

الله أكبر



دانشگاه پیام نور

دانشکده علوم پایه

مرکز تبریز

پایان نامه

برای دریافت مدرک کارشناسی ارشد

رشته شیمی آلی

گروه شیمی

عنوان پایان نامه

سنتز و شناسایی نانوکامپوزیت رسانای الکتریکی کوپلیمر پیوندی

پلی استایرن بر روی پلی پیرول با روشهای پلیمریزاسیون

الکتروشیمیایی، شیمیایی و پلیمریزاسیون رادیکالی کنترل شده

حسن بهرامی

اساتید راهنما: دکتر مجتبی عباسیان

دکتر بخشعلی معصومی

استاد مشاور: بهاءالدین رشیدزاده

دی ماه ۱۳۹۰

با تشکر از

اساتید راهنمای بزرگوارم

آقای دکتر مجتبی عباسیان و آقای دکتر بخشعلی

معصومی که با صبر و حوصله همیشه راهنما و مشوق

اینجانب بوده اند.

استاد مشاور گرامی آقای بهالدین رشیدزاده

و تمام کسانی که در این راه راهنماییهای خود را از من

دریغ نکردند

تقدیم به

مادر و پدرگرامیم که همیشه مشوق من بوده اند

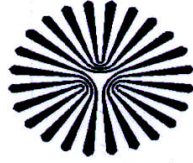
خانم مهربانم که با صبوری تمام سختیهای این راه را با

من طی کرد

دختر دلسوزم آرینا خانم و پسرم آقا آرتین که بیشتر

اوقات فراغت خود را با من صرف طی کردن این راه

کردند



دانشگاه پیام نور

فرم ۱۱

۸۹، ۲، ۲۹

تاریخ:

شماره:

بسمه تعالی

صور تجلسه دفاع از پایان نامه

دوره کارشناسی ارشد

جلسه دفاع از پایان نامه دوره کارشناسی ارشد خانم/آقای حسن بهرامی دانشجوی رشته شیمی آلی به شماره دانشجویی ۸۷۰۰۰۰۳۸۲ تحت عنوان سنتز و شناسایی نانو کامپوزیت رسانای الکتریکی کوپلیمر پیوندی پلی استایرن بر روی پلی پیروول با روشهای پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی، شیمیایی و پلیمریزاسیون رادیکالی کنترل شده. با حضور هیات داوران در روز چهارشنبه مورخ ۹۰/۱۰/۰۴ ساعت ۱۵ در محل سالن کنفرانس برگزار شد و هیات داوران پس از بررسی، پایان نامه مذکور را شایسته نمره به عدد ۱۹ به حروف نوزده با درجه عالی تشخیص داد.

امضاء	دانشگاه/موسسه	مرتبه دانشگاهی	هیات داوران	نام و نام خانوادگی
	مرکز تبریز	دانشیار	استاد راهنما	دکتر بخشعلی معصومی
	مرکز تبریز	استادیار	استاد راهنما	دکتر مجتبی عباسیان
	مرکز سقز	مربی	استاد مشاور	آقای بهاء الدین رشیدزاده
	تربیت معلم آذربایجان	دانشیار	استاد داور	دکتر معصومه باقری
	مرکز شبستر	استادیار	نماینده گروه علمی	دکتر معصومه شقاقی
	مرکز تبریز	استادیار	مدیر گروه علمی استان	دکتر کاملیا نجاتی

چکیده

کوپلیمریزاسیون پلی پیرول با پلی استایرن، فرایند پذیری و دامنه کاربرد را نسبت به پلی پیرول خالص بهبود می بخشد. روشهای پلیمریزاسیون زنده یا رادیکالی کنترل شده، مانند پلیمریزاسیون حد واسط شده ی نیتروکسیدی (NMP) و پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم (ATRP)، سنتز انواع کوپلیمرها با وزن مولکولی کنترل شده و توزیع وزن مولکولی باریک را امکان پذیر می سازد. نانوکامپوزیتهای پلیمری تهیه شده با پرکننده های غیرآلی نسبت به ماتریکس خالص پلیمر در خواص فیزیکی بهبود قابل ملاحظه ای نشان میدهند. در این کار پژوهشی به کمک کوپل کننده α -کلرو فنیل استیل کلراید، استایرن، پیرول و واکنشگرهای لازم، پلی استایرن پیوند شده بر روی پلی پیرول سنتز گردید. در پلیمریزاسیون استایرن از روشهای پلیمریزاسیون زنده یا رادیکالی کنترل شده مذکور کمک گرفته شد و پیرول با روشهای شیمیایی و الکتروشیمیایی پلیمریزه گردید. در نهایت کوپلیمر پیوندی رسانای الکتریکی تهیه شده با استفاده از مونت موریلونیت با روش ترکیب کردن در فاز محلول به نانوکامپوزیت پلی استایرن پیوند شده بر روی پلی پیرول (Ps-g-Ppy-NC)¹ تبدیل شد. طیف FT-IR گرفته شده مشخص کننده ساختار کوپلیمر مورد نظر است. رسانایی الکتریکی نانوکامپوزیت با ۴۲٪ وزنی پلی پیرول با هدایت سنج چهارنقطه ای برابر 0.041 S/cm بدست آمد. خواص نانوکامپوزیت به کمک تکنیکهای TGA، DSC، TEM، XRD و GPC بررسی شد. بالاتر بودن دمای تخریب نسبت به پلی استایرن و چند مرحله ای بودن تخریب، بیشتر بودن انحلال پذیری نسبت به پلی پیرول، پخش شدن نامنظم لایه های سیلیکات نانوذرات مونت موریلونیت در زمینه پلیمر و تشکیل نانوذرات با اندازه کمتر از 70 nm از ویژگیهای انحصاری این نانوکامپوزیت است.

کلیدواژه ها: کوپلیمر پیوندی، پلی استایرن، پلی پیرول، پلیمر رسانای الکتریکی، پلیمریزاسیون حد واسط شده ی نیتروکسیدی (NMP)، پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم (ATRP)، پلیمریزاسیون

شیمیایی، پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی، نانوکامپوزیت

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	بخش اول
۱	مقدمه
۴	۱- پلیمرهای رسانا ۱-۱- پلیمرهای رسانا با ساختارهای مختلف
۷	۲-۱- مکانیسم رسانش در پلیمرهای رسانای ذاتی
۹	۳-۱- رسانایی الکتریکی (σ)
۱۱	۴-۱- کاربرد پلیمرهای رسانا
۱۳	۱-۴-۱- باتریهای قابل شارژ
۱۴	۱-۴-۲- الکترودهای پلیمری
۱۴	۱-۴-۳- ذخیره‌سازی اطلاعات
۱۵	۱-۴-۴- سنسورها
۱۸	۵-۱- سنتز پلیمرهای رسانا
۲۰	۱-۵-۱- سنتز پلی پیرول
۲۰	۱-۵-۱-۱- سنتز شیمیایی پلی پیرول
۲۲	۱-۵-۲- سنتز الکترو شیمیایی پلی پیرول
۲۵	۶-۱- عوامل مؤثر بر خواص پلی پیرول در الکتروپلیمریزاسیون
۲۶	۱-۶-۱- اثر جنس الکتروود
۲۶	۱-۶-۲- اثر دوپانت
۲۷	۱-۶-۳- اثر شرایط واکنش
۲۷	۷-۱- رسانایی الکتریکی پلی پیرول
۳۱	۸-۱- الکترواکتیویته پلی پیرول
۳۴	۹-۱- پایداری محیطی پلی پیرول
۳۵	۱۰-۱- پایداری حرارتی پلی پیرول
۳۷	۱۱-۱- بهبود خواص پلی پیرول
۳۸	۱-۱۱-۱- سنتز کامپوزیت‌های پلی استایرن-پلی پیرول

۴۱	۱-۱۱-۲-تهیه الکتروشیمیایی فیلمهای کامپوزیت پلیمر رسانای پلی پیروول-پلی اتیلن گلیکول
۴۱	۱-۱۱-۳-سنتز و ویژگیهای Ppy-PVS و P(NMP)-PVS و کوپلیمر Ppy-P(NMP)-PVS با روش گالوانواستاتیک
۴۳	۱-۱۲-انواع پلیمریزاسیونهای رادیکالی زنده یا کنترل شده
۴۴	۱-۱۲-۱- پلیمریزاسیون رادیکالی کنترل شده با حد واسط نیتروکسید (NMRP)
۴۶	۱-۱۲-۲- پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم (ATRP)
۴۷	۱-۱۳-عوامل مؤثر در پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم
۴۹	۱-۱۳-۱- مونومرها
۵۰	۱-۱۳-۲- آغازگرها
۵۰	۱-۱۳-۳- کاتالیستها
۵۱	۱-۱۳-۴- دما و زمان واکنش
۵۱	۱-۱۳-۵- حلالها
۵۲	۱-۱۴-حذف کاتالیست از سامانه‌ی پلیمریزاسیونی
۵۳	۱-۱۵-فن آوری نانو و تاریخچه‌ی آن
۵۴	۱-۱۶-نانو کامپوزیتها (NC)
۵۵	۱-۱۶-۱- نقاط قوت و ضعف نانو کامپوزیتها
۵۶	۱-۱۶-۲- نانو کامپوزیت‌های پلیمر / خاک رس (P.C.Nc)
۵۷	۱-۱۶-۳- کانیهای مورد استفاده در نانو کامپوزیت پلیمر / خاک رس
۵۷	۱-۱۶-۴- خواص مهم خاک رس در نانو کامپوزیت‌های پلیمری
۵۸	۱-۱۶-۴-۱- میزان خلوص
۵۹	۱-۱۶-۵- روش‌های تهیه‌ی نانو کامپوزیت‌های پلیمر / خاک رس
۶۱	۱-۱۶-۶- انواع ساختارها در نانو کامپوزیت‌های پلیمر / خاک رس
۶۲	۱-۱۷-اصلاح سطحی نانو ذرات خاک رس
۶۴	۱-۱۸-نانو کامپوزیت‌های پلی استایرن / خاک رس
۶۴	۱-۱۹- استفاده از پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم (ATRP) در تهیه‌ی نانو کامپوزیت‌های پلی استایرن / خاک رس
۶۶	۱-۲۰-هدف از کار پژوهشی حاضر

بخش دوم	
۶۷	۱-۲- مواد شیمیایی
۶۹	۲-۲- دستگاهها و تجهیزات
۷۱	۳-۲- خشک کردن حلالها و خالص سازی مواد اولیه
۷۱	۲-۳-۱- روش خشک کردن و تقطیر THF
۷۱	۲-۳-۲- روش خشک کردن و تقطیر مونومر پیرویل
۷۱	۲-۳-۳- خالص سازی سدیم هیدرید
۷۲	۲-۳-۴- خالص سازی آلفا کلرو فنیل استیل کلراید
۷۲	۲-۳-۵- روش آبگیری و تقطیر مونومر استایرن
۷۲	۲-۳-۶- خالص سازی و تقطیر کلروفرم (CHCl_3)
۷۲	۲-۳-۷- خالص سازی استون
۷۳	۲-۳-۸- خالص سازی تولوئن
۷۳	۲-۴-۴- تهیه بعضی مواد اولیه لازم در آزمایشگاه
۷۳	۲-۴-۱- تهیه مس (I) کلراید CuCl
۷۴	۲-۴-۲- تهیهی تترامتیل پی پیریدین -N- اکسی (TEMPO)
۷۴	۲-۵-۵- واکنشهای مربوط به تهیه پلیمرها
۷۴	۲-۵-۱- تهیه واکنشگر α -کلرو فنیل استیل پیرویل
۷۵	۲-۵-۲- واکنش تهیه پلی استایرن پیوند شده بر روی α -کلرو فنیل استیل پیرویل با روش ATRP
۷۶	۲-۵-۳- تهیه پلی استایرن پیوند شده بر روی α -کلرو فنیل استیل پیرویل با روش استفاده از واکنشگر TEMPO
۷۶	۲-۵-۳-۱- تبدیل TEMPO به TEMPOH
۷۶	۲-۵-۳-۲- واکنش TEMPOH با سدیم هیدرید و ایجاد آنیون TEMPO^-

۷۶	۲-۵-۳-۳- قرار دادن آنیون TEMPO ⁻ بر روی α-کلرو فنیل استیل پیرول
۷۷	۲-۵-۳-۴- پلیمریزاسیون استایرن به وسیله TEPO قرار گرفته شده بر روی α- فنیل استیل پیرول
۷۷	۲-۵-۴- سنتز پلی پیرول به روش شیمیایی
۷۸	۲-۵-۵- سنتز پلی استایرن پیوند شده بر روی پلی پیرول (Ps-g-Ppy) به روش شیمیایی با استفاده از FeCl ₃ و حلالهای THF-استون
۷۸	۲-۵-۶- سنتز پلی استایرن پیوند شده بر روی پلی پیرول (Ps-g-Ppy) به روش شیمیایی با نسبتهای مختلف پلی استایرن پیوند شده بر روی فنیل استیل پیرول / پیرول با استفاده از FeCl ₃ و حلال دی کلرو متان
۷۹	۲-۵-۷- سنتز پلی پیرول به روش الکتروشیمیایی
۸۰	۲-۵-۸- تهیه پلی استایرن پیوند شده بر روی پلی پیرول (Ps-g-Ppy) به روش الکتروشیمیایی ولتامتری چرخه ای (CV)
۸۰	۲-۵-۹- تهیه الکتروشیمیایی پلی استایرن پیوند شده بر روی پلی پیرول (Ps-g-Ppy) به روش پتانسیواپستا
۸۱	۲-۶-۶- تهیه نانوکامپوزیت پلی استایرن پیوند شده بر روی پلی پیرول (Ps-g-Ppy-NC)
۸۱	۲-۶-۱- اصلاح مونت موریلونیت
۸۲	۲-۶-۲- تهیه نانوکامپوزیت پلی استایرن گرافت پلی پیرول (Ps-g-Ppy-NC) با درصد وزنی ۲/۸درصد پلی پیرول و ۲/۵۷درصد پلی استایرن

۸۳	بخش سوم ۳-۱- مقدمه
۸۳	۳-۲- سنتز همو پلی پیرویل به روش شیمیایی
۸۴	۳-۳- تهیه واکنشگر α -کلرو فنیل استیل پیرویل
۸۶	۳-۴- واکنش پلیمریزاسیون زنده استایرن به کمک α -کلرو فنیل استیل پیرویل با روش ATRP و تشکیل پلی استایرن پیوند شده بر روی فنیل استیل پیرویل
۸۸	۳-۵- بررسی واکنش TEMPOH با سدیم هیدرید و ایجاد آنیون TEMPO ⁻
۸۹	۳-۶- واکنش پلیمریزاسیون زنده استایرن به کمک α -کلرو فنیل استیل پیرویل با استفاده از آغازگر TEMPO
۹۱	۳-۷- واکنش پلیمریزاسیون پیرویل بر روی پلی استایرن پیوند شده بر روی فنیل استیل پیرویل به روش شیمیایی با استفاده از FeCl ₃ و تشکیل پلی استایرن پیوند شده بر روی پلی پیرویل (Ps-g-Ppy)
۹۳	۳-۸- اندازه گیری هدایت الکتریکی هموپلیمرها و کوپلیمرها
۹۶	۳-۹- الکتروپلیمریزاسیون پیرویل
۹۷	۳-۹-۱- ولتامتری چرخه ای (CV)
۹۸	۳-۹-۲- هموپلیمریزاسیون پیرویل به روش الکتروشیمیایی
۱۰۱	۳-۹-۳- تهیه الکتروشیمیایی پلی استایرن پیوند شده بر روی پلی پیرویل (Ps-g-Ppy)
۱۳۵	۳-۹-۴- تهیه الکتروشیمیایی پلی استایرن پیوند شده بر روی پلی پیرویل (Ps-g-Ppy) به روش پتانسیواپستا
۱۰۳	۳-۹-۵- بررسی خاصیت الکترو اکتیوی کوپلیمر Pst-g-Ppy
۱۰۵	۳-۱۰- بررسی رفتار حرارتی نانوکامپوزیت پلی استایرن پیوند شده بر روی پلی پیرویل (Ps-g-Ppy-NC)

۱۰۹	۱۱-۳- بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نانوکامپوزیت پلی استایرن پیوند شده بر روی پلی پیروول (Ps-g-Ppy-NC)
۱۱۱	۱۲-۳- بررسی طیف پراش پرتو ایکس (XRD) نانوکامپوزیت پلی استایرن پیوند شده بر روی پلی پیروول (Ps-g-Ppy-NC)
۱۱۲	۱۳-۳- بررسی طیف GPC پلی استایرن پیوند شده بر روی پلی پیروول (Ps-g-Ppy) با ۲۵ درصد وزنی پلی پیروول
۱۱۳	۱۴-۳- بررسی انحلال پذیری کوپلیمرهای حاصل
۱۱۴	نتیجه گیری
۱۱۵	پیشنهادات

فهرست شکلها

صفحه	عنوان
۴	شکل ۱-۱- نمودار توزیع جرم مولکولی نسبت به درصد تبدیل در یک واکنش پلیمریزاسیون زنده
۶	شکل ۱-۲- مقایسه رسانایی تعدادی پلیمر رسانای ذاتی با فلز مس و جیوه مایع
۷	شکل ۱-۳- ساختار تعدادی از پلیمرهای رسانای ذاتی
۹	شکل ۱-۴- طرح جهت حرکت الکترونها و حفره ها و رسانش در یک پلیمر رسانای ذاتی دوپه شده
۱۰	شکل ۱-۵- سیر تکاملی نوار والانس Ppy موقع دوپینگ
۲۲	شکل ۱-۶- سیستم سه الکترودی در سنتز الکتروشیمیایی پلی پیرول
۳۹	شکل ۱-۷- کامپوزیت پلی پیرول- پلی استایرن با استفاده از کلریدفریک ۶ آب و آمونیوم پرسولفات و سدیم دودسیل بنزن سولفونات با ذرات کروی
۳۹	شکل ۱-۸- کامپوزیت پلی پیرول و استایرن با استفاده از سدیم پرکلرات و سدیم دودسیل بنزن سولفونات
۳۹	شکل ۱-۹- کامپوزیت پلی پیرول و استایرن با استفاده از کلریدفریک ۶ آب و آمونیوم پرسولفات و سدیم دودسیل سولفونات با ساختار کندویی و سوراخدار
۴۰	شکل ۱-۱۰- کامپوزیت پلی پیرول و استایرن با استفاده از کلریدفریک ۶ آب و سدیم پرکلرات و متیل سلولز
۴۰	شکل ۱-۱۱- کامپوزیت پلی پیرول و استایرن با استفاده از کلریدفریک ۶ آب و آمونیوم پرسولفات و پلی اتیلن گلیکول
۴۴	شکل ۱-۲- مکانیسم پلیمریزاسیون رادیکالی حدواسط شده ی نیتروکسیدی
۴۶	شکل ۱-۱۳- مکانیسم عمومی پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم
۶۳	شکل ۱-۱۴- اصلاح سطحی و واکنش تعویض کاتیونی برای لاپونیت با $[Zr(\eta-C_5H_5)_2Me(THF)BPh_4]$
۶۵	شکل ۱-۱۵- اصلاح نانوذرات خاک رس با یون الکیل آمونیم، فعال برای ATRP
۸۴	شکل ۱-۳- طیف FT-IR پلی پیرول سنتز شده به روش شیمیایی
۸۶	شکل ۲-۳- طیف FT-IR- α کلرو فنیل استیل پیرول

۸۸	شکل ۳-۳- طیف FT-IR پلی استایرن پیوند شده بر روی فنیل استیل پیرول تهیه شده با روش ATRP
۹۱	شکل ۳-۴- طیف FT-IR پلی استایرن پیوند شده بر روی فنیل استیل پیرول تهیه شده با آغازگر TEMPO
۹۳	شکل ۳-۵- طیف FT-IR پلی استایرن پیوند شده بر روی پلی پیرول (Ps-g-Ppy)
۹۹	شکل ۳-۶- ولتاموگرام چرخه‌ای (CV) تشکیل پلی پیرول
۱۰۰	شکل ۳-۷- ولتاموگرام چرخه‌ای فیلم پلی پیرول در حضور محلول الکترولیتی (لیتیم پرکلرات/ استونیتریل) با غلظت ۰/۱ مولار با سرعت‌های روبش ۲۰، ۱۵، ۱۰، ۲۵، ۵۰ و ۷۵ میلی ولت بر ثانیه
۱۰۰	شکل ۳-۸- نمودار شدت جریان پیک آندی بر حسب سرعت روبش برای فیلم پلی پیرول در محلول الکترولیتی (لیتیم پرکلرات/ استونیتریل) با غلظت ۰/۱ مولار
۱۰۱	شکل ۳-۹- ولتاموگرام چرخه‌ای (CV) تشکیل پلی استایرن گرافت پلی پیرول (Ps-g-Ppy) با سرعت روبش ۱۰mv/s
۱۰۳	شکل ۳-۱۰- منحنی پلیمریزاسیون پیرول روی پلی استایرن پیوند شده بر روی فنیل استیل پیرول روی الکتروود GC تحت کنترل پتانسیوایستا (a) در ۳۰۰ ثانیه اول (b) در ۳۰۰ ثانیه آخر
۱۰۴	شکل ۳-۱۱- ولتاموگرام چرخه‌ای فیلم پلی استایرن گرافت پلی پیرول (Ps-g-Ppy) در حضور محلول الکترولیتی (لیتیم پرکلرات/ استونیتریل) با غلظت ۰/۱ مولار با سرعت‌های روبش ۱۵، ۱۰، ۲۵، ۵۰ و ۷۵ میلی ولت بر ثانیه
۱۰۵	شکل ۳-۱۲- نمودار شدت جریان پیک آندی بر حسب سرعت روبش برای فیلم Ps-g-Ppy در محلول الکترولیتی (لیتیم پرکلرات/ استونیتریل) با غلظت ۰/۱ مولار
۱۰۷	شکل ۳-۱۳- نمودار DSC نانوکامپوزیت پلی استایرن گرافت پلی پیرول (Ps-g-Ppy-NC) با درصد وزنی حدود ۴۲ درصد پلی پیرول

۱۰۸	شکل ۳-۱۴- نمودارهای TGA و DTA نانوکامپوزیت پلی استایرن گرافت پلی پیرویل (Ps-g-Ppy-NC) با درصد وزنی حدود ۴۲ درصد پلی پیرویل
۱۱۰	شکل ۳-۱۵- تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نانوکامپوزیت پلی استایرن گرافت پلی پیرویل (Ps-g-Ppy-NC)
۱۱۱	شکل ۳-۱۶- طیف XRD مونت مریلونیت اصلاح نشده
۱۱۲	شکل ۳-۱۷- طیف XRD نانوکامپوزیت پلی استایرن گرافت پلی پیرویل (Ps-g-Ppy-NC)
۱۱۳	شکل ۳-۱۸- کروماتوگرام GPC پلی استایرن پیوند شده بر روی پلی پیرویل با ۲۵ درصد وزنی پلی پیرویل

فهرست شماها

صفحه	عنوان
۲۱	شمای ۱-۱: واکنش پلیمریزاسیون شیمیایی پیرول با آهن(III) کلرید
۲۴	شمای ۱-۲: مکانیسم پذیرفته شده برای الکتروپلیمریزاسیون پلی پیرول یا سایر منومرهای هتروسیکل آروماتیک
۲۴	شمای ۱-۳: پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی پلی پیرول ($A^{\cdot-}$ یون متقابل است)
۲۹	شمای ۱-۴: ساختارهای پیشنهادی برای پلارونها و بی پلارونها در پلی پیرول
۳۳	شمای ۱-۵: مکانیسم پیشنهاد شده برای فوق اکسیداسیون آندی پلی پیرول
۹۶	شمای ۱-۳-۱- معادله واکنشهای شیمیایی مربوط به تهیه α -کلرو فنیل استیل پیرول
۸۷	شمای ۲-۳-۲- معادله واکنش پلیمریزاسیون زنده استایرن به کمک α -کلرو فنیل استیل پیرول با روش ATRP
۸۹	شمای ۳-۳-۳- واکنشهای احتمالی سدیم هیدرید با α -کلرو فنیل استیل پیرول
۹۰	شمای ۳-۴-۳- واکنشهای تهیه پلی استایرن پیوند شده بر روی پلی پیرول با روش NMRP با استفاده از آغازگر TEMPO
۹۲	شمای ۳-۵-۳- واکنش پلیمریزاسیون پیرول واقع بر پلی استایرن پیوند شده بر روی فنیل استیل پیرول به روش شیمیایی با استفاده از $FeCl_3$ و حلال دی کلرو متان

فهرست طیفها

صفحه	عنوان
۸۴	شکل ۳-۱- طیف FT-IR پلی پیروول سنتز شده به روش شیمیایی
۸۶	شکل ۳-۲- طیف FT-IR α -کلرو فنیل استیل پیروول
۸۸	شکل ۳-۳- طیف FT-IR پلی استایرن پیوند شده بر روی فنیل استیل پیروول تهیه شده با روش ATRP
۹۱	شکل ۳-۴- طیف FT-IR پلی استایرن پیوند شده بر روی فنیل استیل پیروول تهیه شده با آغازگر TEMPO
۹۳	شکل ۳-۵- طیف FT-IR پلی استایرن پیوند شده بر روی پلی پیروول (Ps-g-Ppy)
۱۰۷	شکل ۳-۱۳- نمودار DSC نانوکامپوزیت پلی استایرن گرافت پلی پیروول (Ps-g-Ppy-NC) با درصد وزنی حدود ۴۲ درصد پلی پیروول
۱۰۸	شکل ۳-۱۴- نمودارهای TGA و DTA نانوکامپوزیت پلی استایرن گرافت پلی پیروول (Ps-g-Ppy-NC) با درصد وزنی حدود ۴۲ درصد پلی پیروول
۱۱۰	شکل ۳-۱۵- تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نانوکامپوزیت پلی استایرن گرافت پلی پیروول (Ps-g-Ppy-NC)
۱۱۱	شکل ۳-۱۶- طیف XRD مونت مریلونیت اصلاح نشده
۱۱۲	شکل ۳-۱۷- طیف XRD نانوکامپوزیت پلی استایرن گرافت پلی پیروول (Ps-g-Ppy-NC)
۱۱۳	شکل ۳-۱۸- کروماتوگرام GPC پلی استایرن پیوند شده بر روی پلی پیروول با ۲۵ درصد وزنی پلی پیروول

فهرست جدولها

صفحه	عنوان
۶	جدول ۱-۱- رسانایی ، پایداری و قابلیت فرآورش تعدادی از پلیمرهای رسانای ذاتی
۱۱	جدول ۱-۲- رسانایی پلیمرهای رسانای ذاتی معمول و نوع دوپینگ در آنها
۱۲	جدول ۱-۳- کاربردهای ممکن Ppy با توجه به خواص ویژه آن
۱۹	جدول ۱-۴- مقایسه روشهای شیمیایی و الکتروشیمیایی در تهیه پلیمرهای رسانا
۴۰	جدول ۱-۵- تأثیر نوع سورفکتانت بر روی هدایت الکتریکی کامپوزیت پلی استایرن- پلی پیرول
۴۲	جدول ۱-۶- هدایت الکتریکی و سطح پتانسیل فیلمهای Ppy-PVS و P(NMP)-PVS و کوپلیمر آنها Ppy-P(NMP)-PVS
۶۷	جدول ۱-۲- مشخصات مواد مورد استفاده
۹۶	جدول ۱-۳- هدایت الکتریکی پلی پیرول، پلی استایرن پیوند شده بر روی پلی پیرول (Ps-g-Ppy) و نانوکامپوزیت پلی استایرن گرافت پلی پیرول سنتز شده به روش شیمیایی با استفاده از $FeCl_3$
۹۹	جدول ۲-۳- پتانسیل های اکسایش و کاهش مربوط به تشکیل پلی پیرول با غلظت ۰/۱ مولار پیرول در محلول الکترولیتی (لیتیم پرکلرات/ استونیتریل) با غلظت ۰/۱ مولار
۱۰۲	جدول ۳-۳- پتانسیل های اکسایش و کاهش مربوط به تشکیل پلی استایرن گرافت پلی پیرول (Ps-g-Ppy) با غلظت ۰/۱ مولار پیرول در محلول الکترولیتی (لیتیم پرکلرات/ استونیتریل) با غلظت ۰/۱ مولار
۱۰۴	جدول ۳-۴- مقادیر جریان اکسایش (آندی) کوپلیمر سنتز شده به روش الکتروشیمیایی بر حسب سرعت روبش
۱۰۶	جدول ۳-۵- مقایسه مقادیر T_m و T_g نانوکامپوزیت پلی استایرن-گرافت-پلی پیرول (Ps-g-Ppy-NC) حاصل با پلی استایرن و پلی پیرول خالص

مقدمه

تحقیق در زمینه پلیمرهای رسانای ذاتی^۱ به دهه ۱۹۶۰ برمی گردد، زمانی که پوهل^۲ و کاتون^۳ اولین پلیمرهای نیمه رسانا و پلیمرهای مزدوج را سنتز و شناسایی کردند. به دلیل اطلاعات اندک راجع به پلیمرها یافته ها از دست می رفت [۱]، تا اینکه در سال ۱۹۷۷ مک دیارمید^۴، شیراکاوا^۵ و هیگنر^۶ رسانایی فیبرهای پلی استیلن دوپه شده با بخارات ید را ده میلیون بار افزایش اعلام کردند، و این اولین گزارش از پلیمرهای با رسانایی الکتریکی بالا بود [۲, ۳]. مشکل بودن فرایندپذیری و پایداری کم پلی استیلن در هوا دانشمندان را به سوی سنتز پلیمرهای رسانای آروماتیک مانند پلی فنیلنبا هدایت کرد که پایداری گرمای خوبی دارد [۴]. پیشرفت پلیمرهای رسانای ذاتی هتروسیکل مانند پلی پیرول (Ppy)، پلی تیوفن (PT)، پلی آنیلن (PANI)، پلی (۳،۴- اتیلن دی اکسی تیوفن) (PEDOT) به دهه ۱۹۸۰ برمی گردد که رسانایی و پایداری خوب و سهولت سنتز از ویژگیهای آنهاست [۵, ۶]. این پلیمرها وابسته به رفتار الکتروشیمیایی، خواص متفاوتی دارند. اهمیت و توانایی این دسته از مواد، اخیراً توسط جامعه علمی جهانی شناسایی شده است. بیشتر خاصیت پلیمرها که آنها را از فلزات متمایز می ساخت ناتوانمندی آنها در رسانش جریان الکتریکی بود. در سالهای اخیر با انجام تغییراتی در پلیمرهای مزدوج این امر عملی گردیده است. بخاطر توانایی پلیمرها برای تهیه فیلم، رنگ، فیبر، همچنین دارا بودن خواص انعطاف پذیری، سبکی فرایندپذیری امکان تهیه مواد پلیمری که رسانایی مشابه فلزات داشته باشند از دیر باز جزو آرزوهای بشر بوده است. پلیمرهای رسانا به فلزات سنتزی معروفند زیرا آنها خواص الکتریکی، الکترونیکی، مغناطیسی و نوری را که در فلزات و نیمه رساناها ی ذاتی است نشان می دهند و خواص مکانیکی پلیمرهای

¹ - Intrinsically conducting polymers (ICPs)

² - Pohl

³ - Katon

⁴ - MacDiarmid

⁵ - Shirakawa

⁶ -Heeger

معمولی را در خود حفظ می کنند. این خواص در مواد دوپه شده کاملاً ذاتی بوده و بطور کامل متفاوت از آنهایی است که از یک مخلوط فیزیکی متشکل از یک پلیمر نارسانا و یک ماده رسانا نشأت گرفته اند. پلیمرهای رسانا معمولاً به عنوان نمکهای کاتیونی پلیمرهای با درجه مزدوج شدگی بالا طبقه بندی می شوند، نمکهای کاتیونی از طریق اکسیداسیون الکتروشیمیایی و یا شیمیایی تهیه می شوند. متداول ترین پلیمرهای رسانا، پلی استیلن، پلی آنیلین، پلی پیرول، پلی تیوفن و پلی پارا فنیلن ها هستند. تمامی اینها یک مشخصه مشترک دارند؛ آنها دارای سیستم های مزدوج پیوسته می باشند، که امکان جابجایی الکترونها را فراهم می کند. برای اینکه پلیمری با سیستم مزدوج رسانای جریان برق شود، مقادیر کمی از برخی مواد شیمیایی را بعنوان دوپه کردن وارد پلیمر می کنند. در سال ۱۹۸۱ نخستین باتری حاوی الکترودهای پلیمری مطرح وارد بازار شد. پلیمرهای رسانا ضمن برخورداری از خواص جالب نوری، مکانیکی، شیمیایی و علاوه بر قابلیت هدایت برق در کاربردهایی که مس کارایی ندارد مؤثرند. نمونه ای از آنها عصبهای مصنوعی است که می توان آنها را در بدن انسان بکار برد [۷، ۸].

پلیمریازاسیون رادیکال آزاد نقش برجسته ای در تهیه ی صنعتی گستره ی وسیعی از مواد پلیمری داراست. در نگاه اول ممکن است پلیمریازاسیون رادیکالی به عنوان یک فن آوری کامل با تولید سالبانه میلیون ها تن از جوربیسپارهای وینیلی به نظر برسد. این شناخت بر پایه این حقیقت استوار است که پلیمریازاسیون های رادیکالی به طور وسیعی در صنعت و آزمایشگاه برای تهیه مواد پلیمری به کار می روند. این گستردگی سنتز بخاطر خصوصیتی همچون سهولت تهیه، سازگاری با گروه های عاملی مختلف و تمایل به آب و محیط های پروتون دار می باشد. این مزایا، توسعه شیوه های امولسیون و سوسپانسیونی را بر اساس سادگی تنظیمات آزمایش و قابلیت تجاری شدن پلیمریازاسیون رادیکالی امکان پذیر ساخته است. در سال های اخیر، مطالعه پلیمریازاسیون رادیکالی باعث ایجاد یک تغییر و تحول بزرگ، هم در امکانات سنتزی (از دیدگاه سادگی واکنش ها) و هم در درک مکانیسم واکنش ها شده