

اثر مواد افزودنی بر خواص پلیمرهای رسانا

The Effect of Additives on the Properties of Conductive Polymers

حسین عیسی زاده^۱، آرزو نوری^۲

۱. دانشکده مازندران، دانشگاه مازیان، گروه مهندسی شیمی، ۲. پژوهشگاه پلیمر ایران

دریافت: ۱۳۹۶/۹/۲۶، پذیرش: ۱۳۹۶/۵/۲۶

چکیده

کامپوزیت پلی آنیلین و پلی پیرول با مواد افزودنی مختلف از جمله پلی وینیل الکل، پلی اتیلن گلیکول، رزین سولفوندار، کوآرتر (حاکنه فولر) و تیولوز با استفاده از روش شیمیایی و در محاورت اکسیدکننده‌هایی از قبیل بنامیمیدات و فریکت کلرید تهیه شده و پاره‌ای از خواص محصول از قبیل رسانندگی الکتریکی و شکل شناسی بررسی شده است. نتایج نشان می‌دهد که نوع مواد افزودنی روی شکل، اندازه، درات و رسانایی الکتریکی کامپوزیت حاصل اثر دارد.

واژه‌های کلیدی: پلی آنیلین، پلی پیرول، مواد افزودنی، شکل‌شناسی، رسانندگی الکتریکی

Key Words: polyaniline, polypyrrole, additives, morphology, electrical conductivity

مقدمه

در چند دهه اخیر تلاش و کوشش فراوانی جهت بهبود کیفیت و خواص مواد کامپوزیتی انجام شده است تا این مواد پاسخگوی نیازهای مهندسی باشند. در تکنولوژی سوین، روشهای لازم برای تولید این نوع مواد به ساختار آنها بستگی دارد. تغییر خصوصیات این مواد کامپوزیتی نیاز به آگاهی و شناخت پارامترهایی دارد که بر خواص فیزیکی موثرند. برای تهیه کامپوزیت این پلیمرها با کامپوزیت آنها با مواد غیر آلی و همچنین تهیه آلیاژ آنها با پلیمری که دارای دمای انتقال شیشه‌ای بالاست [۱-۳] از روش ساده الکتروشیمیایی استفاده می‌شود [۴،۵] یکی از راههای افزایش کاربری پلیمرها، استفاده از پلیمرهای رسانا به عنوان پوشش روی ذراتی از قبیل سیلیس و تنگستن اکسید یا آغوشن بود. اکسید فتری به فیلم پلیمری است [۶-۸]. تحقیقات زیادی در مورد پلیمرهای رسانا از قبیل پلی تیوفن، پلی پیرول [۹-۱۱] و پلی آنیلین [۱۲،۱۳] که در مقابل هوا پایداری خوبی دارند انجام شده است.

عدم پیرافت و توسعه پلیمرهای رسانا از قبیل پلی استیلن،

پلی پیرول و پلی آنیلین به دلیل پایداری ضعیف پلی استیلن در شرایط محیط [۱۴]، خواص مکانیکی ضعیف پلی پیرول [۱۵] و تجزیه شدن قبل از دمای ذوب و انحلال پذیری کم پلی آنیلین در حالت دوطه شده در حلالهای قطبی از قبیل دی‌متیل فرامیدودی متیل سولفوکسید است [۱۶]. همچنین، یکی از مسائلی که کاربری پلیمرهای رسانا از قبیل پلی پیرول، پلی آنیلین و پلی استیلن را به عنوان ماده تجارتمی محدود کرده است، انحلال ناپذیری این پلیمرها در حلالهای معمولی است. این خواص مانع کاربرد این مواد در تکنولوژی می‌شود. کوشش زیادی شده است تا مشکلات پادشده برطرف شود. بویژه، برای ساختن کامپوزیت پلیمرهای رسانا با مواد از قبیل پلی وینیل کلرید [۵]، پلی وینیل الکل [۱۷] و الاستومرهای پلاستیک [۱۸] که خواص مکانیکی و سوری خوبی دارند و همچنین تهیه کامپوزیت این پلیمرها به عنوان کلویید که در محلول آبی محلول است تلاشهای زیادی به عمل آمده است [۱۹-۲۱]. پلیمر شدن شیمیایی می‌تواند روشی عمومی و مفید برای تهیه کامپوزیت پلیمرهای رسانا باشد، زیرا به عنوان نمونه مونومر پیرول می‌تواند جذب مواد متخلخل از قبیل کاغذ، پلی استیرن و پارچه شود و

جدول ۱- شرایط تهیه کامپوزیت پلی آبلین.

فرمولبندی و شرایط واکنش				
پلی وینیل الکل: ۲۰ g/L	پلی اتیلن گلیکول: ۲۰ g/L	رزین سولفون دار: ۲۰ g/L	کوارتز: ۲۰ g/L	نیلوز: ۲۰ g/L
آبلین: ۰/۰۸۶ mol/L	آبلین: ۰/۰۸۶ mol/L	آبلین: ۰/۰۸۶ mol/L	آبلین: ۰/۰۸۶ mol/L	آبلین: ۰/۰۸۶ mol/L
پتاسیم پدات: ۶ g/L	پتاسیم پدات: ۶ g/L	پتاسیم پدات: ۶ g/L	پتاسیم پدات: ۶ g/L	پتاسیم پدات: ۶ g/L
زمان واکنش: ۲ h	زمان واکنش: ۲ h	زمان واکنش: ۲ h	زمان واکنش: ۲ h	زمان واکنش: ۲ h
دمای واکنش: معمولی	دمای واکنش: معمولی	دمای واکنش: معمولی	دمای واکنش: معمولی	دمای واکنش: معمولی

الکل (PVA, $M_w = 100,000$, $M_n = 72,000$), پلی اتیلن گلیکول (PEG, $M_w = 35,000$), سولفوریک اسید و سالیسیک اسید همگی از شرکت مرک تهیه شده‌اند. رزین سولفون دار با چگالی 1.15 g/cm^3 , نیلوز ($M_w = 40,000$) و پودر کوارتز (خاک فولر) به ترتیب از شرکت‌های بایر، هوخت و فلوکا بدست آمده‌اند.

دستگاهها

میکروسکوپ الکترون پوشی مدل ۳۶۰ S جهت تهیه تصاویرهای میکروسکوپی، همزن مغناطیسی مدل MK ۲۰ ترازوی نجره‌ای مدل ۲۰۰ JR آون، گرمکن هانف مدل ۱۴۰۰۳ و دستگاه رساترین سنج چهار نقطه‌ای جهت تعیین رسانندگی کامپوزیت مورد استفاده قرار گرفتند.

روشها

تهیه پلی آبلین
برای تهیه نمونه‌ای از پلی آبلین، ابتدا ۳/۰ گ پتاسیم پدات به 50 cm^3 سولفوریک اسید یک مولار منتقل و با استفاده از همزن مغناطیسی،

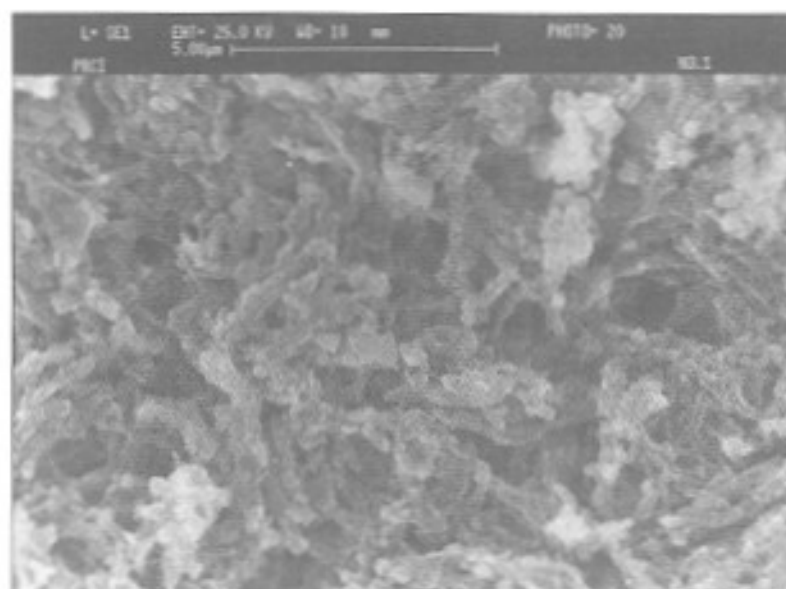
در اثر پلیمر شدن در مجاورت اکسیدکننده‌هایی از قبیل فریک کلرید کامپوزیت پلیمری تولید کند [۲۲]. در این مقاله، شکل‌شناسی و رسانندگی الکتریکی کامپوزیت پلی آبلین و پلی پیروول تهیه شده به روش شیمیایی مطالعه می‌شود.

تجربیه

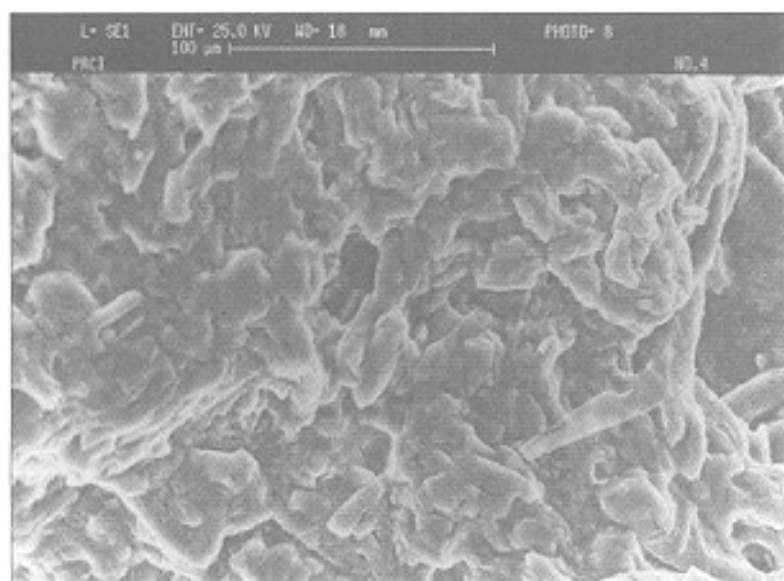
در این بخش مشخصات مواد مصرفی، دستگاهها و روشهای مورد استفاده برای تهیه پلی آبلین، پلی پیروول و کامپوزیت‌های آنها بررسی می‌شود.

مواد

همه مواد شیمیایی بکار برده شده دارای درجه خلوص زیادی بوده و بدون خالص‌سازی بیشتر مصرف شده‌اند. بجز مونومر پیروول و آبلین که قبل از استفاده تقطیر و در یخچال نگهداری شده است. برای تهیه محلولها از آب مقطر یون زدوده استفاده شده است. پتاسیم پدات، پتاسیم و آمونیم دی کبروات، فریک کلرید آسدار، پلی وینیل



شکل ۱- تصویر میکروسکوپی پلی آبلین بدون ماده افزودنی.



شکل ۲- تصویر میکروسکوپی کامپوزیت پلی آمین و رزین سولفون دار.

واکنش در دمای معمولی و زمان حدود ۵ ساعت پایان یافته است. پلیمر حاصل به وسیله خرطوم آبی صاف و در دمای 50°C در آون به مدت ۴۸ ساعت خشک شده است.

تهیه کامپوزیت پلی بیرون

برای تهیه کامپوزیت پلی بیرون، فریکت کلرید آبدار به عنوان عامل اکسید کننده، خاکت فولر و رزین سولفون دار به عنوان مواد افزودنی مصرف شده است. شرایط تهیه کامپوزیت در جدول ۲ خلاصه شده است. در نمونه‌ای از کامپوزیت، $4/4 \text{ cm}^3$ بیرون تازه تقطیر شده به 5 cm^3 محلول آبی شامل ۴ فریکت کلرید آبدار و ۱ سالیسیلیک اسید و همچنین ۴ خاکت فولر که در حال بهم خوردن بوده اضافه شده است. واکنش در دمای معمولی و زمان حدود ۵ ساعت انجام شده است. کامپوزیت حاصل به وسیله خرطوم آبی صاف و در دمای 50°C به مدت ۴۸ ساعت خشک شده است.

برای تعیین رسانندگی الکتریکی، ابتدا مقدار مشخصی از نمونه

محلول یکنواختی حاصل شده است و در حالی که محلول همزده می‌شد $4/4 \text{ cm}^3$ مونومر تازه تقطیر شده آمین به آن افزوده شده است. واکنش در دمای معمولی و زمان حدود ۲ ساعت پایان یافته است. پلیمر حاصل با استفاده از خرطوم آبی صاف و رسوب حاصل به مدت ۴۸ ساعت در دمای 50°C در آون خشک شده است.

تهیه کامپوزیت پلی آمین

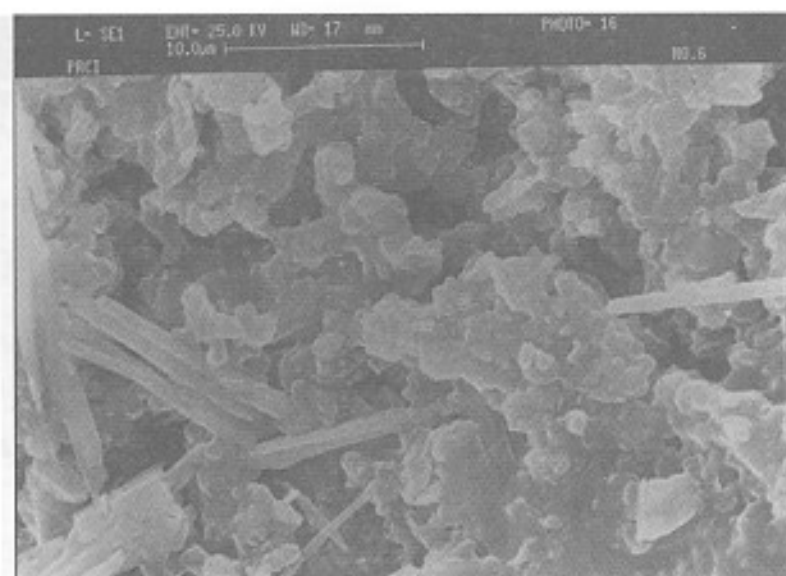
برای تهیه کامپوزیت پلی آمین، پتاسیم پدات به عنوان عامل اکسید کننده، رزین سولفون دار، خاکت فولر، پلی وینیل الکل، پلی آمین گلیکول و نیلوز به عنوان عامل افزودنی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. شرایط تهیه کامپوزیت پلی آمین در جدول ۱ خلاصه شده است. برای تهیه نمونه پلی آمین $4/4 \text{ cm}^3$ مونومر پلی آمین تازه تقطیر شده به 5 cm^3 سولفوریک اسید یک مولار شامل ۳/۳ پتاسیم پدات و یک گرم خاکت فولر در حال بهم خوردن اضافه شده است. واکنش در دمای معمولی و زمان حدود ۲ ساعت انجام شده است. کامپوزیت حاصل با استفاده از خرطوم آبی صاف و رسوب حاصل به مدت ۴۸ ساعت در دمای 50°C خشک شده است.

جدول ۲- شرایط تهیه کامپوزیت پلی بیرون.

فرمولبندی و شرایط واکنش	
کوارتز: 80 g/L	رزین سولفون دار: 80 g/L
فریکت کلرید آبدار: 80 g/L	فریکت کلرید آبدار: 80 g/L
بیرون: $0/12 \text{ mol/L}$	بیرون: $0/12 \text{ mol/L}$
زمان واکنش: ۵ h	زمان واکنش: ۵ h
دمای واکنش: معمولی	دمای واکنش: معمولی

تهیه پلی بیرون

برای تهیه نمونه‌ای از پلی بیرون، ابتدا ۴ فریکت کلرید آبدار در 5 cm^3 آب منظر حل شده است تا محلول یکنواختی حاصل گردد. سپس $4/4 \text{ cm}^3$ مونومر بیرون تازه تقطیر شده به محلول آبی کلرید که به کمک همزن مغناطیسی در حال بهم خوردن بوده اضافه شده است.



شکل ۳- تصویر میکروسکوپی کامپوزیت پلی‌اتیلین و خاک فولر.

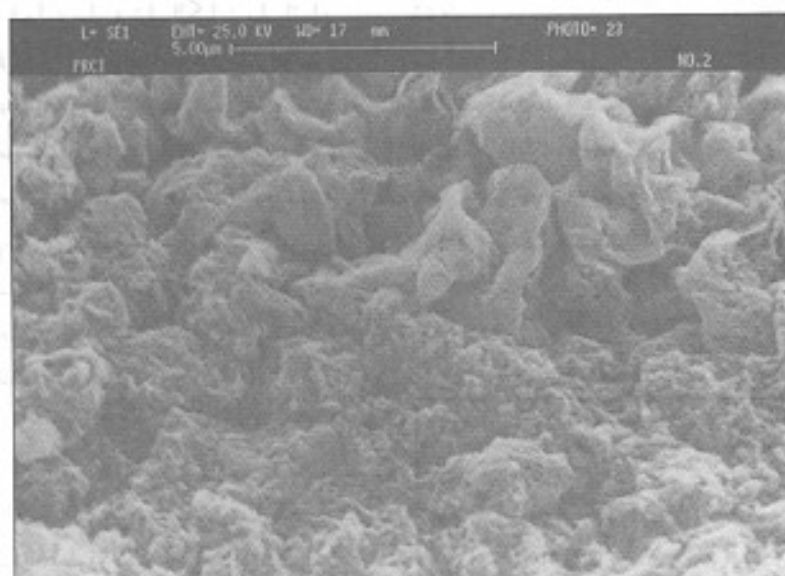
می‌تواند روش عمومی و مفیدی برای تهیه پلیمرهای رسانا و کامپوزیت آنها باشد. با استفاده از اکسیدکننده‌های مختلف در شرایط معین می‌توان پلی‌پیرول و پلی‌آنیلین و همچنین کامپوزیت آنها را در دمای محیط تهیه کرد.

پلی‌آنیلین، پلی‌پیرول و کامپوزیت‌های پلی‌آنیلین و پلی‌پیرول بطور جداگانه به کمک روش شیمیایی و با استفاده از مواد افزودنی از قبیل رزین سولفون‌دار، خاک فولر، پلی‌انیلین گلیکول، پلی‌وینیل الکل

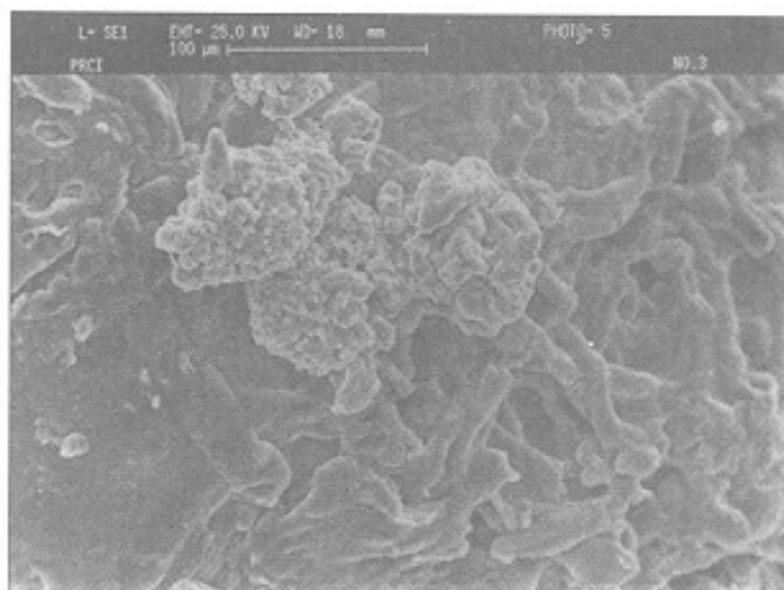
(بعد از خشک شدن به مدت ۴۸ ساعت در آون در دمای 50°C) به شکل پودر تهیه شده و سپس، در دمای محیط و تحت فشار 9 ton/cm^2 به صورت قرص درآمده است. در مرحله بعد، رسانندگی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه رسانایی سنج چهار نقطه‌ای اندازه‌گیری شده است.

نتایج و بحث

بنظر می‌رسد که به دلیل آسانی و سادگی کار، پلیمر شدن شیمیایی



شکل ۴- تصویر میکروسکوپی کامپوزیت پلی‌اتیلین و پلی‌انیلین گلیکول.

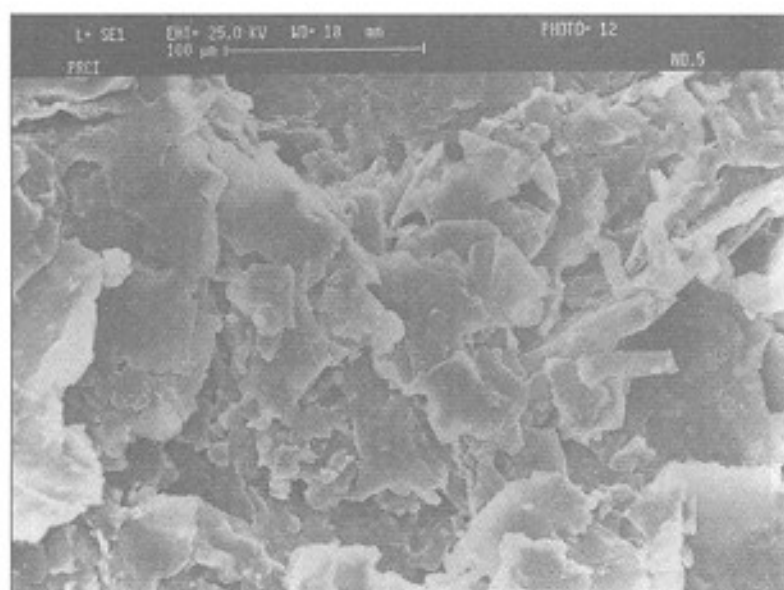


شکل ۵. تصویر میکروسکوپی کامپوزیت پلی آتیلین و پلی وینیل الکل.

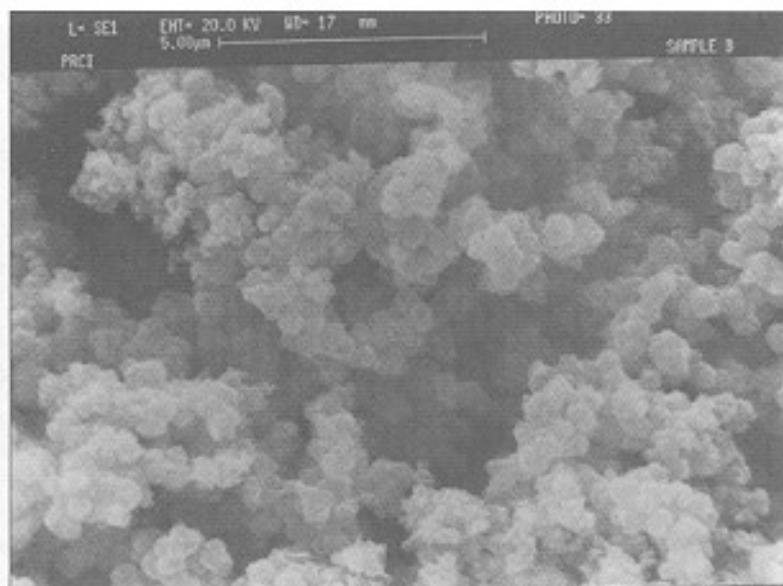
داده شده است. در این حالت نیز ذرات بصورت سوزنی شکل یکنواخت، ولی با ضخامت بیشتری است که دال بر تشکیل پوششی از ماده افزودنی روی ذرات پلیمر است. این پوشش بر رسانایی الکتریکی و همچنین مقاومت کششی محصول تاثیر می‌گذارد، زیرا در اثر زیاد شدن نیروی چسبندگی مقاومت کششی افزایش پیدا می‌کند و نتایج نشان می‌دهد که کامپوزیت پلی آتیلین و رزین سولفون‌دار حالت چسب‌مانند دارد. در شکل ۳ تصویر میکروسکوپی کامپوزیت

و نیلوز تهیه شده‌اند. شکل‌شناسی پلی‌پروول و پلی آتیلین تهیه شده با این روش در مجاورت مواد افزودنی و بدون آن با استفاده از تصویرهای SFM مورد مطالعه قرار گرفت که نتایج حاصل در شکل‌های ۱ تا ۹ نشان داده شده است.

مطابق شکل ۱ پلی آتیلین تهیه شده بدون مواد افزودنی بصورت ذرات سوزنی شکل یکنواخت است. در شکل ۲ تصویر میکروسکوپی کامپوزیت پلی آتیلین با استفاده از رزین سولفون‌دار نشان



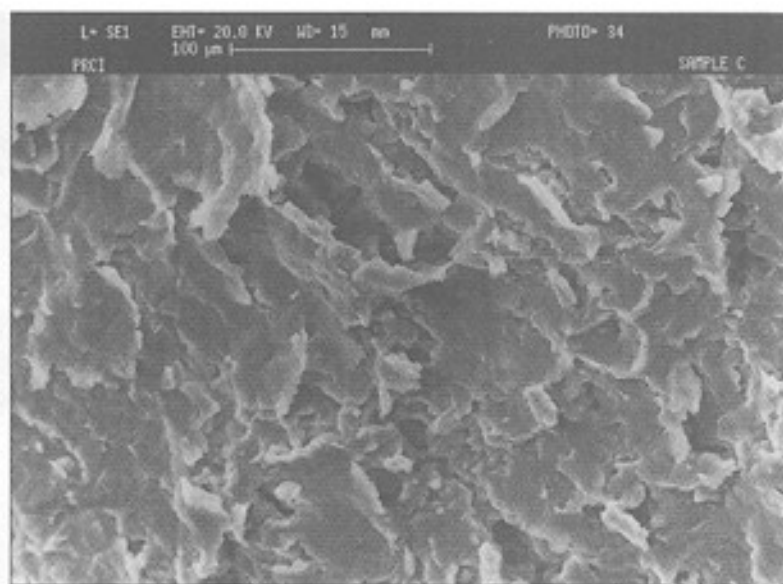
شکل ۶. تصویر میکروسکوپی کامپوزیت پلی آتیلین و نیلوز.



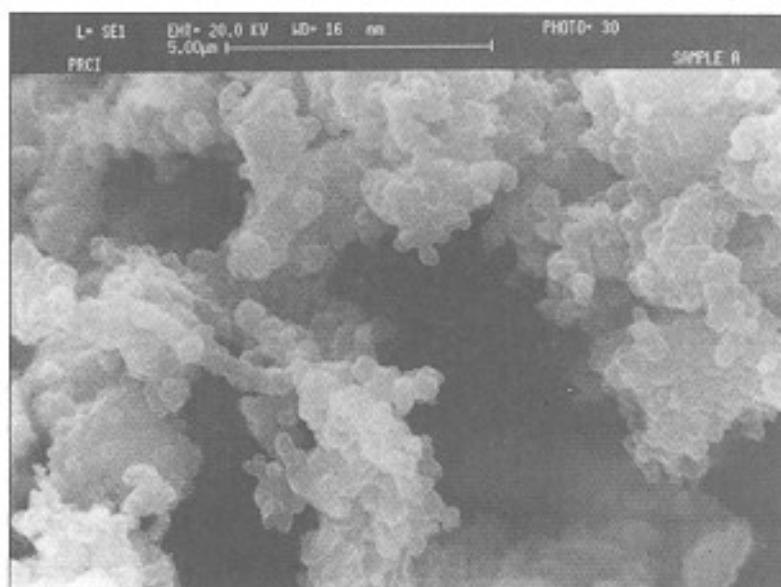
شکل ۷- تصویر میکروسکوپی پلی پیرول تهیه شده به روش شیمیایی بدون استفاده از مواد افزودنی.

کامپوزیت پلی آنیلین و پلی وینیل الکل نشان داده شده است. چنانچه در تصویر مشاهده می شود، ذرات از نظر شکل و اندازه یکنواختی خوبی ندارند. برخی به صورت سوزنی و کروی شکلند که نقش مواد افزودنی را در تشکیل پلیمر و شکل شناسی آن نشان می دهد. شکل ۶ تصویر میکروسکوپی کامپوزیت پلی آنیلین و تیلور را نشان می دهد که به صورت توده تشکیل شده اند و یکنواختی خوبی ندارند. تصویر میکروسکوپی پلی پیرول بدون مواد افزودنی در شکل ۷ نشان داده شده

پلی آنیلین با خاک فولر نشان داده شده است. همان طور که از این شکل پیداست، ذرات یکنواختی کاملی ندارند. در این تصویر ذرات سوزنی شکل مربوط به پلی آنیلین است که بطور مستقل تشکیل شده اند، ولی ذرات غیرسوزنی، خاک فولر است که از پلی آنیلین پوشش یافته است. شکل ۴ تصویر میکروسکوپی کامپوزیت پلی آنیلین و پلی اتیلن گلیکول است که از ذرات ریز توده مانند تشکیل شده است. این ذرات از یکنواختی نسبتاً خوبی برخوردارند. در شکل ۵ تصویر میکروسکوپی



شکل ۸- تصویر میکروسکوپی کامپوزیت پلی پیرول و رزین سولفون دار.



شکل ۹ - تصویر میکروسکوپی کامپوزیت پلی پیروول و خاک فولر.

ساده افزودنی روی اندازه، شکل و یکساختی کامپوزیت تاثیر می‌گذارد که در نتیجه می‌تواند روی خواص مکانیکی و رسانندگی اثر کند و احتمالاً به این دلیل است که مواد افزودنی بر خواص فیزیکی محلول موثر بوده و در نتیجه روی سرعت رشد پلیمر تاثیر می‌گذارند. بدان علت که مواد افزودنی می‌تواند بصورت فیزیکی جذب ذره پلیمری در حال رشد شود، با بصورت شیمیایی با ذره پلیمر در حال رشد پیوند برقرار کند [۱۹،۲۲].

است. چنانچه از این شکل پیداست، ذرات کروی و از یکساختی خوبی برخوردارند و در شکل ۸ که در آن تصویر میکروسکوپی کامپوزیت پلی پیروول و رزین سولفون‌دار نشان داده شده است ذرات غیرکروی و ناهمگن مشخص است. کامپوزیت پلی پیروول و خاک فولر در شکل ۹ نشان داده شده است. چنانچه از این شکل پیداست، ذرات تقریباً از یکساختی خوبی برخوردارند و پلیمر روی ذرات خاک فولر را پوشانده است. بطورکلی، از تصاویر ۱ تا ۹ می‌توان نتیجه گرفت که نوع و شکل

جدول ۳ - رسانندگی الکتریکی کامپوزیت پلی آتیلین.

غلظت مونومر آتیلین (mol/L)	نوع اکسیدکننده	غلظت اکسیدکننده (g/L)	نوع ماده افزودنی	غلظت ماده افزودنی (g/L)	رسانندگی الکتریکی (S/cm)
۰/۰۸۶	KIO _۴	۶	-	-	۰/۲۹
۰/۰۸۶	KIO _۴	۶	پلی اتیلن گلیکول	۲۰	۰/۲۹
۰/۰۸۶	KIO _۴	۶	پلی وینیل الکل	۲۰	۰/۰۱
۰/۰۸۶	KIO _۴	۶	تیلوز	۲۰	۰/۰۶
۰/۰۸۶	KIO _۴	۶	خاک فولر	۲۰	۰/۲۹

جدول ۴ - رسانندگی الکتریکی کامپوزیت پلی پیروول.

غلظت مونومر پیروول (mol/L)	نوع اکسیدکننده	غلظت اکسیدکننده (g/L)	نوع ماده افزودنی	غلظت ماده افزودنی (g/L)	رسانندگی الکتریکی (S/cm)
۰/۱۲	فربک کلرید آبدار	۸۰	-	-	۲/۰۰
۰/۱۲	-	-	خاک فولر	۸۰	۰/۲۹
۰/۱۲	-	-	رزین سولفون‌دار	۸۰	۰/۰۴

مطابق جدولهای ۳ و ۴، رسانندگی الکتریکی کامپوزیت به نوع ماده افزودنی بستگی دارد که احتمالاً به دلیل شکل و اندازه ذرات و همچنین مقدار و نوع ماده افزودنی جذب شده در پلیمر است. از آنجا که پلی پیرول و پلی آنیلین بار مثبت دارند، در نتیجه مواد افزودنی دارای بار الکتریکی منفی یا خنثی ممکن است روی جذب اثر بگذارند [۲۳].

نتیجه گیری

پلی آنیلین و پلی پیرول و کامپوزیت آنها را می توان بطور جداگانه در دمای محیط و در شرایط مشخص و معین به روش شیمیایی تهیه کرد. همانطور که از شکل های ارائه شده پیداست، شکل و اندازه ذرات کامپوزیت حاصل به نوع ماده افزودنی بستگی دارد که احتمالاً به دلیل جذب سطحی مواد افزودنی در پلیمر یا پیوند شیمیایی است که بین مواد افزودنی و پلیمر برقرار می گردد. رسانندگی الکتریکی کامپوزیت پلی آنیلین و پلی پیرول نیز به نوع ماده افزودنی و احتمالاً مقدار مواد افزودنی جذب شده در پلیمر و همچنین شکل و اندازه ذرات این کامپوزیت بستگی دارد. همچنین، ممکن است پوشش ذرات پلیمر روی ذرات غیررسانا به دلیل ربایش الکتریکی بین مواد افزودنی دارای بار منفی و ذرات پلیمر دارای بار مثبت صورت گیرد.

شکل شناسی ذرات به نوع ذره بستگی دارد [۲۴]. معمولاً پلی پیرول دارای شکلی کروی و پلی آنیلین دارای شکلی موزنی یا به صورت دانه های برنج است. عکسهای میکروسکوپی نشان می دهد که مواد افزودنی روی شکل و اندازه ذرات اثر می گذارند، زیرا مواد افزودنی بر خواص فیزیکی و شیمیایی محلول موثرند و در نتیجه روی سرعت رشد و تشکیل کامپوزیت اثر می گذارند. همچنین، نوع مواد افزودنی ممکن است بر خواص کامپوزیت اثر داشته باشند، زیرا به عنوان نمونه محصول کامپوزیت رزین سولفوندار با آنیلین و با پیرول حالت چسب مانند و کامپوزیت پلی وینیل الکل با آنیلین حالت لاستیکی دارد.

تشکر و قدردانی

از همکاری پژوهشگاه پلیمر ایران برای برداشت عکسهای میکروسکوپی و نیز از دانشگاه تبریز برای تعیین رسانندگی الکتریکی قدردانی می شود.

مراجع

- 1 Gray F. M., McCallum J. R. and Vincent C. A.; *Solid State Ionics*; **18 & 19**, 252, 1986.
- 2 Tsuchida E. et al.; *Solid State Ionics*; **11**, 227, 1983.

- 3 Weston J. and Steele B. C. H.; *Solid State Ionics*; **7**, 75, 1982.
- 4 Niwa O. and Tamamura T.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*; 817, 1984.
- 5 Paoli M. D. et al.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*; 1015, 1984.
- 6 Cooper E. and Vincent B.; *J. Phys.*; **D22**, 1580, 1989.
- 7 Yassar A., Roncali J. and Garnier F.; *Polym. Commun.*; **28**, 303, 1987.
- 8 Yoneyama H., Shoji Y. and Kawai K.; *Chem. Lett.*; 1067, 1989.
- 9 Skotheim T. A.; *Handbook of Conducting Polymers*; Marcel Dekker, New York, 1985.
- 10 Proceedings of the International Conference on the Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM 86); *Synth. Met.*; **17**, 1987.
- 11 Proceedings of the International Conference on the Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM 88); *Synth. Met.*; **1**, 1989.
- 12 Ibid, **27**, 1989.
- 13 Cao V. et al.; *Polymer*; **30**, 2305, 1989.
- 14 Deuts W. et al.; *Synth. Met.*; **4**, 189, 1982.
- 15 Diaz A. F. and Hall B.; *IBM J. Res. Dev.*; **27**, 342, 1983.
- 16 Li S., Cao Y. and Xue Z.; *Synth. Met.*; **20**, 147, 1987.
- 17 Osio T. and Miyata S.; *J. Polym.*; **18**, 95, 1986.
- 18 Lindenberger H., Roth S. and Hanack M.; *Proc. Int. Winter School*; Springer Verlag, Kirchberg, Austria, 194, 1985.
- 19 Aldissi M. and Armes S. P.; *Progress in Organic Coatings*; **19**, 21, 1991.
- 20 Eisazadeh H., Spinks G. and Wallace G. G.; *Polym. Int.*; **37**, 87, 1995.
- 21 Eisazadeh H., Spinks G. and Wallace G. G.; *Mater. Forum*; **16**, 341, 1992.
- 22 Bocchi V. and Gardini G. P.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*; **148**, 1986.
- 23 Aldissi M.; *Adv. Mater.*; **5**, 60, 1993.
- 24 Engel L. et al.; *An Atlas of Polymer Damage*; Wolf/Hanser, Munich, Vienna, 1981.