

ساخت، شناسایی و بررسی خواص نانوساختارهای متنوع پلی آنیلین در محیط

مایعات یونی اسیدی بر پایه ایمیدازول و پیریدین

احسان نظرزاده زارع^{۱*}، مسلم منصور لکوریج^۲، عارف آشنا^۲

^۱ دانشکده شیمی، دانشگاه دامغان، دامغان، ایران

^۲ گروه شیمی آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه مازندران، بابلسر، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۶/۰۹/۱۱

تاریخ تصحیح: ۹۶/۰۸/۱۴

تاریخ دریافت: ۹۶/۰۴/۲۷

چکیده

در این مقاله، نانوساختارهای پلی آنیلین با ریخت های مختلف در محیط حاوی مایعات یونی از قبیل ۴- (۱- ایمیدازولیوم) بوتان سولفونات [IMBS]، پیریدینیوم کلرواستیک اسید [PyCAA][Cl] و پیریدینیوم هیدروژن سولفات [HPy][H₂SO₄] با نسبت های وزنی مختلف آنیلین/ مایع یونی سنتز شدند. ساختار و خواص پلی آنیلین های سنتز شده با استفاده از روش های طیف سنجی مادون قرمز (FT-IR)، فرابنفش- مرئی (UV-Vis)، پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و تجزیه گرما وزن سنجی (TGA) مورد بررسی قرار گرفتند. هدایت الکتریکی و ویسکوزیته پلی آنیلین های سنتز شده به ترتیب با استفاده از روش چهار نقطه ای و ویسکومتر آبلهود مطالعه شدند. الگوهای XRD و تصاویر SEM نشان داد که مایعات یونی اسیدی در بلورینگی و ایجاد نانوساختارهای متنوع تک بعدی و چند بعدی موثر هستند. هدایت الکتریکی، حلالیت، ویسکوزیته و پایداری حرارتی پلی آنیلین های تهیه شده در محیط مایعات یونی اسیدی نسبت به پلی آنیلین سنتز شده در شرایط استاندارد بیشتر بود. بنظر می رسد مایعات یونی مانند یک الگوی نرم سبب رشد و نظم زنجیره های پلی آنیلین در ریخت های مختلف می شوند.

کلمات کلیدی: ساخت، پلی آنیلین، مایعات یونی اسیدی، ایمیدازول، پیریدین.

۱- مقدمه

پلیمرهای هادی یا به طور دقیق تر پلیمرهای رسانای ذاتی^۲ (ICP) پلیمرهای آلی هستند که هادی جریان الکتریسیته اند. این ترکیبات ممکن است هدایت فلزی داشته باشند یا نیمه هادی باشند. این پلیمرها خواص الکتریکی، مغناطیسی، نوری و مکانیکی خوبی دارند و عموماً غیر سمی می باشند [۱]. در میان پلیمرهای رسانا، پلی آنیلین^۳ (PANI) (شکل ۱) یکی از قدیمی ترین پلیمرهای رسانا می باشد که به نام آنیلین سیاه مشهور می باشد. این پلیمر به علت خواص منحصر به فردی چون رسانایی بالا و پایداری محیطی خوب در سال های اخیر بیشتر مورد توجه محققان قرار گرفته شده است [۲]. پلی آنیلین کاربردهایی فراوانی

e.nazarzadeh@du.ac.ir

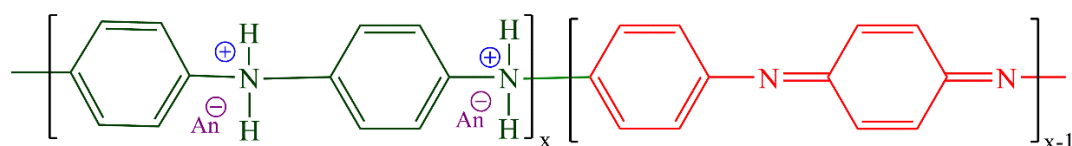
* نویسنده مسئول: استادیار شیمی پلیمر، دانشگاه دامغان، دامغان

^۲ Inherently conductive polymers (ICP)

^۳ Polyaniline (PANI)

در زمینه پوشش های ضد الکتروسیسته ساکن، ضد خوردگی، حسگرها و سیستم های دارورسانی دارد [۳]. روش های زیادی برای سنتز پلی آنیلین وجود دارد که از آن جمله می توان به سنتز شیمیایی، الکتروشیمیایی، آنزیمی، بین سطحی، نوری و روش های خاص سنتزی دیگر را نام برد [۴]. مرسوم ترین روش سنتز پلی آنیلین، روش سنتز شیمیایی است. در این روش معمولاً محلول آبی اسیدی (محلول کلریدریک اسید و یا سولفوریک اسید) حاوی آنیلین بعلاوه یک ماده اکسید کننده اضافه می شود که باعث پلیمریزاسیون آنیلین می گردد [۵]. آغازگرهای مورد نیاز برای پلیمریزاسیون آنیلین عبارتند از: پراکسید هیدروژن، آمونیوم پرسولفات پتاسیم دی کرومات، پتاسیم پریدات، پتاسیم فری سیانید و سریوم سولفات می باشند. در بین این آغازگرها اکسیدکننده های آمونیوم پرسولفات و پتاسیم دی کرومات راندمان پلیمریزاسیون، رسانایی الکتریکی و ویسکوزیته بالایی را موجب می شوند [۶]. نقش اسیدها در پلیمریزاسیون شیمیایی آنیلین بسیار چشمگیر است، اسیدها علاوه بر اینکه کاتالیزور واکنش هستند به عنوان عامل تقویت کننده و پایدارکننده بار هم ایفای نقش می کنند [۷]. پلی آنیلین سنتز شده به روش اکسیداسیون شیمیایی با آغازگر آمونیوم پرسولفات تمایل زیادی برای تبدیل شدن به ساختارهای نانو دارد [۸]. در پلیمرهای هادی ساختار و ریخت شناسی پلیمر نقش مهمی در خواص الکتریکی این پلیمرها ایفا می کند. ریخت شناسی ذرات پلی آنیلینی که از واکنش اکسایش شیمیایی حاصل می شوند به شدت به شرایط واکنش وابسته است. تا کنون طیف وسیعی از نانو ساختارهای پلی آنیلین تهیه شده اند، اما عموماً پلی آنیلین های حاصله مخلوطی از نانو ذرات با شکل های مختلف مثل: میله، لوله، گرانول، دانه، فیبر، کره و ... بودند که عموماً اندازه ذرات تفاوت نسبتاً زیادی با هم داشتند [۹]. از طرف دیگر یکی از روش های سنتز پلیمرها استفاده از حلال های سبز مانند مایعات یونی برای دستیابی به خواص بهتر پلیمرها می باشد. مایعات یونی (ILs) ترکیباتی هستند که به دلیل خواص غیر معمولشان اخیراً توجه بسیاری را به خود جلب کرده اند. عمده ترین ویژگی های مایعات یونی عبارتند از: پایین بودن نقطه ذوب، فشار بخار ناچیز، هدایت یونی بالا، پایداری گرمایی و شیمیایی بالا، قدرت انحلال بالا، اشتعال ناپذیر، ثابت انتشار بالا و ویسکوزیته بالا می باشند [۱۰]. مایعات یونی پایداری اکسایشی و کاهش بالایی از خود بروز می دهند، به همین خاطر محیطی مناسب برای سنتز و بکارگیری پلیمرهای هادی می باشند، مایعات یونی همچنین می توانند طیف وسیعی از مواد آلی را که بعنوان منومر در انواع پلیمریزاسیون ها استفاده می شود در خود حل کنند [۱۱]. آنها مانند حلال های ساده رفتارهای عادی مولکولی ندارند و از دو بخش مجزا تشکیل شده اند که برهم کنش الکتروستاتیک بین این دو بخش و سیستم عظیمی از پیوندهای هیدروژنی در فاز مایع باعث مندم بودن این حلال ها می شود. بنابراین می توان گفت شباهت هایی بین ساختار مایعات یونی و شبکه پیوندهای هیدروژنی سه بعدی آب وجود دارد [۱۲]. استفاده از مایعات یونی در سنتزهای آلی بسیار مورد توجه بوده اما سنتز مواد نانوساختار در مایعات یونی نسبتاً جدید است و در سال های اخیر روبه رشد بوده است. بدلیل اینکه مایعات یونی حلال های با کارایی متنوع هستند و خواص آنها برای استفاده در یک کارایی خاص قابل

کنترل است از این حلال ها برای انواع واکنش های پلیمریزاسیون استفاده می شود. حلالیت بالای انواع منومرهای آلی وحتی تعداد فراوانی از پلیمرها در مایعات یونی باعث بهبود فرایند پذیری وخواص پلیمرهای حاصله می شود [۱۳]. در سال های اخیر ساخت پلی آنیلین در محیط مایعات یونی غیراسیدی گوناگون انجام گرفته است [۱۴-۱۸]، اما براساس دانش ما تاکنون هیچ مقاله یا کار پژوهشی در زمینه ساخت نانوساختارهای پلی آنیلین در محیط های حاوی مایعات یونی اسیدی بر پایه ایمیدازول و پیریدین انجام نگرفته است. از طرف دیگر، با توجه به این که در تهیه پلی آنیلین به روش استاندارد بیشتر از اسیدهای معدنی نظیر کلریدریک اسید، سولفوریک اسید، فسفریک اسید و غیره که سمی و خطرناک می یاشند استفاده می شود، به دنبال یک جایگزین مناسب و ایمن بودیم که هم به عنوان یک اسید و هم به عنوان یک دوپه کننده رسانایی الکتریکی عمل کند، علاوه بر این روی ریخت پلی آنیلین های سنتز شده نیز اثر مثبت داشته باشد و منجر به تشکیل نانوساختارهای متفاوت شود. در این راستا هدف از پژوهش حاضر سنتز، شناسایی و بررسی خواص نانوساختارهای گوناگون پلی آنیلین در حضور مایعات یونی اسیدی بر پایه ایمیدازول و پیریدین می باشد.



شکل ۱- ساختار شیمیایی پلی آنیلین

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

۴و۱- بوتان سولتون، پیریدین، ایمیدازول، کلرو استیک اسید، کلریدریک اسید، استون، آنیلین دوبار تقطیر شده، کلسیم هیدرید، N- متیل ۲- پیرولیدون (NMP)، سولفوریک اسید غلیظ (H_2SO_4)، دی متیل سولفواکسید (DMSO)، دی متیل استامید (DMAC)، ۱ و ۴- دی اکسان (DOX)، آمونیوم پرسولفات ($(NH_4)_2S_2O_8$)، متانول (CH_3OH)، دی متیل فرم آمید (DMF)، اسید نیتریک (HNO_3)، اتانول (CH_3CH_2OH)، استو نیتریل، که همگی آنها از شرکت مرک آلمان خریداری شدند.

۲-۲- ابزار

طیف های رزونانس مغناطیسی هسته ^1H-NMR و $^{13}C-NMR$ توسط دستگاه BrukerAvance DRX 400 MHz در حلال های دی متیل سولفواکسید و آب دوتره ثبت شد و جابجایی های شیمیایی نسبت به استاندارد تری متیل سیلان (TMS) اندازه گیری شد. طیف های IR با استفاده از دستگاه FTIR ساخت شرکت Bruker انجام گرفت. نقاط ذوب محصولات در لوله های موئینه سرباز توسط دستگاه Electro thermal 9100 اندازه گیری شدند. کلیه طیف های فرابنفش - مرئی (UV-Vis) با استفاده

از دستگاه طیف سنج UV-Vis مدل ۵۰۰۰ ساخت شرکت Cecil انگلستان گرفته شده است. بررسی میزان پایداری حرارتی پلیمرها با استفاده از دستگاه تجزیه گرموزن سنجی (TGA) با مدل LENSES STAR – 1000 تا دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد و سرعت گرمادهی ۱۰°C/min انجام پذیرفت. ویسکوزیته نمونه ها توسط دستگاه Ubbelohde suspended-level viscometer اندازه گیری شد. برای اندازه گیری رسانایی الکتریکی مواد از دستگاه رسانایی سنج چهار نقطه ای ساخت شرکت آذر الکترو تیریز استفاده شد.

۲-۳- روش کار

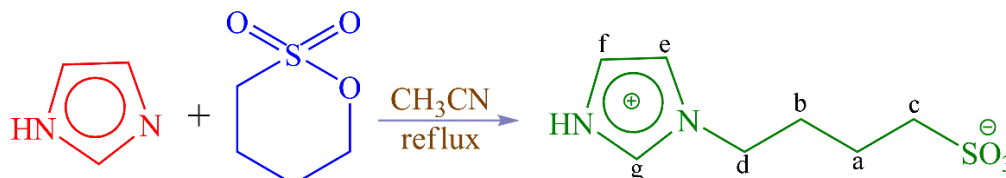
۲-۳-۱- سنتز ۴- (۱-ایمیدازولیوم) بوتان سولفونات [IMBS] [۱۹]

در یک بالن ته گرد مجهز به همزن مغناطیسی محلولی از ایمیدازول (۱ میلی مول، ۰/۶۸ گرم) در ۵ میلی لیتر حلال استونیتریل بدون آب تهیه شد و به محلول تهیه شده ۴و۱- بوتان سولتون (۱ میلی مول، ۰/۱ میلی لیتر) بصورت قطره قطره اضافه شد. واکنش در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد تحت شرایط بازروانی به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفت. رسوب سفید ایمیدازولیوم بوتان سولفونات صاف و چندین بار با دی اتیل اتر شستشو داده شد تا هر گونه ناخالصی غیر یونی حذف شود. سپس رسوب در آن خلأ در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد در مدت ۱۲ ساعت خشک شد. برای خالص سازی، رسوب در آب مقطر حل شد و در قیف جداکننده با استفاده از حلال دی اتیل اتر ناخالصی ها آن جداسازی شد. سپس آب موجود در فاز آبی حاوی نمک حل شده با تبخیر کننده چرخان خارج گردید و رسوب آبدوست بدست آمده در آن خلأ در دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد در مدت ۲۴ ساعت خشک شد (شکل ۲). لازم به ذکر است تبدیل ۴- (۱- ایمیدازولیوم) بوتان سولفونات به ۴- (۱- ایمیدازولیوم) بوتان سولفونیک اسید با استفاده از کلریدریک اسید در محیط پلیمریزاسیون آنیلین انجام گرفت. نقطه ذوب: ۱۹۵-۱۹۳ درجه سانتیگراد [۱۹].

$^1\text{H NMR}$ (DMSO - d) [۱۹]: $\delta = 1/53 \text{ ppm}$ (هیدروژن های a زنجیره آلیفاتیک)، $\delta = 1/88 \text{ ppm}$ (هیدروژن های b زنجیره آلیفاتیک)، $\delta = 2/50 \text{ ppm}$ (هیدروژن های c زنجیره آلیفاتیک)، $\delta = 4/21 \text{ ppm}$ (هیدروژن های d زنجیره آلیفاتیک)، $\delta = 7/68 \text{ ppm}$ (هیدروژن های e حلقه ایمیدازول)، $\delta = 7/79 \text{ ppm}$ (هیدروژن های f حلقه ایمیدازول) و $\delta = 9/15 \text{ ppm}$ (هیدروژن های g حلقه ایمیدازول).

$^{13}\text{C NMR}$ (D₂O) [۱۹]: $\delta = 22/17 \text{ ppm}$ (کربن a زنجیره آلیفاتیک)، $\delta = 29/07 \text{ ppm}$ (کربن b زنجیره آلیفاتیک)، $\delta = 48/66 \text{ ppm}$ (کربن c زنجیره آلیفاتیک)، $\delta = 50/89 \text{ ppm}$ (کربن d زنجیره آلیفاتیک)، $\delta = 122/47 \text{ ppm}$ (کربن e حلقه ایمیدازول)، $\delta = 120/41 \text{ ppm}$ (کربن f حلقه ایمیدازول)، $\delta = 135/74 \text{ ppm}$ (کربن f حلقه ایمیدازول)

FTIR [۱۹]: 3446 cm^{-1} ، 1466 cm^{-1} و 821 cm^{-1} (به ترتیب ارتعاشات کششی، خمشی و خمشی خارج از صفحه N-H)، 3148 cm^{-1} (ارتعاشات کششی C-H حلقه)، 2939 cm^{-1} (ارتعاشات کششی C-H آلیفاتیک)، 1644 cm^{-1} و 1578 cm^{-1} (ارتعاشات کششی C=C حلقه ایمیدازول)، 1037 cm^{-1} (ارتعاشات کششی C-N) و 1194 cm^{-1} (ارتعاشات کششی S=O)



شکل ۲- روش سنتز مایع یونی ۴- (۱-ایمیدازولیوم) بوتان سولفونات

۲-۳-۲- سنتز مایع یونی پیریدینیوم کلرواستیک اسید [PyCAA][HSO₄]

برای سنتز مایع یونی پیریدینیوم کلرواستیک اسید ابتدا در یک بالن یک دهانه به حجم ۲۵ میلی لیتر، ۱۰ میلی لیتر پیریدین با مقدار ۳/۸۵ گرم کلرواستیک اسید مخلوط شد. مخلوط واکنش در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت بازروانی شد. بعد از گذشت ۲۴ ساعت رسوب قهوه ای کمرنگ حاصل شد. رسوب نهایی با اتیل استات شستشو داده شد و به مدت ۲۴ ساعت در آن در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد خشک شد. لازم به ذکر است که حلال واکنش پیریدین بوده و مقدار پیریدین استفاده شده از لحاظ استوکیومتری سه برابر مقدار کلرو استیک اسید است. برای اسیدی کردن این مایع یونی، رسوب بدست آمده در حلال استونیتریل قرار گرفت، سپس روی همزن مغناطیسی قرار گرفت و سولفوریک اسید غلیظ بصورت قطره قطره اضافه می شود تا رسوب به طور کامل حل شود، سپس به میزان پنج برابر حجمی اتیل استات در حمام یخ به آن اضافه شد و در انتها رسوب صاف گردید و به مدت ۲۴ ساعت در آن در دمای ۹۰ درجه سانتیگراد خشک شد (شکل ۳).

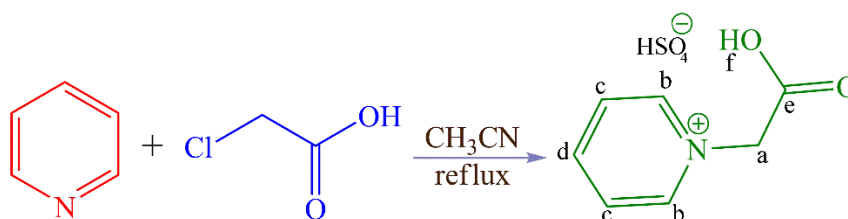
¹HNMR (DMSO - d) $\delta = 5/66\text{ ppm}$ (هیدروژن های a)، $\delta = 8/22\text{ ppm}$ (هیدروژن های c حلقه پیریدین)، ppm $\delta = 8/68$ (هیدروژن های d حلقه پیریدین)، $\delta = 9/16\text{ ppm}$ (هیدروژن های b حلقه پیریدین)، $\delta = 10/68\text{ ppm}$ (هیدروژن f اسیدی)

¹³CNMR (D₂O) $\delta = 61/27\text{ ppm}$ (کربن a)، $\delta = 128/12\text{ ppm}$ (کربن c حلقه پیریدینی)، $\delta = 146/65\text{ ppm}$ (کربن b

حلقه پیریدینی)، $\delta = 146/75\text{ ppm}$ (کربن d حلقه پیریدینی)، $\delta = 167/97$ (کربن e کربونیل)

FTIR: 3450 cm^{-1} (ارتعاشات کششی O-H کربوکسیلیک اسید)، 2821 cm^{-1} (ارتعاشات کششی C-H آلیفاتیک)، 1650 cm^{-1} و 1560 cm^{-1} (ارتعاشات کششی C=C)، 1736 cm^{-1} (ارتعاشات کششی C=O) و $569-981\text{ cm}^{-1}$ (ارتعاشات خمشی

C-H خارج از صفحه حلقه پیریدین)



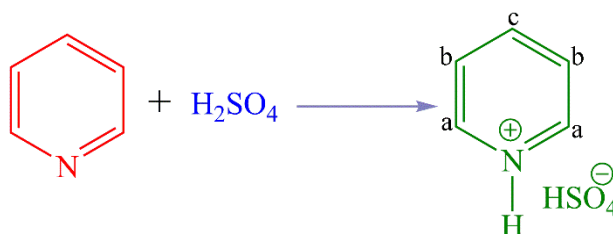
شکل ۳- روش سنتز مایع یونی پیریدینوکلوآستیک اسید

۳-۳-۲- سنتز مایع یونی اسیدی پیریدینیوم هیدروژن سولفات [HPy][HSO₄] [۲۰]

سنتز این مایع یونی طی یک واکنش اسید و باز بین پیریدین و سولفوریک اسید رخ می دهد. در یک بالن یک دهانه ۲۵ میلی لیتری، حدود ۱۰ میلی لیتر پیریدین با ۶/۸ میلی لیتر سولفوریک اسید (۹۵٪) مخلوط گردید و واکنش به مدت ۱۵ دقیقه در حمام یخ قرار گرفت. محصول واکنش به صورت یک مایع زرد رنگ به دست آمد (شکل ۴).

¹H NMR (DMSO - d) [۲۱]: $\delta = 8.93$ ppm (هیدروژن های a حلقه پیریدینی)، $\delta = 8.64$ ppm (هیدروژن c حلقه پیریدینی)، $\delta = 8.12$ ppm (هیدروژن های b حلقه پیریدینی)، $\delta = 9.16$ ppm (هیدروژن های b حلقه پیریدینی)، $\delta = 7.68$ ppm (هیدروژن های e حلقه ایمیدازولی)، $\delta = 7.79$ ppm (هیدروژن های f حلقه ایمیدازولی) و $\delta = 9.15$ ppm (هیدروژن های g حلقه ایمیدازولی).

¹³C NMR (D₂O): $\delta = 148.21$ ppm (کربن c)، $\delta = 142.98$ ppm (کربن های a)، $\delta = 128.79$ ppm (کربن های b)



شکل ۴- روش سنتز مایع یونی پیریدینیوم هیدروژن سولفات

۴-۳-۲- سنتز پلی آنیلین به روش اکسیداسیون شیمیایی در حضور مایعات یونی مختلف

پلی آنیلین با روش اکسیداسیون شیمیایی در حضور مایعات یونی متنوع سنتز شد در زیر هر سه روش سنتز پلی آنیلین در حضور مایعات یونی [IMBS]، [PyCAA][HSO₄] و [HPy][HSO₄] توضیح داده شده است.

سنتز در حضور مایع یونی [IMBS]: در یک بالن ته گرد مجهز به همزن مغناطیسی مقادیر وزنی متفاوتی از مایع یونی [IMBS] در ۲۵ میلی لیتر آب مقطر حل شد. سپس مقدار مشخصی HCl (۱ مولار) به آن اضافه شد (نسبت مولی اسید به مایع یونی ۲ به ۱ می باشد). سپس مقادیر وزنی مشخصی از منومر تقطیر شده آنیلین به محلول اضافه شد و تحت همزن مغناطیسی (۱۵ دقیقه) و امواج فراصوت (۲۰ دقیقه) قرار گرفت تا تعلیقی همگن حاصل شود. در یک بشر جداگانه دیگر مقدار مشخصی از

آمونیم پرسولفات (APS) در ۱۵ میلی لیتر آب مقطر حل شد و توسط قیف چکاننده بصورت قطره قطره در مدت ۳۰ دقیقه به محیط واکنش در دمای ۵-۰ درجه سانتیگراد افزوده شد. سپس بالن به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق روی همزن مغناطیسی قرار گرفت تا فرایند پلیمریزاسیون کامل شود. در مرحله آخر رسوب سبز یشمی بدست آمده توسط قیف بوختر صاف و چندین بار با آب مقطر و سپس استون شستشو داده شد و در نهایت در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد خشک شد. جدول ۱ شرایط واکنش و بازده پلی آنیلین تولید شده را نشان می دهد.

سنتر در حضور مایع یونی [PyCAA][HSO₄] و [HPy][HSO₄]: در یک بالن ته گرد مجهز به همزن مغناطیسی مقادیر وزنی متفاوتی از یکی از دو مایع یونی [PyCAA][HSO₄] و [HPy][HSO₄] در ۲۵ میلی لیتر آب مقطر حل شد. سپس مقدار وزنی مشخصی از منومر آنیلین به ظرف واکنش اضافه شد محلول به مدت ۱۵ دقیقه روی همزن و سپس ۲۰ دقیقه تحت امواج فراصوت قرار گرفت تا تعلیقی همگن حاصل شود. در یک بشر جداگانه دیگر مقدار مشخصی از آغازگر آمونیم پرسولفات در ۱۵ میلی لیتر آب مقطر حل شد و توسط قیف چکاننده در مدت ۶۰ دقیقه بصورت قطره قطره به محیط واکنش اضافه شد. سپس بالن به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق روی همزن مغناطیسی قرار گرفت تا فرایند پلیمریزاسیون کامل شود. سپس رسوب سبز یشمی بدست آمده توسط قیف بوختر صاف گردید و چندین مرتبه با آب مقطر و استون شستشو داده شد و در نهایت در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد خشک شد. جدول ۲ و ۳ شرایط واکنش و بازده پلی آنیلین تولید شده را نشان می دهد.

جدول ۱. پلی آنیلین های سنتز شده در مایع یونی [IMBS]

بازده (%)	APS (g)	HCl (mL)	آنیلین (g)	مایع یونی (g)	پلی آنیلین
۷۲	۲/۷۶	۰/۰۸	۰/۹	۱	۱
۷۴	۲/۷۶	۰/۲۱	۰/۹	۰/۲۵	۲
۷۷	۲/۷۶	۰/۲۵	۰/۹	۰/۳۰	۳
۷۸	۲/۷۶	۰/۳۷	۰/۹	۰/۴۵	۴
۸۰	۱/۵۳	۰/۴۲	۰/۵	۰/۵	۵

جدول ۲. پلی آنیلین های سنتز شده در مایع یونی [PyCAA][HSO₄]

بازده (%)	APS (g)	HCl (mL)	آنیلین (g)	مایع یونی (g)	پلی آنیلین
۶۰	۲/۷۶	۰/۸۴	۰/۹	۱	۱
۶۳	۲/۷۶	۰/۲۱	۰/۹	۰/۲۵	۲
۷۱	۲/۷۶	۰/۲۵	۰/۹	۰/۳۰	۳
۷۴	۲/۷۶	۰/۳۷	۰/۹	۰/۴۵	۴
۷۶	۱/۵۳	۰/۴۲	۰/۵	۰/۵	۵

جدول ۳. پلی آنیلین های سنتز شده در مایع یونی [HPy][HSO₄]

بازده (%)	APS (g)	HCl (mL)	آنیلین (g)	مایع یونی (g)	پلی آنیلین
۷۹	۲/۷۶	۰/۸۴	۰/۹	۱	۱
۸۰	۲/۷۶	۰/۲۱	۰/۹	۰/۲۵	۲
۸۶	۲/۷۶	۰/۲۵	۰/۹	۰/۳۰	۳
۸۸	۲/۷۶	۰/۳۷	۰/۹	۰/۴۵	۴
۹۵	۱/۵۳	۰/۴۲	۰/۵	۰/۵	۵

۲-۴- اندازه گیری رسانایی الکتریکی پلیمرها [۲۲]

در این روش، چهار نقطه تماس در دستگاه رسانایی سنج که به شکل مربع و به فاصله ۰/۵ سانتی متر از همدیگر تعبیه شده اند بر روی نمونه قرار داده می شود، پودر پلیمری تهیه شده به مقدار مناسب در محلی که برای این کار تهیه شده است قرار می گیرد و فشار یک تن بر آن اعمال می شود و پودر حاصل در اثر این فشار تبدیل به قرص می گردد، سپس رسانایی الکتریکی تحت فشار به روش زیر اندازه گیری شد. جریان مستقیمی از میان نمونه، توسط دو نقطه روبرو عبور داده می شود و اختلاف پتانسیل آن، با استفاده از دو نقطه روبروی دیگر توسط یک ولتاژ متر اندازه گیری می شود. مقاومت نمونه با استفاده از مقدار جریان ورودی، اختلاف پتانسیل ایجاد شده و ضخامت قرص اندازه گیری می شود. سپس با قرار دادن این مقادیر در رابطه‌ی زیر هدایت بر حسب Scm^{-1} بدست می آید.

$$\sigma = \frac{\ln 2}{\pi d} \times \frac{I}{V} \quad (1)$$

در این رابطه d ، V ، I و σ به ترتیب ضخامت نمونه بر حسب سانتیمتر، ولتاژ بر حسب میلی ولت، جریان بر حسب میلی آمپر و رسانایی بر حسب زیمنس بر سانتیمتر می باشند.

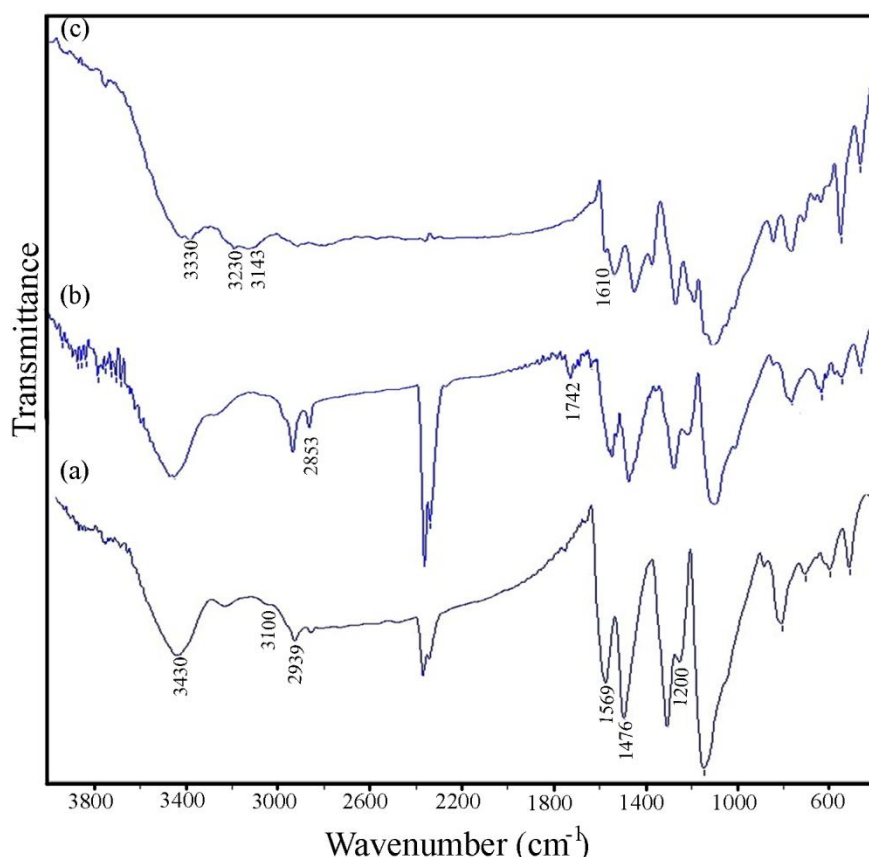
۳- نتایج و بحث

پلیمریزاسیون پلی آنیلین تحت شرایط استاندارد (کلریدریک اسید (۱ مولار)، نسبت مولی منومر آنیلین/ آغازگر ۱ : ۱/۲۵ در دمای ۰-۵ درجه سانتیگراد) در محیط مایعات یونی گوناگون نظیر [IMBS] (شکل ۲)، [PyCAA][HSO₄] (شکل ۳) و [HPy][HSO₄] (شکل ۴) با مقادیر متفاوت وزنی انجام شد. جدول های ۱، ۲ و ۳ شرایط و بازده انجام واکنش را نشان می دهند. اثر قابل توجهی روی ساختار پلی آنیلین دارد به همین دلیل در این تحقیق از مایعات یونی اسیدی برپایه ایمیدازول و پیریدین استفاده شد و اثر آنها در ساختار، بلورینگی و رسانایی پلی آنیلین مورد بررسی قرار گرفت. داده های جدول های ۳-۱ نشان می دهد که راندمان پلیمر با افزایش نسبت وزنی مایع یونی به منومر آنیلین افزایش می یابد بطوری که بیشترین بازده در نسبت وزنی ۱:۱ حاصل شد و با افزایش بیشتر مایع یونی بازده نیز کاهش یافت. براساس نتایج خلاصه شده در جدول های ۳-۱

نمونه هایی از پلی آنیلین های تهیه شده در مایعات یونی [IMBS]، [PyCAA][HSO₄] و [HPy][HSO₄] با بیشترین بازده برای بررسی خواص انتخاب شدند.

FTIR -۱-۳

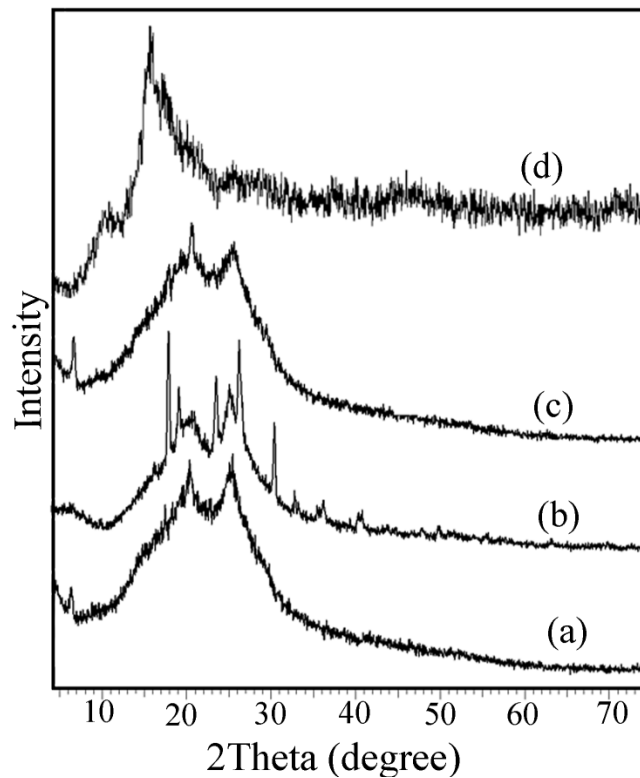
شکل ۵ طیف های FTIR مربوط به پلی آنیلین سنتز شده در مایعات یونی [IMBS] (a)، [PyCAA][HSO₄] (b) و [HPy][HSO₄] (c) با نسبت وزنی آنیلین به مایع یونی (۱:۱) را نشان می دهد. در طیف FTIR پلی آنیلین سنتز شده در محیط مایع یونی [IMBS] (a)، پیک ناحیه 3430 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی N-H پلی آنیلین و ایمیدازول می باشند. پیک های نواحی 3100 cm^{-1} و 2939 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی C-H حلقه آروماتیک و آلیفاتیک می باشند. پیک های که در نواحی 1569 cm^{-1} و 1476 cm^{-1} ظاهر شده است، به ترتیب مربوط به ارتعاشات کینوئیدی و ارتعاشات بنزوئیدی می باشند [۲۳]. پیک های موجود در نواحی 1200 cm^{-1} و 1125 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی S=O و ارتعاشات N=Q=N (بر حلقه کینوئیدی دلالت دارد = Q) می باشند. در طیف FTIR پلی آنیلین سنتز شده در محیط مایع یونی [PyCAA][HSO₄] (b)، علاوه بر پیک های شاخص پلی آنیلین، وجود پیک های در نواحی 2853 cm^{-1} و 1742 cm^{-1} که به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی C-H آلیفاتیک و ارتعاشات کششی C=O کربوکسیلیک اسید است مبین حضور مایع یونی در زنجیره های پلی آنیلین است. در طیف FTIR پلی آنیلین سنتز شده در محیط مایع یونی [HPy][HSO₄] (c)، حضور پیک هایی در نواحی 3330 cm^{-1} ، 3230 cm^{-1} ، 3143 cm^{-1} و 1610 cm^{-1} مربوط به حضور مایع یونی [HPy][HSO₄] در بین زنجیره های پلی آنیلین است. کلیه نتایج بالا سنتز موفقیت آمیز پلی آنیلین در محیط های مایعات یونی را اثبات می کند.



شکل ۵- طیف‌های FTIR مربوط به پلی آنیلین سنتز شده در مایعات یونی [IMBS] (a)، [HPy][HSO₄] (b) و [PyCAA][HSO₄] (c)

XRD - ۲-۳

یکی از ابزارهای مهم برای تعیین میزان بلورینگی پلیمر، استفاده از الگوی پراش اشعه ایکس می باشد. شکل ۶، الگوی XRD مربوط به پلی آنیلین های سنتز شده در مایعات یونی [IMBS] (a)، [HPy][HSO₄] (b)، [PyCAA][HSO₄] (c) و در غیاب ILs در شرایط استاندارد (d) را نشان می دهد. مقایسه الگوی XRD پلی آنیلین سنتز شده در حضور و غیاب ILs حکایت از بهبود بلورینگی پلی آنیلین سنتز شده در حضور مایعات یونی دارد. این الگوها نشان می دهد که پلی آنیلین سنتز شده در شرایط استاندارد بدون مایع یونی دارای ماهیت آمورف می باشد [۲۳] در حالی که مایعات یونی مختلف سبب بهبود بلورینگی پلی آنیلین می شوند، بطوری که بهترین بلورینگی در مورد پلی آنیلین سنتز شده در مایع یونی [HPy][HSO₄] (b) مشاهده می شود. بنظر می رسد حضور مایعات یونی سبب افزایش نظم زنجیره های پلی آنیلین برای قرار گرفتن روی همدیگر و ایجاد گویچه های بلورین می شوند.

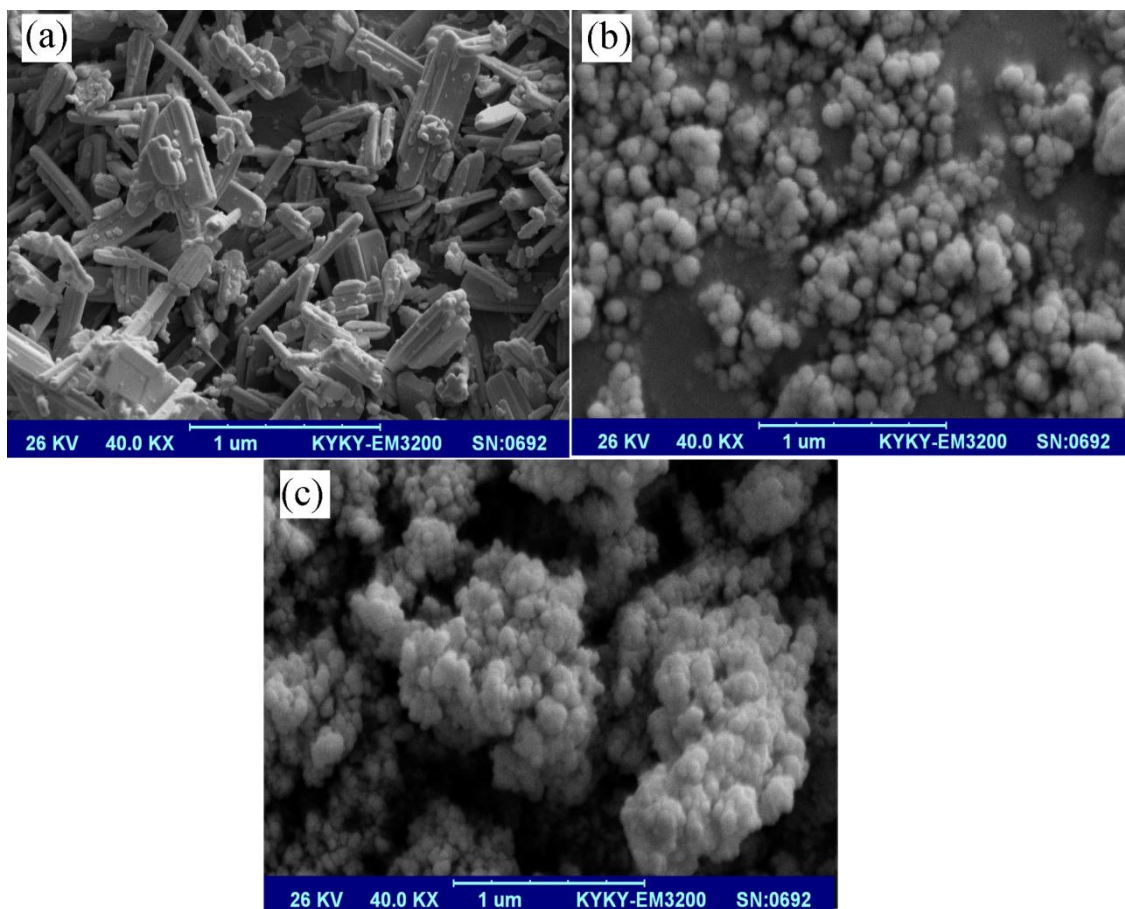


شکل ۶- الگوی XRD مربوط به پلی آنیلین های سنتز شده در مایعات [IMBS] (a)، [HPy][HSO₄] (b)، [PyCAA][HSO₄] (c) و در غیاب ILs در شرایط استاندارد (d)

SEM - ۳-۳

همانطور که در بخش مقدمه گفته شد عوامل مختلفی مانند، نسبت منومر به آغازگر، اسیدیته محیط، شرایط واکنش و غیره روی ریخت پلی آنیلین موثر می باشند. شکل ۷، تصاویر SEM مربوط به پلی آنیلین های سنتز شده در مایعات یونی [PyCAA][HSO₄] (a)، [HPy][HSO₄] (b) و [IMBS] (c) را نشان می دهد. تصویر SEM مربوط به پلی آنیلین سنتز شده در شرایط استاندارد تشکیل نانوذرات پلی آنیلین با ساختارهای چند وجهی و شبه کروی با تجمع زیاد را نشان می دهد بطوری که اندازه ذرات پلی آنیلین بین ۱۰۰ تا ۱۵۰ نانومتر است [۲۳]. شکل ۷ سنتز نانوساختارهای متفاوتی از پلی آنیلین با اندازه ذرات کوچکتر از آنچه که در روش استاندارد حاصل می شود را نشان می دهد. مقایسه تصاویر (a) و (b) نشان می دهد که احتمالاً زنجیر کوتاه اسید استیک متصل به پیریدین سبب ایجاد نظم بهتر برای تشکیل نانوساختارهای میله مانند شده است. در پلی آنیلین سنتز شده در [IMBS] (c) حضور زنجیره دراز تشکیل نانوساختارهای پلی آنیلین تک بعدی را مختل کرده و سبب ایجاد خود تجمعی و ایجاد نانوساختارهای چند بعدی شده است. با توجه به شکل ۷ اندازه نانوذرات پلی آنیلین سنتز شده در محیط مایعات یونی بین ۳۰ تا ۵۰ نانومتر می باشد که در مقایسه با روش استاندارد حدود ۲ تا ۳ برابر کاهش سایز ذره مشاهده می شود. همچنین شکل ۷ نشان می دهد که استفاده از مایعات یونی مختلف نه تنها سبب کاهش اندازه ذرات پلی

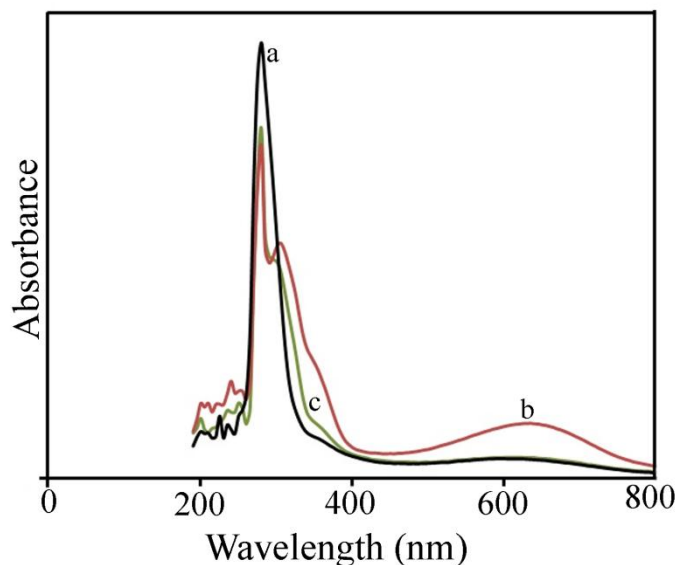
آنیلین می شود بلکه وابسته به نوع مایع یونی مورد استفاده سبب تشکیل ساختارهای پلی آنیلین منحصر به مفرد و جالبی می شود.



شکل ۷- تصاویر SEM مربوط به پلی آنیلین های سنتز شده در مایعات یونی (a) [PyCAA][HSO₄] (b) [HPy][HSO₄] و (c) [IMBS]

۳-۴- UV-Vis

شکل ۸، طیف های UV-Vis مربوط به پلی آنیلین های سنتز شده در مایعات یونی (a) [PyCAA][HSO₄] (b) [HPy][HSO₄] و (c) [IMBS] در حلال DMSO را نشان می دهد. در این طیف ها، پیک مشاهده شده در ناحیه ۳۰۰ nm مربوط به جهش های انتقال $\pi-\pi^*$ حلقه ی بنزنوئیدی می باشد و پیک مشاهده شده در ناحیه ۶۵۰-۶۰۰ nm مربوط به جهش از بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده بنزنوئیدی (π_q HOMO) به پایین ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده حلقه کینوئیدی (LUMO) نسبت داده می شود [۲۳]. پیک دوم در مورد پلی آنیلین سنتز شده در محیط مایع یونی [HPy][HSO₄] (b) پهنتر می باشد. پهن بودن پیک دوم حکایت از افزایش سطح دوپینگ در پلی آنیلین سنتز شده در حضور مایع یونی [HPy][HSO₄] دارد. علاوه بر این وجود یک پیک اضافی در ناحیه ۳۵۰ nm مربوط به حضور گروه های جاذب در ساختار مایع یونی [HPy][HSO₄] است که در شبکه پلی آنیلین به دام افتاده اند.

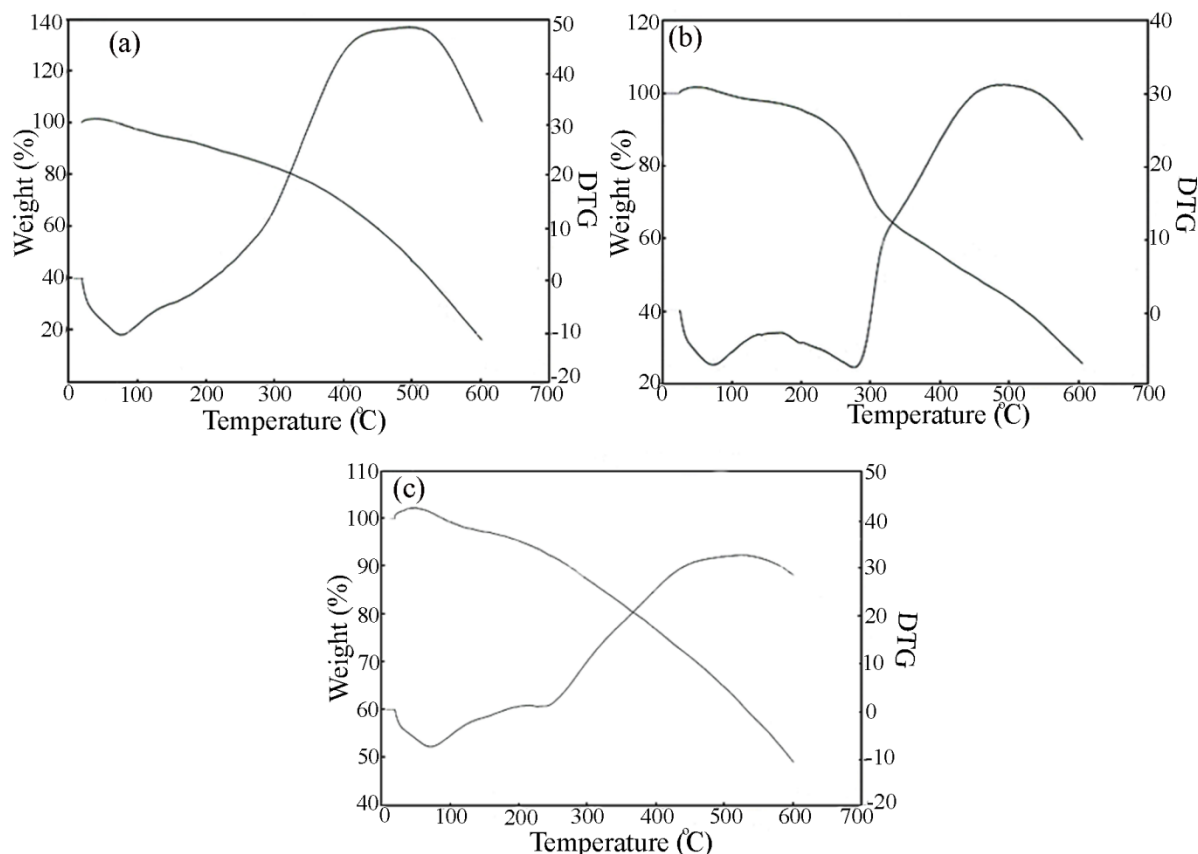


شکل ۸- طیف های UV-Vis مربوط به پلی آنیلین های سنتز شده در مایعات یونی [PyCAA][HSO₄] (a) [HPy][HSO₄] (b) و [IMBS] (c)

TGA -۵-۳

پایداری حرارتی پلی آنیلین های سنتز شده به وسیله تجزیه گرما وزن سنجی (TG/ DTG) در محدوده دمایی بین ۶۰۰-۲۰۰ درجه سانتیگراد با سرعت گرما دهی ۱۰ °C/min تحت اتمسفر هوا مورد بررسی قرار گرفتند. شکل ۹، منحنی های TGA مربوط به پلی آنیلین های سنتز شده در مایعات یونی [IMBS] (a)، [HPy][HSO₄] (b) و [PyCAA][HSO₄] (c) را نشان می دهد. در شکل (a)، کاهش وزن حدود ۱۲ درصدی در محدوده دمایی ۱۲۰ تا ۱۶۰ درجه سانتیگراد مربوط به حذف آب، اسید (HCl) و همچنین باقیمانده مایع یونی محصور شده در شبکه پلیمر می باشد [۲۴]. تخریب اسکلت پلیمر به تدریج از دمای ۲۰۰ درجه سانتیگراد آغاز شده و تا ۶۰۰ درجه سانتیگراد ادامه می یابد. بازده ذغالی پلیمر نیز در دمای ۶۰۰ درجه سانتی گراد ۱۸ درصد است. در شکل (b)، دو مرحله کاهش وزن در دو مرحله مشاهده می شود. مرحله اول کاهش وزن حدود ۷ درصد در دمای ۱۸۰ درجه سانتیگراد می باشد که مربوط به تبخیر باقیمانده آب و مایع یونی گرفتار در اسکلت پلیمر می باشد. مرحله دوم در حوالی ۲۶۰ درجه سانتیگراد با کاهش وزن حدود ۱۵ درصد مربوط به تخریب اکسایشی پلیمر است. همانطور که مشاهده می شود سرعت تخریب پلی آنیلین سنتز شده در مایع یونی [HPy][HSO₄] افزایش یافته است. بازده ذغالی در دمای ۶۰۰ درجه سانتی گراد ۲۸ درصد می باشد. در منحنی TG/DTG پلی آنیلین سنتز شده در محیط مایع یونی [PyCAA][HSO₄] (c)، ابتدا یک کاهش وزن ناگهانی در بازه دمایی ۸۰-۱۲۰ درجه سانتیگراد مشاهده می شود که مربوط به از دست دادن آب و باقی مانده مایع یونی محصور شده در شبکه پلیمر مشاهده می شود و سپس تخریب زنجیر پلیمر طی یک روند نسبتاً ثابت صورت می گیرد. بازده ذغالی در دمای ۶۰۰ درجه سانتی گراد ۵۱ درصد می باشد. با مقایسه منحنی های TG/DTG پلی آنیلین سنتز شده در محیط مایعات یونی گوناگون و همچنین بازده ذغالی پلیمر می تواند نتیجه گیری نمود که پلی آنیلین

سنتز شده در محیط مایع یونی $[\text{PyCAA}][\text{HSO}_4]$ پایداری حرارتی بسیار مطلوبی داشته که این بهبود را می توان به افزایش وزن مولکولی این پلیمر مرتبط دانست. این نکته با مقایسه داده های ویسکوزیته پلی آنیلین سنتز شده در مایعات یونی قابل استنتاج می باشد.



شکل ۹- منحنی های TGA مربوط به پلی آنیلین های سنتز شده در مایعات یونی [IMBS] (a)، $[\text{HPy}][\text{HSO}_4]$ (b) و $[\text{PyCAA}][\text{HSO}_4]$ (c)

۳-۶- اندازه گیری و مطالعه هدایت الکتریکی

هدایت الکتریکی پلی آنیلین های سنتز شده در مایعات یونی مختلف به روش چهار نقطه ای اندازه گیری شد و نتایج در جدول ۴ نمایش داده شده است. جدول ۴ نشان می دهد که با افزایش میزان غلظت مایعات یونی در محیط پلیمریزاسیون هدایت الکتریکی به میزان قابل توجهی افزایش یافته است و در بین مایعات یونی مختلف، بیشترین هدایت الکتریکی متعلق به پلی آنیلین سنتز شده در مایع یونی $[\text{HPy}][\text{HSO}_4]$ و کمترین هدایت متعلق به پلی آنیلین سنتز شده در مایع یونی [IMBS] می باشد. براساس دانش ما، حضور عامل های اسیدی در فرآیند پلیمریزاسیون پلی آنیلین سبب تقویت هدایت پلی آنیلین می شود. بنابراین، وجود مایعات یونی با خاصیت اسیدی سبب تقویت هدایت پلی آنیلین شده است. با توجه به نتایج به دست آمده از الگوهای XRD (شکل ۶) و طیف های UV-Vis (شکل ۸) ارتباط معناداری بین نظم ساختاری پلی آنیلین با هدایت الکتریکی مشاهده می شود. الگوی XRD (شکل ۶b) پلی آنیلین سنتز شده در مایع یونی $[\text{HPy}][\text{HSO}_4]$ حکایت از بهبود بلورینگی پلی آنیلین دارد بطوری که سبب تقویت

میزان هدایت نیز می شود این نتیجه نیز از روی طیف UV-Vis نیز قابل استنتاج می باشد بطوری که در طیف UV-Vis (شکل ۸b) یک افزایش جذب در ناحیه ۶۰۰-۶۵۰ نانومتر مشاهده می شود.

جدول ۴. هدایت الکتریکی پلی آنیلین های سنتز شده در مایعات یونی مختلف

مایع یونی	نسبت آنیلین/ مایع یونی (g/g)	رسانایی (S/cm)
[IMBS]	۰/۲۵ : ۰/۹	۰/۳۵
	۰/۳۰ : ۰/۹	۰/۴۰
	۰/۴۵ : ۰/۹	۰/۴۷
	۰/۵۰ : ۰/۵	۰/۶۸
	۱ : ۰/۹	۰/۷۱
[PyCAA][HSO ₄]	۰/۲۵ : ۰/۹	۰/۴۵
	۰/۳۰ : ۰/۹	۰/۴۷
	۰/۴۵ : ۰/۹	۰/۵۱
	۰/۵۰ : ۰/۵	۰/۷۷
	۱ : ۰/۹	۰/۸۰
[HPy][HSO ₄]	۰/۲۵ : ۰/۹	۰/۵۰
	۰/۳۰ : ۰/۹	۰/۵۶
	۰/۴۵ : ۰/۹	۰/۶۴
	۰/۵۰ : ۰/۵	۰/۸۳
	۱ : ۰/۹	۰/۸۵

۳-۷- بررسی حلالیت پلی آنیلین های سنتز شده در مایعات یونی اسیدی متفاوت

جدول ۵، حلالیت پلی آنیلین های سنتز شده در مایعات یونی اسیدی در حلال های گوناگون را نشان می دهد. نتایج جدول ۵ نشان می دهد که حلالیت پلی آنیلین ها در حلال های قطبی بهبود یافته است این نتایج قابل مقایسه با پلی آنیلین سنتز شده با روش استاندارد است که حلالیت بسیار ضعیفی در حلال های آلی دارد. حلالیت بهتر پلی آنیلین های سنتز شده در مایعات یونی را می توان ناشی از انباشت زنجیرهای پلیمری در کنار تقویت کننده های مایع یونی و عدم شاخه ای شدن پلی آنیلین های سنتز شده در مایعات یونی دانست. مکانیسم این عمل توسط مایعات یونی هنوز شناخته شده نیست اما ثابت شده است که حضور مایعات یونی باعث جلوگیری از اتصال ارتو و تشکیل حلقه های فنالین می شود و به افزایش درصد اتصال پارا و نظم ساختاری بیشتر پلیمر می انجامد [۲۴].

جدول ۵. حلالیت پلی آنیلین های سنتز شده در مایعات یونی مختلف در حلال های گوناگون ((++): محلول، (+): کم محلول، (--): نامحلول)

نمونه	H ₂ O	C ₃ H ₆ O	C ₂ H ₅ OH	CH ₃ CN	DMSO	DMF	CH ₃ COOH	DMAC	DOX
[IMBS]	--	++	+	+	++	++	++	--	--
[HPy][HSO ₄]	--	--	--	+	+	++	+	--	--
[PyCAA][Cl]	--	--	+	+	++	++	++	--	--
بدون IIs	--	--	--	--	++	+	--	--	--

۳-۸- بررسی ویسکوزیته پلی آنیلین های سنتز شده در محیط مایعات یونی اسیدی

یکی از اندازه گیری های ارزشمند در علم پلیمر که بسیار ساده و ارزان نیز می باشد، اندازه گیری ویسکوزیته ذاتی پلیمرها است. بررسی ویسکوزیته پلی آنیلین های سنتز شده با غلظت ۰/۵ گرم پلیمر بر دسی لیتر در حلال DMSO و در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد با استفاده از ویسکومتر آبلهود انجام گرفت. از آنجایی که ویسکوزیته و وزن مولکولی رابطه ی مستقیمی با یکدیگر دارند، می توان اینگونه استنباط نمود که پلی آنیلین های سنتز شده با ویسکوزیته ی بالاتر جرم مولکولی بیشتری دارند. نتایج جدول نشان می دهد که ویسکوزیته ذاتی پلی آنیلین سنتز شده در شرایط استاندارد بدون ILS نسبت به پلی آنیلین سنتز شده در حضور ILS کمتر است، این نتیجه مشخص می کند که حضور ILS در پلیمریزاسیون پلی آنیلین سبب افزایش ویسکوزیته و جرم مولکولی می شوند. نکته ی جالب دیگر مشاهده ی اثر گذاری ریخت شناسی پلیمر بر روی جرم مولکولی آن می باشد به طوری که پلی آنیلینی با ریخت نانو میله ای ویسکوزیته ی بالاتری (PyCAA)[HSO₄] دارد.

جدول ۶. ویسکوزیته پلی آنیلین های سنتز شده در مایعات یونی مختلف و در شرایط استاندارد بدون ILS

نمونه	ویسکوزیته ذاتی (η)
[IMBS]	۰/۱۱۰
[HPy][HSO ₄]	۰/۱۵۶
[PyCAA][HSO ₄]	۰/۱۸۲
بدون ILS	۰/۱۰۸

۳-۹- مقایسه پلی آنیلین های سنتز شده در مایعات یونی اسیدی با کارهای دیگران

برای نشان دادن بهبود خواص پلی آنیلین سنتز شده در محیط مایعات یونی اسیدی نسبت به تحقیقات مشابه دیگر، رسانایی الکتریکی، الگوی اشعه ایکس و ریخت شناسی پلی آنیلین سنتز شده مورد مقایسه قرار گرفت. جدول ۷ خلاصه این نتایج را نشان می دهد. همانطور که نتایج نشان می دهد رسانایی الکتریکی، الگوی اشعه ایکس و ریخت شناسی پلی آنیلین های سنتز شده در کار حاضر نسبت به پلی آنیلین های سنتز شده در محیط مایعات یونی غیر اسیدی حکایت از بهبود در رسانایی و ریخت پلی آنیلین نهایی شده است. مقایسه نتایج نشان می دهد که احتمالاً انتقالات الکترونی در محیط مایعات یونی اسیدی نسبت به مایعات یونی غیر اسیدی بیشتر بوده و همین عامل سبب افزایش هدایت الکتریکی در پلی آنیلین سنتز شده در این محیط ها می باشد. علاوه بر این نوع مایع یونی اسیدی در تحرک زنجیره های پلیمری منجر به ایجاد ساختارهای متنوعی در پلی آنیلین شده است.

جدول ۷- مقایسه رسانایی الکتریکی، الگوی اشعه ایکس و ریخت شناسی پلی آنیلین سنتز شده با کارهای مشابه در این زمینه

منبع	ریخت شناسی	رسانایی (S/Cm)	الگوی اشعه ایکس	مایع یونی
[۱۴]	نانومیله	۰/۰۰۱	گزارش نشده	۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم کلرید
[۱۵]	نانوسیم	۰/۰۱	گزارش نشده	۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم کلرید
[۱۶]	نانولوله	۰/۰۰۲	نیمه بلورین	۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم هگزا فلور فسفات
کار حاضر	خوشه ای	۰/۷۱	نیمه بلورین	۴- (۱-ایمیدازولیوم) بوتان سولفونات
کار حاضر	نانومیله	۰/۸۰	نیمه بلورین	پیریدینیوم کلرواستیک اسید
کار حاضر	نانوکره	۰/۸۵	نیمه بلورین	پیریدینیوم هیدروژن سولفات

۴- نتیجه گیری

در این مقاله ابتدا مایعات یونی اسیدی بر پایه ایمیدازول و پیریدین تهیه شدند. سپس منومر آنیلین در محیط حاوی مایعات یونی اسیدی با نسبت های وزنی مختلف به روش اکسیداسیون شیمیایی پلیمر شد. این روش سنتزی مزایای فراوانی دارد از جمله اینکه هر دو حلال استفاده شده (آب و مایع یونی) جز حلال های سبز و سازگار با محیط زیست می باشند. ساختار و خواص مواد اولیه و پلیمرهای سنتز شده با استفاده از $^1\text{H-NMR}$ ، $^{13}\text{C-NMR}$ ، FTIR، XRD، SEM، UV-Vis و TG مورد بررسی قرار گرفتند. الگوهای به دست آمده از XRD و SEM نشان داد که نوع مایع یونی در بهبود بلورینگی و تشکیل انواع مختلفی از نانوساختارها موثر است. نتایج نشان داد که پلی آنیلین سنتز شده در مایع یونی $[\text{HPy}][\text{HSO}_4]$ و $[\text{PyCAA}]$ $[\text{HSO}_4]$ به ترتیب دارای بلورینگی بهتر و نانوساختارهای میله مانند می باشند. داده های به دست آمده از منحنی های TGA نشان داد که حضور مایعات یونی باعث بهبود کلی در پایداری حرارتی پلی آنیلین می شود. هدایت الکتریکی پلیمرها با استفاده از دستگاه چهارنقطه ای اندازه گیری شد. نتایج نشان داد که بیشترین هدایت الکتریکی پلی آنیلین های سنتز شده در مایعات یونی $[\text{IMBS}]$ ، $[\text{PyCAA}][\text{Cl}]$ و $[\text{HPy}][\text{HSO}_4]$ به ترتیب ۰/۷۱، ۰/۸۰ و ۰/۸۵ زیمنس/سانتیمتر بود. حلالیت و ویسکوزیته پلی آنیلین سنتز شده در مایعات یونی نسبت به پلی آنیلین سنتز شده با روش استاندارد بدون مایع یونی بهبود یافت که نتیجه این اثر می تواند مربوط به اثر گذاری مثبت مایعات یونی بر نظم فضایی پلیمرها نسبت داد.

۵- مراجع

- [1] P. Najafi Moghadam and E. N. Zareh, *e-Polymers*, **10** (2010) 588.
- [2] Z. Xinyu, W. J. Goux and S. K. Manohar. *Journal of the American Chemical Society*, **126** (2004) 4502.
- [3] N. Roosza, M. Euvard, B. Lakard, C. C. Buron, N. Martin, L. Viau, *Journal of Colloid and Interface Science*, **502** (2017) 184.
- [4] N. Mahato, N. Parveen & M. H. Cho, *Materials Letters*, **161** (2015) 372.
- [5] H. Jiaying, and R. B. Kaner. *Journal of the American Chemical Society*, **126** (2004) 851.
- [6] S. Ameen, M. Shaheer Akhtar & M. Husain, *Science of Advanced Materials*, **2(4)** (2010) 441.

- [7] B.M. Jokić, E.S. Džunuzović, B.N. Grgur, B.Z. Jugović, T.L. Trišović, J.S. Stevanović, M.M. Gvozdenović, *Journal Polymer Research*, **24** (2017) 146.
- [8] G. Ćirić-Marjanović, *Synthetic metals*, **177**(2013), 1.
- [9] C. H. Srinivas, D. Srinivasu, B. Kavitha, N. Narsimlu & K. S. Kumar, *Journal of Appl. Phy*, **1** (2012).
- [10] Marsh, K. N., J. A. Boxall, and R. Lichtenthaler. *Fluid Phase Equilibria* **219** (2004) 93.
- [11] T. L. Greaves and J. D. Calum. *Chemical reviews*, **108** (2008) 206.
- [12] C. Chiappe, and D. Pieraccini. *Journal of Physical Organic Chemistry*, **18** (2005) 275.
- [13] W. Lu, A. G. Fadeev, B. Qi, E. Smela, B. R. Mattes, J. Ding & D. R. MacFarlane, *Science*, **297**(2002) 983.
- [14] A. Krishna, C. Laslau, G. I. N. Waterhouse, Z. D. Zujovic, J. Travas-Sejdic, *Chemical Papers*, **67** (8) (2013) 995.
- [15] D. Pahovnik, E. Zagar, J. Vohlidal, M. Zigon, *Synthetic Metals*, **160** (2010) 1761.
- [16] D. Weia, C. Kvarnström, T. Lindfors, A. Lvaska, *Electrochemistry Communications*, 8(10) (2006) 1563.
- [17] E. Kowsari, G. Faraghi, *Ultrasonics Sonochemistry*, **17** (2010) 718.
- [18] R. Dandan, J. Xu, X. Lingling, Z. Yan, *Journal of Chromatographic Science*, **49** (2011) 612.
- [19] M. M. Lakouraj, Z. Fallah, M. Tajbakhsh, & V. Hasantabar, *Caspian Journal of Chemistry*, **3** (2014) 45.
- [20] S. Karimian, H. Tajik, *Letters in Organic Chemistry*, **13**(3) (2016) 163.
- [21] D. J. Tao, Y. T. Wu, Z. Zhou, J. Geng, X. B. Hu & Z. B. Zhang, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **50** (2011) 1989.
- [22] Zare, E. N. and M. M., Lakouraj. *Iranian Polymer Journal*, **23** (2014) 257.
- [23] E N. Zareh, *Journal applied Chemistry Research*, **13** (2010) 83.
- [24] M.A. Khan, A. M. Dar, M. Arsalan, *Journal of Polymers and the Environment*, **25** (2017) 717.