

شرایط بهینه برای سنتز نانوذره‌های پلی آنیلین با استفاده از پلیمریزه شدن اکسایشی تحت امواج فراصوت و گاز بی اثر

Optimization condition for the synthesise of polyaniline nanoparticles by chemical oxidation polymerization under ultrasonic irradiation and inert gas

احسان نظرزاده زارع*

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ارومیه

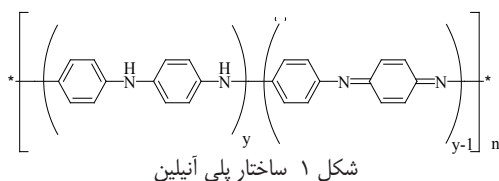
دریافت مقاله فروردین ۱۳۸۹، بازبینی مقاله خرداد ۱۳۸۹، پذیرش مقاله خرداد ۱۳۸۹

چکیده: هدف از این کار سنتز نانو ذره‌های پلی آنیلین با رسانایی بالا با استفاده از پلیمریزه شدن اکسایشی شیمیایی تحت امواج فراصوت است. پلیمریزه شدن آنیلین با افزایش آمونیم پراکسی دی سولفات به عنوان آغازگر در محیط آبی تحت گاز بی اثر نیتروژن و امواج فراصوت انجام می گیرد. پارامترهای متفاوتی چون زمان واکنش، غلظت اکسیدانت، غلظت کلریدریک اسید و وجود گاز بی اثر در این سنتز بررسی شد. نتیجه‌ها نشان داد که رسانایی پلی آنیلین به دست آمده وابسته به: غلظت کلریدریک اسید، وجود اکسیژن در محیط واکنش و نسبت مولی مونومر به آغازگر است. نسبت مولی بهینه آغازگر به مونومر ۲/۵:۲ است. رسانایی پلی آنیلین سنتز شده با استفاده از شرایط بهینه ۲۳/۱۷ S/Cm در دمای ۰ تا ۵°C - اندازه گیری شد. ساختار پلی آنیلین به دست آمده به وسیله ی طیف سنجی، XRD، DSC، FT-IR، UV-Vis و SEM بررسی شد.

واژه های کلیدی: پلی آنیلین؛ پلیمرهای رسانا؛ امواج فراصوت؛ گاز بی اثر

مقدمه

آن را به ماده‌ای جذاب برای کاربرد در صنایع الکترونیکی، پوشش‌های ضد الکتریسیته ساکن، پوشش‌های ضد خوردگی تبدیل کرده است. شکل ۱ ساختار پلی آنیلین را نشان می دهد.

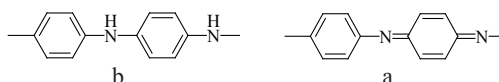


پلیمرهای رسانا زمینه پژوهشی جالبی در دو دهه اخیر بوده اند، متداول ترین این پلیمرها: پلی تیوفن، پلی استیلن، پلی آنیلین، پلی پیرول و پلی پارافنیلن هستند. از میان پلیمرهای رسانا، پلی آنیلین به دلیل ویژگی هایی مانند سنتز آسان، قیمت پایین، کاربرد وسیع و راندمان بالای پلیمریزه شدن نگاه‌ها را به خود جلب کرده است [۵-۱]. ویژگی های الکتریکی، الکتروشیمیایی و نوری پلی آنیلین

پلی آنیلین به دو روش اکسایش الکتروشیمیایی و اکسایش شیمیایی سنتز می شود [۵-۷]. در روش اکسایش شیمیایی، به طور معمول به محلول آبی اسیدی حاوی آنیلین، یک ماده اکسید کننده اضافه می شود که باعث پلیمریزه شدن اکسایشی آنیلین می شود در صورت نیاز به مقدار زیادتر پلیمر، سنتز شیمیایی پلی آنیلین مناسب است. در سنتز شیمیایی پلی آنیلین، پلیمر بدست آمده دارای وزن مولکولی پایین است، که سبب پایین آمدن ویژگی های مکانیکی پلیمر حاصل می شود. در روش الکتروشیمیایی در اصل دو الکتروود رسانا (مانند طلا و پلاتین) در محلول دوپانت و مونومر، در یک حلال مناسب غوطه ور می شوند و یک پتانسیل الکتریکی بین الکتروودها اعمال می شود که موجب کندی شدن الکترون از مونومرهای مجاور الکتروود مثبت می شود. این فرایند موجب تشکیل مرکزهای فعال کاتیونی در مونومر می شود در نتیجه لایه پلیمر بر سطح الکتروود تشکیل می شود [۹و۸]. سنتز الکتروشیمیایی پلی آنیلین، در صورت نیاز به بررسی جزئیات فرایند انتقال بار و سینتیک واکنش، مناسب است. روش های سنتز شیمیایی پلی آنیلین به سه شکل، پلیمریزاسیون شیمیایی با استفاده از همزن مغناطیسی، روش بین فازی، استفاده از دستگاه فراصوت، قابل اجرا هستند. از بین این سه روش در این مقاله از دستگاه فراصوت استفاده شد [۱۰]. امواج فراصوت سبب افزایش سرعت واکنش پلیمریزه شدن، می شود و همچنین باعث بهبود بلورینگی ذره های پلی آنیلین می شود و از سویی واکنش هایی را که در سیستم ناهمگن هستند انجام پذیر می سازد [۱۱و۲]. در سال های اخیر بسیاری از پژوهشگران ارتباط بین بلورینگی پلی آنیلین و خواص فیزیکی آنیلین را مطالعه کردند و متوجه شدند که قدرت رسانایی نمونه های پلی آنیلین به درجه بلورینگی وابسته است و پلی آنیلین های با بلورینگی خوب در حلال های از قبیل تتراهیدرو فوران و N متیل پیرولیدن حل می شوند [۱۰-۱۲].

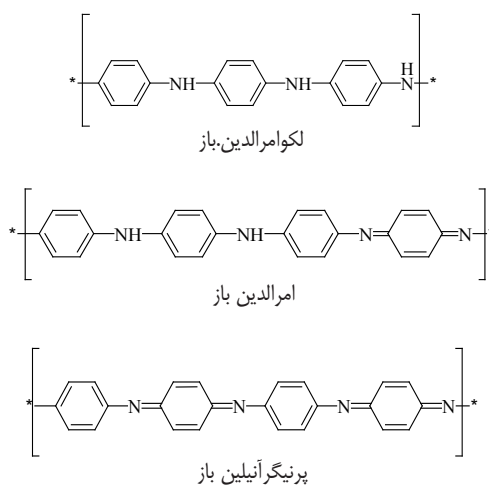
رسانش در جامدها بر اساس نظریه نوار توضیح داده می شود. در پلیمرها نظریه نوار صادق نیست زیرا اتمها به طور کووالانسی به همدیگر پیوند یافته و تشکیل زنجیرهای پلیمری با اثرهای متقابل بین مولکولی ضعیفی می دهند. هدایت ماکروسکوپی نه

ساختار پلی آنیلین شامل گروه های تکرار شونده فنیلن دی آمین و گروه های کینوئید دی ایمین است شکل (a-b) ۲ به ترتیب گروه های تکرار شونده فنیلن دی آمین و گروه های کینوئید دی ایمین را نشان می دهد.



شکل ۲ (a) گروه فنیلن دی آمین (b) گروه کینوئید دی ایمین

مقدار y می تواند از ۱ برای حالت به طور کامل کاهش یافته تا صفر برای حالت به طور کامل اکسید شده تغییر کند. حالت به طور کامل کاهش یافته را لکومرالدین (LB) و حالت به طور کامل کاهش یافته را پر نیگرا آنیلین (PB) می نامند و حالت نیمه کاهش یافته را امرالدین باز (EB) ($y = 0.5$) می نامند، که یک کوپلیمر شامل گروه های کاهش یافته فنیلن دی آمین و گروه های اکسید شده کینوئید دی ایمین است. پلی آنیلین در حالت های متفاوت اکسایشی دارای ویژگی ها و رسانایی های الکتریکی متفاوت و رنگ های متفاوت است. در بین این سه شکل امرالدین باز فرم رسانای پلی آنیلین است و پر نیگرا آنیلین باز ولکومرالدین باز نارسانا هستند. این سه فرم پلی آنیلین در اثر واکنش اکسایش و کاهش به همدیگر قابل تبدیل هستند. شکل ۳ فرم های مختلف پلی آنیلین را نشان می دهد.



شکل ۳ ساختار فرم های مختلف پلی آنیلین

دستگاه‌ها

رسانایی نانو پودرهای آنیلین به وسیله تکنیک چهار نقطه ای (Four probe method) اندازه گیری شد، به این صورت که قرص‌هایی از پودر نانو ذره‌های پلی آنیلین، تحت فشار یک تن در دمای اتاق با ضخامت ۱ میلی متر تهیه شد و سپس رسانایی قرصها در دستگاه اندازه‌گیری شد. طیف FT-IR با استفاده از اسپکتروفوتومتر Nexus ۶۷۰ ساخت کارخانه Nicolet اندازه گیری شد. جذب UV-Vis به وسیله‌ی اسپکتروفوتومتر T8۰ ساخت کارخانه PG اندازه‌گیری شد. برای اندازه گیری رفتار حرارتی پلیمرها از دستگاه DSC (Differential Scanning Calorimetric) شرکت متلر تولوو استفاده شده است، پراش پرتو ایکس پلیمرها با دستگاه Xpert Philips به دست آمده است، برای تشخیص ساختار و اندازه ذره‌ها از دستگاه SEM (Scanning Electron Microscopic) استفاده شده است.

روش‌ها

سنتز نانوذره‌های پلی آنیلین بهینه با استفاده از امواج فراصوت

نمک آنیلینیم با افزایش ۴ میلی لیتر (۰/۰۴۳۹ مول) آنیلین در ۱۰۰ میلی لیتر کلریدریک اسید (۱ مولار) تهیه شد. محلول اکسیدانت با حل کردن ۵ گرم (۰/۰۲۲ مول) آمونیم پراکسی دی سولفات در ۵۰ میلی لیتر آب مقطر تهیه شد. هر دو محلول در دمای ۰ تا ۵°C- قرار داده شدند. محلول نمک در یک بالن ۳ دهانه مجهز به ورودی و خروجی گاز نیتروژن، دستگاه فراصوت و قیف چکاننده ریخته شد. محلول به وسیله‌ی گاز بی اثری، از قبیل ازت گاز زدایی شد تا حباب‌های گاز بی اثر، اکسیژن محلول را حذف کنند، محلول اکسیدانت به صورت قطره قطره در مدت یک ساعت تحت امواج فراصوت با قدرت ۱۰۰ وات (۴۰ کیلو هرتز) به محلول نمک افزوده شد، مخلوط به مدت ۴ ساعت در دمای ۰ تا ۵°C- تحت امواج فراصوت قرار گرفت تا پلیمریزاسیون به طور کامل انجام شود. بعد از ۴ ساعت، پودر سبزرنگی حاصل شد که به وسیله‌ی آب مقطر و متانول بر روی کاغذ صافی شستشو داده شد، سپس رسوب حاصل شده با محلول آمونیاک آندوپ شد تا فراورده خنثی تولید شود و در

تنها به حرکت الکترون‌ها در طول زنجیر بلکه به انتقال الکترون از یک زنجیر به زنجیر دیگر نیز وابسته است. افزایش رسانش برای پلیمرهای هادی به افزایش قابلیت تحرک حاملان بار بستگی دارد. این حاملان بار در اصطلاح دوپانت یا دوپه کننده گفته می‌شوند و فرایندی را که در آن حاملان بار یا دوپه کننده سبب افزایش میزان رسانایی در طول زنجیره پلیمری می‌شوند را دوپینگ گویند. دوپینگ می‌تواند به دو صورت دوپینگ اکسایشی همراه با خروج الکترون از زنجیر پلیمری و دوپینگ پروتونی در اثر تماس با محلول اسیدی انجام گیرد. دوپانت‌ها یا دوپه کننده‌ها را می‌توان به دو دسته تقسیم کرد:

۱. دسته آلی مانند: دودسیل بنزن سولفونیک اسید (DBSA)، پاراتولون سولفونیک اسید (PTSA) و کامفور سولفونیک اسید (CSA).

۲. دسته معدنی مانند: کلریدریک اسید (HCl)، سولفوریک اسید (H₂SO₄)، فسفریک اسید (H₃PO₄). در این مقاله به دلیل مقرون به صرفه بودن و قابلیت بسیار خوب اسید کلریدریک در افزایش میزان رسانایی در طول زنجیره پلیمری از دوپه کننده کلریدریک اسید و از روش دوپینگ پروتونی استفاده شده است [۱۲].

در کارهای مشابهی که به وسیله‌ی سایر پژوهشگران در سال‌های گذشته انجام شده، بررسی مفصلی بر روی شرایط بهینه برای سنتز پلی آنیلین با رسانایی قابل قبول صورت نگرفته است و با عامل‌های دیگری را مورد بررسی قرار دادند [۱۵-۱۹].

در مقاله حاضر ساختار و خواص الکتریکی نانوذره‌های پلی آنیلین سنتز شده با امواج فراصوت با رسانایی بالا مورد بررسی قرار داده و تاثیر وجود گاز بی اثر، زمان واکنش، غلظت کلریدریک اسید و غلظت اکسیدانت در این سنتز مورد مطالعه قرار گرفته اند.

بخش تجربی

مواد

آنیلین دوبار تقطیر شده، آمونیم پراکسی دی سولفات، هیدروکلریدریک اسید، که تمام مواد ساخت شرکت مرک آلمان هستند.

[۱۴-۱۹]. این در حالی است که با رعایت شرایط بهینه در این پژوهش رسانایی نانوذرات پلی آنیلین به مراتب بیشتر به دست آمد. برای تهیه پلی آنیلین با رسانایی خوب در ابعاد نانو فاکتورهای نظیر: وجود گاز بی اثر نیتروژن، مدت زمان قرار گیری واکنش در معرض امواج فراصوت، اسیدیته محیط و نسبت آغازگر به مونومر روی رسانایی پلی آنیلین بررسی شد. لازم به ذکر است قبل از بررسی فاکتورهای ذکر شده در این پروژه ابتدا پلی آنیلین به روش شیمیایی تهیه شد. مقایسه رسانایی پلی آنیلین تهیه شده با همزن مغناطیسی و امواج فراصوت نشان داد که رسانایی پلی آنیلین تهیه شده با استفاده از امواج فراصوت به مراتب بیشتر از پلی آنیلین تهیه شده تحت شرایط همزن مغناطیسی بود، به همین دلیل از امواج فراصوت استفاده شد.

در مرحله نخست اثر گاز بی اثر نیتروژن روی رسانایی پلی آنیلین بررسی شد. اکسیژن موجود در محلول می تواند روی رسانایی پلی آنیلین اثر بگذارد و رسانایی آن را کاهش دهد. به نظر می رسد اکسیژن هوا اکسیده شدن پلی آنیلین را بیشتر و رسانایی آن را کاهش می دهد. نتیجه ها نشان می دهد که در مجاورت گاز بی اثر، رسانایی نانو ذره های پلی آنیلین به مراتب بیشتر از زمانی است که گاز بی اثر وجود ندارد. این در حالی است که در کار سایر پژوهشگران در این زمینه فاکتور اثر گاز بی اثر بر روی میزان رسانایی پلی آنیلین مورد بررسی قرار نگرفته است [۱۴-۱۹].

در مرحله دوم مدت زمان قرارگیری واکنش در معرض امواج فراصوت مورد بررسی قرار گرفت، به این دلیل که افزایش طول مدت قرارگیری واکنش در معرض امواج فراصوت باعث کاهش بلورینگی پلی آنیلین می شود و از آنجایی که بهبود بلورینگی در افزایش رسانایی موثر است افزایش زمان قرارگیری در معرض امواج فراصوت سبب افزایش اندازهی ذره ها می شود. در بررسی زمان پیشرفت پلیمریزه شدن شیمیایی آنیلین مشخص شد که زمان طولانی برای سنتز پلی آنیلین با جرم مولکولی بالا مناسب نیست. راندمان واکنش در زمان ۱ الی ۲۴ ساعت یکسان است اگر چه گران روی بعد از ۴ ساعت کاهش می یابد، بنابراین، پلیمریزه شدن در طی ۴ ساعت کامل شده و زمان بیشتر باعث آب کافت پلی آنیلین

دمای ۵۰ درجه سانتیگراد خشک شد. پلیمر حاصل امرالدین بازی (EB) نام دارد. برای دوپه کردن نمونه ها ۱/۵ گرم امرالدین بازی در ۱۵۰ میلی لیتر کلریدریک اسید (۱ مولار) به مدت ۳ ساعت در دمای اتاق به هم زده شد. سپس نانو ذره های پلی آنیلین دوپه شده، با متانول شستشو داده شد و در دمای ۴۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شد. لازم به ذکر است که راندمان فرآورده بالاتر از ۸۰ درصد به دست آمد.

به دست آوردن اندازه ذرات در مقیاس نانو با استفاده از معادله شرر [۲۱]

اندازهی ذره ها با استفاده از معادلهی شرر که به صورت زیر است مشخص شد، که در آن β پهنای طیف در نصف ارتفاع (FWHM) برحسب رادیان است. افزایش β مبین کوچک تر شدن ابعاد ذره های پودر است. در نتیجه این امر در مرحله های نخستین ساخت ذره ها جهت اصلاح روش های تهیه نانو ذره ها استفاده شده است. D قطر ذره ها برحسب نانومتر است. λ طول موج پرتو X برحسب آنگسترم (A) و θ زاویه پراکندگی است.

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta}$$

نتیجه گیری ها و بحث

شرایط بهینه پلیمریزه شدن آنیلین برای تهیه پلی آنیلین با رسانایی خوب در ابعاد نانو

در مقاله ها شرایط بهینه پلیمریزه شدن آنیلین برای تهیه پلی آنیلین با رسانایی خوب در ابعاد نانو به روش شیمیایی تحت امواج فراصوت و همزن مغناطیسی گزارش شده ولی در این مقاله ها اثر فاکتورهای چون وجود گاز بی اثر، مدت زمان قرارگیری واکنش در معرض امواج فراصوت و همچنین نسبت آغازگر به مونومر و بررسی علل و عامل های موثر در افزایش میزان رسانایی پلی آنیلین و در نتیجه آن بهبود بلورینگی پلی آنیلین مورد بررسی مفصل قرار نگرفته است و همچنین میزان رسانایی پلی آنیلین های سنتز شده در سایر مقاله ها در بالاترین میزان ۲۰ S/Cm گزارش شده است

نتیجه رسانایی پلیمر تولید شده کاهش می یابد. در مقدارهای بالای آغازگر، فوق اکسایش صورت می گیرد. نتیجه‌های موجود نشان داد که بهترین مقدار نسبت آغازگر به مونومر وقتی است که این نسبت برابر با ۱/۲۵ باشد. لازم به ذکر است که پلیمریزه شدن پلی آنیلین تحت دمای ۰ تا ۵°C انجام شد. تأثیر دمای واکنش در رسانایی و خواص الکتروشیمیایی پلی آنیلین در پیش به‌وسیله‌ی پژوهشگران دیگر مورد بررسی قرار گرفته است و مشخص شده که پلیمرهای سنتز شده در دمای پایین، رسانایی الکتریکی بالاتری از خود نشان می دهند. هم چنین در پلیمریزه شدن شیمیایی با کاهش دما تا دمای ۵°C- ناروانی پلیمر به دست آمده افزایش می یابد. با کاهش دما تا ۱۰°C- گران روی پلیمر کاهش می یابد اگر چه سرعت پلیمریزه شدن همچنان بالا است. کاهش گران روی با کاهش دما شاید به دلیل رسوب کردن نمک آنیلینیم هیدروکلرید باشد. کاهش بیشتر دما به دلیل محدودیت حلالیت آمونیم پر سولفات در محلول آبی امکان پذیر نیست. بنابراین، بهترین دما در پلیمریزه شدن شیمیایی آنیلین به‌وسیله‌ی آمونیم پر سولفات دمای بین ۰ تا ۵°C- است [۱]. کلیه نتیجه‌ها در جدول ۱ آورده شده اند. این نتیجه‌ها مربوط به میانگین نتیجه‌های حدود ۱۰ نمونه است نتیجه‌های به دست آمده در جدول ۱ با نتیجه‌های به دست آمده در سایر مقاله‌های چاپ شده نشان دهنده این نکته است که تحت شرایط بهینه ذکر شده در این پروژه نانوذره‌های پلی آنیلین با رسانایی بسیار خوب و بلورینگی مناسب به دست می آید و این درحالی است که در پروژه‌های مشابه فاکتورهای ذکر شده مورد بررسی مفصل قرار نگرفته و رسانایی پلی آنیلین به دست آمده در این مقاله‌ها کمتر از کار حاضر است.

شکل ۴ a طیف FT-IR پلی آنیلین دوپه نشده را نشان می دهد، در این طیف جذب گستره‌ی 3432 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی N-H است، و جذب گستره‌ی $1650-1560 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاش‌های خمشی N-H است. جذب 1560 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کینویدی و جذب گستره‌ی 1148 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های بنزویدی است. جذب موجود در ناحیه 1132 cm^{-1} مشخصه جذب ارتعاش‌های $N=Q=N$ (بر حلقه کینویدی دلالت دارد) است. مد کششی C-N آروماتیک در 1298 cm^{-1} ظاهر

تولید شده می شود. برای کاهش زمان واکنش از کاتالیزورها یا کمک اکسید کننده‌ها جهت تسریع پلیمریزاسیون استفاده می شود که ضمن کاهش زمان واکنش، پلی آنیلین با وزن مولکولی بالا و خواص الکتریکی و مکانیکی مناسب تهیه می شود.

در این مرحله پلی آنیلین‌ها در مدت زمان‌های ۲، ۴ و ۶ ساعت در معرض امواج فراصوت سنتز شدند. نتیجه‌ها نشان داد که بهترین رسانایی پلی آنیلین در مدت زمان ۴ ساعت در معرض امواج فراصوت بوده است. با مقایسه این نتیجه با نتیجه‌های سایر پژوهشگران در این زمینه در واقع ما ضمن بهینه کردن مدت زمان واکنش، پلی آنیلینی با رسانایی بالا را سنتز کردیم [۵ و ۱۴].

در مرحله سوم شاخص اسیدیته محیط بر رسانایی پلی آنیلین بررسی شد. در پلیمریزه شدن آنیلین به وسیله‌ی اسیدهای متفاوت مشخص شد که گران روی محلول به نوع اسید و غلظت آن بستگی دارد. اگر غلظت در گستره‌ی ۲-۱/۲ مولار باشد گران روی بالا خواهد بود. در pH بالاتر از ۴، پلیمر به دست آمده دارای گران روی کمی خواهد بود در صورتی که در pH کمتر از ۴، رسانایی الکتریکی و راندمان واکنش بدون تغییر می ماند. هم چنین نوع اسید به دلیل تفاوت در وزن مولکولی آنیون مخالف باعث تغییر در گران روی می شود. در این مرحله پلی آنیلین‌های در محیط‌های با غلظت ۰/۵، ۱ و ۱/۵ مولار کلریدریک اسید تهیه شدند. نتیجه‌ها نشان داد که بهترین رسانایی پلی آنیلین در غلظت ۱ مولار به دست می آید. باید به این نکته توجه داشت که با افزایش میزان غلظت اسید (بالاتر از ۱ مولار) رسانایی و بازده واکنش کاهش می یابد علت این مطلب را می توان چنین بیان کرد که افزایش غلظت اسید (بالاتر از ۱ مولار) سبب افزایش میزان آب کافت زنجیره‌های پلیمری می شود و جرم مولکولی پلیمر را کاهش می دهد لذا رسانایی نیز کاهش می یابد. نتیجه این مرحله قابل مقایسه با نتایج سایر مقالات چاپ شده در این زمینه است [۱۳].

در مرحله چهارم یا مرحله پایانی شاخص نسبت آغازگر به مونومر بررسی شد، غلظت واکنش دهنده‌ها یکی از عامل‌های مؤثر در هدایت پلیمر سنتز شده است. اگر مقدار اکسید کننده بیش از اندازه باشد در این صورت اکسایش بیشتر پلی آنیلین اتفاق می افتد در

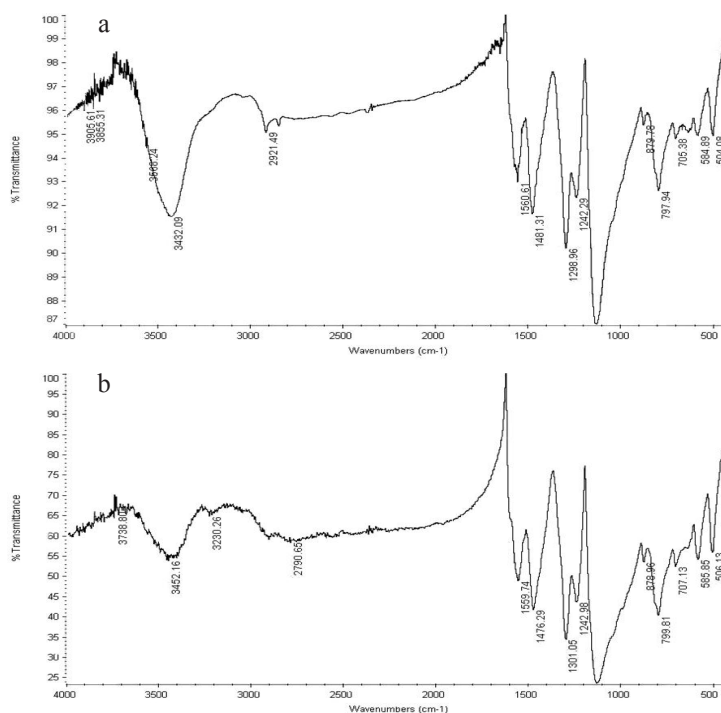
جدول ۱ نتایج فاکتورهای موثر در سنتز نانو ذرات پلی آنیلین تحت امواج فراصوت

رسانایی S/Cm	نسبت آغازگر به مونومر (گرم)	غلظت اسید کلریدریک (مولار)	زمان قرارگیری در معرض امواج فراصوت (ساعت)	وجود گاز نیتروژن	نمونه
۱۰/۴۴۵	۱	۱/۵	۶	-	۱
۱۰/۷۷۹	۱	۱/۵	۶	+	۲
۱۸۰/۷۴	۱	۱/۵	۴	+	۳
۱۸۰/۱۹	۱	۱/۵	۲	+	۴
۱۹۰/۲۵	۱	۱	۴	+	۵
۱۶/۴۳۵	۱	۲	۴	+	۶
۲۳/۴۶۷	۱/۲۵	۱	۴	+	۷

N-H است. جذب در گستره‌ی 1559 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کینویدی و جذب در گستره‌ی 1476 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های بنزویدی است. جذب موجود در ناحیه 1132 cm^{-1} مشخصه جذب ارتعاش‌های $\text{N}=\text{Q}=\text{N}$ (Q بر حلقه کینویدی دلالت دارد) است. شیوه‌ی کششی C-N آروماتیک در 1301 cm^{-1} ظاهر می‌شود و جذب موجود در گستره‌ی $506\text{--}1718\text{ cm}^{-1}$ به ارتعاش‌های C-H

می‌شود و جذب موجود در گستره‌ی $504\text{--}1718\text{ cm}^{-1}$ به ارتعاش‌های خمشی C-H خارج از صفحه حلقه بنزن ۴ و ۱ دو استخلافی مربوط می‌شود.

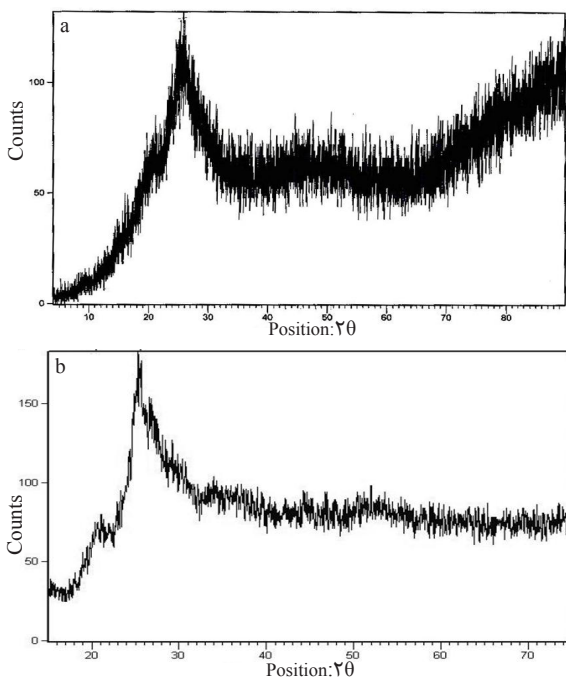
شکل ۴ b طیف FT-IR پلی آنیلین دوپه شده را نشان می‌دهد، جذب ناحیه 3452 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی N-H است و جذب گستره‌ی $1650\text{--}1559\text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاش‌های خمشی



شکل ۴ طیف FT-IR -a پلی آنیلین نشده و -b پلی آنیلین دوپه شده

ایمین (۶۳۰ nm) و پیک آمین (۳۳۰ nm) نیز مشهورند [۲۰]. نوار جذبی موجود در طول موج ۳۳۰ nm حتی بعد از کاهش کامل امرالدین به لکوامرالدین باقی می ماند. بنابراین، این نوار جذبی باید از جهش‌های انتقال حلقه بنزنوییدی ایجاد شده باشد. مقایسه نوار UV-Vis مربوط به پلی آنیلین دوپه نشده و دوپه شده نشان می دهد که در نوار پلی آنیلین دوپه شده به دلیل افزایش سطح دوپینگ، پلی آنیلین در طول موج های بالاتر جذب پهن تری را نشان می دهد.

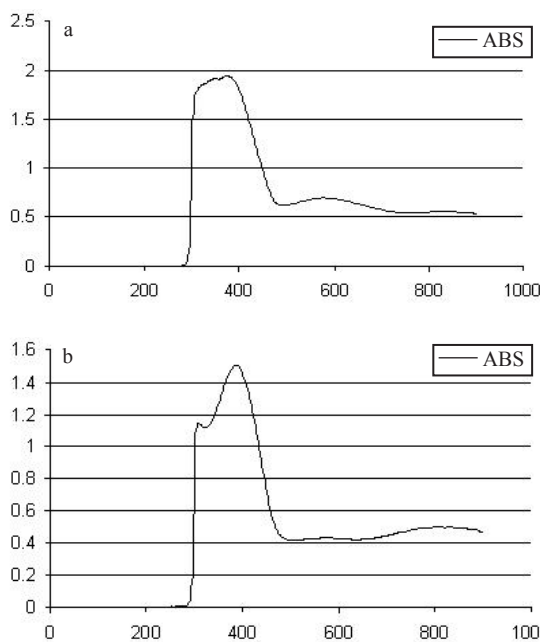
شکل ۶a و ۶b به ترتیب الگوهای XRD پلی آنیلین سنتز شده با استفاده از همزن مغناطیسی و امواج فراصوت را نشان می دهند. مقایسه دو شکل نشان می دهد که شدت پیک‌های مشاهده شده در $2\theta = 25^\circ$ یکسان است ولی در طیف XRD پلی آنیلین سنتز شده با استفاده از امواج فراصوت پیک کوچکی در ناحیه $20^\circ / 43^\circ$ دیده می شود، در نتیجه بلورینگی پلی آنیلین سنتز شده تحت تابش امواج فراصوت تغییر محسوسی کرده است. با توجه به شکل ۶ و با استفاده از معادله شرر می توان به طور تقریبی قطر ذره‌های پلی آنیلین را با استفاده از داده‌های XRD محاسبه کرد. اندازه‌ی قطر تقریبی



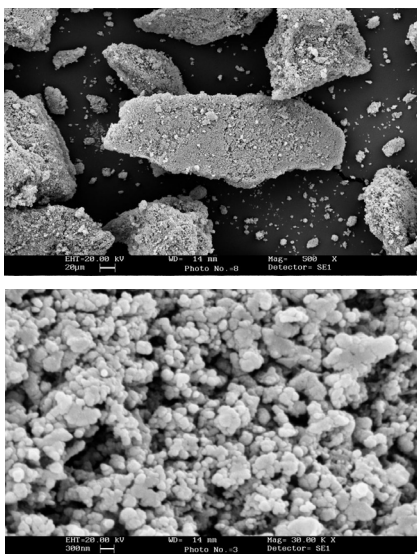
شکل ۶ طیف XRD پلی آنیلین سنتز شده با a- همزن مغناطیسی و b- امواج فراصوت

خمشی خارج از صفحه حلقه بنزن ۴ و ۱ دو استخلافی مربوط می شود. طیف پلی آنیلین های داده شده با طیف سایر مقاله ها در این زمینه مشابهت دارد. مقایسه این دو طیف به خوبی نشان می دهد که در طیف FT-IR پلی آنیلین دوپه شده به دلیل افزایش سطح دوپینگ، جذب در گستره‌ی 3452 cm^{-1} پهن تر از پلی آنیلین دوپه نشده است که حکایت از افزایش میزان تبادلات الکترونی در سطح پلی آنیلین دوپه شده دارد [۲۰].

شکل ۵a و ۵b به ترتیب طیف UV-Vis پلی آنیلین دوپه نشده و دوپه شده را نشان می دهد در این نوار پلی آنیلین امرالدین بازی یک نوار جذبی در طول موج ۳۳۰ nm و نوار جذبی دیگر در طول موج ۶۳۰ nm نشان می دهد. جذب در طول موج کوتاه تر به جهش‌های انتقال $\pi-\pi^*$ حلقه بنزنوییدی و جذب طول موج بالاتر به جهش از بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده بنزنوییدی $\pi_q \text{ HOMO}$ به پایین ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده حلقه کینوییدی $\pi_q \text{ LUMO}$ نسبت داده می شود. بنابراین، وجود دو پیک به وجود دو حلقه نا معادل در زنجیر پلیمری (حلقه بنزنوییدی و کینوییدی) نسبت داده می شود. از این رو، این پیک ها به پیک



شکل ۵ طیف UV-Vis a- پلی آنیلین دوپه نشده و b- پلی آنیلین دوپه شده



شکل ۸ تصاویر SEM پلی آنیلین سنتز شده

نتیجه گیری

نانوذره‌های پلی آنیلین با رسانایی قابل توجه تحت شرایط بهینه در مجاورت امواج فراصوت به روش اکسایش شیمیایی با استفاده از آمونیم پراکسی دی سولفات به عنوان آغازگر سنتز شد. نتیجه‌های به‌دست آمده نشان داد که وجود گاز بی اثر، غلظت محیط اسیدی، مدت زمان قرارگیری در معرض امواج فراصوت و نسبت آغازگر به مونومر در افزایش رسانایی پلی آنیلین و در شکل‌گیری اندازه ذره‌های پلی آنیلین موثر هستند.

مراجع

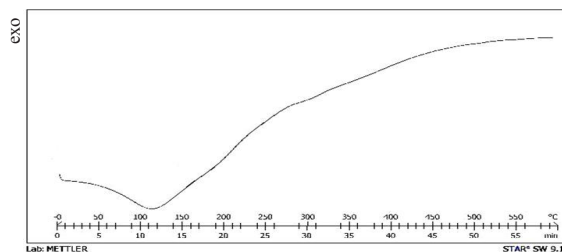
- [1] Liu, H; Hu, X. B; Wang, J. Y; Boughton, R. I; Effect of elevated temperature on the reactivity and structure of polyaniline; *Macromolecules* ; 35, 7575-7581; 2002.
- [2] Raji, M; Yang; Benjamin, R; Application of Solid-State NMR To Characterize the Interaction of Gel Inhibitors with Emeraldine Base Polyaniline; *Macromolecules*; 35,5565-5569; 2002.
- [3] Pouget, J. P; X-ray Structure of Polyaniline; *Macromolecules*; 24, 779-789; 1991.
- [4] Chan, H.S; Ho, P.K; Polyanilines Doped with Phosphonic Acids: Their Preparation and Characterization *Macromol-*

ذره‌های پلی آنیلین با توجه به اطلاعات به‌دست آمده از دستگاه XRD در جدول ۲ آورده شده‌اند.

جدول ۲ اطلاعات مربوط به XRD پلی آنیلین سنتز شده با امواج فراصوت

پیک (2θ)	ارتفاع پیک	پهنای در نصف ارتفاع پیک (nm)	قطر ذره‌ها
۲۰/۴۳	۲۴/۴۰	۰/۹۴	۸/۵۸
۲۵/۶۰	۹۵/۷۸	۰/۵۵	۱۴/۷۹

شکل ۷ منحنی ترموگرام DSC پلی آنیلین دوپه شده را نشان می‌دهد. پیک گرماگیر ظاهر شده در 107°C به تبخیر آب در ساختار پلیمر نسبت داده می‌شود. شروع تخریب حرارتی پلیمر در 189°C اتفاق می‌افتد [۲۲ و ۲۳].



شکل ۷ طیف DSC پلی آنیلین دوپه شده

شکل ۸ تصویرهای SEM پلی آنیلین سنتز شده را نشان می‌دهد، در این تصویرها اندازه‌ی نانو ذره‌های پلی آنیلین به‌طور تقریبی حدود ۱۵۰-۱۰۰ نانومتر برآورد شده است، و این داده‌ها اثبات می‌کند که پلی آنیلین سنتز شده با استفاده از امواج فراصوت تحت سیستم گاز بی اثر ازت در مقیاس نانو است. با مقایسه نتیجه‌های به‌دست آمده از طیف XRD و نتیجه‌های به‌دست آمده از SEM می‌توان نتیجه‌گیری کرد که ابعاد در مقیاس نانو هستند. البته در بین ذره‌های پلی آنیلین سنتز شده ذره‌هایی با ابعاد ۸/۵۴ و ۱۴/۷۹ و بزرگتر از ۱۵۰ نانومتر نیز مشاهده می‌شود لیکن در این مقاله سعی شده نانو بودن پلی آنیلین سنتز شده مورد بررسی قرار گیرد و از شرح دادن جزئیات بیشتر صرف نظر شده است.

- nescu, M; Thin films of polyaniline deposited by MA-PLE technique; Applied Surface Science; 253, 7711-7714; 2007.
- [18] Guven, O; Radiation induced conductivity control in polyaniline blended composites; Radiation Physics and Chemistry; 76, 1302-1307; 2007.
- [19] Erdem, E; Karakisla, M; Sacak, M; The chemical synthesis of conductive polyaniline doped with dicarboxylic acids; European Polymer Journal; 40, 785-791; 2004.
- [20] Najafi Moghadam, P; Khalafy, J; Taheri, T; Sonochemical synthetic methods to produce functionalized conducting copolymers; Polymer for Advanced Technology; 21, 235-243, 2009.
- [21] Jeon, H.J; Yi, S.C; Oh, S.G; Preparation and antibacterial effects of Ag-SiO₂ thin films by sol-gel method; Biomaterials; 24, 4921-4928; 2003.
- [22] Cho, M. S; Park, S.Y; Hwang, J.Y; Choi, H. J; Synthesis and electrical properties of polymer composites with polyaniline nanoparticles; Materials Science and Engineering; 24, 15-18, 2004.
- [23] Xu, Y; Dai, L; Chen, J; Gal, J.Y; Wu, H; Synthesis and characterization of aniline and aniline-o-sulfonic acid copolymers; Eur. Polym. J; 43, 2072-2079, 2007.
- ecules; 27, 2159-2164; 1994.
- [5] Tran, H; Ian, N; Julio, M; Arcy, D; Tsang, H; Wang, Y; Benjamin, R; Synthesis of Dendritic Polyaniline Nanofibers in a Surfactant Gel; Macromolecules; 41, 7405-7410; 2008.
- [6] Ginic-Markovic, M; Janis, G; Cervini, R; George, P; Ultrasonic Irradiation: A Novel Approach To Prepare Conductive Polyaniline/Nanocrystalline Titanium Oxide Composites; Chem. Mater; 18, 6258-6265; 2006.
- [7] Cho, J-S; Sato, S; Takeoka, S; Tsuchida, E; Synthesis of disulfide-containing aniline and copolymerization with aniline; Macromolecules; 34, 2751-2756; 2001.
- [8] Chio, N.R; Epstein, A.J; A Simple Approach to Control the Growth of Polyaniline Nanofibers; Synth. Met; 153, 69; 2005.
- [9] Hung, J.X; Kaner, R.B; Nanofiber formation in the chemical polymerization of aniline: a mechanistic study; Chem. Int. Ed; 43, 5817-5821; 2004.
- [10] Alan, R; Hopkins, R; John, R; Crystallization of Conducting Polymer Networks in Polymer Blends; Macromolecules; 33, 5221-5226; 2000.
- [11] My, T; Nguyen, Kasai, P; James, L; Miller, F; Arthur, F; Dia Diad.; Synthesis and Properties of Novel Water-Soluble Conducting Polyaniline Copolymers; Macromolecules; 27, 3625-3631, 1994.
- [12] Moon, H.S; Park, J. K; Synthesis and Spectroscopic Characterization of the Copolymers of Aniline and Aniline Derivatives with Poly (ethylene oxide) Chains at the 3-Position; Macromolecules; 31, 6461-6468; 1998.
- [13] Stejskal, J; Gilbert, R.G; Polyaniline preparation of conducting polymer; Pure App. Chem; 74, 857-867; 2002.
- [14] Jin Kim, B; Seong Geun, O; Moon Gyu, H; Seung Soon, I; Preparation of polyaniline nano particles in micellar solution as polymerization medium; Langmuir; 16, 5841-5845; 2000.
- [15] Swapna Rao, P; Sathyanarayana, D. N; Palaniappan, S; Polymerization of aniline in an organic peroxide system by the inverted emulsion process; Macromolecules; 35, 4988-4996; 2002.
- [16] Amarnath, C.A; Palaniappan, S; Polyaniline doped by a new class of dopant synthesis and characterization; Polym. Adv. Technol; 16, 420-424; 2005.
- [17] Constantinescu, C; Scaisoreanu, N; Moldavan, A; Di-

Optimization condition for the synthesise of polyaniline nanoparticles by chemical oxidation polymerization under ultrasonic irradiation and inert gas

Ehsan Nazarzadeh Zareh

Department of Chemistry, faculty of science, Urmia university, Urmia, Iran

Received April 2010, Revised June 2010, Accepted June 2010

Abstract: The aim of this work is to synthesis a polyaniline with high conductivity by chemical oxidative polymerization under ultrasonic irradiation. The aniline chemical polymerization carried out by addition of initiator such an ammonium peroxydisulfate (APS) in aqueous medium under ultrasonic irradiation in inert atmosphere. The influence of synthesis conditions such as the duration of reaction time, concentration of the oxidant, concentration of HCl and presence of air atmospher or inert gas in the obtained polyaniline were investigated. The optimum conditions for the synthesis of polyaniline with better conductivity were determined. Our results demonstrate that polyaniline conductivity depends on the conditions such as, concentration of HCl, presence of oxygen in the reaction medium and monomer molar ration of the initiator. The optimum molar ration of the initiator to the monomer aniline is 2.5:2. The electrical conductivity of polyaniline synthesis by optimized condition was 23.46 S/cm measured at -5 - 0 °C. The obtained polyaniline characterized by FT-IR, UV-Vis, XRD, DSC and SEM.

Keywords: *Polyaniline; Conductive polymers; Ultrasonic irradiation; Inert gas*