

مطالعه شکل‌شناسی پلی‌پیرول تهیه شده به روش الکتروشیمیایی و شیمیایی و کامپوزیت پلی‌پیرول - پلی آکریلیک اسید

Study on Morphology of Polypyrroles Prepared Electrochemically and Chemically and
Polypyrrole-Polyacrylic Acid Composite

آذرمیدخت حسین بنا

پژوهشگاه مواد و انرژی

دروافت: ۷۴/۱۰/۷ پذیرش: ۷۴/۱۲/۱۵

چکیده

رسانندگی الکتریکی پلیمرهای رسانا استگی به روش سنتز آنها دارد. در این پژوهش پلی‌پیرول با دو روش الکتروشیمیایی و شیمیایی و همچنین کامپوزیت پلی‌پیرول - پلی آکریلیک اسید تهیه شده و سپس شکل‌شناسی آنها با میکروسکوپ الکترونی برشی (SEM) مورد مطالعه قرار می‌گیرد.

در روش الکتروشیمیایی، پلیمر شدن پیرول در محلول آبی و با دو الکترود من و شیشه دارای پوشش اندیم-فل (اکسید) (ITO) انجام می‌شود. معمولاً واسطه الکتروولیت سدیم فنول سولفونات است و پلیمر ظاهرای صورت فیلم سیاهی روی آنده ایجاد می‌گردد. از مطالعات SEM معلوم می‌شود که این فیلم در افع ذرات زیر میکرونی پلیمر است که ساختاری شبیه گل کلم دارد. فشرده‌گی و کم بودن میزان تخلخل سبب افزایش رسانندگی الکتریکی ($> 100 \text{ S/cm}$) می‌شود.

در روش اکسایش شیمیایی، پلیمر شدن در محیط آب و اکسیده پتانسیم پرسولفات انجام می‌گیرد که پلیمر به صورت بود سیار ریزدانه (200 nm) و با رسانندگی الکتریکی 5.6 S/cm حاصل می‌شود. مطالعه این نمونه‌ها با SEM نشان می‌دهد که علی رغم فشرده بودن پلیمر، تخلخل بین ذرات نسبتاً زیاد است و علت کاهش رسانندگی الکتریکی نیز همین است. در نمونه‌های کامپوزیت نیز به علت وجود پلی آکریلیک اسید در بین ذرات پلی‌پیرول، رسانندگی الکتریکی به طور قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی: پلی‌پیرول، پلیمرهای رسانا، شکل‌شناسی، رسانندگی، کامپوزیت پلی‌پیرول - پلی آکریلیک اسید

Key Words: polypyrrole, conductive polymers, morphology, conductivity, polypyrrole-polyacrylic acid composite

مقدمه

[۱، ۲] خواص فیزیکی و ظاهری پلیمر استگی به انتخاب روش پلیمرشدن دارد. پلی‌پیرول تهیه شده به روش اکسایش شیمیایی به صورت پودر ریز و به روش الکتروشیمیایی به شکل فیلم به دست می‌آید، به همین دلیل پلیمر حاصل از واکنش الکتروشیمیایی دارای رسانندگی الکتریکی بالاتری است [۳].

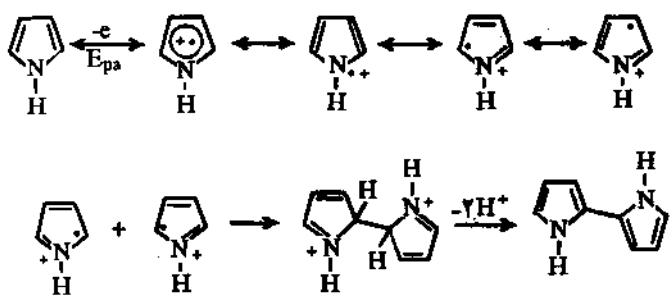
در سال ۱۹۸۱ دیاز در آزمایشگاه تحقیقاتی IBM در آمریکا توانست پلی‌پیرول را از طریق اکسایش الکتروشیمیایی در حلال استونیتریل و در مجاورت یک نمک آمن نوع چهارم

در بین پلیمرهای رسانا، پلی‌پیرول به علت زیست‌سازگاری، آسانی پلیمرشدن و پایداری شیمیایی بیشتر در مقایسه با پلی استیلن موردنموده قرار گرفته است [۴-۶]. پلیمر شدن پلی‌پیرول به دو روش الکترو-اکسایش شیمیایی امکان‌پذیر است. در هر دو صورت ابتدا یک الکترون از پیرول جدا می‌شود و کاتیون-رادیکال پیرول ایجاد می‌گردد و بار رادیکال کاملاً در سطح حلقة انتشار می‌یابد. محاسبات اوریتال مولکولی نشان می‌دهد که چگالی اسپین در موقعیت α در کاتیون-رادیکال پیرول از سایر موقیتها بیشتر است، بنابراین پلیمر شدن از این ناحیه انتشار می‌یابد.

سال هشتم، شماره اول، اردیبهشت ۱۳۷۷

علوم کتوژوپلیمر

می‌شود [۱، ۲]:



دی‌مر دوباره یک الکترون به آند می‌دهد و به کاتیون - رادیکال تبدیل می‌شود و پلیمر شدن ادامه می‌یابد. سدیم فنول سولفونات در محلول یاد شده علاوه بر اینای نقش واسطه الکتروولیت، که باعث اتحال پلیروول می‌شود، عامل دوپه کننده نیز می‌باشد. بار منفی $\text{HO-C}_7\text{H}_4\text{-SO}_3^-$ سبب می‌شود که این آنیون به طرف آند کشیده شود و درون پلیمر جایگیری کند [۱۰، ۱۱]. بدین ترتیب، فنول سولفونات یک دهنده الکترون محسوب می‌شود و قادر است رسانندگی الکتریکی معادل 10^0 S/cm را در پلیمر ایجاد کند. فیلم سیاه ایجاد شده روی آند ظاهرا یکنواخت و همگن است، ولی مطالعه نمونه‌ها با میکروسکوپ الکترونی (SEM) نشان می‌دهد که توده‌های پلیمری تشکیل شده، به صورت تقریباً کروی، ابتدا یک لایه نازک در سطح آند ایجاد می‌کنند. این توده‌ها فشرده و متراکم هستند و توده‌های پلیمری بعدی روی لایه قبلی قرار می‌گیرند. در شکل ۱ قسمتی از فیلم تشکیل شده در سطح آند نشان داده شده است. در این شکل توده‌های ۵ میکرونی پلیمرهای تشکیل شده که در کار یکدیگر به طور فشرده قرار دارند مشاهده می‌شود. هر یک از این توده‌های متراکم ۵ میکرونی خود از ذرات پلیمری ریزتری تشکیل یافته است که اغلب اندازه آنها کمتر از ۱ میکرون است. در این میان عامل دوپه کننده (فنول سولفونات) در بین زنجیرهای پلیمری جای گرفته است.

ضخامت فیلم تشکیل شده را می‌توان حدود $10 \text{ }\mu\text{m}$ تخمین زد. در شکل ۱ تصاویر میکروسکوپی نمونه تهیه شده به روش پلیمر شدن الکتروشیمیایی (EP) با دو بزرگنمایی مختلف دیده می‌شود. در تصویر ۱ (الف) می‌توان چگونگی تشکیل لایه را روی آند به خوبی مشاهده کرد و در تصویر ۱ ب همان قسمت از پلیمر با بزرگنمایی يیشتر نشان داده شده است. از این شکل پیداست که پلیمر به صورت گل کلم رشد کرده و به علت ریزدانه بودن ذرات تشکیل دهنده، تخلخل در سطح هر لایه به حداقل کاهش یافته است به طوری که در حالت ماکروسکوپی پلیمر تشکیل شده در سطح آند به صورت فیلم دیده می‌شود.

مقطور حل شد. سپس در دمای معمولی مقدار $700 \text{ }^\circ\text{C}$ (۰/۰۱ مول) پیروول تقطیر شده قطره قطره به این محلول اضافه شد. pH مطابول قبل از افزایش پیروول $4/5$ و پس از تشکیل پلیمر، که دارای جلای فلزی است، به ۱ کاهش یافت. وزن پلیمر تشکیل شده پس از صاف و خشک شدن در دمای $60 \text{ }^\circ\text{C}$ برابر $5/0 \text{ g/cm}^3$ گرم، رسانندگی الکتریکی قرص فشرده آن $3/5 \text{ S/cm}$ و چگالی آن $1/14 \text{ g/cm}^3$ است.

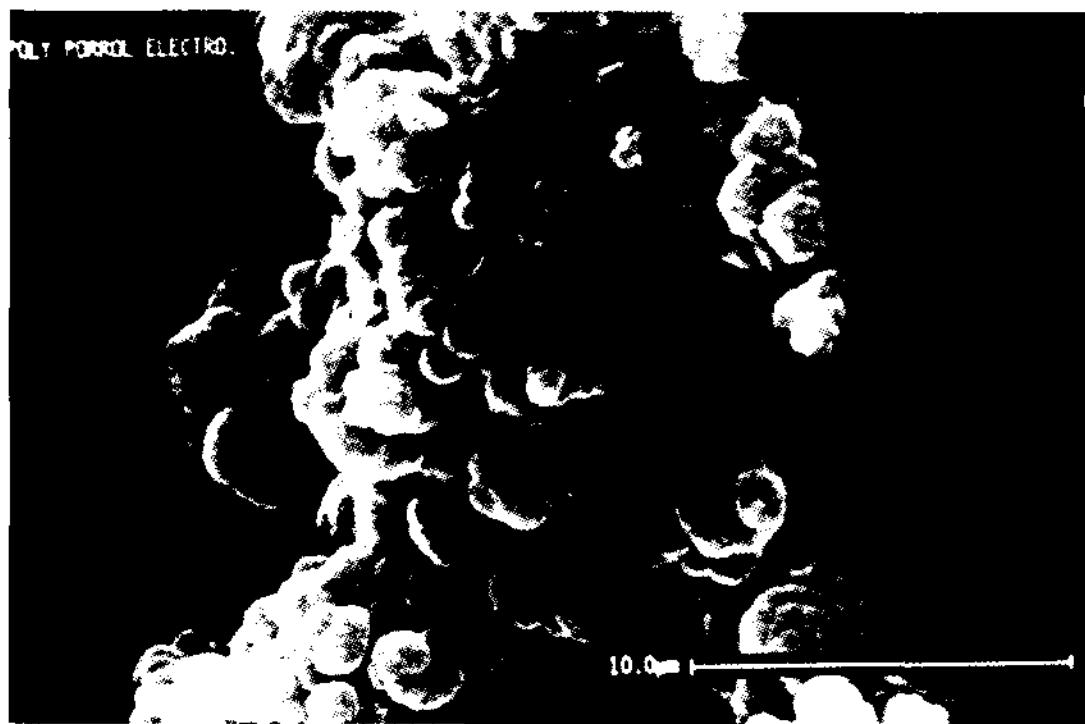
تهیه کامپوزیت پلی‌پیروول و پلی‌آکریلیک، اسید مقدار $700 \text{ }^\circ\text{C}$ (۰/۰۱ مول) پیروول تقطیر شده و در دمای معمولی قطره قطره به $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ محلول حاوی $2/8 \text{ گرم}$ پتانسیم پرسولفات اضافه شد. پس از گذشت ۲۴ ساعت رسوب قهوه‌ای تیره حاصل صاف و در دمای $60 \text{ }^\circ\text{C}$ خشک گردید که رسانندگی قرص فشرده آن برابر $5/0 \text{ S/cm}$ اندازه‌گیری شد.

اندازه‌گیری رسانندگی الکتریکی پلیمر تهیه شده به روش اکسایش شیمیایی و کامپوزیت پلی‌پیروول - پلی‌آکریلیک اسید به وسیله دستگاه پرس با فشار 1 ton/cm^2 به صورت قرص با قطر $1/1 \text{ cm}$ و ضخامت 1 mm درآمدند. رسانندگی الکتریکی این نمونه‌ها با روش کاونده چهار مکانی (four point probe) معین شد. اندازه‌گیری رسانندگی الکتریکی پلیمر تهیه شده به روش الکتروپلیمر شدن، که به صورت فیلم روی شیشه تهیه شده بود، نیز با این روش صورت گرفت.

نتایج و بحث

در این بخش با بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) پلی‌پیروول تهیه شده به روش الکتروشیمیایی و شیمیایی و کامپوزیت آکریلیک اسید آن، شکل‌شناسی این مواد تشرییع می‌شود.

پلیمرشدن به روش الکتروشیمیایی در واکنشهای پلیمر شدن الکتروشیمیایی (EP)، مولکولهای پیروول به علت غنی بودن بار الکتریکی حلقه آنها به سطح آند نزدیک می‌شوند و یک الکtron از هر مولکول پیروول کنده شده، یک کاتیون - رادیکال فعال ایجاد می‌شود. همان طور که اشاره شد، مقدار ولتاژ لازم برای جدا ساختن این الکترون تقریباً یک ولت است. در این کاتیون - رادیکال بار کاملاً در سطح حلقه نامستقر می‌شود، ولی چگالی بار مثبت در موقعیت α پیروول بیشتر از مکانهای دیگر است. به همین دلیل با نزدیک شدن یک مولکول دیگر پیروول به آند به آسانی یک دی‌مر تشکیل



(الف)

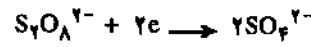


(ب)

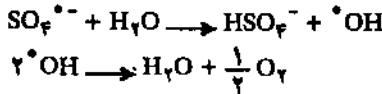
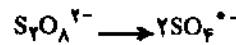
شکل ۱ - تصویر SEM پلی پیروول تهیه شده به روش الکتروشیمیایی: (الف) بزرگنمایی 18×10^3 و (ب) بزرگنمایی 87×10^3 .

پلیمر شدن اکسایشی به روش شیمیابی

پتاسیم پرسولفات بلور سفید و بی‌بوئی است که به تدریج تجزیه می‌شود و اکسیژن آزاد می‌کند، در آب محیط را اسیدی می‌سازد و اکسیدهای قوی محسوب می‌شود. دو مکانیسم برای اکسایش مواد با پتاسیم پرسولفات در محیط آبی وجود دارد. یکی کاهیدن معمولی پرسولفات که طبق رابطه زیر صورت می‌گیرد:



که پتاسیل کاهش واکنش بالا $2/01$ ولت است، در حالی که پتاسیل اکسایش پیروول $8/0$ ولت است. بدین ترتیب پتاسیم پرسولفات می‌تواند عمل اکسایش پیروول را انجام دهد. مسئله دیگر اینکه پتاسیم پرسولفات پس از تفکیک به عنوان آغازگر در پلیمر شدن شیمیابی (ChP) عمل می‌کند:



تصور می‌شود که یون-رادیکال تشکیل شده، پلیمر شدن پیروول را از طریق مکانیسم رادیکالی آغاز می‌کند، ضمن آنکه در پلیمر نقش انتقال دهنده بار (دوپه کننده) را نیز دارد [V]. همان‌طور که اشاره شد، پیروول در مقابل این اکسیده که محظوظ اسیدی با pH حدود 4 ایجاد می‌کند، سریعاً پلیمر می‌شود. پلیمر حاصل به صورت پودر سیاه رنگ است و کمی جلای فلزی دارد (نموده ChP). رسانندگی الکتریکی نمونه ChP (پس از فشردن) $3/5 \text{ S/cm}^2$ و چگالی آن $1/14 \text{ g/cm}^3$ است و ذرات به علت اندازه زیر میکرونی، مثل دوده به آسانی پراکنده می‌شوند. تصویر میکروسکوب الکترونی این نمونه در شکل ۲ نشان داده شده است. اندازه ذرات پلیمر تشکیل شده کمتر از میکرون و یکتاواخت است. شکل ۲ الف با بزرگنمایی تقریباً 9000 برابر، مجموعه‌ای از ذرات یکتاواخت کروی پلیمر را نشان می‌دهد و شکل ۲ ب هر کدام از ذرات کروی شکل را با بزرگنمایی $60,000$ برابر نمایان می‌سازد. در این شکل اندازه ذرات به خوبی قابل تشخیص است و به طوری که ملاحظه می‌شود اکثر ذرات بزرگتر خود از ذرات کوچک‌تر، حدود 20 nm ، تشکیل یافته‌اند. پلیمر تهیه شده به روش شیمیابی گرچه در حللاهای آلی انحلال پذیر نیست، ولی به علت دارا بودن ذرات زیر میکرونی می‌تواند به خوبی در محیط‌های مختلف پراکنده شود و در سطوح مورد نظر پوشش‌های نیم رسانا ایجاد کند.

از مقایسه تصاویر میکروسکوپی نمونه‌های ChP و EP، یعنی نمونه‌های تهیه شده به روش الکتروشیمیابی و شیمیابی، می‌توان به دو نکته اساسی پی برد. اول آنکه پلیمر تهیه شده به روش الکتروپلیمر شدن دارای ذرات فشرده‌تری نسبت به روش دیگر است. دوم آنکه توده‌های پلیمری نمونه EP کاملاً فشرده و در کنار هم چیزهای شده‌اند و الکترونها بدون هیچ گونه فاصله‌ای از یک توده به توده دیگر انتقال می‌یابند. به همین دلیل پلیمرهای تهیه شده به روش الکتروپلیمر شدن از رسانندگی الکتریکی بالاتری برخوردارند.

شکل ۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی یک نمونه پلی‌پیروول فشرده را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، پلیمر تهیه شده به روش اکسایش شیمیابی علی‌رغم فشرده شدن به صورت قرص بسیار متخلخل است. در این مورد می‌توان گفت که حدود 50% فضای خالی در این قرص وجود دارد و این فضای خالی است که رسانندگی الکتریکی راحدود 100 مرتبه کاهش می‌دهد.

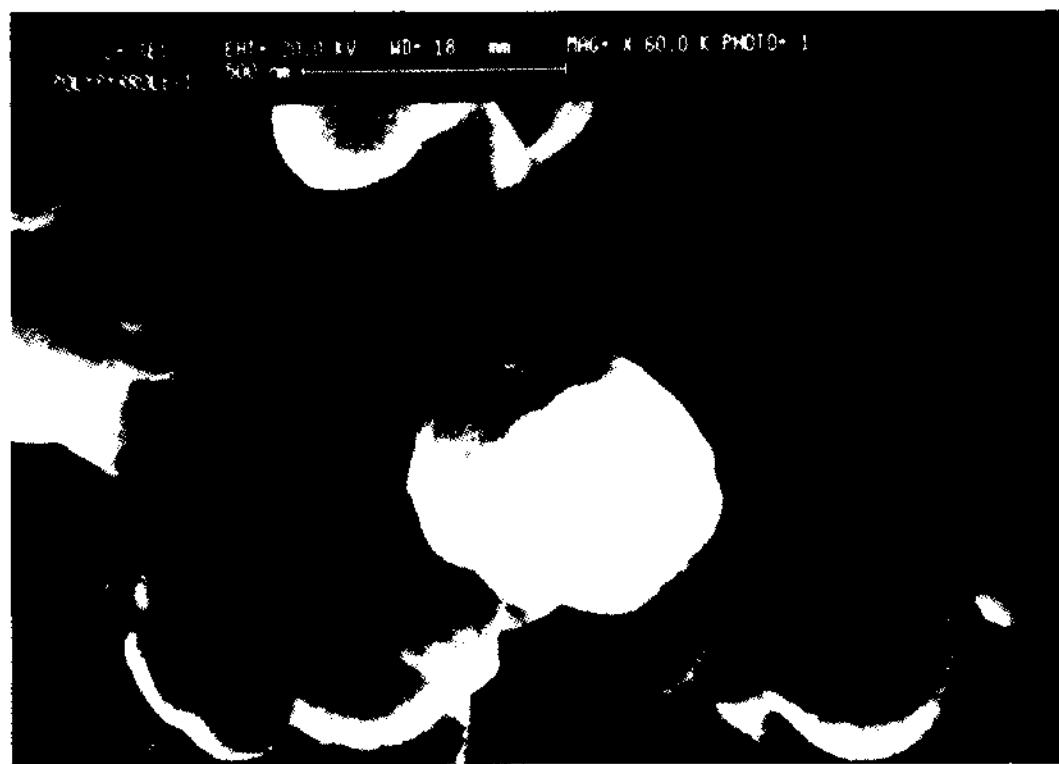
کامپوزیت پلی‌آکریلیک‌اسید-پلی‌پیروول با افزایش محلول پتاسیم پرسولفات به محلول آکریلیک اسید و پیروول، دو پلیمر پلی‌آکریلیک اسید و پلی‌پیروول همزمان رسوب می‌کنند و رنگ این کامپوزیت، برخلاف پلی‌پیروول که سیاه رنگ است، قهوه‌ای است. رسانندگی قرص فشرده آن حدود 5 S/cm^2 است. در شکل ۴ تهییر میکروسکوپ الکترونی پویشی این نمونه دیده می‌شود. وجود پلی‌آکریلیک اسید در تصویر میکروسکوپی به صورت یک لایه مشخص است، در حالی که فاز پلی‌آکریلیک اسید با چشم غیر مسلح از فاز پلی‌پیروول قابل تشخیص نیست. کاهش رسانندگی الکتریکی در این کامپوزیت به علت وجود پلی‌آکریلیک اسید در بین ذرات پلی‌پیروول است که انتقال بار از یک توده پلیمر به توده دیگر را مشکل ساخته است. برای بهبود رسانندگی الکتریکی در کامپوزیت باید اطمینان یافت که ارتباط ذرات پلیمر رسانا در کل ماده حفظ شده است. در غیر این صورت، بدبیهی است که وجود پلیمر تارسانا در کامپوزیت احتمال انتقال بار را به‌طور محسوسی کاهش می‌دهد.

نتیجه‌گیری

با بررسی تصاویر میکروسکوپی می‌توان شکل‌شناسی پلی‌پیروول تهیه شده به روش الکتروشیمیابی را چنین تشریح کرد: لایه‌های ایجاد شده روی آند، که ظاهرًا به صورت فیلم دیده می‌شوند، از ذرات میکرونی کروی شکل تشکیل یافته‌اند. این ذرات به‌طور منظم تمام سطح آند را گرفته‌اند و با چشم غیر مسلح به صورت فیلم مشاهده می‌شوند. به هم پیوستگی ذرات به گونه‌ای است که تخلخل در پلیمر تشکیل شده به حداقل می‌رسد. در حالی که پلی‌پیروول تهیه شده به روش شیمیابی



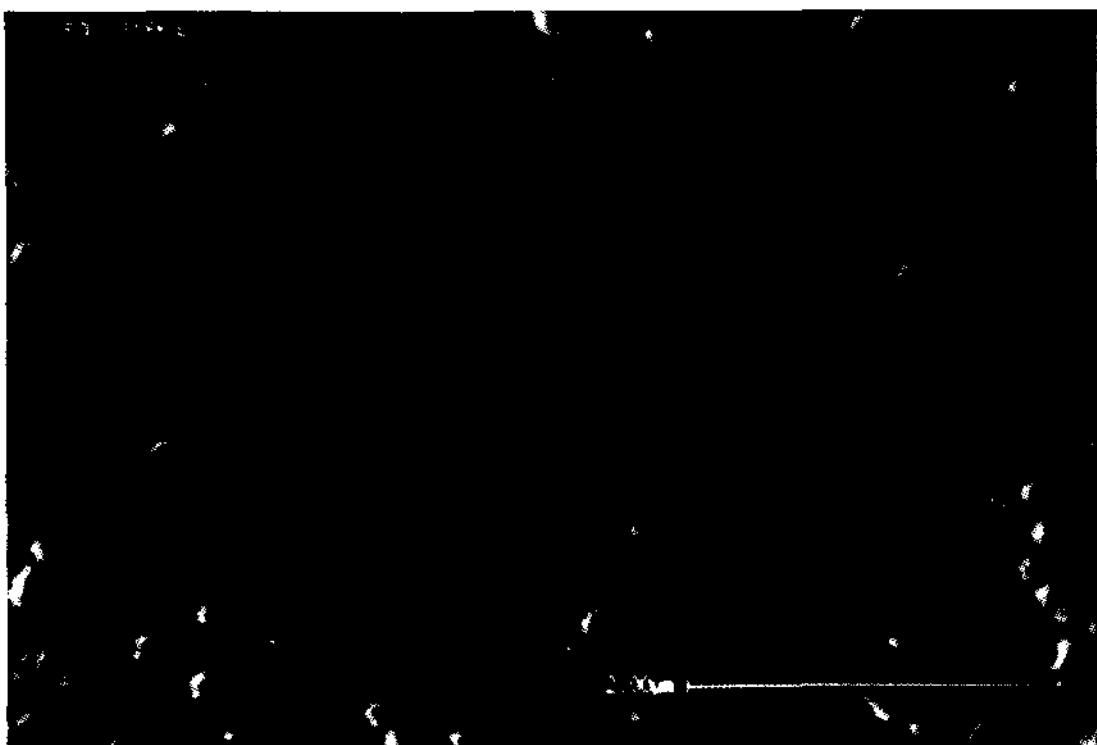
(الف)



(ب)

شکل ۲ - تصویر SEM پلیپیروول تهیه شده به روش اکسایش شیمیایی: (الف) بزرگنمایی $10^3 \times 62 \times 6$ و (ب) بزرگنمایی $10^3 \times 60$

مدونه کنوز پرچیر
سال هشتم، شماره اول، اردیبهشت ۱۳۷۴



شکل ۳- تصویر SEM پلی پیروول تهیه شده به روش اکسایش شیمیایی.



شکل ۴- تصویر SEM کامپوزیت پلی آکریلیک اسید- پلی پیروول.

سال هشتم، شماره اول، اردیبهشت ۱۳۷۴

علوم مهندسی پژوهی

- 5 Diaz A.F., Castillo J., Kanazawa K.K., Logan J.A., Salmon M. and Fajardo O.; *J. Electroanal. Chem.*; **133**; 233; 1982.
- 6 Kanazawa K.K., Diaz A.F., Geiss R.H., Gill W.D., Kwak J.F., Logan J.A., Rabolt J.F. and Street G.B.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*; 854-855; 1979.
- 7 Myers R.E., *J. Electrochem. Mater.*, **15**, 2, 61-64, 1986.
- 8 Morita M., Hashida I. and Nishimura M., *J. Appl. Polym. Sci.*, **36**, 1639-1650, 1988.
- 9 Baluch S.K., Annus J., Omastova M. and Kvisin J.; *J. Mater. Sci.*; **29**; 3403-3407; 1994.
- 10 Kuwabata S., Nokamura J. and Honeyama H.; *J. Electrochem. Soc.*; **137**; 7; 2147-2150; 1990.
- 11 Amemia J., Hashimoto K., Fujisnima A. and Ltoh K.; *J. Electrochem. Soc.*; **138**; 10; 2845-2848; 1991.
- 12 Miller J.S., *Adv. Mater.*, **5**, 718, 587-589, 1993.

دارای ذرات کروی تقریباً جدا از هم است که علی‌رغم فشرده شدن، تخلخل نسبتاً بالایی در قرص مشاهده می‌شود. ریزدانه بودن پلی‌پیروول تهیه شده به روش اکسایش شیمیایی (متوسط اندازه ذرات ۲۰۰ nm) نشان می‌دهد که این دسته از پلیمرها می‌توانند در فتوپوشش دهی به روش پراکنده‌سازی بسیار مفید واقع شوند [۱۲] در پلیمر شدن و تشکیل کامپوزیت با آکریلیک اسید نه تنها رسانندگی به طور قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد، بلکه از نظر مکانیکی نیز بهبودی در کیفیت پلیمر حاصل نمی‌شود.

مراجع

- 1 Waltman R.J., *Tetrahedron*, **40**, 20, 3963-3970, 1984.
- 2 Waltman R.J. and Bargon J., *Can. J. Chem.*, **64**, 76-95, 1986.
- 3 Ruckenstein E. and Chen J.H., *Polym.*, **32**, 7, 1230-1735, 1991.
- 4 Diaz A.F., *chem. Scripta*, **17**, 145-148, 1981.