

Chromic Behavior of Conductive Poly(3-Methylthiophene) Nanoparticles-Coated Polyester Fabric

Javad Mokhtari*, Mahdi Nouri, and Maryam Jahanbiglari

Department of Textile Engineering, Faculty of Engineering, University of Guilan,
P.O. Box: 3756, Rasht, Iran

Received 14 August 2011, accepted 23 August 2012

ABSTRACT

Chromic behavior and electrical conductivity of poly(3-methylthiophene) nanoparticles-coated polyester fabric was investigated by chemical polymerization method. The electrochromic behavior of poly(3-methylthiophene) coated polyester fabrics were measured by digital voltmeter on the samples surface and the reflectance spectra were recorded. The effects of reaction time, temperature, and oxidant concentration on conductivity and other properties of the coated fabric were studied. Scanning electron microscopy confirmed that the surface of fabric has entirely been coated with poly(3-methylthiophene) particles at range of nanometer. Further characterizations were investigated using Fourier transform infrared spectroscopy to provide evidence of forming nanoparticles onto the fabric, UV-Vis absorption spectroscopy, electrical surface resistivity and pressure dependence visible reflectance spectrophotometer measurements. It can be found that the oxidant polymerization has been done physically without any structural changes. Results showed that the increasing of reaction time and temperature (less than 40°C) and oxidant to monomer molar ratio up to 3:1 led to a decrease in the electrical resistance of polymer-coated fabric. Also, the strength of samples was decreased during the polymerization (raw polyester fabric's strength, 23.36 kgf; coated polyester fabric's strength, 19.42 kgf). The blue shift in the reflectance spectra under high pressure represented the piezochromism in poly(3-methylthiophene) nanoparticles-coated polyester fabric.

Keywords:

poly(3-methylthiophene),
nanoparticles,
chemical polymerization,
chromic properties,
piezochromism

(*)To whom correspondence should be addressed.
E-mail: j.mokhtari@guilan.ac.ir

رفتار رنگی پارچه پلی استر پوشش یافته با نانوذرات پلی(۳-متیل تیوفن) رسانا

جواد مختاری*، مهدی نوری، مریم جهان بیگلری

رشت، دانشگاه گیلان، دانشکده فنی، گروه مهندسی نساجی، صندوق پستی ۳۷۵۶

دریافت: ۹۰/۵/۲۳، پذیرش: ۹۱/۶/۲

چکیده

رفتار رنگی و رسانایی الکتریکی پارچه پلی استر با پوششی از نانوذرات پلی(۳-متیل تیوفن) به روش پلیمرشدن شیمیایی بررسی شده است. رفتار رنگی پارچه پلی استر دارای پوشش پلی(۳-متیل تیوفن) با اعمال جریان الکتریکی به کمک ولت سنج رقمی بر سطح نمونه و ثبت طیف انعکاسی حاصل از آزمون طیف سنجی انعکاسی بررسی شد. اثر زمان و دمای واکنش و غلظت مواد اولیه (مونومر و اکسنده) روی رسانایی الکتریکی و سایر خواص پلیمر پوشش یافته بر سطح پلی استر مطالعه شده است. تصاویر میکروسکوپی الکترونی پویشی نشان می دهد، سطح پارچه به طور مطلوب با ذرات پلیمر در ابعاد نانومتر پوشش یافته است. دستیابی به ابعاد نانومتر از ذرات پلی(۳-متیل تیوفن) به روش پلیمرشدن شیمیایی با همزدن شدید انجام شده است. بررسی های بیشتر به وسیله طیف سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) برای تأیید شکل گیری ذرات پلیمر روی سطح نمونه، اندازه گیری مقاومت الکتریکی سطح نمونه ها به روش دونقطه ای و اندازه گیری طیف انعکاسی وابسته به فشار و جریان الکتریکی به منظور بررسی رفتار رنگی نمونه ها انجام شده است. نتایج به دست آمده نشان می دهد، پلیمرشدن اکسایشی بدون ایجاد هیچ تغییر و آسیبی در ساختار ترکیب زمینه یعنی پلی استر، تنها به طور سطحی و فیزیکی منجر به تشکیل پلی(۳-متیل تیوفن) شده است. افزایش زمان و دمای واکنش (کمتر از 0°C) و نسبت مولی مونومر به اکسنده (تا حداکثر ۳:۱) موجب کاهش مقاومت الکتریکی سطح پارچه پلی استری پوشش یافته با پلی(۳-متیل تیوفن) می شود. در طول فرایند پلیمرشدن، استحکام نمونه پلی استری دارای پوشش پلیمری کاهش یافت (استحکام پلی استر خام: $22/36 \text{ kgf}$ و استحکام نمونه پوشش یافته: $19/42 \text{ kgf}$). جابه جایی به شکل جابه جایی آبی در اثر فشارهای زیاد در طیف انعکاسی نمونه، تغییر رنگ تحت فشار قابل توجهی را در نمونه های پوشش یافته بیان می کند. منسوجات رسانای تولید شده خواص نوری و الکتریکی ویژه ای دارند.

واژه های کلیدی

پلی(۳-متیل تیوفن)،
نانوذرات،
پلیمرشدن شیمیایی،
خواص رنگی،
پیزورنگی

* مسئول مکاتبات، پیام نگار:
j.mokhtari@guilan.ac.ir

مقدمه

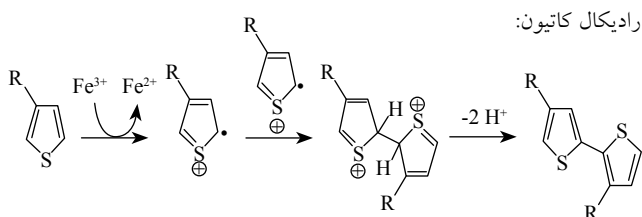
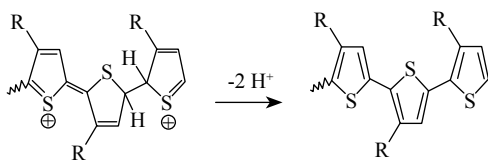
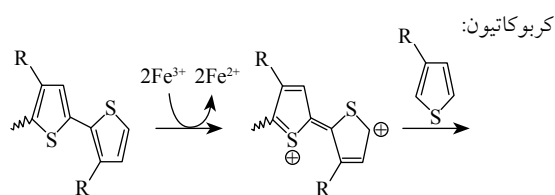
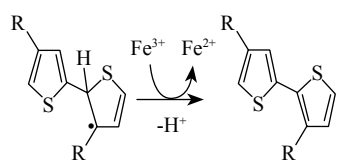
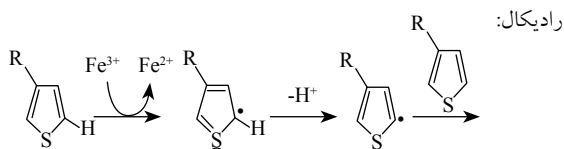
وجود دارد. هر نوع چرخشی در آرایش فضایی اسکلت به اصلاحی در طول مؤثر پیوند دوگانه منجر می شود که به شکل یک جابه جایی در طول موج جذبی در محدوده مرئی مشخص می شود. براساس این نتایج می توان بیان کرد، محرک های خارجی مختلف می توانند در آرایش مولکولی زنجیرهای جانبی آشفستگی ایجاد کنند و در نتیجه برخی پدیده های رنگی آشکار می شود. بنابراین، پلیمرهای رسانا به ویژه پلی آلکیل تیوفن ها دارای رفتار رنگی با اعمال محرک خارجی هستند [۱۴، ۱۵]. به نظر می رسد، پدیده های رنگی، جایگاه ویژه ای برای بررسی و کاربرد در صنعت نساجی دارند.

در این پژوهش، ابتدا پارچه پلی استر با پوشش نانوذرات پلی (۳- متیل تیوفن) رسانا به روش پلیمرشدن شیمیایی بدون کاربرد روش یا مواد افزودنی دیگر به طور موفقیت آمیز تهیه شده که روش کلی سنتز شیمیایی آن در طرح ۱ مشخص شده است [۱۶]. سپس، رفتار رنگی

در سال های اخیر، پوشش دهی منسوجات با پلیمرهای رسانا نظیر پلی آنیلین [۳-۱]، پلی پیرول [۳، ۴] و مشتقاتی از پلی تیوفن [۵] به عنوان منسوجات کامپوزیتی هوشمند بررسی شده است [۳، ۶]. پلیمرهای رسانا به دلیل خواص نوری و الکتریکی ویژه و کاربردهای بالقوه در حوزه های مختلف از جمله صنایع شیمیایی، حسگرها، حسگرهای زیستی، پوشش های ضدالکتریسیته ساکن و باتری های شارژشدنی، سپرهای محافظتی امواج الکترومغناطیس، انتقال اطلاعات در پوشاک و همچنین کاربردهای نظامی نظیر فناوری استتار امروزه موضوع قابل توجه بسیاری از پژوهش هاست که در حال رشد و توسعه است [۳، ۷، ۸].

پوشش دهی بسترهای مختلف با یک لایه پلیمر رسانا با استفاده از چند شیوه ممکن انجام می شود [۸]. برای تهیه پارچه های کامپوزیتی رسانا، پژوهشگران بسیاری از روش پلیمرشدن درجا استفاده می کنند. انتظار می رود، این روش به دلیل سادگی و راحتی کنترل رسانایی الکتریکی و همچنین حفظ استحکام پارچه زمینه، یکی از مناسب ترین روش ها باشد [۲]. از زمانی که تهیه منسوجات پوشش یافته با پلی پیرول از راه پلیمرشدن شیمیایی انجام شد، گروه های پژوهشی بسیاری در این حوزه در حال کار هستند [۳، ۴].

براساس بسیاری از پژوهش ها [۳، ۹، ۱۰]، مونومرهای نظیر آنیلین و پیرول از محلول اکسند پلیمر شده و به سطح پارچه های نساجی (نایلون ۶ یا ۶۶، پنبه، پلی استر، پشم و نومکس) اتصال یافته اند که رسانایی الکتریکی آنها زیر کشش با افزایش طول بیشتر شده است [۱۱]. این بسترهای پوشش یافته استحکام و انعطاف پذیری زیادی نشان داده و برای تهیه سامانه های هوشمند و صنعتی مطالعه شده اند. پلی تیوفن ها به عنوان گروه گسترده ای از پلیمرها با پیوند دوگانه مزدوج به دلیل پایداری محیطی خوب، راحتی تولید، خواص نوری و الکتریکی ویژه توجه پژوهشگران بسیاری را به خود جلب کرده اند. ورود زنجیرهای جانبی مانند گروه های آلکیل به ساختار آروماتیک ممکن است، اثر قوی بر ساختار الکترونیکی پلیمرهای رسانا داشته باشد و به خواص نوری جالبی منجر شود که در پلیمر پایه بدون گروه استخلافی دیده نمی شود. به عنوان مثال، پدیده های تغییر رنگ نظیر تغییر رنگ در اثر دما و جریان الکتریکی، تغییر رنگ در اثر محلول و فشار در برخی مشتقات پلی تیوفن به ویژه پلی (۳- آلکیل تیوفن ها) گزارش شده است [۱۴-۵، ۱۲-۷]. پدیده های رنگی در مشتقات پلی تیوفن منظم و بی نظم مولکولی در هر دو حالت جامد و محلول مشاهده شده است [۱۵]. در واقع، در پلیمرها با پیوند دوگانه رابطه قوی بین ساختار الکترونی و صورت بندی اسکلت



طرح ۱- روش عمومی سنتز شیمیایی پلی (۳- متیل تیوفن) [۱۶].

رنگی وابسته به فشار با آماده سازی نمونه در دستگاه طیف سنج زیرقرمز انجام شد. همچنین، رفتار رنگی پارچه پلی استر با پوشش پلی (۳-متیل تیوفن) در اثر جریان الکتریکی با اعمال جریان الکتریکی به کمک ولت سنج رقمی مدل ARMA, ADM-552R بر سطح نمونه و ثبت طیف انعکاسی حاصل از آزمون طیف سنجی انعکاسی بررسی شد. مقدار نیرو و ازدیاد طول تا پارگی با استحکام سنج مدل MICRO250 ساخت شرکت شرلی انگلستان اندازه گیری شد که نمونه ها در ابعاد مشخص ۲×۵ cm و سرعت آزمون دستگاه ۸۰ mm/min تنظیم شد.

روش ها

تهیه پارچه پلی استر با پوشش نانوذرات پلی (۳-متیل تیوفن)

از روش های تولید نانوذرات پلیمری همزدن شدید است که باعث جلوگیری از رشد زنجیر پلیمر می شود. در اینجا تهیه پارچه با نانوذرات پلیمری از راه پلیمر شدن شیمیایی مستقیم در اثر همزدن سریع انجام شد تا پوشش یکنواختی از نانوذرات روی سطح پارچه ایجاد شود. برای کاهش تعداد آزمون ها در بررسی اثر متغیرهای واکنش بر خواص پلیمر حاصل، با توجه به پژوهش انجام شده در زمینه بهینه سازی فیلم های رسانای کاپتون (Kapton) با پلی (۳-متیل تیوفن) [۱۷]، فرایند پلیمر شدن در سه سطح زمانی ۲، ۵ و ۸ h، سه سطح دمای ۰، ۲۰ و ۴۰°C و سه غلظت اکسند ۰/۲، ۰/۶ و ۱ مولار که به شکل نقاط انتخابی هستند، انجام شد. فرایند پلیمر شدن شیمیایی بر اساس روش Hotta انجام شد [۱۸]. به طور خلاصه، تعلیق کلرید آهن (III) در کلروفرم با غلظت های مختلف تهیه شد. برای اکسایش نمونه های عمل آوری شده در مونومر به طور مداوم و سریع (با سرعت ۱۵۰۰ rpm) به وسیله همزن مغناطیسی (به منظور تبدیل پلیمر به ذراتی با ابعاد ریز در محدوده نانومتر) همزده و جریان گاز نیتروژن به محیط واکنش اضافه شد. این واکنش در دمای اکسایش در محدوده ۴۰°C - ۰ که در حمام آب و مدت زمان بین ۲ - ۸ h، کامل شد. پس از تکمیل واکنش پلیمر شدن، محلول پلیمری در مقدار کافی متانول (۵۰ mL) رسوب داده شد. رسوب جمع آوری شده خالص شد و با مقدار کافی آب و استون دوبار تقطیر شده با همزن مغناطیسی شست و شو شده و در دمای محیط خشک شد. در نهایت، نمونه رسانا با پوشش نانوپلیمری یکنواخت از نظر ظاهری و رنگ تیره به دست آمد.

بررسی رفتار رنگی وابسته به فشار (تغییر رنگ با اعمال فشار)

برای بررسی رفتار رنگی با اعمال فشار در پارچه پلی استر دارای

ویژگی های نمونه های تهیه شده با استفاده از آزمون های میکروسکوپی الکترونی پویشی، میکروسکوپی استریونوری، طیف سنجی زیرقرمز و اندازه گیری مقاومت الکتریکی سطح بررسی و شناسایی شده است. همچنین، تغییرات رنگی پارچه پلی استر دارای پوشش ذرات پلیمری زیر فشار و جریان الکتریکی به کمک طیف سنجی انعکاسی مرئی بررسی شده است. مشخص است، پوشش کاملاً یکنواخت نانوذرات پلی (۳-متیل تیوفن) روی نمونه به دست آمده است.

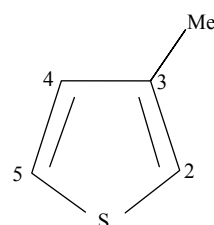
تجربی

مواد

مونومر ۳-متیل تیوفن (3MT) با ساختار مشخص شده در طرح ۲ از شرکت شیمیایی Aldrich تهیه شد. حلال کلروفرم و کلرید آهن (III) بدون آب به عنوان اکسند از شرکت شیمیایی Merck آلمان خریداری و بدون خالص سازی استفاده شدند. حلال های متانول و استون نیز برای تخلیص و شست و شو، از شرکت Merck آلمان با درجه خلوص زیاد خریداری شدند. پارچه پلی استری (بافت ساده، ۲۵۰ g/m²) نیز از شرکت تولیدکننده محلی تهیه شد.

دستگاه ها

طیف سنج زیرقرمز Nicoletmagna-ir560 در محدوده ۴۰۰۰-۵۰۰ cm⁻¹ برای شناسایی تشکیل پلی (۳-متیل تیوفن) روی سطح پلی استر به کار گرفته شد. مقاومت الکتریکی سطح پلی استر رسانا با کاربرد روش دو نقطه تماس با استفاده از ولت سنج رقمی اندازه گیری شد. شکل شناسی سطحی پارچه پلی استر با پوشش پلیمری به کمک آزمون میکروسکوپی الکترونی پویشی مدل XL30 ساخت شرکت Philips هلند مطالعه شد. برای تعیین ویژگی های انعکاسی و بررسی خواص رنگی نمونه مدنظر، طیف های انعکاسی در محدوده مرئی به وسیله طیف سنج انعکاسی مدل colour-Eye 7000A ساخت شرکت X-Rite آمریکا برداشت شد. اعمال فشارهای زیاد روی نمونه تهیه شده برای بررسی رفتار

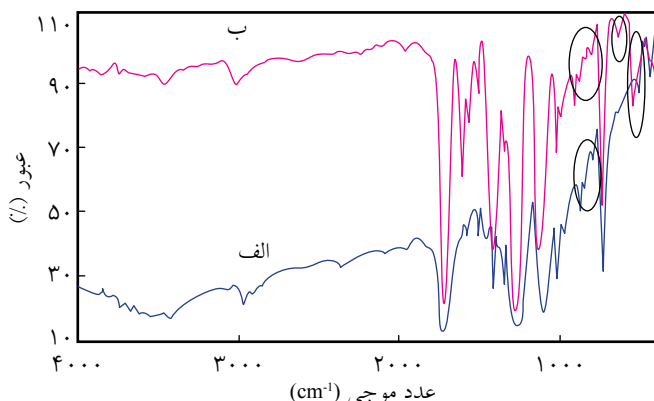


طرح ۲- ساختار کلی مونومر ۳-متیل تیوفن.

چند پیک ضعیف در محدوده $2800-3100 \text{ cm}^{-1}$ ظاهر شده است که می تواند به ارتعاشات کششی C-H مرتبط باشد. محدوده $1500-1600 \text{ cm}^{-1}$ ناحیه مشخصه پلی (۳- متیل تیوفن) است [۲۳-۲۱]. پیک در 1385 cm^{-1} نمایانگر وجود گروه متیل روی حلقه تیوفن است [۲۴]. پیک های جذبی مربوط به ارتعاش کششی C=C/C-C تقریباً در محدوده 1582 و 1668 cm^{-1} ظاهر می شوند [۲۳]. نبود پیک در 725 cm^{-1} که نشان دهنده جابه جایی خارج از صفحه C-H در حلقه های تیوفن با جایگزینی در موقعیت مونو است، انجام پلیمر شدن را نشان می دهد [۷]. پیک قوی در 1355 cm^{-1} ارتعاشات خارج از صفحه C-H تیوفن دارای سه اختلاف در موقعیت های ۲، ۳ و ۵ یا به عبارتی تشکیل پلی (۳- متیل تیوفن) را بیان می کند [۲۶، ۲۵، ۵]. تشابه دو طیف نشان دهنده تشکیل پلیمر مدنظر بر سطح پارچه پلی استر است. با توجه به طیف پارچه پلی استر با پوشش پلیمری در مقایسه با حالت خام آن که در شکل ۲ نشان داده شده است و تغییر نکردن پیک های اصلی، می توان به این نتیجه رسید که پلیمر شدن اکسایشی بدون ایجاد هیچ نوع تغییر و آسیب در ساختار ترکیب زمینه یعنی پلی استر، تنها به طور سطحی و فیزیکی منجر به تشکیل پلی (۳- متیل تیوفن) شده است. همان طور که بیان شد، محدوده $1500-1600 \text{ cm}^{-1}$ ناحیه مشخصه پلی (۳- متیل تیوفن) است که در طیف اشاره شده تنها به طور جزئی پیکی در حدود 610 و 820 cm^{-1} (مشخصه تشکیل پلیمر مدنظر) ظاهر شده است.

بررسی اثر مشخصه های دما، زمان و نسبت مولی مواد اولیه بر مقاومت الکتریکی سطح

مقاومت الکتریکی سطح در هر یک از شرایط پوشش دهی، اندازه گیری شده و مقادیر در جدول ۱ نشان داده شده است. این نتایج، کاهش



شکل ۲- طیف FTIR پارچه: (الف) پلی استر خام و (ب) پلی استر با پوشش پلی (۳- متیل تیوفن).

پوشش پلیمری، یک قطعه $1 \times 1 \text{ cm}$ از نمونه های پارچه مدنظر، تهیه شد و درون بخش مربوط به قرص ساز نمونه دستگاه IR قرار گرفت [۲۰، ۱۹]. رفتار رنگی زیر فشار چند نمونه منتخب، با اعمال نیروهای برابر ۲۵، ۴۰ و 70 kN بررسی شد. این نیروها به ترتیب معادل فشاری برابر ۲۵۰، ۴۰۰ و 700 MPa است. پس از اعمال فشار مدنظر، ویژگی رنگی و تغییرات به وجود آمده در نمونه ها با طیف سنجی انعکاسی ارزیابی شد. همچنین، رفتار مزبور با کمک عکس های حاصل از میکروسکوپ استریو، در دو حالت پیش از اعمال فشار و پس از آن روی نمونه مقایسه شد.

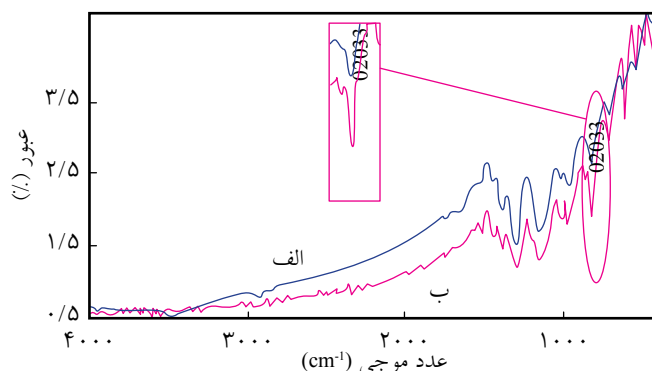
بررسی رفتار رنگی وابسته به جریان الکتریکی

برای بررسی رفتار رنگی در اثر جریان الکتریکی پلی استر با پوشش پلیمری از طیف سنج انعکاسی استفاده شد. اعمال جریان الکتریکی با ولت سنج رقمی انجام شد. در واقع سامانه اعمال جریان در کنار طیف سنج انعکاسی (برای سنجش تغییرات طیف انعکاسی در اثر اعمال جریان) تأمین شد. پس از تعیین ویژگی های طیف انعکاسی از نمونه در حالت خنثی، با اتصال سیم های رابط از منبع تغذیه به نمونه روی شکاف دستگاه طیف نورسنج و تنظیم ولتاژ اعمالی، تغییرات طیفی و ویژگی های رنگی ثبت شده مقایسه شد.

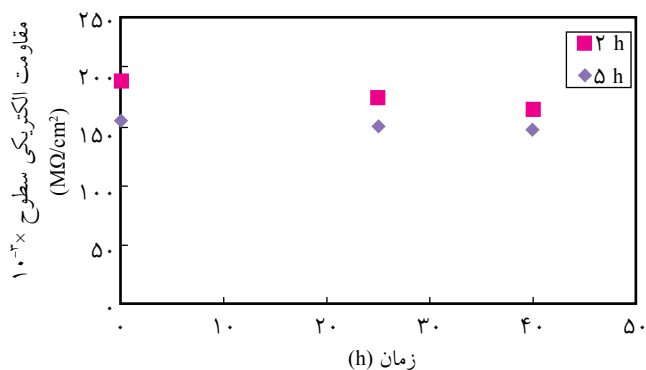
نتایج و بحث

طیف سنجی زیر قرمز (FTIR)

در شکل ۱ طیف های FTIR پلیمر تولید شده به روش پلیمر شدن شیمیایی و ذرات پلی (۳- متیل تیوفن) تشکیل شده طی فرایند پلیمر شدن بر سطح پلی استر مقایسه شده است. در هر دو طیف



شکل ۱- طیف FTIR: (الف) پودر پلی (۳- متیل تیوفن) و (ب) ذرات پلیمری جدا شده از سطح پلی استر.



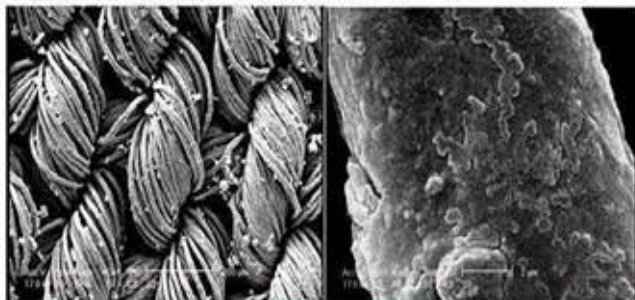
شکل ۳- اثر دما بر مقاومت الکتریکی سطوح پلی استر با پوشش پلیمری در زمان های ۲ و ۵ h در نسبت مولی ۳:۱ (در محیط اکسندۀ مقاومت الکتریکی پارچه خام پلی استر در محدوده $10^{14} \Omega/cm^2$ گزارش شده است [۲۷]).

مقاومت الکتریکی را با افزایش نسبت مولی مونومر به اکسندۀ تا مقداری بهینه (نسبت مولی ۳:۱) و نتیجۀ عکس آن را در بیش از آن مقدار بیان می کنند. در واقع، تغییرات مقدار اکسندۀ مصرفی بیش از حد بهینه (مقدار لازم برای شرکت تمام مونومرهای مصرفی در واکنش پلیمرشدن) منجر به افزایش مقاومت الکتریکی نمونه ها به دلیل نقص موجود در طول زنجیرهای پلیمری در حال تشکیل می شود.

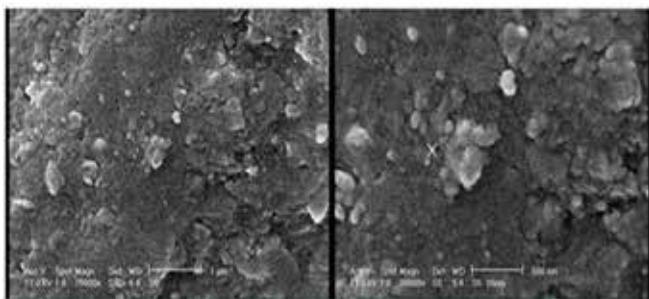
در تهیه پارچه پلی استر با پوشش پلی (۳- متیل تیوفن) افزایش دما از $0^{\circ}C$ تا $40^{\circ}C$ باعث تغییر رنگ پارچه از قهوه ای کم رنگ به تیره و افزایش رسانایی الکتریکی می شود. این نکته نشان دهنده شکل گیری بهتر زنجیرهای پلیمر حین فرایند پلیمرشدن بر سطح پارچه است. این کاهش مقاومت در برابر افزایش دما در زمان های ۲ و ۵ h در

جدول ۱- بررسی اثر شرایط مختلف محیط اکسایش بر مقاومت الکتریکی پارچه پلی استر با پوشش پلی (۳- متیل تیوفن).

| انحراف معیار | میانگین ($M\Omega/cm^2$) | مقاومت الکتریکی سطح ($M\Omega/cm^2$) | | | دما ($^{\circ}C$) | زمان (h) | نسبت مولی (مونومر : اکسندۀ) | شماره نمونه |
|--------------|-------------------------------|--|-------|-------|---------------------|----------|--------------------------------|-------------|
| | | ۳ | ۲ | ۱ | | | | |
| ۰/۱۵۲ | ۶/۰۳ | ۶/۲ | ۶ | ۵/۹ | ۰ | ۲ | | I_0 |
| ۰/۱۵۲ | ۴/۰۳ | ۴/۲ | ۴ | ۳/۹ | ۲۵ | ۲ | | I_1 |
| ۰/۲۰۸ | ۲/۹۳ | ۳/۱ | ۳ | ۲/۷ | ۴۰ | ۲ | | I_2 |
| ۰/۱۰۰ | ۲/۹۳ | ۲/۷ | ۲/۶ | ۲/۵ | ۰ | ۵ | | I_3 |
| ۰/۱۰۰ | ۲/۲۰ | ۲/۳ | ۲/۲ | ۲/۱ | ۲۵ | ۵ | ۱:۱ | I_4 |
| ۰/۱۰۰ | ۲ | ۲/۱ | ۲ | ۱/۹ | ۴۰ | ۵ | | I_5 |
| ۰/۰۳۶ | ۰/۸۴ | ۰/۸۷ | ۰/۸۵ | ۰/۸۰ | ۰ | ۸ | | I_6 |
| ۰/۰۲۵ | ۰/۳۴ | ۰/۳۷ | ۰/۳۵ | ۰/۳۲ | ۲۵ | ۸ | | I_7 |
| ۰/۰۳۶ | ۰/۱۴ | ۰/۱۷ | ۰/۱۵ | ۰/۱۰ | ۴۰ | ۸ | | I_8 |
| ۰/۰۰۱ | ۰/۱۹۶ | ۰/۱۹۷ | ۰/۱۹۶ | ۰/۱۹۵ | ۰ | ۲ | | II_0 |
| ۰/۰۰۱ | ۰/۱۸۱ | ۰/۱۸۲ | ۰/۱۸۱ | ۰/۱۸۰ | ۲۵ | ۲ | | II_1 |
| ۰/۰۰۱ | ۰/۱۷۱ | ۰/۱۷۲ | ۰/۱۷۱ | ۰/۱۷۰ | ۴۰ | ۲ | | II_2 |
| ۰/۰۰۱ | ۰/۱۶۱ | ۰/۱۶۳ | ۰/۱۶۱ | ۰/۱۶۰ | ۰ | ۵ | | II_3 |
| ۰/۰۰۱ | ۰/۱۵۷ | ۰/۱۵۹ | ۰/۱۵۷ | ۰/۱۵۵ | ۲۵ | ۵ | ۳:۱ | II_4 |
| ۰/۰۰۱ | ۰/۱۵۳ | ۰/۱۵۵ | ۰/۱۵۳ | ۰/۱۵۲ | ۴۰ | ۵ | | II_5 |
| ۰/۰۰۱ | ۰/۱۱۱ | ۰/۱۱۲ | ۰/۱۱۱ | ۰/۱۱۰ | ۲۵ | ۸ | | II_6 |
| ۰/۰۰۱ | ۰/۰۹۷ | ۰/۰۹۸ | ۰/۰۹۷ | ۰/۰۹۶ | ۴۰ | ۸ | | II_7 |
| ۰/۰۱۱ | ۰/۸۷ | ۰/۸۹ | ۰/۸۷ | ۰/۸۵ | ۰ | ۲ | | III_0 |
| ۰/۰۱۵ | ۰/۶۱ | ۰/۶۳ | ۰/۶۲ | ۰/۶۰ | ۲۵ | ۲ | | III_1 |
| ۰/۰۲۰ | ۰/۲۷ | ۰/۲۹ | ۰/۲۷ | ۰/۲۵ | ۴۰ | ۲ | ۵:۱ | III_2 |
| ۰/۰۰۱ | ۰/۱۸۷ | ۰/۱۸۹ | ۰/۱۸۷ | ۰/۱۸۵ | ۲۵ | ۵ | | III_3 |
| ۰/۰۰۱ | ۰/۱۵۸ | ۰/۱۵۹ | ۰/۱۵۷ | ۰/۱۵۶ | ۲۵ | ۸ | | III_4 |



(الف)



(ب)

شکل ۵- تصاویر SEM از پوشش نانوذرات پلی(۳- متیل تیوفن):
 (الف) نمونه I₁ و (ب) نمونه I₄ با بزرگ‌نمایی‌های ۱۵۰۰۰ x و ۳۰۰۰۰ x.



(ب) نمونه III₀ (الف)



(ب) نمونه I₁ (الف)



(ب) نمونه I₄ (الف)

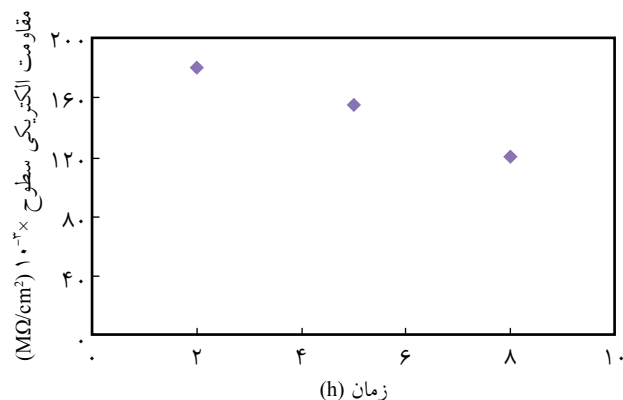


(ب) نمونه II₄ (الف)



(ب) نمونه II₆ (الف)

شکل ۶- عکس‌های میکروسکوپ استریو از نمونه‌های مختلف پلی استر با پوشش پلی(۳- متیل تیوفن): (الف) پیش و (ب) پس از اعمال فشار خارجی.



شکل ۴- اثر زمان بر مقاومت الکتریکی سطوح پلی استر با پوشش پلیمری در دمای ۲۵°C و نسبت مولی ۳:۱ (در محیط اکسندۀ مقاومت الکتریکی پارچه خام پلی استر در محدوده $10^{14} \Omega/\text{cm}^2$ گزارش شده است [۲۷]).

نسبت مولی مونومر: اکسندۀ برابر ۳:۱ در شکل ۳ نشان داده شده است. با توجه به نتایج جدول ۱، تغییرات یاد شده نیز در نسبت‌های مولی ۱:۱ و ۵:۱ مشاهده می‌شود.

بررسی اثر زمان واکنش در شرایط دمایی محیط و نسبت مولی (مونومر به اکسندۀ) ۳:۱ بر مقدار مقاومت الکتریکی سطحی پارچه پلی استر با پوشش پلیمری در شکل ۴ نشان داده شده است. کاهش مداوم مقاومت الکتریکی همراه با افزایش زمان نشان‌دهندۀ نیاز واکنش پلیمرشدن به زمان‌های طولانی‌تر برای کامل شدن است. به عبارتی، با افزایش زمان طول زنجیر پلیمری رشد بیشتری پیدا کرده و به رسانایی مطلوب‌تری منجر می‌شود. این اثر در نسبت‌های مولی ۳:۱ و ۵:۱ نیز با توجه به داده‌های جدول ۱ تکرار شده است.

اندازه‌گیری استحکام

انعطاف‌پذیری و استحکام منسوج مدنظر پس از عملیات پلیمرشدن جدول ۲ - مقدار نیرو و ازدیاد طول تا پارگی پارچه پلی استر خام و پلی استر با پوشش پلی(۳- متیل تیوفن).

| نوع پارچه | نیرو تا پارگی (kgf) | ازدیاد طول تا پارگی (mm) |
|-----------------|---------------------|--------------------------|
| پلی استر خام | ۲۳/۳۶ | ۳۳/۸۱ |
| سنتز مرحله اول | ۱۹/۱ | ۳۸/۹۳ |
| سنتز مرحله دوم | ۱۹/۴۲ | ۳۸/۴۲ |
| سنتز مرحله سوم | ۱۹/۷۵ | ۳۸/۶۷ |
| میانگین سه سنتز | ۱۹/۴۲ | ۳۸/۶۷ |
| انحراف معیار | ۰/۳۲۵ | ۰/۲۵۵ |

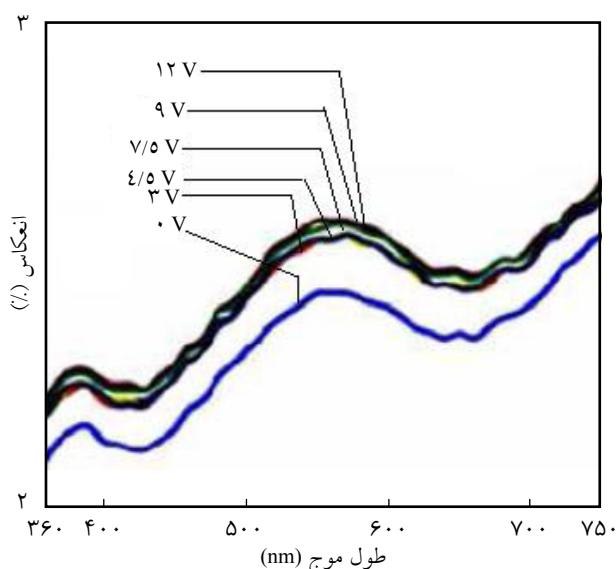
جدول ۳- تغییرات طول موج انعکاس، درصد انعکاس و پارامترهای سه گانه سامانه رنگی a^* ، b^* و L^* با فشارهای مختلف بر پلی استر با پوشش پلی (۳-متیل تیوفن) (نمونه II₆).

| مقدار فشار اعمالی (MPa) | طول موج بیشینه انعکاس (nm) | درصد انعکاس | مقدار روشنایی L^* | مقدار قرمزی - سبزی a^* | مقدار آبی - زردی b^* | مقدار خلوص c^* |
|-------------------------|----------------------------|-------------|---------------------|--------------------------|------------------------|------------------|
| اتمسفر | ۷۵۰ | ۷/۷۸ | ۲۴/۹۷ | ۴/۳۶ | ۸/۲۴ | ۹/۳۲ |
| ۲۵۰ | ۶۷۰ | ۱۳/۹۲ | ۳۸/۴۲ | ۲/۱۲ | ۹/۸۵ | ۱۰/۰۷ |
| ۴۰۰ | ۶۶۰ | ۱۵/۰۵ | ۴۰/۹۳ | ۰/۷۹ | ۱۱/۰۴ | ۱۱/۰۷ |
| ۷۰۰ | ۶۵۰ | ۱۵/۱۷ | ۴۱/۶۳ | ۰/۷۰ | ۱۱/۶۸ | ۱۱/۷۰ |

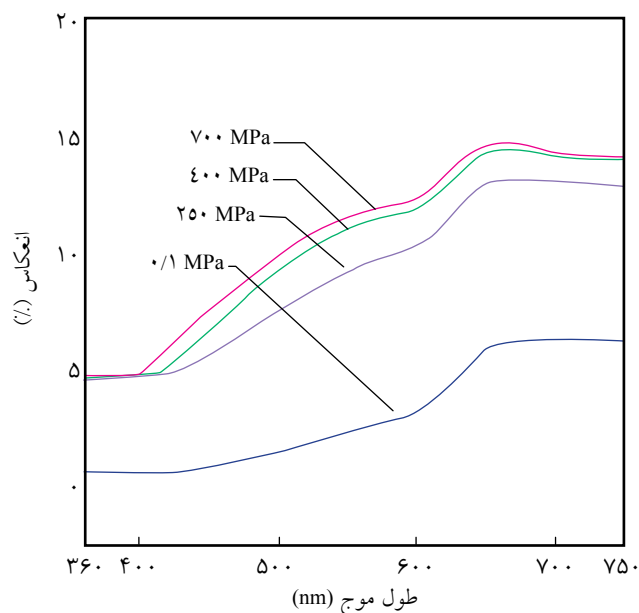
بررسی شکل‌شناسی سطح پلی استر با پوشش نانوذرات پلی (۳-متیل تیوفن)

اندازه ذرات و یکنواختی پوشش پلیمری روی سطح پلی استر به کمک تصاویر SEM بررسی شده است. تصاویر در شکل ۵ تشکیل یکنواخت ذرات پلی (۳-متیل تیوفن) روی دو نمونه تهیه شده را در شرایط پلیمر شدن مختلف مشخص می‌کنند. همان‌طور که در این تصاویر نشان داده شده است، ذرات پلی (۳-متیل تیوفن) به شکل لایه سطحی نسبتاً همگن روی سطح پلی استر قرار گرفته‌اند. اندازه‌گیری ذرات نشان می‌دهد، ابعاد ذرات تشکیل شده ۵۰۰ nm است، این موضوع می‌تواند بیان‌کننده امکان دستیابی به ابعاد نانومتر از ذرات به روش پلیمر شدن شیمیایی با همزدن شدید باشد.

باید اندازه‌گیری شود. در نتیجه برای بررسی اثر پلیمر به شکل لایه پوششی روی استحکام پارچه پس از پلیمر شدن، مقدار نیرو و ازدیاد طول تا پارگی آن اندازه‌گیری شد. بدین منظور با توجه به ابعاد لازم از نمونه مدنظر برای استحکام‌سنجی ۳ نمونه یکسان تهیه شده در شرایط متعادل پلیمر شدن (دمای محیط، مدت ۵ h و نسبت مولی اکسنده به مونومر ۱:۳) بررسی شدند که نتایج در جدول ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که مشخص است، استحکام نمونه‌ها کاهش و ازدیاد طول تا پارگی افزایش یافته است. تجزیه و تحلیل آماری نشان داد، این کاهش استحکام در سطح ۹۵٪ معنی‌دار است ($p = ۰/۰۰۲$). افزایش دما و زمان در واکنش پلیمر شدن به واسطه اثر منفی واکنش اکسایش حین انجام پلیمر شدن و تخریب زنجیرهای پلیمری با وجود اکسنده منجر به کاهش استحکام می‌شود [۲۸].



شکل ۳- تغییرات طیفی نمونه II₆ پارچه پلی استر با پوشش پلی (۳-متیل تیوفن) در اثر تغییر ولتاژ اعمالی.



شکل ۷- طیف انعکاسی از پلی استر با پوشش پلی (۳-متیل تیوفن) زیر فشارهای مختلف (نمونه II₆).

جدول ۴- تغییرات پارامترهای a^* ، b^* و L^* از نمونه II_6 با تغییر ولتاژ اعمالی.

| ولتاژ اعمالی (V) | طول موج (nm) | درصد انعکاس | مقدار روشنایی L^* | مقدار قرمزی - سبزی a^* | مقدار آبی - زردی b^* | مقدار خلوص c^* |
|------------------|--------------|-------------|---------------------|--------------------------|------------------------|------------------|
| ۰ | ۷۵۰ | ۲/۶۰ | ۱۷/۵۸ | -۰/۵۲ | ۱/۶۹ | ۱/۷۷ |
| ۳ | ۷۵۰ | ۲/۶۸ | ۱۸/۰۲ | -۰/۵۸ | ۱/۷۲ | ۱/۸۲ |
| ۴/۵ | ۷۵۰ | ۲/۶۸ | ۱۸/۰۵ | -۰/۶۲ | ۱/۷۴ | ۱/۸۴ |
| ۷/۵ | ۷۵۰ | ۲/۶۸ | ۱۸/۰۶ | -۰/۶۲ | ۱/۷۴ | ۱/۸۴ |
| ۹ | ۷۵۰ | ۲/۶۹ | ۱۸/۰۹ | -۰/۶۴ | ۱/۷۷ | ۱/۸۷ |
| ۱۲ | ۷۵۰ | ۲/۶۹ | ۱۸/۰۹ | -۰/۶۵ | ۱/۸ | ۱/۸۹ |

بررسی رفتار رنگی وابسته به فشار در پلی استر با پوشش نانوذرات پلی (۳- متیل تیوفن)

تغییرات رنگ نمونه‌های پلی استر با پوشش پلیمری پس از قرار گرفتن در محفظه پرس بخش قرص ساز نمونه دستگاه IR، با عکس برداری میکروسکوپ استریو مشاهده شد. در آزمون‌های مختلف پلیمر شدن انجام شده در شرایط مختلف واکنش برای بررسی اثر مشخصه‌های متفاوت پلیمر شدن بر خواص ترکیب حاصل، تغییر در ضخامت لایه پلی (۳- متیل تیوفن) که روی سطح پلی استر پلیمر شده است. از دلایل اختلاف نمونه‌ها از نظر رسانایی الکتریکی بود. این نکته با توجه به تیره‌تر شدن رنگ قهوه‌ای مایل به قرمز پلی استر با پوشش پلیمری با افزایش مشخصه‌های زمان و دمای واکنش و غلظت اکسند تائید شد. اثر تغییر ضخامت لایه پلیمری بر تغییرات رنگی نمونه‌ها در اثر فشار زیاد به وضوح مشاهده شد [۲۹].

شکل ۶ تغییرات رنگ چند نمونه مطلوب از پلی استر به دست آمده را در شرایط پلیمر شدن مختلف نشان می‌دهد. نمونه II_6 از پلی استر با پوشش پلی (۳- متیل تیوفن) به رنگ قهوه‌ای مایل به قرمز (۷۵۰ nm) در اثر فشار زیاد تا ۷۰۰ MPa، به رنگ سبز (۶۸۰-۶۵۰ nm) تغییر کرد. شکل ۷ جابه‌جایی آبی انعکاسی نمونه پلی استری دارای پوشش پلیمری را با اعمال فشارهای مختلف نشان می‌دهد. جدول ۳ داده‌های حاصل از طیف‌سنجی انعکاسی مرئی شامل طول موج انعکاس، درصد انعکاس، روشنایی و سایر مشخصه‌ها از سامانه رنگی B1976 CIELA را تحت منبع نوری D65 و مشاهده‌کننده ۱۰° نشان می‌دهد. از داده‌های این جدول می‌توان تغییرات ناشی از اعمال فشار بر پلی استر با پوشش پلیمری را به خوبی درک کرد. کاهش مقادیر a^* و افزایش b^* ، جابه‌جایی آبی به وجود آمده را در طیف انعکاسی در شکل ۷ توجیه می‌کند.

بررسی رفتار رنگی وابسته به جریان الکتریکی در پلی استر با پوشش نانوذرات پلی (۳- متیل تیوفن)

شکل ۸ تغییرات طیفی نمونه‌های II_6 از پلی استر با پوشش پلی (۳- متیل تیوفن) را در اثر اعمال ولتاژهای مختلف نشان می‌دهد. این طیف تغییرات بسیار جزئی را نسبت به تغییرات جریان داشته است. با توجه به نتایج حاصل می‌توان این طور بیان کرد، مقدار رسانایی نمونه‌ها در نمایش رفتار رنگی در اثر جریان الکتریکی محسوس بسیار مؤثر است. به عبارتی، بروز تغییرات طیفی مشخص با اعمال جریان الکتریکی با ساختار الکتریکی ترکیب مدنظر رابطه مستقیم دارد. نتایج جدول ۴ به ترتیب تغییرات مشخصه‌های رنگی نمونه II_6 را در ولتاژهای مختلف بیان می‌کند.

نتیجه‌گیری

پوشش دهی پارچه پلی استر با پلی (۳- متیل تیوفن) با فرایند پلیمر شدن شیمیایی به کمک کلرید آهن (III) به عنوان اکسند در محیط بدون آب انجام شد. بدین روش، لایه‌ای نازک و یکنواخت از پلی (۳- متیل تیوفن) روی سطح پارچه قرار گرفت. مقاومت الکتریکی سطح پلی استر دارای پوشش پلیمری با افزایش زمان و دمای واکنش (تا کمتر از ۴۰°C) و نسبت مولی مونومر به اکسند تا حداکثر ۳:۱ کاهش یافت. رسانایی و حساسیت تغییرات رنگی با اعمال محرک خارجی از پارچه پوشش یافته می‌تواند با شکل‌گیری ذرات پلی (۳- متیل تیوفن) در محدوده نانو در فرایند پلیمر شدن افزایش یابد. این منسوجات رسانا با خواص نوری و الکتریکی ویژه به عنوان مثال تغییر رفتار رنگی در اثر فشار و در جریان الکتریکی می‌توانند در کاربردهای مختلف به طور کارآمد استفاده شوند. سازوکار تغییرات رنگی در منسوج پوشش دهی شده نیاز به پژوهش‌های بیشتر دارد.

مراجع

- Anbarasan R., Paruthimal K.G., Vasudevan T., and Gopalan A., Characterization of Chemical Grafting of Polyaniline onto Wool Fiber, *Int. J. Polym.*, **5**, 241-256, 1999.
- Kim S.H., Seong J.H., and Oh K.W., Effect of Dopant Mixture on the Conductivity and Thermal Stability of Polyaniline/No-mex Conductive Fabric, *J. Appl. Polym. Sci.*, **83**, 2245-2254, 2002.
- Kim B., Koncar V., Devaux E., Dufour C., and Viallier P., Electrical and Morphological Properties of PP and PET Conductive Polymer Fibers, *Synth. Met.*, **146**, 167-174, 2004.
- Wu J., Zhou D., Too C.O., and Wallace G.G., Conducting Polymer Coated Lycra, *Synth. Met.*, **155**, 698-701, 2005.
- Hong K.H., Oh K.W., and Kang T.J., Preparation and Properties of Electrically Conducting Textiles by In Situ Polymerization of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene), *J. Appl. Polym. Sci.*, **97**, 1326-1332, 2005.
- Li Y., Cheng X.Y., Leung M.Y., Tsang J., Tao X.M., and Yuen M.C.W., A Flexible Strain Sensor from Polypyrrole-Coated Fabrics, *Synth. Met.*, **155**, 89-94, 2005.
- Gonçalves V.C. and Balogh D.T., Synthesis and Characterization of a Dye Functionalized Polythiophene with Different Chromic Properties, *Eur. Polym. J.*, **42**, 3303-3310, 2006.
- Malinauskas A., Chemical Deposition of Conducting Polymers, *Polymer*, **42**, 3957-3972, 2001.
- Knittel D. and Schollmeyer E., Electrically High-Conductive Textiles, *Synth. Met.*, **159**, 1433-1437, 2009.
- Hirase R., Shikata T., and Shirai M., Selective Formation of Polyaniline on Wool by Chemical Polymerization, Using Potassium Iodate, *Synth. Met.*, **146**, 73-77, 2004.
- Nouri M., The Electrical Conductivity of Stretched Polyaniline and Polypyrrole Coated Yarns, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, **22**, 373-379, 2009.
- Almeida S., Rivera E., Reyna-Gonzalez J.M., Huerta G., Tapia F., and Aguilar-Martinez M., Synthesis and Characterization of Novel Polythiophenes Bearing Oligo(ethylene glycol) Spacers and Crown Ethers, *Synth. Met.*, **159**, 1215-1223, 2009.
- Muramatsu Y., Yamamoto T., Hasegawa M., Yagi T., and Koinuma H., Piezochromic Behavior of Regioregular Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) and Poly(5,8-dihexadecyloxy anthra-quinone-1,4-Diyl), *Polymer*, **42**, 6673-6675, 2001.
- Levesque I. and Leclerc M., Novel Dual Photochromism in Polythiophene Derivatives, *Macromolecules*, **30**, 4347-4352, 1997.
- Faid K., Frechette M., Ranger M., Mazerolle L., Levesque I., and Leclerc M., Chromic Phenomena in Regioregular and Non-regioregular Polythiophene Derivatives, *Chem. Mater.*, **7**, 1390-1396, 1995.
- Lukkari J., Tuomala R., Ristimäki S., and Kankare J., In Situ Video Recording of the Nucleation Enhancement in the Electropolymerization of 3-Methylthiophene, *Synth. Met.*, **47**, 217-231, 1992.
- Meador M.B., Hardy-green D., Auping V., Gaier R., Ferrara L.A., Papadopoulos D.S., Smith J.W., and Keller D.J., Optimization of Electrically Conductive Films: Poly(3-methylthiophene) or Polypyrrole in Kapton, *J. Appl. Polym. Sci.*, **63**, 821-834, 1997.
- Hotta S., Soga M., and Sonoda N., Novel Organosynthetic Routes to Polythiophene and Its Derivatives, *Synth. Met.*, **26**, 267-279, 1988.
- Kunzelman J., Gupta M., Crenshaw B.R., and Schiraldi D.A., Pressure-Sensitive Chromogenic Polyesters, *Macromol. Mater. Eng.*, **294**, 244-249, 2009.
- Sato T., Yagi T., Tajima H., Fukuda T., and Yamamoto T., Optical Properties and Piezochromism of π -Conjugated Polythiophene with $-C\equiv C-n-C_{10}H_{21}$ Substituent, *React. Funct. Polym.*, **68**, 369-375, 2008.
- Leclerc M., Frichette M., Bergeron J.Y., Ranger M., Uvesque I., and Faid K., Chromic Phenomena in Neutral Polythiophene Derivatives, *Macromol. Chem. Phys.*, **197**, 2077-2087, 1996.
- Jen K.Y., Miller G.G., and Elsenbaumer R.L., Highly Conducting, Soluble, and Environmentally-Stable Poly(3-alkylthiophenes), *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **17**, 1346-1347, 1986.
- Shang S., Li L., Yang X., and Zheng L., Synthesis and Characterization of Poly(3-methyl thiophene) Nanospheres in Magnetic Ionic Liquid, *J. Colloid. Int. Sci.*, **333**, 415-418, 2009.
- Levent A., Toppare L., Cianga I., and Yagci Y., Synthesis and Characterization of Conducting Copolymers of (S)-2-methylbutyl-2-(3-thienyl)acetate with Pyrrole and Thiophene, *Macromol.*

- Chem. Phys.*, **204**, 1118–1122, 2003.
25. Hotta S., Rughooputh S.D.D.V., and Heeger A.J., Conducting Polymer Composites of Soluble Polythiophene in Polystyrene, *Synth. Met.*, **22**, 79-87, 1987.
26. Udum Y.A., Pekmez K., and Yildiz A., Electrochemical Synthesis of Soluble Sulfonated Poly(3-methyl thiophene), *Eur. Polym. J.*, **40**, 1057-1062, 2004.
27. Morton W.E. and Hearle J.W.S., *Physical Properties of Textile Fibers*, The Textile Institute, London, UK, 509-511, 1975.
28. Gozet T. and Hacaloglu J., Pyrolysis Mass Spectrometry Analyses of Poly(3-methyl thiophene), *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **73**, 257-262, 2005.
29. Chan H.S.O. and Ng S.C., Synthesis, Characterization and Applications of Thiophene-based Functional Polymers, *Prog. Polym. Sci.*, **23**, 1167-1231, 1998.