

تهیه پلی پیروول 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

پلی پیروول و کامپوزیت‌های آن به روش شیمیایی با استفاده از پلی اتیلن گلیکول و پلی وینیل استات و آهن (III) کلرید به عنوان اکسنده در محلول‌های آبی و غیر آبی تهیه شده است. اثر نوع حلال مانند آب، اتیل استات، متانول، اتیل متیل کتون، استونیتریل و همچنین اثر ماده افزودنی مانند پلی اتیلن گلیکول و پلی وینیل 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 اتیل استات به طور جداگانه، بکار رود.

واژه‌های کلیدی

پلی پیروول، کامپوزیت،
محلول‌های غیرآبی، شکل‌شناسی،
رسانندگی

مقدمه

از قبیل نوع حلال، اکسنده، دما، زمان واکنش و همچنین غلظت اکسنده اثر اساسی روی رسانندگی الکتریکی پلی پیروول تهیه شده به روش شیمیایی دارند [۳، ۵، ۷، ۸].

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

پلی پیروول که در حالت اکسید پلیمری با رسانندگی عالی است، برای اولین بار به روش الکتروشیمیایی تهیه و خواص آن بررسی شده است [۱]. پلیمرهای رسانا مانند پلی پیروول و کامپوزیت‌های آن را می‌توان به دو روش شیمیایی و الکتروشیمیایی تهیه کرد [۶-۲]. عوامل مختلفی

Key Words

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

انگلیس، میکروسکوپ الکترون پویشی Joel مدل LSM 50A و دستگاه رسانایی سنج چهارنقطه‌ای بکار گرفته شد.

روشها

تهیه پلی پیرول به روش شیمیایی

ابتدا 50 mL آب بدون یون با 2/4 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، 0/5 mL پیرول تازه تقطیر شده به آن اضافه و محلول حاصل به مدت 5 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 تغییر رنگ نشانگر تبدیل مونومر به پلیمر است. محلول با همزن مغناطیسی به مدت 5 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، پلی پیرول بدست آمده برای تهیه پودر در دمای محیط خشک شد.

تهیه کامپوزیت پلی پیرول با پلی وینیل استات و پلی اتیلن گلیکول به روش

شیمیایی

برای تهیه کامپوزیت پلی پیرول، آهن (III) کلرید ($FeCl_3$) به عنوان اکسنده، پلی وینیل استات و پلی اتیلن گلیکول به عنوان مواد افزودنی و آب، متیل استات، اتیل استات، استونیتریل، اتیل متیل کتون و متانول به عنوان حلال استفاده شده اند. شرایط تهیه پلی پیرول و کامپوزیت آن در جدول ۱ خلاصه شده است.

در نمونه ای از کامپوزیت ابتدا 50 mL آب مقطر با 2/4 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. 2 g پلی وینیل استات (PVAc) به محلول اضافه کرده، تا حل شدن کامل همزده شد. سپس، 0/3 g پلی اتیلن گلیکول (PEG) به محلول اضافه و به مدت 30 min همزده شد تا محلول یکنواخت شود. سپس، 0/5 mL مونومر پیرول تازه تقطیر شده به محلول اضافه و بعد از 5 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.

جداسازی گازها بکار برده می شوند [۱۱،۱۲]. پلی پیرول نیز مانند بسیاری از پلیمرهای رسانا در حلالهای معمولی انحلال پذیر نیست [۱۳] همچنین، این ماده دیر گداز است زیرا قبل از ذوب، تغییر ماهیت می دهد. خواص مکانیکی ضعیف، تردی، شکنندگی و فراورش ناپذیری این پلیمر اصلی ترین 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 شکل شناسی، صاف یا ناصاف بودن سطح ذره پلیمری دارد [۱۸،۱۹]. زیرا، رسانندگی الکتریکی به شکل شناسی سطح بستگی دارد [۲۰،۲۱]. از آنجا که محدوده کاربرد پلیمرهای رسانا از قبیل پلی پیرول گسترده است، اصلاح و بهبود خواص این ماده ضروری بنظر می رسد. در این مقاله شکل شناسی و رسانندگی الکتریکی فیلم تهیه شده پلی پیرول و کامپوزیت آن با استفاده از محلولهای مختلف از قبیل آب، اتیل استات، متانول، اتیل متیل کتون، استونیتریل و مواد افزودنی متفاوت از قبیل پلی اتیلن گلیکول (PEG) و پلی وینیل استات (PVAc) به روش شیمیایی بررسی شده است.

تجربی

مواد

در این پژوهش، همه مواد شیمیایی بکار برده شده با درجه خلوص زیاد و بدون خالص سازی بیشتر مصرف شده اند، به جز مونومر پیرول که قبل از استفاده تقطیر و در یخچال نگهداری شده است. پلی وینیل استات ($M_w = 25000$ ، PVAc)، پلی اتیلن گلیکول ($M_w = 35000$ ، PEG)، آهن (III) کلرید، متیل استات، اتیل متیل کتون، متانول، اتیل استات، استونیتریل همگی از نوع آزمایشگاهی و از شرکت Merck تهیه شده اند. همچنین، از آب مقطر یون زدوده برای شستشو و تهیه محلولها استفاده شده است.

دستگاهها

برای انجام آزمایشها همزن مغناطیسی مدل MK 20 ساخت صنایع آموزشی ایران، ترازوی تجزیه ای مدل FR200 ساخت ژاپن، pH متر مدل Hanna 2002 ساخت ایتالیا، دستگاه تقطیر، سانتریفوژ ساخت

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

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

* شرایط واکنش: (آهن (III) کلرید (۴۸ g/L)، مونومر پیرول ($14/9 \times 10^{-2}$ mol/L)) و واکنش در دمای محیط به مدت ۵h، حجم محلول ۵۰ mL، اختلاط محلولها به نسبت حجمی مساوی و غلظت PVAc و PEG برابر ۴۰ و ۶ g/L در نظر گرفته شد.

جدول ۲ رسانندگی پلی پیرول در حلالهای مختلف.*

غلظت مونومر پیرول (mol/L)	نوع و مقدار حلال	رسانندگی الکتریکی (S/cm)
$14/9 \times 10^{-2}$	آب (۵۰ mL)	$4/4 \times 10^{-1}$
$14/9 \times 10^{-2}$	متیل استات (۵۰ mL)	$2/2 \times 10^{-3}$
$14/9 \times 10^{-2}$	اتیل استات (۲۵ mL) و آب (۲۵ mL)	$3/6 \times 10^{-1}$
$14/9 \times 10^{-2}$	استونیتریل (۲۵ mL)	6×10^{-2}
$14/9 \times 10^{-2}$	اتیل متیل کتون (۲۵ mL) و آب (۲۵ mL)	$4/2 \times 10^{-2}$

* در همه موارد از اکسند $FeCl_3$ با غلظت ۴۸ g/L استفاده شد.

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 شیشه ای صاف و تمیز قرار داده تا در دمای محیط خشک شود. پس از تشکیل فیلم، شیشه در آب به مدت ۲۰ min غوطه ور 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 نقطه ای معین شد که نتایج در جدول ۳ نشان داده شده است.

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 2 ton/cm^2 به شکل قرص درآورده، سپس رسانندگی الکتریکی قرص حاصل با استفاده از رسانایی سنج چهار نقطه ای معین شد که نتایج در جدول ۲ نشان داده شده است.

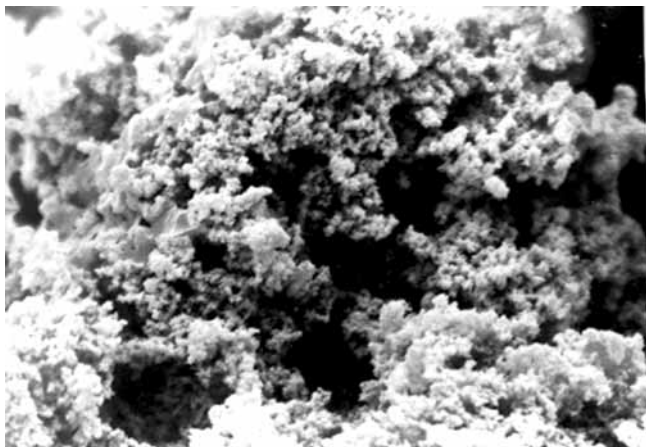
تهیه فیلم کامپوزیت پلی پیرول

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 نمی توان از آنها فیلم تهیه کرد. سپس، کامپوزیت پلی پیرول با استفاده از اختلاط PEG و

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)
$14/9 \times 10^{-2}$	آب (۵۰ mL)	$7/8 \times 10^{-2}$
$14/9 \times 10^{-2}$	متیل استات (۵۰ mL)	$1/65 \times 10^{-4}$
$14/9 \times 10^{-2}$	اتیل استات (۲۵ mL) و آب (۲۵ mL)	$3/13 \times 10^{-2}$
$14/9 \times 10^{-2}$	استونیتریل (۵۰ mL)	$1/25 \times 10^{-2}$
$14/9 \times 10^{-2}$	اتیل متیل کتون (۲۵ mL) و آب (۲۵ mL)	$4/1 \times 10^{-3}$

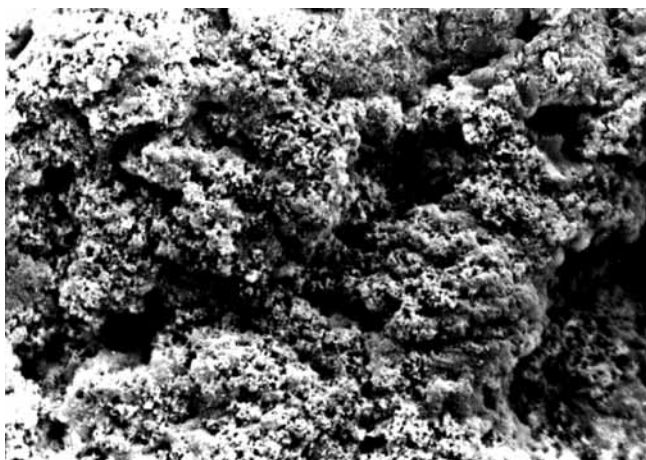
* در همه موارد از اکسند $FeCl_3$ با غلظت ۴۸ g/L و مواد افزودنی با نسبت PVAc به PEG برابر ۴۰ به ۶ g/L استفاده شد.



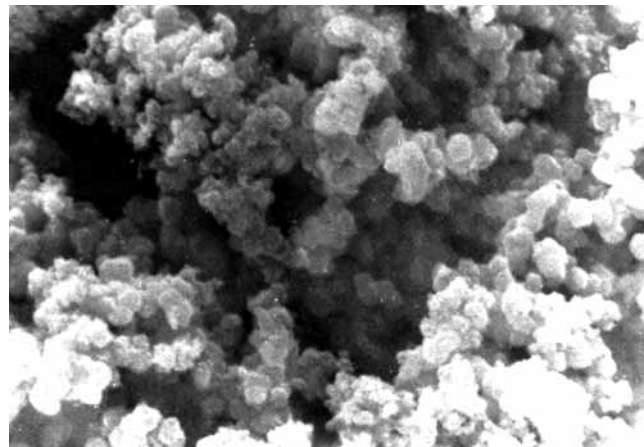
شکل ۳ تصویر SEM کامپوزیت پلی پیرول و PEG در حلال متیل استات.

همان طور که مشاهده می شود 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 نمونه های تهیه شده در محلول آبی در شرایط یکسان بیشتر از همان نمونه هایی است که در محلول آبی - غیر آبی تهیه شده اند. بهترین رسانندگی الکتریکی زمانی حاصل می شود که از محلولهای آبی و آبی - غیر آبی ایتیل استات بطور جداگانه استفاده شود. شکل شناسی پلی پیرول با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترون پویشی (SEM) مطالعه و نتایج حاصل در شکل های ۱ تا ۶ نشان داده شده است.

همان طور که در تصاویر دیده می شود اندازه و یکنواختی ذرات تشکیل دهنده 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 می شود [۲۵-۲۲].



شکل ۴ تصویر SEM کامپوزیت پلی پیرول و PEG در حلال استونیتریل.

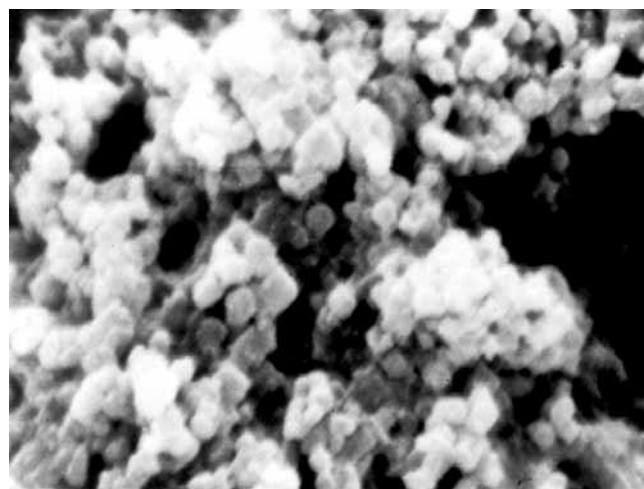


شکل ۱ تصویر SEM پلی پیرول در محیط آبی بدون استفاده از مواد افزودنی.

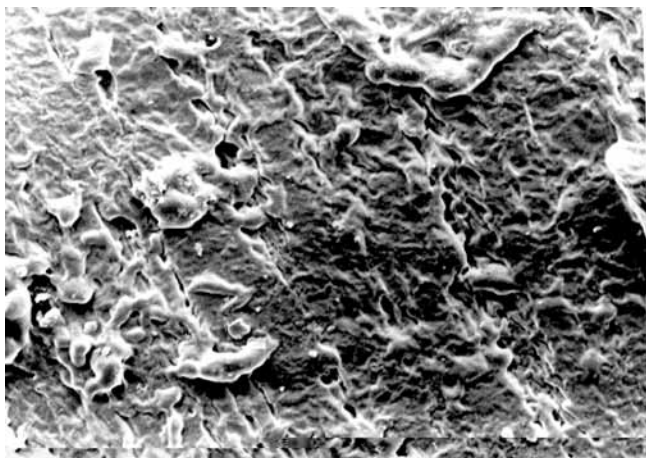
نتایج و بحث

به نظر می رسد به دلیل آسانی و سادگی کار، پلیمر شدن به روش شیمیایی می تواند روشی عمومی و مفید برای تهیه پلیمرهای رسانا و کامپوزیت آنها در دمای محیط باشد. پلی پیرول و کامپوزیت پلی پیرول به طور جداگانه به کمک روش شیمیایی با استفاده از مواد افزودنی از قبیل پلی اتیلن گلیکول و پلی وینیل استات در حلالهای مختلف از قبیل آب، استونیتریل، متانول، ایتیل استات، متیل استات و ایتیل متیل کتون تهیه شده است. شرایط تهیه پلی پیرول و کامپوزیتهای آن در جدول ۱ خلاصه شده است.

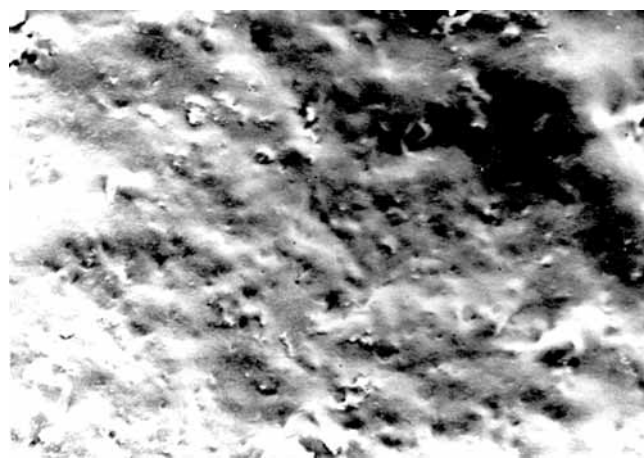
مقدار رسانندگی نمونه ها در جدولهای ۲ و ۳ نشان داده شده است.



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



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



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

خواص شکل شناسی و رسانندگی الکتریکی مطالعه شد. با توجه به جداول و تصاویر، نوع حلال و ماده افزودنی اثر بسزایی روی رسانندگی فیلم تهیه شده و شکل شناسی پلیمر حاصل دارند که احتمالاً به دلیل جذب سطحی مواد افزودنی یا سرعت رشد تشکیل پلیمر است. تصویر میکروسکوپی نشان می‌دهد 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 می‌گذارند. 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.

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

نتیجه گیری

پلی پیرول و کامپوزیت آن را می‌توان در دمای محیط و در شرایط معین و مشخص به روش شیمیایی تهیه کرد. در این پژوهش، پلی پیرول 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

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. Arnes 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-

- 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 Separations, *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. Cassagnol 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 Hydroxypropylcellulose as Stabilizer: Role of Rate of Polymerization, *Polym. Int.*, **50**, 538-544, 2001.