌کند. به صورتی که در هرلایه با افزایش میزان فشار بر سطح، مقاومت الکتریکی لایه کاهش می‌یابد. استفاده از فعال‌کننده‌ها بر پایه پلیمر رسانا، براساس الکترواکتیو بودن آن‌ها می‌باشد. لازمه‌ی الکترواکتیو بودن لایه‌های پوشش داده شده نیز واکنش‌های اکسید/احیا در طول فرایند الکتروشیمیایی است که منجر به ایجاد تغییر ابعادی و تحریک پلیمرهای رسانا می‌شود. بنابراین با بررسی رفتار ردکس الکتروشیمیایی لایه‌های پوشش داده شده می‌توان الکترواکتیو بودن لایه‌های مذکور را بررسی نمود. همانگونه که در نمودارهای شکل (۴) مشاهده می‌شود، بیشنه هدایت الکتریکی پلی‌آنیلین در حالت نمک امرالدین صورت می‌گیرد، که بین نمک پرنیگرآنیلین در بالاترین پتانسیل و نمک لوکو امرالدین در کمترین پتانسیل قرار می‌گیرد. این در حالی است که پلی‌آنیلین در هر دو حالت لوکو امرالدین و پرنیگرآنیلین عایق است. پیک اکسایش–کاهش، مشاهده می‌شود (پتانسیل متناظر با این پیک اکسایشی به طور تقریبی برابر ۰/۳۸ ولت است). با افزایش میزان نانوذرات افزایش تدریجی در پیک ردکس (اکسایش–کاهش) مشاهده می‌شود و این بدان معنی است که حضور نانوذرات باعث افزایش هدایت الکتریکی سطح گردیده است. از آنجایی که جریان تولید شده از لایه‌های پوشش داده شده با پلی‌آنیلین در طول کاربرد پتانسیل در ولتامتر چرخه‌ای، به سطح فعالی که در تماس مستقیم با یون‌ها است وابسته می‌باشد؛ و همان طور که پیش از این نیز ذکر شد، حضور نانوذرات نیز باعث افزایش سطح فعال (سطحی که درگیر تبادل الکترون است) می‌شود، به عبارتی به ازای یک مقدار مشخصی از ماده سایت‌های فعال را افزایش می‌دهد و در نتیجه منجر به تبادل سریع‌تر الکترون‌ها می‌شود و این امر نیز منجر به افزایش میزان جریان خواهد شد. همان طور که مشاهده می‌شود این افزایش جریان برای مقادیر ۱۵٪ نانوذرات به بیشینه مقدار خود می‌رسد و پس از آن تغییر چشم‌گیری در میزان جریان مشاهده نمی‌شود. این امر نشان می‌دهد که حضور ۱۵٪ نانوذرات تیتانیوم اکسید بیشترین تأثیر را بر روی افزایش پیک جریان لایه‌های پوشش داده شده داشته است.

نتیجه‌گیری

۱. با استفاده از تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی



شکل (۱). تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوالیاف پلی‌وینیل الکل حاوی (۱) .٪(۲)۱٪(۳)۵٪(٤)۱۰٪(۵)۱۵٪(٦)۲۰٪ وزنی نانوذرات TiO_2 با بزرگنمایی ۷۵۰۰ برابر



شکل (۲). نمودار تغییرات استحکام لایه‌های نانوالیاف پلی‌وینیل الکل پوشش داده شده حاوی درصدهای مختلف نانوذرات تیتانیوم اکسید

ملاحظه شد که پلی‌آنیلین صرفاً روی سطح نانوالیاف و با حفظ تخلخل بین الیاف، بر سطح لایه‌ها پوشش‌دهی شد.

۲. افزایش محتوی نانوذرات تیتانیوم اکسید، منجر به افزایش تدریجی استحکام لایه‌های نانوالیاف پوشش داده شده با پلی‌آنیلین گردید. این افزایش برای مقادیر ۱۵٪ نانوذرات به بیشینه مقدار خود رسیده و بعد از آن روند معکوسی مشاهده شده و میزان استحکام کاهش می‌یابد.

۳. با افزایش فشار برروی سطح لایه‌های پوشش داده شده با پلی‌آنیلین و افزایش میزان نانوذرات، مقاومت الکتریکی لایه‌ها کاهش می‌یابد.

۴. از ولتامتر چرخه‌ای لایه‌های پوشش داده شده با پلی‌آنیلین مشخص شد که حضور نانوذرات تیتانیوم اکسید، باعث افزایش تدریجی پیک ردکس (اکسایش- کاهش) جریان می‌شود. به صورتی که جریان ردکس الکتروشیمیایی لایه حاوی ۱۵٪ وزنی نانوذرات به طور تقریبی ۲ برابر میزان جریان تولید شده از لایه پوشش داده شده بدون نانوذرات است. جریان الکتریکی برای مقادیر ۱۵٪ نانوذرات به بیشینه مقدار خود می‌رسد و پس از آن تغییر چشم‌گیری در میزان جریان مشاهده نمی‌شود. این امر نشان می‌دهد که حضور ۱۵٪ نانوذرات تیتانیوم اکسید بیشترین تأثیر را بر روی افزایش پیک جریان لایه‌های پوشش داده شده داشته است.

پی‌نوشت

۱دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان

۲دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان

۳دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان

۴دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان

* ارائه شده در هشتمین کنفرانس ملی مهندسی نساجی دانشگاه یزد

منابع در دفتر مجله موجود است.

شکل (٤). ولتامتر چرخه‌ای لایه‌های پلی‌وینیل الکل پوشش داده شده با پلی‌آنیلین حاوی (۱).٪، (۲)۱٪، (۳)۵٪، (٤)۱۰٪، (۵)۱۵٪، (٦)۲۰٪ وزنی نانوذرات دی اکسید تیتانیوم در محلول ۱ مولار متان سولفونیک اسید با سرعت روبش ۱۵۰-mVs

شکل (۳). تأثیر فشار بر مقاومت الکتریکی لایه‌های پوشش داده شده با پلی‌آنیلین حاوی(۱).٪، (۲)۱٪، (۳)۵٪، (٤)۱۰٪، (۵)۱۵٪، (٦)۲۰٪ وزنی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم.