

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

تقدیم به بهترین حامیانم

پدر و مادر عزیزم.

سپاس و تقدیر:

با سپاس فراوان از استاد ارجمندم جناب آقای پروفسور حسین عیسی زاده که راهنمای پایان نامه بودند و اینجانب خود را وامدار این استاد بزرگوار دانسته و زحمات ایشان را ارج می نهیم.

چکیده

نانوکامپوزیت‌های پلی‌آنیلین/پلی استیرن با استفاده از پایدارکننده‌های گوناگون از جمله پلی وینیل پیرولیدون، سدیم دودسیل بنزن سولفونات، هیدروکسی پروپیل سلولز، پلی‌وینیل‌الکل و دی‌اکتیل فتالات در محیط آبی و آبی/غیرآبی تهیه شده است. خواص محصولات از قبیل شکل‌شناختی، اندازه ذرات، ساختار شیمیایی و دمای انتقال شیشه‌ای بررسی شده است. شکل‌شناختی، اندازه ذرات، ساختار شیمیایی و دمای انتقال شیشه‌ای نانوکامپوزیت به نوع و مقدار پایدارکننده بستگی دارد. بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی نشان می‌دهد افزودن پایدارکننده علاوه بر اینکه سبب ریزتر شدن اندازه ذرات می‌شود، توزیع ذرات را هم یکنواخت‌تر می‌کند. ساختمان شیمیایی محصولات با استفاده از طیف سنج فروسرخ بررسی شده است. نتایج طیف سنج فروسرخ نشان می‌دهد که شدت پیک‌ها به نوع پایدارکننده بستگی دارد. بررسی گرماسنج پویشی تفاضلی نیز نشان می‌دهد که با افزودن پایدارکننده‌های مختلف، دمای انتقال شیشه‌ای افزایش پیدا می‌کند. برای مطالعه شکل‌شناختی، اندازه ذرات، ساختار شیمیایی و دمای انتقال شیشه‌ای نانوکامپوزیت از آزمون‌های میکروسکوپ الکترونی (SEM)، طیف سنجی فروسرخ (FTIR) و گرماسنج پویشی تفاضلی (DSC) استفاده شده است.

توانایی پلی‌آنیلین/پلی استیرن و نانوکامپوزیت‌های آن در حذف فلز کادمیوم از محیط آبی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد بیشترین درصد حذف کادمیوم مربوط به نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین/پلی استیرن همراه با دودسیل بنزن سولفونات سدیم در محیط بازی می‌باشد.

کلمات کلیدی: نانوکامپوزیت، پلی استیرن، پلی‌آنیلین، شکل‌شناسی، ساختمان شیمیایی، دمای

شیشه‌ای

Abstract

The aim of this work was the preparation and characterization of polyaniline/polystyrene nanocomposite using various surfactants such as poly(vinyl pyrrolidone), hydroxypropylcellulose, poly(vinyl alcohol), dioctyl phthalate and surfactive dopant sodium dodecylbenzenesulfonate in aqueous and aqueous/nonaqueous media.

To study the behavior and properties of products, the PAN/PS nanocomposite was characterized in terms of morphology, particle size, chemical structure and glass transition temperature. The results indicate that the morphology, particle size, chemical structure and glass transition temperature of products are dependent on the type of surfactant. The chemical structure, morphology and glass transition temperature of product were studied by fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM) and differential scanning calorimetry (DSC).

Keywords: nanocomposite, polystyrene, morphology, chemical structure, glass transition temperature

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	فصل اول مبانی تئوری و نظری
۲	۱-۱ مقدمه
۲	۲-۱ پلی استیرن
۴	۳-۱ پلیمرهای هادی
۴	۱-۳-۱ آشنایی با پلیمر هادی
۶	۲-۳-۱ دوپه شدن پلیمرها
۹	۴-۱ پلی آنیلین
۱۰	۱-۴-۱ ساختار
۱۱	۲-۴-۱ روش های سنتز پلی آنیلین
۱۲	۱-۲-۴-۱ پلیمریزاسیون شیمیایی پلی آنیلین
۱۳	۲-۲-۴-۱ سنتز پلی آنیلین به روش الکتروشیمیایی
۱۴	۳-۲-۴-۱ سنتز پلی آنیلین به روش کلوئیدی
۱۷	۵-۱ نانوکامپوزیت‌ها
۱۷	۱-۵-۱ ساختار
۲۰	۲-۵-۱ روش‌های تهیه نانوکامپوزیت‌های پلیمری
۲۱	۱-۲-۵-۱ پلیمره شدن در جای مونومر نفوذ کرده در فواصل بین لایه‌ای
۲۱	۲-۲-۵-۱ نفوذ زنجیرهای پلیمری در حالت محلول در فواصل بین لایه‌ای
۲۲	۳-۵-۱ انواع ساختارهای موجود در نانوکامپوزیت‌ها
۲۲	۱-۳-۵-۱ در میان لایه قرار داده شده
۲۲	۲-۳-۵-۱ از هم گسیخته شده
۲۳	۴-۵-۱ نانوکامپوزیت‌های فعال الکتریکی بر پایه پلیمر هادی
۲۴	۵-۵-۱ کاربردها
۲۴	۱-۵-۵-۱ باتری های پر شدنی و خازن ها
۲۵	۲-۵-۵-۱ حسگر گازی
۲۵	۳-۵-۵-۱ شناساگرها
۲۵	۴-۵-۵-۱ فتوولتائیک

۲۶	۱-۵-۵-۵ سایر کاربردهای پلیمرهای هادی
	فصل دوم بخش تجربی
۲۸	۱-۲ مشخصات دستگاه ها
۲۸	۲-۲ مشخصات مواد
۲۹	۳-۲ روش تهیه محلول
۲۹	۴-۲ نانوکامپوزیت پلی آنیلین/پلی استیرن
۲۹	۱-۴-۲ تهیه پلی استیرن در محیط آبی
۳۰	۲-۴-۲ تهیه پلی آنیلین/پلی استیرن در محیط آبی
۳۰	۳-۴-۲ تهیه پلی آنیلین/پلی استیرن در محیط آبی / غیر آبی
۳۱	۴-۴-۲ بررسی اثر غلظت پایدار کننده ها بر روی پلی آنیلین/پلی استیرن در محیط آبی
	۵-۴-۲ بررسی اثر غلظت اسید سولفوریک (دوپه کننده) بر روی پلی آنیلین/پلی استیرن در محیط آبی
۳۲	آبی
۳۲	۶-۴-۲ بررسی اثر غلظت اکسنده بر روی پلی آنیلین/پلی استیرن در محیط آبی
۳۲	۷-۴-۲ بررسی اثر DOP بر پلیمر
۳۲	۱-۷-۴-۲ بررسی اثر DOP بر روی پلی آنیلین/پلی استیرن
۳۳	۲-۷-۴-۲ بررسی اثر DOP بر روی پلی آنیلین
۳۳	۵-۲ نانوکامپوزیت آنیلین / دی اکسید تیتانیوم (TiO_2)
۳۳	۱-۵-۲ تهیه کامپوزیت آنیلین / (TiO_2)
۳۴	۲-۵-۲ تهیه کامپوزیت آنیلین / (TiO_2) در حضور پلی وینیل پیرولیدون
۳۴	۶-۲ جداسازی یون کادمیوم با استفاده از نانوکامپوزیت پلی آنیلین/پلی استیرن از محلول آبی
۳۴	۱-۶-۲ روش انجام آزمایش و آماده سازی مواد و محلول ها
۳۵	۲-۶-۲ روش تعیین غلظت فلزات سنگین در نمونه ها
۳۵	۳-۶-۲ چگونگی جداسازی کادمیوم
۳۶	۷-۲ آزمون ها
۳۶	۱-۷-۲ شکل شناسی ذرات
۳۶	۲-۷-۲ بررسی ساختمان شیمیایی
۳۸	۳-۷-۲ پرتو ایکس (X -ray)
۳۹	۱-۳-۷-۲ قانون براگ
۴۱	۴-۷-۲ آنالیز حرارتی

- ۴۱ ۱-۴-۷-۲ تجزیه گرمایی تفاضلی (DTA)
- ۴۲ ۲-۴-۷-۲ گرماسنج روبشی تفاضلی (DSC)
- ۴۲ ۳-۴-۷-۲ کاربردهای گرماسنج روبشی تفاضلی (DSC)
- ۴۳ ۴-۴-۷-۲ فاکتورهای مؤثر بر ترموگرام DSC
- ۴۴ ۵-۴-۷-۲ تعیین درجه خلوص
- ۴۴ ۶-۴-۷-۲ نحوه محاسبه ظرفیت گرمایی ویژه

فصل سوم نتایج

- ۴۷ ۱-۳ شکل شناسی
- ۴۷ ۱-۱-۳ نانوکامپوزیت پلی آنیلین/پلی استیرن در حضور پایدارکننده در محیط آبی
- ۵۲ ۲-۱-۳ تأثیر افزایش غلظت پایدارکننده بر نانوکامپوزیت پلی آنیلین/پلی استیرن در محیط آبی
- ۵۵ ۳-۱-۳ تأثیر غلظت اکسیدان بر نانوکامپوزیت پلی آنیلین/پلی استیرن در محیط آبی
- ۵۸ ۴-۱-۳ تأثیر غلظت دوپان بر نانوکامپوزیت پلی آنیلین/پلی استیرن در محیط آبی
- ۵۹ ۵-۱-۳ نانوکامپوزیت پلی آنیلین/پلی استیرن در محیط آبی/ غیر آبی
- ۶۱ ۶-۱-۳ نانوکامپوزیت پلی آنیلین/TiO₂ در محیط آبی
- ۶۳ ۲-۳ بررسی ساختمان نانوکامپوزیت
- ۷۰ ۳-۳ بررسی کامپوزیت های پلی آنیلین/TiO₂ توسط X-ray
- ۷۲ ۴-۳ تصاویر گرماسنج دیفرانسیلی
- ۷۳ ۱-۴-۳ تأثیر پایدار کننده ها بر روی نانوکامپوزیت پلی آنیلین/پلی استیرن
- ۷۶ ۲-۴-۳ تأثیر DOP بر روی کامپوزیت پلی آنیلین و پلی آنیلین/پلی استیرن
- ۷۷ ۵-۳ جذب یون کادمیوم با استفاده از نانوکامپوزیت پلی آنیلین/پلی استیرن

فصل چهارم نتیجه گیری و پیشنهاد

- ۸۱ ۱-۴ خلاصه تحقیقات
- ۸۱ ۲-۴ نتایج
- ۸۲ ۳-۴ پیشنهادها

- ۸۴ منابع

فهرست جدول ها

صفحه	عنوان
۹	جدول ۱-۱ هدایت الکتریکی پلیمرهای دوپه شده
۱۳	جدول ۱-۲ رسانایی پلی آنیلین هیدروکلراید تهیه شده در مؤسسات مختلف و افراد گوناگون
۴۸	جدول ۱-۳ تأثیر نوع پایدارکننده بر نانوکامپوزیت پلی آنیلین/پلی استیرن در محیط آبی
۵۳	جدول ۲-۳ تأثیر افزایش غلظت پایدارکننده بر نانوکامپوزیت پلی آنیلین/پلی استیرن در محیط آبی
۵۵	جدول ۳-۳ تأثیر افزایش غلظت اکسیدان بر نانوکامپوزیت پلی آنیلین/پلی استیرن در محیط آبی
۵۸	جدول ۴-۳ تأثیر غلظت دوپان بر نانوکامپوزیت پلی آنیلین/پلی استیرن در محیط آبی
۵۹	جدول ۵-۳ تأثیر حلال بر نانوکامپوزیت پلی آنیلین/پلی استیرن
۶۱	جدول ۶-۳ تأثیر پایدارکننده بر نانوکامپوزیت پلی آنیلین/ TiO_2 در محیط آبی
۷۹	جدول ۷-۳ نتایج جذب یون کادمیوم با استفاده از نانوکامپوزیت پلی آنیلین/پلی استیرن و جاذب های دیگر در شرایط مختلف

فهرست شکل ها

صفحه	عنوان
۳	شکل ۱-۱ پلیمریزاسیون استیرین
۱۱	شکل ۲-۱ حالت های مختلف پلی آنیلین و تغییرات داخلی آن
۱۸	شکل ۳-۱ شماتیک واکنش تبادل یونی
۱۸	شکل ۴-۱ شماتیک نانوکامپوزیت پلیمر-خاک رس
۱۹	شکل ۵-۱ شماتیک موقعیت زنجیره پلیمر وقتی داخل شکاف دو صفحه خاک رس می شود.
۲۶	شکل ۶-۱ دستگاهی که برای فتوولتائیک پلیمری طراحی شده است
۳۹	شکل ۱-۲ پراش پرتوهای X-توسط یک بلور
۴۱	شکل ۲-۲ شماتیک دستگاه DSC
۴۵	شکل ۳-۲ نمودار به دست آمده با استفاده از داده های دستگاه DSC
	شکل ۱-۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی نانوکامپوزیت پلی آنیلین در حضور (۲/۵) گرم آمونیوم پروکسی دی سولفات) در محیط آبی
۴۹	شکل ۲-۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی نانوکامپوزیت پلی آنیلین/پلی استیرین در حضور (۰/۶) گرم آمونیوم پروکسی دی سولفات) در محیط آبی
۴۹	شکل ۳-۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی نانوکامپوزیت پلی آنیلین/پلی استیرین با (۰/۶) گرم آمونیوم پروکسی دی سولفات در حضور (۰/۲) گرم پلی وینیل پیرولیدون به عنوان پایدارکننده در محیط آبی
۵۰	شکل ۴-۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی نانوکامپوزیت پلی آنیلین/پلی استیرین با (۰/۶) گرم آمونیوم پروکسی دی سولفات در حضور (۰/۲) گرم سدیم بنزن سولفونات به عنوان پایدارکننده در محیط آبی
۵۰	شکل ۵-۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی نانوکامپوزیت پلی آنیلین/پلی استیرین با (۰/۶) گرم آمونیوم پروکسی دی سولفات در (۰/۲) گرم هیدروکسی پروپیل سلولز به عنوان پایدارکننده در محیط آبی
۵۱	شکل ۶-۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی نانوکامپوزیت پلی آنیلین/پلی استیرین با (۰/۶) گرم آمونیوم پروکسی دی سولفات در حضور (۰/۲) گرم پلی وینیل الکل به عنوان پایدارکننده در محیط آبی
۵۱	شکل ۷-۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی نانوکامپوزیت پلی آنیلین/پلی استیرین با (۰/۶) گرم آمونیوم پروکسی دی سولفات در حضور (۰/۲) گرم دی اکتیل فتالات به عنوان نرم کننده در محیط آبی
۵۲	شکل ۸-۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی نانوکامپوزیت پلی آنیلین/پلی استیرین با (۰/۶) گرم آمونیوم پروکسی دی سولفات در حضور (۰/۶) گرم پلی وینیل پیرولیدون به عنوان پایدارکننده در محیط آبی
۵۳	شکل ۹-۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی نانوکامپوزیت پلی آنیلین/پلی استیرین با (۰/۶) گرم آمونیوم پروکسی دی سولفات در حضور (۰/۶) گرم پلی وینیل پیرولیدون به عنوان پایدارکننده در محیط آبی

- شکل ۳-۹ تصویر میکروسکوپ الکترونی نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین/پلی استیرن با ۲/۵ گرم آمونیوم پروکسی دی سولفات در حضور ۱/۰ گرم پلی وینیل پیرولیدون به عنوان پایدارکننده در محیط آبی ۵۴
- شکل ۳-۱۰ تصویر میکروسکوپ الکترونی نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین/پلی استیرن با ۲/۵ گرم آمونیوم پروکسی دی سولفات در حضور ۱/۰ گرم سدیم دودسیل بنزن سولفونات به عنوان پایدارکننده در محیط آبی ۵۴
- شکل ۳-۱۱ تصویر میکروسکوپ الکترونی نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین/پلی استیرن با ۲/۵ گرم آمونیوم پروکسی دی سولفات در حضور ۰/۲ گرم پلی وینیل پیرولیدون به عنوان پایدارکننده در محیط آبی ۵۶
- شکل ۳-۱۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین/پلی استیرن با ۲/۵ گرم آمونیوم پروکسی دی سولفات در حضور ۰/۲ گرم سدیم دودسیل بنزن سولفونات به عنوان پایدارکننده در محیط آبی ۵۶
- شکل ۳-۱۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین/پلی استیرن با ۲/۵ گرم آمونیوم پروکسی دی سولفات در حضور ۰/۲ گرم هیدروکسی پروپیل سلولز به عنوان پایدارکننده در محیط آبی ۵۷
- شکل ۳-۱۴ تصویر میکروسکوپ الکترونی نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین/پلی استیرن با ۲/۵ گرم آمونیوم پروکسی دی سولفات در حضور ۰/۵ گرم سدیم دودسیل بنزن سولفونات و ۰/۵ گرم هیدروکسی پروپیل سلولز به عنوان پایدارکننده ها در محیط آبی ۵۷
- شکل ۳-۱۵ تصویر میکروسکوپ الکترونی نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین/پلی استیرن با ۰/۶ گرم آمونیوم پروکسی دی در حضور ۰/۲ گرم سدیم دوسیل بنزن سولفونات به عنوان پایدارکننده و اسید ۲ مولار در محیط آبی ۵۸
- شکل ۳-۱۶ تصویر میکروسکوپ الکترونی نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین/پلی استیرن در محیط آبی/غیر آبی ۶۰
- شکل ۳-۱۷ تصویر میکروسکوپ الکترونی نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین/پلی استیرن با ۰/۶ گرم آمونیوم پروکسی دی در حضور ۰/۲ گرم سدیم دوسیل بنزن سولفونات به عنوان پایدارکننده در محیط آبی/غیر آبی ۶۰
- شکل ۳-۱۸ تصویر میکروسکوپ الکترونی دی اکسید تیتانیوم خالص (TiO_2) ۶۱
- شکل ۳-۱۹ تصویر میکروسکوپ الکترونی نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین/ TiO_2 در محیط آبی ۶۲
- شکل ۳-۲۰ تصویر میکروسکوپ الکترونی نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین/ TiO_2 در حضور ۰/۶ گرم پلی وینیل پیرولیدون در محیط آبی ۶۲
- شکل ۳-۲۱ طیف FTIR نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین در محیط آبی ۶۴
- شکل ۳-۲۲ طیف FTIR نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین/پلی استیرن در محیط آبی ۶۴
- شکل ۳-۲۳ طیف FTIR نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین/پلی استیرن در حضور PVP در محیط آبی ۶۵
- شکل ۳-۲۴ طیف FTIR نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین/پلی استیرن در حضور DBSNa در محیط آبی ۶۵
- شکل ۳-۲۵ طیف FTIR نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین/پلی استیرن در حضور HPC در محیط آبی ۶۶
- شکل ۳-۲۶ طیف FTIR نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین/پلی استیرن در حضور PVA در محیط آبی ۶۶
- شکل ۳-۲۷ طیف FTIR نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین/پلی استیرن در حضور DOP در محیط آبی ۶۷

- شکل ۳-۲۸ طیف FTIR نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین/پلی استیرن در حضور ۰/۶ گرم PVP در محیط آبی ۶۷
- شکل ۳-۲۹ طیف FTIR نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین/پلی استیرن در حضور ۰/۵ گرم PVP و ۰/۵ گرم DBSNa در محیط آبی ۶۸
- شکل ۳-۳۰ طیف FTIR نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین/پلی استیرن در حضور DBSNa و اسید سولفوریک ۲ مولار در محیط آبی ۶۸
- شکل ۳-۳۱ طیف FTIR نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین/پلی استیرن در حضور DBSNa در محیط آبی/غیر آبی ۶۹
- شکل ۳-۳۲ طیف FTIR پلی‌آنیلین در حضور DOP در محیط آبی ۶۹
- شکل ۳-۳۳ طیف FTIR (الف) پلی‌آنیلین / TiO_2 و (ب) پلی‌آنیلین / TiO_2 با PVP به عنوان پایدارکننده ۶۹
- شکل ۳-۳۴ منحنی X-ray مربوط به (الف) TiO_2 ، (ب) پلی‌آنیلین / TiO_2 و (ج) پلی‌آنیلین / TiO_2 با PVP به عنوان پایدارکننده ۷۱
- شکل ۳-۳۵ تصاویر DSC (الف) پلی‌آنیلین و (ب) پلی‌آنیلین/پلی استیرن ۷۰
- شکل ۳-۳۶ تصاویر DSC پلی‌آنیلین/پلی استیرن با پلی وینیل پیرولیدون ۷۲
- شکل ۳-۳۷ تصاویر DSC پلی‌آنیلین/پلی استیرن با سدیم دودسیل بنزن سولفونات ۷۲
- شکل ۳-۳۸ تصاویر DSC پلی‌آنیلین/پلی استیرن با هیدروکسی پروپیل سلولز ۷۵
- شکل ۳-۳۹ تصاویر DSC پلی‌آنیلین/پلی استیرن با پلی وینیل الکل ۷۵
- شکل ۳-۴۰ تصاویر DSC پلی‌آنیلین/پلی استیرن با دی اکتیل فتالات ۷۶
- شکل ۳-۴۱ تصاویر DSC پلی‌آنیلین با دی اکتیل فتالات ۷۷

۱-۱ مقدمه

کامپوزیت‌ها یا مواد مرکب، از جمله مواد مهندسی جدیدی هستند که در توسعه و کاربرد آنها متخصصان فراوانی از رشته‌های مختلف نظیر متالوژی، سرامیک، پلیمر، علوم و مهندسی مواد، مهندسی شیمی، مکانیک جامدات، مکانیک شکست مواد، کامپیوتر و ریاضی سهم فراوانی داشته‌اند. با مخلوط کردن فیزیکی دو یا چند ماده علاوه بر اینکه موادی سبک تر و محکم تر از مصالح سنتی نظیر فلزات، سرامیک‌ها، چوب‌ها و پلیمرهای معمولی به دست می‌آید، حتی می‌توان برای هر کاری، ویژگی‌های مورد نیاز را ایجاد کرد. رسیدن به این هدف حتی با طراحی و ساخت دقیق مواد سنتی امکان پذیر نیست [۱]. در این میان نانوکامپوزیت‌ها از جایگاه ویژه‌ای برخوردار هستند. ظهور مواد نانوکامپوزیت، تحول اساسی در خواص مکانیکی و حرارتی مواد ایجاد کرده‌است. نانوکامپوزیت‌ها در تکنولوژی کاربردهای فراوانی دارند [۲،۳]. برای ساخت نانوکامپوزیت‌ها از چندین نوع ماده به عنوان لایه خارجی استفاده می‌شود، همانند ژل‌ها، شیشه‌ها، زئولیت‌ها، فلزات و غیره. اگر چه انتخاب لایه خارجی مناسب به کاربرد مواد بستگی دارد، در این میان پلیمرهای آلی به خاطر قابلیت بالایی که در فرایند دارند و تنوع خوبشان، انتخاب مناسبی هستند [۴]. مواد آلی با خواص الکتریکی به علت خواص منحصر بفردشان و جنبه‌های کاربردی در تکنولوژی بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. در بین نانوکامپوزیت‌ها توجه زیادی به نانوکامپوزیت‌های پلیمرهای معطوف است و روند تحقیقات و صنعتی شدن این مواد در سطح جهانی قابل توجه می‌باشد. در میان پلیمرهای هادی، به پلی آنیلین توجه به خصوصی شده است. دلیل این توجه خاص ساختار متغیر این پلیمر، مکانیسم دوپه شدن خاص آن، پایداری محیطی بسیار خوب، و کاربردهای وسیع آن به عنوان ماده الکترونیکی می‌باشد [۵].

۲-۱ پلی استیرن

آلمانی‌ها برای اولین بار در قرن نوزدهم توانستند استیرن را از تقطیر عنبر به دست آورند. تکنولوژی تولید استیرن و پلیمر شدن آن در دهه اول ۱۳۰۰ شروع شد [۶].

پلی استیرین پک وینیل پلیمر است که به روش پلیمریزاسیون رادیکال آزاد از مونومر استیرین تشکیل می شود (شکل ۱-۱). پلی استیرین ویژگی بلوری ندارد و بنابراین بسیار شفاف است. تراکم حلقه های بنزنی متصل به زنجیر اصلی درشت مولکول مانع نظم ساختاری گشته و باعث می شود پلی استیرین ماهیتاً بی شکل باشد. با توجه به اینکه دمای گذار شیشه ای شدن پلی استیرین خیلی بالاتر از دمای معمولی است، پلاستیک مفیدی است. این ویژگی باعث می شود که پلاستیک فوق العاده سخت و کمی شکننده باشد [۶].



شکل ۱-۱: پلیمریزاسیون استیرین

این پلیمر در سه نوع پلی استیرین خالص، پلی استیرین تقویت شده در برابر ضربه و پلی استیرین اسفنجی می باشد. پلی استیرین به علت ارزانی و قالب پذیری خوب در صنایع بسته بندی، صنایع الکتریکی و الکترونیکی، صنایع تولید وسائل ورزشی، تفریحی و اسباب بازی، صنایع تولید وسائل ساختمانی، آشپزخانه و مبلمان، صنایع تولید عایق الکتریسیته، صنایع تولید وسائل یکبار مصرف، صنایع تولید وسائل بهداشتی و بیمارستانی، صنایع تولید قرقره، بوبین، کاست، خودکار و غیره مصرف شده است [۶].

۳-۱ پلیمرهای هادی

۱-۳-۱ آشنایی با پلیمر هادی

چند دهه پیش عنوان پلاستیک‌های هادی برای اکثر مردم بی‌معنی و نامعقول به نظر می‌رسید زیرا در آن زمان پلاستیک‌ها دقیقاً به عنوان مواد عایق طبقه‌بندی شده بودند. ارزانی، دوام، سبکی، تغییرپذیری تعدادی از خواص غالب پلاستیک‌هاست ولی در میان این خواص معمولاً رسانایی الکتریکی مشاهده نمی‌شود. در واقع خواص عایق‌کنندگی پلیمرها امتیاز برجسته‌ای برای بسیاری از کاربردهای مواد پلاستیکی به حساب می‌آید. با وجود این در سال‌های اخیر گروه جدیدی از پلیمرهای آلی سنتز شده‌اند که مشخصاً از هدایت قابل ملاحظه‌ای برخوردارند [۷].

بخشی از پلیمرهای هادی از قبیل پلی‌پیرول، پلی‌آنیلین و غیره، هم‌اکنون به عنوان استفاده در کاربردهای عملی همانند تولید باتری‌های قابل شارژ، خازن‌های الکترولیتی و پنجره‌های تزئینی، دیودها، باتری تلفن‌ها، سلول‌های سوختی و راکت‌ها که به نظر می‌رسد تا چند سال آینده در معرض فروش قرار گیرند، در شرف تکمیل و توسعه می‌باشند [۸].

اخیراً امکان ساخت موادی به عنوان فلزات آلی با هدایتی بیش از مس حاصل گردیده است. این کار خالی از زحمت نیست و عدم پایداری اغلب پلیمرهای هادی در مقابل آب و هوا، کاربرد آنها را محدود ساخته است. با وجود تمامی مشکلات، باتری‌های آلی که در آنها پلیمر جایگزین فلز گردیده است هم‌اکنون به بازار راه یافته‌اند و افق روشنی در این صنعت نمایان گردیده است. امروزه هیچ چیزی نمیتواند مانع ورود ترانزیستورهای آلی به بازار الکترونیک و یا ساخت عصب‌های مصنوعی در پزشکی گردد [۹].

پیشرفت‌های بعدی حاکی است که پلیمرهایی می‌توان ساخت که در دمای اتاق بهتر از مس و در واقع بهتر از هر ماده دیگری باشد. این پلیمرها حتی ممکن است در مواردی مانند هواپیما که وزن عامل محدود کننده است جانشین سیم‌های مسی شوند [۱۰]. در سال ۱۹۸۷ هدایت در پلیمرها به پای مس رسید و اندکی بعد اولین باتری‌های قابل شارژ پلیمری وارد بازار گردید [۱۱].

کشف پلیمرهای رسانا کاملاً اتفاقی بود. در اوائل ۱۹۷۰ یک دانشجوی دوره تحصیلات عالی در آزمایشگاه هیروکی شیراکاوا^۱ یکی از مراکز تحقیقاتی توکیو سعی داشت از گاز استیلن معمولی پلیمری به نام پلی استیلن بسازد. این پلیمر به صورت گردی تیره رنگ برای نخستین بار در سال ۱۹۶۵ سنتز شده بود [۱۲]. اما هیچکس اطلاعات زیادی از آن نداشت. این دانشجو به جای گرد یک ورقه براق نقره‌ای تولید کرد که شبیه ورق آلومینیوم بود ولی مانند تفلون خاصیت کششی داشت. با نگاهی به دستور ساخت پلیمر، دانشجوی مذکور به اشتباه خود پی برد. او ۱۰۰۰ بار بیش از مقدار مورد نیاز، کاتالیزور افزوده بود. او واقعاً پلی استیلن ساخته بود ولی در ظاهر با هر پلی استیلنی که قبل از آن ساخته شده بود متفاوت بود [۱۳]. پلی استیلن شامل یک زنجیره کربن پیوسته است که اتم‌ها به صورت یکی در میان یگانه و دوگانه به هم متصل هستند. این آرایش مزدوج در بین پلیمرهای رسانا دیده می‌شود. اگرچه در ساختار این پلیمرها تشابهاتی دیده می‌شود ولی می‌توانند خواص کاملاً متفاوتی داشته باشند. این گونه پلیمرها در مقابل حساسیت به گرما، هوا، انحلال‌پذیری و سهولت قالب‌گیری و همچنین قابلیت رسانایی الکتریکی بسته به نوع پلیمر و روش سنتز آن به میزان زیادی با هم فرق دارند. پلی تیوفن، پلی پیرول، پلی آنیلین و پلی استیلن به علت مجموعه‌ای از خصوصیاتشان به مقدار زیادی مورد توجه قرار گرفته‌اند. پلی استیلن هنوز الگوی پلیمرهای رسانا محسوب می‌شود و اکثر مطالعات روی آن انجام گرفته است زیرا بیشترین رسانایی مربوط به همین پلیمر است [۱۴].

از مهمترین عوامل مؤثر در رسانایی پلیمرها، نوع دوپه کننده و جهت یابی و صف آرایشی زنجیرهای پلیمر است، به طوری که در اثر عدم تقارن و یا نا ایزوتروپی رسانایی یک زنجیره از جهتی به جهت دیگر متفاوت می‌شود. مثلاً در پلی استیلن دوپه شده رسانایی محوری زنجیر نسبت به عرض مولکول ۱۰۰ برابر بیشتر است. با جهت‌یابی زنجیرها، رسانایی به حداکثر مقدار خود می‌رسد. این کار قبل از سنتز کردن و قبل از دوپه نمودن انجام می‌شود [۱۵].

^۱ - Hiroki shirakawa

درجه خلوص هم در رسانایی موثر است. ناخالصی‌ها می‌توانند با ایجاد نقص‌هایی که مانع از عبور الکترون‌ها در طول زنجیر می‌شوند در تحرک الکترونیکی مداخله کنند [۱۶].

۱-۳-۲ دوپه شدن^۲ پلیمرها

یکی از ویژگی‌های بی‌نظیر پلیمرهای رسانا در مقایسه با نیم‌رساناهای تجاری و فلزات این است که با عمل دوپه کردن توسط معرف‌های اکسند یا کاهنده، رسانش این مواد را می‌توان از محدوده عایق تا فلز کنترل کرد. دوپه کردن عموماً به دلیل دارا بودن شکل‌شناسی رشته‌ای می‌تواند عملی پیچیده و مبهم باشد. بنابراین درک عمل دوپه کردن نیاز به شناخت بسیار دقیقی از پلیمرها دارد، یعنی درباره اینکه دوپه کننده به درون الیاف و رشته‌های ناشی از یک واکنش شیمیایی با درون یا سطح زنجیرهاست یا یک جذب سطحی در سطح پلیمر، باید اطمینان حاصل کرد. امروزه عمل دوپه کردن برای بسیاری از سیستم‌های پلیمری به کار گرفته شده است [۱۷].

اصطلاح دوپه کردن از لغت‌نامه اجسام نیم‌رسانا گرفته شده است. زیرا مواد پذیرنده و دهنده الکترون می‌توانند موجب افزایش رسانایی پلیمرهای با سیستم π مزدوج شوند، بنابراین عمل دوپه کردن فراتر از انحلال ساده یک ناخالصی در پلیمر هست. به طور کلی پلیمرهایی که سیستم π مزدوج دارند می‌توانند به طور برگشت‌پذیر در دمای اتاق دوپه شوند.

اصطلاح دوپه کردن مترادف اکسایش یا کاهش است. دوپه کردن به دو صورت برداشتن الکترون‌ها از نوار والانس (دوپه کردن مثبت) و یا با افزودن الکترون به نوار هدایت (دوپه کردن منفی) انجام می‌گیرد. دوپه کردن پلیمر سبب می‌شود که:

(الف) انتقال بار صورت گیرد (توسط اکسایش یا دوپه کردن نوع P و کاهش یا دوپه کردن نوع N)

(ب) یک بار مخالف به درون شبکه پلیمر نفوذ کند.

(ج) بتوان به طور همزمان با عمل دوپه کردن پتانسیل شیمیایی را کنترل کرد.

^۲ - Doping

دو خاصیت ساختاری مهم در پلیمر وجود دارد که عمل دوپه کردن را آسان می‌سازد.

۱- فضای شکل شناختی^۳ زیاد و نیروهای بین زنجیره‌ای ضعیف نفوذ یون دوپه‌کننده را میان زنجیره‌های پلیمر ممکن می‌سازد.

به عنوان مثال قطر شکل شناختی الیاف پلی‌استیلن شیراکاوا که حدود ۲۰۰ انگستروم است اشاره بر این دارد که مولکول دوپه‌کننده به مسافتی کمتر از ۱۰۰ انگستروم نیاز دارد تا به زنجیر پلیمر برسد (در نتیجه عمل دوپه کردن از لحاظ سینتیکی سریع خواهد بود).

۲- به دلیل قوی بودن پیوندهای درون زنجیری، پلیمر در حین فرایند نفوذ دوپه‌کننده تغییر شکل نمی‌دهد و از این رو عمل دوپه کردن یک عمل برگشت‌پذیر خواهد بود. برگشت دادن فرایند دوپه کردن یا به اصطلاح (undoping) را می‌توان با اندازه‌گیری ضریب جذب کنترل کرد [۱۸].

دوپه کردن به روش‌های شیمیایی و الکتروشیمیایی انجام می‌شود. پلیمرها نیز همانند نیم‌رساناها به روش شیمیایی هم با استفاده از منبع مایع دوپه می‌شوند. دوپه شدن با بخار یکی از قدیمی‌ترین روش‌هاست [۱۹].

دوپه شدن در حالت فاز بخار وقتی عملی است که واکنش‌دهنده شامل مولکول‌های خنثی بوده و فشار بخار که با تنظیم دما قابل کنترل است به قدر کافی بالا باشد. در این روش الکترون‌گیرنده‌هایی نظیر، SbF_5 و AsF_5 می‌توانند به عنوان دوپه‌کننده مورد استفاده قرار گیرند. عمومی‌ترین روش برای دوپه کردن، تماس پلیمر با محلول دارای دوپه‌کننده است [۲۰].

تمام مشتقات شناخته شده عوامل دوپه‌کننده می‌توانند با انتخاب حلال‌های آلی مناسب تهیه شوند. حلال‌های غیرقطبی برای حل کردن مولکول‌های خنثی مورد استفاده قرار می‌گیرند و حلال‌های آبی بندرت به کار گرفته می‌شود (برای نمونه ید در پنتان)، در صورتی که حلال‌های قطبی برای حل کردن مولکول‌های قطبی و نمک‌ها به کار می‌روند. (برای نمونه $FeCl_3$ در نیترومتان). قابل توجه است که حلال‌های غیرآلی به ندرت به کار گرفته می‌شوند و بیشتر پژوهشگران حلال‌های آلی را ترجیح

^۳ - morphologic

می دهند [۲۱،۲۲]. دوپه کننده های بسیاری پیشنهاد شده اند ولی تنها دوپه کننده هایی مورد استفاده قرار می گیرند که همراه با ایجاد پایداری شیمیایی خوب، رسانندگی الکتریکی را نیز بالا ببرند. این ویژگی تعداد دوپه کننده های مفید را به انواع AsF_5, Fe, Cl_3, I_2 برای الکترون گیرنده ها و Na, Li, K برای الکترون دهنده ها محدود می سازد. الکترون دهنده ها بعد از یک واکنش صرفاً تبادل الکترون به شکل کاتیون های قلیایی ساده نظیر Li^+, Na^+, K^+ درمی آیند [۲۳].

در الکترون پذیرنده ها معمولاً عمل دوپه کردن با یک تبدیل شیمیایی اضافی همراه است. سرعت دوپه کردن و ماکزیمم مقدار دوپه کننده را می توان به وسیله غلظت دوپه کننده به هنگام استفاده از فاز مایع یا فشار جزئی آن در صورت کاربرد فاز گازی کنترل کرد. مقدار متوسط دوپه شدگی به صورت تابعی از زمان برای بسیاری از دوپه کننده ها در غلظت های متفاوت و در پلیمرهای مختلف اندازه گیری می شود [۲۴]. دوپه کردن الکتروشیمیایی در یک سلول الکتروشیمیایی انجام می گیرد و پلیمر به عنوان یکی از الکترودهای آن عمل می کند [۲۵]. پلیمر به وسیله مواد خارجی و به طریق الکتروشیمیایی اکسید و یا کاهش می شود. یعنی پلیمر الکترون می گیرد یا می دهد. عمل خنثی سازی الکتریکی با استفاده از یون های موجود در الکتروشیمیایی پلی استیلن آن را به عنوان یک الکتروود Li فلزی را به عنوان الکتروود مخالف قرار می دهند و از الکتروولیت $LiClO_4$ که در یک حلال مناسب حل شود استفاده می کنند. معمولاً روش الکتروشیمیایی برای مطالعه آثار دوپه کردن انتخاب می شود. زیرا می توان سطح پتانسیل شیمیایی پلیمر μ را با استفاده از ولتاژ اعمال شده به پلیمر اندازه گیری کرد [۲۶]. به عبارت دیگر ولتاژ سلول نسبت به الکتروود مرجع در اصل همان مقدار μ است از این رو می توان سطح دوپه شدن را با ولتاژ سلول به جای غلظت دوپه کننده کنترل کرد. اکسایش پلیمر را نوع P و کاهش آن را دوپه شدن نوع N گویند. جدول (۱-۱) دوپه کردن پلیمرهای هادی را به وسیله مواد مختلف و هدایت الکتریکی آنها را نشان می دهد [۲۷].

جدول ۱-۱: هدایت الکتریکی پلیمرهای دوپه شده

پلیمر	مواد دوپه کننده	رسانندگی تقریبی (S/cm)
پلی استیلن	AsF ₅ , Na, Li, Br ₂ , I ₂	۱۰۰۰۰
پلی پیروول	ClO ₄ ⁻ , BF ₄ ⁻ , FeCl ₂	۷۵۰-۵۰۰
پلی تیوفن	ClO ₄ ⁻ , BF ₄ ⁻ , FeCl ₂	۱۰۰۰
پلی (۳-آکیل تیوفن)	ClO ₄ ⁻ , BF ₄ ⁻ , FeCl ₂	۱۰۰۰-۱۰۰۰۰
پلی سولفید	AsF ₅	۵۰۰
پلی تینیلن وینیلن	AsF ₅	۲۷۰۰
پلی نفلین	AsF ₅ , Li, K	۱۰۰۰
پلی ازولن	ClO ₄ ⁻ , BF ₄ ⁻	۱
پلی فورال	ClO ₄ ⁻ , BF ₄ ⁻	۱۰۰
پلی اتیلن	HCl	۲۰۰

۴-۱ پلی آنیلین

اگرچه پلی آنیلین سیاه^۴ تقریباً از صد سال پیش توسط H.Letheby در دانشگاه لندن با روش اکسایش^۵ مونومر در حضور اسیدسولفوریک تولید شد [۲۸] ولی در سال ۱۹۸۵ بود که Mac Diarmid و همکارانش لی آنیلین را کشف کردند [۲۸]. پلی آنیلین علاوه بر خواص رسانایی الکتریکی، دارای پایداری خوبی در مقابل عوامل محیطی نظیر اکسیژن، آب و حرارت است. پلی آنیلین عمدتاً جزء پلیمرهای بی شکل^۶ بوده و درصد بلورینگی در آن پایین است. رسانایی پلی آنیلین توسط درجه اکسایش زنجیر اصلی و به وسیله پروتونه شدن^۷ قابل کنترل است. همچنین تغییرات رنگ متفاوتی را بسته به درجه اکسایش و PH محیط نشان می دهد. سنتز آن در مقیاس بزرگ نسبتاً آسان و ارزان

^۴ - Black Polyaniline

^۵ - oxidation

^۶ - Amorphous

^۷ - Protonation