Available in: http://jips.ippi.ac.ir

Iranian Journal of Polymer Science and Technology
Vol. 28, No. 1, 3-18
April-May 2015
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883

Preparation of Water-Soluble Homo and Copolymers of Bithiophene with 3,4-Ethylene Dioxythiophene and 3-Dodecylthiophene in Presence of Polystyrene Sulfonic Acid: Structure, Morphology, Thermal Stability and Electrical Conductivity

Bakhshali Massoumi*

Department of Chemistry, Payame Noor University, P.O. Box: 19395-3697, Tehran, Iran

Received: 23 February 2014, accepted: 24 November 2014

ABSTRACT

Conductive polymers based on water-soluble polythiophenes were prepared. In this respect, alkylation reaction was carried out to synthesize the monomer 3-dodecylthiophene using 3-bromothiophene, bromododecane and magnesium. The monomer 2,2′-bithiophene was also prepared from 2-bromothiophene. Then, poly(2,2′-bithiophene), poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and poly(3-dodecylthiophene) homopolymers were prepared at room temperature by successive chemical oxidation in the presence of polystyrene sulfonic acid and ammonium persulfate and water, as dopant, oxidant and solvent, respectively, under vigorous stirring. Under similar conditions, 2,2′-bithiophene copolymers with 3-dodecylthiophene and 3,4-ethylenedioxythiophene, copolymers with 3-dodecylthiophene were prepared at different molar ratios. To purify and dry the prepared polymers, dialysis tubs and freezing dry processes were applied. Structure of homo and copolymers were investigated by Fourier transform infrared (FTIR). Conjugated and planar structures of polymers were studied by ultravoilet (UV-Vis) spectroscopy. The electrical conductivity of synthesized polymers was measured by four probe technique. The morphology and thermal stability of the products were studied using scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and thermogravimetric analysis (TGA). Finally, solubility of homo and copolymers were tested in some organic solvents and water. Electro-activity of the prepared polymers was studied by cyclic voltammetry (CV) on the glassy carbon (GC) in $LiClO_4/CH_3CN$ electrolyte solution and their electro-activity was confirmed. Electro-conductivity and electro-activity of homo and copolymers were low due to presence of polystyrene sulfonic acid which reduced the immobility of the polymers.

Keywords:
bithiophene copolymer, water soluble polybithiophene, electroactivity, chemical polymerization, poly(3,4-ethylenedioxythiophene-3-dodecylthiophene)

E-mail: b_massoumi@pnu.ac.ir

قابل دسترس در نشانی: http://jips.ippi.ac.ir

تهیه هومو و کوپلیمرهای محلول در آب بی‌تیوفن با ۴،۳-اتیلن دی‌اکسی تیوفن و ۳-دودسیل تیوفن در مجاورت پلی‌استیرن سولفونیک اسید: ساختار، شکل‌شناسی، پایداری گرمایی و رسانایی الکتریکی

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال بیست و هشتم، شماره ۱،
صفحه ۱۸-۳، ۱۳۹۴
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883

بخشعلی معصومی*

تهران، دانشگاه پیام نور، گروه شیمی، صندوق پستی۳۶۹۷- ۱۹۳۹۵

دریافت: ۹۲/۱۲/۴، پذیرش: ۹۳/۹/۱

چکیده

در پژوهش حاضر، پلیمرهای رسانای محلول در آب برپایه مشتقات پلی‌تیوفن تهیه شدند. بدین منظور، ابتدا ۳-دودسیل تیوفن با استفاده از واکنش آلکیل‌دارکردن ۳-برموتیوفن با برمودودکان و فلز منیزیم سنتز شد. مونومر ۲،۲′-بی‌تیوفن نیز از ۲-برموتیوفن تهیه شد. سپس، هوموپلیمرهای بی‌تیوفن، ۴،۳-اتیلن دی‌اکسی تیوفن و ۳-دودسیل تیوفن به روش اکسایش شیمیایی در مجاورت پلی‌استیرن سولفونیک اسید، آمونیوم پرسولفات و آب به ترتیب به‌عنوان دوپه‌کننده، اکسنده و حلال در دمای آزمایشگاه با همزدن شدید تهیه شدند. همچنین، کوپلیمرهای بی‌تیوفن با ۳-دودسیل تیوفن و ۴،۳-اتیلن دی‌اکسی تیوفن و کوپلیمرهای ۴،۳-اتیلن دی‌اکسی تیوفن با ۳-دودسیل تیوفن در نسبت‌های مولی مختلف با همان شرایط تهیه پلیمرها تهیه شدند. از کیسه دیالیز و فرایند خشکاندن انجمادی برای خالص‌سازی و خشک‌کردن هوموپلیمرهای تهیه شده استفاده شد. ساختار هومو و کوپلیمرها با طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه بررسی شد. ساختار مزدوج و مسطح پلیمرها با طیف‌سنجی فرابنفش - مرئی بررسی شد. رسانایی الکتریکی پلیمرها با دستگاه رسانایی‌سنج چهارنقطه‌ای اندازه‌گیری شد. شکل‌شناسی آنها با میکروسکوپ الکترونی پویشی و عبوری و پایداری گرمایی با دستگاه تجزیه گرماوزن‌سنجی مطالعه شد. انحلال‌پذیری پلیمرهای تهیه شده در انواع حلال‌های آلی و آب بررسی شد. الکتروفعالی برخی از پلیمرهای تهیه شده با استفاده از ولت‌سنجی چرخه‌ای روی الکترود کربن شیشه‌ای در محلول الکترولیت $LiClO_4/CH_3CN$ مطالعه شد. بررسی تصاویر SEM و TEM نشان داد، ساختار هومو و کوپلیمرهای لایه‌ای، تجمع یافته و اندازه ذرات آنها حدود ۲۰۰-۱۰۰ nm است. همچنین، در مجموع، هومو و کوپلیمرهای تهیه شده رسانایی الکتریکی و الکتروفعالی کمتری دارند. دلیل این کاهش، وجود دوپه‌کننده پلی‌استیرن سولفونات است که تحرک پلیمرهای رسانا را کاهش می‌دهد.

واژه‌های کلیدی

کوپلیمر بی‌تیوفن،
پلی‌بی‌تیوفن محلول در آب،
الکتروفعالی،
پلیمرشدن شیمیایی،
پلی(۴،۳-اتیلن دی‌اکسی تیوفن-۳-دودسیل تیوفن)

پیام‌نگار: b_massoumi@pnu.ac.ir

مقدمه

اغلب پلیمرها عایق الکتریکی هستند، اما پلیمرهایی تهیه شده‌اند که تا حدودی قابلیت رسانایی الکتریکی دارند. عایق‌بودن پلیمرها به پیوندهای کووالانسی بین اتم‌ها در زنجیرهای مولکولی ارتباط دارد. پژوهش‌های انجام شده در سال‌های اخیر نشان می‌دهد، امکان ایجاد خاصیت رسانایی الکتریکی در امتداد محور مولکول‌ها وجود دارد. این نوع پلیمرها اساساً از پلی‌استیلن تشکیل شده‌اند [۱،۲]. با واردکردن عناصری نظیر فلزات قلیایی یا هالوژن‌ها (فرایند دوپه‌کردن) به زنجیرهای مولکولی پلی‌استیلن نیمه‌رساناهای پلیمری به ترتیب از نوع منفی و مثبت به‌دست می‌آیند. افزودن عناصر یا دوپه‌کننده سبب می‌شود، الکترون‌ها بتوانند در امتداد اتم‌های کربن در زنجیر حرکت کنند [۳،۴]. برای توسعه دستگاه‌های الکتریکی، ایجاد معماری جدید برای قطعه‌های الکترونیکی لازم است. تولید دستگاه‌های الکترونی قدرتمندتر، نازک‌تر، کوچک‌تر و انعطاف‌پذیرتر به موادی با مشخصات جدید، بهبود یافته و نیز فناوری جدید نیاز دارد. پلیمرهای رسانا خواص ویژه‌ای دارند که برای رسیدن به این فناوری جدید مناسب هستند. این ترکیبات خواص الکتریکی نیمه‌رسانا را به همراه رفتار شکل‌شناسی، انعطاف‌پذیری و فرایندپذیری پلاستیک‌ها دارند. از انگیزه‌های مهم دیگر برای تمایل به پلیمرهای رسانای آلی هزینه کم تولید محصول نهایی است [۵]. خواص برخی پلیمرهای رسانا در جدول ۱ آمده است [۶].

فلزات به دلیل ساختار اتمی ویژه‌ای که دارند، می‌توانند الکترون‌های آزاد خود را به‌راحتی از یک اتم به اتم دیگر حرکت دهند. از این‌رو، فلزات موادی با رسانایی عالی جریان الکتریکی به‌شمار می‌آیند. برخلاف فلزات، پلیمرها الکترون آزاد ندارند که بتواند با حرکت در بین اتم‌ها و مولکول‌های بزرگ پلیمر جریان الکتریکی را هدایت کنند [۷،۸]. در پیکربندی پلیمرهای رسانا سامانه‌های الکترونی π مزدوج طویل وجود دارند. با وجود این، پژوهشگران می‌کوشند ابرهای الکترونی رسانایی الکتریکی پلیمرها را افزایش دهند. هر چه تعداد پیوندهای دوگانه مزدوج در زنجیر اصلی بیشتر باشد، رسانایی پلیمر نیز افزایش می‌یابد [۱۲-۹].

رسانایی الکتریکی در پلیمرهای رسانا ناشی از حاملان متحرک (سولیتون، پلارون و بی‌پلارون) هستند که در اثر دوپه‌کردن در سامانه الکترونی π حاصل می‌شود. با دوپه‌کردن، یعنی با برداشتن الکترون‌ها از لایه ظرفیت (دوپه‌کردن مثبت) و افزودن الکترون به نوار رسانایی (دوپه‌کردن منفی) بار الکتریکی به پیکره زنجیر پلیمری القا می‌شود که موجب تغییر جزئی، ولی مهم در موقعیت (ژئومتری) اتم‌های محل القای بار منفی می‌شود. این تغییر جزئی یکی از سه نوع جزیره بار را به‌وجود می‌آورد که سولیتون، پلارون و بی‌پلارون نامیده می‌شوند. در دوپه‌کردن این بارها ثابت‌اند، اما در سطوح بالاتر این بارها به دریای همترازی که مشابه رفتار فلزی است، تبدیل می‌شوند. در این هنگام در اثر ادغام جزایر مزبور، بارهای غیرمستقیم به‌وجود آمده از روی زنجیر پلیمر حرکت می‌کنند، به‌طوری که تعداد زیادی از اتم‌های کربن را تحت پوشش قرار می‌دهند. با افزایش سطح (مقدار) دوپه‌شدن، تعداد و اندازه جزایر فلزی افزایش می‌یابد. با افزایش خصلت فلزی و افزایش چگالی حاملان بار، رسانش نیز بیشتر می‌شود. رسانایی نه تنها فقط نتیجه انتقال بار در طول زنجیر است، بلکه به پرش الکترون‌ها بین زنجیرها و میان بخش‌های مزدوج متفاوت از همان زنجیر نیز مربوط است [۱۵-۱۳].

جدول ۱- پایداری و فرایندپذیری برخی از پلیمرهای رسانا.

پلیمر	رسانایی (S/cm)	پایداری (درحالت دوپه شده)	فرایندپذیری
پلی‌استیلن	10^{3}-10^{5}	ضعیف	محدود
پلی‌فنیلن	۱۰۰۰	ضعیف	محدود
پلی(فنیلن وینیلن)	۱۰۰	ضعیف	عالی
پلی(فنیلن‌سولفید)	۱۰۰۰	ضعیف	محدود
پلی‌پیرول	۱۰۰	خوب	خوب
پلی‌تیوفن	۱۰۰	خوب	عالی
پلی‌آنیلین	۱۰	خوب	خوب

در طول دو دهه اخیر، پلیمرهای مزدوجی که از پلیمرشدن شیمیایی یا الکتروشیمیایی تهیه می‌شوند، مورد توجه پژوهشگران زیادی قرار گرفته است [۲۰-۱۶]. پایداری محیطی و گرمایی آنها باعث شده که بتوانند به‌عنوان الکترودهای الکتریکی، ابزارهای نوری غیرخطی، دیودهای نشر نور، حسگرها، باتری‌ها و مبدل‌های آلی به‌کار روند [۲۵-۲۱]. پلی‌تیوفن و مشتقات آن جزء پیچیده‌ترین گروه‌ها در زمینه پلیمرهای مزدوج هستند. برخی از ویژگی‌های آنها عبارت‌اند از:

- قابلیت جانشینی با گروه آلکیل یا آلکوکسی انحلال‌پذیر را دارند. بنابراین، می‌توانند با پردازش محلولی به شکل‌های مفید به‌کار روند.
- برخلاف اکثر پلیمرهای مزدوج فعالیت الکتریکی خود را روی حلقه القا می‌کنند. همچنین، پلی‌تیوفن‌های انحلال‌پذیر رسانا، از راه الکتروشیمیایی یا از راه جفت‌شدن شیمیایی می‌توانند تهیه شوند.
- در حالت خنثی خواص نوری ویژه‌ای نشان می‌دهند، برای مثال به‌تازگی پلی‌تیوفن‌های ساخته شده براساس دیود (لامپ دوقطبی) نشرکننده نور تهیه شده‌اند [۲۸-۲۶].

در سال ۱۹۹۰ پژوهشگران تهیه دیود نشرکننده نور با نور سبزرنگ را گزارش کردند که یک لایه خالص پلیمر مزدوج از نوع پلی(پارا-

فنیلن وینیلن) بود و میان الکترودهای اکسید قلع ایندیم و آلومینیم قرار داشت. امروزه، دیودهای پلیمری نشرکننده نور برپایه سامانه‌های مزدوج پلیمری مدنظر هستند. تعداد زیادی از انواع مختلف پلیمرهای مزدوج نشرکننده نور مثل پلی‌کاربازول‌ها، پلی‌فلورن‌ها، پلی‌فنیلن اتیلن‌ها و پلی‌تیوفن‌ها تولید شده‌اند. پلی‌فلورن‌ها به‌عنوان نشرکننده نور آبی استفاده می‌شوند. گروه دیگر از مواد نشرکننده نور که مورد توجه واقع شده‌اند، پلی‌تیوفن‌ها هستند. این پلیمرها نور قرمز نشر می‌کنند و روش تهیه آنها ساده است. افزون بر این، دیودهای پلیمری ساخته شده از برخی مشتقات کوپلیمری تیوفن بازده خیلی زیادی دارند [۲۹]. پلی(۳-دودسیل تیوفن)، پلی(۴،۳-اتیلن دی‌اکسی تیوفن) و پلی‌بی‌تیوفن و کوپلیمرهای آنها می‌توانند در تهیه دیودها و پلیمرهایی با خواص نشرکننده نور استفاده شوند. از عدم کارایی این پلیمرها نامحلول‌بودن آنهاست، برای تهیه پلیمرهای رسانای محلول از کمپلکس پلی‌الکترولیت کمک گرفته شده است. در حالت کلی، کمپلکس پلی‌الکترولیت از اختلاط محلول‌های آبی پلی‌آنیون‌ها و پلی‌کاتیون‌ها تشکیل شده است [۳۰]. پلی‌استیرن سولفونیک اسید، اولین پلی‌الکترولیت آنیونی است که برای ایجاد پلی‌الکترولیت به همراه پلی(۴،۳-اتیلن دی‌اکسی تیوفن) به‌عنوان پلی‌کاتیون استفاده شده است [۳۱]. چون پلی‌استیرن سولفونیک اسید اثر اکسایشی ندارد، نمی‌تواند به‌عنوان دوپه‌کننده استفاده شود و تنها به‌عنوان یون مخالف به‌کار می‌رود. همچنین برای به‌کارگیری در صنایع، فیلم این پلیمرها تهیه می‌شود. تا کنون در مقایسه با پلیمرهای رسانا نظیر پلی‌آنیلین، سنتز و کاربرد پلیمرهای بی‌تیوفن و ۴،۳-اتیلن دی‌اکسی تیوفن کمتر توسط پژوهشگران مطالعه شده است. کوپلیمرشدن اغلب برای تهیه پلیمری با خواص جدید و متفاوت از هوموپلیمرهای تشکیل‌دهنده آن استفاده می‌شود. خواص فیزیکی و شیمیایی کوپلیمرها خواص ترکیبی از هوموپلیمرهای مربوط و متفاوت از خواص مخلوط هوموپلیمرهای تشکیل‌دهنده هستند. در پژوهش حاضر، هومو و کوپلیمرهای بی‌تیوفن با مونومرهای ۴،۳-اتیلن دی‌اکسی تیوفن یا ۳-دودسیل تیوفن محلول در آب و برخی حلال‌های آلی تهیه شده است که برای اولین بار کوپلیمرهای مربوط سنتز شده‌اند. سپس، انحلال‌پذیری، الکتروفعالی و رسانایی آنها بررسی و مطالعه شد.

تجربی

مواد

۳-برموتیوفن، ۲-برموتیوفن، ۴،۳-اتیلن دی‌اکسی تیوفن، ۱،۳-بیس[(دی‌فنیل فسفینو)پروپن] دی‌کلرونیکل [$Ni(dppp)Cl_2$(II)] و پودر منیزیم از شرکت Fluka آلمان خریداری و بدون خالص‌سازی استفاده شدند. ۱-برمودودکان، دی‌اتیل اتر، متانول، استونیتریل، دی‌متیل سولفوکسید، کلروفرم، تولوئن، لیتیم پرکلرات و آمونیوم پرسولفات از شرکت Merck آلمان خریداری شدند. حلال‌ها پیش از استفاده خشک و سپس تقطیر شدند. پلی‌استیرن سولفونیک اسید از شرکت Sigma-Aldrich آمریکا تهیه شد.

دستگاه‌ها

طیف‌های FTIR به شکل قرص با پودر KBr و طیف‌سنج Shi-M8101 madzu ساخت ژاپن ثبت شدند. ولتاموگرام‌های چرخه‌ای با دستگاه Auto-lab مدل 302N PGSTAT متصل به رایانه مجهز به نرم‌افزار GPES ساخت سوئیس ثبت شدند. آزمون گرماوزن‌سنجی (TGA) نمونه‌ها با دستگاه PC LUXXSTA 409 ساخت شرکت NETZSCH آلمان انجام شد. تصاویر میکروسکوپی الکترونی عبوری (TEM) با دستگاه مدل EM208 ساخت شرکت Philips هلند و میکروسکوپی الکترونی پویشی (SEM) با دستگاه مدل LE 440I ساخت انگلستان ثبت شد. رسانایی الکتریکی به روش چهارنقطه‌ای با دستگاه مدل آذرالکترود ارومیه، ساخت ایران اندازه‌گیری شد. طیف‌های UV-Vis با دستگاه Shimadzu1601PC ساخت ژاپن گرفته شدند.

روش‌ها

سنتز مونومر ۳- دودسیل تیوفن

مونومر ۳-دودسیل تیوفن از واکنش جانشینی ۱-برمودودکان با ۳-برموتیوفن تهیه شد. حلال به‌کار رفته در این واکنش، دی‌اتیل اتر بود که قبلاً با سدیم خشک و پس از تقطیر استفاده شد. مرحله اول سنتز این مونومر تهیه معرف گرینیارد از آلکیل برمید مربوط است. بدین منظور، مقدار ۰/۶۶ g (۲۷/۳ mmol) فلز منیزیم و چند تکه ید داخل بالن ریخته و گاززدایی شد. سپس، ۲۵ mL دی‌اتیل اتر خشک با استفاده از سرنگ و سپتوم به آن اضافه شد. پس از ۳۰ min همزدن، مقدار ۶/۳۵ mL (۲۱/۳ mmol) از ۱-برمودودکان به مخلوط اضافه و به‌مدت ۱/۵ h بازروانی شد. محلول تا دمای ۰°C سرد شد. مخلوط به وسیله سرنگ و از راه سپتوم به بالن دودهانه حاوی مقدار ۲ mL (۲۱/۳ mmol) ۳-برموتیوفن و ۰/۱۵ g (۰/۲۹ mmol) کاتالیزور $NiCl_2$ (dppp) در ۲۵ mL دی‌اتیل اتر خشک، زیر جو خنثی در ۰°C اضافه و به‌مدت ۱ h در دمای ۰°C همزده شد. سپس، محلول حاصل به‌مدت ۶ h بازروانی و درنهایت، دمای سامانه دوباره به ۰°C رسانده شد. با افزودن ۱۵ mL محلول ۲ مولار هیدروکلریدریک

اسید واکنش پایان یافت. به دلیل حساس‌بودن واکنش‌های مربوط به هوا و رطوبت، تمام مراحل سنتز مونومر در محیط بی‌اثر گاز آرگون انجام شد. پس از خالص‌سازی، محصول روغنی زرد کم‌رنگ با بهره ٪۷۰ حاصل شد. ساختار محصول با استفاده از طیف‌سنجی FTIR و ^{1}H NMR تأیید شد [۳۲].

سنتز مونومر ۲،۲′- بی‌تیوفن

مونومر ۲،۲′-بی‌تیوفن از واکنش جانشینی با جفت‌شدن دو مولکول ۲-برموتیوفن سنتز شد. حلال و تمام شرایط واکنش مشابه واکنش تهیه مونومر ۳-دودسیل تیوفن بود. برای تهیه معرف گرینیارد ۲-برموتیوفن، ۲ mL (۲۱/۳ mmol) از ۲-برموتیوفن و مقدار مازاد از فلز منیزیم در ۲۰ mL دی‌اتیل اتر خشک به‌مدت ۱ h بازروانی شد. سپس، محلول تا دمای ۰°C سرد و با سرنگ و از راه سپتوم به بالن دوم اضافه شد. این بالن دارای مقدار ۲ mL (۲۱/۳ mmol) از ۲-برموتیوفن و ۰/۱۵ g (۰/۲۹ mmol) کاتالیزور $NiCl_2$(dppp) در ۲۵ mL دی‌اتیل اتر در دمای ۰°C بود. محلول حاصل به‌مدت یک شبانه‌روز زیر جو بی‌اثر گاز آرگون در دمای محیط همزده شد. درنهایت، واکنش با افزودن ۲۰ mL محلول آبی هیدروکلریدریک اسید ۱ مولار متوقف شد. محلول صاف و فاز آلی با دی‌اتیل اتر استخراج شد. سپس، فاز مزبور با آب و محلول بی‌کربنات سدیم شست‌وشو داده شد. فاز آلی با منیزیم سولفات بی‌آب خشک و پس از صاف‌کردن حلال اتر در دستگاه تبخیرکننده چرخان خارج شد. ماده تیره‌رنگ به‌دست آمده به روش تصعید در فشار کاهش‌یافته خالص‌سازی شد. مونومر حاصل به حالت بلورهای سفیدرنگ با بازده ٪۹۶ جمع‌آوری شد. طیف FTIR ساختار ترکیب را تأیید کرد و دمای ذوب مونومر ۲،۲′-بی‌تیوفن ۳۳°C به‌دست آمد [۳۲].

سنتز هوموپلیمر ۲،۲′- بی‌تیوفن به روش اکسایش شیمیایی

برای پلیمرشدن، ابتدا در بالنی یک‌دهانه ۰/۴۱ g (۲/۰ mmol) از مونومر بی‌تیوفن، ۲ g (۳ mmol) از پلی‌استیرن سولفونیک اسید و ۲/۸۵ g (۱۲/۵ mmol) از آمونیوم پرسولفات در ۵۰ mL آب حل شد. سپس، مخلوط در دمای آزمایشگاه به‌مدت ۱۲ h با همزن مغناطیسی همزده شد. از آنجا که پلیمر تشکیل شده محلول در آب است، برای جداسازی مونومرهای واکنش نداده و مواد معدنی و اولیگومرها از کیسه دیالیز استفاده شد. بدین منظور، محلول آبی هوموپلیمر در کیسه دیالیز با مش ۲۰۰۰ ریخته شد. پس از بستن دو سر کیسه در بشری ۱ L حاوی آب مقطر قرار داده شد. برای خالص‌سازی بهتر باید آب داخل بشر به‌طور پیوسته تعویض شود، زیرا این فرایند از رابطه اسمزی پیروی می‌کند. با تعویض مرتب آب درون بشر مولکول‌های کوچک و مواد اولیه واکنش نداده از کیسه عبور کرده، وارد آب درون بشر می‌شوند. زنجیرهای پلیمری که ذرات بزرگ‌تری هستند، در داخل کیسه باقی‌مانده و فرایند خالص‌سازی انجام می‌شود. درنهایت، برای زدودن حلال آب از پلیمر تشکیل شده از روش خشکاندن انجمادی استفاده شد. بدین ترتیب، هوموپلیمر بی‌تیوفن که پلیمر قهوه‌ای مایل به سیاه است، با بازده ٪۷۲ حاصل شد.

سنتز هوموپلیمر ۴،۳-اتیلن دی‌اکسی تیوفن از اکسایش شیمیایی

روش شیمیایی و شرایط به‌کار رفته در تهیه نانوهوموپلیمر ۴،۳-اتیلن دی‌اکسی تیوفن همان روش بیان شده برای تهیه هوموپلیمر بی‌تیوفن است، با این تفاوت که مقدار ۰/۴۷ g (۳/۰ mmol) از مونومر ۴،۳-اتیلن دی‌اکسی تیوفن در ۵۰ mL آب حل شد. سپس، ۲ g (۳/۰ mmol) از پلی‌استیرن سولفونیک اسید و ۲/۸۵ g (۱۲/۵ mmol) از آمونیوم پرسولفات به محلول دارای مونومر ۴،۳-اتیلن دی‌اکسی تیوفن و آب اضافه شد. پس از اتمام واکنش و خالص‌سازی پلیمر، جامد به رنگ آبی‌تیره مایل به سیاه با بازده ٪۸۸ حاصل شد که ساختار آن با دستگاه‌های طیف‌سنجی تأیید شد.

سنتز کوپلیمر ۴،۳-اتیلن دی‌اکسی تیوفن با ۲،۲′-بی‌تیوفن و ۳- دودسیل تیوفن به روش اکسایش شیمیایی

کوپلیمرها به نسبت ۵۰:۵۰ از ۴،۳-اتیلن دی‌اکسی تیوفن با ۲،۲′-بی‌تیوفن و در نسبت‌های ۳۰:۷۰، ۵۰:۵۰ و ۷۰:۳۰ از ۴،۳-اتیلن دی‌اکسی تیوفن با ۳-دودسیل تیوفن همانند روش سنتز هوموپلیمرها تهیه شدند. تمام کوپلیمرهای سنتز شده محلول در آب بودند. خالص‌سازی و جداسازی مواد ناخالص با استفاده از کیسه دیالیز و روش خشکاندن انجمادی انجام شد. کوپلیمر ۴،۳-اتیلن دی‌اکسی تیوفن با ۲،۲′-بی‌تیوفن با بازده ٪۸۱ و کوپلیمرهای اتیلن دی‌اکسی تیوفن با ۳-دودسیل تیوفن در نسبت‌های ۳۰:۷۰، ۵۰:۵۰ و ۷۰:۳۰ با بازده به ترتیب ۶۵، ۷۲ و ٪۷۸ به‌دست آمدند.

اندازه‌گیری انحلال‌پذیری هومو و کوپلیمرهای سنتز شده

انحلال‌پذیری هومو و کوپلیمرهای سنتز شده در برخی از حلال‌های آلی رایج بررسی شده است. بدین منظور، ۱۰ mg از هر نمونه پلیمری به ۳ mL از حلال‌های مختلف در لوله‌های آزمایش اضافه و در دمای محیط همزده شد. مقدار انحلال‌پذیری به ازای هر ۱۰ mg نمونه در ۳ mL حلال گزارش شده است. محدوده‌های ۱۰ mg پلیمر انحلال‌پذیری کامل و ۱-۰/۱ mg کم‌محلول و کمتر از ۰/۱ mg نامحلول درنظر گرفته شدند.

تعیین رسانایی الکتریکی هومو و کوپلیمرها

برای اندازه‌گیری رسانایی پلیمرها و کوپلیمرهای سنتز شده به روش شیمیایی از روش چهارنقطه‌ای استفاده شده است. در روش چهارنقطه‌ای، تماس در دستگاه رسانایی‌سنج به شکل مربع و به فاصله ۰/۵ cm از یکدیگر تعبیه شده‌اند. پودر تهیه شده از نمونه به مقدار مناسب در محل تعبیه شده چهارنقطه‌ای قرار داده شد. جریان مستقیمی از میان نمونه، به‌وسیله دو نقطه کناری عبور داده شد و اختلاف پتانسیل آن با استفاده از دو نقطه دیگر ولت‌سنج اندازه‌گیری شد. مقاومت نمونه با استفاده از جریان ورودی، مقدار اختلاف پتانسیل برقرار شده و ضخامت قرص اندازه‌گیری شد. روش به‌کار رفته برای اندازه‌گیری رسانایی الکتریکی در معادله (۱) آمده است:

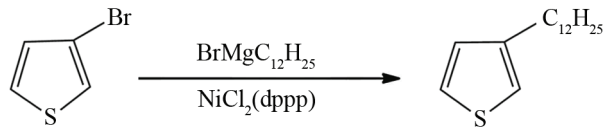
$$\rho = V/I \times 9.06 \times d \qquad (۱)$$

ρ مقاومت ویژه (R/Cm)، V ولتاژ (V)، I جریان (A)، d ضخامت نمونه (cm) و σ رسانایی الکتریکی (S/cm^2) است. بدین‌ترتیب، مقادیر رسانایی الکتریکی هومو و کوپلیمرها محاسبه شد.

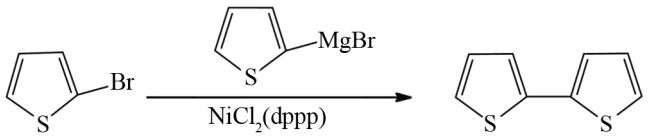
اندازه‌گیری الکتروفعالی پلیمرهای سنتز شده با ولت‌سنجی چرخه‌ای

بررسی خواص پلیمرها در یک سلول سه‌الکترودی به‌روش ولت‌سنجی چرخه‌ای انجام شد. سه الکترود شامل الکترودهای پلاتین به‌عنوان کمکی، الکترود کربن شیشه‌ای (GC) به‌عنوان کار و الکترود Ag/AgCl به‌عنوان مرجع بودند.

برای بررسی الکتروفعالی پلیمرها با این روش، ابتدا فیلم‌های هوموپلیمرها یا کوپلیمرها به روش قالب‌ریزی (لایه‌گذاری) روی الکترود کار قرار گرفتند. سپس، درون سلول محلول دارای ۰/۱ مولار لیتیم پرکلرات در حلال استونیتریل به همراه دو الکترود دیگر غوطه‌ور شدند. ولتاموگرام‌های چرخه‌ای فیلم‌های مزبور در ۲۵°C با سرعت‌های پویش مختلف از ۲۵ mV/s تا ۱۷۵ mV/s در محدوده ۰/۲ V- تا ۱ V+ نسبت به الکترود Ag/AgCl و الکترود پلاتین به ترتیب به‌عنوان الکترودهای مرجع و شاهد رسم شدند.



طرح ۱- سنتز ۳-دودسیل تیوفن از ۳-برموتیوفن.



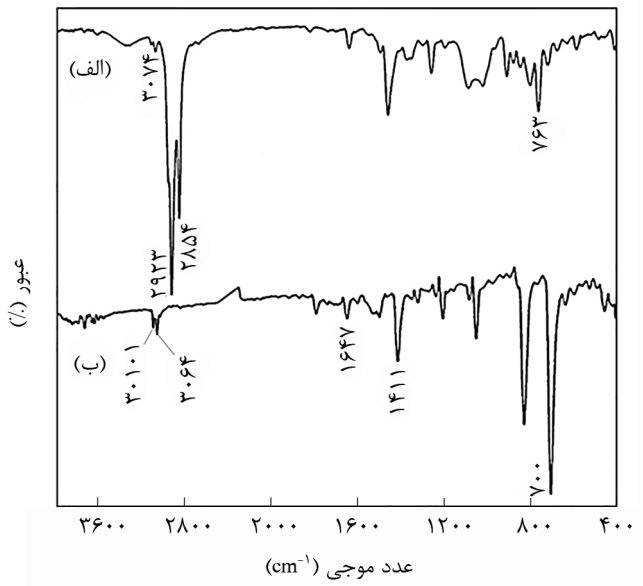
طرح ۲- سنتز مونومر ۲،۲′-بی‌تیوفن از ۲-برموتیوفن.

نتایج و بحث

بررسی سنتز مونومر ۳- دودسیل تیوفن و مونومر ۲،۲′-بی‌تیوفن

مونومر ۳-دودسیل تیوفن از واکنش جانشینی بین ۳-برموتیوفن و دودکان برمید با تبدیل به معرف گرینیارد با فلز منیزیم، در حلال دی‌اتیل اتر زیر جو بی‌اثر و در مجاورت کاتالیزور ($NiCl_2(dppp)$ سنتز شد. واکنش مربوط در طرح ۱ آمده است. به روش مشابه، مونومر بی‌تیوفن از ۲-برموتیوفن سنتز شد که واکنش مربوط در طرح ۲ نشان داده شده است.

طیف‌های FTIR مونومرهای ۳-دودسیل تیوفن و۲،۲′-بی‌تیوفن در شکل ۱ نشان داده شده است. نوارهای جذبی هیدروژن‌های آروماتیک و آلیفاتیک ۳- دودسیل تیوفن همان‌طور که در شکل ۱- الف نشان داده شده است، در نواحی ۲۸۵۴، ۲۹۲۳ و ۳۰۷۴ cm^{-1} به ترتیب ظاهر شدند و نوار جذبی C-Br حذف شده است [۲۵]. طیف FTIR مونومر بی‌تیوفن در شکل ۱-ب نشان داده شده است. نوارهای جذبی موجود در ۳۰۶۴ و ۳۱۰۱ cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی هیدروژن‌های آروماتیکی حلقه تیوفن و نوارهای جذبی ۱۶۴۷ و



شکل۱- طیف‌های FTIR: (الف) مونومر ۳-دودسیل تیوفن و (ب) مونومر ۲،۲′-بی‌تیوفن.

$1411\ cm^{-1}$ مربوط به ارتعاش‌های کششی پیوند C=C حلقه تیوفن و نوار جذبی قوی در $700\ cm^{-1}$ مربوط به ارتعاش کششی پیوند C-S است.

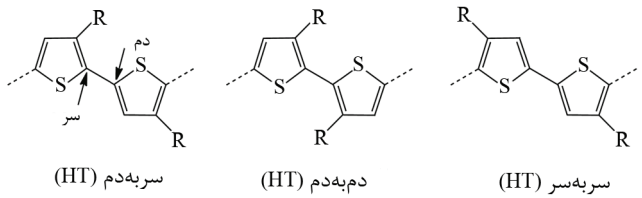
بررسی سنتز هومو و کوپلیمرهای تهیه شده به روش پلیمرشدن شیمیایی

رسانایی و بازده محصول پلیمرشدن تیوفن و مشتقات تیوفن وابسته به شرایط تهیه است. بنابراین، انتخاب شرایط مطلوب واکنش حائز اهمیت است. در کار پژوهشی حاضر، از ترکیب آمونیوم پرسولفات به‌عنوان عامل اکسنده و از پلی‌استیرن سولفونیک اسید به‌عنوان بستر یا امولسیون‌کننده در محیط آبی استفاده شد. این کار باعث شد تا پلیمر سنتز شده محلول در آب باشد. آلکیل تیوفن‌ها ساختار نامتقارن دارند. این موضوع موجب تشکیل سه ساختار فضایی متفاوت جفت‌شدن سربه‌سر (HH)، سربه‌دم (HT) و دم‌به‌دم (TT) به هنگام جفت‌شدن واحدهای تکراری تیوفن، برای ایجاد پلیمر می‌شود که در طرح ۳ آمده است.

در سنتز پلیمرهای رسانا، ساختار HH و TT، محصولات معیوب به‌شمار می‌آیند، زیرا ساختارهای به‌هم پیچیده‌ای از حلقه‌های تیوفن را ایجاد می‌کنند. این پیچیدگی جریان مزدوج‌شدن را حذف می‌کند و عامل اصلی ساختار غیرمسطح و هم‌پوشانی کمتر اوربیتال‌های π است. جفت‌شدگی سربه‌دم (HT) انرژی صورت‌بندی مسطح را کاهش داده و منجر به تولید پلیمرهایی با درجه مزدوج‌شدگی زیاد و ساختارهای مسطح می‌شود. بازده جفت‌شدگی HT در محصول واکنش در شرایطی مانند غلظت کم مونومر و دمای کم به ٪۹۰ می‌رسد [۳۳،۳۴]. برای دستیابی به پلیمری با رسانایی الکتریکی زیاد از مونومرهای ۴،۳-اتیلن دی‌اکسی تیوفن و ۲′،۲-بی‌تیوفن استفاده شد تا طی فرایند پلیمرشدن مقدار جفت‌شدن آلفا - بتای حلقه‌های تیوفنی کاهش یابد. با این کار عدم استقرار پیوندهای دوگانه (مزدوج‌شدگی) در طول زنجیر پلیمری و درپی آن رسانایی الکتریکی زیاد می‌شود [۳۵،۳۶].

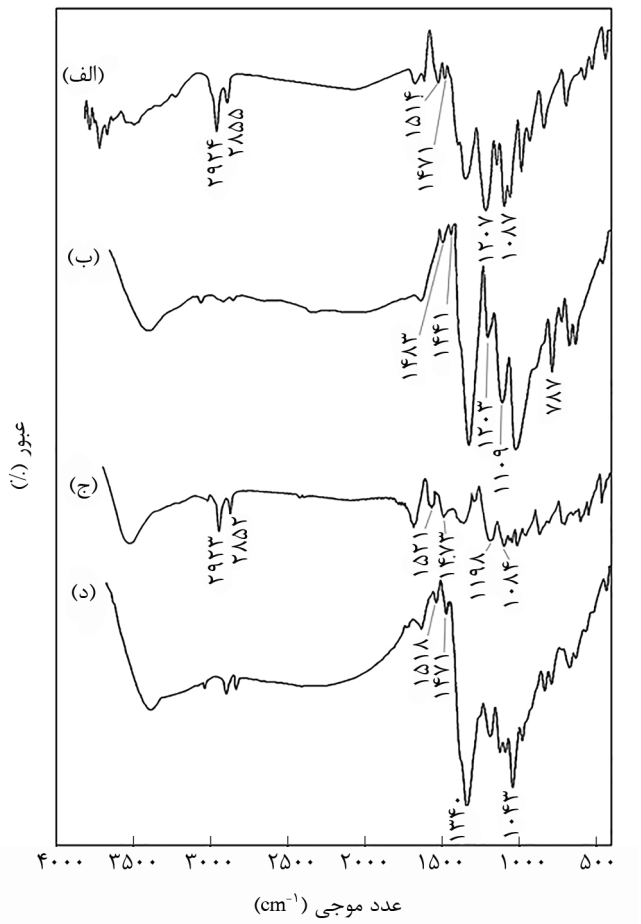
تأیید ساختار هومو و کوپلیمرهای ۴،۳-اتیلن دی‌اکسی تیوفن با ۲′،۲-بی‌تیوفن با بررسی طیف‌های FTIR

شکل ۲ طیف‌های FTIR پلی(۴،۳-اتیلن دی‌اکسی تیوفن)، پلی(۲′،۲-بی‌تیوفن)، پلی(۴،۳-اتیلن دی‌اکسی تیوفن- کو-۳-دودسیل تیوفن) و

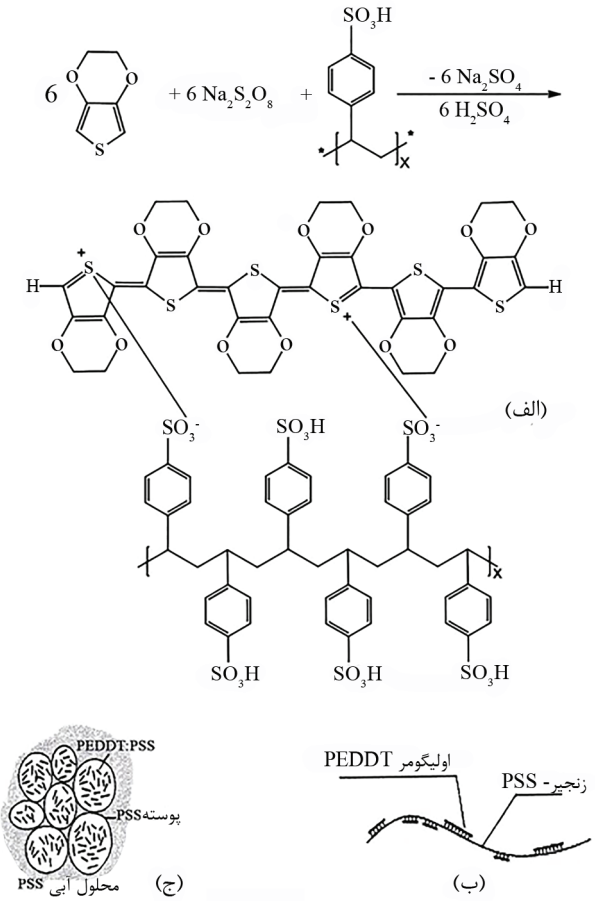


طرح ۳- سه ساختار فضایی متفاوت: سربه‌سر (HH)، سربه‌دم (HT)، دم‌به‌دم (TT).

پلی(۴،۳-اتیلن دی‌اکسی تیوفن-کو-۲′،۲-بی‌تیوفن) به نسبت وزنی ۵۰:۵۰ است. نوارهای جذبی ظاهر شده در نواحی مختلف ساختار تشکیل پلیمرها را تأیید می‌کند. شکل ۲-الف طیف FTIR پلی(۴،۳-اتیلن دی‌اکسی تیوفن) را نشان می‌دهد که در آن نوارهای جذبی ۱۴۷۱ و $1514\ cm^{-1}$ مربوط به ارتعاش کششی پیوند C=C حلقه تیوفن، نوارهای محدوده ۱۰۸۷ و $1207\ cm^{-1}$ مربوط به ارتعاش کششی پیوند C-O-C گروه اتیلن دی‌اکسی و نوارهای جذبی ۲۸۵۵ و $2924\ cm^{-1}$ مربوط به هیدروژن‌های آلیفاتیک گروه اتوکسی هستند. طیف FTIR هوموپلیمر بی‌تیوفن در شکل ۲-ب آمده است. نوارهای جذبی ۱۴۴۱ و $1483\ cm^{-1}$ مربوط به ارتعاش کششی پیوندهای دوگانه حلقه تیوفن است. نوارهای جذبی نواحی ۱۲۰۳، ۱۱۰۹ و $787\ cm^{-1}$ مربوط به ارتعاش‌های خمشی خارج و داخل صفحه هیدروژن‌های حلقه تیوفنی هستند. شکل ۲-ج طیف FTIR کوپلیمر ۳-دودسیل تیوفن با ۴،۳-اتیلن دی‌اکسی تیوفن به



شکل ۲- طیف‌های FTIR: (الف) پلی(۴،۳-اتیلن دی‌اکسی تیوفن)، (ب) پلی(۲′،۲-بی‌تیوفن)، (ج) پلی(۴،۳-اتیلن دی‌اکسی تیوفن-کو-۳-دودسیل تیوفن) و (د) پلی(۴،۳-اتیلن دی‌اکسی تیوفن-کو-۲′،۲-بی‌تیوفن).



طرح ۴- ساختارهای متوالی پلی(۴،۳-اتیلن دی‌اکسی تیوفن) با پلی‌استیرن سولفونیک اسید: (الف) اولیه، (ب) ثانویه و (ج) پیکربندی.

نسبت ۵۰:۵۰ را نشان می‌دهد. نوارهای جذبی در محدوده ۲۹۲۳ و ۲۸۵۲ cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی هیدروژن‌های آلیفاتیک، نوارهای جذبی در محدوده ۱۵۲۱ و ۱۴۷۳ cm^{-1} مربوط به پیوندهای دوگانه حلقه تیوفنی و نوارهای جذبی ۱۱۹۸ و ۱۰۸۴ cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی C-O-C گروه‌های اتیلن دی‌اکسی هستند. شکل ۲-د طیف FTIR کوپلیمر ۴،۳-اتیلن دی‌اکسی تیوفن با ۲′،۲-بی‌تیوفن در نسبت مساوی ۵۰:۵۰ را نشان می‌دهد که ساختار کوپلیمر تهیه شده با توجه به نوارهای جذبی در نواحی ۲۹۰۰، ۲۸۰۰، ۱۵۱۸، ۱۴۷۱، ۱۳۴۰و ۱۰۴۳ cm^{-1} تأیید می‌شود.

ساختارهای متوالی ایجاد شده طی تشکیل پلی(۴،۳-اتیلن دی‌اکسی تیوفن) در بستر پلی‌استیرن سولفونیک اسید در طرح ۴ آمده است. ساختار اولیه شامل تشکیل پلی‌الکترولیت از پلیمرهای مربوط است. هر واحد تکراری پلی(۴،۳-اتیلن دی‌اکسی تیوفن) دارای شش حلقه تیوفن همراه با دو بار مثبت است. اما به دلیل اینکه این زنجیرها نمی‌توانند بدون یون مخالف به‌دست آیند، طول و بار دقیق زنجیرهای تیوفنی را نمی‌توان معین کرد [۳۷]. ساختار ثانویه شامل بخش‌های سفت اولیگومری پلیمر است که با برهم‌کنش الکتروستاتیکی به زنجیرهای پلی‌استیرن سولفونیک اسید متصل می‌شوند. پلی‌استیرن سولفونیک اسید به‌عنوان یون مخالفی است که افزون بر موازنه بار، وظیفه پراکنده‌کردن بخش‌های پلی(۴،۳-اتیلن دی‌اکسی تیوفن) را نیز در آب برعهده دارد. مدل پیکربندی پلی(۴،۳-اتیلن دی‌اکسی تیوفن) با پلی‌استیرن سولفونیک اسید در آب، در طرح ۴-ج نشان داده شده است. نواحی آبگریز پلیمر با پلی‌استیرن سولفونیک اسید احاطه می‌شود و پوسته‌های پلی‌استیرن سولفونیک اسید شبکه متورمی را تشکیل می‌دهند که در میان آن پوسته‌ها اتصال فیزیکی ضعیفی به‌وجود می‌آید. این ذرات با توجه به محتوای جامد پلیمر، شامل ٪۹۵ آب هستند [۳۸،۳۹].

بررسی انحلال‌پذیری هومو و کوپلیمرهای سنتز شده

پلی‌تیوفن‌های غیراستخلافی و پلی(۴،۳-اتیلن دی‌اکسی تیوفن) پلیمرهای نامحلول هستند، ولی با وجودگروه‌های عاملی استخلاف شده روی حلقه تیوفن یا با کوچک‌کردن ابعاد آن (در حد نانو) انحلال‌پذیری آنها افزایش می‌یابد. انحلال‌پذیری هومو و کوپلیمرهای سنتز شده در برخی از حلال‌های آلی رایج بررسی شده که نتایج انحلال‌پذیری در جدول ۲ آمده است. برای تمام هومو و پلیمرهای سنتز شده بیشترین

جدول ۲- مقایسه انحلال‌پذیری هومو و کوپلیمرهای مشتقات تیوفن تهیه شده به روش اکسایش شیمیایی.

حلال / پلیمر	کلروفرم	استونیتریل	تولوئن	دی‌متیل سولفوکسید	متانول	آب
هوموپلیمر ۲′،۲-بی‌تیوفن	+	+	+	++	++	++
هوموپلیمر ۴،۳-اتیلن دی‌اکسی تیوفن	−	−	−	+	−	++
پلی(۴،۳-اتیلن دی‌اکسی تیوفن-کو-۳-دودسیل تیوفن) به نسبت ۵۰:۵۰	=	−	+	++	−	++
پلی (۴،۳-اتیلن دی اکسی تیوفن-کو-۲′،۲-بی‌تیوفن) به نسبت ۵۰:۵۰	=	−	−	++	+	++

(++) محلول، (+) نسبتاً محلول، (−) نامحلول، (=) پراکنده.

جدول ۳- رسانایی الکتریکی هومو و کوپلیمرهای سنتز شده.

پلیمر	رسانایی الکتریکی (S/cm)
هوموپلیمر بی‌تیوفن	$۱۸/۰۴ \times ۱۰^{-۲}$
هوموپلیمر ۴،۳-اتیلن دی‌اکسی تیوفن	$۱/۸۶ \times ۱۰^{-۲}$
کوپلیمر ۴،۳-اتیلن دی‌اکسی تیوفن با بی‌تیوفن با نسبت ۵۰:۵۰	$۳/۸ \times ۱۰^{-۲}$
کوپلیمر ۴،۳-اتیلن دی‌اکسی تیوفن با ۳-دودسیل تیوفن با نسبت ۵۰:۵۰	$۱/۱ \times ۱۰^{-۲}$

مقدار انحلال‌پذیری در حلال آب مشاهده شد. همان‌طور که گفته شد، عامل انحلال‌پذیری هومو و کوپلیمرهای سنتز شده ماده سطح‌فعال پلی‌استیرن سولفونیک اسید است که توسط پژوهشگران برای ۳-هگزیل پلی‌تیوفن نیز گزارش شده است [۴۰]. درضمن، این ترکیب باعث انعطاف‌پذیری پلیمر نیز می‌شود.

بررسی رسانایی الکتریکی هومو و کوپلیمرها

برای اندازه‌گیری رسانایی پلیمرها و کوپلیمرهای سنتز شده به روش شیمیایی از روش چهارنقطه‌ای استفاده شده است. مقدار رسانایی الکتریکی هومو و کوپلیمرها در جدول ۳ آمده است. با توجه به این جدول می‌توان مشاهده کرد، هوموپلیمر ۲′،۲-بی‌تیوفن رسانایی الکتریکی بیشتری نسبت به هوموپلیمر ۴،۳-اتیلن دی‌اکسی تیوفن و کوپلیمر مربوط دارد. این موضوع می‌تواند ناشی از مسطح‌بودن ساختار پلی‌بی‌تیوفن و هم‌پوشانی کامل سامانه π در آن باشد که الکترون‌ها به‌سهولت می‌توانند در طول زنجیر پلیمر انتقال یابند. همچنین، رسانایی الکتریکی پلیمرها با افزایش زنجیرهای آلکیل استخلافی کمتر شده است. زیرا، وجود گروه‌های جانبی آلکیل باعث کاهش حالت مسطح واحدهای پلیمری و کوتاه‌شدن طول مؤثر مزدوج‌شدگی در زنجیر اصلی می‌شود.

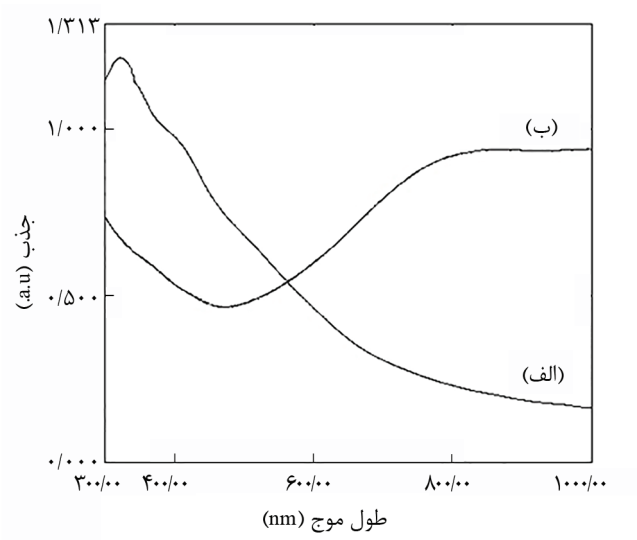
بررسی طیف‌های UV-Vis هومو و کوپلیمرها

برای بررسی ساختار و مزدوج‌شدگی سامانه‌های پلیمری طیف‌های مربوط با دستگاه مرئی-فرابنفش ثبت شدند. مقدار مزدوج‌شدگی به‌طور مستقیم انرژی مشاهده شده برای انتقال π-π* را تحت تأثیر قرار می‌دهد. این انرژی به‌عنوان جذب بیشینه (λ_{max}) در طیف‌های UV-Vis مشاهده می‌شود. شکل ۳-الف طیف UV-Vis هوموپلیمر ۲′،۲-بی‌تیوفن را نشان می‌دهد، پیک جذبی در ۳۴۴ nm مربوط به انتقالات π-π* حلقه‌های تیوفن است. طیف UV-Vis هوموپلیمر ۴،۳-اتیلن دی‌اکسی تیوفن در حلال آب در شکل ۳-ب نشان داده شده است. پلیمر آبی تیره‌رنگ بیشینه جذبی در ۸۳۰ nm نشان می‌دهد که مربوط به انتقال درون‌زنجیری پلارون است. همان‌طور که در شکل ۴-الف مشاهده می‌شود، کوپلیمر ۲′،۲-بی‌تیوفن با ۴،۳-اتیلن دی‌اکسی تیوفن بیشینه جذبی در ۳۵۰ nm و یک شانه قابل‌تشخیص در ۴۳۰ nm نشان می‌دهد که مربوط به انتقالات π-π* است. مزدوج‌شدگی زیاد، نه‌تنها مربوط به وجود ناجورحلقه‌های آروماتیک مسطح در زنجیر پلیمری است، بلکه به الکترون‌دهندگی دو اتم اکسیژن در حلقه تیوفن نیز مربوط است که در انتقالات π-π* شرکت می‌کنند. جابه‌جایی قرمز بیانگر این است که ساختار مزدوج‌شدگی مربوط به کوپلیمر بوده و در مجموع تأییدکننده ساختار کوپلیمر است.

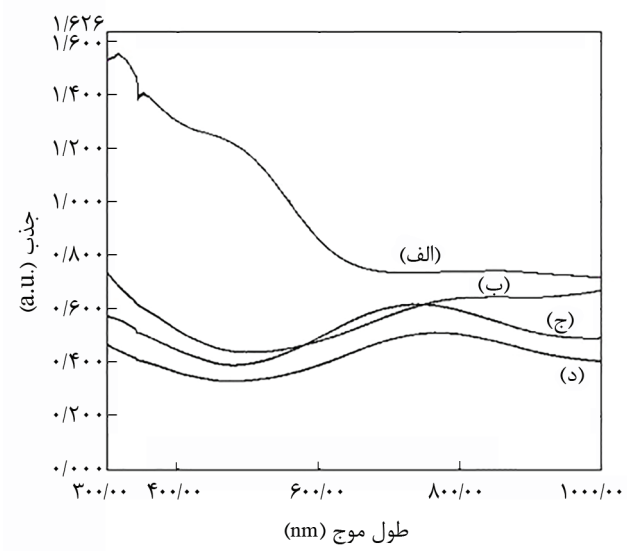
طیف‌های UV-Vis کوپلیمرهای ۴،۳-اتیلن دی‌اکسی تیوفن با ۳- دودسیل تیوفن در نسبت‌های وزنی ۷۰:۳۰، ۵۰:۵۰ و ۳۰:۷۰ در حلال آب در شکل ۴-ب تا ۴-د نشان داده شده است. در کوپلیمر تهیه شده با نسبت ۷۰:۳۰ از ۴،۳-اتیلن دی‌اکسی تیوفن با ۳- دودسیل تیوفن پیک جذبی حدود ۸۲۰ nm ظاهر شده که مربوط به انتقالات پلارون است. این انتقالات در کوپلیمرهایی با نسبت ۳۰:۷۰ و ۵۰:۵۰ به ترتیب در ۷۶۵ و ۷۳۳ nm ظاهر شده‌اند. کاهش طول موج، نشان‌دهنده کاهش طول مزدوج‌شدگی به دلیل مشارکت مونومر ۳-دودسیل تیوفن در ساختار کوپلیمر است.

مطالعه رفتار گرمایی هومو و کوپلیمرهای سنتز شده با تجزیه گرماوزن‌سنجی

بررسی پایداری گرمایی هومو و کوپلیمرهای تهیه شده به روش



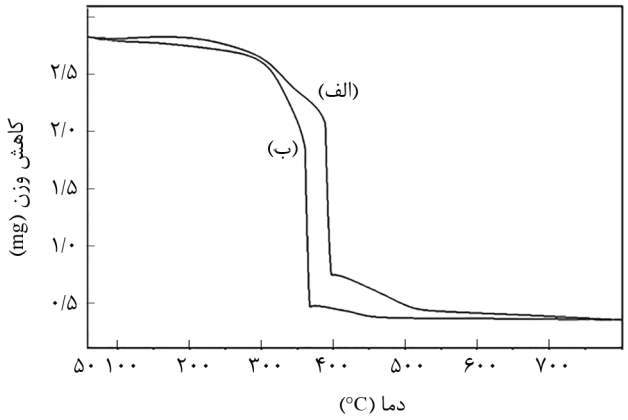
شکل ۳- طیف‌های UV-Vis: (الف) هوموپلیمر ۲′،۲-بی‌تیوفن و (ب) هوموپلیمر ۴،۳-اتیلن دی‌اکسی تیوفن.



شکل ۴- طیف‌های UV-Vis: (الف) پلی(۴،۳-اتیلن دی‌اکسی تیوفن-کو-۲،۲-بی‌تیوفن به نسبت ۵۰:۵۰، پلی(۴،۳-اتیلن دی‌اکسی تیوفن-کو-۳-دودسیل تیوفن) در نسبت‌های (ب) ۷۰:۳۰، (ج) ۵۰:۵۰ و (د) ۳۰:۷۰.

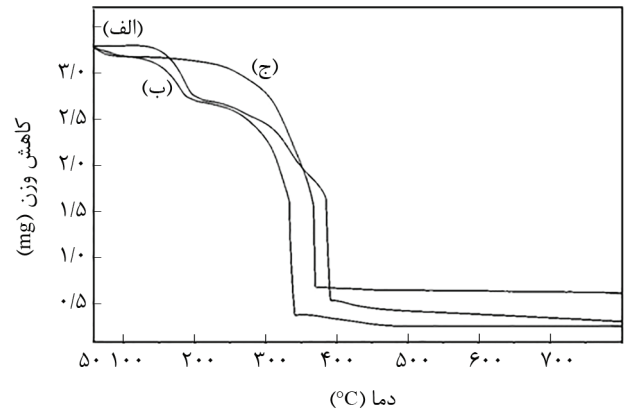
گرماوزن‌سنجی (TGA) زیر گاز نیتروژن و با سرعت گرمادهی ۱۰°C/min انجام شده است. شکل ۵-الف نمودار TGA را برای هوموپلیمر ۲،۲′- بی‌تیوفن و شکل ۵-ب نمودار TGA کوپلیمر ۲،۲′- بی‌تیوفن با ۴،۳-اتیلن دی‌اکسی تیوفن را نشان می‌دهد. همان‌طور که در نمودار ۵-ب مشاهده می‌شود، تا دمای ۲۸۹°C حدود ٪۵ از وزن هوموپلیمر ۲،۲′-بی‌تیوفن کاهش یافته که احتمالاً مربوط به تبخیر حلال است. این کاهش در دمای ۳۶۹°C به ٪۲۲ می‌رسد که احتمالاً مربوط به دوپه‌کننده پلی‌استیرن سولفونیک اسید است و در دمای ۴۴۸°C مقدار ٪۸۷ از پلیمر ۲،۲′-بی‌تیوفن تخریب می‌شود. شکل ۵-ب مربوط به کوپلیمر ۴،۳-اتیلن دی‌اکسی تیوفن با ۲،۲′- بی‌تیوفن با نسبت مولی ۵۰:۵۰ است که نمودار تقریباً متفاوت با هوموپلیمر ۲،۲′- بی‌تیوفن دارد. تخریب از ۱۳۰°C شروع شده و در محدوده ۳۳۰°C کاهش وزنی شدید رخ داده است، به‌طوری که تخریب پلیمر از ٪۶ به ٪۳۰ می‌رسد که مربوط به گروه‌های آلکوکسی است. درمجموع، پایداری کوپلیمر نسبت به هوموپلیمر کاهش یافته که احتمالاً نشان‌دهنده پایداری کمتر ۴،۳-اتیلن دی‌اکسی تیوفن نسبت به ۲،۲′-بی‌تیوفن در ساختار زنجیری کوپلیمر است.

شکل ۶ نمودارهای TGA را به ترتیب برای هومو و کوپلیمرهای ۴،۳-اتیلن دی‌اکسی تیوفن با ۳-دودسیل تیوفن در نسبت‌های وزنی مختلف نشان می‌دهد. شکل ۶-الف مربوط به کوپلیمر ۴،۳-اتیلن دی‌اکسی تیوفن با ۳-دودسیل تیوفن با نسبت وزنی ۵۰:۵۰ است. تخریب از ۱۲۹°C شروع می‌شود، به‌طوری که در ۲۰۹ و ۲۸۹°C



شکل ۵- دمانگاشت: (الف) هوموپلیمر ۲،۲′- بی‌تیوفن و (ب) کوپلیمر ۲،۲′- بی‌تیوفن با ۴،۳- اتیلن دی‌اکسی تیوفن در نسبت وزنی ۵۰:۵۰.

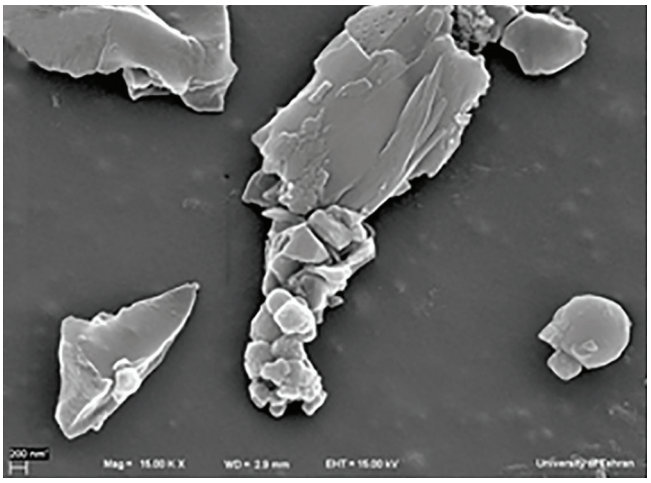
به ترتیب ۱۷/۴۰ و ٪۲۴/۷۵ از نمونه تخریب شده و از این دما به بعد تخریب با سرعت سریع‌تری اتفاق افتاده است. به‌طوری که در ۳۶۹°C مقدار ٪۴۶ از وزن پلیمر کاهش یافته است. شکل‌های ۶-ب و ۶-ج به ترتیب مربوط به TGA کوپلیمر ۴،۳-اتیلن دی‌اکسی تیوفن با ۳-دودسیل تیوفن به نسبت ۷۰:۳۰ و هوموپلیمر ۴،۳-اتیلن دی‌اکسی تیوفن است. پایداری گرمایی بیشتر هوموپلیمر نسبت به کوپلیمر کاملاً محسوس است. در کوپلیمر به دلیل مشارکت ۳-دودسیل تیوفن در ساختار زنجیری کوپلیمری پایداری گرمایی آن کاهش یافته است. با توجه به این داده‌ها، کوپلیمر ۴،۳-اتیلن دی‌اکسی تیوفن با ۳-دودسیل تیوفن کمترین پایداری گرمایی را دارد که علت آن مربوط به گروه‌های جانبی آلکیل قرار گرفته روی زنجیر اصلی پلیمر است [۴۱،۴۲].



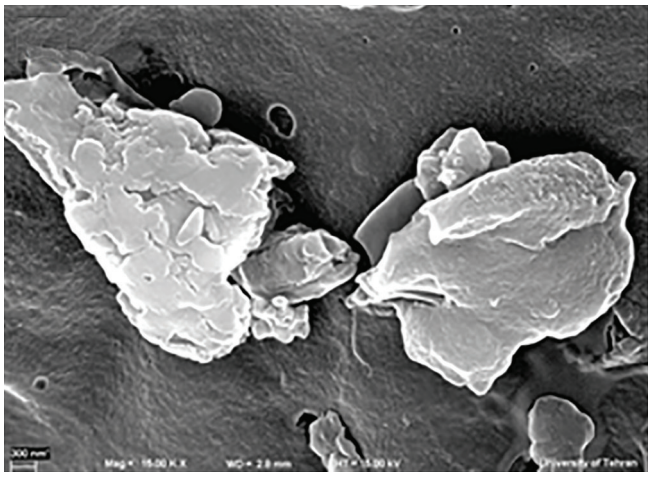
شکل ۶- دمانگاشت: کوپلیمر ۴،۳-اتیلن دی‌اکسی تیوفن با ۳-دودسیل تیوفن در نسبت وزنی (الف) ۵۰:۵۰، (ب) ۷۰:۳۰ و (ج) هوموپلیمر ۴،۳-اتیلن دی‌اکسی تیوفن.

بررسی شکل‌شناسی هومو و کوپلیمرهای سنتز شده

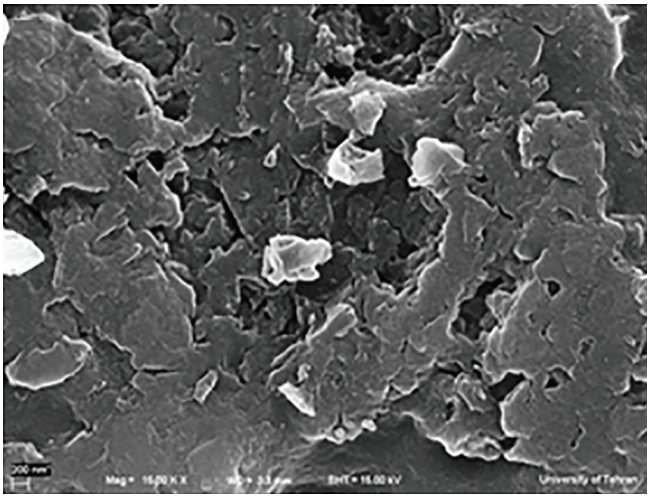
شکل‌شناسی هومو و کوپلیمرهای تهیه شده با SEM بررسی شد. تصاویر SEM برای هوموپلیمر ۲،۲′-بی‌تیوفن (۷-الف)، هوموپلیمر ۴،۳-اتیلن دی‌اکسی تیوفن (۷-ب)، کوپلیمر ۴،۳-اتیلن دی‌اکسی تیوفن



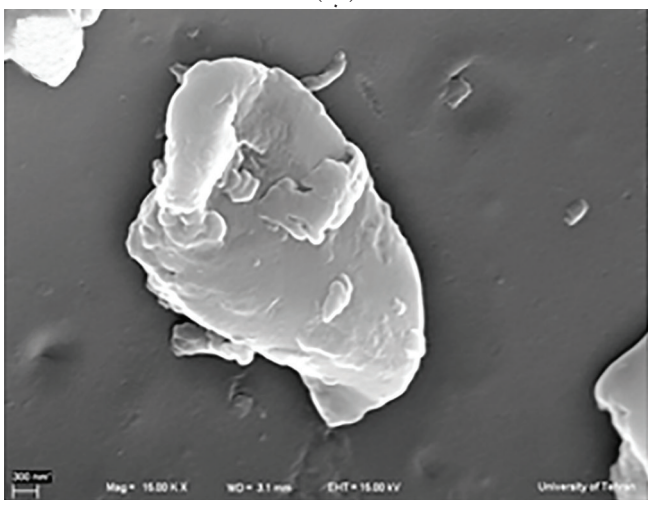
(الف)



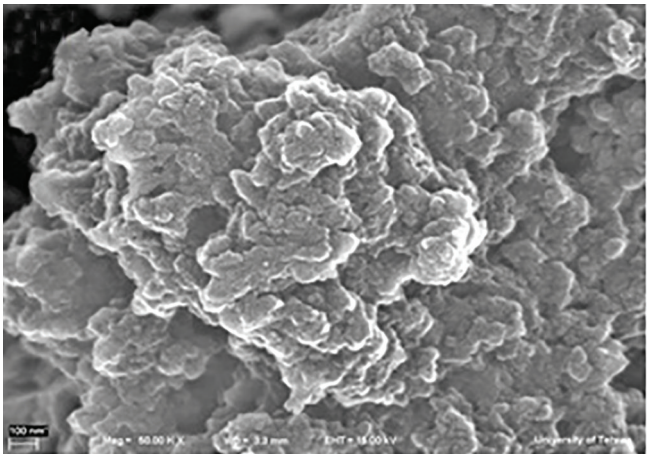
(ب)



(ج)



(د)



(ه)

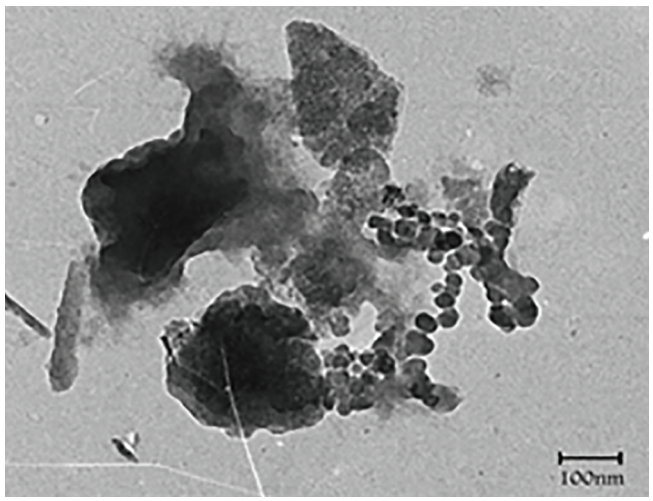
شکل ۷- تصاویر SEM: (الف) هوموپلیمر۲،۲′-بی‌تیوفن، (ب) هوموپلیمر ۴،۳-اتیلن دی‌اکسی‌تیوفن و کوپلیمر ۴،۳-اتیلن دی‌اکسی تیوفن با ۳-دودسیل تیوفن در نسبت وزنی (ج) ۷۰:۳۰ و (د) ۵۰:۵۰ و (ه) کوپلیمر۴،۳-اتیلن دی‌اکسی تیوفن با ۲،۲′-بی‌تیوفن با نسبت ۵۰:۵۰.

با ۳-دودسیل تیوفن در نسبت‌های وزنی به ترتیب ۷۰:۳۰ (۷-ج) و ۵۰:۵۰ (۷-د) و کوپلیمر ۴،۳-اتیلن دی‌اکسی تیوفن با ۲′،۲-بی‌تیوفن در نسبت وزنی ۵۰:۵۰ (۷-ه) نشان داده شده است. تصاویر SEM ساختار لایه‌ای را برای هومو و کوپلیمرهای سنتز شده نشان می‌دهد. طبق منابع علمی، دلیل آن می‌تواند وجود ماده سطح‌فعال و دوپه‌کننده پلی‌استیرن سولفوریک اسید باشد [۴۳] که هومو و کوپلیمرهای تیوفنی در بستر آن پلیمر شده‌اند. این ماده سطح‌فعال باعث فرایندپذیری بیشتر شده که منجر به تهیه فیلم پلیمری و نیز انحلال‌پذیری هومو و کوپلیمرهای سنتز شده می‌شود. از طرف دیگر این موضوع باعث می‌شود تا اندازه متوسط ذرات پلیمری ساختار لایه‌ای داشته باشد [۴۴]. تصاویر TEM هومو و کوپلیمرها در شکل ۸ آمده است.

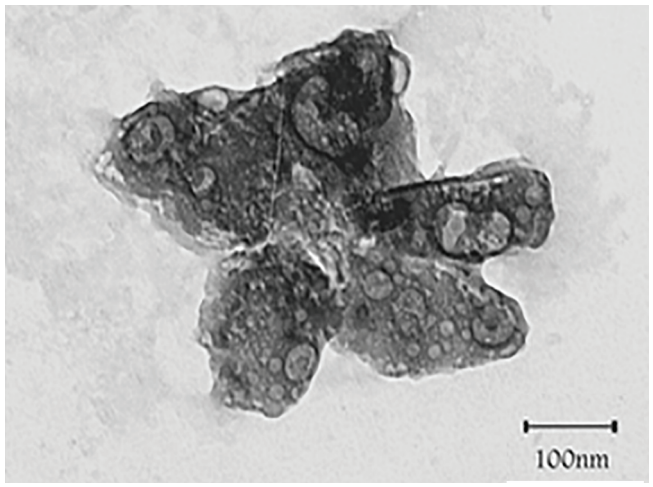
تصاویر TEM هوموپلیمر ۴،۳-اتیلن دی‌اکسی تیوفن در شکل ۸-الف، کوپلیمر ۴،۳-اتیلن دی‌اکسی تیوفن با ۳-دودسیل تیوفن در نسبت وزنی ۷۰:۳۰ در شکل ۸-ب و کوپلیمر ۴،۳- اتیلن دی‌اکسی تیوفن با ۲′،۲-بی‌تیوفن در نسبت وزنی ۵۰:۵۰ در شکل ۸-ج نشان داده شده‌اند.

تصاویر TEM هومو و کوپلیمرها با یکدیگر مقایسه شدند. نتایج نشان‌دهنده این است، کوپلیمر ۴،۳-اتیلن دی‌اکسی تیوفن با ۳-دودسیل تیوفن دارای ساختار توده‌ای و شبه‌گرانولی (۸-الف) است و ساختار کوپلیمر ۴،۳-اتیلن دی‌اکسی تیوفن با ۲′،۲-بی‌تیوفن تقریباً با آن مشابه است. این ساختار تا حدودی در هوموپلیمر ۴،۳-اتیلن دی‌اکسی تیوفن نیز مشاهده می‌شود. این تصاویر نشان‌دهنده متفاوت‌بودن ساختار هوموپلیمرها با ساختار کوپلیمرها تا حدودی متفاوت است که می‌تواند تأییدکننده سنتز هومو و کوپلیمرهای تیوفنی در بستر و وجود پلی‌استیرن سولفونیک اسید باشد. به دلیل وجود پلی‌استیرن سولفونیک اسید به‌عنوان ماده سطح‌فعال و یون مخالف باعث ایجاد تصاویر توده‌ای و تجمع یافته در ساختار پلیمرهای سنتز شده است. مزیت اصلی این ماده سطح‌فعال تهیه پلیمرهای محلول در آب است، ولی درمجموع منجر به ساختارهای نانو نمی‌شود.

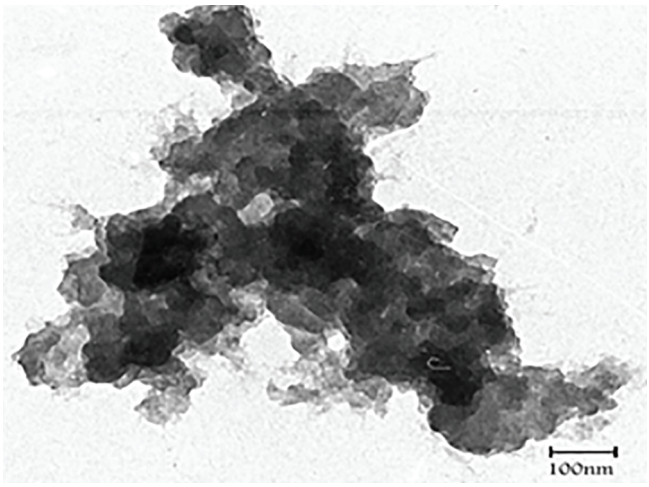
با توجه به نتایج قبلی معلوم می‌شود، وجود پلی‌استیرن سولفونیک اسید، رسانایی پلیمرها را کاهش داده که یکی از دلایل آن همین ساختار لایه‌ای و توده‌ای زنجیرهای پلیمری است. با توجه به تصاویر TEM میانگین اندازه ذرات برای کوپلیمر ۴،۳-اتیلن دی‌اکسی تیوفن با ۲′،۲-بی‌تیوفن در حدود ۱۵۰ nm و برای هوموپلیمر ۴،۳-اتیلن دی‌اکسی تیوفن و کوپلیمر آن با ۳-دودسیل تیوفن در حدود ۱۰۰ nm اندازه‌گیری شد.



(الف)



(ب)

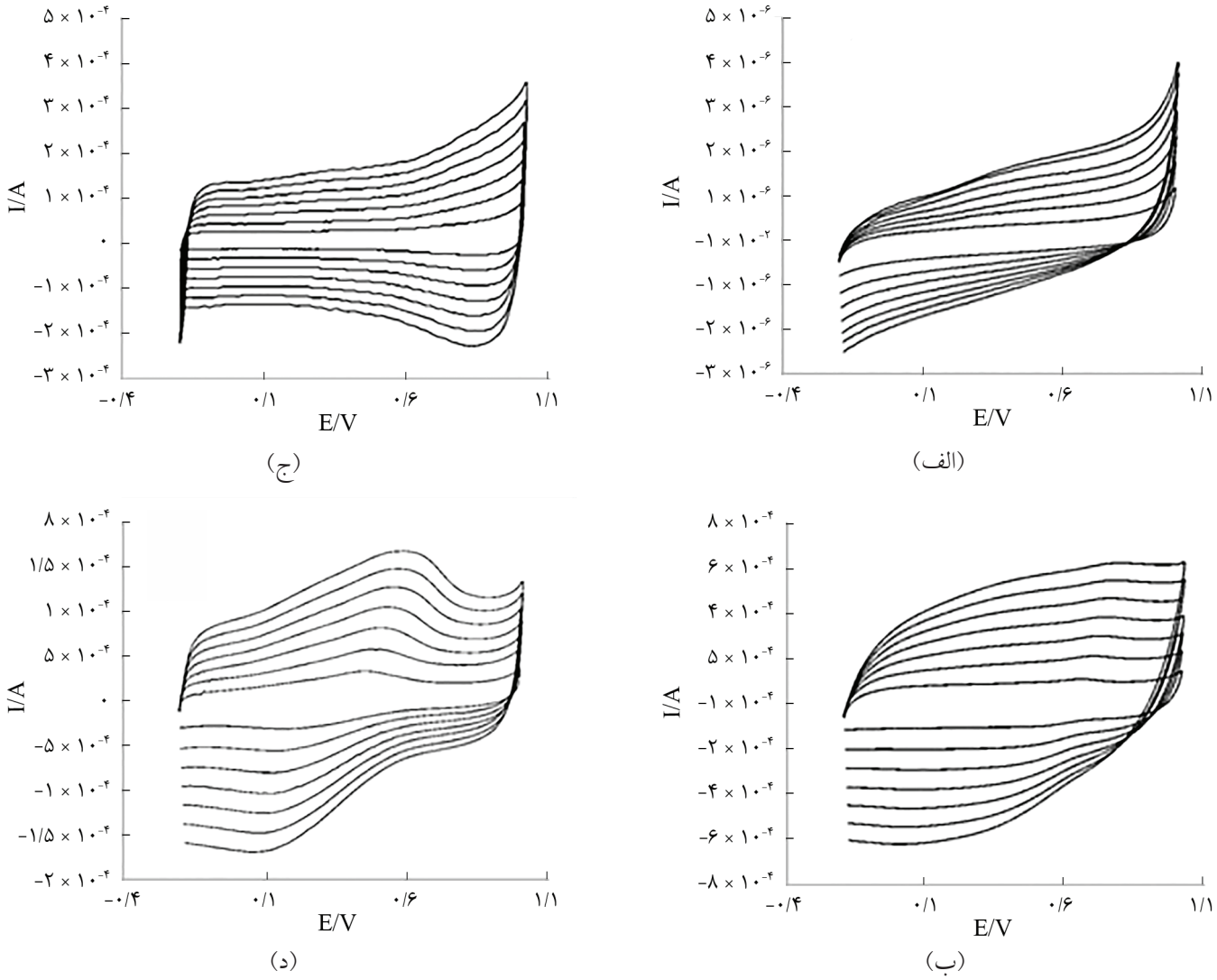


(ج)

شکل ۸- تصاویر TEM: (الف) هوموپلیمر ۴،۳-اتیلن دی‌اکسی تیوفن، (ب) کوپلیمر۴،۳-اتیلن دی‌اکسی تیوفن با ۳-دودسیل تیوفن با نسبت وزنی۷۰:۳۰ و (ج) کوپلیمر۴،۳-اتیلن دی‌اکسی تیوفن با ۲′،۲-بی‌تیوفن با نسبت وزنی ۵۰:۵۰.

بررسی الکتروفعالی پلیمرهای سنتز شده با ولت‌سنجی چرخه‌ای

بررسی خواص پلیمرها در یک سلول سه‌الکترودی از روش ولت‌سنجی چرخه‌ای انجام شد. در شکل ۹- الف تا ۹- د ولتاموگرام‌های چرخه‌ای مربوط به هوموپلیمر ۲،۲′-بی‌تیوفن، هوموپلیمر۴،۳-اتیلن دی‌اکسی تیوفن، کوپلیمر۴،۳-اتیلن دی‌اکسی تیوفن با ۲،۲′-بی‌تیوفن در نسبت وزنی ۵۰:۵۰ و کوپلیمر ۴،۳-اتیلن دی‌اکسی تیوفن با ۳-دودسیل تیوفن در نسبت وزنی ۵۰:۵۰ نشان داده شده‌اند. جریان‌های آندی و کاتدی با افزایش سرعت روبش افزایش می‌یابند که نشان‌دهنده الکتروفعالی فیلم‌های پلیمری است. هنگام انتقال الکترون از زنجیر پلیمر برای خنثی‌سازی بار، آنیون‌های موجود در الکترولیت به ساختار زنجیری پلیمر وارد یا خارج می‌شوند. از ولتاگرام‌های ثبت شده مشاهده می‌شود، پیک‌های آندی، با افزایش سرعت‌های روبش پتانسیل، در حال افزایش هستند. همان‌طور که ولتاگرام‌های چرخه‌ای نشان می‌دهند، رسانایی کوپلیمر ۴،۳- اتیلن دی‌اکسی تیوفن با ۲،۲′-بی‌تیوفن بیشتر از رسانایی هوموپلیمرهاست، نتایج حاصل از این بررسی با نتایج به‌دست آمده از رسانایی‌سنجی همخوانی دارند. درمجموع، الکتروفعالی هومو و کوپلیمرهای سنتز شده به شرایط تهیه بستگی دارد. به دلیل وجود دوپه‌کننده پلی‌استیرن سولفونیک اسید، که یک یون مخالف غیرمتحرک است، الکتروفعالی هومو و کوپلیمرها در حد نیمه‌رساناهاست. درضمن، اگر تغییرات شدت پیک‌های آندی و کاتدی نسبت به افزایش سرعت روبش به‌طور خطی افزایش یابد، نشان‌دهنده برگشت‌پذیری فیلم‌های پلیمری رسانا و تا حدودی



شکل ۹- ولتاگرام‌های چرخه‌ای: (الف) هوموپلیمر ۲،۲′-بی‌تیوفن، (ب) هوموپلیمر ۴،۳-اتیلن دی‌اکسی تیوفن، (ج) کوپلیمر ۴،۳-اتیلن دی‌اکسی تیوفن با ۲،۲′-بی‌تیوفن به نسبت وزنی ۵۰:۵۰ و (د) کوپلیمر۴،۳-اتیلن دی‌اکسی تیوفن با ۳-دودسیل تیوفن به نسبت وزنی ۵۰:۵۰.

الکتروفعالی آنها خواهد بود.

نتیجه‌گیری

مونومرهای ۳-دودسیل تیوفن و ۲،۲-بی‌تیوفن به ترتیب از ۳-برموتیوفن و ۲-برموتیوفن با استفاده از معرف گرینیارد و کاتالیزور $NiCl_2$(dppp) با درجه خلوص زیاد سنتز شدند. هومو و کوپلیمرهای مربوط از ۴،۳-اتیلن دی‌اکسی تیوفن با ۲،۲- بی‌تیوفن و ۳- دودسیل تیوفن به روش پلیمرشدن شیمیایی در مجاورت آمونیوم پرسولفات به‌عنوان اکسنده و پلی‌استیرن سولفونیک اسید به‌عنوان ماده سطح‌فعال تهیه شدند. برای جداسازی مونومرهای واکنش نداده و سایر ناخالصی‌ها از کیسه دیالیز استفاده شد. پلیمرها به شکل جامد از روش خشکاندن انجمادی تهیه شدند. الکتروفعالی هومو و کوپلیمرهای سنتز شده با رسم ولتاگرام‌های چرخه‌ای تأیید شد. ساختار مزدوج‌شدگی هومو و کوپلیمرها با طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش تأیید شدند. پایداری گرمایی هومو و کوپلیمرها با تجزیه گرماوزن‌سنجی مقایسه شد که بیشترین پایداری گرمایی مربوط به هوموپلیمر ۲،۲-بی‌تیوفن است. بررسی تصاویر SEM و TEM نشان داد، ساختار هومو و کوپلیمرها لایه‌ای، تجمع یافته و اندازه ذرات آنها حدود nm ۲۰۰-۱۰۰ هستند. در مجموع هومو و کوپلیمرهای تهیه شده، رسانایی الکتریکی و الکتروفعالی کمتری دارند که به دلیل وجود دوپه‌کننده پلی‌استیرن سولفونات است که تحرک پلیمرهای رسانا را کاهش می‌دهد. مهم‌ترین دستاورد این کار پژوهشی تهیه هومو و کوپلیمرهایی رسانا از مشتقات تیوفن است که محلول در آب هستند و می‌توان فیلم‌های پلیمری یکنواخت و شفاف از آنها تهیه کرد و برای اهداف مختلف استفاده کرد.

قدردانی

از دانشگاه پیام نور ایران به دلیلی حمایت‌های مالی و فراهم‌کردن زمینه پژوهشی تشکر و قدردانی می‌شود.

مراجع

1. Kaiser A.B., Rogers S.A., and Park Y.W., Charge Transport in Conducting Polymers: Polyacetylene Nanofibres, *Molecul. Crystal Liquid Crystal.,* **415**, 115-124, 2004.
2. Gusakov P.E., Andrianov A.V., Aleshin A.N., Matsushita S., and Akagi K., Electrical and Optical Properties of Doped Helical Polyacetylene Graphite Films in Terahertz Frequency Range, *Synth. Met.,* **162**, 1846-1851, 2012.
3. Bakhshi A.K. and Bhalla G., Electrically Conducting Polymers: Materials of the Twentyfirst Century, *J. Sci. Ind. Res.,* **63**, 715-728, 2004.
4. Salzner U., Theoretical Investigation of Excited States of Large Polyene Cations as Model Systems for Lightly Doped Polyacetylene, *J. Chem. Theor. Comput.,* **3**, 219-231, 2007.
5. Nardes A.M., *On the Conductivity of PEDOT: PSS Thin Films,* PhD Thesis, Technische Universiteit Endhoven, December, 2007.
6. Pratt C., *Conducting Polymers*, Kingston University, London, 1996.
7. Mokhtari J., Nouri M., and Jahanbiglari M., Chromic Behavior of Conductive Poly(3-methylthiophene) Nanoparticles-Coated Polyester Fabric, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **25**, 277-287, 2012.
8. Jaymand M., Recent Progress in Chemical Modification of Polyaniline, *Prog. Polym. Sci.,* **38**, 1287-1306, 2013.
9. Entezami A.A. and Pourabbas B., Soliton, Polaron, Bipolaron in Conducting Polymers, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian),* **4**, 247-257, 1992.
10. Lobez J.M. and Afzali A., Surface-selective Directed Assembly of Carbon Nanotubes Using Side-chain Functionalized Poly(thiophene)s, *Chem. Mater.,* **25**, 3662-3666, 2013.
11. Abu-Abdeen M., Ayesh A.S., and Jaafari A.A.A, Physical Characterization of Semi-conducted Conjugated Polymer-CNTS Nanocomposites, *J. Polym. Res.,* **19**, 839-846, 2013.
12. Long Y.Z., Li M.M., Gu C., Wan M., Duvail J.L., and Fan Z., Recent Advances in Synthesis, Physical Properties and Applications of Conduction Polymer Nanotubes and Nanofibers, *Prog. Polym. Sci.,* **36**, 1415-1442, 2011.
13. Camaioni N., Garlaschelli L., Geri A., Maggini M., Possamai G., and Ridolfi G., Solar Cells Based on Poly(3-alkylthophenes) s and [60] Fullerene: A Comparative Study, *J. Mater. Chem.,* **12,** 2065-2070, 2002.
14. Li Y., Vamvounis G., and Holdcroft S., Facile Funtionalization

of Poly(3-alkylthophenes)s via Electrophilic Substitution, *Macromolecules,* **34**, 141-143, 2001.

15. Massoumi B., Mozaffari Z., and Mohammdi R., Synthesis and Properties of Electroactive Polyaniline-graft Polymethyl Methacrylate Copolymer by Atom Transfere Radical Polymerization, *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.,* **63**, 800-807, 2014.
16. Njuguna J. and Pielichowski K., Recent Developments in Polyurethane-based Conducting Composites, *J. Mater. Sci.,* **39**, 4081-4094, 2004.
17. Massoumi B. and Badalkhani O., Preparation and Characterization of Conducting Polymer Latices by Chemical Polymerization of Aniline or Anisidine in Presence of Latex: Study of Their Electroactivity and Anti-Corrosion Properties, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian),* **26**, 317-325, 2013.
18. Massoumi B., Omidi H., Vessaly E., and Entezami A.A., Nanostructure Nanostructured Poly(2,2′-bithiophene)-*co*-(3-dodecylthiophene): Preparation, Investigation of the Electroactivity, Conductivity, and Morphology, *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.,* **63**, 323-329, 2013.
19. Massoumi B., Lesani H., Saraei M., and Entezami A.A., Copolymerization of Pyrrole with *N*-Pentyl and N-Dodecylpyrrole: The Electroactivity, Conductivity and Morphology of Nanocopolymers in Relation to Monomeric Comosition, *Iran. Polym. J.,* **20**, 747-756, 2011.
20. Shen J., Tsuchiya K., and Ogino K., Synthesis and Characterization of Highly Fluorescent Derivatives Containing Polystyrene Sidearms, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem*., **46**, 1003-1013, 2008.
21. Cheylan S., Fraleoni-Morgera A., Puigdollers J., Voz C., Setti L., Alcubilla R., and Badenes G., Study on a Thiophene-based Polymer for Optoelectronic Applications, *Thin Solid Film.,* **497**, 16-19, 2006.
22. Cheylan S., Bolink H.J., Fraleoni-Morgera A., Puigdollers J., Voz C., Mencarelli I., Setti L., Alcubilla R., and Badenes G., Improving the Efficiency of Light-Emitting Diode Based on a Thiophene Polymer Containing a Cyano Group, *Org. Electron.,* **8**, 641-647, 2007.
23. Zou Y., Sang G., Wu W., Liu Y., and Li Y.A., Polythiophene Derivative with Octyloxyl Triphenylamine-Vinylene Conjugated Side Chain: Synthesis and Its Applications in Field-Effect Transistors and Polymer Solar Cell, *Synth. Met.,* **159**, 182-187, 2009.
24. Niu L., Luo Y., and Li Zh., A Highly Selective Chemical Gas Sensor Based on Functionalization of Multi-walled carbon Nanotubes with Poly(ethylene glycol), *Sensor Actuator. B*, **126**, 361-367, 2007.
25. Shadi L., Karimi M., Entezami A.A., and safapindar K., Facial Synthesis of Polyaniline/Polyethylene Glycol/Polyaniline Terpolymers: Preparation of Electrospun Conducting Nanofibers by Blending of the Terpolymers with Polycaprolactone, *Polym. Bull.,* 1-17, 2014.
26. Song S., Park S.H., Jin Y., Kim I., Lee K., and Suh H., Synthesis and Characterization of Novel Conjugated Polymer withThiophene and Benzimidazole, *Bull. Korean Chem. Soc.,* **32**, 3045-3050, 2011.
27. Hou J., Tan Z., Yan Y., He Y., Yang C., and Li Y., Synthesis and Photovoltaic Properties of Two-dimensional Conjugated Polythiophenes with Bi(thienylenevinylene) Side Chains, *J. Am. Chem. Soc.,***128**, 4911-4916, 2006.
28. Shen P., Ding T., Huang H., Zhao B., and Tan S., Poly(phenylenevinylene) Derivatives with Conjugated Thiophene Side Chains: Synthesis, Photophysics and Photovoltaics, *Synth. Met.,* **160**, 1291-1298, 2010.
29. Perepichka I.F., Perepichka D.F., Meng H., and Wudl F., Light-Emitting Polythiophenes, *Adv. Mater.,***17**, 2281-2305, 2005.
30. Koetz J. and Kosmella S., *Polyelectrolytes and Nanoparticles*, Springer-Verlag, Berlin, 105, 2007.
31. Elschner A., Kirchmeyer S., Loevenich W., Merker U., and Reuter K., *PEDOT: Principles and Applications of an Intrinsically Conductive Polymer*, CRC, 126**,** 2011.
32. Degenhart G.H., *Synthesis of Conjugated Oligothiophene and Oligophenyls*, Diploma Thesis, University of Rotterdam, December, 2008.
33. Andreani F., Salatelli E., Lanzi M., Bertinelli F., Fichera A.M., and Gazzano M., Synthesis and Characterization of Neutral Newly Substituted Polyalkylthiophenes, *Polymer,* **41**, 3147-3157, 2000.
34. Soojeon S., Yang J.S, Lee K.J., and Im S.S, A Facial and Rapid Synthesis of Unsubstuted Polythiophene with High Electrical Conductivity Using Binary Organic Solvents, *Polymer,* **51**, 4069-4076, 2010.
35. Roncali J., Blanchard Ph., and Frere P., 3,4-Ethylenedioxy-thiophene(EDOT) as a Verstatile Building Black for Adavanced Functional π-Conjugated Systems, *J. Mater. Chem.,* **15**, 1589-1610, 2005.

36. Aasumndtveit K.E, Samuelsen E.J., Inganas O., Petterson L.A.A, and Johansoon T., Structural Aspects of Electrochemical Doping and Dedoping of Poly(3,4-ethylenedioxy thiophene), *Synth. Met.,* **113,** 93-97, 2000.
37. Dimitrrev O.P., Pirytinski Y.P., and Pud A.A., Evidence of the Controlled Interaction between PEDOT and PSS in the PEDOT: PSS Complex via Concenteration Changes of the Complex Solution, *J. Phys. Chem. B.,* **115**, 1357-1362, 2011.
38. Weber M., *Terahertz Transmission Spectroscopy of the Organic polymers: PEDOT: PSS*, PhD Thesis, Free University Berlian, May 2009.
39. Takano T., Masunaga H., Fujiwara A., Okuzaki H., and Sakaki T., PEDOT Nanocrystal in Highly Conductive PEDOT: PSS Polymer Films, *Macromolecules,***45**, 3859-3865, 2012.
40. Liu Y.D., Kim J.E., and Choi H.J., Core-shell Structured Monodisperse Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/Poly(styrene sulfonicacid) Coated Polystyrene Microspheres and their Electrorheological Response, *Macromol. Rapid Commun.,* **32**, 881-886, 2011.
41. Huang W.Y., Lee C.C., Wang S.G., Han Y.K., and Chang M.Y., Side Chain Effects of Poly(3-alkylthiophene) on the Morphology and Performance of Polymer Solar Cells, *J. Electrochem. Soc.,* **157**, 1336-1342, 2010.
42. Della-Casa C., Fraleoni-Morgera A., Lanzi M., Costa-Bizzarri P., and Paganin L., Preparation and Characterization of Thiophene Copolymers with Second Order Non-Linear Optical Properties, *Eur. Polym. J.,* **41**, 2360-2369, 2005.
43. Dimitrrev O.P, Pirytinski Y.P., and Pud A.A, Evidence of the Controlled Interaction between PEDOT and PSS in the PEDOT: PSS Complex via Concenteration Changes of the Complex Solution, *Phys. Chem.,* **115**, 1357-1362, 2011.
44. Massoumi B., Alipour N., Fathalipour S., and Jaymand M., Nanostructured Poly(2,2'-bithiophene-*c*-3,4-ethylene dioxythiophene): Synthesis, Characterization, and Properties, *High Perform. Polym.,* 1-10, 2014 .