



سنتز نانو ذرات پلی آنیلین / دوپانت اسید کلریدریک به روش امولسیون معکوس

فاطمه سلطانی^۱، ملیحه پیشوایی^{۲*}

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی، شاهرود، ایران، صندوق پستی: ۳۶۱۹۹-۴۳۱۸۹

۲- استادیار، گروه رزین و افزودنی‌ها، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

تاریخ دریافت: ۹۳/۱۱/۱۲ تاریخ پذیرش: ۹۴/۶/۲۱ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۴/۱۲/۲۰

چکیده

استفاده از پلیمرهای رسانا علیرغم کاربردهای گسترده در زمینه‌های مختلف، به علت فرآیندپذیری کم، محدود شده است. پلیمریزاسیون امولسیونی با تولید نانو ذرات پایدار شده در آب مشکل فرآیندپذیری این پلیمرها را تا حدودی حل می‌نماید. در این تحقیق، سنتز پلی آنیلین توسط فرآیند پلیمریزاسیون امولسیون معکوس به همراه جنبه‌های شیمیایی، فیزیکی و ساختاری ماده حاصله از طریق این روش پلیمریزاسیون مورد بحث قرار گرفته است. برای سنتز نمک پلی آنیلین از نوع رسانا با فرآیند امولسیون معکوس از عامل اکسنده بنزونیل پراکسید در یک حلال غیرقطبی، یک اسید پروتونی عامل دار به عنوان دوپانت و نیز امولسیون کننده و اسید هیدروکلریک جهت بهبود رسانایی محصول استفاده می‌شود. تأثیر شرایط سنتز مثل مدت زمان واکنش، نوع و غلظت واکنش دهنده‌ها جهت بهینه‌سازی بازده سنتز و رسانندگی پلی آنیلین بررسی شده است. با سنتز پلی آنیلین در شرایط بهینه، مقدار مقاومت کمینه برابر با 8.29Ω به دست آمد. علاوه بر رسانایی، ریخت شناسی و دیگر خواص پلی آنیلین به وسیله طیف‌سنجی *FT-IR*، *SEM*، *DSC* و *DLS* بررسی شد.

واژه‌های کلیدی: پلیمریزاسیون امولسیونی معکوس، پلیمرهای رسانا، پلی آنیلین، سنتز.

Synthesize of Hydrochloric Acid Doped Polyaniline Nanoparticles Via Inverse Emulsion Polymerization

F. Soltani¹, M. Pishvaei^{2*}

¹ Department of Engineering, Islamic Azad University Shahrood Branch, P. O. Box: 36199-43189, Shahrood, Iran

² Department of Resin and Additives, Institute for Color Science and Technology, P. O. Box: 16765-654, Tehran, Iran

Received: 01-02-2015

Accepted: 12-09-2015

Available online: 10-03-2016

Abstract

Despite the widespread applications of conductive polymers, their usage has been limited due to their poor processability. Emulsion polymerization to produce stable nanoparticles in water, solve to some extent the difficult process of these polymers. In this study, synthesis of polyaniline by inverse emulsion polymerization method along with chemical, physical and structural aspects is discussed. Synthesize of conductive polyaniline is carried out using oxidizing agent of benzoyl peroxide in a non-polar solvent, a functionalized protonic acid as dopant/emulsifier and hydrochloric acid to improve the product conductivity. In order to optimize efficiency and conductivity of synthesized polyaniline, the effect of synthesis conditions such as reaction time, type and concentration of reactants were investigated. Synthesizing in optimum condition, minimum resistance value for a produced polyaniline was about 8.29Ω . Beside conductivity, morphology and other properties of polyaniline has been investigated by *FT-IR*, *SEM*, *DSC* and *DLS* analysis. *J. Color Sci. Tech.* 9(2016), 333-340©. Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Inverse emulsion polymerization, Conductive polymers, Polyaniline, Synthesis.

۱- مقدمه

تحقیقات بر روی پلیمرهای رسانا از سال ۱۹۷۴ با بررسی پلی استیلین آغاز شد [۱]. این پلیمرها در صنایع مختلف الکتریکی، الکترونیکی، ترموالکتریکی، الکتروشیمیایی، الکترومغناطیسی، الکترومکانیکی، الکترونولوژیکی و شیمیایی کاربردهای فراوان دارد [۴-۲]. به طور جزئی تر از کاربردهای این مواد می توان در چسب های رسانا، مواد ضدالکتریسیته ساکن، حس گرهای حرارتی، پیزوسرامیک ها، صفحه نمایشگرها، حسگرهای شیمیایی و بیوشیمیایی، باتری های قابل شارژ، الکترولیت های جامد، سیستم های رهایش دارو، غشاء های تبادل یون، ساختارهای هوشمند، فیلم های عکاسی، مواد ممانعت کننده در برابر خوردگی در فرمولاسیون پوشش های سطح، خازن ها، ترانزیستورها، دیودها و باتری های خورشیدی اشاره نمود [۷-۵]. حلالیت پلیمرهای ذاتا رسانا در اکثر حلال های قابل دسترس، بسیار کم است. همچنین خواص مکانیکی ضعیف، شکنندگی و فرآیندناپذیری این نوع پلیمرها اصلی ترین موانع در کاربرد آنها محسوب می شود [۸]. در بسیاری از موارد می توان حلالیت این پلیمرها را با جفت کردن یا اصلاح کردن مونومر با جفت شونده یا اصلاح کننده مناسب افزایش داد. بنابراین یک زمینه گسترده پژوهش در مورد مواد اصلاح کننده، جفت کننده و نحوه تأثیر آنها بر روی ماده تهیه شده می باشد [۹]. از طرفی با تهیه پلیمرهای رسانا در سامانه های کلوئیدی می توان فرآیندپذیری آنها را بهبود بخشید [۱۰]. پلیمریزاسیون امولسیون در مقایسه با دیگر فرآیندهای پلیمریزاسیون موجب تولید پلیمری با وزن مولکولی بالاتر می گردد و به خوبی ثابت شده که وزن مولکولی بالا باعث افزایش رسانایی و بازدهی بهتر پلیمر ذاتا رسانا می گردد [۱۱]. مشکلات گرانروی و انتقال دما در این روش به مراتب کمتر از پلیمریزاسیون توده ای است. محصول نهایی به شکل امولسیون قابلیت های کاربردی زیادی بدون انجام عملیات های اضافی دارد [۱۲]. در تحقیقات قبلی نشان داده شده است که پلی آنیلین به دست آمده به روش پلیمریزاسیون مایسلی معکوس می تواند از لحاظ هدایت، فرآیندپذیری، پایداری حرارتی و وزن مولکولی از محصول مشابه به دست آمده به طریق فرآیندهای دیگر بهتر باشد [۱۰]. در میان پلیمرهای ذاتا رسانا، پلی آنیلین به عنوان یکی از بهترین پلیمرها به دلیل سهولت سنتز، پایداری محیطی عالی، قیمت پایین مونومر مورد توجه بوده و از این رو جذابیت ویژه ای در پوشش ها یافته است [۱۴، ۱۳]. ماری و همکارانش [۱۵] امکان تهیه نمک پلی آنیلین به روش پلیمریزاسیون مینی امولسیون را بررسی کرده اند. در این مطالعه، نمک پلی آنیلین با اسید هیدروکلریک به دو صورت مینی امولسیون مستقیم و معکوس به دست آمده است و برای دو ماده پایدارکننده و اکسنده، شرایط بهینه سازی شده است. در مورد امولسیون معکوس، آنیلینیم کلراید در حلال ایزوپار یا سیکلو هگزان (حلال با قطبیت کمتر) پخش می شود و از کوپلیمر بلوک پلی (بوتیلن-کو-اتیلن)

بلاک (اتیلن اکساید) به عنوان پایدار کننده و پتاسیم پرسولفات به همراه هیدروژن پراکساید به عنوان اکسنده استفاده می شود. در روش مستقیم، آنیلین مستقیماً به همراه آب حل شده و با سدیم لوریل سولفات پایدار می گردد و سپس آمونیم پر سولفات به عنوان عامل اکسنده به سیستم اضافه می شود. روش مینی امولسیون مستقیم منجر به تولید ذرات با ابعاد میکرومتری می گردد؛ حال آنکه روش معکوس به تولید ذرات با ابعاد نانو می رسد. وانگ و همکارانش [۱۶]، پلی آنیلین رسانا با ریخت شناسی و بلورینگی قابل کنترل را با روش میکرو امولسیون معکوس تهیه کردند. در کار این گروه از محققین از پایدار کننده سدیم بیس (۲- اتیل هگزیل) سولفوسوکسینات (AOT) استفاده شده و سیستم شامل مقادیر متفاوتی از آب بوده که رفتار فازی و ساختاری متفاوتی را نشان داده است. یانگ و همکارانش [۱۱] از فرآیند پلیمریزاسیون امولسیون معکوس در دو دمای صفر درجه سانتی گراد و دمای اتاق با استفاده از اکسنده محلول در آب پرسولفات آمونیم (APS) و دودسیل بنزوئیل سولفونیک اسید (DBSA) به عنوان ماده فعال سطح و نیز دوپانت استفاده کردند. آنها تأثیر دمای پلیمریزاسیون، نوع فاز پیوسته آلی (زایلن و یا هگزان) و نسبت مولی آمونیم پراکسید سولفات به مونومر آنیلین را در خواص پلی آنیلین حاصله مورد بررسی قرار دادند. در پژوهش مذکور، مخلوط پلی آنیلین / دودسیل بنزن سولفونیک اسید به دست آمده از سیستم امولسیون معکوس در هگزان، رسانایی الکتریکی کمتری از محصول سیستم امولسیون معکوس در زایلن نشان داده است. گروهی از محققین از روش امولسیون معکوس برای سنتز نمک پلی آنیلین فرآیندپذیر استفاده کردند. در این فرآیند نمک پلی آنیلین با استفاده از بنزوئیل پراکساید به عنوان اکسنده و سدیم لوریل سولفات به عنوان ماده فعال سطح در حضور سولفوسالسیلیک اسید سنتز گردید. بررسی اثر شروع کننده بر رسانایی پلیمر حاصله نشان داد که رسانایی نمک پلی آنیلین / سولفوسالسیلیک اسید به دست آمده با بنزوئیل پراکساید بسیار بیشتر از نمک پلی آنیلین / سولفوسالسیلیک اسید به دست آمده از اکسید شدن با آمونیم پرسولفات می باشد [۱۲]. در تحقیقی دیگر، جهت سنتز پلی آنیلین محلول در سیستم های مایسلی معکوس با استفاده از آمونیم پرسولفات به عنوان اکسیدکننده استفاده شده است. در این روش آب و حلال غیرقطبی ایزو اکتان و اسید هیدروکلریک به عنوان دوپانت استفاده شده است. سدیم دی (۲- اتیل هگزیل) سولفوسوکسینات به عنوان ماده فعال سطح در محلول مایسلی معکوس به کار می رود [۱۷]. زینگ و همکارانش با استفاده از ستیل تری آمونیم برمید (CTAB) به عنوان یک ماده فعال سطح برای تشکیل مایسل های معکوس و اسید هیدروکلریک و هگزانول و آب موفق به تهیه پلی آنیلین شده اند. هگزانول به عنوان حلال و همچنین آمونیم پرسولفات به عنوان اکسنده استفاده شده است [۱۸].

حرارتی DSC و توزیع اندازه ذرات با آزمون DLS بررسی شد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

آنیلین دو بار تقطیر شده، اسید هیدروکلریک (۳۷٪)، حلال‌های تولوئن، هگزان و زایلن و همچنین ماده امولسیون کننده سدیم دو دسیل بنزن سولفونیک اسید (ACROS، محلول ۸۸٪)، بنزوئیل پروکساید از شرکت Alfa Aesar آلمان، ۲ پروپانل صنعتی و آب دیونیزه به عنوان مواد اولیه استفاده شدند.

آنالیز طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه (FTIR) ساخت (Perkin Elmer) برای ثبت طیف‌های زیر قرمز و بررسی ساختار شیمیایی نمونه‌ها استفاده شد. آزمون کالری‌سنجی روبشی (DSC) جهت تعیین دمای انتقال شیشه‌ای پلی آنیلین انجام شد، که این دستگاه مدل Pyris 6 ساخت شرکت (PerkinElmer) آمریکا است. نمونه‌ها با سرعت ۱۰ درجه بر دقیقه از دمای محیط تا ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد و تحت گاز نیتروژن مورد آزمون قرار گرفت. مطالعات ریخت‌شناسی با استفاده از میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM) نوع (Leo 1455VP) ثبت شده است. قبل آزمون ابتدا با استفاده از دستگاه اسپاترینگ یک لایه طلا روی نمونه‌ها پوشش داده شده تا وضوح تصویر بیشتر شود. برای آزمون رسانایی طبق استاندارد ASTM C611 از دستگاه مولتی‌متر استفاده است. این محصول شرکت BK PRECISION کشور آمریکا و مدل آن 5491 A و منبع تغذیه مورد استفاده ITECH DC SQRGE METER محصول شرکت ITECH از کشور چین بوده است. برای اندازه‌گیری رسانایی پودر به روش چهار نقطه‌ای حدود ۰.۳ گرم از هر نمونه وزن شده و درون یک لوله پلی‌کربناتی که دو سر آن الکترودهای مسی آبکاری شده با طلا قرار دارد، ریخته می‌شود. محتوای لوله جهت فشرده‌سازی پودر تحت فشار قرار می‌گیرد و سپس جریان مستقیم توسط منبع تغذیه به دو سر الکترودهای مسی اعمال می‌گردد. با اعمال فشار حدود ۲۰ بار، اختلاف پتانسیل بین دو سر الکترودهای مسی از مولتی‌متر خوانده می‌شود.

۲-۲- روش کار

تهیه نمک پلی آنیلین

راکتور شامل یک بالن سه دهانه با هم‌زن مغناطیسی بوده که مجهز به مبرد، ورودی نیتروژن و یک سیستم تزریق قطره‌ای می‌باشد و در یک حمام آب بر روی یک سیستم گرمکن برقی قرار می‌گیرد. قبل از ریختن مواد به داخل راکتور و شروع سنتز، فشار نیتروژن ورودی به راکتور کنترل شده و دمای حمام روی ۲۵ درجه سانتی‌گراد تنظیم می‌شود. در همه سنتزها دمای اتاق و دور هم‌زن در ۳۰۰ دور بر

بالانیاپان و همکارانش، نمک‌های متفاوتی از پلی آنیلین با اسیدهای معدنی ارزان مثل اسید سولفوریک و اسیدنیتریک و اسید هیدروکلریک را به روش امولسیون معکوس تهیه کردند. پلی آنیلین با استفاده از اکسنده بنزوئیل پراکساید، ماده فعال سطح سدیم دودسیل سولفات و مالئیک اسید به عنوان دوپنت سنتز شد. پودر خشک پلی آنیلین حاصله در حلال‌های قطبی مثل N و N-دی متیل فراماید (DMF)، N-متیل پیرولیدینون (NMP)، دی متیل سولفواکسید (DMSO) حل می‌شود و حداکثر حلالیت به میزان ۰.۶٪ وزنی است. نمک پلی آنیلین شکل نانوکره‌ای با قطر متوسط ۲۰۰ نانومتر دارد [۱۹]. گروهی از محققین، بسپارش امولسیون معکوس را برای سنتز پلی آنیلین با استفاده از یک مخلوط حلالی تولوئن و ۲- پروپانل و آب و نیز بنزوئیل پراکساید به عنوان اکسنده محلول در روغن به کار گرفته‌اند. در کار آنها از دودسیل بنزن سولفونیک اسید به دو عنوان ماده فعال سطح و دوپانت استفاده شده است. نویسندگان ادعا کرده‌اند که پلی آنیلین به دست آمده از نظر الکتریکی رسانا بوده و به طور کامل در کلروفرم انحلال پذیر است. در این کار، مشاهده مهم شامل تغییر شکل پلی آنیلین از رشته‌ای به شکل شبکه متخلخل با تغییر نسبت مولی دودسیل بنزن سولفونیک اسید به آنیلین می‌باشد [۲۰]. در کار مزبور از دوپنت اسیدی قوی استفاده نشده است و به نظر می‌رسد رسانایی پایین (مقاومت الکتریکی بالا) محصول به دست آمده می‌تواند به کمک اسید بهبود یابد. لذا در کار حاضر پلی آنیلین به روش امولسیون معکوس به کمک دوپنت دودسیل بنزن سولفونیک اسید (DBSA) و نیز اسید هیدروکلریک در حلال‌های مختلف سنتز می‌گردد. نوآوری این تحقیق در انتخاب مواد اولیه بهینه جهت رسیدن به بازدهی واکنش مناسب به همراه هدایت قابل قبول محصول می‌باشد.

پلیمریزاسیون امولسیون معکوس حاضر شامل محلول آبی منومر و دوپنت اسید است که به کمک دودسیل بنزن سولفونیک اسید به صورت معلق در حلال غیرقطبی در آمده است و پلیمریزاسیون یا کمک یک شروع کننده محلول در روغن آغاز می‌شود. یک اسید پروتونی مثل دودسیل بنزن سولفونیک اسید، هم در حلال‌های ضعیف قطبی خاصیت امولسیون کنندگی دارد و هم به عنوان دوپانت عمل می‌کند [۲۱]. همچنین به تشکیل پلی آنیلین با قابلیت حل شدن در بعضی حلال‌های معمول کمک کرده که این به نوبه خود مشکل فرآیندپذیری پلی آنیلین را حل می‌کند [۱۵]. با سنتز پلی آنیلین به روش پلیمریزاسیون امولسیون معکوس، تأثیر واکنش‌گرها و شرایط واکنشی بر روی بازده فرآیند و رسانایی پلیمر حاصله بررسی شد. رسانایی پودر حاصل از این روش توسط هدایت‌سنج چهار نقطه‌ای و شکل‌شناسی نهایی توسط آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی انجام شد، همچنین ساختار شیمیایی و دیگر خواص پلی آنیلین به وسیله طیف‌سنجی FT-IR و آزمون

اضافه شد. در حین پیشروی واکنش، مخلوط واکنش به تدریج در مدت ۳ الی ۴ ساعت به رنگ سبز تبدیل و کاملاً یکنواخت شد. در انتهای واکنش به محتوای بالن مقداری متانول اضافه گردید و توسط هم‌زن مغناطیسی هم‌زده شد تا فاز آلی حاوی پلیمر جدا شد و رسوب کرد. بعد از اتمام این مراحل اقدام به تخلیه راکتور شد. در نهایت محصول را از کاغذ صافی عبور داده و سه بار با متانول و دو بار با آب مقطر شست و شو شد تا کاملاً محلولی که در حین شستن دیده می‌شد زلال و شفاف شود. سپس کاغذ صافی حاوی پلیمر را درون آون خلأ به مدت ۶ ساعت در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد قرار می‌دهیم تا تمام حلال‌ها از رسوبات جدا شوند. پس از این مرحله نسبت به وزن کردن کاغذ صافی اقدام می‌کنیم و تا زمان ثابت ماندن وزن اجازه می‌دهیم ماده در دمای محیط کاملاً خشک گردد و بعد از آن بازده واکنش محاسبه می‌گردد. جدول شماره ۱ مقادیر مواد اولیه برای هر سنتز، مدت زمان کل واکنش و بازده به دست آمده را به طور خلاصه نشان می‌دهد.

دقیقه تنظیم شده و مدت زمان خوراک‌دهی نیمه پیوسته به طور تقریبی ۲۵ دقیقه طول کشیده است. در حالی که مدت زمان کلی واکنش‌ها جهت بهینه‌سازی در سنتزهای مختلف تغییر کرده است. این زمان زیر جدول دستورالعمل هر نمونه ذکر شده است. در یک آزمایش نمونه، ۰٫۴۱۲ گرم بنزوئیل پر اکساید به بالنی که حاوی ۴۰ میلی لیتر تولوئن بوده اضافه گردید و حدود ۶ ساعت به کمک نیتروژن، اکسیژن‌زدایی شد. آنگاه ۲٫۵ گرم نمک سدیم دو دسیل بنزن سولفونیک اسید به همراه ۱۱ میلی‌لیتر آب و ۱۲ میلی لیتر ۲- پروپانل به مخلوط فوق اضافه گردید و به طور دائم هم‌زدن برای به دست آمدن یک امولسیون سفید شیری رنگ ادامه داده شد. لازم به ذکر است که ۲- پروپانل به عنوان کمک حلال، نمک سدیم دو دسیل بنزن سولفونیک اسید (DBSA) را که در فاز متفرق آبی خوب حل نمی‌شود بخوبی حل می‌کند. در مرحله بعد به مخلوط فوق، آنیلین (۱ میلی‌لیتر) به همراه اسید هیدروکلریک (۳٫۵ میلی‌لیتر رقیق شده) به صورت قطره‌قطره

جدول ۱: دستورالعمل تهیه نمونه‌های مختلف نمک پلی‌آنیلین و بازده واکنش‌ها.

نام نمونه	PA ₁	PA ₂	PA ₃	PA ₄	PA ₅	PA ₆
آنیلین (گرم)	۰٫۷۶	۰٫۷۶	۵	۱	۱	۱
دودسیل بنزن سولفونیک اسید	-	-	-	۲٫۵	۲٫۵	۲
بنزوئیل پر اکساید	۴٫۰۳	۴٫۰۳	۱٫۵	۰٫۳۰۳	۰٫۴۱۲	۰٫۴۱۲
اسید هیدروکلریک (غلظت)	۸	۸	۸	۸	۳٫۵	۲٫۵
زایلن	-	-	۹۰	-	-	-
تولوئن	۴۰	-	-	۳۵	۴۰	۴۰
هگزان	-	۹۰	-	-	-	-
۲- پروپانل	-	-	-	۱۰	۱۲	۱۲
سدیم دو دسیل سولفات	۰٫۷۵	۰٫۷۵	۱	-	-	-
آب دیونیزه	۲۱٫۶۶	۲۱٫۶۶	۵۰	۱۵	۲۱	۲۱
بازده (%)	۶	۷	۱۸	۹٫۵	۲۲	۲۵
زمان واکنش (ساعت)	۲۶	۴۸	۲۴	۴۸	۳۰	۲۸

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بازده واکنش

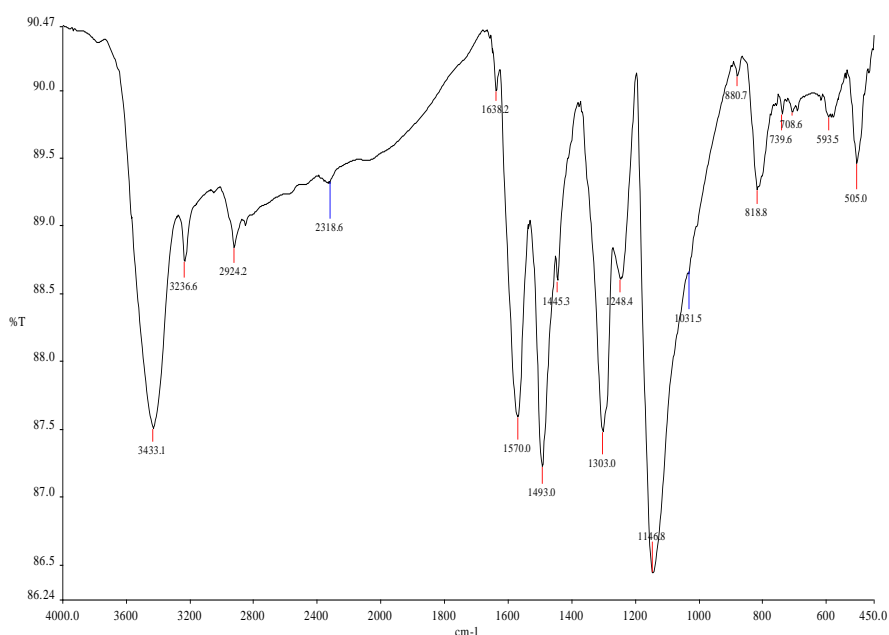
بازده واکنش برای شش نمونه سنتز شده در جدول ۱ گزارش شده است. همان طور که در مقدمه اشاره گردید در این تحقیق، روند انجام آزمایشات در جهت تغییر مواد اولیه جهت رسیدن به بازدهی مناسب واکنش به همراه هدایت قابل قبول محصول می باشد.

با مقایسه نمونه های جدول، مشاهده می شود که در نهایت برای نمونه PA₆ که زمان واکنش در آن ۲۸ ساعت بوده سایر عوامل موثر بر سنتز اصلاح گردیده اند، بازده بیشینه حاصل شده است. لازم به ذکر است که مقادیر بهینه ی بدست آمده قابل مقایسه با مقادیر گزارش شده در منابع دیگر که پلی آنیلین به روش امولسیونی معکوس سنتز شده است می باشد [۲۱، ۱۲]. سه آزمایش آخر نشان می دهد که ترکیب دو حلال تولوئن و دو پروپانل بازده واکنشی مناسبی را حاصل نموده است. اگرچه در آزمایش چهارم (PA₄) مقدار شروع کننده و حلال آن نسبت به دو واکنش آخر کمتر بوده و لذا همان طور که در جدول دیده می شود، مقدار بازده آن نسبت به نمونه پنجم و ششم خیلی پایین تر است. برای یافتن اثر مقدار دوپانت

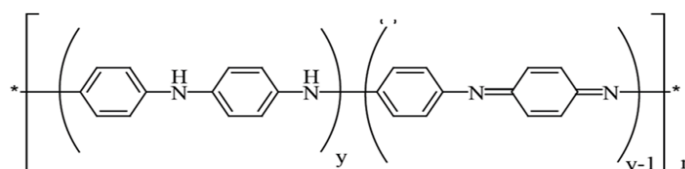
بر روی بازده و رسانایی، دو نمونه PA₅ و PA₆ سنتز شدند که نتایج رسانایی آنها در بخش بعدی تشریح می شود.

۳-۲- بررسی طیف های (IR)

پیک های مشخصه پلی آنیلین در طیف زیر قرمز در محدوده ۵۰۰-۳۰۰۰ (بر سانتی متر) در شکل ۱ و ساختار شیمیایی پلی آنیلین در شکل ۲ نشان داده شده اند. در شکل ۱، یک پیک به طور قوی مشخص در ۱۱۴۶٫۸ (بر سانتی متر) مشاهده می شود که به عنوان یک باند الکترونیکی یا یک باند ارتعاشی نیتروژن کینون معرفی شده است [۱۱]. در همین شکل پیک های ۱۵۷۰ و ۱۴۹۳ (بر سانتی متر) به ترتیب مربوط به باندهای کششی در (N=Q=N) و (N-B-N) می باشد که Q نشان دهنده ساختار کینوئید و B نشان دهنده حلقه بنزنی است و پیک مشاهده شده در ۸۱۸ (بر سانتی متر) مربوط به تغییر شکل خارج از صفحه اتصال CH می باشد [۱۵]. علاوه بر این در طیف پلی آنیلین پیک هایی در محدوده ۳۲۳۶ و ۳۴۳۳ (بر سانتی متر) به ترتیب می توانند به مد کششی حالت های متقارن و نامتقارن گروه -NH₂⁺ نسبت داده شوند [۱۲].



شکل ۱: طیف FT-IR پلی آنیلین نمونه PA₆.



شکل ۲: ساختار شیمیایی پلی آنیلین.

برای پلی آنیلین حاصله نشان می‌دهد در حالی که برای نمونه PA₅، میکروگراف‌های پلی آنیلین سنتز شده شکلی با ساختار لایه‌ای با ماهیت صفحه‌های نامنظم و نوک تیز نشان می‌دهد. چنین ساختاری در تحقیقی که در آن پلی آنیلین با روش امولسیون معکوس با استفاده از بنزوئیل پراکساید و ماده فعال سطح سدیم لوریل سولفات و حلال کلروفرم با کمک دوپنت‌های مختلفی مثل (اسید سولفوریک و اسید نیتریک و اسید هیدروکلریک و دودسیل بنزن سولفونیک اسید) سنتز شده است دیده شده است [۱۲].

۳-۴- تعیین دمای انتقال شیشه‌ای (T_g)

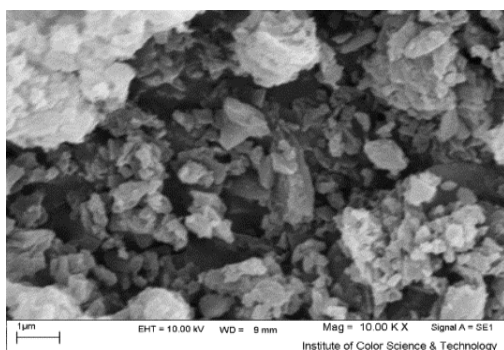
به منظور تعیین دمای انتقال شیشه‌ای آزمون گرماسنجی پوششی تفاضلی (DSC) انجام شد. شکل ۴ نمودار مربوط به تحلیل نمونه پلی آنیلین PA₆ را نشان می‌دهد. دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) پلی آنیلین سنتز شده در محدوده ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار دارد [۲۲، ۲۳] و پیک ناحیه ۲۶۲ درجه سانتی‌گراد مربوط به از دست دادن دوپنت از نمک پلی آنیلین است [۱۹]. پیک تیز در ناحیه ۱۷۰ درجه که یک پدیده گرماگیر را نشان می‌دهد مربوط به ذوب نمک پلی آنیلین است [۲۲]

آزمون رسانایی

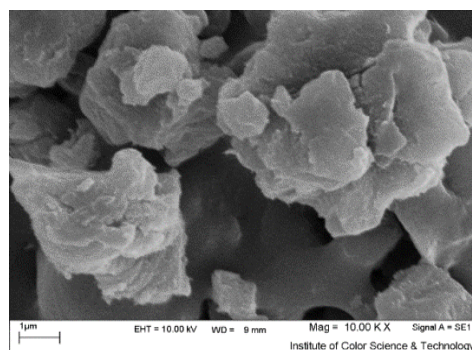
آزمون رسانایی چهار نقطه‌ای بر روی دو نمونه سنتز شده بهینه PA₅ و PA₆ انجام شد. در سنتز این دو نمونه از اسید و ماده فعال سطح (که هم‌زمان نقش دوپنت را نیز دارد) به مقدار متفاوت استفاده شده است. دو نمونه PA₅ و PA₆ مقدار متوسط مقاومت ویژه (۷,۵Ω و ۸,۲۹Ω) را به ترتیب نشان داده‌اند. مقایسه دو نمونه نشان می‌دهد که بر طبق انتظار در نمونه PA₅ که مقدار اسید و دودسیل بنزن سولفونیک اسید افزایش پیدا کرده، مقاومت ویژه آن کاهش یافته است و بالعکس در نمونه PA₆ که این مقادیر کمترند مقدار مقاومت ویژه آن افزایش یافته است. به علاوه، هر دو مقدار کمتر از مقدار مقاومت ویژه گزارش شده توسط هولزه و همکارانش (۱۰ Ω) می‌باشد که سیستم مشابهی برای سنتز به کار برده‌اند ولی در کار حاضر با افزایش اسید به سیستم، تاثیر مثبت افزودن آن در کاهش مقاومت الکتریکی اثبات می‌شود [۲۰].

۳-۳- بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی

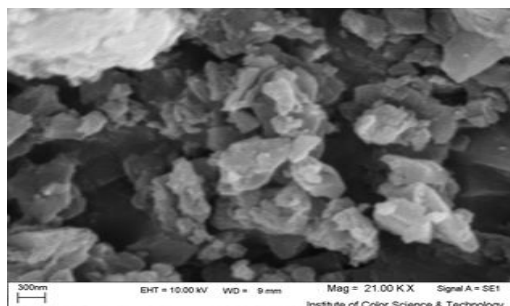
شکل ۳ (الف تا ت) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از دو نمونه بهینه را در دو مقیاس متفاوت نشان می‌دهد. میکروگراف‌های الکترون روبشی برای نمونه PA₆، یک ریخت‌شناسی گرانولی و ریز



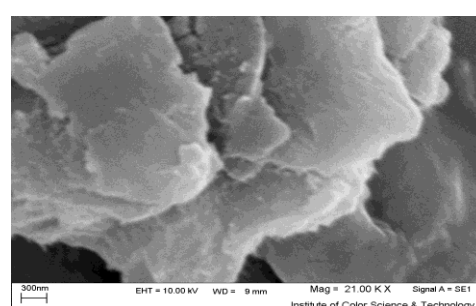
(ب)



(الف)



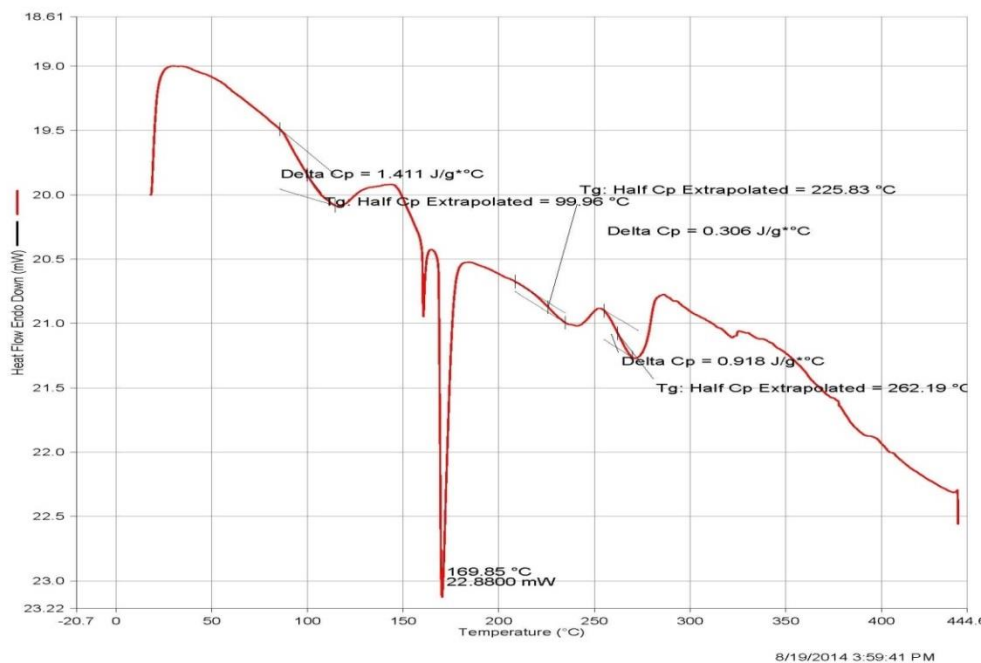
(ت)



(پ)

شکل ۳: تصاویر میکروسکوپی پلی آنیلین‌های سنتز شده به روش امولسیون معکوس.

الف و پ نمونه PA₅; ب و ت نمونه PA₆.



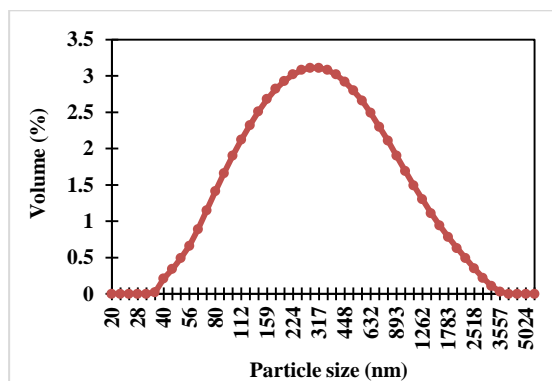
شکل ۴: گرمانگاشت‌های (DSC) نمک پلی آنیلین نمونه PA₅.

۴- نتیجه‌گیری

پلی آنیلین دوپ شده با اسید هیدروکلریک به روش امولسیونی معکوس تهیه شد. در این پلیمریزاسیون در شرایط بهینه از بنزوئیل پراکساید به عنوان یک اکسید کننده، حلال دو جزئی غیرقطبی شامل تولوئن و ۲- پروپانل در حضور اسید هیدروکلریک و همچنین نمک سدیم دودسیل بنزن سولفونات هم به عنوان دوپانت و هم به عنوان ماده فعال سطح، استفاده شد. نتایج بیان‌گر امکان تهیه نمک‌های پلی آنیلین با بازده و رسانایی قابل قبول می‌باشد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی از پلی آنیلین سنتز شده ریخت شناسی با ماهیت صفحه‌ای نوک تیز و ساختار لایه‌ای نشان داد. به علاوه این تصاویر نشان داد با افزایش غلظت دوپنت شکل ذرات سنتز شده تغییر کرده است. دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) پلیمر حاصله معادل ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد با کمک تحلیل DSC (گرماسنجی روبشی تفاضلی) به دست آمد. نتایج آنالیز DLS (آنالیز تفرق نور) برای نمونه بهینه نشان داد. متوسط اندازه ذرات ۳۰۰ نانومتر است. همچنین مقایسه نمونه‌ها نشان داد رسانایی تحت تاثیر اثر غلظت دوپنت افزایش پیدا می‌کند.

۵- تعیین اندازه ذره و توزیع آن

یکی از عامل‌های بسیار مهم در بررسی یک سامانه امولسیونی اندازه ذرات تولید شده و توزیع آن می‌باشد. شکل ۵ نتایج حاصل از آزمون تفرق نور دینامیکی (DLS) نمونه PA₆ را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۵ دیده می‌شود توزیع اندازه ذرات به صورت تک قله‌ای بوده و متوسط اندازه ذرات پلی آنیلین سنتز شده ۳۰۰ نانومتر می‌باشد.



شکل ۵: آنالیز تفرق نور نمونه PA₆.

۵- مراجع

1. J. D. Stenger-Smith, Intrinsically electrically conducting polymers: synthesis, characterization, and their applications. *Prog. Polym. Sci.* 23(1998), 57-79.
2. N. Gospodinova, L. Terlemezyan, Conducting polymers prepared by oxidative polymerization: polyaniline. *Prog. Polym. Sci.* 23(1998), 1443-1484.
3. K. F. Schoch, Jr. Update on electrically conductive polymers and their applications. *IEEE Electric Insulat Mag.* 10(1994), 29-32.
4. N. Gospodinova, L. Terlemezyan, Conducting polymers prepared by oxidative polymerization polyaniline. *Prog. Polym. Sci.* 23(1998), 1443-84.
5. D. Kumar, R. C. Sharma, Advances in conductive polymers. *Eur. Polym. J.* 34(1998), 1053-1060.
6. G. G. Wallace, P. R. Teasdale, G. M. Spinks, L. A. P. Kane - Maguire, Conductive electroactive polymers :Intelligent polymer systems, Third Edition CRC Press, (2008), 59-75.
7. S. Baytekin, Synthesis and characterization of polypyrrole nanoparticles and their nanocomposites with polypropylene. M.Sc. thesis, Middle East Technical University, 2009.
8. M. Jaymand, Recent progress in chemical modification of polyaniline. *Prog. Polym. Sci.* 38(2013), 1287-1306.
9. S. Bhadra, N. K. Singha, D. Khastgir, Effect of aromatic substitution in aniline on the properties of polyaniline. *Eur. Polym. J.* 44(2008), 1763-1770.
10. S. Bhadra, D. Khastgir, N. K. Singha, J. H. Lee, Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. *Prog. Polym. Sci.* 34(2009), 783-810.
11. J. Yang, Bo. Weng, Inverse emulsion polymerization for high molecular weight and electrically conducting polyanilines. *Synthetic Met.* 159(2009), 2249-2252.
12. P. Swapna Rao, D. N. Sathyanarayana, S. Palaniappan, Polymerization of aniline in an organic peroxide system by the inverted emulsion process. *Macromol.* 35(2002), 4988-4996.
13. S. Bhadra, N. K. Singha, D. Khastgir, Electrochemical synthesis of polyaniline and its comparison with chemically synthesized polyaniline. *J Appl. Polym. Sci.* 104(2007), 1900-1904.
14. S. Palaniappan, A. John, Polyaniline materials by emulsion polymerization pathway. *Prog. Polym. Sci.* 33(2008), 732-758
15. E. Marie, R. Rothe, M. Antonietti, K. Landfester, Synthesis of polyaniline particles via Inverse and Direct Miniemulsion. *Macromol.* 36(2003), 3967-3973.
16. Q. Zhou, J. Wang, Y. Ma, C. Cong, F. Wang, The relationship of conductivity to the morphology and crystallinity of polyaniline controlled by water content via reverse microemulsion. *Colloid. Polym. Sci.* 285(2007), 405-411.
17. D. Ichinohe, T. Arai, H. Kise, Synthesis of soluble polyaniline in reversed micellar systems. *Synthetic Met.* 84(1997), 75-76.
18. SH. Xing, Y. Chu, X. Sui, Z. Wu, Synthesis and characterization of polyaniline in CTAB/hexanol/water reversed micelle. *J. Mater.Sci.* 40(2005), 215-218.
19. S. Palaniappan, C. A. Amarnath, A novel polyaniline-maleicacid- dodecylhydrogensulfate salt: Soluble polyaniline powder. *React Funct Polym.* 66(2006), 1741-1748.
20. S. Shreepathi, R. Holze, Spectroelectrochemical investigations of soluble polyaniline synthesized via new inverse emulsion pathway. *Chem. Mater.* 17(2005), 4078-4085.
21. J. E. Osterholm, Y. Cao, F. Klavetter, P. Smith, Emulsion polymerization of aniline. *Synthetic Met.* 55-57(1993), 1034-1039.
22. CH. Srinivas, D. Srinivasu, B. Kavitha, N. Narsimlu, K. Siva Kumar, Synthesis and characterization of nano size conducting polyaniline. *IOSRJAP.* 1(2012), 12-15.
23. Y. Wei, G-W. Jang, K. F. Hsueh, E. M. Scherr, A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, Thermal transition and mechanical properties of films of chemically prepared polyaniline. *Polymer.* 33(1992), 314-322.