





دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده مهندسی نساجی

تولید و بررسی خواص مکانیکی و الکتریکی الیاف پلی پروپیلن/پلی آنیلین به روش ذوب ریزی

پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی نساجی - الیاف پلیمری

آسیه پیچان

استاد راهنما

دکتر مصطفی یوسفی

کلیه‌ی حقوق مادی مترتب بر نتایج
مطالعات، ابتکارات و نوآوری‌های ناشی از
تحقیق موضوع این پایان‌نامه متعلق به
دانشگاه صنعتی اصفهان است.



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده مهندسی نساجی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته مهندسی نساجی - الیاف پلیمری خانم آسیه پیچان

تحت عنوان

**تولید و بررسی خواص مکانیکی و الکتریکی الیاف پلی پروپیلن / پلی آنیلین به روش
ذوب ریزی**

در تاریخ ۱۳۹۱/۱۱/۲ توسط کمیته‌ی تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت.

۱- استاد راهنمای پایان نامه دکترا مصطفی یوسفی

۲- استاد مشاور پایان نامه دکترا محمد ژبانی

۴- استاد داور دکترا علی زادهوش

۵- استاد داور دکترا امیر عبدالملکی

سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده دکترا صدیقه برهانی

تقدیم بہ

آسانی کہ عشق را با محبتش آموختم

حضرت اباعبداللہ الحسین (ع)

تشر و قدردانی

سپاس خدای را که سخوران، در ستودن او بمانند و شمارندگان، شمردن نعمت های او ندانند و کوشندگان، حق او را گزاردن نتوانند و سلام و دورد بر محمد و خاندان پاک او، هم آنان که وجودمان وامدار وجودشان است؛ و نفرین پیوسته بر دشمنان ایشان تا روز رستاخیز...

پروردگارا!

اعتراف می کنم که نه زبان شکر تو را دارم و نه توان شکر از بندگانت را.

خداوند مهربان را شکر گزارم که توفیق آموختن و فرصت اندیشیدن را به من عطا فرمود، تا از پی سال ها تحصیل دریابم که آنچه جستی است تنها اوست.

پس از شکر از خداوند یکتا، از تلاش های ارزنده استاد راهنمای خود جناب آقای مصطفی یوسفی قدردانی می کنم.

و از خانواده ام به ویژه پدر و مادرم، فرشتگانی که بالهای محبت خود را گسترانیدند و با تحمل دشواری ها، سبب شدند تا در کمال آسودگی خیال و فراغت بال شوق آموختن در من زنده بماند صمیمانه سپاسگزارم و این نیست جز جلوه ای از لطف و رحمت پروردگاری که از ادای شکر حتی یک نعمت او ناتوانم.

و در آخر این بیت شعر را تقدیم می کنم به عشقم و عزیزترینم که در تمام لحظات عمرم، با محبتش به من آرامش بخشید، اربابم حضرت اباعبدالله الحسین (ع)

رمزی برو پیرس حدیثی بیا بگو

جان پرور است قصه ی ارباب معرفت

آسیه پیچان

بهمن ۱۳۹۱

چکیده:

کاربرد الیاف و ساختارهای منسوج با خاصیت رسانایی الکتریکی در زمینه‌های صنعتی مانند حسگرها، حفاظت از مداخله امواج الکترومغناطیس در رادارها و انتقال اطلاعات در لباس‌هایی با کاربرد نظامی مانند استتار می‌باشد. الیاف رسانای پلیمری به دو روش تولید می‌شوند. در روش اول الیاف با پلیمرهای رسانا پوشش داده می‌شوند و روش دوم تولید این الیاف به روش ترریسی یا ذوب‌ریسی است. در این پژوهش پلی‌آنیلین به روش شیمیایی از مونومر آنیلین سنتز شد. سپس با اضافه کردن ذرات پلی‌آنیلین و دوپه‌کننده دودسیل بنزن سولفونیک اسید به پلیمر پلی‌پروپیلن و اختلاط در حالت مذاب برای دستیابی به ترکیب همگن، دانه‌ی مناسبی تهیه گردید و با استفاده از روش ذوب‌ریسی، فیلامنت الیاف ترکیب حاصله در مقادیر ۱/۷٪ و ۵٪ پلی‌آنیلین تولید شد. خواص مکانیکی با اندازه‌گیری استحکام کششی و مدول اولیه الیاف و خواص ساختاری الیاف توسط میکروسکوپ نوری و الکترونی FESEM مورد ارزیابی قرار گرفت. رسانایی الکتریکی نمونه‌ها نیز در سه حالت دانه، الیاف ریسیده شده و الیاف کشیده شده مورد بررسی قرار گرفت. همچنین در این پروژه به منظور بهبود خواص الکتریکی فیلامنت و دانه الیاف تهیه شده از آمیزه‌ی پلی‌پروپیلن و پلی‌آنیلین/دودسیل بنزن سولفونیک اسید، این نمونه‌ها به روش غوطه‌وری تحت تأثیر دو اسید غیرآلی سولفوریک اسید و کلریدریک اسید قرار گرفتند. به منظور بررسی تأثیر اسید بر تبلور و رفتار حرارتی نمونه‌ها آزمون DSC انجام گرفت. همچنین تأثیر اسید بر روی نمونه‌ها توسط آزمون UV-Vis نیز، مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج حاصل از تصاویر میکروسکوپ FESEM نشان داد که ترکیب پلی‌پروپیلن و پلی‌آنیلین همگن است. استحکام و مدول الیاف تهیه شده به ترتیب در حدود ۳۵ MPa و ۱۰۰۰ MPa اندازه‌گیری شد که قابلیت استفاده از این الیاف در صنعت نساجی مورد تأیید می‌باشد. بر اساس اندازه‌گیری رسانایی الکتریکی دانه الیاف تولید شده به روش چهار نقطه‌ای، رسانایی ترکیب حاصله از دو فاز پلی-پروپیلن و پلی‌آنیلین/دودسیل بنزن سولفونیک اسید در محدوده مواد نیمه رسانا بود. در واقع با افزودن ۵٪ پلی‌آنیلین به پلیمر عایق با رسانایی 10^{-14} زیمنس بر سانتیمتر، رسانایی الکتریکی به میزان 10^8 برابر یعنی در حدود 10^{-6} زیمنس بر سانتیمتر افزایش یافته است. رسانایی هر دو نمونه الیاف تولیدی تحت تأثیر کشش بهبود یافت؛ در حقیقت اعمال کشش سبب آرایش شبکه رسانا درون زمینه پلیمری می‌شود و مسیر رسانایی را گسترش می‌دهد. تأثیر اسید بر روی دانه الیاف (والیاف) سبب دوپ شدن ذرات پلی‌آنیلین با فرم نارسانای باقی‌مانده در الیاف شد و مسیر رسانای فاز پلی‌آنیلین گسترش یافت؛ بدین ترتیب عملکرد اسید بر روی تمامی نمونه‌ها، سبب افزایش رسانایی آنها گشت. روند افزایش رسانایی الکتریکی برای دانه الیاف (والیاف) عمل شده با کلریدریک اسید بیشتر از سولفوریک اسید است، زیرا گروه کلرید در کلریدریک اسید کوچکتر از گروه سولفون در سولفوریک اسید می‌باشد و بدین ترتیب قابلیت تحرک برای این گروه بیشتر است که در نهایت سبب افزایش رسانایی در تمامی نمونه‌ها می‌شود. نتایج حاصل از آزمون DSC نشان داد نمونه الیاف عمل شده با اسید تبلور کمتری نسبت به نمونه الیاف عمل نشده با اسید دارد. در حقیقت اسید سبب گسترش فاز پلی‌آنیلین/دودسیل بنزن سولفونیک اسید می‌شود و گسترش هر چه بیشتر این فاز سبب کاهش تبلور در زمینه پلی‌پروپیلن شده است. همچنین مطالعات طیف‌سنجی UV نشان داد که، جهش‌های انتقالی $\pi \rightarrow \pi^*$ در نمونه‌های عمل شده با اسید بیشتر از نمونه‌ی عمل نشده با اسید می‌باشد و این امر نشانگر بهبود رسانایی الکتریکی این نمونه الیاف شده است.

کلمات کلیدی: پلی‌آنیلین، پلی‌پروپیلن، خواص مکانیکی، خواص الکتریکی

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
هشت	فهرست مطالب.....
۱	چکیده.....
	فصل اول: مقدمه
۲	۱-۱ تاریخچه‌ی پلیمرهای رسانا.....
۶	۲-۱ مفهوم دوپه‌شدن در پلیمرهای رسانا.....
۷	۳-۱ دوپه‌شدن نوع n و p.....
۸	۴-۱ مکانیزم رسانایی در پلیمرهای رسانا.....
۹	۵-۱ پلی آنیلین.....
۱۱	۱-۵-۱ پلیمر شدن شیمیایی آنیلین.....
۱۱	۲-۵-۱ مکانیزم پلیمر شدن شیمیایی آنیلین.....
۱۲	۶-۱ استفاده از پلیمرهای رسانا در تولید الیاف رسانا.....
۱۳	۱-۶-۱ پوشش دهی پلیمرهای رسانا بر روی الیاف.....
۱۴	۲-۶-۱ فرآیند پلیمرهای رسانا.....
۱۶	۳-۶-۱ شکل‌پذیری الیاف از پلیمرهای رسانا.....
۱۷	۴-۶-۱ تشکیل لیف از پلی آنیلین در حالت امرالدین پایه.....
۱۸	۷-۱ روش‌های دیگر تولید الیاف رسانای پلی آنیلین.....
۱۹	۸-۱ مروری بر مقالات تهیه الیاف از پلی آنیلین به روش ذوب‌ریسی.....
۲۷	۹-۱ اهداف تحقیق.....
	فصل دوم: اساس تجربی
۲۹	۱-۲ مقدمه.....

۲۹	۲-۲ مشخصات مواد مصرفی.....
۳۰	۳-۲ تجهیزات مورد استفاده.....
۳۰	۴-۲ نرم افزار مورد استفاده.....
۳۰	۵-۲ مراحل و روش های آزمایش.....
۳۱	۱-۵-۲ تهیه و آماده سازی پلی آنیلین.....
۳۱	۲-۵-۲ خشی سازی پلی آنیلین.....
۳۲	۳-۵-۲ تعیین گرانروی پلی آنیلین.....
۳۳	۴-۵-۲ بررسی وزن مولکولی پلی آنیلین تهیه شده.....
۳۴	۵-۵-۲ اختلاط مذاب و تهیه دانه از آمیزه ی پلی پروپیلن و پلی آنیلین.....
۳۵	۶-۵-۲ تهیه الیاف از دانه های تولیدی.....
۳۶	۶-۲ نمونه ها و متغیرها.....
۳۶	۷-۲ آزمایشات.....
۳۶	۱-۷-۲ خواص مکانیکی.....
۳۷	۲-۷-۲ خواص الکتریکی.....
۴۰	۳-۷-۲ ضریب شکست مضاعف.....
۴۰	۴-۷-۲ روش مقطع گیری و عکسبرداری میکروسکوپ نوری.....
۴۰	۵-۷-۲ اندازه گیری طیف سنجی مادون قرمز به روش تبدیل فوریه (FTIR).....
۴۱	۶-۷-۲ گرماسنجی روبشی تفاضلی.....
۴۱	۷-۷-۲ طیف سنجی UV-Vis.....
۴۲	۸-۷-۲ میکروسکوپ الکترونی FESEM.....
۴۲	۹-۷-۲ عملکرد الیاف با اسیدهای مختلف.....

فصل سوم: نتایج و بحث

۴۳	۱-۳ بررسی خواص مکانیکی.....
----	-----------------------------

- ۳-۱-۱-۱ منحنی تنش- کرنش..... ۴۳
- ۳-۱-۲-۱ استحکام کششی..... ۴۴
- ۳-۱-۳-۱ مدول الیاف..... ۴۶
- ۳-۲-۲-۱ بررسی شکل شناسی الیاف..... ۴۷
- ۳-۲-۲-۱ بررسی سطح جانبی الیاف با میکروسکوپ نوری..... ۴۷
- ۳-۲-۲-۲ بررسی سطح مقطع الیاف با میکروسکوپ نوری..... ۴۹
- ۳-۲-۳-۱ سطح مقطع الیاف با میکروسکوپ FESEM..... ۵۰
- ۳-۳-۱ بررسی ظرافت الیاف..... ۵۳
- ۳-۴-۱ بررسی رسانایی الکتریکی..... ۵۳
- ۳-۴-۱-۱ تأثیر میزان پلی آنیلین بر رسانایی الکتریکی الیاف تولید شده..... ۵۳
- ۳-۴-۲-۱ تأثیر کشش بر رسانایی الکتریکی الیاف..... ۵۵
- ۳-۵-۱ تعیین ساختار الیاف با استفاده از روش های مختلف..... ۵۷
- ۳-۵-۱-۱ آرایش یافتگی مولکولی و ضریب شکست مضاعف..... ۵۷
- ۳-۵-۲-۱ گرماسنجی روبشی تفاضلی..... ۵۷
- ۳-۵-۳-۱ آرایش یافتگی مولکولی و طیف سنجی مادون قرمز به روش تبدیل فوریه..... ۵۹
- ۳-۵-۳-۲ الف) تعیین پیک های مشخصه پلی آنیلین..... ۶۰
- ۳-۵-۳-۳ ب) طیف دودسیل بنزن سولفونیک اسید..... ۶۱
- ۳-۵-۳-۴ ج) مقایسه طیف پلی آنیلین و نمونه الیاف..... ۶۱
- ۳-۶-۱ بررسی تأثیر اسید بر روی خواص الیاف..... ۶۳
- ۳-۶-۱-۱ بررسی تأثیر اسید بر روی خواص مکانیکی الیاف..... ۶۳
- ۳-۶-۱-۲ الف) تأثیر اسید بر روی رفتار تنش- کرنش..... ۶۳
- ۳-۶-۱-۳ ب) تأثیر اسید بر روی استحکام کششی..... ۶۴
- ۳-۶-۱-۴ ج) تأثیر اسید بر روی مدول..... ۶۶

۶۹.....	۳-۶-۱-د) مقایسه تأثیر نوع اسید بر روی استحکام الیاف.....
۷۰.....	۳-۶-۲ بررسی تأثیر اسید بر رسانایی الکتریکی.....
۷۰.....	۳-۶-۲-الف) تأثیر اسید بر رسانایی الکتریکی دانه الیاف.....
۷۲.....	۳-۶-۲-ب) تأثیر اسید بر رسانایی الکتریکی الیاف.....
۷۴.....	۳-۶-۳ تأثیر اسید بر شکل شناسی الیاف.....
۷۵.....	۳-۷ طیف سنجی UV-Vis.....
۷۷.....	فصل چهارم: نتیجه گیری و پیشنهادات.....
۸۰.....	پیوست.....
۸۹.....	مراجع.....

فصل اول

کلیات

۱-۱ تاریخچه ی پلیمرهای رسانا

در سال ۱۹۳۷ برای نخستین بار پلیمر رسانا توسط والانتکا^۱ و همکاران کشف شد. آن‌ها دریافتند که پلیمر غیر آلی پلی سولفور نیتريد رسانایی بسیار بالایی از خود نشان می‌دهد در حالی که پیش از آن تنها به عنوان یک نیمه رسانا شناخته می‌شد [۱]. در سال‌های ۱۹۶۰-۱۹۷۰ پیشرفت چشمگیری در رابطه با پلیمرهای رسانای الکتریکی پدیدار گشت. این توسعه وجود پلیمرهایی با رفتار فلزی را نشان می‌داد؛ به این معنی که در ساختار این پلیمرها الکترون‌هایی وجود داشت که آزادانه حرکت می‌کردند [۲]. اما تا اواسط سال ۱۹۷۰ تحقیقات گسترده و قابل توجهی بر روی این پلیمرها صورت نگرفته بود. حقیقت امر این بود که در اکثر موارد کار با این پلیمرها سخت بود و در بیشتر ملاحظات در مقایسه با پلیمرهای توسعه یافته^۲ دارای خواص پایین تری بودند [۳].

^۱.Valatka

^۲.Developed polymers

در اوایل سال ۱۹۷۰، شیراکاوا^۱ در موسسه فناوری توکیو در کشور ژاپن به مطالعه‌ی پلیمر شدن استیلن و تبدیل آن به پلاستیک با استفاده از کاتالیست زیگلر-ناتا پرداخت؛ کسی که جایزه نوبل در سال ۱۹۶۳ را برای روش پلیمر شدن اتیلن و پروپیلن کسب کرد. عموماً پلی استیلن با استفاده از روش پلیمر شدن معمولی به شکل پودر سیاه سنتز می‌شود. دانشمندان مدعو در گروه شیراکاوا در تلاش سنتز پلی استیلن به روش معمول بودند که ناگهان به یک فیلم نازک نقره‌ای به جای پودر سیاه دست یافتند. این کشف اتفاقی حاصل یک خطای آزمایشی بود که از کاتالیزور زیگلر-ناتا به میزان سه برابر نسبت به مقدار مورد نیاز برای سنتز پلی استیلن استفاده شده بود [۲].

در قسمتی دیگر از جهان مک‌دیارمید^۲ و هیگر^۳ در حال مطالعه بر روی اولین پلیمر غیر آلی شبه فلز یعنی پلی سولفور نیتريد بودند. مشاهده کردند که رسانایی پلی سولفور نیتريد در دمای اتاق با استفاده از مواد اکسید کننده‌ای نظیر هالوژن‌ها (به طور خاص برم) تا چندین برابر قابل افزایش است. به همین منظور در سال ۱۹۷۵ پروفیسور مک‌دیارمید به بازدید از موسسه تکنولوژی توکیو رفت و در رابطه با پلی سولفور نیتريد به گفتگو پرداخت. فیلم زیبای نقره‌ای رنگ سبب شد که مک‌دیارمید بلافاصله از شیراکاوا دعوت کند که به مطالعه‌ی بیشتر پلی استیلن بپردازند و تصمیم به اضافه کردن برم به فیلم نقره‌ای پلی استیلن کردند تا ببینند که چه اتفاقی می‌افتد. رسانایی پلی استیلن در عمل با برم ده‌ها میلیون بیشتر از قبل از اضافه کردن برم اندازه‌گیری شد. این مطالعه شگفت‌انگیز در ۲۳ نوامبر سال ۱۹۷۶ اتفاق افتاد [۲].

در این روز برای اولین بار واژه دوپه شدن برای پلیمرهای رسانا معنا پیدا کرد. به طور کلی، فرآیند اکسایش یا احیا اغلب با اضافه کردن الکترون یا بیرون کشیدن الکترون اتفاق می‌افتد. بر طبق این ایده، یک پلیمر می‌تواند توسط خارج‌سازی الکترون در طی واکنش اکسایش یا با اضافه کردن الکترون در طی یک واکنش احیا به یک رسانای الکتريکی تبدیل شود؛ این فرآیند با نام دوپه شدن معرفی می‌شود و ماده کمکی که به این منظور استفاده می‌شود نیز دوپه کننده نام دارد [۳].

بعد از اکتشاف پلی استیلن رسانا، تحقیقات بنیادی در راستای سنتز مواد جدید، بررسی ساختار این مواد، حلالیت و فرآیند پذیری، خواص وابسته به ساختار این مواد و مکانیسم رسانایی پلیمرهای رسانا و همچنین کاربرد این پلیمرها در تکنولوژی روز دنیا انجام گرفت که سبب پیشرفت‌های قابل توجهی در این راستا گشت. شکل ۱-۱ روند رشد تحقیقات علمی بر روی پلیمرهای رسانا تا سال ۲۰۰۰ را نشان می‌دهد. بعد از ۲۳ سال دانشکده رویال سوئدی تصمیم به هدیه جایزه نوبل سال ۲۰۰۰ به سه دانشمند هیگر، مک‌دیارمید و شیراکاوا به دلیل کشف و توسعه‌ی پلیمرهای رسانا گرفت [۴،۲].

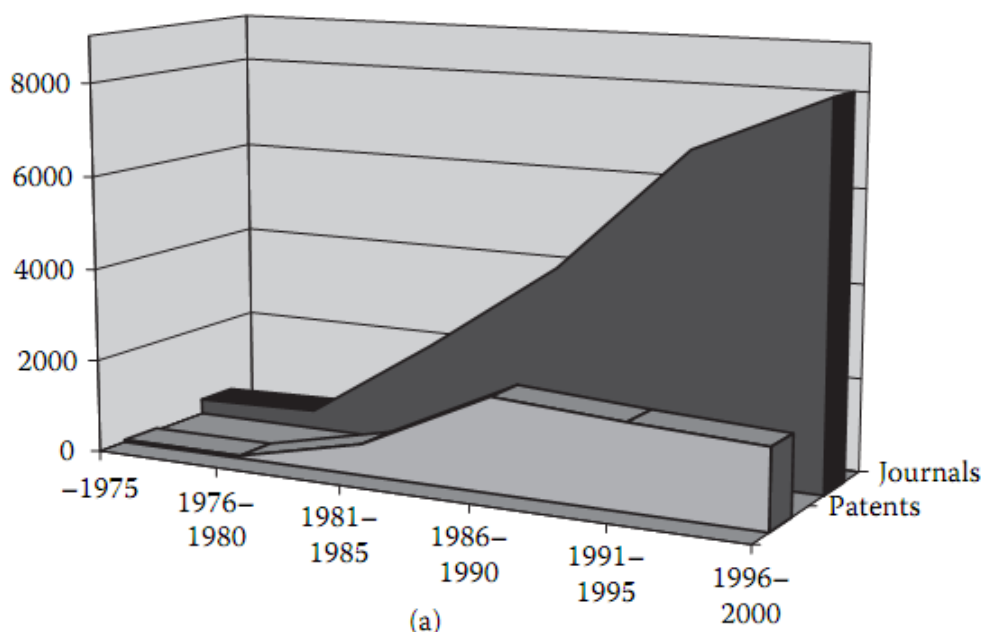
پلیمرهای رسانا به طور کلی به چهار دسته تقسیم بندی شده اند :

¹.Shirakawa

².MacDiarmid

³.Heeger

۱- کامپوزیت‌های پلیمری رسانا ۲- پلیمرهای اکسید و احیا ۳- پلیمرهای رسانای یونی ۴- پلیمرهای ذاتاً رسانا. یک پلیمر آلی با خواص الکتریکی و نوری مشابه یک فلز که خواص مکانیکی خود را نیز به عنوان یک پلیمر دارد، اصطلاحاً یک پلیمر ذاتاً رسانا نامیده می‌شود. با توجه به اینکه رسانایی پلیمرهای ذاتاً رسانا به رسانایی فلزات نزدیک است، از این رو به آنها "فلزات سنتزی"^۱ نیز گفته می‌شود. ویژگی مشترک پلیمرهای ذاتاً رسانا، وجود پیوندهای

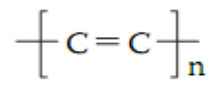


شکل ۱-۱ روند رشد تحقیقات علمی بر روی پلیمرهای رسانا [۵].

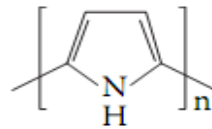
یگانه و دوگانه به صورت متوالی در طول زنجیره مولکولی آنهاست که حرکت بار را در طول زنجیر میسر می‌سازد. بنابراین رسانایی معمولاً به تغییر محل دادن الکترون‌های پیوندهای π در زنجیر اصلی پلیمر نسبت داده می‌شود. پلیمرهای ذاتاً رسانا ترکیب بی‌نظیری از خواص تبادل یونی و خواص نوری را از خود نشان می‌دهند که آنها را از سایر پلیمرها متمایز می‌کند. این نوع پلیمرها در پتانسیل‌های نسبتاً کم به آسانی اکسید و احیا می‌شوند. فرآیند اکسید/ احیا مذکور برگشت پذیر بوده و با تغییرات عمده‌ای در رسانایی، ترکیب و رنگ آنها همراه است [۴، ۵]. شکل ۱-۲ ساختار شیمیایی برخی از پلیمرهای رسانا را نشان می‌دهد [۴]. از بین پلیمرهای رسانا که طی ۳۰ سال گذشته سنتز شده اند پلی‌آنیلین، پلی‌پیرول، پلی‌تیوفن، پلی‌فینیلن و مشتقات آنها بیشتر مورد توجه قرار گرفته‌اند [۵].

¹.Synthetic metals

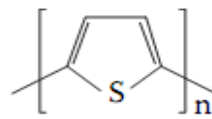
Polyacetylene (PAC)



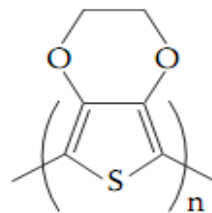
Polypyrrole (PPy)



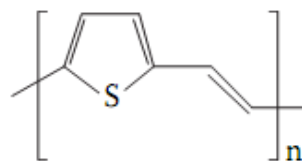
Polythiophene (PTh)



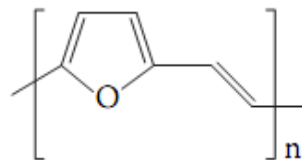
Poly(ethylenedioxythiophene) (PEDOT)



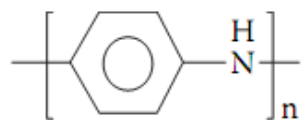
Poly(thienylene-vinylene) (PTV)



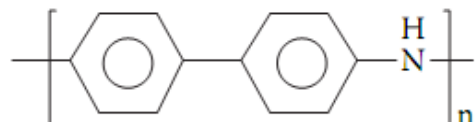
Poly(furylene-vinylene) (PFV)



Polyaniline (PAn)



Poly(diphenylamine)

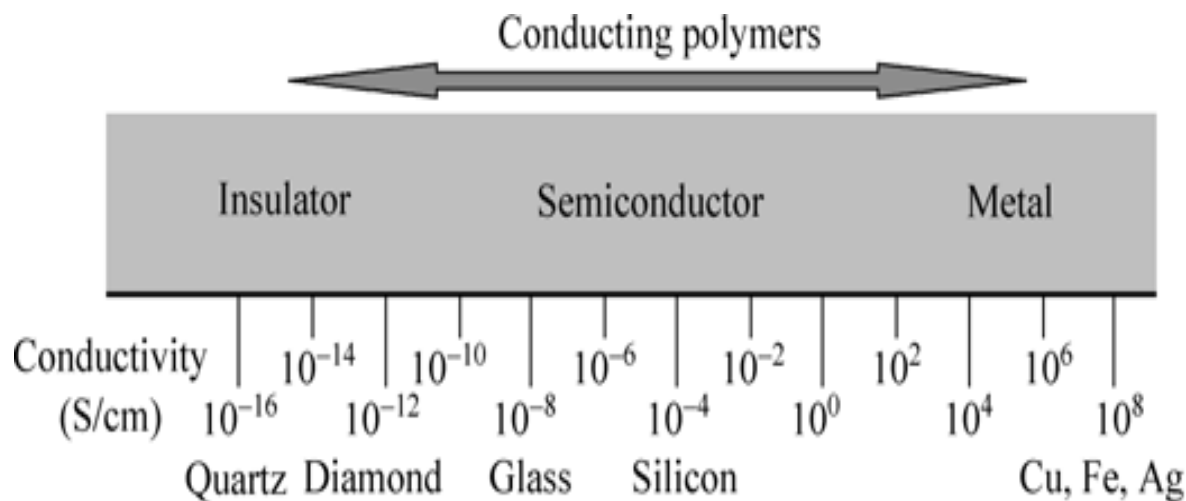


شکل ۲-۱ ساختار شیمیایی برخی از پلیمرهای رسانا [۴].

۲-۱ مفهوم دوپه شدن در پلیمرهای رسانا

بر اساس ویژگی‌های الکتریکی، مواد به چهار گروه عایق^۱، نیمه رسانا^۲، رسانا^۳ و فوق رسانا^۴ دسته بندی می‌شوند. به طور کلی موادی با رسانش کمتر^۵ 10^{-7} زیمنس بر سانتیمتر^۶ عایق، با رسانش بزرگتر از 10^7 زیمنس بر سانتیمتر فلز نامیده شده و رسانش یک نیمه هادی وابسته به درجه دوپه شدن در دامنه 10^{-4} تا 10^4 زیمنس بر سانتیمتر قرار می‌گیرد [۲].

از ویژگی‌هایی که پلیمرهای رسانا را از سایر پلیمرها متمایز می‌سازد، مفهوم دوپه شدن است. با ورود حامل‌های متحرک از طریق فرایند دوپه شدن به سیستم مزدوج^۶، رسانایی این پلیمرها افزایش می‌یابد. در فرآیند دوپه شدن، یک پلیمر آلی که رسانایی بسیار کمی دارد، به پلیمری که رسانایی فلزی دارد (۱ تا 10^4 زیمنس بر سانتی متر) تبدیل می‌گردد این امر از طریق واکنش‌های اکسید/احیا و ورود و خروج یونها رخ می‌دهد. درجه دوپه شدن را می‌توان به صورت برگشت پذیر کنترل نمود؛ به طوری که محدوده‌ای از رسانایی را از حالت عایق تا حالت کاملاً دوپ شده و با رسانایی بسیار بالا به دست آورد [۶]. رسانایی پلیمرهای رسانا در مقایسه با سایر مواد در شکل ۱-۳ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، رسانش پلیمرهای رسانا در دمای اتاق توسط تغییر در درجه دوپه شدن، تمام نواحی مربوط به میزان رسانایی مواد عایق، نیمه هادی و فلزات را پوشش می‌دهد [۲،۷].



شکل ۱-۳ محدوده رسانایی پلیمرهای رسانا توسط کنترل درجه دوپه شدن [۲].

¹.Insulate

².Semiconductor

³.Conductor

⁴.Superiorconductor

⁵.Siemens per cm (Scm-1)

⁶.Conjugate

۳-۱ دوپه شدن نوع n و p

باکشف پلی استیلین^۱ دوپ شده با ید، نوع جدیدی از پلیمرهای رسانا که فلزات مصنوعی نامیده می‌شدند، محقق شد. اصل مهم در پلیمرهای رسانا نسبت به نیمه‌رساناهای غیرآلی، فرایندهای اکسایش (دوپه شدن نوع p) و یا کاهش (دوپه شدن نوع n) می‌باشد. در فرایند دوپه شدن، به دلیل مقدار قابل ملاحظه دوپه کننده و همچنین انتقال بار شدیدی که بین دوپه کننده و زنجیره پلیمری انجام می‌شود، ساختار پلیمر به طور گسترده آشفته می‌شود. به عنوان مثال واکنش دوپه شدن نوع p و n پلی استیلین آورده شده است [۸].



شکل ۱-۴ دوپه شدن نوع p (۱-۱) و دوپه شدن نوع n (۲-۱) پلی استیلین [۸].

خروج الکترون از زنجیره پلیمری دوپه شدن نوع p و اضافه شدن الکترون به داخل زنجیره پلیمری در پلیمرهای رسانا دوپه شدن نوع n نامیده می‌شود. برای نمونه در پلیمر رسانای پلی استیلین مولکول‌های ید، الکترون‌ها را از زنجیره پلی استیلین جذب نموده و تبدیل به I_۳⁻ می‌شوند. در این حالت مولکول‌های پلی استیلین بار مثبت داشته و کاتیون رادیکال نامیده می‌شود. بر این اساس، پلیمرهای رسانا نه تنها شامل زنجیره مزدوج - پای هستند بلکه حاوی یون‌های مخالف^۴ که به علت دوپه شدن وارد زنجیره پلیمری شده‌اند نیز می‌باشند. این در حالی است که در ساختار معمول نیمه رساناهای غیرآلی یون‌های مخالف حضور ندارند. بنابراین ساختار زنجیری مخصوص پلیمرهای رسانا که ویژگی‌های الکتریکی از آن منتج می‌گردد، تحت تأثیر هر دو ساختار زنجیره پلیمری (طول پیوندهای مزدوج- پای) و طبیعت دوپه کننده می‌باشد. فرایند دوپه شدن می‌تواند از طریق روش‌های شیمیایی یا الکتروشیمیایی کامل شود. بنابراین پلیمرهای مزدوج عایق توسط دوپه شدن شیمیایی یا الکتروشیمیایی به پلیمرهای رسانا تبدیل می‌شوند، و تبدیل آن‌ها به حالت عایق توسط فرایند دوپه شدن / دوپه زدایی^۵ انجام می‌شود [۲، ۸].

^۱. Polyacetylene (CH)_x

^۲. P-type Dopants

^۳. n-type Dopants

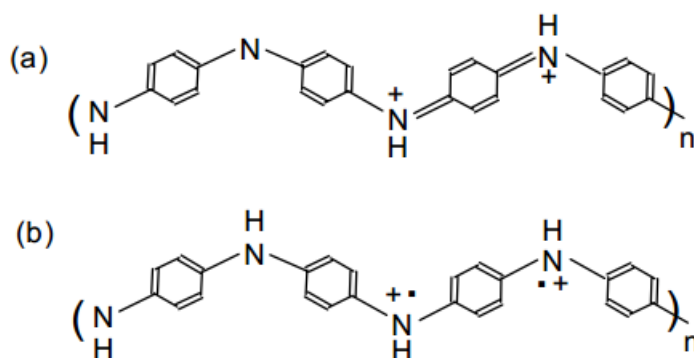
^۴. Counterions

^۵. Doping/dedoping

۴-۱ مکانیزم رسانایی پلیمرهای رسانا

دلیل رسانایی الکتریکی پلیمرهای رسانا حامل‌های بار متحرک است که از طریق فرآیند دوپینگ به سیستم کانژوگه وارد می‌شوند. مفاهیم جدیدی مانند سولیتون^۱، پلارون^۲، و بی پلارون^۳ توسط فیزیک دانان حالت جامد برای توضیح پدیده الکترودینامیک در پلیمرهای رسانای آلی پیشنهاد شده است. در پلیمرهای رسانا نظیر پلی آنیلین، پلی-پیرول، پلی تیوفن، و پلی فیلین و مشتقات آن‌ها پلارون‌ها و بی پلارون‌ها به عنوان آرایش فضایی ذخیره بار هستند [۶]. فرم باز امرالدین پلی آنیلین شامل موقعیت آمین (-NH-) و ایمین (=N-) با نسبت‌های یکسان است. موقعیت‌های ایمین برای دستیابی به یک موقعیت واسطه در فرم بی پلارون پروتونه شده و در نهایت با تفکیک به فرم پلارون یک فرم از پلی آنیلین با هدایت بالا تولید می‌شود [۹].

در شکل ۱-۵ دوپه شدن p پلی آنیلین به عنوان یک مثال آورده شده است. همان طور که مشاهده می‌شود اکسایش پلیمر منجر به حذف یک الکترون از سیستم مزدوج پلی آنیلین شده، که این امر منجر به تشکیل یک رادیکال-کاتیون می‌گردد. این رادیکال-کاتیون غیرمستقر^۴، پلارون نام دارد. وجود پلارون باعث ایجاد نوعی به هم ریختگی^۵ در زنجیر می‌گردد. با ادامه اکسایش زنجیره پلیمری یک الکترون دیگر از دست داده، که در این حالت یک پلارون مستقل دیگر بر اثر جدا شدن الکترون از یک بخش دیگر زنجیر ایجاد می‌شود؛ و یا با جدا شدن الکترون از یک پلارون یک دی کاتیون^۶ تشکیل می‌گردد [۶، ۲]. این دی کاتیون «بی پلارون» نامیده می‌شود. از آنجایی که انرژی لازم برای تشکیل یک بی پلارون نسبت به تولید دو پلارون به صورت جداگانه کمتر است، بنابراین با افزایش درجه دوپه شدن و به عبارتی با ادامه اکسایش، دو پلارون جدا از هم، با هم ترکیب شده و به شکل یک بی پلارون در می‌آیند. پلیمرهای رسانا عموماً در حالت دوپ شده، بار مثبت (پلارون یا بی پلارون) دارند. این بار مثبت با اتصال آنیون‌های مقابل نظیر Cl^- ، ClO_4^- ، HSO_4^- ، NO_3^- متعادل می‌شود [۱۰].



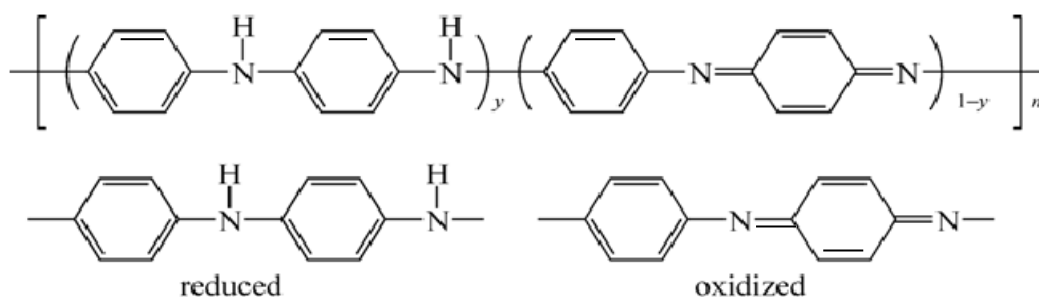
شکل ۱-۵ (a) نمک امرالدین در فرم بی پلارون (b) تفکیک بی پلارون به دو پلارون جداگانه [۱۰].

1. Soliton
2. Polaron
3. Bipolaron
4. Delocalized
5. Distortion
6. Dication

۱-۵ پلی آنیلین

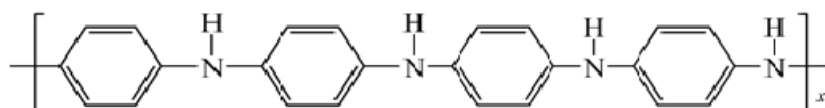
علی رغم معرفی پلیمر پلی آنیلین به عنوان یک پلیمر رسانای جدید توسط مک دیارمید در سال ۱۹۶۸، تهیه الکترو شیمیایی پلی آنیلین به کار لتباز در سال ۱۸۶۲ برمی گردد. لتباز مدعی بود که پلی آنیلین سبز تیره وقتی که آنیلین به صورت الکتروشیمیایی در محلول رقیق سولفوریک اسید که به صورت الکتروشیمیایی اکسید می شود، روی سطح الکتروود رسوب می کند [۱۱]. اما برای اولین بار در سال ۱۹۸۵ توسط مک دیارمید از اکسایش شیمیایی آنیلین در محلول اسیدی HCl ۱ مولار با آمونیوم پرسولفات، پودر سبز رنگ پلی آنیلین با رسانایی بالا برابر ۳ زیمنس بر سانتیمتر حاصل شد. این اولین نمونه از پلیمرهای رسانا بود که توسط پروتون دوپ گردید و بعدها نام این واکنش را دوپه شدن پروتون^۱ (دوپه شدن نوع p) نامیدند [۲].

سنتز آسان، قیمت ارزان و مکانیزم هدایت الکترونیکی متفاوت پلی آنیلین که رسانایی این پلیمر را به دو عامل حالت اکسایش پلیمر و درجه پروتونه شدن نسبت می دهد؛ این پلیمر را از دیگر پلیمرهای رسانا متمایز می کند. [۲]. همانطور که بیان شد در مقایسه با سایر پلیمرهای رسانا، ساختار مولکولی پیچیده پلی آنیلین توسط دو عامل حالت اکسایش پلیمر و درجه پروتونه شدن کنترل می گردد. مک دیارمید و همکارانش برای اولین بار فرمول عمومی فرم پایه پلی آنیلین را مطابق با شکل ۱-۶ پیشنهاد دادند [۲].



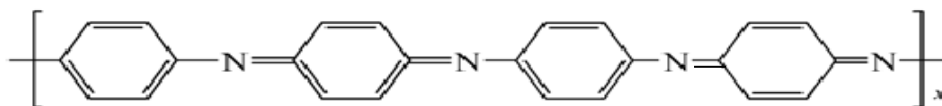
شکل ۱-۶ فرمول عمومی پلی آنیلین و واحدهای متناوب اکسید شده و احیا شده [۲].

آنها ثابت کردند که فرم پایه پلی آنیلین شامل زنجیره هایی با واحدهای متناوب اکسید و احیا می باشد و می تواند به سه حالت اکسایشی متفاوت ظاهر گردد. حالت اول فرم احیا شده کامل پلی آنیلین لوکوامرالدین نام دارد که بی رنگ بوده و رسانای جریان الکتریسیته نمی باشد و در آن $y = 1$ است.

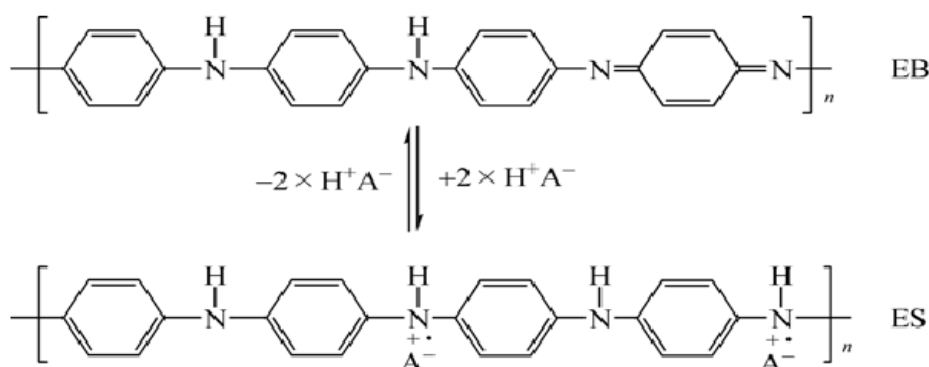
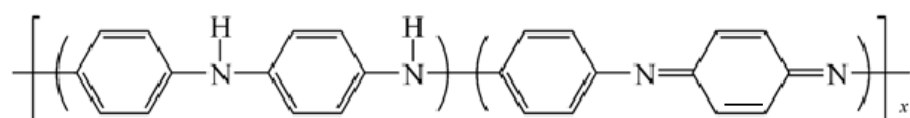


¹Proton doping

حالت دوم، فرم اکسید شده کامل پلی آنیلین است که اصطلاحاً پر نیگرنیلین^۱ نامیده می شود و دارای رنگ بنفش بوده و غیر رسانا می باشد و در آن $y = 0$ است.



و اما حالت سوم فرم نیم اکسید شده^۲ پلی آنیلین که در آن $y = 0.5$ است به نام امرالدین پایه می باشد. طی واکنش دوپه شدن پروتونی این فرم با اسیدی دوپ می شود و فرم امرالدین پروتونه شده تولید می گردد، به این فرم که دارای بالاترین رسانایی می باشد، نمک امرالدین گفته می شود (شکل ۱-۷) [۲].



شکل ۱-۷ نمای دوپه شدن پروتونی پلی آنیلین [۲].

بنابراین با توجه به میزان اکسیداسیون (عدد y)، ساختار پلی آنیلین می تواند شامل گروه های تکرار شونده فنیلن دی آمین و گروه های کینوئید دی ایمین باشد. به صورتی که پلی آنیلین می تواند به صورت ترکیبی از مخلوطی از واحدهای تکراری حالت احیاء $\{-NH-B-NH-\}$ و حالت اکسید $\{-N=Q=N-\}$ وجود داشته باشد که در آن B و $Q=$ به ترتیب به شکل گیری واحدهای بنزنوئید^۳ و کینوئید^۴ در زنجیر پلیمر دلالت دارد [۱۲]. لازم به ذکر است که صورت بندی^۵ زنجیره های پلیمری پلی آنیلین به میزان زیادی به نوع دوپه کننده و حلال مورد استفاده جهت تهیه

^۱. Pernigraniline

^۲. Half-oxidation

3. Benzenoid

4. Quinoid

5. Conformation