

دانشگاه پیام نور
مرکز تبریز
دانشکده علوم
گروه علمی شیمی

پایان نامه

جهت دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته شیمی آلی

عنوان:

سنتز پلی آنیلین نانوساختار از طریق اکسیداسیون شیمیایی به روشهای
گوناگون و بررسی مورفولوژی و رسانایی پلیمرهای تهیه شده

اساتید راهنما:

دکتر بخشعلی معصومی - پروفسور علی اکبر انتظامی

استاد مشاور:

خانم دکتر کاملیا نجاتی

نگارش:

فرشته امیری آهنگر

شهریور 1389

نام خانوادگی دانشجو : امیری آهنگر	نام : فرشته
عنوان پایان نامه: سنتز پلی آنیلین نانوساختار از طریق اکسیداسیون شیمیایی به روشهای گوناگون و بررسی مورفولوژی و رسانایی پلیمرهای تهیه شده	
اساتید راهنما : دکتر بخشعلی معصومی - پروفسور علی اکبر انتظامی	
استاد مشاور : خانم دکتر کاملیا نجاتی	
درجه تحصیلی : کارشناسی ارشد دانشگاه: پیام نور - مرکز تبریز تاریخ فارغ التحصیلی : شهریور 1389	رشته : شیمی گرایش : آلی تعداد صفحه: 87
<p style="text-align: right;">چکیده:</p> <p>در این کار پژوهشی، پلی آنیلین نانو ساختار از منومر آنیلین از طریق پلیمریزاسیون شیمیایی تهیه شد. روشهای بکار رفته در این کار تحقیقی، سطح مشترک، امولسیون، مخلوط سریع و التراسونیک می باشند. در روش سطح مشترک بعنوان حلال از کلروفرم، هگزان نرمال، هگزانول و تولوئن، استفاده شد. در روش سطح مشترک از اسید سولفوریک، متان سولفونیک اسید و اسید استیک، در روش امولسیونی از دو دسیل بنزن سولفونیک اسید و اسید کلریدریک، در روش مخلوط سریع از اسید کلریدریک و در روش التراسونیک از سالیسیلیک اسید بعنوان دوپانت استفاده شد. پلی آنیلین های تهیه شده از روشهای مختلف ذکر شده بعد از خالص سازی، در آون خلاء خشک گردیدند و سپس خواص آنها از نظر رسانایی، ساختار، مورفولوژی و اندازه ذرات مورد بررسی قرار گرفتند و روشهای تهیه پلیمر مذکور مورد مقایسه واقع شدند تا مزایا و معایب هر کدام از روشها مشخص شوند و شرایط ایده آل برای سنتز این پلیمر با جمع بندی نتایج، نتیجه گیری گردد.</p> <p>دستگاههای مورد استفاده برای آنالیز نمونه های سنتز شده، طیف سنجی FT – IR، هدایت سنج چهار نقطه ای و میکروسکوپ الکترونی روبشی می باشد.</p>	

واژگان کلیدی: پلی آنیلین ، مورفولوژی ، هدایت الکتریکی ، نانو ساختار ، اندازه ذرات

صفحه

عنوان

فصل اول : بررسی منابع

- 1- مقدمه 1
- 1-1- پلیمر 1
- 1-2-1- پلیمرهای رسانا 1
- 1-2-1-1- انواع پلیمرهای رسانا 1
- 1-2-2-1- پلیمرهای رسانای ذاتی (ICPs) 2
- 1-2-3-1- مزایای پلیمرهای رسانا 3
- 1-2-4-1- کاربرد پلیمرهای رسانا 3
- 1-3-1- آنیلین 4
- 1-4-1- پلی آنیلین 4
- 1-4-1-1- ساختارهای پلی آنیلین 5
- 1-5-1- پلیمریزاسیون پلی آنیلین 6
- 1-5-1-1- پلیمریزاسیون هتروفازا 6
- 1-5-1-1-1- سنتز پلی آنیلین بروش دیسپرسیون کلوتیدی 7
- 1-5-1-1-2- پلیمریزاسیون امولسیونی مستقیم و معکوس آنیلین 7
- 1-5-1-1-3- پلیمریزاسیون مینی امولسیون مستقیم و معکوس آنیلین 8
- 1-5-1-1-4- پلیمریزاسیون میکرو امولسیونی مستقیم و معکوس پلی آنیلین 9
- 1-5-1-1-5- پلیمریزاسیون میسل معکوس پلی آنیلین 9
- 1-5-1-2- پلیمریزاسیون محلول آنیلین 10
- 1-5-1-3- پلیمریزاسیون سطح مشترک پلی آنیلین 10
- 1-5-1-4- پلیمریزاسیون دانه ای پلی آنیلین 11
- 1-5-1-5- پلیمریزاسیون متاتزیز آنیلین 11
- 1-5-1-6- پلیمریزاسیون خود تجمعی پلی آنیلین 12
- 1-5-1-7- سنتز سونوشیمیایی 13
- 1-5-1-8- سنتز قالبی پلی آنیلین 14

- 15-5-1- سنتز آنزیماتیک پلی آنیلین.....15
- 16-5-1- پلیمریزاسیون تحریک نوری.....16
- 16-5-1- پلیمریزاسیون پلاسمای پلی آنیلین.....16
- 1-6- مقایسه سنتز الکتروشیمیایی و شیمیایی.....17
- 1-7- مکانیسم پلیمریزاسیون آنیلین.....17
- 1-8- خواص پلی آنیلین.....20
- 1-8-1- فعالیت ردوکس.....20
- 1-8-2- دوپینگ و رسانایی.....21
- 1-8-3- خواص نوری.....22
- 1-8-4- حلالیت.....22
- 1-9- کاربردهای پلی آنیلین.....23
- 1-10- عوامل مؤثر در مورفولوژی.....24
- 1-10-1- تاثیر حلال.....25
- 1-10-2- تاثیر دوپانت.....26
- 1-10-3- تاثیر دما.....27
- 1-10-4- تاثیر غلظت آنیلین و زمان.....27
- 1-11- رسانایی الکتریکی در پلی آنیلین.....28
- 1-11-1- فاکتورهای مؤثر هدایت الکتریکی در پلی آنیلین.....28
- 1-11-1-1- وزن ملکولی.....28
- 1-11-1-2- درصد کریستالی.....29
- 1-11-1-3- سطح اکسیداسیون و نظم ملکولی.....29
- 1-11-1-4- درصد دوپینگ و نوع دوپانت.....29
- 1-12- اهداف پروژه.....30

فصل دوم : بخش تجربی

- 1-2- مواد مورد نیاز.....31
- 2-2- دستگاههای بکار گرفته شده.....31
- 3-2- خالص سازی.....31

- 31-1-3-2-آنیلین.....31
- 31-4-2- سنتز پلی آنیلین بروش سطح مشترک31
- 31-1-4-2- سنتز با دوپانت اسید سولفوریک و حلال کلروفرم.....31
- 32-2-4-2- سنتز با دوپانت متان سولفونیک اسید و حلال کلروفرم.....32
- 32-3-4-2- سنتز با دوپانت اسید استیک 0/2 مولار و حلال 1- هگزانول32
- 32-4-4-2- سنتز با دوپانت اسید استیک 0/2 مولار و حلال هگزان نرمال.....32
- 32-5-4-2- سنتز با دوپانت اسید استیک 0/2 مولار و حلال تولوئن.....32
- 32-6-4-2- سنتز با دوپانت اسید استیک 0/5 مولار و حلال 1- هگزانول.....32
- 33-7-4-2- سنتز با دوپانت اسید استیک 0/5 مولار و حلال هگزان نرمال.....33
- 33-8-4-2- سنتز با دوپانت اسید استیک 0/5 مولار و حلال تولوئن.....33
- 33-5-2- پلیمریزاسیون آنیلین بروش امولسیوني33
- 33-6-2- پلیمریزاسیون آنیلین بروش مخلوط سریع33
- 33-1-6-2- سنتز در دمای صفر درجه سانتیگراد.....33
- 34-2-6-2- سنتز در دمای بیست درجه سانتیگراد.....34
- 34-7-2- پلیمریزاسیون آنیلین به روش التراسونیک(سنتز در محل).....34
- 34-8-2- اندازه گیری هدایت34
- 34-9-2- تعیین مورفولوژی و اندازه ذرات.....34

فصل سوم : نتایج و بحث

- 35-1-3- بررسی پلی آنیلین های سنتز شده بروش سطح مشترک.....35
- 35-1-1-3- بررسی پلی آنیلین سنتز شده با دوپانت اسیدسولفوریک و حلال کلروفرم..35
- 35-1-1-1-3- بررسی طیف FT-IR پلی آنیلین بدست آمده به روش بند 1-4-2.....35
- 37-2-1-1-3- بررسی راندمان پلی آنیلین بدست آمده به روش بند 1-4-2.....37
- 39-3-1-1-3- بررسی هدایت الکتریکی پلی آنیلین بدست آمده به روش بند 1-4-2.....39
- 39-4-1-1-3- بررسی مورفولوژی پلی آنیلین بدست آمده به روش بند 1-4-2.....39
- 40-2-1-3- بررسی پلی آنیلین سنتز شده با دوپانت متان سولفونیک اسید و حلال کلروفرم.....40

- 40.....2-4-2-1-3 بررسی طیف FT-IR پلی آنیلین بدست آمده به روش بند 2-4-2
- 41.....2-4-2-2-1-3 بررسی راندمان پلی آنیلین بدست آمده به روش بند 2-4-2
- 41.....2-4-2-3-2-1-3 بررسی هدایت الکتریکی پلی آنیلین بدست آمده به روش بند 2-4-2
- 41.....2-4-2-4-2-1-3 بررسی مورفولوژی پلی آنیلین بدست آمده به روش بند 2-4-2
- 42.....3-1-3-3 بررسی پلی آنیلین سنتز شده با دوپانت اسیداستیک 0/2 مولار و حلال 1- هگزانول
- 42.....1-3-1-3-3 بررسی طیف FT-IR پلی آنیلین بدست آمده به روش بند 3-4-2
- 43.....2-3-1-3-3 بررسی راندمان پلی آنیلین بدست آمده به روش بند 3-4-2
- 44.....3-3-1-3-3 بررسی هدایت الکتریکی پلی آنیلین بدست آمده به روش بند 3-4-2
- 44.....4-3-1-3-3 بررسی مورفولوژی پلی آنیلین بدست آمده به روش بند 3-4-2
- 45.....4-1-3-4 بررسی پلی آنیلین سنتز شده با دوپانت اسیداستیک 0/2 مولار و حلال هگزان نرمال
- 45.....1-4-1-3-3 بررسی طیف FT-IR پلی آنیلین بدست آمده به روش بند 4-4-2
- 46.....2-4-1-3-3 بررسی راندمان پلی آنیلین بدست آمده به روش بند 4-4-2
- 46.....3-4-1-3-3 بررسی هدایت الکتریکی پلی آنیلین بدست آمده به روش بند 4-4-2
- 46.....4-4-1-3-3 بررسی مورفولوژی پلی آنیلین بدست آمده به روش بند 4-4-2
- 47.....5-1-3-5 بررسی پلی آنیلین سنتز شده با دوپانت اسیداستیک 0/2 مولار و حلال تولوئن
- 47.....1-5-1-3-3 بررسی طیف FT-IR پلی آنیلین بدست آمده به روش بند 5-4-2
- 48.....2-5-1-3-3 بررسی راندمان پلی آنیلین بدست آمده به روش بند 5-4-2
- 49.....3-5-1-3-3 بررسی هدایت الکتریکی پلی آنیلین بدست آمده به روش بند 5-4-2
- 49.....4-5-1-3-3 بررسی مورفولوژی پلی آنیلین بدست آمده به روش بند 5-4-2
- 50.....6-1-3-6 بررسی پلی آنیلین سنتز شده با دوپانت اسیداستیک 0/5 و حلال هگزانول
- 50.....1-6-1-3-3 بررسی طیف FT-IR پلی آنیلین بدست آمده به روش بند 6-4-2
- 51.....2-6-1-3-3 بررسی راندمان پلی آنیلین بدست آمده به روش بند 6-4-2
- 51.....3-6-1-3-3 بررسی هدایت الکتریکی پلی آنیلین بدست آمده به روش بند 6-4-2
- 51.....4-6-1-3-3 بررسی مورفولوژی پلی آنیلین بدست آمده به روش بند 6-4-2
- 52.....7-1-3-7 بررسی پلی آنیلین سنتز شده با دوپانت اسیداستیک 0/5 و حلال هگزان نرمال
- 52.....1-7-1-3-3 بررسی طیف FT-IR پلی آنیلین بدست آمده به روش بند 7-4-2
- 53.....2-7-1-3-3 بررسی راندمان پلی آنیلین بدست آمده به روش بند 7-4-2

- 54.....3-7-1-3- بررسی هدایت الکتریکی پلی آنیلین بدست آمده به روش بند 2-4-7.....54
- 54.....4-7-1-3- بررسی مورفولوژی پلی آنیلین بدست آمده به روش بند 2-4-7.....54
- 55.....8-1-3- بررسی پلی آنیلین سنتز شده با دوپانت اسیداستیک 0/5 مولار و حلال تولوئن.....55
- 55.....1-8-1-3- بررسی طیف FT-IR پلی آنیلین بدست آمده به روش بند 2-4-8.....55
- 56.....2-8-1-3- بررسی راندمان پلی آنیلین بدست آمده به روش بند 2-4-8.....56
- 56.....3-8-1-3- بررسی هدایت الکتریکی پلی آنیلین بدست آمده به روش بند 2-4-8.....56
- 56.....4-8-1-3- بررسی مورفولوژی پلی آنیلین بدست آمده به روش بند 2-4-8.....56
- 57.....2-3- بررسی پلی آنیلین سنتز شده به روش امولسیون.....57
- 57.....1-2-3- بررسی طیف FT-IR پلی آنیلین بدست آمده به روش بند 2-5.....57
- 58.....2-2-3- بررسی راندمان پلی آنیلین بدست آمده به روش بند 2-5.....58
- 59.....3-2-3- بررسی هدایت الکتریکی پلی آنیلین بدست آمده به روش بند 2-5.....59
- 59.....4-2-3- بررسی مورفولوژی پلی آنیلین بدست آمده به روش بند 2-5.....59
- 60.....3-3- بررسی پلی آنیلین سنتز شده به روش مخلوط سریع.....60
- 60.....1-3-3- بررسی پلی آنیلین سنتز شده به روش مخلوط سریع در دمای صفر درجه سانتیگراد.....60
- 60.....1-1-3-3- بررسی طیف FT-IR پلی آنیلین بدست آمده به روش بند 2-6-1.....60
- 61.....2-1-3-3- بررسی راندمان پلی آنیلین بدست آمده به روش بند 2-6-1.....61
- 61.....3-1-3-3- بررسی هدایت الکتریکی پلی آنیلین بدست آمده به روش بند 2-6-1.....61
- 61.....4-1-3-3- بررسی مورفولوژی پلی آنیلین بدست آمده به روش بند 2-6-1.....61
- 62.....2-3-3- بررسی پلی آنیلین سنتز شده به روش مخلوط سریع در دمای بیست درجه سانتیگراد.....62
- 62.....1-2-3-3- بررسی طیف FT-IR پلی آنیلین بدست آمده به روش بند 2-6-2.....62
- 63.....2-2-3-3- بررسی راندمان پلی آنیلین بدست آمده به روش بند 2-6-2.....63
- 64.....3-3-3-3- بررسی هدایت الکتریکی پلی آنیلین بدست آمده به روش بند 2-6-2.....64
- 64.....4-3-3-3- بررسی مورفولوژی پلی آنیلین بدست آمده به روش بند 2-6-2.....64

- 4-3- بررسی پلی آنیلین سنتز شده به روش التراسونیک.....65
- 1-4-3- بررسی طیف پلی آنیلین سنتز شده به روش بند 2-7.....65
- 2-4-3- بررسی راندمان پلی آنیلین بدست آمده به روش بند 2-7.....65
- 3-4-3- بررسی هدایت الکتریکی پلی آنیلین بدست آمده به روش بند 2-7.....66
- 4-4-3- بررسی مورفولوژی پلی آنیلین بدست آمده به روش بند 2-7.....66
- 5-3- مقایسه FT-IR پلی آنیلین های سنتز شده به روشهای مختلف.....67
- 6-3- مقایسه مورفولوژی پلی آنیلین های سنتز شده به روشهای مختلف.....69
- 7-3- مقایسه هدایت الکتریکی پلی آنیلین های سنتز شده به روشهای مختلف.....77
- 8-3- نتیجه گیری.....78
- 9-3- پیشنهادات.....80
- منابع.....81

1- مقدمه

1-1- پلیمر

پلیمرها مولکولهای خیلی درشتی هستند که از مولکولهای کوچکتری بنام مونمر تشکیل شده اند. این مونمرها بروشهای مختلف با هم پیوند می دهند و مولکولهای درشت را بصورت زنجیرهای خطی، زنجیرهای شاخه دار، شبکه های متراکم و... ایجاد می نمایند همچنین پلیمرها وزن ملکولی خیلی بالایی دارند.

1-2- پلیمرهای رسانا

تاریخچه :

تا حدود سی سال پیش تمام پلیمرهای کربنی عایق بنظر می رسیدند. در سال 1958 برای اولین بار پلی استیلن بصورت پودر سیاه توسط ناتا¹ سنتز شد و معلوم شد که یک نیمه رسانا با رسانایی $7 \times 10^{-11} \text{ S/cm}$ تا 10^{-3} S/cm میباشد.

در سال شخصی به نام 1967، شخصی به نام شیراکاوا² مبادرت به سنتز پلی استیلن نمود. او در اثر یک اشتباه، هزار برابر بیشتر از کاتالیست زیگلر - ناتا³ استفاده کرد و در نتیجه پلی استیلن بصورت فیلم نازک نقره ای تهیه شد. زمانیکه این فیلم مورد بررسی قرار گرفت به خاصیت نیمه رسانایی آن پی برده شد. و برای اولین بار در سال 1977، اولین پلی استیلن دوپه شده سنتز گردید [1].

1-2-1- انواع پلیمرهای رسانا

عموماً "چهار نوع سیستم پلیمری فعال الکتریکی با درجات رسانایی متفاوت وجود دارد که عبارتند از:

1- کامپوزیت ها:

اولین و وسیع ترین سیستم های پلیمری رسانای مورد استفاده، کامپوزیت ها هستند که در این نوع پلیمرها، ماتریکس پلیمر عایق با پرکننده های رسانا مانند کربن یا فلز برای بالا بردن رسانایی پر می شود. این کامپوزیت ها کاربرد وسیع دارند.

¹ Natta

² Shirakawa

³ Zigler-natta

2- پلیمرهای رسانای یونی :

در پلیمرهای رسانای یونی، رسانایی الکتریکی نتیجه حرکت یونهای موجود در سیستم است. مثالی از این نوع از پلیمرها، پلی اتیلن اکسید است که دارای یونهای لیتیم متحرک هستند. این نوع پلیمرها در صنایع باتری کاربرد دارند.

3- پلیمرهای احیا :

پلیمرهای احیا، شامل مراکز احیا هستند (مراکز فعال الکتریکی). در این پلیمرها نیازی به اتصال این مراکز به هم نیست و آنها میتوانند بار را بوسیله انتقال الکترونها از طریق سیستم تونل زنی از یک مرکز به مرکز دیگر هدایت کنند.

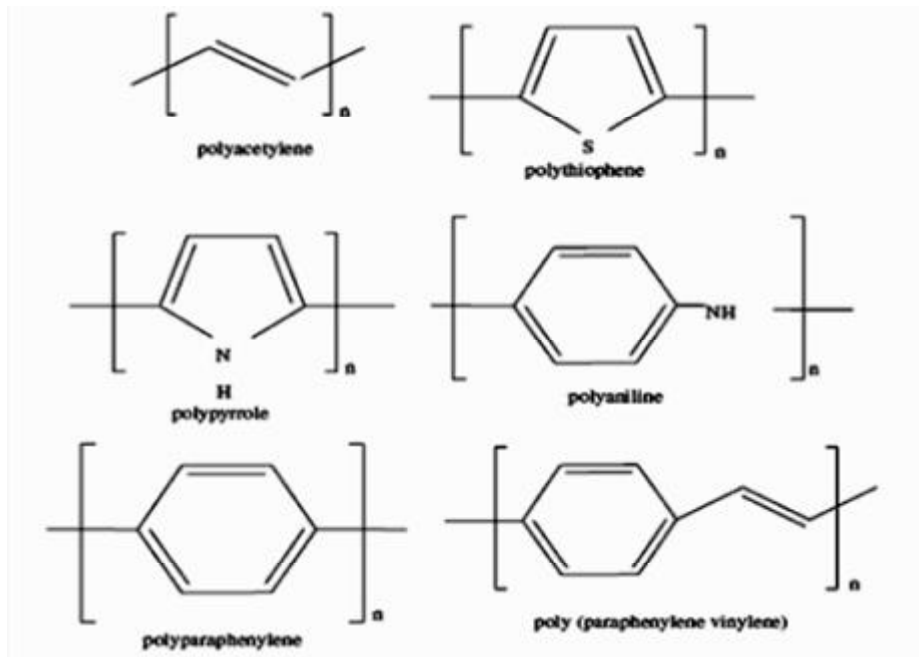
4- پلیمرهای مزدوج :

پلیمرهای مزدوج بطور یک در میان پیوندهای ساده و دوگانه را شامل می شوند که شبکه وسیعی از پیوندهای π را ایجاد می کنند. منبع رسانش در این نوع پلیمرها شامل حرکت الکترونها در چهارچوب این π ها می باشد. برای افزایش میزان رسانایی در این نوع از پلیمرها از انواع مختلف دوپانت استفاده می شود.

1-2-2-2- پلیمرهای رسانای ذاتی (ICPs)

ICPs ها بدلیل وجود سیستم الکترونی π در ساختارشان بطور ذاتی رسانا هستند. اولین ICPs که کشف شد پلی استیلن بود که توسط شیراکاوا سنتز شد [2]. شیراکاوا پی برد که رسانایی پلی استیلن میتواند از طریق دوپه کردن شیمیایی چندین برابر افزایش پیدا کند. بطوریکه از فرم عایق به فرم رسانای فلز مانند تبدیل شود. در پی مطالعات انجام شده بر روی پلی استیلن، سایر پلیمرها مانند پلی پیرول، پلی تیوفن، پلی آنیلین، پلی پارا فنیلن وینیلن، پلی پارا فنیلن و مشتقاتش سنتز شدند. در شکل 1-1-1- مثالهایی از پلیمرهای رسانای ذاتی آورده شده اند [3].

¹ Intrinsic conduction polymers



شکل 1-1- ساختار تعدادی از پلیمرهای رسانای ذاتی (ICPs)

1-2-3- مزایای پلیمرهای رسانا

پلیمرهای رسانا بدلیل برخی خواصی که دارند در سالهای اخیر بیشتر مورد توجه قرار گرفته اند که این مزایا عبارتند از :

- § پلیمرهای رسانا سبک هستند
- § فضای کمتری اشغال می کنند
- § ارزان قیمت هستند.
- § انعطاف پذیرند
- § در بیشتر موارد نشکن هستند.

1-2-4- کاربرد پلیمرهای رسانا

پلیمرهای رسانا بدلیل داشتن خواص الکتریکی، الکترونی، مکانیکی، نوری و... کاربردهای وسیعی در اکثر زمینه ها دارا می باشند که در زیر به تعدادی از آنها اشاره شده است.

§ فتونیک (دیودهای منتشر کننده نور، نمایشگرهای تلویزیون، لپ تاپ، فتودیودها و حسگرهای تصویری)

- § تجهیزات تولید انرژی (سلهای سوختی، سلهای خورشیدی انعطاف پذیر، باتری های ذخیره کننده انرژی اصلاح شده، سوپر خازنها و...)
- § حسگرها (تزریق جریان، میدان الکتریکی، فشار، ولتاژ، نور - قدرت، دما، رطوبت، گاز، بو و...)
- § مواد (ژل ها، ترموپلاستیک ها و کامپوزیت ها)
- § وسایل الکترونیکی (ترانزیستور فیلم نازک هیبرید سیلیکون، وسایل الکتروکرومیک و ...)
- § تکنولوژی اطلاعات (ذخیره سازی، شبکه های عصبی و...)
- § زمینه پزشکی (حسگرهای حساس به علامت حیاتی و داروهای سمی)
- § منابع نور
- § لیزرها و الکتروچشمی (لیزرهای الکتریکی، آرایه های لیزری و...)

1-3- آنیلین

1-3-1- خواص فیزیکی آنیلین

1. وزن ملکولی آنیلین 93/12 گرم بر مول است.
2. نقطه ذوب آنیلین 6/2 درجه سانتیگراد است.
3. نقطه جوش آنیلین 184/4 درجه سانتیگراد است.
4. وزن مخصوص آن 1/0236 است.
5. در آب حلالیت کمی دارد.

1-4- پلی آنیلین

- پلی آنیلین در سال 1934 کشف و بنام آنیلین بلک¹ خوانده شد. این پلیمر بدلیل داشتن خواص مکانیکی، الکتریکی و شیمیایی، جزو پلیمرهایی است که بسیار مورد توجه می باشد.
- پلی آنیلین دارای برخی خواص ویژه می باشد که آن را نسبت به سایر پلیمرهای رسانا منحصر بفرد می سازد. این ویژگیها عبارتند از:
1. پایداری گرمایی پلی آنیلین بهتر از سایر پلیمرهای رسانای ذاتی است.
 2. رسانایی و قابلیت فرآورش پلی آنیلین زیاد است.
- از نقطه نظر اقتصادی، پلی آنیلین نسبت به سایر پلیمرهای رسانای ذاتی برتر است چون قیمت منومر پلی آنیلین نسبت به سایر منومرهای ICPS کمتر است .

¹ Black

3. سنتز پلی آنیلین ساده است.

4. خصوصیات آن براحتی میتواند تنظیم گردد.

5. دارای کاربردهای زیاد می باشد.

تمام موارد ذکر شده کمک می کند تا پلی آنیلین نسبت به سایر پلیمرهای رسانای ذاتی برتر باشد [4].

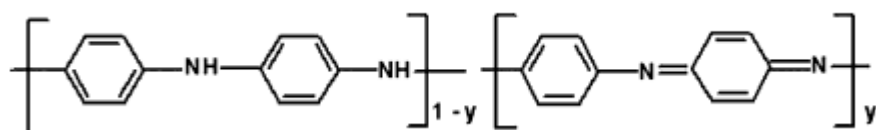
1-4-1- ساختارهای پلی آنیلین

پلی آنیلین در سه حالت اکسیداسیون اصلی می تواند وجود داشته باشد که ساختار کلی آنها در شکل (1-2-) آورده شده است. این سه حالت عبارتند از:

§ فرم کاملاً احیا شده که لوکوآمرآلدین¹ نام دارد و در ساختار کلی آورده شده در شکل (1-2-) دارای $y = 0$ می باشد.

§ فرم کاملاً اکسیدی که در ساختار کلی $y = 1$ می باشد و پرنیگر آنیلین² نامیده می شود. این ساختار از پلی آنیلین دارای پیوندهای ایمنی می باشد.

§ فرم نیمه اکسید، نیمه احیا که در ساختار کلی $y = 0/5$ را دارد امر آلدین³ بازی نامیده می شود.



شکل 1-2- ساختار کلی پلی آنیلین در فرمهای بازی

در میان این حالتها، متفاوت، امر آلدین بازی چون در دمای اتاق از پایداری بیشتری برخوردار است مفیدتر است. لوکوآمرآلدین چون حالت کاملاً احیا شده است براحتی اکسید و پرنیگر آنیلین چون حالت کاملاً اکسید شده می باشد، میتواند براحتی احیا شود.

¹ Leucoemeraldine
² Pernigraniline
³ Emeraldine

1-5- پلیمریزاسیون پلی آنیلین

پلی آنیلین به دو روش متفاوت پلیمریزاسیون شیمیایی و الکتروشیمیایی سنتز می گردد. پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی میتواند به یکی از سه روش زیر انجام می گیرد:

(1) پلیمریزاسیون در جریان ثابت (گالوانواستاتیک): محصول بصورت فیلم پلی آنیلین بر روی الکتروود پلاتین ایجاد می گردد.

(2) پلیمریزاسیون در پتانسیل ثابت (پتانسیواستاتیک): محصول بصورت پودر پلی آنیلین است که با چسبندگی کمی بر روی الکتروود ایجاد می گردد.

(3) پلیمریزاسیون در پتانسیل چرخه ای: محصول بصورت فیلم پلی آنیلین خواهد بود [5 و 6 و 7].
الکترولیتی که در پلیمریزاسیونهای الکتروشیمیایی مورد استفاده قرار می گیرد معمولاً "یک اسید بفرم HA است که این اسید، pH پایین را فراهم میکند و A^- دوپانت می باشد و در نهایت پلی آنیلین در فرم نمک امر آلدین دوپه شده در روش الکتروشیمیایی تولید می گردد. سنتزهای الکتروشیمیایی را میتوان با دوپانتهای متفاوت مربوط به اسیدهای مختلف انجام داد و این یک وسیله مفید برای تهیه و کاربرد فیلم های کوچک یا الکترودهای پوششی از پلی آنیلین می باشد.

روش دیگری که برای سنتز پلی آنیلین استفاده می گردد سنتز شیمیایی است که خود شامل چندین روش متفاوت می باشد. در زیر به روشهای متفاوت سنتز شیمیایی اشاره شده است.

1-5-1- پلیمریزاسیون هتروفاز

پلیمریزاسیون هتروفاز برای تولید پلیمرهایی با کیفیت بالا بکار برده می شود. تکنیک پلیمریزاسیون هتروفاز شامل روش های متفاوتی مانند رسوبی، سوسپانسیونی، میکرو سوسپانسیونی، امولسیونی، مینی امولسیونی، میکرو امولسیونی، دیسپرسیونی، میسل معکوس و پلیمریزاسیون معکوس میباشد. در مورد روشهای پلیمریزاسیون سوسپانسیونی، میکرو سوسپانسیونی، مینی امولسیونی و میکرو امولسیونی، منومر باید در آب بطور کمی قابل حل باشد. (چنانکه تشکیل فاز جدا دهد).¹ دراپلتهای¹ کروی را تشکیل دهد که اندازه آنها بوسیله یک انتخاب مناسب از تکنیک دیسپرس کردن (مانند هم زدن، تیمار بوسیله التراسونیک یا هموژنیزه کردن) کنترل می شود. این دراپلتهای از طریق افزایش یک معرف فعال سطح (پایدار کننده) در محیط آبی فعال می شوند. اندازه متفاوت دراپلتهای مطابق با روش پلیمریزاسیون بصورت زیر است:

¹ Droplet

میکروامولسیون > مینی امولسیون > میکروسوسپانسیون > سوسپانسیون
نحوه پلیمریزاسیون در روش هتروفاژ طوری است که آغازگر ابتدا در منومر حل می شود.

1-1-5-1- سنتز پلی آنیلین بروش دیسپرسیون کلوئیدی

پلی آنیلین بصورت نوعی، از طریق پلیمریزاسیون اکسیدی در یک محلول آبی اسیدی تهیه می شود و بصورت رسوب بدست می آید. اگر یک پلیمر مناسب قابل حل در آب مانند پلی (N-وینیل پیرولیدون) به مخلوط واکنش اضافه شود بجای رسوب، ذرات پلی آنیلین کلوئیدی تشکیل می شود که این فرایند بنام پلیمریزاسیون دیسپرسیونی شناخته شده است.

مزایای سنتز پلی آنیلین بروش دیسپرسیون کلوئیدی عبارتند از:

1. منومر قابل حل در محیط واکنش است.

2. پلیمر تولید شده در شرایط یکسان غیر قابل حل است.

3. از رسوب ماکروسکوپی بوسیله حضور پایدار کننده جلوگیری می شود.

از این رو دیسپرسیون کلوئیدی نامیده می شود. ذرات پلی آنیلین کلوئیدی یک میانگین اندازه چند ده تا چند صد نانومتر دارند و اغلب بصورت نانو کلوئیدی هستند. شکل ذرات بدست آمده از طریق دیسپرسیون کلوئیدی ممکن است کروی، گرانول، استوانه ای یا ساختارهای شاخه دار باشد [8 و 9].

1-2-5-1- پلیمریزاسیون امولسیونی مستقیم و معکوس آنیلین

در پلیمریزاسیون امولسیونی منومر در یک فاز آبی برای تشکیل امولسیونی یکنواخت پخش میشود. امولسیون ایجاد شده توسط یک سورفاکتانت پایدار می شود و واکنش پلیمریزاسیون انجام می شود. برای سنتز پلی آنیلین بروش پلیمریزاسیون امولسیونی، آنیلین با یک اسید پروتونی و یک اکسیدان به همراه مخلوطی از آب و یک حلال غیر قطبی یا کمتر قطبی مانند گزیلن، کلروفرم یا تولوئن (بطور خیلی کم محلول یا محلول در آب) ترکیب میشود. در بعضی موارد برای تشکیل امولسیون با سیستم بالا، یک اسید پروتونی مانند دو دسیل بنزن سولفونیک اسید بکار برده میشود که قابلیت امولسی فایر ذاتی در حلالهایی با قطبیت کم را دارد. محصول واکنش تولید شده با سیستم بالا نمیتواند مستقیماً "جداسازی شود. چون نمک پلی آنیلین سنتز شده به روش امولسیون به همراه سایر محصولات یافت می شود در نتیجه در اکثر موارد محصول با استفاده از ناپایدارکننده های امولسیونی

از طریق افزایش استن جداسازی می شود. نمک پلی آنیلین جمع آوری می شود و در معرض شستشو قرار می گیرد تا پلی آنیلین از سایر اجزا آزاد شود.

با توسعه پلی آنیلین روشهای متفاوت امولسیون برای سنتز پلی آنیلین ایجاد شده اند که مطابق با روش سنتز نامهای متفاوتی را بخود گرفته اند. پروسه پلیمریزاسیون امولسیون معکوس، شامل تشکیل یک محلول آبی از منومر آنیلین است در حالیکه در یک حلال آلی غیر قطبی بعنوان مثال کلروفرم، ایزو اکتان، تولوئن یا در مخلوط حلال امولسی فایر شده است. پلیمریزاسیون سپس با یک آغازگر قابل حل در روغن مانند پر سولفات آمونیوم، پر اکسید بنزوئیل و... آغاز میشود. مزایای روش امولسیون معکوس عبارتند از:

1. حالت فیزیکی سیستم امولسیون معکوس آن را برای کنترل پروسه راحت می سازد.
 2. در این روش مشکلات دمایی و ویسکوزیته نسبت به پلیمریزاسیون بالک خیلی کمتر است.
 3. محصول پلیمریزاسیون امولسیونی میتواند در اکثر مواقع مستقیماً " بدون جداسازی بعدی بکار برده شود.
 4. در طول پلیمریزاسیون هم وزن ملکولی بالا و هم سرعت بالای واکنش میتواند همزمان بدست آید.
 5. در طول واکنش، پلی آنیلین بصورت یک ترکیب قابل حل در فاز آلی باقی می ماند.
- در پایان پلیمریزاسیون فاز آلی جدا می شود و بصورت مکرر با آب مقطر شسته می شود. سپس محلول با سولفات سدیم بی آب یا سایر مواد شیمیایی تیمار می گردد تا آب اضافی آن خارج گردد. محلول آبی ویسکوز سپس به استن یا سایر حلالهای مناسب برای شکستن امولسیون و رسوب دادن نمک پلی آنیلین اضافه می گردد [10 و 11].

1-5-1-3- پلیمریزاسیون مینی امولسیون مستقیم و معکوس آنیلین

مینی امولسیون یک دیسپرسیون نسبتاً پایدار زیر میکرون (50-500 nm) روغن در آب است که از طریق هموژنیزه کردن سیستم شامل آب، روغن، سورفاکتانت، کو-سورفاکتانت تهیه می شود. پلیمریزاسیون مینی امولسیونی برای مدت زمان طولانی پایدار است. کو-سورفاکتانتهایی که در این روش مورد استفاده قرار می گیرند (1-5%)، معمولاً ترکیباتی با وزن ملکولی پایین هستند مانند: هگزادکان، کتیل الکل و... که حلالیت ضعیفی در آب اما حلالیت خوبی در منومر دارند. این کو-سورفاکتانتهای انتشار منومر را از دراپلتهای بطرف بیرون به عقب می اندازند و تشکیل یک کمپلکس بین ملکولی در سطح مشترک آب و روغن می دهند. بدین وسیله یک کشش سطحی کوچک و یک

مقاومت بزرگ در ائتلاف دراپلتهای ایجاد میگردد. به این دو دلیل دراپلتهای امولسیون کاملاً "کوچک و پایدارند" [12 و 13]. پلی آنیلینی که در آن از سدیم دودسیل سولفات بعنوان سورفاکتانت و ازکتیل الکل بعنوان کو- سورفاکتانت استفاده می شود اندازه ذرات کوچکتر و حلالیت بیشتری دارد [14].

1-5-1-4- پلیمریزاسیون میکرو امولسیون مستقیم و معکوس پلی آنیلین

میکروامولسیون یک سیستم میکرو هتروژن منظم است که یک ناحیه سطح مشترک بزرگ و ویسکوزیته کم ایجاد می کند. معمولاً "سیستم میکروامولسیون شامل آب، روغن، سورفاکتانت و اغلب یک کو - سورفاکتانت برای پایداری سیستم می باشد. میکرو امولسیون یک سیستم منظم ملکولی است و در این سیستم رفتار جهت یابی شده سورفاکتانتها میتواند نمایان شود. پلیمریزاسیون میکرو امولسیون در دو دهه گذشته بسیار مورد توجه قرار گرفته است چون بخوبی پی برده شده است که یک روش موثر برای تهیه پلیمر با اندازه $5-100 \text{ nm}$ می باشد. میکرو امولسیون معکوس اخیراً "بطور وسیعی برای سنتز نانو ذرات، نانو گوی های توخالی و نانو تیوبها بکار برده شده است [15 و 16]. در یک سیستم میکرو امولسیون معکوس، میکرو قطره های فاز آبی بوسیله اجتماع ملکولهای سورفاکتانت دیسپرس شده در یک فاز روغنی به تله می افتند. سایز فاز دیسپرس شده معمولاً "خیلی کوچک (چند نانومتر) است و واکنشگرهای دارای گروههای عاملی متفاوت میتوانند به آرامی وارد فاز آبی با سایز نانو محبوس شده با میسلها شود. این میسلها یک سطح مشترک بزرگ ایجاد می کنند و انرژی سطح مشترک را تا نزدیکی صفر کاهش می دهند [17].

1-5-1-5- پلیمریزاسیون میسل معکوس پلی آنیلین

در این روش یک محلول میسل معکوس شده هموزن و شفاف A بوسیله حل کردن دو دسیل بنزن سولفونیک اسید و یک محلول آبی APS^1 در ایزو اکتان با هم زدن شدید تهیه می گردد. بطور جداگانه آنیلین در ایزو اکتان حل می گردد تا محلول هموزن B را ایجاد نماید. سپس اتانل با هم زدن به این سیستم اضافه می شود و در نهایت واکنش با قطره قطره اضافه شدن محلول B بر روی محلول میسل معکوس آغاز می گردد. در پایان واکنش، سوسپانسیون DBSA-PANi^2 برنگ سبز تیره بدست می آید. رسوب صاف شده، با متانل و آب دیونیزه برای خارج کردن ناخالصیهایی مانند APS و DBSA

¹ Ammonium peroxide sulfate

² polyaniline-Dodecyl benzene sulfonic acid

آزاد و آنیلین واکنش نداده شستشو داده می شود. شستشو تا زمانی ادامه پیدا می کند که pH محلول شستشو به 7 برسد.

پلی آنیلین بدست آمده از پلیمریزاسیون میسل معکوس از نظر هدایت، قابلیت فرآورش، قابلیت کریستالیزاسیون، فعالیت الکترو شیمیایی، حلالیت، پایداری دمایی و وزن ملکولی بالاتر در مقایسه با محصولات بدست آمده از سایر پروسه ها قابل مقایسه و یا حتی بهتر است.

ذرات DBSA-PANi سنتز شده از طریق میسل معکوس می توانند از یک سایز نانو فلس¹ تا یک شکل سوزنی برسند [18].

1-5-2- پلیمریزاسیون محلول آنیلین

پلی آنیلین بروش پلیمریزاسیون محلول آنیلین نیز بدست می آید. آنیلین در کلروفرم بعنوان یک حلال پلیمریزه می شود و در حلال آکریلو نیتریل الکتروپلیمریزه می شود. معمولاً "قابلیت فرآورش پلی آنیلین بدلیل حلالیت ضعیف آن در تمام حلال های قابل دسترس، خیلی ضعیف است بنابراین پلی آنیلین تهیه شده از طریق پروسه پلیمریزاسیون محلول قابلیت فرآورش بهتری دارد چون در محلول تهیه میگردد [19].

1-5-3- پلیمریزاسیون سطح مشترک پلی آنیلین

زمانیکه واکنش پلیمریزاسیون در سطح مشترک دو حلال غیر قابل امتزاج انجام می شود آن واکنش را پلیمریزاسیون سطح مشترک می نامند. پلی آنیلین بوسیله تکنیک پلیمریزاسیون سطح مشترک، از مخلوط دو حلال غیر قابل امتزاج مانند آب و کلروفرم در حضور اسیدهای متفاوت که بعنوان دوپانت استفاده میشود سنتز می گردد. واکنش بوسیله یک اکسید کننده مانند APS، H_2O_2 و... در دمای اتاق یا هر دمای بهتر در حضور یا عدم حضور سورفاکتانت آغاز می شود. محصول نهایی بوسیله سانتریفوژ کردن جدا می گردد. با استفاده از این روش و با انتخاب صحیح پارامترها و معرف های واکنش، محصولات متفاوتی از نانو فیبر خطی تک بعدی تا پلی آنیلین کروی با پخش سایز باریک می تواند بدست آید [20 و 21].

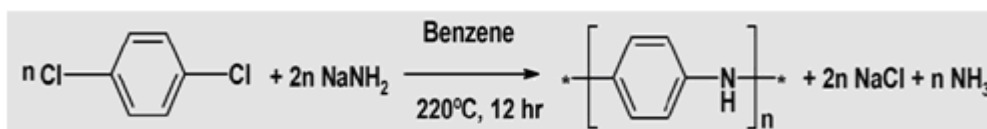
¹ Nanoscale

1-5-4- پلیمریزاسیون دانه ای پلی آنیلین

پلیمریزاسیون دانه ای یک روش قالبی است که در آن از یک ماده خارجی بعنوان دانه استفاده می شود و پلیمریزاسیون در حضور این دانه انجام می گیرد. با استفاده از آنیلین در حضور مقداری پودر آنیلین بعنوان دانه و با استفاده از دوپانت‌های متفاوت و حلال‌های مختلف نانو فیبرهای پلی آنیلین سنتز شده است. نانو فیبرهای پلی آنیلین بدست آمده با این روش دارای رسانایی بالا می باشند. مورفولوژی این نانو فیبرها به نوع اسید بکار رفته، غلظت اسید، نوع دانه، حلال مورد استفاده و نسبت مقدار دانه به حلال بستگی دارد. در میان شرایط واکنش، غلظت منومر و نوع حلال بطور جدی در مورفولوژی پلی آنیلین حاصل تاثیر دارد. با افزایش غلظت منومر ضخامت نانو فیبر افزایش می یابد. قابلیت حل شدن بالای پلی آنیلین دانه ای، نسبت به حلال مورد استفاده، موجب ایجاد مورفولوژی ضعیف پلی آنیلین حاصله خواهد بود (ساختار فیبریل). قابلیت حلالیت پلی آنیلین در N -متیل-2-پیرولیدینون خیلی خوب است اما در دی متیل سولفوکسید ضعیف است. زمانیکه N -متیل-2-پیرولیدینون بعنوان حلال بکار برده می شود، پلی آنیلین بطور طبیعی کلوخه می شود. ولی زمانیکه از دی متیل سولفوکسید بعنوان حلال استفاده می شود مورفولوژی نانو فیبر پلی آنیلین حاصله بطور موثری اصلاح شده است [22].

1-5-5- پلیمریزاسیون متاتزیز¹ آنیلین

زمانیکه پارا- دی کلرو بنزن در 220°C بمدت 12 ساعت با سدیم آمید در یک محیط آلی مانند بنزن حرارت داده می شود، واکنش متاتزیز موجب تشکیل پلی آنیلین می شود [23]. این روش متاتزیز، یک روش دیگری برای سنتز پلی آنیلین است در حالیکه در این روش نیازی به منومر آنیلین نیست. سنتز پلی آنیلین از پارا- دی کلرو بنزن بروش متاتزیز در شمای 1 نشان داده شده است.



شمای 1. سنتز پلی آنیلین بروش متاتزیز

¹ Metathesis