

تهیه و مطالعه چند سازه رسانا از پلی آنیلین با کوپلی (وینیل استات - بوتیل آکریلات) به عنوان ماده جدید

علی باغبان*

چکیده

در این پژوهش ابتدا کوپلیمر (وینیل استات - بوتیل آکریلات) به روش پلیمریزاسیون امولیسونی به صورت محلول آبی تهیه شد. در مرحله بعدی مونومر آنیلین در داخل بسترة کوپلیمر به روش پلیمریزاسیون شیمیایی و در حضور P - تولوئن سولفونیک اسید (PTSA) به عنوان تقویت کننده، و آمونیوم پرسولفات، به عنوان آغازگر، به پلیمر تبدیل شد. چندسازه تهیه شده در دی کلرومتان (DCM) حل شد و از آن فیلم هایی به روش ریخته گری بر روی شیشه مسطح و تمیز تهیه شد. خواص الکتریکی فیلم های تهیه شده با روش متداول رسانایی سنجی چهارالکترودی اندازه گیری و مقدار $2/8 S.cm^{-1}$ را نشان داد. ولتاژمتری چرخه ای (CV) نشان داد که خواص الکترواکتیو پلی آنیلین به صورت کامل به چندسازه منتقل شده است. تأثیر نوع یون تقویت کننده بر روی رسانایی چندسازه بررسی شد و مطالعه خواص مکانیکی فیلم ها نشان داد که چندسازه فوق را می توان به عنوان ماده الاستومر در نظر گرفت.

کلیدواژه

چند سازه پلی آنیلین، کوپلیمر بوتیل آکریلات - وینیل استات، پلیمرهای رسانا.

* عضو هیئت علمی دانشگاه پیام نور مراغه

مقدمه

آنیلین به وسیله اکسیدکننده‌هایی مانند پرسولفات در محیط اسیدی، آهن تری کلرید، آب اکسیژنه و نمک دی کرومات تهیه می‌شود (Genies et.al. 1990).

در این طرح تحقیقاتی، به منظور اصلاح خواص فرایندپذیری پلی آنیلین، چندسازه‌ای از پلی آنیلین با کوپلی مر (وینیل استات - بوتیل آکریلات) تهیه و ویژگی‌های آن بهینه‌سازی شد و مورد مطالعه قرار گرفت. آنیلین در داخل محلول متوسطی از کوپلی مر (وینیل استات - بوتیل آکریلات) و در حضور یون تقویت کننده p -تولون سولفونیک اسید پلیمریزه شد. همچنین، به منظور مقایسه تأثیر نوع یون تقویت کننده، چندسازه‌هایی در حضور هیدروکلریک اسید نیز تهیه شد.

خواص الکتریکی، مکانیکی و الکترواکتیویته چندسازه مورد مطالعه قرار گرفت و با توجه به نتایج به دست آمده مشخص شد که این ماده یک الاستومر رسانا بوده، می‌تواند کاربردهای گوناگونی در زمینه‌های مختلف صنعتی داشته باشد.

مواد و روش‌ها

مواد

بوتیل آکریلات، وینیل استات، آنیلین، p -تولون سولفونیک اسید، دی کلرومتان، آمونیوم پرسولفات، هیدرو کلریک اسید، پتاسیم پرسولفات، سدیم لوریل سولفات و سدیم بی کربنات همگی از شرکت مرک آلمان خریداری شد. آنیلین، وینیل استات و بوتیل آکریلات قبل از استفاده تقطیر شده، و سایر مواد بدون آماده‌سازی قبلی مورد استفاده قرار گرفت.

دستگاه‌ها

در این پژوهش از گالوانوایستا و پتانسیوایستای مدل TG9V شرکت بانک الکترونیک، pH متر ۶۵۴ شرکت Metrohm، ولتاژمتری چرخه ای مدل ۱۰۱

در سال‌های اخیر پلیمرهای رسانا به علت خواص الکتریکی جالب و کاربردهای گوناگون آنها در زمینه‌های مختلف، یکی از زمینه‌های اصلی تحقیقاتی را به خود اختصاص داده‌اند. بعضی از کاربردهای آنها عبارت‌اند از نمایشگرهای الکتروکرومیک (Genies et.al. 1987)، حسگرها (Sacak & Karikisala, 1997)، باتری‌های قابل شارژ (Heekner & Kraft, 2002)، آشکارسازهای پرتو گاما (Lima Pacheco & Araujon, 2003)، محافظ‌های الکترومغناطیس (Pant et.al. 2002) و غیره. ولی بعضی از معایب این نوع پلیمرها، از جمله قابلیت فراوری پایین و خواص مکانیکی ضعیف، کاربردهای فنی این نوع پلیمرها را به طور جدی محدود می‌سازد (Bhattacharya, 1996). به منظور به دست آوردن مواد مناسب برای به کارگیری در زمینه‌های مختلف فنی، باید بر این نوع معایب غلبه کرد. یکی از بهترین روش‌ها برای بهبود این نوع خواص، تهیه چندسازه‌ای از این نوع پلیمرها با یک پلیمر معمولی با قابلیت فراوری بالا به روش پلیمریزاسیون شیمیایی است (Cakmak & Kucukyavuz, 2004).

از میان این نوع پلیمرها، پلی آنیلین به دلیل خواص الکتریکی آن که می‌تواند به طور برگشت پذیر به وسیله تغییر حالت اکسایش زنجیر اصلی و همچنین نوع یون تقویت کننده، قابل کنترل باشد و نیز به دلیل آسان بودن تهیه آن و پایداری محیطی و ارزان بودن مونومر آن نسبت به دیگر پلیمرهای رسانا، بیشتر مورد توجه قرار گرفته است (Trivedi, 1997).

چندسازه پلی آنیلین با هر دو روش شیمیایی و الکترو شیمیایی در حضور یک پلیمر میزبان سنتز شده است (Oh et.al. 1997; Xiang & Xie, 1996). معمولاً پلی آنیلین به روش شیمیایی از طریق اکسایش

۱۲۰ ml آب و ۴۰ ml —بستره مونومرها و امولسیوفاير و سدیم بی کربنات به داخل واکنشگاه اضافه شد. دمای محتویات واکنشگاه را تا حدود ۷۰-۷۲°C بالا برده، ثابت نگه داشتیم. باقی مانده مونومرها و محلول (۰/۳ گرم در ۸۰ ml آب) پر سولفات پتاسیم به ترتیب با سرعت ۱ و ۰/۴ میلی لیتر بردقیقه به واکنشگاه تغذیه شد. واکنش پس از ۶ ساعت کامل شد. در طول واکنش محتویات واکنشگاه با سرعت ۱۰۰ rpm به هم زده می شد و لاتکس شیری رنگ به صورت تعلیق به وجود آمد. با استفاده از روش استخراج با حلال و ته نشینی، درصد کوپلیمر، هموپلیمر و مونومرهای واکنش نداده به دست آمد (جدول ۲).

شرکت سهندپردازان، برای سنتز پلیمر، تهیه و مطالعه خواص الکتریکی چندسازه استفاده شد. ولتاژتری چرخه ای به روش سه الکترودی انجام گرفت و رسانایی سنج متداول چهار الکترودی برای اندازه گیری DC مورد استفاده قرار گرفت. آزمایش مکانیکی با استفاده از ماشین Zwisch Tensile مدل ۱۴۳۵ آلمان و در دمای اتاق انجام گرفت.

روش ها

تهیه کوپلیمر

کوپلیمر وینیل استات- بوتیل آکریلات به روش پلیمریزاسیون امولسیون طبق جدول شماره ۱ تهیه شد (Yasuda & Shimdz, 1998; Sakkopoulos et.al. 1998) واکنش در یک واکنشگاه شیشه ای به حجم ۵۰۰ ml انجام گرفت. ابتدا

جدول ۱. دستورالعمل برای کوپلیمریزاسیون وینیل استات بوتیل آکریلات

ترکیب	جرم (g)	درصد ترکیب (W/w %)
وینیل استات	۱۵۲	۳۷,۶۲
بوتیل آکریلات	۴۸	۱۱,۸۸
آب یون زدایی شده	۲۰۰	۴۹,۵
سدیم لوریل سولفات	۳	۷۵.
پتاسیم پرسولفات	۳	۷۵.
سدیم بی کربنات	۳	۷۵.

جدول ۲. درصد محصولات برای پلیمریزاسیون وینیل استات بوتیل آرکریلات

مونومرهای واکنش نکرده (W/w %)	پلی (وینیل استات) (W/w %)	پلی (بوتیل آکریلات) (W/w %)	کوپلی (بوتیل آکریلات - وینیل استات) (W/w %)
۴,۵	۴,۱	۹,۴	۸۲

آنالیز براساس کل مونومرهای به کار رفته است

آمونیم پروسولفات (حل شده در ۵۰ میلی لیتر محلول p- تولوئن سولفونیک اسید ۰/۲ مولار) به عنوان اکسیدکننده و به مقدار مول به مول با آنیلین، به صورت قطره قطره اضافه شد.

پس از ۳۰ دقیقه محلول به رنگ سبز تیره در می آید که نشان دهنده تشکیل پلی آنیلین است. مخلوط واکنش به مدت پنج ساعت در دمای ۰ تا ۴- درجه سانتی گراد به هم زده می شود که پس از آن محصولی به صورت ژل به دست می آید.

- خالص سازی کامپوزیت

به منظور از بین بردن هر گونه ماده شیمیایی واکنش نداده، محصول سه مرتبه با ۱۰۰ میلی لیتر آب یون زدایی شده شستشو داده شد. پس از هر مرحله شستشو محصول ۱۵ دقیقه با سرعت ۲۴۰۰ rpm سانتریفوژ شد. درصد پلی آنیلین در بستره چندسازه با استفاده از تجزیه عنصری پودر خشک شده تعیین شد.

- تهیه فیلم

چندسازه خالص سازی شده، در حلال دی کلرومتان در مدت ۲۴ ساعت و در دمای اتاق، با استفاده از همزن مکانیکی حل شد. به منظور تهیه فیلم هایی با ضخامت ۲۵ میکرومتر، حجم معینی از محلول بر روی سطح مشخص، مسطح و تمیزی از شیشه ریخته، و در مدت ۲۴ ساعت و در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد و در دیسکاتور خلأ خشک شد.

- مطالعه رسانایی الکتریکی

فیلم های تهیه شده از چندسازه به مدت ۶ ساعت در داخل آب مقطر غوطه ور شد. سپس در لای دو تکه کاغذ صافی قرار داده شده و

به ۷/۵ گرم از امولسیون، ۵۰ ml متانول اضافه شد. متانول می تواند فقط هوموپلیمر پلی (وینیل استات) را حل کند؛ در حالی که کوپلی (بو تیل آکریلات - وینل استات) و پلی آکریلات استخراج می شود، و بالاخره با اضافه کردن ۳۵ ml تتراهیدرو فوران، پلی (بو تیل آکریلات) حل و سپس کوپلیمر (بو تیل آکریلات - وینل استات) استخراج شد. هر کدام از اجزا در دمای ۱۰۵°C خشک و توزین شد و هریک را وزن کرده تا درصد هر ترکیب تعیین شود. غلظت کوپلیمر در امولسیون تقریباً ۴۲٪ وزنی به دست آمد.

- تخلیص لاتکس کوپلیمر (بو تیل آکریلات - وینل استات)

برای زدایش و خالص سازی امولسیون کوپلیمر (وینل استات - بو تیل آکریلات) از مونومرهای واکنش نکرده و باقی مانده آغازگر از تقطیر یا بخار آب استفاده شد.

- تهیه چندسازه پلی آنیلین با کوپلی (وینیل استات - بو تیل آکریلات)

چندسازه پلی آنیلین به روش پلیمریزاسیون شیمیایی آنیلین در محلول امولسیونی کوپلیمر (وینیل استات - بو تیل آکریلات) سنتز شد. اکسایش آنیلین با استفاده از آغازگر آمونیم پروسولفات حل شده در ۵۰ میلی لیتر محلول p- تولوئن سولفونیک اسید ۰/۲ مولار انجام گرفت.

۶۵ میلی لیتر از امولسیون (۴۲٪ وزنی) با ۶۵ میلی لیتر آب مقطر رقیق و در داخل واکنشگاه ریخته شد. دمای آن را تا ۵ درجه سانتی گراد پایین آورده، آنیلین حل شده در ۲۰ میلی لیتر (p- تولوئن سولفونیک اسید ۰/۲ مولار) اضافه شد. در حین هم زدن شدید،

یون تقویت کننده بر روی رسانایی فیلم چندسازه، کامپوزیت‌هایی با تقویت کننده‌های HCl و PTSA تهیه و رسانایی آنها با هم مقایسه شد (شکل ۲).

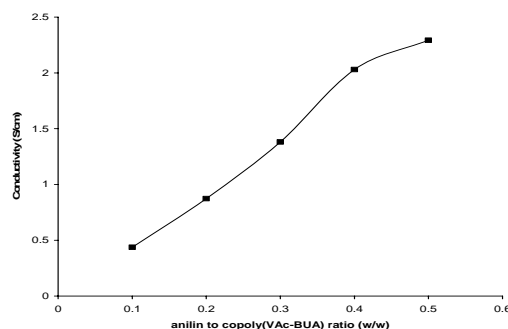
چنان که مشاهده می‌شود رسانایی فیلم‌هایی که در آن چندسازه با PTSA تقویت شده است به طور چشمگیری بیشتر از فیلم‌هایی است که در آنها چندسازه با HCl تقویت شده است. برای توضیح این پدیده می‌توان گفت که به دلیل اینکه PTSA تقویت کننده قوی تری نسبت به یون Cl^- است و همچنین پایداری آن در ساختار پلی‌آنیلین بیشتر است و با گذشت زمان آندوپینگ آن کمتر است و نیروهای کولنی یون $PTSA^-$ نسبت به یون Cl^- باعث افزایش برهم کنش‌های بین بارهای منفی و مثبت و همچنین باعث افزایش توزیع زنجیره‌ای پلی‌آنیلین در داخل بستره کوپلیمر می‌شود، در نتیجه رسانایی الکتریکی نیز به همان نسبت افزایش پیدا می‌کند (Tsutsumi et.al.1998).

تحت خلأ شدید در مدت ۴۸ ساعت خشک شد. مشخص شد که رسانایی فیلم‌های تهیه شده پس از این مدت ثابت می‌ماند.

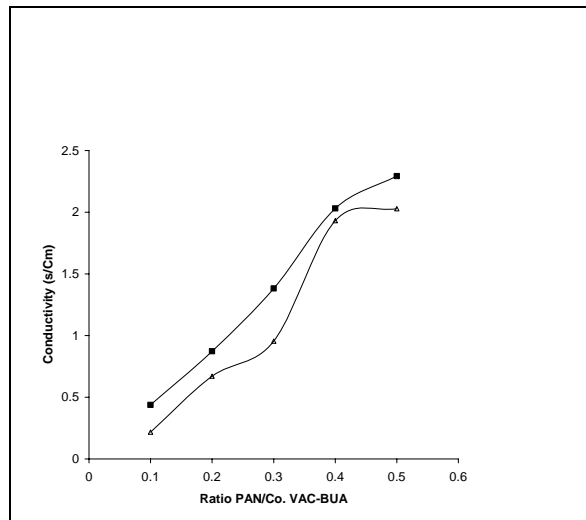
نتایج و بحث

الف) هدایت الکتریکی

فیلم‌ها مجزایی با کسرهای وزنی متفاوت از نسبت پلی‌آنیلین به کوپلیمر، از ۱۰ تا ۵۰ درصد وزنی تهیه و رسانایی هر یک اندازه‌گیری شد (شکل ۱). هر آزمون چهار بار تکرار و مقدار میانگین انتخاب گشت. مشخص شد که رسانایی فیلم‌ها وابستگی زیادی به درصد پلی‌آنیلین در چندسازه دارد که مقدار آن از $2/8 S.cm^{-1}$ تا $0/4$ به دست آمد. همچنین مشخص شد که حتی با وجود پایین بودن مقدار پلی‌آنیلین در چندسازه، رسانایی الکتریکی نسبتاً بالاست. این مشاهده اثبات می‌کند که شبکه در هم پیچیده ارتباطی با زنجیره‌های پلی‌آنیلین تشکیل شده که عامل انتقال بار از طریق شبکه است. به منظور مطالعه تأثیر نوع

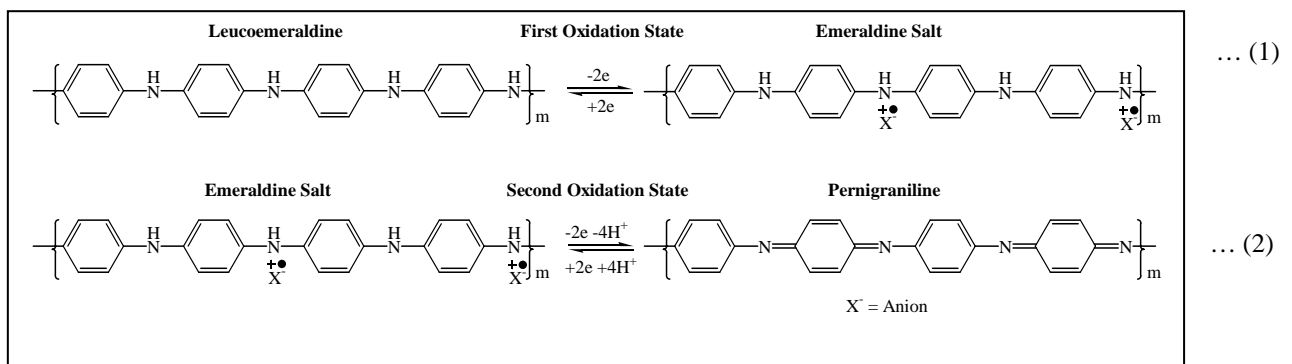


شکل ۱. ارتباط بین رسانایی الکتریکی فیلم‌های چندسازه پلی‌آنیلین - کوپلی (وینیل استات - بوتیل آکریلات) با نسبت‌های وزنی مختلف از پلی‌آنیلین که پلی‌آنیلین در آنها با یون PTSA دوپه شده و جریان اعمالی ۱ mA است.



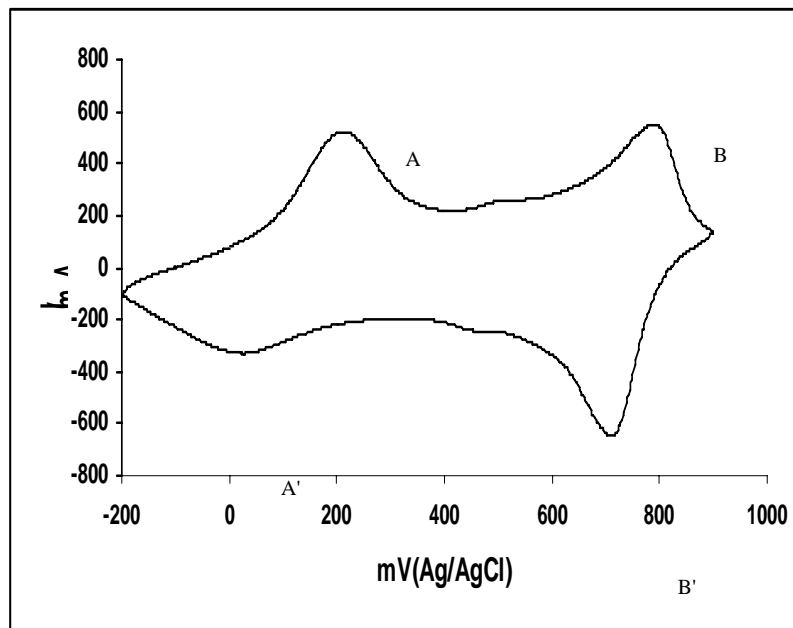
شکل ۲. مقایسه هدایت فیلم بلندهایی که در آنها پلی آنیلین با (▲) Cl^- (■) $PTSA^-$ دوپه شده است. در هر دو مورد آغازگر آمونیوم پرسلفات است.

پوششهایی از چندسازه پلی آنیلین بر روی الکتروود کار، طبق روش ارائه شده در بخش تجربی، تهیه و ولتامتری چرخه‌ای آن ثبت شد. پاسخ واضح مربوط به اکسایش و کاهش پلی آنیلین (A/A' , B/B') همان طور که در تعادل‌های ۱ و ۲ به ترتیب نشان داده شده است، در شکل ۳ مشاهده می‌شود (Makawinata et al. 81).



امرالدین به پنیگرائیلین (شکل اکسایش کامل) و برعکس باشد (تعادل ۲).

پاسخ اول (A/A') به دلیل اکسایش لوکوامرالدین به امرالدین و برعکس است (تعادل ۱). پاسخ (B/B') ممکن است مربوط به اکسایش / کاهش



شکل ۳. ولتاگرام یک چرخه‌ای از چندسازه با نسبت وزنی ۵۰٪ از پلی‌آنیلین، الکترولیت $M 0.1 = HCl$ و سرعت روبش 50 mv/s

ب) خواص مکانیکی

فیلم‌هایی با خواص مکانیکی قوی، انعطاف‌پذیری و نرمی مناسب، به روش ریخته‌گری از چندسازه‌هایی با درصدهای متفاوتی از پلی‌آنیلین تهیه شد و خواص مکانیکی آنها مورد بررسی قرار گرفت. مشاهده شد با افزایش درصد پلی‌آنیلین در چندسازه، استحکام کششی کاهش پیدا می‌کند و

حتی کمترین مقدار پلی‌آنیلین نیز شبکه کوپلیمر را به هم می‌ریزد و باعث کاهش استحکام کششی می‌شود. مقدار به‌دست‌آمده برای کشیدگی در آستانه پاره‌شدگی (جدول ۳) معین می‌کند که فیلم‌ها می‌توانند تا بالای ۷۰۰ درصد کشیده شوند و معلوم می‌شود که این چندسازه می‌تواند به‌عنوان یک الاستومر در نظر گرفته شود.

جدول ۳. خواص مکانیکی فیلم‌های چندسازه پلی‌آنیلین با کوپلی (وینیل استات - بوتیل آکریلات)

درصد پلی‌آنیلین %(w/w)	مدول یانگ (Map)	استحکام کششی (Mpa)	قابلیت کشش تا آستانه پارگی (%)
۰,۰	۰,۱۵۰	۵,۲	----
۱۰	۰,۰۱۴	۳,۳۸۳	۷۰۰
۲۰	۰,۰۳۹	۴,۳۸	۴۰۰
۳۰	۰,۰۵۰	۴,۴۲۹	۲۲۵
۴۰	۰,۱۴۳	۵,۱۲۷	۱۴۵

مقدار مدول یانگ به‌دست‌آمده برای چندسازه خیلی پایین است که مشخص می‌کند ماده نرم و

انعطاف‌پذیر است. با وجود این، به‌محض افزایش پلی‌آنیلین در ترکیب، انعطاف‌پذیری آن کاهش

خواص الکتروشیمیایی خوبی همانند پلی آنیلین خالص در مطالعات ولتامتری چرخه‌ای دارد و فیلم‌های آن چسبندگی عالی‌ای روی فولاد از خود نشان می‌دهند. با این مشخصات پیش‌بینی می‌شود در آینده کاربردهای وسیعی برای پلی آنیلین رسانا معرفی شود.

تشکر و قدردانی

از جناب آقای پروفیسور عبدالرضا میرمحسنی، به جهت راهنمایی‌های ارزنده‌شان، از کانون محترم آزمایشگاه فناوری پلیمر دانشکده شیمی دانشگاه تبریز، به جهت همکاری‌هایشان، از جناب آقای مهندس محمد اکرمی، ریاست محترم دانشگاه پیام نور مراغه، به جهت حمایت‌های مداوم در این پروژه.

- Bhattacharya, A. and A. DE**, (1996), *Prog Solid State Chem.* 24(3): 14;
- Cakmak, G. and Z. Kucukyavuz**, (2004), *Composite: part A* 35: 417;
- Dalas. E. et.al.** (2000), *Synthetic Metals* 114: 365;
- Donescu. D. and K. Gosa.** (1985), *J. Macro mol. Sci- Chem.* A22 (5-7), 941;
- Genies, A. et.al.** (1990), *Synth. Metal* 26: 139;
- Genies, E. et.al.** (1987), *Synth. Metal* 18: 631;
- Heekner, KH. And A. Kraft** (2002), *Solid state Ionic* 152/153: 899;
- Lima Pacheco, P. and S. Araujo** (2003), *Materials characterization* 50:245;
- Makawinata, T. et.al.** (1981), *Actapolymerica* 32: 583;

می‌یابد و مقدار مدول یانگ تغییر پیدا می‌کند. خواص مکانیکی نمونه‌ها به همان روش که در بخش تجربی توضیح داده شد اندازه‌گیری شده است.

نتیجه‌گیری

چندسازه پلی آنیلین با کوپلی (وینیل استات - بوتیل آکریلات) با پلیمریزاسیون آنیلین در امولسیون محتوی کوپلیمر (بوتیل آکریلات - وینیل استات) تهیه شد. مشخص شد که رسانایی الکتریکی فیلم‌های تهیه‌شده به روش قالب‌گیری، به درصد پلی آنیلین در چندسازه بستگی دارد. همچنین، رسانایی الکتریکی فیلم‌ها وابسته به نوع تقویت‌کننده است. رسانایی در محدوده $2/8 \text{ S.cm}^{-1}$ تا $0/4$ به دست آمد. ماده الاستومری به دست آمده می‌تواند تا ۷۰٪ کشیده شود. ماده الاستومری حاصل

منابع

- Oh, S. y. et.al.** (1997), *Polymer Journal* 29(5): 404;
- Pant, RP. et.al.** (2002), *J magn magn mater* 252: 16;
- Sacak, M. and M. Karakisala** (1997), *J. Appl. Polymer. Sci.* 5: 1103;
- Sakkopoulos, S. et.al.** (1998), *Synth. Metals* 92: 63;
- Trivedi, D.** (1997), *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, Vol. 2, Wiley, Chichester west Sussex England: 505;
- Tsutsumi, H. et.al.** (1998), *Synth. Metals* 97: 53;
- Xiang, Q. and H. Q. Xie** (1996), *European Polymer Journal* 32(7): 865. 11;
- Yasuda, A. and T. Shimdz** (1998), *Synth. Metals* 61: 239. ■