

به نام خداوند بخشنده مهربان



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده مهندسی مواد

## الکتروپلیمر شدن پیروول بر روی فولاد ساده کربنی و ارزیابی رفتار خوردگی آن

پایان نامه دکترای مهندسی مواد

علی اشرفی

استاد راهنما

دکتر محمدعلی گلغندار



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده مهندسی مواد

پایان نامه دکتری رشته مهندسی مواد آقای علی اشرفی  
تحت عنوان

## الکتروپلیمرشدن پیرول بر روی فولاد ساده کربنی و ارزیابی رفتار خوردگی آن

در تاریخ ۱۳۸۶/۹/۲۶ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت.

- |                         |                             |
|-------------------------|-----------------------------|
| دکتر محمد علی گل‌عذار   | ۱- استاد راهنمای پایان نامه |
| دکتر شادپور ملک پور     | ۲- استاد مشاور پایان نامه   |
| دکتر فرامرز افشار طارمی | ۳- استاد داور               |
| دکتر احمد ساعتچی        | ۴- استاد داور               |
| دکتر محسن صارمی         | ۵- استاد داور               |
| دکتر کیوان ریسی         | ۶- استاد داور               |

سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده دکتر مرتضی شمعیان

تشکر و قدردانی  
از همه کسانی که برکشیدیم را برتافتند...

کلیه حقوق مادی و معنوی مترتب بر نتایج مطالعات،  
ابتکارات و نوآوری های ناشی از تحقیق موضوع  
این پایان نامه (رساله) متعلق به دانشگاه صنعتی اصفهان  
است.

تقدیم به طاهره

همسر مهربان ، شکیبا و عزیزم

که بدون همدلی و همراهی وی

انجام این کار ممکن نبود.

## فهرست مطالب

۱	چکیده
۱	فصل اول- مقدمه
۴	فصل دوم- مروری بر منابع
۴	۱-۲- تاریخچه پلیمرهای رسانا
۶	۲-۲- سنتز پلیمرهای رسانا
۶	۱-۲-۲- پلیمرشدن الکتروشیمیایی
۸	۲-۲-۲- پلیمرشدن شیمیایی
۸	۳-۲-۲- روش های دیگر پلیمرشدن
۹	۳-۲- خواص و کاربرد پلیمرهای رسانا
۱۲	۴-۲- سنتز و ساختار پلی پیروول
۱۲	۱-۴-۲- مشخصات کلی پیروول
۱۴	۲-۴-۲- الکتروپلیمرشدن پیروول
۱۵	۳-۴-۲- مکانیزم الکتروپلیمرشدن پلی پیروول
۲۴	۴-۴-۲- عوامل موثر بر الکتروپلیمرشدن پیروول
۳۱	۵-۲- خواص و مشخصات پلی پیروول
۳۱	۱-۵-۲- مورفولوژی پوشش پلی پیروول
۳۲	۲-۵-۲- تبلور در پلی پیروول
۳۴	۳-۵-۲- مقاومت به خوردگی
۳۵	۶-۲- کاربردهای پلی پیروول
۳۵	فصل سوم- مواد و روش تحقیق
۳۵	۱-۳- مواد
۳۵	۱-۱-۳- مونومر
۳۵	۲-۱-۳- الکترودها
۳۶	۳-۱-۳- الکترولیت ها
۳۶	۲-۳- آماده سازی زیرلایه ها
۳۷	۳-۳- پوشش دهی
۳۷	۴-۳- روش های شناسایی
۳۷	۱-۴-۳- طیف سنجی مادون قرمز
۳۸	۲-۴-۳- تفرق اشعه X
۳۸	۳-۴-۳- پراش اشعه X در زاویه کم
۳۹	۴-۴-۳- میکروسکوپی الکترونی روبشی

۳۹	.....۵-۴-۳ رسانایی پوشش.....
۳۹	.....۶-۴-۳ امیدانس الکتروشیمیایی.....
۴۰	.....۵-۳ ارزیابی مقاومت به خوردگی.....
۴۰	.....۱-۵-۳ تغییرات پتانسیل نسبت به زمان.....
۴۰	.....۲-۵-۳ پلاریزاسیون پتانسیودینامیک.....

## فصل چهارم - نتایج و بحث

۴۱	.....۱-۴ مقدمه.....
۴۲	.....۲-۴ رفتار الکتروشیمیایی فولاد در محلول اسید اگزالییک فاقد مونومر.....
۴۲	.....۱-۲-۴ ولتامتری چرخه ای.....
۴۶	.....۳-۴ رفتار ترمودینامیکی فولاد در محلول اسید اگزالییک.....
۵۰	.....۴-۴ شناسایی لایه رویین.....
۵۰	.....۱-۴-۴ پراش پرتو X.....
۵۴	.....۲-۴-۴ مورفولوژی لایه رویین.....
۵۶	.....۵-۴ بررسی امیدانس الکتروشیمیایی تشکیل لایه رویین.....
۶۰	.....۶-۴ رفتار الکتروشیمیایی فولاد در محلول اسید اگزالییک حاوی پیرول.....
۶۱	.....۱-۶-۴ آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در حضور پیرول.....
۶۶	.....۲-۶-۴ آزمون امیدانس الکتروشیمیایی.....
۷۵	.....۷-۴ مورفولوژی پوشش.....
۸۵	.....۸-۴ شناسایی پوشش.....
۸۵	.....۱-۸-۴ آزمون طیف سنجی زیر قرمز.....
۸۸	.....۲-۸-۴ آزمون پراش اشعه X.....
۹۰	.....۳-۸-۴ آزمون آنالیز عنصری.....
۹۱	.....۴-۸-۴ آزمون رسانایی الکتریکی.....
۹۱	.....۵-۸-۴ آزمون AFM.....
۹۷	.....۹-۴ مقاومت به خوردگی پوشش.....
۹۷	.....۱-۹-۴ آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک.....
۹۸	.....۲-۹-۴ آزمون تغییرات پتانسیل با زمان.....

۱۰۰	..... نتیجه گیری.....
۱۰۱	..... مراجع و منابع.....



## چکیده

رفتار الکتروشیمیایی فولاد ساده کربنی در محلول اسید اگزالیک حاوی مونومر پیرول به روش پلاریزاسیون پتانسیودینامیک مطالعه شد. در این راستا، اثر زبری سطح زیرلایه فولادی بر این رفتار بررسی شد. برای فولادهای با زبری سطحی متفاوت، ضمن تهیه نمودار تبدیل پتانسیل تشکیل پوشش پلیمری به چگالی جریان لازم برای پوشش دهی به روش جریان ثابت، نواحی مختلف پتانسیلی شناسایی شد. به منظور تعیین دقیق نواحی مزبور و تعیین مکانیزم پوشش دهی در هر ناحیه، آزمون امپدانس الکتروشیمیایی در محدوده های مورد نظر در حین پوشش دهی انجام شد. با بررسی نتایج، پنج ناحیه پتانسیلی شناسایی شد. با تهیه نمونه های مختلف به روش جریان ثابت در نواحی مزبور، و بررسی سطح نمونه ها توسط روش پراش اشعه X، و میکروسکوپ الکترونی روبشی، مکانیزم غالب در هر مرحله تعیین شد. نتایج نشان داد که در نواحی پتانسیلی مختلف، به ترتیب با افزایش پتانسیل، مکانیزم های (الف) عدم اکسایش مونومر و انحلال لایه رویین، (ب) اکسایش مونومر و تشکیل الیگومرهای با حلالیت بالا و عدم تشکیل پوشش، (ج) تشکیل پوشش پلی پیرول صفحه ای متبلور، (د) تشکیل پوشش پلی پیرول شبه صفحه ای، (ه) تشکیل پوشش پلی پیرول با مورفولوژی گل کلمی، غالب است. طیف زیرقرمز پوشش های پلیمری تشکیل شده در محدوده های پتانسیلی مختلف نیز ارزیابی شد. طیف پراش اشعه X پوشش پلی پیرول متبلور، میزان تبلور را در حدود ۶۸٪ تعیین کرد. همچنین آزمون آنالیز عنصری نشان داد که نسبت پیرول به یون تقویت کننده اگزالات در پلی پیرول متبلور ۴ به ۱ و در دیگر مورفولوژی ها ۵ به ۱ است. توپوگرافی سطحی مورفولوژی های مختلف بدست آمده توسط میکروسکوپ نیروی اتمی بررسی شد. همچنین رفتار خوردگی نمونه های فولادی پوشش داده شده با پلی پیرول با مورفولوژی مختلف، به روش های تعیین تغییرات پتانسیل با زمان و پلاریزاسیون پتانسیودینامیک ارزیابی شد. نتایج نشان داد که نمونه با پوشش متبلور مقاومت به خوردگی بالاتری نسبت به نمونه های با پوشش آمورف دارد. ضمن بررسی مکانیزم مقاومت به خوردگی در پوشش های پلی پیرول، علت مقاومت بیشتر پوشش پلی پیرول متبلور نسبت به پوشش های آمورف، نوع مورفولوژی و در نتیجه آن کاهش میزان مسیرهای نفوذ الکترولیت خورنده به سطح زیرلایه تعیین شد.

## فصل اول

### مقدمه

پس از ارایه اولین گزارش در زمینه رسانایی الکتریکی در پلیمر مزدوج<sup>۱</sup> پلی استیلن در سال ۱۹۷۷ توسط شیراکاوا<sup>۲</sup>، هیگر<sup>۳</sup>، و مکدیاریمد<sup>۴</sup> [۱]، زمینه تحقیقاتی پلیمرهای رسانا مورد علاقه بسیاری از مراکز دانشگاهی، تحقیقاتی، و صنعتی گردید. نیروی محرکه و عامل اصلی پیدایش کاربردهای مختلف این پلیمرها، امکان ترکیب خواص پلیمرهای آلی و خواص الکتریکی نیمه رساناها است. از جمله این کاربردها می توان به پوشش های مقاوم به خوردگی [۲]، پوشش های ضدالکتریسیته ساکن [۳]، حسگرها [۴]، خازن ها [۵، ۶]، دیودهای نوری [۷]، تجهیزات الکتروکرومیک [۸]، جوهرچاپگرها [۹] و پوشش تجهیزات پزشکی [۱۰، ۱۱]، پوشش ذرات نانو [۱۲]، نانوکامپوزیت ها [۱۳] الکترودهای شفاف [۱۴] اشاره کرد.

پلیمرهای رسانا را می توان به روش های شیمیایی [۱۲] و یا الکتروشیمیایی [۱۵] تهیه کرد که معمولا روش الکتروشیمیایی ترجیح داده می شود. علت این امر کنترل دقیق تر ضخامت پوشش تشکیل شده و مورفولوژی آن، و امکان دستیابی به پلیمر با خلوص بالاتر عنوان شده است [۱۶]. پوشش های تشکیل شده از پلیمرهای رسانا معمولا به روش اکسایش آندی (الکتروپلیمرشدن) مونومر مربوطه در حضور یک الکترولیت، بر روی سطح الکترواد ایجاد

---

<sup>1</sup> Conjugated Polymer

<sup>2</sup> Shirakawa

<sup>3</sup> Heeger

<sup>4</sup> MacDiarmid

می شود. در این روش از روش های مختلفی نظیر روش با پتانسیل ثابت<sup>۵</sup> [۱۷]، روش با جریان ثابت<sup>۶</sup> [۱۸]، و روش های با پتانسیل متغیر<sup>۷</sup> [۱۷] و یا ولتامتری چرخه ای<sup>۸</sup> [۱۹] می توان استفاده کرد. رسانایی الکتریکی در پوشش های حاصل از طریق اکسایش (تقویت p) و یا کاهش (تقویت n)، همراه با وارد کردن اجزای باردار شده حاصل از فرایند تقویت، امکان جابه جایی در طول زنجیره کربنی (عدم استقرار) را خواهد داشت. این امر منجر به انتقال الکترون و در نتیجه رسانایی الکتریکی می گردد.

از میان پلیمرهای رسانای فراوانی که تاکنون تهیه شده، پلی پیروول یکی از پلیمرهایی است که تحقیقات بسیار گسترده ای بر روی آن صورت گرفته است. علت این امر را می توان سهولت اکسایش مونومر پیروول، حلالیت آن در آب، و در دسترس بودن آن عنوان کرد. علاوه بر این، پلی پیروول دارای مزایایی نظیر پایداری محیطی، خواص اکسایشی - کاهش خوب، و توانایی تامین رسانایی الکتریکی بالا است. این خواص عالی، کاربردهای مختلف آن در باتری ها [۲۰ و ۲۱]، خازن ها [۲۲ و ۲۳]، حسگرهای الکتروشیمیایی [۲۴ و ۲۵]، الیاف های رسانا [۲۶ و ۲۷]، محرک های مکانیکی [۲۸ و ۲۹]، حفاظ های الکترومغناطیس [۳۰ و ۳۱]، پوشش های ضدالکتریسته ساکن، سیستم های رهایش دارو، و پوشش های مقاوم به خوردگی [۳۲ و ۳۳] را باعث شده است [۳۴].

خواص ذاتی پلی پیروول تهیه شده به روش الکتروشیمیایی، شدیداً وابسته به شرایط الکتروپلیمرشدن است [۳۵]. بنابراین اطلاعات کافی در زمینه مراحل مختلف پلیمرشدن، تشکیل پوشش بر روی زیرلایه، نقش زیرلایه، و همچنین دستیابی به پوشش با خواص مورد نظر از اهمیت به سزایی برخوردار است. اگرچه تحقیقات گسترده ای در زمینه امکان پوشش دهی پلی پیروول بر روی زیرلایه های مختلف فلزی و غیرفلزی انجام گرفته [۳۶]، اما نقش آماده سازی زیرلایه بر نحوه تشکیل و خواص پوشش نهایی مورد مطالعه قرار نگرفته است. علاوه بر این با وجود نقشه های مورفولوژی در پوشش دهی فلزاتی توسط مس، نیکل، و یا پوشش های آلیاژی، خلاء وجود نقشه مورفولوژی پوشش پلی پیروول بر زمینه فولادی در نتایج تحقیقات کاملاً مشاهده می شود. همچنین اگرچه محققین مختلف با استفاده از روش هایی نظیر کشش فیلم پلیمری و یا با استفاده از یون های تقویت کننده خاص، باعث ایجاد جهت گیری خاص و یا افزایش بسیار کمی در تبلور پلی پیروول و در نتیجه بهبود خواص الکتریکی (افزایش رسانایی) و مکانیکی شده اند، اما میزان تبلور حاصل در تحقیقات مزبور بسیار کم گزارش شده است [۳۷].

در تحقیق حاضر، پس از مروری بر پلیمرهای رسانا، مخصوصاً پلی پیروول، و خواص و کاربردهای آنها، به بررسی شرایط و متغیرهای الکتروپلیمرشدن بر مورفولوژی های مختلف پوشش پلی پیروول پرداخته شده است. علاوه بر این نقش زبری سطحی زیرلایه بر فرایند تشکیل لایه روئین در محلول پوشش دهی نیز بررسی شده است. همچنین امکان و شرایط دستیابی به تبلور در حد بالا در این پلیمر از نتایج این تحقیق به شمار می آید. در پایان، خواص پوشش های با مورفولوژی مختلف و همچنین خواص پوشش پلی پیروول نیمه متبلور در محلول خورنده ارزیابی شده است.

<sup>5</sup> Potentiostatic

<sup>6</sup> Galvanostatic

<sup>7</sup> Potentiodynamic

<sup>8</sup> Cyclic Voltammetry

## فصل دوم

### مروری بر منابع

#### ۲-۱- تاریخچه پلیمرهای رسانا

پلیمرهای رسانا گروه نسبتاً جدیدی از مواد هستند که اولین گزارش در زمینه خاصیت رسانایی آنها، در حد فلزات، به سال ۱۹۷۷ بازمی‌گردد. این گزارش مربوط به رسانایی فوق‌العاده زیاد در پلی‌استیلن<sup>۹</sup> بود [۳۸]. پلی‌استیلن یک مولکول تخت با زوایای ۱۲۰ درجه بین پیوندها بوده و به دو صورت ایزومرهای پلی‌استیلن سیس<sup>۱۰</sup> و پلی‌استیلن ترانس<sup>۱۱</sup> (شکل ۲-۱) وجود دارد. در اوایل دهه ۱۹۷۰، شیراکاوا<sup>۱۲</sup> دریافت که امکان سنتز پلی‌استیلن به گونه‌ای که ایزومرهای سیس و ترانس در فیلم سیاه رنگ پلی‌استیلن تشکیل شده در جداره داخلی محفظه واکنش، قابل کنترل باشند، وجود دارد. هنگامی که توسط وی به طور تصادفی میزان بسیار زیادی کاتالیزور (در حدود هزار برابر بیشتر) در حین سنتز پلی‌استیلن از گاز استیلن، وارد محفظه واکنش شد، به جای تشکیل لایه سیاه رنگ، لایه‌ای نقره‌ای با جلای فلزی تشکیل شد. این لایه نقره‌ای در واقع پلی‌استیلن ترانس بود. با تغییر دما امکان تشکیل لایه‌ای مسی رنگ نیز فراهم شد، که بخش عمده آن را پلی‌استیلن سیس تشکیل می‌داد. مک‌دیارمید و هیگر<sup>۱۳</sup> که در حال مطالعه بر روی خواص فلزی پلیمر غیرآلی نیتريدگوگرد و بررسی تغییرات خواص آن با انجام

<sup>9</sup> Polyacetylene

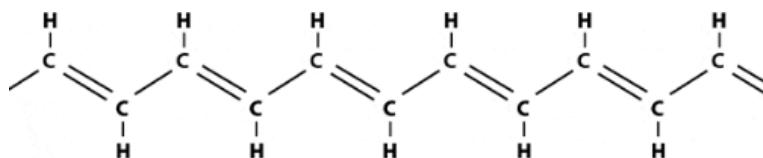
<sup>10</sup> Cis-Polyacetylene

<sup>11</sup> Trans-Polyacetylene

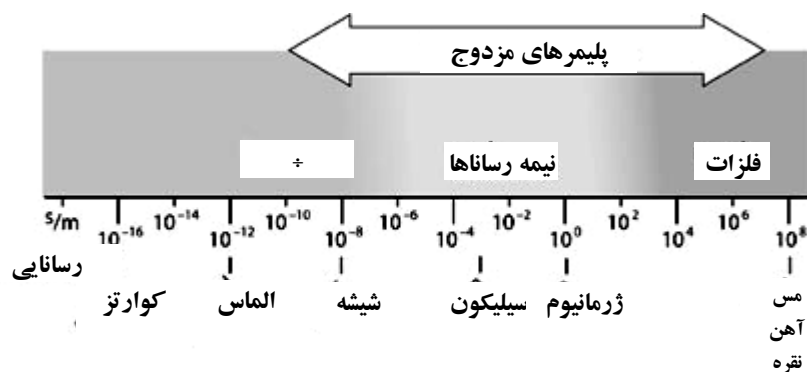
<sup>12</sup> Shirakawa H

<sup>13</sup> MacDiarmid A. G. and Heeger A. J

واکنش های اکسایش بودند، با شیراکاوا آشنا شده و سپس پلی استیلن نیمه رسانا با جلای فلزی با استفاده از بخار ید به صورت جزئی اکسید شده و رسانایی آن به میزان ۱۰ میلیون برابر افزایش یافت [۳۹]. این رسانایی در محدوده رسانایی فلزات قرار دارد (شکل ۲-۲). اهمیت کشف پلیمر رسانای پلی استیلن در سال ۲۰۰۰ با اهدای جایزه نوبل در رشته شیمی به طور کامل مشخص گردید [۴۰].



شکل ۱-۲ ساختار پلی استیلن از نوع ترانس [۴۰]



شکل ۲-۲ محدوده رسانایی پلیمرهای رسانا در مقایسه با دیگر مواد [۴۰]

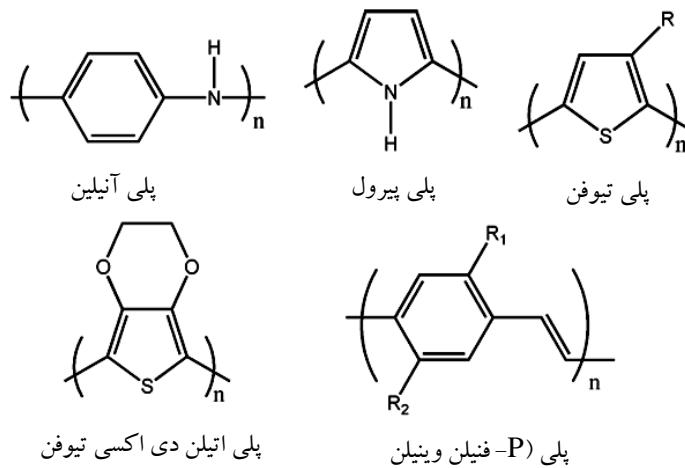
از زمان کشف پلیمر رسانای پلی پیرول، تحقیقات گسترده ای در زمینه گسترش پلیمرهایی از این نوع صورت گرفته است. از مهمترین و پرکاربردترین این پلیمرها می توان به پلی پیرول<sup>۱۴</sup> (PPy)، پلی تیوفن<sup>۱۵</sup> (PTh)، و پلی آنیلین<sup>۱۶</sup> (PAN) اشاره کرد. ساختار این پلیمرها در شکل ۲-۳ نشان داده شده است. امروزه پلیمرهای رسانا گسترش زیادی یافته و به تبع آن کاربردهای وسیعی نیز یافته است. از آن جمله می توان به استفاده از این پلیمرها در ساخت حسگرها<sup>۱۷</sup> [۴۱، ۴۲]، تجهیزات الکتروکرومیک [۴۳، ۴۴]، خازن های الکتروشیمیایی [۴۵، ۴۶]، حفاظ های الکترومغناطیسی [۴۷]، باتری های پلیمری [۴۸، ۴۹]، غشاهای جداکننده [۵۰، ۵۱]، ممانعت کننده های خوردگی [۵۲، ۵۳] و پوشش های مقاوم به خوردگی [۵۴، ۵۵] اشاره کرد. به دلیل امکان تغییر خواص شیمیایی، الکتروشیمیایی، مکانیکی، و اپتیکی این پلیمرها از طریق تغییر در نوع مونومر و یا وارد نمودن انواع تقویت کننده های مختلف، می توان به محدوده وسیعی از کاربردها دست یافت [۵۶، ۵۷].

<sup>14</sup> Polypyrrole

<sup>15</sup> Polythiophene

<sup>16</sup> Polyaniline

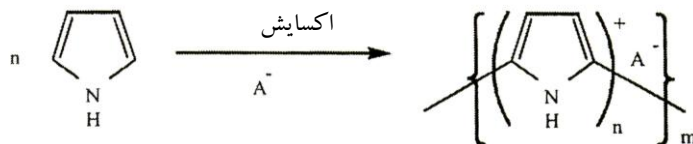
<sup>17</sup> Sensors



شکل ۲-۳ ساختار عمومی برخی از پلیمرهای رسانا (در حالت تقویت نشده) [۴۰]

### ۲-۲-۲ سنتز پلیمرهای رسانا

پلیمرهای رسانا نظیر پلی پیروول، پلی تیوفن، و پلی آنیلین را می توان با اکسید کردن مونومر مناسب بدست آورد. در شکل ۲-۴ فرایند کلی اکسایش به منظور تولید پلی پیروول نشان داده شده است. در بسیاری از موارد، اکسید شدن به صورت شیمیایی و یا الکتروشیمیایی صورت می گیرد. این در حالی است که در برخی از موارد محدود، واکنش پلیمر شدن از طریق فوتوشیمیایی و یا با کاتالیزور آنزیمی صورت می گیرد [۴۰].

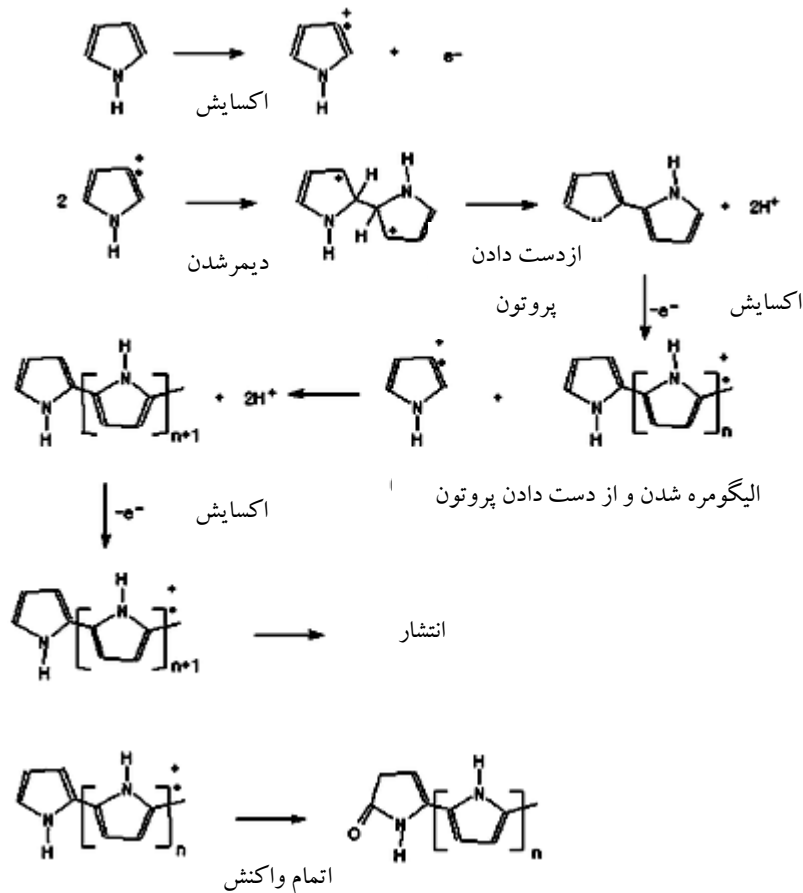


شکل ۲-۴-۲ اکسید شدن پیروول برای تشکیل پلی پیروول (X=NH) [۴۰]

### ۲-۲-۲-۱ پلیمر شدن الکتروشیمیایی

معمولا پلیمر شدن الکتروشیمیایی باعث تشکیل فیلم پلیمر بر روی سطح الکتروود کاری می گردد. روش الکتروشیمیایی به دلیل کنترل کامل فرایند پلیمر شدن و امکان تولید محصولات با خواص تکرارپذیر، یکی از پرکاربردترین روش های تولید پلیمرهای رسانا به شمار می آید. همچنین این روش امکان وارد کردن محدوده وسیعی از آنیون ها به عنوان تقویت کننده را امکان پذیر می سازد.

به طور کلی پلیمر شدن پلیمرهای رسانا به روش الکتروشیمیایی در دسته بندی واکنش های افزایشی رادیکال آزاد<sup>۱۸</sup> قرار می گیرد. این واکنش ها شامل چندین مرحله است. این مراحل به خوبی در شکل ۱-۵ مربوط به مکانیزم الکتروپلیمر شدن هتروسیکل پنج عضوی<sup>۱۹</sup> پیرول نشان داده شده است.



شکل ۲-۵- مکانیزم پلیمر شدن پیرول و تشکیل پلی پیرول [۵۸]

چهار مرحله اصلی مربوط به مکانیزم الکتروپلیمر شدن به ترتیب عبارتند از: مرحله اول که در این مرحله، امکان اکسید شدن مونومر پیرول و در نتیجه تشکیل یک کاتیون رادیکال<sup>۲۰</sup> که در سه حالت رزونانس وجود دارد. در مرحله دوم، پایدارترین حالت رزونانس (رادیکال  $\alpha$ ) با رادیکال  $\alpha$  دیگر جفت<sup>۲۱</sup> شده و یک دایمر دی کاتیونی<sup>۲۲</sup> ایجاد می شود. در مرحله سوم، دایمر دی کاتیونی در واکنش از دست دادن پروتون<sup>۲۳</sup> شرکت کرده و به یک دایمر خنثی تبدیل می شود. در نهایت در مرحله چهارم، دایمر خنثی اکسید شده و به یک

<sup>18</sup> Free Radical Propagation Reaction

<sup>19</sup> 5-membered Heterocycle

<sup>20</sup> Radical Cation

<sup>21</sup> Couple

<sup>22</sup> Dicationic Dimer

<sup>23</sup> Deprotonation

کاتیون رادیکال تبدیل می شود. این دایمر با دیگر کاتیون های رادیکال جفت شده و باعث گسترش زنجیره می گردد. با رسیدن طول زنجیره به یک طول مشخص، زنجیره پلی پیرول نامحلول شده و بر روی سطح الکتروود رسوب می کند [۵۹].

### ۲-۲-۲- پلیمر شدن شیمیایی

معمولا در پلیمر شدن شیمیایی از یک ماده اکسید کننده شیمیایی نظیر  $\text{FeCl}_3$  و یا  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  استفاده می شود. این ماده به طور همزمان هم مونومر را اکسید کرده و هم آنیون تقویت کننده لازم را فراهم می آورد. از این روش به طور وسیعی در صنعت برای تولید پلیمرهای رسانا استفاده می شود. برای مثال می توان به پلیمر با نام تجاری کانکوئیست<sup>۲۴</sup> ساخت شرکت دی اس ام<sup>۲۵</sup> [۶۰] و پلیمرهای با نام تجاری اورمکون<sup>۲۶</sup> تولید شرکت شیمی اورمکون<sup>۲۷</sup> اشاره کرد.

اما این فرایند محدود به تعداد کمی از اکسید کننده هاست که علاوه بر توانایی در اکسید کردن مونومر، یون تقویت کننده مناسب را نیز فراهم آورند. فرایند پلیمر شدن شیمیایی اغلب باعث تشکیل پودری از پلیمر رسانا می گردد که معمولا دارای رسانایی کمتری نسبت به پلیمرهای رسانای تشکیل شده به روش الکتروشیمیایی است [۵۸]. این امر به دلیل عدم کنترل کافی و کامل بر پتانسیل واکنش پلیمر شدن در مخلوط واکنش است. این امر می تواند منجر به افزایش بیش از حد آن و در نتیجه اکسید شدن بیش از حد<sup>۲۸</sup> پلیمر گردد. همچنین در این روش کنترل کافی بر روی فرایند تقویت نیز وجود ندارد [۶۲].

مکانیزم پلیمر شدن شیمیایی در مورد پلی پیرول و پلی تیوفن تقریبا مشابه با مکانیزم پلیمر شدن الکتروشیمیایی است. این در حالی است که در مورد برخی از پلیمرهای رسانا نظیر پلی آنیلین مکانیزم پلیمر شدن شیمیایی و الکتروشیمیایی اندکی متفاوت است [۴۰]. تفاوت اصلی مکانیزم تشکیل پلیمر به این دو روش در افزایش طول زنجیره و مراحل تشکیل محصولات است [۶۳].

### ۲-۲-۳- روش های دیگر پلیمر شدن

به منظور تهیه پلیمرهای رسانا نظیر پلی آنیلین و پلی پیرول، روش های پلیمر شدن دیگری نیز وجود دارد. از آن جمله می توان به روش سنتز با استفاده از کاتالیزور آنزیمی اشاره کرد. در روش سنتز با استفاده از کاتالیزور آنزیمی، معمولا از آنزیم پراکسیداز هورسرادیش<sup>۲۹</sup> (HRP) و از اکسید کننده پراکسید هیدروژن استفاده می شود [۶۴]. در

<sup>24</sup> ConQuest

<sup>25</sup> DSM Corporation

<sup>26</sup> Ormecon

<sup>27</sup> Ormecon Chemie

<sup>28</sup> Overoxidation

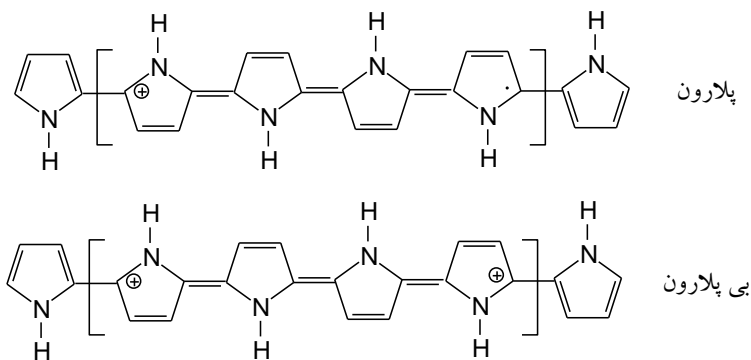
<sup>29</sup> Horseradish Peroxidase



تهیه پلی پیرول به روش کاتالیزور آنزیمی، از اکسیداز بیلی روبین<sup>۳۰</sup> (BOX) استفاده می شود [۶۵]. این فرایند به صورت بسیار محدود به کار گرفته می شود که علت اصلی آن را می توان کم بودن وزن مولکولی الیگومرهای تشکیل شده و میزان زیاد شاخه دار شدن<sup>۳۱</sup> در آنها عنوان کرد. تحقیقات اخیر باعث از بین رفتن این محدودیت شده و با استفاده از الگوی پلی الکترولیتی نظیر پلی (استایرن سولفونات) (PSS) یا DNA در محفظه واکنش، محصولات با کیفیت بالاتری تهیه شده است [۶۶]. نقش این الگوها، جهت دار کردن مولکول های پلیمر رسانا در جهتی که امکان جفت شدن سر به ته<sup>۳۲</sup> آنها باشد. پلیمرهای رسانا را می توان به روش های فوتوشیمیایی [۶۷]، پلیمر شدن پلاسمایی، و همچنین پلیمر شدن الکترولس [۴۰] نیز تهیه کرد.

### ۳-۲- خواص و کاربرد پلیمرهای رسانا

اگرچه ساختار پلیمرهای رسانا تفاوت های زیادی با یکدیگر دارد، اما این پلیمرها خواص مشترک زیادی دارند. از مهمترین خواص مشترک آنها می توان به رسانایی الکتریکی فوق العاده آنها بر خلاف دیگر پلیمرها اشاره کرد. علاوه بر این، میزان غیرمستقر بودن<sup>۳۳</sup> الکترون های موجود در پیوندهای پای<sup>۳۴</sup> در این پلیمرها در امتداد زنجیره پلیمری بسیار زیاد است [۶۸]. این غیرمستقر بودن، با امکان انتقال الکترون ها (یا بارهای مثبت) در طول زنجیره های پلیمری، باعث ایجاد رسانایی الکتریکی می گردد. اما این رسانایی فقط در حالتی وجود دارد که پلیمر در حالت اکسید شده باشد [۶۹]. جدا شدن یک الکترون از پیوند پای، باعث تشکیل یک کاتیون رادیکال یا حامل بار پلارون<sup>۳۵</sup> می گردد. همچنین از دست دادن یک الکترون دیگر از پیوند پای موجب تشکیل یک بی پلارون می شود (شکل ۲-۶).



شکل ۲-۶- ساختار پلارون و بی پلارون پلی پیرول [۶۸]

<sup>30</sup> Bilirubin Oxidase

<sup>31</sup> Branching

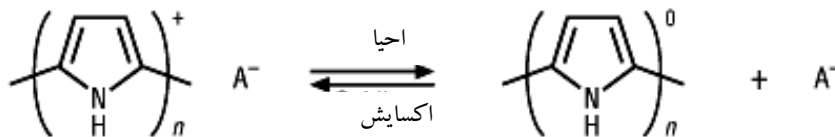
<sup>32</sup> Head to Tail

<sup>33</sup> Conjugation

<sup>34</sup>  $\pi$ -bonds

<sup>35</sup> Polaron Charge Carrier

رسانایی الکتریکی در واقع از عدم استقرار این حامل های بار پدید می آید که توانایی انتقال در درون و یا بین زنجیره ها را دارد. بار مثبت ناشی از تشکیل حامل های بار پلارون، باعث وارد شدن آنیون به درون ساختار پلیمر و در نتیجه تعادل بار در زنجیره پلیمری می گردد. این پدیده را تقویت می نامند [۷۰]. آنیون های شرکت کننده در فرایند تقویت می تواند یون های بسیار کوچک نظیر  $Cl^-$  و یا یون های بزرگ و پیچیده نظیر پروتئین ها باشد [۷۱]. پدیده تقویت باعث ایجاد اثرات بسیار مهمی بر خواص الکتریکی، مکانیکی، فیزیکی و مورفولوژیکی پلیمر می گردد. یکی دیگر از خصوصیات عمومی پلیمرهای رسانا، الکتروفعال بودن آنها و امکان دارا بودن حالات پایدار اکسیدی متعدد است. به طور کلی، امکان تغییر حالت برگشت پذیر بین دو حالت اکسایشی مختلف در این پلیمرها وجود دارد. این امر خود باعث تغییرات خواص آنها می گردد [۷۲]. شکل ۲-۷ دو حالت مختلف اکسیدی/احیایی پلی پیرول را نشان می دهد.



شکل ۲-۷- واکنش بین حالت اکسیدی (رسانا) و حالت احیایی (عایق) در پلی پیرول  
(n تعداد واحدهای مونومر به ازای هر بار مثبت،  $A^-$  آنیون تقویت کننده) [۷۲]

خواص آنیون تقویت کننده (یون مقابل)، نظیر اندازه، هندسه، و بار آن به شدت بر خواص پلیمر حاصل تاثیر گذار است. میزان یون مقابل در زنجیره پلیمری نیز شدیداً وابسته به شرایط واکنش است. معمولاً به ازای هر سه تا پنج واحد پیرول، یک آنیون وجود دارد. از موارد استثنا می توان به پیرول سولفونیک اسید<sup>۳۶</sup> اشاره کرد که در آن هر یون مقابل به صورت مجزا به یک واحد پیرول متصل شده است [۷۳]. از جمله آنیون های معمول مورد استفاده می توان به فلوروبورات، پرکلرات [۷۴]، اسیدهای سولفونیک آروماتیک [۷۵]، پنی سیلین، n- دودسیل سولفات، پاراتولین سولفونیک اسید [۷۶، ۷۷]، فتالوسیانین سولفونیک اسید [۷۸]، پلی استایرن سولفونیک اسید، کامفور سولفونیک اسید، استایرن سولفونیک اسید، اسید اگزالیک [۷۹] و هپارین [۸۰] اشاره کرد.

پدیده برگشت پذیر تقویت در پلیمرهای رسانا، که همراه با کنترل رسانایی الکتریکی در محدوده وسیعی از مواد نارسانا تا فلزات است، را می توان به روش شیمیایی و یا الکتروشیمیایی انجام داد. همزمان با پدیده تقویت، نه تنها پتانسیل الکتروشیمیایی (سطح فرمی<sup>۳۷</sup>)، توسط یک واکنش اکسایش-کاهش و یا یک واکنش اسید-باز، به ناحیه ای از انرژی منتقل می شود که در آن ناحیه چگالی زیادی از حالت های الکترونی وجود دارد، بلکه با وارد شدن یون مقابل، تعادل بار نیز تامین می شود [۸۱، ۸۲]. جدول ۲-۱ مکانیزم های تقویت و کاربردهای آن را به خوبی نشان می دهد.

<sup>36</sup> Pyrrole Sulfonic Acid

<sup>37</sup> Fermi Level

اگرچه تقویت شیمیایی یکی از فرایندهای موثر و ساده برای تقویت پلیمرهای رسانا به شمار می آید، اما کنترل این روش بسیار مشکل است. نکته قابل ذکر این است که انجام فرایند تقویت به طور کامل باعث دستیابی به کیفیت بالای پلیمر رسانا می گردد. اما در صورتی که کنترل کاملی بر این فرایند اعمال نگردد، امکان دستیابی به تقویت کامل و در نتیجه خواص مورد نظر نخواهد بود. در روش تقویت الکتروشیمیایی، الکتروود عامل تامین بار، پلیمر رسانا است. این در حالی است که یون ها به منظور تامین تعادل بار الکتریکی به درون ساختار پلیمر وارد می شوند. در این روش می توان با تعیین ولتاژ بین پلیمر و الکتروود مقابل، میزان تقویت پلیمر را کنترل کرد [۸۳].

جدول ۲-۱- مکانیزم های تقویت و کاربردهای آن [۸۱]

کاربرد	مکانیزم
کنترل پتانسیل الکتروشیمیایی	الکتروشیمیایی
باتری های الکتروشیمیایی	
پنجره های الکتروکرومیک و هوشمند	
سلول های الکتروشیمیایی نوردهنده	
رسانایی الکتریکی	شیمیایی
رسانایی نزدیک به مس	
تقویت شیمیایی منجر به انحلال	
الکترودهای شفاف، محافظ های الکترومغناطیس، فایبرهای رسانا	
مواد اپتیکی	فوتوشیمیایی
پدیده اپتیک غیرخطی	
انتقال الکترون ناشی از نور	
وسایل فوتولتاییک	
خواص NLO قابل تنظیم	
انتقال بار بدون یون مقابل	فصل مشترک
مدارهای FET آلی	
تزریق تونلی در LED ها	

## ۲-۴- سنتز و ساختار پلی پیرول

### ۲-۴-۱- مشخصات کلی پیرول

پیرول یک ترکیب آلی آروماتیک هتروسیکل با حلقه ۵ ضلعی به شمار می آید. آروماتیسیتته ترکیب مذکور ناشی از عدم استقرار جفت الکترون آزاد متعلق به هترواتم (نیترژن) است. در نتیجه، جفت الکترون آزاد جهت پروتونه شدن در دسترس نبوده و بدین ترتیب این هتروسیکل فاقد خاصیت بازی است. نکته قابل ذکر این است که پیرول در شرایط و محیط کاملاً اسیدی و منحصر در ناحیه کربن شماره ۲ پروتونه می گردد.

پیرول مایعی به رنگ زرد مایل به قهوه ای با بویی شبیه به آمین است. رنگ واقعی پیرول بی رنگ است. علت این تغییر رنگ، امکان پلیمر شدن پیرول در اثر حضور اکسیژن و یا تابش نور است. پیرول های پلیمر شده در مونومر اولیه باعث تغییر رنگ از بی رنگ به زرد متمایل به قهوه ای می گردد. پیرول قابل اشتعال بوده و در اثر تنفس اثرات مضر بر سیستم تنفسی دارد. همچنین این ماده در طبقه بندی مواد سمی قرار گرفته و خطرات شدیدی برای چشم به همراه دارد. پیرول را باید در ظرف های با درب کاملاً بسته و سرد (در دمای  $-8^{\circ}\text{C}$  تا  $+2^{\circ}\text{C}$ ) نگهداری کرد. مشخصات کلی پیرول در جدول ۲-۲ نشان داده شده است [۸۴].

برخی از پیرول ها، مانند ترکیبات نشان داده شده در شکل ۲-۸، در طبیعت یافت می شود. از آن جمله می توان به حلقه پورفیرین<sup>۳۸</sup> موجود در هم<sup>۳۹</sup>، کلروفیل<sup>۴۰</sup> (رنگدانه گیاهی که نقش به سزایی در فرایند فوتوسنتز دارد)، و حلقه کورین<sup>۴۱</sup> در سیانوکوبالامین<sup>۴۲</sup> (ویتامین ب۱۲) اشاره کرد.

جدول ۲-۲- اطلاعات کلی پیرول [۸۴]

مقدار	مشخصه
$\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$	فرمول شیمیایی
۶۷/۰۹	وزن مولکولی (g/mol)
-۲۴	نقطه ذوب ( $^{\circ}\text{C}$ )
۱۳۰-۱۳۱	نقطه جوش ( $^{\circ}\text{C}$ )
۵۵۰	دمای اشتعال ( $^{\circ}\text{C}$ )
پایینی: ۳/۱	حد انفجار (vol%)
بالایی: ۱۴/۸	
۰/۹۶۷	چگالی ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )

<sup>38</sup> Porphyrins

<sup>39</sup> Heme

<sup>40</sup> Chlorophyll

<sup>41</sup> Corrin

<sup>42</sup> Cyanocobalamin