



دانشکده علوم

پیام نور مرکز تبریز

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

رشته ی شیمی

گروه آلی

عنوان پایان نامه:

تهیه نانو هموپلیمر و کوپلیمر از شیف باز N - (۳- آمینو پروپیل)
پیرول - سالیسیل آلدهید با پیرول به روش پلیمریزاسیون شیمیایی
و الکتروشیمیایی، شناسایی و بررسی خواص آنها

استاد راهنما:

دکتر بخشعلی معصومی

پرفسور علی اکبر انتظامی

استاد مشاور:

دکترسید ابولفضل حسینی یزدی

نگارش:

سوناسمعیل زاده افشار

اسفند ۱۳۸۹

نام خانوادگی دانشجو: اسمعیل زاده افشار	نام: سونا
عنوان پایان نامه: تهیه نانو هموپلیمر و کوپلیمر از شیف باز N - (۳- آمینو پروپیل) پیرو- سالیسیل آلدهید با پیرو- به روش پلیمریزاسیون شیمیایی و الکتروشیمیایی، شناسایی و بررسی خواص آنها	
استاد راهنما: دکتر بخشعلی معصومی، پرفسور علی اکبر انتظامی	
استاد مشاور: دکتر سید ابولفضل حسینی یزدی	
مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد رشته: شیمی گرایش: آلی دانشگاه: پیام نور مرکز تبریز	
دانشکده: علوم پایه	تاریخ فارغ التحصیلی: ۱۳۸۹/۱۲/۰۴
تعداد صفحه: ۹۱	
کلیدواژه ها: مشتق پیرو، آمین، شیف باز، کمپلکس، هموپلیمر، کوپلیمر، هدایت الکتریکی.	
<p>چکیده</p> <p>در این کار پژوهشی، ابتدا ۱- سیانو اتیل پیرو از واکنش پیرو و ۳- کلرو پروپیونیتریل سنتز شد. سپس ۱- سیانو اتیل پیرو با لیتیم آلومینیم هیدرید به N- (۳- آمینو پروپیل) پیرو احیا گردید. در مرحله ی بعد شیف بازهای N- (۳- آمینو پروپیل) پیرو- سالیسیل آلدهید و N- (۳- آمینو پروپیل) پیرو- ۵- فنیل آزوسالیسیل آلدهید به ترتیب از واکنش N- (۳- آمینو پروپیل) پیرو با سالیسیل آلدهید و ۵- فنیل آزوسالیسیل آلدهید حاصل شدند که ساختار آنها با طیف سنجی های FT-IR و $^1\text{H NMR}$ تایید شد. کمپلکس این شیف بازها با فلزات Cu^{+2} و Ni^{+2} سنتز شد و ساختار آنها با طیف سنجی های FT-IR و UV-vis بررسی شد همچنین رفتار الکتروشیمیایی آنها به روش ولتامتری چرخه ای بررسی گردید. پلی N- (۳- آمینو پروپیل) پیرو- سالیسیل آلدهید) به روش اکسیداسیون شیمیایی در حضور آمونیوم پرسولفات به روش سطح مشترک و با استفاده از تکنیک اولتراسونیک تهیه گردید. کوپلیمرهای N- (۳- آمینو پروپیل) پیرو- سالیسیل آلدهید با درصدهای متفاوت پیرو تهیه شد. ساختمان پلیمرها با طیف سنجی FT-IR و آنالیز عنصری مورد تایید قرار گرفت. سپس هدایت الکتریکی پلیمرها به روش چهارنقطه ای اندازه گیری شد که مشاهده شد با افزایش درصد مونومر پیرو هدایت الکتریکی افزایش می یابد. از طرف دیگر بررسی پایداری حرارتی به روش TGA انجام گرفت و معلوم شد که مقاومت حرارتی با افزایش درصد مونومر پیرو بیشتر می شود. در ادامه کار پژوهشی رفتار الکتروشیمیایی و الکترو اکتیو بودن کوپلیمرها به روش ولتامتری چرخه ای روی الکتروودکار GC بررسی گردید. در انتها هموپلیمر به طور موفقیت آمیزی برای جذب سطحی فلزات Cu^{+2} و Ni^{+2} از محلول آنها به کار رفت.</p>	

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	فصل اول : بررسی منابع
۱	۱-۱- مقدمه ای بر پیرول
۱	۲-۱- پلیمرهای رسانا
۲	۳-۱- تاریخچه و کاربرد پلیمرهای رسانا
۴	۴-۱- سنتز پلیمرهای رسانا
۵	۵-۱- پلی پیرول
۵	۱-۵-۱- روشهای پلیمریزاسیون پیرول
۶	۱-۱-۵-۱- سنتز شیمیایی پلی پیرول
۷	۲-۱-۵-۱- سنتز الکتروشیمیایی پلی پیرول
۱۰	۱-۲-۱-۵-۱- مکانیسم الکتروپلیمریزاسیون پیرول
۱۱	۱-۲-۱-۵-۱- اثرات شرایط الکتروستتزی
۱۲	۲-۵-۱- خواص پلی پیرول
۱۳	۳-۵-۱- کاربردهای پلی پیرول
۱۴	۴-۵-۱- سنتز مونومرهای جدید با ساختار پیرولی، مونومرهای N - استخلافی و پلیمریزاسیون آنها
۱۹	۵-۵-۱- تهیه کوپلیمرهای پیرول با مونومرهای مناسب دیگر
۲۳	۶-۱- مقدمه‌ای بر شیف بازها
۲۴	۱-۶-۱- تعریف و طبقه بندی شیف بازها
۲۴	۲-۶-۱- پیشینه‌ی شیف بازها
۲۵	۳-۶-۱- کاربردهای شیف بازها
۲۷	۷-۱- اهداف کار پژوهشی حاضر
	فصل دوم : بخش تجربی
۲۹	۱-۲- واکنشگرها و مواد مورد نیاز
۲۹	۲-۲- دستگاههای مورد استفاده
۲۹	۳-۲- خالص سازی مواد و حلالها
۲۹	۱-۳-۲- خالص سازی پیرول

- ۳۰-۲-۳-2- خالص سازی حلالها
- ۳۰-۴-۲- سنتز ترکیبات
- ۳۰-۱-۴-۲- سنتز ۱- سیانو اتیل پیرول
- ۳۰-۲-۴-۲- سنتز N - (۳- آمینو پروپیل) پیرول
- ۳۱-۳-۴-۲- سنتز مونومر: شیف باز N - (۳- آمینو پروپیل) پیرول - سالیسیل آلدهید
- ۳۱-۴-۴-۲- سنتز شیف باز N - (۳- آمینو پروپیل) پیرول - ۵- فنیل آزو سالیسیل آلدهید
- ۳۱-۵-۲- سنتز همو پلیمرها و کوپلیمرها
- ۳۲-۱-۵-۲- سنتز شیمیایی
- ۳۲-۱-۱-۵-۲- سنتز هموپلیمرها و کوپلیمرها با روش مرسوم
- ۳۲-۱-۱-۱-۵-۲- سنتز پلی پیرول
- ۳۲-۲-۱-۱-۵-۲- سنتز پلی N - (۳- آمینو پروپیل) پیرول - سالیسیل آلدهید
- ۳۳-۳-۱-۱-۵-۲- تهیه کو پلیمرها به روش مرسوم
- ۳۳-۲-۱-۵-۲- سنتز همو پلیمرها با روش سطح مشترک
- ۳۳-۱-۲-۱-۵-۲- سنتز پلی پیرول
- ۳۳-۲-۲-۱-۵-۲- سنتز پلی N - (۳- آمینو پروپیل) پیرول - سالیسیل آلدهید
- ۳۴-۳-۲-۱-۵-۲- سنتز کوپلیمرهای پیرول/ N - (۳- آمینو پروپیل) پیرول - سالیسیل آلدهید
- ۳۴-۳-۱-۵-۲- سنتز هموپلیمر و کوپلیمر ۳۰٪ مولی پیرول با دستگاه اولتراسونیک
- ۳۴-۲-۵-۲- سنتز الکتروشیمیایی
- ۳۵-۱-۲-۵-۲- سنتز الکتروشیمیایی هموپلیمرها و کوپلیمرها
- ۳۵-۱-۱-۲-۵-۲- سنتز الکتروشیمیایی پلی پیرول
- ۳۵-۲-۱-۲-۵-۲- سنتز الکتروشیمیایی پلی N - (۳- آمینو پروپیل) پیرول - سالیسیل آلدهید
- ۳۶-۳-۱-۲-۵-۲- سنتز الکتروشیمیایی کوپلیمرهای پیرول/ N - (۳- آمینو پروپیل) پیرول - سالیسیل آلدهید
- ۳۶-۶-۲- تهیه کمپلکس های شیف باز N - (۳- آمینو پروپیل) پیرول - سالیسیل آلدهید، با فلزات نیکل و مس
- ۳۷-۷-۲- تهیه کمپلکس های شیف باز N - (۳- آمینو پروپیل) پیرول - ۵- آزوفنیل سالیسیل

آلدهید با فلزات نیکل و مس

فصل سوم : نتایج

- ۳۸ ۱-۳-۱- سنتز ۱- سیانو اتیل پیرول
- ۳۹ ۲-۳-۲- سنتز N - (۳-آمینو پروپیل) پیرول
- ۴۱ ۳-۳-۳- سنتز شیف باز N - (۳-آمینو پروپیل) پیرول- سالیسیل آلدهید
- ۴۳ ۴-۳-۴- سنتز شیف باز N - (۳-آمینو پروپیل) پیرول-۵- فنیل آزوسالیسیل آلدهید
- ۴۶ ۵-۳-۵- سنتز پلیمرها و کوپلیمرها به روش شیمیایی
- ۴۶ ۱-۵-۳- مطالعات FT-IR پلیمرها
- ۴۶ ۱-۱-۵-۳- طیف FT-IR هموپلیمرها
- ۴۸ ۲-۱-۵-۳- طیف FT-IR کوپلیمرهای پیرول N - (۳-آمینو پروپیل) پیرول-سالیسیل آلدهید
- ۵۱ ۶-۳-۶- آنالیز عنصری پلی N - (۳-آمینو پروپیل) پیرول- سالیسیل آلدهید) و کوپلیمر ۳۰ درصد مولی پیرول با N - (۳-آمینو پروپیل) پیرول-سالیسیل آلدهید)
- ۵۲ ۷-۳-۷- بررسی رفتار حرارتی پلیمرها (نتایج منحنی های TGA پلی N - (۳-آمینو پروپیل) پیرول- سالیسیل آلدهید) و کوپلیمر ۳۰ درصد مولی پیرول با N - (۳-آمینو پروپیل) پیرول-سالیسیل آلدهید) (
- ۵۴ ۸-۳-۸- XRD پلی N - (۳-آمینو پروپیل) پیرول- سالیسیل آلدهید) و کوپلیمر ۳۰ درصد مولی پیرول با N - (۳-آمینو پروپیل) پیرول-سالیسیل آلدهید)
- ۵۵ ۹-۳-۹- بررسی تصاویر SEM
- ۵۸ ۱۰-۳-۱۰- مطالعات هدایت الکتریکی پلیمرها
- ۵۹ ۱۰-۳-۱۰-۱- هدایت الکتریکی هموپلیمرها
- ۶۰ ۱۰-۳-۲- هدایت الکتریکی کوپلیمرهای پیرول N - (۳-آمینو پروپیل) پیرول-سالیسیل آلدهید
- ۶۲ ۱۱-۳-۱۱- تست حلالیت پلی N - (۳-آمینو پروپیل) پیرول-سالیسیل آلدهید و کوپلیمرها
- ۶۳ ۱۲-۳-۱۲- بررسی قابلیت جذب فلز توسط پلی N - (۳-آمینو پروپیل) پیرول-سالیسیل آلدهید با آنالیز جذب اتمی
- ۶۳ ۱۳-۳-۱۳- سنتز فیلم هموپلیمرها، کوپلیمرها و بررسی ولتاموگرام های چرخه ای آنها
- ۶۴ ۱۳-۳-۱- تهیه ی فیلم پلی پیرول و کوپلیمرها با تکنیک ولتامتری چرخه ای
- ۶۹ ۱۳-۳-۲- بررسی خواص الکترو اکتیویته ی پلیمرها

۷۰	۱۴-۳- سنتز کمپلکس های شیف باز N -(۳-آمینو پروپیل) پیرول-سالیسیل آلدهید با فلزات نیکل و مس
۷۱	۱-۱۴-۳- بررسی طیف های FT-IR کمپلکس ها
۷۲	۲-۱۴-۳- بررسی طیف های UV-vis کمپلکس ها
۷۴	۳-۱۴-۳- بررسی خواص الکتروشیمیایی کمپلکس ها
۷۶	۱۵-۳- سنتز کمپلکس های شیف باز N -(۳-آمینو پروپیل) پیرول-۵-آزو فنیل سالیسیل آلدهید با فلزات نیکل و مس
۷۷	۱-۱۵-۳- بررسی طیف های FT-IR کمپلکس ها
۷۹	۲-۱۵-۳- بررسی طیف های UV-vis کمپلکس ها
۸۱	۳-۱۵-۳- بررسی خواص الکتروشیمیایی کمپلکس ها
۸۴	نتایج حاصل از این کار پژوهشی
۸۵	پیشنهادات برای کارهای آینده
۸۶	منابع

۱-۱- مقدمه‌ای بر پیرول

پیرول و مشتقات آن طی تحقیقاتی شامل ترکیبات پیرولیک، در تولیدات طبیعی، دارویی و مواد جدید به طور گسترده‌ای مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. پیرول جزء اصلی سازنده طبیعی تتراپیرول‌ها از قبیل هم وکلروفیل می‌باشد، ترکیبات حاوی پیرول به عنوان مواد دارویی نیز مطالعه شده‌اند که این امر به دلیل محدودیت کمتر پیرول در موقعیت آزاد، در مقایسه با بیشتر اسکلت‌های هتروسیکلی از قبیل ایندول و ایمیدازول می‌باشد، بنابراین مولکول‌های پیرول گسترده‌ی وسیعی از خواص مفید نظیر خواص نوری و الکتریکی را از خود نشان می‌دهند. پیرول و مشتقات آن می‌توانند به منظور تولید پلیمرهای هادی، به روش شیمیایی و الکتروشیمیایی پلیمریزه شوند [۱].

۱-۲- پلیمرهای رسانا

یک پلیمر آلی که دارای خواص نوری، مغناطیسی، الکتریکی و الکترونیکی یک فلز همراه با خواص مکانیکی، فرایند پذیری و... یک پلیمر معمولی می‌باشد، به عنوان پلیمر رسانا یا فلز سنتزی می‌نامند. این نوع پلیمرها در مقایسه با پلیمرهای رسانایی که مخلوطی از یک پلیمر و پودر فلزی یا کربنی پخش شده در آن می‌باشند، کاملاً متفاوت هستند. پلیمرهای رسانا در مقایسه با پلیمرهای اشباع ساختار الکترونی ویژه‌ای دارند که عامل هدایت الکتریکی آنها است، داشتن پتانسیل اکسایش پایین و الکترون خواهی بالا از ویژگیهای منحصر به فرد این سیستم‌ها است [۲ و ۳].

پلیمرهای رسانا موضوع بسیار جالبی برای شیمیدان‌ها و فیزیک‌دان‌ها است، بخش اعظم مطالعات به درک خواص الکترونیکی و انتقالی در پلیمرهای مزدوج مانند پلی‌استیلن، پلی‌آنیلین و پلی‌هتروسیکل‌ها مانند پلی‌تیوفن و پلی‌پیرول اختصاص یافته است [۴]. این پلیمرها تحت اکسایش و کاهش جزئی رسانا می‌شوند که این فرایند به طور عمومی دوپه شدن نامیده می‌شود، ثابت شده است که رسانایی الکتریکی این مواد به طور برگشت پذیری، از عایق تا فلزات رسانا تغییر می‌کند [۵]. ویژگی اصلی پلیمرهای رسانا، ساختار مزدوج آنها می‌باشد که می‌توان آنها را به کمک گیرنده‌ها و دهنده‌های الکترون به فرم پلی کاتیون یا پلی آنیون تبدیل کرد. پلی هتروآروماتیک‌ها (پلی تیوفن - پلی پیرول) و مشتقات آنها را می‌توان به صورت زنجیرهای متشکل از کربن‌ها با هیبرید sp^2 در نظر گرفت، که هترواتم در آنها سبب حفظ کنفورماسیون در زنجیر پلی آن می‌شود و مانع از ایزومریزاسیون آنها به ایزومرهای پایدار از نظر ترمودینا

میکی می‌گردد [۶]. یکی از مشکلات بزرگ پیش‌روی پلیمرهای رسانا که زمینه‌ی پژوهش‌های وسیعی را برانگیخته است، فرایندپذیری ضعیف آنها است.

۱-۳- تاریخچه و کاربرد پلیمرهای رسانا

پلیمرهای رسانا در دهه ۷۰ میلادی کشف شدند [۴]، این ترکیبات طی دهه‌های ۸۰ و ۹۰ به طور وسیعی توسعه یافته و سپس کاربردهای وسیعی از پلیمرهای رسانا شناسایی شد. در سال ۱۹۸۰ پلی هتروسیکل‌ها برای اولین بار توسعه یافتند. پلی هتروسیکل‌ها نسبت به پلی استیلن، وضعیت پایداری محیطی بیشتری دارند. اگر چه هدایت آنها خیلی زیاد نیست و چیزی در حدود 10^3 S/cm برآورد شده است. استفاده از پلیمرهای رسانا به عنوان حسگر از اوا سطر دهه ۹۰ مورد توجه قرار گرفته است [۲]. تاکنون دو نوع سنسور گازی که در دمای اتاق عمل می‌کنند یافت شده است: پلیمرهای رسانا و نانوتیوبهای کربن. شماری از سنسورهای گازی برپایه‌ی پلی پیرول، پلی آنیلین، پلی تیوفن و پلی استیلن‌های استخلاف دار و غیره جهت آشکار سازی گازهای آلی HCl , CO , NH_3 , CH_4 , NO_2 تا بخارهای آلی از قبیل CHCl_3 و CH_2Cl_2 ، الکل و... توسعه یافته‌اند [۷].

اخیراً پلیمرهای رسانا به عنوان بیوسنسور نیز به کار رفته‌اند. پلی پیرول با داشتن ویژگیهایی از قبیل اکسیداسیون آسان، پایداری شیمیایی و ارزان بودن مونومر برای این منظور بسیار مناسب شناخته شده است [۸]. به طور کلی پلیمرهای رسانا ویژگیهایی دارند که آنها را برای کاربردهای مختلفی از قبیل دیودهای نشرنوری، سنسورها، باتری‌ها و ابرخازن‌های الکتریکی، ترانزیستورهایی با اثر میدانی، پیل‌های فتوولتائیک، پوشش‌های ضد الکتریسیته‌ی ساکن، سلولهای خورشیدی، پوشش‌های ضد خوردگی، سیستم‌های رهش دارو، مناسب ساخته است. استفاده از پلیمرهای رسانا برای ساخت الیاف رسانا یک زمینه‌ی جدید و جالب برای تجارت مواد هوشمند است [۹].

پلیمرهای رسانا به عنوان الکتروود در باتری‌ها چندین مزیت دارند؛ نخست اینکه خواص الکتروشیمیایی آنها در سطح مولکولی با دستکاری ساختار مونومر یا بوسیله‌ی دوپینگ می‌تواند کنترل شود. دوم اینکه مساحت سطح با شرایط بکار رفته در پلیمریازاسیون یا بوسیله‌ی سابستریتی که با پلیمر پوشیده می‌شود، کنترل می‌گردد [۱۰]. تا قبل از دهه ۷۰ میلادی همه محصولات ساخته شده از پلیمرها نارسانا بوده و مقاومت زیادی در برابر عبور جریان برق از خود نشان می‌دادند. به همین دلیل از مواد پلیمری در صنعت

الکترونیک و الکتروتکنیک برای عایق کاری کابل‌ها و صفحات انتقال الکتریسته، روکش باتریها و غیر استفاده می‌شد، اما در بعضی موارد همین مقاومت زیاد در مقابل عبور جریان الکتریسته باعث ذخیره شدن الکتریسته می‌شود که مجموعه‌ای از مشکلات ناخواسته را به دنبال دارد [۱۱]. مثلاً ایجاد الکتریسته‌ی ساکن در خود تسمه‌ها و جعبه‌های حفاظ دستگاههای الکتریکی، کف‌پوشها، البسه و غیره که باعث تولید جرقه الکتریکی می‌شود و در بعضی موارد موجب آتش‌سوزی می‌شود. در اینگونه موارد، هدایت الکتریسته به محیط اطراف مورد نیاز است. یکی از روشهای رسانا ساختن پلیمرها، امتزاج آنها با مواد رسانای الکتریسته است. با توسعه و تولید بیشتر این نوع پلیمرها در سالهای اخیر استفاده از آنها در زمینه‌های گوناگون نیز افزایش یافته است برای مثال در دستگاههای استفاده از انرژی خورشیدی، تابلوهای برق، دستگاههای مصرف انرژی و موتورهای مکانیکی و قسمتهای الکتریکی اتومبیل‌ها از این پلیمرها استفاده می‌شود. موادی که جهت امتزاج با مواد پلیمری مورد استفاده قرار می‌گیرند عبارتند از: دوده رسانا، پودر رسانا، پودر فلزات، الیاف شیشه یا الیاف فلز و... میزان رسانندگی این کامپوزیت‌ها حد مرزی دارد که بیش از آن امکان پذیر نیست. علاوه بر آن مصرف بیش از حد این مواد در پلیمر باعث تخریب و تغییرات بسیار زیاد خواص فیزیکی و مکانیکی خود پلیمر می‌گردد. از این رو جهت رفع این گونه نواقص، خواص رسانش الکتریکی را می‌توان به طور مستقیم در خود پلیمرها به وجود آورد. اگر از یک زنجیر پلیمری دارای پیوند π که لایه‌های والانس مولکولهای آن تکمیل شده است یک الکترون برداشته شود (اکسایش)، یا به آن یک الکترون اضافه گردد (کاهش)، در آن صورت با ایجاد یک آرایش مناسب شبیه به فلزات می‌توان خواص رسانش الکتریکی را در آن ایجاد کرد. پلیمرهایی که به این ترتیب رسانای جریان الکتریسته شده‌اند را فلزات آلی نیز می‌نامند. در پلیمرهای رسانا هدایت در جهت طول زنجیر بیشتر است که مربوط به همپوشانی $\pi - \pi$ بین مونومرهای متوالی در زنجیر یک‌بعدی است. همه پلیمرهای رسانا واحدهای ساختاری مشابه دارند. جهت شناور ساختن الکترون در طول زنجیر پلیمر، احتیاج به واحدهای ساختاری مناسب با شکاف انرژی کمتر می‌باشد. به عنوان مثال از پلی استیلن که فقط دارای پیوندهای یگانه و دوگانه متناوب است و یا سیستم‌های آروماتیک می‌توان نام برد [۶].

۱-۴- سنتز پلیمرهای رسانا

به طور کلی روشهای سنتز پلیمرهای رسانا را می‌توان به صورت زیر تقسیم‌بندی کرد:

۱- اکسیداسیون شیمیایی

۲- الکترو پلیمریزاسیون

۳- پلیمریزاسیون تراکمی

۴- پیرولیز

۵- پلیمریزاسیون متاترز

۶- template پلیمریزاسیون

۷- ترسیب بخارات شیمیایی در خلاء

از این روشها دو روش شیمیایی و الکتروشیمیایی برای تهیه پلیمرهای هادی بیشتر قابل استفاده است. هر چند هر یک از این دو روش معایب و مزایایی دارند ولی روش الکتروشیمیایی به دلیل برخورداری از محاسنی چون خالص بودن پلیمر، تولید یک مرحله‌ای پلیمر به طور مستقیم در سطح الکتروود و امکان جداسازی پلیمر از روی آن، کنترل میزان پلیمریزه شدن با تغییر دانسیته‌ی جریان و زمان اجرای پلیمریزاسیون و نیز امکان تغییر ماهیت الکتروولیت که تغییرات عمده‌ای را در میزان رسانایی و مورفولوژی فیلم‌های پلیمری ایجاد می‌کند، علیرغم معایبی چون ناچیز بودن مقدار پلیمر ترسیب شده بر روی الکتروود، به طور وسیعی مورد استفاده قرار می‌گیرد. در مقابل روش شیمیایی دارای مزایایی همچون تولید مقادیر متنابهی از پلیمر و نیز معایبی از قبیل آلوده بودن پلیمر حاصل و چند مرحله‌ای بودن فرایند تولید می‌باشد. معمولاً از روشهای مختلف می‌توان در سنتز الکتروشیمیایی بهره جست که به دو روش اشاره می‌شود:

الف - روش آندی: در مقایسه با دیگر سنتزهای شیمیایی و الکتروشیمیایی هتروسیکل‌های هادی، الکتروپلیمریزاسیون آندی مونومرها مزیت‌های متعددی را نظیر عدم حضور کاتالیست، پیوند مستقیم پلیمر هادی دوپه شده به سطح الکتروود (که این مخصوصاً برای کاربردهای الکتروشیمیایی جالب است)، کنترل آسان ضخامت فیلم به وسیله تخلیه‌بار و امکان انجام پلیمریزاسیون بوسیله روش الکتروشیمیایی یا تکنیک‌های اسپکتروسکوپی، فراهم می‌سازد [۱۲].

ب - روش کاتدی: علاوه بر الکتروپلیمریزاسیون مونومرها به روش آندی که روشی بسیار مناسب و قابل گسترش است، پلیمرهای هادی به وسیله روشهای کاتدی نیز تهیه می‌شوند. این روش در آغاز برای سنتز پلی (پارا- فنیلن) پیشنهاد شد که بعداً برای سنتز پلی تیوفن‌ها گسترش یافت. عمده‌ترین اشکال این روش این است که پلیمر در فرم خنثی خود الکتروود را غیرفعال کرده و ضخامت فیلم بدست آمده به حدود 100nm محدود می‌شود. از طرف دیگر، این تکنیک مزیتی را برای کاربرد انواع مختلف الکتروودی برای جلوگیری از فساد تدریجی آندی نظیر شکاف پیوندی کوچک در نیمه رساناها فراهم می‌سازد [۱۳].

۱-۵-۱- پلی پیرول

پلی پیرول یکی از انواع پلیمرهای رسانا می‌باشد که به دلیل سهولت سنتز، خواص اکسایش و کاهش خوب، پایداری در فرم اکسید، زیست سازگاری، رسانایی الکتریکی بالا و خواص نوری و الکتریکی مفید [۱۴]، به طور گسترده مطالعه شده است، پلی پیرول اخیراً به خاطر پیشرفت در زمینه پلیمرهای رسانا بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. این پلیمر هم به روش شیمیایی (با استفاده از اکسیدانت‌های مناسب) و هم به روش الکتروشیمیایی (با اعمال پتانسیل الکتریکی) تهیه می‌شود. در هر دو صورت یک الکترون از پیرول جدا می‌شود و کاتیون رادیکال پیرول ایجاد می‌گردد و بارکاتیون - رادیکال در سطح حلقه انتشار می‌یابد. محاسبات اربیتال مولکولی نشان داده است که چگالی اسپین الکترون در موقعیت آلفا در کاتیون - رادیکال پیرول از سایر موقعیت‌ها بیشتر است. بنابراین پلیمر شدن از این ناحیه انتشار می‌یابد [۱۵].

۱-۵-۱- روشهای پلیمریزاسیون پیرول

همانطور که گفته شد پلی پیرول به روش شیمیایی و هم با روش الکتروشیمیایی سنتز می‌شود. در روش شیمیایی اکسیدانت به کار می‌رود، اما روش الکتروشیمیایی با به کار بردن پتانسیل معین از درون محلول حاوی مونومر و الکتروولیت انجام می‌گیرد. عوامل مختلف مؤثر در هدایت الکتریکی پلیمر برای هر یک از این روشها بررسی شده است [۱۶ و ۱۷]. خواص فیزیکی و ظاهری پلیمر به انتخاب روش بستگی دارد، بطوریکه پلی پیرول تهیه شده با روش اکسایش شیمیایی به صورت پودر بوده و در روش الکتروشیمیایی به شکل فیلم به دست می‌آید، به همین خاطر پلیمر حاصل از واکنش الکتروشیمیایی دارای رسانایی الکتریکی بالاتری است [۱۸ و ۱۹]. پلیمریزاسیون پیرول با آغازگرهای فتوشیمیایی و کاتالیست‌های آنزیمی

نیز مطرح شده است اما توسعه‌ی زیادی نیافته است [۶]. در زمینه کاربردهای بیولوژیکی روش الکتروشیمیایی بدلیل چندین مزیت بیشتر به کار می‌رود [۲۰]:

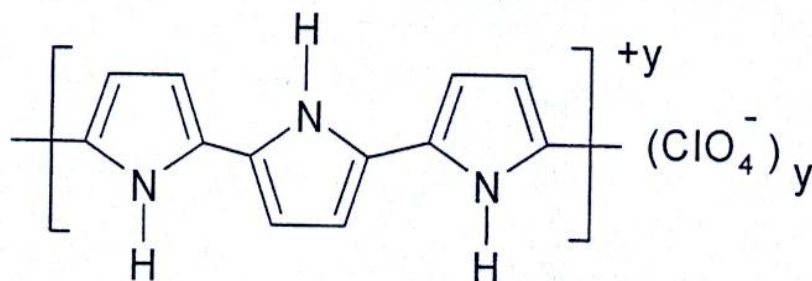
الف - پلیمر در دمای محیط بر روی میکروالکترودها یا الکترودهایی با سطح بزرگ می‌تواند تشکیل شود.
ب - فیلم پلیمر تشکیل شده محدود به سطح الکتروود بوده و شکل آن می‌تواند با طراحی الکترودهای مورد استفاده کنترل گردد و نیز ضخامت آن در حد میکرومتر تا نانومتر قابل کنترل است.
پ - خواص فیلم پلیمرهای رسانا می‌تواند با تغییر شرایط الکتروپلیمریزاسیون بهبود یابد.
ت - پلیمر حاصل به صورت فیلم روی الکتروود رسوب می‌کند و به جداسازی و خالص سازی نیازی نیست.

با این حال؛ الکتروپلیمریزاسیون آندی یک عیب بزرگ دارد و آن اینکه پلیمرهای تولید شده بی‌نظمی‌های ساختاری به ویژه در اتصالات عرضی دارند [۲۱].

۱-۱-۵-۱- سنتز شیمیایی پلی پیرول

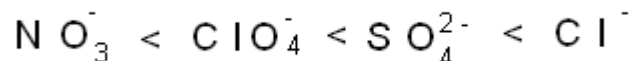
روش متداول تهیه‌ی پلی پیرول اکسیداسیون شیمیایی مونومر پیرول است. برای این منظور مقدار معینی از مونومر پیرول در یک حلال مناسب با اکسید کننده مخلوط شده و برای مدت معینی همزده می‌شود تا پودر سیاه رنگ پلی پیرول بدست آید. این پلیمرهای رشد یافته از طریق اکسایش، خالص نیستند و می‌توانند به عنوان کامپوزیت مطرح شوند؛ چون که یون مخالف به عنوان دوپانت در ماتریکس پلیمر وارد می‌شود [۲۲].

عقیده بر این است که وقتی پلی پیرول بدون استخلاف باشد زنجیرها اساساً از کوپلاژ $\alpha-\alpha$ تشکیل می‌شوند [۲۳]. شمای ۱-۱ پلیمر خطی از پیرول را که با یون دوپه کننده پرکلرات تهیه شده نشان می‌دهد.



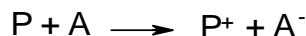
شمای ۱-۱: ساختار خطی پلی پیرول با یون دوپه کننده پرکلرات

اکسیداسیون شیمیایی پیرول به آسانی با FeCl_3 در آب و در دمای اتاق انجام می‌گیرد [۲۴]. انتخاب آب به عنوان حلال به خاطر خاصیت خوردگی کم و انحلال پذیری اکسیدان در آن می‌باشد. بیشترین مقدار رسانایی زمانی مشاهده شده است که ترکیبات آهن به عنوان اکسیدانت استفاده شوند و ترتیب کاهش هدایت پلی پیرول با آنیون‌های به کار رفته به صورت زیر است:

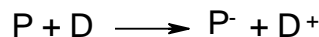


علت این است که وقتی یون کلرید به عنوان دوپه کننده به کار می‌رود؛ پلیمریزاسیون با سرعت پایین انجام می‌شود؛ این امر موجب افزایش چگالی توده و مورفولوژی با کمترین خلل و فرج می‌شود که باعث افزایش هدایت الکتریکی می‌گردد [۲۵].

دوپینگ شیمیایی را می‌توان با قرار دادن پلیمر در بخار یک ماده‌ی الکترون گیرنده (مانند AsF_5 و I_2 و FeCl_3 و غیره). یا یک الکترون دهنده (مانند بخار یک فلز قلیایی) در فاز بخار انجام داد. همچنین در فاز محلول و با انتقال بار شیمیایی نیز می‌توان عمل دوپینگ را انجام داد [۶]. بطور کلی دوپینگ یک پلیمر خنثی (P) با یک الکترون گیرنده (A) سبب اکسایش زنجیر شده و پلیمر به صورت یک پلی کاتیون در حضور گونه‌های (A) عمل می‌کند.



و برعکس دوپینگ با یک الکترون دهنده (D) سبب کاهش زنجیر شده و پلیمر به صورت پلی آنیون در حضور گونه‌های (D) عمل خواهد کرد:

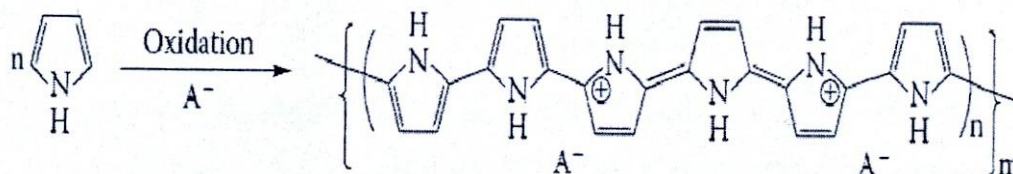


۱-۵-۱-۲- سنتز الکتروشیمیایی پیرول

پلیمرهای رسانا از طریق جذب و دفع یونهای مخالف که در یک چرخه اکسایش و کاهش رخ می‌دهد، فعال می‌شوند. در حقیقت وجود گروه‌های آزاد کننده الکترون (مانند باندهای مزدوج و فلزها و مولکول‌های نظیر ید) به عنوان عوامل هدایت الکتریکی عمل می‌کنند همانطور که قبلاً نیز اشاره شد. الکتروشیمی یکی از روش‌های سنتز پلیمرهای رسانا است. روش معمول در تهیه پلیمرهای رسانا، اکسایش آندی مونومرهای مناسب از قبیل پیرول، تیوفن، فوران، آنیلین و مشتقات آنها

می‌باشد. تنها پلی استیلن صرفاً بوسیله‌ی روشهای شیمیایی سنتز می‌شود. فرایند الکتروپلیمریزاسیون با استفاده از روش پتانسیوایستا، آمپرومتری و ولتامتری چرخه‌ای با به کار بردن سیستم سه الکترودی اجرا می‌شود [۱۱ و ۶].

مکانیسم هسته‌زایی و رشد پلیمر منجر به رسوب الکتریکی پلیمر روی آن می‌شود. رسوب‌گیری طولانی، منجر به تولید زنجیرهای مرتب و منظم در سطح الکتروود می‌شود. انعطاف پذیری زنجیرها و میزان اتصالات عرضی آنها به شرایط پلیمریزاسیون و ماهیت شیمیایی مونومر وابسته است [۱۵]. ویژگی‌های پلیمرهای سنتز شده وابستگی زیادی به شرایط به کار رفته در طول سنتز از جمله دانسیته‌ی جریان، جنس الکتروود، حلال، الکتروولیت به کار رفته و دما نشان می‌دهد [۲۳]. پلی پیروول می‌تواند از طریق اکسیداسیون پیروول در آند مناسب تشکیل شود. با به کار بردن پتانسیل مثبت، پلیمری رسانا و نامحلول در آند رسوب می‌کند. می‌توان واکنش پلیمریزاسیون پیروول را به صورت شمای ۱-۲- نشان داد [۶].

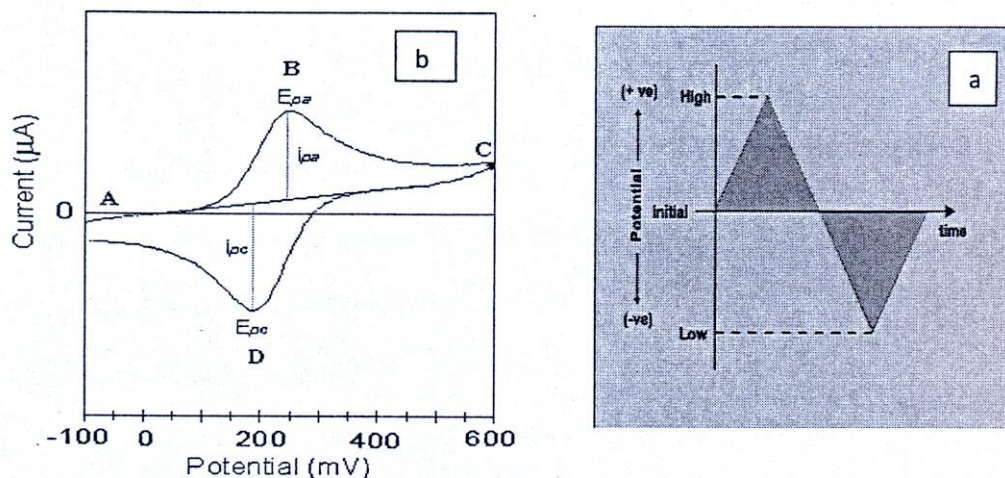


شمای ۱-۲: واکنش الکتروپلیمریزاسیون پیروول در حضور آنیون دوپه کننده ی A^-

در دوپینگ الکتروشیمیایی، الکترون‌های الکتروودها به عنوان عوامل اکسایش یا کاهش پلیمر محسوب می‌شوند. به این ترتیب که در یک سلول الکتروشیمیایی پلیمر به عنوان یکی از الکترودهای آن عمل کرده و از طریق مدار خارجی و به طریقه‌ی الکتروشیمیایی پلیمر اکسایش یا کاهش داده می‌شود و عمل خشتی سازی بار از طریق یون‌های مزدوج در الکتروولیت انجام می‌گیرد [۶].

شکل ۱-۱- ولتاموگرام چرخه‌ای یک پلیمر رسانا را نشان می‌دهد. از نظر تئوری، ولتاموگرام چرخه‌ای یک فیلم الکترو اکتیو از موجهای آندی و کاتدی یکسان که تصویر یکدیگر هستند، تشکیل شده است. همچنین پتانسیل پیک‌های آندی و کاتدی یکسان و جریان پیک آنها

نیز مساوی است. اما در عمل در ولتاموگرام چرخه‌ای فیلم پلیمرهای رسانا با کیفیت خوب هم، عموماً جدایی بین پتانسیل‌های پیک آندی و کاتدی وجود دارد. این موضوع براساس تئوری ساده‌ی پلیمرهای ردوکس، یعنی اثر سینتیک کند انتقال بار هتروژن توجیه می‌شود [۲۶].



شکل ۱-۱: ولتاموگرام چرخه‌ای یک پلیمر رسانا (a) تغییرات جریان با پتانسیل (b) تغییرات خطی پتانسیل با زمان

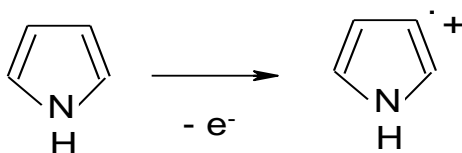
دیاز [۲۷] در سال ۱۹۸۱ توانست پلی پیرول را از طریق اکسایش الکتروشیمیایی در مجاورت یک نمک آمین نوع چهارم در حلال استونیتریل ($Et^+_4NX^- / CH_3CN$) بدست آورد. در این واکنش تشکیل یک واسطه کاتیون - رادیکال فعال به پلیمر شدن در سطح آند منجر می‌شود که به اعتقاد وی رسانایی فیلم پلی پیرول بدست آمده در آند به ماهیت آنیون نمک (X^-) که نقش یون دوپه کننده را دارد، بستگی دارد. پایداری الکتریکی پلی (N - متیل پیرول) (PNMPy) از پلی پیرول (PPy) خیلی کمتر است؛ از اینرو تشکیل اتصالات عرضی در پلی (N - متیل پیرول) برای در دسترس بودن آنیون‌های دوپانت در طول پروسه‌ی اکسیداسیون مشکل ایجاد می‌کند. این ماده عموماً، پلیمری با زنجیرهای کوتاه و شاخه‌دار ایجاد می‌کند. از طرف دیگر، محاسبات مکانیک کوانتومی برای الیگومرهای nPy^+ و $nMPy^+$ با $n = 2-4$ منجر

الکتروپلیمریزاسیون بطور معنی‌داری برای پلی پیرول بیشتر از پلی (N-متیل پیرول) است. دیگر اینکه برای پلی (N-متیل پیرول) ساختار شاخه‌ای از ساختار خطی پایدارتر است [۲۸ و ۱۵].

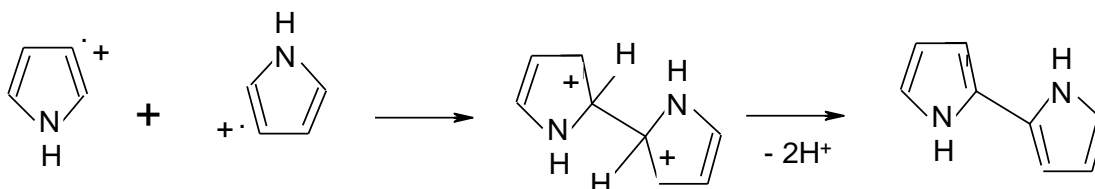
۱-۲-۱-۵-۱ مکانیسم الکتروپلیمریزاسیون پیرول

مکانیسم الکتروپلیمریزاسیون هتروسیکل پنج عضوی پیرول و ساختمانهای شیمیایی ممکن در زنجیر پلیمری در شمای ۱-۳ نشان داده شده است.

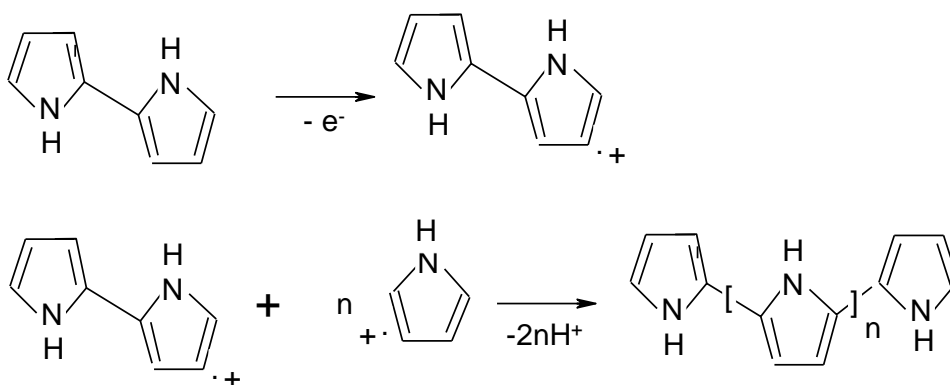
1.Oxidation of monomer



2.Radical coupling



3.Chain propagation



شمای ۱-۳: مکانیسم الکترو پلیمریزاسیون پیرول

اولین مرحله الکتروشیمیایی (E) شامل اکسایش مونومر به کاتیون رادیکال مربوطه است. چون واکنشهای انتقال خیلی سریعتر از انتشار مونومر از داخل محلول به سطح الکتروداست، واکنش انتقال الکترون اجازه می‌دهد که غلظت بالای از رادیکال همواره در اطراف سطح الکتروود باقی بماند. مرحله دوم شامل کوپل دورادیکال برای ایجاد یک دی‌هیدرو دیمردی کاتیون، به یک دی‌مر بعد از حذف دو پروتون منجر می‌شود و دوباره آروماتیک می‌گردد. این دوباره آروماتیک شدن نیروی محرکه‌ی شیمیایی را به وجود می‌آورد. در نتیجه ی پتانسیل به کار رفته، دیمر خیلی سریعتر از مونومر اکسید شده و فرم رادیکالی‌اش را ایجاد می‌کند و با رادیکالی مونومری بیشتر تحت تأثیر کوپل شدن قرار می‌گیرند. در خلال پیشرفت الکتروپلیمریزاسیون، مراحل متوالی شیمیایی و الکتروشیمیایی انجام گرفته به صورتی که الیگومرها در الکتروولت غیرقابل حل شده و در نهایت بر روی سطح الکتروود رسوب می‌کنند. در عین حال، این مکانیسم به ترتیب به سؤالات متعددی درباره ماهیت مرحله تعیین کننده سرعت، رل اصلی الیگومرها در مرحله اولیه‌ی از بین رفتن و در نتیجه رشد زنجیرهای پلیمری پاسخ مناسبی می‌دهد. اکسیداسیون مونومر به کاتیون رادیکالش و این حقیقت که فرایند الکتروپلیمریزاسیون محدود به انتشار نیست، برپایه‌ی محکمی بنا شده است. بدین ترتیب اخیراً توصیف رادیکالهای مونومری به وسیله ولتامتری چرخه‌ای مرسوم شده است [۲۹]. از طرف دیگر، آزمایشهای جذب رنگی نشان داده است که در صورت ترسیب الکتریکی پلی پیرول، جذب به طور خطی با زمان (t) افزایش می‌یابد نه با $t^{1/2}$ [۳۰]. در توافق با این بیان، این نتایج بر این امر دلالت می‌کند که الکتروپلیمریزاسیون به مرحله‌ی انتشار محدود نیست و مرحله‌ی تعیین کننده سرعت فرایند کوپل رادیکال است.

۱-۵-۱-۲-۲- اثرات شرایط الکتروستتزی

در الکتروپلیمریزاسیون هتروسیکل‌های پنج عضوی بسیاری از متغیرهای آزمایشگاهی نظیر حلال، غلظت واکنشگرها، دما، شکل هندسی سل، ماهیت و شکل الکتروودها و شرایط الکتریکی نقش مؤثری دارند. به طوری که تفاوت در این پارامترها و پیچیدگی روش الکتروپلیمریزاسیون و شرایط سنتز الکتریکی، ساختمان و خواص پلیمرهای حاصله را تغییر می‌دهد. با وجود این با دخالت بسیاری از متغیرهای آزمایشگاهی وابسته، تجزیه و تحلیل اثرات تک تک پارامترها و از اینرو بهینه کردن شرایط الکتروستتزی مسأله پیچیده‌ای را به وجود می‌آورد. حلال الکتروولیتی بیشترین اثر را روی ساختمان و خواص فیلم‌ها

اعمال می‌کند. حقیقت این است که حلال همزمان باید هم یک ثابت دی‌الکتریک بالایی برای بدست آوردن هدایت یونی الکترولیت و هم یک مقاومت شیمیایی در مقابل تخریب پلیمر در پتانسیل‌های مورد نیاز برای اکسیداسیون حلقه‌های هتروسیکلی را داشته باشد [۳۱]. حلالهایی نظیر استونیتریل، بنزونیتریل و نیتروبنزن بیشترین استفاده را در روشهای الکتروشیمیایی دارا هستند.

۱-۵-۲- خواص پلی پیرول

پلی پیرول و برخی از مشتقات آن پایداری آنتی اکسیدانی بالایی دارند و برای کاربردهای عملی پلیمرهای رسانای بسیار مفیدی هستند. پلی پیرول بدست آمده از روش الکتروشیمیایی به دلیل هدایت الکتریکی بالا، پایداری نسبی آن در هوا و رطوبت در فرم اکسید آن، توانایی در تشکیل فیلم‌های چسبنده و سهولت تهیه، ماده‌ی سنتزی عالی به شمار می‌رود [۳۲]. تحت کنترل درآوردن فعالیت پیرول اغلب با استفاده از گروه‌های بلوکه کننده و محافظت کننده حاصل می‌شود معمولترین شامل N- استخلافی و ۳- استخلافی است. مونومرهای N- استخلافی پیرول به آسانی سنتز می‌شوند اما پلی پیرول‌های N- استخلافی هدایت پایینی دارند. مشاهده شده است که پیرول‌های ۳- استخلافی هم ارز، فیلم‌های پلیمری با قدرت هدایت بالاتری را حاصل می‌کنند. سنتز پیرول‌های ۳- استخلافی در سالهای اخیر بسیار مورد توجه بوده است [۱]. پلی پیرول و مشتقاتش در حلال‌های مختلف با اکسیدان شیمیایی یا الکتروشیمیایی حاصل می‌شوند. انجام کوپلاژ منجر به تولید پودر نامحلول و غیرقابل ذوب می‌گردد. پلیمرهای حاصل به این روش، فرایندپذیری کمتری دارند. این مشکلات کاربرد آنها را در صنایع تکنولوژی محدود می‌کند. یک روش برای غلبه بر این مشکلات تهیه پلیمرهای رسانای بلند، کامپوزیت‌ها و پلیمرهای پیوندی از مونومرهای کلاسیک است که برتریهای زیادی در ویژگیهای مکانیکی و فرایندپذیری دارند [۳۳]. خواص شیمیایی پلی پیرول به شدت تحت تأثیر روش تهیه، جفت یونها و شرایط بکار رفته در طول سنتز قرار می‌گیرد. به هر حال نقشی که حلال و جفت یونها در خواص پلی پیرول دارند، هنوز به طور کامل معلوم نشده است [۳۴].

بسیاری از کاربردهای پلیمرهای رسانا در وسایل الکتروکرومیک، باتری‌های قابل شارژ و غیره مرهون رفتار ردوکس آنهاست. به عنوان مثال، اثر الکتروکرومیک در پلیمرهای رسانا نتیجه تغییر در ضریب جذب نور با عمل باردار شدن و بی‌بار شدن پلیمر در ناحیه مرئی است که عموماً با تغییر رنگ همراه

است. عبارت دوپینگ مترادف اکسایش یا کاهش پلیمر می‌باشد. تزریق بار به پیکره پلیمر در نتیجه‌ی اعمال پتانسیل الکتریکی و به دنبال آن نفوذ یونهای دوپه کننده به درون و بیرون پیکره‌ی پلیمر نه تنها موجب تغییر هدایت الکتریکی می‌شود؛ بلکه مورفولوژی، تخلخل، تحریک یونی و خواص سطحی و توده را تحت تأثیر قرار می‌دهد [۱۱].

۱-۵-۳- کاربردهای پلی پیرول

پلی پیرول کاربردهای صنعتی زیادی دارد، از جمله به عنوان سنسورها، ابزارهای ذخیره و تبدیل ذخیره انرژی، پوشش تداخلی الکترومغناطیس، به عنوان الکتروود در باتریها، ابزارهای الکتروکرومیک، ترانزیستورهایی با اثر میدانی (FETs) و دیودهای نشر نور (LEDs)، الکترونیک، الکتروشیمی آلی و نانو تکنولوژی اشاره کرد [۳۵].

پلی پیرول و مشتقات آن این قابلیت را دارند که به عنوان سنسورهای گازی استفاده شوند پلی پیرول و پلی پیرول N- استخلافی پاسخهای متفاوتی به بخارات آلی نشان می‌دهند [۱]. خواص مکانیکی و هدایت الکتریکی پلی پیرول جهت گستره‌ی وسیعی از کاربردها مطالعه شده‌اند و این تحقیقات باید کاربردی گردند. همچنین پلی پیرول و مشتقات آن به دلیل خواص الکتریکی، پایداری محیطی و شیمیایی خوب و نیز زیست سازگاری در پزشکی و داروسازی [۳۶] و بیوسنسورها [۳۷ و ۸] بطور گسترده‌ای استفاده می‌شوند. این پلیمرها جهت پوشش وسایل زیست سازگار و ابزارهای دارویی بکار می‌روند. پلی پیرول به عنوان بازدارنده‌ی خوردگی نیز استفاده می‌شود برای این منظور پلی پیرول به عنوان پوششی برای فلزات استفاده می‌گردد [۳۸]. پلی پیرول در زمینه‌ی تحقیقات نیمه رساناها بخاطر ویژگیهای نیمه رسانایی نوع P- و توان کاربرد در سلولهای سد خورشیدی شاتکی^۱ بسیار مورد توجه می‌باشد [۳۹]. فویتزیک^۲ و همکارانش امکان کاربرد پلی پیرول را در نساجی بررسی کرده‌اند [۴۰]، اما موانعی وجود دارد که قبل از به کار رفتن پلی پیرول در نساجی از نظر تجارتي باید حل شود. این موانع انحلال ناپذیری، تردی یا شکنندگی و پایداری هستند. این اعتقاد وجود دارد که مشکل شکنندگی را می‌توان با اعمال پوششهای نازک پلیمری به سطوح منسوجات حاصل در مواد انعطاف پذیر رفع کرد با توجه به اینکه پوشش

1.Schottky barrier solar cells

2.Foitzik