

بررسی فعالیت سطحی و تعیین مقدار رسانایی پلی آنیلین عامل دار شده‌ی محلول در آب

محمد شفیعی^۱، بهشته سهرابی^{۲*} و افسانه ملاحسینی^۳

۱- کارشناس ارشد شیمی فیزیک، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران
۲- استادیار شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران
۳- استادیار شیمی تجزیه، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

دریافت: شهریور ۱۳۹۲، بازنگری: مهر ۱۳۹۲، پذیرش: آبان ۱۳۹۲

چکیده: پلی آنیلین محلول در آب به وسیله‌ی سولفون‌دار کردن پلی آنیلین با یون‌های با بار مخالف متفاوت سنتز می‌شود. در این مقاله نمک امراال‌دین با یون با بار مخالف Cl^- با استفاده از کلرو سولفونیک اسید به پلیمر عامل‌دار شده‌ی محلول در آب تبدیل می‌شود. در این مقاله ابتدا به روش سنتز این پلیمر و شناسایی آن پرداخته می‌شود و سپس فعالیت سطحی این پلیمر مورد بررسی قرار می‌گیرد. سپس با استفاده از طیف‌بینی بازتاب انتشار به بررسی مقدار رسانایی این پلیمر پرداخته می‌شود.

واژه‌های کلیدی: پلی آنیلین، پلی آنیلین محلول در آب، سنتز، فعالیت سطحی

مقدمه

پلی آنیلین‌های زیادی هستند که در حالت رسانا محلول در آب هستند. برخی از این پلیمرها عبارتند از: پلی (اورتو- آمینو- بنزین فوسفونیک اسید) (PABPA) [۹]، پلی (۲- متوکسی آنیلین -۵- سولفونیک اسید) (PMAS) [۱۰ و ۱۱] و پلی (آنیلین -CO-N- پروپان سولفونیک اسید - آنیلین) (PAPSAH) [۱۲ و ۱۳] که تاکنون گزارش شده‌اند. به هر حال PAPS AH جامد، به‌طور مستقیم در آب حل نمی‌شود و برای حل شدن نیاز به دوپه شدن دوباره‌ی این پلیمر در حلال‌های آلی است. برای سنتز PABPA و PMAS نیاز به جانشینی‌های مربوط در مونومر آنیلین است که این فرایند به نوبه‌ی خود سخت و دشوار است و برای سنتز صحیح این پلیمرها نیاز به مونومرهای که به‌طور کامل پوشش داده شده‌اند نیز است. فرایند پلیمر کردن چنین مونومری دشوار و

پلی آنیلین [۱ تا ۳] دارای پایداری بیش‌تری نسبت به دیگر پلیمرهای رساناست. این پلیمر در برخی از حلال‌ها به جز آب، به صورت جزیی حل می‌شود. [۴ تا ۶] اپستین^۱ و همکارانش [۷ و ۸] پلی آنیلین دوپه شده با سولفونیک اسید (SD-SPAN)، ناشی از واکنش امراال‌دین^۲ بازی و سولفوریک اسید را گزارش کردند. اگرچه دوپه کردن خارجی پلی آنیلین سولفون شده (ED-SPAN) در مقابل فرایند جدایی دوپانت^۳ مقاومت خوبی از خود نشان می‌دهد، اما در آب حل نمی‌شود. این پلیمر در حلال‌های آلی حل می‌شود اما رسانایی قابل توجهی از خود نشان نمی‌دهد و عایق است. در نتیجه برای به‌دست آوردن فیلم رسانای SD-SPAN، دوپه کردن دوباره این پلیمر در حلال‌های قلیایی ضروری است.

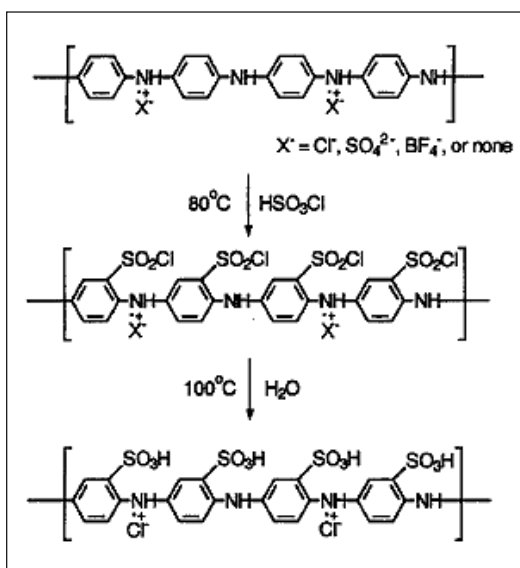
1. Epstein

2. Emeraldine

3. Undoping process

بر روی هم‌وزن مغناطیسی در حال هم خوردن بود. پس از این مرحله محلول مذکور به مدت ۵ ساعت ثابت باقی ماند. در این مدت، یک رسوب چسبناک سبز تیره تشکیل و پس از گذراندن زمان لازم با فیلتر جدا شد و در ۱۰۰ میلی لیتر آب دیونیزه به حالت معلق در آمد. سپس به مدت ۴ ساعت در حمام ۱۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد گرما داده شد. این مرحله برای انجام آب‌کافت است که طی آن گروه‌های کلرو سولفون به کلروسولفونیک اسید تبدیل می‌شوند و این گروه عاملی دلیل حلالیت ED-SPAN است. پس از این مرحله رسوب سبز تیره با صاف کردن از محلول جدا و برای چند مرتبه با استون شست و شو داده شد. سپس در دمای ۶۰ درجه‌ی سانتی‌گراد در آون خلاء گرما داده شد تا از گونه‌های اضافی پاک شود. استفاده کردن از تمام امرا ل‌دین‌ها با یون‌های بار مخالف متفاوت نتیجه‌ی مشابهی را داشت. در نهایت گونه‌ی به‌دست آمده ED-SPAN بود. پس از تمامی این مراحل، پلیمر مورد نظر برای بررسی‌های سنجش کشش سطحی و تعیین مقدار رسانایی آماده‌سازی شد.

مراحل سنتز پلی‌آنیلین عامل‌دار شده در شکل ۱ به صورت شماتیک نشان داده شده است.



شکل ۱ نمایش ساده از مراحل سنتز ED-SPAN

کمی پیچیده است. این بدین منظور است که روش ساده‌ای برای تولید پلی‌آنیلین دوپه شده‌ی محلول در آب تاکنون گزارش نشده است [۱۴].

در این مقاله ابتدا روشی ساده برای سنتز این پلیمر ارائه می‌شود که پلی‌آنیلین محلول در آب از طریق دوپه کردن خارجی پلی-آنیلین سولفونه شده (ED-SPAN) سنتز می‌شود. پس از آن به بررسی فعالیت سطحی و مقدار رسانایی آن پرداخته خواهد شد. این پلیمر رسانا با حلالیت به نسبت مناسب در آب می‌تواند به عنوان یک فراورده صنعتی قلمداد شود.

بخش تجربی

مواد مصرفی

- آنیلین ساخت شرکت مرک آلمان با خلوص ۹۸٪
- آمونیم پرسولفات $[(NH_4)_2S_2O_8]$ ساخت شرکت مرک آلمان با خلوص ۹۸٪
- هیدروکلریک اسید (HCl) ساخت شرکت مرک آلمان با خلوص ۳۷٪
- کلروسولفونیک اسید (HSO₃Cl) ساخت شرکت مرک آلمان با خلوص ۹۸٪
- دی‌کلرو اتان (DCE) ساخت شرکت مرک آلمان با خلوص ۹۸٪

روش سنتز پلی‌آنیلین عامل‌دار شده

نمک امرا ل‌دین با اکسایش شیمیایی مونومر آنیلین با استفاده از اکسنده‌ی آمونیم پراکسی دی سولفات $(NH_4)_2S_2O_8$ در محیط اسیدی سنتز شده است. [۱ تا ۳] سولفونه کردن نمک امرا ل‌دین به صورت زیر انجام شد.

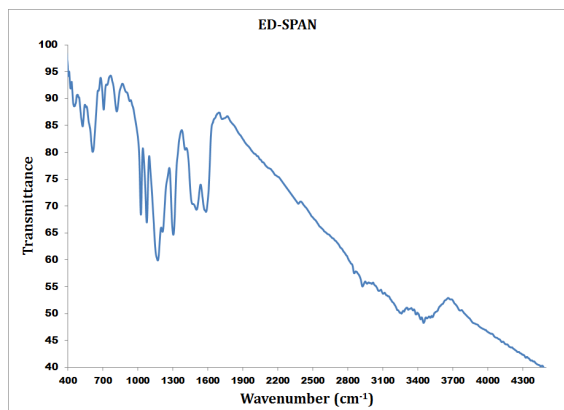
مقدار ۲ گرم از پودر امرا ل‌دین در ۵۰ میلی لیتر ۲۰۱- دی کلرواتان پراکنده و تا دمای ۸۰ درجه‌ی سانتی‌گراد گرم شد. مقدار ۵ گرم از کلروسولفونیک اسید با ۴ میلی لیتر ۲۰۱- دی کلرواتان رقیق و در مدت ۳۰ دقیقه به آرامی به محلول امرا ل‌دین پراکنده شده در ۲۰۱- دی کلرواتان افزوده شد. در تمام این مدت محلول

روش اندازه‌گیری کشش سطحی

ضخامت فیلم‌ها کار آسانی است. به هر حال، در نمونه‌های کلوییدی، اثر پراکندگی در مناطق سطحی که در معرض نور قرار گرفته‌اند افزایش می‌یابد. در حالت عادی برخورد و تابش نور، نور پخش شده به عنوان نور جذب شده به حساب می‌آید و روش جذب نوری، توانایی تشخیص بین این دو پدیده را ندارد. به بیان دیگر فراهم کردن نمونه‌های پودری به جای نمونه‌های فیلم نازک و کلوییدی رایج است و بیشتر در طیف‌بینی UV-Vis، نمونه‌ها در یک محیط مایع مانند آب، اتانول یا متانول حل و یا پراکنده می‌شوند. اگر اندازه‌ی ذرات نمونه به اندازه‌ی کافی کوچک باشند، ذرات رسوب کرده و تفسیر طیف جذبی بسیار مشکل خواهد شد. به بیان دیگر برای دور شدن از این مشکلات، استفاده از روش طیف‌بینی بازتابش انتشاری (DRS) مطلوب است که به UV جامد نیز معروف است [۲۰].

نتیجه‌ها و بحث

پیش از بررسی فعالیت سطحی پلیمر و مقدار رسانایی، ابتدا طیف جذبی IR پلیمر بررسی می‌شود و پس از آن طیف جذبی UV-Vis محلول پلیمر ارایه می‌شود. همان‌طور که در شکل ۲ مشخص است ساختار طیف IR مورد نظر به صورت زنگوله‌ای شکل است که این نکته نشان‌دهنده‌ی ساختار پلیمری است. در ساختار طیفی پلیمر، یک پیک به‌طور کامل مشخص و واضح وجود دارد که به حالت زنگوله‌ای درآمدن است.



شکل ۲ طیف جذبی IR مربوط به ED-SPAN

اندازه‌گیری‌های کشش سطحی یکی از روش‌های معمول برای تخمین CMC و همچنین تعیین عامل‌های سطح است. مزیت این روش، بررسی همزمان دو فاز میسلی و تک لایه است. کشش سطحی با تعریفی متداول مقدار نیرویی است که از طرف توده مایع بر سطح وارد می‌شود.

از آنجایی‌که نیروهای وارد بر مولکول‌ها در توده محلول در تمام جهات یکسان است، برآیند کل نیروهای وارد بر یک مولکول صفر است. واحد کشش سطحی در دستگاه SI، J/m^2 و در CGS، erg/cm^2 است که واحدهای انرژی بر سطح هستند.

در این مقاله اندازه‌گیری‌های کشش سطحی با استفاده از دستگاه کشش‌سنج سیگما ۷۰۰ انجام شد. از بین روش‌های متفاوت اندازه‌گیری کشش سطحی (حلقه، صفحه و قطره)، روش حلقه برای اندازه‌گیری‌ها به‌کار گرفته شد.

پس از آماده‌سازی دستگاه، برای درجه‌بندی دستگاه و اطمینان از تمیز بودن ظرف نمونه و حلقه، ابتدا در داخل ظرف نمونه، ۲۵ میلی‌لیتر آب دو بار تقطیر ریخته شد و کشش سطحی آن اندازه‌گیری شد. سپس از هر نمونه محلول‌های مادر با غلظت مشخص تهیه شد، آن‌گاه با استفاده از سرنگ هاملتونی حجم معینی از محلول‌ها به ۲۵ میلی‌لیتر از حلال که درون ظرف نمونه دستگاه ریخته شده بود، افزوده شد. پس از ۱۵ ثانیه هم‌زدن محلول با هم‌زن مغناطیسی، کشش سطحی نمونه‌ها اندازه‌گیری شد. این روند آن‌قدر تکرار شد تا جایی که نمودار به‌دست آمده که به‌طور همزمان در جین آزمایش قابل رؤیت و پیگیری است، به ناحیه مسطح بعد از نقطه CMC برسد.

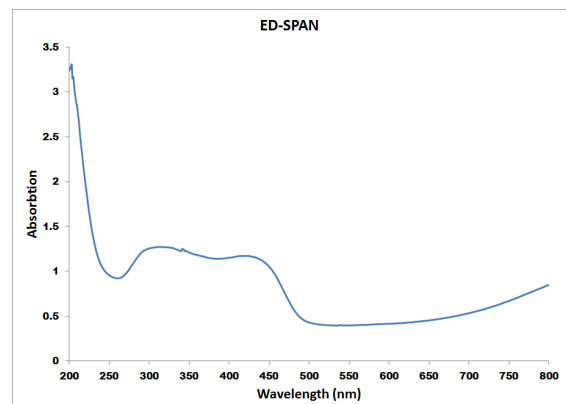
روش بازتابش انتشاری^۱

شکاف انرژی (E_g)، یکی از ویژگی‌های مهم نیم‌رساناهاست که کاربرد آن‌ها را در صنایع گوناگون تعیین می‌کند [۱۵ تا ۱۸]. طیف‌بینی جذبی UV-Vis بیشتر برای توصیف فیلم نازک نیم رساناها مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۹]. به دلیل مقدار کم پراکندگی در فیلم‌های نازک، استخراج مقدار E_g از طیف جذبی آن‌ها با دانستن

در این مقاله برای بررسی فعالیت سطحی، از دستگاه کشش‌سنج استفاده شده است. روش مورد استفاده در این دستگاه نیز روش حلقه است. مقدار ۵۰ میلی‌لیتر آب یون‌زدایی شده در ظرف مخصوص دستگاه به عنوان مرجع ریخته شد و گونه‌ی مورد آزمایش به این ظرف افزود شد. برای این منظور مقدار مشخصی از پلیمر با غلظتی مشخص در آب حل شد. سپس به آرامی محلول پلیمری با حجم مشخص، به ۵۰ میلی‌لیتر آبی که به عنوان معیار در ظرف مخصوص دستگاه بود، افزوده شد. در هر بار افزودن محلول، کشش سطحی آب و مقدار کاهش آن ثبت می‌شد و در نهایت نمودار مربوط رسم شد. در شکل ۴ نمودار کشش سطحی ED-SPAN قابل مشاهده است. همان‌طور که در نمودار کشش سطحی دیده می‌شود، شیب تغییرات قابل توجه نیست. به عبارت دیگر برای این که عنوان فعالیت سطحی را به ترکیبی نسبت دهیم، باید کشش سطحی آب خالص را (۷۰ N/m تا ۷۲ N/m) را حداقل ۲۰ واحد کاهش دهد. همان‌طور که در نمودار کشش سطحی دیده می‌شود با افزودن مقدار مشخصی از پلیمر کشش سطحی آب تغییر چندانی نمی‌کند. پس از افزودن‌های زیاد، کشش سطحی آب به آرامی کاهش می‌یابد و شیب این تغییرات کم است. با توجه به ساختار پلیمر ED-SPAN، عاملی که باعث می‌شود این پلیمر در آب حل شود گروه‌های عاملی SO_3H است و زنجیره‌ی پلیمری که از حلقه‌های بنزنی با یک پیوند نیتروژنی تشکیل شده است درحقیقت قسمت آب‌گریز پلیمر است. پس از این که غلظت پلیمر رسانا در هر بار افزودن به آرامی افزایش می‌یابد، رشته‌های پلیمری بر اثر برهم‌کنش‌های جاذبه‌ای $\pi-\pi$ به یکدیگر نزدیک شده و پس از این که غلظت پلیمرها به حد قابل توجهی رسید، این رشته‌های پلیمر به دور یکدیگر پیچیده شده و به سطح آب می‌آیند. دلیل این که توده‌های به هم چسبیده‌ی پلیمری بر روی آب می‌آیند این است که زنجیره‌های پلیمری بیش‌تر از این که خاصیت آب‌دوستی داشته باشند آب‌گریز هستند و این نکته با توجه به این که در زنجیره‌ی پلیمری حلقه‌های آروماتیک بنزنی آب‌گریز، بیش‌تر از گروه‌های آب‌دوست حضور دارند به‌طور کامل واضح است. درحقیقت رشته‌های پلیمری تمایل

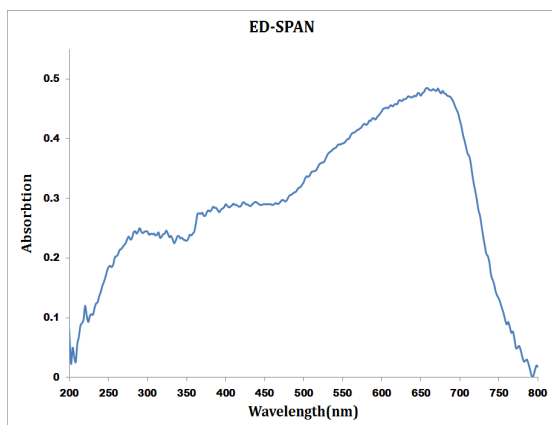
این پیک مربوط به گونه‌ی OH است که تا ناحیه‌ی 3600 cm^{-1} کشیده شده است و نشان دهنده‌ی یک ترکیب پلیمری با یک پیوند هیدروژنی ضعیف است. دلیل کشیدگی این پیک این است که پیوند هیدروژنی ذکر شده از نوع پیوند هیدروژنی بین مولکولی است و از نوع پیوند هیدروژنی درون مولکولی نیست. با توجه به ساختار ED-SPAN که در شکل ۱ آمده است، در ناحیه‌ی 806 cm^{-1} پیک‌ی ظاهر شده است که مربوط به گروه عاملی NH است که در موقعیت پارا قرار دارد. پیک دیگری که در ناحیه‌ی 607 cm^{-1} آمده است، مربوط به گروه عاملی SO_3H است که در موقعیت اورتو نسبت به NH قرار دارد. در ساختار طیفی ED-SPAN با یون مقابل SO_4^{2-} تمام پیک‌های ارتعاشی نامتقارن و متقارن مربوط به پیوند S=O و S-O که در گروه عاملی SO_4^{2-} هستند نیز حضور دارند. اما مهم‌ترین نکته‌ای که در این جا وجود دارد یافتن پیک‌ی مربوط به پیوند C-S است که نشان‌دهنده‌ی این موضوع است که گروه عاملی SO_3H بر روی حلقه‌های آروماتیکی پلی-آنیلین نشسته است. ارتعاشات کششی مربوط به پیوند C-S در ناحیه‌ی 600 cm^{-1} تا 700 cm^{-1} نوار جذبی می‌دهند. این نوار به دلیل ضعیف بودن و امکان تغییر مکان آن در ساختار مولکولی ارزش کم‌تری دارد.

در شکل ۳ طیف جذبی UV-Vis این پلیمر قابل مشاهده است که دارای دو پیک در نواحی ۴۰۰ تا ۴۵۰ nm و دیگری نزدیک ۲۵۰ nm ظاهر شده است.

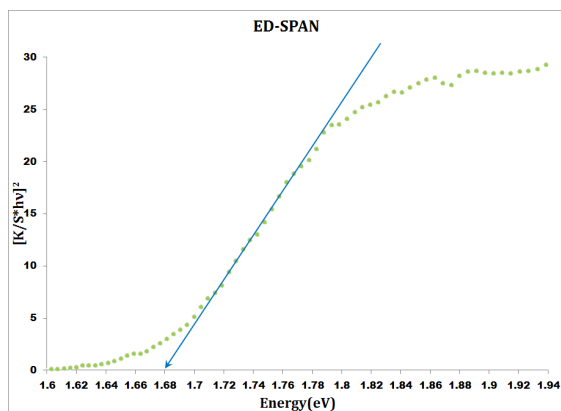


شکل ۳ طیف جذبی UV-Vis مربوط به ED-SPAN

انرژی مربوط به پلیمر خالص در حدود ۱۶۸ الکترون ولت است که نشان‌دهنده‌ی رسانایی قابل توجه این پلیمر است. بنابراین، می‌توان از این پلیمر به عنوان گونه‌ای رسانا در صنایع گوناگون استفاده کرد.



شکل ۵ طیف DRS مربوط به ED-SPAN

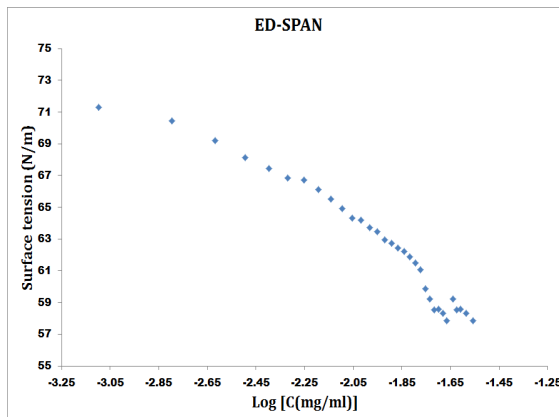


شکل ۶ طیف مربوط به شکاف انرژی ED-SPAN

نتیجه‌گیری

به طور کلی در این مقاله فعالیت سطحی پلیمر رسانای سنتز شده مورد بررسی قرار گرفت و با استفاده از روش سنجش کشش سطحی، عدم وجود فعالیت سطحی این پلیمر به اثبات رسید. شکاف انرژی این پلیمر حدود ۱۶۸ الکترون ولت به دست آمد که در حقیقت این شکاف، انرژی رسانا بودن این پلیمر سنتزی را نشان می‌دهد

دارند به جای این که در توده‌ی محلول (که تعداد مولکول‌های آب بیش‌تری در آن‌جا حضور دارند) قرار بگیرند به سطح آب بیایند و با تعداد مولکول‌های آب کم‌تری برهم‌کنش داشته باشند. پس از این که توده‌های به هم چسبیده‌ی پلیمری بر روی آب می‌آیند، ناخودآگاه کشش سطحی آب را به مقدار کمی کاهش می‌دهند که در حقیقت دلیل کاهش مختصر کشش سطحی آب، تجمع هرچند ناچیز توده‌های پلیمری در سطحی مشترک آب و هواست. این کاهش مختصر کشش سطحی آب نمی‌تواند دلیل قانع‌کننده‌ای برای اثبات وجود فعالیت سطحی پلیمر باشد. تنها عاملی که باعث حل‌الیت به نسبت خوب این پلیمر در آب است، وجود گروه عاملی SO_3H بر روی حلقه‌های بنزنی زنجیره‌ی پلیمری است که تعداد آن‌ها هم به درستی مشخص نیست و به‌طور یقین نمی‌توان این گروه‌های عاملی را به عنوان یک سر آب‌دوست و به همین ترتیب نمی‌توان زنجیره هیدروکربنی پلیمر را به عنوان یک دم آب‌گریز در نظر گرفت.



شکل ۴ نمودار کشش سطحی ED-SPAN

برای بررسی مقدار رسانایی این پلیمر نیز از روش DRS استفاده شده است. پس از این که طیف DRS مشخص شد، با استفاده از روابط موجود می‌توان نمودار انرژی آن را که در حقیقت در آن شیب نمودار مقدار شکاف انرژی را می‌دهد رسم کرد. در شکل ۵ و ۶ نمودار DRS و نمودار شکاف انرژی دیده می‌شود. همان‌طور که از روی نمودار نیز قابل مشاهده است، شکاف

مراجع

- [1] MacDiarmid, A.G.; Chiang, J.C.; Halpern, M.; Huang, W.S.; Mu, S.L.; Somasiri, N.L.D.; Wu, W.; Yaniger, S.I.; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 121, 173, 1985.
- [2] MacDiarmid, A.G.; Chiang, J.C.; *Synth. Met.*, 13, 193, 1986.
- [3] Cao, Y.; Andreatta, A.; Heeger, A.J.; Smith, P.; *Polymer*, 30, 2305, 1989.
- [4] Cao, Y.; Smith, P.; Heeger, A.J.; *Synth. Met.*, 48, 91, 1992.
- [5] Chevalier, J.W.; Bergeron, J.Y.; Dao, L.H.; *Macromolecules*, 25, 3325, 1992.
- [6] Abe, M.; Ohtani, A.; Umemoto, Y.; Akizuki, S.; Ezoe, M.; Higuchi, H.; Nakamoto, K.; Okuno, A.; Noda, Y.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1736, 1989.
- [7] Yue, J.; Epstein, A.J.; *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 2800, 1990.
- [8] Yue, J.; Wang, Z.H.; Cromack, K.R.; Epstein, A.J.; MacDiarmid, A.G.; *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 2665, 1991.
- [9] Chen, S.A.; Hwang, G.W.; *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 7939, 1994.
- [10] Chen, S.A.; Hwang, G.W.; *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 10055, 1995.
- [11] Chan, H.S.O.; Ho, P.K.H.; Ng, S.C.; Tan, B.T.G.; Tan, K.L.; *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 8517, 1995.
- [12] Shimizu, S.; Saitoh, T.; Uzawa, M.; Yuasa, M.; Yano, K.; Maruyama, T.; Watanabe, K.; *Synth. Met.*, 84-86, 1337, 1997.
- [13] Lee, W.; Du, G.; Long, S.M.; Epstein, A.J.; Shimizu, S.; Saitoh, T.; Uzawa, M.; *Synth. Met.*, 84-86, 807, 1997.
- [14] Özgür, Ü.; et al., *J. Appl. Phys.*, 98, 041301, 2005.
- [15] Bagnall, D.M.; et al., *Appl. Phys. Lett.*, 70, 2230, 1997.
- [16] Aoki, T.; Hatanaka, Y.; Look, D.C.; *Appl. Phys. Lett.*, 76, 3257, 2000.
- [17] Boemare, C.; Monteiro, T.; Soares, M.J.; Guilherme, J.G.; Alves, E.; *Physica B.*, 308-310, 985, 2001.
- [18] Pal, U.; Samanta, D.; Ghorai, S.; Chaudhuri, A.K.; *J. Appl. Phys.*, 74, 6368, 1993.
- [19] Barton, D.G.; Shtein, M.; Wilson, R.D.; Soled, S.L.; Iglesia, E.; *J. Phys. Chem. B.*, 103, 630, 1999.
- [20] Kubelka, P.; Munk, F.; *Z. Tech. Phys.* 12, 593, 1931.

The investigation of the surface activity and conductivity of doped water-soluble polyaniline

M. Shafiei¹, B. Sohrabi^{2,*} and A. Mollahosseini³

1. MSc in Physical Chemistry, Faculty of Chemistry, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran
2. Assistant Prof. of Physical Chemistry, Faculty of Chemistry, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran
3. Assistant Prof. of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran

Received: November 2013, First Revised: January 2013, Second Revised: March 2013, Accepted: May 2013

Abstract: Water-soluble polyaniline is synthesized by polyaniline sulfonating with different counter ions. In this article, Emeraldine salt with Cl⁻ counter ion is changed to water-soluble polymer by using chlorosulfonic acid. In this paper the synthesis of these polymers and their detection will be discussed. Also, surface activity of these polymers will be evaluated. Finally, the conductivity of this polymer will be discussed by using diffuse reflectance spectroscopy (DRS) technique.

Keywords: Polyaniline, Water-soluble polyaniline, Synthesis, Surface tension