



دانشگاه بلوچستان
تحصیلات تکمیلی

پایان نامه کارشناسی ارشد در شیمی کاربردی

عنوان:

تهیه نانو کامپوزیت‌های جدیدی از دوپینگ پلی (۲-
متیل آنیلین) بازی با نانو سیلیکا سولفوریک اسید و نانو
سیلیکا-ساپورت سولفوریک اسید

استاد (اساتید) راهنما:

دکتر علیرضا مدرسی عالم

استاد مشاور:

دکتر حسن منصوری ترشیزی

تحقیق و نگارش:

سید جمال حسینی

(این پایان نامه از حمایت مالی معاونت پژوهشی دانشگاه سیستان و بلوچستان بهره مند شده است)

شهریور ۱۳۹۱



دانشگاه بلوچستان
تحصیلات تکمیلی

پایان نامه کارشناسی ارشد در شیمی کاربردی

عنوان:

تهیه نانو کامپوزیت‌های جدیدی از دوپینگ پلی (۲-
متیل آنیلین) بازی با نانو سیلیکا سولفوریک اسید و نانو
سیلیکا-ساپورت سولفوریک اسید

استاد (اساتید) راهنما:

دکتر علیرضا مدرسی عالم

استاد مشاور:

دکتر حسن منصوری ترشیزی

تحقیق و نگارش:

سید جمال حسینی

(این پایان نامه از حمایت مالی معاونت پژوهشی دانشگاه سیستان و بلوچستان بهره مند شده است)

شهریور ۱۳۹۱

چکیده:

در این کار تحقیقاتی موفقیت بزرگی در سنتز نانو کامپوزیت‌های جدیدی از نانو سیلیکا سولفوریک اسید و نانو سیلیکا- ساپورت سولفوریک اسید با پلی(۲-متیل آنیلین) بازی تحت شرایط بدون حلال برای اولین بار بدست آمد. پلی(۲-متیل آنیلین) به طریق سنتز شیمیایی و هم زدن سریع، بدون استفاده از حلال آلی با موفقیت سنتز شد. در مرحله بعد فرم بازی این پلیمر توسط محلول NH_4OH ۰/۱ مولار تهیه گردید. سپس دوپینگ پلیمر بازی در حالت جامد (بدون حلال) با اسیدهای جامد سیلیکا سولفوریک اسید و سیلیکا- ساپورت سولفوریک اسید در مقیاس نانو و غیر نانو به صورت جداگانه و به حالت بدون حلال، انجام و با هم مقایسه شد. کامپوزیت‌های سنتز شده با استفاده از FT-IR, UV-vis, SEM و TEM مورد بررسی و شناسایی قرار گرفته و ساختارهای آنها اثبات شدند. دوپینگ پلیمر، کامپوزیت‌ها و نانو کامپوزیت‌های سنتز شده با استفاده از طیف های UV-vis و FT-IR تایید شد. از تصاویر SEM و TEM مشخص شد، کامپوزیت‌های سنتز شده در ابعاد ۲۸-۳۵ نانومتر هستند.

کلمات کلیدی: نانو ذرات، نانو کامپوزیت، پلیمر هادی، پلی(۲-متیل آنیلین)، دوپینگ و نانو سیلیکای اسیدی، اسیدهای جامد، سیلیکا سولفوریک اسید

چکیده:

در این کار تحقیقاتی موفقیت بزرگی در سنتز نانو کامپوزیت‌های جدیدی از نانو سیلیکا سولفوریک اسید و نانو سیلیکا- ساپورت سولفوریک اسید با پلی(۲-متیل آنیلین) بازی تحت شرایط بدون حلال برای اولین بار بدست آمد. پلی(۲-متیل آنیلین) به طریق سنتز شیمیایی و هم زدن سریع، بدون استفاده از حلال آلی با موفقیت سنتز شد. در مرحله بعد فرم بازی این پلیمر توسط محلول NH_4OH ۰/۱ مولار تهیه گردید. سپس دوپینگ پلیمر بازی در حالت جامد (بدون حلال) با اسیدهای جامد سیلیکا سولفوریک اسید و سیلیکا- ساپورت سولفوریک اسید در مقیاس نانو و غیر نانو به صورت جداگانه و به حالت بدون حلال، انجام و با هم مقایسه شد. کامپوزیت‌های سنتز شده با استفاده از FT-IR, UV-vis, SEM و TEM مورد بررسی و شناسایی قرار گرفته و ساختارهای آن‌ها اثبات شدند. دوپینگ پلیمر، کامپوزیت‌ها و نانو کامپوزیت‌های سنتز شده با استفاده از طیف های UV-vis و FT-IR تایید شد. از تصاویر SEM و TEM مشخص شد، کامپوزیت‌های سنتز شده در ابعاد ۲۸-۳۵ نانومتر هستند.

کلمات کلیدی: نانو ذرات، نانو کامپوزیت، پلیمر هادی، پلی(۲-متیل آنیلین)، دوپینگ و نانو سیلیکای اسیدی، اسیدهای جامد، سیلیکا سولفوریک اسید

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فصل اول: سنتز انواع پلی آنیلین و نانو پلی آنیلین	۱
۱-۱- سنتز پلیمرهای هادی	۲
۱-۱-۲- پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی	۳
۱-۲- پلی آنیلین	۵
۱-۲-۱- بررسی کلی	۵
۱-۲-۲- شناسایی پلی آنیلین	۶
۱-۲-۳- طیف سنجی	۶
۱-۲-۴- تفرق اشعه (XRD) یا WAXS	۸
۱-۲-۵- میکروسکوپ الکترونی پیمایشی یا پویشی SEM	۹
۱-۲-۶- میکروسکوپ الکترونی عبوری TEM	۱۰
۱-۲-۷- دستگاه اندازه گیری هدایت الکتریکی	۱۱
۱-۳- پلی آنیلین های استخلاف شده	۱۳
۱-۳-۱- پلی آنیلین های با استخلاف آلکیل و آلكوكسى	۱۳
۱-۳-۲- اثر استخلاف بر خواص پلیمرها	۱۴
۱-۳-۳- حلالیت	۱۴
۱-۳-۴- رسانایی	۱۵
۱-۳-۵- وزن مولکولی	۱۵
۱-۳-۶- خواص ردوکس	۱۵
۱-۳-۷- خواص الکترونیکی و طیف سنجی	۱۶
۱-۳-۸- خواص مکانیکی و گرمایی	۱۶
۱-۴- نانو مواد	۱۶
۱-۵- پلی آنیلین با ساختار نانو	۱۸
۱-۵-۱- سنتز نانو پلی آنیلین	۱۸
۱-۵-۱-۲- سنتز دارای قالب یا الگو	۱۸
۱-۵-۱-۳- سنتز بدون قالب یا بدون الگو	۲۳
۱-۶- نانو کامپوزیت تحول بزرگ در مقیاس کوچک	۲۵
۱-۶-۱- انواع نانو کامپوزیت ها	۲۵
۱-۶-۱-۱- نانو کامپوزیت های پایه پلیمری	۲۵

۲۶	۱-۶-۲- نانوکامپوزیت‌های پایه سرامیکی
۲۷	۱-۶-۳- نانوکامپوزیت‌های پایه فلزی
۲۸	فصل دوم: بخش تجربی
۲۹	۱-۲- دستگاه‌ها و تجهیزات
۲۹	۲-۲- مواد شیمیایی
۳۰	۲-۲- تهیه پلی(۲- متیل آنیلین) نمکی با HCl ۱
۳۱	۲-۲-۴- تهیه پلیمر بازی ۲- متیل آنیلین ۲
۳۲	۲-۵- سیلیکاژل S1
۳۲	۲-۶- تهیه کامپوزیت سیلیکا سولفوریک اسید پلی(۲- متیل آنیلین) ۳ به روش حلال آزاد
۳۵	۲-۷- تهیه کامپوزیت سیلیکا ساپورت سولفوریک اسید پلی(۲- متیل آنیلین) ۴ به روش حلال آزاد
۳۸	۲-۸- نانو سیلیکا S2
۳۹	۲-۹- تهیه نانو کامپوزیت سیلیکا سولفوریک اسید پلی(۲- متیل آنیلین) ۵ به روش حلال آزاد
۴۲	۲-۱۰- تهیه نانو کامپوزیت سیلیکا ساپورت سولفوریک اسید پلی(۲- متیل آنیلین) ۶ به روش حلال آزاد
۴۶	فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری
۴۷	۳-۱- پلیمریزاسیون در محلول
	۳-۲- تهیه کامپوزیت‌ها و نانوکامپوزیت‌های پلی(۲- متیل آنیلین) ۳, ۴, ۵ و ۶ با سیلیکا
۵۰	سولفوریک اسید و سیلیکا ساپورت- سولفوریک اسید در شرایط بدون حلال
۵۵	۳-۳- شناسایی
۵۵	۳-۳-۱- شناسایی پلی (۲- متیل آنیلین) نمکی ۱ و بازی ۲
۵۵	۳-۳-۱-۱- بررسی طیف‌های FT-IR پلی(۲- متیل آنیلین) نمکی ۱ و فرم بازی آن ۲
۶۱	۳-۳-۱-۲- بررسی طیف UV-vis پلی(۲- متیل آنیلین) نمکی ۱ و فرم بازی آن ۲
	۳-۳-۲- بررسی طیف FT-IR کامپوزیت و نانو کامپوزیت سیلیکا سولفوریک اسید
۶۵	پلی(۲- متیل آنیلین) ۳ و ۵
	۳-۳-۳- بررسی طیف UV-vis کامپوزیت و نانو کامپوزیت سیلیکا سولفوریک اسید
۶۹	پلی(۲- متیل آنیلین) ۳ و ۵
	۳-۳-۴- بررسی طیف FT-IR کامپوزیت و نانو کامپوزیت سیلیکا ساپورت سولفوریک اسید
۷۳	پلی(۲- متیل آنیلین) ۴ و ۶
	۳-۳-۵- بررسی طیف UV-Vis کامپوزیت و نانو کامپوزیت سیلیکا ساپورت سولفوریک اسید
۷۸	پلی(۲- متیل آنیلین) ۴ و ۶
۸۱	۳-۳-۶- بررسی تصاویر SEM و TEM

۸۳.....	پیشنهادات
۸۴.....	پیوست
۱۱۳.....	مراجع

فهرست جدول‌ها

عنوان جدول	صفحه
جدول ۱-۲- پیک‌های جذبی طیف UV-Vis مشاهده شده برای پلیمر ۱.....	۳۰
جدول ۲-۲- پیک‌های جذبی طیف UV-Vis مشاهده شده برای پلیمر ۲.....	۳۱
جدول ۳-۲- پیک‌های جذبی طیف UV-Vis مشاهده شده برای کامپوزیت 3-bw.....	۳۴
جدول ۴-۲- پیک‌های جذبی طیف UV-Vis مشاهده شده برای کامپوزیت 3-aw.....	۳۴
جدول ۵-۲- درصد عناصر کامپوزیت های 3-bw و 3-aw با استفاده از دستگاه آنالیز عنصری CHNS.....	۳۵
جدول ۶-۲- پیک‌های جذبی طیف UV-Vis مشاهده شده برای کامپوزیت 4-bw.....	۳۷
جدول ۷-۲- پیک‌های جذبی طیف UV-Vis مشاهده شده برای کامپوزیت 4-aw.....	۳۷
جدول ۸-۲- درصد عناصر کامپوزیت های 4-bw و 4-aw با استفاده از دستگاه آنالیز عنصری CHNS.....	۳۸
جدول ۹-۲- پیک‌های جذبی طیف UV-Vis مشاهده شده برای نانو کامپوزیت 5-bw.....	۴۰
جدول ۱۰-۲- پیک‌های جذبی طیف UV-Vis مشاهده شده برای نانو کامپوزیت 5-aw.....	۴۱
جدول ۱۱-۲- درصد عناصر کامپوزیت های 5-bw و 5-aw با استفاده از دستگاه آنالیز عنصری CHNS.....	۴۱
جدول ۱۲-۲- پیک‌های جذبی طیف UV-Vis مشاهده شده برای نانو کامپوزیت 6-bw.....	۴۳
جدول ۱۳-۲- پیک‌های جذبی طیف UV-Vis مشاهده شده برای نانو کامپوزیت 6-aw.....	۴۴
جدول ۱۴-۲- درصد عناصر کامپوزیت 6-bw با استفاده از دستگاه آنالیز عنصری CHNS.....	۴۴
جدول ۱-۳- نتایج کلی پلیمریزاسیون در محلول پلیمر ۱ و ۲.....	۴۹
جدول ۲-۳- شرایط و نتایج کلی سنتز کامپوزیت و نانو کامپوزیت سیلیکا سولفوریک اسید پلی(۲- متیل آنیلین) ۳ و ۵.....	۵۱
جدول ۳-۳- نتایج کلی سنتز کامپوزیت و نانو کامپوزیت سیلیکا ساپورت سولفوریک اسید پلی(۲- متیل آنیلین) ۴ و ۶.....	۵۳
جدول ۴-۳- مقایسه طیف‌های جذبی پلیمر نمکی و پلی آنیلین بازی.....	۵۷
جدول ۵-۳- مقایسه پیک‌های جذبی طیف پلی(۲- متیل آنیلین) نمکی ۱ و پلیمر بازی آن.....	۵۹
جدول ۶-۳- پیک‌های جذبی طیف UV مشاهده شده برای پلی(۲- متیل آنیلین) نمکی و بازی ۱ و ۲.....	۶۵
جدول ۷-۳- مقایسه باندهای جذبی طیف FT-IR کامپوزیت ۳ و ۵.....	۶۶
جدول ۸-۳- ر پیک‌های جذبی طیف UV-Vis برای کامپوزیت ۳ و ۵.....	۷۱
جدول ۹-۳- مقایسه باندهای جذبی طیف FT-IR کامپوزیت‌های ۴ و ۶.....	۷۴
جدول ۱۰-۳- پیک‌های جذبی طیف UV برای کامپوزیت‌های ۴ و ۶.....	۷۹
جدول ۱۱-۳- بررسی تصاویر SEM.....	۸۱

فهرست شکل‌ها و طرح‌ها

عنوان شکل و طرح	صفحه
طرح ۱-۱- مکانیسم سنتز الکتروشیمیایی پلی آنیلین.....	۳
طرح ۲-۱- پلیمریزاسیون شیمیایی پلی آنیلین.....	۴
طرح ۳-۱- فرمهای مختلف اکسایش- کاهش پلی آنیلین.....	۵
شکل ۱-۱- طیف FT-IR نمک پلی آنیلین.....	۶
طرح ۴-۱- حلقه های کوئینوئیدی (a) و بنزنوئیدی (b).....	۷
شکل ۲-۱- طیف UV-Vis لوکومرالدین در حلال NMP.....	۸
شکل ۳-۱- طیف UV-Vis امرالدین بازی و نمکی در حلال NMP.....	۸
شکل ۴-۱- طیف XRD پلی آنیلین بازی.....	۹
شکل ۵-۱- شمای دستگاه اندازهگیری هدایت الکتریکی با روش استاندارد چهار نقطه ای.....	۱۳
طرح ۵-۱- روش همزدن سریع.....	۲۰
شکل ۶-۱- نانو فایبرهای بدست آمده از پلی آنیلین در روش همزدن سریع در مقایسه با افزایش آهسته و معمولی به ترتیب a و b.....	۲۰
طرح ۶-۱- افزودنیهای آروماتیک بعنوان آغازگر و تسریع کننده واکنش پلیمریزاسیون.....	۲۲
طرح ۱-۲- ساختار پیشنهادی کامپوزیت سیلیکا سولفوریک اسید پلی(۲-متیل آنیلین) نانو ۵ و غیر نانو ۳.....	۳۳
طرح ۲-۲- ساختار پیشنهادی کامپوزیت سیلیکا ساپورت سولفوریک اسید پلی(۲-متیل آنیلین) نانو ۶ و غیر نانو ۴.....	۳۶
طرح ۱-۳- شمای کلی از ساختار کلی پلیمر سنتز شده ۱.....	۴۷
طرح ۲-۳- شمای کلی از پروتون دار شدن و دپروتونه شدن پلی(۲-متیل آنیلین) ۱ و ۲.....	۴۸
شکل ۱-۳- طیف FT-IR پلی آنیلین نمکی و بازی.....	۵۶
شکل ۲-۳- طیف FT-IR پلی(۲-متیل آنیلین) نمکی ۱ و فرم بازی آن ۲.....	۶۱
شکل ۳-۳- مقایسه طیف UV پلیمر ۱ و ۲ در NMP.....	۶۳
شکل ۴-۳- مقایسه طیف FT-IR کامپوزیت 3-aw و نانو کامپوزیت 5-aw با پلیمر بازی ۲.....	۶۸
شکل ۵-۳- مقایسه طیف FT-IR کامپوزیت 4-aw و نانو کامپوزیت 6-aw با پلیمر بازی ۲.....	۶۹

- شکل ۳-۶- مقایسه طیف UV کامپوزیت‌های ۳ و ۵ با پلیمر بازی ۲ در NMP ۷۲
- شکل ۳-۷- مقایسه طیف FT-IR کامپوزیت 3-bw و نانو کامپوزیت 5-bw با پلیمر بازی ۲ ۷۶
- شکل ۳-۸- مقایسه طیف FT-IR کامپوزیت 3-bw و نانو کامپوزیت 5-bw با پلیمر بازی ۲ ۷۷
- شکل ۳-۹- مقایسه طیف UV کامپوزیت‌های ۴ و ۶ با پلیمر بازی ۲ در NMP ۸۰

فهرست ضمیمه

عنوان	صفحه
شکل ۴-۱- طیف FT-IR پلی (۲- متیل آنیلین) نمکی ۱	۸۵
شکل ۴-۲- طیف UV-Vis پلی (۲- متیل آنیلین) نمکی ۱ در MeOH	۸۵
شکل ۴-۳- طیف UV-Vis پلی (۲- متیل آنیلین) نمکی در NMP	۸۶
شکل ۴-۴- طیف FT-IR پلی (۲- متیل آنیلین) بازی ۲	۸۶
شکل ۴-۵- طیف UV-Vis پلی (۲- متیل آنیلین) بازی ۲ در MeOH	۸۷
شکل ۴-۶- طیف UV-Vis پلی (۲- متیل آنیلین) ۲ در NMP	۸۷
شکل ۴-۷- طیف FT-IR (KBr) سیلیکاژل S1	۸۸
شکل ۴-۸- طیف UV-Vis (MeOH) سیلیکاژل S1	۸۸
شکل ۴-۹- تصویر SEM سیلیکاژل S1	۸۹
شکل ۴-۱۰- طیف FT-IR کامپوزیت سیلیکا سولفوریک اسید پلی (۲- متیل آنیلین) 3-bw	۸۹
شکل ۴-۱۱- طیف UV-Vis کامپوزیت سیلیکا سولفوریک اسید پلی (۲- متیل آنیلین) 3-bw	در MeOH
شکل ۴-۱۲- طیف UV-Vis کامپوزیت سیلیکا سولفوریک اسید پلی (۲- متیل آنیلین) 3-bw	در NMP
شکل ۴-۱۳- تصاویر SEM کامپوزیت سیلیکا سولفوریک اسید پلی (۲- متیل آنیلین) 3-bw	۹۱
شکل ۴-۱۴- طیف FT-IR کامپوزیت سیلیکا سولفوریک اسید پ پلی (۲- متیل آنیلین) 3-aw	۹۲
شکل ۴-۱۵- طیف UV-Vis کامپوزیت سیلیکا سولفوریک اسی پلی (۲- متیل آنیلین) 3-aw	در MeOH
شکل ۴-۱۶- طیف UV-Vis کامپوزیت سیلیکا سولفوریک اسید پلی (۲- متیل آنیلین) 3-aw	در NMP
شکل ۴-۱۷- تصاویر SEM کامپوزیت سیلیکا سولفوریک اسید پلی (۲- متیل آنیلین) 3-aw	۹۳

شکل ۴-۱۸- طیف FT-IR کامپوزیت سیلیکا ساپورت سولفوریک اسید پلی(۲- متیل آنیلین)	۹۴
..... 4-bw	
شکل ۴-۱۹- طیف UV-Vis کامپوزیت سیلیکا ساپورت سولفوریک اسید پلی(۲- متیل آنیلین)	۹۵
.....در MeOH 4-bw	
شکل ۴-۲۰- طیف UV-Vis کامپوزیت سیلیکا ساپورت سولفوریک اسید پلی(۲- متیل آنیلین)	۹۵
.....در NMP 4-bw	
شکل ۴-۲۱- تصاویر SEM کامپوزیت سیلیکا ساپورت سولفوریک اسید پلی(۲- متیل آنیلین)	۹۶
..... 4-bw	
شکل ۴-۲۲- طیف FT-IR کامپوزیت سیلیکا ساپورت سولفوریک اسید پلی(۲- متیل آنیلین)	۹۷
..... 4-aw	
شکل ۴-۲۳- طیف UV-Vis کامپوزیت سیلیکا ساپورت سولفوریک اسید پلی(۲- متیل آنیلین)	۹۷
.....در MeOH 4-aw	
شکل ۴-۲۴- طیف UV-Vis کامپوزیت سیلیکا ساپورت سولفوریک اسید پلی(۲- متیل آنیلین)	۹۸
.....در NMP 4-aw	
شکل ۴-۲۵- تصاویر SEM کامپوزیت سیلیکا ساپورت سولفوریک اسید پلی(۲- متیل آنیلین)	۹۸
..... 4-aw	
شکل ۴-۲۶- طیف FT-IR (KBr) نانو سیلیکا S2	۹۹
.....	
شکل ۴-۲۷- تصاویر SEM نانو سیلیکا S2	۱۰۰
.....	
شکل ۴-۲۸- تصویر TEM نانو سیلیکا S2	۱۰۱
.....	
شکل ۴-۲۹- طیف FT-IR نانو کامپوزیت سیلیکا سولفوریک اسید پلی(۲- متیل آنیلین)	۱۰۱
..... 5-bw	
شکل ۴-۳۰- طیف UV-Vis نانو کامپوزیت سیلیکا سولفوریک اسید پلی(۲- متیل آنیلین)	۱۰۲
.....در MeOH 5-bw	
شکل ۴-۳۱- طیف UV-Vis نانو کامپوزیت سیلیکا سولفوریک اسید پلی(۲- متیل آنیلین)	۱۰۲
.....در NMP 5-bw	
شکل ۴-۳۲- تصاویر SEM نانو کامپوزیت سیلیکا سولفوریک اسید پلی(۲- متیل آنیلین) 5-bw	۱۰۳
.....	
شکل ۴-۳۳- طیف FT-IR نانو کامپوزیت سیلیکا سولفوریک اسید پلی(۲- متیل آنیلین) 5-aw	۱۰۴
.....	
شکل ۴-۳۴- طیف UV-Vis نانو کامپوزیت سیلیکا سولفوریک اسید پلی(۲- متیل آنیلین)	۱۰۴
.....در MeOH 5-aw	
شکل ۴-۳۵- طیف UV-Vis نانو کامپوزیت سیلیکا سولفوریک اسید پلی(۲- متیل آنیلین)	۱۰۵
.....در NMP 5-aw	
شکل ۴-۳۶- تصاویر SEM نانو کامپوزیت سیلیکا سولفوریک اسید پلی(۲- متیل آنیلین) 5-aw	۱۰۵
.....	
شکل ۴-۳۷- طیف FT-IR نانو کامپوزیت سیلیکا ساپورت سولفوریک اسید پلی(۲- متیل آنیلین)	۱۰۶
..... 6-bw	

شکل ۴-۳۸- طیف UV-Vis نانو کامپوزیت سیلیکا ساپورت سولفوریک اسید پلی(۲-متیل آنیلین)	۱۰۷
شکل ۴-۳۹- طیف UV-Vis نانو کامپوزیت سیلیکا ساپورت سولفوریک اسید پلی(۲-متیل آنیلین)	۱۰۷
شکل ۴-۴۰- تصاویر SEM نانو کامپوزیت سیلیکا ساپورت سولفوریک اسید پلی(۲-متیل آنیلین)	۱۰۸
شکل ۴-۴۱- طیف FT-IR نانو کامپوزیت سیلیکا ساپورت سولفوریک اسید پلی(۲-متیل آنیلین)	۱۰۹
شکل ۴-۴۲- طیف UV-Vis نانو کامپوزیت سیلیکا ساپورت سولفوریک اسید پلی(۲-متیل آنیلین)	۱۰۹
شکل ۴-۴۳- طیف UV-Vis نانو کامپوزیت سیلیکا ساپورت سولفوریک اسید پلی(۲-متیل آنیلین)	۱۱۰
شکل ۴-۴۴- تصاویر SEM نانو کامپوزیت سیلیکا ساپورت سولفوریک اسید پلی(۲-متیل آنیلین)	۱۱۰
شکل ۴-۴۵- تصاویر TEM نانو کامپوزیت سیلیکا ساپورت سولفوریک اسید پلی(۲-متیل آنیلین)	۱۱۱

فهرست علائم

نشانه	علامت
جرم	m
نانومتر	nm
میکرومتر	μm
میلی لیتر	ml
درجه سانتی گراد	$^{\circ}\text{C}$
زمان / دقیقه	min
N-متیل ۲-پیرولیدینون	NMP
سیلیکا	S
مونومر	M
جذب	Abs
طول موج	λ
اکسیدان	Ox
ساعت	hr
مول	mol
دمای محیط	R.T.

فصل اول

سنتز انواع پلی آنیلین و نانو پلی آنیلین

۱-۱- سنتز پلیمرهای هادی

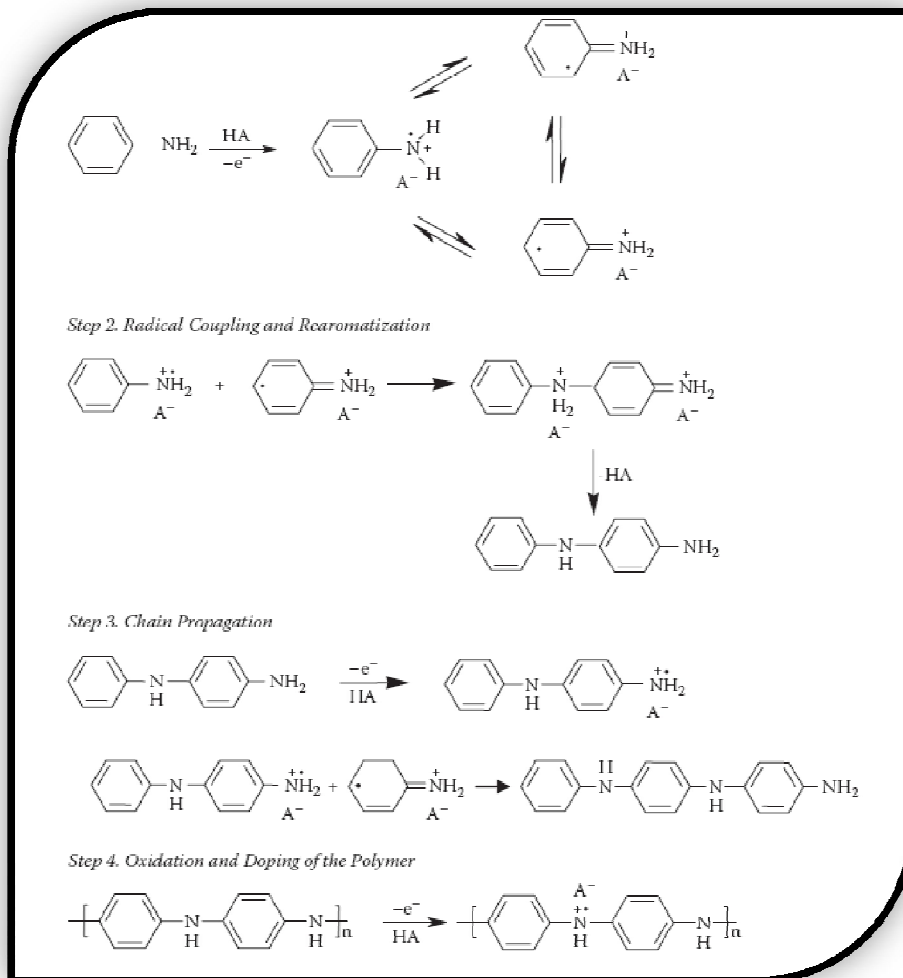
۱-۱-۱- پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی

پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی در نتیجه رسوب فیلم بر روی سطح الکتروود کار حاصل می‌شود. روشهای الکتروشیمیایی مفیدترین روش است چرا که کنترل زیادی بر روی سرعت پلیمریزاسیون وجود دارد و باعث ایجاد محصول تکرارپذیر^۱ می‌شود.

پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی پلی آنیلین در محیط آبی اسید ملایم، انجام می‌شود. محیط اسیدی برای حل کردن منومر و همچنین ایجاد PAn/HA (امرالدین نمکی) که تنها فرم هادی پلی آنیلین است لازم است. سنتز الکتروشیمیایی پلی آنیلین همان طور که در طرح ۱-۱ نشان داده شده با مکانیسم زنجیری در چهار مرحله صورت می‌گیرد. در مرحله اول اکسیداسیون منومر آنیلین صورت می‌گیرد و رادیکال کاتیون‌هایی از آنیلین تشکیل می‌شود. این مرحله، مرحله تعیین کننده سرعت در نظر گرفته می‌شود. در مرحله دوم از واکنش بین رادیکال کاتیون‌های به وجود آمده پس از دست دادن دو پروتون، دیمرهای لوکومرالدین تشکیل می‌شود و در مرحله سوم که مرحله انتشار زنجیر پلیمر نامیده می‌شود. دیمرهای لوکومرالدین اکسید می‌شوند و با منومر بصورت زنجیروار واکنش داده و زنجیر لوکومرالدین را تشکیل می‌دهند.

مرحله نهایی که مرحله اکسیداسیون و دوپینگ پلیمر می‌باشد در اثر پتانسیل اعمالی، لوکومرالدین تشکیل شده به امرالدین تبدیل می‌شود و اسید موجود در محلول، پلیمر تشکیل شده را دوپه می‌کند[۱].

^۱- Reproducible



طرح ۱-۱- مکانیسم سنتز الکتروشیمیایی پلی آنیلین

۱-۱-۲- پلیمریزاسیون شیمیایی

در پلیمریزاسیون شیمیایی از یک اکسیدانت شیمیایی بعنوان مثال FeCl_3 یا $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ، که بطور همزمان هم منومر را اکسید کرده و هم ایجاد آنیون دوپانت می‌کند استفاده می‌شود. این روش سنتز برای تولید پلیمرهای هادی بطور گسترده‌ای در صنعت استفاده می‌شود. اما این روش توسط تعداد کمی از

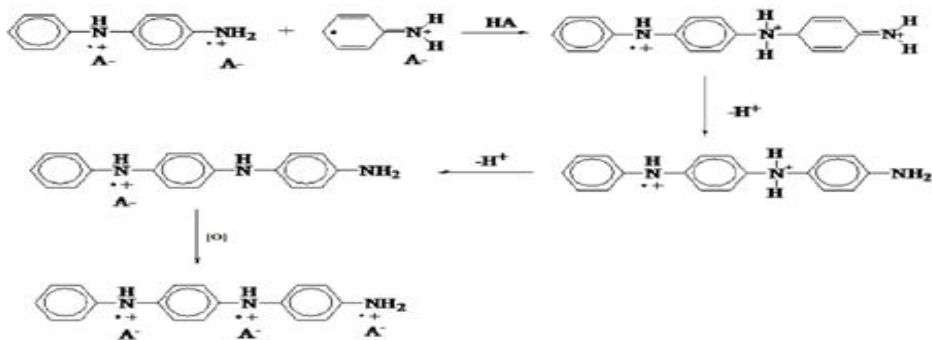
اکسیدانت‌ها که همزمان بتوانند هم نقش اکسندگی و هم تولید دوپانت مناسب را داشته باشند، محدود شده است.

اکسیداسیون شیمیایی اغلب باعث ایجاد پلیمرهای هادی بصورت پودری می‌شود، که بطور کلی هدایت کمتری نسبت به پلیمرهای هادی تهیه شده به روش الکتروشیمیایی را دارند [۲] که علت آن کاهش کنترل بر روی پتانسیل در طی واکنش است که باعث اکسیداسیون بیشتر پلیمر می‌شود و همچنین کنترل ضعیف دوپینگ را نیز در پی دارد [۳].

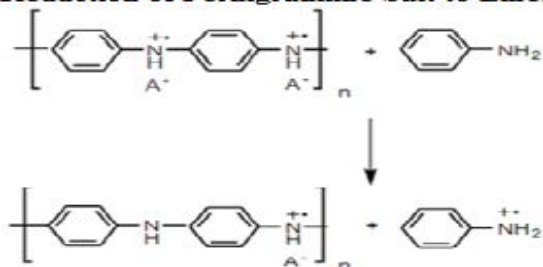
برای پلی آنیلین مکانیسم پلیمریزاسیون شیمیایی بطور ویژه‌ای با پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی تفاوت دارد [۱]. این تفاوت در مرحله انتشار (سوم) و مرحله تشکیل محصول (چهارم) رخ می‌دهد، بطوریکه محصول اولیه تشکیل شده نمک پرنیگرانیلین است [۴،۵].

نمک پرنیگرانیلین در مرحله بعد توسط آنیلین کاهش می‌یابد و منجر به تولید نمک امرالدین و رادیکال کاتیون آنیلین می‌شود [۱]. طرح ۱-۲ پلیمریزاسیون شیمیایی آنیلین را نشان می‌دهد.

3 propagation of chain



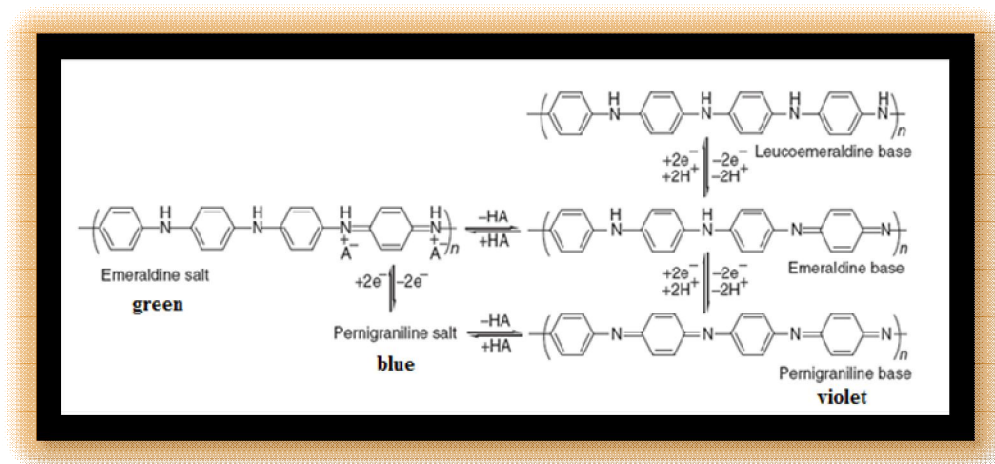
4 Reduction of Pernigraniline Salt to Emeraldine Salt



طرح ۱-۲- پلیمریزاسیون شیمیایی پلی آنیلین

۲-۱- پلی آنیلین

پلی آنیلین اولین بار در سال ۱۸۳۵ میلادی کشف شد و بعنوان رنگ با نام آنیلین سیاه برای رنگ کردن کتان استفاده شد [۱]. مطالعات بر روی این ترکیب در اوایل قرن بیستم منجر به ارایه ساختار اکتامر^۱ و کشف حالت‌های اکسیداسیون متفاوت آن شد و رسانایی الکتریکی آن تا مدت‌ها ناشناخته ماند [۶،۷]. پلی آنیلین بعلاوه داشتن دو فرم دوپینگ برگشت پذیر در میان پلیمرهای هادی بی نظیر است [۱]. اکسیداسیون شیمیایی و یا الکتروشیمیایی لوکومرالدین بازی کاملاً کاهش یافته منجر به تشکیل فرم هادی امرالدین نمکی می‌شود. همچنین پروتونه کردن کامل (دوپینگ پروتونی) امرالدین بازی بوسیله یک اسید پروتونی نیز امرالدین نمکی را ایجاد می‌کند. رابطه بین فرم‌های مختلف اکسایشی-کاهش پلی آنیلین در طرح ۳-۱ آمده است.



طرح ۳-۱- فرم‌های مختلف اکسایش-کاهش پلی آنیلین

۲-۱-۱- بررسی کلی

پلی آنیلین تنها پلیمر هادی است که در سه فرم اکسایش پایدار وجود دارد. حالت‌های اکسیداسیون متاثر از pH محیط هستند. تغییر در حالت‌های مختلف همراه با تغییر رنگ است، لوکومرالدین بازی زرد کم‌رنگ است، امرالدین بازی آبی، امرالدین نمکی سبز، پرنیگرانیلین بازی، بنفش و پرنیگرانیلین نمکی، آبی است [۱].

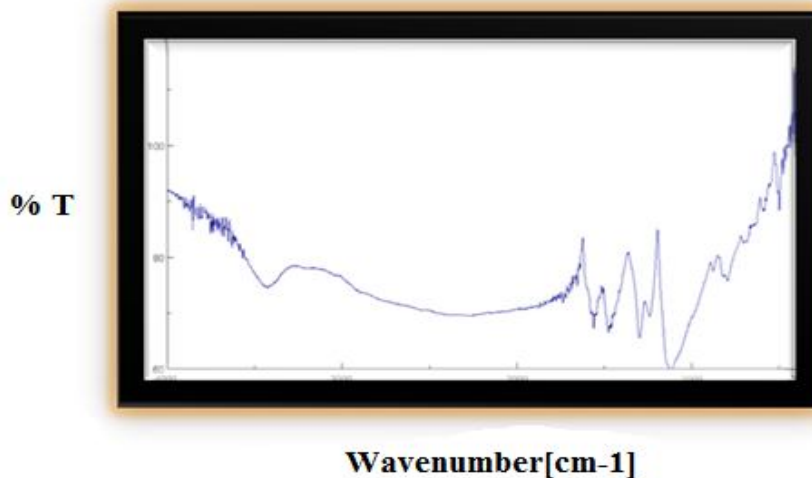
۲-۲-۱- شناسایی پلی آنیلین

پلی آنیلین در هر دو فرم دوپه شده و دوپه نشده به وسیله تعدادی از تکنیک‌ها قابل شناسایی می‌باشد که عبارتند از روش‌های طیف سنجی و تفرق اشعه XRD در فرم امرالدین پلی آنیلین، آسان‌ترین روش شناسایی از لحاظ طیف سنجی صورت می‌گیرد چون این فرم در حلال‌هایی مثل DMSO و NMP (N و N-دی‌متیل پیرولیدین) بسیار بیشتر حل می‌گردد.

۳-۲-۱- طیف سنجی

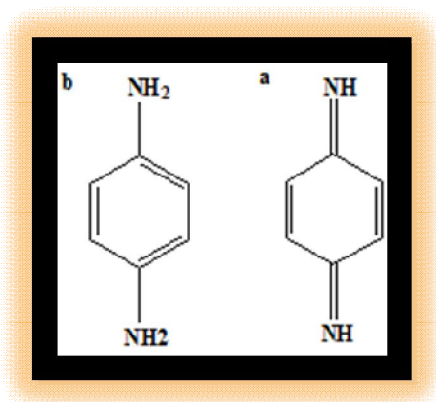
دو روش عمده در آنالیز طیفی برای پلی آنیلین عبارتند از: UV-vis و IR.

طیف سنجی IR برای تعیین گروه عاملی موجود در ترکیب مهم می‌باشد و در پلی آنیلین مفیدترین روش حصول اطلاعات کیفی در گزارش مربوط به حالت اکسیداسیون می‌باشد. طیف سنجی FT-IR می‌تواند حلقه‌های بنزنوئیدی (C=C) در ناحیه 1500 cm^{-1} و در حلقه‌های کوئینوئیدی (C=N) و (C=C) در ناحیه 1600 cm^{-1} اکسایش در پلیمر بازی یا نمکی می‌باشد که در شکل ۱-۱ نمایان است.



شکل ۱-۱- طیف FT-IR نمک پلی آنیلین

همان گونه که طیف FT-IR پلی‌آنیلین در شکل ۱-۱ نشان داده حضور جذب‌هایی در 1590 cm^{-1} و 1500 cm^{-1} مربوط به حلقه‌های کوئینوئیدی (N=C) و بنزنوئیدی (C=C) در زنجیر پلیمر می‌باشد [۸،۹] طرح ۴-۱ فرم‌های ذکر شده را نشان می‌دهد.



طرح ۴-۱- حلقه‌های کوئینوئیدی (a) و بنزنوئیدی (b)

طیف UV-vis به طور شدید وابسته به حالات اکسایش می‌باشد. ساختار باندهای الکترونی برای فرم‌های مختلف پلی‌آنیلین محاسبه شده‌اند. طیف UV-vis مشاهده شده برای باز لوکومرالدین، باز امرالدین و باز پرنیگرانیلین در توافق با این محاسبات است.

باند جذبی در پایین‌ترین میزان انرژی برای باز لوکومرالدین در 320 nm مشاهده می‌شود که مربوط به انتقالات الکترونی $\pi \rightarrow \pi^*$ است که بین باند والانس و هدایت رخ می‌دهد شکل ۱-۲. برای باز امرالدین انتقال مشابهی در 320 nm نانومتر بعلاوه باند جذبی قوی در 600 nm دیده می‌شود که به انتقال بار بین حلقه کینوئیدی و جزء ایمین-فنیل-آمین مجاور مربوط می‌شود که منجر به برانگیختگی انتقال بار بین مولکولی می‌شود. نمک امرالدین در 320 nm نانومتر انتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ ، در 430 nm نانومتر انتقال $\pi \rightarrow \pi$ پلارن و در 800 nm نانومتر انتقال $\pi^* \rightarrow$ پلارون نشان می‌دهد [۱۰،۱۱] شکل ۱-۳.

باز پرنیگرانیلین نیز دو باند جذبی نشان می‌دهد که باند $\pi \rightarrow \pi^*$ در 320 nm و باند دیگر در 530 nm که مربوط به انتقال شکاف Peierls می‌باشد. در نمک پرنیگرانیلین پیک 530 nm حذف شده و به جای آن یک پیک قوی در 700 nm نشان می‌دهد [۱۱].