



دانشگاه پیام نور

مرکز تبریز

دانشکده علوم

گروه علمی شیمی

پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته شیمی آلی

عنوان پایان نامه :

تهیه پلیمرهای آکریلات / متاکریلات به روش پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم
وگرافت برخی از این پلیمرها بر روی نانو پلی آنیلین، سپس بررسی خواص
آنها

اساتید راهنما :

دکتر بخشعلی معصومی - پروفسور علی اکبر انتظامی

استاد مشاور :

دکتر مجتبی عباسیان

نگارش :

سمیه جاهد شبستری

خرداد ۱۳۸۹

نام خانوادگی دانشجو : جاهد شبستری

نام : سمیه

عنوان پایان نامه : تهیه پلیمرهای آکریلات / متاکریلات به روش پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم و گرفت برخی از این پلیمرها بر روی نانو پلی آنیلین، سپس بررسی خواص آنها

اساتید راهنما : دکتر بخشعلی معصومی - پروفیسور علی اکبر انتظامی

استاد مشاور : دکتر مجتبی عباسیان

درجه تحصیلی : کارشناسی ارشد
رشته : شیمی
گرایش : آلی
دانشگاه: پیام نور - مرکز تبریز
تاریخ فارغ التحصیلی : خرداد ۱۳۸۹
تعداد صفحه : ۸۱

چکیده :

در این کار پژوهشی پلی آنیلین N -استخلافی از طریق گرفت پلی اتیل آکریلات با انتهای هالید بر روی فرم لکوآمرالدین پلی آنیلین نانو ساختار با موفقیت سنتز شد. در ابتدای کار، پلیمرهای بوتیل متاکریلات (PBMA) و اتیل آکریلات (PEA) عامل دار انتهای (هالوژن دار) با استفاده از تکنیک پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم در حضور سیستم کاتالیزوری کلرید مس (I) / 2 و $2'$ - بی پیریدین (bpy) و کلرید آهن (III) / تری فنیل فسفین (PPh_3) با آغازگرهای بنزیل کلرید، متیل ۲- برمو پروپیونات (MBrP) و ۱،۱،۱،۲-تترا فنیل-۲،۱- اتان دی ال (TPED) در توده منومر، در دمای $90^\circ C$ و زمانهای متفاوت سنتز شدند. پلیمرهای بدست آمده از طریق طیف سنجی FT-IR، 1H NMR، و گرانشی مورد شناسایی قرار گرفتند. از بین پلیمرهای سنتزی، پلیمر اتیل آکریلات با وزن مولکولی پایین و انتهای برم بر روی زنجیر اصلی پلی آنیلین نانو ساختار پیوند زده شد. پلی آنیلین نانو ساختار (PANi)، از منومر آنیلین در حضور اکسیدکننده آمونیوم پرسولفات و اسید سولفوریک به روش پلیمریزاسیون شیمیایی سطح مشترک در حلال کلروفرم سنتز گردید. سپس پلی آنیلین حاصل در محلول آمونیاک ۳ درصد آندوپه شد و نهایتاً توسط معرف فنیل هیدرازین به فرم لکوآمرالدین احیاء گردید. این فرم از پلی آنیلین در حلال THF خشک، تحت گاز آرگون و در محیط عاری از هر گونه رطوبت در حضور باز قوی بوتیل لیتیم دپروتونه و آنیونی شد. در مرحله آخر با پلی اتیل آکریلات محلول در THF جهت تهیه کوپلیمر پیوندی PEA-g-PANi واکنش داده شد. محصول کوپلیمر حاصل بعد از خالص سازی از طریق تکنیکهای FT-IR و SEM، اندازه گیری هدایت الکتریکی، کالریمتری روبشی تفاضلی (DSC) و آنالیز گرماوزن سنجی (TGA) شناسایی گردید و خواص و مورفولوژی نانو کوپلیمر جدید مورد تأیید و بررسی قرار گرفت.

واژگان کلیدی : پلی آکریلات / متاکریلات، پلی آنیلین، پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم، کوپلیمریزاسیون پیوندی

فصل اول : بررسی منابع

| | |
|----|--|
| ۱ | مقدمه |
| ۱ | ۱-۱- پلیمرهای رسانای ذاتی (ICPS) |
| ۳ | ۲-۱- پلی آنیلین (PANi) |
| ۵ | ۳-۱- راهکارهای بهبود فرایند پذیری پلی آنیلین |
| ۵ | ۴-۱- پلی آنیلین نانو ساختار |
| ۸ | ۵-۱- روش پلیمریزاسیون سطح مشترک برای سنتز پلی آنیلین نانو ساختار |
| ۸ | ۱-۵-۱- طرح تجربی |
| ۱۰ | ۲-۵-۱- تأثیر دوپانت ها |
| ۱۲ | ۳-۵-۱- تأثیر شرایط سنتز |
| ۱۳ | ۴-۵-۱- تأثیرات هم زدن |
| ۱۴ | ۵-۵-۱- متوقف کردن رشد ثانویه برای ایجاد نانوفیبرهای خالص |
| ۱۵ | ۶-۱- پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم (ATRP) |
| ۲۰ | ۷-۱- روشهای آغاز یک واکنش ATRP |
| ۲۱ | ۱-۷-۱- ATRP نرمال (Normal ATRP) |
| ۲۲ | ۲-۷-۱- ATRP برگشتی (Reverse ATRP) |
| ۲۴ | ۸-۱- آغازگرها در پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم |
| ۲۵ | ۹-۱- سیستم های کاتالیستی به کار رفته در پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم |
| ۲۶ | ۱۰-۱- نقش حلال در پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم |
| ۲۷ | ۱۱-۱- اثرات دما و زمان واکنش در پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم |
| ۲۸ | ۱۲-۱- هدف از کار پژوهشی |

فصل دوم : بخش تجربی

| | |
|----|---|
| ۲۹ | ۱-۲- مواد شیمیایی |
| ۲۹ | ۲-۲- دستگاهها و تجهیزات به کارگرفته شده |
| ۲۹ | ۳-۲- خالص سازی |
| | ۴-۲- روشها |
| | ۲-۴-۱- تهیه پلیمر بوتیل متاکریلات با استفاده از پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم (ATRP) با آغازگر بنزیل کلرید |
| ۳۱ | الف) به روش (Freeze-pump-thaw Cycle) FPT |
| ۳۱ | ب) تحت گاز آرگون |
| | ۲-۴-۲- تهیه پلیمر بوتیل متاکریلات با آغازگر متیل ۲- بروموپروپیونات (MBrP) |
| ۳۲ | الف) به روش FPT |
| ۳۲ | ب) تحت گاز آرگون |
| | ۲-۴-۳- تهیه پلیمر بوتیل متاکریلات با آغازگر ۱و ۲و ۲- تترافنیل ۱و ۲- اتان دی ال |
| ۳۳ | (TPED) با استفاده از تکنیک Reverse ATRP به روش FPT |
| | ۲-۴-۴- تهیه پلیمر اتیل آکریلات با استفاده از پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم (ATRP) با آغازگر MBrP |
| ۳۴ | الف) تحت گاز آرگون |
| ۳۴ | ب) به روش FPT |
| | ۲-۴-۵- تهیه پلی آنیلین نانوساختار به روش پلیمریزاسیون سطح مشترک |
| ۳۵ | الف) تهیه پلی آنیلین به فرم نمک امرالدین رسانا |
| ۳۵ | ب) آندوپه کردن نمک امرالدین و تبدیل آن به فرم امرالدین بازی عایق |
| ۳۶ | ج) سنتز باز لکو امرالدین پلی آنیلین |
| ۳۶ | ۲-۴-۶- تهیه کوپلیمر پیوندی اتیل آکریلات - آنیلین |
| ۳۷ | ۲-۴-۷- دوپه کردن نمونه پلیمری |

فصل سوم : نتایج و بحث

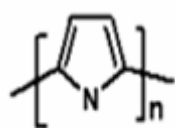
- ۳-۱- بررسی سنتز پلیمرهای آکریلات/ متاکریلات به روش پلیمریزاسیون رادیکالی
انتقال اتم (ATRP)
- ۳-۱-۱- مکانیزم سنتز پلی بوتیل متاکریلات/ اتیل آکریلات به روش ATRP ۳۸
- ۳-۱-۲- حذف کاتالیست از سیستم پلیمریزاسیون ۴۱
- ۳-۱-۳- بررسی تأثیر آغازگر در واکنش ATRP ۴۳
- ۳-۱-۴- طیف های FT-IR پلیمرهای بوتیل متاکریلات و اتیل آکریلات ۴۴
- ۳-۱-۵- عاملیت انتهای زنجیر ۴۶
- ۳-۱-۶- طیف های $^1\text{H NMR}$ پلیمرهای بوتیل متاکریلات و اتیل آکریلات در حلال
 CDCl_3 ۴۷
- ۳-۱-۷- تعیین جرم مولکولی پلی اتیل آکریلات سنتزی ۵۰
- ۳-۱-۸- بررسی اثر دما و زمان واکنش ۵۱
- ۳-۲- بررسی سنتز پلی آنیلین نانوساختار ۵۱
- ۳-۲-۱- مکانیزم سنتز پلی آنیلین نانوساختار به روش پلیمریزاسیون سطح مشترک ۵۲
- ۳-۲-۲- ساختار پلی آنیلین امرالدین باز (EB) و نمک امرالدین (ES) ۵۲
- ۳-۲-۳- بررسی طیف FT-IR امرالدین بازی ۵۳
- ۳-۲-۴- بررسی سنتز لکوامرالدین ۵۴
- ۳-۲-۵- بررسی طیف FT-IR لکوامرالدین ۵۵
- ۳-۳- پروتون گیری از فرم لکوامرالدین پلی آنیلین ۵۶
- ۳-۳-۱- تعیین عیار بوتیل لیتیم ۵۶
- ۳-۳-۲- محاسبه حجم مصرفی بوتیل لیتیم جهت پروتون گیری از ۴۰٪ نیتروژنهای
آمینی لکوامرالدین ۵۷
- ۳-۴- محاسبه مقدار مورد نیاز پلی اتیل آکریلات جهت انجام واکنش استخلافی روی
نیتروژنهای آمینی پلی آنیلین ۵۸
- ۳-۵- بررسی سنتز کوپلیمر پیوندی اتیل آکریلات - آنیلین ۶۲
- ۳-۵-۱- بررسی طیف FT-IR کوپلیمر پیوندی اتیل آکریلات - آنیلین ۶۲
- ۳-۵-۲- هدایت الکتریکی کوپلیمر اتیل آکریلات - آنیلین ۶۳

| | |
|----|--|
| | ۳-۵-۳- رفتارهای حرارتی کوپلیمر اتیل آکریلات - آنیلین |
| ۶۳ | الف) آنالیز کالریمتری روبشی تفاضلی (DSC) |
| ۶۵ | ب) آنالیز گرماوزن سنجی (TGA) |
| ۶۶ | ۳-۵-۴- بررسی مورفولوژی کوپلیمر اتیل آکریلات - آنیلین <i>N</i> - استخلافی به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) |
| ۶۸ | ۳-۶- نتیجه گیری |
| ۷۰ | ۳-۷- پیشنهادات |
| ۷۱ | پیوست الف: دستگাহوری |
| ۷۴ | منابع |

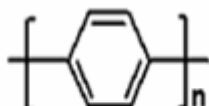
مقدمه

۱-۱- پلیمرهای رسانای ذاتی (ICPs)

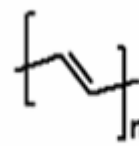
تاریخچه پلیمرهای رسانا در عصر پیشرفته از کشف اتفاقی پلی استیلن توسط شیراکاوا^۲ (۱۹۷۷) شروع شد که سعی در تشریح پدیده رسانایی داشت. پلیمرهای رسانا پلیمرهایی هستند که به طور ذاتی رسانای الکتریسیته می باشند. آنها پلیمرهای مزدوج شده با پیوند π الکتریکی غیر مستقر در طول زنجیرهایشان هستند که خواص الکتریکی و نوری جالبی را به وجود می آورند. پلیمرهای رسانا امروزه به دلیل داشتن پتانسیل در زمینه های مختلف مثل صفحات الکتروکرومیک، وسایل الکترونی، وسایل فتوولتایی، الکترودهای اصلاح شده، سنسورهای شیمیایی، بیوسنسورها، ذخیره اطلاعات، ذخیره انرژی و تبدیل انرژی مورد توجه قرار دارند. این مواد پلیمری در فرمهای مختلفی مثل پودر، فیلمهای نازک و غیره قابل تهیه اند. از معروفترین پلیمرهای رسانای آلی، ترانس - پلی استیلن، پلی پیرول، پلی تیوفن و پلی آنیلین می باشند [۱-۳]. در شکل (۱-۱) ساختار تعدادی از پلیمرهای رسانا نشان داده شده است.



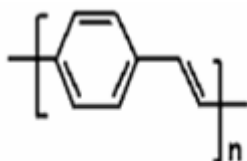
Polypyrrole (PPy)



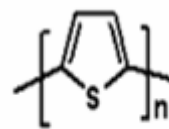
Polyparaphenylene (PPP)



Polyacetylene (PA)



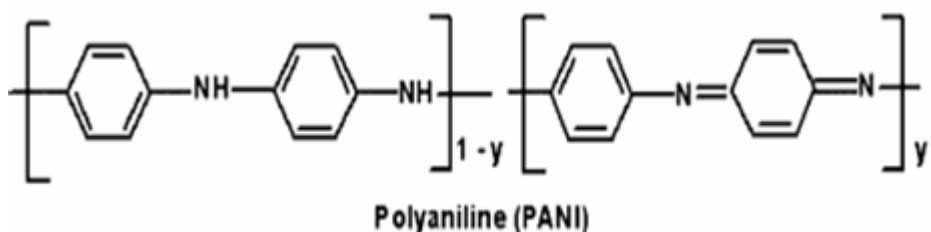
Polyparaphenylene vinylene (PPV)



Polythiophene (PT)

1- Inherently Conducting Polymers

2- Shirakawa



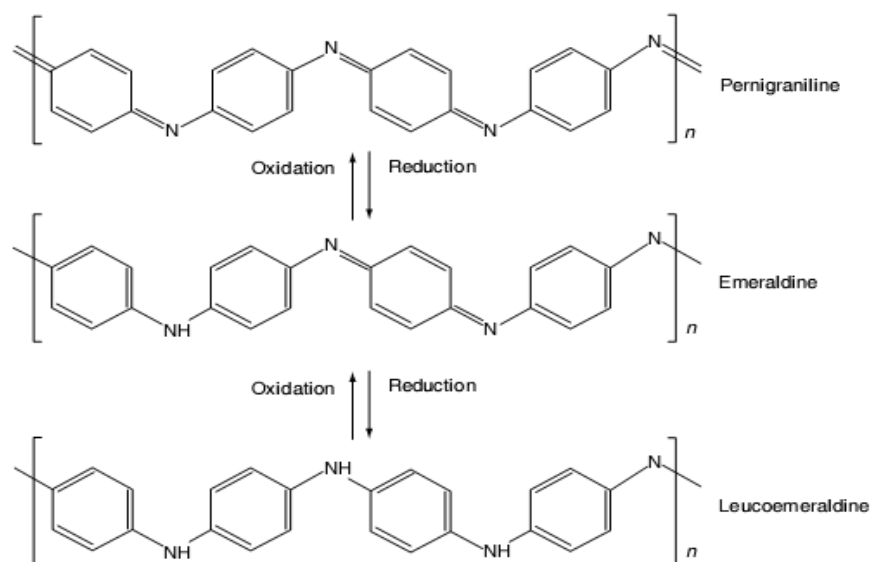
شکل (۱-۱). ساختار تعدادی از پلیمرهای رسانای ذاتی

پلی آنیلین در مقایسه با سایر پلیمرهای رسانای ذاتی دارای مزیت هایی است که برخی از آنها عبارتند از :

۱. پایداری گرمایی پلی آنیلین بهتر از سایر پلیمرهای رسانای ذاتی است.
۲. رسانایی و قابلیت فرآوری پلی آنیلین در مقایسه با سایر پلیمرهای رسانا بیشتر است.
۳. از نقطه نظر اقتصادی پلی آنیلین به دلیل ارزانه تر بودن نسبت به سایر پلیمرهای رسانای ذاتی برتر می باشد.
۴. سنتز پلی آنیلین ساده است.
۵. خصوصیات آن به راحتی می تواند تنظیم گردد.
۶. چندین کاربرد ممکن را دارد.

۲-۱- پلی آنیلین^۱ (PANI)

پلیمرهای مزدوج (کنژوگه) بعد از فرایند دوپینگ (تأثیر متقابل یون های کمکی) خصلت رسانایی پیدا می کنند [۴-۶]. پلی آنیلین مثالی عالی از پلیمر مزدوج است که می تواند از طریق فرایند دوپینگ (یون های کمکی) برای کاربردهای ویژه سنتز شود [۷]. این پلیمر دارای سه حالت اکسیداسیونی قابل دسترس می باشد: لکوآمراالدین کاملاً احیاء شده، امرالدین نیمه اکسید شده و پرنیگرآنیلین کاملاً اکسید شده شکل (۲-۱) [۸، ۹].



شکل (۲-۱). حالت های اکسیداسیونی پلی آنیلین

از زمانی که خواص رسانایی پلی آنیلین در اوایل دهه ۱۹۸۰ کشف شد، کاربردهای بسیار زیادی شامل الکترودهای باتری سبک وزن [۱۰]، وسایل پوششی الکترومغناطیسی [۱۱، ۱۲] و پوشش های ضد خوردگی [۱۳، ۱۴] پیدا کرده است. امروزه حجم زیادی از پلی آنیلین از منابع مختلفی تهیه می گردد [۱۵].

رسانایی چنین پلیمرهایی بستگی به روش تهیه و میزان دوپه شدن آن دارد، زیرا عمل دوپه کردن نقش اساسی روی رسانایی الکتریکی پلیمر دارد [۴، ۱۶]. پلی آنیلین تنها پلیمر رساناست که خواص الکتریکی آن در حین دوپه کردن قابل کنترل است. این پلیمر خواص الکترونیکی فوق العاده ای مثل پتانسیل یونش پایین و الکترونخواهی بالا دارد، در نتیجه به آسانی قابل اکسید و احیاء شدن می باشد [۳].

رسانایی پلی آنیلین با دوپینگ کردن از فرم بازی عایق آندوپه تا فرم کاملاً دوپه شده، (در محیط اسیدی) افزایش می یابد [۱۲]. فرایند های دوپینگ و آندوپینگ معمولاً به صورت شیمیایی با اسیدهای رایجی مثل هیدروکلریک اسید و بازهایی مثل آمونیوم هیدروکسید، انجام می گیرد. علاوه بر تأثیر رسانایی، فرایندهای دوپینگ و آندوپینگ، تأثیر قابل ملاحظه ای روی مورفولوژی فیلمهای پلیمری دارند [۱۷].

بر خلاف سایر پلیمرها ی رسانا، رسانایی پلی آنیلین با درجه اکسیداسیون (تغییر در تعداد الکترونها) و درجه پروتوناسیون (تغییر در تعداد پروتون ها) تغییر می کند. در میان حالات اکسیداسیونی متفاوت، فقط فرم نمک امرالدین رسانا می باشد. پلی آنیلین زمانی رسانا می شود که حالت اکسید شده متعادل (امرالدین بازی)، پروتونه شده و حاملین بار ایجاد شوند. این فرایند دوپینگ اسید پروتونی نامیده می شود [۱۸، ۱۹]. فرایند دوپینگ پلی آنیلین منحصر به فرد است، از آنجایی که هیچ الکترونی از ماده عایق برای رسانا کردنش اضافه یا حذف نمی شود [۲۰].

فرم عایق امرالدین بازی پلی آنیلین (رسانایی 10^{-10} S/cm) می تواند به حالت فلزی (رسانایی S/cm 10^2) تحت پروتوناسیون تبدیل گردد. رسانایی متأثر از مقدار آب است. خشک کردن نمونه ها رسانایی این پلیمر را تا ۵ مرتبه کاهش می دهد [۲۱-۲۳].

هر ساله تحقیقات زیادی روی این پلیمر رسانا انجام می گیرد. این تحقیقات عمدتاً بر فهم ساختار شیمیایی و مکانیسم رسانایی الکترونیکی، طراحی تکنیک های پلیمریزاسیون و توسعه روشهای اصلاح فیزیکی یا شیمیایی برای فرایند پذیرکردن پلی آنیلین متمرکز شده است.

۳-۱- راهکارهای بهبود فرایند پذیری پلی آنیلین

پلی آنیلین به تنهایی دارای خواص جالب و کاربردهای تکنیکی زیادی است. با وجود این برخی خواص آن هنوز هم نیاز به بهبود دارند. به خاطر وجود طبیعت فرایندناپذیری، کاربرد آن محدود می شود. از جمله کارهایی که برای بهبود فرایندپذیری پلی آنیلین صورت گرفته است عبارتند از: (۱) تهیه کوپلیمرهای پلی آنیلین (۲) تهیه مشتقات استخلاف دار پلی آنیلین: الف- پلی آنیلین حلقه استخلافی ب- پلی آنیلین N - استخلافی (۳) تهیه مخلوطهای پلیمر - پلی آنیلین (۴) دوپه کردن پلی آنیلین با استفاده از اسیدهای آلی پروتونی.

پلی آنیلین N - استخلافی با دو روش قابل تهیه است:

(۱) در روش اول پلی آنیلین را تهیه کرده و سپس اتم های نیتروژن پلیمر را طی یک یا چند واکنش شیمیایی استخلافدار می کنند.

(۲) در روش دوم ابتدا مشتقات N - استخلافی آنیلین را تهیه کرده و سپس آن را پلیمریزه می کنند.

در هر دو روش، ابتدا پیوندهای ایمینی ($C=N$) پلی آنیلین به پیوندهای آمینی ($C-N$)، کاهش می یابد و بعد از آن واکنش جانشینی برای تهیه پلی آنیلین N - استخلافی صورت می گیرد [۳۲-۲۴].

۴-۱- پلی آنیلین نانوساختار

با رشد سریع علم نانو و نانو تکنولوژی در سالهای اخیر، سنتز نانوساختارهایی از این پلیمر رسانای بی نظیر، مخصوصاً نانوفیبرها، توجه بسیار زیادی را به خود جلب کرده است. با این امید که پلی آنیلین نانوساختار خواص جدید و بهتری را در مقایسه با نوع توده ای معمولی خود داشته باشد [۳۳].

سنتز پلی آنیلین نانساختار از یک طرف، مرحله کلیدی در تهیه بلند^۱ پلی آنیلین با پراکندگی بالا، با سایر پلیمرهای فرایند پذیر بوده و بنابراین فرایند پذیری پلی آنیلین را بهبود می بخشد. از طرف دیگر، بعضی خواص شیمیایی و فیزیکی که متفاوت از مواد توده ای است، در پلی آنیلین نانساختار قابل دسترس است و آن را برای کاربردهای جدید مثل : سنسورهای شیمیایی / الکتروشیمیایی، تبدیل و ذخیره انرژی، دیود های نشر نور، میکروالکترونیک ها، ذخیره نوری، سیم های مولکولی رسانا، غشاهای جداکننده گاز و غیره، عملی می سازد [۳۴، ۳۵].

در مقایسه با نانو ذرات پلی آنیلین، که عمدتاً با تکنیک دیسپرسیونی و روش الکتروشیمیایی سنتز می شوند [۳۶]، پلی آنیلین نانو ساختار تک بعدی شامل نانو فیبرها^۲، نانوسیم ها^۳، نانولوله ها^۴، نانومیله ها^۵، نانوریبون ها^۶، نانوبلت ها^۷، چندین مزیت در ساخت وسایل نانو و در تهیه وسایل ارتباط الکترونیکی نانومقیاس در کامپوزیت های پلیمری با رسانایی بالا و... ارائه می دهد [۳۵].

روشهای سنتز برای تولید پلی آنیلین نانساختار تک بعدی به دو گروه تقسیم بندی می شوند :

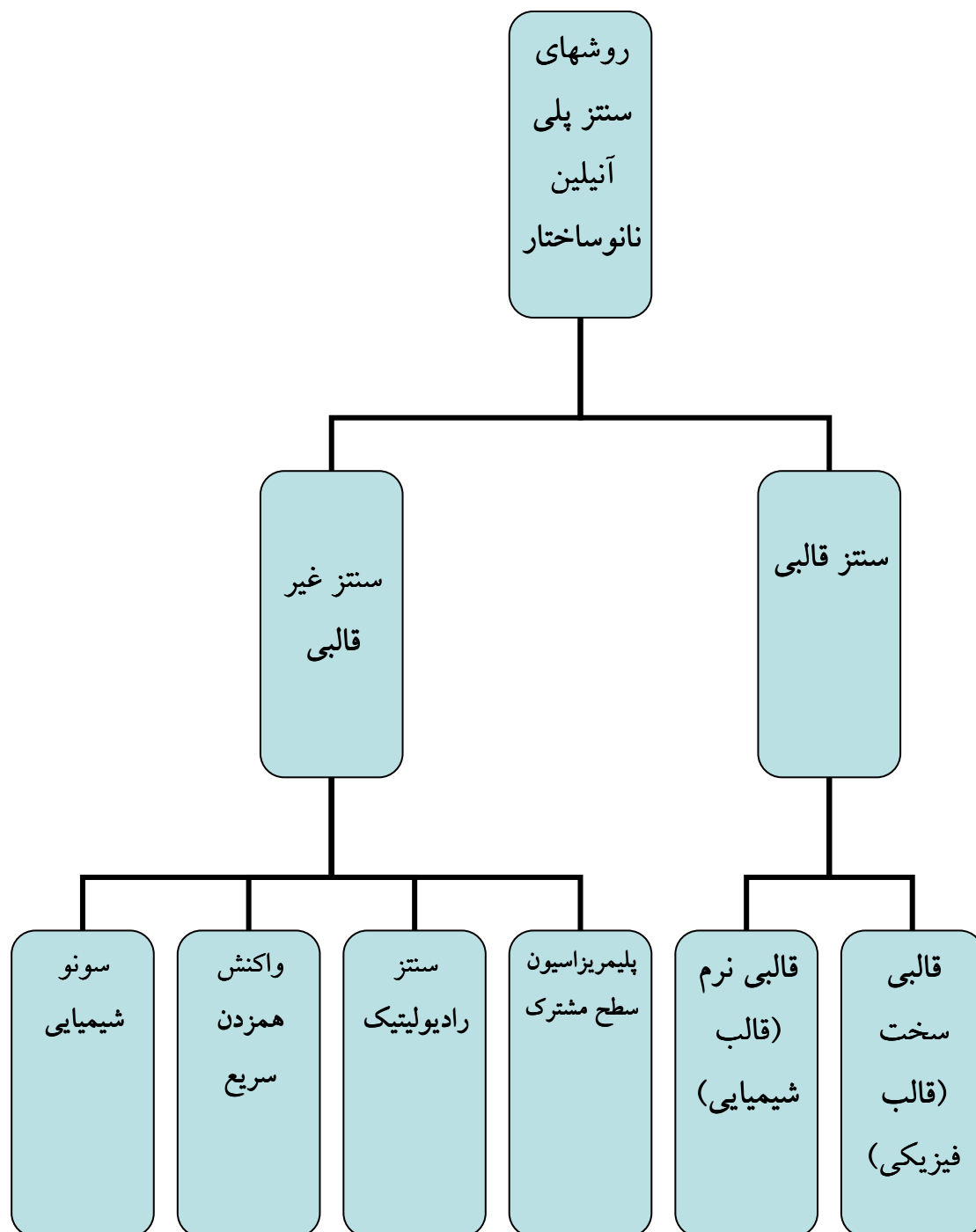
(۱) سنتز قالبی^۸ (۲) سنتز غیر قالبی^۹

سنتز قالبی مطابق با حلالیت قالب ها به دو شکل سنتز قالبی سخت^{۱۰} (قالب فیزیکی) و سنتز قالبی نرم^{۱۱} (قالب شیمیایی) مورد استفاده قرار می گیرد [۳۷].

سنتز غیر قالبی هم به روشهای زیر طبقه بندی می شود :

پلیمریزاسیون سطح مشترک^{۱۲} [۳۴، ۳۸]، سنتز رادیولیتیک^{۱۳}، روش واکنش همزدن سریع^{۱۴} [۳۵] و سنتز سونوشیمیایی^{۱۵} [۳۹].

| | | | | |
|----------------------------------|---------------|-----------------------------|--------------------------|-------------|
| 1- Blend | 2- nanofibers | 3- nanowires | 4- nanotubes | 5- nanorods |
| 6- nanoribbons | 7- nanobelts | 8- template synthesis | 9- no-template synthesis | |
| 10- hard template synthesis | | 11- soft template synthesis | | |
| 12- Interfacial Polymerization | | 13- Radiolytic Synthesis | | |
| 14- Rapid Mixing Reaction Method | | 15- Sonochemical synthesis | | |



۱-۵- روش پلیمریزاسیون سطح مشترک برای سنتز پلی آنیلین نانوساختار

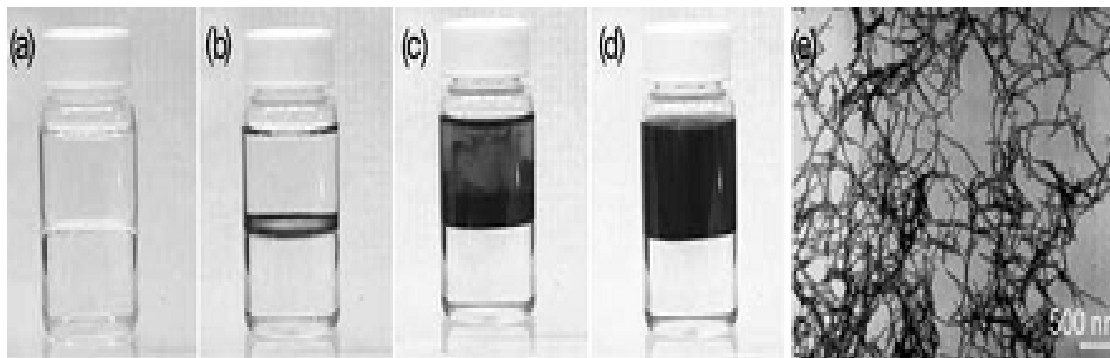
یکی از روشهای سنتز پلی آنیلین نانو ساختار از نوع نانو فیبر، روش پلیمریزاسیون سطح مشترک می باشد. این روش بر پایه پلیمریزاسیون اکسیداسیونی شیمیایی آنیلین در محیط اسیدی قوی، با آمونیوم پراکسی دی سولفات به عنوان اکسیدانت، می باشد. به جای استفاده از محلول آبی هموژن مرسوم آنیلین، اسید واکسیدانت، پلیمریزاسیون در سیستم دو فاز آبی - آلی غیر قابل امتزاج انجام می گیرد تا محصولات فرعی (نمک های معدنی، الیگومرها و...) را طبق حلالیت آنها در فازهای آبی و آلی جدا کند. پلیمریزاسیون سطح مشترک مستقل از هر قالب خاص یا دوپانت می باشد. نانو فیبرهای پلی آنیلین حتی زمانی که اسیدهای معدنی رایج مثل هیدروکلریک، سولفوریک یا نیتریک اسید، به عنوان دوپانت استفاده می شوند، در مقدار زیاد به دست می آیند.

دو نوع فرایند هسته ای در پلیمریزاسیون سطح مشترک وجود دارد :

یکی هسته سطح مشترک و دیگری هسته آبی. هسته سطح مشترک تشکیل فیبرهای پلی آنیلین را ترجیح می دهد، در حالی که هسته آبی تشکیل ذرات گرانولی پلی آنیلین را برمیگزیند [۴۰، ۴۱، ۷].

۱-۵-۱- طرح تجربی

پلیمریزاسیون سطح مشترک، در یک سیستم دو فاز آلی - آبی (شکل ۱-۳) که در آن آنیلین در یک حلال آلی و اکسیدانت آمونیوم پراکسی دی سولفات در یک محلول اسیدی آبی حل شده اند، انجام می گیرد.



شکل (۱-۳). روش پلیمریزاسیون سطح مشترک برای تهیه نانو فیبر پلی آنیلین. زمانهای واکنش به شرح مقابل هستند: (a) صفر، (b) ۶۰، (c) ۱۲۰، (d) ۱۸۰ ثانیه. لایه بالایی یک محلول اسیدی آبی و اکسیدانت است، لایه پایینی آنیلین حل شده در حلال آلی می باشد. (e) تصویر میکروسکوپی الکترونی از محصولات نانوفیبر.

حلالهای آلی مختلفی مثل بنزن، هگزان، تولوئن، تتراکلریدکربن، کلروفرم، متیلن کلرید، دی اتیل اتر یا o - دی کلرو بنزن استفاده می شوند.

به نظر نمی رسد شکل و اندازه نانو فیبرها متأثر از حلال باشد. بنابراین حلال آلی با کمترین سمیت که نسبت به آب سنگینتر است مثل متیلن کلرید، به علت حفظ ایمنی و سلامت ترجیح داده می شد. زیرا آب به پوشیدگی بخار آلی در عرض ظرف واکنش کمک می کند. با این وجود یونگجون هی^۱ و همکارانش اثبات کردند که وقتی یک حلال با قطبیت بالاتر مثل ۱- هگزانول به عنوان فاز آلی استفاده می شود، محصولات به صورت ذرات گرانولی^۲ خواهند بود. اما زمانی که تولوئن فاز آلی باشد، مخلوطی از نانوفیبر و چند وجهی^۳ تشکیل می شود. با توجه به این موارد، مورفولوژی پلی آنیلین نانساختار با تغییر قطبیت فاز آلی تغییر می یابد [۴۲]. که این کاملاً متفاوت از نتایج گروه کانر^۴ بود. کانر متوجه شده بود که قطبیت فاز آلی تأثیر کمتری در مورفولوژی فیبری پلی آنیلین سنتز شده از پلیمریزاسیون سطح مشترک دارد [۴۳].

لایه آبی دقیقاً در حجم مساوی از حلال آلی پخش می شود و دو فاز آلی و آبی تشکیل می دهد (شکل ۱-۳ a). بعد از یک دوره القایی کوتاه در حدود ۳۰ ثانیه تا چند دقیقه، بسته به اسید مصرفی،

1- Yongjun He
2- granular particles
3- Polyhedron
4- Kaner

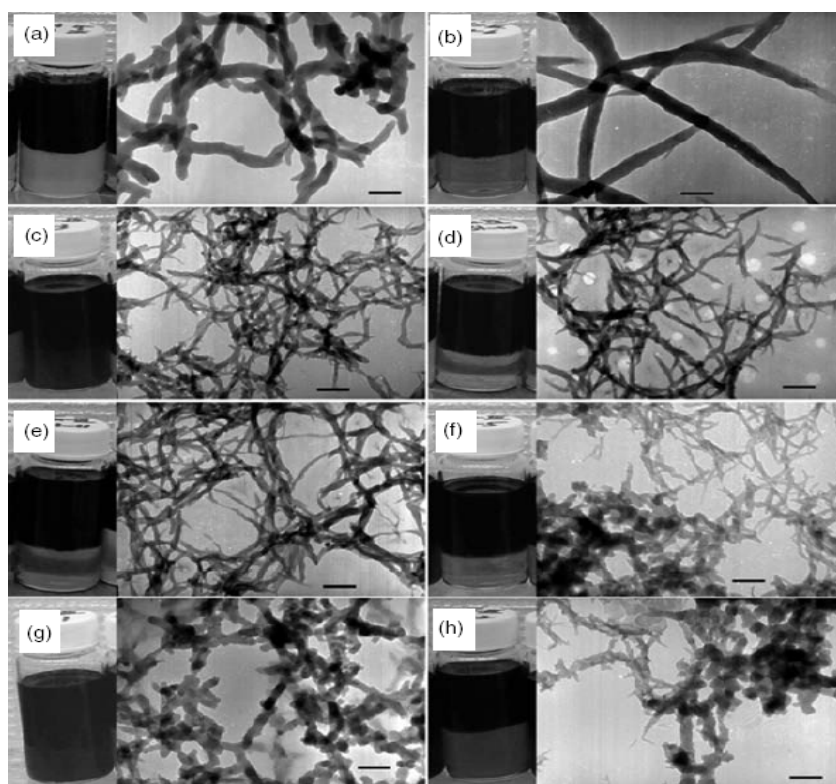
پلی آنیلین سبز رنگ در بین دو فاز ظاهر می شود (شکل b ۳-۱) که به فاز آبی مهاجرت می کند (شکل c ۳-۱)، سرانجام لایه آبی مورد نظر را پر می کند (شکل d ۳-۱). همزمان با انجام واکنش رنگ فاز آلی تیره تر شده و در نهایت تغییرات متوقف می شود که نشان دهنده تکمیل واکنش است. به طور کلی مدت زمان واکنش یک شبانه روز است. جالب توجه است که اگر پلیمریزاسیون سطح مشترک با سورفکتانت^۱ های حل شده با آنیلین در لایه آلی انجام گیرد، پلی آنیلین فقط در بین دو فاز ایجادکننده فیلم آزاد تشکیل می گردد [۴۴].

مورفولوژی محصولات با استفاده از میکروسکوپ الکترونی قابل رؤیت است. نانو فیبرهای بسیار یکنواخت در نمونه های تهیه شده از دیسپرسیونها بعد از دیالیز یا سانتریفوژ، به وسیله TEM^۲ و یا میکروسکوپ الکترونی روبشی^۳ (SEM) مشاهده می شوند (شکل e ۳-۱) [۳۴، ۴۲].

۱-۵-۲- تأثیر دوپانت ها

به نظر می رسد که نانوفیبرها صرف نظر از این که چه اسید دوپانت در پلیمریزاسیون استفاده می شود، تشکیل می شوند (شکل ۴-۱). برای مثال در تصاویر SEM نانو فیبرهای بسیار یکنواخت، بعد از سنتز به روش سطح مشترک با استفاده از اسیدهای معدنی : هیدروکلریک، سولفوریک، نیتریک، پرکلریک، مشاهده می شوند.

-
- 1- Surfactant
 - 2- Transmission Electron Microscopy
 - 3- Scanning Electron Microscopy



شکل (۴-۱). تصاویر TEM نانو فیبرهای بدست آمده از طریق پلیمریزاسیون سطح مشترک با استفاده از (a) ۴- تولوئن سولفونیک، (b) پرکلریک، (c) فرمیک، (d) متیل سولفونیک، (e) اتیل سولفونیک، (f) تارتاریک، (g) استیک و (h) پیرولیدن-۵-کربوکسیلیک اسید. مقیاس = ۲۰۰ nm

همچنین نانو فیبرها زمانی که پلیمریزاسیون سطح مشترک با استفاده از اسیدهای دیگر شامل فسفریک، استیک، فرمیک، تارتاریک، متیل سولفونیک، اتیل سولفونیک، کامفور سولفونیک یا ۴- تولوئن سولفونیک اسید، انجام می شود، تشکیل می گردند.

قطرهای نانو فیبرهای حاصله متأثر از دوپانت مصرفی در پلیمریزاسیون است. قطر متوسط نانو فیبرهای تولید شده در HCl تقریباً ۳۰ nm است، که در کامفور سولفونیک اسید (CSA) ۵۰ nm بوده و نانو فیبرهای سنتزی در پرکلریک اسید حدود ۱۲۰ nm است [۴۱]. سایر اسیدها شامل سولفوریک، نیتریک و ۴- تولوئن سولفوریک اسید، قطرهای متوسطی بین ۳۰ nm و ۵۰ nm ایجاد می کنند.

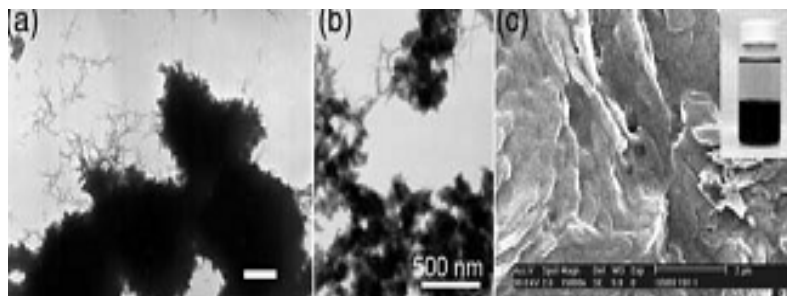
۱-۵-۳- تأثیر شرایط سنتز

به نظر می رسد سنتز سطح مشترک نانو فیبرها به دمای پلیمریزاسیون و غلظت منومر حساس نباشد. در محدوده بین نقاط جوش و انجماد حلالهای مورد استفاده در سنتزها (معمولاً $5^{\circ}\text{C} - 60^{\circ}\text{C}$) نانو فیبرهایی بسیار مشابه در اندازه و یکنواختی بدست می آیند. با وجود این زمانی که واکنش در دمای 12°C با 5 M LiCl در فاز آبی انجام می گیرد، اکثر محصولات به صورت تجمع های ذره ای هستند (شکل a ۱-۵). همچنین غلظت منومر در فاز آلی قابل تغییر است. برای مثال زمانی که فاز آبی ثابت نگه داشته شود، حجم نسبی حلال آلی با افزایش غلظت آنیلین می تواند کاهش داده شود. زمانی که غلظت آنیلین از 0.32 تا $0.1/6\text{ M}$ تغییر می کند، هیچ تأثیر مهمی در مورفولوژی مشاهده نمی شود. این بالقوه مزیت بزرگی برای تنظیم مقیاس واکنشهاست که حجم کمی از حلال آلی مورد نیاز است.

به نظر می رسد که در کمیت و یکنواختی نانو فیبرها تنها غلظت اسید فاز آبی تأثیر داشته باشد. با کاهش غلظت اسید فراکسیون نانو فیبرهای مشاهده شده در محصول نهایی پایین خواهد بود. برای مثال، زمانی که HCl به عنوان دوپانت استفاده می شود، غلظتهای بالا ($2\text{ M} - 0.5$) ترجیح داده می شوند. زیرا باعث تولید نانو فیبرهای با مقدار بالا می شوند. همزمان با کاهش غلظت HCl ، مقدار ذرات گرانولی شروع به افزایش کرده و سرانجام بر نانو فیبرها غالب می شوند (شکل b ۱-۵). نتایج مشابهی با تغییر غلظت CSA بدست آمد. زمانی که اسیدهای متوسط یا ضعیف استفاده می شوند مثل تارتاریک اسید ($\text{pK}_a = 3.03$)، شکل f ۱-۴) یا پیرولیدن - ۵- کربوکسیلیک اسید ($\text{pK}_a = 3.32$)، شکل h ۱-۴)، حتی در غلظت های بالا (1 M)، محصولات مخلوطی از ذرات و فیبرها خواهند بود. بنابراین غلظت های بالای اسیدهای قوی برای ایجاد نانو فیبرهای پلی آنیلین بهینه هستند. این با پلیمریزاسیون شیمیایی مرسوم که از HCl ≥ 1 استفاده می کند سازگار است. بنابر این تشکیل دو فاز آلی-آبی تنها تفاوت عمده در سنتز نانو فیبرها در مقایسه با روش کلاسیک می باشد که تولید ذرات پلی آنیلین می کند.

در اکثر سیستمهای آبی و آلی، پلی آنیلین در فاز آبی پخش می شود به دلیل این که پلی آنیلین پروتونه شده در فرم نمک امرالدین، آب دوست است، با وجود این استثناهایی وجود دارد مثل زمانی که اسید آلی کامفور سولفونیک اسید در سنتز استفاده می شود. مشخص شده که نانو فیبرهای پلی آنیلین دوپه شده با CSA ، زمانی که تترا کلرید کربن یا دی سولفید کربن در لایه پایین آلی استفاده می شود، بعد از واکنش در لایه بالایی آبی پخش می شوند. با وجود این، زمانی که کلروفرم یا متیلن

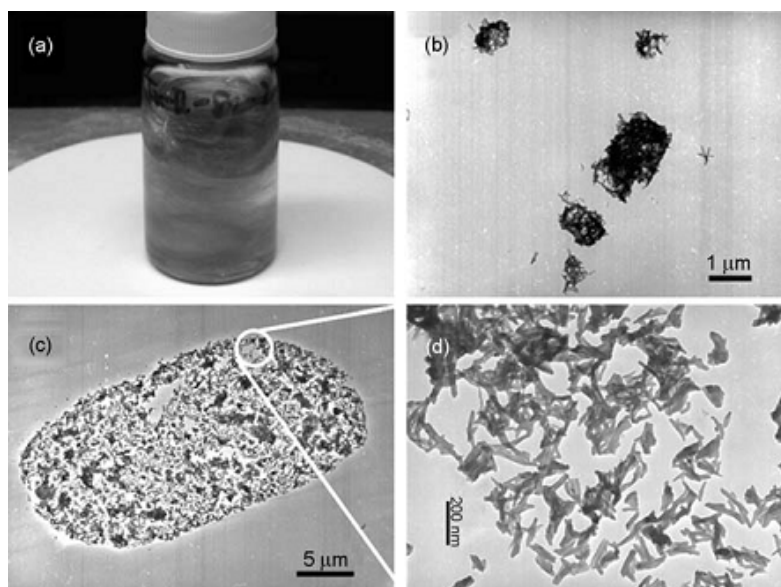
کلرید استفاده می شود، پلی آنیلین ابتدا به داخل فاز آبی نفوذ کرده و سپس به لایه پایین آلی مهاجرت می کند (شکل ۱-۵). این با یون مخالف معروف که باعث حلالیت پلی آنیلین در حلالهای آلی می شود قابل توضیح است [۴۵، ۴۶].



شکل (۱-۵). تصاویر TEM و SEM مورفولوژی پلی آنیلین پلیمریزه شده به صورت مشترک زمانی که واکنش در (a) -12°C با 5 M LiCl در فاز آبی، مقیاس $= 1\ \mu\text{m}$ ، (b) با 0.001 M HCl ، (c) با 1 M از CSA در فاز آبی زمانی که CHCl_3 به عنوان فاز آلی انتخاب می شود.

۱-۵-۴- تأثیرات هم زدن

اگر یک سیستم دو فاز آلی-آبی همزده شود، قطرات امولسیون می توانند به صورت قالب^۱ هایی برای ساختارهای کروی حفره دار تشکیل شوند [۴۷، ۴۸]. زمانی که واکنش پلیمریزاسیون سطح مشترک آنیلین همزده می شود (شکل ۱-۶ a)، نانوفیبرهای پلی آنیلین در سطح قطرات امولسیون تشکیل می شوند. بنابراین تجمعات نانوفیبری قفس مانند احتمالاً به علت تأثیر تمپلیت کردن سطح مشترک بدست می آیند (شکل ۱-۶ b). جالب توجه است زمانی که CSA به عنوان دوپانت در واکنش در حال همزدن استفاده شود، قفس از نانو میله های کوتاه پلی آنیلین با قطرهای قابل قیاس با نانوفیبرها، ساخته می شود (شکل ۱-۶ c و شکل ۱-۶ b).



شکل (۱-۶). (a) تصویری از پلیمریزاسیون سطح مشترک همزده شده در سیستم H_2O/CH_2Cl_2 . تصاویر TEM آشکار می کند که تجمعات قفس مانند نانوفیبرهای پلی آنیلین در محصول وجود دارد. (b) قفسهای نانوفیبری پلی آنیلین دوپه شده با HCl (c) و (d) آثار یک قفس دارای نانو فیبرها و نانومیلها دوپه شده با CSA.

۱-۵-۵- متوقف کردن رشد ثانویه برای ایجاد نانوفیبرهای خالص

مطالعات مورفولوژی نشان می دهد که اگر بتوان رشد ثانویه پلی آنیلین با اشکال نامنظم را متوقف نمود، بازده نانوفیبرها در محصول نهایی می تواند به طور قابل توجهی افزایش یابد. یکی از روشهای تولید نانوفیبرهای خالص پلی آنیلین، روش پلیمریزاسیون سطح مشترک می باشد که نانو فیبرهایی با قطرهای تقریباً یکنواخت در اندازه بین ۳۰ و ۱۲۰ nm با طول های متغیر از ۵۰۰ nm تا چند میکرون تولید می کند.