Archive of SID

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر ، سال نوزدهم،
شماره ۲، صفحه ۱۳۶-۱۳۱، ۱۳۸۵
ISSN : 1016-3255

تهیه پلی‌پیرول و کامپوزیتهای آن در محلولهای گوناگون با استفاده از مواد افزودنی مختلف و مطالعه شکل‌شناسی و رسانندگی فیلم تهیه شده

Preparation of Polypyrrole and Its Composites in Various Solutions Using Different Additives and Studying the Morphology and Conductivity of the Prepared Film

حسین عیسی زاده*، محسن خادمیان
مازندران، بابل، دانشگاه مازندران، دانشکده مهندسی شیمی، صندوق پستی ۴۸۴

دریافت: ۸۴/۴/۲۸، پذیرش: ۸۴/۹/۲۹

چکیده

پلی‌پیرول و کامپوزیتهای آن به روش شیمیایی با استفاده از پلی‌اتیلن گلیکول و پلی‌وینیل استات و آهن (III) کلرید به عنوان اکسنده در محلولهای آبی و غیر آبی تهیه شده است. اثر نوع حلال مانند آب، اتیل‌استات، متانول، اتیل‌متیل کتون، استونیتریل و همچنین اثر ماده افزودنی مانند پلی‌اتیلن گلیکول و پلی‌وینیل استات روی خواص فیلم تهیه شده از قبیل رسانندگی و شکل‌شناسی بررسی شده است. نتایج نشان می‌دهد که نوع محلول و ماده افزودنی اثر اساسی روی رسانندگی و شکل‌شناسی فیلم تهیه شده دارند. بهترین رسانندگی الکتریکی زمانی بدست می‌آید که محلولهای آبی و آبی/غیرآبی اتیل‌استات به طور جداگانه، بکار رود.

واژه‌های کلیدی

پلی‌پیرول، کامپوزیت، محلولهای غیرآبی، شکل‌شناسی، رسانندگی

Key Words

polypyrrole, composite, non-aqueous solutions, morphology, conductivity

مقدمه

پلی‌پیرول که در حالت اکسیدی پلیمری با رسانندگی عالی است، برای اولین بار به روش الکتروشیمیایی تهیه و خواص آن بررسی شده است [۱]. پلیمرهای رسانا مانند پلی‌پیرول و کامپوزیتهای آن را می‌توان به دو روش شیمیایی و الکتروشیمیایی تهیه کرد [۶-۲]. عوامل مختلفی از قبیل نوع حلال، اکسنده، دما، زمان واکنش و همچنین غلظت اکسنده اثر اساسی روی رسانندگی الکتریکی پلی‌پیرول تهیه شده به روش شیمیایی دارند [۸،۷،۵،۳].

پلیمرهای رسانا در مواردی از قبیل رنگهای رسانا [۹]، حسگرها [۱۰] و تهیه غشا برای

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار : eisazadeh@hotmail.com

www.SID.ir

Archive of SID

جداسازی گازها بکار برده می شوند [۱۱،۱۲]. پلی پیرول نیز مانند بسیاری از پلیمرهای رسانا در حلالهای معمولی انحلال‌پذیر نیست [۱۳] همچنین، این ماده دیر گداز است زیرا قبل از ذوب، تغییر ماهیت می دهد. خواص مکانیکی ضعیف، تردی، شکنندگی و فراورش‌ناپذیری این پلیمر اصلی‌ترین موانع در کاربرد آن محسوب می شوند. برای بهبود خواص فیزیکی و ساختاری چند روش وجود دارد که تهیه کامپوزیت یا ترکیب با مواد مختلف یکی از روشهای رایج است [۱۷-۱۴].

در تهیه پلیمرهای رسانا و کامپوزیت آنها به روش شیمیایی و الکتروشیمیایی نوع حلال اثر اساسی روی رسانندگی الکتریکی و شکل‌شناسی، صاف یا ناصاف بودن سطح ذره پلیمری دارد [۱۸،۱۹]. زیرا، رسانندگی الکتریکی به شکل‌شناسی سطح بستگی دارد [۲۰،۲۱]. از آنجا که محدوده کاربرد پلیمرهای رسانا از قبیل پلی‌پیرول گسترده است، اصلاح و بهبود خواص این ماده ضروری بنظر می رسد. در این مقاله شکل‌شناسی و رسانندگی الکتریکی فیلم تهیه شده پلی‌پیرول و کامپوزیت آن با استفاده از محلولهای مختلف از قبیل آب، اتیل استات، متانول، اتیل‌متیل کتون، استونیتریل و مواد افزودنی متفاوت از قبیل پلی‌اتیلن گلیکول (PEG) و پلی‌وینیل‌استات (PVAc) به روش شیمیایی بررسی شده است.

تجربی

مواد

در این پژوهش، همه مواد شیمیایی بکار برده شده با درجه خلوص زیاد و بدون خالص‌سازی بیشتر مصرف شده‌اند، به جز مونومر پیرول که قبل از استفاده تقطیر و در یخچال نگهداری شده است. پلی‌وینیل استات (M_w = ۲۵۰۰۰ ،PVAc)، پلی‌اتیلن گلیکول (M_w = ۳۵۰۰۰ ،PEG)، آهن (III) کلرید، متیل استات، اتیل‌متیل کتون، متانول، اتیل استات، استونیتریل همگی از نوع آزمایشگاهی و از شرکت Merck تهیه شده‌اند. همچنین، از آب مقطر یون زدوده برای شستشو و تهیه محلولها استفاده شده است.

دستگاهها

برای انجام آزمایشها همزن مغناطیسی مدل MK ۲۰ ساخت صنایع آموزشی ایران، ترازوی تجزیه‌ای مدل FR۲۰۰ ساخت ژاپن، pH مترمدل Hanna ۲۰۰۲ ساخت ایتالیا، دستگاه تقطیر، سانتریفوژ ساخت انگلیس، میکروسکوپ الکترون پویشی Joel مدل LSM ۵۰ A و دستگاه رسانایی سنج چهارنقطه‌ای بکار گرفته شد.

روشها

تهیه پلی‌پیرول به روش شیمیایی

ابتدا ۵۰ mL آب بدون یون با ۲/۴ g آهن (III) کلرید به عنوان اکسنده مخلوط و با استفاده از همزن مغناطیسی حل و سپس با صافی صاف شد تا ناخالصی آن گرفته و محلول یکنواختی حاصل شود. سپس، ۰/۵ mL پیرول تازه تقطیر شده به آن اضافه و محلول حاصل به مدت ۵ h با همزن مغناطیسی در دمای محیط همزده شد.

چند دقیقه پس از اضافه کردن مونومر، محلول تغییر رنگ داد (نارنجی رنگ) سپس، به رنگ سیاه در آمد که این تغییررنگ نشانگر تبدیل مونومر به پلیمر است. محلول با همزن مغناطیسی به مدت ۵ h همزده سپس صاف شد. برای از بین بردن الیگومرها و ناخالصیهای موجود، پلیمر حاصل چند مرتبه با آب بدون یون شستشو داده شد. برای تشکیل فیلم بار دیگر پلیمر را در آب ریخته، به کمک همزن مغناطیسی با آب مخلوط شد. مشاهده می شود که پلیمر حاصل در آب محلول نیست. سپس، پلی‌پیرول بدست آمده برای تهیه پودر در دمای محیط خشک شد.

تهیه کامپوزیت پلی‌پیرول با پلی‌وینیل‌استات و پلی‌اتیلن گلیکول به روش شیمیایی

برای تهیه کامپوزیت پلی‌پیرول، آهن (III) کلرید ($FeCl_3$) به عنوان اکسنده، پلی‌وینیل‌استات و پلی‌اتیلن گلیکول به عنوان مواد افزودنی و آب، متیل‌استات، اتیل‌استات، استونیتریل، اتیل‌متیل کتون و متانول به عنوان حلال استفاده شده‌اند. شرایط تهیه پلی‌پیرول و کامپوزیت آن در جدول ۱ خلاصه شده است.

در نمونه‌ای از کامپوزیت ابتدا ۵۰ mL آب مقطر با ۲/۴ g آهن (III) کلرید به عنوان اکسنده مخلوط و با استفاده از همزن مغناطیسی حل سپس با صافی صاف شد تا ناخالصی آن گرفته و محلول یکنواختی حاصل شود. ۲ g پلی‌وینیل استات (PVAc) به محلول اضافه کرده، تا حل شدن کامل همزده شد. سپس، ۰/۳ g پلی‌اتیلن گلیکول (PEG) به محلول اضافه و به مدت ۳۰ min همزده شد تا محلول یکنواخت شود. سپس، ۰/۵ mL مونومر پیرول تازه تقطیر شده به محلول اضافه و بعد از ۵ h همزدن با همزن مغناطیسی، محلول صاف شد. برای از بین بردن الیگومرها و ناخالصیهای موجود، پلیمر چند مرتبه با آب بدون یون شستشو شد. پلیمر حاصل را مجدد در مقدار کمی آب قرار داده، همزدن تا دستیابی به مخلوطی یکنواخت با همزن ادامه یافت.

www.SID.ir

Archive of SID

جدول ۱ تهیه پلی پیرول و کامپوزیتهای آن در محلولهای مختلف*.

نمونه	نوع ماده افزودنی	نوع حلال
پیرول	—	آب
پیرول	—	متیل استات
پیرول	—	آب و اتیل استات
پیرول	—	استونیتریل
پیرول	—	متانول
کامپوزیت پلی پیرول با PEG+PVAc	PEG+PVAc	آب
کامپوزیت پلی پیرول با PEG+PVAc	PEG+PVAc	متیل استات
کامپوزیت پلی پیرول با PEG+PVAc	PEG+PVAc	اتیل استات و آب
کامپوزیت پلی پیرول با PEG+PVAc	PEG+PVAc	استونیتریل
کامپوزیت پلی پیرول با PEG+PVAc	PEG+PVAc	اتیل متیل کتون و آب

* شرایط واکنش: (آهن (III) کلرید g/L ۴۸)، مونومر پیرول ($۱۴/۹ \times ۱۰^{-۲}$ moL/L) واکنش در دمای محیط به مدت h ۵، حجم محلول mL ۵۰، اختلاط محلولها به نسبت حجمی مساوی و غلظت PVAc و PEG برابر ۴۰ و g/L ۶ در نظر گرفته شد.

تهیه فیلم پلی پیرول

پلی پیرول تهیه شده به روش شیمیایی در حلالهای مختلف بعد از صاف کردن و شستشو داخل مقدار معینی آب همزده شد تا مستقیماً فیلم تهیه شود. ولی، به دلیل حل نشدن پلیمر آن را خشک و در دمای محیط و فشار $۲ ton/cm^۲$ به شکل قرص درآورده، سپس رسانندگی الکتریکی قرص حاصل با استفاده از رسانایی سنج چهار نقطه‌ای معین شد که نتایج در جدول ۲ نشان داده شده است.

تهیه فیلم کامپوزیت پلی پیرول

برای آن که بتوان بطور مستقیم از حل شدن کامپوزیت در محلول آبی فیلم تهیه کرد از PEG به عنوان ماده افزودنی برای تهیه کامپوزیت در حلالهای مختلف استفاده شده است. کامپوزیت حاصل بعد از صاف شدن و شستشو داخل مقدار معینی آب همزده شد تا محلول همگن بدست آید، ولی به دلیل حل نشدن کامپوزیت مستقیماً نمی‌توان از آنها فیلم تهیه کرد. سپس، کامپوزیت پلی پیرول با استفاده از اختلاط PEG و PVAc در محلولهای مختلف تهیه شد. کامپوزیت تهیه شده بعد از صاف کردن و شستشو بطور مستقیم داخل آب حل و همزده شد تا محلول همگن بدست آید، برای تهیه فیلم، کامپوزیت حاصل را روی شیشه‌ای صاف و تمیز قرار داده تا در دمای محیط خشک شود. پس از تشکیل فیلم، شیشه در آب به مدت min ۲۰ غوطه‌ور و فیلم به آسانی از روی شیشه جدا شد. فیلم بدست آمده را با آب مقطر شستشو داده تا باقیمانده ناخالصیها از بین برود. سپس، رسانندگی الکتریکی فیلم حاصل بعد از خشک شدن با استفاده از رسانایی سنج چهار نقطه‌ای معین شد که نتایج در جدول ۳ نشان داده شده است.

جدول ۲ رسانندگی پلی پیرول در حلالهای مختلف*.

غلظت مونومر پیرول (mol/L)	نوع و مقدار حلال	رسانندگی الکتریکی (S/cm)
$۱۴/۹ \times ۱۰^{-۲}$	آب (mL ۵۰)	$۴/۴ \times ۱۰^{-۱}$
$۱۴/۹ \times ۱۰^{-۲}$	متیل استات (mL ۵۰)	$۲/۲ \times ۱۰^{-۳}$
$۱۴/۹ \times ۱۰^{-۲}$	اتیل استات (mL ۲۵) و آب (mL ۲۵)	$۳/۶ \times ۱۰^{-۱}$
$۱۴/۹ \times ۱۰^{-۲}$	استونیتریل (mL ۲۵)	۶×۱۰^{-۲}
$۱۴/۹ \times ۱۰^{-۲}$	اتیل متیل کتون (mL ۲۵) و آب (mL ۲۵)	$۴/۲ \times ۱۰^{-۲}$

* در همه موارد از اکسنده $FeCl_۳$ با غلظت g/L ۴۸ استفاده شد.

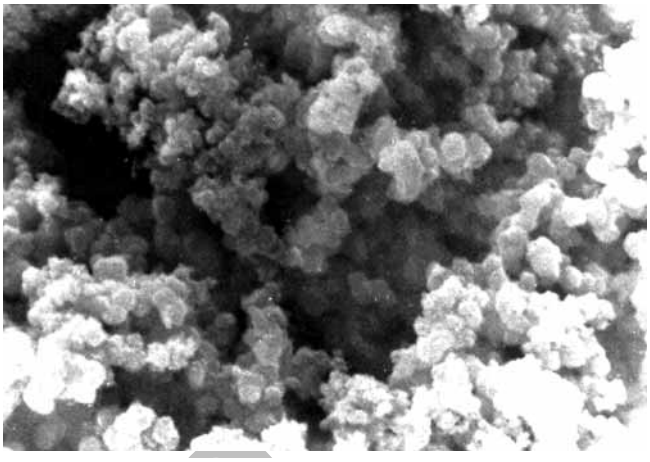
جدول ۳ رسانایی پلی پیرول در حلالهای مختلف با استفاده از مواد افزودنی پلی اتیلن گلیکول و پلی وینیل استات*.

غلظت مونومر پیرول (mol/L)	نوع حلال	رسانندگی الکتریکی (S/cm)
$۱۴/۹ \times ۱۰^{-۲}$	آب (mL ۵۰)	$۷/۸ \times ۱۰^{-۲}$
$۱۴/۹ \times ۱۰^{-۲}$	متیل استات (mL ۵۰)	$۱/۶۵ \times ۱۰^{-۴}$
$۱۴/۹ \times ۱۰^{-۲}$	اتیل استات (mL ۲۵) و آب (mL ۲۵)	$۳/۱۳ \times ۱۰^{-۲}$
$۱۴/۹ \times ۱۰^{-۲}$	استونیتریل (mL ۵۰)	$۱/۲۵ \times ۱۰^{-۲}$
$۱۴/۹ \times ۱۰^{-۲}$	اتیل متیل کتون (mL ۲۵) و آب (mL ۲۵)	$۴/۱ \times ۱۰^{-۳}$

* در همه موارد از اکسنده $FeCl_۳$ با غلظت g/L ۴۸ و مواد افزودنی با نسبت PVAc به PEG برابر ۴۰ به g/L ۶ استفاده شد.

www.SID.ir

Archive of SID

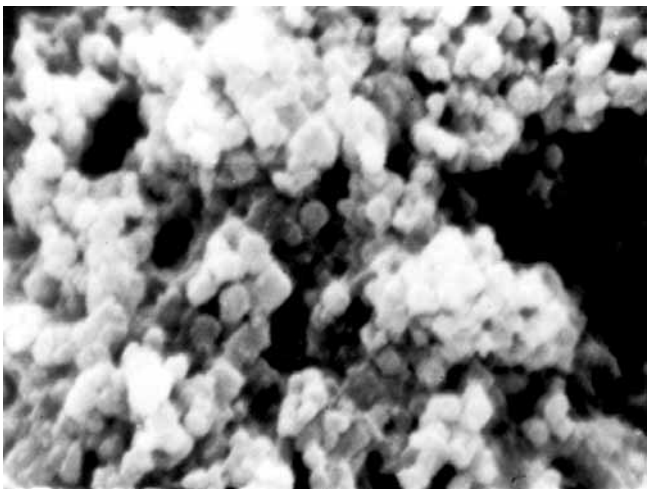


شکل ۱ تصویر SEM پلی‌پیرول در محیط آبی بدون استفاده از مواد افزودنی.

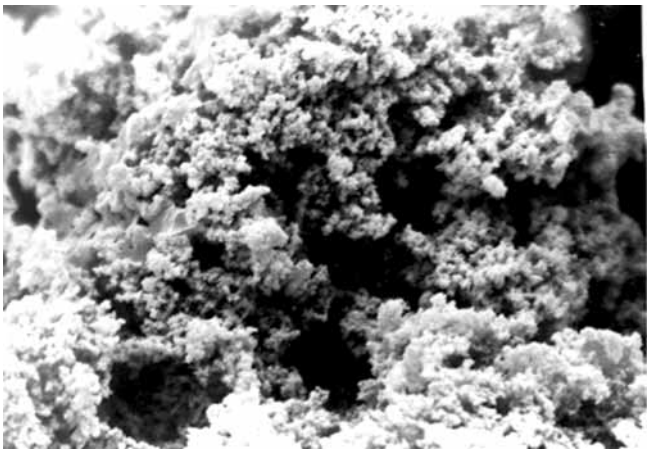
نتایج و بحث

به نظر می‌رسد به دلیل آسانی و سادگی کار، پلیمرشدن به روش شیمیایی می‌تواند روشی عمومی و مفید برای تهیه پلیمرهای رسانا و کامپوزیت آنها در دمای محیط باشد. پلی‌پیرول و کامپوزیت پلی‌پیرول به طور جداگانه به کمک روش شیمیایی با استفاده از مواد افزودنی از قبیل پلی‌اتیلن گلیکول و پلی‌وینیل استات در حلالهای مختلف از قبیل آب، استونیتریل، متانول، اتیل استات، متیل استات و اتیل متیل کتون تهیه شده است. شرایط تهیه پلی‌پیرول و کامپوزیتهای آن در جدول ۱ خلاصه شده است.

مقدار رسانندگی نمونه‌ها در جدولهای ۲ و۳ نشان داده شده است.



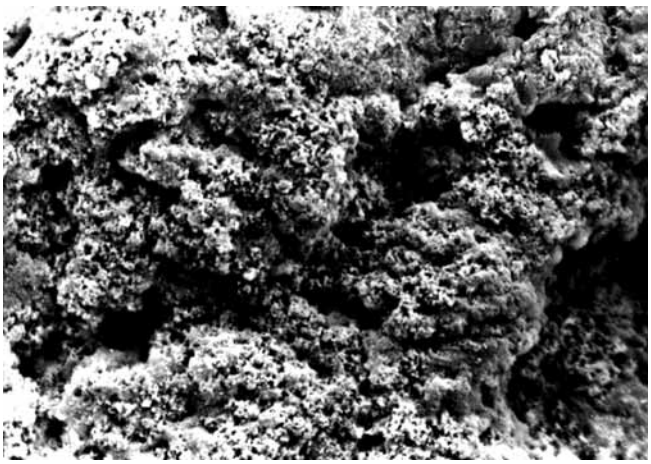
شکل ۲ تصویر SEM کامپوزیت پلی‌پیرول با PEG و PVAc در محیط آبی.



شکل ۳ تصویر SEM کامپوزیت پلی‌پیرول و PEG در حلال متیل استات.

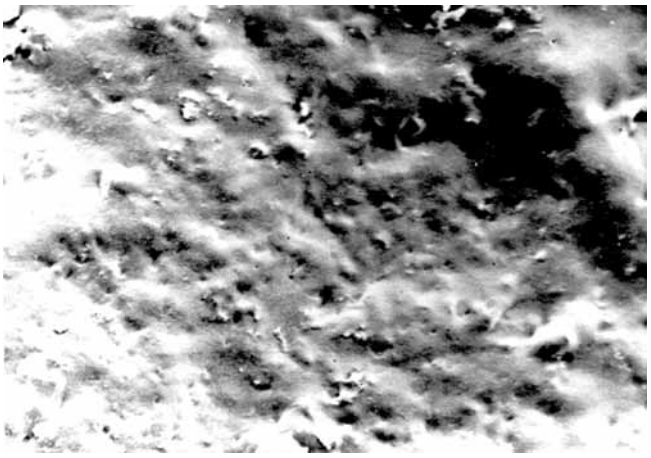
همان‌طور که مشاهده می‌شود مقدار رسانندگی الکتریکی فیلم به نوع حلال، غلظت و نوع ماده افزودنی وابسته است که احتمالاً به دلیل شکل و اندازه ذرات و همچنین مقدار و نوع ماده افزودنی جذب شده در پلیمر است. رسانندگی نمونه‌های تهیه شده در محلول آبی در شرایط یکسان بیشتر از همان نمونه‌هایی است که در محلول آبی - غیرآبی تهیه شده‌اند. بهترین رسانندگی الکتریکی زمانی حاصل می‌شود که از محلولهای آبی و آبی - غیرآبی اتیل استات بطور جداگانه استفاده شود. شکل شناسی پلی‌پیرول با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترون پویشی (SEM) مطالعه و نتایج حاصل در شکلهای ۱ تا ۶ نشان داده شده است.

همان‌طور که در تصاویر دیده می‌شود اندازه و یکنواختی ذرات تشکیل‌دهنده پلیمر به نوع مواد افزودنی و محلول بستگی دارد که احتمالاً به دلیل جذب سطحی مواد افزودنی یا کوپلیمر پیوندی است که بین پلیمر و مواد افزودنی برقرار می‌شود[۲۵-۲۲].

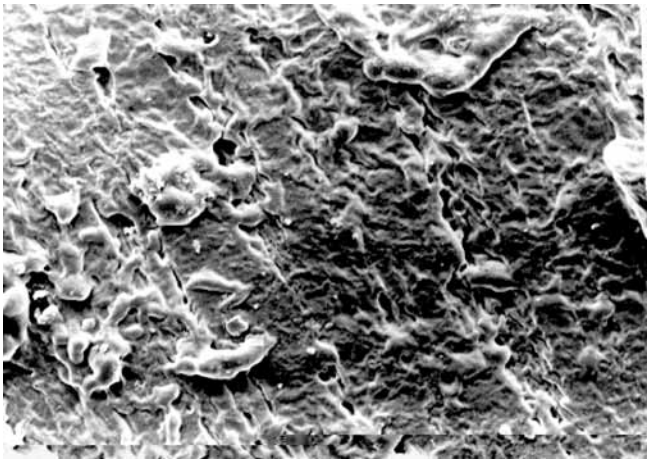


شکل ۴ تصویر SEM کامپوزیت پلی‌پیرول و PEG در حلال استونیتریل.

www.SID.ir



شکل ۵ تصویر SEM کامپوزیت پلی پیرول با اختلاط PEG و PVAc در حلال اتیل استات.



شکل ۶ تصویر SEM کامپوزیت پلی پیرول با اختلاط PEG و PVAc در حلال متیل استات.

مواد افزودنی بر خواص فیزیکی و شیمیایی محلول و احتمالاً سرعت رشد و تشکیل کامپوزیت اثر می گذارند همچنین، ممکن است روی شکل، یکنواختی و اندازه ذرات پلیمر مؤثر باشند.

نتیجه گیری

پلی پیرول و کامپوزیت آن را می توان در دمای محیط و در شرایط معین و مشخص به روش شیمیایی تهیه کرد. در این پژوهش، پلی‌پیرول و کامپوزیت آن به روش شیمیایی در حلالهای مختلف با استفاده از مواد افزودنی PEG و PVAc و آهن (III) کلرید به عنوان اکسنده برای بررسی خواص شکل‌شناسی و رسانندگی الکتریکی مطالعه شد. با توجه به جداول و تصاویر، نوع حلال و ماده افزودنی اثر بسزایی روی رسانندگی فیلم تهیه شده و شکل‌شناسی پلیمر حاصل دارند که احتمالاً به دلیل جذب سطحی مواد افزودنی یا سرعت رشد تشکیل پلیمر است. تصویر میکروسکوپی نشان می دهد که مواد افزودنی و حلال روی یکنواختی و اندازه ذرات مؤثرند زیرا این مواد بر خواص فیزیکی و شیمیایی محلول و احتمالاً روی سرعت تشکیل کامپوزیت اثر می گذارند. رسانندگی الکتریکی با استفاده از مواد افزودنی کاهش یافته، بهترین رسانندگی الکتریکی زمانی حاصل می‌شود که از محلولهای آبی و آبی/غیرآبی اتیل استات به طور جداگانه استفاده شود.

مراجع

1. Diaz A.F., Gardini G.P., Gill W.D., Grant P.M., Kanazawa K.K., Kwak J.F. and Street G.B., Polypyrrole: An Electrochemically Synthesized Conducting Organic Polymer, *Synth. Met*., **1**, 329-336, 1980.
2. Roncali J., Conjugate Poly (thiophenes): Synthesis, Functionalization Ion and Application, *Chem. Rev*., **92**, 711-736, 1992.
3. Machida S., Miyata S. and Techagumpuch A., Chemical Synthesis of Highly Electrically Conductive Polymer, *Synth. Met*., **31**, 311-371, 1989.
4. Armes S.P., Optimum Reaction Conditions for Polymerization of Pyrrole by Iron (III) Chloride in Aqueous Solution, *Synth. Met*., **20**, 365-371, 1987.
5. Rapi S., Bocchi V. and Gardini G.P., Conducting Polypyrrole by Chemical Synthesis in Water, *Synth. Met*., **24**, 217-221, 1988.
6. Eisazadeh H., Spinks G. and Wallace G.G., Electrochemical Production of Polypyrrole Colloids, *Polymer*, **35**, 3801-3803, 1994.
7. Pron A., Kucharski Z., Budrowski C., Zagorska M., Krichene S., Suwalski J., Dehe G. and Lefrant S., Mossbauer Spectroscopy Studies of Selected Conducting Polypyrroles, *J. Chem. Phys*., **83**, 5923-5927, 1985.
8. Castillo-Ortega M.M., Inoue M.B. and Inoue M., Chemical Synthesis of Highly Conducting Polypyrrole by the Use of Copper (II) Perchlorate as an Oxidant, *Synth. Met.,* **28**, 65-70, 1986.
9. Eisazadeh H., Spinks G. and Wallace G.G., Conductive Elec-

www.SID.ir

Archive of SID

troactive Paint Containing Polypyrrole Colloids, *Mater. Forum*., **17**, 241-245, 1993.

10. Imisides M.D., John R., Riley P.J. and Wallace G.G., The Use of Electropolymerization to Produce New Sensing Surfaces: A Review Emphasizing Electrode Position of Heteraromatic Compounds, *Electroanalysis*, **3**, 879-889, 1991.
11. Anderson M.R., Mattes B.R., Reiss H. and Kaner R.B., Conjugated Polymer Films for Gas Seperations, *Science*, **252**, 1412-1414, 1991.
12. Burgmayer P. and Murray R.W., Ion Gate Electrodes Polypyrrole as a Switchable Ion Conductor Membrane, *J. Phys. Chem*., **88**, 2515-2521, 1984.
13. Chao T.H. and March J., A Study of Polypyrrole Synthesized with Oxidative Transition Metal Ions, *J. Poly. Sci. Polym. Chem. Ed.,* **26**, 743-753, 1988.
14. Eisazadeh H. and Noori A., The Effect of Additives on the Properties of Conductive Polymers, *Iran. J. Polym. Sci. Technol.,* **11**, 105-112, 1998.
15. Eisazadeh H. and Zahiri A., Investigation the Characteristics of Polyaniline and Its Composite Films Prepared by Chemical Method, *Iran. J. Polym. Sci. Technol.,* **18**, 203-209, 2005.
16. Cassignol C., Cavarero M., Boudet A. and Ricard A., Microstructure Conductivity Relationship in Conducting Polypyrrole/Epoxy Composites, *Polymer*, **40**, 1139-1151, 1999.
17. Bhat N.V., Gadre A.P. and Bambole V.A., Structural and Electrical Properties of Electro-Polymerized Polypyrrole Composite Films, *J. Appl. Polym. Sci*., **80**, 2511-2517, 2001.
18. Woong K., Jae Y.L. and Hoosung L., Solution-cast Polypyrrole Film: the Electrical and Thermal Properties, *Synth. Met*., **78**, 177-180, 1996.
19. Jianyong O. and Yongfang L., Effect of Electrolyte Solvent on the Conductivity and Structure of As-prepared Polypyrrole Films, *Polymer*, **38**, 1971-1976, 1997.
20. Suk-Hye S., Hae-Joon L., Young-Jun P. and Jung-Hyun K., Preparation of Conducting Polymer Composites: Effects of Porosity on Electrical Conductivity, *Polym. Int*., **46**, 308-312, 1998.
21. Meng O. and Chi Ming C., Conductive Polymer Composites Prepared by Polypyrrole Coated Poly(vinyl chloride) Powder: Relationship between Conductivity and Surface Morphology, *Polymer*, **39**, 1857-1862, 1998.
22. Aldissi M. and Armes S.P., Colloidal Dispersion of Conducting Polymers, *Prog. Org. Coat*., **19**, 21-58, 1991.
23. Eisazadeh H., Spinks G. and Wallace G.G., Electrodeposition of Polyaniline and Polyaniline Composites from Colloidal Dispersions, *Polym. Int*., **37**, 87-91, 1995.
24. Eisazadeh H., Spinks G. and Wallace G.G., Electrochemical Properties of Conductive Electroactive Conductive Polymeric Colloids, *Mater. Forum*., **16**, 341-344, 1992.
25. Chattopadhyay D., Charkraborty M. and Mandal B.M., Dispersion Polymerization of Aniline using Hyroxypropylcellulose as Stabilizer: Role of Rate of Polymerization, *Polym. Int*., **50**, 538-544, 2001.

www.SID.ir