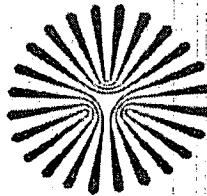


بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

١٨٧٤٤



دانشگاه پیام نور

مرکز تبریز

پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

در رشته شیمی آلی

دانشکده علوم

گروه علمی شیمی

عنوان:

تهیه پلیمر لاتکس (آنیزیدین-وینیل استات- بوتیل متاکریلات)
و بررسی خواص رسانایی، ساختمانی و الکتروشیمیایی آن

اساتید راهنما:

پروفسور علی اکبر انتظامی، دکتر بخشعلی معصومی

استاد مشاور:

دکتر مهناز سرائی

نگارش:

فریبا جمشیدنژاد

مهرماه ۱۳۸۹



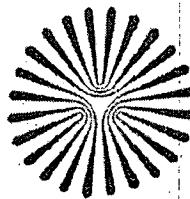
وزارت علوم، تحقیقات و فناوری

پژوهشگاه علوم و فناوری اطلاعات ایران

مرکز اطلاعات و مدارک علمی ایران

۱۵۷۶۹۲

۱۳۹۰/۳/۵



دانشگاه سلام نور

صور تجلیسه دفاع از پایان نامه

دوره کارشناسی ارشد

جلسه دفاع از پایان نامه دوره کارشناسی ارشد خانم / آقای فربیا جمشید نژاد دانشجوی رشته شیمی آلی به شماره
دانشجویی ۱۱۶۹۶۰۸۶۷۱ تحت عنوان تهیه پلیمر لاتکس (آئیزیدین - وینیل استات - بوتیل متاکریلات) و
بررسی خواص رسانایی، ساختمانی و الکتروشیمیایی آن

با حضور هیات داوران در روز سه شنبه مورخ ۱۵/۷/۸۹ ساعت - ۱۵ در محل ساختمان آموزشی برگزار شد و
هیات داوران پس از بررسی، پایان نامه مذکور را شایسته نمره به عدد ۱۹ به حروف

نوزدهمین با درجه **عالی** تشخیص داد.

نام و نام خانوادگی	هیات داوران	مرتبه دانشگاهی	دانشگاه/موسسه	امضاء
۱ آقای دکتر علی اکبر انتظامی	استاد راهنمای	استاد	دانشگاه تبریز	
۲ آقای دکتر بخششعلی معصومی	استاد راهنمای	استادیار	مرکز تبریز	
۳ خانم دکتر مهناز سرابی	استاد مشاور	استادیار	مرکز تبریز	
۴ آقای دکتر مجتبی عباسیان	استاد داور داخلی	استادیار	مرکز تبریز	
۵ آقای دکتر مهرداد مهکام	استاد داور خارجی	دانشیار	تربیت معلم آذربایجان	
۶ خانم دکتر کاملیا نجاتی	ناینده تحصیلات تکمیلی	استادیار	مرکز تبریز	

پیوست ۶ (گواهی اصالت، نشر و حقوق مادی و معنوی اثر)

اینجانب فریبا حبیب‌زاده دانشجوی ورودی سال ۸۷-۸۶ مقطع کارشناسی ارشد رشته سیمی‌آنی گواهی می‌نمایم چنانچه در پایان نامه خود از فکر، ایده و نوشته دیگری بهره گرفته ام با نقل قول مستقیم یا غیر مستقیم منبع و مأخذ آن را نیز در جای مناسب ذکر کرده ام. بدیهی است مسئولیت تمامی مطالبی که نقل قول دیگران نباشد بر عهده خویش می‌دانم و جوابگوی آن خواهم بود.

دانشجو تأیید می‌نماید که مطالب متدرج در این پایان نامه (رساله) نتیجه تحقیقات خودش می‌باشد و در صورت استفاده از نتایج دیگران مرجع آن را ذکر نموده است.

نام و نام خانوادگی دانشجو فریبا حبیب‌زاده
تاریخ و امضاء ۹۰/۱۲/۲۱

اینجانب فریبا حبیب‌زاده دانشجوی ورودی سال ۸۷-۸۶ مقطع کارشناسی ارشد رشته سیمی‌آنی گواهی می‌نمایم چنانچه براساس مطالب پایان نامه خود اقدام به انتشار مقاله، کتاب، و ... نمایم ضمن مطلع نمودن استاد راهنما، با نظر ایشان نسبت به نشر مقاله، کتاب، و ... و به صورت مشترک و با ذکر نام استاد راهنما مبادرت نمایم.

نام و نام خانوادگی دانشجو فریبا حبیب‌زاده
تاریخ و امضاء ۹۰/۱۲/۲۱

کلیه حقوق مادی مترتب از نتایج مطالعات، آزمایشات و نوآوری ناشی از تحقیق موضوع این پایان نامه متعلق به دانشگاه پیام نور می‌باشد.

ماه و سال
هریاه ۱۳۸۹

تقدیم به:

استاد بزرگوارم

پروفسور علی اکبر انتظامی

دکتر بخشعلی معصومی

که روشنگر راه دانشم بودند

تقدیم به:

پدر بزرگوار و حادر عزیزم

آنان که راستی قامتم در شکستگی قامتشان تجلی یافت
به پاس تعبیر عظیم و انسانی شان از کلمه ایثار
به پاس عاطفه سرشار و گرمای امیدبخش وجودشان
به پاس قلب های بزرگشان که فریاد رس است و سرگردانی و
ترس در پناهشان به شجاعت می گراید
و به پاس محبت های بی دریغشان که هرگز فروکشن نمی کند

تقديريم به:

هدى درم

که سایه مهربانيش سایه سار زندگیم می باشد، او که اسوه صبر و تحمل بوده و مشکلات مسیر را برایم تسهيل نمود.

تشکر و قدردانی

- پروردگار بلند مرتبه را شاکرم که توفیق نصیب من نمود تا این پایان نامه را به اتمام برسانم و به جرات اعتراف میکنم که پیمودن این طریق دشوار، شیرین ترین لحظات زندگیم را رقم زد.
- هرچند زبان عاجز از زحمات بی شائبه اساتید بزرگوار می باشد، ولی به نوبه خود اعلام می دارم که :

از اساتید راهنمای عالیقدر جناب پروفسور انتظامی که پدرانه مرا در مسیر این پژوهش مورد راهنمائی قرار دادند و صادقانه و عالمانه یافته ها و آموخته های خویش را به این حقیر انتقال دادند و جناب آقای دکتر معصومی که درس زندگی و اخلاق را در محضر بزرگوارش آموختم و به خاطر یاری فراتر از انتظارم و راهنماییهای بی شائبه ایشان که بسیاری از سختیها را برایم آسان نمود، کمال سپاس و قدردانی را دارم.

- از استاد مشاورم سرکار خانم دکتر سرانی که با بردبازی و شکیباتی خویش ، توانستن و رسیدن به هدف را به من آموخت و به خاطر همکاریهای بی دریغش در پیشبرد این پایان نامه نهایت سپاس را دارم.

- از جناب آقای دکتر عباسیان و جناب آقای دکتر مهکام که افتخار شاگردی ایشان را در سالهای اخیر داشته ام و زحمت داوری این پایان نامه را به عهده گرفتند کمال تشکر را دارم.

- از پدر و مادر و خانواده عزیزم که با پشتیبانی همیشگی خود در تمام دوران زندگی همراه من بودند و دعای خیرشان بدرقه راهم بود سپاسگزارم.

- سپاسگزاری می کنم از همسر عزیزم که در تمام مراحل تحصیل یاریم نمود و آنچه در توان داشت انجام داد.

- از خانواده محترم همسرم که همواره مشوق راه دانشم بودند سپاسگزارم.

- از سرکار خانم سیار به خاطر زحماتی که در طول مدت تحصیلم کشیدند تشکر می کنم.

- از مستول محترم آزمایشگاه شیمی پژوهشی سرکار خانم مریم حاتم زاده و دوست عزیزم خانم سولماز سرمیست و تمامی دوستان عزیز که در آزمایشگاه شیمی پژوهشی همراهم بودند، سپاسگزاری می کنم.

نام خانوادگی دانشجو: جمشید نژاد

نام دانشجو: فربنا

عنوان پایان نامه: تهیه پلیمر لاتکس (آنیزیدین-وینیل استات- بوتیل متاکریلات) و بررسی خواص رسانایی، ساختمانی و الکتروشیمیایی آن

استاد راهنمای: دکتر بخشعلی معصومی - پروفسور علی اکبر انتظامی

استاد مشاور: دکتر مهناز سرایی

درجه تحصیلی: کارشناسی ارشد

گرایش: آلی

دانشگاه: پیام نور - مرکز تبریز

رشته: شیمی

چکیده: در این کار پژوهشی تهیه پلی متوكسی آنیلین / پلی (وینیل استات- بوتیل متاکریلات) و پلی آنیلین / پلی (وینیل استات- بوتیل متاکریلات) ارائه شده است. به منظور تهیه کامپوزیت ابتدا پلیمر پایه با استفاده از سدیم بیکربنات و دودسیل بنزن سولفونات و پتابسیم پرسولفات سنتز شده و کامپوزیت تریپلیمری بوسیله پلیمریزاسیون امولسیونی متوكسی آنیلین و آنیلین برروی کوپلیمر (وینیل استات- بوتیل متاکریلات) تهیه شد. کامپوزیت دارای خاصیت لاتکسی می باشد. بوسیله بررسی نمودارهای CV رسم شده مشخص شده که لاتکس تهیه شده الکتروواکتو می باشد. این پلیمر به صورت فیلمهای نازکی تهیه شده است و به دلیل رسانایی، این پلیمر می تواند به عنوان پوشش ضد خوردگی بکار برده شود که خاصیت ضد خوردگی آن برروی فلز آلمینیوم مورد بررسی قرار گرفته است

کلمات کلیدی: کامپوزیت پلی آنیلین، کامپوزیت پلی ارتو متوكسی آنیلین، کوپلیمر وینیل استات- بوتیل متاکریلات، خوردگی، پلیمرهای رسانا

فهرست مطالب

عنوان

صفحه

فصل اول: بررسی منابع	
۱	۱-۱-۱- مقدمه
۱	۱-۱-۲- پلیمرهای رسانای الکتریسیته
۳	۱-۲- چگونگی رسانش در پلیمرهای رسانا
۵	۱-۲-۱- سولیتون
۷	۱-۲-۲- پلارون
۷	۱-۲-۳- بی پلارون
۷	۱-۳- کاهش رسانایی پلیمرهای دوبه شده مزدوج
۸	۱-۴- کاربرد پلیمرهای رسانا
۹	۱-۴-۱- حسگرها
۱۱	۱-۴-۲- الکترودهای پلیمری
۱۱	۱-۴-۳- الکتروکرومها
۱۱	۱-۵- پلی آنیلين
۱۲	۱-۵-۱- روش ستز پلی آنیلين
۱۲	۱-۵-۲- روش شیمیایی
۱۴	۱-۵-۳- روش الکتروشیمیایی
۱۴	۱-۶- ستز کامپوزیتها و بلندهای پلی آنیلين
۱۴	۱-۶-۱- روش تهیه شیمیایی
۱۶	۱-۶-۲- اساس عملکرد کامپوزیت پلی آنیلين / کوپلیمر (بوتیل اکریلات - وینيل استات)
۱۸	۱-۶-۳- پلی آنیلين حلقه استخلافی
۱۹	۱-۷- لاتکس
۱۹	۱-۸-۱- پلیمریزاسیون امولسیونی
۲۰	۱-۸-۲- مدل هرکینز در پلیمریزاسیون امولسیونی
۲۲	۱-۸-۳- ساختار مولکولی
۲۲	۱-۸-۴- مورفولوژی ذره
۲۲	۱-۸-۵- پایداری لاتکس

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۲۳	۱-۵-۸-۱- وزن مولکولهای پلیمر.
۲۳	۱-۹- پلیمریزاسیون امولسیونی معکوس
۲۴	۱-۱۰- تاریخچه سنتر لاتکسها پوشش داده شده با پلیمرهای هادی
۲۴	۱-۱۱-۱- کاربرد لاتکسها
۲۴	۱-۱۱-۱- رنگهای ضد خوردگی بر پایه پلیمرهای رسانا
۲۶	۱-۱۱-۲- کامپوزیتهای جاذب رادار
۲۶	۱-۱۲-۱- خوردگی
۲۹	۱-۱۲-۱- تئوری خوردگی کمی

فصل دوم: بخش تجربی

۳۴	۲-۱- مواد شیمیایی
۳۴	۲-۲- دستگاهها و تجهیزات
۳۴	۲-۳-۲- تقطیر منورها
۳۴	۲-۴- سنتر کوپلیمر و تهیه فیلم پلیمری آن
۳۴	۲-۴-۱- سنتر کوپلیمر وینیل استات- بوتیل متاکریلات
۳۵	۲-۴-۲- خالص سازی کوپلیمر پلی (وینیل استات- بوتیل متاکریلات)
۳۵	۲-۴-۳- تهیه فیلم پلیمر کوپلیمر بوتیل متاکریلات- وینیل استات
۳۶	۲-۴-۵- سنتر لاتکس پلی آنیلین و پلی متوكسی آنیلین با پلی (وینیل استات- بوتیل متاکریلات)
۳۶	۲-۵-۱- سنتر لاتکس پلی آنیلین- پلی (وینیل استات- بوتیل متاکریلات)
۳۶	۲-۵-۲- سنتر لاتکس پلی ارتو متوكسی آنیلین- پلی (وینیل استات- بوتیل متاکریلات)
۳۷	۲-۵-۳- خالص سازی و شناسایی
۳۷	۲-۵-۴- تهیه فیلم پلیمری
۳۸	۲-۶- هدایت الکتریکی
۴۰	۲-۷- ولتاوری چرخه ای
۴۰	۲-۸- بررسی پوشش ضد خوردگی کامپوزیت بدست آمده
۴۰	۲-۸-۱- آماده سازی سطح و ایجاد پوشش بر روی آن

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۴۱	۲-۸-۲- پلاریزاسیون تافلی
فصل سوم: نتایج و بحث	
۴۲	۱-۳- هدایت الکتریکی پلی آنیلین
۴۵	۱-۱-۱- بررسی اثر مقدار آنیلین و ارتو متوكسی آنیلین روی رسانایی کامپوزیت تهیه شده
۴۶	۱-۲-۲- بررسی الکتروواکتیویته کامپوزیت آنیلین-(بوتیل متاکریلات-وینیل استات) و ارتو متوكسی آنیلین-(بوتیل متاکریلات-وینیل استات)
۴۶	۱-۲-۳- رسم نمودارهای CV
۴۹	۲-۲-۳- بررسی نمودارهای جریان بر حسب سرعت رونش(الکتروواکتیویته)
۵۰	۳-۳- بررسی خاصیت ضدخوردگی کامپوزیت آنیلین-(بوتیل متاکریلات-وینیل استات) و ارتو متوكسی آنیلین-(بوتیل متاکریلات-وینیل استات)
۵۳	۳-۴- مطالعه طیف FT-IR کوپلیمر (وینیل استات-بوتیل متاکریلات) و کامپوزیت حاصل نتیجه گیری
۵۸	پیشنهادات
۵۹	منابع
۶۰	

نسل اول

بررسی منابع

۱- مقدمه

۱-۱- پلیمرهای رسانای الکتریسیته

عایق بودن پلیمرها تا سالها به عنوان یک اصل غیرقابل انکار پذیرفته شده بود. آنچه در اولین نگاه پلیمرها را از فلزات متمایز می کرد، همین مساله نارسانایی آنها بود. تا اینکه در سال ۱۹۷۷ در انسستیتوی شیراکاوا^۱ در توکیو (ژاپن)، تاریخچه کشف پلیمرهای رسانای ذاتی رقم خورد، وقتی که یکی از دانشجویان گروه پلی استیلن را از گاز استیلن تهیه نمود. این پلیمر اولین بار در سال ۱۹۵۵ با سیستم زیگلر ناتا^۲ سنتز شده بود. رنگ پلیمر سیاه بود ولی این بار بجای پودر سیاه یک فیلم نقره ای رنگ حاصل شد. بررسی های دقیق نشان داد که کاتالیزور هزار مرتبه بیشتر از حالت عادی اضافه شده است [۱].

برای رسانا کردن پلیمرها تا سالها آنها را از طریق اختلاط با موادی از قبیل کربن سیاه و پودر فلزاتی چون آلومینیوم رسانا می کردند. رسانایی به مقدار پلیمر بستگی نداشت و وابسته به مقدار ماده افزوده شده بود، از طرفی رسانایی از یک حدی فراتر نمی رفت. مسئله محدودیت ساز دیگر این بود که افزایش بیشتر مقدار ماده افزودنی باعث تخریب پلیمر می شد و از اینجا ایده ایجاد رسانایی مستقیم در خود پلیمرها خلق شد و بدین ترتیب توجه همگان به ساخت پلیمرهای ذاتاً رسانا معطوف شد.

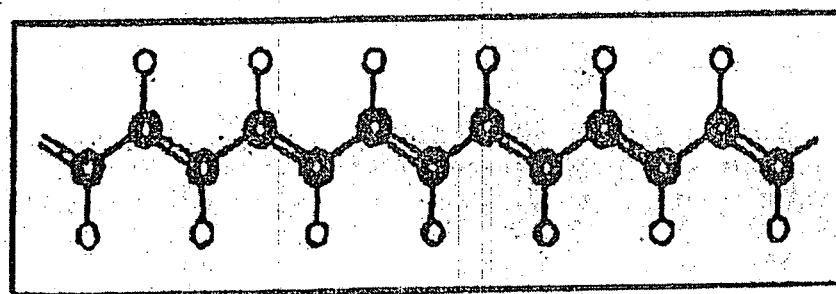
پلیمرها همگی یک مشخصه مشترک داشتند که همگی دارای سیستم مزدوج در ساختار خود بودند و از آن زمان پلیمرهای ذاتاً رسانای فراوان سنتز شده اند [۲]. از جمله مشهورترین این مواد می توان به پلی آئیلین، پلی پیروول و پلی تیوفن اشاره کرد. از دلایلی که پلیمرهای رسانا مورد توجه قرار گرفتند، می توان به موارد زیر اشاره نمود:

۱- توانایی هایی چون انعطاف پذیری، قابلیت تبدیل به فیلم، ورق و فیبر شدن، سبکی و فرایند پذیری آنها که به جنبه های پلیمری آنها برمی گردد.

۲- خواص شبیه فلزی که از مهمترین آنها می توان به رسانایی اشاره کرد.

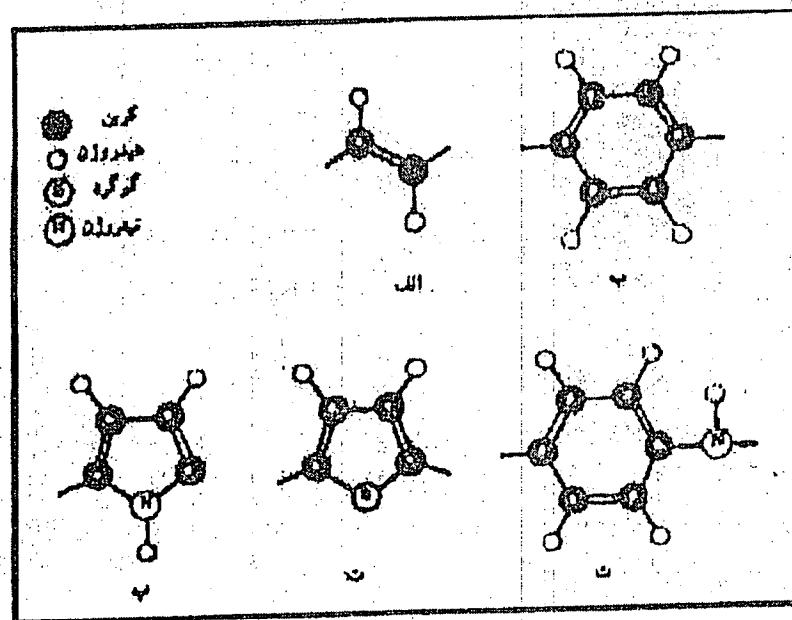
پلیمرهای هادی در ضمن برخورداری از خواص جالب نوری، مکانیکی و شیمیایی علاوه بر قابلیت هدایت الکتریکی، در کاربردهایی که مس کارایی ندارد موثرند. نمونه هایی از آن عصبهای مصنوعی هستند که عملأ و اکنش ناپذیرند و حتی می توان آنها را در بدن انسان بکار گرفت. در سال ۱۹۷۶ تلاش برای فلزات سنتزی تازه آغاز شده بودو در این راستا پلی استیلن می توانست

انتخاب مناسبی باشد. کار مشترک شیراکاوا، مک دیارمید^۱ و هیگر^۲ به این نتیجه انجامید که پلیمر مذکور باید دوپه شود. این پلیمر آرایش مزدوچی دارد بطوری که در ساختار آن اتمهای کربن از طریق پیوندهای یگانه و دوگانه یک در میان بهم متصل شده اند^[۳]. مکان این پیوندها بطور دائم با یکدیگر عوض می شود و در واقع حد واسطی میان پیوندهای مذکور به وجود می آید. (شکل ۱-۱)



شکل ۱-۱: زنجیر پلی استیلن

کلیه پلیمرهای هادی حاوی آرایش مزدوچ هستند. بنابراین در این پلیمرها حساسیت به گرمای و هوای انحلال پذیری، سهولت قالبگیری و هدایت الکتریکی بسته به نوع پلیمر و روش سنتز آن بسیار متفاوت است. نمونه ای از پلیمرهای رسانا در شکل (۲-۱) نشان داده شده است.



شکل ۲-۱: الف- پلی استیلن ب-پلی پارافینین ب-پلی پیرول ت-پلی تیوفن ب-پلی آنیلین

بیشترین هدایت الکتریکی مربوط به استیلن است. پژوهشگران باسفل^۱ از طریق دوپه کردن پلی استیلن بسیار خالص، به ماده ای دست یافته اند که هدایت آن از نظر حجمی یک چهارم مس و از نظر وزنی دو برابر آن می باشد. در عایقهای خوب همچون تفلون و پلی استیرن میزان هدایت $\Omega^{-1} \text{cm}^{10}$ و در هادیهای خوب مثل نقره و مس هدایت در حدود $\Omega^{-1} \text{cm}^1$ است. میزان هدایت در پلی استیلن باسفل $\Omega^{-1} \text{cm}^{147000}$ است [۴].

۲-۱- چگونگی رسانش در پلیمرهای رسانا

پلیمرهای ذاتاً رسانا به دلیل اینکه الکترونها در ساختار مزدوج آنها نا مستقر هستند رسانا می باشند، زیرا جریان الکتریسیته ناشی از حرکت آزاد الکترونهاست. در جامداتی که شبکه وسیعی از پیوندهای اتمی را دارا می باشند، الکترونها درون و بین حالت های مجاز انرژی حرکت می کنند. الکtron نیز برای قرار گرفتن در یک نوار انرژی، بایستی دارای انرژی مشخصی باشد. بالاترین نوار اشغال شده توسط الکترون نوار ظرفیت^۲ و پایین ترین نوار خالی، نوار هدایت نامیده می شود. در فلزات نوارهای انرژی

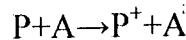
1-BASF

2-Valence Band

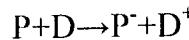
3-Conduction Band

کاملاً پر نیستندو الکترونها براحتی می توانند حرکت کنند و همین امر باعث رسانایی فلزات می باشد. ولی مواد عایق و نیمه رسانا نوارهای انرژی کاملاً پر یا کاملاً خالی دارند که در مواد عایق دو نوار ظرفیت و هدایت توسط شکاف بزرگ انرژی از هم جدا شده اند و در نیمه رساناهای، این شکاف کمتر است. بنابراین الکترونها می توانند با دریافت مقداری انرژی از طریق منبع حرارتی یا نوری، فاصله مابین نوارها را طی کنند. پلیمرها نیز از نظر الکترونی وضعیتی شبیه به وضعیت مواد عایق و نیمه رساناهای را دارند. پلیمرهای رسانا توسط پلیمزیراسیون شیمیایی یا الکتروشیمیایی تهیه می شوند. در این عمل یک متومر مزدوج شده پلیمریزه می شود و حاملهای بار توسط دوپه شدن بوجود می آیند. فرایند دوپه شدن یک واکنش اکسایش یا کاهش است که در آن الکترونها به محل دیگری در زنجیر یا به زنجیر پلیمری دیگری انتقال داده می شوند [۵]. با دوپه کردن یعنی با برداشتن الکترونها از نوار ظرفیت (دوپه کردن مثبت) یا افزودن الکترون به نوار ظرفیت (دوپه کردن منفی) بار الکتریکی به زنجیر پلیمری القا می شود. تعداد این بارها در یک ماده و تحرک نسبی آنها کنترل کننده هدایت الکتریکی ماده است. یون مخالف (در این مورد آئیون دوپه کننده) بار روی پلیمر را پایدار می کند ولی در محیط خشک از تحرک چندانی برخوردار نیست. بدین ترتیب این پلیمرها در واقع هادی الکترونی می باشند. با ورود بار الکتریکی که توسط عمل دوپه کردن پلیمر انجام می گیرد، تغییر مهمی در موقعیت اتمهای آن بوجود می آید. این تغییر شکل یکی از سه نوع جزیره بار به نامهای سولیتون^۱، پلارون^۲ و بی پلارون^۳ را به همراه دارد. این جزیره در نزدیکی یونهای دوپه کننده تشکیل می شود.

زمانیکه دوپه کردن پلیمر خشی (P) با یک الکترون پذیرنده (A) انجام می شود، واکنش اکسایش آن به صورت زیر است:

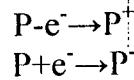


و هنگامیکه دوپه کردن با یک الکترون دهنده (D) انجام می گیرد، عمل احیا طبق واکنش زیر انجام می شود:



دوپه کردن به روش الکتروشیمیایی نیز که الکترون الکترودها در این حالت عوامل اکسنده یا احیا کننده اند، طبق واکنشهای زیر انجام می گیرد.

- 1-Soliton
- 2-Polaron
- 3-Bipolaron

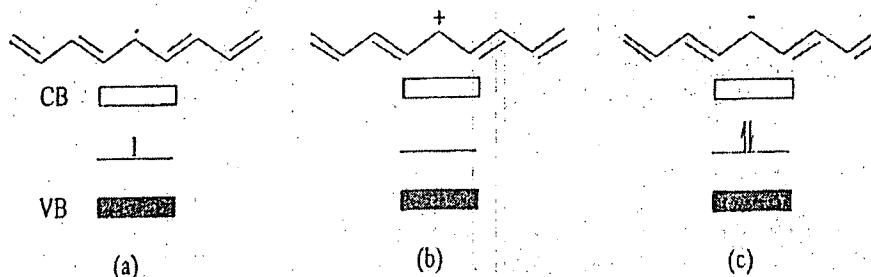


زمانیکه دوپه کردن در سطح پایین انجام گرفته باشد این بارها ثابت هستند ولی در سطح بالاتر دوپه شدن، این بار اصطلاحاً به دریای دژنره فرمی که شبیه رفتار فلزی است تبدیل می شود. در هنگام ادغام جزایر فوق، بارهای غیر مستقر بوجود آمده بر روی زنجیر پلیمر حرکت می کنند بطوریکه تعداد زیادی از اتمهای کربن را تحت پوشش اقرار می دهند. در نتیجه منطقه مرز حاصل از جزایر از نظر اختلاف انرژی گسترده تر می شود. بطور خلاصه سولیتون، پلارون و بی پلارون مسئول رسانش الکتریکی پلیمرهای رسانا هستند. از عوامل دیگری که بر روی میزان رسانش در پلیمرهای رسانا تاثیر می گذارد، می توان میزان دوپه شدن، جهت پایی و صفات آرایی زنجیرهای پلیمری، طول زنجیر و خلوص پلیمر را نام برد. وجود ناخالصیها مانع عبور الکترونها در طول زنجیر شده و باعث کاهش رسانش می شود.

۱-۲-۱- سولیتون

در پلیمری مانند پلی استیلن که دارای حالت پایه همتراز است، یعنی در آن ارجحیتی در تناوب پیوندهای یگانه و دوگانه وجود ندارد و بطور کلی زنجیر به دو حالت سیس یا ترانس قرار دارند. یک اتم کربن که یک الکترون غیرپیوندی دارد در مرز این مناطق قرار دارد که باعث مجزا شدن این منطقه می شود، این دیوار جداکننده حالت‌های پایه، در فیزیک حالت جامد سولیتون نامیده می شود [۶]. در این دیدگاه الکترون جفت شده یا همان رادیکال آزاد در اوربیتالهای غیر پیوندی استقرار یافته و یک تراز مستقری را در وسط شکاف انرژی ایجاد می کند. این نوع سولیتون، سولیتون خنثی نامیده می شود و دارای اسپین $1/2$ است چون تراز سولیتون در اینجا دارای یک الکترون می باشد. سولیتون مثبت توسط دویه کننده های الکترون پذیرنده بوجود می آید به این صورت که دوپه کننده، تک الکترون موجود را جذب کرده و یک کربوکاتیون پایدار شده بر روی زنجیر بوجود می آید که دارای اسپین صفر می باشد. دوپه کننده های الکترون دهنده نیز با وارد کردن یک الکترون به تراز وسطی شکاف، کربانیون پایداری را بوجود می آورند که سولیتون منفی نام گرفته و دارای اسپین صفر می باشد. البته باید به این نکته توجه داشت که سولیتون های باردار و خنثی بر روی یک اتم کربن

مستقر نیستند بلکه بر روی چندین اتم منتشر شده‌اند. انواع مختلف سولیتون در شکل (۳-۱) نشان داده شده است.



شکل ۱-۳: نمایش شمای سولیتون (a) خشی (b) مثبت (c) منفی در ترانس پلی استیلن

۲-۲-۱- پلارون

اکسیداسیون پلیمرهایی چون پلی پیروول یا پلی تیوفن به دلیل دارا بودن حالت‌های پایه غیر همتراز نتایج متفاوتی به دنبال دارد. چنین پلیمرهایی دارای دو نوع آرایش آروماتیکی و کینوئیدی هستند که حالت کینوئیدی به علت ناپایدار بودن دارای انرژی یونیزاسیون کمتری است. بنابراین دو په کننده الکترون پذیرنده منجر به اکسایش زنجیر پلیمری در فاز کینوئیدی می‌شود. چنین رادیکال کاتیون با یک نقص الکترونی در شبکه یک پلارون نامیده می‌شود و دارای اسپین $1/2$ می‌باشد.

۳-۲-۱- بی پلارون

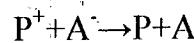
با اکسیداسیون بیشتر یک زنجیر پلیمری دارای حالت پایه غیر همتراز دو حالت ممکن است اتفاق بیفتد. الکtron دوم می‌تواند از یک قطعه متفاوت از یک زنجیر پلیمری دیگر حرکت کرده باشد که سبب ایجاد یک پلارون جدید می‌شود، یا الکtron جفت شده از پلارون قبلاً تشکیل شده برداشته می‌شود که باعث تشکیل یک دی کاتیون کم اسپین محدود شده به یک تکه شبکه تغییر شکل یافته روی زنجیر می‌شود که در فیزیک حالت جامد بی پلارون نامیده می‌شود. بی پلارونها موجب یک برهمکنش جالب توجه مایین دو شبکه تغییر شکل یافته می‌شوند بطوریکه الکترونهای جفت نشده یک پیوند روی زنجیر پلیمری دوبار اکسید شده تشکیل می‌دهند.

۱-۳- کاهش رسانایی پلیمرهای دوپه شده مزدوج

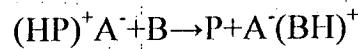
تخربی پلیمرهای رسانا و به عبارت دیگر کاهش رسانایی الکتریکی موضوع مهمی است که باید بررسی شود تا در مواردی از این پدیده جلوگیری شود یا در حالت های ویژه مورد استفاده قرار گیرد. رسانایی الکتریکی پلی پیروول دوپه شده می تواند در تماس با گاز آمونیاک تا صد مرتبه کاهش یابد. تا زمانیکه کاهش رسانایی الکتریکی برگشت پذیر باشد، می توان از پلیمرهای رسانا برای منظورهای مختلف استفاده کرد [۷]. کاهش رسانایی در پلیمرهای رسانای مزدوج می تواند به چندین عامل مربوط باشد:

- ۱- انتقال الکترون یا واکنش اکسایش- کاهش
- ۲- انتقال پروتون یا واکنش اسید- باز
- ۳- واکنشهایی که به تشکیل پیوند کووالانسی منجر می شود.

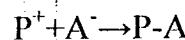
مثالی که می توان برای واکنشهای نوع اول از آن داد به صورت زیر است:



که P^+ و P به ترتیب شکلهای دوپه شده و خنثی پلیمر است و A^- نیز به ترتیب شکلهای خنثی و باردار آنیون می باشند. واکنش بالا برگشت فرایند دوپه شده است.



در پلی پیروول تصور می شد که واکنش برگشت پذیر با آمونیاک به هدف برگشت پذیر پروتون مربوط می شود [۸]. البته در این مورد پروتونهای اسیدی روی یکره پلیمر وجود دارد. سومین نوع واکنشها عموماً برگشت ناپذیرند. مثالی از این واکنشها بین کربوکاتیون و آنیون است:



وقتی پلی استیلن خنثی در مجاورت اکسیژن قرار می گیرد، ابتدا دوپه شدن باعث بالا رفتن رسانایی پلیمر می شود. ولی بعد از مدت کوتاهی به دلیل واکنش بین پلیمر و آنیون پراکسید افت می کند.