



مطالعه عوامل مؤثر بر رسانایی نانوذرات پلی پیرول (دوپ شده با کلرید آهن III) تهیه شده به روش پلیمریزاسیون امولسیون

فاطمه خادم^۱، ملیحه پیشواپی^{۲*}، فرهود نجفی^۲، مهدی سلامی کلجاهی^۲

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی پلیمر، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران، صندوق پستی: ۵۱۳۳۵-۱۹۹۶

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

۳- دانشیار دانشکده مهندسی پلیمر، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران، صندوق پستی: ۵۱۳۳ - ۱۹۹۶

تاریخ دریافت: ۹۴/۸/۶ تاریخ پذیرش: ۹۴/۱۲/۱۸ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۵/۹/۲۰

چکیده

در این پژوهش نانوذرات شبه کروی پلی پیرول با ابعاد کوچک‌تر از ۱۰۰ نانومتر با کمک آغازگر کلرید آهن III که هم‌زمان نقش دوپانت را برای پلیمر ایفا می‌کند، به روش پلیمریزاسیون امولسیونی تهیه شدند. ساختار شیمیایی پلی پیرول با استفاده از آزمون طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه تأیید شد؛ شکل و ابعاد نانوذرات پلی پیرول نیز از طریق تصاویر میکروسکوپ الکترونی مورد بررسی قرار گرفت. آزمون پراش پرتو ایکس جهت شناسایی نظم ساختاری و آزمون هدایت‌سنجی الکتریکی چهار نقطه‌ای برای اندازه‌گیری میزان رسانایی نمونه‌ها انجام شد. در پژوهش حاضر دمای واکنش، غلظت آغازگر و نحوه خوراک‌دهی از جمله عوامل مؤثر بر رسانایی پلی پیرول حاصله هستند که بررسی شده‌اند. در این پژوهش بسادگی بدون استفاده از تجهیزات پیچیده سنتز و یا به کارگیری مواد اولیه متفاوت، با بهینه‌سازی شرایط واکنش محصولی با رسانایی 8.5 S/cm به دست آمد. به علاوه اثر گذشت زمان بر رسانایی محصول بررسی شده است.

واژه‌های کلیدی: پلی پیرول، پلیمریزاسیون امولسیونی، رسانایی، کلرید آهن III، دمای واکنش.

Study of Effective Factors on the Conductivity of Polypyrrole Nanoparticles (Doped with FeCl₃) Synthesized via Emulsion Polymerization

F. Khadem¹, M. Pishvaei^{2*}, F. Najafi², M. Salami-Kalajahi¹

¹ Department of Polymer Engineering, Sahand University of Technology, P. O. Box: 51335-1996, Tabriz, Iran,

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

Received: 28-10-2015

Accepted: 08-03-2016

Available online: 10-12-2016

Abstract

In this study, spherical-like polypyrrole nanoparticles with diameter smaller than 100 nm were synthesized via emulsion polymerization using FeCl₃ as dopant and initiator simultaneously. Chemical structure of polypyrrole was confirmed with FTIR spectra. Furthermore, the morphology and the size of polypyrrole nanoparticles were investigated by SEM images. The structural order of samples was investigated using XRD analysis and the conductivity of samples was measured by four point probe method. In this work, effective factors on the conductivity of resulted polypyrrole including reaction temperature, initiator concentration and feeding strategy were investigated. In this study, without the use of complex equipment of synthesis or the use of different raw materials simply by optimizing the reaction conditions, a product with a conductivity of 8.5 S/cm was obtained. Moreover the aging effect on the conductivity of product was discussed. J. Color Sci. Tech. 10(2016), 145-154©. Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Polypyrrole, Emulsion polymerization, Conductivity, FeCl₃, Reaction temperature.

۱- مقدمه

امولسیون سنتز شدند. محصول سنتز امولسیون علاوه بر اینکه به صورت نانوذرات به دست می‌آید، به دلیل پراکندگی در آب (لاتکس) قابلیت فرآیندپذیری دارد؛ از جمله اینکه می‌تواند مستقیماً در فرآیند چاپ به کار گرفته شود.

علاوه بر این، در سال‌های اخیر تلاش‌هایی به منظور بهبود خواص پلی‌پیرول سنتز شده به روش پلیمریزاسیون امولسیونی انجام گرفته است از جمله: تغییر نوع و غلظت ماده فعال سطح، نوع و غلظت دوپنت، نوع آغازگر، نوع حلال و غیره. به طور مثال گروهی از محققین در سال ۲۰۱۳ با افزایش غلظت SDS رسانایی پلی‌پیرول را افزایش دادند [۹]. گروه دیگری در سال ۲۰۰۴ نانوذرات پلی‌پیرول دوپه شده با مشتقات آلکیلی بنزن سولفونیک اسید را تهیه کردند و نشان دادند که پلی‌پیرول دوپه شده با دوپنت شامل زنجیر آلکیلی کوتاه، رسانایی بالاتری نسبت به دوپنت دارای زنجیر آلکیلی بلند نشان می‌دهد [۱۰]. در تحقیقی که در سال ۲۰۱۱ انجام شده با به‌کارگیری دو آغازگر $FeCl_3$ و APS، ریخت‌شناسی نانوذرات پلی‌پیرول از کروی به رشته‌ای تغییر کرده است [۱۱]. در سال ۲۰۰۹ با به‌کارگیری حلال‌های دیگری غیر از آب، ریخت‌شناسی‌های مختلفی به دست آمده است [۱۲]. گروهی دیگر نیز در سال ۲۰۰۸ با افزودن n-آمیل الکل به عنوان پایدارکننده به سیستم میکروامولسیونی، رسانایی نانوذرات پلی‌پیرول را به ۹.۶ S/cm رساندند [۱۳].

در اغلب تحقیقات گذشته درباره سنتز امولسیونی پلی‌پیرول که در بالا به آنها اشاره شد با تغییر مواد اولیه، خواص محصول را بهبود بخشیدند ولی در پژوهش حاضر فقط از طریق تغییر شرایط واکنش (دمای واکنش، نحوه خوراک‌دهی و غلظت آغازگر)، رسانایی محصول نهایی افزایش یافته است. همچنین درباره تأثیر گذشت زمان بر رسانایی پلی‌پیرول که در تحقیقات گذشته کمتر به آن پرداخته شده است، بحث می‌شود.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

مونومر پیرول (C_4H_5N)، آغازگر کلرید آهن III ($FeCl_3$) که هم‌زمان نقش دوپنت را نیز ایفاء می‌کند و ماده فعال سطح سدیم دودسیل سولفات ($C_{12}H_{25}NaO_4S$) با نام اختصاری SDS همگی ساخت شرکت مرک، همانگونه که خریداری شدند مورد استفاده قرار گرفتند. از آب مقطر به عنوان محیط واکنش و از متانل صنعتی جهت شستشوی محصول استفاده شده است.

جهت بررسی ریخت‌شناسی و ابعاد ذرات محصول، میکروسکوپ الکترونی روبشی^۱ ساخت شرکت لئو^۲ مدل 1755VP با ولتاژ شتابی

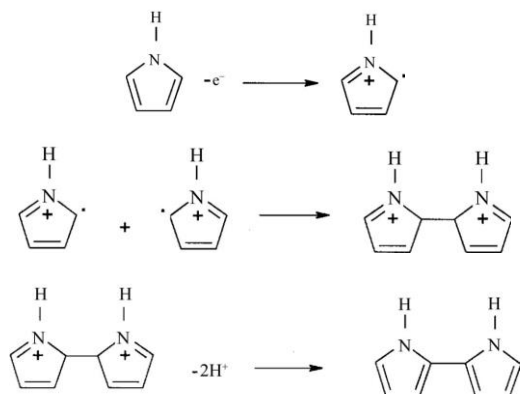
در قرن حاضر پلیمرهای رسانا یعنی موادی که علاوه بر حفظ خواص عمومی پلیمرها، دارای خواص الکتریکی و مغناطیسی نیز باشند، بسیار مورد توجه قرار گرفتند. امروزه پلیمرهای رسانا در زمینه‌های متنوعی از جمله منسوجات، الکترونیک، ساختارهای هوشمند و پزشکی کاربرد دارند. پلیمرهای عایق را می‌توان از طریق پوشش‌دهی ماده رسانا و یا افزودن مواد رسانا (اکسیدهای فلزی یا گرافیت و گرافن) و ساخت کامپوزیت به ماده‌ای نیمه‌رسانا تبدیل کرد، اما هر دو روش محدودیت‌هایی دارند و غالباً خواص مکانیکی پلیمر اصلی را تضعیف می‌کنند. لذا در عمل، استفاده از پلیمرهایی که خود دارای خاصیت رسانایی باشند مزایای فراوانی دارند. همه پلیمرهای ذاتاً رسانا مجموعه‌ای از ساختارهای مولکولی مشابه هستند یعنی در همه آنها پیوندهای دوگانه مزدوج وجود دارد و این ساختار، امکان رسانا کردن آنها را فراهم می‌کند. در واقع هم‌پوشانی اوربیتال π مولکول‌های مجاور (الکترون‌های غیرمستقر در طول کل زنجیر) زمینه رسانایی الکتریکی را فراهم می‌آورند [۱]. با عملیات دوپه کردن، برخی از پیوندهای دوگانه آزاد می‌شوند و ابرهای الکترونی در طول زنجیر تحرک پیدا می‌کنند. البته مهم‌ترین نقطه ضعف پلیمرهای رسانا فرآیندپذیری ضعیف آنها می‌باشد [۲]. ویژگی جالب این نوع پلیمرها کنترل میزان رسانایی آنهاست؛ یعنی می‌توان با دوپه کردن، رسانایی آنها را از حد یک عایق تا حد یک فلز تغییر داد [۳]. این ویژگی جالب (تغییر میزان رسانایی) مختص پلیمرهای رساناست و بر خلاف فلزات است که میزان رسانایی آنها ثابت و مشخص می‌باشد.

در میان پلیمرهای ذاتاً رسانا، پلی‌پیرول به دلیل پایداری زیست‌محیطی، پلیمریزاسیون آسان و کاربرد گسترده در حسگرهای گازی، ابزارهای الکتروکرومیک و باتری‌ها، ابرخازن‌ها، الکترودها، صفحه نمایش‌ها و حفاظت در برابر خوردگی، شاخص‌ترین است [۴]. اخیراً بخش عمده‌ای از کوشش‌ها صرف تهیه ذرات پلی‌پیرول در ابعاد نانومتری شده است تا فرآیندپذیری آن را بهبود بخشیده و کاربردهایش را گسترده‌تر کند. علاوه بر این برای کاربردهای میکروالکترونیکی لازم است پلی‌پیرول به صورت نانوذرات تولید شود. تحقیقات متنوعی در زمینه تهیه نانوذرات کولپلمری پلی‌پیرول [۵] یا تهیه نانوذرات پلی‌پیرول از طریق روش‌های الکتروشیمیایی [۶] و برخی روش‌های دیگر از جمله آنزیمی، بین سطحی و الگویی [۷] و امولسیونی معکوس [۸] انجام گرفته است. البته میزان رسانایی کولپلمرهای پلی‌پیرول نسبت به پلی‌پیرول خالص بسیار کمتر می‌باشد. همچنین در پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی و سطحی، راکتور و تجهیزات خاصی برای انجام واکنش لازم است. در پلیمریزاسیون آنزیمی و الگویی نیز باید از یک ماده خارجی در سنتز استفاده کرد؛ ولی در پژوهش حاضر نانوذرات پلی‌پیرول، به سادگی و بدون استفاده از هیچ گونه پیش ماده‌ای (به‌عنوان الگو) از طریق روش پلیمریزاسیون

1- Scanning Electron Microscopy (SEM)

2. Leo

تشکیل مایسل برای SDS حدود ۸ میلی-مولار است. سپس ۱ میلی-لیتر مونومر به مخلوط واکنش اضافه می‌شود تا پس از پخش مناسب، امولسیون یکنواختی شکل بگیرد. دمای واکنش نیز توسط حمام آب ثابت نگه داشته می‌شود. محلول آغازگر (FeCl₃) به صورت قطره قطره (در نمونه P-4 به صورت یکجا) وارد مخلوط واکنش می‌شود. در طی واکنش، رنگ مخلوط سیاه می‌شود که نشان‌دهنده تشکیل ذرات پلی پیرول است. طبق مراحل نشان داده شده در شکل ۱ نخستین مرحله پلیمریزاسیون، اکسایش مونومر و تشکیل رادیکال کاتیون می‌باشد. سپس رادیکال کاتیون‌ها جفت می‌شوند. به همین ترتیب اتصال مونومر پیرول به الیگومر تولید شده در مرحله قبل، موجب رشد زنجیر می‌شود [۱۴]. همان‌طور که شکل ۱ نشان می‌دهد برای تشکیل هر پیوند پیرول-پیرول دو یون آغازگر Fe³⁺ لازم است تا مونومر پیرول را به رادیکالی کاتیونی تبدیل کند و خودش به Fe²⁺ تبدیل شود.



شکل ۱: سازوکار پلیمریزاسیون پلی پیرول.

پس از سپری شدن ۳ ساعت، برای توقف واکنش، مقدار زیادی متانل به مخلوط افزوده می‌شود. محصول چندین مرتبه با آب مقطر و متانل شستشو داده شد تا ناخالصی‌ها حذف شوند. سپس محصول به مدت ۲۴ ساعت در آون خلاء قرار گرفته تا مونومر و حلال باقی‌مانده بدون حرارت دادن تبخیر شوند. در انتها بازده واکنش‌ها به روش وزن‌سنجی^{۱۲} محاسبه شده اند که این مقادیر با مقادیر بازده ذکر شده در مراجع [۴، ۱۵] قابل مقایسه می‌باشد. البته درصد تبدیل مونومر در هر واکنش نزدیک به ۱۰۰ درصد می‌باشد.

جزئیات تهیه نمونه‌های پلی پیرول و بازده هر واکنش در جدول ۱ آورده شده است. دو نمونه P-1 و P-2 در دمای اتاق و نحوه خوراکی مشابه سنتز شدند و فقط مقدار آغازگر استفاده شده در سنتز آنها متفاوت می‌باشد. دو نمونه P-3 و P-4 با مقادیر یکسانی از

۱۰ kV استفاده شد. نمونه‌ها به صورت پودر خشک بودند و از طریق لایه‌نشانی با طلا آماده شدند.

ساختار شیمیایی پلی پیرول از طریق طیف‌سنجی تبدیل فوریه زیر قرمز^۱ تأیید شد. این آزمون با استفاده از دستگاه طیف‌سنجی ساخت شرکت پرکین اِلمِر^۲ مدل اسپکتروم یک^۳ در محدوده اعداد موجی ۴۵۰ - ۴۰۰۰ cm⁻¹ با قدرت تفکیک^۴ ۴ cm⁻¹ انجام شد. از نمونه کاملاً پودر شده قرص‌های نازکی تحت فشار تهیه شد و سپس بین یک زوج از صفحات نمکی برمید پتاسیم^۵ قرار داده شد. صفحات مزبور در یک نگهدارنده در دستگاه طیف‌سنج قرار داده شدند و به‌طور متوسط برای هر نمونه ۱۶ بار پویش انجام شد.

مقادیر رسانایی نمونه‌ها از طریق محاسبه مقاومت سطحی قرص‌های تهیه‌شده (به ضخامت ۲ میلی‌متر) از پودر پلی پیرول تحت فشار ۲۰ bar، با استفاده از دستگاه هدایت‌سنج چهار نقطه‌ای^۶ ساخت شرکت سیگناتون^۷ و دو دستگاه الکترومتر ساخت شرکت کیت لی^۸ اندازه‌گیری شدند. قسمت اصلی این دستگاه شامل چهار شاخک بسیار ظریف به فواصل خیلی کم از یکدیگر می‌باشد. عملکرد دستگاه بدین نحو می‌باشد که یکی از الکترومترها جریان معینی را از طریق شاخک‌های اول و آخر به نمونه اعمال می‌کند و الکترومتر دیگر از طریق دو شاخک میانی، ولتاژ ناشی از جریان اعمال شده به نمونه را اندازه می‌گیرد؛ بدین ترتیب مقاومت‌های اضافی حذف می‌شوند. دقت اندازه‌گیری این دستگاه تا ۱۰^{-۷} S/cm می‌باشد و مقادیر رسانایی کمتر از این حد را نشان نمی‌دهد. این آزمون طبق استاندارد ASTM C611 انجام شده است.

بررسی نظم ساختاری نیز از طریق تفرق پرتوی ایکس^۹ با استفاده از دستگاه فیلیپس^{۱۰} مدل PW1800 برای تمامی نمونه‌ها در زاویه ۲θ در محدوده ۵ تا ۶۰ درجه و با طول موج λ = ۱,۵۴۰۶ Å (لامپ Cu Kα) در دمای اتاق انجام شد. سرعت پویش معادل با ۰,۰۴ درجه بر ثانیه و ولتاژ و جریان استفاده‌شده به ترتیب برابر با ۴۰ kV و ۳۰ mA می‌باشد.

۲-۲- روش کار

ابتدا محلول ماده فعال سطح به مقداری که غلظت آن از غلظت بحرانی تشکیل مایسل‌ها^{۱۱} بیشتر باشد، تهیه می‌شود. غلظت بحرانی

- 1- Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)
- 2- Perkin Elmer
- 3- Spectrum one
- 4- Resolution
- 5- KBr
- 6- Four point probe
- 7- Signatone
- 8- Keithly
- 9- X-ray Diffraction (XRD)
- 10- Philips
- 11- Critical molar concentration (cmc)

1- Gravimetry

۳- نتایج و بحث

۳-۱- شناسایی ساختار

پیک‌های نمودار FT-IR در شکل ۲ ساختار شیمیایی پلی‌پیرول را تأیید می‌کنند. پیک حدود 1550 cm^{-1} مربوط به ارتعاش پیوند C=C و پیک در محدوده 1470 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوند C=N است. پیک حدود 1300 cm^{-1} مربوط به ارتعاش پیوند C-H و پیک در محدوده 1250 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات حلقه پیرول می‌باشد. پیک حدود 1040 cm^{-1} مربوط به تغییر شکل در صفحه N^+H_2 می‌باشد. پیک حدود 870 cm^{-1} مربوط به تغییر شکل پیوندهای C-H خارج از صفحه حلقه پیرول است که ناشی از چرخش زنجیر پلیمری می‌باشند. پیک پهن در محدوده عدد موجی 3400 cm^{-1} به ارتعاش کششی پیوند N-H نسبت داده می‌شود ولی می‌تواند ناشی از وجود رطوبت و مولکول‌های آب نیز باشد [۱۵].

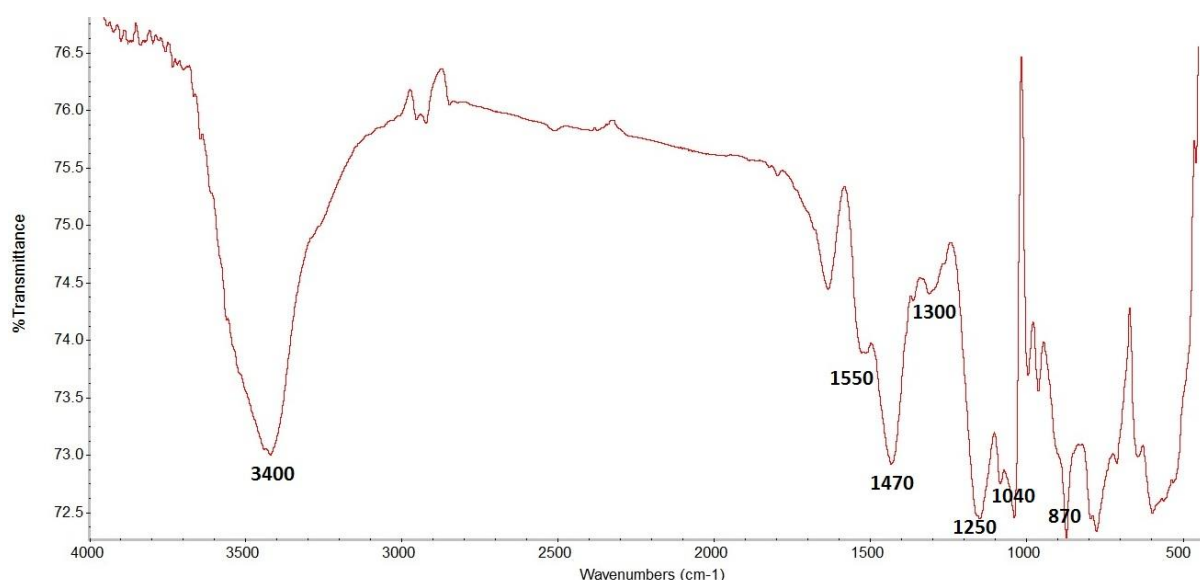
طیف‌های XRD در شکل ۳ که مربوط به نمونه‌های تهیه شده در دماهای مختلف می‌باشند، نشان می‌دهند که پلی‌پیرول سنتز شده ماده‌ای بی‌شکل است و تغییر دمای واکنش اثری بر میزان بلورینگی پلیمرها نداشته است. همه نمونه‌ها در حدود زاویه 2θ درجه پیکی پهن نشان داده‌اند که ناشی از برهم‌کنش پیوندهای $\pi - \pi$ پلی‌پیرول است [۱۶].

مواد اولیه در دمای اتاق سنتز شدند و فقط نحوه خوراک‌دهی آنها متفاوت است. دو نمونه P-5 و P-6 با مقادیر یکسانی از مواد اولیه و نحوه خوراک‌دهی مشابه سنتز شدند و فقط دمای واکنش آنها متفاوت می‌باشد.

جدول ۱: دستورالعمل تهیه نمونه‌ها و بازده هر سنتز.

کد نمونه	مقدار آغازگر FeCl_3 (گرم)	دمای واکنش ($^{\circ}\text{C}$)	میزان ورودی آغازگر (ml/min)	بازده واکنش (%)
P-1	۵,۵۵	۲۵	۱۲,۵	۲۱,۶
P-2	۲	۲۵	۱۲,۵	۱۷,۸
P-3	۲,۴	۲۵	۱۲,۵	۲۰,۷
P-4	۲,۴	۲۵	یک‌جا	۲۳,۹
P-5	۵,۵۵	۴۰	۱۲,۵	۲۲,۴
P-6	۵,۵۵	صفر	۱۲,۵	۲۰,۶

* در همه سنتزها ۲۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر و ۱ میلی‌لیتر مونومر پیرول و ۰,۰۶ گرم فعال سطح SDS استفاده شده است.

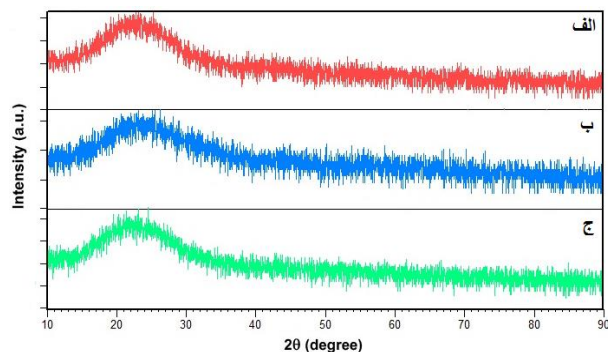


شکل ۲: نمودار FT-IR پلی‌پیرول (دوب شده با کلرید آهن III) نمونه P-1.

تصاویر SEM در شکل ۵ نیز نشان می‌دهند ریخت‌شناسی همه نمونه‌های پلی‌پیرول سنتز شده شبه کروی است و ابعاد ذرات آن کمتر از ۱۰۰ نانومتر می‌باشد. شرایط مختلف سنتز تأثیر چندانی بر شکل کروی ذرات نداشته و فقط ابعاد ذرات تحت تأثیر دما قرار گرفته‌اند. همچنین نحوه خوراک‌دهی نیز بر یکنواختی ابعاد ذرات مؤثر بوده است.

همان‌طور که مقایسه تصاویر SEM نمونه‌های P-3 و P-4 در شکل ۵ نشان می‌دهد اگر آغازگر یک‌جا وارد راکتور واکنش شوند ذراتی با ابعاد متفاوت حاصل می‌شوند ولی اگر از پمپ تزریق (با سرعت ۴۰ دور بر دقیقه) برای ورود آغازگر به راکتور واکنش استفاده کنیم، ذرات پلیمری دارای ابعاد یکنواخت و یک‌دست تشکیل می‌شوند.

در صنعت نیز برای کنترل تعداد و ریخت‌شناسی ذرات پلیمری روش خوراک‌دهی تدریجی به کار برده می‌شود. در سیستم پیمان‌های اندازه ذره توسط تغییر غلظت ماده فعال سطح و آغازگر کنترل می‌شود. اما کنترل توزیع اندازه ذرات مشکل است. در حالی که فرآیند نیمه‌پیوسته، امکان کنترل هر دو را فراهم می‌کند. در چنین سیستمی توزیع اندازه ذرات باریک‌تر است و اندازه نهایی ذرات قابل پیش‌بینی است. اگر ۵ تا ۱۰ درصد کل مونومر از ابتدا در سیستم باشد و قبل از ورود بقیه مونومرها واکنش پلیمرشدن مونومر پیش تغذیه کامل شود، سیستم نیمه‌پیوسته نامیده می‌شود که در شکل ۶ مراحل آن نشان داده شده است [۱۸]. تغییر در سرعت خوراک‌دهی مونومر به امولسیون، غلظت مونومر و ماده فعال سطح و آغازگر و توزیع آنها بین تغذیه اولیه راکتور و جریان خوراک، اثر مهمی در نتیجه توزیع اندازه ذرات دارد [۱۹].

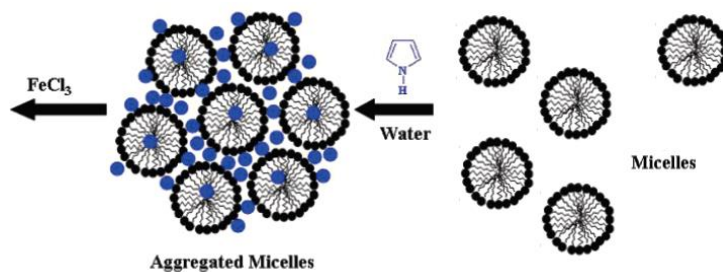
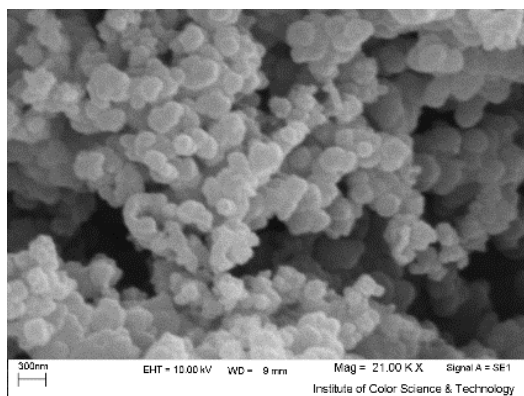


شکل ۳: نمودار XRD پلی‌پیرول (دوپ شده با کلرید آهن III) سنتز شده در سه دمای مختلف (الف) نمونه P-5 (ب) نمونه P-1 (ج) نمونه P-6.

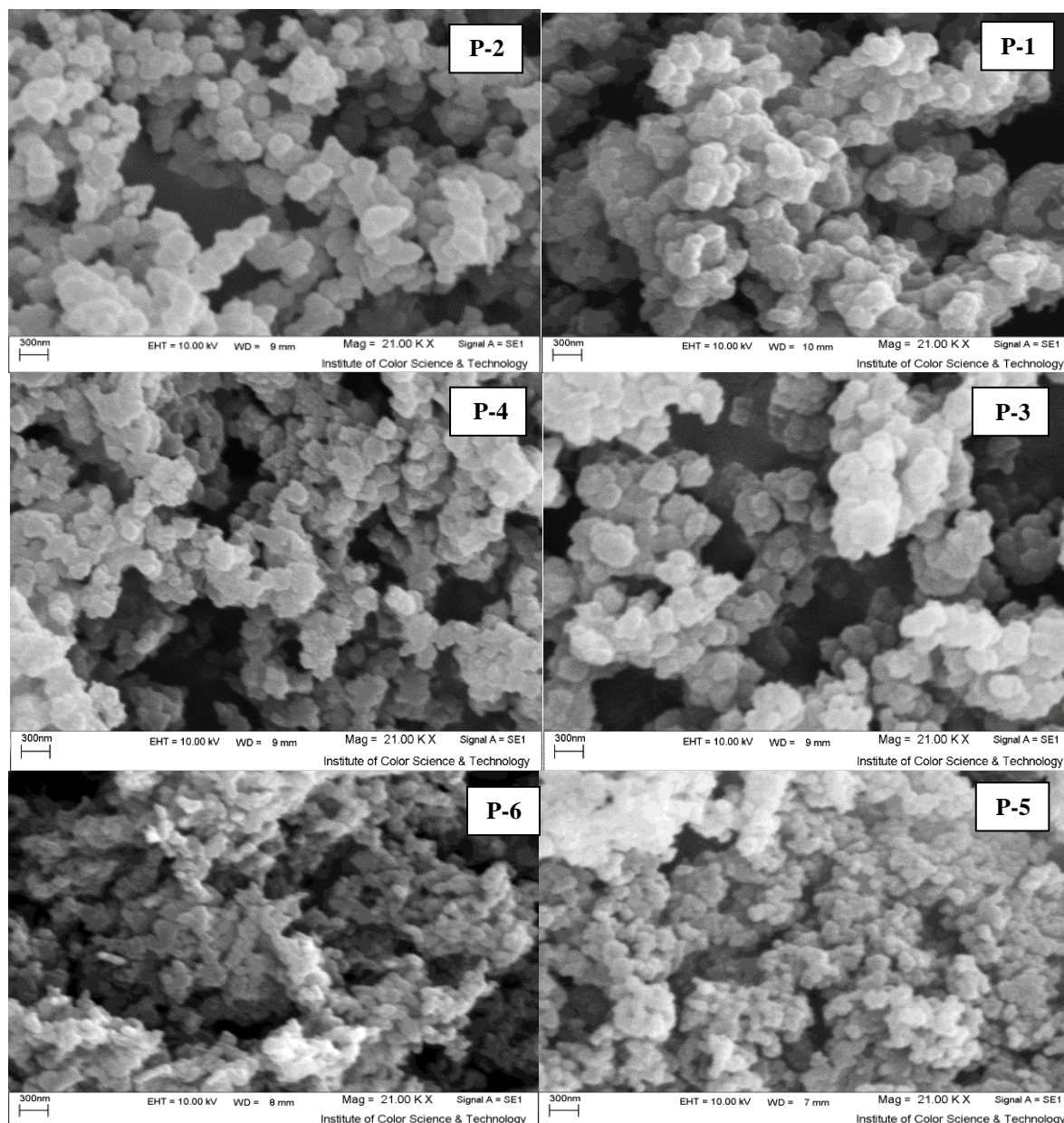
طیف XRD از این سه نمونه تا زاویه $2\theta = 90^\circ$ گرفته شد تا از عدم حضور ترکیبات آهن در محصول پلیمری و تأثیرگذاری آن بر رسانایی اطمینان حاصل گردد. همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود هیچ‌گونه پیک تیز مربوط به $FeCl_3$ یا ترکیبات دیگر آهن در طیف مشاهده نمی‌شود.

۳-۲- ریخت‌شناسی

در سنتز پلی‌پیرول با استفاده از SDS و $FeCl_3$ ، ذرات پلیمری باردار تشکیل می‌شوند و چون ناپایدار هستند به صورت کره‌های بی‌شکل تجمع می‌کنند. برهم‌کنش بین ماده فعال سطحی آنیونی (SDS) و پیروول باعث تجمع مایسل‌ها و کنترل رشد نانوذرات پلی‌پیرول به صورت کروی می‌شود [۱۷] که در شکل ۴ نشان داده شده است.



شکل ۴: تشکیل ساختار کروی در فرآیند سنتز امولسیون.



شکل ۵: ریخت‌شناسی نمونه‌های پلی‌پیرول (دوپ شده با کلرید آهن III)، P-1 و P-2: سنتز شده با مقادیر متفاوت آغازگر، P-3، P-4: سنتز شده با نحوه خوراک‌دهی متفاوت، P-5 و P-6: سنتز شده در دمای متفاوت.

۳-۳- رسانایی

جدول ۲ رسانایی نمونه‌های پلی‌پیرول را نشان می‌دهد. میزان رسانایی به دست آمده در کار حاضر در مقایسه با تحقیق مشابهی که از همین مواد اولیه استفاده کرده بودند و به رسانایی 10^{-4} S/cm الی 10^{-6} S/cm رسیده‌اند، بسیار بالاتر می‌باشد [۲۰]. نمونه‌های P-1 و P-5 و P-6 به منظور بررسی اثر دمای واکنش با هم مقایسه می‌شوند. نمونه‌های P-1 و P-2 برای بررسی اثر مقدار آغازگر به کار رفته در واکنش با هم مقایسه شده و نمونه‌های P-3 و P-4 نیز جهت بررسی

اثر نحوه خوراک‌دهی با هم مقایسه می‌شوند که در ادامه به بررسی این عوامل مؤثر بر رسانایی می‌پردازیم.

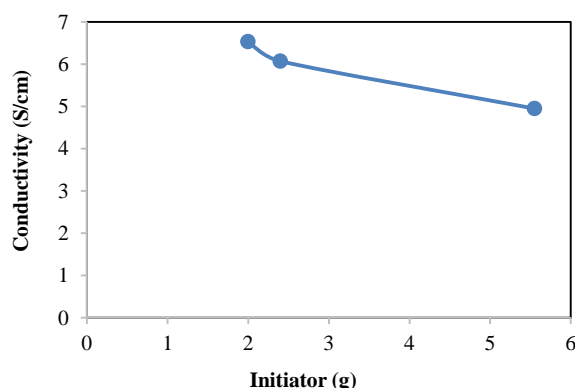
جدول ۲: رسانایی نمونه‌های پلی‌پیرول.

کد نمونه	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6
رسانایی (S/cm)	۴,۹۵	۶,۸۳	۶,۰۷	۱,۰۱	۲,۹۱	۸,۴۸

زنجیره‌های پلیمری طولی‌تری است و رسانایی بالاتری نشان می‌دهد. علاوه بر این، سرعت واکنش پلیمریزاسیون امولسیون (Rp) طبق رابطه ۲ که بیانگر سینتیک واکنش پلیمریزاسیون امولسیون (برگرفته از معادله اسمیت-اوارت) است با غلظت آغازگر (II) نسبت مستقیم دارد [۱۹].

$$R_p = K [I]^{2/5} [E]^{3/5} [M] \quad (2)$$

در رابطه ۲ M و E بترتیب نشانگر مونومر و امولسیفایر هستند. از آنجایی که سرعت پلیمریزاسیون کمتر منجر به تشکیل پلی‌پیرولی با نقایص ساختاری کمتر می‌شود [۲۱] لذا با کاهش مقدار آغازگر مصرفی در نمونه P-2 محصولی با رسانایی بالاتر به دست می‌آید.

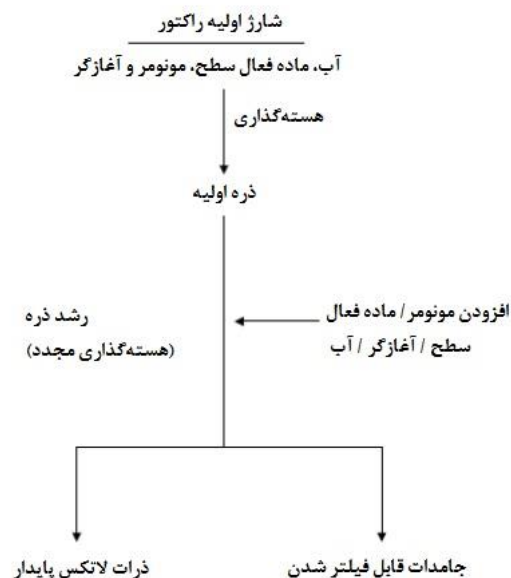


شکل ۷: نمودار رسانایی پلی‌پیرول برحسب مقدار آغازگر به کار رفته در سنتز.

۳-۳-۲- نحوه خوراک‌دهی

نتایج جدول ۲ نشان می‌دهد که نمونه‌های P-3 و P-4 که با شرایط مشابه سنتز شدند و فقط به علت تغییر نحوه ورود آغازگر به آنها، دارای رسانایی بسیار متفاوتی می‌باشند.

همان‌طور که در بخش قبلی بیان شد، در پلیمریزاسیون زنجیره‌ای امولسیونی، طول زنجیر پلیمری و وزن مولکولی با غلظت آغازگر رابطه عکس دارد؛ لذا با ورود تدریجی آغازگر، زنجیره‌های پلیمری بلندتری شکل می‌گیرند. همچنین، تعداد کل ذرات در لاتکس نهایی نیز متناسب با غلظت آغازگر ورودی به واکنش است [۱۸]. بنابراین وجود مقدار کمتری آغازگر در ابتدای واکنش به معنی تعداد نقاط هسته‌گذاری کمتر می‌باشد در حالی که کل مونومر از ابتدا در واکنش حضور دارد، لذا تقسیم مقدار ثابت مونومر بین تعداد هسته‌های کمتر منجر به تشکیل زنجیره‌های طولی‌تر می‌شود و طول زنجیر بیشتر براساس سازوکار رسانایی تونلی، منجر به رسانایی بیشتر خواهد شد [۲۳].



شکل ۶: فرآیند پلیمریزاسیون امولسیونی نیمه‌پیوسته [۱۹].

۳-۳-۱- غلظت آغازگر

همان‌طور که شکل ۷ نشان می‌دهد هر چه مقدار آغازگر کمتری وارد واکنش شود، رسانایی محصول بیشتر خواهد بود. رسانایی پلیمرهای رسانا به دو سازوکار نسبت داده می‌شود: تونل‌زدن^۱ (انتقال بار درون هر زنجیر) و پرش^۲ (انتقال بار از یک زنجیر به زنجیر دیگر) [۲۱]. پس برای افزایش رسانایی پلیمر، باید زنجیره‌های پلیمری طولی‌تر و آرایش یافته‌تری شکل بگیرند و مسیر بهتری را برای عبور الکترون‌ها فراهم کنند [۲۲].

تأثیر مقدار آغازگر بر رسانایی پلی‌پیرول حاصله از دو جنبه قابل توجیه است؛ زیرا مقدار آغازگر مصرفی در واکنش، هم بر درجه پلیمریزاسیون و هم بر سرعت پلیمریزاسیون مؤثر است.

براساس رابطه ۱ (برگرفته از رابطه اسمیت-اوارت^۳)، درجه پلیمریزاسیون (طول زنجیر پلیمری) با غلظت آغازگر (II) رابطه عکس دارد [۱۹].

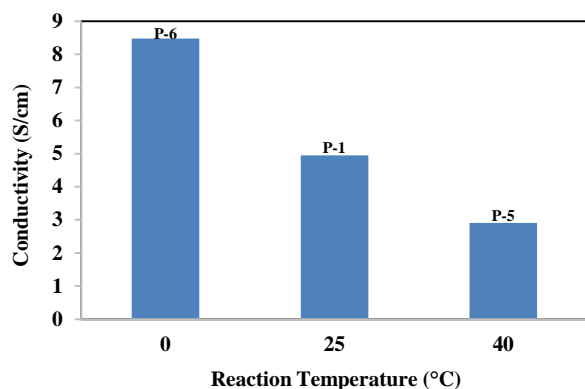
$$X_n \propto [I]^{-0.6} \quad (1)$$

بنابراین با کاهش مقدار آغازگر مصرفی، درجه پلیمریزاسیون بیشتر می‌شود و لذا نمونه P-2 نسبت به نمونه‌های P-1 و P-3 دارای

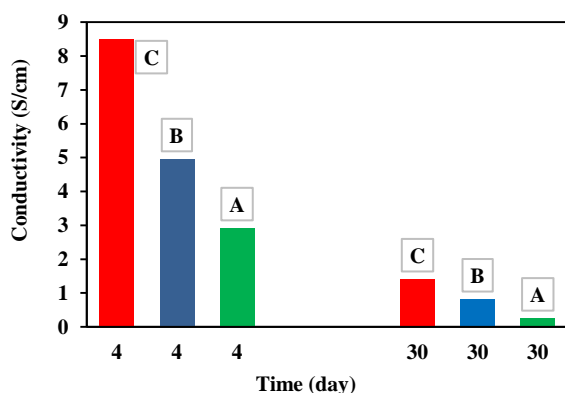
- 1- Tunneling
- 2- Hopping
- 3- Smith and Ewart

به ۰,۷۴ کاهش یافته یعنی طول مزدوج با گذشت زمان کاهش یافته است و این امر، افت رسانایی پلی پیرول را از ۴,۹۵ S/cm به ۰,۸۰۶ S/cm توجیه می‌کند.

تئوری‌های مختلفی برای توجیه روند کاهش رسانایی مطرح شده‌اند که البته در حد حدس و گمان‌اند [۲۷]. برای مثال، واکنش زنجیر اصلی پلیمر با اکسیژن و رطوبت یا تخریب دوپنت منجر به افت غیرقابل بازگشت رسانایی می‌شود. به عبارت دیگر با تجزیه یون مقابل، ساختار پلیمر دچار نقص می‌شود [۲۸]. می‌توان گفت با گذشت زمان، دوپنت از لابه‌لای زنجیرهای پلی پیرول خارج شده یعنی حاملین بار مهاجرت کرده و لذا پلیمر به حالت دوپه نشده باز می‌گردد و دینامیک و وضعیت صفحات زنجیرها به هم می‌خورد. به این ترتیب، صفحات زنجیرها از حالت مسطح خارج شده و عدم استقرار کم می‌شود و در نتیجه طول مزدوج کاهش می‌یابد و رسانایی افت می‌کند [۲۲، ۲۵].



شکل ۸: نمودار رسانایی پلی پیرول (دوپ شده با کلرید آهن III) بر حسب دمای واکنش.



شکل ۹: افت رسانایی نمونه‌های پلی پیرول (دوپ شده با کلرید آهن III) با گذشت زمان؛ (A) نمونه P-5، (B) نمونه P-1 و (C) نمونه P-6.

۳-۳-۳-۳-۳ دمای واکنش

داده‌های رسانایی سنجی در جدول ۲ و شکل ۸ تأیید می‌کنند که با کاهش دمای واکنش، رسانایی پلی پیرول سنتز شده افزایش یافته است. در واقع رسانایی محصول بسیار تحت تأثیر دمای واکنش قرار دارد زیرا برای افزایش رسانایی پلی پیرول، باید زنجیرهای آرایش‌یافته‌ای شکل بگیرند و مسیر بهتری را برای عبور الکترون‌ها فراهم کنند. از آنجایی که واکنش پلیمریزاسیون بسیار سریع اتفاق می‌افتد، هر عاملی که بتواند سرعت واکنش را کاهش دهد (مانند سنتز در دمای پایین)، سبب می‌شود زنجیرهای پلیمری آهسته‌تر رشد کنند و دارای نقایص ساختاری کمتری باشند [۲۴] و این منجر به شکل‌گیری مناسب پیوندهای مزدوج می‌شود و اجازه می‌دهد الکترون‌ها در طول زنجیر پلیمر رسانا به آسانی منتقل شوند [۱۳].

۳-۳-۳-۴ اثر زمان

بقای رسانایی پلیمرهای ذاتاً رسانا یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های مورد نیاز برای استفاده از آنهاست. لذا شناخت عوامل مؤثر بر افت رسانایی نیز مهم است. شکل ۹ افت رسانایی نمونه‌های پلی پیرول سنتز شده (در هر سه دما) را پس از گذشت یک ماه نشان می‌دهد. مقادیر رسانایی مندرج در جدول ۲ به محض تهیه پودر خشک محصول (۴ روز پس از سنتز) اندازه‌گیری شدند. اما نکته حائز اهمیت که در بسیاری مقالات مغفول مانده است افت رسانایی محصول با گذشت زمان می‌باشد.

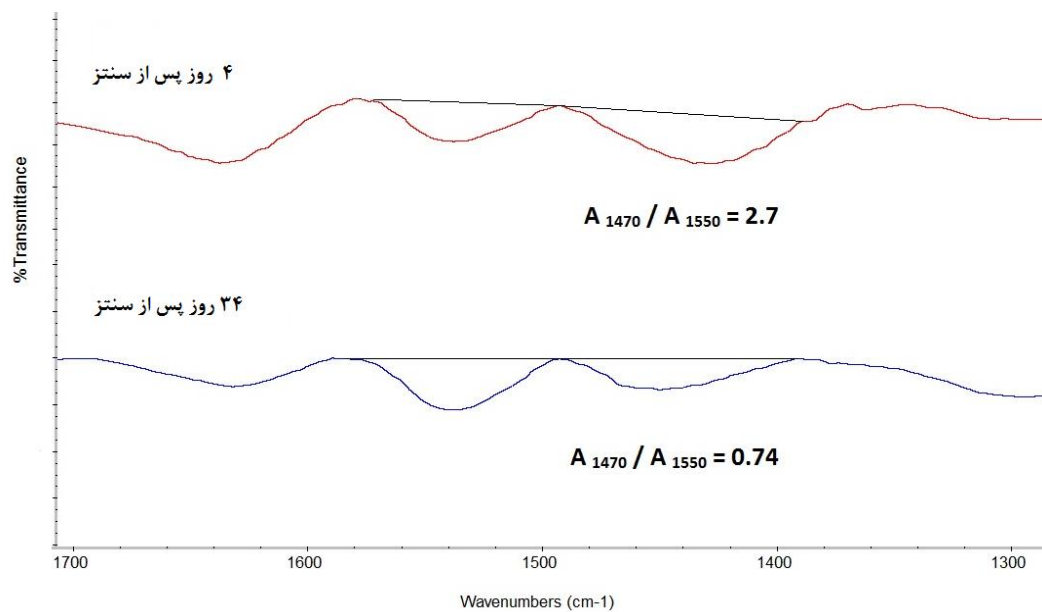
یکی از شاخصه‌های بررسی رسانایی پلی پیرول، طول مزدوج^۱ یا درجه عدم استقرار الکترون^۲ می‌باشد. طول مزدوج، طولی است که پیوند می‌تواند عدم استقرار داشته باشد [۲۵]. بنابراین هر چه زنجیر پلیمری مسطح‌تر شکل بگیرد (یعنی اتصال ایده‌آل مونومرها) رسانایی بیشتر خواهد بود [۲۲].

یک روش کمی برای مقایسه طول مزدوج نمونه‌ها، محاسبه نسبت مساحت زیر پیک ۱۴۷۰ cm⁻¹ به مساحت زیر پیک ۱۵۵۰ cm⁻¹ نمودار FT-IR آن نمونه‌هاست. زیرا این نسبت با رسانایی رابطه مستقیمی دارد [۲۶، ۱۰].

به منظور بررسی تأثیر گذشت زمان بر رسانایی، از نمونه P-1 پس از گذشت یک ماه دوباره طیف FT-IR گرفته شد و این نسبت برای این نمونه مجدداً محاسبه شد. همان‌طور که شکل ۱۰ نشان می‌دهد نسبت A₁₄₇₀ / A₁₅₅₀ نمونه سنتز شده در دمای اتاق از ۲,۷

1- Conjugation length

2- Degree of electron delocalization



شکل ۱۰: تغییرات در نسبت مساحت زیر پیک‌های ۱۴۷۰ و ۱۵۵۰ cm⁻¹ نمودار FT-IR، نمونه P-1 پس از گذشت ۱ ماه از زمان اندازه‌گیری رسانایی آن.

شبه کروی بدست آمده است و نمودارهای XRD نیز نشان می‌دهند ساختار پلی‌پیرول سنتز شده، بی‌شکل است و پیکی پهنی که نشان داده‌است ناشی از برهم کنش پیوندهای $\pi - \pi$ پلی‌پیرول است. نتایج آزمون‌های سنجش رسانایی تأکید می‌کنند که با تغییر شرایط واکنش می‌توان رسانایی پلی‌پیرول حاصله را افزایش داد؛ از جمله اینکه با کاهش دمای سنتز، زنجیرهای پلیمری آهسته‌تر رشد می‌کنند و دارای نقص‌های ساختاری کمتری هستند و این منجر به شکل‌گیری مناسب پیوندهای مزدوج و افزایش رسانایی پلی‌پیرول می‌شود. همچنین با کاهش غلظت آغازگر و خوراک‌دهی تدریجی سرعت پلیمریزاسیون کاهش یافته لذا زنجیرهای پلیمری حاصل دارای نقایص ساختاری کمتری خواهند بود؛ از طرفی کاهش غلظت آغازگر منجر به تشکیل زنجیرهای پلیمری طولی‌تری می‌شود که این دو عامل باعث افزایش رسانایی پلی‌پیرول می‌شوند. بالاترین میزان رسانایی نمونه‌های پلی‌پیرول سنتز شده در این پژوهش حدود ۸,۵ S/cm است که محصول خوراک‌دهی تدریجی آغازگر به راکتور و سنتز در دمای صفر درجه سانتی‌گراد است. به علاوه گذشت زمان تأثیر زیادی بر کاهش رسانایی انواع نمونه‌های سنتز شده نشان داده است که درباره علل آن به کمک فرضیات مختلفی بحث شده است.

تشکر و قدردانی

از همکاری اعضاء محترم مؤسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش که امکانات مورد نیاز این پروژه را فراهم نموده اند، کمال تشکر و سپاسگزاری را داریم.

یک نظریه دیگر این است که رسانایی پلیمرهای رسانا توسط سازوکار پرش بار بین نواحی رسانا کنترل می‌شود؛ لذا پدیدهٔ پیرشدن پلیمر^۱ باعث کاهش ابعاد نواحی رسانا و گسترش نواحی عایق می‌شود. با گذشت زمان، نواحی رسانا آنقدر کوچک می‌شوند که به حدی کمتر از مقدار بحرانی لازم برای سازوکار پرش بار می‌رسند؛ لذا پلیمر رسانا پس از مدتی خاصیت رسانایی خود را از دست می‌دهد [۲۷].

در تحقیقی دیگر نشان داده شده است که پلیمرهای رسانا با سطح دوپه‌شدن بالاتر، رسانایی پایدارتری دارند و نرخ کاهش رسانایی آنها نسبت به زمان آهسته‌تر از پلیمرهای با سطح دوپه‌شدن کمتر است [۲۹]. آنها نشان داده اند که حداکثر میزان افت رسانایی فیلم پلی‌پیرول (تهیه شده به روش الکتروشیمیایی) در ۵۰ روز اول اتفاق می‌افتد؛ یعنی پس از گذشت مدت زمان طولانی، سرعت افت رسانایی کاهش می‌یابد که این نشان‌دهندهٔ دو ناحیهٔ رفتاری در فرآیند پیرشدن پلیمر می‌باشد [۲۵].

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش به منظور بررسی عوامل مؤثر بر رسانایی، ۶ نمونه پلی‌پیرول نانوساختار از طریق پلیمریزاسیون امولسیون سنتز شده است. نمودارهای FT-IR ساختار شیمیایی پلی‌پیرول سنتز شده را تأیید می‌کنند. تصاویر SEM نشان می‌دهند محصول با ریخت‌شناسی

1. Aging

۵- مراجع

1. B. Birjandy, Electrically conducting polymers. *I. J. P. S. T.* 3(1369), 164 - 172.
2. A. Eftekhari, Nanostructured conductive polymers. John Wiley and Sons Ltd. Pub., Cleveland, 2010, 3-15.
3. N. Arsalani, A. Dadras Madani, A. A. Entezami, Doping of Electrically Conducting Polymers. *I. J. P. S. T.* 5(1371), 156 - 167.
4. B. Sevil, K. Zuhail, Synthesis and characterization of polypyrrole nanoparticles and their nanocomposites with poly (propylene). *Macromol. Symp.* 295(2010), 59 - 64.
5. X. G. Li, F. Wei, M. R. Huang, Y. B. Xie, Facile Synthesis and Intrinsic Conductivity of Novel Pyrrole Copolymer Nanoparticles with Inherent Self-Stability. *J. Phys. Chem. B.* 111(2007), 5829 - 5836.
6. J. Y. Koh, Y. Jung, Nanoscale Morphology Control of Conducting Polymers by Cathodic Polymerization Route. *Int. J. Electrochem. Sci.* 8(2013), 10080- 10085.
7. L. Pan, H. Qiu, Ch. Dou, Y. Li, L. Pu, J. Xuand, Y. Shi, Conducting Polymer Nanostructures: Template Synthesis and Applications in Energy Storage. *Int. J. Molecular Sci.* 11(2010), 2636-2657.
۸. ف. سلطانی، م. پیشوایی، سنتز نانو ذرات پلی آنیلین/ دوپانت اسید کلریدریک به روش امولسیون معکوس، نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ، ۹(۱۳۹۴)، ۳۳۳-۳۴۰.
9. J. Hazarika, A. Kumar, Controllable synthesis and characterization of polypyrrole nanoparticles in sodium dodecylsulphate (SDS) micellar solutions. *Synth. Met.* 175(2013), 155 - 162.
10. M. K. Song, Y. T. Kim, B. S. Kim, J. Kim, K. Charand H. W. Rhee, Synthesis and characterization of soluble polypyrrole doped with alkylbenzenesulfonic acids. *Synth. Met.* 141(2004), 315 - 319.
11. Ch. Yang, D. Xiong, H. Wang, Counter-ion Induced Morphological Control of Polypyrrole/Fe₃O₄ Nanocomposites in the Presence of Surfactant CTAB. *Adv. Mat. Research* 239(2011), 1552 - 1557.
12. S.W. Kim, H.G. Cho, C.R. Park, Fabrication of unagglomerated polypyrrole nanospheres with controlled sizes from a surfactant-free emulsion system. *Langmuir* 25(2009), 9030 - 9036.
13. A. Reung-U-Rai, A. Prom-Jun, W. Prissanaroon, S. Ouajai, Synthesis of highly conductive polypyrrole nanoparticles via microemulsion polymerization. *J. Met. Mater. Miner.* 18(2008), 27 - 31.
14. T. A. Skotheim, J. R. Reynolds, Handbook of Conducting Polymers (Third Edition). Taylor & Francis Group, New York, 2007, 263-264.
15. X. Zhang, J. Zhang, W. Song, Zh. Liu, Controllable Synthesis of Conducting Polypyrrole Nanostructures. *J. Phys. Chem. B.* 110(2006), 1158 - 1165.
16. K. Foroutani, B. Pourabbas, M. Sharif, M. Fallahian, S. Khademi, M. Mohammadzadeh, In situ deposition of polythiophene nanoparticles on flexible transparent films: Effect of the process conditions. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 19(2014), 57-65.
17. M. Jinish Antony, M. Jayakannan, Amphiphilic Azobenzenesulfonic Acid Anionic Surfactant for Water-Soluble, Ordered, and Luminescent Polypyrrole Nanospheres. *J. Phys. Chem. B* 111(2007), 12772-12780.
18. M. AL-Bagoury, A. S. El-Layan, E. J. Yaacoub, H. Menzel, Synthesis of Aqueous Polymer Colloids Based on Saccharide Monomers and Alkyl Acrylates Through Emulsion Polymerization, PhD thesis, Cairo University, Egypt, 2005.
19. C. S. Chern, Emulsion polymerization mechanisms and kinetics. *Prog. Polym. Sci.* 31(2006), 443 - 486.
20. M.F. Planche, J. C. Thleblemont, N. Mazars, C. Bidan, Kinetic Study of Pyrrole Polymerization with Iron (III) Chloride in Water. *J. Appl. Polym. Sci.* 52(1994), 1867-1877.
21. E. Nazarzadeh Zaree, Optimization condition for the synthesis of polyaniline nanoparticles by chemical oxidation polymerization under ultrasonic irradiation and inert gas. *J. Appl. Chem. Res.* 13(1389), 83 - 91.
22. R. Ansari, Polypyrrole Conducting Electroactive Polymers: Synthesis and Stability Studies. *Eur. polym. j* 4(2006), 186 - 201.
23. Z. Erlangung, P. Nazaran, Nucleation in Emulsion Polymerization Steps towards a Non-micellar Nucleation Theory, PhD thesis, Potsdam University, Germany, 2008.
24. M.R. Nabid, J. Tabatabaei Rezaei, Z. Hosseini, A novel template-free route to synthesis of poly (3,4-ethylenedioxythiophene) with fiber and sphere-like morphologies. *Mater. Lett.* 84(2012), 128 - 131.
25. G. R. Mitchell, F. J. Davis, C. H. Legge, J. J. Thomson, The effect of dopant molecules on the molecular order of electrically - conducting films of polypyrrole. *Synth. Met.* 26(1998), 247 - 257.
26. J. Hazarika, A. Kumar, Controllable synthesis and characterization of polypyrrole nanoparticles in sodium dodecylsulphate (SDS) micellar solutions. *Synth. Met.* 175(2013), 155 - 162.
27. S. A. Saafan, M. M. Ayad, E. H. El-ghazzawy, The Effect of Preparation conditions on the Growth Rate of Films, the Yield of Precipitated Powder and the DC Conductivity of Polypyrrole. *Turk. J. Phys.* 29(2005), 363 - 370.
28. S. Sakkopoulos, E. Vitoratos, E. Dalas, Conductivity degradation due to thermal aging in conducting polyaniline and polypyrrole. *Synth. Met.* 92(1998), 63 - 67.
29. A. Kaynak, L. Rintoul, G. Graeme, Change of mechanical and electrical properties of polypyrrole films with dopant concentration and oxidative aging. *Mater. Res. Bull.* 35(2000), 813 - 824.