

# تهیه کامپوزیت پلی آنیلین - سیلیکای رسانا

## Preparation of Conductive Polyaniline/Silica Composite

حمیدرضا کلهری، سیروس زهزاد، سعید ابوالقاسمی فخری، علی اکبر انتظامی

دانشگاه تبریز، دانشکده شیمی، آزمایشگاه شیمی پلیمر

دریافت: ۷۴/۹/۱۴، پذیرش: ۷۴/۱۱/۱

### چکیده

برای بهبود پایداری رسانندگی پلی آنیلین در اتمسفر هوا از سیلیکا به عنوان پلیمر معدنی پایه استفاده شده و با پیوند زنی پلیمرهای رسانا و نیز پلیمرهای وینیلی روی سطح سیلیکا کامپوزیتهایی تهیه شده است که پایداری رسانندگی بیشتری در هوا دارند. در این پژوهش، ابتدا کوپلیمر پیوندی پلی آنیلین - سیلیکا و کامپوزیت آن با پلی آنیلین تهیه و رسانندگی آنها بررسی شده است. سپس، کوپلیمرهای وینیل - سیلیکا و کامپوزیت آنها تهیه و پایداری رسانندگی آنها در اتمسفر هوا مطالعه شده است. شکل شناسی، رفتار گرمایی و ساختار این مواد نیز به کمک روشهای SEM، DSC و FTIR بررسی شده است.

واژه‌های کلیدی: کامپوزیت، پلی آنیلین، سیلیکا، رسانندگی، کوپلیمر

*Key Words: composite, polyaniline, silica, conductivity, copolymer*

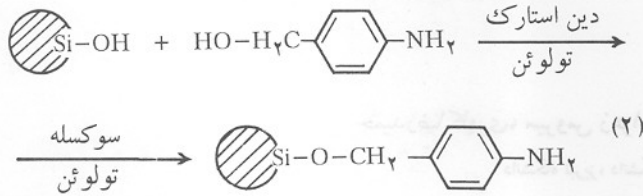
### مقدمه

کاربرد پلیمرهای رسانا در صنایع مختلف به علت نامحلول بودن، فرایندناپذیری و پایداری کم رسانایی آنها محدود بوده، ولی بررسیهای متعددی برای رفع این نقصها انجام گرفته است، از آن جمله برای تهیه پلیمرهای رسانای محلول از روش کوپلیمر شدن قطعه‌ای یا پیوندی به روش شیمیایی و الکتروشیمیایی استفاده شده است [۴-۱]. درباره بهبود پایداری رسانندگی پلیمرهای رسانا، الکتروپلیمر شدن پیرول در شبکه‌های نارسانا مانند پلی وینیل کلرید و پلی وینیل الکل گزارش شده است [۶، ۵]. اغلب از پلیمرهای آلی کلاسیک به عنوان ماده همراه پلیمر رسانا استفاده می‌شود. گزارشهای محدودی نیز در مورد استفاده از پلیمرهای معدنی برای تهیه کامپوزیتهای پلیمری رسانا وجود دارد [۸، ۷] که از آن جمله می‌توان از سیلیکا نام برد. وجود گروههای هیدروکسیل در سطح ذرات سیلیکا خاصیت آبدوستی را در این نوع ذرات ایجاد می‌کند. به منظور بهبود سازگاری سیلیکا با پلیمرهای رسانا روشهای

متعددی جهت اصلاح شیمیایی آنها به کار رفته است که در این مورد می‌توان به پیوندزنی پلیمرهای آلی و عامل‌دار بر این سطوح اشاره کرد [۱۳-۹].

پلی آنیلین به عنوان پلیمر رسانا در شکل دوپه شده خود فرایندناپذیر است. چند گروه پژوهشی سنتز کوپلیمرهای قطعه‌ای - پیوندی پلی آنیلین را که فرایندپذیرتر است گزارش کرده‌اند [۱۷-۱۴]. گیل و همکارانش نوعی کلویید پایدار حاصل از کامپوزیت پلی آنیلین - سیلیکا را بررسی کرده‌اند. در روش مورد استفاده آنها پلی آنیلین بطور شیمیایی در مجاورت ذرات سیلیکای اصلاح شده پلیمر می‌شود. در این روش مواد فعال در سطح پلیمری شامل گروههای آنیلین معلق، که بطور شیمیایی روی هسته‌های بسیار ریز پیوندخورده‌اند، از راه فرایندی به نام پایداری فضایی مانع از تجمع این هسته‌ها می‌شوند [۱۸]. در غیاب این مواد فعال در سطح، پلی آنیلین به صورت رسوبات حجیم بدست می‌آید. وینست و همکارانش آزمایش مشابهی را با بهره

همراه ۳ g سیلیکاژل که در دمای  $110^{\circ}\text{C}$  خشک شده است و ۵۰ ml تلوئن خشک در دین استارک (Dean stark) به مدت ۱۶ ساعت گرم شده و پس از گذشت این مدت مخلوط گرم صاف می‌شود. به منظور شستشوی مونومرهایی که جذب سطحی سیلیکا شده‌اند، عمل جداسازی با ۷۰ ml حلال برای مدت ۱۸ ساعت در سوکسله انجام شده و سپس، محصول در فشار کم خشک می‌شود (معادله ۲).



برای تهیه پلی‌آنیلین - سیلیکای پیوندی، ابتدا به یک بالن دو دهانه ۲۵۰ mL مقدار ۱/۵ g از سیلیکای آمینوبنزیل دار تهیه شده به همراه ۱۵ mL استونیتریل منتقل و به آن ۵ mL آنیلین تازه تقطیر شده اضافه می‌شود. آن‌گاه، مقدار ۴/۷ g مس پرکلرات در ۱۵ mL استونیتریل حل و به آمپول برم منتقل می‌شود. پس از گذراندن گاز نیتروژن از محیط واکنش به مدت ۱۰ دقیقه، در دمای صفر درجه سانتیگراد محلول مس پرکلرات قطره قطره به محتویات بالن که بهم می‌خورد، اضافه می‌شود. پس از پایان این عمل، محلول به مدت ۱۵ دقیقه دیگر زیر اتمسفر گاز نیتروژن بهمزده می‌شود. سپس، محتویات بالن صاف شده و برای جداسازی هوموپلیمر آنیلین، عمل استخراج با ۷۰ mL حلال DMF به مدت ۱۶ ساعت در سوکسله انجام می‌گیرد تا DMF در لوله سوکسله دیگر رنگی نشود. سپس، محصول در فشار کم خشک می‌شود (معادله ۳).

تهیه کامپوزیت پلی‌آنیلین و کوبلی آنیلین - سیلیکای پیوندی به یک بالن ۲۵۰ mL مقدار ۱ g محصول پلی‌آنیلین - سیلیکای پیوندی و ۱۵ mL استونیتریل و ۵ mL آنیلین تازه تقطیر شده منتقل می‌شود. در مرحله بعد مقدار ۴ g مس پرکلرات در ۱۰ mL استونیتریل حل و به آمپول برم انتقال می‌یابد. سپس، در دمای صفر درجه سانتیگراد زیر گاز نیتروژن و در حالی که محلول بهم می‌خورد، محلول مس پرکلرات به آهستگی به آن اضافه می‌شود. به محض افزودن نخستین قطره‌های محلول اکسیدکننده، محیط واکنش تیره رنگ می‌شود. در پایان، محتویات بالن صاف و در فشار کم به مدت ۲ ساعت خشک شده و پس از تهیه قرص نمونه، رسانندگی آن طی روزهای متوالی اندازه‌گیری می‌شود.

بیشتر گزارش کرده‌اند که به فرایندپذیری بهتر پلی‌آنیلین منجر شده است [۱۹، ۲۰].

با بررسی پژوهشهای انجام شده در این زمینه معلوم می‌شود که می‌توان از سیلیکا به عنوان پلیمر معدنی پایه استفاده کرد و با پیوندزنی پلیمرهای رسانا و نیز وینیلی بر سطح آن کامپوزیتهایی را بدست آورد که دارای فرایندپذیری بهتر و پایداری رسانندگی بیشتری در اتمسفر هواست.

## تجربی

### مواد

پارانیتر و بنزآلدهید، سیلیکا ژل، آنیلین، حلالها و سایر مواد مصرفی در این پژوهش از شرکت مرک تهیه شده‌اند. اندازه ذرات سیلیکا ۴۰۰ - ۶۰۰ مش بوده است.

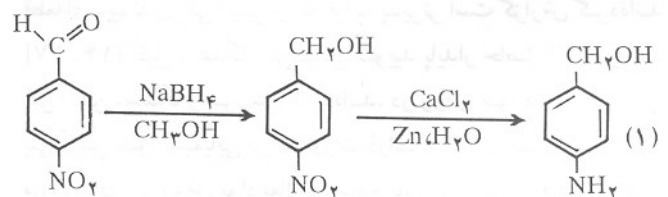
### دستگاهها

برای بررسی ساختار مواد تهیه شده از دستگاههای طیف‌سنج IR شیماتسو مدل ۴۰۸، طیف‌سنج FTIR شیماتسو مدل ۴۳۰۰، گرماسنج پویشی تفاضلی پلیمرلاب مدل STA-۶۲۵ و تجزیه‌گر عنصری CHN ساخت پرکین - المر استفاده شده است. همچنین عکسهای SEM به وسیله میکروسکوپ الکترون پویشی کمبریج مدل S ۳۶۰ تهیه شده است.

### روشها

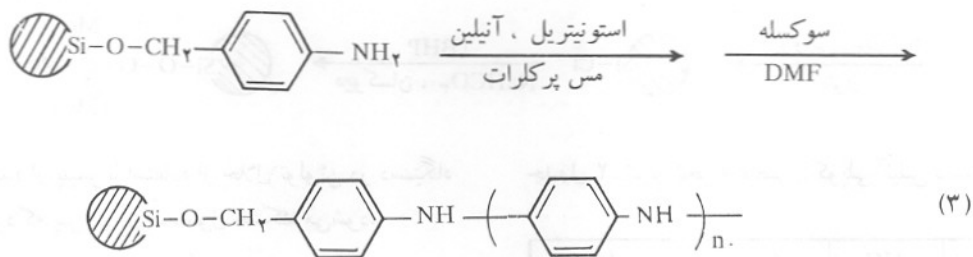
#### تهیه پاراآمینوبنزیل الکل

پارانیتر و بنزآلدهید در مجاورت  $\text{NaBH}_4$  در حلال متانول به پارانیتر و بنزیل الکل تبدیل [۲۱] و محصول با پودر روی و کلرید کلسیم طبق معادله ۱ در آب کاهیده می‌شود [۲۲]:



#### تهیه پلی‌آنیلین - سیلیکای پیوندی

برای تهیه پلی‌آنیلین - سیلیکای پیوندی، ابتدا سیلیکا - پاراآمینوبنزیل الکل بدین ترتیب تهیه می‌شود: مقدار ۵/۰ g پاراآمینوبنزیل الکل به



دیده نمی شود (معادله ۴).

تهیه کامپوزیت پلی آنیلین و سیلیکا

مقدار ۱ g سیلیکا، که به مدت ۴۸ ساعت در دمای  $110^{\circ}\text{C}$  قرار گرفته است، به همراه ۱۵ mL استون نیتریل و ۵ mL آنیلین تازه تقطیر شده به یک بالن دودخانه ۲۵۰ mL منتقل و در دمای صفر درجه سانتیگراد زیر گاز نیتروژن، ۱۵ mL محلول مس پرکلرات به آن افزوده می شود. سپس به مدت ۲ ساعت در دمای معمولی، محیط واکنش بهمزده می شود و پس از صاف کردن محتویات بالن جامدات حاصل در فشار کم خشک می گردد.

تهیه کامپوزیت پلی آنیلین و کوبلی متیل متاکریلات - سیلیکای پیوندی  
مقدار ۱ g کوبلی متیل متاکریلات - سیلیکای پیوندی به همراه ۱۵ mL استون نیتریل و ۵ mL آنیلین به بالن منتقل شده و زیر گاز نیتروژن در دمای صفر درجه سانتیگراد محلول مس پرکلرات به آن اضافه می شود. سپس، محلول صاف و در فشار کم خشک می گردد.

تهیه پلیمرهای وینیلی - سیلیکای پیوندی

تهیه کوبلی متیل متاکریلات - سیلیکای پیوندی

برای تهیه پلیمر وینیلی - سیلیکای پیوندی، ابتدا سیلیکا کلردار شده و سپس، به وسیله ترسیو بوتیل هیدروپروکسید (TBHP) در مجاورت سدیم بی کربنات، گروه هیدروپروکسید روی سیلیکا پیوند زده می شود (معادله ۵).

مقدار ۳/۰ g سیلیکا - ترسیو بوتیل پروکسید به یک لوله پلیمر شدن منتقل و با سرنگ مقدار ۱۰ mL متیل متاکریلات تازه تقطیر شده به آن افزوده می شود. سپس، لوله پلیمر شدن در فشار کم در نیتروژن مایع قرار می گیرد و با سرد کردن آن اکسیژن زدایی می شود. آن گاه، در لوله در فشار کم بسته شده و در دمای  $80^{\circ}\text{C}$  به مدت ۹ ساعت در دستگاه تکان دهنده قرار می گیرد. در مرحله بعد، محتویات لوله در متانول سرد ریخته شده تا هوموپلیمر متیل متاکریلات همراه با کوبلی متیل متاکریلات - سیلیکای پیوندی رسوب کند، که این رسوبات جداسازی و در خلأ در دمای  $40^{\circ}\text{C}$  خشک می شود. برای جداسازی هوموپلیمر باقیمانده از کوبلی متیل متاکریلات - سیلیکای پیوندی رسوب در ۳۰ mL THF حل شده و در دستگاه سانتریفوژ قرار می گیرد. برای جداسازی کامل هوموپلیمر، ذرات سیلیکا در دستگاه سوکسله به مدت ۶ ساعت با ۴۰ mL THF شستشو داده شده و سپس در فشار کم خشک می گردد. برای اطمینان از خارج شدن کامل هوموپلیمر، محصول خشک دوباره در دستگاه سوکسله با ۴۰ mL THF شستشو داده می شود و از حلال سوکسله طیف IR برداشت می شود که هیچ گونه جذبی در ناحیه  $1700$

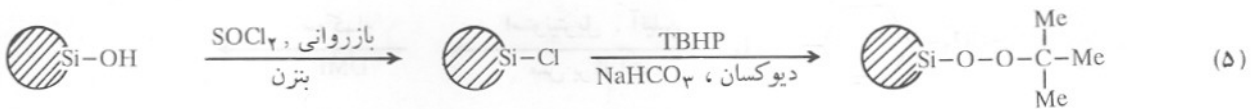
برای تعیین مقدار کلر پیوند شده بر روی سیلیکا از محلول سدیم بی کربنات استفاده می شود و نتیجه حاصل از تیتراسیون با نقره نترات نشان می دهد که به ازای هر گرم سیلیکا  $1/35$  mmol کلر موجود است.

مقدار پروکسید پیوند شده روی سیلیکا به وسیله استیک انیدرید در مجاورت پتاسیم یدید و تیتراسیون با سدیم هیپوسولفیت معین می شود و نتایج نشان می دهد که به ازای هر گرم سیلیکا  $0/75$  mmol پروکسید وجود دارد. بدین ترتیب، حدود ۳۰ درصد از گروه های کلروسیلیل با هیدروژن پروکسید واکنش داده است.

تهیه کوبلی وینیل استات - سیلیکای پیوندی

روش تهیه این کوبلیمر همانند متیل متاکریلات است و جداسازی





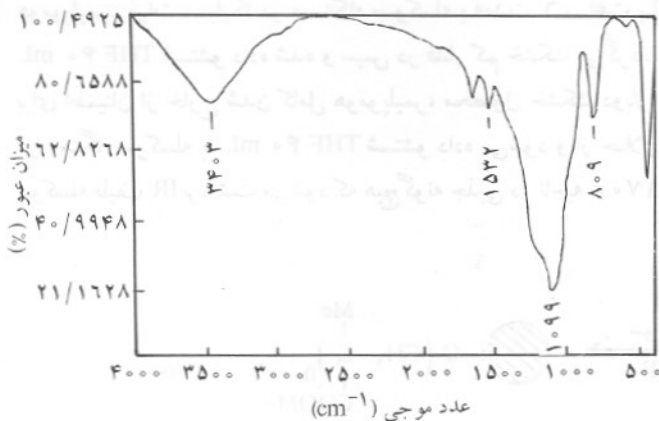
جدول ۲- نتایج تجزیه عنصری کوبلی آنیلین - سیلیکای پیوندی.

نتایج	Cl	H%	C%	N%
نظری	-	۳	۱۳/۹	۴/۵
تجربی	< ۰/۲۵	۲/۴	۱۳/۳	۳/۹

رسانندگی آنها در اتمسفر معمولی است. براین اساس ابتدا کوپلیمر پلی آنیلین - سیلیکای پیوندی و سپس کامپوزیتهایی از کوپلیمرهای وینیلی - سیلیکای پیوندی تهیه و ساختار و رسانندگی آنها در تماس با هوا بررسی شده است که در ادامه بحث، نتایج ارائه و تفسیر می شود. پارامینوبنزیل الکل - سیلیکای پیوندی: طیف FTIR پارامینوبنزیل الکل - سیلیکا (شکل ۱) پیکهایی را در  $1532$  و  $1610 \text{ cm}^{-1}$  نشان می دهد که در طیف FTIR سیلیکا هیچ گونه جذبی در این فرکانسها دیده نمی شود. با توجه به نتایج تجزیه عنصری (جدول ۱)، پیوند خوردن پارامینوبنزیل الکل بر سیلیکا تایید می شود.

رفتار گرمایی پارامینوبنزیل الکل - سیلیکای پیوندی به وسیله گرماسنجی پویایی تفاضلی (DSC) بررسی و نتایج در شکل ۲ نشان داده شده است. در حدود  $350^\circ \text{C}$  گسسته شدن پیوندهای بین پارامینوبنزیل الکل و سیلیکا شروع شده و در دمای  $560^\circ \text{C}$  پیرولیز کامل این ترکیب پیوند خورده روی سیلیکا انجام می گیرد.

کوبلی آنیلین - سیلیکای پیوندی: شکل ۳ طیف FTIR کوبلی آنیلین - سیلیکای پیوندی را نشان می دهد. پیکهای ظاهر شده در  $1519 \text{ cm}^{-1}$  و  $1608 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به رشد آنیلین روی سیلیکای اصلاح شده است. شکل شناسی پلی آنیلین پیوند خورده روی سیلیکا به وسیله میکروسکوپ



شکل ۱- طیف FTIR پارامینوبنزیل الکل - سیلیکای پیوندی.

هوموپلیمر تشکیل شده از پلیمر با استفاده از حلال تولوئن در دستگاه سوکسله انجام می گیرد که پس از آن محصول خشک می شود.

تهیه کامپوزیت پلی آنیلین و کوبلی وینیل استات - سیلیکای پیوندی

مقدار ۱ g محصول کوبلی وینیل استات - سیلیکای پیوندی به همراه ۱۵ mL استونیتریل و ۵ mL آنیلین به یک بالن ۲۵۰ mL منتقل شده و در دمای صفر درجه سانتیگراد و زیر گاز نیتروژن محلولی از مس پرکلرات به آهستگی به آن اضافه می شود و پس از صاف کردن، محصول در فشار کم خشک می گردد.

تهیه کوبلی آکریلونیتریل - سیلیکای پیوندی

برای تهیه این کوپلیمر همانند روش تهیه کوبلی وینیل استات - سیلیکای پیوندی عمل می شود. برای جداسازی هوموپلیمر از محصول پیوندی، رسوبات حاصل به همراه حلال دی متیل سولفوکسید در سوکسله قرار می گیرد که در اثر گرما هوموپلیمر آکریلونیتریل در این حلال حل می گردد.

تهیه کامپوزیت پلی آنیلین و کوبلی آکریلونیتریل - سیلیکای پیوندی

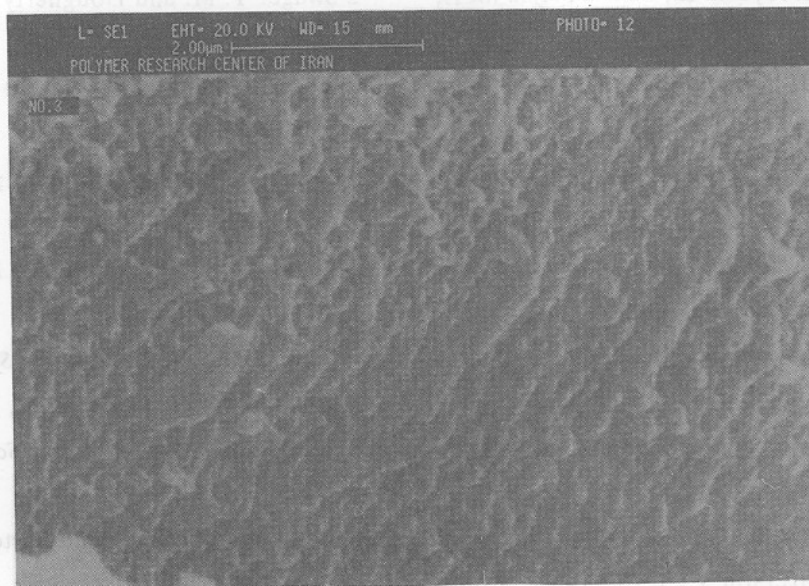
مقدار ۱ g کوبلی آکریلونیتریل - سیلیکای پیوندی با ۵ mL آنیلین تازه تقطیر شده و ۱۵ mL استونیتریل به یک بالن دو دهانه منتقل شده و در حالی که محلول بهم می خورد، ۱۵ mL محلول مس پرکلرات زیر گاز نیتروژن و در دمای صفر درجه سانتیگراد به آن اضافه می شود. پس از پایان افزایش محلول مس پرکلرات، به مدت ۲ ساعت دیگر در دمای معمولی مخلوط واکنش بهم زده می شود و سپس محتویات بالن صاف شده و رسوبات رنگی در فشار کم خشک می گردد.

## نتایج و بحث

هدف از این کار پژوهشی تهیه کامپوزیت پلیمرهای رسانا جهت بهبود برخی خواص فیزیکی و مکانیکی از جمله کندتر شدن روند کاهش

جدول ۱- نتایج تجزیه عنصری پارامینوبنزیل الکل - سیلیکای پیوندی.

نتایج	H%	C%	N%	Cl%
نظری	۱/۵	۹/۷	۱/۴	-
تجربی	۱/۱	۹/۲	۱/۰	-



شکل ۷- عکس SEM کامپوزیت پلی آنیلین و کوپلی وینیل استات - سیلیکای پیوندی.

شده است. بدین ترتیب که قرص فشرده‌ای به وزن  $3 \text{ g} / 0$  از هر نمونه زیر فشار  $9 \text{ ton/cm}^2$  تهیه و در معرض هوا قرار داده شده‌اند. آن‌گاه، در روزهای متوالی رسانندگی آنها اندازه‌گیری شده است. با توجه به شکل ۸ مشخص می‌شود که در کامپوزیتها روند افت رسانندگی بمراتب کندتر از پلی آنیلین - سیلیکای پیوندی (منحنی الف) تهیه شده در همان شرایط است و این مواد پایداری نسبی بهتری در اتمسفر معمولی نسبت به پلی آنیلین نشان می‌دهند.

### نتیجه‌گیری

در این پژوهش، ابتدا با پیوند زدن پلیمرهای رسانای کلاسیک مانند پلی آنیلین روی پلیمر معدنی پایه، سیلیکا، کوپلیمری تهیه شده است که نسبت به هوموپلیمر مشابه پایداری رسانندگی بیشتری نشان می‌دهد. سپس، کامپوزیت پلی آنیلین و کوپلی آنیلین - سیلیکای پیوندی تهیه شده است که این کامپوزیت پایداری رسانندگی بیشتری در اتمسفر معمولی دارد. آن‌گاه، با استفاده از مونومرهای وینیلی که قطبیت بیشتری نسبت به سایر مونومرها و توانایی بیشتری برای تشکیل کامپوزیت دارند کوپلیمرهای وینیلی - سیلیکای پیوندی تهیه و کامپوزیت آنها با پلی آنیلین سنتز شده است.

نتایج حاصل از بررسی رسانندگی این کامپوزیتها نشان می‌دهد که آنها پایداری رسانندگی بیشتری در هوا دارند.

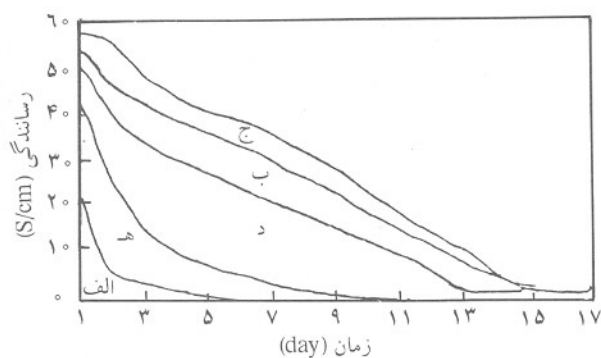
### مراجع

1 Edwards A. J. H. and Feast W. J.; *Polymer*; **25**, 395, 1984.

در ناحیه  $1760 \text{ cm}^{-1}$  وجود ندارد که معلوم می‌شود کاملاً پوشیده شده است. در شکل ۷ عکس SEM این کامپوزیت نشان داده شده است که توده‌های حجیم کامپوزیت کاملاً ذرات سیلیکا را پوشانده‌اند. کامپوزیت پلی آنیلین و کوپلی آکریلو نیتریل - سیلیکای پیوندی: طیف FTIR این کامپوزیت جذب مربوط به گروه نیتریل پلی آکریلو نیتریل را که در ناحیه  $2260 \text{ cm}^{-1}$  است نشان نمی‌دهد.

بررسی رسانندگی کامپوزیتهای تهیه شده

رسانندگی کامپوزیتها با دستگاه رسانایی سنج چهار نقطه‌ای اندازه‌گیری



شکل ۸- تغییر رسانندگی بر حسب زمان: (الف) پلی آنیلین - سیلیکای پیوندی، (ب) کامپوزیت پلی آنیلین و کوپلی آنیلین - سیلیکای پیوندی، (ج) کامپوزیت پلی آنیلین و کوپلی متیل متا کریلات - سیلیکای پیوندی، (د) کامپوزیت پلی آنیلین و کوپلی وینیل استات - سیلیکای پیوندی، (ه) کامپوزیت پلی آنیلین و کوپلی آکریلو نیتریل - سیلیکای پیوندی.

- 12 Tsubokawa N. and Maruyama K.; *Colloid Polym. (SCI)*; **267**, 511, 1989.
- 13 Tsubokawa N., Ishida H. and Hashimoto K.; *Polym. Bull.*; **31**, 457-464, 1993.
- 14 Macinnes D. and Funt B. L.; *Synth. Met.*; **25**, 235, 1988.
- 15 Yang S. and Trimizi S. A.; *Synth. Met.*; **32**, 191, 1989.
- 16 Yue J. and Epstein A. J.; *J. Am. Chem. Soc.*; **112**, 2800, 1990.
- 17 Zhou H. and Stern R.; *Makromol. Chem., Rapid Commun.*; **11**, 409, 1990.
- 18 Armes S. P. and Aldissi M.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*; **88**, 1989.
- 19 Cooper E. C. and Vincent B.; *J. Phys.*; **D22**, 1580, 1989.
- 20 Vincent B. and Waterson J.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*; 683, 1990.
- 21 Vogel, Longman Scientific & Technical, 524, 1990.
- 22 Beil., 13, 620g, 1910.
- 2 Swager T. M. and Dougherty D. A.; *J. Am. Chem. Soc.*; **110**, 2973, 1988.
- 3 Yeganeh Olad Adam H. and Entezami A. A.; *Iran. J. Polym. Sci. Tech.*; **4**, 2, 1995.
- 4 Destri S. and Catellani M.; *Makromol. Chem., Rapid Commun.*; **5**, 353, 1984.
- 5 Wange T. T., Tasada S. and Hotton R. S.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*; 1343, 1985.
- 6 Lindsey S. E. and Street G. B.; *Synth. met.*; **10**, 67, 1985.
- 7 Armes S. P., et al.; *Polymer*; **32**, 13, 2325, 1991.
- 8 Armes S. P., et al.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*; **108**, 1992.
- 9 Dingman J., Siggia S. and Barton C.; *Anal. Chem.*; **44**, 8, 1351, 1972.
- 10 Tsubokawa N. and Kogure A.; *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*; **A29**, 697, 1991.
- 11 Tsubokawa N., Kogure A. and Sone Y.; *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*; **A28**, 1923-33, 1990.